

平成10年9月

原 著

温泉水のエイジング指標としての酸化還元電位

法政大学工学部物質化学科¹, (財)中央温泉研究所²大河内 正一¹, 水野 博¹, 草深 耕太¹
石原 義正¹, 甘露寺 泰雄²

(平成10年3月19日受付, 平成10年8月4日受理)

Changing of Redox Potentials with Aging
of Hot Spring WatersShoichi OKOUCHI¹, Hiroshi MIZUNO¹, Kota KUSABUKA¹,
Yoshimasa ISHIHARA¹ and Yasuo KANROJI²¹ Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Hosei University² Hot Spring Research Center

Abstract

The relationship between redox potential (ORP) and pH of various hot spring waters equilibrated with the atmospheric circumstance was investigated. For 88 hot spring waters having the pH range of 1.0 to 10.5, the ORP values were observed to be lower than the predicted ORP values from the resulting linear relationship and to be gradually approached the equilibrated ORP values with aging. Therefore, the differences in ORP between the equilibrated and aged values for the hot spring waters, and their fractions of the differences in ORP between the equilibrium and virgin values were found to be useful as a overall evaluation of aging for hot spring waters.

Key words : Hot spring water, Aging index, Redox potential, pH

キーワード : 温泉, エイジング指標, 酸化還元電位, pH

1. はじめに

温泉水は湧出後、温度、気圧等の物理化学的条件の変化および化学反応等を通じて、成分の揮散、沈殿および化学種の変化が生じ安定した水溶液系に変わる。この湧出時の不安定水溶液系から安定水溶液系への変化は、温泉水のエイジング(老化)として知られている。古賀¹⁾は不安定から安定水溶液系に変化する際のエネルギーが人体に作用し、温泉の効能となることを指摘している。それ故、エイジングにより安定水溶液になればその効能は失われるとしている。しかし、温泉水が新

鮮な状態ほど、人体に対する作用や効果が大きいことが報告²⁾されているもののはっきりしないことも確かである。これまでの温泉水のエイジングの研究では、酸化還元電位(ORP)の変化^{3, 4)}、過酸化水素の分解、カタラーゼ等の酵素活性さらにはマウスの皮膚および血液成分の影響等から検討²⁾されてきた。しかし、特定の温泉水が対象であり、温泉水全般にわたるエイジングをとらえているとはいえない。その中でも、関³⁾、古賀⁴⁾らはORPの観点から、それらの電位が温泉水湧出直後より経時的に上昇することを指摘してきた。しかし、温泉水湧出後の安定水溶液系のORPについて検討されてないため、その意味づけが曖昧であった。また、ORPと溶解成分との関係について、益子ら^{5, 6)}が一部検討しているが、複雑系の温泉水全般の解析は難しい。そこで、本研究では安定水溶液系のORPを明らかにするとともに、日本全国約90箇所の温泉源泉のORP変化について測定し、ORPがエイジングの指標となる可能性を検討した。さらに、温泉源泉の給湯配管距離におよぼすORPの変化についても検討を加えた。

2. 実験方法

通常大気環境下での安定水溶液系のORPとpHの関係を求めるために、精製水(日本薬局方イオン交換蒸留水)、国内産および外国産の市販ミネラル水(硬度約1~1500ppm)および温泉の主要ミネラル成分である塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の水溶液を用いて、温度25℃でORPおよびpH測定を行った。さらに、それらの水溶液のpHを酸(塩酸、硫酸)およびアルカリ(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム)で変化させて、同様にORPおよびpH測定を行った。ORPメータ((株)東興化学研究所, TPX-90I, PCM90)として塩化銀電極を用いたことから、測定値は標準水素電極基準のORP値に換算した。また、pHメータ((株)東興化学研究所, TPX-90i, PCE)はガラス電極を使用した。

