

皮膚のヌルヌル感に及ぼす温泉水の成分と pH の関係

大河内正一^{1)*}, 堀口啓文¹⁾, 栗田繕彰¹⁾, 池田茂男¹⁾, 漆畑 修²⁾, 甘露寺泰雄³⁾

(平成 25 年 5 月 20 日受付, 平成 25 年 8 月 10 日受理)

Relationship between Chemical Components and pH of
Hot Spring Waters Feeling Soapy on the SkinShoichi OKOUCHI^{1)*}, Hirofumi HORIGUCHI¹⁾, Yoshiaki KURITA¹⁾
Shigeo IKEDA¹⁾, Osamu URUSHIBATA²⁾ and Yasuo KANROJI³⁾

Abstract

In our previous report [Okouchi *et al.* : J. Hot Spring Sci., 62, 237 (2012)], we proposed the following [Ae]-Ke formula that is applicable to soapy-feel judgmental evaluation processing of hot spring waters by using component data indicated in the respective hot spring water analysis certificates.

$$[\text{Ae}] \geq 0.30 (1 - \text{Ke}) / (0.55 - 1.55\text{Ke})$$

where [Ae] represents a value of effective alkaline component concentration, and Ke represents a value derived from the equation $\text{Ke} = [\text{Ca} + \text{Mg}] / ([\text{Ae}] + [\text{Ca} + \text{Mg}])$, in which [Ca + Mg] stands for a total concentration of Ca and Mg ions. The unit of measure in concentration is [mmol/kg] in the data demonstrated herein.

For improvement in the accuracy of soapy-feel judgmental evaluation, the present study has been focused on exceptional hot spring waters that were not in conformity with the above soapy-feel judgmental evaluation formula in the previously reported data. In calculation of effective alkaline component concentration [Ae] of hot spring waters indicating a pH below 7, a metasilicic acid concentration value was assumed to be zero. Besides, regarding OH⁻ ions acting as one of the species of effective alkaline components, the condition [OH⁻] = 10^{pH-11} was additionally introduced. The results of examinations based on these conditional arrangements showed that the accuracy of soapy-feel judgmental evaluation of 506 hot springs can be improved from 94.1% to 97.6%.

Furthermore, with [Ae]-Ke relationship data, the methodology of soapy-feel judgmental evaluation was examined so as to attain a maximum level of accuracy, leading to the finding that a region defined by the following conditions of [Ae] and Ke provides a soapy feel.

¹⁾法政大学生命科学部 〒184-8584 東京都小金井市梶野町 3-7-2. ¹⁾Faculty of Bio Science and Applied Chemistry, Hosei University, Kajinocho 3-7-2, Koganei-shi, Tokyo 184-8584, Japan. *Corresponding author : E-mail okouchi@hosei.ac.jp, TEL 042-387-6160, FAX 042-387-6160.

²⁾東邦大学医学部皮膚科 〒143-8540 東京都大田区大森西 5-21-16. ²⁾Department of Dermatology, Toho University School of Medicine, Ohmorinishi 5-21-16, Ohata-ku, Tokyo 143-8540, Japan.

³⁾中央温泉研究所 〒171-0033 東京都豊島区高田 3-42-10. ³⁾Hot Spring Research Center, Takada 3-42-10, Toshima-ku, Tokyo 171-0033, Japan.

Hot spring waters feeling soapy on the skin : $[Ae] \geq 0.60$ and $Ke \leq 0.30$

Resultantly, it was found that the accuracy of soapy-feel judgmental evaluation can be increased from 97.6% to 98.6% in a relatively easy-to-implement fashion.

Still further, with pH-Ke relationship data arranged for introduction of pH values, the methodology of soapy-feel judgmental evaluation was examined to enable accuracy maximization, thereby revealing that a region defined by the following conditions of pH and Ke provides a soapy feel. Resultantly, it was found that the accuracy of soapy-feel judgmental evaluation can be increased to 97.8%.

Hot spring waters feeling soapy on the skin: $pH \geq 6.6$ and $Ke \leq 0.30$

For practical application of soapy-feel judgmental evaluation processing, the latter two procedures are recommendable in view of simplicity and ease of use.

