

## 秋田県内の温泉水の微量元素と泉質について

鈴木 憲 黒沢 新\* 武藤 倫子

秋田県内の温泉水中の微量元素の含有量を把握する目的で、乳頭、八幡平地区、小安・秋の宮地区、鹿角市大湯及び秋田市周辺・男鹿地区等の温泉水を分析した。また、温泉水中の微量元素と、硫酸イオン、塩素イオン、ナトリウムイオン、カルシウムイオン等の主要成分及びpHのデータを用いて多変量解析を行った。その結果、温泉は泉質によって主要成分及びコバルト、モリブデン、バナジウム、ゲルマニウム等微量元素の含有パターンに違いがあり、今後温泉の泉質と効能の関係を解明する上で参考となるものと考えられた。また温泉水の生成由来を推測する上でも参考となるものと考えられた。

キーワード：温泉水、微量元素、泉質、主成分分析

### I はじめに

秋田県は源泉数、温泉地数において、全国でも上位に位置する温泉県である。その泉質は多種多様で、湯治や保養、療養、レクリエーション等に利用されているが、それら温泉の特性が十分に解析されているとは言い難い。

温泉水中には種々の成分が含有されているが、主要成分による泉質によって効能が示されている。しかし、同じ泉質でも必ずしも同じ効能が得られるわけではない。名湯と呼ばれる温泉には単純温泉が多いという事実を見ても、今まで注目されていなかった微量の成分も何らかの効果があると推測される。一方、分析機器の発達により測定感度が向上し、人体で重要な働きをしていると確認される微量元素の種類も増加している。

そこで、温泉の効能に関する研究の基礎的データとするために、Co、Mo、V、Ge等の含有量を調査し、解析を試みた。

### II 調査方法

#### 1. 調査期間および調査箇所

平成10～12年度にかけて行った、「温泉水中の天然放射性物質及び微量元素の調査研究」<sup>2～4)</sup>の結果を踏まえて、平成13年度採取した乳頭・八幡平地域、小安・秋の宮地域、鹿角市大湯、秋田市周辺・男鹿地区の温泉水26検体及び、12年度採取した温泉水6検体、14年度採取した温泉水4検体の計36検体を分析した。また参考として海水、湧水、水道水を各1検体分析した。なお、蒸発残留物等の変動が大きかった温泉については複数回の調査を行った。

#### 2. 調査項目

微量元素の定義は曖昧であるが、ここでは便宜上次の7成分を微量元素という。また、イオンの電荷記号+、-等は省略する。

##### 1) 微量元素

As、Co、Cr、Mo、Ni、V、Ge

##### 2) 主要陰イオン

SO<sub>4</sub>、Cl、Br、F、BO<sub>3</sub>、CO<sub>3</sub>

##### 3) 主要陽イオン

Na、K、Ca、Mg、Al、Fe

##### 4) その他

温度、pH、蒸発残留物、電導度

#### 3. 分析方法

##### 1) 測定

(1) As：水素化物発生－原子吸光法

(2) Co、Cr、Mo、Ni、V、Ge、Al、Fe：フレイムレス原子吸光法

(3) Na、K：炎光光度法

(4) Ca、Mg：フレイム原子吸光法

(5) SO<sub>4</sub>、Cl、Br、F：イオンクロマト法

(6) BO<sub>3</sub>：クルクミン発色－吸光光度法

(7) CO<sub>3</sub>：滴定法

2) 前処理：Co、Cr、Mo、Ni、Vは濃縮し塩酸－エタノール塩析法で、Geは水酸化鉄共沈法で塩分を除去して測定した。

3) 器具：プラスチック製

4) 試薬：精密分析用又は原子吸光用。塩酸－エタノールは調製後更に蒸留したものを用いた。

5) 機器：日立偏光ゼーマン原子吸光光度計Z-5000、

\* 南部流域下水道

ダイオネクスイオンクロマトグラフDX-320、日立ダブルビーム分光光度計U-2001、日立水素化物付属装置HFS-3、堀場電導度計DS-14、堀場pH計F-8L

### Ⅲ 結 果

36温泉及び対照としての海水、湧水、水道水について、微量元素及びその他の成分を分析した。測定値及び最大値、最小値は表1のとおりである。

#### 1. 主成分分析

36温泉について主要陰・陽イオン12成分、微量元素7成分の計19の変量を用いて、主成分分析を試みた。19成分は対数正規分布と見なして対数変換した。すべての変量は平均値0、分散1となるように標準化した。また定量限界値未満のデータは、定量限界値の1/10として計算した。複数回調査した地点については幾何平均値を用いた。

第1主成分、第2主成分、第3主成分の関係式を表2に示した。また、それぞれの地点のデータを代入し、第1主成分 $\alpha$ 、第2主成分 $\beta$ 、第3主成分 $\gamma$ を求め、図1-1のようにプロットした。参考として、海水、湧水、水道水もプロットし、変動の大きかった地点は個々の値もプロットした。

またpHによって区分し、アルカリ性泉(pH $\geq$ 7.5)、中・弱酸性泉(4.0 $\leq$ pH<7.5)、酸性泉(2.0 $\leq$ pH<4.0)、強酸性泉(pH<2.0)に分類し、図1-1と同様に第1、第2主成分を泉質別にプロットした(図1-2)。

表2において、第1主成分は、 $\text{CO}_3 \cdot \text{Cl}$ が多くNaやGe・Moを多く含むものがプラス寄りに、Clが少なく、Al・FeやV・Co・Cr・Ni等を多く含むものがマイナス寄りにシフトすることが分かる。第2主成分は主にCl・Br等の陰イオン・K・Ca・Mg・Fe等の陽イオン、Cr・Ni等の微量元素濃度の多いものがプラス寄りにシフトし、Moが多いものはマイナス寄りにシフトする。第3主成分は主にF及びAsの多いものがプラス寄りにシフトし、 $\text{CO}_3$ 及びMgの多いものがマイナス寄りにシフトする。

