

温泉分析における知覚的試験と成分分析値とのデータ比較

公益社団法人大分県薬剤師会 検査センター

長 澤 未 佳・高 井 亮
村 上 圭・小 野 将 来

要旨

平成 23～27 年度に大分県薬剤師会検査センターで温泉成分を分析した大分県内の泉源 378 件について、知覚的試験の味と関連成分とのデータ比較を行った。378 件中 119 件（31%）から、金気味など 6 種類の味が 4 段階の強度で検出され、最多で 3 種類の味を共有する検体もあった。各味と関連成分の濃度について検討した結果、金気味は鉄(II)イオン 2mg/kg 以上、塩味は Na イオン 700mg/kg 以上、炭酸味は遊離炭酸 400mg/kg 以上、酸味は pH 値 2.8 以下、苦味は Mg イオン 400mg/kg 以上が、知覚的試験で各味を検出するための目安になる閾値と考えられた。

1. はじめに

温泉には種々の成分が含まれるため、色や濁り、匂いや味は様々であり、その温泉の特徴を表す指標の一つにもなっている。鉱泉分析法指針¹⁾では、現地あるいは試験室で行う重要な試験項目として外観（色、清濁）及び臭味が規定されており、知覚的試験の結果として温泉分析書に記載される。これにより、泉質の推定や分析すべき成分の選択、現地処理の方法や利用上の注意事項等が明らかになる可能性があると考えられている。

今回、知覚的試験項目の中で、味に着目し、味の強さと成分分析値とのデータ比較を行って各味検出の指標となる関連成分を選定するとともに、味検出時の指標成分の濃度境界（以下、閾値という）等について検討したので報告する。

2. 調査方法

2.1 データの集計方法

平成 23 年 4 月から 28 年 3 月までに、大分県薬剤師会検査センターにおいて温泉成分分析を行った大分県内の泉源 378 件について検討した。今回は、同一泉源であっても、検体採取日が異なる場合は季節的変動を考慮して集計データに含めた。

2.2 分析項目

鉱泉分析法指針では味の知覚的試験として、その程度（微弱、弱、強等）と種類（無味、酸味、炭酸味、収斂味、から味、塩味、苦味等）を検査することとされている。そこで、これら味の種類に関連する分析成分として下記の項目を設定し、味の知覚的試験と成分分析値との比較検討を行った。から味は検出事例が無かったため、関連成分を設定しなかった。

なお、本報告では、味の「程度」は「強度」、微弱～強の味をまとめて表現するときは「有味」と標記することとした。

- ・酸味：pH 値
- ・炭酸味：遊離炭酸、炭酸水素イオン
- ・収斂味：アルミニウムイオン

- ・塩味：ナトリウムイオン、カリウムイオン
- ・苦味：マグネシウムイオン、カルシウムイオン
- ・金気味：鉄(II)イオン、総鉄イオン

2.3 試験方法

2.3.1 味の知覚的試験

鉍泉分析法指針¹⁾に従って試験した。即ち、現地にて試料 50ml を密栓できる容器に入れ強く振り混ぜたのち、開栓し、直ちに味を検査し、この時の味の種類（無味、殆ど無味、酸味、炭酸味、収斂味、から味、塩味、苦味、金気味）とその程度（微弱、弱、中、強）を記録した。今回は、原則として現地試験での検査結果を用いてデータ比較を行った。

2.3.2 関連成分の分析

鉍泉分析法指針に従って試験した。即ち、pH 値はガラス電極法、遊離炭酸及び炭酸水素イオンは分離滴定法、アルミニウムイオンは誘導結合プラズマ発光分光分析法、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン及びカルシウムイオンはイオンクロマトグラフ法、鉄(II)イオンはジピリジル法による比色法、鉄(III)イオンはチオシアン酸アンモニウム法又は誘導結合プラズマ発光分光分析法により、それぞれ測定した。また、泉温は現地においてデジタル温度計により計測した。