Key words : Soapy feel on the skin, Unagi-yu [soapy-as-eel-skin hot spring] (Naruko Onsen), Effective alkaline component, Ca and Mg, Hot spring analysis certificate

要 旨

前報 (大河内ら, 温泉科学, 62, 237 (2012)) で, 皮膚のヌルヌル感を与える温泉水を, 温泉分析表の温泉成分から判別する以下の $[Ae]$ - Ke 判別評価式を提案した。

$$[Ae] \geq 0.30 (1 - Ke) / (0.55 - 1.55Ke)$$

ここで, $[Ae]$ は有効アルカリ成分濃度, Ke は $Ke = [Ca + Mg] / ([Ae] + [Ca + Mg])$, $[Ca + Mg]$ は Ca と Mg 濃度を示す。濃度単位はいずれも $[mmol/kg]$ で示す。

今回, そのヌルヌル感判別精度を更に向上させるため, 前報で判別評価式に従わない温泉水を検討し, 有効アルカリ成分 Ae の内, メタケイ酸成分について, $pH 7$ 以下の温泉水では, その成分濃度をゼロとした。さらに, 有効アルカリ成分の OH^- イオンを $[OH^-] = 10^{pH-11}$ として導入した。その結果, 506 の温泉水について, ヌルヌル感判別精度は 94.1% から 97.6% に向上する結果が得られた。

また, $[Ae]$ - Ke 関係のデータを, 更に判別精度が最大になるように判別評価した結果, 下記の条件に囲まれた領域がヌルヌル感を与えた。

皮膚にヌルヌル感を与える温泉水 : $[Ae] \geq 0.60$ および $Ke \leq 0.30$

その判別精度は 97.6% から 98.6% に僅かであるが向上すると同時に, その判別評価がより簡便となる結果を得た。

さらに, ヌルヌル感判別評価に pH を導入した pH- Ke 関係でも, 同様に判別精度が最大になるように判別評価した結果, ヌルヌル感を与える温泉水は下記の条件で囲まれた領域にあり, そのヌルヌル感判別精度は 97.8% となる結果を得た。

皮膚にヌルヌル感を与える温泉水 : $pH \geq 6.6$ および $Ke \leq 0.30$

実際の判別評価法としては, 後の二者の方法がより簡便で, 有効な方法と思われる。

キーワード : 皮膚のヌルヌル感判別評価式, うなぎ湯 (鳴子温泉), 有効アルカリ成分, Ca および Mg, 温泉分析表

1. はじめに

温泉入浴で, 一般的にアルカリ性温泉水が皮膚にヌルヌル感を与えると思われてきた。しかし, アルカリ性が強くてもヌルヌル感を与えない温泉水もあることから, 前報 (大河内ら, 2012) で, 温泉水の成分的条件を明らかにする検討を行った。具体的には, 温泉水に含まれていると予想されるアルカリ成分を, アルカリ試薬として準備し, それら成分と Ca または Mg 成分をそれぞれ濃度調製し, 溶解させた温水中 ($40^\circ C$) に両手を浸し, 擦り合せしてヌルヌル感を感じるまでの時間により, ヌルヌル感の判定を行った。なお, アルカリ試薬を溶解させての官能試験であることから, 基本的に皮膚の感覚は一般的にヌルヌル感と思われるが, アルカリ試薬濃度や個人差などによりス

ベスベヤツルツル感と言ったニュアンスの皮膚感覚もヌルヌル感に含まれて評価されている。その結果、温泉水の有効アルカリ成分濃度と Ca および Mg イオン濃度のバランスで決まる皮膚のヌルヌル感判別評価式が提案でき、皮膚のヌルヌル感で有名な鳴子温泉のうなぎ湯を含む 506 の温泉について、それらの温泉分析表から 94.1% の確率でヌルヌル感の判別評価が可能であることを報告した。有効アルカリ成分は、アルカリ試薬として皮膚にヌルヌル感を強く与え、その強さがほぼ同程度の NaOH, KOH, Na₂CO₃, Na₂S および Na₂SiO₃ を合計した NaOH 系、中間の NaBO₂ 系および一番弱い NaHCO₃ 系に分類でき、それらのアルカリ成分系のヌルヌル感に与える寄与割合の合計濃度として表した。また、ヌルヌル感を与える効果に Na と K イオンおよび Ca と Mg イオンに違いがないことも確認できた。これらの結果から、皮膚にヌルヌル感を与えるメカニズムとして、皮膚に存在する皮脂とアルカリ反応により Na(K) 石鹸が生成し、ヌルヌル感を与える一方、温泉水中に含まれる Ca や Mg の存在により Ca(Mg) 石鹸のような金属石鹸が生じ皮膚のヌルヌル感を阻害する。さらには、生成された Na(K) 石鹸は pH が低下すると H⁺ によりヌルヌル感が抑制されることで説明できる結果を得た。