#### 1) 主成分分析による温泉の分類

図1-2から明らかなように、変量にpHが含まれないにも関わらず、第1主成分により酸性泉・強酸性泉のグループaと、中・弱酸性泉・アルカリ性泉のグループbに大きく分類されることが分かった。

図1-1、図1-2により、aグループは第2主成分により酸性泉と強酸性泉とにグループ分けができ、強酸性泉は第3主成分も高い傾向が見られた。酸性泉の中で地点Na1は特異的で平静時はbグループの近くに位置しているが、活動時にはa-1とa-3の中間に移動する。

bグループは第2主成分により中・弱酸性泉とアルカリ性泉にグループ分けでき、アルカリ性泉は第3主成分も高い傾向が見られる。ただし地点Na32は弱アルカリ性であるのに中性泉の領域に位置したが、第3主成分が低い点からそのグループに入ったことは妥当と考えられる。中性泉は第1主成分により、さらに3つのグループに分けることができる。以上のグループ分けの結果をa-1~3、b-1~4として、図1-1、図1-2に線で示した。

#### 2) 各グループの温泉の特徴

主成分分析の結果をもとに得られた、それぞれのグループの特徴を表3-1、表3-2に示した。

酸性・強酸性温泉の中で、a-1は $\text{CO}_3 \cdot \text{Cl}$ が少なく $\text{SO}_4$ が多い、Al・Feが多い等の特徴を示し、微量元素はCo・Cr・Ni・Vが多くAs・Mo・Geが含まれないという酸性泉の典型的な含有パターンを示した。その濃度が希薄なものもa-1に含まれる。a-2は酸性にもかかわらず $\text{SO}_4$ の他にClも多く、As・Geを含み、Co・Cr・Ni・Vが平静時には少ないが活動期には $\text{SO}_4$ とともに急激に多くなった。a-3はCr・Ni・V等酸性泉を特徴付ける成分が非常に多く含まれる一方Coが少なく、As・Ge等アルカリ性泉を特徴づける成分も含まれる。

中・弱酸性泉・アルカリ性泉の中で、b-1は $\text{CO}_3 \cdot \text{Cl}$ やNa・Kが多く、Al・Feが少ない等の特徴を示し、As・Mo・Geが含まれ、Co・Cr・Ni・Vが含まれないというアルカリ泉の典型的な含有パターンを示した。その濃度が希薄なものもb-1に含まれる。また地点Na35のようにb-1の領域に位置するが、 $\text{CaSO}_4$ を多く含み、Moが多いのにGeが含まれないという特異的なアルカリ性泉も含まれる。b-2は高濃度のNaClを含む温泉で、海水もこの領域に入る。

b-3は $\text{CaSO}_4$ や $\text{Na}_2\text{SO}_4$ を主に含む中性泉で、b-4はNaClと $\text{CO}_3$ を多く含む中性泉である。これらはいずれもAl・Fe・Co・Cr・Ni・Vが少ないということと、As・Mo・Geのいずれかを多く含むという共通性はあるが、主要陰・陽イオンの含有パターンもそれぞれで、微量元素もAs・Mo・Geがそれぞれ独自の含有パターンを示したため、明快な特徴づけはできなかった。

#### 2. 重回帰分析

主要成分のデータから微量元素濃度の概算値を求めるために、pH及び主要陰・陽イオン12成分を説明変量、微量元素の一つを目的変量として重回帰分析を試みた。ここでは実用的な最良回帰式(偏重回帰係数がすべて有意で、かつ分散比F値が最大となる回帰式)をstepwise法で求め、表4に示した。この回帰式に各地点のデータ

