

原 著

硫黄泉を対象とした酸化還元電位分析法の 検討と野沢温泉水への適用

森本卓也¹⁾, 小島英和¹⁾, 大河内正一²⁾, 大波英幸²⁾

(平成 22 年 3 月 31 日受付, 平成 22 年 4 月 29 日受理)

Investigation of ORP (Oxidation-Reduction Potential) Measurement on Sulfur Springs and Its Application on Hot Spring Waters in Nozawa Onsen

Takuya MORIMOTO¹⁾, Hidekazu KOJIMA¹⁾, Shoichi OKOUCHI²⁾
and Hideyuki ONAMI²⁾

Abstract

Although geochemical analysis of hot spring waters is the best way to characterize the chemical condition of hot springs, it is not suitable for a multipoint investigation of aged deterioration and route of hot springs from the viewpoint of cost, mobility, and simplicity. Therefore, an exploration with ORP/pH meter, which is a handy and mobile device for hot spring research, was carried out in order to measure the effectiveness of ORP measurement.

We studied both acidic sulfur springs containing H₂S and alkaline sulfur springs containing HS⁻ in this paper. The ORP/pH meter measurements revealed aging and changes in water quality of sulfur springs. A practical research was applied for alkaline sulfur springs in Nozawa Onsen, and found that there are few differences between the hot spring waters at the fountainheads and those at the bathtubs. The result confirms that hot spring waters have been offered in good condition to most accommodations in Nozawa Onsen. Moreover, the application of ORP measurement has pointed out the problems of some accommodations. After the improvement of their bath facilities, the quality of the hot spring waters in Nozawa Onsen was also improved. The result confirms that ORP measurement is an effective indicator when we observe the condition of hot springs easily and quickly.

Key words : ORP (Oxidation-Reduction Potential), Aging, Sulfur spring, Nozawa Onsen, Management of hot springs

¹⁾ 日本温泉総合研究所 〒150-0002 東京都渋谷区渋谷 2-19-15. ¹⁾ Nippon Onsen Research Institute, 2-19-15 Shibuya Shibuya-ku Tokyo 150-0002, Japan.

²⁾ 法政大学生命科学部 〒184-8584 東京都小金井市梶野町 3-7-2. ²⁾ Faculty of Bio Science and Applied Chemistry, Hosei University, 3-7-2 Kajino-cho Koganei-shi Tokyo 184-8584, Japan.

要 旨

化学成分分析は温泉の詳細を知る最も確実な方法であるが、リアルタイムでの概況把握や経時変化の観測、多点調査にはコストや手間がかかり、機動力という点でも不向きである。そこで、本研究では硫黄泉を対象とし、簡便ながら温泉の状況を的確に把握できる調査手法の一つとして、ORP/pH メータを用いた酸化還元電位分析法の有用性を検証した。H₂S が主体の酸性硫黄泉、HS⁻ が主体のアルカリ性硫黄泉の老化（エイジング）傾向を調査し、還元性の消失が泉質変化に直結する硫黄泉の変化の概要を把握した。これに基づき、アルカリ性硫黄泉の野沢温泉において同分析法の総合的な実証の機会が得られ調査したところ、同温泉のほとんどの温泉利用施設において老化の進行が抑制され、源泉と大差のない温泉水が提供されていることを明らかにした。

また、同分析法の応用として温泉設備上の問題点を特定し、その改善効果を確認することで、温泉の品質向上にも寄与した。これらの実証により、酸化還元電位測定法は有用な調査手法になり得ることが示された。

キーワード：酸化還元電位、老化（エイジング）現象、硫黄泉、野沢温泉、温泉管理手法

1. はじめに

最近あまり見かけなくなってきたが、かつて温泉分析書の浴用上の注意事項欄には「新鮮な温泉が最も効用があると言われている」と書かれていた（環境庁自然保護局長通知、1982）。温泉には老化現象があり、それが進行すると期待される効用は減退する。この裏付けとしては、老化した温泉と新鮮な温泉には明らかな差異があることが報告されている（関、1942；木村、1959；平林、1959；有地ら、1978）。

しかし、温泉需要の拡大と温泉利用者のニーズの多様化を背景に、経済的な合理性、資源保護、衛生管理がより重要視されるようになった。これにともない温泉の集中管理、循環ろ過、塩素消毒が広がるなかで、温泉の新鮮さや効用への認識は後退気味となった。

温泉法第 18 条では、温泉利用施設の「見やすい場所」に温泉分析書の掲示を義務付けている。しかし、温泉分析が行われる源泉と利用場所は離れていることが一般的であり、また、施設側での温泉利用状況も千差万別であることから、すべての場合において掲示内容が適切であるとは限らない。よって、利用場所に湧出地での温泉分析書が掲示されている以上、源泉との差異の有無を追求することは科学的観点のみならず、温泉利用者の消費者的な観点でも極めて重要であると考えられる。

そこで、源泉から浴槽までの温泉水の変化をトレースする方法として、ORP ならびに pH メータを用いた酸化還元電位分析法による平衡 ORP 式、ならびにエイジング指標（大河内ら、1998）を活用した調査手法の確立に取り組んだ。

温泉水の酸化還元電位測定では温泉分析書に計上されていない理化学的性状が把握できるが、化学種の特定や定量はできず、その詳細には不明な点も多い。

だが、泉質や主要成分別に得た温泉水の酸化還元電位データを蓄積することで傾向を把握し、信頼できる温泉分析書との対比や電気伝導率や塩化物イオンメータ等の併用、配管設備や温泉利用状況等の情報を重ね合わせることで、示される酸化還元電位の意味が明確になる。

とくに還元性の消失、つまり硫黄成分の酸化が泉質変化にも直結する硫黄泉の状態を知るには最適であり、その変化の傾向は硫黄化学種の安定領域を示す Eh-pH 図（Garrels and Christ, 1965）とも相関性が認められた。

本研究では酸化還元電位分析法による硫黄泉の変化の考察と、これを指標とした野沢温泉における測定調査、ならびに設備改善を目的とした応用例について報告する。

2. 硫黄泉における酸化還元電位の挙動の把握と検討

2.1 サンプルングと測定方法

酸化還元電位はただ測定して数値を読み上げるだけでは意味をなさず, pH と一体で解析することが必要である. 酸化還元電位は pH の関数でもあり, 同じ値でも pH が異なれば持つ意味が変わるからである.