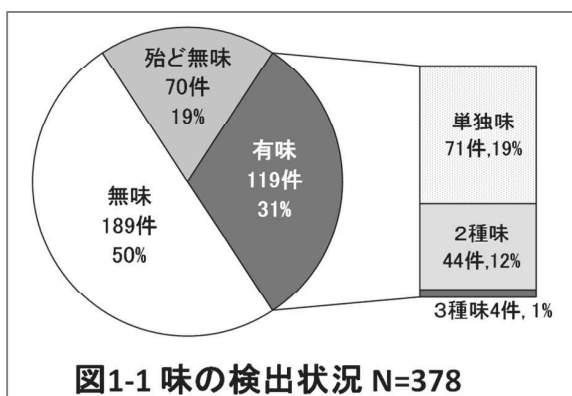
2.4 検出下限及び閾値の設定

検出下限は、今回調査した各味の有味検体中、指標となる関連成分の濃度が最も低い値（pH 値では最も高い値）に基づいて設定した。

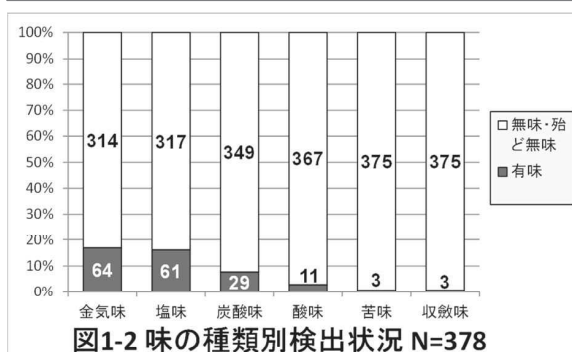
閾値は、味ごとに検体の半数以上が有味となる指標成分の濃度を基に設定した。

3. 結果及び考察

3.1 味の検出状況



今回検討した 378 件中、有味は 119 件で 31%、無味は 189 件で 50%を占めた。また、味の種類は特定できないが無味ではない「殆ど無味」が 70 件あり 19%を占めた。有味 119 件中、味が 1 種類のもの（単独味）は 71 件（有味全体の 60%）、2 種類の味を共有するもの（2 種類）は 44 件（同 37%）、3 種類を共有するもの（3 種類）は 4 件（同 3%）で、4 種類以上の味の共有は無かった（図 1-1）。



味の種類別の検出状況を図 1-2 に示す。有味率は金気味が 17%（378 件中 64 件が有味、以下 64/378 と記す）で最も高く、塩味 16%（61/378）、炭酸味 8%（29/378）、酸味 3%（11/378）、苦味及び収斂味が各 1%（3/378）であった。また、種類別の味総数に占める各味の割合を図 1-3 に示す。

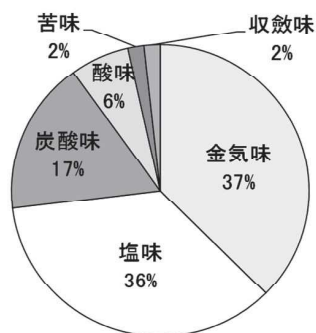


図1-3 味の種類 N=119

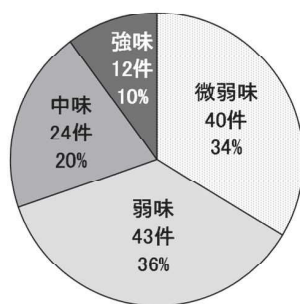


図1-4 味の強度 N=119

次に、有味 119 件について、味の強度別の結果を図 1-4 に示す。複数の味を共有し、各々の強度が異なる場合は最も強い味で集計した。微弱味が 40 件 34%、弱味が 43 件 36%、中味が 24 件 20%、強味が 12 件 10%であった。また、金気味、苦味、収斂味で強味を示したものは無かった。

3.2 味と温泉分類及び泉質の関係

3.2.1 味と泉温の関係

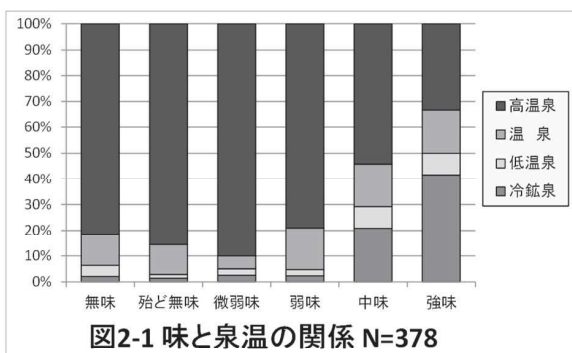


図2-1 味と泉温の関係 N=378

味と泉温の関係を図 2-1 に示す。無味～弱味では高温泉（泉温 42℃以上）の割合が 7 割以上を占めたが、中味～強味では冷鉱泉（同 25℃未満）の割合が増える傾向を示した。泉温の分類別に有味率をみると、冷鉱泉が 71%（12/17）で最も高く、低温泉 36%（5/14）、温泉 33%（15/46）、高温泉 29%（87/301）と泉温が高くなるに従って有味率は低下した。

