



原 著

温泉水（硫黄泉）の効能の可視化（教育的効果）

栗田繕彰¹⁾, タナツクソン パリア¹⁾, 池田茂男¹⁾, 大河内正一^{1)*}

(平成 24 年 1 月 11 日受付, 平成 24 年 4 月 2 日受理)

Visualized Experiments on Effects of Hot Spring Waters (Sulfur Spring Waters) : Beneficially Applicable in the Field of Education

Yoshiaki KURITA¹⁾, Pariya Thanatuksorn¹⁾, Shigeo IKEDA¹⁾,
and Shoichi OKOUCHI^{1)*}

Abstract

So far we have revealed that hot spring source waters fresh out of wellheads and hot spring bathtub waters of 13 communal bathhouses in Nozawa spa have a reductive characteristic that is effective in suppression of skin oxidation/aging and in suppression of melanin formation in relation to skin lightening. Actually, however, the advantageous effects of hot spring waters are not well understood by the general public including local residents in respective spa resort areas. Hence, we have proposed and demonstrated instructional visualized experiments that can lead more people to easily understand the advantageous effects of sulfur hot spring waters possessing an antioxidant reductive ability. In the visualized experiments, we used the following samples of hot spring waters; fresh spring water samples that were taken upon eruption from wellheads in Nozawa spa (simple sulfur spring : pH=8.4, Total S=51.6 ppm, H₂S=2.2 ppm), and aged spring water samples that were prepared by leaving the fresh spring water samples for about two weeks. Further, labwares and reagents used in the experiments were able to obtain easily daily, and selected familiar things. In examination on evaluation of reductive ability of hot spring water, a iodine-containing mouthwash (brand name : Isodine[®], ingredient ; povidone iodine) was used. In examinations on suppression of melanin formation, we applied the phenomenon that when peeled apples and potatoes are exposed to air, they are subjected to brownish discoloration indicating melanin formation.

In our visualized experiments, the following have been confirmed : (1) Fresh hot spring water possesses a reductive characteristic which is equivalent to the reducing property of vitamin-C (ascorbic acid). (2) Fresh hot spring water and tap water are evidently different in antioxidant property. (3) Like vitamin-C, fresh hot spring water has the advantageous

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.

effect of suppressing melanin formation. (4) Since melanin is formed in the skin tissue, a remedial substance for suppressing melanin formation must permeate the skin tissue. The components of fresh hot spring water can pass through a polyethylene film having an equivalent-to-skin barrier function, while vitamin-C cannot pass through it. (5) As is the case with tap water, aged hot spring water is ineffective in Isodine[®] achromatization, melanin formation suppression, and film permeation. Thus, the visualized experiments have clarified that the freshness of hot spring water is critically important in providing the advantageous effects thereof.

Key words : Visualized experiment, Nozawa spa, Sulfur spring water, Oxidation-reduction, Iodine, Melanin

要 旨

これまで筆者らは、野沢温泉の源泉および13の外湯の浴槽水は、それらの還元特性により皮膚の酸化や老化抑制および皮膚の美白効果に関するメラニンの生成抑制効果に期待できることを明らかにしてきた。しかし、温泉水の有するこれらの優れた効能について、地元の人々を含めて余り理解されていないのが実情であった。そこで、より多くの人々にも、硫黄泉の還元力に基づく優れた効能を容易に理解し易くするため可視化実験を提案した。なお温泉水として、野沢温泉（単純硫黄泉：pH=8.4, 総S=51.6 ppm, H₂S=2.2 ppm）の湧出直後の新鮮な温泉水と、その新鮮な温泉水を約2週間放置しエージングを進行させた温泉水を用いた。また、実験で使用する器具や試薬は日常的に容易に入手可能で、身近なものを選択した。温泉水の還元力評価実験では、ヨウ素を含むうがい薬（商品名：イソジン[®]；ポピドンヨード）を用いた。メラニン生成抑制実験では、リングおよびじゃがいもは皮を剥いて空気と接触させることで、褐色に変化しメラニンを生成することから、それらを用いた。

