

## 討論「温泉に関する諸問題」①

### 温泉分類の諸問題

### Some Problems in the Classification of Hot Springs

香川大学教育学部化学教室 佐々木信行

東京大学名誉教授 綿抜邦彦

(平成 19 年 4 月 25 日受付, 平成 20 年 1 月 15 日受理)

Nobuyuki SASAKI and Kunihiko WATANUKI

#### 1. はじめに

温泉の分類には、大別して 1) 温度 (泉温), 2) 液性 (pH), 3) 浸透圧, 4) 化学成分, の 4 つの観点があり, それらの評価の組み合わせにより, その温泉の性質すなわち泉質が定められる. いわゆる療養泉としての塩類泉, 単純温泉, 特殊成分を含む温泉などの分類に加え, 高温泉, 低温泉, 冷鉱泉, 酸性泉, 中性泉, アルカリ性泉, 高張性泉, 等張性泉, 低張性泉などの分類が併記される (環境省自然環境局, 2002). これらは温泉を温度や成分濃度をもとに, 主として物理化学的な観点から分類しているものであるといえるが, これらの中には基準が少しあいまいで分類に厳密性を欠くと思われるものや, 化学的な観点からみて多少疑問を感じるものがまま見受けられる. 以下にそれらを指摘し, 今後の分類のあり方を考えていく手がかりとしたい. なお, 筆者の一人は先年, 日本温泉科学会編 (2005) の「温泉学入門」(コロナ社) という温泉の入門書の刊行に携わり, 原稿をまとめるにあたり, 今回取り上げる諸点には当時より問題意識を抱いていたが, その時点では入門書ということでもあることから, あまり深く立ち入ることはせず, 従来の定義をそのまま踏襲することにしたという経緯がある.

#### 2. 温泉分類上の問題点

##### 2.1 温度

温泉の温度基準はわが国では 25°C 以上ということになっている. これはわが国の地域別平均気温の最高値よりも高い温度ということで, その基準が定められた当時日本の領土であった台湾の地域別平均気温の最高値 24.9°C が参考になったといわれている. 一方, 平均的地下水温に比べ明らかに高く, 地熱の影響を受けたと思われるものを温泉水とみなすという規定もあり, 両者の関係は明確ではない. この泉温等の定義の問題については, 最近では大山 (2006) による指摘がある.

また, 温泉はその温度でさらに細分して

42°C 以上	高温泉
34°C 以上 42°C 未満	温泉 (狭義)
25°C 以上 34°C 未満	低温泉
25°C 未満	冷鉱泉

と区分することもあるが, この分類には先ほどの平均気温とは違って, 明らかに 37°C 前後という人間の体温というものが基準にあり, それより高いか低いかで区分しているように見える. そして 42°C 以上の区分がない (60°C 以上のものを高々温泉としている文献 (鎌田ら, 1985) もあるが) のは, 人間が入浴で用いるのは通常この 42°C 程度までであり, それ以上の温度の場合, 加水や熱交換

をするなど、冷まして使うからであろう。このように温泉の温度(泉温)については、根本に地熱の影響というものを考えながら、一方で地表の平均気温を基準に置くと同時に、さらに人間の体温や利用時の温度を考えるといくつかの異なる温度基準があり、それが国や地域により基準温度が異なるという違いを生み出しているともいえる。たとえばわが国では 25℃ 以上が温泉だが、ヨーロッパでは多くの国が 20℃ 以上が温泉であり、米国では 21.5℃ (華氏 70 度) 以上が温泉で、その基準はやや低い。しかし、最近ではいくつかの国で泉温 30℃ 以上を温泉と規定しようとする動き(フランスや韓国)もある。(Yusa, 2003) 人間の身体で温かく感じるものが温泉だという考えであろう。気候や体質、文化の違いから利用にあたっての好みの温度も国によって異なるという面はあるにしても、グローバル化している現代社会においては、表示の混乱を避けるためにも、国際標準の尺度が必要であるといえるだろう。

## 2.2 液性 (pH)

温泉の液性は水素イオン濃度指数 (pH) で表され、次のような分類がなされている。

pH 3.0 未満	酸性
pH 3.0 以上 6.0 未満	弱酸性
pH 6.0 以上 7.5 未満	中性
pH 7.5 以上 8.5 未満	弱アルカリ性
pH 8.5 以上	アルカリ性