3.2.2 味と液性（pH 値）の関係

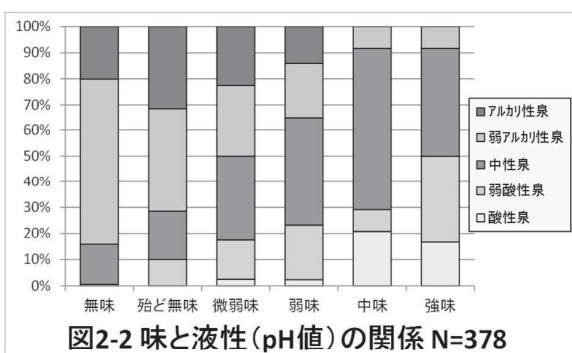


図2-2 味と液性 (pH 値) の関係 N=378

味と液性（pH 値）の関係を図 2-2 に示す。無味及び殆ど無味では弱アルカリ性泉～アルカリ性泉の割合（pH7.5 以上）が 7 割以上を占めたが、味が強くなるに従って中性泉～酸性泉（pH7.5 未満）の割合が高くなる傾向がみられた。液性の分類別に有味率をみても、酸性泉が 100%（9/9）で最も高く、弱酸性泉 72%（21/29）、中性泉 55%（51/93）、弱アルカリ性泉 13%（23/172）、アルカリ性泉 20%（15/75）とアルカリ性側で有味率は低下する傾向を示した。

3.2.3 味と泉質の関係

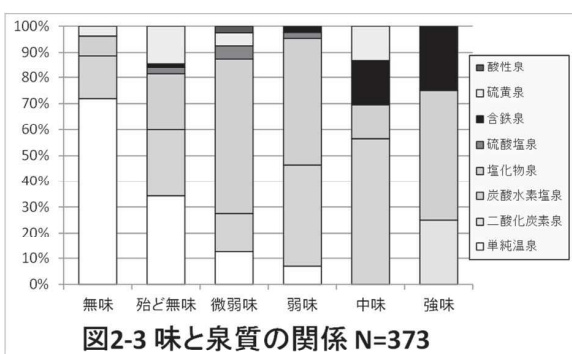


図2-3 味と泉質の関係 N=373

味と泉質の関係を図 2-3 に示す。無味及び殆ど無味では、単純温泉の割合が最も高かった。微弱味～中味では塩類泉の割合が高く 7 割以上を占め、強味では二酸化炭素泉の高割合が特徴的であった。泉質別の有味率は、単純温泉が 5%（8/165）で最も低く、硫黄泉 23%（5/22）、炭酸水素塩泉 42%（36/85）、硫酸塩泉 60%（3/5）、塩化物泉 65%（54/83）、含鉄泉 89%（8/9）、

二酸化炭素泉及び酸性泉で各 100%と高くなった。二酸化炭素泉の 3 件は全て冷鉱泉であった。なお、378 件中 5 件は療養泉に該当しないため、泉質名の無い検体であった。

3.3 味の種類と成分との関係

3.3.1 金気味と鉄イオンの関係

金気味は有味率が最も高く 64 件から検出されている（図 1-2）が、金属成分との関連性が高いと考えられる。

そこで、鉄(II)イオン及び総鉄イオンの濃度との関係を調べた。両成分とも、微弱味は 0.1mg/kg、弱味は 0.4mg/kg を下限として検出されており、成分濃度別にみた味強度の検出頻度分布は類似していた。検体の半数以上が金気味を検出したときの両成分の濃度は、いずれも 1.0~2.0mg/kg 未満であった（図 3-1 及び図 3-2）。

また、味の強度別に両成分濃度の平均値をみると、微弱以上の味は約 2mg/kg で検出できると考えられた。味の強度と成分濃度の推移傾向から、金気味検出の指標成分としては鉄(II)イオンの方が適当と考えられた（図 3-3）。

