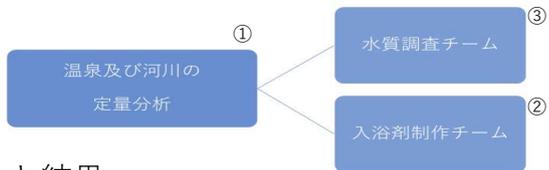


No.11 温泉及び河川の水質調査と温泉成分に基づいた入浴剤の制作

目的
温泉及び周辺河川の含有元素定量分析と、水質の調査

私達は大学に入学した当時、他県に足を運ぶことがあまり好ましくない状況であった。そこで、活動期間を利用して日本の温泉地に実際に行ってみよう！という思いのもと、温泉やその周辺河川を調査するために本プロジェクトを立ち上げた。具体的には、①ICP発光分光分析装置、陰イオンパックテストを用いて含有元素の定量分析、pH測定、COD分析を全員で協力して行った。その分析結果を受けて、②温泉を再現した入浴剤制作に挑戦するチームと、③温泉と河川の水質の違いについて考察するチームの二手に分かれ活動した。



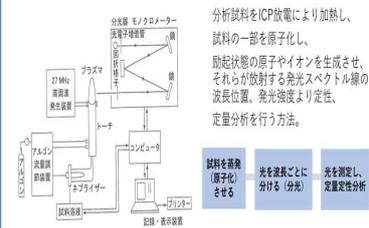
採取場所



分析方法と結果

ICP 発光分光分析

ICP発光分析の原理



分析試料をICP放電により加熱し、試料の一部を原子化し、励起状態の原子やイオンを生成させ、それらが放射する発光スペクトル線の波長位置、発光強度より定性、定量分析を行う方法。

試料を蒸発
原子化させる
光を波長ごとに
分ける(分光)
光を測定し、
定量分析

ICP測定準備の様子



温泉中の陽イオンICP測定結果

調査地	測定元素、含有量 (mg/L)		
	Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺
嵐山温泉	152.1	2.935	6.49
下呂温泉	78.70	1.135	1.522
道後温泉	50.10	2.195	0.7290
城崎温泉	835.0	454.3	39.30

河川中の陽イオンICP分析結果

調査地	測定元素、含有量 (mg/L)		
	Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺
桂川	40.22	79.03	10.62
飛騨川	39.78	46.28	6.260
石手川	85.30	198.1	15.32
円山川	1196	4,000	106.0

ICP分析結果より、各陽イオン含有量の最大値とその調査地は、Na⁺は円山川の1196 mg/L、Ca²⁺は城崎温泉の454.3 mg/L、K⁺は円山川の106.0 mg/Lとなった。また、最小値とその調査地は、Na⁺は飛騨川の39.78 mg/L、Ca²⁺は下呂温泉の1.135 mg/L、K⁺は道後温泉の0.7290 mg/Lとなった。

陰イオンパックテスト

測りたい水をスポイトと同じ要領で一定量吸い込み、指定時間後に反応したチューブ内の液の色と標準色を見比べ標準色に最も近い数値が測定値とした。

塩化物イオン

濃度 (mg/L)	試料
0	
~2	道後温泉
~5	桂川、石手川
~10	
~20	
20~50	
50~100	飛騨川
150付近	下呂温泉、嵐山温泉
200以上	円山川、城崎温泉

フッ化物イオン

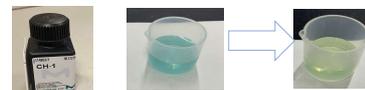
濃度 (mg/L)	試料
0付近	道後温泉、石手川、円山川、桂川
0.4付近	
0.8付近	
1.5付近	飛騨川、城崎温泉、嵐山温泉
3付近	下呂温泉
8以上	

硫酸イオン

濃度 (mg/L)	試料
50付近	道後温泉、石手川、嵐山温泉、桂川、下呂温泉、飛騨川
100付近	
200付近	城崎温泉、円山川
500付近	
1000付近	
2000以上	

滴定法

炭酸イオン



滴定量から炭酸イオン濃度を算出した

Carbonate Hardness / Carbonathärte
 $1 \text{ CH-1} \cong 1.25^\circ\text{e} \cong 1 \text{ td} \cong 1.78^\circ\text{f} \cong 17.8 \text{ mg/l CaCO}_3$
 $4.3 < \text{pH} < 8.2$
 $\cong 0.36 \text{ mmol/l HCO}_3^- \cong 21.8 \text{ mg/l HCO}_3^-$

