

温泉水中の溶存物質量的変化の把握を目的とした電気伝導率の活用
—温泉資源保護のために—

矢野 美穂* 前田 絵理 山本 研三 川元 達彦 三橋 隆夫

Study on Method to Rapidly Detect Changes in Hot Spring Waters
Quality by Simple Measuring of Electric Conductivity
—In Order to Preserve Quality of Hot Spring Waters—

Miho YANO*, Eri MAEDA, Kenzo YAMAMOTO, Tatsuhiko KAWAMOTO
and Takao MITSUHASHI

*Life Science Division, Public Health Science Research Center, Hyogo Prefectural Institute of
Public Health and Consumer Sciences, 2-1-29, Arata-cho, Hyogo-ku, Kobe 652-0032, Japan*

The correlation between the electric conductivity and the total dissolved chemical components of water from hot springs was analyzed at 154 different hot spring sources in the Hyogo Prefecture. The results showed a significant correlation between these parameters ($r=0.996$, $p<0.01$). Furthermore, for the different categories such as the Cl type, the HCO_3 type and the SO_4 type of hot springs also exhibited high correlations with the electric conductivity and the total dissolved chemical components (respectively $r=0.995$, 0.991 and 0.994 , all of $p<0.01$). These results obtained revealed that a simple measurement of the electric conductivity of water from hot springs could be a possible method for rapidly assessing changes in the dissolved chemical components. Additionally, in the case of a specific type of hot spring, it could offer an effective index for the detection of changes in the quality of the water.

I はじめに

2007年4月25日付で温泉法の一部が改正され¹⁾, 10年毎の定期的な成分分析が義務付けられた。この改正の趣旨は、「年間延べ一億人以上が利用し、国民の高い関心を集めている温泉について、入浴者等に対する温泉の成分等についても情報提供の充実が求められていること、また、我が国は豊富な温泉資源に恵まれているが、その資源には限りがあり、持続可能な利用を進める必要があ

ること」とされている。当研究所においても、法改正時には兵庫県下の多数の源泉について再分析を実施し、それらの分析結果を基に泉質名の変化の有無等について解析を行った。その結果、対象とした源泉の35%で泉質名の変化が認められた²⁾。このような約1/3に相当する源泉で泉質名が変化していた実態に対しては、入浴者等に対する情報提供の充実、温泉行政機関による監視指導の充実の観点から、法定の10年よりも短い期間内で水質を把握し、その結果に基づき、利用者に正しい情報を伝えることが望まれる。しかしながら、一般的に温泉中分析には時間とコストを要するため、高頻度での実施は非現実的である。そこで、水質を把握する簡易な方法として、「溶存物質量」の項目の把握に限定されるという短所はあるが、温泉中分析のコストに比べると測定器が安価

健康科学部

*別刷請求先：〒652-0032 神戸市兵庫区荒田町2-1-29
兵庫県立健康生活科学研究所 健康科学研究センター
健康科学部 矢野 美穂

で入手でき、かつ測定も簡便である電気伝導率の活用について検討した。

電気伝導率は、溶液の電気の通りやすさを示す尺度であり、溶液中に存在するイオンの伝導率の総和として示される³⁾ことから、水中に含まれる全イオン量を反映する値といえる。このため、鉱泉分析法指針に定められた測定項目⁴⁾には該当しないものの、当所では従来から温泉水に含まれる溶存物質量の推定⁵⁾や機器分析における試料の希釈倍率を決定する目的で活用してきた。すなわち、鉱泉の定義のひとつである「溶存物質量（ガス性のものを除く）」は分析機関において機器分析の結果から得られる値であるが、この値と現場で測定できる電気伝導率との関連性を明らかにすることで、簡易な電気伝導率の測定結果から溶存物質量の把握が可能と考えられる。また、兵庫県下の温泉には種々の泉質があることから、泉質による両者の関連性の差異についても解析し、考察を加えたので報告する。

II 材料と方法

1. 対象源泉

2004年4月～2014年1月の期間に、当所にて温泉分析を実施した154源泉を対象として、それらを泉質別、さらに詳細な水質別に分類して解析を行った。なお、本研究報告では水質に着目した解析を目的としたため、鉱泉分析法指針で泉質の命名法として定められている「塩類泉の分類、副成分による塩類泉の細分類」⁶⁾が適用されない単純泉や規定泉（療養泉の定義には該当しないが

