

総 説

野沢温泉水（硫黄泉）の特性と皮膚に及ぼす効果

大河内 正一¹⁾

(平成 22 年 4 月 1 日受付, 平成 22 年 5 月 11 日受理)

Effects of Nozawa Spa (Sulfur Hot Spring Water) with Reductive Characteristic on the Skin

Shoichi OKOUCHI¹⁾

Abstract

In Nozawa spa area (Nagano Prefecture), ORP (Oxidation-Reduction Potential)-pH measurements were made on hot spring waters fresh out of wellheads (sulfur-containing sodium-calcium-sulfate springs, and sulfur springs) and hot spring waters at bathtubs of 13 communal bathhouses, showing the favorable results that both the wellhead waters and bathhouse waters are reductive in terms of ORP-pH relationship. More specifically, just a slight difference was found in ORP between these waters; hence it can be appreciated that, at the communal bathhouses, reductive hot spring waters are almost as fresh as the wellhead waters. In skin ORP-pH measurements, it was observed that experimental daily bathing in reductive hot spring waters over a period of two months brought about a decreasing tendency in ORP of the skins of the volunteer subjects. This signifies that habitual bathing in reductive water could suppress oxidation of the skin and lipid thereof.

We also revealed that habitual bathing in Nozawa spa can improve or recover skin elasticity, and that the reductive sulfur spring water has an advantageous effect of suppressing melanin formation causes blotches and freckles or pigmentary deposits at sunburn. The data obtained provide collaborative support for the generally accepted notion that sulfur spring water will make the skin lustrous. Further, as having been generally said that the beneficial effects and efficacies of hot spring water are lost with its aging, the present work has confirmed that the aging of hot spring water results in nullification of its beneficial effect of suppressing melanin formation in the skin.

Key words : Nozawa spa, Sulfur hot spring water, Skin Elasticity, ORP, Melanin, Cutaneous permeability, Aging of hot spring water

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.

要 約

野沢温泉の源泉（含硫黄一ナトリウム・カルシウム一硫酸塩泉および単純硫黄泉）および13の外湯（共同浴場）のORP-pH関係を測定した結果、いずれも良好な還元系を示し、また両者間でのORPの差は僅かで、外湯でも源泉とほぼ同じ新鮮な浴槽水に入浴できる結果が得られた。皮膚のORPでは、野沢温泉水への継続的な入浴によりORPの低下傾向が見られ、温泉入浴により皮膚の酸化が抑制される可能性が観察された。

継続的な浴用により、皮膚の弾力性が向上すること、さらにシミ、ソバカスや日焼けなどによる色素沈着の原因物質となるメラニンの生成抑制効果、すなわち美白効果を有することを明らかにできた。それ故、これまで巷間、美肌効果を有すると言い伝えられてきた硫黄泉の効果の一端を証明することができた。しかし、エージングが進行し、還元系が失われた硫黄泉では、そのメラニン生成抑制効果が失われることも明らかにした。

キーワード：野沢温泉、硫黄泉、皮膚の弾力性、ORP、メラニン、皮膚浸透性、温泉水のエージング

1. はじめに

野沢温泉は、地下1,000m以上の深さから動力により温泉水を汲み上げることが当たり前の今日、発見されて1000年以上の古より、自力で滾々と湧き出し続けている貴重な自然湧出の温泉である。比較的高温で湧出量（森本ら、2010）も多く、その泉質は弱アルカリ性の硫黄泉で、硫黄泉はこれまで巷間、美肌効果が言い伝えられてきた泉質である。

著者らは、これまで水の評価法として提案してきたORP（Oxidation-Reduction Potential；酸化還元電位）法を新たに温泉水にも適用し、温泉水の本質的特性は還元系にあり、源泉湧出後の時間経過にともない酸化が進行するエージング（aging）現象を定量化できることを明らかにしてきた。さらに、皮膚も還元系で加齢にともない酸化されていくことから、還元系の新鮮な温泉水に継続的に入浴することは、皮膚の酸化を抑制し、それ故皮膚の老化抑制や皮膚脂質の酸化による加齢臭物質（2-ノネナール；別称おじさん臭；奥、2001）の生成抑制に期待できることを、温泉水の新たな効能として提案（大河内ら、1998, 1999, 2000, 2002, 2003, 2005a, 2005b, 2008, 2009, 2010；大河内、2003；Okouchi *et al.*, 2002；Ohnami *et al.*, 2003；大波ら、2008）してきた。

そこで、著者らはこれらの手法を野沢温泉水にも適用すると同時に、硫黄泉による美肌効果として、継続的な浴用により皮膚の弾力性に与える効果や、さらにはシミ、ソバカスや日焼けによる色素沈着の原因物質となるメラニン生成抑制効果による美白効果の可能性について検討を行ってきた。さらには、温泉水のエージングにより、これらの効果が失われることも明らかにした。しかしながら今日、多くの温泉施設で、温泉水の不足や省資源化、管理の容易さなどから、温泉水をろ過、殺菌し、何回も循環使用し、不足した温泉水のみを補う“循環式”が採用されてきている。循環式では、当然菌の増殖が問題となることから、温泉水の殺菌が義務付けられている。“源泉かけ流し”的温泉までもが、地方自治体により殺菌を義務付ける条例などが制定されてきている。殺菌のためとは故、温泉水に塩素添加することで、温泉水は時間経過するだけでもエージングが進行するのに、温泉水の本質的特徴である還元系を失わせ、温泉水を全く逆の特性の酸化系（大河内ら、2005a）に変えてしまう。

