

---

原 著

---

## 二酸化炭素泉のORPとpHの関係

<sup>1</sup>法政大学工学部, <sup>2</sup>中央温泉研究所

大河内 正 一<sup>1</sup>, 菅野 こゆき<sup>1</sup>, 鈴木 雅 樹<sup>1</sup>  
甘露寺 泰 雄<sup>2</sup>

(平成12年3月1日受付, 平成12年8月1日受理)

## Relationship between ORP (Oxidation Reduction Potential) and pH in Spring Waters of Carbon Dioxide Type

Shoichi OKOUCHI<sup>1</sup>, Koyuki SUGANO<sup>1</sup>, Masaki SUZUKI<sup>1</sup>  
Yasuo KANROJI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Engineering, Hosei University

<sup>2</sup> Hot Spring Research Center

### Abstract

The relationship between ORP (Oxidation Reduction Potential) and pH in 30 natural cold and hot spring waters of carbon dioxide type ( $\text{CO}_2$  concentration over 250 ppm (mg/l)), including 16 spring waters over 1000 ppm, was investigated in comparison with artificial spring waters which dissolved forcedly carbon dioxide gas into warmed tap water. The natural spring waters were observed to be lower than the equilibrated ORP (ORP for waters equilibrated with the atmospheric circumstance) and to be gradually approached the equilibrated ORP with the elapse of time on exposure to air. Therefore, it was found that the natural spring waters of carbon dioxide type were reduction-system and aged to be oxidized by air, as well as the spring waters of the another types and are analogous to human skins with weak acidic region and reduction-system region. On the other hand, the artificial spring waters were weak acidic region, but not reduction-system region. Therefore, the natural spring waters have not only the improved effects for cardiovascular functions and peripheral circulation by  $\text{CO}_2$  bathing but also may be expected to have the function of depressing the aging of human skins.

Key words : Spring water of carbon dioxide type, Artificial spring water, Oxidation reduction potential, ORP, pH, Aging, Skin

キーワード：二酸化炭素泉, 人工温泉, 酸化還元電位, ORP, pH, エージング, 皮膚

## 1. はじめに

著者ら(1998)はこれまでに温泉源泉のORP-pH関係を測定し、温泉源泉は通常大気環境と平衡にある水のORP(平衡ORP)より低い還元系にあることを明らかにしてきた。そして、湧出直後より時間の経過にともない源泉は酸化されてORPは高くなり、平衡ORPに近づくことを示した。それ故、平衡ORPとの差または割合をAI指標(Aging Index)として定義し、それら指標により温泉水のagingの定量化ができることを明らかにしてきた。さらに、泉浴により大きな影響を受ける皮膚についてもORP-pH関係を測定し、皮膚は弱酸性だけでなく還元系にあるという新たな知見を得た(大河内ら, 1999)。そして、加齢にともない皮膚は酸化され、ORPは平衡ORPに近づくことより、皮膚のagingも温泉水と同様にAI指標により評価できることを報告してきた。それ故、温泉はこれまで湧出温度および溶解成分で定義されているが、温泉のより本質的特徴として著者らは“還元系でagingが起こる”ことを、さらに温泉の新たな効能として皮膚の酸化を防ぎ、agingの抑制または予防効果の可能性を提案してきた。

そこで今回、末梢血管拡張作用、皮膚血流量増加作用および温感持続作用などが確認され、それ故血圧を下げ、疲労回復の促進等の生理学的効能が明らかにされている二酸化炭素泉について(下沖ら, 1999; Schmid, 1998; Hartmann et. al., 1998; 萬, 1987, 萬ら, 1984a, 1984b; 石田, 1936; 海老原, 1935), 上記ORP-pH関係に基づき詳細に検討することとした。二酸化炭素泉の多いヨーロッパではこれらの効能から“心臓の湯”として、循環器系治療に温泉療法が適用されてきた。今後益々高齢化し、シルバー社会を迎える日本社会にとって、泉浴の健康面から心臓に負担の少ない泉浴の可能を有する二酸化炭素泉は、大いに期待されるべき温泉と思われる。さらに、現在の健康志向を含めた温泉ブームの中で、特に改めて見直されるべき温泉の泉質と考えられる。しかし、日本では二酸化炭素泉は数が非常に少なく、前報(大河内ら, 1998)での調査でも2例と少なく、しかもそれらのORPは平衡ORPに近い結果を示した。そこで、二酸化炭素泉を約30例程に増やし調査すると同時に、天然二酸化炭素泉と二酸化炭素を温水に溶解させた人工二酸化炭素泉との比較も行った。