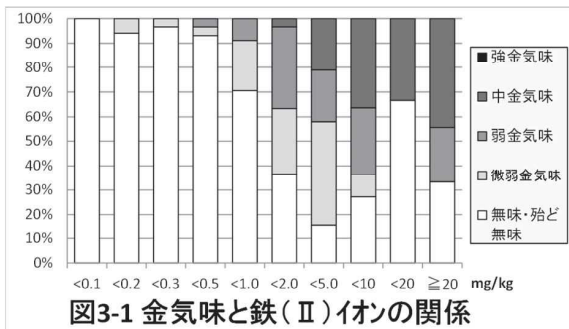


図3-1 金気味と鉄(II)イオンの関係

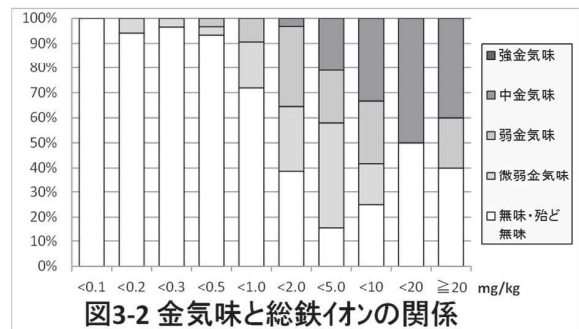


図3-2 金気味と総鉄イオンの関係

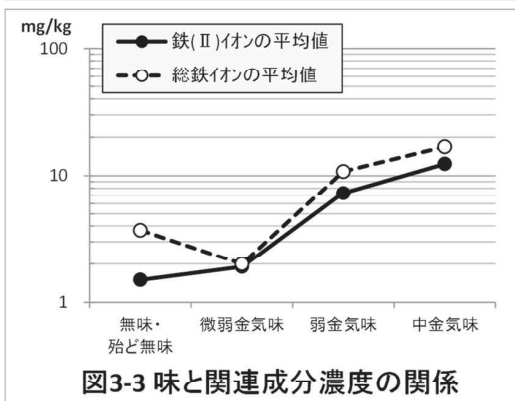


図3-3 味と関連成分濃度の関係

表1. 金気味の検出状況と関連成分濃度の関係

金気味	無味・殆ど無味	微弱味	弱味	中味	強味	
調査件数	314	27	23	14	0	
鉄(II)イオン濃度 (mg/kg)	Min.	<0.1	0.1	0.4	1.4	—
	Max.	29.6	5.1	96.5	47.5	—
	Ave.	1.5	1.9	7.3	12.4	—
	SD	4.3	1.6	19.9	12.7	—
総鉄イオン濃度 (mg/kg)	Min.	<0.1	0.1	0.4	1.4	—
	Max.	270	5.1	175	110	—
	Ave.	3.7	2.0	10.8	16.9	—
	SD	25.1	17.0	36.1	27.8	—

これらの結果及び表 1 から、知覚的試験における金気味の検出は鉄(II)イオンを指標成分とし、検出下限は 0.1mg/kg、閾値を 2mg/kg 以上に設定することが妥当と考えられた。一方、この閾値を超え、無味又は殆ど無味等と判定されたケースが 11 件あり、このうち 7 件は塩味等の他味を有していた。原因として、他の含有成分による影響や検査員の知覚差違等が推察される。

3.3.2 塩味と Na 及び (Na+K) イオンの関係

有味率が 2 番目に高く 61 件から検出された塩味は、塩類成分との関連性が高いと考えられる。

そこで、Na イオン及び (Na+K) イオンの濃度との関係を調べた。両成分とも、微弱味は約 200mg/kg、弱味は約 600mg /kg を下限として検出されており、成分濃度別にみた味強度の検出

頻度分布は類似していた。検体の半数以上が塩味を検出したときの両成分の濃度は、いずれも 600~700mg/kg 未満であった。両成分とも 2,000mg/kg 以上では、弱~強味が検出された（図 3-4 及び図 3-5）。

また、味の強度別に両成分濃度の平均値をみると、微弱以上の味は約 700mg/kg 以上で検出できると考えられた。味の強度と成分濃度の推移傾向から、塩味検出の指標成分としては Na イオンのみで可能と考えられた（図 3-6）。