表1 調査結果

地点 No	検 体	地 区	採水月日	温度 (℃)	pH	蒸 発 残留物 mg/l	電導度 μS/cm	SO <sub>4</sub> mg/l	Cl mg/l	Br mg/l	F mg/l	BO <sub>3</sub> mg/l	CO <sub>3</sub> mg/l	Na mg/l	K mg/l	Ca mg/l	Mg mg/l	Al mg/l	Fe mg/l	Aa μg/l	Co μg/l	Mo μg/l	Cr μg/l	Ni μg/l	V μg/l	Ge μg/l
1	温泉水	湯 沢 市	H12.8.24	76.3	5.49	918	1271	186	272	<0.5	0.8	1	<5	112	37	55	35	0.88	0.36	7.3	0.08	<0.2	<0.2	<0.2	0.4	2.0
			H13.6.7	66.2	3.58	966	1320	238	268	<0.5	0.9	1	<5	96	34	50	33	0.78	0.42	40	0.05	0.3	<0.2	0.1	1.4	1.7
			H13.8.22	72.6	1.96	1410	4720	885	210	<0.5	1.0	<1	<5	95	34	45	30	16.1	5.9	12	2.4	<0.2	3.7	2.0	15.2	1.9
			H14.8.29	64.7	3.71	288	420	129	60	<0.5	0.2	1	<5	30	8.3	14	8.8	0.2	0.09	15	0.05	<0.2	0.2	<0.2	0.9	1.1
2	温泉水	湯 沢 市	H13.6.7	59.4	2.45	877	2120	463	4	3.9	0.1	<1	<5	12	5.2	6.2	2	14.2	6.8	2.5	2.3	<0.2	2.7	3.0	25.1	<0.1
3	温泉水	湯 沢 市	H12.5.24	93.0	2.56	1330	1580	470	3	<0.5	<0.1	2	<5	13	4.8	12	6.2	28.2	49.2	1.0	7.4	0.6	17.5	6.4	74.0	0.2
			H13.6.7	85.0	2.78	650	1160	272	4	<0.5	0.1	<1	<5	10	4.2	10	4.7	6.9	17.3	3.1	2.7	0.3	4.3	2.4	23.0	<0.1
			H13.8.22	64.6	2.32	1210	1940	552	3	<0.5	0.1	<1	<5	14	4.6	15	7.5	38.8	45.7	4.5	8.1	0.5	14.4	7.1	46.6	0.3
			H14.8.29	88.2	3.24	288	472	111	3	<0.5	<0.1	<1	<5	6.1	1.6	5.9	2.7	1.1	0.61	0.8	0.87	<0.2	0.8	1.2	4.9	<0.1
4	温泉水	湯 沢 市	H13.6.7	72.0	9.10	108	160	11	4	<0.5	0.1	<1	56	32	1.0	2.2	<0.1	0.062	<0.005	5.7	<0.05	3.0	<0.2	<0.2	3.0	0.6
5	温泉水	湯 沢 市	H13.8.22	94.0	1.40	3010	20500	1300	2350	3.6	9.2	186	<5	63	56	122	131	98.1	87.1	290	0.53	<0.2	863	38.1	137	2.1
			H13.10.10	93.0	1.41	2800	18450	1150	2100	3.3	6.9	82	<5	53	45	127	120	136	87.2	413	0.79	<0.2	751	31.1	192	2.0
			H14.8.30	99.4	1.76	2812	15530	1090	1840	2.6	2.4	71	<5	44	35	99	108	43.8	34.4	270	1.1	<0.2	587	20.1	176	2.1
6	温泉水	皆 瀬 村	H13.6.7	93.3	8.56	611	872	100	174	0.3	2.2	11	33	141	18	15	0.27	0.067	<0.005	124	<0.05	12.3	<0.2	<0.2	0.3	3.7
7	温泉水	皆 瀬 村	H13.6.7	95.7	9.11	747	1020	115	206	1.2	3.1	14	28	183	19	8.9	<0.1	0.067	<0.005	124	<0.05	14.3	<0.2	<0.2	0.1	4.3
8	温泉水	皆 瀬 村	H13.6.7	98.8	9.27	1180	1440	169	292	0.5	4.6	18	38	256	34	11	<0.1	0.36	<0.005	133	<0.05	22.7	0.6	0.2	<0.1	6.0
9	温泉水	雄 勝 町	H14.5.16	58.8	3.50	125	194	39	5	<0.5	<0.1	<1	<5	4.9	1.1	3.0	1.1	0.38	0.03	0.2	0.25	0.50	0.10	0.6	0.5	<0.1
10	温泉水	雄 勝 町	H13.6.7	79.4	7.69	1690	2830	54	915	3.3	1.1	19	82	483	81	38	0.9	0.006	0.007	301	<0.05	5.1	<0.2	0.2	<0.1	10.6
11	温泉水	田沢湖町	H13.6.27	61.7	2.75	1570	1890	719	19	<0.5	2.4	14	<5	36	6.4	87	56	18.1	36.6	16	10.6	0.3	21.6	16.7	19.6	0.1
			H13.10.31	58.2	2.72	1450	1920	779	20	<0.5	2.4	8	<5	36	5.2	98	53	15.8	58.4	26.7	5.5	<0.2	9.8	7.5	12.4	0.1
12	温泉水	田沢湖町	H13.6.27	61.4	6.58	2310	3550	289	613	1.3	1.9	67	644	603	29	23	43	0.09	0.021	0.8	<0.05	<0.2	<0.2	0.3	0.3	15.3