本研究では, これらデータの評価法として大河内ら (1998) が提案した平衡 ORP 式 (1), エイジング指標 (AI: Aging index) (2) を用いた. その定義を以下に示す.

$$\text{ORP} = 0.84 - 0.047 \text{ pH} \quad (1)$$

$$\text{AI}(\%) = (\text{ORP}_{\text{eq}} - \text{ORP}) / (\text{ORP}_{\text{eq}} - \text{ORP}_0) \times 100 \quad (2)$$

(1) 式により導かれる平衡 ORP 線は, Nernst の式に基づく水の酸化分解ならびに還元分解の境界線の間, すなわち大気下で水として存在できる領域内に引かれる. 対象となる測定値がその平衡線より上回る場合は酸化系, 下回る場合は還元系, 平衡線前後の場合は平衡系と評価される.

湧出後の温泉は刻々と老化現象が進み, (1) 式による平衡線へと近づいていき, 最終的には同線の付近で安定した状態となる. よって, 湧出時点の還元系から平衡系に至るまでの変化率を合理的に示す必要がある. その解析法が AI 指標であり, 上記 (2) 式により求められる.

本研究のテーマは硫黄泉であるが, H_2S が主体の酸性系と HS^- が主体のアルカリ系とでは硫黄の化学種が異なることから, 両系統の傾向に違いがないか把握しておく必要があるが, 当然, 老化現象の進行によって泉質変化が起きる. 後述する酸性系とアルカリ系の温泉分析書と対比した実例データから, 硫黄泉の資格が失われると推定されるおおよその境界線を導くことができ, それは (3) 式として得られた.

$$\text{ORP} = 0.38 - 0.041 \text{ pH} \quad (3)$$

本研究の議論を進めるための手がかりとして, 以後の図中で (3) 式に基づく境界線を破線で示す. もちろん, 破線は絶対的なものではなく, おおよそその前後においてという意味合いである.

現場での測定では ORP/pH メータ (東興科学研究所, TPX-90Si) を使用した. ORP メータの電極は塩化銀電極のため, 測定値は 25°C に温度換算された標準水素電極基準の電位を用いた. また, pH はガラス電極を使用した. 温泉水は各現場で速やかにサンプルングを行い, その場で特製のツバを装着した電極により極力, 空気との接触を遮断させて測定した.

測定箇所は各施設とも泉源, 湯口, 浴槽の 3 カ所を基本とし, 必要なに応じて測定箇所を追加した. 浴槽においては, 湯口から見て対角線上にある浴槽角部分でのサンプルングを基本とした.

2.2 酸性硫黄泉の挙動

酸性硫黄泉では, 泉源や引湯経路が開放状態であったり急激な落差があったりすると, H_2S の散逸が促進されることが知られている. 草津温泉・湯畑源泉の H_2S を測定した山縣ら (1953) は, その流路上で段階的に H_2S が減少し, とくに湯畑末端の湯滝において激減することを指摘した.

湯畑源泉は将軍お汲み上げの湯棹あたりで湧出した後, 湯花を採取するための木樋を経た後, 湯滝となって落下する. そこで山縣ら (1953) の報告に基づき, ORP メータを用いて湯畑内, そして同湯が送られている共同浴場湯口までの経路をトレースした (Fig. 1).

その結果, 湯畑上流部の湧出地点 (▲印) と同下流部の湯滝下の滝壺 (◆印) では pH に目立った変化はないものの, 酸化還元電位は一気に上昇し, AI は 77.2% に達した. 湯畑は全長約 60 m, 流速は秒速 1 m 程度であることから, 湧出後わずか 1~2 分で大きく変化したことになる. 山縣ら (1953) はヨードならびにチオ硫酸ソーダを用いた簡易法による H_2S の測定であるため正式な分析

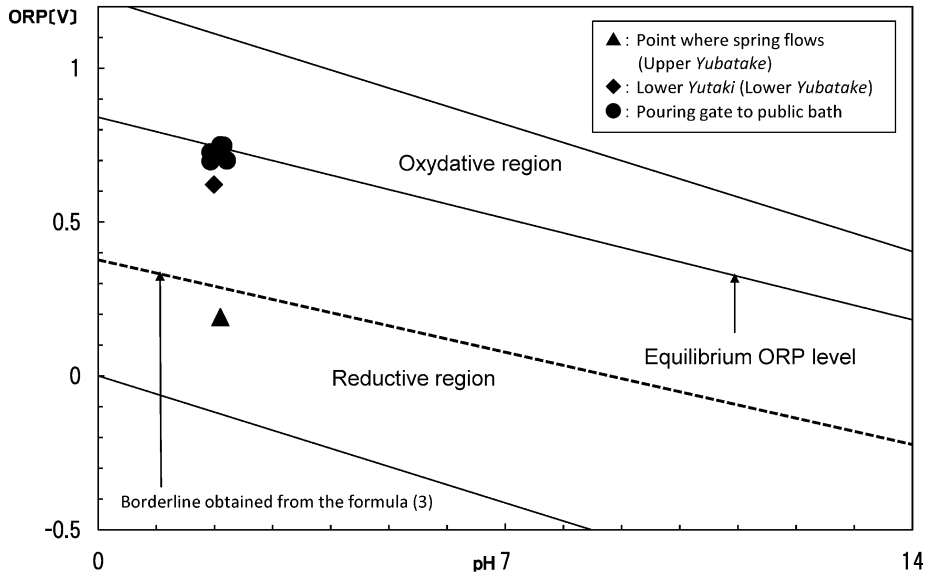


Fig. 1 Tendency of aging of hot spring waters at Yubatake in Kusatsu Onsen viewed from ORP-pH relationship.

