

---

原 著

---

## 多硫化カルシウムを主成分とする入浴剤の ORP-pH 関係

法政大学工学部物質化学科

大波英幸, 浅井邦康, 池田茂男, 大河内正一

(平成 19 年 11 月 22 日受付, 平成 20 年 1 月 8 日受理)

### ORP-pH Relationship of Bath Additives Composed of Calcium Polysulfide

Hideyuki OHNAMI, Kuniyasu ASAI, Shigeo IKEDA and Shoichi OKOUCHI

Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Hosei University

#### Abstract

In 2004, the mass media reported that some inns at Shirahone spa, highly popular for its milky white spring waters, were using a certain amount of additive in bathwaters without disclosure in order to compensate for the insufficient milky turbidity of source spring waters. This affair became one of the big issue of public concern as a “fake” spa. Regarding the additive (610 HAP/Kusatsu onsen HAP) composed mainly of calcium polysulfide ( $\text{CaS}_5$ ), which was used for artificial whitening of Shirahone spa, we have conducted ORP-pH measurements on its actual bathwaters by adding the calcium polysulfide additive thereto as was the case with the above-mentioned affair. The results of our experiments show that the calcium polysulfide additive can improve chlorinated tap water that is oxidative in a bath - through the process of producing milky turbidity (colloidal suspension of sulfur particles) - to develop a reductive characteristic that is one of the favorable features of natural hot spring waters. Besides, the minimum requirement for a total sulfur concentration of 1 ppm, which is defined by the Japanese law concerning natural hot springs, can be fully satisfied by using the calcium polysulfide additive in the quantities recommended in its prescription. Thus, the calcium polysulfide additive has such excellent properties that are not found in the other commercial additives examined by us. Through the preset study, it can be presumed that the scandalously reported inclusion of the calcium polysulfide additive in bathwaters at Shirahone spa must have resulted in enhancement with respect to milky turbidity and sulfuric water quality, though to a slight extent, at that time also.

Key words : Calcium polysulfide, ORP-pH, Reductive Characteristic, Shirahone spa

#### 要 旨

2004 年, 白濁した温泉水が人気の白骨温泉で白濁不足を補うために入浴剤が公表なく使用さ

れ、温泉偽装として大きな社会問題となった。その際使用された多硫化カルシウムを主成分 (CaS<sub>5</sub>) とする入浴剤 (六一〇ハップ、草津温泉ハップ) について、他の市販入浴剤との相違および当時白骨温泉の浴槽水に添加した場合の浴槽水の ORP-pH 関係を測定し、検討した。その結果、多硫化カルシウム入浴剤は、水道水の塩素により酸化系となっている浴槽水 (さら湯) を白濁 (硫黄コロイド) させ、温泉の特性である還元系にし、さらに温泉の定義である総硫黄濃度の基準 1 ppm 以上をクリアする、他の市販入浴剤にはない優れた特性を有することがわかった。白骨温泉の浴槽への多硫化カルシウム入浴剤の添加では、当時も白濁および硫黄系の泉質をわずかであるが強化していたと推察できる結果を得た。

キーワード : 多硫化カルシウム, ORP-pH, 還元系, 白骨温泉

## 1. はじめに

白濁した温泉水が人気の白骨温泉 (含硫黄—カルシウム・マグネシウム—炭酸水素塩泉) において、2004 年白濁不足を補うために入浴剤が公表なく使用され、温泉偽装として大きな社会問題となった。白骨温泉は当時、硫黄および炭酸カルシウムの析出による温泉水の白濁が薄くなり、それを補うために多硫化カルシウムを主成分とする入浴剤が使用された。当時は責任の追求や、報道もスキャンダラス的な扱いに終始し、実際入浴剤を加えた温泉水に対して白濁が増す以外に、泉質の変化などの科学的側面からの報道や検証は全くされてこなかった。多硫化カルシウム入浴剤は、皮膚病などの医薬品 (新谷, 1994 ; 大滝, 2003) でもあり、水に添加することで加水分解が起こり、硫黄コロイドが生成し白濁を生じさせる特徴を有している。

そこで今回、白骨温泉でも使用された多硫化カルシウムを主成分とする入浴剤 (六一〇ハップ、草津温泉ハップ) について、それらを添加した浴槽水の特性を調べることにした。さらには実際に白骨温泉の温泉水に添加し、その影響について検討を加えた。

## 2. 実 験

実験は、白骨温泉で使用されていた入浴剤と同様の製法・成分で一般に広く市販されている多硫化カルシウムが主成分の入浴剤 (六一〇ハップ、草津温泉ハップ) を用いて行った。水道水を 40℃ に加温したさら湯、さらに実際の白骨温泉の浴槽水にこれら入浴剤を添加し ORP, pH メータ (TPX-90Si, (株) 東興科学研究所) を用いて ORP-pH 関係を測定した。また、多硫化カルシウム入浴剤と比較するために市販入浴剤 (炭酸ガス系, 無機塩類系, 薬用植物系および湯の華) についても、水道水を 40℃ に加温したさら湯に各製品の推奨規定量を添加して、ORP-pH 関係を測定した。なお、六一〇ハップおよび草津温泉ハップはその成分がほぼ同じことから、実験では主に六一〇ハップを使用して実験を行った。測定方法およびデータ処理の方法については、既報 (大河内ら, 1998, 1999) に従った。