13	温泉水	田沢湖町	H13.6.27	63.6	6.49	2490	3690	309	680	1.3	1.9	71	150	631	30	23	44	0.34	0.18	1.8	0.09	<0.2	3.0	0.9	2.8	15.6
14	温泉水	田沢湖町	H13.6.27	75.1	3.61	222	238	63	6	<0.5	<0.1	5	<5	7.6	1.6	8.0	3	1.0	1.3	0.4	0.87	0.2	1.8	0.8	5.5	<0.1
15	温泉水	田沢湖町	H12.6.17	50.0	5.53	828	863	542	6.3	<0.5	2.3	<1	<5	60	15	129	10	0.93	0.26	2.3	<0.05	0.4	0.3	0.9	0.8	0.8
16	温泉水	田沢湖町	H13.6.13	98.3	1.35	2520	24700	857	2660	7.2	60.0	206	<5	93	63	138	45	91.9	86.9	2440	0.1	<0.2	53.1	1.3	364	7.0
			H14.9.5	99.3	1.25	3350	30100	1023	3354	8	73.2	191	<5	70	43	142	47	81	85	2050	0.08	<0.2	86.5	0.8	600	3.5
17	温泉水	田沢湖町	H14.5.22	93.9	2.22	2137	2750	1180	4.3	<0.5	<0.1	<1	<5	29	17	43	20	117	30.1	4.2	2.5	0.8	32.3	4.7	275	0.5
18	温泉水	田沢湖町	H13.6.13	67.3	8.18	339	434	36	30	<0.5	0.9	60	28	69	6.4	11	0.17	0.051	0.011	656	<0.05	3.4	0.3	0.2	<0.1	2.0
19	温泉水	鹿 角 市	H12.8.16	72.0	2.66	623	1495	350	2	<0.5	<0.1	2	<5	5.9	3.6	11	3.4	17.1	15.7	1.7	4.3	<0.2	4.9	4.2	22.1	<0.1
			H13.6.13	73.9	2.70	346	823	147	2	<0.5	<0.1	1	<5	4.1	1.4	5.4	2.0	3.9	3.6	0.5	1.4	<0.2	2.6	2.5	8.0	<0.1
			H13.10.31	96.3	2.00	2180	5150	1160	2	<0.5	<0.1	5	<5	14	14	25	30	37.7	46.2	4.7	10	<0.2	18.9	11.0	77.0	0.5
			H14.9.5	98.2	2.77	494	735	178	2.7	<0.5	<0.1	<1	<5	14	11	15	1.5	2.2	1.8	0.1	1.9	<0.2	1.6	3.1	3.9	0.5
20	温泉水	鹿 角 市	H13.6.13	48.4	7.24	288	323	11	3	<0.5	0.2	<1	184	44	16	16	7.1	0.018	<0.005	0.9	<0.05	0.3	0.9	0.3	<0.1	3.4
21	温泉水	鹿 角 市	H13.6.13	59.5	7.72	483	548	84	57	<0.5	3.5	117	123	96	8.3	12	1.2	0.017	<0.005	1910	0.33	2.7	0.9	2.0	0.2	1.9
22	温泉水	鹿 角 市	H13.6.13	47.5	8.41	343	460	47	51	<0.5	1.6	66	95	91	2.1	2.7	0.13	0.033	<0.005	780	<0.05	0.9	<0.2	0.2	0.8	3.8
23	温泉水	鹿 角 市	H13.6.13	93.3	7.11	811	820	366	4	<0.5	0.1	<1	32	38	13	72	33	0.068	<0.005	2.8	<0.05	0.3	<0.2	0.2	0.7	0.2
24	温泉水	鹿 角 市	H12.5.31	70.4	7.11	584	616	276	3	<0.5	<0.1	6	34	32	8	57	23	0.039	0.011	0.2	0.26	1.0	0.5	<0.2	4.0	<0.1
			H13.6.13	83.0	7.23	830	817	392	4	<0.5	0.1	1	34	37	12	76	33	0.029	<0.005	6.2	0.28	1.1	0.2	0.2	5.7	0.2
25	温泉水	鹿 角 市	H13.6.13	95.2	3.46	235	277	70	4	<0.5	<0.1	23	<5	13	3.5	7.5	3.3	3.61	7.35	10	2	<0.2	2.8	1.9	9.3	0.2
26	温泉水	鹿 角 市	H13.6.27	52.2	7.74	2020	3100	169	771	1.8	3.4	140	44	542	23	90	0.24	0.022	<0.005	830	<0.05	5.8	<0.2	0.2	<0.1	9.5
27	温泉水	鹿 角 市	H12.9.22	65.8	7.70	1431	2350	115	647	1.6	2.3	80	51	406	17	68	0.32	0.075	0.077	557	<0.05	10.9	0.3	<0.2	<0.1	11.3
28	温泉水	鹿 角 市	H12.9.22	50.8	7.77	1342	2260	74	637	1.5	1.9	86	59	378	16	62	0.53	0.048	0.012	472	<0.05	6.2	0.5	<0.2	0.1	10.2
29	温泉水	小 坂 町	H13.10.30	47.0	6.72	3460	4750	544	790	2.2	0.1	9	1492	378	15	496	115	0.13	1.8	32	<0.05	<0.2	0.5	0.6	0.3	0.9
			H14.5.22	43.9	6.36	3825	4760	481	671	2.1	0.2	4	1490	390	17	531	115	0.17	3.3	28	<0.05	0.9	<0.2	0.2	0.2	0.6
30	温泉水	小 坂 町	H14.8.28	35.9	6.09	4380	5580	1120	795	1.8	0.7	42	988	848												