鉱泉の定義に該当する地下水）についても、この分類方法を適用した。すなわち、塩類泉の場合に、ナトリウム（Na）-塩化物（Cl）泉、ナトリウム・カルシウム（Ca）-炭酸水素塩（HCO₃）泉等と命名するのに倣って、単純泉、規定泉に対しても、含まれる各成分のミリバル（mval：温泉水1kg当たりのmg当量）値から、主成分（含有量が最も多い成分）や副成分〔主成分を除いてmval%（全ての陽イオンあるいは陰イオンのミリバル値の合計に対する、各陽イオンあるいは各陰イオンのミリバル値の割合）が20%以上の成分〕を決定し、本報告では、例として「単純泉（Na-Cl型）、規定泉（Na・Ca-HCO₃型）」等と括弧書きで分類を併記することとした。また、分類中に塩類泉、単純泉、規定泉が混在している場合は、水質のタイプを示す表記方法として、例として、Na-Cl泉ではなくNa-Cl型とした。このような決め事に基づき、解析の対象とした154源泉の水質をTable 1のように分類した。まず、陰イオンの主成分のみによる分類を行い、塩化物型（Cl型）89源泉（タイプ①）、炭酸水素塩型（HCO₃型）62源泉（タイプ②）、硫酸塩型3源泉（タイプ③）とした。次に、塩化物型、炭酸水素塩型それぞれについて、陰イオンの副成分を有しない水質（例えばタイプ①-1）、副成分を有する水質（例えばタイプ①-2）に分類した。さらに、これらの陰イオンの型分類それぞれに対して、陽イオンによる分類を行った。すなわち、主成分がナトリウムイオン（Na⁺）で副成分を有しない水質（例えばタイプ①-1-1）とカルシウムイオン（Ca²⁺）を主成分あるいは副成分として有する水質（例えばタイプ①-1-2）に分類した。

Table 1 The numbers of hot spring that classified according to water quality

①: Cl main types (89 hot springs), ②: HCO₃ main types (62 hot springs), ③: SO₄ main types (3 hot springs)

Type No.	Types of water	The classifications based on anion and cation	The classifications based on anion
①-1	①-1-1 Na-Cl	32	66
	①-1-2 Na・Ca-Cl, Ca-Cl	34	
①	①-2-1 Na-Cl・HCO ₃	13	19
	①-2-2 Na・Ca-Cl・HCO ₃	6	
-	Others	-	4
②-1	②-1-1 Na-HCO ₃	19	35
	②-1-2 Na・Ca-HCO ₃	16	
②	②-2-1 Na-HCO ₃ ・Cl	4	19
	②-2-2 Na・Ca-HCO ₃ ・Cl, Na・Ca・Mg-HCO ₃ ・Cl	15	
-	Others	-	8
③	③-1 ③-1-2 Na・Ca-SO ₄	3	3

2. 測定方法及び解析方法

電気伝導率計 (HORIBA ES-51) を用いて電気伝導率を測定し、機器分析 (誘導結合プラズマ発光分光分析装置, イオンクロマトグラフ) 等の成分分析結果から得られた溶存物質質量 (ガス成分を除く) と電気伝導率との関連性について解析した。なお、電気伝導率の値は水温の上昇に伴い高値を示すことから、25°Cに補正³⁾する電気伝導率計の温度補償機能を用いた。

3. 定期観測地点の温泉水への電気伝導率測定の適用性

当所では、県内の温泉の定期観測地点の一つとしてK温泉の湧出成分モニタリングを実施している。1994年12月 (新規掘削時) から2013年3月の調査期間に採水した26試料について、電気伝導率を測定し、機器分析等で得られた溶存物質質量との関係について解析を行った。なお、K温泉の泉質はナトリウム・カルシウム-塩化物泉である。

III 結果および考察

1. 電気伝導率と溶存物質質量との関係

電気伝導率から溶存物質質量を把握するためには両者の関連性を知る必要があるため、電気伝導率 (S/m) とガス性のものを除いた溶存物質質量 (g/kg) との相関関係について解析した。