## 2. 実 験

天然二酸化炭素泉( $\text{CO}_2$ として250ppm以上)は東北から北九州にかけての30源泉について、源泉採取直後と一週間経過後のORP-pH関係を測定した。一方、人工二酸化炭素泉では、二酸化炭素ガス系入浴剤を用いる方法( $\text{CO}_2$ 濃度として、約100ppm以下)(萬ら, 1984a, 1984b)、風呂の燃焼ガスを浴槽水と接触させる方法(約150ppm以下)(白倉ら, 1995)および二酸化炭素ガスボンベより高圧二酸化炭素ガスを中空糸膜を介して溶解させる方法(1000ppm以上)(内田, 1998)を用い、それぞれ水道水を加温した浴槽水(40℃)に二酸化炭素ガスを溶解させて人工二酸化炭素泉を準備し、それら浴槽水のORPおよびpHを測定した。なお、実験結果はすべて25℃、ORPは標準水素電極基準に換算(大河内ら, 1998, 1999)して整理した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 天然二酸化炭素泉

図1に、調査した二酸化炭素泉(250ppm以上)の場所を示す。また、図2には、それら二酸化炭素泉の $\text{CO}_2$ 濃度と温度および溶解成分濃度(気体成分除く)との関係を示す。調査した二酸化炭素泉



Fig. 1 Spas sampled natural spring waters of carbon dioxide type.

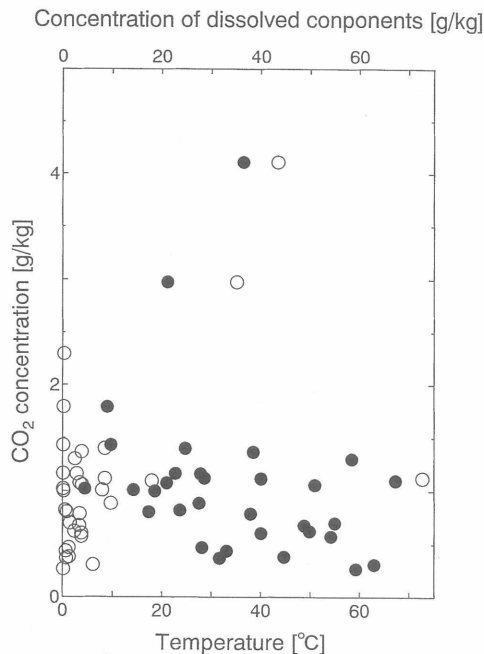


Fig. 2 Relationships between carbon dioxide concentration-temperature (●) and concentration of dissolved components (○) in natural spring waters sampled.

30源泉の内、CO<sub>2</sub>濃度1000ppm以上の療養泉に分類できるものは16源泉あった。1992年の日本温泉・鉱泉分布図及び一覧(金原, 1992)に掲載されているCO<sub>2</sub>濃度1000ppm以上の二酸化炭素泉は、掲載された温泉全体の約1.5%の55源泉で、今回調査した16源泉はその20%に相当する。二酸化炭素泉は上記日本温泉・鉱泉分布図及び一覧によると、主に信州、近畿、山陰、北および南九州に分布しており、今回の調査では東北、信州、近畿および北九州でサンプリングを行った。図2は調査した二酸化炭素泉の溶存二酸化炭素濃度と湧出温度の関係(●印)および溶存二酸化炭素濃度と溶解成分濃度の関係(○印)を示す。前者の関係では、●印は僅かではあるが右下がりとなり、湧出温度の上昇とともに二酸化炭素濃度の減少傾向がみられた。しかし、後者の関係では、特に傾向性はみられなかった。図2から明らかなように、CO<sub>2</sub>濃度として、その多くは2000ppm以下であるが、日本での最高濃度を競うと思われる4000ppmを越える高濃度二酸化炭素泉も含まれた。また、溶解成分濃度では1000ppm以下の単純二酸化炭素泉から、海水よりはるかに高い溶解成分濃度60000ppm以上を含む源泉もあった。