これらの可視化実験で、以下のことを示すことができた。①新鮮な温泉水はビタミンC（アスコルビン酸）と同じ性質（還元性）を有すること、②新鮮な温泉水と水道水では抗酸化特性が明らかに異なること、③新鮮な温泉水はビタミンCと同様に、メラニン生成抑制効果を有すること、④メラニンは皮膚内で生成されるため、その抑制物質は皮膚内に浸透する必要があるが、新鮮な温泉水の成分は皮膚バリアー機能を代替する膜を浸透するが、一方ビタミンCは浸透しないこと、⑤エージングが進行した温泉水は、水道水と同じ結果を示すこと。それ故、温泉水は新鮮さが重要であることを可視化実験で、明らかにすることができた。

キーワード：可視化実験、野沢温泉、硫黄泉、酸化還元、ヨウ素、メラニン

1. はじめに

長野県の野沢温泉（硫黄泉）での筆者らのこれまでの研究で、温泉源泉および13の外湯（共同浴場）の浴槽水は強い還元系を示し、それらのORP（Oxidation-Reduction Potential；酸化還元電位）-pH関係はほぼ同じ範囲にあり、外湯でも源泉と同様の新鮮な浴槽水に入浴できること（大波ら, 2008a；Okouchi *et al.*, 2009）を明らかにしてきた。さらに、野沢温泉の硫黄泉は紫外線を浴びることで皮膚に生成するシミやソバカスなどの原因となるメラニンの生成を抑制し、美白効果が期待できること、および温泉に入浴習慣のないボランティアによる野沢温泉水への2ヶ月間の継続的入浴実験で、ダメージの大きい手の甲や高齢者に皮膚の弾力性が向上する結果を報告（大波ら, 2008a；Okouchi *et al.*, 2009；大河内ら, 2009, 2010）してきた。これらの効能は、皮膚は加齢により酸化していくことから、硫黄泉の還元力と還元性物質（硫化水素）の皮膚への浸透による抗酸化力に関係し、それらが老化抑制に繋がると提案（大河内ら, 2009, 2010；Okouchi *et al.*, 2009；大波ら, 2008a, 2008b）してきた。さらに、皮膚の加齢に伴い生成される皮膚脂質の酸化による

加齢臭物質 (2-ノネナール (奥, 2001)) の抑制にも期待できる提案を行なってきた。それ故、これまで言い伝えられてきた硫黄泉の美白効果の一端を明らかにすることができた。

しかし、温泉の有するこれらの優れた効能を、温泉風景が当たり前のように日常的に溶け込んで子供の頃より暮らしている地元の人々にとって、逆に理解し難くなっているのも実情と思われる。そのためには、子供たちでも容易に理解できる工夫が必要となる。温泉水が水道水を含めた一般的な水と異なり、かつ優れた特性を有していることを、言葉や文字の代わりに目に見える可視化実験が重要となる。

そこで今回、第 63 回日本温泉科学会大会 (野沢温泉), 2010 年 9 月 7~10 日の開催を契機として、学会主催者側から、筆者らに地元の小学 5 年生 (野沢温泉小学校) を対象に、野沢温泉 (硫黄泉) の優れた特性を理解させるにはどのようなしたらよいかとの依頼があり、新たな可視化実験を工夫するに至った。

具体的には、5 年生では既にヨウ素一でんぷん反応を授業で習っていること、および太陽光 (紫外線) により肌が黒くなる変化は、メラニンであることを物質名は別にして大凡理解していることから、ヨウ素とメラニンに関する以下の可視化実験を提案した。

- 1) 新鮮な温泉水はビタミン C (アスコルビン酸) と同じ性質 (還元性) を有することを示す。
- 2) 新鮮な温泉水と水道水 (殺菌用として加えられている塩素除去した水道水) の違いを示す。
- 3) 新鮮な温泉水はビタミン C と同様に、メラニン生成抑制効果を有することを示す。
- 4) メラニンは皮膚内で生成されるため、その抑制物質は皮膚内に浸透する必要があるが、新鮮な温泉水の成分は皮膚バリアー機能を代替する膜を浸透する一方、ビタミン C は浸透しないことを示す。また、温泉成分の皮膚浸透を観察する皮膚バリアー機能を有する代替膜としては、市販品のポリエチレン製規格袋を用いた。
- 5) 新鮮な温泉水と時間経過させた温泉水 (エージングが進行した温泉水) の違いを示す。

