

# 温泉分析における電気伝導率と溶存物質の関係及びラドン 測定方法の変更に伴う泉質名等への影響について

## Relationship of electrical conductivity and dissolved substances and the effect of changes in radon measurement methods on hot spring type analysis

羽座 重男                      林 結衣                      臼井 舞  
Shigeo HAZA                      Yui HAYASHI                      Mai USUI

### 要 旨

平成26年7月に「鉱泉分析法指針」が改訂され、新たな分析項目として現地での電気伝導率が追加された。分析依頼のあった32件の源泉について電気伝導率と溶存物質の関係性を調べたところ、有意 ( $p < 0.01$ ) かつ極めて高い相関性 ( $R=0.998$ ) が認められ、溶存物質質量 (g/kg) =  $8.26 \times$  電気伝導率 (S/m) の関係式が得られた。香川県内の温泉では、電気伝導率が0.121S/m以上であれば、塩類泉 (溶存物質が1g/kg以上) に該当する可能性が高いと言える。

ラドンの測定方法を平成28年6月以降、IM泉効計から液体シンチレーションカウンタに変更を行ったが、測定方法を変更したことによる泉質名等への影響は限定的であった。

### Abstract

In July 2014, the “Standard Methods of Analysis for Mineral Springs (Japan)” were revised, and electrical conductivity was added as a new analysis category. When the relationship between electrical conductivity and dissolved substances was examined for 32 springs that requested analysis, a significant ( $p < 0.01$ ) and extremely high correlation ( $R=0.998$ ) was found, with a relational expression of *dissolved substances (g/kg) = 8.26 × electrical conductivity (S/m)*. For hot springs in Kagawa Prefecture, if the electrical conductivity is 0.121S/m or higher, it is highly likely that they are salt springs (containing 1g/kg or more of dissolved substances).

The measurement method for radon was changed from an IM fontactoscope to a liquid scintillation counter in June 2016, but the impact of the change in measurement method on the analysis of hot spring type was limited.

キーワード：鉱泉分析法指針、電気伝導率、溶存物質、液体シンチレーションカウンタ

## I はじめに

令和5年3月31日現在、香川県内には199箇所の源泉が存在し、その内の87箇所が温泉として利用されている。「鉱泉分析法指針」が平成26年7月に改訂され、現地での新たな分析項目として「電気伝導率」が追加された他、温泉水中のラドン測定方法として、新たに「液体シンチレーションカウンタによる定量 (直接法)」が追加された<sup>1)2)</sup>。平成27年3月には、環境省局長通知により、「ゲルマニウム半導体検出器による定量」<sup>3)</sup>も追加された。

今回、平成26年度～令和5年度に分析依頼があった32件について電気伝導率と溶存物質の関係を調べるとともに、電気伝導率と各成分の関係性についても調査した。

当センターでは温泉水中のラドン測定は長年、IM泉効計による方法で実施してきた。IM泉効計は、鉱泉分析法指針で「代用標準は2、3年毎に検定する必要がある」と示されているが、メーカーが平成26年11月末をもってIM泉効計に関する点検・修理・校正を含むすべての保守サービスを終了したことから、平成28年6月に液体シンチレーションカウンタを整備し、23件の分析を行なった。ラドンは同一試料を測定した場合、IM泉効計に比べ、液体シンチレーションカウンタの方が低値を示すと言われている。同一試料を測定した場合、大沼らは<sup>4)</sup>60%程度に、石川らは<sup>5)</sup>68～82%になったと報告している。弱放射能泉や療養泉の基準には該当しないものの、ラドンで温泉

法の基準を満たす温泉を合わせると、香川県内の全温泉の4割程度を占めており、測定方法の変更がこれらの温泉に与える影響が危惧された。そこで、測定方法変更が泉質名等に与える影響などについて調査し、若干の知見を得たので報告する。