図3に、二酸化炭素泉(CO<sub>2</sub>濃度1300ppmの単純二酸化炭素泉、温度33.8℃、pH6.6)に泉浴したときの代表的な一例を示す。図3で見られるように、泉浴により気泡(CO<sub>2</sub>)が肌に付着している様子が観察できた。また、泉浴で浸った部分と浸っていない部分に境目が観察された。これは体温より低い33.8℃の泉温にもかかわらず、泉浴で浸った部分では、皮膚の血流量が増加し肌が赤くなった皮膚潮紅の結果である。この泉温では、さら湯では寒さを感じるが、二酸化炭素泉では暖かみさえ感じた。これらの結果は、二酸化炭素泉の末梢血管拡張作用、皮膚血流量増加作用による皮膚潮紅、および冷感麻痺作用、すなわち不感温度の低下(真水の35℃から33℃への低下)による効果で説明されている。

図4に、二酸化炭素泉のORP-pH関係を示す。なお、図4の上下の実線は(1)および(2)式で表される水が酸化および還元分解される境界線をそれぞれに示す。

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

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

また、破線は(3)式で与えられる通常大気環境下での水の平衡ORPを示す(大河内ら, 1998, 1999)。

$$\text{ORP} = 0.84 - 0.047\text{pH} \quad (3)$$

図4から明らかのように、湧出直後の二酸化炭素の源泉(○印)は、いずれも(3)式で示す平衡ORP(破線)より低く、還元系を示した。さらに、時間の経過(●印)にともないagingを起こし、平衡ORP値に近づくこれまでに測定してきた泉質の異なる温泉源泉と同様の結果が得られた。二酸化炭素泉も平衡ORP値に近い前報(大河内ら, 1998)の源泉(2源泉)に類似しているものだけでなく、ORPがかなり低く強い還元性を示す源泉もあることが確認できた。一方、pHでは約4~8の間にあり、その多くは弱酸性から中性付近に分布し、皮膚のpH範囲に対応している結果が得られた。温泉は一般的にpHが弱酸性のものが少ないことから(古賀, 1990)、二酸化炭素泉はその数が少ないだけでなく、pHの上からも希少な温泉であることがわかった。

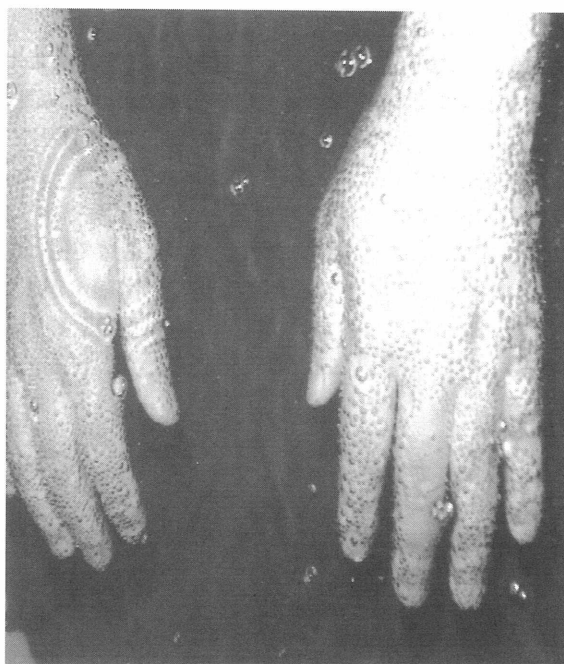


Fig. 3 CO<sub>2</sub> bubbles in carbon dioxide bath.

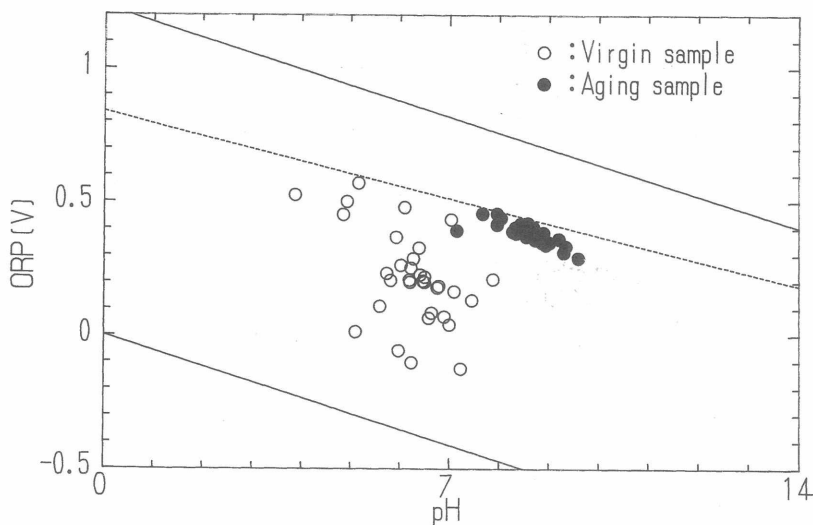


Fig. 4 Relationship between ORP and pH in natural spring waters of carbon dioxide type. (○ : Virgin samples, ● : Aging samples)