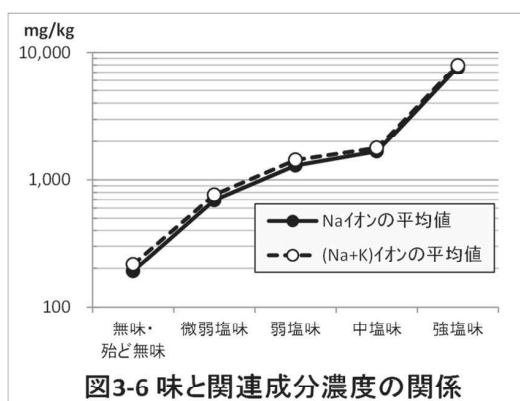
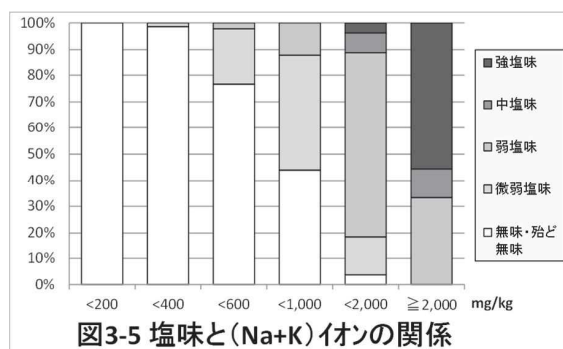
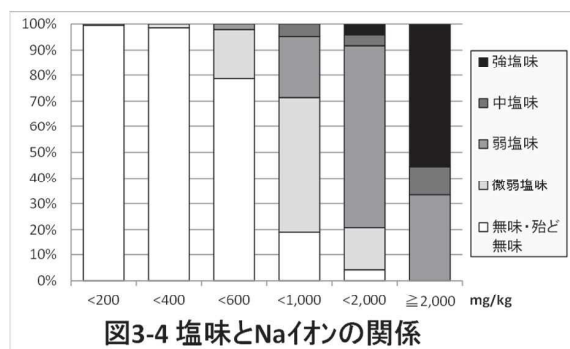


表2.塩味の検出状況と関連成分濃度の関係

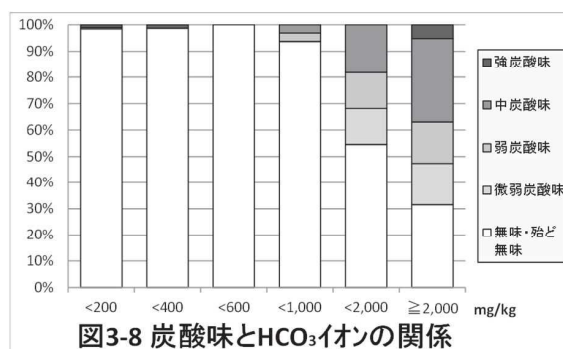
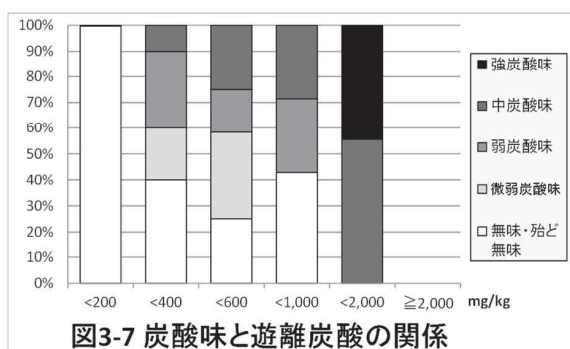
塩味	無味・殆ど無味	微弱味	弱味	中味	強味	
調査件数	317	26	26	3	6	
Naイオン濃度 (mg/kg)	Min.	4	194	546	894	5,470
	Max.	1,210	1,210	2,460	2,710	13,200
	Ave.	191	694	1,298	1,671	7,573
	SD	165	261	517	936	4,131
(Na+K)イオン濃度 (mg/kg)	Min.	89	225	574	1,012	5,886
	Max.	1,264	1,381	2,816	2,774	13,411
	Ave.	216	766	1,430	1,778	7,927
	SD	182	291	586	903	4,059

これらの結果及び表 2 から、知覚的試験における塩味の検出は Na イオンを指標成分とし、検出下限は 200mg/kg、閾値を 700mg/kg 以上に設定することが妥当と考えられた。一方、この閾値を超え、殆ど無味等と判定されたケースは 3 件あったが、このうち 1 件は試験室の結果で微弱塩味が検出されており、1 件は他の味を有していた。

3.3.3 炭酸味と遊離炭酸及び炭酸水素 (HCO₃) イオンの関係

炭酸味は有味率が 3 番目に高く 29 件から検出されている。炭酸味を感じる成分としては遊離炭酸が考えられるが、pH により存在形態が変動するため、HCO₃ イオンについても検討した。

遊離炭酸は微弱味及び弱味ともに約 250mg/kg を下限として検出された（図 3-7）。検体の半数



以上が炭酸味を検出した遊離炭酸の濃度は、300~400mg/kg 未満であった。一方、HCO₃ イオンは約 100mg/kg で中~強味、約 800mg/kg で弱味、約 1,400mg/kg で微弱味がそれぞれ検出され、両者の検出頻度分布は逆の様相を呈し異なっていた（図 3-8）。

