

技術資料

「鉱泉分析法指針」と温泉分析

山梨県衛生公害研究所

深澤喜延

(平成11年2月15日受付, 平成11年7月29日受理)

“KOUSEN-BUNSEKIHOU-SHISHIN” (Standard
Methods of Analysis for Mineral Springs, Japan)
and Actual Analysis for Hot Springs Water

Yoshinobu FUKASAWA

Yamanashi Institute for Public Health

Abstract

KOUSEN-BUNSEKIHOU-SHISHIN (Standard methods of analysis for mineral springs, Japan) was revised in 1997 by the Environment Agency, Japan.

A questionnaire on the analytical methods of hot springs was sent to 82 laboratories designated by the Agency. Sixty four laboratories (78.0%) replied to the request. According to the response, analysis of hot springs have been conducted by 58 laboratories.

Of the standard methods, 5 methods have not been used among the laboratories. For cation analysis, most laboratories used the following method, such as ion chromatography, atomic absorption spectrometry, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. For anion analysis, ion chromatography has been dominantly adopted by a large number of the laboratories examined.

The publication of a commentary for the standard methods by Balneological Society of Japan is desired.

Key words : Standard methods of analysis for mineral springs, Japan, Actual analysis for hot springs water, Questionnaire

キーワード : 鉱泉分析法指針, 温泉分析, アンケート調査

1. はじめに

「鉱泉分析法指針(以下「指針」)」が平成9年4月1日付け環自第73号環境庁自然保護局長通知で19年ぶりに改訂され, 同年10月1日から適用された。

温泉分析は, 当該源泉が温泉法(以下「法」)の第2条で定められた定義に該当するか否かの重要な

判定手段であり、その分析成績については環境庁長官が指定した温泉分析機関(以下「指定分析機関」)で実施された場合に限り、妥当なもの認められる。

指定分析機関での温泉分析は通常指針によって行われるが、指針前段の2.と3.では現地あるいは試験室において必ず行わなければならない試験項目(以下「必須項目」)を指定している。浴用には知覚試験を始めとする20項目を、飲用に対してはさらに4項目について試験することとしている。また、分析担当者が源泉の状況や利用目的によって試験項目を追加することを望ましいとしている。

分析法は日進月歩であり、指針に記載された方法が基本であるが、さまざまな状況に対応する分析担当者の自助努力をも求めている^{1,2)}。しかし、全指定分析機関を対象とした、各機関が実際に採用している分析法の調査はこれまでなされていない。したがって、指定分析機関が現在どのような項目を分析対象とし、いかなる分析法を温泉分析に適用しているかを知ることが、各指定分析機関が分析した既存温泉の泉質を正しく認識するために重要である。あわせて、今後指針を改訂するにあたっての参考資料となるであろう。

第9回温泉分析法研究会(第50回日本温泉科学学会大会, 1997.8.26:湯瀬)において、著者はアンケート調査を実施することを提案し、研究会での協議³⁾を受けて、指定分析機関を対象とした「温泉分析の方法に関するアンケートについて」と題した調査を実施した。その調査結果の概要は第10回温泉分析法研究会(1998.2.23:東京)で話題提供³⁾し、第51回日本温泉科学学会大会(1998.8.21:別府)において報告した⁴⁾が、分析法研究会等での検討意見も含めて、指定分析機関における採用分析法の現状を報告する。

2. 調査方法

2.1. 調査対象

温泉法施行規則第5条第2項の規定に基づいて1997年9月までに環境庁長官が定めた、全指定分析機関82機関を対象とした。その内訳は国立の試験機関が1箇所、地方公共団体の試験機関が51箇所、大学が11箇所、財団法人・社団法人などの施設が19箇所であった。

2.2. 調査方式

指針に記載されている「6.物理及び物理化学試験」と「7.化学試験」のうち、物理・化学的分析法について、試験項目別に分析法を掲げた選択方式(複数回答可)と、機関独自の分析法についての自由記載方式の併用によるアンケート調査とした。あわせて自由記入欄を設けて、温泉分析法全般にかかわる意見、温泉科学学会等への要望を記載してもらったようにした。