▲ : Point where spring flows (Upper Yubatake). ◆ : Lower Yutaki (Lower Yubatake). ● : Pouring gate to public bath.

図 1 ORP-pH 関係でみた草津温泉湯畑源泉のエイジング傾向

▲ : 湧出地点 (湯畑上流). ◆ : 湯滝下 (湯畑下流). ● : 共同浴場湯口

値とは乖離があるが、その変化の傾向では酸化還元電位の観点でもほぼ同様の観測となった。

さらに、湯滝から落ちた湯は町内の各温泉施設へ送られるが、同湯が送られている 6 カ所の共同浴場湯口 (●印) ではいずれもほぼ平衡系に達しており、AI は 90~100% であった。湯畑源泉の分析書によると H₂S は 13 mg/kg (2004 年分析) となっている。各所の末端湯口の分析値は不明だが、山縣ら (1953) が報告で示した傾向と Fig. 1 で示す結果からみて、H₂S はほとんど消失していると考えられる。

次に草津温泉と同様の泉質で、より濃厚な成分も持つ北海道・川湯温泉における自然湧出と動力揚湯の違いを示す (Fig. 2)。川湯温泉は温泉街より 2 km ほど南にある活火山・硫黄山を源とし、深さ 2~30 m に賦存する浅い層状泉である (鈴木ら, 2000)。このため大半が自然湧出であるが、場所により動力揚湯も行われている。泉源のほとんどは温泉街の中心を流れる湯川沿いに分布しているが、調査した 11 泉源の酸化還元電位は湧出条件により A, B の二つのグループに明確にわかれる結果となった。

自然湧出の A グループの温泉分析書には含硫黄の表記が見られ、H₂S は 5~7 mg/kg、酸化還元電位は総じて低めであった。一方、B グループでは含硫黄の表記は見られず、H₂S は 2 mg/kg 以下で酸化還元電位は高めであり、平衡系に近かった。動力による汲み上げの際に温泉水が攪拌されたことで、H₂S の散逸が促進された結果と考えられる。

この泉質が類似する両温泉地での調査により、酸性硫黄泉の還元状態から平衡状態への傾向を把握した。この結果、酸性硫黄泉から硫黄泉の資格が消失するのは、酸化還元電位と温泉分析書の分析値との対応状況から判断して、おおむね Fig. 1 および Fig. 2 で示す破線のあたりが境になるものと推定した。

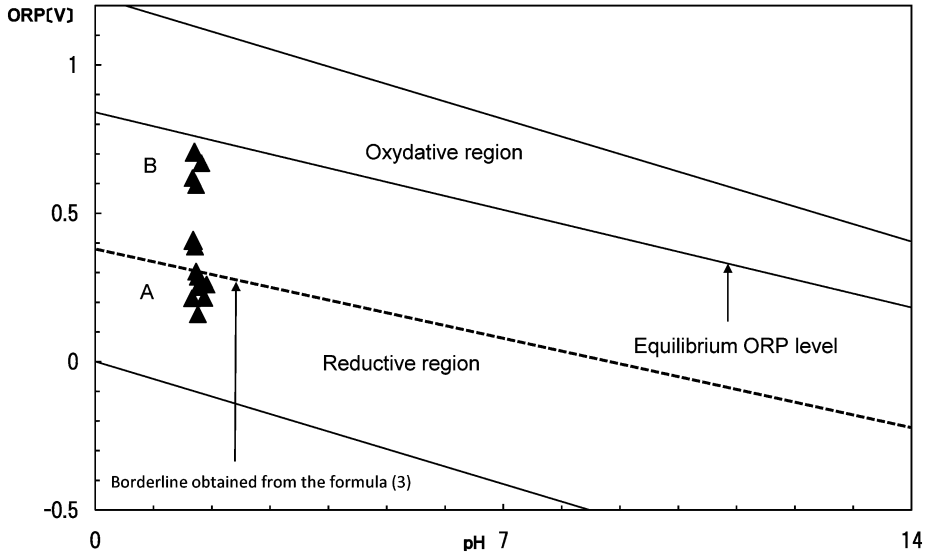


Fig. 2 Relationship between ORP and pH at fountainheads in Kawayu Onsen according to various forms of spring flow. Borderline of expected change in quality of hot spring water.

図 2 湧出形態の違いによる川湯温泉源泉の ORP-pH 関係
予想される泉質変化の境界線

2.3 アルカリ性硫黄泉の挙動

源泉に加えて浴槽付近でも温泉分析を行っている例を中心に、HS⁻が主体となるアルカリ性硫黄泉 3 例の酸化還元電位の分布を示す (Fig. 3). プロットされているのは源泉と湯口における測定データである.

データの整合性を保つため、サンプルの泉質は Na-Cl-SO₄ 型の単純硫黄温泉で構成した. データは次の 3 グループに分けられる. A (●, ○印) は温泉分析書において源泉, 浴槽湯口ともに硫黄泉であるもの, B (▲, △印) の源泉は硫黄泉だが浴槽付近の分析では単純温泉に変化しているもの, C (◆, ◇印) の源泉は硫黄泉だが浴槽付近での分析が存在せず不明なものである (Fig. 3). なお, アルカリ性硫黄泉の源泉の酸化還元電位は, おおむね ●, ▲, ◆印の付近に分布する.

A は源泉～湯口間での AI が 21% と変化は少なく, 浴槽においても匂い, 味などで硫黄泉らしさが感じられた. 源泉からの配湯経路はなだらかな自然流下であり, ポンプなどの機械的な設備は使用されていない. 浴槽湯口まで静かに温泉が運ばれているため, AI の変化は少なかったものと考えられる.

B は源泉～湯口の AI が 39% であり, 浴槽手前のマスでの温泉分析書では単純温泉に変化していた (Fig. 3). A と同じく経路上にポンプなどは使用されていないが, 源泉が裏山の中腹にあるため浴槽まではかなりの高低差を急勾配により一気に流下する. そのため温泉水は激しい攪拌状態となり, それにより AI 変化を加速したものと考えられる. 温泉分析書から得られた HS⁻ の分析値は源泉で 8.27 mg/kg であるのに対し, 浴槽手前のマスでは 0.3 mg/kg であった.