図1-1 主成分分析（第1、第2第3主成分）

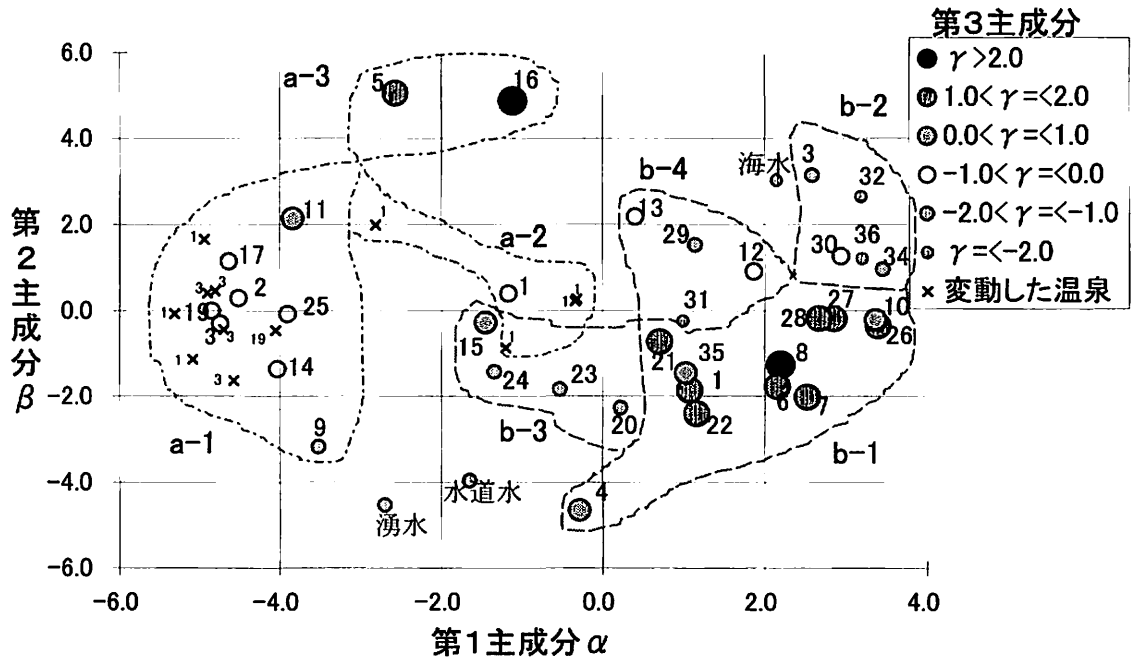


図1-2 主成分分析（第1、第2主成分）とpH

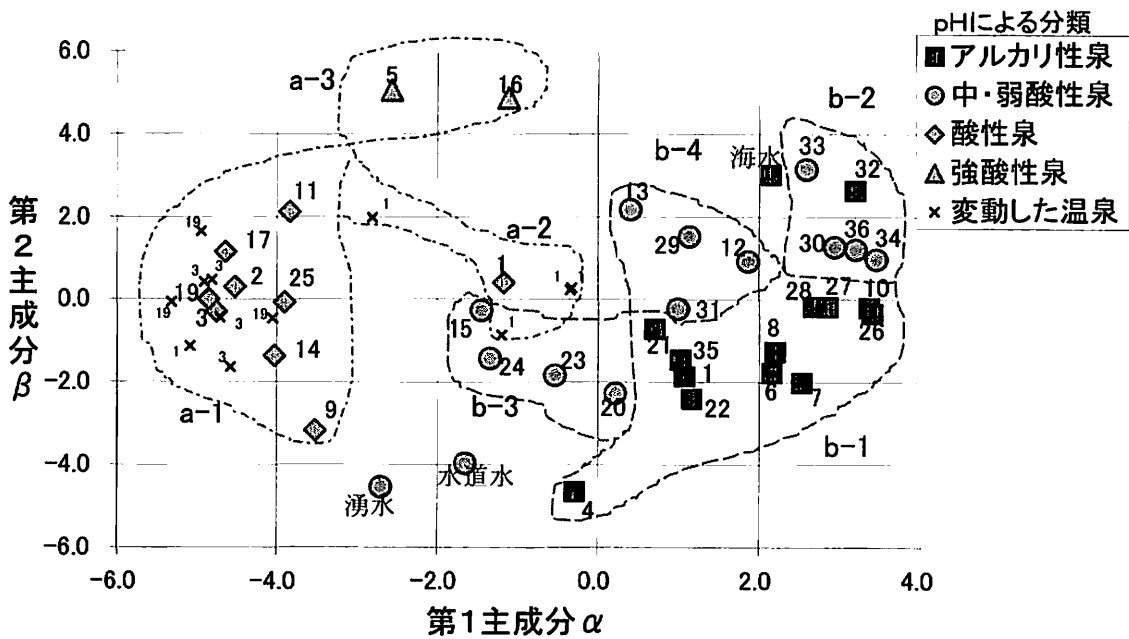


表2 主成分分析の関係式

主成分	寄与率	関 係 式
第 1	0.4036	$\alpha = -0.1117 \times \text{SO}_4 + 0.22676 \times \text{Cl} + 0.2097 \times \text{Br} + 0.1776 \times \text{F} + 0.2021 \times \text{BO}_3 + 0.3035 \times \text{HCO}_3$ $+ 0.3156 \times \text{Na} + 0.2170 \times \text{K} + 0.1241 \times \text{Ca} - 0.0570 \times \text{Mg} - 0.2814 \times \text{Al} - 0.2335 \times \text{Fe}$ $+ 0.1559 \times \text{As} - 0.2702 \times \text{Co} + 0.1947 \times \text{Mo} - 0.2366 \times \text{Cr} - 0.2402 \times \text{Ni} - 0.2795 \times \text{V} + 0.2853 \times \text{Ge}$
第 2	0.2335	$\beta = +0.1302 \times \text{SO}_4 + 0.2909 \times \text{Cl} + 0.2983 \times \text{Br} + 0.1452 \times \text{F} + 0.2300 \times \text{BO}_3 - 0.0307 \times \text{HCO}_3$ $+ 0.1842 \times \text{Na} + 0.3168 \times \text{K} + 0.2937 \times \text{Ca} + 0.3366 \times \text{Mg} + 0.1947 \times \text{Al} + 0.3223 \times \text{Fe}$ $+ 0.0944 \times \text{As} + 0.1793 \times \text{Co} - 0.2479 \times \text{Mo} + 0.2267 \times \text{Cr} + 0.2316 \times \text{Ni} + 0.1808 \times \text{V} + 0.1366 \times \text{Ge}$
第 3	0.1099	$\gamma = +0.2179 \times \text{SO}_4 + 0.0153 \times \text{Cl} - 0.1108 \times \text{Br} + 0.4676 \times \text{F} + 0.2330 \times \text{BO}_3 - 2263 \times \text{HCO}_3$ $- 0.1378 \times \text{Na} - 0.1440 \times \text{K} - 0.1760 \times \text{Ca} - 0.3667 \times \text{Mg} + 0.23225 \times \text{Al} - 0.0254 \times \text{Fe}$ $+ 0.4679 \times \text{As} - 0.0814 \times \text{Co} + 0.1549 \times \text{Mo} + 0.2366 \times \text{Cr} - 0.0209 \times \text{Ni} + 0.0647 \times \text{V} + 0.2140 \times \text{Ge}$
累 積 寄与率	0.7370	