なお、実験で使用するものは日常的に容易に入手可能で、身近なものを選択した。ヨウ素としては、ヨウ素を含むうがい薬 (商品名: イソジン[®]; ポピドンヨード) を用いた (大河内ら, 2011)。また、リングやジャガイモの皮を剥いて、そのまま空気に晒すことでポリフェノールと酵素のポリフェノールオキダーゼが反応し、徐々に褐色に変化してメラニンが生成 (村田ら, 1998) されることから、メラニン生成抑制実験の可視化にリングおよびじゃがいもを用いた。なお、ヨウ素を用いた理由として、ヨウ素は水道水に殺菌用として加えられている塩素と同じ酸化剤で、褐色に着色していること、およびデンプンとの反応で紫色により鮮明に着色することから、温泉水との酸化還元反応での着色の変化がより鮮明に観測可能であることによる。

2. 実 験

温泉水として、野沢温泉 (単純硫黄泉: pH=8.4, 総 S=51.6 ppm, H₂S=2.2 ppm) の湧出直後の新鮮な温泉水と、その新鮮な温泉水をペットボトルに約半分採取後、開栓状態で約 2 週間放置しエージングを進行させた温泉水を用いた。また、温泉水との比較で、一般的な水として、河川水や地下水などがあるが、ここではそれら天然水が基となっている水道水を、活性炭で殺菌用に加えられている塩素を除去した水道水を用いた。さらには、温泉水と比較するビタミン C 水溶液は市販ビタミン C 清涼飲料水 (商品名: C1000 レモンウォーター[®], ビタミン C 濃度: 2.0 g/L) を用いた。

なお、市販のうがい薬 (商品名: イソジン[®], 成分: ポピドンヨード) 中のヨウ素濃度は、前報 (大河内ら, 2011) と同様にチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定し、その濃度を 7.0 mg/mL と確認した。また、ビタミン C 水溶液としては、市販ビタミン C 清涼飲料水の濃度をイソジン[®] で、デンプンを

指示薬として滴定し, 商品説明濃度と同じ濃度 (2.0 g/L) であることを確認し, それを精製水で 50 倍希釈 (ビタミン C として 40 mg/L) して用いた.

1) 新鮮な温泉水はビタミン C と同じ抗酸化 (酸化防止) 作用を有する可視化実験 (大河内ら, 2011)

試験管に約 5 mL の水道水を取り, 市販のうがい薬を十分褐色に着色するまで加え, 新鮮な温泉水を徐々に加え, 褐色が消えることを確認する. また, 前記試験管の水道水にデンプン水溶液 (10%) を約 0.5 mL 加え, イソジン[®] を紫色に着色するまで滴下し, 同様に新鮮な温泉水を徐々に加え紫色が消えることを確認する. これらの実験を, 新鮮な温泉水の代わりにビタミン C 水溶液でも行い, いずれもイソジン[®] の着色が消えることを確認する.

2) 新鮮な温泉水と水道水の違いの可視化実験 (大河内ら, 2011)

新鮮な温泉水および水道水をビーカーにそれぞれ各 90 mL ずつ採り, それらビーカーにデンプン水溶液 10 mL を加え, イソジン[®] で滴定し, 溶液が無色から紫色に着色する終点までイソジン[®] のスポイトによる滴下数を求める. また, スポイトによるイソジン 20 滴の mL を求め, 1 滴当りの平均 mL 数を求める.

3) 新鮮な温泉水およびビタミン C のメラニン生成抑制効果の可視化実験 (大河内ら, 2009, 2010)

リンゴおよびジャガイモの皮を剥き, 空気に晒す表面積を大きくし, 反応を進行し易くするため, 卸器で卸し, 直ちにそれら約 3 g 中に, 新鮮な温泉水, ビタミン C 水溶液および水道水をそれぞれ約 10 mL を加えた後, 静置し, それらの着色の変化を観察 (村田ら, 1998) する.

4) 新鮮な温泉水成分とビタミン C の皮膚バリアー機能に対する浸透可視化実験 (大河内ら, 2009, 2010)

Figure 1 に示すように市販ポリエチレン製規格袋 (膜厚 0.03 mm) 内に, ヨウ素-デンプン反応で着色させた精製水水溶液を準備し, その外側に新鮮な温泉水, ビタミン C 水溶液および水道水をそれぞれ満たし, 袋内の水溶液の着色変化を経時的に観察する. なお, 市販品のポリエチレン製規格袋を, これまでの報告のように水が透過しないこと, 溶存二酸化炭素および硫化水素が規格袋の膜を透過することを事前に実験的に観察し, 皮膚バリアー機能の代替膜として有効性を確認した. それらの確認実験としては, 前者の溶存二酸化炭素では Fig. 1 の規格袋の外側に市販炭酸飲料水を, 規格袋内に精製水を準備し, 時間経過による精製水の pH が酸性側にシフトすることで, 二酸化炭素の膜透過を確認した. 後者では, 規格袋内にヨウ素-デンプン反応で着色させた精製水を,