試料	濃度 (mg/L)
城崎温泉	53.4
円山川	89.0
下呂温泉	106.8
飛騨川	53.4
嵐山温泉	391.6
桂川	53.4
道後温泉	35.6
石手川	71.2

pH測定、COD測定



&



pH試験紙	
城崎温泉 (兵庫県)	円山川 (兵庫県)
下呂温泉 (岐阜県)	飛騨川 (岐阜県)
道後温泉 (愛媛県)	石手川 (愛媛県)
嵐山温泉 (京都府)	桂川 (京都府)



分析から分かったこと

温泉の採取地は道後温泉、下呂温泉、城崎温泉、嵐山温泉、また、河川の採取地には石手川、飛騨川、円山川、桂川に行った。それぞれの分析結果として、ICP発光分光分析での陽イオン含有量が多い場所は城崎温泉地帯であり、少ない場所は道後温泉地帯であることが分かった。陰イオンパックテストでは、各地域によって多く含まれている陰イオンが異なることが分かった。pH測定では、下呂、嵐山温泉は塩基性寄りであり、石手川をはじめとするほぼすべての河川で酸性を示した。COD測定を行った結果、円山川にCODが多く含まれていたことが分かった。

No.11 温泉及び河川の水質調査と温泉成分に基づいた入浴剤の制作

入浴剤制作チーム

1.入浴剤制作準備と方法



・使う試薬、再現成分

家庭での入浴剤制作に多く使われている炭酸水素ナトリウム（重曹）とクエン酸の中和反応を利用し、温泉効能の原因物質とみられる炭酸水素イオンの量を道後温泉の炭酸水素イオン含有量に寄せた。

・必要量計算式（炭酸水素ナトリウムどの位必要か）

道後温泉中にある炭酸水素イオンが全て炭酸水素ナトリウム由来であると仮定した。
 (炭酸水素イオン: 61.0168 mg/mol, 炭酸水素ナトリウム: 84.01 mg/mol)

道後温泉の炭酸水素イオンは 35.6 mg/L

1L当りに必要な量は
 炭酸水素ナトリウム: 0.0490 g
 クエン酸: 0.0245 g
 (クエン酸は炭酸水素ナトリウムの半量を準備した)
 また、厚生労働省が規定する200L当たり100g以下を満たしている。

溶液1L中に溶けるNaHCO₃の量を x g とすると

$$\frac{\text{炭酸水素イオン実験値} \times 10^{-3}}{x} = \frac{61.0168}{84.01}$$

$x = \text{炭酸水素イオン実験値} \times 10^{-3} \times \frac{84.01}{61.0168}$

・入浴剤制作の様子



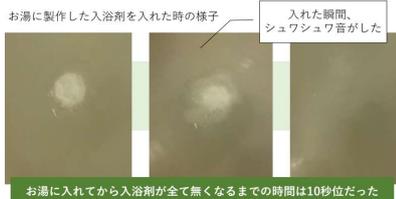
必要な道具、材料
 ボウル、かき混ぜ棒、ラップ
 霧吹き、
 炭酸水素ナトリウム 約10g
 クエン酸 約5g



冷蔵庫で
24時間静置、乾燥



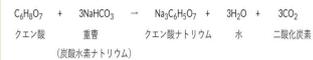
乾燥後は固体状になっていて、触ると脆かった



お湯に入れてから入浴剤が全て無くなるまでの時間は10秒位だった

シュワシュワする理由は??

弱酸性の炭酸水素ナトリウムが酸性度の強いクエン酸によって分解され、二酸化炭素が発生することによりシュワシュワと音が鳴る



市販の入浴剤のお湯200Lに対する全体量は45~50gに対して今回制作した入浴剤は15gであったことから、全体量が少ないことや、成分が重曹とクエン酸のみであったことが、反応時間を短くした原因と考えられた

2.入浴剤のアレンジ

今回作った入浴剤には炭酸水素ナトリウムとクエン酸の二つしか使っていないことから無臭であった。温泉の再現をするために入浴剤には匂いを持つものを混ぜておく必要がある。しかし、現地の温泉では硫黄泉以外のところの源泉は匂いはあまりなかった。
 温泉を再現するのは、高級旅館などで浴槽によく使われているヒノキなどの香料を使えば再現できると考えたが、その香料を作るには活動期間の都合上できなかった。それ以外にもゆずなど柑橘系の果物を浴槽に入れるだけでもより自宅での湯舟を楽しむことができる。