C は A と比べると浴槽での硫黄泉らしさは匂いや味覚では感じられず, 源泉～湯口間の AI は 58% であった (Fig. 3). 浴槽付近での成分分析は行われていないが, A, B の酸化還元電位と温泉分析書の観点から見て, 単純温泉に変化していると考えられる.

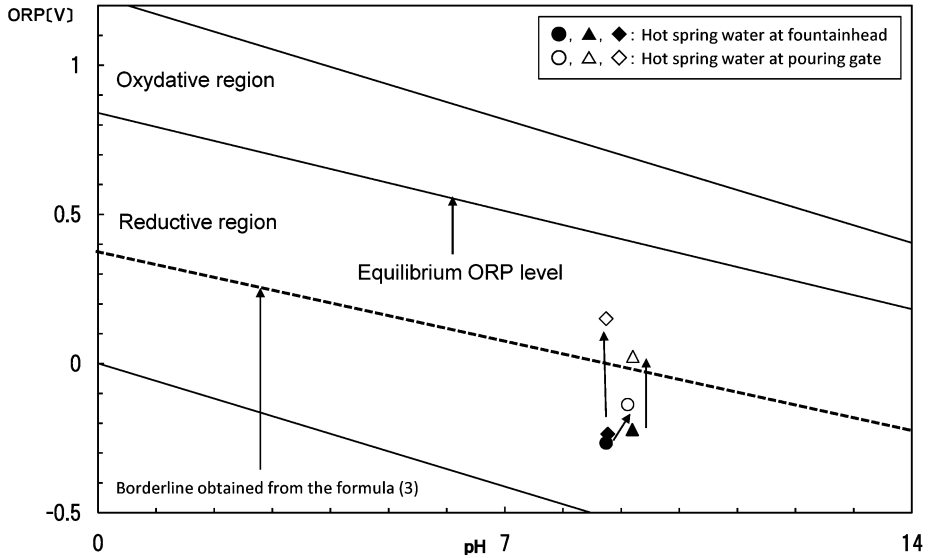


Fig. 3 Tendency of aging of alkaline simple hot spring waters viewed from ORP-pH relationship. ●, ▲, ◆: Hot spring water at fountainhead. ○, △, ◇: Hot spring water at pouring gate.

図 3 ORP-pH 関係でみたアルカリ性硫黄泉のエイジング傾向
●, ▲, ◆: 源泉. ○, △, ◇: 湯口

以上のことから硫黄泉と単純温泉の境界線は、おおむね Fig. 3 で示す破線のあたりと仮定した。この破線と Fig. 1 と Fig. 2 で示した破線を総合的に検討した結果、前述の (3) 式を得ることができた。

3. 信州・野沢温泉における酸化還元電位分析法の実例

3.1 野沢温泉の概要

硫黄泉の酸化還元電位の傾向を把握した筆者らは、2006 年から約 2 年間にわたり野沢温泉の泉源 21 カ所と温泉利用施設 41 カ所において同分析法による実用調査を総合的に行う機会を得た。その過程で野沢温泉での入浴を継続的に続けることで、皮膚の粘弾性が向上し、肌の老化抑制に期待できることを明らかにした (大波ら, 2008)。

この前提として、野沢温泉が持つ特性が源泉と浴槽間で損なわれることなく提供されていることが確認、保証されている必要があり、かつ、できることなら野沢温泉のどの浴場においてもほぼ同じ効果が期待できることが望ましい。なぜなら、野沢温泉の大半の浴場は同一源泉から供給されているからである。

草津温泉の象徴を「湯畑」とするならば、野沢温泉は「麻釜」(おがま)である。村内の大半の温泉施設はこの麻釜から温泉が供給されている。温泉街の高台に位置し、大釜、丸釜、下釜、茹釜、竹伸釜といった、それぞれが小さなプールのような開放型の源泉が一堂に集まり、麻釜とはその総称である。

この他、真湯、滝の湯、熊の手洗、大湯、河原湯といった源泉があり、また、一部の旅館では独自の源泉を所有している。掘削自噴の向林ボーリング第 1 井戸のほかはすべて自然湧出であり、その湯量は村の温泉を管理する地縁団体野沢組の 15 泉源 (旅館所有は含まず) だけで毎分 884.39 L

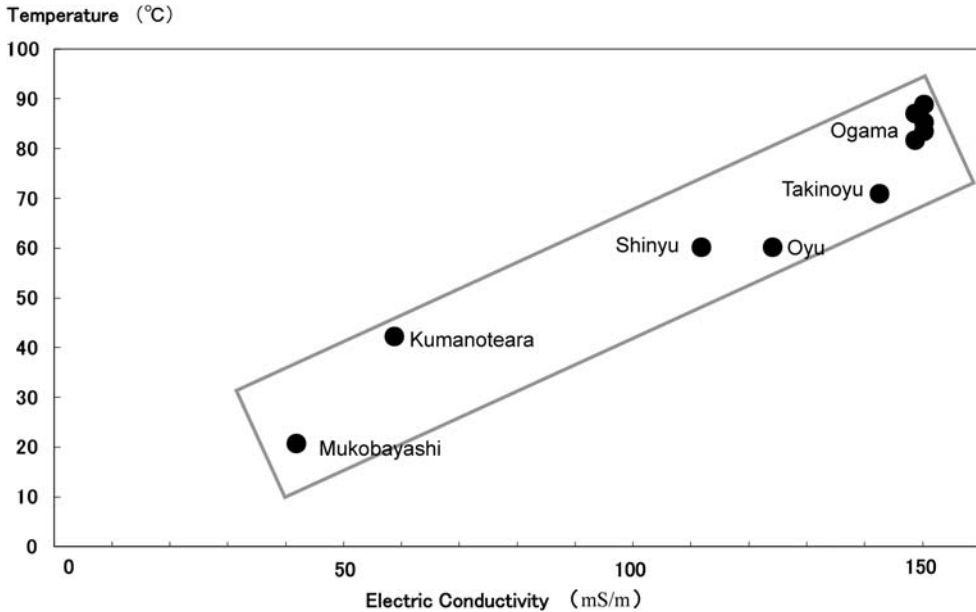


Fig. 4 Relationship between temperature of hot spring water and its electric conductivity at main fountainheads in Nozawa Onsen.