なお、今回の調査では指針の6-1密度、6-2pH、7-1蒸発残留物、7-5塩化アルカリ総量からのアルカリの間接重量法ならびに7-6リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンの分離の各項目は省略した。

2.3. 調査期間

1997年9月7日に調査対象機関の担当者あてにアンケート用紙を発送し、12月末日を締切日として回収された回答を集計・解析した。

3. 調査結果と考察

3.1. 回収状況

回収数は64機関(回収率78.0%)であったが、その内6機関は現在指定分析機関としての業務が行われていないのか担当部署が不明であった。アンケートに回答を寄せられた機関数58を有効回収数

としたが、その内訳は地方公共団体の試験機関45、民間(財団法人、社団法人)13であった。

大学は「温泉分析を実施していない」と回答してきた3大学を含め、指定分析機関である全11大学が指定分析機関としての機能を停止していると考えられた。また、地方公共団体の試験機関の中には同一都道府県内の民間施設が指定を取得したことを受けて、これらに温泉分析業務を委譲している機関がみられた。

3.2. 分析法に関する回答内容

指針に記載されている分析項目の順に従い回答の集計結果から得られた特徴を記述する。項目の表題は一般用語とし、指針が採用している表現が異なる場合はその旨を付記した。なお総括表を表1に示した。

表1 指定分析機関が採用している項目別分析法

項目と指針番号	鉱泉分析法指針に記載されている分析法(略記)と、その採用機関数	その他、機関独自の判断で採用している分析法と、その採用機関数	分析しない機関数	
Rn 6-3	IM泉効計 液体シンチレーションカウンター	36 10	ポータブルラドン計 [ZnS(Ag)のシンチレーション作用を利用] : 1	12
Ra 6-4	液体シンチレーションカウンター	7		51
Li ⁺ 7-2	炎光法	19	AA法 : 17, ICP発光法 : 9, IC法 : 8, ICP/MS法 : 1	9
Na ⁺ 7-3	炎光法	23	AA法 : 32, IC法 : 11, ICP発光法 : 10, ICP/MS法 : 1	0
K ⁺ 7-4	炎光法	24	AA法 : 21, IC法 : 12, ICP発光法 : 10, ICP/MS法 : 1	0
NH ₄ ⁺ 7-7	インドフェノール法(直接法) インドフェノール法(蒸留法)	33 13	IC法 : 6, 1-ナフトール法 : 2, 自動分析(ガス拡散法, 発色はインドフェノール法) : 1, イオン電極法 : 1	8
Mg ²⁺ 7-8	キレート容量法 原子吸光法	7 42	ICP発光法 : 11, IC法 : 9, ICP/MS法 : 2	0
Ca ²⁺ 7-9	キレート容量法 シュウ酸塩-KMnO ₄ 容量法 原子吸光法	8 0 41	ICP発光法 : 12, IC法 : 9, 炎光法 : 2, ICP/MS法 : 2	0
Sr ²⁺ 7-10	炎光法	27	AA法 : 19, ICP発光法 : 13, ICP/MS法 : 3, FL-AA法 : 1	11
Ba ²⁺ 7-11	炎光法	17	ICP発光法 : 16, AA法 : 15, ICP/MS法 : 2, FL-AA法 : 1	12
Al ³⁺ 7-12	アルミニウム法 : 定性 リン酸塩重量法 クロムアズロールS比色法 原子吸光法	2 1 10 25	ICP発光法 : 18, ICP/MS法 : 5, 8-キノリノール法 : 2, FL-AA法 : 1, オキシシン法 : 1	2
総Cr 7-13	ジフェニルカルバジド比色法 MIBK抽出-原子吸光法 鉄共沈-原子吸光法	12 8 4	ICP発光法 : 18, ICP/MS法 : 5, 直接AA法 : 4, FL-AA法 : 4, トリ-n-オクチルアミン酢酸-n-ブチル抽出-FL-AA法 : 1	13
Mn ²⁺ 7-14	TMDDPM法 : 定性 過ヨウ素酸カリウム比色法 ホルムアルドキシム比色法 原子吸光法	0 2 1 41	ICP発光法 : 15, ICP/MS法 : 4, FL-AA法 : 1	2