## 3. 結果および考察

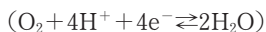
### 3.1 多硫化カルシウム入浴剤の ORP-pH 関係

赤褐色液体である多硫化カルシウム入浴剤を水に添加すると、白濁を生じる。六一〇ハップはその原材料の成分量比から主成分は CaS<sub>5</sub> と推察され、(1) 式に示すように加水分解され、硫黄が析出し、硫黄コロイド水溶液となる。

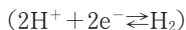


Fig. 1 に、殺菌用として加えられている塩素により酸化系となっているさら湯に、多硫化カルシウム入浴剤と他の市販入浴剤を、それぞれ添加した際の ORP-pH 関係を示す。図中の上下の実線は、それぞれ水の酸化分解 (2) 式および還元分解 (3) 式を表す境界線を、破線は著者ら (大河内ら, 2000, 2003, 2005a, 2005b; 大河内, 2003; Okouchi *et al.*, 2002; Ohnami *et al.*, 2003) がこれまでに提案してきた水の平衡 ORP ( $ORP_{eq}$ ) (4) 式) を示す。 (2)~(4) 式の ORP は 25°C での水素電極基準の標準酸化還元電位 (V) を示す。図中の破線上または (4) 式は平衡系, それらより上の領域は酸化系, 下の領域は還元系を表す。

$$ORP = 1.23 - 0.059 \text{ pH} \quad (2)$$



$$ORP = -0.059 \text{ pH} \quad (3)$$



$$ORP_{eq} = 0.84 - 0.047 \text{ pH} \quad (4)$$

六一〇ハップおよび草津温泉ハップの多硫化カルシウム入浴剤の原液 (◇, ◆印) は強アルカリ性で強い還元系であるが, 規定量の入浴剤添加後, 酸化系にあったさら湯 (●印) は白濁し, 弱アルカリ性側にシフトし還元系 (○, ●印) も保たれた。一方, 他の市販入浴剤の添加では, 一部の湯の華で還元系となった他は, さら湯に含まれている塩素の影響を受けて, 酸化系から平衡系のみであった。多硫化カルシウム入浴剤は, さら湯を温泉源泉の特性である還元系にするという, 従来の入浴剤にはない特性を有する結果を得た。草津温泉ハップ製品中の硫黄濃度等詳細は不明であるが, 硫黄と生石灰からなる成分は六一〇ハップと一致し, ORP-pH 関係からも成分量もほぼ同等と推察できる。六一〇ハップは製品 1 kg 中に硫黄が 160~195 g 含まれており, 浴槽水に 13~17 g の添加を推奨している。推奨規定量を 180 dm<sup>3</sup> の浴槽水に添加したとき, その硫黄濃度は約 15 ppm

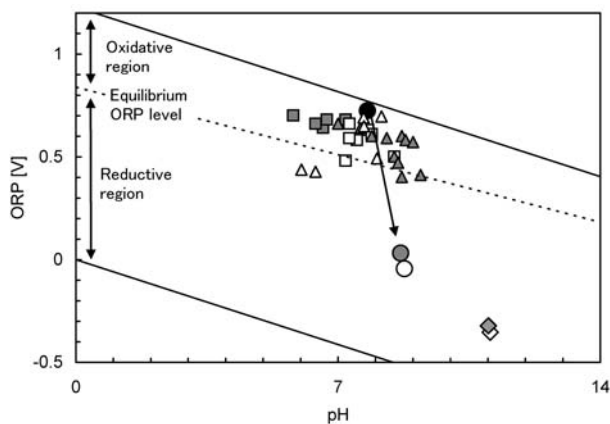


Fig. 1 Changes in ORP-pH relationship of chlorinated tap water by adding different commercial bath agents.

● : Tap water, ○ : After addition of 610 HAP, ● : After addition of Kusatsu onsen HAP, ◇ : 610 HAP, ◆ : Kusatsu onsen HAP, ■ : Carbonic acid additive, □ : Mineral salt additive, ▲ : Herbal essence additive, △ : Sinter (mineral deposit) additive

図 1 入浴剤添加によるさら湯の ORP-pH 関係の変化。

● : さら湯, ○ : 六一〇ハップ添加後, ● : 草津温泉ハップ添加後, ◇ : 六一〇ハップ, ◆ : 草津温泉ハップ, ■ : 炭酸ガス系入浴剤添加後, □ : 無機塩類系入浴剤添加後, ▲ : 薬用植物系入浴剤添加後, △ : 湯の華添加後

