
原 著

ORP 評価に基づく塩素殺菌した温泉水の泉質変化

¹法政大学工学部物質化学科, ²日本温泉総合研究所

大河内正一¹, 大波英幸¹, 甲村和之¹, 森本卓也², 池田茂男¹

(平成 16 年 10 月 6 日受付, 平成 16 年 12 月 6 日受理)

ORP Evaluation of the Qualities of Chlorinated Hot Spring Waters

Shoichi OKOUCHI¹, Hideyuki OHNAMI¹, Kazuyuki KOHMURA¹,
Takuya MORIMOTO² and Shigeo IKEDA¹

¹ Faculty of Engineering, Hosei University

² Nippon Onsen Research Institute

Abstract

The ORP (oxidation-reduction potential) and pH measurements have been made on hot spring waters and their bath waters disinfected with chlorine at various spas including Dougo spa of Ehime Prefecture and Arima spa of Hyogo Prefecture. Our comparative analysis of the qualities of non-chlorinated and chlorinated waters revealed that disinfection with chlorine causes a qualitative change of waters from the reductive state to the oxidative state. To maintain a predetermined level of disinfection in treatment of hot spring waters, a considerably larger amount of chlorine must be added than that required for disinfection in treatment of ordinary service waters taken from rivers and lakes. The oxidative state of hot spring waters disinfected with a large quantity of chlorine should result in promotion of the oxidation or aging of human skins contrarily to what is expected to be beneficial in hot spring water bathing.

Key words : ORP, Oxidation-reduction potential, Dougo spa, Arima spa, Chlorinated hot spring water

キーワード : ORP, 酸化還元電位, 道後温泉, 有馬温泉, 塩素殺菌

1. はじめに

近年, 歴史的にも, また漱石の“ぼっちゃん”でも有名な道後温泉本館の塩素殺菌が大きな話題となっている。その理由として, 循環式の温泉では, 菌が増殖することから, 殺菌が義務づけられているが, 何百年来の“源泉かけ流し”の温泉にまで, 殺菌を愛媛県条例で決められたことによる。当然, レジオネラ菌などによる健康・安全上の問題は重要な課題ではあるが, これまで特に大きな

問題もなく受け継がれてきた“源泉かけ流し”の温泉までも、全国一律に（塩素）殺菌が義務付けられようとしている。温泉は温度調整を除いて自然のままの“源泉かけ流し”がこれまでの基本的な入浴スタイルであった。現在、約70%近くの温泉が循環式を採用しているとのことであるが、残りの温泉もすべて塩素漬けされても、果して本当によいのだろうか？

道後温泉本館の温泉水の塩素殺菌では、塩素投入前後で、その温泉水成分に変化はないとの分析結果が公表された。しかし、塩素添加で泉質に本当に変化はないのであろうか？

著者ら（大河内ら、1998、1999、2000、2002、2003；Okouchiら、2002）は、これまでORP（酸化還元電位）とpHの関係に基づき温泉を含めた各種水を検討してきた結果、温泉のより本質的な特性として、“還元系で、生きているが如く時時刻々ダイナミック（動的）に変化し、エージング（aging；老化）が起る存在”であること、および温泉の新たな効能として皮膚の酸化および老化抑制効果の可能性があることを提案してきた。そのため、温泉水は湧出後の時間経過だけでもエージングが進行するのに、殺菌のためとは言え、酸化剤である塩素が加えられることで、温泉水本来の還元作用を失い、その逆の酸化作用を有する泉質に変化する可能性が予想される。特に温泉では、温泉水の有する還元力を中和し、さらに殺菌レベルまでの塩素濃度（0.2～0.4 ppm が推奨）を確保する必要から、元々塩素のない通常の水を使用した場合と比較して、温泉水にはより多くの塩素添加が必要と思われる。このような温泉に入浴することは、塩素殺菌されたプールに入るのと同等となり、プールでは、髪が酸化され、脱色されることが知られているように、皮膚を酸化し、老化を促進する泉質に変化することが推測される。それ故、健常者では大きな問題にはならないが、アトピー患者のように皮膚にトラブルを抱えている人々にとっては、大きな刺激となることが指摘（Sekiら、2003）されている。