これ以外に強酸性泉や強アルカリ性泉という分類区分を設けている本も見受けるが(湯原・瀬野, 1969; 土井, 2001), 通常そのような区分を設けないのは、そのままの濃度では人体に刺激が強いため、希釈して使うことが多いからであり、ここにも温泉と人間の身体との関係性が考慮されていることがうかがえる。それはさておき、この液性による分類を見て気がつくのは、まず酸性、アルカリ性という表現である。わが国の化学教育では初等教育の段階までは酸性、アルカリ性という用語を用いるが、中等教育以降はアルカリ性については塩基性という表現を主に用いる。これは酸塩基反応をふまえた、より一般性をもった表現である。

アルカリ性というのはもともと水溶液がアルカリ性を示す代表的な溶解性物質がアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンを含む(塩基性の)物質であったことに由来すると思われるが、天然の温泉の場合、アルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンを多く含むからといってアルカリ性(塩基性)というわけではないので、若干わかりにくくなる。これは中和によりできた塩がその水溶液中で中性であるとは限らないし、酸性塩の水溶液が酸性、塩基性塩の水溶液が塩基性というわけではない、というようなことと同じように注意が必要である。

酸性、塩基性といえ、かってこれによく似た表現でまぎらわしいものに、固体である岩石の酸性・塩基性という言い方があった。これは二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) の含有量を使って岩石を区分する方式で、 $\text{SiO}_2$  の含有量が多いものを酸性、少ないものを塩基性といい、酸性岩や塩基性岩(塩基性岩にはカルシウムや鉄(II)、マグネシウムが多いという意味合いもある)、あるいは中性岩や超塩基性岩などという言い方である(周藤・小山内, 2002)。また、塩基性岩とともにアルカリ岩などという言い方もあるが、これはアルカリ金属元素を多く含むという意味合いがある。このような言い方を参考にすると、温泉においてもアルカリ金属イオンを多く含む塩基性の温泉ならばアルカリ性泉と言っていいであろうが、pH の値だけからであれば、アルカリ性というよりは、より広い意味をもつ塩基性と称する方が化学的には妥当であろうと思われる。

中性泉も問題である。中性というのは化学的には pH=7 の状態のことをいうが、これからすると pH が 6 から 7.5 という幅をもった液を中性と称するのはおかしいことになる。日常降っている雨

の pH は 6.5 位であるが、この程度では酸性雨とは呼ばない。天水が大気中の二酸化炭素や硫酸化合物と完全に化学平衡になれば、pH は 4.8 ぐらいになるが、このあたりまで来て、はじめて弱い酸性雨という。したがって、pH が 6.0 から 7.5 までを中性としたのは、おおそ中性という意味である、とも解せようが、それだけでは自然科学的な説明にはならない。やはり何らかの説明が必要だろう。

温泉において中性を pH6 から 7.5 にしたのは、温泉の温度や成分濃度表示が通常源泉の温度や濃度を表していることに関係がある。温度や濃度が源泉のものであるから、pH も当然源泉のものでなければならないが、温度と違って、濃度や pH は通常試料水を採取してから室温に冷ましたものを測定する。しかしながら、濃度もイオン種によっては温度によって変わるものがあるし、pH も温度によって変化する。したがって、室温で測った pH からもとの源泉の液性を推し量る場合は源泉の温度を考慮しなければならない。中性の水の pH は 25°C で 7.0 だが、45°C ではおよそ 6.7 であり、5°C ではおよそ 7.4 程度になる。このような pH の温度依存性を考えれば、室温で測った pH からもとの源泉での pH を推定する場合には、温度による補正を行う必要がある。源泉の温度は 25°C よりも高い場合もあれば低い場合もあるから、さまざまな温度の源泉を想定して、中性温泉の源泉での pH を 6 から 7.5 の間としたのであろう。