そこで、このような状況を踏まえ、野沢温泉では2008年5月に旅館組合を中心とした源泉かけ流しの会を結成し、“源泉かけ流し”宣言（第4回“源泉かけ流し”サミット）を行い、野沢温泉の新鮮な還元系温泉水の有効性を全国に情報発信した。

今回、野沢温泉特集にあたり、これまでに著者らが報告してきた野沢温泉に関する3つの論文（大河内ら、2009, 2010；大波ら、2008）を中心に、野沢温泉水の特性や皮膚に与える効果などにつ

いて検討した。

2. 野沢温泉水の特性（源泉および外湯の ORP-pH 関係）

野沢温泉は、Fig. 1a に示すように徒歩 20 分足らずの広さの温泉街に、13ヶ所の無料の外湯（共同浴場）があり、図中にはそれら外湯と対応する源泉の位置関係を示した。Fig. 1b には、それら 13



Fig. 1a Locations of wellheads and communal bathhouses in Nozawa spa area.

図 1a 野沢温泉の源泉と外湯（共同浴場）の位置関係



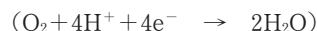
Fig. 1b Appearances of 13 communal bathhouses in Nozawa spa area.

図 1b 野沢温泉の 13 の外湯の外観

の外湯の外観を示したが、その中でも大湯（Ooyu）はシンボル的な存在である。野沢温泉を象徴する麻釜（Ogama；▲印）の源泉は、13の外湯の内、麻釜の湯、上寺湯、松葉の湯、十王堂の湯、横落の湯、秋葉の湯、新田の湯および中尾の湯の8ヶ所に給湯しており、残りの滝の湯、大湯、河原湯、真湯および熊の手洗湯（薬師の湯）はそれぞれ独自の源泉から供給されている。これら源泉は溶解成分の総量（ガス性のものを除く）が1g/kg前後に分布しており、それを境に泉質は1g/kg以上の含硫黄一ナトリウム・カルシウム・硫酸塩泉とそれ以下の単純硫黄泉とに分けられる。しかしながら、それらに成分的に大きな差は無く、単純硫黄泉も本質的には前者の泉質と同様の類似性を有していると考えられる。

Figure 2には、外湯の浴槽の間口（●印）と源泉（▲印）のORP-pH関係を示した。なお、Fig. 2中の上下の実線は、それぞれ(1)および(2)式で示したNernstの式に基づく、水の酸化および還元分解する境界線をそれぞれ表している。

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



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



また、図中の破線は、著者ら（大河内ら、1998；Okouchi *et al.*, 2002）が実験的に明らかにした水を酸化系と還元系に分ける平衡ORP線（(3)式）を示す。

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

すなわち、(3)式の平衡ORP値より大きい場合を酸化系、小さい場合を還元系、破線上は平衡系を意味する。なお、ORPは水素電極基準の標準酸化還元電位[V]を示す。

源泉はいずれも弱アルカリ性で、ORP値が低く（高い還元力）、ほぼ同じ箇所にかたまり、ORP-pH関係的にもこれらの源泉がいずれも類似した性質を有していることが分かる。なお、麻釜の源泉は大釜、丸釜、茹釜、竹伸釜および下釜から形成されているが、いずれもORP-pH関係はほぼ同じであった。またFig. 2の源泉と外湯のORP-pH関係で、それらに僅かの差しか無いことから、両者間でエージングがほとんど進行していないことが分かる。このことは、外湯すべてでほぼ源泉と変わらぬ還元系の新鮮な温泉水に入浴できることを意味している。

3. 浴用による皮膚の弾力性に与える効果

入浴により一番影響を受ける皮膚について、皮膚が弱酸性であるだけでなく、著者らは皮膚が還元系にあり、加齢に伴い酸化され、ORP値は上昇（大河内ら、1999）していくことをはじめて明らかにした。さらに、還元系の温泉水および塩素殺菌されたさら湯に入浴した際の皮膚のORP値は、前者で低下し、後者で上昇することを報告（大河内ら、2005a）した。それ故、還元系の温泉水への継続的な入浴は、加齢に伴う皮膚のORPの上昇を抑制し、皮膚の老化抑制に期待できることを提

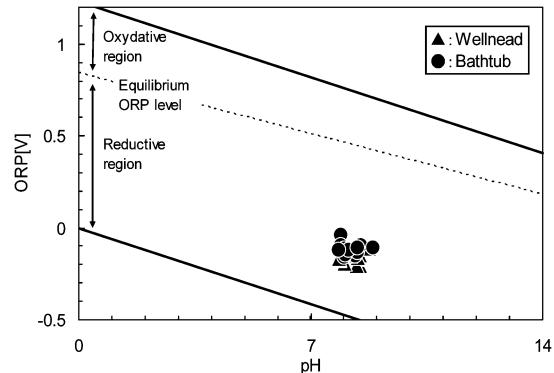


Fig. 2 ORP-pH relationships of hot spring waters fresh out of wellheads and those at bathtubs of communal bathhouses.