そこで今回、ORPとpHの関係に基づき、塩素添加で、成分的变化が観察し難い単純泉の道後温泉、および大きく成分変化が予想される鉄（Ⅱ）イオンを多く含む有馬温泉を代表として、各種温泉の殺菌前後での温泉水の実際的な特性変化について報告する。

2. 実 験

実験は、道後（道後温泉本館）および有馬温泉（金の湯）を含む各種温泉の源泉および塩素殺菌された浴槽水のORP、pHおよび残留塩素濃度の測定を行なった。測定方法およびデータ処理の方法は、これまでの報告（大河内ら、1998、1999）と同様にした。

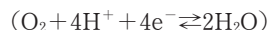
また、実際の温泉源泉に、次亜塩素酸ナトリウム水溶液を滴下し、ORPと残留塩素濃度の関係を求めた。

3. 結果および考察

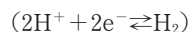
3.1 塩素添加による温泉水の泉質の変化

図1に、道後温泉（本館）の温泉源泉と、塩素殺菌したかけ流しの浴槽水のORPとpHの関係を示す。図中の上下の実線は、それぞれ(1)および(2)式で表されるネルンストの式に基づいた水のORPとpHの関係（Guenther, 1975）を示す。

$$\text{ORP} = 1.23 - 0.059 \text{ pH} \quad (1)$$



$$\text{ORP} = -0.059 \text{ pH} \quad (2)$$



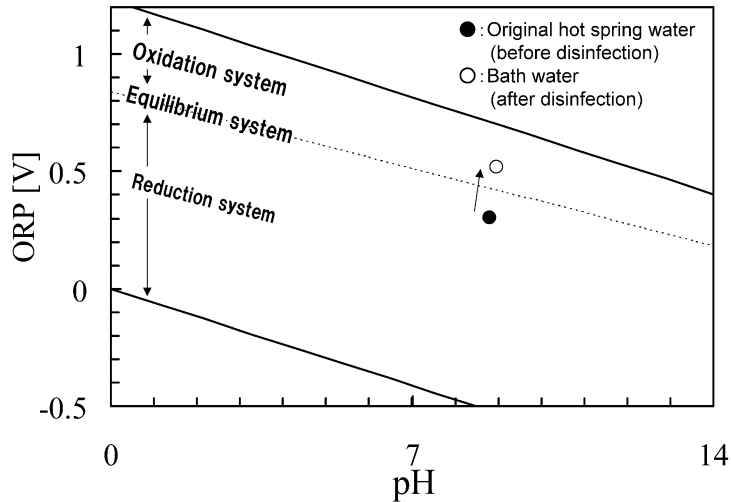


Fig. 1 Relationship between ORP and pH of the hot spring water with that of its bath water disinfected for Dougo spa (Honkan) of Ehime Prefecture.

図 1 道後温泉の殺菌前後での ORP と pH の関係

(1) および (2) 式はそれぞれ水の酸化分解および還元分解する境界線に対応し、通常の水では上下の境界線で囲まれた領域に存在する。また、破線は著者らによって提案 (大河内ら, 1998) された水の平衡 ORP (ORP_{eq}) の実験式で、(3) 式で与えられる。

$$ORP_{eq} = 0.84 - 0.047 \text{ pH} \tag{3}$$

すなわち、(3) 式で表される破線上の ORP 値は、水の平衡系を表し、この平衡 ORP 線を基に、線より上の領域は水の酸化系を、線より下の領域は水の還元系を示す。すなわち、pH7 により水の特性が酸性とアルカリ性に分類できるのと同様に、(3) 式に示す平衡 ORP 式により、水の特性が酸化系および還元系に分類できる。このことにより、大河内ら (1998) は温泉源泉はいずれも平衡 ORP 値より低い還元系であること、および温泉水のエイジング現象を、時間経過により温泉源泉が酸化されて平衡 ORP 値に近づくことから、(4) 式に示す平衡 ORP との差あるいは割合を、温泉水のエイジング指標 (AI 指標; Aging Index) として数値化を可能にした。