## II 方法

平成26年度～令和5年度に分析依頼があった32件を対象とし、以前に行った分析結果が把握できるものについては、今回の分析結果との比較を行った。また、当センターでは鉱泉分析法指針が改訂されるまで、現地での電気伝導率の測定実績がなかったことから、電気伝導率と溶存物質の関係性を調査するとともに、電気伝導率と各成分の関係性についても調査した。さらに、ラドンの測定方法変更が、泉質名等に与えた影響についても調査した。

## III 結果及び考察

### 1 泉温、液性、浸透圧の変化

分析依頼があった32件の内訳は、新規3件、掘削時は温泉に該当していたものの前回の分析で温泉に該当しなくなったもの2件、更新のためと思われる分析27件である。前回数のある29件と今回の32件を泉温、液性、浸透圧により分類した(表1)。泉温が大きく変化した源泉は認められなかった。液性が変化したものを3件認めたが、いずれもpHのわずかな変化で液性による分類が変わったもので、pHが大きく変化した源泉は認められなかった。浸透圧は、分類上の件数には変化を認めないが、溶存物質の量が減少したものの、あまり変化を認めないもの、増加したもので様々であった(表2)が、泉質名に影響を与える程の増減は認められなかった。新規3件については、すべて泉温25℃未満の冷鉱泉であり、液性は弱アルカリ性2件、アルカリ性1件、浸透圧はすべて低張性であった。

表1 泉温、液性、浸透圧の変化

泉 温		前回	今回*
冷 鉱 泉	25℃未満	28	31(3)
温 泉	低温泉 25℃以上 34℃未満	1	1
	温 泉 34℃以上 42℃未満	0	0
	高温泉 42℃以上	0	0

(件数)

液 性		前回	今回*
酸 性	pH3 未満	0	0
弱酸性	pH3 以上 6 未満	0	0
中 性	pH6 以上 7.5 未満	15	14
弱アルカリ性	pH7.5 以上 8.5 未満	10	12(2)
アルカリ性	pH8.5 以上	4	6(1)

(件数)

浸透圧	溶存物質質量 (g/kg)	前回	今回*
低張性	8 未満	26	29(3)
等張性	8 以上 10 未満	0	0
高張性	10 以上	3	3

\* : 新規3件を含む。( )内は新規の件数。

表2 溶存物質の増減

		(件数)
増加率	50%以上	0
増加率	30%以上 50%未満	3
増加率	20%以上 30%未満	1
増加率	10%以上 20%未満	1
増加率	0%以上 10%未満	7
減少率	0%以上 10%未満	10
減少率	10%以上 20%未満	5
減少率	20%以上 30%未満	1
減少率	30%以上 50%未満	1
減少率	50%以上	0

### 2 電気伝導率と溶存物質の関係

電気伝導率(S/m)と溶存物質質量(g/kg)との相関関係について解析を行った。依頼のあった32件について横軸に電気伝導率の対数を、縦軸に溶存物質質量の対数をプロットして直線回帰式を求めた結果、有意( $p < 0.01$ )かつ極めて高い相関性( $R = 0.998$ )が認められ、溶存物質質量(g/kg) =  $8.26 \times$  電気伝導率(S/m)の関係式が得られた(図1)。谷畑らの<sup>9)</sup>報告では、兵庫県内の温泉から得られた関係式の係数は7.37であり、本県の係数はやや高い傾向を示した。これは、兵庫県内では全温泉に占める塩類泉(溶存物質質量が1g/kg以上)の占める割合が高いのに対し、我々の調査では32件中塩類泉は6件のみであり、大半の温泉が溶存物質質量1g/kg以下の温泉であった為と考えられる。兵庫県内の療養泉に該当しない温泉の

関係式の係数は8.12であり、概ね本県の係数とはほぼ一致した値であった。

香川県内の温泉では、電気伝導率が0.121S/m以上あれば、塩類泉（溶存物質が1g/kg以上）に該当する可能性が高いと言える。電気伝導率の測定は、温泉分析のコストと比べると測定器を安価で入手でき、かつ測定も簡便であることから、泉温と同様に源泉管理者等でも頻繁に実施することができ、源泉の変化を迅速に把握することができる手段の一つとして有効であると思われる。

