

草津温泉と仕上げ湯の ORP(酸化還元電位)-pH 関係

大河内正一^{1)*}, 大波英幸¹⁾²⁾

(令和6年2月5日受付, 令和6年2月27日受理)

ORP(Oxidation-Reduction Potential)-pH relationship
between Kusatsu Onsen and “Shiage” hot springsShoichi OKOUCHI^{1)*} and Hideyuki OHNAMI¹⁾²⁾

Abstract

The ORP-pH relationship of the six sources of Kusatsu Onsen (Yubatake, Shirahata, Nishi-no-Kawara, Jizo, Nikawa, and Bandaiko) and “Shiage hot spring” (hot spring that restores damaged skin during a therapeutic bath in Kusatsu Onsen ; Sawatari Onsen, Shima Onsen, Kawarayu Onsen) were measured. Additionally, the ORP-pH relationship of the communal bathhouse hot spring waters supplied from these sources was also measured. Both Kusatsu Onsen and “Shiage hot springs” were found to be in a reductive state, characteristic of hot spring sources. “Shiage hot springs”, in particular, were identified as ranging from weakly acidic to weakly alkaline, moderating the strong acidity of Kusatsu Onsen. Moreover, the ORP at the hot spring waterfall approximately 60 meters from the Yubatake source was found to be higher, indicating the progression of aging. Similarly, aging progression was observed in all of the communal baths, except for those located close to the source.

Key words : Kusatsu Onsen, “Shiage hot spring”, ORP(Oxidation-Reduction Potential)-pH relationship, Communal baths

要 旨

草津温泉の6源泉(湯畑, 白旗, 西の河原, 地藏, 煮川および万代鉱)と, 仕上げ湯(草津温泉の湯治で傷んだ肌の回復のための温泉: 沢渡温泉, 四万温泉, 川原湯温泉)の源泉のORP-pH関係を測定した。さらに, それら源泉から供給されている共同浴場の温泉水についても, ORP-pH関係を測定した。草津温泉および仕上げ湯は, いずれも温泉源泉の特性である還元系にあり, 仕上げ湯は草津温泉の強酸性を緩和する弱酸性から弱アルカリ性にある泉質であることを改めて確認した。また, 湯畑の源泉から約60m先の湯滝下のORPは上昇し, エイジングが進行していた。同様に, 共同湯も, 源泉との距離が近い場合を除いて, いずれもエイジングの進行が確認できた。

¹⁾法政大学 〒187-0022 東京都小平市上水本町1-16-8. ¹⁾Hosei University. *Corresponding author : E-mail okouchi@hosei.ac.jp, TEL 090-9321-3389.

²⁾(株)厚生工学研究所. ²⁾Applied Science Institute for Life and Health, Inc.

キーワード：草津温泉，仕上げ湯，ORP (酸化還元電位)-pH 関係，共同湯

1. はじめに

草津温泉は、江戸時代に作成された温泉番付（諸国温泉功能鑑）で、常に東の最高位の大関（西は有馬温泉）を獲得、維持してきた。温泉の格付けは功能鑑というように機能が基となっている。当時として、機能の科学・医学評価は難しいこともあり、病や傷などが治るかどうかの人々の評判が基準であったろう。それ故、草津温泉の大関の位を長年維持してきていることは、病を治す湯治場として多くの人々に機能が支持されてきた結果と考えられる。しかし、草津温泉の湯は非常に酸性が強いため、当時の湯治は3週間が基本とされ、1日複数回の入浴での湯治で、肌が荒れる人も多かったと思われる。それ故、草津の湯で荒れた肌を回復するため、マイルドな「仕上げ湯」や「なおいし湯」、「あがり湯」、「ながし湯」などと呼ばれる（以後「仕上げ湯」と呼ぶ）草津温泉周辺の沢渡温泉や四万温泉、川原湯温泉などの温泉が知られていた。

筆者らはこれまで温泉水は、天然水（海水、河川水、地下水など）の中で、唯一還元系（大河内, 2019a, 2019b；大河内ら, 1998, 1999, 2000；Okouchi etc., 2002；大波ら, 2008；Kurita etc., 2014）にある特殊な水であることを、ORP-pH の関係から明らかにしてきた。

今回、草津温泉と草津温泉周辺の仕上げ湯の関係についても、ORP-pH の関係から検討した。

2. 調 査

筆者らは、これまで草津の湯畑および白旗の2源泉について測定（森本ら, 2010）してきたが、今回それら2源泉に、西の河原、地蔵、煮川および万代鉱を加えた6源泉について、ORP-pH 関係を測定した。さらに、それら源泉に対応する共同湯についても測定した。

