

鉱泉分析法指針 (改訂) の問題点—改訂に向けて

大 沼 章 子¹⁾

Problem of Mineral Spring Analysis Method Guidelines (Revision)—Aiming at the Revision

Shoko OHNUMA¹⁾

1. はじめに

温泉分析は、すでに江戸時代の宇田川榕菴によってもなされ、1840 年代に出版された榕菴による翻訳書「舎密開宗 (せいみかいそう)」には、鉱泉山物試法総説 (現代訳: 鉱泉鉱物試験法総説, 田中, 1975) としてその手法も記載されている。1916 年に日本薬学会によって鉱泉分析法が定められ、温泉法制定 (1948 年) 後の 1951 年には厚生省によって制定された衛生検査指針の中に温泉分析法指針が含まれた。1957 年には、温泉分析法指針を改訂して鉱泉分析法指針が作成され、何度かの改訂を経て、環境省によって鉱泉分析法指針 (改訂) (1978 年) が作成された。その後も、1982 年、1997 年、2002 年に部分改訂がなされ、現行の鉱泉分析法指針 (改訂) (以下、指針) がある。一方、2007 年 4 月に公布された温泉法の一部を改正する法律 (平成 19 年法律第 31 号) により、温泉を公共の浴用又は飲用に供する者は、10 年毎に温泉成分分析を受けることが義務付けられた。現在掲示されている「温泉の成分の分析年月日」が 2000 年 1 月 1 日以前である場合等には、2009 年 12 月 31 日までに温泉成分分析を受けなければならないこととなっている。

これらの状況を受けて、環境省は、温泉成分分析を行う際の指針の補助的な資料として、鉱泉分析法指針説明会テキスト (2009 年 7 月) を作成した。このテキストは、次の指針の改訂時には、その内容が指針の中に盛り込まれて、その役目を終えることになるであろう。ここでは、指針の改訂に向けて、このテキストに述べられた指摘事項を確認したうえで、その他の提案や問題点について述べる。

2. 鉱泉分析法指針説明会テキストの主な指摘事項

以下に示した鉱泉分析法指針説明会テキストの主な指摘事項は、指針の改訂時には、指針の中に

¹⁾ 中部大学・生命健康科学研究所 〒487-8501 愛知県春日井市松本町 1200, ¹⁾ College of Life and Health Sciences, Chubu University, 1200 Matsumoto-cho, Kasugai-shi, Aichi 487-8501, Japan.

記載されるべき事項である。

- 1) 温泉の成分を分析する際には、原則として指針に掲載される分析方法を用いることとするが、たとえ指針に掲載されていない分析方法であっても、泉質等により分析者が、さらに適切な分析方法であると判断した他の分析方法の適用について否定するものではない。なお、他の分析方法とは、「衛生試験法：(社)日本薬学会」、「工業用水試験方法：日本工業標準調査会」、「工場排水試験方法：日本工業標準調査会」、「上水試験方法：(社)日本水道協会」および「放射能測定法シリーズ：文部科学省」の 5 方法とする。
- 2) 塩化物強塩泉は、塩として判定すべき項目であり、ナトリウムイオンと塩化物イオンの当量が、双方とも 240 mval/kg を超えた場合にナトリウム-塩化物強塩泉とし、ナトリウムを副成分とするものを強塩泉と表記しない（例：カルシウム・ナトリウム-塩化物強塩泉とは表記しない）。
- 3) 特殊成分を 2 種以上含む場合の表記は、原則として、以下の順位に定める（伝統性の高いもの等は従来表記も可とする）。
 1. 水素イオン：(酸性)
 2. 総硫黄：(含硫黄)
 3. 遊離二酸化炭素：(含二酸化炭素)
 4. ラドン：(含放射能)
 5. 銅：(含銅)
 6. 鉄 (Ⅱ) および鉄 (Ⅲ) イオン：(含鉄)
 7. アルミニウム：(含アルミニウム)
- 4) 鉱泉小分析の結果報告書タイトルには、「鉱泉小分析試験結果」を用い、温泉分析書ではないことを明示する。また、持込試料を分析する場合は、結果報告書に「持込試料」であることも明示する。
- 5) 知覚的試験については分析者の健康に十分配慮し、分析者の衛生面の安全が確保されないと判断される場合は、無理に味覚に関する試験を行わない。
- 6) 現地試験において、明らかに温泉付随ガスの発生が確認できた際にはガスの発生があることを記録する。ただし、採取時の空気の巻き込みによる気泡か温泉付随ガスかの判定がつかねる場合は、「気泡の発生あり」と表記する。
- 7) 除鉄・除マンガン処理等により、湧出口と利用施設間の成分に差異があると認められるときに、処理等の後の温泉を利用場所で分析した場合は、「湧出地」を「採水地」、「湧出量」を「利用量」とし、処理の方法や薬品および上水の添加等に関する状況を温泉分析書に記載する。
- 8) 蒸気泉、噴気泉、泥火山等を分析する場合、利用場所等で温泉が液体となっている場所で成分分析を行い、分析場所を温泉分析書に明記する。その際には、加水等の状況、蒸気造成泉で造成量が測定できる場合は「湧出量」に換えて「造成量」として明記する。
- 9) 混合泉や蒸気造成泉では、利用量や造成量の測定が困難な場合がある。そのような場合には、「測定不能」とするか、施設管理者から聴取した結果を示してもよい。
- 10) 新規掘削井戸で掘削泥水による濁りが認められる場合、掘削泥水による濁りを温泉成分として測定してしまうことがあるので、原則的に濁りが取れるまで分析を実施してはならない。
- 11) 混合泉の分析は、原則的に、混合された後の温泉の分析と混合される前の各源泉の分析を行い、参考として混合率の調査も同時に行うことが望ましい。混合泉の分析時には、現地分析および採水を行った場所と混合されている源泉の概略（湧出地、源泉名等）を温泉分析書に明記する。
- 12) 分析結果の評価値を明示した。すなわち、陽イオンと陰イオンの当量値の合計を比較し、その差が 5% を超える際には分析結果を再検討する。ただし、強アルカリ性や強酸性の温泉や成分総計が低い温泉（陽イオン、陰イオンの合計がそれぞれ 1 mval/kg 程度以下）では、陽イオ