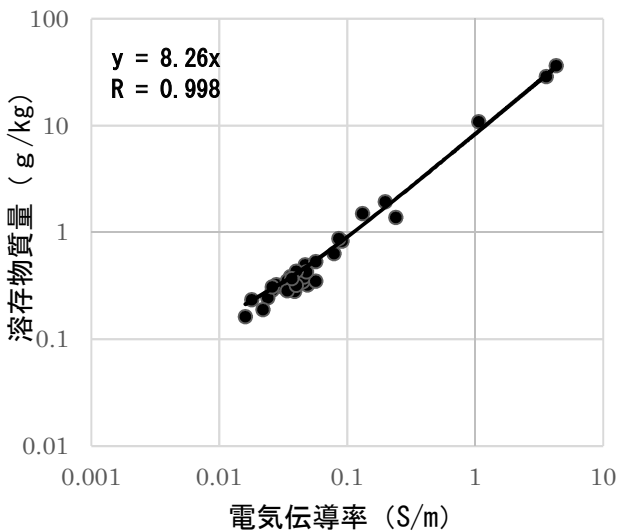


図1 電気伝導率と溶存物質濃度の関係

### 3 電気伝導率と各成分との関係

ラドンについては、測定方法を液体シンチレーションカウンタに変更後、測定した23件を、その他については32件の結果を用いて電気伝導率と各成分との関係性について解析を行った(表3)。電気伝導率は11項目との間に有意の相関係数(有意水準1%)が認められ高い順に、蒸発残留物、Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、Mg<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Sr<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、I<sup>-</sup>であった。主要成分でないBr<sup>-</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、I<sup>-</sup>のいわゆる微量成分との間に相関関係が認められたが、これらの成分が温泉水中に検出される頻度はあまり多くない。中山らは<sup>7)</sup>いわゆる微量成分との間に相関関係が認められても、電気伝導率が約0.1S/m未満では、Br<sup>-</sup>、Sr<sup>2+</sup>、I<sup>-</sup>は検出されないか、検出されてもわずかであったと報告しており、本県でも同じ傾向が認められた。中山らの<sup>7)</sup>報告では、新潟県内の温泉では、電気伝導率と炭酸水素イオンの間には相関関係を認めなかったと報告している。炭酸水素イオンは香川県内の温泉では、陰イオンの主要成分であることが多く、今回、我々が分析し

た32件中27件で炭酸水素イオンが陰イオン中の第一主成分であったにも関わらず、相関関係を見出すことが出来なかったことに疑問を抱いた。そこで、32件について横軸に電気伝導率の対数を、縦軸に炭酸水素イオン濃度と炭酸水素ナトリウム濃度の対数をそれぞれプロットして相関図(図2)を作成したところ、塩化物泉の影響を強く受け相関関係が得られなかったことが分かった。塩化物泉を除いて相関係数を求めたところ炭酸水素イオン、炭酸水素ナトリウムで共に相関係数0.995と非常に高い相関が認められ、炭酸水素ナトリウム(mg/kg) = 7361 × 電気伝導率(S/m) - 98の関係式が得られた。このことから、香川県内の温泉では塩化物泉でなければ、電気伝導率(S/m)が0.060S/m以上あれば、炭酸水素ナトリウム濃度が340mg/kgを超え、炭酸水素ナトリウムの項目で温泉に該当する可能性が高いと言える。

表3 電気伝導率と各成分との相関関係

項目	相関係数	項目	相関係数
ラドン*	-0.128	F <sup>-</sup>	-0.059
蒸発残留物	<b>0.999</b>	Cl <sup>-</sup>	<b>0.991</b>
Li <sup>+</sup>	0.160	Br <sup>-</sup>	<b>0.987</b>
Na <sup>+</sup>	<b>0.992</b>	I <sup>-</sup>	<b>0.728</b>
K <sup>+</sup>	<b>0.976</b>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>0.979</b>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.303	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.128
Mg <sup>2+</sup>	<b>0.980</b>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-0.123
Ca <sup>2+</sup>	<b>0.973</b>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.060
Sr <sup>2+</sup>	<b>0.977</b>	メタけい酸	-0.123
Al <sup>3+</sup>	-0.090	メタほう酸	0.318
Mn <sup>2+</sup>	<b>0.975</b>	CO <sub>2</sub>	0.285
総鉄イオン	0.022	総硫黄	-0.089
Zn <sup>2+</sup>	-0.073	NaHCO <sub>3</sub>	0.140