図1に測定した88の温泉源泉の場所を示す。それらの温泉源泉の泉質は以下の通りで、温泉法で規定されている泉質をすべてを含む。カッコ内の数字はサンプル数を示す。

単純泉(17)、二酸化炭素泉(2)、炭酸水素塩泉(9)、塩化物泉(15)、硫酸塩泉(13)、含鉄泉(6)、硫黄泉(21)、酸性泉(1)、放射能泉(4)。

ORPおよびpHを、現地で温泉源泉を採取直後および約1週間放置後に測定した。

また、温泉源泉の給湯配管距離におよぼすORPの変化について検討するため、伊香保温泉(群馬県)および日光湯元温泉(栃木県)で調査を行った。温泉源泉の給湯配管の途中または中継槽でORPおよびpHを測定し、配管距離におよぼすそれらの変化を検討した。

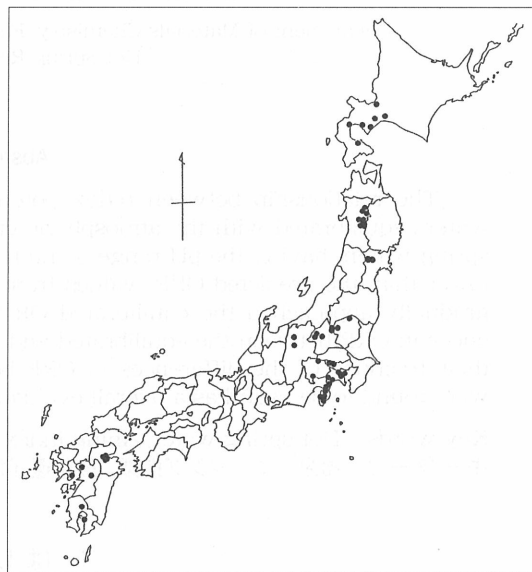


Fig. 1 Spas sampled hot spring waters

3. 結果および考察

3.1 平衡ORP

酸化還元電位(ORP [V])は(1)式に示すNernstの式で表される。

$$ORP = ORP^0 + (RT/nF) \ln [Ox]/[Red] \quad (1)$$

ここで、 ORP^0 : 標準酸化還元電位 [V], [Ox] : 酸化剤濃度, [Red] : 還元剤濃度, n : 酸化還元反応に關与する電子数, F : ファラデー定数, R : 気体定数およびT : 絶対温度。

水の場合, (2)および(4)式の反応より, それぞれ(3)および(5)式に示すORPとpHの關係が得られる(25°C)。



$$ORP_{O_2} = 1.23 - 0.059pH \quad (3)$$



$$ORP_{H_2} = -0.059pH \quad (5)$$

なお, (3)式の1.23の値は溶存酸素と溶解平衡にある場合は1.17の値をとる。温泉水は各種溶解成分が含まれることから, 一般的に溶解平衡における溶存酸素量は減少する。それ故, 厳密には(3)式の1.23の値は1.17~1.23の範圍の値となる。しかし, ここでは大きな違いとならないことから, 1.23の値を採用することとした。図2

に(3)および(5)式の關係を示す。すなわち, (3)式より高いORP領域では水が酸化分解され, (5)式より低いORP領域では還元分解されることから, 通常大氣環境下の水はこれら兩直線に囲まれた範圍に存在する。

図2に, 精製水を大氣と十分接触させた後, pHを変化させてORPを測定(25°C)した結果を示す。酸として塩酸, 硫酸, およびアルカリとして水酸化ナトリウム, 水酸化カリウムを用いて, それぞれの酸およびアルカリの組み合わせを変えてpH調整した。その結果, 図から明らかなように破線で示すORPとpHの良好な一次の直線關係((6)式)が得られた。

$$ORP = 0.84 - 0.047pH \quad (6)$$

(6)式の傾きは(3)および(5)式の傾き0.059より約2割程小さい値を示したが, ここで得られたORPとpHの關係は, 通常大氣環境下での水の平衡ORP値に対応すると考えられる。

図3に, 市販の国内外ミネラル水31種を開栓直後に測定した結果を示す。図から明らかなように, 硬度範圍が1

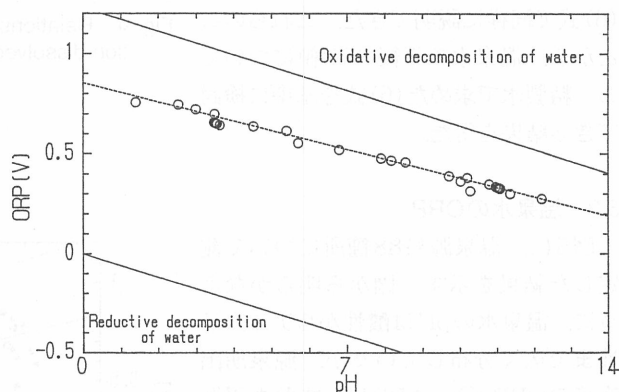


Fig. 2 Relationship between ORP and pH of pure waters added acid or alkali at 25°C