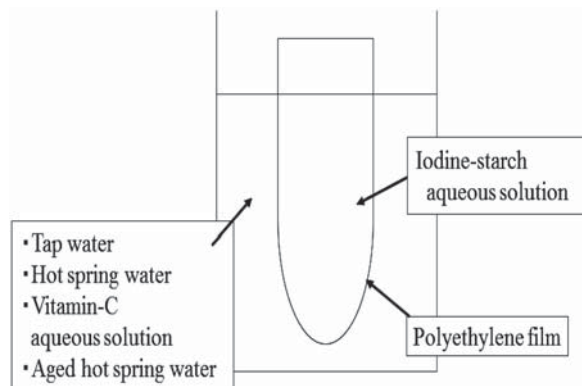


Fig. 1 Scheme of experimental arrangement for film permeation of hot spring water components.

図 1 温泉成分の膜浸透実験の模式図.

その外側には多硫化カルシウム系入浴剤 (六一〇ハップ (大河内ら, 2010, 2011; 大波ら, 2008a)) 水溶液を準備し, 時間経過による規格袋内の紫色が無色に変化することで, 硫化水素の膜透過を確認した。

5) 新鮮な温泉水とエージングが進行した温泉水の違いの可視化実験

実験 1)~4) で, 新鮮な温泉水の代わりに, エージングが進行した温泉水を用いて同様に実験を行う。

3. 結果および考察

1) 新鮮な温泉水はビタミン C と同じ抗酸化 (酸化防止) 作用を有する

Figure 2 には, イソジン[®]で褐色に着色した水溶液に, 新鮮な温泉水およびビタミン C 水溶液をそれぞれ滴下することで, いずれも褐色から無色に変化する結果を示す。同様に, ヨウ素—デンプン反応で紫色に着色した水溶液も, 新鮮な温泉水およびビタミン C 水溶液の滴下で無色に変化した。イソジン[®]中のヨウ素 I₂の殺菌力は, 塩素と同様に, (1)式に示すように次亜ヨウ素酸 (HOI) を経て活性酸素 (O) を生成し, その活性酸素の酸化力に基づくとされている。



また, ヨウ素とビタミン C との反応を(2)式に示す。



ビタミン C はその抗酸化力 (還元力) により, 酸化剤のヨウ素に作用し, 着色したヨウ素を無色のヨウ化水素に変える。新鮮な温泉水もビタミン C と同様に, 温泉成分中の硫化水素を含む硫黄

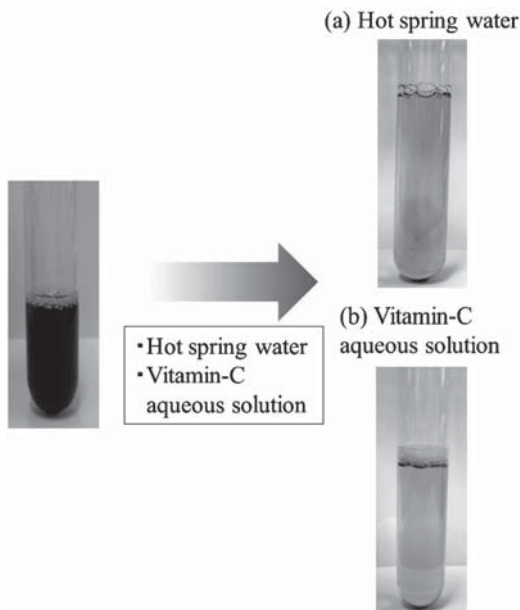


Fig. 2 Color changes in addition of hot spring water to aqueous solution browned by Isodine[®] and in addition of vitamin-C aqueous solution thereto.

図 2 イソジン[®]で褐色に着色した水溶液に, 温泉水およびビタミン C 水溶液を添加した際の色の变化。

系成分や第一鉄などの還元系成分により, ヨウ素に作用しヨウ素水溶液を褐色から無色に変える. すなわち, 新鮮な温泉水はビタミンCと同様の抗酸化力の特性を有することを可視的变化として理解することができる.