図 4 野沢温泉の主要源泉の温度と電気伝導率の関係

であることが同組により確認 (2009.11 現在) されている。

温泉は pH がおおむね 8.5 前後の弱アルカリ性の硫黄泉である。泉質は単純硫黄温泉と含硫黄-ナトリウム・カルシウム-硫酸塩温泉に大別されるが、向林ボーリング第 1 井戸の単純硫黄冷鉱泉を除くと基本的には Na-Cl-SO₄ 型であり、泉質名の違いは成分総計の差による。

野沢温泉は浴槽温度で 41~66°C (地縁団体野沢組, 2006) と非常に高温であることが知られているが、熊の手洗源泉は 42°C 前後であり、浴槽での加水は不要で入浴しやすい。野沢組内部での聞き取り調査によると、「かつて同源泉は高温泉であったが 1847 年の善光寺地震により急激に温度が低下し、以後そのまま今日に至っている」という。野沢温泉は温泉街南東の第四紀火山である毛無山に降った天水が起源とされているが、その泉質と温度、成分総計の微妙な違いは地下水との混合具合にあると考えられることから、電気伝導率と各源泉の温度との関係を調べた (Fig. 4)。

その結果、もっとも高温で容存成分が濃厚である麻釜系の源泉から、濃度が希薄で低温の向林ボーリング第 1 井戸に向かってほぼ直線上に各源泉が並んだ。電気伝導率は容存物質と相関性が高く、温度との関係をあわせ見て、地下水との混合具合が各源泉のバリエーションに影響を与える要因の一つであることが示唆された。

3.2 共同浴場における源泉と浴槽水の関係

野沢温泉の共同浴場 13 カ所の浴槽水と対応する 8 源泉の酸化還元電位を示す (Fig. 5)。実際の運用状況という点で、ここでは湯口ではなく浴槽水のデータを取り上げた。電気伝導率ではばらつきが見られたが、pH の違いを除けば、源泉 (▲印) の酸化還元電位はほぼある一定の範囲に集中する。一点だけ外れている源泉 (◆印) は唯一大深度掘削により得られた向林ボーリング第 1 井戸である。1993 年の分析によると総 S は 2.5 mg/kg であり、その酸化還元電位の値と破線の関係から、

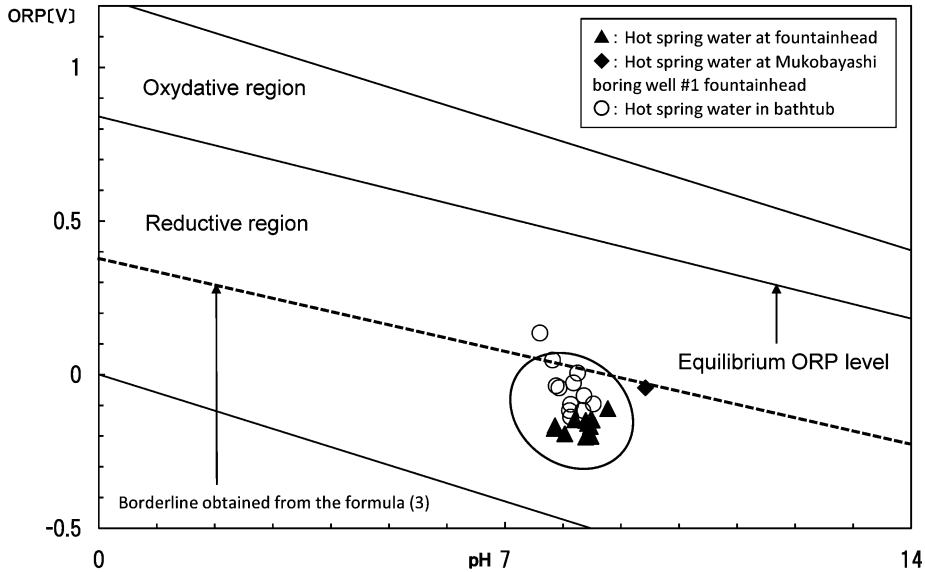


Fig. 5 ORP-pH relationship of hot spring water at fountainheads which flows to public baths.
 ○ : Hot spring water in bathtub.

図 5 共同浴場の浴槽と対応する源泉の ORP-pH 関係
 ○ : 浴槽水

(3)式を Fig. 5 に適応してもほぼ合理的であると判断できる。同源泉は一部の共同浴場で水道水の代わりに温度調整用として用いられ、浴槽内では混合泉の状態となっている。

浴槽水の値 (○印) についてはほとんどの共同浴場で(3)式の破線以下で、かつ、ほぼ一定の範囲内 (Fig. 5 の円内) にあり、AI の進行は 20% 前後にとどまっていた。湯口についてはデータが一点に集中するためプロットを省いたが、AI はおおむね 10% 前後でほとんどが源泉 (▲印) と重なりあった。このことから、源泉とほぼ同じ状態が供給されていることが証明された。

共同浴場はそれぞれの泉源より半径約 1 km 以内に点在するが、自然湧出によることに加え、地形が持つなだらかな勾配を利用して自然流下で静かに配湯されているため、AI の進行が抑えられているものと考えられる。昭和 30 年代以降に新設された松葉の湯、秋葉の湯は泉源よりも標高が高いためラインポンプにより押し上げられているが、それについての影響は酸化還元電位からは観測されなかった。