\* : ラドンn数=23、ラドン以外n数=32

注) **太字**: 有意水準1%で有意。相関係数r(21, 0.01) = 0.526、相関係数r(30, 0.01) = 0.449

香川県内の温泉では、ラドン、ふっ化物イオン、メタけい酸、メタほう酸、炭酸水素ナトリウムの項目で温泉に該当するものが多い。電気伝導率とこれらの成分の関係性を調査したが、炭酸水素ナトリウム(塩化物泉の場合を除く)を除いては、相関関係を見出すことは出来なかった。ラドンは気化しやすい成分であること、ふっ化

物イオンは溶存物質質量に占める割合が低いこと、メタけい酸、メタほう酸は溶存物質質量に占める割合が低いことと、非解離性成分であることが原因と考えている。

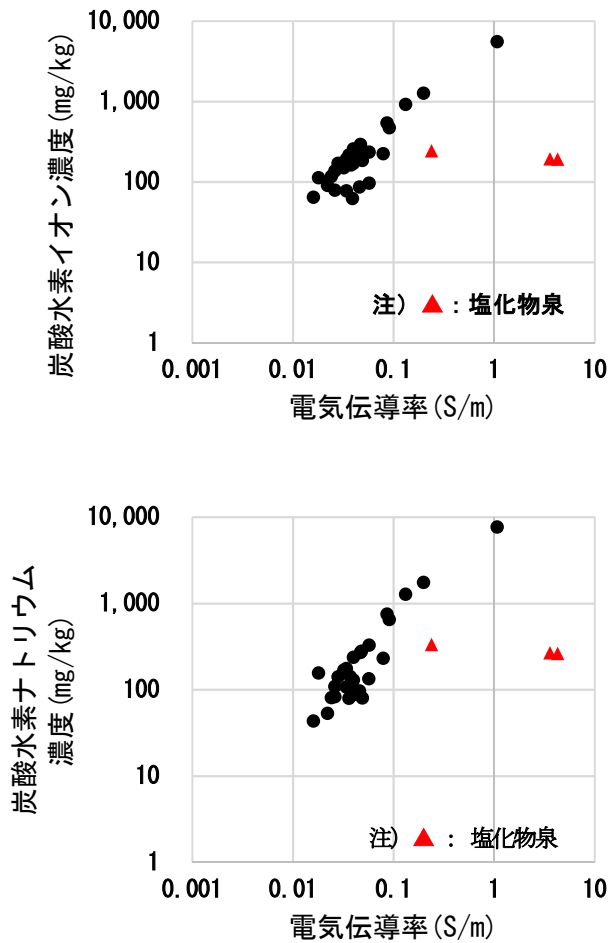


図2 電気伝導率との相関図

#### 4 ラドンの測定方法変更が泉質名等与えた影響

前回、ラドンをIM 泉効計で測定した 21 件について、今回、液体シンチレーションカウンタにより測定した値と比較し、分析方法の変更が泉質名等へ与えた影響について調査した。表 4 に測定変更に伴うラドン濃度の分布状況を、表 5 に前回、ラドン濃度が  $20 \times 10^{-10} \text{Ci/kg}$  以上であった温泉の今回値及び増減率を示す。

前回、ラドン濃度が  $20 \times 10^{-10} \text{Ci/kg}$  以上、 $30 \times 10^{-10} \text{Ci/kg}$  未満の 4 件の内、2 件が  $20 \times 10^{-10} \text{Ci/kg}$  未満となり、ラドンでは温泉法の基準を満たさなくなった。また、1 件 (No. 6) で大幅なラドン濃度の増加が認められ、療養泉となった。ラドン濃度が  $20 \times 10^{-10} \text{Ci/kg}$  未満となった 2 件については、No. 4 については、掘削時から前回までの期間は約 29 年、前回から今回までの期間が約 8 年、No. 5 については、