表3-1 酸性・強酸性泉の特徴

タイプ	pH	陰イオン	陽イオン	微量元素
a-1	約2~4	$\text{SO}_4$ が多く、 $\text{F} \cdot \text{BO}_3 \cdot \text{Cl}$ が少ない。	$\text{Al} \cdot \text{Fe}$ が多い。	$\text{Co} \cdot \text{Cr} \cdot \text{Ni} \cdot \text{V}$ が多く、 $\text{As} \cdot \text{Mo} \cdot \text{Ge}$ を殆ど含まない。
a-2	約2~4	$\text{SO}_4 \cdot \text{Cl}$ を含む。 $\text{F} \cdot \text{BO}_3$ が少ない。	$\text{Na} \cdot \text{K} \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ を含み、 $\text{Al} \cdot \text{Fe}$ が少ない。	$\text{As} \cdot \text{Ge}$ 含む。活動時には $\text{Co} \cdot \text{Cr} \cdot \text{Ni} \cdot \text{V}$ が多くなる。
a-3	約1~2	塩酸濃度が非常に多い。 $\text{SO}_4 \cdot \text{BO}_3$ が多く、 $\text{F}$ も含む。	$\text{Na} \cdot \text{K} \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$ が比較的多く、 $\text{Al} \cdot \text{Fe}$ も多い。	$\text{As} \cdot \text{Cr} \cdot \text{Ni} \cdot \text{V}$ が多く $\text{Co}$ が少ないか不検出である。 $\text{Ge}$ を少し含むが $\text{Mo}$ は含まない。

表3-2 中性・アルカリ性泉の特徴

タイプ	pH	陰イオン	陽イオン	微量元素
b-1	約7~9	$\text{Cl}$ が $\text{SO}_4$ より多いか同程度である。 $\text{F} \cdot \text{BO}_3$ を多少含む。	$\text{Na}$ が $\text{Ca} \cdot \text{K}$ 等に比べてはるかに多く、 $\text{Fe} \cdot \text{Al} \cdot \text{Mg}$ が少ない。	$\text{As} \cdot \text{Mo} \cdot \text{Ge}$ の全部又は一部が比較的多く、 $\text{Co} \cdot \text{Cr} \cdot \text{Ni} \cdot \text{V}$ を含まない。
b-2	約6~8	$\text{Cl}$ が非常に多く、 $\text{BO}_3$ が多い。 $\text{F}$ が少ない。	$\text{Na}$ が非常に多く。 $\text{K} \cdot \text{Ca}$ 少なく、 $\text{Al} \cdot \text{Fe}$ が少ない。	$\text{Ge} \cdot \text{As}$ が多いものと含まぬもの、 $\text{Mo}$ は少ないか又は含まない等様々である。 $\text{V} \cdot \text{Ni}$ 等を含まないか又は僅かに含む。
b-3	約5~7	$\text{SO}_4$ が $\text{Cl}$ に比して多い。	$\text{Na} \cdot \text{Ca}$ が比較的多い。	$\text{Ge}$ 又は $\text{Mo}$ を少し含む。他は含まないか、又は僅かに含む。
b-4	約5~7	$\text{SO}_4 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CO}_3$ が多い。	$\text{Na}$ が高く、 $\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ が比較的多い。	$\text{Ge}$ が多いもの、 $\text{Mo}$ を含むもの、 $\text{As}$ を含むもの等、様々である。他は含まないか又は僅かに含むものもある。

表4 最良回帰式

回 帰 式	重相関係数	F 値
$\text{As} = 0.4707 \times \text{SO}_4 + 0.6137 \times \text{F} - 0.2947 \times \text{Mg}$	0.715	12.9
$\text{Co} = -0.7211 \times \text{pH} - 0.2511 \times \text{F}$	0.826	39.8
$\text{Mo} = 0.5496 \times \text{pH} - 0.3724 \times \text{Mg}$	0.808	34.8
$\text{Cr} = 0.4318 \times \text{BO}_3 - 1.3280 \times \text{Na} + 0.7489 \times \text{K}$	0.712	12.7
$\text{Ni} = -0.7164 \times \text{pH}$	0.716	39.0
$\text{V} = 0.2327 \times \text{Mg} + 0.7521 \times \text{Al}$	0.823	38.7
$\text{Ge} = 0.4962 \times \text{F} + 0.3889 \times \text{CO}_3 + 0.3912 \times \text{K} - 0.1722 \times \text{Ca}$	0.868	28.4

