

(註) 上表の溶解度欄中に記載の成績は、予備試験において比較的良好と思われる10検体及び甚だ不良と思われる9検体を抽出して行ったものである。従つて空欄に該当するものの成績は何れも97%~78%の間にあると推定せられる。

以上の試験結果から、全般的に溶解度が非常に悪く、98%以上のものは僅かに数検体に過ぎなかつた。又水分乳固形分で3検体の不良品があつた。しかしこの試験結

果からは、中毒の原因なりと判定出来るものは見いだせなかつた。

6. 増富温泉水のゲルマニウムについて

化学食品科 秋山悌四郎

1) 緒言

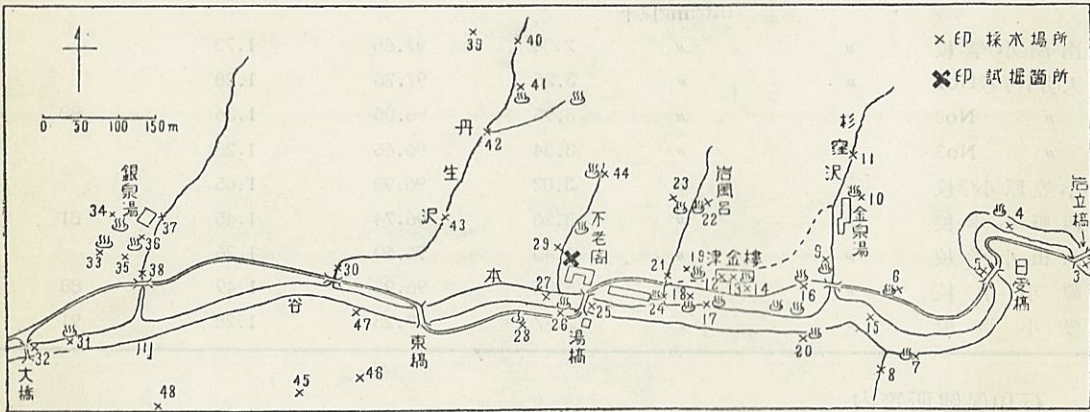
山梨県北巨摩郡須玉町、増富温泉は甲府市の北方約25km、標高1,100m、塩川の支流である本谷川の溪谷に沿つて、(図1)に示す様に散在している。増富温泉は、強放射能泉として、古来有名であり、黒田和夫博士の測定によると、過去においては、12,000マツへの泉が存在した事を報告¹⁾している。

いま、増富温泉の主なる泉源の水質の化学成分を示すと、(表1)の如くである。

しかして、同温泉より、本谷川をさかのぼり、約10kmのところ、硫砒銅鉱を主体とする、増富鉱山がある。

この鉱山には、ゲルマニウムを0.07~0.05%、平均して0.03%を含有する鉱石が存在し、一時は工業化が叫ばれた。

よつて、増富温泉水のゲルマニウム含有量を求めて他成分との相関々係をも知ろうとする目的をもつて、本研究に着手した。



2) 分析方法

1) ゲルマニウム

温泉水1ℓを、フェノール、フタレン、赤色まで、2N苛性ソーダを加えてアルカリ性として、磁製蒸発皿を用いて、湯煎上で蒸発乾涸する。蒸発乾涸した残渣を、メチルオレンジ赤色まで、2N塩酸を加えて蒸溜フラスコに入れ、全体の容量が25cc程度になる様に水を加え、これに濃塩酸25ccを加えて蒸溜し、溜液25ccを受器にとる。この場合受器は水冷しておく。これを正確に50ccとする。

この溜出液の酸度は理論的には、6N塩酸々性のは

ずであるが、多少異なるをもつて滴定して比色時の濃度は1.2Nとなる様にする。

ゲルマニウムの標準は、純正化学の GeO_2 99.999%のものを用い、これの0.7204gを炭酸ソーダ5grを加えて白金るつばにてアルカリ溶融して、温水にとかし硫酸々性にして煮沸して炭酸ガスを除去して500ccとする。この溶液の1cc=1mgのGeにあたり、これを100倍に稀釈して0.01mg/ccの溶液の標準液として使用する。