表1の続き

項目と 指針番号	鉱泉分析法指針に記載されている 分析法(略記)と、その採用機関数	その他、機関独自の判断で採用している 分析法と、その採用機関数	分析しない 機関数
Fe ²⁺	ジピリジル法：定性 ジピリジル法(比色法)：定量 KMnO ₄ -容量法	5 20 1	14
Fe ³⁺	NH ₄ SCN法：定性	8	
Fe ²⁺ + Fe ³⁺ 7-15	ジピリジル法(比色法) NH ₄ SCN比色法 KMnO ₄ -容量法	14 2 1	9
Cu ²⁺ 7-16	DDTC-比色法 原子吸光法	0 40	3
Zn ²⁺ 7-17	原子吸光法	38	6
総Hg 7-18	還元気化法 還元気化・金アマルガム法	53 1	2
Pb, Cu, Fe, Mn 7-19	DDTC・MIBK抽出-原子吸光法 還元気化・金アマルガム法	14 6	17
F ⁻ 7-20	イオン電極法 イオン電極法・別法 ランタン・アリザリン比色法	5 1 30	2
Cl ⁻ 7-21	ホルハルト法(容量法) モール法(容量法) イオン電極法	2 31 1	3
Br ⁻ , I ⁻ 7-22	フルオレスセイン法：臭素定法 ヨウ素デンブンプン法：ヨウ素定法 次亜塩素酸ナトリウム法	3 10 19	9
測定可能な硫黄 (H ₂ S) 7-23	酢酸鉛試験紙：定性 ヨウ素滴定法	13 35	13
H ₂ S 7-24	水蒸気蒸留法 酢酸カドミウム法 炭酸カドミウム法	11 24 1	6
全S 7-25	臭素酸化法	16	38
S ₂ O ₃ ²⁻ 7-26	メチレンブルー比色法 クロノメトリー	40 0	16
SO ₄ ²⁻ 7-27	硫酸バリウム法：定性 硫酸バリウム—重量法 硫酸バリウム—比濁法	0 13 18	4
PO ₄ ³⁻ 7-28	モリブデンブルー法(比色法)	37	10
As 7-29	DDTC銀比色法 原子吸光法	12 40	0

表1の続き

項目と指針番号	鉱泉分析法指針に記載されている分析法(略記)と、その採用機関数	その他、機関独自の判断で採用している分析法と、その採用機関数	分析しない機関数	
CO ₂ , HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ 7-30	総二酸化炭素重量法 遊離二酸化炭素容量法 分離滴定法	3 22 53	滴定及びTOC計により無機炭素を測定し、pH値から算出：2, TOC法：1, 赤外線法：1	2
H ₂ SiO ₃ 7-31	重量法 モリブデンイエロー法 (比色法)	21 28	ICP発光法：7, モリブデンブルー法：6, ICP/MS法：2, N ₂ O-C ₂ H ₂ フレイム-AA法：1	6
HBO ₂ 7-32	クルクマ試験紙法：定性 マンニット法 クルクミン比色法	0 5 32	ICP発光法：14, アゾメチンH吸光度法：6, ICP/MS法：5, pH計によるマンニット法：1, 1,2-ジクロロメタン抽出-メチレンブルー比色法：1	1
遊離鉱酸 7-33	中和滴定法	36		22
腐植質 7-34	重量法	21	比色法：1	36
Cd ²⁺ 7-35	原子吸光法	42	ICP発光法：11, ICP/MS法：4, DDTC・酢酸-n-プチル抽出-AA法：1	3
陰イオン 7-36	イオンクロマトグラフ法	40		18

3.2.1. ラドン (Rn, 指針6-1)

Rnは法が定める温泉の基準項目であり、かつ療養泉の要件項目でもある。

Rnの分析法としてはIM泉効計と液体シンチレーションカウンターによる方法が示されているが、前者が36機関(62.1%)、後者が10機関(17.2%)であった。実施していない機関が12機関(20.7%)であったが、放射能泉は地域的な特異性があるためと考えられた。

3.2.2. ラジウム (Ra, 指針6-2)