そこで今回、前報で提案（大河内ら, 2012）のヌルヌル感判別評価式に従わない温泉水の成分を検討し、更なる判別精度の向上を求めると同時に、ヌルヌル感判別評価に pH との関係を加える検討を行った。

2. 皮膚のヌルヌル感判別評価

2.1 実験方法

実験方法は大河内ら（2012）が報告しているので概要を述べる。皮膚にヌルヌル感を与える可能性のあるアルカリ試薬を 40℃ の恒温水槽（精製水）に溶解し、ヌルヌル感の実験に供した。また、これらに Ca や Mg 塩を添加し、ヌルヌル感が阻害される pH および Ca, Mg イオン濃度をそれぞれ求めた。ヌルヌル感の判定は、恒温水槽に両手を浸し、軽く擦り合せ、ヌルヌル感を感じるまでの時間によって、それぞれ 15 秒以内（ヌルヌル感が強い）、16～30 秒（ヌルヌル感が弱い）および 30 秒以上（ヌルヌル感を感じ難い）の 3 段階に分け、20 台前半の皮膚に問題の無い健常男女 5～7 人によって感覚的に評価し、半数以上の判定結果を採用して決定した。

2.2 前報のヌルヌル感判別評価式（[Ae]-Ke 判別評価式）の判別精度向上

前報（大河内ら, 2012）で、提案した皮膚のヌルヌル感判別評価式は(1)式で与えられる。

$$[Ae] \geq 0.30(1 - Ke) / (0.55 - 1.55Ke) \quad (1)$$

ここで、[Ae] は有効アルカリ成分濃度、Ke は $Ke = [Ca + Mg] / ([Ae] + [Ca + Mg])$ 、[Ca + Mg] は Ca と Mg 濃度を示す。濃度単位はいずれも [mmol/kg] で示す。なお、[Ae] は(2)式で示すようにそれぞれのアルカリ試薬での皮膚のヌルヌル感寄与割合の合計として表される。

$$[Ae] = [A_{NaOH}] + 0.18[A_{NaBO_2}] + 0.10[A_{NaHCO_3}] \quad (2)$$

ここで、[A_{NaOH}]、[A_{NaBO₂}] および [A_{NaHCO₃}] は皮膚へヌルヌル感を強く与える NaOH, KOH, Na₂CO₃, Na₂S および Na₂SiO₃ を合計した NaOH 系、中間の NaBO₂ および一番弱い NaHCO₃ 系のそれぞれのアルカリ試薬濃度 [mmol/kg] を示す。その結果、506 温泉中 476 温泉で判別でき、その判別精度は 94.1% を得た。

ここで、(1)式の判別評価式に従わない温泉水の泉質的特徴を検討した結果、以下の (A) および (B) に示す特徴を有していることが分かった。

(A) 実際ヌルヌルしないが、判別評価式 ((1)式) では、ヌルヌルする温泉に判別された温泉水：

メタケイ酸を多く含む温泉 (100 ppm [=mg/kg] 以上) が多い。

(B) 実際ヌルヌルするが, 判別評価式 ((1)式) では, ヌルヌルしない温泉に判別された温泉水: アルカリ性単純温泉が多い。

そこで, ヌルヌル感の判別精度を上げるため上記 (A) については, メタケイ酸がアルカリ成分として实际的にヌルヌル感の効果を果たさないことが想定できる。実際, メタケイ酸の酸解離定数 (日本化学会編, 1975) から, pH8 以上のアルカリ性でメタケイ酸の解離が急激に進行し, アルカリ成分として作用するが, それ以下の pH では作用しないことが考えられる。そこで, メタケイ酸を除外する pH の値を求めた結果, pH8 より pH7 以下でメタケイ酸濃度をゼロとすることで, 判別精度が向上する結果を示した。

一方, (B) の対応として, アルカリ単純温泉では溶解成分が少ないことから, 空気中の二酸化炭素などの影響を受け易く, それら成分の少しの変動で, ヌルヌル感が弱まり易いことが考えられる。そこで, アルカリ成分を増加させる必要から, OH⁻ イオンを pH に基づき [OH⁻] (=10^{pH-11} [mmol/kg]) として, 有効アルカリ成分に加えた。