この標準液の適当量を、50ccの容量フラスコにとり濃塩酸5ccを加えて、3% Polyvinyl alcohol 10cc、

第1表 増富温泉の化学成分

試料 番号	所在地及び名称	試験年月	温度 °C	pH	カチオン								アニオン					非解離成分		ガス		蒸発	As ₂ O ₃ (mg/l)	F ⁻ (γ/l)	Cu ²⁺ (γ/l)	Ge (γ/l)
					K ⁺ (mg/l)	Na ⁺ "	NH ₄ ⁺ "	Ca ²⁺ "	Mg ²⁺ "	Fe ²⁺ "	Mn ²⁺ "	Al ³⁺ "	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ "	HCO ₃ ⁻ "	HA ₂ O ₄ ²⁻ "	HPO ₄ ²⁻ "	HBO ₂ "	H ₂ SiO ₃ "	CO ₂	Rn	残渣 (mg/l)				
14	津金楼 No2	昭28. 12	28.4	6.4	31.2	3,075	"	280.3	21.2	15.2	0.3	4.8	3,886	582.4	1,370.5	6.3	-	170.3	174.4	815.3	マツヘ 9.15	10,684	8.9	4.3	-	8.8
22	岩風呂	"29. 7	23.0	6.0	26.3	2,181	"	201.7	16.2	1.6	0.2	7.1	2,913	428.5	1,015.0	3.6	1.3	161.7	74.1	450.7	38.9	6,787	4.9	2.2	10.2	5.6
	ボーリング井 (不老閣)	"29. 7	33.7	6.2	371.5	2,995	"	303.5	24.3	20.2	0.1	20.7	4,097	630.8	1,902.0	2.8	0.4	192.8	145.9	1,546.	9.8	10,514	7.4	3.1	9.8	9.8
26	湯橋際	"27. 11	15.0	6.1				15.2					2,194	321.8	860.2				120.0		226.0	7,556	4.6	2.4	22.4	5.6
41	丹生沢	"27. 11	24.5	6.5				266.9					3,456	404.0	1,090.6						93.0	6,452	0.9	2.3	2.0	4.3
33	交成寮(畠中)	"27. 11	27.9	6.7				266.4					4,407	474.6	1,580.8						68.6	11,760	4.6	3.1	2.6	10.2
34	"(風呂)	"29. 7	32.0	6.6	18.8	3,285		277.5	20.7	6.8		3.4	4,238	531.2	1,763.0	1.9	0.5	215.5	153.8	235.5	238.8	9,746	3.9	3.0	0.8	8.4
10	金泉湯	"28. 12	30.8	6.0	39.1	2,538		307.0	21.3	17.5		2.6	3,256	507.7	1,169.0	3.2		130.4	145.0	826.8	3.6	7,554	5.9	4.3	16.0	6.5
	甲府市湯村町 富士の湯	"28. 3	37.0	7.5			0.17	224.0	4.0				1,666	0.3	4.51				42.8			3,326		6.5		2.3
	甲府市古府中町 八幡社	"27. 10	26.0	7.3			0.33	483.4	6.6				31.2	1,073.4	0.5				66.0			1,594				0.3