$$AI = ORP_{eq} - ORP \tag{4}$$

なお、(1) から (4) 式の ORP 値は、いずれも 25°C での標準酸化還元電位を示す。

図 1 から明らかのように、道後温泉本館では、源泉の水は (3) 式で示す破線の平衡 ORP 値より低い還元系を示した。一方、塩素殺菌された浴槽水は、残留塩素濃度として本来 0.2 から 0.4 ppm の範囲の濃度が推奨されているが、測定時の残留塩素濃度は 0.06 ppm と非常に低濃度にもかかわらず、明らかに浴槽水の ORP 値は還元系より酸化系にシフトした結果を示した。

表 1 には、平成 15 年に中央温泉研究所で分析した道後温泉の結果を示す。また、図 2 には、平成 7 年の愛媛県立衛生研究所の分析結果と、平成 15 年に中央温泉研究所および愛媛県立衛生研究所がそれぞれ分析した塩素殺菌前後での成分変化の比較を示す (中央温泉研究所, 2003)。図 2 から明らかのように、平成 7 年と 15 年の分析結果の比較では、約 8 年経過後でも、成分的な泉質変化が見られないことが分かる。

また、塩素添加前後での各成分比較でも、中央温泉研究所および愛媛県立衛生研究所の分析結果は、塩素添加前後での成分変化は無視できる程度のもものと判断された (図 2)。道後温泉のような表

Table 1 Chemical composition of Dougo spa (Honkan water) of Ehime Prefecture

表 1 道後温泉（本館）の温泉分析表

Cation components	mg/kg	Anion components	mg/kg	Nondissociation components	mg/kg
Na ⁺	72.0	F ⁻	12.5	H ₂ SiO ₃	40.3
K ⁺	0.7	Cl ⁻	33.8	HBO ₂	4.9
Mg ²⁺	1.3	SO ₄ ²⁻	16.2		
Ca ²⁺	3.9	HCO ₃ ⁻	63.5	Total	mg/kg
NH ₄ ⁺	0.1	CO ₃ ⁻	18.6		267.8