そこで有味 29 件について、両成分と pH 値の関係をみると、遊離炭酸は相関係数（ r ）=-0.749 で負の相関関係（ $p<0.01$ ）が、HCO₃ イオンでは $r=0.806$ で正の相関（ $p<0.01$ ）が得られた。

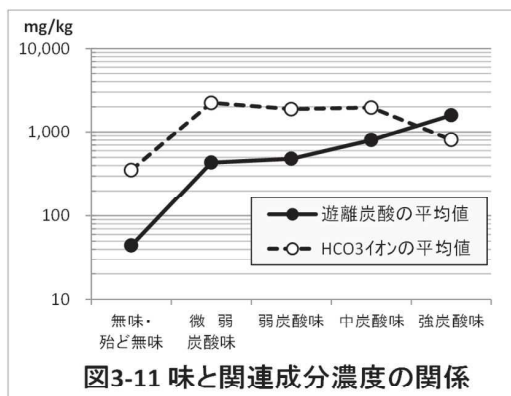
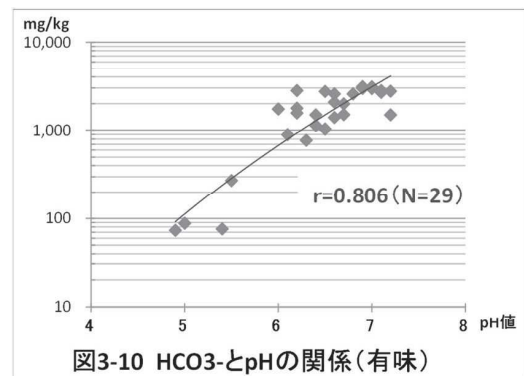
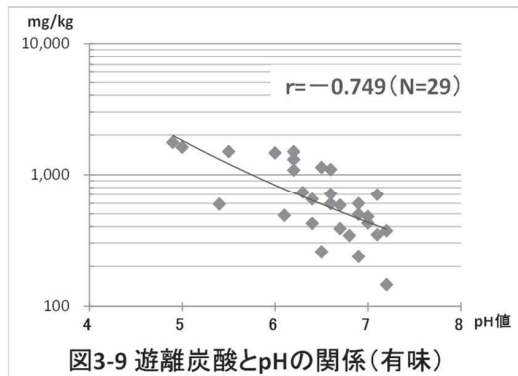


表3.炭酸味の検出状況と関連成分濃度の関係

炭酸味	無味・殆ど無味	微弱味	弱味	中味	強味	
調査件数	349	6	7	12	4	
遊離炭酸濃度 (mg/kg)	Min.	<0.1	237	256	145	1,490
	Max.	796	594	729	1,460	1,750
	Ave.	44.4	434	481	801	1,585
	SD	109	120	176	405	124
HCO ₃ イオン濃度 (mg/kg)	Min.	<0.1	1,390	770	76	73
	Max.	5,690	3,090	3,080	2,800	2,790
	Ave.	353	2,230	1,874	1,957	806
	SD	568	846	990	831	1,326

また、味の強度別に両成分濃度の平均値をみると、遊離炭酸は微弱以上の味は約 400mg/kg 以上で検出できると考えられた。他方、HCO₃ イオンでは無味及び殆ど無味の平均値が遊離炭酸の約 8 倍高く、味の強度と成分濃度の推移傾向から、炭酸味検出の指標成分としては遊離炭酸の方が適当と考えられた（図 3-11）。

両成分の挙動は pH に依存するため、炭酸味検出の閾値設定は難しいが、以上の結果及び表 3 から、知覚的試験での炭酸味検出は遊離炭酸を指標成分とし、検出下限は 250mg/kg、閾値は 400mg/kg 以上に設定することが妥当と考えられた。本調査で炭酸味が無く、遊離炭酸がこの閾値を超えたケースは 6 件あったが、全て他の味を有していた。

なお、強味を示した 4 件の泉質は二酸化炭素冷鉱泉又は二酸化炭素を含有する塩化物冷鉱泉であり、中味の 12 件中 4 件も冷鉱泉で、このうち 3 件は二酸化炭素含有泉であった。

3.3.4 酸味と pH 値の関係

酸味は 11 件から検出されており、溶存水素イオンとの関連性について pH 値を検討した。

微弱味は pH2.9 を上限として検出されたが、弱味では pH6 台が 2 件あり、その上限は pH6.6 であった（図 3-12 及び表 4）。この 2 件は炭酸水素塩泉であり、いずれも炭酸味を共有していたのに対し、他の有酸味 9 件は全て酸性泉（酸性鉄泉、酸性硫黄泉等）であった。炭酸水素塩泉 2 件を除いたときの弱味検出の上限値は pH2.7 であり、図 3-13 に味強度別の pH 平均値の推移を