掘削時から前回まで期間、前回から今回までの期間が共に約 10 年であった。No. 4、No. 5 共に掘削時はラドン濃度が  $30 \times 10^{-10} \text{Ci/kg}$  以上あり、療養泉該当し泉質名が単純弱放射能泉であったが、前回、すでにラドン濃度の減少傾向が見られ温泉法の基準は満たすものの単純弱放射能泉には該当しなくなっていた。今回、前回値と比べ半分以下に減少していることから、温泉法の基準を満たさなくなったのは測定方法の変更が原因ではなく、経年変化によるラドン濃度の低下と推測された (図 3)。

表 4 測定変更に伴うラドン濃度の分布状況

ラドン濃度 ( $\times 10^{-10} \text{Ci/kg}$ )	(件数)	
	前回 <sup>※</sup>	今回 <sup>※※</sup>
300 以上	1	
200 以上 300 未満		1
100 以上 200 未満		
50 以上 100 未満	1	2
30 以上 50 未満	4	4
20 以上 30 未満	4	1
20 未満	11	13

※：IM 泉効計による測定

※※：液体シンチレーションカウンタによる測定

表 5 ラドン測定結果及びラドン濃度の増減率

No.	前回 <sup>※</sup> ( $\times 10^{-10} \text{Ci/kg}$ )	今回 <sup>※※</sup> ( $\times 10^{-10} \text{Ci/kg}$ )	増減率 (%)
1	20.8	20.2	-3
2	43.5	31.0	-29
3	365	213	-42
4	24.8	8.9	-64
5	24.7	11.6	-53
6	21.8	50.9	133
7	98.4	72.2	-27
8	40.4	41.1	2
9	51.6	30.2	-41
10	32.2	37.1	15

※：IM 泉効計による測定

※※：液体シンチレーションカウンタによる測定

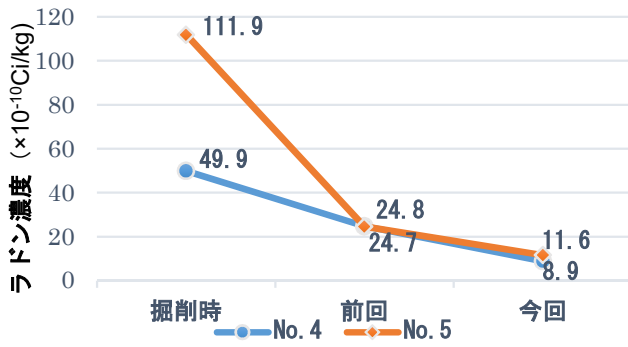


図3 ラドン濃度の推移

液体シンチレーションカウンタはIM 泉効計に比べ、低値を示すことが知られており<sup>45)</sup>、泉質名等への影響が懸念されたが、前回値が  $20 \times 10^{-10}\text{Ci/kg}$  以上の温泉では、No. 4、No. 5 を除き、ラドン濃度の増減はあるものの  $20 \times 10^{-10}\text{Ci/kg}$  を下回るものはなかったことから、ラドンの測定方法の変更による泉質名等への影響は限定的であったと推測された。

掘削当時はラドン濃度が温泉法の基準や療養泉の基準を満たしていても年数経過とともに減少し、温泉法の基準を満たさなくなる源泉が存在することから、今後もラドン濃度の変化については注視していく必要がある。

### 5 温泉の泉質変化

泉質名又は温泉該当成分による分類を表6に示す。

新規の3件の泉質等の内訳は、療養泉で炭酸水素塩泉に該当が1件、療養泉非該当温泉が2件で、その内の1件はラドンで、もう1件はメタけい酸とふっ化物イオンの項目で温泉法の基準を満たしていた。