### 2.3 浸透圧

温泉はその含有成分の量に応じて浸透圧をもつ。浸透圧とは言うまでもないことであろうが、溶媒分子（温泉の場合は水分子）を通すが、溶質分子や溶質イオンを通さない膜（半透膜）を境にして濃度が異なる溶液間で生じる圧力のことをいう。溶液の浸透圧（ $\Pi$ ）は溶液の総モル濃度に比例し、次のように表される（ファント・ホッフの法則）。

$$\Pi = \sum c_i RT$$

すなわち、濃度が大きいほど浸透圧は高く、濃度が小さいほど浸透圧は小さい。ここで、 $c_i$  は溶液中の各成分のモル濃度、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度を表している。温泉はこの浸透圧をもたらず溶存物質の量で次のように分類される。

10 g/kg 以上	高張性
8 g/kg 以上 10 g/kg 未満	等張性
8 g/kg 未満	低張性

ここで等張性とは人間の体液のもつ浸透圧とはほぼ同等の浸透圧をもつという意味であり、それは食塩水で言うと 1 kg あたり食塩が 8.8 g 溶けた食塩水（生理食塩水）に相当するところから、それを基準に 8 g/kg から 10 g/kg までの値としているようである。ここでも（理由は異なるが）先の中性泉と同じような幅をもった表現法を採っていることがわかる。8.8 g の食塩の場合、その物質質量（モル）は化合物としては

$$8.8\text{g} \div (23.0 + 35.5) = 0.15\text{mol}$$

であるが、食塩は水に溶けるとナトリウムイオンと塩化物イオンになるので、両イオンの物質質量の合計は 0.30 mol となり、8.8 g の食塩が溶けた食塩水 1 kg はほぼ 1 リットルで、電離度は 1 であると近似すると、この食塩水中のイオンの総モル濃度は 0.30 mol/l となり、25°C での浸透圧は

$$\begin{aligned} \Pi &= 0.30\text{mol/l} \times 8.3144\text{J/mol/K} \times 298\text{K} \\ &= 7.43 \times 10^5 \text{Pa} \\ &= 7.4\text{気圧} \end{aligned}$$

となる。この浸透圧をもつものを等張性と呼ぶわけであるが、実際には 8.8 g/kg の前後の 8 g/kg から 10 g/kg までを等張性とし、これより高い浸透圧をもつものを高張性、低いものを低張性とし

ているのである。しかし、考えてみれば、浸透圧はモル濃度で決まるのに対し、浸透圧による温泉水の区分を、温泉水 1 kg あたりの溶存物質の質量 (g), すなわち質量分率 (%に相当) で表現して定義していることは不思議である。同じ質量分率であっても溶存物質の種類によってモル濃度は随分と違って来るからである。したがって、質量分率によって浸透圧の区分をするのは理屈の上からは少々おかしいと言わねばならない。

今、実際の温泉を例にとってこのことを検討してみよう。表 1a, 表 1b は筆者 (の一人) の地元の

表 1a 小豆島オリーブ温泉の化学組成\*

	質量濃度 (mg/l)	モル濃度 (mmol/l)	ミリバル濃度 (m val)
Na <sup>+</sup>	1896	82.43	82.43
K <sup>+</sup>	7.7	0.20	0.20
Ca <sup>2+</sup>	2393.2	59.68	119.36
Mg <sup>2+</sup>	195.3	8.04	16.08
Sr <sup>2+</sup>	22.2	0.25	0.50
Al <sup>3+</sup>	0.6	0.022	0.066
Cl <sup>-</sup>	7005.3	197.33	197.33
Br <sup>-</sup>	24.8	0.31	0.31
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	643.5	6.70	13.40
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	14.8	0.24	0.24
SiO <sub>2</sub>	26.9	0.45	—
CO <sub>2</sub>	—	—	—
H <sub>2</sub> S	—	—	—
計	12230.3	355.65	429.92

\*(香川県衛生環境研究所測定)

表 1b 仏生山温泉天平の湯の化学組成\*\*

	質量濃度 (mg/l)	モル濃度 (mmol/l)	ミリバル濃度 (m val)
Na <sup>+</sup>	3381	147.0	147.0
K <sup>+</sup>	12.6	0.32	0.32
Ca <sup>2+</sup>	4.1	0.10	0.20
Mg <sup>2+</sup>	1.5	0.062	0.124
Fe <sup>2+</sup>	3.4	0.018	0.036
Al <sup>3+</sup>	0.5	0.019	0.056
Cl <sup>-</sup>	1935	54.51	54.51
F <sup>-</sup>	17.3	0.91	0.91
Br <sup>-</sup>	9.3	0.12	0.12
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5826	95.5	95.5
SiO <sub>2</sub>	77.0	1.28	—
CO <sub>2</sub>	—	—	—
H <sub>2</sub> S	—	—	—
計	11267.7	299.84	298.78