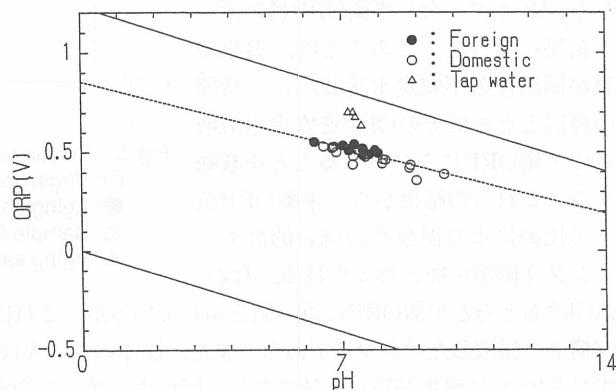


Fig. 3 Relationship between ORP and pH of commercial mineral waters at 25°C

～1500ppmのいずれのミネラル水も(6)式の直線上にのる結果を得た。ミネラル水を酸、アルカリで強制的にpH変動させて測定した結果も(6)式に沿って変化した。また、図中に東京の水源の異なる地域で得られた残留塩素濃度0.2～0.5ppmの水道水の結果(△印)も合わせて示した。水道水では、残留塩素によりORPが平衡ORP値より高い値となる。しかし、時間の経過とともに残留塩素が減少し、水道水のORPは平衡ORP値に近づく結果を示した。

図4には、温泉水の主要成分である塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムおよび炭酸水素ナトリウム水溶液のpHを変化させたときの結果を示す。炭酸水素ナトリウムについては、酸性側で二酸化炭素を放出して分解し、炭酸水素ナトリウムとして溶液中に存在しない。濃度はいずれも10g/kg(10⁴ppm)の等張泉に対応する高濃度であるが、いずれの水溶液も(6)式でほぼ集約できる結果を示した。その他の濃度についても(6)式で同様に説明できた。これらのことから、温泉水の平衡ORP値についても、精製水で求めた(6)式を基準に検討できる結果を得た。

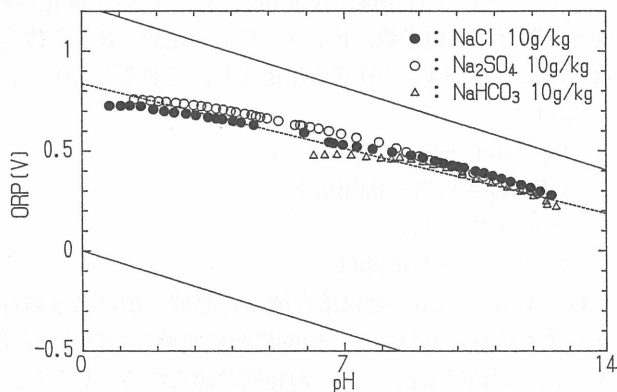


Fig. 4 Relationship between ORP and pH of aqueous solution dissolved each NaCl, Na₂SO₄ and NaHCO₃ at 25°C

3.2 温泉水のORP

図5に、温泉源泉88箇所について測定した結果を示す。図から明らかなように、温泉水のpHは酸性からアルカリ性まで広く分布しているが、源泉湧出直後のORP(○, △印)はいずれも平衡ORPより低いことが分かる。しかし、1週間放置後のORP(●, ▲印)はいずれもORPが高くなり平衡ORP値に近づく結果を示した。このことは、温泉源泉が湧出後の不安定水溶液から、時間の経過とともにそのORPを安定水溶液系の平衡ORPにシフトすることを意味する。これらの結果から、平衡ORP値との比較により温泉水の総合的なエージング評価が可能と考えられる。なお、△印はもともと平衡ORPに近い値を示しているが、これは源泉湧出後、比較的長時間経過した源泉の貯槽より採取したサンプルである。また、図中のデータは予め求めたORPと温度の関係を用い、いずれも25°Cに温度補正した値である。図6は古賀⁴⁾が測定した別府温泉での温泉湧出時(○印)と放置後(●印)のORPとpHの関係である。古賀は放置による時間経過によりORPが上昇することを指摘したが、このままでは意味が曖昧である。しかし、本研究で求めた平衡ORP線((6)式)を描く