Raは法に定められた温泉の基準項目である。

液体シンチレーションカウンターによる方法が指針に示されているが、分析している機関はわずかに7機関(12.1%)であり、分析実施率は全項目中もっとも低かった。液体シンチレーションカウンターを設置していない機関が多いことがうかがわれた。

3.2.3. リチウムイオン (Li⁺, 指針7-2)

Li⁺は温泉の成分としては微量成分であるが、法が定める基準項目であり、指針の「3. 鉱泉分析試験法(以下、指針3.と略す)」では塩化物高温泉においては特に分析することが必要であるとされている。

その分析法として炎光法が指針に記載されているが、19機関(32.8%)が採用し、独自法として原子吸光(AA)法その他、高周波プラズマ(ICP)発光法、イオンクロマトグラフ(IC)法を取り入れている機関が多いことが知られた。分析をしていない機関は15.5%であった。

3.2.4. ナトリウムイオン (Na⁺, 指針7-3)

Na⁺は温泉の主要成分であり、療養泉の泉質決定にかかわる項目であることから、指針の「2. 鉱泉小分析法(以下、指針2.と略す)」と、指針3.では必須項目にあげられている。

回答があった全機関が分析を実施していた。指針法である炎光法の採用は23機関で、AA法が32機関とこれを上回った。以下、IC法、ICP発光法を採用している機関が多かった。

3.2.5. カリウムイオン (K^+ , 指針7-4)

K^+ は温泉の主要成分のひとつであり、一般に療養泉の泉質決定には関与しないが指針3.が定める必須項目である。

Na^+ と共に全機関が分析しており、分析法の採用状況は Na^+ の場合とほぼ同様の傾向であり指針法を24機関が採用していた。

3.2.6. アンモニウムイオン (NH_4^+ , 指針7-7)

指針にはインドフェノール法(直接法と蒸留法)が示されているが、46機関がいずれかの分析法を採用しており、独自分析法としてはIC法が6機関で用いられていた。分析を実施していない機関は13.8%であった。

3.2.7. マグネシウムイオン (Mg^{2+} , 指針7-8)

Mg^{2+} は温泉の主要成分であり、療養泉の泉質決定にかかわる項目であることから指針3.では必須項目としている。

Mg^{2+} の分析法として指針にはキレート—容量法と原子吸光法が記載されているが、前者は7機関が、後者は42機関(72.4%)が採用していた。その他、延べ22機関で機器分析法を採用していた。

3.2.8. カルシウムイオン (Ca^{2+} , 指針7-9)

Ca^{2+} は Na^+ とならんで温泉の主要成分であり、かつ療養泉の泉質決定にかかわる項目であることから指針2.と指針3.は必須項目としている。

このイオンの分析法として指針にはキレート(EDTA)による定量法(キレート—容量法)とAA法の他、シュウ酸塩—過マンガン酸カリウムによる容量法が示されているが、本法を採用している機関はなかった。 Mg^{2+} と同様に全機関が分析対象としていたが、従来から汎用されてきた容量分析の採用が減少していた。

3.2.9. ストロンチウムイオン (Sr^{2+} , 指針7-10)

Sr^{2+} は温泉成分としては微量成分に属するが、法が定める基準項目のひとつであり、指針3.で濃厚なカルシウム—塩化物泉については追加することが望ましいとしている。

分析法としては炎光法が指針に記載されていて27機関が採用していたが、AA法、ICP発光法の採用も10機関を超えていた。分析していない機関は19.0%で、単純温泉が大半を占める地域では経験的に分析を省略しているようであった。

3.2.10. バリウムイオン (Ba^{2+} , 指針7-11)

Ba^{2+} は法に定められた基準項目であり、 Sr^{2+} と共に指針3.で濃厚なカルシウム—塩化物泉では追加することが望ましいとしているが、硫酸塩泉などで分析に慎重を要するイオンである。

Ba^{2+} の分析は指針記載の炎光法と、ICP発光法、AA法の採用率が拮抗していた(29.3%, 27.6%, 25.9%)。未実施機関は20.7%であった。

3.2.11. アルミニウムイオン (Al^{3+} , 指針7-12)