0.03% phenylFluorone 15cc, を加えて蒸溜水にて 50ccとする。

室温で40分放置後、同様に処理し蒸溜水を対象液として、500 μ mで吸光度を測定し検量線を作成して、試料も同様に処理して定量す。

2) 其他の成分

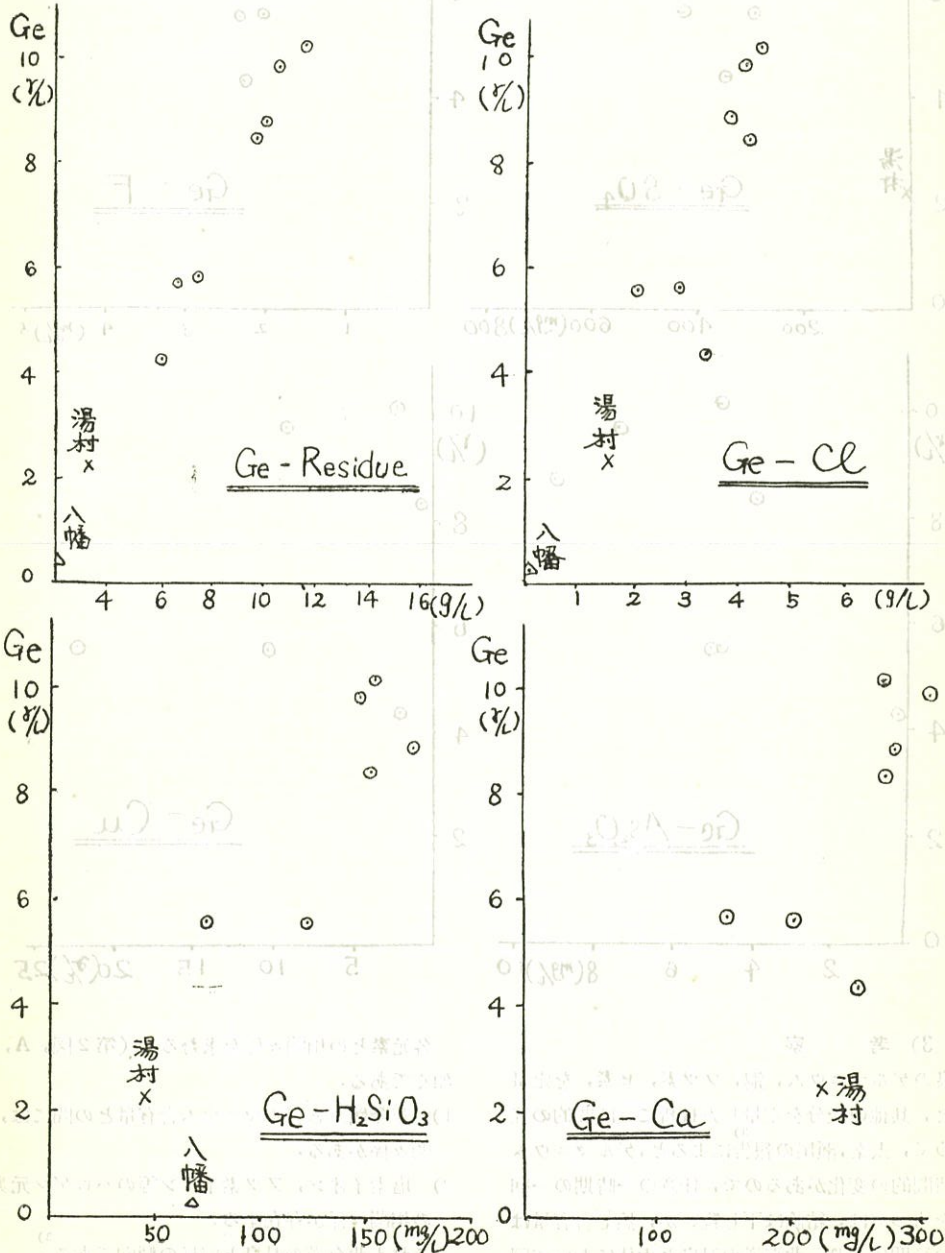
其他の成分は大部分、厚生省編さん、鉱泉分析法指

針によるが、フッ素は Zirconium Eriochrome Cyanine R LaKe 法によつた。

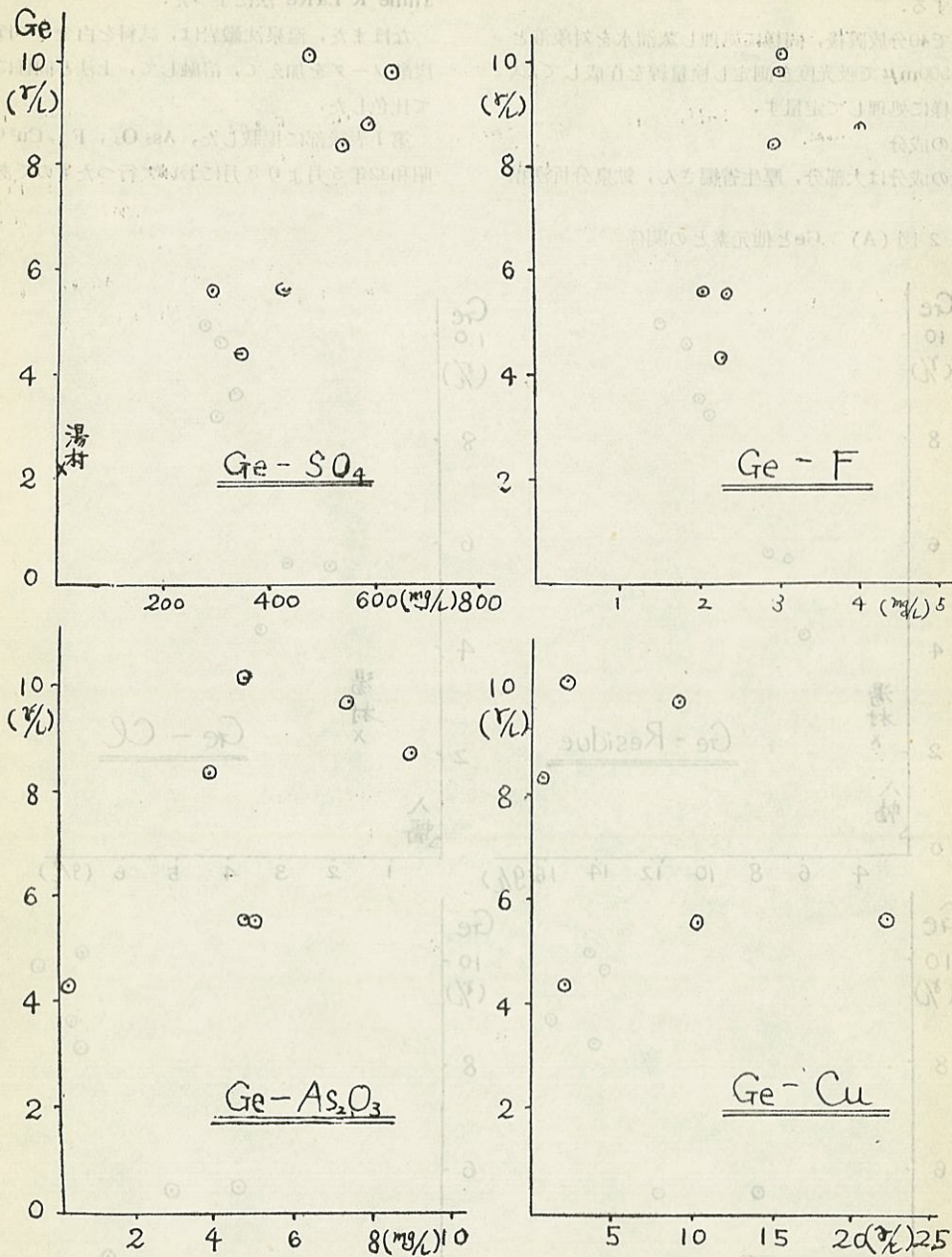
なほまた、温泉沈殿岩は、試料を白金るつばにとり炭酸ソーダを加えて、熔融して、上法と同様に処理して比色した。