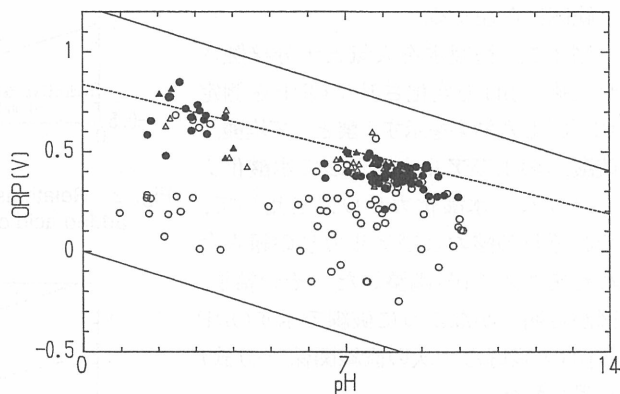


Fig. 5 Relationship between ORP and pH of hot spring waters
○: Virgin sample of hot spring water
●: Aging sample of the virgin
△: Sample from tank collected virgin hot spring waters
▲: Aging sample of the tank

ことにより、古賀の別府温泉でのデータも放置により、平衡ORPに近づいていくことが明らかとなる。

それ故、温泉水のエイジングの指標 (AI : Aging index) は平衡ORP (ORP_{eq}) と測定ORPとの差 $AI(\Delta)$ 、または $AI(\Delta)$ を平衡ORP (ORP_{eq}) と源泉ORP (ORP_0) との差の割合 $AI(\%)$ として、(7) および (8) 式でそれぞれ定義できると思われる。

$$AI(\Delta) = ORP_{eq} - ORP \quad (7)$$

$$AI(\%) = \frac{ORP_{eq} - ORP}{(ORP_{eq} - ORP_0) \times 100} \quad (8)$$

なお、(8) 式を使用する際、実測値のpHが源泉のpHと異なる場合、源泉ORP (ORP_0) は -0.047 の傾きで実測ORPのpHまで平衡移動させた修正源泉ORP (ORP_0) を用いるべきである。また、源泉のORPが不明な場合、(7) 式の $AI(\Delta)$ を使用する必要があるが誤解を生じやすい。すなわち、数値化により $AI(\Delta)$ 値の絶対値が一人歩きして、温泉水の良し悪しの評価基準となりがちとなる。しかし、その絶対値の大きさは温泉水の泉質や溶解成分、濃度等によって決まることから、良し悪しの評価基準としてではなく、エイジングの指標としてみるべきである。そのためにも、温泉水のエイジング指標としては (8) 式の $AI(\%)$ の方が合理的である。

これまでは平衡論でエイジング現象を検討してきたが、温泉水の泉質の違い等を含めて温泉水が平衡ORPに近づく速度に関する速度論の研究が、今後の検討課題であろう。

3.3 温泉水の給湯配管距離におよぼすORPの変化

図7に伊香保温泉における給湯配管とサンプリング場所の関係⁷⁾を示す。温泉の給湯本線は各源泉を集合した総合湯より温泉街の高低差を利用して、温泉水

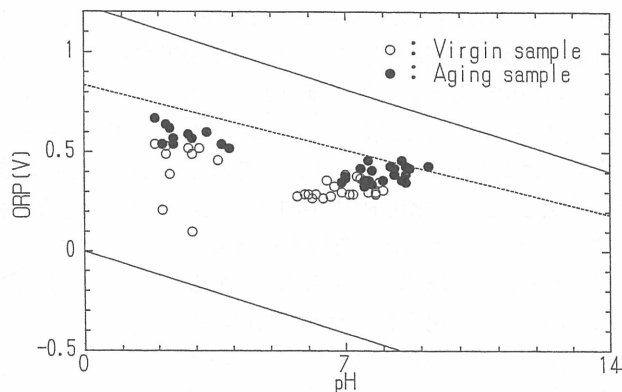


Fig. 6 Relationship between ORP and pH of Beppu hot spring waters.