2) 新鮮な温泉水と水道水の違い

Figure 3には, 新鮮な温泉水とその温泉水を時間経過させてエージングを進行させた温泉水, および水道水について, デンプンを指示薬として, イソジン[®]で滴定した結果を, イソジン[®]の滴定終点までの滴下数とそれらを容量 (0.03 mL/滴-イソジン[®]) に換算した値で示した. 新鮮な温泉水と水道水と比較して, イソジン[®]の滴下数は前者で91滴 (●印), 後者で2滴 (■印)と, 新鮮な温泉水は水道水と大きく異なる特性を有していることが, 滴定数の違いから理解できる. なお, Figure 3には, 併せてビタミンC水溶液 (40 mg/L) の滴下数が24滴 (▲印)であることを示した. また, エージングが進行した温泉水では, 時間経過に伴い, イソジン[®]の滴定数 (量) が大幅に減少し, 約2週間の放置で滴下数91滴 (●印) から11滴 (◇印)まで減少し, 抗酸化力が失われていくことが理解でき, 温泉水は新鮮さが重要であることが観察できる.

3) 新鮮な温泉水およびビタミンCのメラニン生成抑制効果

Figures 4および5には, 卸したリンゴとジャガイモに, 新鮮な温泉水, ビタミンC水溶液および水道水をそれぞれ加えた結果を示す. 水道水では, リンゴおよびジャガイモ共に, 時間経過により着色するが, 一方新鮮な温泉水およびビタミンC水溶液ではその着色は見られず, メラニン生成を抑制していることが可視的に理解できる. すなわち, 新鮮な温泉水はビタミンCと同じ, メラニン生成を抑制する美白効果が期待できることが分かる.

4) 新鮮な温泉水とビタミンCの皮膚バリアー機能に対する違い

Figure 6には, 実験4)の結果を示す. Figure 1に示す市販ポリエチレン製規格袋内のヨウ素-デンプン反応で紫色に着色した水溶液は, その外側に満たした新鮮な温泉水の場合のみ, 時間経過により, 紫色の着色が薄くなった. 一方, ビタミンCおよび水道水では, 時間経過後も袋内の水

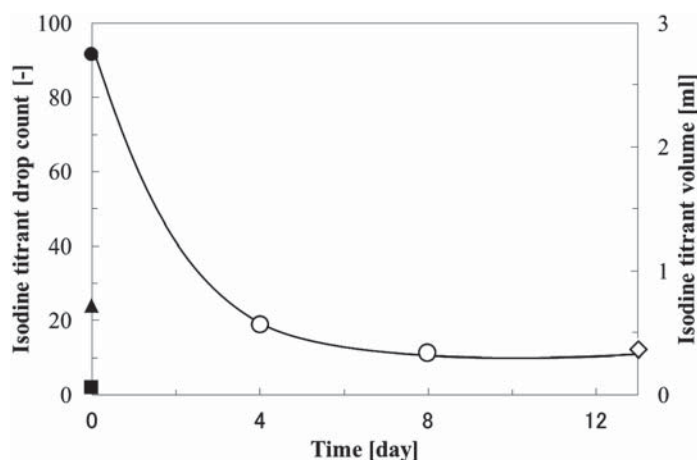


Fig. 3 Time variation of Isodine[®] titration volume with aging of fresh hot spring water.

●, Fresh hot spring water; ○ and ◇, Aged hot spring water; ▲, Vitamin-C aqueous solution (40 mg/L); ■ Tap water (dechlorinated).

図3 新鮮な温泉水のエージングによるイソジン[®]の滴定量の経時変化.

●: 新鮮な温泉水, ○, ◇: エージングが進行した温泉水, ▲: ビタミンC水溶液 (40 mg/L), ■: 水道水 (脱塩素).

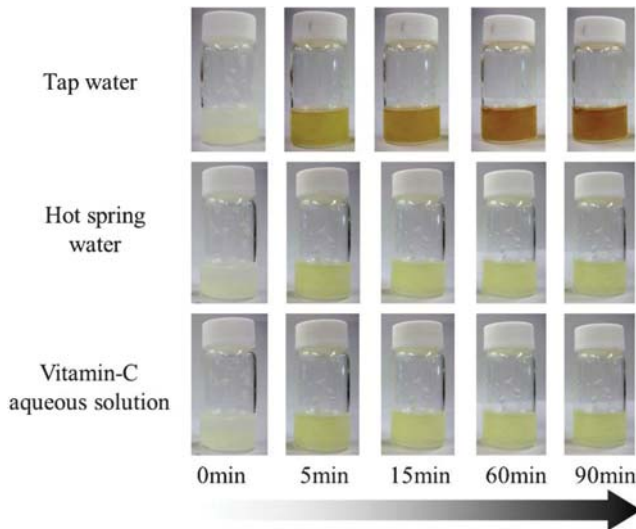


Fig. 4 Color changes in melanin-formation suppressing reactions of apple with fresh hot spring water and with vitamin-C aqueous solution.

