

天然温泉における溶存水素 (H_2)森本卓也^{1)*}, 小島英和¹⁾, 大河内正一²⁾

(平成 26 年 10 月 10 日受付, 平成 26 年 12 月 2 日受理)

Dissolved Hydrogen (H_2) in Natural Hot SpringsTakuya MORIMOTO^{1)*}, Hidekazu KOJIMA¹⁾ and Shoichi OKOUCHI²⁾

Abstract

Dissolved hydrogen (H_2) gas concentration and the closely related redox potential were investigated in the hot spring waters of Yamanaka Hot Spring in Ishikawa Prefecture and Tawarayama Hot Spring in Yamaguchi Prefecture, both of which are reported to have a high concentration of dissolved H_2 gas. In addition, the same two items were measured in the hot spring waters of Hakuba Happo Hot Spring in Nagano Prefecture, which has long been known to contain a high concentration of dissolved H_2 gas. The results show that a high concentration of dissolved H_2 gas was not observed in the Yamanaka or Tawarayama Hot Spring water samples. Also, a dissolved H_2 gas concentration of 431 ppb as well as an extremely low redox potential with a maximum value of -648 mV was observed in the Hakuba Happo Hot Spring water from hot spring source no. 1. The Hakuba Happo Hot Spring water is piped approximately 4 km from the hot spring source in the mountains to urban areas, and during its journey the water gradually loses its dissolved H_2 gas. When it finally arrives at the city the concentration is almost zero. However, the dissolved H_2 gas concentration was maintained around 150 ppb at hot spring facilities along the pipe route between the source and the city. These observations suggest a strong possibility of overturning the conventional understanding of the effect and efficacy of hot spring water according to its use, such as for drinking and bathing.

Key words : Dissolved hydrogen, Oxidation-Reduction Potential (ORP), Yamanaka Hot Spring, Tawarayama Hot Spring, Hakuba Happo Hot Spring

要 旨

温泉水に高濃度の水素 (H_2) が溶存すると報道されている石川県・山中温泉, 山口県・俵山温泉, かねてより高濃度の水素ガスの存在が知られている長野県・白馬八方温泉を調査し, 溶

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. *Corresponding author : E-mail taku@onsen-r.co.jp

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.

存水素濃度, およびそれと密接な関係を持つ酸化還元電位を測定した. この結果, 山中温泉, 俵山温泉においては高濃度の溶存水素は観測できなかった. 一方, 白馬八方温泉については第 1 号泉源において 431 ppb の溶存水素濃度と最大 -648 mV という極めて低い酸化還元電位を観測した. 白馬八方温泉は山間部の泉源から市街地まで約 4 km 引湯しており, 配湯経路を進むに従って溶存水素濃度は徐々に低下し, 市街地に到達する段階ではほぼ消失した. しかし, 経路途中にある温泉施設では溶存水素濃度が 150 ppb 前後で保たれていることから, 活用方法によっては飲泉や入浴効果において, これまでの温泉の効果・効能の常識を覆す, 高い可能性を秘めていることが示唆された.

キーワード: 溶存水素 (H₂), 酸化還元電位 (ORP), 山中温泉, 俵山温泉, 白馬八方温泉

1. はじめに

温泉にとって還元性は重要な特性であるが, 未だ不明点も多い. 微量でも還元性に大きな影響を与えるイオウ系, Fe (II) などの成分が卓越していれば説明は容易であるが, それ以外の要因が存在する可能性もある. 現在の温泉分析では対象外となっている未明な成分による影響も大いに予想される.

これまで筆者らは, その要因の一つとして水素 (H₂) の可能性に着目してきた. 人工系 (大河内ら, 2013, 2005, 2003) を除き, 天然温泉と溶存水素の関係についての研究例は皆無である. これまでに溶存水素が検出された情報はいくつかあるが, あるとされる温泉地に向いて調査をしても溶存水素は検出されず, いずれも測定方法に問題があるのではないかと考えられた.

1980 年, 岡山県東部から兵庫県南東部に延びる山崎断層帯近傍で高濃度の水素ガスの放出が確認 (Wakita *et al.*, 1980) されて以後, 各地の活断層の破碎帯で水素ガスが観測されるようになった. 水素ガスは断層活動に伴って生じる岩石破碎により生成されるとされ, これまでに数多くの実験によりそのメカニズムが実証されている (杉崎, 1989). 地震発生時には規模の大小にかかわらず水素ガスの放出が観測されることから, 地震予知にも活用されている.

また, 近年発達した深海探査技術は海底熱水噴出孔周辺の多様な生物, 微生物の生息を知らしめた. これらの生物は海底熱水噴出孔から湧き出る硫化水素, 水素, メタン等をエネルギー源としているが, このような生態や環境は原始地球に類似していると考えられることから, 無機物から生命が誕生したという仮説に基づいた研究が行われるようになった. そこで焦点となるのが化学合成独立栄養生物の代謝経路である. それを支える水素および二酸化炭素のほか, とりわけメタンが無機的に生成されるメカニズム (起源) の解明が盛んになった (吉崎ら, 2009).

その研究の場として, “地上熱水噴出孔” ともいえる温泉にも目が向けられた. 非生物メタンの生成において水素ガス濃度はメタンガス濃度に大きな影響を与える (川口ら, 2010) ことから, 以前より高濃度の水素ガスが報告 (佃, 2000) されていた長野県北部の白馬八方温泉がその適地であると見積もられた. その結果, 白馬八方温泉におけるメタンは無機的な化学反応によるものであり, その元となる水素ガスはこの一帯特有とされる蛇紋岩と地下水 (温泉) との反応により生成されることが明らかになった (Suda *et al.*, 2014).

当初, 白馬八方温泉における水素ガスについては上述の岩石破壊による生成が考えられていたが, そのためには定常的な断層活動が必要であることから疑問もあり, 長らく不明であった. それ故, 地球の生命誕生前後の海底では普遍的であったと考えられている蛇紋岩による水素生成が現代の温泉においても確認され, かつ安定的に供給されるメカニズムが解明されたことは, 温泉の意味や価値に再考を促す一筋の光明となった.