第1表後部に掲載した、As₂O₃, F⁻, Cu²⁺, Geは昭和32年5月より8月において行つたものである。

第2図(A) Geと他元素との関係



第2図(B) Geと他元素との関係



3) 考 察

増富温泉のゲルマニウム、銅、フッ素、ヒ素、を定量した日時と、其他の成分を定量した日時に、時間的の経過があるので、太秦、瀬尾の報告によると、ゲルマニウム含有量も時間的の変化があるので、任意の一時期の一回の定量値をもつては、結論は下し難いが、然し含有量は5~10 γ/l の範囲にあり、北海道の温泉と大体において同様の傾向にあり、特に著しい特徴は認め難い。

各元素との相関々係を求むると(第2図, A, B,)の如くである。

- 1) 蒸発残渣とゲルマニウム含有量との間には、正の相関々係がある。
- 2) 塩素イオン、フッ素イオン等のハロゲン元素とも正の相関々係が存在する。
これも北海道の温泉と同様の傾向である。
- 3) メタケイ酸、カルシウム、硫酸根との間にも大体に

において正の相関係が存在するも、バラツキが多くなる傾向にある。

- 4) ヒ素も大体において正の相関係の傾向にあるが、他の元素に比して、そのバラツキが多きく、銅は全く相関係を示さなかつた。
- 5) 甲府市の湯村町富士の屋、石膏を主成分とする古府中町八幡の温泉も、比較対象するために、定量したがその含有量は2.3 γ と0.3 γ で増富温泉水してはるかに少

なく、Ge-Residue, Ge-Cl は増富と同様に比例するが、他の元素にいたると、その傾向がみだれ、とくに八幡のGe-SO₄, 湯村のGe-Fは著しく相違したものととなる。

- 6) 沈殿岩中のゲルマニウムは、温泉水中の含有量の多い個所の沈殿岩は、その含有量が多く、炭酸カルシウム質沈殿岩においても、鉄の水酸化物と共沈するものと考えられる。

第2表 沈殿岩中のゲルマニウム含有量

場 所	Ca(%)	Fe(%)	Ge(mg/kg)	備 考
				附近温泉水のGe(γ /l)
津金楼 (No 13) 下道路	44.30	0.95	3.8	8.8
丹生沢 (No 41) 附近	39.57	0.25	1.7	4.3
交成寮 (No 33) 附近	37.33	0.21	4.3	10.2

(第十三回温泉科学会にて発表)

参 考 文 献

- 1) 黒田, 横山: 化学の研究 3 11 (1948)
- 2) Megregian: Analytical Chem. 26 1161 (1954)
- 3) 太秦, 瀬尾: 日化 80 1118 (1959)
- 4) 討 論: 分析化学 10 578 (1956)
- 5) ゲルマニウム研究委員会編: ゲルマニウム (朝倉書店)
- 6) Onishi: Bull Chem. Sac. Jap 29 686 (1956)
- 7) 岡, 菅野: 日化 76 874 (1955)