浴槽のデータでとくに突出している○印は、大量加水がもたらした影響と考えられる。電気伝導率は源泉の 152 mS/m に対して浴槽では 101 mS/m であり、調査時点の当該浴槽は温水プール並みの温度に低下していた。他の共同浴場よりも配湯される湯量が多く、浴槽には常に未調整の高温の湯が注ぎこまれている。そのため、大量の加水も半ば常態化しているというマッチポンプ的な利用特性が結果に反映された。こうした共同浴場では年間の水道料も高額となるため、泉質の維持とコストの観点から、熱交換等の水に頼らない冷却方法を取り入れることが検討課題となろう。

3.3 旅館・民宿における源泉と浴槽水の関係

温泉を利用している旅館・民宿の 28 施設と対応する 12 源泉の酸化還元電位の分布を示す (Fig. 6)。ほとんどの旅館・民宿は麻釜からの引湯であるが、自家源泉を持つ旅館も 6 軒あり、そのうち 1 軒は浴槽内で自噴している。

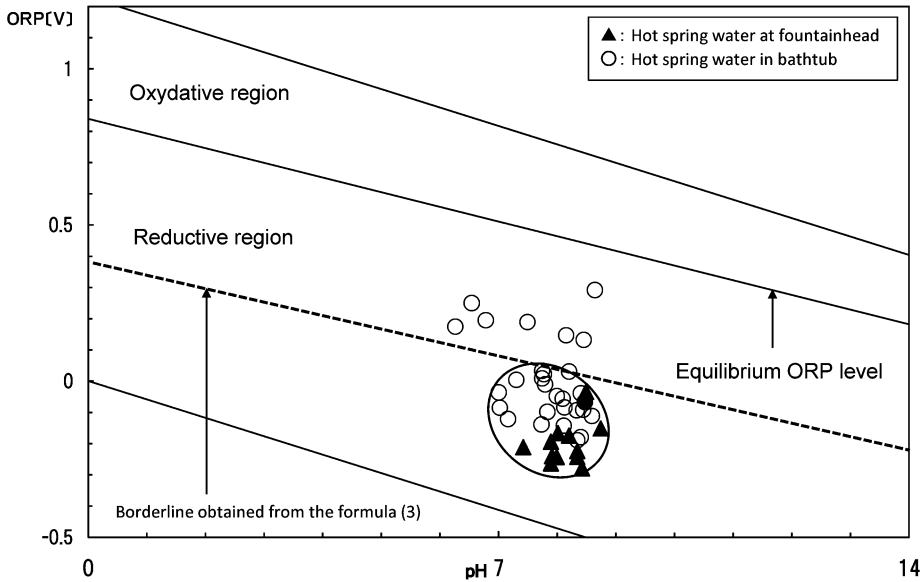


Fig. 6 ORP-pH relationship of hot spring waters between fountainheads and bathtubs of accommodations such as hotels and tourist home.

図 6 旅館・民宿の浴槽と対応する源泉の ORP-pH 関係

旅館が所有する源泉は 8 本あるが、主力となる麻釜系では総 S の分析値が 10 mg/kg 前後であるのに比して、常盤屋旅館の昭和の湯で 59.9 mg/kg (1996 年分析), さかや旅館の鷹の湯で 54.1 mg/kg (2005 年分析) など、総 S が多めであることが特徴である。だが、酸化還元電位の観点では前述の共同浴場の源泉とほぼ重なりあった。このことからみて、酸化還元電位は数値単体のみをもって個別の温泉を峻別したり、善し悪しを論じたりする根拠にはならないことが理解できる。

源泉についてはほぼ均一なデータが得られたが、浴槽においては共同浴場とは異なる結果が示された。大半の施設は AI が 30% 以下であり、なかには 10% 以下で源泉とほぼ同様の施設があった一方、(3)式の破線を超えて 50% を上回る施設も複数あるなど、かなりの偏差が観測された。この理由としては、旅館の場合は湯量に比して大きめの浴槽をつくる傾向があること、建物構造や立地の関係により浴場を高所に設置しなければならない場合があること、配管設備が複雑になりやすいこと、場合によっては温泉の循環利用が必要になること、などが挙げられる。自然の流れで温泉を引き込み、湯口から落とすだけというシンプルな共同浴場とは異なる背景がある。

調査の結果、硫黄泉としての温泉分析書を浴場に掲げ、浴槽においても硫黄泉として通用していると思われるのは、(3)式の破線以下でおおむね Fig. 6 の円内にある施設と考えられる。いずれも AI は 30% 以下である。円外の施設では泉質が単純温泉に変化していると考えられる。しかし、それは硫黄泉であるか否かという一つの物差しでの観点であるため、円外の施設が「悪い温泉」という意味にはつながらない。温泉は各々の施設に与えられた条件や背景、経営的な考え等に基づき、それに見合った適切な運用を行えばよいと考えられる。ただし、円外に位置するいくつかの施設では各所に掲示されている温泉分析書の内容により近付ける努力をしつつ、原因の解明と実現可能な方策の検討を行った。

3.4 調査結果に基づいた改善に向けた取り組み例

原因が解明され、改善の方策が理解されたとしても、現実性やコストの問題も絡むので解決は容易ではない。改善取り組みの代表例として、以下の 3 例を示す (Fig. 7)。なお、改善の効果を明確にするためここでは湯口のデータを取り上げる。

施設 A では、浴場は階上に配置され、浴槽は湯量に比して大きく、かつ、浴場面積も広いので熱損失が恒常的に発生していた。そのため浴槽水の加温循環が必要となり浴槽での AI は 60% を超え、pH も循環により CO₂ を取り込んだためか源泉よりも大幅に低下していた。この場合では加温の必要性を無くせば循環の理由がなくなり、AI の進行は抑制できる (Fig. 7)。また、循環を行っている以上、ろ過機がなかったとしてもヘア・キャッチャーがあるため、レジオネラ属菌の発生や塩素消毒の問題が生じる。当該施設では客層が団体客から個人客に移り、すでに大きな浴槽である必要性がなくなっていたことから、浴槽容積のサイズダウンを行った。さらに熱損失を防ぐため、過剰な面積を減じ、高すぎた天井も低くした。これまで寒々としていた浴場には熱気が立ち込めるようになった。この結果、AI の進行を 20% 以上抑制することができた。ただし、浴場が階上にあるため、地下の受湯槽からのポンプアップによる AI の進行抑制までは物理的に不可能であり、Fig. 6 の円内に収めるまでには至らなかった。