一方, 水素ガスには抗酸化作用があり, 様々な疾患の予防や治療に応用できることが発表 (太田

ら, 2007) されて以来, 水素医学の臨床研究が盛んになった。また, 同時に起こった水素水ブームにより水素の効用も広く一般に知られるようになった。

こうした背景の中, 石川県・山中温泉において温泉水に 397 ppb という高濃度の溶存水素が廣瀬により確認されたと報じられ(北國新聞, 2012年5月27日付朝刊), 次いで同年9月には「総湯・菊の湯では5月と測定場所を変え, 男性浴場前の飲泉場で測ったところ, 1リットル当たりの水素量は 604 ppb (原文)」(北國新聞, 2012年9月29日付朝刊)と続報された。その翌年には, 山口県・俵山温泉でも松田らの調査によって 0.4 ppm (原文) の溶存水素が判明したと報道(読売新聞山口西部版, 2013年06月05日付朝刊)され, 話題となった。しかし, これら両温泉地にまつわる情報は新聞報道, および当該温泉地のウェブサイトのみであり, これらから得られた情報を見る限り, 溶存水素濃度の測定方法等が適切ではない可能性が高く(例えば, 簡易式溶存水素計の使用など), 多くの疑問点が垣間見られた。

本論では, 山中, 俵山, 白馬八方の三温泉地を調査し, 温泉水中の溶存水素の有無を検討した。その上で, 水素が溶存しているとすればどのような状況であるのか, また, 溶存していなければなぜ誤認が起きたのかについて, 具体的に検証した。

2. 測定・方法

2.1 測定方法

2.1.1 隔膜型ポーラログラフ電極式による溶存水素計

水素 (H_2) の測定にはガスクロマトグラフィーによる分析がもっとも正確ではあるが, 数 ppb 以下の極めて微量な測定を対象としない限り, 水素のみを選択的に計測できる隔膜型ポーラログラフ電極式による溶存水素計でも実用的には十分である。本論では基本的に以下の方式・手順に則って測定を行い, データを得た。

隔膜型ポーラログラフ電極式による溶存水素計(共栄電子製作所製 KM2100DH)を用い, マグネチック・スターラで攪拌しながら溶存水素を測定した。本機の最小分解能は 10 ppb であり, かつ ± 10 ppb 前後の誤差が見込まれるため, 有効データを得るための検出限界値の下限は 20 ppb となる。湧出直後の温泉を測定すると数 ppb~10 ppb 前後の反応が表示されるが, 同時に測定した酸化還元電位の高低とは関係がなく不規則に表示され, 純然たる水素水を測定した場合の規則的な傾向とは明らかに異なる。このことから誤差表示と判断できる。なお, 10 ppb 前後以下の極めて微量な溶存水素の存在の可能性を否定するものではないが, 今回の装置では計測不能のレンジであるため本論においては追求しない。

測定は, 溶存水素はサンプリング後に急速な散逸が進むため原則として直ちに, それが困難な場合は最長でも 5 分以内に実施できるよう体制を整えて行った。また, 水素が温泉水に溶存している場合は, 酸化還元電位 (Oxidation-Reduction Potential, ORP) も顕著な傾向を示すだけでなく, 溶存水素量と高い相関性もあることから, これについても測定した。酸化還元電位および pH, 電気伝導率は東興化学研究所製 TPX-999Si, TPX-90Si, TCX-90i, 水温は佐藤計量器製作所製 SK-250WP II-N を用いてサンプリングと同時にを行った。

酸化還元電位は特製のツバを装着した電極により, 空気との接触を遮断させた状態で測定した。なお, 本論で示す酸化還元電位の値は 25°C に温度換算された標準酸化還元電位を用いている。

2.1.2 簡易式溶存水素計

溶存水素が存在していないにもかかわらず, 「ある」と誤認させる理由の一つとして考えられるのが, 測定原理を知らぬまま温泉等の測定に簡易式溶存水素計を使用したのではないかと

性である。

簡易式溶存水素計とは、純然たる水素水のみを測定対象とした計測器である。仕組みとしては酸化還元電位計を応用したものであり、測定対象中にある還元物質は水素 (H₂) のみという前提に基づき、得られた酸化還元電位の値をそのまま溶存水素濃度に換算する。したがって、水素を直接的に測定しているわけではないので正確さに欠け、様々な還元物質が混在する溶液には使えない。しかしながら、価格が数万円と安価なことから広く一般に普及しており、認識不足のままこれを用いて温泉を測定し、水素があると誤認したと思われる事例がマスコミを通じて拡散を続けている。

この問題点についても触れておく必要があると思われるため、簡易式溶存水素計では広く普及している ENH-1000 (株式会社トラストレックス製) で実際に試料の測定を行い、挙動の問題点について検証した。

なお、本機のパフレット等には、水素水以外には使用できないことが明記されていることを付記しておく。

3. 結果および考察

3.1 各温泉地の測定結果

3.1.1 溶存水素濃度

隔膜型ポーラログラフ電極式溶存水素計を用いて、山中温泉 (泉質: カルシウム-ナトリウム・硫酸塩温泉, 2014 年 3 月および 9 月測定), 俵山温泉 (泉質: アルカリ性単純温泉, 2014 年 2 月および 9 月測定), 白馬八方温泉 (泉質: アルカリ性単純温泉, 2014 年 7 月および 9 月測定) について時期を違えて二度ずつ測定した。サンプリング場所は、山中、俵山温泉については新聞報道および当該温泉地の公開情報に基づき浴槽湯口および飲泉口, 白馬八方温泉については泉源にて行った。

この結果、白馬八方温泉水では第 1 号泉源において最大 431 ppb, 第 3 号泉源で最大 168 ppb の溶存水素を確認した。一方、山中、俵山の両温泉水では二度にわたる測定ともに検出下限値 (20 ppb) 以下であり、両温泉地で公表されているような高濃度の溶存水素は観測されなかった。

なお、白馬八方温泉についての詳細は 3.3 において後述する。

3.1.2 酸化還元電位, pH

Fig. 1 に全体概要を示す。筆者らの測定による山中温泉 (菊の湯: ◆, 第二菊の湯: ◇), 俵山温泉 (町の湯: ■, 正の湯: □), 白馬八方温泉 (第 1 号: ▲, 第 3 号: △) のほか、参考データとして、俵山温泉において配布 (またはウェブサイトで公開) されている『俵山の“温泉力”』に記載された酸化還元電位 (町の湯: ☒, 川の湯 (白猿の湯): ■) を併記した。なお、当資料には諸計算に必要な pH と温度の記載がなく、温泉分析書の値を引用した。