全154源泉を対象とした場合、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を行うと、両者の間には、有意 ($p < 0.01$) かつ極めて高い相関性 ($r = 0.996$) が認められ、溶存物質質量 (g/kg) = $7.37 \times$ 電気伝導率 (S/m) の関係式が得られた。更に、泉質別の相関関係を把握するために、Table 1 の分類に従い、塩化物型、炭酸水素塩型、硫酸塩型の水質別に解析を行った。

1.1 塩化物型

全塩化物型89源泉 (Table 1 タイプ①) を対象として解析を行った結果、電気伝導率と溶存物質質量の間には、有意 ($p < 0.01$) かつ極めて高い相関関係 ($r = 0.995$) が認められ、溶存物質質量 (g/kg) = $7.37 \times$ 電気伝導率 (S/m) の関係式が得られた (Fig.1 ●)。この関係式の係数7.37は、上記の全源泉の解析で得られた値と同じであったが、この理由として、解析に用いた全源泉に対して塩化物型の割合が高いこと (Table 1)、塩化物型には溶存物質質量が多い源泉が多いこと (Fig.1) が考えられた。また、本県の係数7.37に対して、他機関から報告されている関係式の係数は、7.3 (神奈川県)、6.7 (愛知県) ⁷⁾

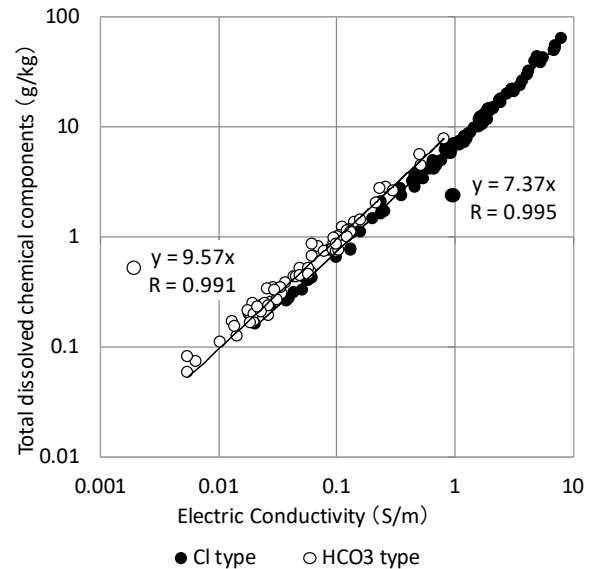


Fig. 1 The relationships between the electric conductivity and the total dissolved chemical components for 89 hot springs of Cl type and 62 hot springs of HCO₃ type

で、概ね一致した値が得られた。

また、副成分を有しない塩化物型に分類される66源泉を対象とした場合の関係式の係数は7.26であった。この係数の結果を、Fig.2ではTable 1のタイプ番号を併記して①-1と示しており、以降の分類の結果も同様の表記としている。次に、この66源泉のうち、陽イオンの主成分がNa⁺の32源泉を対象とした場合の関係式の係数は7.37 (Fig.2 ①-1-1)、Ca²⁺が主成分あるいは副成分となる場合 (Na・Ca-Cl型、Ca-Cl型) の関係式の係数は6.78 (Fig.2 ①-1-2) であった。次に、副成分を有する塩化物型 (塩化物・炭酸水素塩型) に分類される19源泉を対象とした結果、関係式の係数は8.40 (Fig.2 ①-2) であった。更に、この19源泉のうち、陽イオンの主成分がNa⁺の13源泉を対象とした場合の関係式の係数は8.41 (Fig.2 ①-2-1)、Ca²⁺が副成分となる6源泉を対象とした場合 (Na・Ca-Cl・HCO₃型) の関係式の係数は7.63 (Fig.2 ①-2-2) であった。