施設 B は、かつて露天風呂を備えていたが、湯量に見合わない運用のため循環利用を必要としたほか、日常的に湯温が低下気味で実用的ではなかった (Fig. 7)。そこで露天風呂を取り壊すことで湯量を確保し、循環の必要性をなくした。しかしそれでも、浴槽湯口での AI が 35% を超えていた。施設内の配管経路は旧設備当時のまま利用していたからであり、これを改善すれば AI の進行は 20% ほど抑止できることが見込まれた。そこで配管経路のショートカットを行い、源泉から配湯されてきた湯がそのまま浴場へ直行するように改良した。その結果、浴場にはほのかな硫黄の香りが

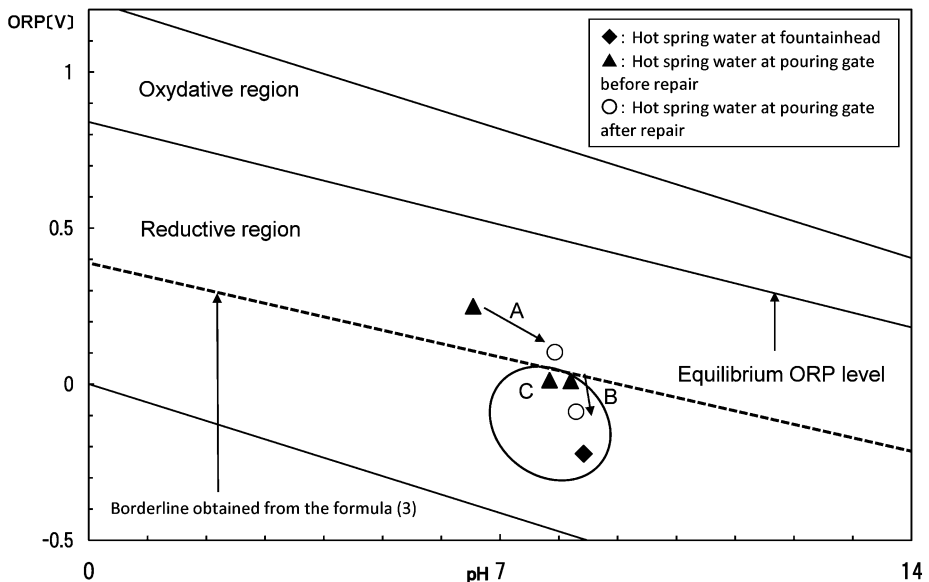


Fig. 7 Change in ORP-pH relationship at pouring gate before and after improvement of bath facilities. ▲ : Hot spring water at pouring gate before repair. ○ : Hot spring water at pouring gate after repair.

図 7 改善取り組み前後の湯口における ORP-pH 関係の変化

▲ : 改善取り組み前の湯口の温泉水, ○ : 改善取り組み後の湯口の温泉水

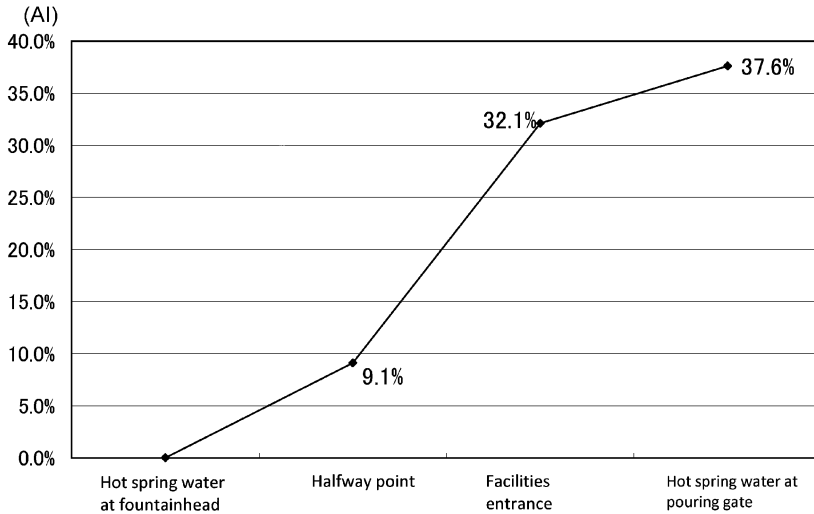


Fig. 8 Changes in aging of hot spring waters in the transportation routes viewed from ORP-pH relationship.

図 8 ORP-pH 関係でみた温泉輸送経路のエイジングの推移

漂うようになり、湯口の AI は 14% まで改善された。

施設 C は円内ではあるものの、初期の調査で源泉～湯口の AI が 37.6% と高めの結果が出た。施設内の設備状況からは高めの要因が見当たらなかったため、源泉から施設まで約 1 km の区間を探索した (Fig. 8)。

この結果、同区間のほぼ中間地点には中継柵があるが、その前後で AI の進行度合いが異なることが判明した。源泉～中継柵間の 9.1% に対し、中継柵～施設間では 25.3% であった。施設側に話を聞くと、源泉～中継柵間は数年前に新しく配管を引き直したが、中継柵～施設間は昔ながらのものでその実態と詳細は不明だという。このことから、当該施設では古くからある配管設備に何らかの問題があることが示唆された。しかし、AI の進行を抑制するためだけに改修を行うにはコストが大きすぎるため、今後の参考課題として残された。

上記以外の施設でも浴槽の改修などの取り組みを行い、すべてが終わった 2008 年時点での最終的な源泉～浴槽間の酸化還元電位が Fig. 9 であり、ほとんどの施設は (3) 式の破線以下に収まった。なお、□印は各々の事情と判断から改善を見送った施設であり、◇印は改善取り組み後の施設の結果データである。