ンと陰イオンの当量値の合計の差が10%を超えることもある。

- 13) 2002年4月1日以降、温泉分析機関は登録制に移行しているため、温泉分析書には必ず登録番号を明記する。
- 14) 温泉分析書において、療養泉とならない鉱泉の分析結果を得た場合には、「6. 泉質」を「6. 判定」とし、温泉法第2条別表に定めるとの項目で温泉と判定されたかを明記する。
- 15) 温泉分析の結果が温泉に該当しなかった場合で報告書を提出する必要があるときは、報告書タイトルを「水質分析書（鉱泉分析法指針による分析成績）」とし、「6. 判定」で温泉に該当しない旨を明記する。

3. 指針の改訂に向けた提案と問題点

現行の指針は、部分改訂はあったものの、この間の温泉利用形態の多様化や分析技術の進歩及び分析機器の開発等に対応した分析法になっていないため、改訂が必要である。鉱泉分析法指針説明会テキストは、冒頭、序文の後に、「鉱泉分析法指針の利用にあたって」と題して、5方法に限定されているが他の公定法や準公定法も温泉分析に適用可能としており、このことは指針の改訂にあっても当然継承されるべき内容である。ここでは、そのことを前提としたうえで、なお、いくつかの提案と問題点を述べる。

1) 浴用分析法について

平成14年3月29日付け環自整第148号「温泉法の一部を改正する法律等の施行について」の中で、第二の2に「(温度の成分等の) 揭示は、利用施設における分析結果に基づき行うことを原則とするが、ゆう出口と利用施設との間でその成分に差異がないと認められる場合は、ゆう出口における分析結果に基づき行って差し支えないこと。また、この揭示と併せて適応症について揭示することは差し支えないこと。」と記載されている。環境省の解釈は、「成分に差異が認められる場合とは、温泉に含まれる成分のうち、鉄やマンガンなど特定の成分をあらかじめ除去した場合であり、この場合は除去した後の分析結果に基づいて揭示を行う必要がある」としている。したがって、原則的には温泉の成分の揭示は、利用施設である浴槽水の成分を揭示することになっている。実際、泉質によって、たとえば、遊離二酸化炭素、総鉄イオン、総硫黄、ラドン等で温泉と判定される温泉に関しては、源泉と浴槽の濃度が異なることは容易に推測される。しかし、指針は原則として源泉での試験を前提としているため、浴槽水の分析法すなわち浴用分析法が必要である。

浴用分析法については、表1に示したように、採取場所、採取時間帯、試験項目、分析頻度等の記載事項についてそれぞれの選択肢に関する議論は必要であるが、その結果書は源泉の温泉分析書とともに利用施設に揭示されることが必要である。もともと、源泉と浴槽では、成分濃度が変化しやすい泉質の温泉があることや、また、それ以外の泉質であっても、温泉水の源泉から浴槽への供給のシステムや管理条件によって、成分濃度が変化することが考えられるからである。利用施設で