仕上げ湯として、草津近郊の沢渡温泉、四万温泉、川原湯の源泉（ダム建設による移設後の新源泉）の ORP-pH 関係を測定した。さらには、仕上げ湯の役割を担っていたとされる旧赤岩鉱泉（星野温泉）、現星野リゾートの新源泉を含めて ORP-pH 関係も参考として測定した。

また、湯畑の湧出した源泉は、湯花を採取する高温の温泉水の冷却のため、木桶を経て、湯滝となって落下し、さらに共同湯や旅館の浴槽に送られている。そこで、源泉から約 60 m 先の湯滝の下、さらにその先の共同湯の ORP-pH 関係を測定した。湯畑以外の 5 源泉の共同湯についても ORP-pH 関係を測定した。

なお、源泉のサンプルが採取できない場合、源泉に近い浴槽の湯口や飲泉場の給水口で測定した。またデータは、温度 25℃、標準水素電極電位に換算し、ネルンストの式に基づき整理した。pH のデータについても、水のイオン積の温度依存性に基づき、温度 25℃に換算し、温度も統一した。

3. 結果および考察

草津の 6 源泉（湯畑、白旗、地蔵、煮川、西の河原、万代鉱）およびそれら源泉から給湯されている共同浴場、さらには草津温泉の仕上げ湯（沢渡、四万、河原湯）の ORP-pH 関係を、Figure にそれぞれ示す。

なお、Figure の上下の実線は、水の ORP と pH の関数として、ネルンストの式に基づき(1)および(2)式で、それぞれ表される（Guenther, 1975）。

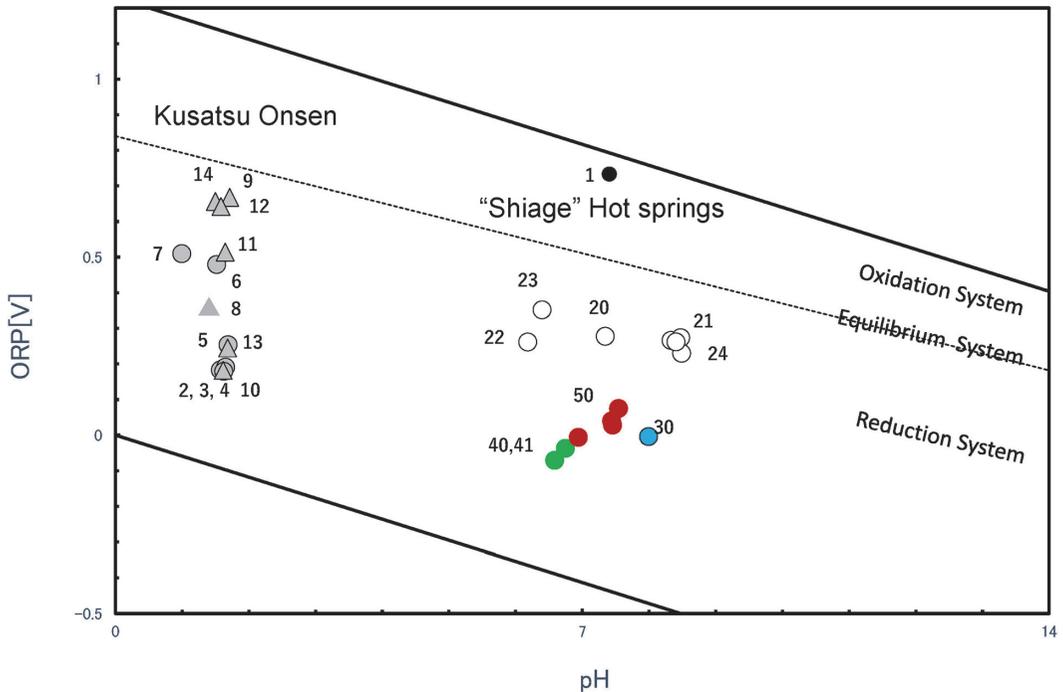


Figure ORP-pH Relationship of Kusatsu Onsen and "Shiage" hot springs

1. Tap water, (**Kusatsu Onsen, 2~14**) : 2. Yubatake source, 3. Shirahata source, 4. Jizo-no-Yu source, 5. Nishi-no-kawarayu source, 6. Nikawa source, 7. Bandaiko source, 8. Below the hot spring waterfall at Yubatake, 9. Mutsu-no-yu communal bathhouse (Yubatake), 10. Shirahata-no-yu communal bathhouse (Shirahata), 11. Jizo-no-yu communal bathhouse (Jizo-no-yu), 12. Nagi-no-yu communal bathhouse (Nishi-no-kawarayu), 13. Nikawa communal bathhouse (Nikawa), 14. Kobushi-no-yu communal bathhouse (Bandai-ko), (**"Shiage" hot spring, 20-50**), Shima Onsen (20-24) : 20. Kamino-yu communal bathhouse, 21. Gomuso-no-yu communal bathhouse, 22. Kawaharayu communal bathhouse, 23. Shio-no-yu drinking fountain, 24. Yuzuriha drinking fountain, 30. Sawatari Onsen (Kami-no-yu communal bathhouse), 40, 41. Kawaharayu Onsen (hot-spring hotels), 50. Hoshino Onsen sources.