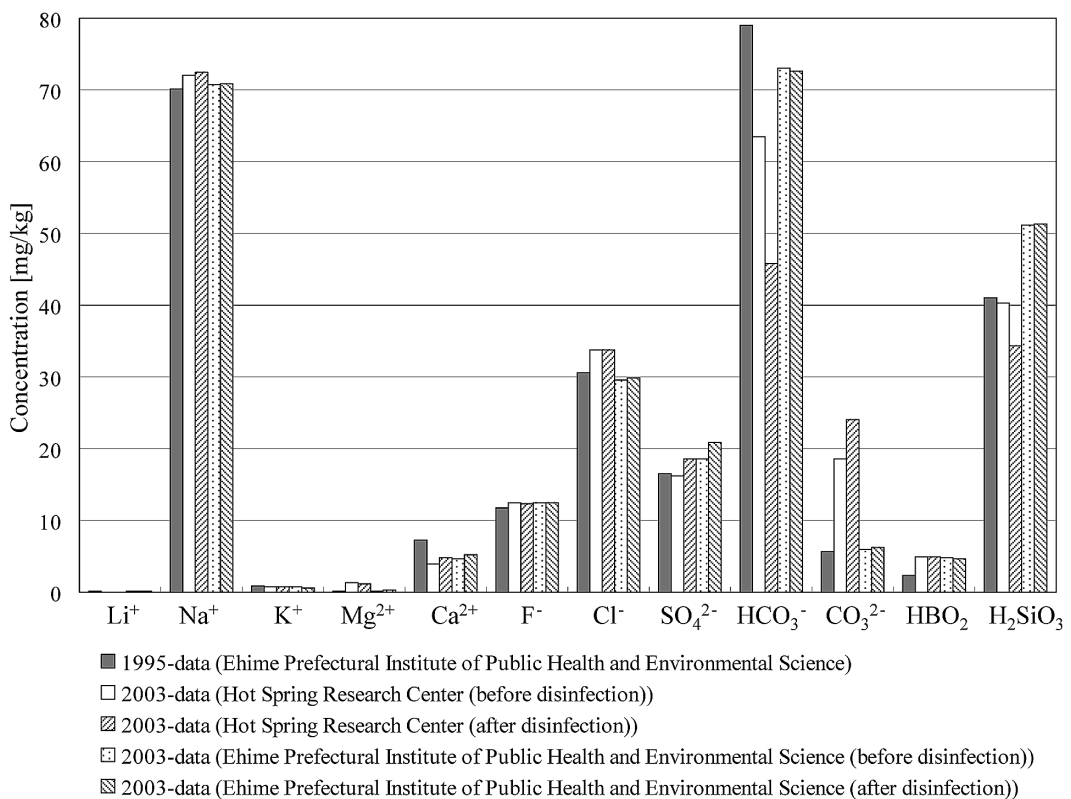


Fig. 2 Comparison of chemical compositions of the hot spring water and its bath water disinfected for Dougo spa (Honkan) of Ehime Prefecture.

図 2 道後温泉（本館）の殺菌前後での成分比較

1に示すアルカリ性単純泉の成分では、酸化剤である塩素によりそれら成分に変化が起こり難いことは、十分予想できる。しかし、ORP測定では、明らかに温泉水が還元系より、酸化系に変化する結果を示した。すなわち、温泉分析法で規定されている温泉成分には変化はないが、規定されていない未明の還元系物質が、塩素により酸化されると同時に、泉質も還元系より酸化系に変化したと考えられる。

Table 2 Chemical composition of Arima spa (Kinnoyu water) of Hyogo Prefecture

表 2 有馬温泉 (金の湯) の温泉分析表

Cation components	mg/kg	Anion components	mg/kg	Nondissociation components	mg/kg
Li ⁺	24.8	Cl ⁻	22000	H ₂ SiO ₃	147
Na ⁺	10000	Br ⁻	38.2	HBO ₂	218
K ⁺	2080	SO ₄ ²⁻	19.1		
Mg ²⁺	15.3	HCO ₃ ⁻	127.0		
Ca ²⁺	1920				
Mn ²⁺	24.2				
Fe ²⁺	102				
Cu ²⁺	0.18			Total	mg/kg
Zn ²⁺	0.17				36800

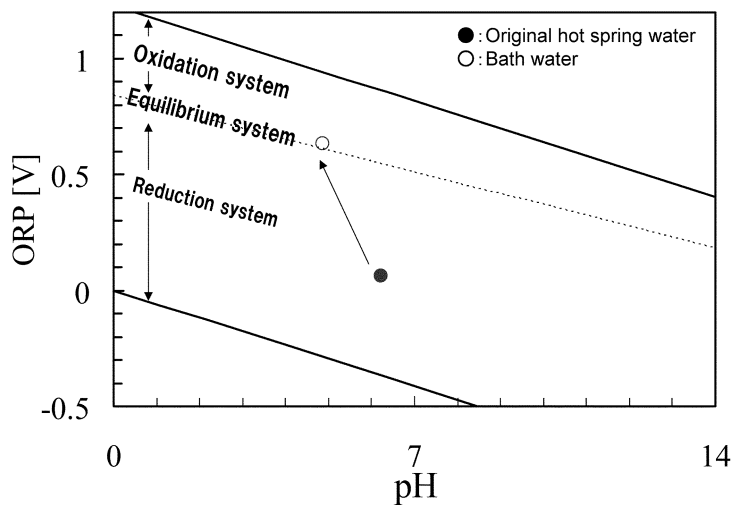


Fig. 3 Relationship between ORP and pH of the hot spring water and its bath water disinfected for Arima spa (Kinnoyu) in Hyogo Prefecture.