表1 浴用分析法の記載事項（浴槽水成分の代表値をどう表すのか）

採取場所：浴槽流入口・浴槽中央・浴槽出口・オーバーフロー水・循環出口水・循環流入口
採取時間帯：入浴前・入浴中・換水直後の使用前
試験項目：最も多い場合で、pH、水温、電気伝導率、水の主成分 (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- 等)、温泉法該当項目
分析頻度：浴槽水の構造的な管理条件の変更毎・一定期間 (1, 3, 5年) 毎
泉質：判定する

の温泉成分を明らかにすることは、公正取引委員会 (2003) の指摘する景品表示法上の問題にも応えることになり、温泉施設による自主的な浴用分析も考えられる。なお、浴用分析の義務化については大いに国民的議論を必要とするが、将来的にどのような義務付け方が良いかの議論にまで至った際には、その議論の資料ともなりうるため、指針には何らかの浴用分析法の記載が必要である。

2) 電気伝導率測定の実験項目への追加と活用

現行の指針には、鉱泉分析試験法 (4-4 試料の採取 (2) 容器と採取量) の中に「濃厚な試料は少量の試料の採取で試験を行うことができる。このため、現地で電気伝導度を測定してみることは有効な手段である。…」とあるが、試験項目にはない。電気伝導率は、水中の溶存イオン量と各イオンの電気を運ぶ速さによって支配されている物理量で、水に溶けている電解イオン成分の総量を表示するため、電気伝導率と蒸発残留物や溶存物質 (ガス性のもを除く) には相関性が高く、筆者らが測定した愛知県内の温泉水については、電気伝導率が 200 mS/m 以上では塩化物泉となる可能性が高く、さらに 3500 mS/m 以上では塩化物強塩泉となりうる可能性が高いことが推測された。このように、電気伝導率測定によって、おおよその溶存物質量を推定することや、それら温泉主成分の変動をすばやく察知することが出来るため、多くの現場で有効である。また、特に浴槽における源泉の加水率等の推定・確認には有効である。さらに、分析表作成時のイオン表の陽イオンと陰イオンの mval 値の評価においても表 2 の極限モル伝導率を用いた電気伝導率の計算値と実測値の比較 (図 1) は有効であり、試験項目への追加が望まれる。しかし、電気伝導率測定を試験項目に追加するならば、登録分析機関が登録の際に保有すべき器具・機械・装置の中に電気伝導率計も加えるための温泉法施行規則の改正が必要のため、ここでは電気伝導率測定の有効活用のみを促しておきたい。

表 2 25°C における水の主成分の極限モル伝導率 λ^{∞} ($S\ cm^2\ mol^{-1}$)

陽イオン	λ_{+}^{∞}	陰イオン	λ_{-}^{∞}
ナトリウムイオン	50.1	塩化物イオン	76.3
カリウムイオン	73.5	炭酸水素イオン	44.5
1/2 カルシウムイオン	59.8	1/2 硫酸イオン	80.0
1/2 マグネシウムイオン	53.3	1/2 炭酸イオン	69.3

(社)日本化学会編 (1988) : 化学便覧 基礎編 改定 3 版, p. II-460-II-461, 丸善, 東京.