Al^{3+} は療養泉の特殊成分として扱われ、泉質決定にかかわる項目であり、指針3.では必須項目に指定されている。

指針には Al^{3+} の分析法として、アルミノン法(定性)、リン酸塩重量法、クロムアズロールS比色法ならびにAA法の4法が記載されているが、この他に独自分析法を採用している機関も多く、 Al^{3+} の分析にあたっては源泉の泉質によって分析法を使い分けていることが知られた。分析を行っていない機関は2機関であった。

3.2.12. 総クロム (Cr, 指針7-13)

通常温泉では微量成分であるが、Crは指針3.では酸性泉について追加項目とするよう指示している。

今回の指針改訂で総クロムの分析法として、ジフェニルカルバジド比色法に加えてMIBK抽出—AA法と鉄共沈—AA法が追加された。ジフェニルカルバジド比色法を重用している機関が12箇所であった他、AA法は前処理を異にするものの22機関が採用し、ICP発光法の採用も18機関を数えた。未分析機関は22.4%であった。

3.2.13. マンガンイオン (Mn^{2+} , 指針7-14)

Mn^{2+} は法に定められた温泉の基準項目であり、指針3.が定める必須項目である。

指針が示すテトラメチルジアミノジフェニルメタン法による定性試験を実施している機関はなかった。定量試験では指針法であるAA法の採用が41機関(70.7%)で、比色法はわずかに3機関であった。分析実施率は96.6%と高かった。

3.2.14. 鉄イオン (Fe^{2+} , Fe^{3+} , 指針7-15)

$Fe^{2+} + Fe^{3+}$ は法が定める温泉の基準項目であると同時に、療養泉の泉質決定に関与する項目であることから、指針3.では必須項目としている。

指針では鉄イオンの分析法として機器分析法が記載されていない(重金属一斉分析としてAA法は記載されている)。鉄イオンは現地における液性がメチルオレンジ指示薬に対してアルカリ性(pH値4.4以上)であれば全て Fe^{2+} として扱うことになっているが、中性ないし酸性側では不安定であるといわれている。 Fe^{2+} の分析実施率が低いのが、現地での液性に基づいて Fe^{2+} のみの定量を省略しているものと考えられた。総鉄イオン($Fe^{2+} + Fe^{3+}$)の定量はAA法、ジピリジル法(指針法)、ICP発光法の順で、水道法に採用されているオルトフェナントロリン法を採用している機関も多かった(13機関)。

3.2.15. 銅イオン (Cu^{2+} , 指針7-16)

Cu^{2+} は温泉の基準項目ではないが、療養泉の特殊成分として位置づけられ泉質決定にかかわる項目であり、飲用目的の源泉に対して指針3.は必須項目としている。

指針法であるAA法を40機関が採用しており、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムによる比色法によって分析している機関はなく、分析していない機関は3箇所のみであった。

3.2.16. 亜鉛イオン (Zn^{2+} , 指針7-17)

Zn^{2+} の分析法として指針ではAA法のみを記載している。キレート抽出溶媒を替えている機関を含めて39箇所AA法を採用し、ICP発光法の採用がこれに次いでいた。分析実施率は89.7%であった。

3.2.17. 総水銀 (Hg, 指針7-18)

総水銀は飲用利用基準に定められた項目であることから、飲用目的で源泉が使用される場合には指針3.で必須項目として扱われる。

指針には2法が記載されているが、53機関(91.4%)が還元気化法を採用していた。実施していない機関は2機関のみであった。

3.2.18. 重金属一斉分析 (Pb, Cu, Fe & Mn, 指針7-19)

この内、Pbについては指針3.で飲用目的の源泉については必須項目としている。

重金属の一斉分析法として、指針には前処理の異なるAA法2法が記載されている。この内キレート抽出法を17機関(抽出方法を異にする3機関を含む)が、共沈法を6機関が採用していた。この他、ICP発光法が12機関で、直接AA法が8機関で採用されていたが、特に一斉分析としては行っていない機関が29.3%にのぼった。

3.2.19. フッ化物イオン (F^- , 指針7-20: フッ素イオン)

F^- は法に定められた温泉の基準項目であり、飲用利用基準にも定められた項目であって、指針3.では飲用目的の場合について必須項目としている。

2機関を除いて分析を実施していた。イオン電極法と比色法が指針に収載されているが、比色法であるランタン・アリザリンコンプレクソン法が30機関で採用され、今回の改訂で陰イオン類の一斉分析法として追加されたIC法がそれを上回る32の機関で採用されていた。イオン電極法(別法を含む)は6機関にとどまった。