図 草津温泉および仕上げ湯の ORP-pH 関係

1. 水道水, (**草津温泉, 2~14**) : 2. 湯畑源泉, 3. 白旗源泉, 4. 地藏の湯源泉, 5. 西の河原湯源泉, 6. 煮川源泉, 7. 万代鉦源泉, 8. 湯畑湯滝下 (湯畑), 9. 睦の湯共同湯 (湯畑), 10. 白旗の湯共同湯 (白旗), 11. 地藏の湯共同湯 (地藏の湯), 12. 風の湯共同湯 (西の河原), 13. 煮川共同湯 (煮川), 14. こぶしの湯共同湯 (万代鉦), (**仕上げ湯, 20~50**), 四万温泉 (20~24) : 20. 上の湯共同湯, 21. 御夢想共同湯, 22. 河原湯共同湯, 23. 塩の湯飲泉所, 24. ゆずりは飲泉所, 30. 沢渡温泉 (上の湯共同湯), 40, 41. 川原湯温泉 (温泉旅館), 50. 星野温泉源泉.

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

$$(\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O})$$

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

$$(2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2)$$

(1)および(2)式は、それぞれ水が酸化分解および還元分解する境界線を表し、それ故、通常の大気環境下では、水は上下の境界線で囲まれた領域に存在する。また、Figureの真ん中の破線は、筆者らが実験的に求めた平衡 ORP (ORP_{eq}) 線で、(3)式で示される。

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

すなわち, (3)式で示す平衡 ORP_{eq} の破線より, 上の ORP 領域は水が酸化系, 破線より下の ORP 領域は水が還元系をそれぞれ示す領域を表す.

Figure に示す水道水 (番号 1) は, 殺菌用に含まれる塩素剤により, Figure の平衡 ORP_{eq} の破線より上の酸化系領域にあることが分かる. 一方, 温泉源泉および共同湯は, いずれも図の平衡 ORP_{eq} の破線より低い還元系領域にあることが確認できる. それら源泉で, 湯畑 (2), 白旗 (3) 及び地蔵 (4) の湯は, 同じ ORP-pH 関係にあり, 強い酸性と ORP が低い強い還元力を有し, その還元力の強さは煮川 (5), 西の河原湯 (6), 万代鉱 (7) の順に減少した. これは, Table の温泉分析表から, 湯畑 (2), 白旗 (3) 及び地蔵 (4), さらに煮川 (5) の源泉の泉質は同じ酸性・含硫黄・アルミニウム-硫酸塩・塩化物塩泉. 西の河原湯 (6) は前者から硫黄が抜け, 万代鉱 (7) はさらにアルミニウムが抜け, 塩化物と硫酸塩が逆転した泉質となっている. また, (2)~(5) は還元系の硫化水素や第一鉄の Fe^{2+} も多く, しかし (6) および (7) ではそれらの濃度は低下している. そのため, ORP が上昇し, 還元力は弱まっていくと考えられる. 一方, それら源泉から給湯されている対応する共同浴場で, 白旗源泉 (3) の共同湯の白旗の湯 (10) は, それらの距離が近く, ほぼ同じ ORP-pH 関係にあり, 源泉と同じ泉質の湯に入浴できることが分かる. 一方, 湯畑源泉 (2) は約 60m 先の湯滝下 (8), さらに先にある共同湯の睦の湯 (9) と ORP が上昇し, エイジングが大きく進行していくことが観察できた. 地蔵の湯源泉 (4) から給湯されている地蔵