実際に水素が溶存している天然温泉を対象とした酸化還元電位の測定例はこれまで皆無と思われるが、本論では白馬八方温泉水 (▲: 酸化還元電位 -249 mV, pH 10.93, 溶存水素濃度 431 ppb) を一つの基準として捉え、他のデータと比較のために 431 ppb に相当する酸化還元電位のラインを破線で引いた。

この線は、以下の(1)式 (大河内ら, 1998) により導かれる平衡線 (Equilibrium ORP level: ORPeq) を引用したもので、

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

-0.047 の傾きによる線上から、pH の違いに関係なく 431 ppb 相当の酸化還元電位 (▲) と対象値との対比が可能である。なお、図中の破線は (▲) の -249 mV, pH 10.93 に対応する以下の(2)式により導いた。

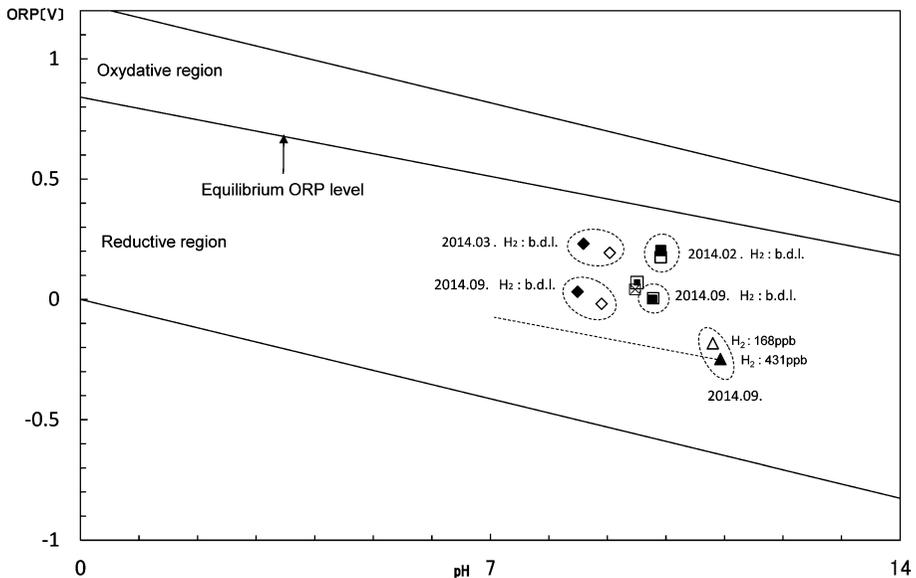


Fig. 1 Outline of Yamanaka Hot Spring, Tawarayama Hot Spring and Hakuba Happo Hot Spring from the viewpoint of ORP-pH relationship
 Hakuba Happo Hot Springs/▲: #1 △: #3
 Yamanaka Hot Springs/◆: Kikunoyu ◇: Kikunoyu #2
 Tawarayama Hot Springs/■: Machinoyu □: Shonoyu
 Data compiled by Tawarayama Hot Spring/☒: Machinoyu, ☑: Kawanoyu (Hakuennoyu)
 b.d.l./below detection limit (H₂: 20 ppb)

図 1 ORP-pH 関係でみた山中温泉, 俵山温泉, 白馬八方温泉水の全体概要

白馬八方温泉/▲: 第 1 号 △: 第 3 号
 山中温泉/◆: 菊の湯 ◇: 第二菊の湯
 俵山温泉/■: 町の湯 □: 正の湯
 俵山温泉による公開データ/☒: 町の湯 ☑: 川の湯 (白猿の湯)
 b.d.l./検出限界下限値 溶存水素濃度: 20 ppb

$$\text{ORP} = 0.265 - 0.047 \text{ pH} \quad (2)$$

山中, 俵山温泉ともに (▲) の 431 ppb ラインよりも酸化還元電位は一樣に高い。山中温泉については溶存水素濃度の発表値に対する酸化還元電位は不明であるが, 新聞報道による 397 または 604 ppb の溶存水素の存在を示唆する値ではないことは明らかである。3 月と 9 月の測定値に差があるのは, 山中温泉では複数の源泉を混合させた上での集中管理方式を採用しているため, 日や時間帯による供給条件 (温泉水の滞留時間等) の相違により, 「菊の湯」に掲示の温泉分析書にも計上されている微量の還元成分 (HS⁻, S₂O₃²⁻, H₂S) に影響が出たためと考えられる。イオウ系は微量でも酸化還元電位には大きな影響を与える。

一方, 俵山温泉については, 配布資料またはウェブサイト『俵山の“温泉力”』で謳われている「極めて高い還元力」というほど高い値ではないことがわかる。同資料では「還元力と溶存水素の量は高い相関関係がある」とした上で, 例えば「町の湯」では溶存水素濃度 0.39 ppm に対して酸化還元電位 -152 mV, 「川の湯」では 0.40 ppm に対して -136 mV と具体的な数値を掲げている。しかし, (▲) の 431 ppb ライン (または △: 169 ppb) と俵山温泉による公開データ (町の湯: ☒, 川の湯 (白猿の湯): ☑) とは大きく乖離している。主張する溶存水素濃度に対する酸化還元電位とは見做しがたく, データに矛盾があることを示している。

俵山温泉においても測定時期により酸化還元電位に違いが見られる。泉質はアルカリ性単純温泉で、「町の湯」では成分総計 0.21 g/kg と溶解成分が少ないが、HS⁻ が 2.21 mg 含まれている (山口県環境保健研究センター分析, 2004)。俵山温泉の酸化還元電位を調べた關ら (1949) は、「町湯には少なからず水硫イオン等が潜在」とし、還元性の要因は硫化水素イオンによると指摘している。筆者らが調査した 2014 年 2 月時点では硫化水素臭はごく僅かに感知される程度であったが、9 月時点では硫化水素臭が明瞭に感知された。つまりそれは HS⁻ の変動を意味し、それが酸化還元電位の違いをもたらした要因と考えられる。

いずれにしても、筆者らの山中、俵山温泉の測定ならびに俵山温泉が公開している酸化還元電位では、高濃度の溶存水素の存在を示唆するには高すぎる。よって、酸化還元電位の観点だけを見ても、両温泉地に高濃度の溶存水素が存在しないことは容易に推定可能であることが示された。