3.まとめと今後

製作した入浴剤は重曹の分量を道後温泉の炭酸水素イオン含有量に寄せて作ることができた。この入浴剤はお湯に入れた瞬間、シュワシュワと音がなり、数秒で無くなる特徴を持つ入浴剤となった。
 また、今回の活動期間の都合上実施できずに終わってしまったが、さらに温泉を再現する要素として、温泉地の浴槽は檜が使用されていることから檜の樹脂油成分が温泉には含まれているのではないかと考えたため、入浴剤製作時にヒノキの樹脂成分を加えることが挙げられた。

水質調査チーム

1.各分析結果について

・pH測定

温泉地	城崎温泉	道後温泉	下呂温泉	嵐山温泉
pH	5~6	5~6	6~7	7~8

河川	円山川	石手川	飛騨川	桂川
pH	6~7	4~5	4~5	5~6

・CODパケットテスト

河川	円山川	石手川	飛騨川	桂川
COD(mg/L)	6	0~2	0~2	2~4

・陰イオンパケットテスト

	城崎温泉	道後温泉	下呂温泉	嵐山温泉
塩化物(mg/L)	200以上	0~2	150	150
フッ素(mg/L)	1.5	0	3	1.5
硫酸(mg/L)	200	50	50	50
炭酸(mg/L)	53.4	35.6	106.8	391.6

	円山川	石手川	飛騨川	桂川
塩化物(mg/L)	200以上	2~5	50~100	2~5
フッ素(mg/L)	0	0	1.5	0
硫酸(mg/L)	200	50	50	50
炭酸(mg/L)	89.0	71.2	53.4	53.4

2.考察

温泉とその近くを流れる河川のpH測定について、温泉が中性よりはやや塩基性によっているのに対して、河川はほぼすべて酸性に寄っていることがわかった。これについて河川と温泉のpHの関係は薄い、または別の要因があり、河川の方は酸性側に偏っているのではないかと考えた。考えられる要因の一つは雨による影響である。雨は空気中の二酸化炭素を取り込むため微酸性になる。これが河川に影響を与えたのではないかと考えた。飛騨川は前日に雨、桂川の河川採取を行った日に雨が降っていたため他の河川よりも酸性が強かったと考えられる。

CODパケットテストについて、河川の上流の方が下流の方より、CODの値が低く、下流に行くにつれて値が高くなっていくと考えていたが、そうではなかった。下流でも上流より、CODが低かった原因は次のようなことが考えられる。



飛騨川 桂川 石手川 円山川

上の図のように上流でも有機物が多く含まれCODが高くなることも考えられる。陰イオンパケットテストについて、硫酸イオンの含有量を見比べると、4つの温泉地とも河川と同じ値になっていることがわかった。硫酸イオンの含有量が同じ値になった理由として、温泉源である火山が関係しているのではないかと考えられる。火山からは火山ガスが発生し、その成分の一つに亜硫酸が含まれている。この亜硫酸が空気中で酸化し硫酸となるのだが、温泉、河川ともに同じ地盤上で測定を行ったため、同じ値が測定できたと考えられる。また、火山ガスにはフッ素およびその化合物も含まれるため、フッ素が多く検出された下呂温泉では飛騨川でもフッ素を検出することができた。またICPにより得られた陽イオンの結果について考える。なお、飛騨川、桂川は天候による要因で結果に妥当性がないと考えられるためそれらを除いて考える。まずNa⁺については原因が自然界に存在するNaClによるものと考え、Cl⁻のパケットテストと照らし合わせて考えると、それぞれの増減が同じように起きていることから、その土地の地質的な観点から温泉も河川も含むNaCl量に関係性があると考えられる。次にCa²⁺も同様にCaCO₃の塩が原因であると考えたが、それぞれの増減があべこべで相関が見られず、K⁺も同じく土壌的な観点から考えたが相関は見られなかった。

3.今後の課題

河川の調査について、今回の調査ではCODのパケットテストのみ行ったため、河川の汚れを数値で表すデータが一つしか得られなかった。また、河川と温泉の関係性について焦点を当てて測定を行ったが、調査を行った温泉が予算の関係で塩基性の温泉のみで、酸性の温泉とその河川を測定することが出来なかった。温泉と河川の関係性について、酸性の温泉を測定することでまた新しい関係性が見いだせるのではないかと考えた。

謝辞

今回の活動にあたり、アドバイザーである糟野潤先生、環境ソリューション工学科の水原詞治先生、各温泉関係者の皆様のご指導、ご協力、支援を頂いたことをここに深く感謝申し上げます。