(A) および (B) について上記対応をした結果, 判別可能な温泉は 476 温泉から 494 温泉に増え, 判別精度は 94.1% から 97.6% に上昇した。それらの結果を, Fig. 1 に示す。皮膚にヌルヌル感を与える温泉水を●印, 与えない温泉水を■印で示し, 図中の実線は判別評価式 ((1)式) で, その曲線に囲まれた領域が皮膚のヌルヌル感を与える領域, それ以外の領域はヌルヌル感を与えない領域を示す。

ここで, (1)式に基づいた上記ヌルヌル感の判別精度をさらに向上させるため, (1)式の数値を判別精度を最大にするように変化させた結果, (1)式を得た。

$$[Ae] \geq 0.06(1 - Ke) / (0.43 - 1.43Ke) \tag{3}$$

Figure 1 に, (3)式の判別評価式を破線で示す。その判別精度は, (1)式の 97.6% から僅かであるが 98.6% まで上昇した。なお, [Ae] が無限大となる限界 Ke 値は(1)式では 0.355, (3)式では 0.30

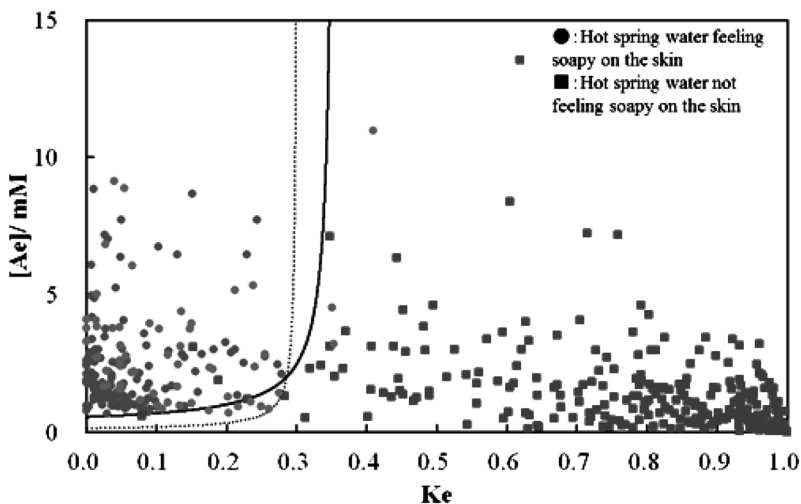


Fig. 1 Soapy-feel judgmental evaluation of 506 hot springs in Japan based on Eq. 1 (solid line) and Eq. 3 (dashed lines).

Fig. 1 (1)式 (実線) および(3)式 (破線) に基づく 506 の温泉水の皮膚に与えるヌルヌル感判別評価。

が得られた。また, Ca および Mg イオンがない場合の皮膚にヌルヌル感を与える有効アルカリ成分濃度, すなわち Fig. 1 での $Ke=0$ での値は, (1) および (3) 式でそれぞれ 0.55 と 0.14 を示す。

2.3 簡便型 [Ae]-Ke ヌルヌル感判別評価式

Figure 1 に示す [Ae]-Ke 関係の判別評価式 ((3) 式) での限界 Ke 値 0.30 を用い, 判別精度が最大となるように, また判別評価が簡便となるように $Ke=0$ での [Ae] を検討した結果, ヌルヌル感を与える温泉水の条件として, (4) 式が得られた。

$$\text{ヌルヌル感を与える温泉水: [Ae]} \geq 0.60 \text{ および } Ke \leq 0.30 \quad (4)$$

Figure 2 に, (4) 式および比較のため (3) 式のヌルヌル感判別評価式をそれぞれ実線および破線で示した。それらの破線および実線で囲まれた領域がヌルヌル感を与える領域となり, 判別精度は両者共に 98.6% の結果が得られた。しかし, 皮膚のヌルヌル感判別評価式としては, (3) 式より, (4) 式の方が, より簡便にヌルヌル感の判別評価が可能となること分かる。