3.2 簡易式溶存水素計について

3.2.1 簡易式溶存水素計による測定

簡易式溶存水素計の問題点を明らかにするため、ENH-1000 を用いてさまざまな試料を測定した。測定に使用した試料は、水素水 (○)、お茶 (◆)、ビタミン C 飲料水 (□)、100 ppm に調整した Fe²⁺ 溶液 (▲)、総硫黄濃度 15 ppm に調整した多硫化カルシウム入浴剤 (●) である。水素水以外は溶存水素濃度がゼロの試料であり、pH の調整により酸化還元電位に変化を与えることで、簡易式溶存水素計の挙動を検証した。pH の調整には塩酸 (HCl) と水酸化ナトリウム (NaOH) を使用した。これらの結果を Fig. 2 に示す。

概観すれば解るように、酸化還元電位の高い酸性域において溶存水素濃度はすべて 0 ppb であるが、溶液の pH をアルカリ域にシフトさせると、同じポテンシャルのまま酸化還元電位は低下する。これにともない、存在しないはずの溶存水素が検出されるようになった。実験を通じて、酸化還元電位が銀-塩化銀 (Ag/AgCl) 電極基準でマイナス値を示すと、溶存水素濃度として数値が出始める仕組みであることがわかった。以下、本節では敢えて銀-塩化銀 (Ag/AgCl) 電極基準の値を用いて説明する。

本来、弱酸性である pH 3.21 のビタミン C 飲料水 (□) を pH 10.21 のアルカリ域にシフトさせると、酸化還元電位は 171 mV から -273 mV に変化し、これにともない溶存水素濃度は 0 ppb 表示から 531 ppb 表示に変化した。Fe²⁺ 溶液 (▲: pH 5.25 において酸化還元電位 165 mV, 溶存水素濃度 0 ppb) も、pH 7.6 において酸化還元電位が -352 mV に達すると溶存水素濃度は 500 ppb を示した。中性域のお茶 (◆) もアルカリ域への移行に伴い、同様の挙動を示した。

また、多硫化カルシウム入浴剤 (●) は水に添加すると加水分解によりイオウがコロイドになって析出するが、水素は生成されない。



だが、H₂S 等の要因によって酸化還元電位は pH 8.95 において -181 mV に低下するため、これによる反応により 335 ppb を表示した。

水素が溶存している水素水 (○: pH 7.58 において酸化還元電位 -205 mV, 溶存水素濃度 325 ppb) に至っては、pH 10.18 のアルカリ域へシフトさせると -276 mV に低下して 477 ppb にまで増える一方、pH 4.94 の弱酸性域にシフトさせると酸化還元電位は 57 mV とマイナス値ではなくなるため、あるはずの溶存水素濃度は 0 ppb 表示となった。

以上の結果から、実際に水素が溶存しているか否かではなく、酸化還元電位の観点のみで反応することから、本来の使用目的である純然たる水素水でさえも、pH 7 前後の限られた条件領域以外では誤反応を示すことがわかった。

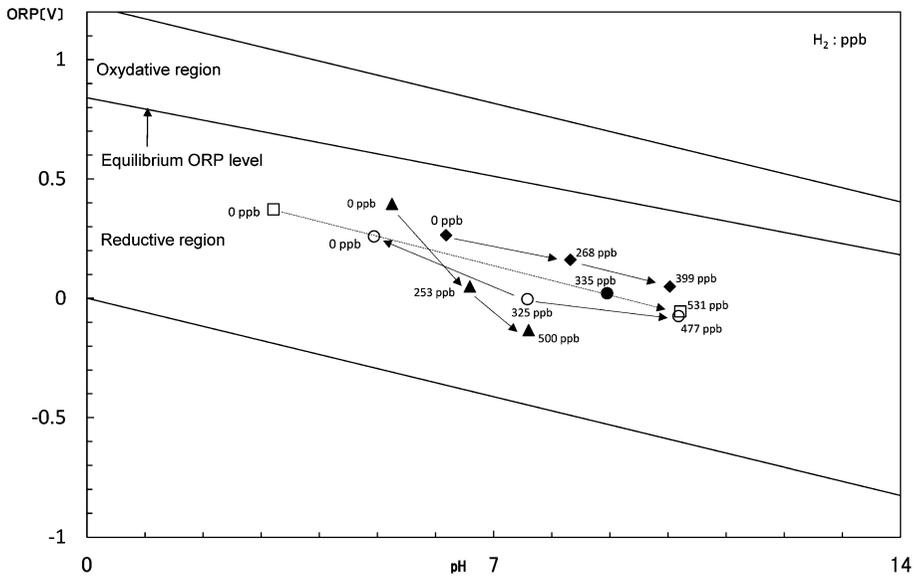


Fig. 2 Result of a measurement with simplified dissolved hydrogen meter

- : Vitamin C drinking water
- : Hydrogen water
- : Calcium polysulfide bathing agent (Total sulfur concentration : 15 ppm)
- ◆ : Green tea
- ▲ : Fe (II) solution (100ppm)

図 2 簡易式溶存水素計の測定結果

- : ビタミン C 飲料
- : 水素水
- : 多硫化カルシウム入浴剤 (総硫黄濃度 : 15 ppm)
- ◆ : 緑茶
- ▲ : Fe (II) 溶液 (100 ppm)

3. 2. 2 簡易式溶存水素計と隔膜型ポーラログラフ電極式溶存水素計の反応性の検討

次に, 各温泉水と Fig. 2 で得られた値から簡易式溶存水素計と隔膜型ポーラログラフ電極式溶存水素計で得られた各温泉地でのデータとの関連性について, 酸化還元電位と pH の観点を変えながら検討した。

酸化還元電位については, 還元性と溶存水素濃度との関係が pH の違いによる影響を受けずに検討できるよう AI 値を用いた。AI 値は, 前述の(1)式による平衡値 (ORPeq) と対象値との差を表すもので, 以下の(3)式による。

$$AI = (ORPeq - ORP) \tag{3}$$

AI 値は差が大きい (横軸右へとシフトする) ほど, 還元性が高いことを表す。

Fig. 3 では溶存水素濃度 - AI 値の関係から検討した。隔膜型ポーラログラフ電極式溶存水素計による測定値 (▲, △) では, 酸化還元電位の高低に関係なく溶存水素の有無を選択的に捉えていることがわかる。一方, 簡易式溶存水素計では, 溶存水素濃度がゼロの試料 (○) であっても高濃度の溶存水素を計上している。また, 水素が溶存している水素水 (●) は, Fig. 2 でも指摘したように, 同じ試料であるにも関わらず, 0 ppb → 325 ppb → 477 ppb を示す挙動を明確に見て取ることができる。