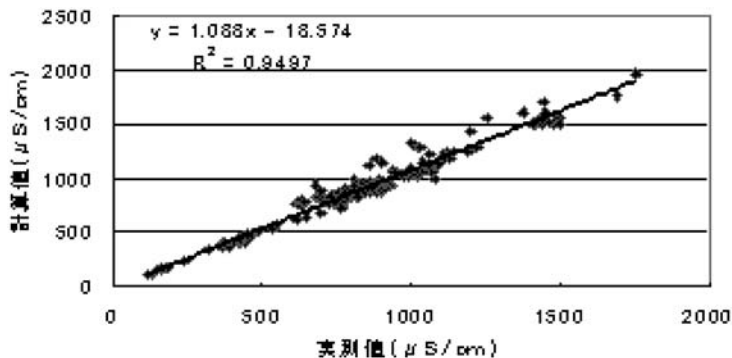


図 1 愛知県内の単純温泉における電気伝導率の実測値と計算値

表 3 試験方法別，測定元素一覧

試験方法		測定元素
JIS K0101 ⁻¹⁹⁹⁸	ICP 法	Al, As ^H , B, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, V, Zn
	ICP-MS 法	Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, Zn
JIS K0102 ⁻²⁰⁰⁸	ICP 法	Al, As ^H , Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb ^H , Se ^H , Sn, V, W, Zn
	ICP-MS 法	Al, As, Bi, Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, V, W, Zn
上水試験方法 ⁻²⁰⁰¹	ICP 法	Ag, Al, As ^H , B, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb ^H , Se ^H , Sn, Tl, U ^C , V, Zn
	ICP-MS 法	Ag, Al, As, B, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sb, Zn, U
水道法	ICP による一斉分析法	Al, B, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mg, Na, Pb, Zn
告示法	ICP-MS による一斉分析法	Al, As, B, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe*, Mn, Mg, Na, Pb, Se, Zn
鉱泉分析法指針（改訂）が測定対象とする元素		Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Na, Pb, Si, Sr, Zn

*: ガス分子との衝突または反応による多原子イオン低減化機能を有する ICP-MS の場合，可

^H: 水素化物発生後

^C: キレート樹脂濃縮後

なお，電気伝導率の測定は，適用が認められた工業用水試験方法，工場排水試験方法，上水試験方法には試験項目として掲載されており，参照可能である。電気伝導率は，1°C の水温上昇で約 2% 大きくなるので，温度補償回路を組み入れた装置の使用や温度換算式による補正を行うが，試験溶液を 25±0.5°C に保って測定することが原則である。

3) ICP（誘導結合発光分光分析計）法，ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析計）法の採用

ICP 法や ICP-MS 法は，表 3 に示したように，JIS K0101（工業用水試験方法），JIS K0102（工場排水試験方法），上水試験方法において多くの元素分析で用いられ，水道法の告示法（水質基準に係る検査方法）では多元素一斉分析方法として採用されている。表 3 には，指針に示された温泉分析で測定対象とすべき元素も記載した。これらの元素のうち，Hg は感度的に従来法によらざるをえないが，筆者らの ICP-MS 測定経験からも，Hg 以外は Li, Sr, Si も含めて全て測定可能である（大沼ら，2003）。高塩濃度温泉の分析には適正希釈率の設定や必要に応じたキレート樹脂による塩分除去の操作，また，メモリー効果や機器の長時間使用による感度劣化等への注意が必要であるが，指針にも是非採用すべき分析手法である。

4) ラドンの定量における問題点

ラドンの定量には，ラドンの電離作用により検電器内に生じた飽和電流を測定する IM（IM 泉効計）による定量と，ラドンとその娘核種から放出される放射線を測定する LSC（液体シンチレーションカウンター）による定量が採用されている。しかし，IM の測定値が，LSC の測定値に比して高い傾向にあることは，図 2 に示した筆者らの測定値の比較（大沼ら，1982）や，表 4 に示した日本保健物理学会専門研究会（2004）の活動報告書によってもすでに明らかになっている。より古典的な装置である IM はすでに 2007 年 3 月に製造中止となっている（一部供給困難部品もあるが，修理等は現在も可能とのこと）が，今後も稼動する IM は存在するため，現状では少なくとも測定値に分析方法を明記することが適切な対応であると考えられる。なお，IM に代わる測定器が望まれているが，これまでも一般的な空气中ラドンモニターの水中心ラドン濃度測定への適用例（深澤，1999）もあり，校正システムを装備し，既存値との相関性が確認された空气中ラドンモニターならば有効

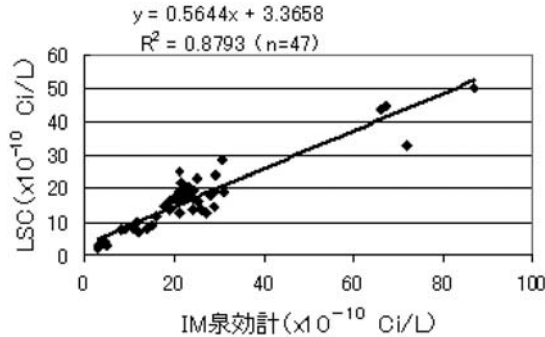


図 2 IM 泉効計法と LSC 法の測定値の比較 (大沼ら, 1982)

表 4 異なる装置で測定された水中ラドン濃度の比較
 [日本保健物理学会 (2004), 水中ラドンに関する専門研究会活動報告書より転載]

試料	液体シンチレーションカウンタ	IM 泉効計		パルス型電離箱 (アルファガード)		静電捕集式ラドンモニター (RAD7)	
	測定値 (Bq/L)	測定値 (Bq/L)	比	測定値 (Bq/L)	比	測定値 (Bq/L)	A
A	231±4	339	1.47	231±7	1.00	223±7	0.97
B	908±7	1110	1.22	928±6	1.02	—	—