\*\* (香川県衛生環境研究所測定)

表 2 温泉の質量濃度とモル濃度および浸透圧の関係

	総質量濃度 (mg/l)	総モル濃度 (mmol/l)	浸透圧 ( $\times 10^5$ Pa)
オリーブ温泉	12230	355.7	8.81
仏生山温泉	11268	299.8	7.43
1.0% 食塩水	10000	341.9	8.47
0.9% 食塩水	9000	307.7	7.62
生理食塩水	8800	300.8	7.43
0.8% 食塩水	8000	273.5	6.78

香川県に2つある（しかない）高張性の温泉である小豆島のオリーブ温泉と、高松市仏生山町の仏生山温泉天平の湯の成分表である。いずれも質量濃度で10 g/lを超える濃度をもった高張性泉であることがわかるが、表2にモル濃度から換算した浸透圧を示す。比較のために1.0%、0.9%、0.8%の食塩水、および生理食塩水の浸透圧も示した。

これよりわかることは、オリーブ温泉と仏生山温泉は同じ高張性泉であるが、泉質がかなり異なるため総モル濃度が大きく異なり、浸透圧も異なるということである。高張性の基準となる1.0%の食塩水の浸透圧は $8.47 \times 10^5$  Paであるから、オリーブ温泉の浸透圧 $8.81 \times 10^5$  Paはそれより高いが、仏生山温泉は $7.43 \times 10^5$  Paで、それよりだいぶ低い浸透圧である。もし、仮にここに0.9%食塩水の濃度に相当する食塩泉があるとすると、この温泉は浸透圧は $7.62 \times 10^5$  Paで仏生山温泉より高い（にもかかわらず）が、総質量濃度が9 g/kgなので等張性温泉ということになる。なお、ここでは温度は同一条件で比較したが、温度変化によるモル濃度の変化を考慮しても、仏生山温泉の浸透圧が1.0%の食塩水の浸透圧 $8.47 \times 10^5$  Paを超えるのは困難（不可能）である。

一方、浸透圧を凝固点（氷点）で区分する方式もあり、その方式では分類は以下のようになっている。

- −0.55℃ 以上                      低張性
- −0.58℃ 以上−0.55℃ 未満   等張性
- −0.58℃ 未満                      高張性

これは溶液の凝固点降下は溶液中の溶媒1 kgあたりに溶けている溶質の物質質量で表された濃度、すなわち質量モル濃度 (mol/kg) と比例関係があることに基づいている。凝固点降下 ( $\Delta t$ ) と質量モル濃度 ( $m_i$ ) には次のような比例関係がある。

$$\Delta t = K_f \sum m_i$$

ここで、比例定数  $K_f$  はモル凝固点降下と呼ばれる定数で、溶媒が水の場合は1.886 (K・kg/mol) の値をもつ。 $\sum m_i$  は溶液中の各成分の質量モル濃度の総和を表している。この凝固点降下で使われる質量モル濃度は、正確に言うと浸透圧で使われるモル濃度 (mol/l) と同じではないが、近似的に代用させても大きな差は生じない。浸透圧は質量モル濃度すなわち凝固点降下に近似的に比例するので、浸透圧に対応した分類としては、この凝固点降下を用いたものの方がより適切であるといえよう。

しかし、実際のところ、浸透圧による温泉の分類としては、凝固点降下によるものよりは溶存物質の濃度（質量分率）によるものの方がよく用いられている。これは凝固点を測るよりも含有成分濃度や蒸発残渣としての総量濃度（質量分率）を用いる方が手取り早いし、正確であるからであろう。そして、温泉で最も多い泉質はナトリウム-塩化物泉であるから、食塩の質量分率で代表させているということなのであろう。しかし、この方法ではナトリウムや塩化物イオンが主体でない温