3.2.20. 塩化物イオン (Cl^- , 指針7-21: 塩素イオン)

Cl^- は温泉成分の主要な成分であり、源泉中の濃度が極めて高い場合もある。療養泉の泉質決定には重要な項目であり、指針2.と指針3.では必須項目としている。

指針には容量法2法とイオン電極法が収載されているが、容量法のうちモール法の採用機関が多く(31機関)、ホルハルト法とイオン電極法の採用頻度は低かった。 F^- と同様、IC法が半数を超える34機関で取り入れていたが、ナトリウム—塩化物強塩泉などでは希釈倍率が高く、注意深い操作が求められる。

3.2.21. 臭化物イオン, ヨウ化物イオン (Br^- , I^- , 指針7-22: 臭素イオン, ヨウ素イオン)

Br^- と I^- は法が定める温泉の基準項目であり、指針3.では濃厚な塩化物泉については試験項目として追加するよう指示している。

指針では各イオンの定性法と、次亜塩素酸ナトリウム法による定量法が示されている。指針法の次亜塩素酸ナトリウム法を19機関が採用していたが、分析を実施していない機関が15.5%あった。高濃度に Cl^- が共存するため他の陰イオンと比較してIC法の採用頻度は低く24機関にとどまった。

3.2.22. 滴定可能な硫黄 (H_2S , 指針7-23)

滴定可能な硫黄の分析は、指針3.で必須項目に指定されているが、高濃度の硫化水素に適用する本項は22.4%の機関が省略していたが、35機関(60.3%)が指針収載のヨウ素滴定法を採用していた。

3.2.23. 硫化水素 (H_2S , 指針7-24)

H_2S の分析は前項と同様に指針3.で必須項目となっている。

今回の指針改訂で、硫化水素の現地固定試薬として炭酸カドミウムを用いる方法が追加された。これは酢酸カドミウム法と原理は同じであるが、両試薬の水溶性の違いにより廃液処理の軽減化を図ったものである。調査時点での採用は1機関であったが、今後増えるものと予想される。硫化水素の定量法としては、分析担当者が現地での定性試験の結果をふまえて、源泉中の硫化水素の濃度に応じて分析法を使い分けしていると考えられた。

3.2.24. 全硫黄 (S, 指針7-25)

法では $\text{HS}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{S}$ に対応する総Sを温泉の基準項目としている。また、療養泉の特殊項目としても同様の扱いを受け、指針3.では必須項目としている。

全硫黄を現地で酸化処理して SO_4^{2-} として定量する方法が指針に収載されているが、この方法を採用している機関は16箇所にとどまり、全硫黄としての定量分析を実施していない機関が65.5%を占めた。したがって、多くの分析機関では各個の成分をそれぞれ分析して総Sを求めていると考えられた。

3.2.25. チオ硫酸イオン ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 指針7-27)

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ それ自身は指針3.では必須項目とはされており、前項の構成成分である。

指針には定量法としてメチレンブルーによる比色法とクロノメトリーによる定量法が収載されているが、比較的操作が煩雑な後者は全く採用されていなかった。40機関が前者の方法で分析し、27.6%に相当する機関が分析していなかった。

3.2.26. 硫酸イオン (SO_4^{2-} , 指針7-27)

SO_4^{2-} は通常の温泉の主要成分のひとつであり、 Cl^- とならんで温泉泉質を決定するためには欠か

せない項目であることから、指針2.ならびに指針3.では必須項目にしている。

指針には水に対して難溶性の硫酸バリウムを生成させる定性法と、重量法と比濁法のふたつの定量法が記載されている。重量法(13機関)と比濁法(18機関)の採用機関数は拮抗していたが、源泉に含まれる濃度によって使い分けられているというよりは、各機関の伝統的な採用形態が反映されたものと考えられた。陰イオン類の一斉分析法として新に記載されたIC法が既に35機関で採用されていた。

3.2.27. リン酸イオン (PO_4^{3-} , 指針7-28)