1.2 炭酸水素塩型

全炭酸水素塩型62源泉についても塩化物型と同様に解析を行った。その結果、電気伝導率と溶存物質質量の間には、有意 ($p < 0.01$) かつ極めて高い相関性 ($r = 0.991$) が認められ、溶存物質質量 (g/kg) = $9.57 \times$ 電気伝導率 (S/m) の関係式が得られた (Fig.1 ○)。関係式の係数は9.57で、塩化物型と比較して大きい値であった。また、本県の関係式の係数9.57 (Fig.2 ②) に対して、他機関から報告されている炭酸水素塩泉に対する関係式の係数は、

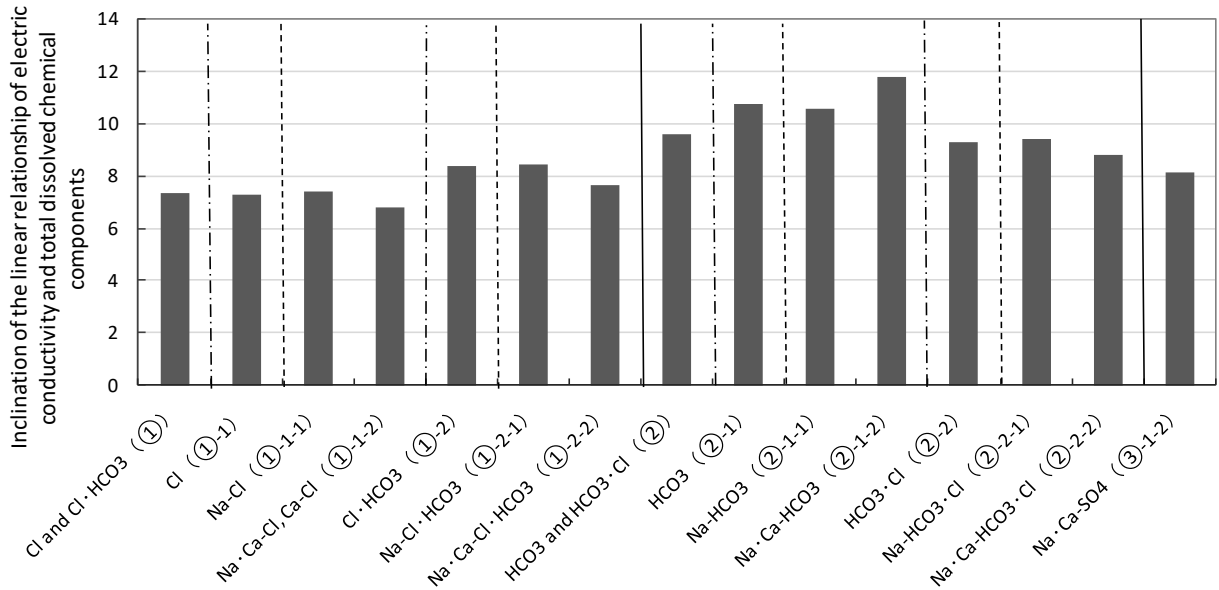


Fig.2 The Inclination of the linear relationship of the electric conductivity and the total dissolved chemical components to each type

9.1 (神奈川県), 8.9 (愛知県) であり、概ね一致した値が得られた。

また、副成分を有しない炭酸水素塩型に分類される 35 源泉を対象とした結果、関係式の係数は 10.7 (Fig.2 ②-1) であった。更に、この 35 源泉のうち、陽イオンの主成分が Na^+ の 19 源泉を対象とした場合の関係式の係数は 10.6 (Fig.2 ②-1-1), Ca^{2+} が副成分となる場合 ($\text{Na}\cdot\text{Ca}\cdot\text{HCO}_3$ 型) の関係式の係数は 11.8 (Fig.2 ②-1-2) であった。次に、副成分を有する炭酸水素塩型 (炭酸水素塩・塩化物型) に分類される 19 源泉を対象とした結果、関係式の係数は 9.27 (Fig.2 ②-2) であった。更に、この 19 源泉のうち、陽イオンの主成分が Na^+ の 4 源泉を対象とした場合の関係式の係数は 9.40 (Fig.2 ②-2-1), Ca^{2+} が副成分となる場合 ($\text{Na}\cdot\text{Ca}\cdot\text{HCO}_3\cdot\text{Cl}$ 型) の関係式の係数は 8.82 (Fig.2 ②-2-2) であった。