図 2-1 Mo の計算値と実測値

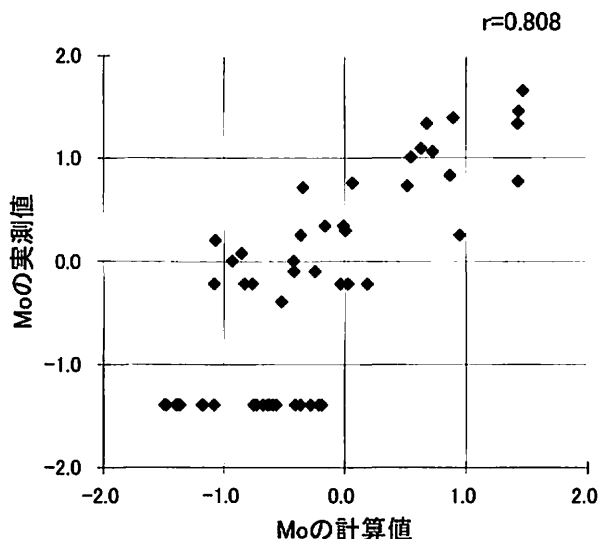


図 2-2 V の計算値と実測値

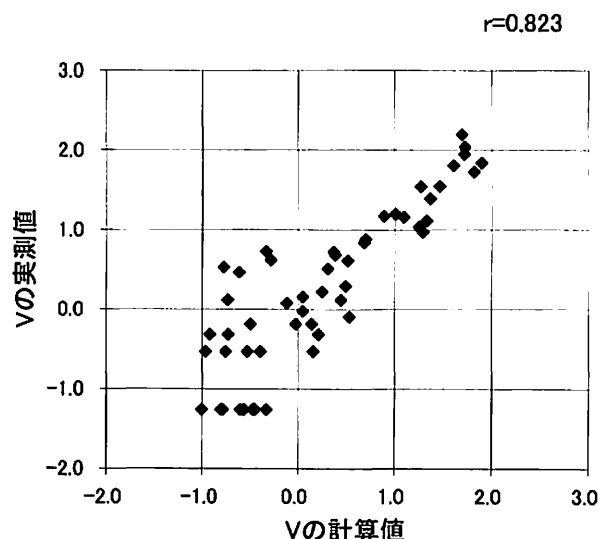
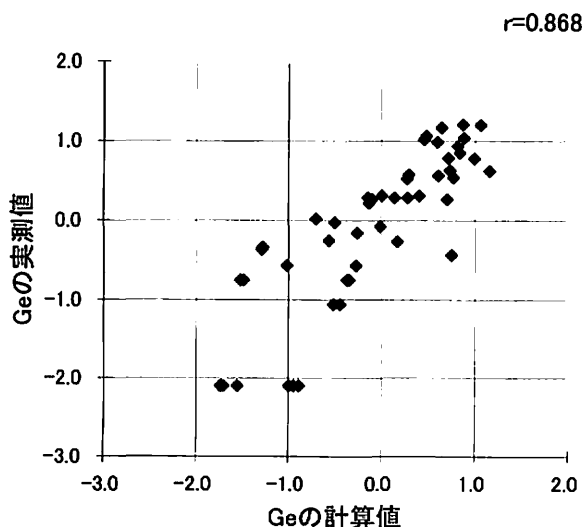


図 2-3 Ge の計算値と実測値



を代入して求めた計算値と実測値をプロットした一例を図 2-1～図 2-3 に示した。

### 3. 主要成分濃度の変化と微量元素

電導度や蒸発残留物濃度の変化が特に大きかった 3 温泉について、主要陰・陽イオン及び微量元素の変化を見た。3 地点とも蒸発残留物や電導度の変化に連動して、pH が若干変化し、 $\text{SO}_4$  及び  $\text{Al} \cdot \text{Fe} \cdot \text{Co} \cdot \text{Cr} \cdot \text{Ni} \cdot \text{V}$  が変化したが、 $\text{Mo} \cdot \text{Ge}$  は変化しなかった。変化の大きかった成分の経年変化の一例を、蒸発残留物とともに図 3-1～図 3-3 に示した。濃度は変換しない値、単位はそれぞれ表 1 の通りである。

その他の成分については、地点 No. 1 は 13 年夏に蒸発残留物が上昇した時には、 $\text{Na} \cdot \text{K} \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$  等は変化しなかったが、14 年夏に平静化した時にはいずれも少なくなり、更に  $\text{Cl} \cdot \text{F}$  も少なくなった。また地点 No. 3 は、13 年に蒸発残留物が変化したが、 $\text{Na} \cdot \text{K} \cdot \text{Ca} \cdot \text{Mg}$  は変化しなかった。しかし、14 年夏に蒸発残留物が急激に低下した時にはそれらの成分も少なくなった。 $\text{Cl}$  等主要陰イオンに変化はなかった。また地点 No. 19 は、13 年秋に蒸発残留物が急上昇した時には  $\text{Na} \cdot \text{K} \cdot \text{Ca} \cdot$

図 3-1 地点 1 の経年変化

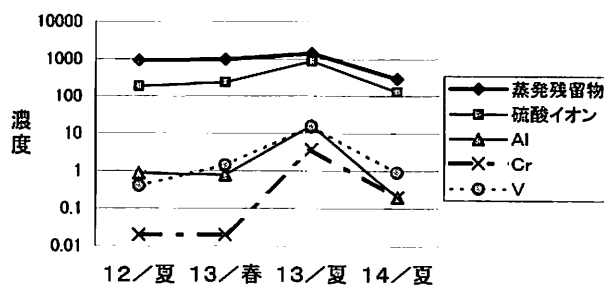


図 3-2 地点 3 の経年変化

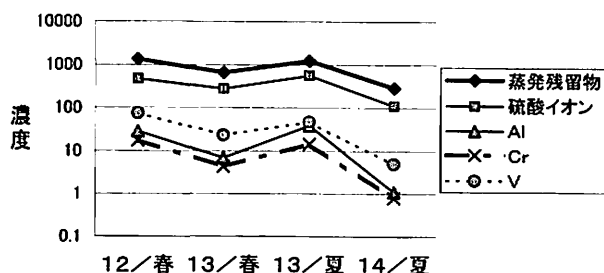
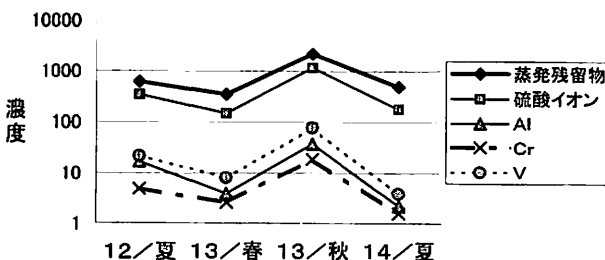


図 3-3 地点 19 の経年変化



Mgも多くなったが、14年夏に蒸発残留物が元の水準に戻った時には、Mgは以前の水準まで少なくなったのに対し、Na・K・Caはそれほど少なくならなかった。Cl等主要陰イオンに変化はなかった。