図 4 新鮮な温泉水およびビタミン C 水溶液によるリンゴのメラニン生成抑制反応における色の变化.

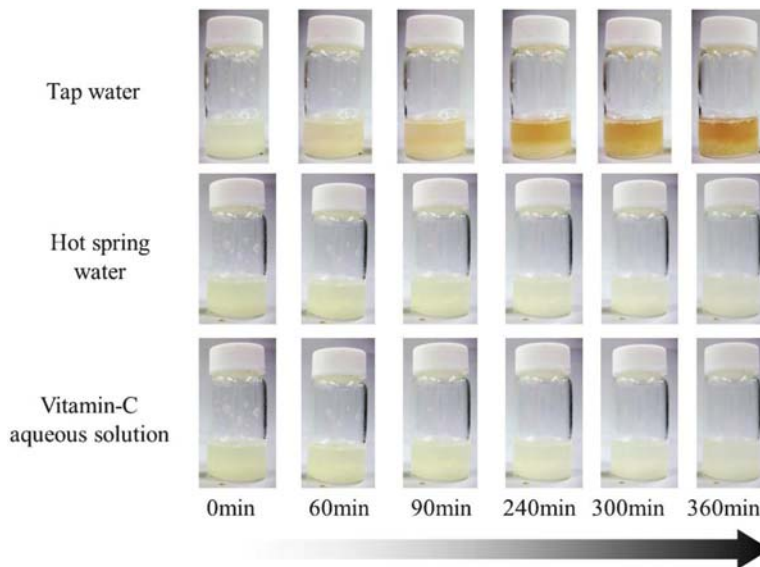


Fig. 5 Color changes in melanin-formation suppressing reactions of potato with fresh hot spring water and with vitamin-C aqueous solution.

図 5 新鮮な温泉水およびビタミン C 水溶液によるジャガイモのメラニン生成抑制反応における色の变化.

溶液の紫色の着色に変化が見られなかった。このことは、ビタミン C はメラニン生成を抑制するが皮膚内には浸透し難く、一方新鮮な温泉水 (硫黄泉) ではメラニン生成を抑制すると同時に、皮膚内にも浸透することが可視的に理解できる。なお、ビタミン C の美白効果を期待した化粧品な

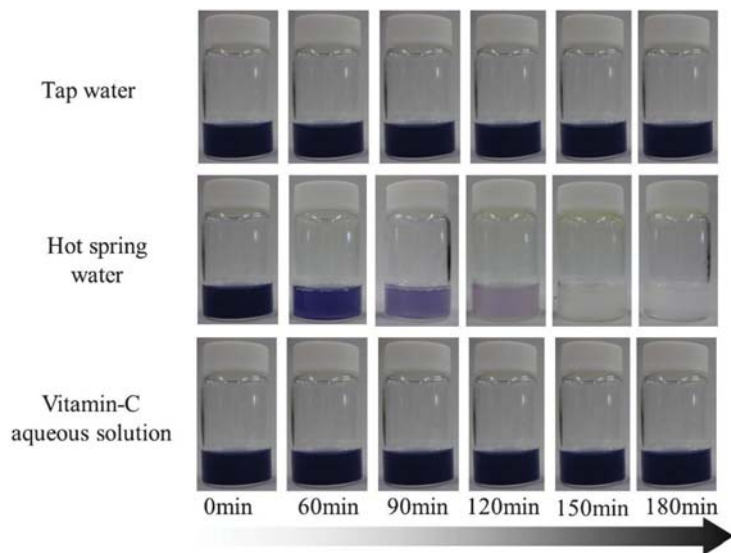


Fig. 6 Color changes in iodine-starch aqueous solution with film permeation of fresh hot spring water components and with film permeation of vitamin-C aqueous solution.