Fig. 3 の AI 値を pH の観点に変えて検討すると, 簡易溶存式水素計の問題点はより明確になる

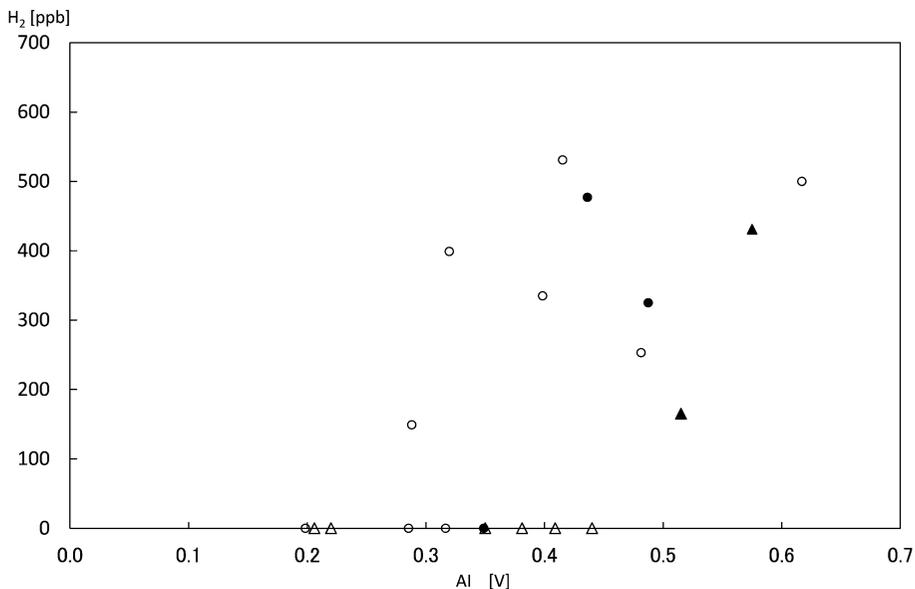


Fig. 3 Measuring comparison between simplified dissolved hydrogen meter and diaphragm-type polarographic dissolved hydrogen meter (Dissolved hydrogen concentration-AI relationship)

- Diaphragm-type polarographic dissolved hydrogen meter
 - ▲ : Specimen containing dissolved hydrogen (Hakuba Happo)
 - △ : Specimen not containing dissolved hydrogen (Yamanaka, Tawarayama)
- Simplified dissolved hydrogen meter
 - : Specimen containing dissolved hydrogen (Hydrogen water)
 - : Specimen not containing dissolved hydrogen (Other specimens)

図 3 簡易式溶存水素計と隔膜型ポーラログラフ式溶存水素計の測定比較 (溶存水素濃度-AI 値関係)

- 隔膜型ポーラログラフ式溶存水素計
 - ▲ : 溶存水素ありの試料 (白馬八方)
 - △ : 溶存水素なしの試料 (山中, 俵山)
- 簡易式溶存水素計
 - : 溶存水素ありの試料 (水素水)
 - : 溶存水素なしの試料 (その他の試料)

(Fig. 4). 隔膜型ポーラログラフ電極式溶存水素計では、pH による酸化還元電位の変動に左右されることなく、高いアルカリ性であっても溶存水素濃度ゼロの試料を明確に峻別している。一方、簡易式溶存水素計では同じ試料でも pH を変えて酸化還元電位を低下させると、アルカリ性になるにつれ溶存水素が検出されるようになる。また、溶存水素があっても酸性寄りで酸化還元電位が高くなると、溶存水素は検出されなくなる。Fig. 3 には、こうした簡易式溶存水素計の挙動による問題点が端的に示されている。

前述のとおり、簡易式溶存水素計は溶液中の溶存水素を選択的に測定しているのではなく、pH や温度には関係なく、得られた酸化還元電位のみから機械的に溶存水素濃度を換算する。このため、還元性を持つ温泉に簡易式溶存水素計を用いるのは問題外であることは言うまでもない。

Fig. 3 および Fig. 4 の結果を見るまでもなく、隔膜型ポーラログラフ電極式溶存水素計の使用による誤反応はあり得ない。現在のところ、溶存水素濃度を装置により検出する方法としてはガスクロマトグラフィー、隔膜型ポーラログラフ電極式溶存水素計、簡易式溶存水素計の三種しか存在し

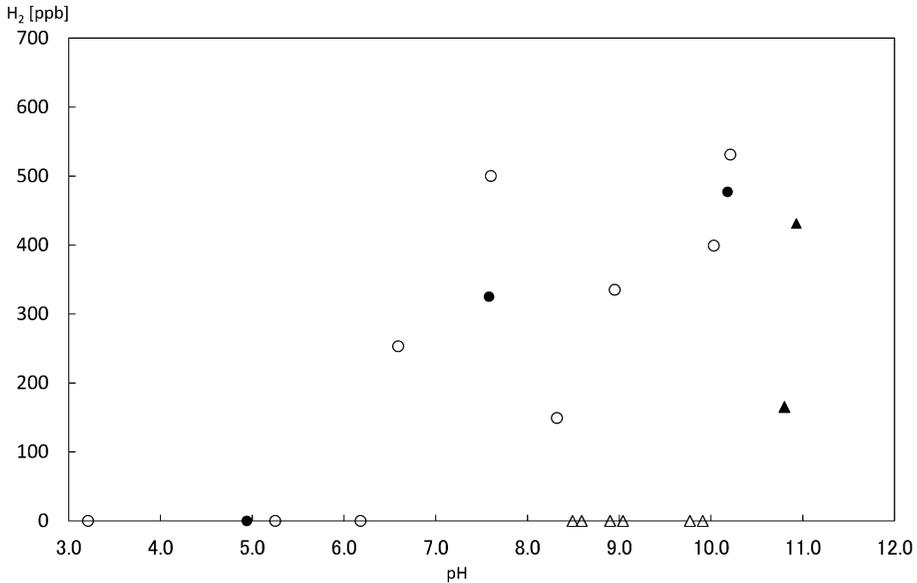


Fig. 4 Measuring comparison between simplified dissolved hydrogen meter and diaphragm-type polarographic dissolved hydrogen meter (Dissolved hydrogen concentration-pH relationship)