### 3.2 人工二酸化炭素泉

図5に、二酸化炭素系市販入浴剤を40℃の浴槽水に溶解したときのORP-pH関係を示す。浴槽水のORP(●印)は破線の平衡ORPより高い酸化系を示した。これは浴槽水として水道水を用いていることから、水道水に含まれている残留塩素が原因である。浴槽に入浴剤を添加することにより、入浴剤は泡を放出しながら溶解し、pHは生成したCO<sub>2</sub>により弱酸性にシフトした。しかし、ORPは多少低下するものの、平衡ORPより高い酸化系であった。

図6に、風呂の燃烧ガスを浴槽水と充填塔で循環的に接触させ、浴槽水中にCO<sub>2</sub>を溶解させたときのORP-pH関係を示す。図は26℃の浴槽水が40℃になるまでの結果の一例である。pHはCO<sub>2</sub>により弱酸性にシフトする一方、ORPは低下し酸化系より平衡ORPに達した。これは充填塔での気

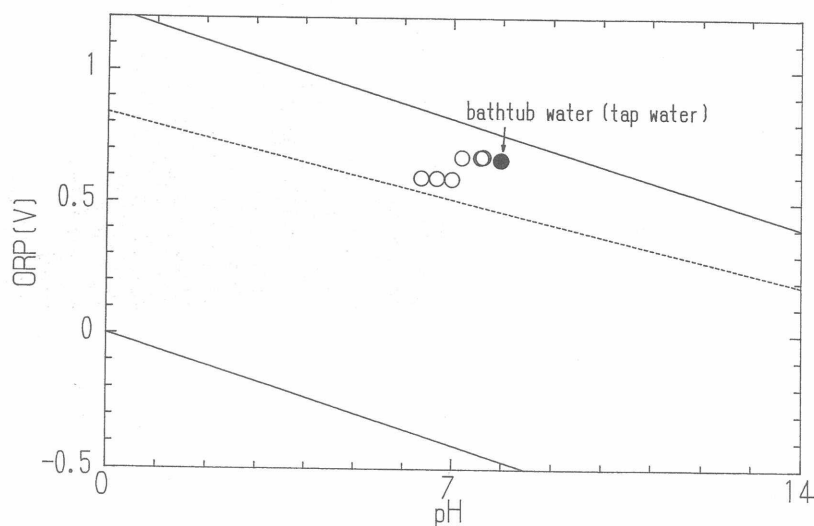


Fig. 5 Relationship between ORP and pH in artificial spring water dissolved CO<sub>2</sub> using a tablet consisting of carbonate and organic acid.

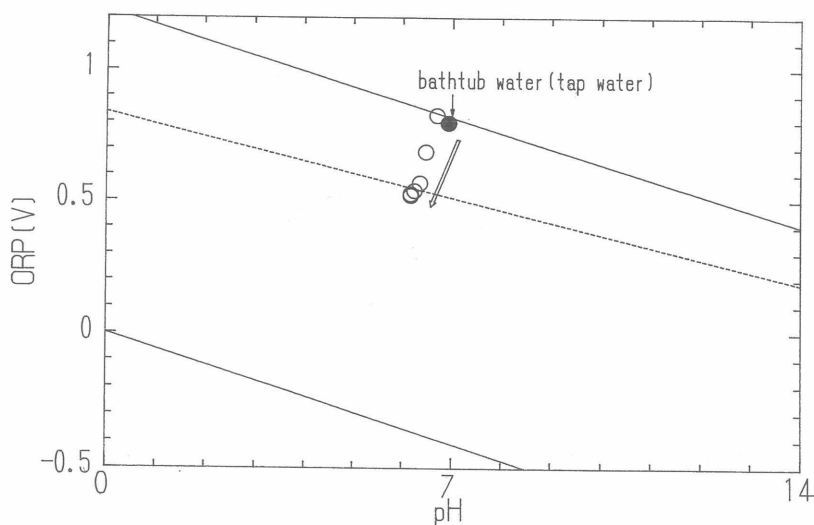


Fig. 6 Relationship between ORP and pH in artificial spring water dissolved CO<sub>2</sub> using burning gas for bathing.