PO_4^{3-} の源泉中の濃度は酸性泉を除けばそれほど高くなく、指針で採用されているモリブデンブルー法による比色法を37機関が採用していたが、分析していない機関が10箇所あった。15機関はIC法による分析を実施していた。

3.2.28. ヒ素 (As, 指針7-29)

法では HAsO_4^{2-} と AsO_4^{3-} がそれぞれ温泉の基準項目として扱われ、指針3.では必須項目としている。

指針は比色法とAA法を記載しているが、ヒ素が飲用利用基準の対象成分になっていることから分析実施頻度は高く、全機関が分析しており、その内40機関はAA法を採用していた。比色法は有害試薬を用いることから、今後さらに採用機関は減るものと考えられる。低濃度の分析が可能なICP発光法とICP/質量分析(MS)法がそれぞれ4機関で採用されていた。

3.2.29. 二酸化炭素, 炭酸水素イオン, 炭酸イオン ($\text{CO}_2, \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}$, 指針7-30)

CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} の3成分は温泉の主要成分であり、源泉の液性によって平衡状態を保っている。その内 CO_2 は法が定める温泉の基準項目であり、療養泉の特殊成分として位置づけられ、飲用利用基準も定められている。また HCO_3^- は NaHCO_3 として法で温泉の基準項目として扱われていると共に療養泉の泉質決定の主要な要素である。したがってこれらの項目は指針2.と指針3.で必須項目とされている。

指針には重量法と容量法が示されているが、現地で処理した試料について重量法で総二酸化炭素を定量する方法は3機関が採用しており、総二酸化炭素の定量に全炭素計を用いている機関が4箇所あった。それ以外の機関は指針記載の現地試験である容量法と分離滴定法を採用していた。分離滴定法の採用数(53機関)に比較して遊離二酸化炭素容量法の採用数(22機関)が低いことは、全国的にみて酸性源泉が少ないことに由来すると考えられる。

3.2.30. ケイ酸 (H_2SiO_3 , 指針7-31: メタケイ酸)

H_2SiO_3 は法が定める基準項目であり、指針3.では必須項目としている。

指針には重量法に加えて、新たにモリブデンイエロー法による比色法が追加された。浅層地下水からも高濃度に検出される場合があり、水道法の試験法として従来から用いられてきた本比色法の採用率は高く(48.3%)、従来から記載されている重量法(36.2%)を上回った。

3.2.31. ホウ酸 (HBO_2 , 指針7-32)

HBO_2 も H_2SiO_3 と同様、法が定める基準項目であり指針3.での必須項目である。

指針記載の分析法としては、定性法に加え容量法と比色法のふたつの定量法があるが、定性法はいずれの機関でも採用していなかった。定量法ではクルクミンによる比色法が32機関(55.2%)で採用されていた。その他、ICP発光法を採用している機関が14箇所であった。

3.2.32. 遊離鉍酸 (指針7-33)

遊離鉍酸は酸性の源泉に適用される項目であり、指針3.では現地試験項目となっている。

指針記載の中和滴定法が36機関で採用されていたが、22機関(37.9%)は分析を実施していなかった。このことは、酸性泉の存在に地域的偏りがあるためと考えられた。

3.2.33. 腐植質 (指針7-34)

平地などに湧出する源泉の着色成分のひとつである腐植質は、今回の指針改訂で定量法として重量法が記載された。改訂後ほぼ1年の調査時点で21機関(36.2%)が採用していたが、その評価基準についての質問も付記されていた。

3.2.34. カドミウムイオン (Cd^{2+} , 指針7-35: カドミウム)

Cd^{2+} は温泉に含まれることはまれであるが、有害重金属であることから今回の指針改訂で新設された項目である。

指針法はAA法であり、42機関が採用している。また他の金属イオンと同様にICP発光法を採用している機関も11施設と多かった。

3.2.35. 陰イオン類の一斉分析 (指針7-36)

IC法が陰イオン類の一斉分析法として新たに記載されたが、本分析装置の普及が進んでおり、40機関(69.0%)が既に採用していた。ただ、温泉の成分としての陰イオンは濃度範囲が広いことから、測定にあたっては試料の希釈に十分な注意が必要であろう。