1.3 硫酸塩型

硫酸塩泉は 3 源泉のみのため、関係式は図示していないが、いずれもナトリウム・カルシウム-硫酸塩泉で、同様に電気伝導率と溶存物質質量の間には、有意 ($p < 0.01$) かつ極めて高い相関性 ($r = 0.994$) が認められ、溶存物質質量 (g/kg) = $8.11 \times$ 電気伝導率 (S/m) の関係式が得られた。関係式の係数は、塩化物型よりも大きく炭酸水素塩型よりも小さい値であった。また、本県の関係式の係数 8.11 (Fig.2 ③-1-2) に対して、他機関から報告⁷⁾されている硫酸塩泉に対する関係式の係数は、7.8 (神奈川県) であり、本県よりも若干小さい値であった。この

違いについては、兵庫県内には地質的に硫酸塩泉が少なく、これらの 3 データも同じ地域に位置する源泉であるため、地域的な偏りによる影響もあると考えられる。

これらの水質別 (塩化物型、炭酸水素塩型、硫酸塩型) の解析結果から、陰イオンについては、電気伝導率-溶存物質質量の関係式の係数は、主成分が $\text{Cl} < \text{SO}_4^{2-} < \text{HCO}_3^-$ の水質の順に大きくなり、陽イオンについては、 $\text{Na}\cdot\text{Ca}\cdot\text{HCO}_3$ 型 (②-1-2) の場合を除いて、主成分が Ca^{2+} よりも Na^+ の方が大きい傾向であった。すなわち、溶存物質単位重量当たりの電気伝導率は、関係式の係数とは逆で、この順に小さく、陰イオンについては、 $\text{Cl} > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$ 、陽イオンについては、 $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ となることを示している。

また、Table 2 には、それぞれのイオンの当量電気伝導率の文献値⁸⁾と、その文献値をグラム当量で除した算出値を示した。この算出値は各イオンの単位重量当たりの電気伝導率を示しており、その値は、陰イオンについては $\text{Cl} > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$ の順であり、陽イオンについては $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ の関係にあることが分かった。すなわち、この大小関係は電気伝導率と溶存物質質量の関係を水質別に解析した結果と一致しており、温泉水において、電気伝導率と溶存物質質量の関係式の係数が水質により異なるという結果には、温泉水の主成分イオンの当量電気伝導率が反映されているものと考えられた。

2. 定期観測地点の温泉水への電気伝導率測定の適用性
K 温泉で採取した 26 試料について、電気伝導率と溶

Table 2 Electric conductivities per gram equivalent
([A] / [B]) of main anions and cations in hot spring
waters

Ions	Equivalent conductivity ⁸⁾	Gram Equivalent [A]/[B]	[A]/[B]
	λ (S·cm ² /eq) [A]		
Anion	Cl ⁻	35.45	2.15
	HCO ₃ ⁻	61.02	0.73
	SO ₄ ²⁻	48.03	1.67
Cation	Na ⁺	22.99	2.18
	Ca ²⁺	20.04	2.98

存物質質量との関係をグラフ上にプロットした (Fig.3).
本泉は、ナトリウム・カルシウム-塩化物泉であり、
これらのプロットが概ね上記 1. 1-2 で求めた①-1-2 型の相
関関係の係数 6.78 の直線 (Fig.3 の破線 : $y = 6.78 x$)
上に位置していることが確認できた。

また、観測期間中の 26 試料の電気伝導率の変動は小
さく (CV : 4.4%), 全試料が Fig.3 に示す破線内にプ
ロットされた。すなわち、電気伝導率の測定からは、調
査期間中において K 温泉の水質は殆ど変化していない
ものと判断できた。一方で、成分分析の結果についても、
本観測期間中の K 温泉の泉質名に変化は認められてい
なかった。これらの結果と上記 1. の結果を総合的に考え
合わせるにより、電気伝導率の測定は、温泉水の水
質を把握する簡便な手法として有用なパラメーターであ
ることが明らかとなった。