図2 源泉と外湯のORP-pH関係

案してきた。

そこで、実際の野沢温泉で25名の男女ボランティア(年齢20~60歳代)を募り、皮膚(前腕屈側)を5分間野沢温泉水(河原湯;◆印)に浸し、その前後でのORP値の変化を確認する実験を行った。それらの結果を、Fig.3示す。弱酸性の皮膚(▲印)のpHは弱アルカリの温泉の泉質(◆印)の影響を受けて中性から弱アルカリ側に、ORP値も同様に浴槽水の低いORP値の影響を受けて入浴前よりORP値は低下し、より還元系側にシフト(▲→●印)した。一方、酸化系のさら湯(◇印)での入浴では、ORP値は上昇する結果(△→○印)を示した。これら浴槽水の皮膚への影響は、個人差もあるが2時間以内には元の状態に戻る。

また、入浴ボランティアとして普段温泉にほとんどおよびあまり入浴していない男女(年齢20~60歳代)20名を募り、ほぼ毎日、2ヶ月間(2006年10~12月)野沢温泉水への入浴(少なくとも5分の入浴)をお願いし、継続的温泉入浴による皮膚のORP-pH関係および弾力性の影響を調べた。

Figure 4に、最終的に2ヶ月間継続入浴したボランティア15名の皮膚(前腕屈側)のORP-pH関係を示す。2ヶ月間の継続的な入浴で統計的有意差は得られなかったものの、皮膚のORP値は僅かであるが低下する傾向が観察できた。

一方、Figs.5および6に、皮膚(前腕屈側および手背)の粘弾性率の1ヶ月および2ヶ月間の入浴による変化を、それぞれボランティアの平均値として示した(大波ら、2008)。なお、皮膚の弾力性は、皮膚粘弾性測定装置(Cutometer SEM 575, Courage Khazaka Electronic GmbH社, Germany)を用い、皮膚の粘弾性として測定(高橋、1993;西村ら、1992)した。この装置の原理は、直径2mmの開口部を持つプローブ中に一定陰圧下で皮膚を吸引し、その皮膚の吸引高さと、吸引解除後の皮膚の戻った高さを比較することで、皮膚の粘弾性を求めるものである。戻りの割合が大きいほど、皮膚の粘弾性率が大きく、皮膚の弾力性があることを示している。

Figure 5に示す前腕屈側では、2ヶ月間の入浴で粘弾性率が低下(危険率 $p < 0.01$)した。一方、Fig.6の手背では前腕屈側と異なり、逆に増加(危険率 $p < 0.05$)する傾向を示した。前者の粘弾性

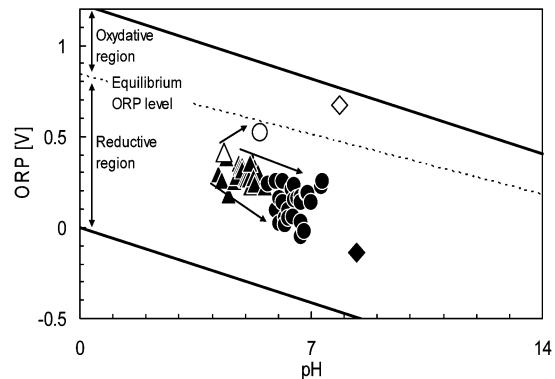


Fig. 3 ORP-pH relationships of skins on flexural sides of forearms measured before and immediately after bathing in hot spring water (kawarayu).

▲, ●: Before and after bathing in hot spring water
◆: Kawarayu, respectively.
△, ○: Before and after bathing in tap water warmed
(◇), respectively.

図3 入浴前後での前腕屈側のORP-pH関係

▲, ●: 温泉(◆: 河原湯)入浴前および入浴後
△, ○: さら湯(◇)入浴前および入浴後

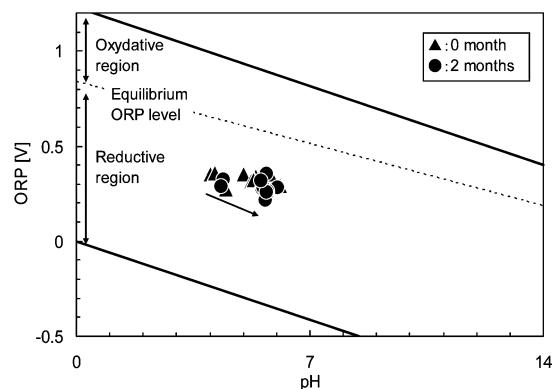


Fig. 4 ORP-pH relationships of skins on flexural sides of forearms measured in experimental daily bathing over two months.

図4 2ヶ月間の継続的入浴における前腕屈側のORP-pH関係

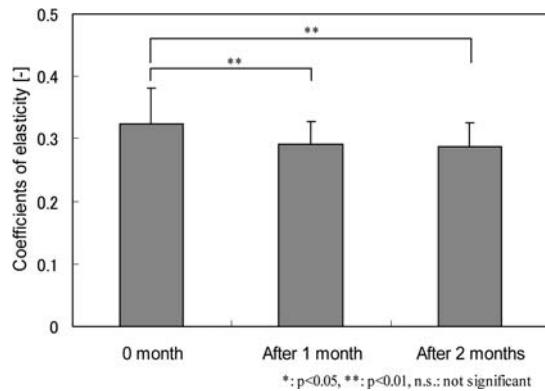


Fig. 5 Changes in viscoelastic modulus of skins on flexural sides of forearms in experimental daily bathing.

図 5 入浴による前腕屈側の粘弾性率の変化

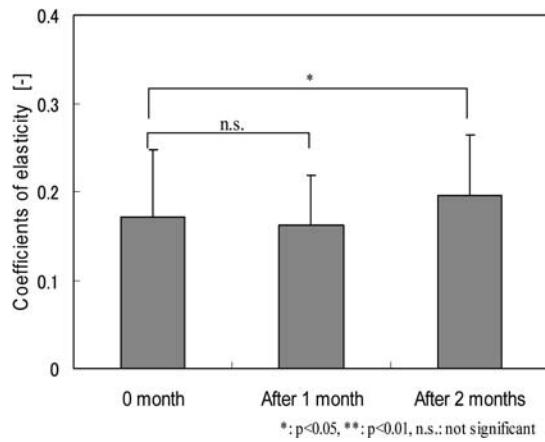


Fig. 6 Changes in viscoelastic modulus of skins on backs of hands in experimental daily bathing.