な手法になりうると考える。

5) 滴定可能な硫黄 (硫化水素) の定性と定量における問題点

硫化水素の定量の項に、滴定可能な硫黄 (硫化水素) の定性と定量として採用されているヨウ素滴定法は、 $(H_2S + HS^- + S^{2-} + 1/4S_2O_3^{2-})$ を測定している。一方、温泉法別表は、総硫黄 (S) を $[HS^- + S_2O_3^{2-} + H_2S]$ に対応するものとしているので、従来から総硫黄の定義の解釈に混乱が生じることもあったと聞く。したがって、硫化水素の定量の項には、硫化水素のみを測定する定量方法のみを採用する。

6) チオ硫酸イオンの定量についてイオンクロマトグラフ法の採用等

メチレンブルーによる比色法に検量線の作成操作を加えて、測定精度の向上を図る。また、イオンクロマトグラフ法のデータも集積されており、その採用を考慮する (Koh, 1999 ; Dionex, 2000)。

7) メタケイ酸の定量における問題点

モリブデンイエロー法による比色法では、採水直後 0.45 μ m のミリポアフィルターでろ過することになっている。JIS K0101⁻¹⁹⁹⁸では、ろ紙 5 種 C (またはろ紙 6 種) または 0.45-1 μ m のろ過材を用いている。ケイ酸はコロイドを生成しやすく、ろ過孔径によって測定値が大きく変動する項目であるので、ろ材の粒子径等の再考が必要である。また、蒸気泉等のように、地上への噴出と同時にケイ酸のコロイド化が生じるような場合は、ろ過処理をしない選択もあると考える。

8) その他 (鉱泉の判定における疑義)

炭酸水素ナトリウムでの鉱泉判定の場合、通常アルカリ性の試料の中和滴定となるが、S, P, As, Si, B の陰イオンとしての寄与分や OH^- 相当分を除去した後のアルカリ分 ($HCO_3^- + CO_3^{2-}$) は全て HCO_3^- 相当分として、 $NaHCO_3$ 量を算出することが適当と考える。また、海水は成分濃度では療養泉に該当する。現世の海水寄与が推測される地下水について、「地中から湧出し、成分が固定的継

続的であること」及び化石海水起源であること等の判定について、 SO_4^{2-} 濃度 (数 mg/kg 以下) や Ca/Mg 比 (1 モル以上) 等何らかの判定指標の記載が望まれる。なお、現状では同位体分析も考えられるが、通常の温泉分析での実施は困難であり、必ずしも十分な判定法ではないと考える。

4. 最後 に

指針には、できる限り温泉現場や試験室の機器整備状況に即した温泉分析のノウハウが盛り込まれることが必要である。高感度で精度の良い機器分析の積極的な採用を主張したが、このことと、多種多様な温泉成分に対処する分析法としての重量法や比色法の存在は、矛盾しない。なお、分析者の健康を守る上でも有害な試薬を使用しない分析手法とする見直しや市販の標準液等の活用も必要である。

指針は、「何処で検査された成績も相比較しうる様になる」ための温泉成分分析の基盤である。

引用文献

- Dionex Application Report (2000) : AR029MS-0087 200009, 「ヨウ化物イオンの高感度分析法」.
深澤喜延 (1999) : 「鉱泉分析法指針」と温泉分析. 温泉科学, **49**, 65-75.
Koh, T. (1990) : Analytical Chemistry of Polythionates and Thiosulfate A Review. Anal. Sci., **6**, 3-14.
公正取引委員会 (2003) : 温泉表示に関する実態調査について, 平成 15 年 7 月 31 日.
日本保健物理学会 (2004) : 水中ラドンに関する専門研究会活動報告書, pp. 16-23, 平成 16 年 8 月,
<http://www.soc.nii.ac.jp/jhps/j/issn-report/report2004-1.pdf>.
大沼章子, 池田清栄, 富田伴一 (2003) : 誘導結合プラズマ質量分析法による環境水の多元素一斉分析について, 愛知県衛生研究所報, **53**, 49-61.
大沼章子, 加賀美忠明, 清水通彦, 茶谷邦男, 浜村憲克 (1982) : 液体シンチレーションカウンターによる愛知県下の地下水中ラドン濃度の定量について, 愛知県衛生研究所報, **32**, 63-67.
田中 実 (1975) : 宇田川榕菴 舎密開宗一復刻と現代語訳・注一, p. 473, 講談社, 東京.