図 3 有馬温泉 (金の湯) の塩素殺菌前後での ORP と pH の関係

一方、表 2 に道後温泉と異なり溶解成分が多く、かつ塩素の影響を受け易い鉄 (II) イオンを多く含む有馬温泉会館の金泉の湯 (有明 1 号泉と 2 号泉の混合泉、含鉄-ナトリウム-塩化物強塩高温泉) の成分分析表を示す。源泉は、湧出直後透明であるが、空気に曝されることにより、鉄 (II) イオンが次第に酸化され赤褐色の水酸化鉄 (III) に変化して行く。ORP 値もそれに伴い上昇し、還元系から最終的に平衡系に達した。しかし、塩素殺菌した浴槽水では、より多くの水酸化鉄 (III) が析出すると同時に、測定時の遊離塩素濃度が 0.09 ppm と低濃度にもかかわらず、図 3 に示すように浴槽水は還元系から、明らかに酸化系へと変化した。さらに、pH もより酸性側にシフトした。それ故、有馬温泉では塩素殺菌により、明らかに成分変化が起こると同時に、温泉水の特性も酸化系

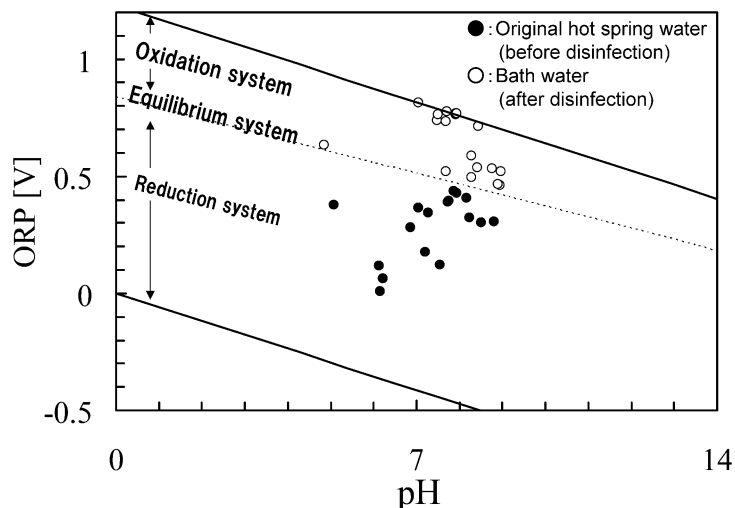


Fig. 4 Relationship between ORP and pH of the hot spring waters and their bath waters disinfected for various spas.

図 4 各種温泉での塩素殺菌前後での ORP と pH の関係

へと変化した。なお、pH の酸性側へのシフトは、鉄 (II) イオンと塩素の反応により生成した一部強酸性の塩化鉄 (III) が原因と考えられる。

図 4 に、その他の温泉も合わせて、源泉と塩素殺菌した浴槽水についての ORP と pH の関係の結果を示す。図から明らかなように、いずれの源泉も ORP 値は (3) 式で示す破線より下の領域にあり、温泉水の特徴である還元系を示す一方、それら源泉に塩素が加えられた浴槽水では、ORP 値はいずれも破線より上の領域にあり、酸化系になる結果を示した。浴槽水の残留塩素濃度は 0.2 から 0.4 ppm の範囲が推奨濃度になっているが、入浴者の数や塩素添加方法などにより経時的に変動する。今回の測定時では、0.06 の低濃度から 2.2 ppm の高濃度の範囲にあったが、いずれも塩素殺菌により、還元系の源泉から酸化系の浴槽水へと、泉質を変化させる結果を得た。

このような酸化系に変化した浴槽水への入浴は、すでに著者らが報告 (大河内ら, 1999, 2003 ; 大河内, 2003) したように、皮膚の ORP 値を上昇させ、皮膚を酸化傾向に導く。皮膚の酸化を抑制する温泉水の特徴である還元系とは、全く異なる泉質となる。それ故、源泉かけ流しの浴槽まで、塩素を添加することは、すべての温泉の特徴を全く失わせることに繋がる。

3.2 エイジング指標 AI と残留塩素濃度の関係

図 5 に、温泉源泉の水 (A および B 温泉) に次亜塩素酸ナトリウム水溶液を滴下し、その際の ORP-pH 関係を示した。次亜塩素酸ナトリウム水溶液の滴下量が多くなるにつれて、ORP は上昇し、還元系より、(3) 式で示す平衡 ORP を越えて酸化系にシフトした。