○, ●: Koga's measurements (ref.3), ... : in this work

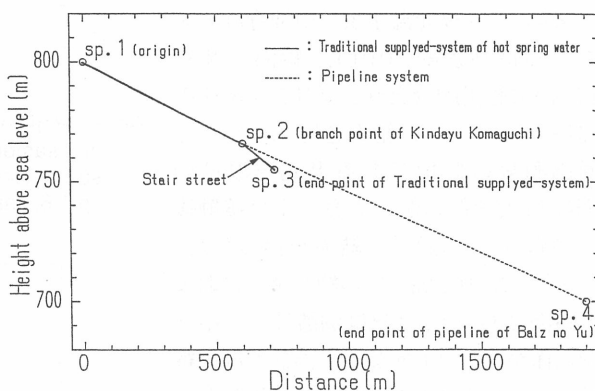


Fig. 7 Relationship between the traditional supplied-system and sampling points of hot spring water in Ikaho spa of Gunma Prefecture.

sp. 1-4: sampling points

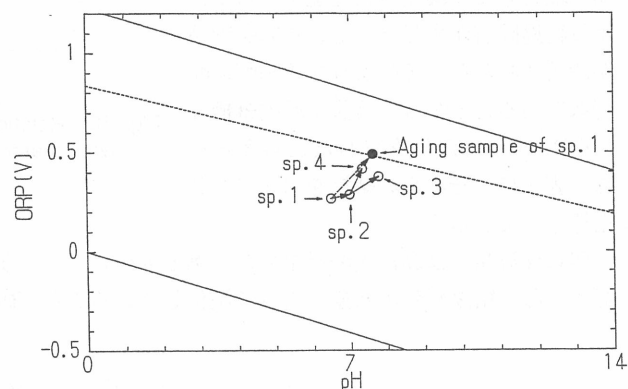


Fig. 8 Relationship between ORP and pH of hot spring waters at the sampling points of Fig7

をほぼ1km以内にある温泉街に自然流下させている。各旅館は本線から分湯のための“こま口”より温泉の権利分(持ち分)にしたがって引湯されている。サンプリング場所は総合湯、および総合湯より約800m先の石段街上部付近の金太夫小間口、小間口より200m以内にある石段街下の本線末端、さらに金太夫小間口より約1.3km先に分湯しているベルツの湯である。総合湯とベルツの湯の高低差は約150mである。図8にそれらのORPとpHの変化を示す。総合湯の温泉水を十分に大気と接触させると平衡ORPに達することが分かる。一方、総合湯より、自然流下した温泉水は流下距離にしたがってORPが増加する結果が得られた。本線末端でのORPは、金太夫小間口より分湯された流下距離のはるかに長いベルツの湯と比較して、その増加割合が大きい。これは階段上部より階段下へ温泉水が空気を巻き込んで激しく流下するためと思われる。表1に、これらの結果をエージング指標として示す。

図9に日光湯元温泉より中禅寺湖温泉に至る標高差約200m、給湯距離約11kmの給湯配管とサンプリング場所の関係を示す。その結果を図10に示す。湧出源泉の貯槽である湯元貯湯槽のORPは大変低いが、大気と十分接触後は平衡ORPに近づく結果が得られた。しかし、中禅寺湖までの約11kmにおよぶ給湯において、pHは弱酸性より中性側に僅かにシフトするが、菖蒲ヶ浜中継槽を除いてORPに変化は見られなかった。赤沼中継槽より菖蒲ヶ浜中継槽への分湯は以前、甘露寺⁸⁾により調査、指摘されたように、急勾配で空気が混合しやすい配管系で、酸化された硫黄の析出により給湯障害が生じた。そのため配管系が改善されたが、そのような急勾配の配管系であることから、菖蒲ヶ浜中継槽でのORPの上昇が観察されたと考えられる。表1に、それらの結果をエージング指標として示す。