図 6 入浴による手背の粘弾性率の変化

り弾力性も上昇するが、角質層が厚くなれば弾力性は減少する。手背が厚く、弾力性は減少する。後者の表皮の土台となる真皮中のコラーゲンなどにより架橋が進み、皮膚の弾力性を低下させ、保湿性も減少していく。今回、前腕屈側では季節的な乾燥の影響がより大きく、温泉の効果が下回り、一方手背では、季節的乾燥の影響を温泉の効果が上回ったと考えられる。また、真皮中のコラーゲンなどの架橋の促進は、活性酸素が重要な役割を果たすことから、活性酸素を消去する還元性物質の存在は皮膚の弾力性の低下抑制、あるいはダメージの修復・改善に有効と考えられる。そのため、温泉効果を考える上で温泉水中の還元性物質の皮膚表面だけでなく皮膚内部への浸透が重要と思われる。このことについては、後に述べる。

率が低下した一般的に考えられる原因としては、本実験が10月の後半から12月後半という時期に行われたことから、この期間秋から冬に向かい空気が乾燥していくことで皮膚水分量が減少し、粘弾性率も同様に低下した季節的影響が挙げられる。同じ皮膚でも手背は、前腕屈側に比較して粘弾性率は低く、このことは紫外線などのダメージをより大きく受けたことを意味している。しかし、そのダメージの大きい手背では、1ヶ月目にはコントロールとほぼ同じか、やや減少気味であったものが2ヶ月目では増加する結果を示した。手背において、継続的な温泉入浴により温泉の効果が表れたと考えられる。

Figures. 7と8に、30, 40歳代と50, 60歳代の年代間の粘弾性率の経時的变化を、前者は前腕屈側、後者は手背における結果をそれぞれ示した。なお、年齢20代は結果的に1名であったことから除外してデータ解析を行なった。その結果粘弾性率は、より年代が高い50, 60歳代では、30, 40歳代で認められた前腕屈側の粘弾性率の大きな低下は認められなかった。一方、手背でも50, 60歳代で明らかに粘弾性率の増加傾向($p<0.05$)を示し、年代間による影響の違いが現れた。すなわち、より高い年代で、また前腕屈側より手背と、ダメージの大きい皮膚の方が温泉の入浴効果がより顕著に現われたと考えられる。

皮膚の粘弾性率に影響を与える要因としては、表皮特に角質層の保湿状態や真皮のコラーゲンなどの状態が考えられる。前者の角質層の保湿状態がよければ、柔軟性がよくなり

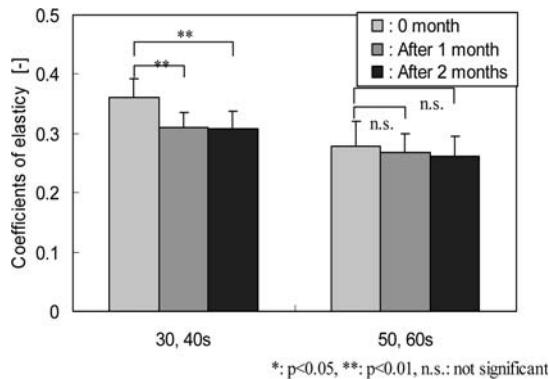


Fig. 7 Changes in viscoelastic modulus of skins on flexural sides of forearms classified by age bracket.

図7 年代による前腕屈側の粘弾性率の違い

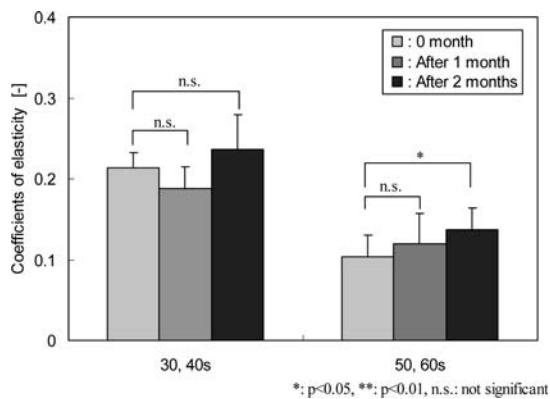


Fig. 8 Changes in viscoelastic modulus of skins on backs of hands classified by age bracket.

図8 年代による手背の粘弾性率の違い

茶系、最後にメラニン生成による黒色となった。

Figure 11に、野沢温泉水に対するドーパクロムの吸光度(475 nm)の経時変化を示す。pH7に調製した精製水(◆印)では時間の経過にともない吸光度は上昇しドーパクロムが生成し、メラニン生成反応が進行した。一方、野沢温泉水(○印)では、吸光度は上昇せず、ドーパクロムは生成されず、メラニン生成反応が抑制される結果を示した。還元剤として代表的なアスコルビン酸(ビタミンC)水溶液(△印)についても、吸光度は上昇せず、メラニン生成を抑制していることが確認できる。Figure 12には、野沢温泉水およびアスコルビン酸水溶液の時間経過にともなう水溶液の色の変化を示した。精製水では、Fig. 11で示したようにドーパクロムが時間とともに生成し吸光度は上昇し、着色が進行しているのに反し、野沢温泉水およびアスコルビン酸水溶液とともに、着色は見られずメラニン生成反応が抑制される結果を示した。すなわち、還元系の硫黄系温泉水および還元剤としてのアスコルビン酸水溶液は、酸化系酵素のチロシナーゼの作用を、それと逆の還元成分が抑制した結果と考えられる。