図 6 には、図 5 に基づいて残留塩素濃度と (4) 式で示す平衡 ORP (ORP_{eq}) との差で表したエイジング指標 AI (Aging Index) との関係を示す。図 6 から明らかなように、次亜塩素酸の滴下量が増すにつれて、AI 値は小さくなり、すなわち温泉源泉の水は次亜塩素酸により酸化されて ORP 値を上昇させ、次第に平衡系の AI=0 に達する。その間、残留塩素濃度はほぼゼロで一定で、さらに次亜塩素酸の滴下により、AI は酸化系のマイナスの値となった。当然、推奨される残留塩素濃度が 0.2 から 0.4 ppm では、明らかに温泉水は酸化系となった。残留塩素濃度は平衡 ORP 値 (AI=0) を

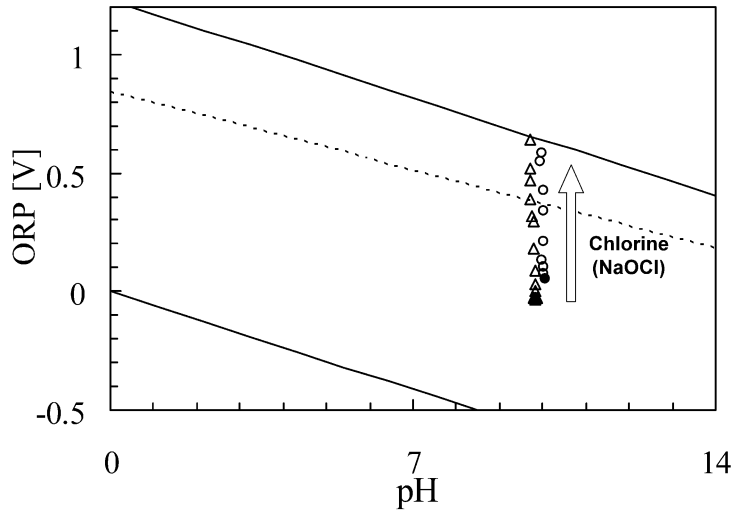


Fig. 5 ORP and pH changes of the hot spring waters by adding chlorine (sodium hypochlorite).

- , ▲ : Original hot spring water of A and B spas, respectively.
- , △ : Adding of chlorine (NaOCl) to the A and B spas.

図 5 塩素 (次亜塩素酸) 添加による温泉水の ORP と pH の変化

- , ▲ : A および B 温泉の源泉
- , △ : A および B 温泉源泉への塩素 (次亜塩素酸) 添加

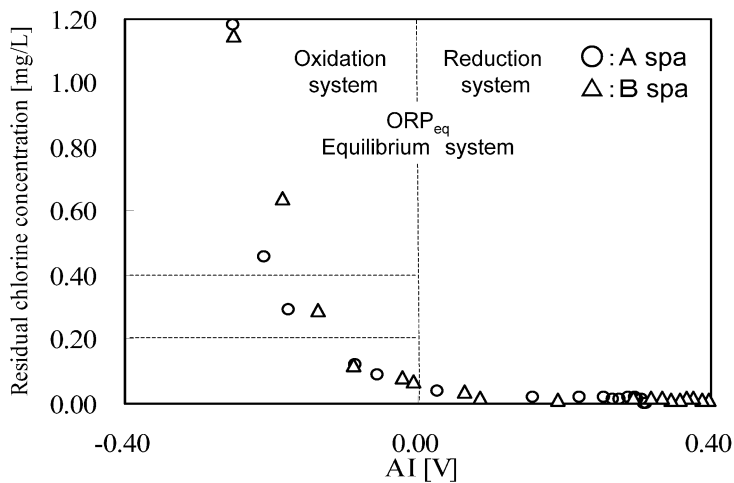


Fig. 6 Relationship between AI (Aging Index) and residual chlorine concentration in the hot spring waters.