示すが、pH2.8 以下で微弱以上の酸味が検出できると考えられた。

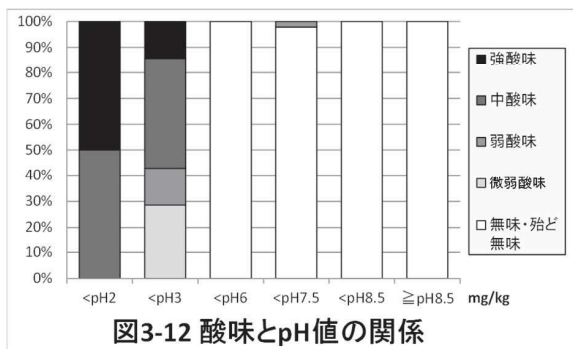


図3-12 酸味とpH値の関係

以上の結果から、知覚的試験での酸味検出は pH 値を指標とし、検出上限は pH2.9、閾値は pH2.8 以下に設定することが妥当と考えられた。本調査で酸味が無く、pH 値がこの閾値を超えたケースは無かった。

表4.酸味の検出状況とpH値の関係

酸味	無味・殆ど無味	微弱味	弱味	中味	強味	
調査件数	367	2	3	4	2	
pH値	Min.	3.2	2.7	2.7	1.9	1.3
	Max.	9.2	2.9	6.6	2.6	2.0
	Ave.	7.6	2.8	5.3	2.2	1.7
	SD	1.2	0.1	2.2	0.3	0.5

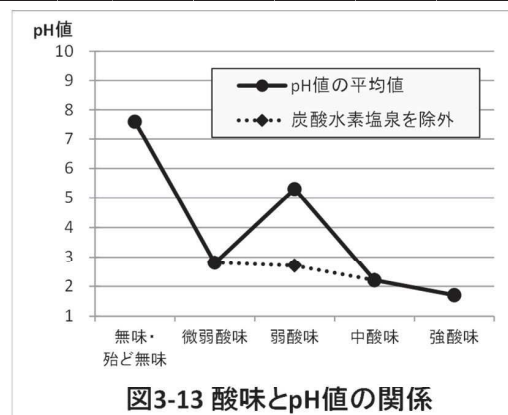


図3-13 酸味とpH値の関係

3.3.5 苦味と Mg 及び (Mg+Ca) イオンの関係

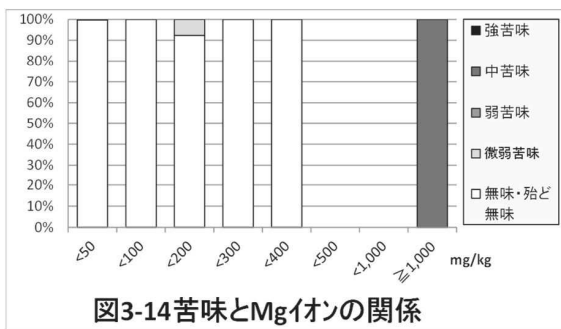


図3-14 苦味とMgイオンの関係

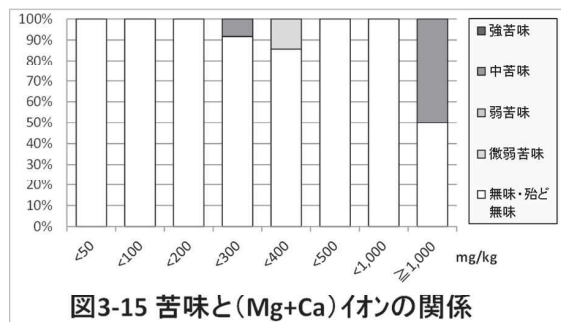


図3-15 苦味と(Mg+Ca)イオンの関係

苦味は 3 件から検出されており、味を感じる成分として Mg イオン及び (Mg+Ca) イオンの濃度との関係を調べた。

微弱味は 1 件のみから検出されており、Mg イオンが 124mg/kg、(Mg+Ca)イオンが 326mg/kg であった。中味は 2 件で、検出下限は Mg イオンが 28mg/kg、(Mg+Ca)イオンが 288mg/kg であった (表5)。また、検体の半数以上が苦味を検出したのは、両成分とも 1,000mg/kg 以上の濃度であった。Mg イオンでは、400~1,000mg/kg の検体は 1 件も無かった (図3-14 及び図3-15)。