4. ま と め

温泉を利用するためには距離の長短を問わず源泉より引湯しなくてはならない。当然、温泉は自然のものであるから泉質や引湯条件により成分変化が起こることは避けられない。現代の温泉利用において温泉水の変化を省みる機運は低迷状態にあるが、温泉提供の最善を期したいと考える事業者、それを享受したいと考える利用者らにとっては、重要な情報として欲いられている。そこで本研究では温泉の変化を端的に捉える方法として ORP/pH メータを使った酸化還元電位分析法に取り組み、野沢温泉における活用例を通じて、その有効性を明らかにした。

これまで、温泉や水にまつわる酸化還元電位の話は数値論のみが先行しがちだった。そのほとん

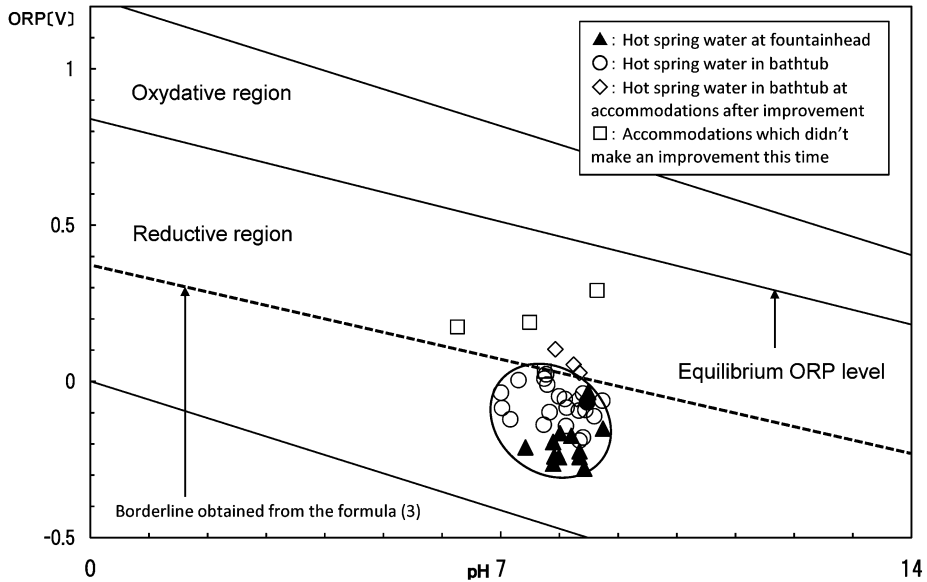


Fig. 9 ORP-pH relationships of hot spring waters between fountainheads and bathtubs of accommodations such as hotels and tourist home after improvement of bath facilities. ◇ : Hot spring water in bathtub at accommodations after improvement. □ : Accommodations which didn't make an improvement this time.

図 9 改善に取り組み後の旅館・民宿の浴槽と対応する源泉の ORP-pH 関係
◇ : 改善取組後の施設の浴槽水. □ : 今回は改善を見送った施設

どが無理解、誤解に基づく内容であり、酸化還元電位の話そのものまでも怪しくさせていた。酸化還元電位は、その数値の高低のみでは不明な事が多い。このため、正確な知見を得るには多様な手法と情報の組み合わせが必須である。

筆者らが提案する酸化還元電位分析法は温泉の状態や変化の推移の把握はもちろんのこと、泉質の維持や温泉管理、設備改善の指標に役立つほか、スケール対策やカタラーゼ作用の解明などへの応用も見込まれる。今回は硫黄泉をテーマとしたが、今後、酸化還元電位分析法をより幅広く有効に活用するためには、目的別、テーマ別のデータをさらに充実させ、検証する作業を継続することが必要と思われる。

引用文献

有地 滋, 有地英子, 戸田静男 (1978) : 温泉水の老化について. 日本温泉気候学会雑誌, 42, 59.
 Garrels, R.M. and Christ, C.L. (1965) : Solutions, Minerals, and Equilibria. 217 p, A Harper International Student Reprint, New York.
 平林慎男 (1959) : 温泉の老化現象と血液所見 (第 3 報) 温泉水の採湯後の放置時間の長短及びその注射量の増減が白血球数の変動に及ぼす影響. 日本温泉気候物理医学会雑誌, 22 (4), 286-291.
 環境省自然保護局長通知 (1982) : 温泉法第 14 条の運用について. 温泉必携 (改訂第 9 版), pp. 105-106, 社団法人日本温泉協会, 東京.
 木村敏夫 (1959) : 家兎における免疫現象に及ぼす温泉の影響と温泉の老化現象第一編実験的皮下局所免疫に及ぼす影響について. 日本温泉気候学会雑誌, 22 (4), 319-333.
 関 正次 (1942) : 老化温泉水ノ線組系ヘノ浴作用ノ減退. 日本温泉気候学会雑誌, 8 (1), 1-7.

- 鈴木隆広, 高橋徹哉, 藤本和徳, 川森博史 (2000): 弟子屈町川湯温泉地域の深部温泉水—1998 年地熱ボーリング調査結果から—. 北海道立地質研究所報告, **71**, 35-40.
- 地縁団体野沢組 (2006): 温泉利用施設その他. 地縁団体野沢組, 長野.
- 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 (2003): 生きている温泉とは何か—身体にやさしい生体に近い水を検証する—, pp. 18-50, くまざさ出版社, 東京.
- 大河内正一, 大波英幸, 甲村和之, 森本卓也, 池田茂男 (2005): ORP 評価に基づく塩素殺菌した温泉水の泉質変化. 温泉科学, **54**, 155-162.
- 大波英幸, 森本卓也, 漆畑 修, 池田茂男, 大河内正一 (2008): 還元系温泉水の入浴による皮膚の弾力性に与える影響—野沢温泉—. 温泉科学, **57**, 215-225.
- 山縣 登, 山縣穎子 (1953): 温泉中の硫化水素瓦斯の引湯による変化について. 温泉科学, **5**, 50-52.

(2008 年 9 月 26 日本温泉科学会第 61 回大会にて発表)