Table Hot spring analysis table for Kusatsu Onsen and "Shiage" hot springs

表 草津温泉と仕上げ湯の温泉分析表

	Kusatsu Onsen						Shima Onsen	Sawatari Onsen	Kawahara -yu Onsen	Hoshino Onsen
	Yubatake	Shirahata	Jizono -yu	Nikawa	Nishino-kawarayu	Bandaiko	Gomusono -yu	Kaminoyu	Shin-ohyu	Tonboyu
Temp.°C	51.3	50.8	48.4	45	51	96.5	56.5	55.1	75.3	41.7
pH	2.1	2.1	2.1	2.1	2	1.6	8.9	8.5	7.41	7.4
Residue*	1.47	1.47	1.45	1.3	1.84	2.63	1.23	1.18	2.13	0.741
Na ⁺	56	54.4	52.9	47.7	75.8	101	120	161	339.6	176.1
Mg ²⁺	36.3	37.4	36.4	30.5	48.4	57	0.06	0.06	0.8	23.7
Ca ²⁺	73.5	76.5	70.5	62.8	95.3	102	224	181	333.3	27.6
Fe ²⁺	17.5	17.6	18.5	18.4	15.3	6.31	0.01	0	0.4	0.07
Al ³⁺	43.8	43.9	44.8	38.9	61.8	47.1	0	0	0	0
Cl ⁻	311	310	292	263	434	742	37.1	204	652.2	92.7
SO ₄ ²⁻	640	651	647	576	734	836	672	489	579	58.4
HCO ₃ ⁻	0	0	0	0	0	0	0	6.7	56.5	405.8
HS ⁻	0	0	0	0	0	0	0	1.1	1.9	0
S ₂ O ₃ ²⁻	0	0	0	0	0	0	0	0	2.3	0
H ₂ SiO ₃	216	216	214	190	248	501	70.1	64.3	88.3	141.8
HBO ₂	8.2	8.1	7.5	6.4	11.1	18.7	1.23	10.6	44.6	7.7
H ₂ S	7.1	7.7	6.9	10	0.6	0	0	0	1.7	0
CO ₂	36.7	88	36.6	110	44	14.7	0	0	11	31.8

*: Evaporation residue

の湯共同湯 (11) も, 湯畑と同様に大きなエイジングの進行が確認できた. 一方, 煮川源泉 (5) と煮川共同湯 (13) は, 白旗源泉 (3) とその共同湯 (10) と同様に, 源泉との距離が殆どなく, エイジングは進行していないことが明らかである. 西の河原湯 (6) とその共同湯の風の湯 (12), さらに万代鉱 (7) とその共同湯のこぶしの湯 (14) 間でも, エイジングが進行している.

一方, 草津温泉の仕上げ湯 (沢渡, 四万, 河原湯: 番号 20~40 番台) の ORP-pH 関係も, それぞれ同一の Figure に示す. 四万温泉 (番号 20~24) の源泉は, ほとんどが自噴泉で, 四万川の河川沿いに所在し, 川底からの湧出する源泉は, 容易にサンプリングし難く, そのため今回, サンプリングを共同湯や飲泉所の新鮮な湯口から採取した. 沢渡 (番号 30) および川原湯温泉 (番号 40, 41) の源泉も同様に, 前者の共同湯 (上の湯共同浴場) や後者の 2ヶ所の温泉宿の湯口から採取した.

仕上げ湯の結果を, Figure に示す. いずれも星野リゾート (番号 50) も含めて還元系であることが確認できる. Figure から明らかなように, ORP は草津温泉とそれら仕上げ湯は, いずれも還元系にあるが, pH は大きな隔たりが確認できる. 草津温泉の源泉の pH は, 実測値で 1.67~2.01 (25℃への温度補正で, pH1.00~1.67) の強酸性. 一方, 仕上げ湯の pH は実測で 6.42~8.77 (25℃への温度補正で, pH6.18~8.49) の弱酸性から弱アルカリ性にあり, 湯治で入浴した強酸性の草津温泉の皮膚ダメージを緩和する泉質であることが改めて再確認できた. 仕上げ湯の泉質としては, 草津温泉の強酸性泉と異なり, 四万温泉では, 単純温泉~カルシウム・ナトリウム—硫酸塩・塩化物泉. 沢渡温泉では, カルシウム・ナトリウム—硫酸塩, 川原湯温泉では, 前者に含硫黄と塩化物が加わった泉質であることが分かる. 草津温泉の強酸性は陽イオンとして酸性の元となる水素イオンであるが, 仕上げ湯では, 陽イオンとして一般的なカルシウム, ナトリウムイオンが中心となっている.

引用文献

- Guenther W.B. (1975): Chemical Equilibrium, 202-207, Plenum, New York
- Kurita Y., Umeda K., Ikeda S., Okouchi S. (2014): Effects of Magnesium Hydride as Reductive Bath Additive on the Skin. *J. Hot Spring Sci.*, **63**, 317-327.
- 大河内正一 (2019a): 生きている温泉とは何か (復刻版), Amazon (Kindle および On-demand 版)
- 大河内正一 (2019b): 水・温泉水のお話し, Amazon (Kindle および On-demand 版)
- 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.
- 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.
- 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.
- 森本卓也, 小島英和, 大河内正一, 大波英幸 (2010): 硫黄泉を対象とした酸化還元分析法の検討と野沢温泉水への適用, *温泉科学*, **60**, 78-90.