IV 結 論

温泉利用者への情報提供の充実、温泉行政機関による
監視指導の充実の観点から、現場での温泉水の水質を把
握する簡易な手法として、溶存物質質量の把握のための電
気伝導率の適用性について検討した結果、以下のことが
明らかとなった。

1. 154 源泉の温泉水の電気伝導率と温泉の定義である
溶存物質質量との関係について解析した結果、両者には極
めて高い相関関係が認められた。
2. 上記の相関関係は、泉質 (水質) によって異なり、
塩化物型では、溶存物質質量 (g/kg) = $7.37 \times$ 電気伝導率
(S/m) の関係式が得られた。同様に、炭酸水素塩型に
対する係数 (傾き) は 9.57, 硫酸泉に対する係数 (傾き)
は 8.11 の相関関係が得られた。

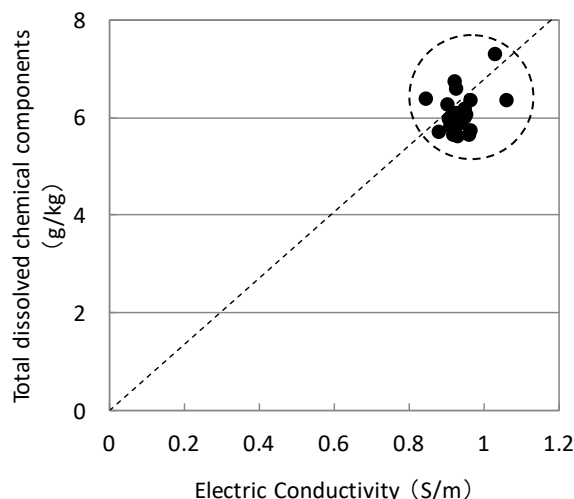


Fig.3 The relationships between the electric
conductivity and the total dissolved chemical
components for Hot spring K
Dashed straight line is $y = 6.78 x$

3. 水質による電気伝導率と溶存物質質量との相関関係の
係数の違いは、主成分イオンの当量電気伝導率の違いに
よるものと考えられた。
4. 兵庫県内の K 温泉の長期間に亘る定期観測結果に対
して電気伝導率の測定値を適用した結果、①電気伝導率
と溶存物質質量との相関関係の係数 (傾き) は、本泉の水
質であるナトリウム・カルシウム-塩化物型の分類により
求められた係数 (傾き) と概ね一致した、②また、長期
間に亘って電気伝導率の測定値に変化が認められなかつ
た結果と、成分分析の結果 (泉質名) が変化しなかつた
結果を総合的に判断すると、温泉水の溶存物質質量を把握
する簡便な手法として電気伝導率の測定が有用であるこ
とを、フィールド調査の結果から明らかとした。

謝 辞

本研究を実施するに当たり、ご協力頂いた兵庫県薬務
課ならびに県下の健康福祉事務所関係各位に深謝致しま
す。

文 献

- 1) 環境省 : 温泉法の一部を改正する法律 (平成 19 年法
律第 31 号) (2007)
- 2) 矢野美穂, 前田絵理, 山本研三, 山崎富夫, 川元達彦 :
兵庫県下の温泉を対象とした温泉法改正に基づく再
分析結果の解析, 兵庫県立健康生活科学研究所健康科

- 学研究センター研究報告, **3**, 34-40 (2012)
- 3) 水質試験法専門委員会：上水試験方法 2001 年版, p.114, (社)日本水道協会, 東京 (2001)
- 4) 環境省自然環境局：鉱泉分析法指針 (改訂), p.7-8 (2002)
- 5) 矢野美穂, 川元達彦, 英保次郎：温泉の保護対策及び適正利用に関する研究—モニタリング調査に基づく自噴泉の枯渇防止に関する一考察—, 兵庫県立健康環
- 境科学研究センター紀要, **4**, 74-79 (2007)
- 6) 環境省自然環境局：鉱泉分析法指針 (改訂), p.2-3 (2002)
- 7) (財)中央温泉研究所：環境省業務報告書 平成 17 年度 鉱泉分析法指針改定検討調査, p.135 (2006)
- 8) 日本化学会：化学便覧, 第 3 版, p.II-460, 丸善, 東京 (984)
- [平成 26 年 3 月 28 日受理]