4. メラニン生成抑制効果

野沢温泉水への継続的な入浴により、皮膚の弾力性向上の可能性を示唆する結果が得られたが、野沢温泉水のFig. 2に示す還元力(ORP値が低い)に基づく皮膚の美白効果についても検討を行った。美白をもたらすには、皮膚の漂白作用を含めて、当然シミ、ソバカスや日焼けによる色素沈着の原因物質となるメラニン生成を抑制することが重要となる。メラニンは皮膚表皮の基底層に存在するメラノサイトで、Fig. 9に示すようにチロシンを基質として、酸化酵素のチロシナーゼによりメラニンが生合成(Shirota *et al.*, 1994; 田中, 2006)される。それ故、還元系の温泉水による抗酸化力はチロシナーゼの酸化反応を抑制し、メラニン生成を抑制することが期待される。

実験は、メラニン生成反応の最適pHが7であることを確認し、リン酸バッファーでpHを7に調製した野沢温泉水(大河内ら, 2009)を用い、それらに基質であるチロシン(L-tyrosine)および酸化酵素のチロシナーゼ(Tyrosinase)を加え、Fig. 9に示すメラニン生成過程の中間体であるドーパクロム(DOPAchrome)の吸光度(475 nm)の経時変化を観察した(Shirota *et al.*, 1994; 田中, 2006)。なおFig. 10に、メラニン生成反応の進行にともなう代表的な精製水の色の変化を示した。初めの無色から、明るいエンジ色、

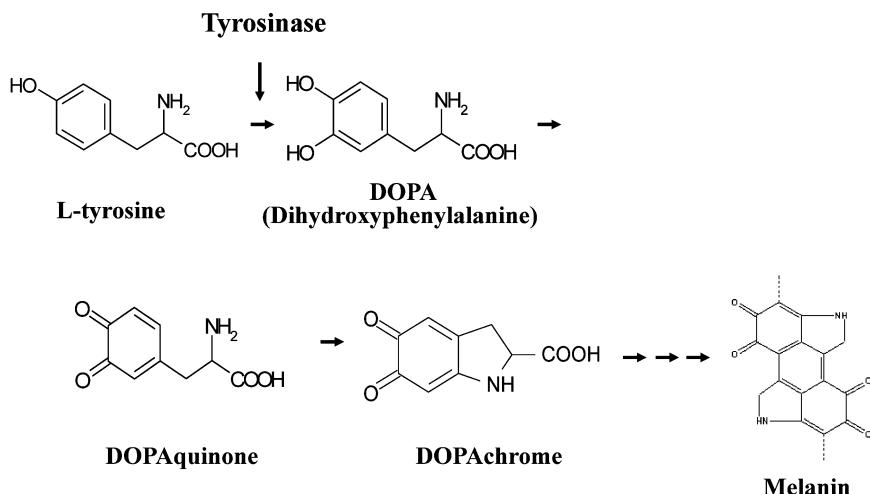


Fig. 9 Melanin formation mechanism.

図 9 メラニン生成メカニズム

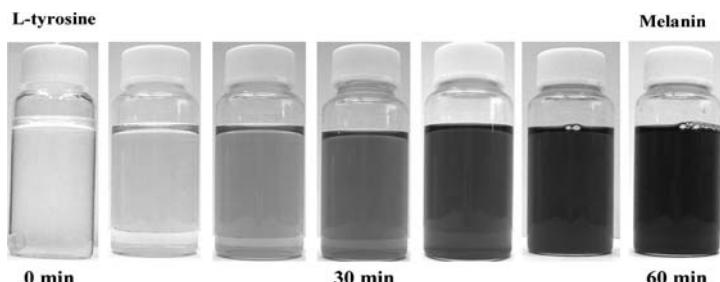


Fig. 10 Chromatic change of aqueous solution with time in melanin formation reaction.

図 10 メラニン生成反応における水溶液（精製水）の色の変化

5. 野沢温泉水中の還元系物質の膜透過

温泉水の還元系のメラニン生成抑制成分が皮膚表面だけでなく皮膚の内側にまで浸透するかどうかの確認実験を、水を全く浸透しないナイロン・ポリエチレン2重膜（酸素透過度 59~65 [m³/m²・日・atm]）を採用して行った。Figure 13 に、実験装置の概略図を示す。ナイロン・ポリエチレン膜を袋状にした内側に精製水を、外側を温泉水で満たし、それらをスターラーで攪拌しながら、膜で仕切られた精製水側のORP-pH関係を経時的に測定した。還元系成分が精製水側に膜を浸透すれば、ORP 値は低下する。

Figure 14 に、その結果を示す。弱酸性で平衡 ORP 値にあった精製水（●印）は、時間経過により pH は変化しないが、ORP 値は徐々に減少（○印）した。このことは還元系温泉成分の硫化水素が膜を通して精製水側に浸透した結果と考えられる。硫化水素は皮膚に浸透し二酸化炭素より末梢血流量を増加（阿岸、1994）することが知られており、血液による皮膚への栄養成分の補給など、皮膚への好影響が期待できる。それ故、温泉の還元系成分が皮膚に付着するだけでなく、皮膚内まで浸透し還元系成分の抗酸化力や末梢血流量の増加などが、前記した皮膚の粘弾性率に好影響及ぼ