Diaphragm-type polarographic dissolved hydrogen meter

▲ : Specimen containing dissolved hydrogen (Hakuba Happo)

△ : Specimen not containing dissolved hydrogen (Yamanaka, Tawarayama)

Simplified dissolved hydrogen meter

● : Specimen containing dissolved hydrogen (Hydrogen water)

○ : Specimen not containing dissolved hydrogen (Other specimens)

図 4 簡易式溶存水素計と隔膜型ポーラグラフ式溶存水素計の測定比較
(溶存水素濃度-pH 値関係)

ないことから、隔膜型ポーラグラフ電極式溶存水素計で検出されず、酸化還元電位の観点からも溶存水素の存在がないと判定できるにもかかわらず、「ない」はずの溶存水素を「ある」と誤認する場合は、測定器の原理と測定対象に対する知識・理解がないまま、簡易式溶存水素計により測定した結果であるとみて間違いない。よって、これまでの結果を踏まえると、山中、俵山温泉の事例は簡易式溶存水素計の使用による誤認である可能性が極めて高いと判断できる。

3.3 白馬八方温泉

白馬八方温泉は、超塩基性の蛇紋岩地帯から湧出する pH 11 超という屈指の高アルカリ性の温泉として広く知られてきたが、その蛇紋岩から水素が無機的に生成されていることが確認されたのはつい最近のことである (Suda *et al.*, 2014)。

本節では、現在のところ日本で唯一、溶存水素が確認された温泉の実際例として報告する。

温泉水 (泉質: アルカリ性単純温泉) の採取は 2014 年 7 月と 9 月の二度行ったが、後者のデータを中心に本論を進める。採取を行った泉源および配湯経路を Fig. 5, その結果を Fig. 6, 詳細データを Table 1 に示す。

白馬八方温泉の泉源は白馬市街地より西北西約 3.5km の松川の支流・南股沢沿いに点在している。1988 年に第 1 号から第 3 号までの 3 本が掘削されたが、現在、混合槽脇の第 2 号は休止状態

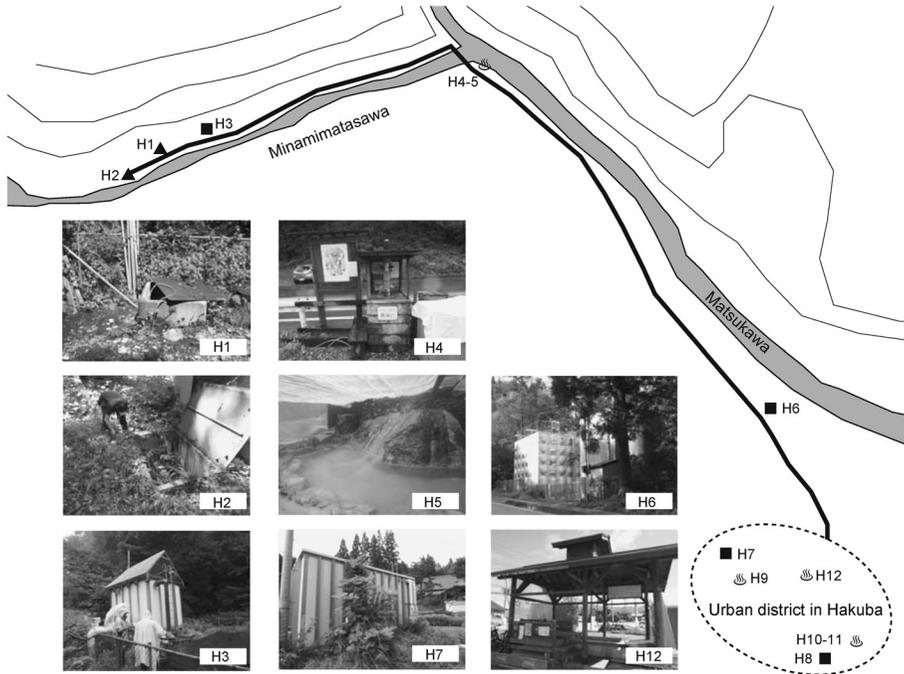


Fig. 5 Sampling location and hot spring water supply channel

図 5 サンプルング場所と温泉水の配湯経路

Table 1 Results of measurements of Dissolved hydrogen concentration, Oxidation-Reduction Potential (ORP), pH, Electric conductivity (EC) and Water temperature of Hakuba Happo hot springs.

表 1 白馬八方温泉水の溶存水素濃度, 酸化還元電位, pH, 電気伝導率, 水温の測定結果

Sample	Date	H ₂ (ppb)	ORP(mV)	pH	Water Temp. (°C)	EC(mS/m)
H1 Hakuba Happo #1 (Fountainhead)	2014.09.	431	-249	10.93	50.0	68.9
	2014.07.	307	-648	11.31	49.4	70.1
	2014.09.	165	-182	10.80	46.7	53.5
H2 Hakuba Happo #3 (Fountainhead)	2014.07.	113	-169	11.12	46.5	53.1
	2014.09.	180	-228	10.84	47.8	60.0
H3 Mixing tank	2014.09.	168	-181	10.91	47.4	56.7
	2014.07.	150	-320	11.36	44.2	59.2
H4 Obinatanoyu (Facility for drinking hot spring water)	2014.09.	b.d.l.	-19	10.97	41.1	58.4
H5 Obinatanoyu (Bathtub water)	2014.09.	110	-35	10.93	41.1	58.4
H6 Storage tank (Nireike)	2014.09.	b.d.l.	89	10.97	41.9	57.6
H7 Storage tank #2	2014.09.	b.d.l.	0	10.94	44.3	57.8
H8 Storage tank #4	2014.09.	b.d.l.	-13	10.94	43.7	57.6
H9 Satonoyu #2 (Hot spring water at pouring gate)	2014.09.	b.d.l.	-17	10.99	44.3	57.8
H10 Mimizukunoyu (Hot spring water at pouring gate)	2014.09.	b.d.l.	-4	10.94	39.6	-
H11 Mimizukunoyu (Bathtub water)	2014.09.	b.d.l.	188	11.19	45.4	58.7
H12 Footbath (Hot spring water at pouring gate)	2014.09.	b.d.l.				