2.4 pH-Ke ヌルヌル感判別評価式

これまでの 506 の温泉データを, [Ae]-Ke の関係で表したが, pH-Ke 関係で整理した結果を Fig. 3 に示す。ここで, 判別精度が最大となる pH および Ke の関係は, 上記で得られた限界 $Ke=0.30$ を用い, pH は視覚的観察に基づくと, 以下の (5) 式のヌルヌル感を与える温泉水の条件が得られた。

$$\text{ヌルヌル感を与える温泉水: pH} \geq 6.6 \text{ および } Ke \leq 0.30 \quad (5)$$

Figure 3 に, (5) 式を破線で示し, その破線に囲まれた領域が皮膚のヌルヌル感を与える領域となる。その判別精度は 97.8% であった。

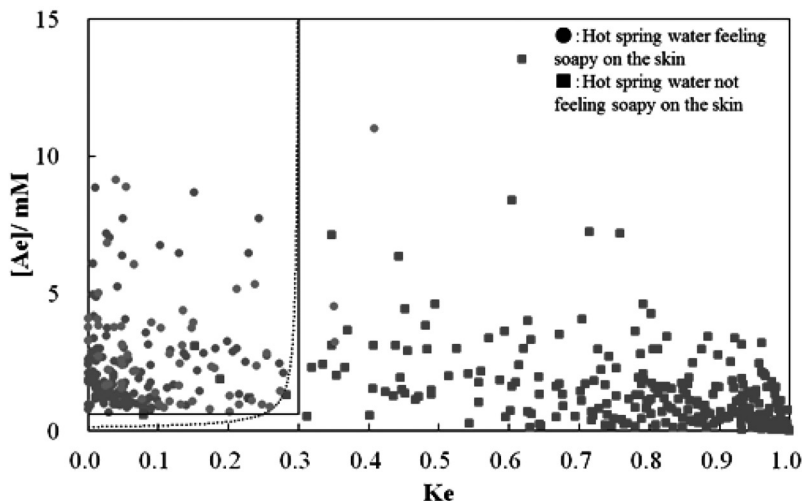


Fig. 2 Soapy-feel judgmental evaluation of 506 hot springs in Japan based on Eq. 3 (dashed line) and Eq. 4 (solid lines).

Fig. 2 (3) 式 (破線) および (4) 式 (実線) に基づく 506 の温泉水の皮膚に与えるヌルヌル感判別評価。

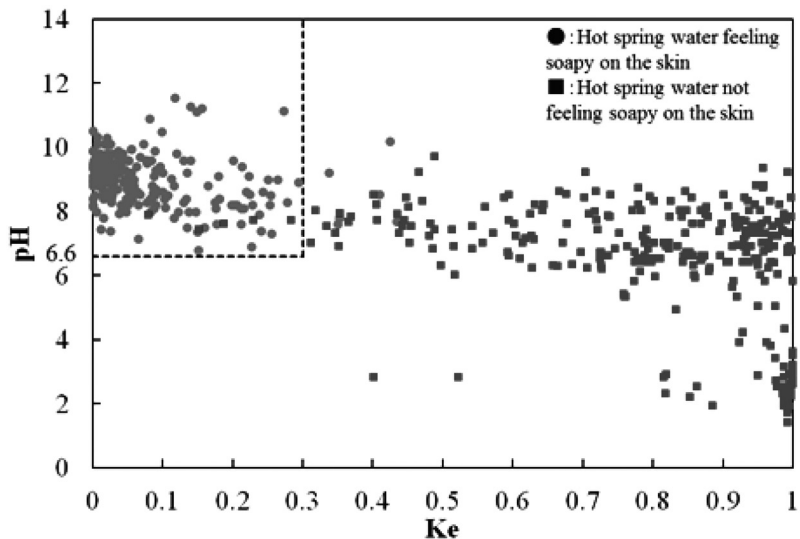


Fig. 3 Soapy-feel judgmental evaluation of 506 hot springs in Japan based on Eq. 5 (dashed lines).

Fig. 3 (5)式(破線)に基づく506の温泉水の皮膚に与えるヌルヌル感判別評価.

3. ま と め

温泉分析表から皮膚にヌルヌル感を与える温泉水の判別評価法として, (1), (3), (4)および(5)式の4方法を提案したが, いずれの方法も判別精度が97~98%台の高い結果を示した. しかし, 実際的なヌルヌル感判別評価法としては, 判別がより簡便な(4)式(ヌルヌル感を与える温泉水: $[Ae] \geq 0.60$ および $Ke \leq 0.30$) または(5)式(ヌルヌル感を与える温泉水: $pH \geq 6.6$ および $Ke \leq 0.30$) が有効と思われる.

引用文献

- 大河内正一, 古川 豪, 栗田繕彰, タナツクソン パリア, 池田茂男, 漆畑 修, 甘露寺泰雄(2012): 皮膚のヌルヌル感に及ぼす温泉水の特性. 温泉科学, 62, 237-250.
 日本化学会編(1975): 化学便覧(改訂2版)基礎編II, p. 994, 丸善.