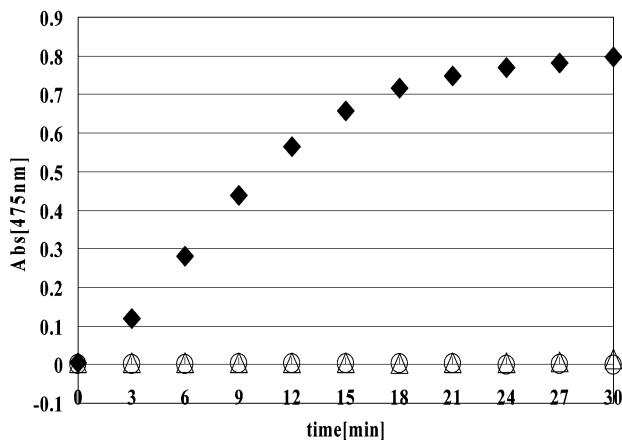


Fig. 11 Variation in absorbance (475 nm) with time of water samples from Nozawa spa and ascorbic acid aqueous solution in melanin formation reaction.
◆ : Purified water. ○ : Water sample from Nozawa spa. △ : Ascorbic acid aqueous solution.

図 11 メラニン生成反応における野沢およびアスコルビン酸（ビタミン C）水溶液による吸光度（475 nm）の経時変化
◆ : 精製水, ○ : 野沢温泉, △ : アスコルビン酸（ビタミン C）水溶液

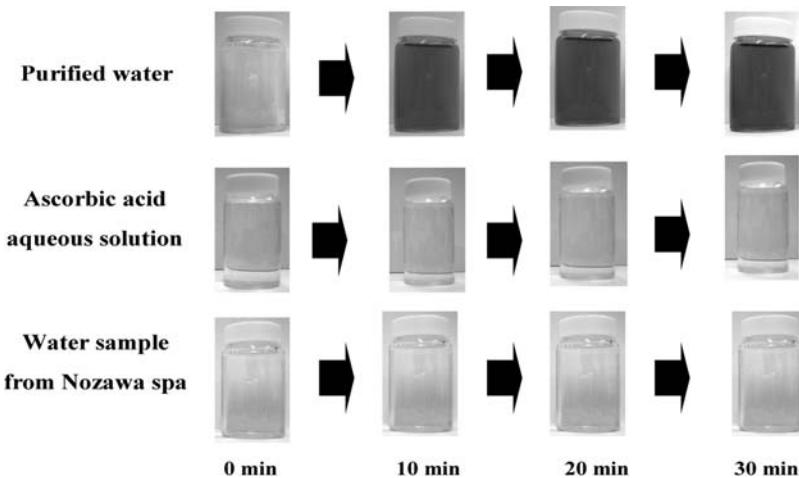


Fig. 12 Chromatic change with time of water samples from Nozawa spa and ascorbic acid aqueous solution in melanin formation reaction.

図 12 メラニン生成反応における還元系の野沢温泉水およびアスコルビン酸水溶液による色の経時変化

したものと推察できる。さらには、皮膚内で起こるメラニン生成反応の抑制にも期待できることになる。

一方、アスコルビン酸水溶液では、Fig. 15 に示す酸性で還元系（■印）にあるが、膜の内側の精製水（◆印）の ORP-pH 関係は時間経過（□印）させても変化せず、アスコルビン酸が膜を浸透しないことが分かる。アスコルビン酸はそのままでは皮膚に浸透し難いことから、実際的には皮膚に

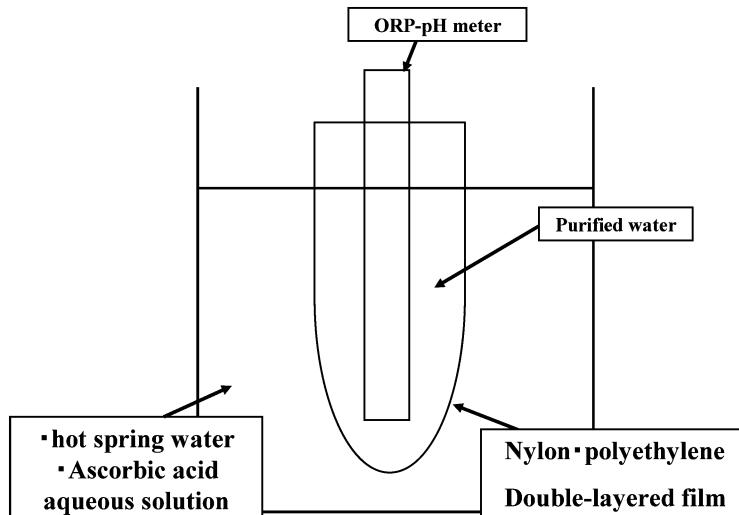


Fig. 13 Scheme of experimental arrangement for film permeation of reductive components.

図 13 還元系成分の膜透過実験の模式図

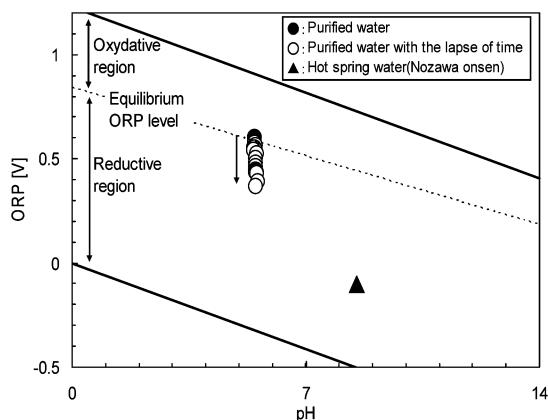


Fig. 14 Changes in ORP-pH of purified water (contained in film enclosure) with the lapse of time in film permeation experiment.