表 3 純粋食塩泉を仮定した場合の等張泉の濃度と浸透圧と凝固点

$8000 \text{ mg/l} < c_w < 10000 \text{ mg/l}$	( $c_w$ は質量濃度)
$273.5 \text{ m mol/l} < c_m < 341.9 \text{ m mol/l}$	( $c_m$ はモル濃度)
$6.78 \times 10^5 \text{ Pa} < \Pi < 8.47 \times 10^5 \text{ Pa}$	
$-0.63^\circ\text{C} < T_m < -0.51^\circ\text{C}$	

泉については、同じ質量分率でもモル濃度は大きく異なるため、浸透圧はかなり違ったものになり、それでは正しく浸透圧で分類したことはならないことになる。また、同じ溶質分子（やイオン）で考えた場合、 $8 \text{ g/kg} \sim 10 \text{ g/kg}$  の濃度は  $-0.55^\circ\text{C} \sim -0.58^\circ\text{C}$  の凝固点と対応しない（幅が異なる）。これは同じ質量分率でも溶質の種類により質量モル濃度が異なることを考慮してのことと思われるが、この点からも現在の浸透圧の区分はかなり曖昧であると言わざるを得ない（佐々木・綿抜, 2007）。参考までに表 3 に純粋食塩泉を仮定した場合の等張性泉の濃度と浸透圧と凝固点の対応関係を示す。現在はいずれの温泉も含有成分分析およびデータ表示が義務づけられているのであるから、モル濃度のデータをもとにしたモル濃度での浸透圧の分類がなされるべきであろうと考える。

### 3. おわりに

これまで記してきたように、現在行われているわが国の温泉分類法には、分類の基準が曖昧であったり、本来の科学的（化学的）定義からみて少しおかしいように思われる箇所があるなど、基本となるところで、いくつかの疑問に思える点が見受けられる。温度にしても、pH にしても、浸透圧にしても、なぜ現在のような定義が用いられているのかを、一度あらためて検討することも必要なのではないか。

この他に、化学用語に関して言えば、温泉の成分の表示に塩素イオンや重炭酸イオン、ヒドロ炭酸イオン、水酸イオン、水硫イオンなどの言葉が今でも温泉の成分表に見受けられるが、現在の化学では塩素イオンは塩化物イオン、重炭酸イオンやヒドロ炭酸イオンは炭酸水素イオン、水酸イオンは水酸化イオン、水硫イオンは硫化水素イオンというのが正しい表現である。また、温泉基準にあるフッ素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンなども正しくはフッ化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンと表記すべきだが、これらは鉱泉分析法指針では修正されたが、現在でも温泉の成分濃度表示に慣例的にしばしば使われている（日本温泉協会, 2004）。イオンの名称は無機化合物の名称（佐々木・綿抜, 1995）などにも関わることであるので、正しい用語法が求められるだろう。

温泉の定義や分類に関しては、温泉の現状や現在の初等・中等の理科教育との整合性など、教育的観点からも、いくつかの整理すべき点、改善すべき点があるように思われる。今後の課題であろう。

### 文 献

- 大山正雄 (2006) : 温泉の定義と分類について, 日本温泉科学会第 59 回大会講演要旨集.  
 鎌田政明・小沢竹二郎・村上由紀雄・吉田稔編 (1985) : 地熱流体の化学, 東京大学出版会, 東京.  
 環境省自然環境局 (2002) : 鉱泉分析法指針 (改訂), 環境省, 東京.  
 佐々木信行・綿抜邦彦 (2007) : 温泉の分類に関する一考察, 日本温泉科学会第 60 回大会講演要旨集.  
 佐々木信行・綿抜邦彦 (1995) : 天然無機化合物, 裳華房, 東京.  
 周藤賢治・小山内康人 (2002) : 岩石学概論 (上) 記載岩石学, 共立出版, 東京.  
 土井和巳 : 日本の熱い温泉と地質 (2001), p. 20, フジ・テクノシステム, 東京.

日本温泉科学会編 (2005) : 温泉学入門, コロナ社, 東京.

日本温泉協会・温泉研究会編 (2004) : 温泉必携 (改訂第9版), 日本温泉協会, 東京.

Yusa, Y. (ed.) (2003) : Preceedings of the38th conference of Societe Internationale des Techniques Hydrothermales.

湯原浩三・瀬野錦蔵 (1969) : 温泉学, 地人書館, 東京.