b.d.l. :below detection limit H₂: 20ppb

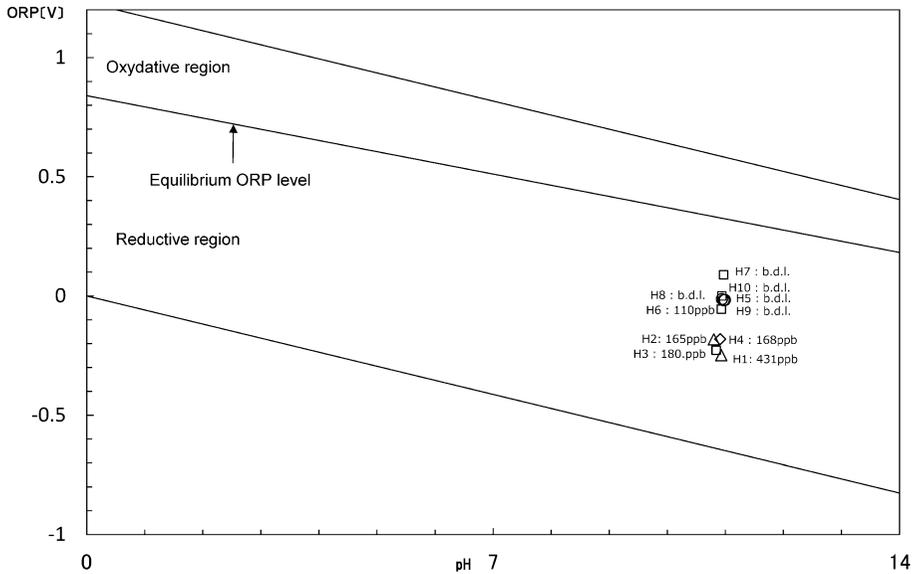


Fig. 6 Changes in Hakuba Happo hot spring water on the hot water distribution channel from the viewpoint of ORP-pH relationship

- △ : Fountainheads
 - : Storage tank
 - ◇ : Facility for drinking hot spring water
 - : Hot spring water pouring gate
- b.d.l./below detection limit (H₂: 20 ppb)

図 6 ORP-pH の関係でみた白馬八方温泉水の配湯経路上での変化

- △ : 泉源
 - : 貯湯槽
 - ◇ : 飲泉場
 - : 浴場湯口
- b.d.l./検出限界値 溶存水素濃度: 20 ppb

にあり, 使用されているのは第 1 号 (掘削深度約 500 m) および第 3 号 (掘削深度約 700 m) の 2 本である. 湯量はそれぞれ 320l/min, 710l/min と実測 (Suda *et al.*, 2014) されている. 第 1 号および第 3 号から湧出した温泉水は近くの混合槽で集約された後, 南股沢を約 1.7 km 下った松川との合流地点にある露天風呂施設「おびなたの湯」を経て, さらに約 3 km 離れた白馬市街の旅館や日帰り温泉施設等に配湯されている.

第 1 号および第 3 号泉源との間は約 200 m であるが, それぞれの溶存水素濃度, 酸化還元電位に違いが見られた. 第 1 号 (▲) は, 第 3 号 (△) よりも溶存水素濃度や酸化還元電位の値が卓越しているが, 7 月と 9 月の比較において第 1 号は特異な差が見られた (Fig. 7).

温泉分析書 (長野県薬剤師会, 2009) によると, 採取地点は泉源より離れた「おびなたの湯」ではあるが, 成分総計は 128.2 mg/kg と希薄なアルカリ性単純温泉であり, H₂S や HS⁻ 等の還元性成分はまったく計上されていない. このことから, 一連で観測された高い還元性は溶存水素が主因と思われる. だが, 溶存水素濃度が増えたにも関わらず酸化還元電位は大幅に上昇した. その結果, 酸化還元電位と溶存水素濃度との関係や第 3 号ほかとの対比で, 7 月に観測された高い還元性とともにも説明し難い疑問点が残った. 二度目の測定に当たっては特異な傾向の出現を予期していたため, 単純な測定誤差や測定器の不良とは考え難い. 溶存水素以外に高い還元性を示す要因があることを

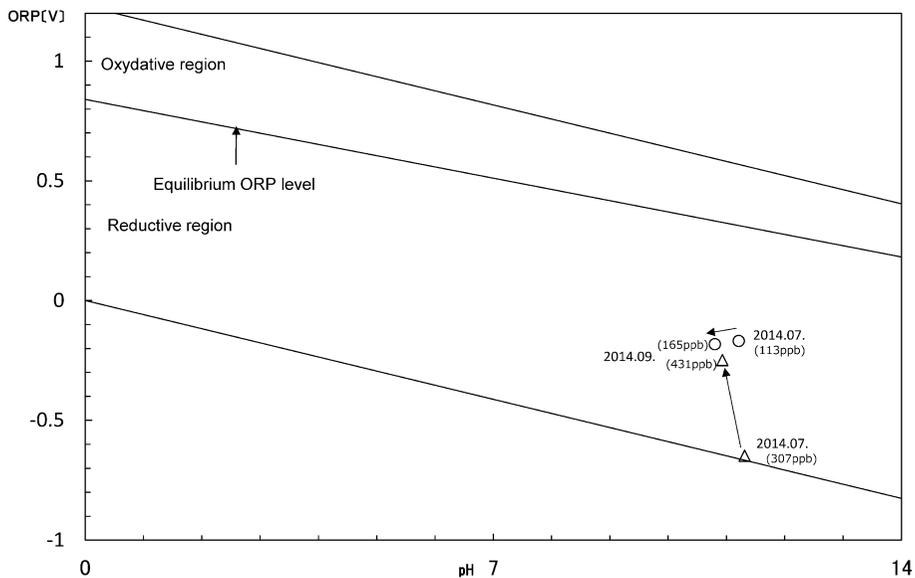


Fig. 7 Gradual changes in Hakuba Happo hot spring water at fountainheads #1 and #3