図 14 膜浸透実験による精製水（膜内）のORP-pH関係の経時変化

じてきたことを意味する。

そこで、野沢温泉水をエージングさせて、メラニン生成抑制効果が失われるかどうかの検討を行った。エージング方法として、野沢温泉水の入った容器を空気中に開放し時間経過させる方法、エージングをより促進させるため温泉水サンプル水に空気を強制的に吹き込む方法、あるいは両方法を採用し、それら温泉水のORPとpH測定からエージングの進行度合を確認し、メラニン生成実験に供した。

Figure 16 に、温泉水のエージングの進行の度合いについての、ORP-pH関係を示す。図中の●

浸透しやすいビタミンC誘導体の合成やビタミンCを電気的に皮膚に強制的に浸透させるイオン導入などの手法が取られてきている。野沢温泉水では、メラニンを生成抑制する還元系成分 (H_2S) の皮膚内への浸透が確認でき、美白効果の可能性が期待できる結果を示した。

6. エージングが進行した温泉水の効果喪失

温泉はこれまで湧出直後は効果があるが、時間経過してエージング (aging) が進行した温泉水には効果がなくなることが、巷間言い伝えられてきた。このことは、温泉の長い歴史の中で、人々が温泉湧出後の時間経過により、温泉水が劣化していくことを肌身に感

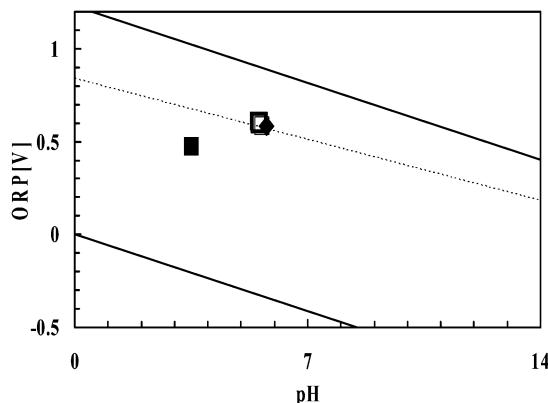


Fig. 15 Variations in ORP-pH in film permeation experiment on ascorbic acid aqueous solution.

◆: Purified water in film enclosure at time 0. □: Variation with time in purified water in film enclosure. ■: Ascorbic acid aqueous solution.

図 15 アスコルビン酸水溶液の膜浸透に及ぼす ORP-pH 変化

◆: 膜内初期精製水, □: 膜内精製水の経時変化,
■: アスコルビン酸水溶液

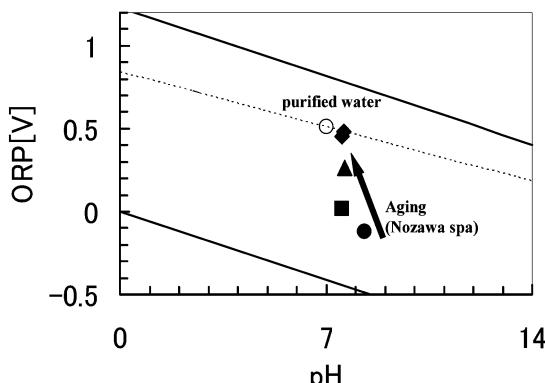


Fig. 16 Influence of aging of Nozawa spa on ORP-pH relationships

●: Nozawa spa. ■, ▲, ◆: aged Nozawa spa.
○: purified water

図 16 野沢温泉水のエージングと ORP-pH 関係

●: 非エージング野沢温泉水. ■, ▲, ◆:
エージング野沢温泉水. ○: 精製水.

た。当然、この傾向は30、40歳代より、皮膚のダメージの大きい50、60歳代でより顕著に現れた。前腕屈側の結果では、実験時期が秋から冬に向かう季節で、乾燥が進む時期と一致し、当然皮膚の水分量も減少したことからの結果と考えられた。しかし、前腕屈側に比べ、ダメージの大きい手背では逆に、季節的影響を超える弾力性が増加する良好な結果が得られた。

さらに、野沢温泉水ではメラニン生成抑制効果を有することが確認でき、そのメラニンは皮膚内

$\rightarrow \blacksquare \rightarrow \blacktriangle \rightarrow \blacklozenge$ 印に沿ってORP値は上昇し、エージングは進行した。一方、エージングの進行に伴い、pHは逆に低下し、アルカリ性から中性側にシフトした。これは主に空気中の二酸化炭素がアルカリ性の温泉水に溶解すると同時に硫化水素が揮散し、pHを低下させたものと考えられる。これらのエージングした温泉水を用いて、前記したと同様にメラニン生成反応における吸光度(475 nm)の経時変化を測定した。Figure 17に、エージングの度合いに対応したメラニン生成プロセス(Fig. 9)における中間体のドーパクロムの吸光度(475 nm)変化を示した。エージングの進行の度合い((●) \rightarrow ■ \rightarrow ▲ \rightarrow ◆印)に対応して、温泉水の吸光度は上昇し、メラニン生成抑制効果が失われる結果を示した。エージングにより温泉水の効果の一部が失われることが確認できた。それ故、温泉水は新鮮さが重要となり、ORP法は新鮮さを表す還元系の重要な指標となることが分かる。