#### IV 考 察

自然界に微量に存在する元素は一般に、生体に良い影響も悪い影響も微量の濃度で発現すると考えられる。飲泉により摂取された微量元素が体内で重要な働きをすることは十分期待できる。また、温泉は入浴により生体機能の亢進を促すような刺激作用があると考えられている<sup>4)</sup>。微量元素も単独ないしは主要成分との相乗効果で、何らかの重要な刺激作用を及ぼしていると推測される。

今回調査した地点は大部分が42℃以上の高温泉に分類され、また、奥羽山脈の火山地域を中心に行ったため酸性温泉の占める割合が多く、全県あるいは全国の平均とは異なるが、泉質により微量元素の含有に違いが見られることは明らかである。

温泉水中の成分組成は地下の複雑な要因で形成されるものと考えられる。主成分分析の寄与率を見ると、第1及び第2主成分で特性値の変動の約63%、第3主成分を含めると約74%を説明していることになり、19成分による情報を概ね説明していると考えられる。

酸性・強酸性温泉の中で、a-1はaグループの典型的な特徴を示し、火山性ガス由来の成分を含む温泉と考えられる。a-2は中・弱酸性の塩化物泉の温泉脈に火山性ガスが吹き込まれたものと考えられる。a-3に分類された2温泉は全国的にも数少ない塩酸酸性の火山性温泉である。またこの2温泉で、アルカリ性泉の特徴であるAs及びGeが高かったという事実は興味深い。

中性・アルカリ性温泉の中で、b-1はbグループの典型的特徴を示し、岩石由来成分を含む温泉で、その濃度の希薄な温泉は岩石との接触時間が短いものと考えられる。b-1の中で特異的だった地点Na35は石膏等の析出で共沈し成分組成が変化したと考えられるが、Moが高くGeが少ない点では海水のパターンと似ていて、海水由来の温泉が変化したものとも考えられる。b-2は海水ないしは化石海水に由来する食塩泉で、b-3はa-1が流出経路で石灰等を溶かし込んだもの、b-4はb-1が流出経路で炭酸ガス又は炭酸を多く含む水と反応したものと推測される。

図1-2において、酸性・強酸性泉と中性・アルカリ泉の2グループについて、それらを帯状に結ぶと、前者には地点Na9→Na14→Na19、Na1(平静時)→Na1(活動時)→Na11、後者にはNa4→Na6→Na10、Na24→Na12→Na33、という方向性が見られる。前者のNa19とNa11を結

んだ先には強酸性泉が位置し、後者のNa11とNa33を結んだ先には海水が位置する。反対方向の両単純泉の先には湧水が位置する。酸性泉も、アルカリ性泉も、成分濃度が高くなると、海水に近くなるということは、温泉水には海水に由来する成分も含まれると考えられる。すなわちプレート運動により、海洋プレートがマントル中に沈み込む際伴われた海水の成分はマグマと共に上昇するとされている。マグマからはHCl・SO<sub>2</sub>等の火山ガス、熱水溶液が分離して来て、塩酸及び硫酸の濃度が高い強酸性泉と、熱水溶液に溶けずに上昇したSO<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>S等のガスが地下水と接触してできる硫酸酸性泉が生成する。一方、残ったマグマから生成した火成岩は地下水に熱とアルカリ成分を与えると考えられる。

因みに、火山性温泉の生成のメカニズムに関し、玉川温泉を例にしたモデルが、松葉谷によって提唱されている<sup>5)</sup>。それによると、地下深部のマグマ由来のHClは殆どが熱水中に溶け込み玉川大噴に湧出するが、SO<sub>2</sub>に酸化されず溶けずに残ったSO<sub>2</sub>ガスは、周辺に広がって上昇して行く間に酸化されて地下水中に溶け、硫酸型温泉となって湧出するということである。

重回帰分析の結果、微量元素の濃度はpH及び主要陰・陽イオンと相関があり、それらの回帰式から微量元素の濃度の概算値が推測できる。ただ、今回我々が得た測定値は定量限界値未満のデータが多かったため、低濃度域のバラツキが大きかった。今後、更に低濃度まで精度良く測定できる機器を導入して調査する必要がある。

今回の調査期間中、酸性温泉において成分濃度が変動した温泉が見られたが、火山性温泉の成分は地下深部のマグマの活動によっても変化すると考えられる。変動の大きかった地点Na1、3、19のいずれも、活動的になるとSO<sub>2</sub>の増加にともない、Al・Fe及びCo・Cr・Ni・Vが高くなったことから、これらの成分が火山ガスないしはマグマ水と密接な関係にあると推察される。

#### V おわりに

温泉水中に微量元素が高濃度含まれる場合には、飲泉による毒性や河川等の水質への影響にも注意を払う必要があることを忘れてはならない。

今回我々が行った微量元素の調査は、温泉に関する多方面の研究に役立つものと期待している。また、今後県内の温泉地が活性化され、県民及び県外客の健康増進に、多くの温泉が利用されることを切に願っている。

最後に、調査に協力頂いた旅館、源泉管理者及び県自然保護課の職員の方々に感謝します。

#### 文 献

- 1) 温泉水中の天然放射性物質及び微量元素に関する調

- 査研究。秋田県衛生科学研究所報，1999；43：27
- 2）温泉水中の天然放射性物質及び微量元素に関する調査研究。秋田県衛生科学研究所報，2000；44：8
- 3）温泉水中の天然放射性物質及び微量元素に関する調

- 査研究。秋田県衛生科学研究所報，2001；45：10
- 4）山根靖弘。微量元素と生体。温泉科学，1991；42：1－11 5）松葉谷 治。熱水の地球化学：華房裳，1991；81－97