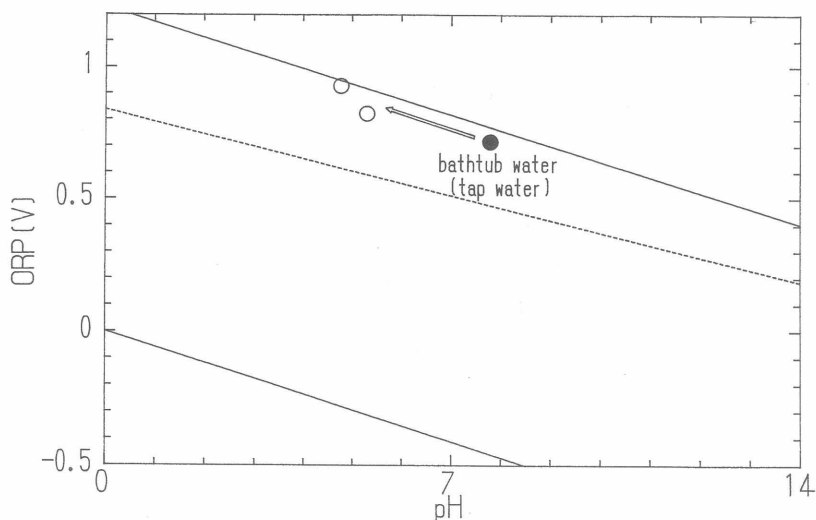


Fig. 7 Relationship between ORP and pH in artificial spring water dissolved CO<sub>2</sub> using a multi layered composite membrane hollow fiber.

液接触過程で水道水中の残留塩素が揮散等により浴槽水から除去された結果と考えられる。

図7は、二酸化炭素ポンベよりCO<sub>2</sub>を40℃の温水に中空糸膜を通じて溶解させたときのORP-pH関係を示す。CO<sub>2</sub>が高濃度で溶解するため、pHは前記の2方法と比較して、より酸性側にシフトしていることがわかる。しかし、ORPは残留塩素のため酸化系のままであった。なお、残留塩素を活性炭で除去した温水で実験した場合、ORPは平衡ORPを示した。したがって、浴槽水にCO<sub>2</sub>を溶解させただけの人工二酸化炭素泉では、いずれもORPは平衡系以上の酸化系にある。一方、pHはいずれの人工二酸化炭素泉でも弱酸性となり、皮膚のpH範囲に類似した。

### 3.3 天然および人工二酸化炭素泉の比較

図8に、模式的に天然と人工二酸化炭素泉および皮膚のORP-pH関係を示した。天然温泉は、一般的に平衡ORPより低い還元系で、pHは1付近の強酸性から10を越える強アルカリ性まで広く分布している(大河内ら, 1998, 1999)。しかし、先に指摘したように弱酸性が少ない傾向にあり、その中でも天然二酸化炭素泉は還元系で、弱酸性であるのが特徴と考えられる。天然と人工二酸化炭素泉との比較では、両者とも弱酸性では一致するが、前者は還元系、後者は逆の平衡系から酸化系であった。それ故、泉浴で大きな影響を受ける弱酸性で還元系の皮膚は、天然二酸化炭素泉の方がより皮膚に近い対応すると考えられる。このことから、天然二酸化炭素泉はCO<sub>2</sub>の末梢血管拡張、皮膚血流量増加、温感持続などの生理学的効果の他に皮膚の酸化防止、老化抑制効果が期待できる可能性を秘めた温泉と思われる。そこで、人工二酸化炭素泉をより天然泉に近づけるためには、還元系を工夫する必要がある。しかし、皮膚に対するORPまたは還元性の具体的作用等については、今後の検討課題である。

## 4. ま と め

今回調査した天然二酸化炭素泉は、日本では数が少なく、ポピュラーな泉質の温泉ではない。化学的反応を利用して二酸化炭素を生成させる市販入浴剤の方が、天然二酸化炭素泉より有名な存在