図 6 新鮮な温泉水成分およびビタミン C の膜浸透におけるヨウ素—デンプン水溶液の色の変化。

どでは、ビタミン C が皮膚を浸透するように合成されたビタミン C 誘導体を用いられている。

5) 新鮮な温泉水とエージングが進行した温泉水の違い

新鮮な温泉水に替えて、Fig. 2 に示す約 2 週間経過しエージングが進行した温泉水を用い、実験 1)~4) を行った結果、水道水と同様の結果を示し、着色したイソジン® を無色に分解することもなく、メラニン生成を抑制することもなく、さらには当然ではあるが温泉成分中の抗酸化成分の皮膚バリアー機能を有するポリエチレン製規格袋の膜浸透性の効果も喪失していた。これらのことから、エージングが進行した温泉水は新鮮な温泉水の効能を時間経過に伴い喪失していくことから、温泉水にとって新鮮さは非常に重要であることが可視的に理解できる。

4. おわりに

本研究では、温泉水の素晴らしさを子供を含めたより多くの人々に理解してもらうために、温泉水の有する抗酸化力（還元力）を手軽に可視的評価できる方法を検討した。温泉水は一般的な水（河水、地下水、水道水など）と異なり、還元力を有し、その還元力をイソジン® による滴定量の違いや、メラニン生成抑制効果をリンゴやジャガイモの着色の違いなどから評価可能であることが分かった。また、エージングが進行した温泉水では、ヨウ素—デンプン反応により紫色に着色するまでのヨウ素滴下量は大きく減少すると同時に、リンゴおよびジャガイモのメラニン生成抑制効果も大きく減少することが確認できた。

一方、皮膚のバリアー機能を代替する膜浸透実験では、温泉水の還元系成分は時間経過に伴い、膜内のヨウ素—デンプン反応で着色した紫色が薄くなり、膜浸透が確認できる一方、ビタミン C およびエージングした温泉水では膜浸透効果がないことが確認できた。

以上の可視化実験は、温泉水の効果は新鮮な温泉水が有効であることも確認でき、特に硫黄泉の効果をより理解でき、温泉の教育的効果に非常に有効と思われる。特に今回、りんごやジャガイモを利用しての新鮮な温泉水のメラニン生成抑制効果を示すことができたことや、日常的に得られる規格膜を用いて、温泉水の皮膚透過性のモデルを示すことができたことなどは、従来に全く無い新たな温泉水の実験手法を確立したといえる。

これらの可視化実験が教育現場で利用・普及が進むことにより、これからの国際化に対しても、日本の優れた温泉文化のよりよい理解と継承が進むと思われる。

謝 辞

今回の論文をまとめるに際し、いろいろご配慮いただいた森 行成・野沢温泉旅館組合長をはじめ旅館組合関係者の皆様、傳田武彦・野沢温泉小学校校長、西沢慎治・野沢温泉 5 年生担任教諭をはじめ学校関係者の皆様、および野沢温泉小学校 5 年生の皆様には大変感謝申し上げます。

引用文献

- 大河内正一, 栗田繕彰, 吉田健作, タナツクソン パリア, 池田茂男 (2011): ヨウ素 (イソジン®) による温泉水の還元力評価. 温泉科学, **61**, 106-115.
- 大河内正一 (2010): 多硫化カルシウム入浴剤の硫黄泉としての特性. 無機マテリアル学会誌, **17**, 169-174.
- 大河内正一, 沼田恒平, 大網貴夫, 池田茂男, 阿岸祐幸 (2010): 温泉水のエージ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.
- Okouchi, S., Thanatuksorn, P., Numata, K., Kurita, Y., Ikeda, S. and Agishi, Y. (2009): Effects of sulfur hot spring water with reductive characteristic on the skin. The Proceedings of the 62nd General Assembly and International Thermalism/Scientific Congress of the World Federation of Hydrotherapy and Climatotherapy at Yokohama, Japan, pp. 86-87.
- 大波英幸, 浅井邦康, 池田茂男, 大河内正一 (2008a): 多硫化カルシウムを主成分とする入浴剤の ORP-pH 関係. 温泉科学, **57**, 226-230.
- 大波英幸, 森本卓也, 漆畑 修, 池田茂男, 大河内正一 (2008b): 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 Industry, **18**, 40-44.
- 村田容常, 本間清一 (1998): ポリフェノールオキシダーゼと褐変制御—最新の研究動向—. 食品科学工学, **45**, 177-185.