図 6 温泉水の AI 指標と残留塩素濃度の関係

境にして、急激に増加することから、次亜塩素酸は、まず温泉水の還元力の中和に消費され、それ以上の次亜塩素酸の滴下で、残留塩素濃度が確認され、殺菌力が発揮されることになる。それ故、温泉水は塩素による殺菌効果を有効にするためには、塩素を含まない通常の水と比較して、より多くの塩素添加が必要となる。図 6 の 2 つの温泉源泉では、0.3 ppm の残留塩素濃度を保つためには、

精製水と比較して、5~6 倍の次亜塩素酸ナトリウム量を要した。温泉の中には、数十倍以上の次亜塩素酸ナトリウムを必要とする還元力の強い温泉もある。

以上の結果から、塩素添加により、明らかに温泉水は還元系より酸化系に泉質を変化させる結果を得た。このことから、“源泉かけ流し”の温泉を含めて日本全国（塩素）殺菌が義務づけられようとしている今日、奈良県の十津川村や新潟県妙高村・関温泉（大河内ら、2004）のように、“源泉かけ流し”宣言は、これまでの温泉浴用文化を守るためにも重要な意義を有すると思われる。そのためには、関係者のレジオネラ菌を含む、より一層の水回りの衛生管理の責務は重大である。

4. ま と め

- 1) ORP および pH の測定により、一見温泉成分が変化し難くみえる温泉でも、塩素殺菌により、還元系から酸化系への温泉の泉質変化が観察できる。
- 2) 塩素殺菌により、すべての温泉で ORP が上昇するだけでなく、pH や視覚的变化をとめない泉質を大きく変化させる温泉もある。
- 3) 塩素殺菌の有効性を確保した場合、温泉水の泉質は明らかに酸化系に変化し、皮膚を酸化系に導く可能性を有する。
- 4) 日本全国（塩素）殺菌が義務づけられようとしている今日、源泉かけ流し宣言の意義は大きい。

文 献

- 大河内正一、水野 博、草深耕太、石原義正、甘露寺泰雄（1998）：温泉水のエイジング指標としての酸化還元電位、温泉科学, **48**, 29-35.
- 大河内正一、菅野こゆき、勝本雅之、鈴木雅樹、甘露寺泰雄、漆畑 修（1999）：温泉水および皮膚の ORP（酸化還元電位）と pH の関係、温泉科学, **49**, 59-64.
- 大河内正一、菅野こゆき、鈴木雅樹、甘露寺泰雄（2000）：二酸化炭素泉の ORP と pH の関係、温泉科学, **50**, 94-101.
- 大河内正一、竹崎大輔、大波英幸、首藤祐樹、池田茂男、見城由紀夫、阿岸祐幸（2002）：二酸化炭素泉による末梢血流量増加の 2 次元的可視化について、温泉科学, **52**, 12-19.
- 大河内正一、竹崎大輔、大波英幸、阿岸祐幸、甘露寺泰雄、池田茂男（2003）：電解還元系の人工温泉について、温泉科学, **53**, 1-9.
- 大河内正一（2003）：生きている温泉とは何か—生体にやさしい生体に近い水を検証する—、くまざさ出版、東京。
- 大河内正一、大波英幸、森本卓也（2004）：ORP（酸化還元電位）による“源泉かけ流し”温泉の鮮度評価—事例研究（1）・関温泉—、温泉学会第 3 回全国大会報告要旨, 26-29.
- 中央温泉研究所（2003）：道後温泉本館への塩素添加による泉質変化について、中央温泉研究所。
- Guenther, W.B. (1975) : Chemical equilibrium, Plenum, New York, 207.
- Okouchi, S., Suzuki, M., Sugano, K., Kagamimori, S. and Ikeda, S. (2002) : Water desirable for the human body in terms of oxidation-reduction potential (ORP) to pH relationship, J. Food Sci., **67**, 1594-1598.
- Seki, T., Morimatu, S., Nagahori, H. and Morohashi, M. (2003) : Free residual chlorine in bathing water reduces the water-holding capacity of the stratum corneum in atopic skin, J. Dermatology, **30**, 196-202.