7. まとめ

野沢温泉の源泉および13の外湯(共同浴場)は良好な還元系を示し、両者間でのORPの差は僅かで、外湯では源泉とほぼ同じ新鮮な浴槽水に入浴できる結果を示した。皮膚のORPでは、入浴によりそれらの低下傾向がみられ、継続的な還元系の温泉入浴により皮膚の酸化が抑制される可能性を観察できた。それ故、皮膚脂質の酸化抑制による加齢臭物質の生成抑制につながると期待できる。また、皮膚の弾力性では、2ヶ月間の継続的な温泉入浴で、前腕屈側の皮膚の粘弾性率はやや落ち気味になった一方で、前腕屈側より紫外線などに晒されダメージの大きい手背では、逆に粘弾性率が向上する結果が得られた。

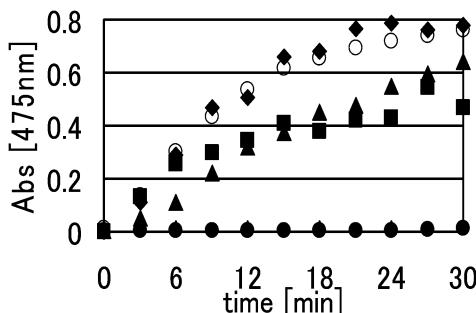


Fig. 17 Absorbance of dopachrome (475 nm) as an intermediate of melanin formation reaction during the aging of Nozawa spa.
 ○: Purified water (pH 7). ●, ■, ▲, ◆: Hot spring water samples (Nozawa spa) as shown in Fig. 16.

図 17 温泉水(野沢温泉)のエージングに伴うメラニン生成反応における中間体(ドーパクロム)の吸光度(475 nm)変化
 ○: 精製水. ●, ■, ▲, ◆: 図 16 に示す野沢温泉水

引用文献

- 阿岸祐幸 (1994) : 温泉と人の生体機能. 本医師会雑誌, **111**, 1561-1565.
- 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, くまさ出版, 東京.
- 大河内正一, Aileem Tamura, 外山知子, 大波英幸, 大網貴夫, 森本卓也, 阿岸祐幸, 安部寛史, 池田茂男 (2008) : ヨーロッパと日本の温泉(飲泉)水およびミネラルウォーターのORP(Oxidation-Reduction Potential)とpHの関係. 温泉科学, **57**, 185-195.
- 大河内正一, 大網貴夫, 浅井邦康, 大波英幸, 池田茂男, 阿岸祐幸 (2009) : 還元系温泉水(硫黄泉)によるメラニン生成抑制効果. 温泉科学, **59**, 2-10.
- 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, 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.
- 大河内正一, 菅野こゆき, 勝本雅之, 鈴木雅樹, 甘露寺泰雄, 漆畠 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) : 二酸化炭素泉のORPとpHの関係. 温泉科学, **50**, 94-101.
- Ohnami, S., 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.
- Okouchi, S., Suzuki, M., Sugano, K., Kagamimori, S. and Ikeda, S. (2002) : Water desirable for

で生成されるため、皮膚への有効成分の浸透が重要となるが、野沢温泉水の還元系有効成分(H_2S)が皮膚バリアー機能を有する代替膜を浸透することを確認できた。これにより、硫黄泉の巷間言い伝えられてきた美肌効果について、皮膚の弾力性の向上や回復に加え、美白効果も期待できる可能性が示された。しかし、エージングした温泉水では、メラニン生成抑制効果は失われることも明らかにできた。

これまで、硫黄泉が美肌効果を有すると、巷間言い伝えられてきたが、これらの結果は、言い伝えの正しさの一端ではあるが明らかにできたと考えられる。しかし、硫黄泉は刺激が強く、乾燥傾向の性質を有するとされることから、敏感肌などの人にとってトラブルの原因ともなる。今後温泉の美肌効果をより有効、確実なものにするためには、個々に合った入浴方法などのきめ細やかな検証と新たな提案が必要と思われる。

- the human body in terms of oxidation-reduction potential (ORP) to pH relationship. *J. Food Sci.*, **67**, 1594-1598.
- 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, 竹崎大輔, 大波英幸, 首藤祐樹, 池田茂男, 見城由紀夫, 阿岸祐幸 (2002) : 二酸化炭素泉による末梢血流量増加の 2 次元的可視化について. *温泉科学*, **52**, 12-19.
- 大河内正一, 沼田恒平, 大網貴夫, 池田茂男, 阿岸祐幸 (2010) : 温泉水のエーティングが及ぼすメラニン生成抑制効果への影響, *温泉科学*, **59**, 273-281.
- 大波英幸, 森本卓也, 漆畠 修, 池田茂男, 大河内 (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.
- 奥 和之 (2001) : トレハロースによる高齢臭生成抑制, *Bio Indusutry*, **18**, 40-44.
- Shirota, S., Miyazaki, K., Aiyama, R., Ichioka, M. and Yokokura, T. (1994) : Tyrosinase Inhibitors from Crude Drugs. *Biol. Pharm. Bull.*, **17**, 266-269.
- 高橋元次 (1993) : 最近の皮膚老化の測定法, *Fragrance J.*, No. **10**, 16-25.
- 田中良昌 (2006) : 皮膚の抗老化最前線 (アンチエイジングシリーズ 2), pp. 87-93, エヌ・ティー・エス, 東京.
- 西村正広, 辻 卓夫 (1992) : ニュータイプの皮膚弾力測定器による人皮膚弾力性の測定, 日皮膚科学, **102**, 1111-1117.
- 森本卓也, 小島英和, 大河内正一, 大波英幸 (2010) : 酸化還元電位分析法（硫黄泉）と野沢温泉への適用, *温泉科学*, **60**, (1) 掲載可.