3.3. 温泉科学会への要望

今回のアンケートでは温泉の分析法の他に、日本温泉科学会に対する意見なども記入していただく欄を設けた。ここで述べられた主要な意見を紹介する。

- 現在、温泉分析を担当しているが、担当者の配置替えにより学会へのアプローチの方法が分からず、大会にも参加できない(この方々には電話連絡するとともに入会申込書等を送付した)。
- 日々進歩する分析技術に見合った指針の改訂を望む。既に評価済みのJIS試験法を採用するなど、速やかに現状にあわせてほしい。
- 微量成分の分析にあたっての定量下限値を設定してほしい。
- 学会で、鉱泉分析法指針や関連する分析法に関する解説書を発行してほしい。
- 複数の分析法が示されている場合、採用した分析法によって測定値が食い違う場合があるが、そうした際の処理方法を示してほしい。

3.4. 総合的考察

改訂前の指針のまえがきで、分析者は「自らの知識、経験を傾けて必要な操作、処理を補って分析にあたる」ことを期待されている¹⁾が、今回の調査結果は各機関がそれぞれ日常的に分析法を工夫していることを示していた。

温泉分析のみを主要な業務としている指定分析機関は少なく、他の水質試験も併せて行っている機関が多数であることから、普及率が高い機器分析法を指針に記載することも必要であろう。ただし、複数の試験法がある場合には分析者は精度管理を十分に実施することが求められる。

本学会は温泉分析法研究会を中心に、鉱泉分析法指針の充実に向けた活動を強化し、指針の解説書などの刊行を企画することが求められている。

4. ま と め

1. 鉱泉分析法指針の改訂を受けて、1997年9月から12月に指定分析機関を対象に、温泉分析法に関するアンケート調査を実施した。その概要は次のとおりであった。

アンケート調査用紙は全指定分析機関82施設に送付し、回収率は78.0%、有効回答数は58であった。

2. 指針記載の分析法のうち定性分析法は一般に採用頻度が低く、定量分析法を含む5分析法は全

く使われていなかった。

3. 放射性物質にかかわる物理学的分析法では、ラジウムの分析実施率が低く(12.1%), ラドンは過半数の機関がIM泉効計によって分析していた。
4. 陽イオンは機器分析が主流で, AA法, 炎光法が多用されていた。一斉分析が可能なICP発光法やICP/MS法の普及が進んでいたが, 高濃度に含有される主要成分の分析には必ずしも有用とは考えられない。
5. 新たに指針に収載された陰イオンのIC法は40機関が採用し, 腐植質の重量法は21機関が実施していた。
6. 硫黄関係は, H_2S , 全S, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ についての機器分析開発が遅れているため, 指針法の採用機関が多かったが, 新収載の CdCO_3 法の採用頻度は低かった。
7. 炭酸系については重量法の採用は2機関のみで, 53機関が容量法によっていた。TOC計による分析例が3機関あった。
8. 本学会は, 鉱泉分析法指針の解説書の刊行を求められている。
9. 本アンケート調査の結果にあらわれた指定分析機関による機器分析導入の動向は, 今後, 本学会が中心となって進めるであろう鉱泉分析法指針の改訂原案作成に資するものとする。

謝 辞

本アンケート調査を実施する機会をお与えくださり, 集計にあたって貴重なご助言をいただいた日本温泉科学会温泉分析法研究会会長 綿抜邦彦先生(現:日本温泉科学会会長)ならびに同研究会世話人甘露寺泰雄先生(学会理事), 相川嘉正先生(学会理事)に感謝します。

文 献

- 1) 環境庁自然保護局(1978): 鉱泉分析法指針(改訂), 温泉工学会誌, 13, 1-75
- 2) 甘露寺泰雄(1979): 鉱泉分析法指針の改訂の要点について, 温泉科学, 30, 37-48
- 3) 相川嘉正(1998): 温泉分析法研究会の発足と活動, 温泉科学, 48, 50-59
- 4) 深澤喜延(1998): 「鉱泉分析法指針」と温泉分析(要旨), 温泉科学, 48, 106

(日本温泉科学会第51回大会で発表, 平成10年8月21日)