今回の調査では、苦味検出は 3 件と少なかった。水道水等の基準では、味以外にも石鹼の泡立ちなど利用障害を根拠に、硬度として (Mg+Ca) イオン成分が用いられている。温泉は他味を共有する検体が多く、苦味を検出する妨げになっているケースも多いと推察される。

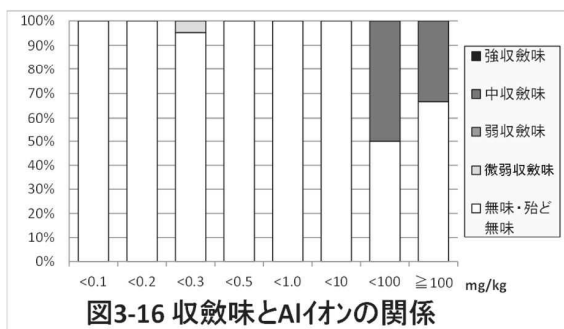
表5.苦味の検出状況と関連成分濃度の関係

苦味	無味・殆ど無味	微弱味	弱味	中味	強味	
調査件数	375	1	0	2	0	
Mgイオン濃度 (mg/kg)	Min.	$\lt; 0.1$	—	—	28	—
	Max.	376	—	—	1,010	—
	Ave.	33.2	124	—	519	—
(Mg+Ca)イオン濃度 (mg/kg)	Min.	$\lt; 0.1$	—	—	288	—
	Max.	1,656	—	—	1,969	—
	Ave.	76.0	326	—	1,129	—

Mg イオンがこの閾値を超えたケースは無かった。

これらの点を考慮して、今回の知覚的試験における苦味検出は Mg イオンを指標成分とし、検出下限は 150mg/kg、閾値は 400mg/kg 以上に設定することとした。本調査で苦味が無く、Mg

3.3.6 収斂味と Al イオンの関係



収斂味は 3 件から検出されており、味を感じる成分として Al イオン濃度との関係を調べた。微弱味は 1 件のみで、Al イオンが 0.2mg/kg の濃度で検出されていた。中味は 2 件で、Al イオンの検出下限は 98mg/kg であった (表 6)。また、検体の半数以上が収斂味を検出したときの Al イオン濃度は約 100mg/kg であった (図 3-16)。

表6.収斂味の検出状況と関連成分濃度の関係

収斂味	無味・殆ど無味	微弱味	弱味	中味	強味
調査件数	375	1	0	2	0
Alイオン濃度 (mg/kg)	Min.	<0.1	—	98	—
	Max.	464	—	173	—
	Ave.	2.2	0.2	—	135

以上の結果から、知覚的試験での収斂味検出の閾値は Al イオン 70mg/kg 以上と考えられたが、この閾値を超え、収斂味が無いケースが 2 件あった。収斂味は金気味や苦味など他味との区別が

難しいこともあり、今回は検出下限及び閾値ともに設定せず、引き続き検討したい。

なお、有味 3 件中、微弱味 1 件は他味が無い単純硫黄泉であり、中味 2 件は金気味と酸味を共有する酸性含鉄泉であった。

4. まとめ

今回、味の知覚的試験と関連成分とのデータ比較により、これまでは関連性があると推定していた両者の関係を数値に基づいて明確化することができた。

表 7 には、味の種類と今回設定した指標成分の検出下限及び味検出の目安となる閾値を示した。この閾値を参考にすることで、実際の温泉分析において成分濃度の希釈倍率等をあらかじめ予測したり、泉質の推定等に役立てることができると思われる。

表7.味検出の指標成分とその閾値

味の種類	金気味	塩味	炭酸味	酸味	苦味	収斂味
指標成分	鉄(II)イオン	Naイオン	遊離炭酸	pH値	Mgイオン	Alイオン
閾値	≥2mg/kg	≥700mg/kg	≥400mg/kg	≤2.8	≥400mg/kg	今回設定せず
検出下限	0.1mg/kg	200mg/kg	250mg/kg	2.9	150mg/kg	今回設定せず

注) 検出下限：今回調査の有味検体事例を基に設定 (酸味では検出上限)

知覚的試験には、味以外にも色、濁り、臭気があり、時間経過とともにその強度が変化するものもある。それらについても成分量との比較を行い、関連性を明確にしていくことは重要と思われるので、今後も検討を進めていきたい。

本報告をご高閲いただきました当検査センター所長の瀧祐一博士に感謝します。

5. 参考文献

- 1) 環境省自然環境局編「鉱泉分析法指針 (平成 26 年改訂)」