伊香保温泉および日光湯元温泉の二例と少ないが、給湯配管系によるORPの変化は、温泉の泉質だけでなく給湯配管の状態に大きく関係していることが観察できた。

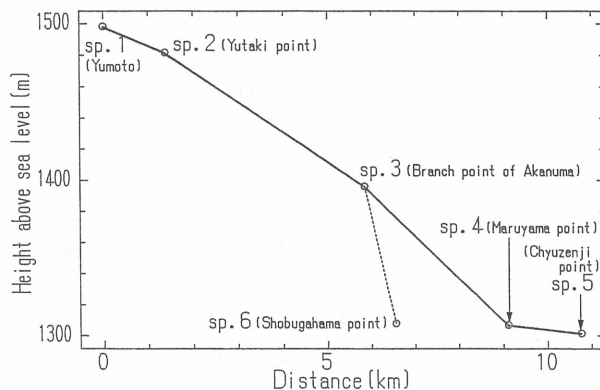


Fig. 9 Relationship between the supplied-system of pipeline and sampling points of hot spring water in Nikko Yumoto spa of Tochigi Prefecture.
sp.1-6: sampling points

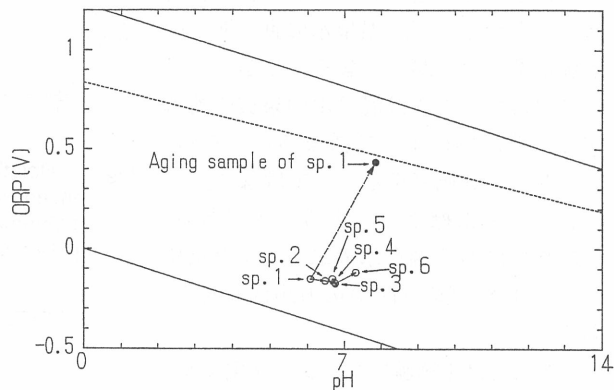


Fig. 10 Relationship between ORP and pH of hot spring waters at the sampling points of Fig.9

4. ま と め

温泉水を含めた各種水のORPとpHの関係を測定し、以下の結果が得られた。

(1) 通常大気環境下での、温泉水の平衡ORPとpHの関係を明らかにすることができた。

Table 1 Aging index (AI) of hot spring waters in Ikaho spa and Nikko Yumoto spa

Ikaho spa		
	AI (Δ) [V]	AI (%)
Sp. 1 (origin)	0.27	100
Sp. 2 (branch point of Kindayu Komaguchi)	0.23	83.9
Sp. 3 (end point of traditional supplied-system)	0.10	36.1
Sp. 4 (end point of Balz no Yu)	0.08	29.0
Nikko Yumoto spa		
	AI (Δ) [V]	AI (%)
Sp. 1 (origin at Yumoto)	0.71	100
Sp. 2 (Yutaki point)	0.70	98.6
Sp. 3 (branch point of Akanuma)	0.70	98.6
Sp. 4 (Maruyama point)	0.69	97.9
Sp. 5 (Chyuzenji point)	0.68	95.9
Sp. 6 (Shobugahama point)	0.62	87.2

- (2) 湧出直後の温泉源泉はいずれも平衡ORPより低いORPを示し、放置後、時間経過にともない平衡ORPに近づく。
- (3) 温泉水の総合的なエイジング指標として、ORPの有効性が示唆できた。
- (4) 温泉水の給湯配管距離におよぼすORPの変化は温泉水の泉質および給湯配管の状態に関係する。

文 献

- 1) 日本温泉気候物理医学会編：温泉医学，日本温泉気候物理医学会，東京，69-73，1990.
- 2) 中央温泉研究所：環境庁委託業務報告書，(財)中央温泉研究所，東京，35-61，1993.
- 3) 関正次，日温気誌：15, 1-7, 1949.
- 4) 古賀昭人，温研紀要：13, 205-211, 1961.
- 5) Y. Mashiko: Pharm. Bull., 5, 354-362, 1957.
- 6) 益子安，甘露寺泰雄：温泉科学，16, 75-99, 1965.
- 7) 木暮敬：温泉科学：39, 5-13, 1989.
- 8) 甘露寺泰雄，温泉工誌：9, 67-74, 1974.