程度となる。これは温泉法における硫黄濃度基準 1 ppm を大きく上回ることから、白濁を生じさせ、還元系にするだけでなく、温泉法をクリアする浴槽水となる。また、市販入浴剤でこれまで温泉法の基準を満たす入浴剤は殆ど知られていないことから、多硫化カルシウム入浴剤は貴重な入浴剤でもあることがわかった。

### 3.2 白骨温泉水への多硫化カルシウム入浴剤添加の影響

白骨温泉において、当時実際に入浴剤添加が行われていた旅館の露天風呂の浴槽水に、当時と同量の多硫化カルシウム入浴剤を添加し、源泉および各浴槽水も合わせて ORP-pH 関係を測定した。Fig. 2 に、それらの結果を示した。源泉 (▲印)、男性および女性用内風呂 (◆、◇印)、露天風呂 (◇印) の浴槽水はいずれも弱酸性から中性付近で強い還元系を示し、各浴槽水は源泉とほぼ類似した ORP-pH 関係を示し、源泉とほぼ同じ浴槽水に浴用できることを示している。露天風呂の浴槽水への入浴剤添加後 (○印)、浴槽水の pH はわずかに上昇し、ORP はわずかであるが低下した。すなわち、今回の入浴剤添加による泉質の変化としては、硫黄およびカルシウムが数 ppm 増加し、白濁および硫黄系の泉質を、還元力を含めてわずかであるが強化していたことが推察できる結果が得られた。

## 4. ま と め

今回、白骨温泉でも使用された多硫化カルシウム入浴剤について、それらを添加した浴槽水の特性を調べ、実際に温泉偽装で問題となった白骨温泉の温泉水に添加し、その影響について検討した。その結果、多硫化カルシウム入浴剤は酸化系にあるさら湯を還元系にシフトさせ、温泉法の基準である総硫黄濃度 1 ppm をもクリアする、他の入浴剤にはない特性を有することが明らかとなった。

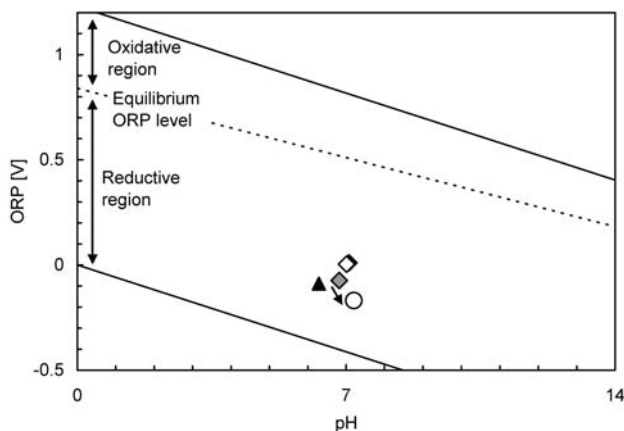


Fig. 2 Changes in ORP-pH relationship of bathwaters at Shirahone spa by adding calcium polysulfide agent.

▲ : Wellhead water at Shirahone, ◆ : Open-air bath, ◆ : Men's indoor bath, ◇ : Ladies' indoor bath, ○ : After addition of 610 HAP

図 2 多硫化カルシウム入浴剤 (六一〇ハップ) 添加による白骨温泉の浴槽水の ORP-pH 関係の変化。

▲ : 白骨温泉源泉, ◆ : 露天風呂, ◆ : 男性用浴場, ◇ : 女性用浴場, ○ : 六一〇ハップ添加後

白骨温泉に添加した結果、白濁、還元力を増加させ、かえって硫黄泉としての泉質の強化につながったと推察できた。しかし、結果的には泉質に関して問題はなかったものの、情報公開がより強く求められる昨今の温泉を取り巻く環境にあって、公表なしに入浴剤を添加していたことは、責められて然るべき行為であり、現在、温泉偽装の発覚から早4年経過するが、いまだに客数減の影響が残っているとのことである。素晴らしい温泉であるが故に、1日も早い回復を期待したい。

## 文 献

- 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—, くまざさ出版, 東京.
- 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 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, 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, 甲村和之, 森本卓也, 池田茂男 (2005a) : 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 (2005b) : 電解還元系の人工温泉水の皮膚および髪に与える効果, 温泉科学, **55**, 55-63.
- 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.
- Ohnami, H., Koumura, K., Ikeda, S. and Okouchi, S. (2003) : ORP (Oxidation-Reduction Potential)—pH Relationship between Hot Spring Waters and Human Body Fluids, Proceedings of The 38th Conference of Societe Internationale des Techniques Hydrothermales (Beppu, Ohita, Japan), 320-325.
- 新谷洋三 (1994) : 疥癬の感染防止対策と治療薬, 医薬ジャーナル, **30**, 115-124.
- 大滝倫子 (2003) : 疥癬—診断・治療・予防対策の実際—, 化学療法の領域, **19**, 70-74.
- (関連内容学会発表 2005年9月9日, 第58回日本温泉科学会大会 (講演要旨集, p. 43) にて発表. 入浴剤六一〇ハップ (草津温泉ハップ) のORP-pH関係について)