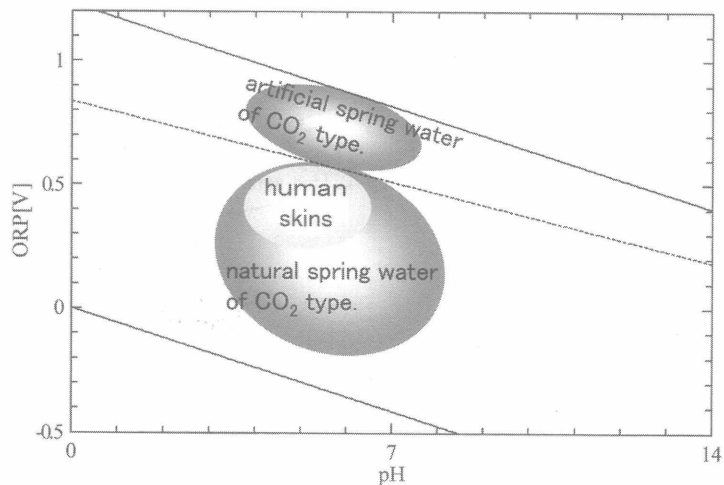


Fig. 8 Diagrammatic representation of relationships between ORP and pH in natural and artificial spring waters of CO<sub>2</sub> type, and in human skins.

である。しかし天然二酸化炭素泉のなかでも、大分県九住山系の長湯(直入町)がドイツの二酸化炭素泉で知られた都市と温泉文化交流を通じ、日本一の炭酸泉を世界にアピールしている所もある。また、日本三大古湯でもある有馬温泉では、赤褐色の酸化鉄の金泉と無色透明の二酸化炭素泉の銀泉が知られている。しかし、銀泉の方はあまり有効利用されていないのが実情のようである。一般的に二酸化炭素泉の多くは、源泉の湯量も少なく、山間の一軒宿の温泉として細々と経営されているのが実態である。日本ではこのように二酸化炭素泉の評価は低いだが、しかし今後益々泉浴の健康面からの重要性が増すと期待される。そこで今回、天然および人工二酸化炭素泉について検討し、以下のような結果を得た。

- ①天然二酸化炭素泉は還元系で、湧出後の時間経過にともない平衡系に近づき、従来の温泉源泉と同様のagingが起こる。
- ②天然二酸化炭素泉のpHは、従来の温泉で数の少ない弱酸性が多い。
- ③天然二酸化炭素泉は、還元系で弱酸性の皮膚に類似した泉質を有する。
- ④CO<sub>2</sub>を温수에強制的に溶解しただけの人工二酸化炭素泉は、弱酸性となるが、ORPは天然二酸化炭素泉と逆の酸化系から平衡系である。

## 文 献

- 石田昭三(1936)：炭酸泉の心臓拍出量並びに基礎代謝に及ぼす影響について、日温気物医誌, 2, 296-325.
- 内田 誠(1998)：多層複合中空糸膜(MHF)の開発と応用, 人工炭酸泉, 1, 17-20.
- 海老原隆佐(1935)：人工炭酸浴の血圧および脈拍におよぼす影響について、日温気物医誌, 1, 219-253.
- 大河内正一, 水野 博, 草深耕太, 石原義正, 甘露寺泰雄(1998)：温泉水のエー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.

金原啓司(1992)：日本温泉・鉱泉分布図及び一覧，通商産業省地質調査所，茨城。

古賀昭人(1990)：温泉の化学，日本温泉気候物理医学会編「温泉医学」，69-73，日本温泉気候物理医学会，東京。

Schmid, K. L.(訳：入來正躬)(1998)：炭酸浴(炭酸泉)，人工炭酸泉，1, 5-9.

下沖 晋，辻 隆之，遠藤宏和，森反俊幸，榊原巨規，大坪弘明，松尾 汎，中野寿彦，藤元登四郎(1999)：足背部皮膚血流量計測による人工炭酸泉足浴時の至適炭酸濃度および湯温の検討，人工炭酸泉，2, 4-8.

白倉卓夫，田村耕成(1995)：直接接触熱交換式潜熱回収温水加熱機を用いた人工二酸化炭素水浴の血行動態におよぼす影響，日温気物医誌，58, 121-126.

Hartmann, B., Pittler, M. and Drews, B.(訳：入來正躬)(1998)：小動脈閉塞性疾患の患者のCO<sub>2</sub>温泉療養：生理と臨床，人工炭酸泉，1, 10-16.

萬 秀憲(1987)：炭酸ガス浴剤の進歩と課題，フレグランス ジャーナル，臨時増刊No. 8, 23-30.

萬 秀憲，久保裕一郎，江口泰輝，河本知二，砂川 満，古元嘉昭(1984a)：人工炭酸浴に関する研究(第1報)炭酸泉の有効炭酸濃度について，日温気物医誌，47, 123-129.

萬 秀憲，久保裕一郎，江口泰輝，河本知二，砂川 満，古元嘉昭(1984b)：人工炭酸浴に関する研究(第2報)炭酸ガス浴剤の皮膚血流増加作用，日温気物医誌，47, 130-136.