前回の分析で温泉に該当しなくなった2件は、今回の分析で1件は総鉄イオンで、もう1件はメタほう酸とふっ化物イオンの項目で温泉法の基準に該当した。

今回、泉質名が変更となったものはラドン濃度の上昇により単純弱放射能泉となった1件のみであった。温泉に該当しなくなったものはなかった。ラドン濃度が  $20 \times 10^{-10}\text{Ci/kg}$  未満となった2件は、共にメタけい酸の項目が今回も温泉法の基準に該当した。掘削当時は、メタけい酸の項目で温泉に該当していたが、約10年の間に泉質が大きく変化し、ふっ化物イオンの項目で温泉に該当したものを1件認めた。

大きく成分が変化をする源泉が認められることから、定期的に温泉分析を行い、源泉の状態の把握に努めることが重要であると考えている。

表6 泉質名又は温泉該当成分による分類

泉質名又は温泉該当成分		(件数)		
		前回	今回*	
療養泉	単純放射能泉	1	1	
	単純弱放射能泉	9	10	
	塩類泉	塩化物泉	3	3
		炭酸水素塩泉	1	2(1)
		炭酸水素・塩化物温泉	1	1
療養泉非該当温泉	ラドン	1	1(1)	
	ラドン、メタけい酸	2	0	
	メタけい酸	3	4	
	ふっ化物イオン	1	2	
	メタけい酸、ふっ化物イオン	0	1	
	メタけい酸、メタほう酸	0	1(1)	
	メタほう酸、ふっ化物イオン	1	3	
	メタほう酸、ふっ化物イオン、総硫黄	1	0	
	ふっ化物イオン、メタほう酸、炭酸水素ナトリウム	1	1	
	メタけい酸、メタほう酸、炭酸水素ナトリウム	1	0	
	メタけい酸、メタほう酸、炭酸水素ナトリウム、総硫黄	1	1	
総鉄イオン	0	1		
温泉に該当せず	2	0		

\* : 新規3件を含む。( )内は新規の件数。

### IV まとめ

平成26年4月1日～令和6年3月31日の間に32件の温泉分析を行った結果、以下の知見が得られた。

- 1 香川県内の温泉では、電気伝導率が  $0.121 \text{ S/m}$  以上あれば、塩類泉(溶存物質が  $1\text{g/kg}$  以上)に該当する可能性が高い。
- 2 平成28年6月以降、ラドンの測定方法をIM 泉効計から液体シンチレーションカウンタに変更したが、測定方法変更が泉質名等に与えた影響は限定的であった。
- 3 大きく成分が変化をする源泉が認められることから、定期的に温泉分析を行い、源泉の状態の把握に努めることが重要である。

## 文献

- 1) 環境省自然環境局: 鉱泉分析法指針 (平成26年改訂)
- 2) 森康則, 滝沢英夫, 甘露寺泰雄: 鉱泉分析法指針 (平成26年改訂) の要点, 温泉科学, 64, 326-333 (2014)
- 3) ゲルマニウム半導体検出器による温泉水中のラドン濃度測定方法について: 環自総発第第1503124号環境省自然環境局長通知 (平成27年3月12日付)
- 4) 大沼章子, 加賀美忠明, 清水通彦, 茶谷邦男, 浜村憲克: 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のラドン濃度の定量について, 愛知県衛生研究所報, 32, 63~67, (2005)
- 5) 石川徹夫, 安岡由美, 檜崎幸範, 床次眞司, 石井忠, 須田博文, 山田裕司: 地下水中ラドン濃度測定装置の比較—液体シンチレーションカウンタ、IM 泉効計、電離箱、ラドンモニタで得られた結果—, RADIOISOTOPES, 53, 133~140, (2004)
- 6) 谷畑智也, 矢野美穂, 村上育代, 井上亘, 川元達彦, 吉田昌史: 温泉水の泉質変化の把握のための電気伝導率の活用, 兵庫県立健康生活科学研究所所報, 7, 26~29, (2016)
- 7) 中山三喜栄, 旗本尚樹, 阿部智夫, 白井文雄: 温泉の水質に関する検討—電気伝導度と溶存化学成分—, 新潟県衛生公害研究所所報 4, 89~94, (1988)