△ : Hakuba Happo #1
○ : Hakuba Happo #3

図 7 白馬八方温泉第 1 号および第 3 号泉源の変化を示す酸化還元電位-pH 関係

△ : 白馬八方第 1 号
○ : 白馬八方第 3 号

示唆するとも考えられるが、それが何であるかは目下のところ不明であり、今後の検討課題となった。

泉源からもっとも近い施設は「おびなたの湯」である。露天風呂施設のため浴槽では溶存水素は観測されなかったが、飲泉場においては 168 ppb を示した。高压で水素ガスを吹き込んだ市販の水素水には濃度が劣るものの、水素水の一つの定義として太田らは 80 ppb 以上を提唱（分子状水素医学シンポジウム, 2014）しており、同飲泉場では保健所から飲泉許可も取得済みであることから、天然水素水と称することは十分可能である。

「おびなたの湯」から約 1.9km 離れたニレ池中継槽においては 110 ppb の維持が確認されたが、市街に設置された貯湯槽や日帰り温泉施設の湯口では酸化還元電位の大幅な上昇は見られないものの、溶存水素は検出限界以下となった。

上記の結果から、泉源より「おびなたの湯」までの区間では溶存水素がある程度維持されていることが確認された。浴槽においては最低 50 ppb を確保すれば入浴効果に期待が持てる（大河内ら, 2005）とされることから、「おびなたの湯」またはその周辺においては、供給・利用方法の考慮によって高濃度の天然水素泉として活用できる可能性が示された。

ま と め

水素 (H₂) は、現在の温泉法では規定外の物質であるが、もっとも効果効能が期待できる有望な物質でもある。その効能については現在、さまざまな臨床実験の成果が明らかになりつつあり、既

知の温泉成分でもっとも明瞭な効果が確認されている二酸化炭素 (CO₂) をも凌駕する可能性を秘めている。温泉水に水素が溶存することで、新たな泉質名誕生さえ期待される。

しかしながら、ある程度の溶存水素濃度を維持した温泉は全国的に見ても極めて特殊な例と考えてもよく、現在のところ本論において白馬八方温泉における実際的一端がようやく明らかとなったにとどまる。

水素は散逸が早く、測定している最中にも急速に濃度が低下する。よって、仮に高濃度の溶存水素を含む温泉が各所に存在していたとしても、通常の温泉供給設備系統では活かすことが難しい。だが、今回の調査により白馬八方温泉では水素を含む温泉として活用できる可能性が少なからずあることが明らかとなった。ただし、その可能性があるのは泉源から「おびなたの湯」までの国立公園内であり、何らかの入浴施設を設営することが困難である。このため、さしあたって飲泉での活用が見込まれるが、高いアルカリ性という点には留意する必要がある。

一方、水素を巡ってはブームに便乗した有象無象の情報が多く出回っている。体系的な知識もなく、極めて初歩的な誤りにも気づかないまま不適切な方法で測定を行い、その結果、誤謬がマスコミを通じて拡散するなど社会的弊害となりつつある。このような側面をどのように捉え、対処していくかについても重要な課題であると考えられる。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、泉源における試料採取では白馬尾根開発株式会社ならびに同社の瀬島晴彦氏には度重なるご協力をいただきました。また、査読者ならびに編集委員の方々には至らぬ点をご指摘いただきました。深く感謝いたします。

引用文献

- 分子状水素医学シンポジウム (2014): 水素水・水素関連商品, 分子状水素医学シンポジウム. (<http://www.medi-h2.com/kitei.html>)
- 北國新聞 (2012a): 全国一の水素量, 廣瀬金大名誉教授が太鼓判. 2012年5月27日朝刊, 33面.
- 北國新聞 (2012b): 水素水高濃度で氷に. 2012年9月29日朝刊, 30面.
- 川口慎介, 土岐知弘 (2010): 海底地下殻内体系のメタンの起源. 地球化学, 44, 137-154.
- 大河内正一, 水野 博, 草深耕太, 石橋義正, 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, 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, 大波英幸, 庄司未来, 大野慶晃, 池田茂男, 阿岸祐幸, 萩原知明, 鈴木 徹 (2005): 電解還元系の人工温泉の皮膚および髪に与える効果. 温泉科学, 55, 55-63.
- Ohsawa I., Ishikawa M., Takahashi K., Watanabe M., Nishimaki K., Yamagata K., Katsura K., Katayama Y., Asoh S., Ohta S. (2007): Hydrogen acts as a therapeutic antioxidant by selectively reducing cytotoxic oxygen radicals. *Nat Med.*, 13 (6), 688-94.
- 關 正次, 神坂 脩 (1949): 俵山泉水の酸化還元電位. 温泉科学, 4, 15-16.
- Suda, K., Ueno, Y., Yoshizaki, M., Nakamura, H., Kurokawa, K., Nishiyama, E., Yoshino, K., Hongoh, Y., Kawachi, K., Omori, S., Yamada, K., Yoshida, N., Maruyama, S. (2014): Origin of methane in serpentinite-hosted hydrothermal systems: The CH₄-H₂-H₂O hydrogen isotope systematic of the Hakuba Happo hot spring. *Earth and Planetary Science Letters*, 386, 112-125.

- 杉崎隆一 (1989) : 活断層と地殻のガス情報. 応用地質, **30**, 35-46.
- 俵山温泉活路開拓調査研究委員会 (2013) : 俵山の“温泉力”, 俵山温泉合名会社, 山口.
- 佃 為成 (2000) : 平成 11 年度地震研究所特定共同研究 (A) 報告-内陸直下地震の予知, 東京大学地震研究所地震地殻変動観測センター, 東京.
- Wakita, H., Nakamura, Y., Kita, I., Fujii, N. and Notsu, K. (1980) : Hydrogen Release : New Indicator of Fault Activity. *Science* **210**, 188-190.
- 読売新聞 (2013) : 俵山温泉 美肌効果あった 高濃度の水素含有 専門家が調査. 2013 年 9 月 29 日朝刊, 山口県西部版, 25 面.
- 吉崎もと子, 澁谷岳造, 鈴木勝彦, 清水健二, 中村謙太郎, 高井 研, 大森聡一, 丸山茂徳 (2009) : H₂ generation by experimental hydrothermal alteration of komatiitic glass at 300°C and 500 bars : A preliminary result from on-going experiment. *GEOCHEMICAL JOURNAL*, **43** (5), e17-e22.