

原 著

皮膚のヌルヌル感に及ぼす温泉水の特性

大河内正一^{1)*}, 古川 豪¹⁾, 栗田繕彰¹⁾, タナツクソン パリア¹⁾,
池田茂男¹⁾, 漆畑 修²⁾, 甘露寺泰雄³⁾

(平成 24 年 9 月 25 日受付, 平成 24 年 11 月 21 日受理)

Characteristics of Hot Spring Water Affecting
on the Skin SoapyShoichi OKOUCHI^{1)*}, Go FURUKAWA¹⁾, Yoshiaki KURITA¹⁾, Pariya Thanatuksorn¹⁾,
Shigeo IKEDA¹⁾, Osamu URUSHIBATA²⁾ and Yasuo KANROJI³⁾

Abstract

It has been generally recognized that bathing in alkaline hot spring water gives a soapy feel to the human skin. However, since no soapy feel is provided in bathing in some kinds of strongly alkaline hot spring waters, we carried out a study to elucidate conditions required for producing a soapy feel on the skin. In our experiments, each reagent corresponding to an alkaline component contained in a common kind of hot spring water was dissolved in purified water (40°C). Healthy volunteer subjects in his twenties were asked to immerse their hands in the thus prepared alkaline component solution to determine the relationships among the concentration of each alkaline reagent, pH, Ca concentration, and Mg concentration in the development of a soapy feel on the skin. The results showed that the following formula is applicable to a soapy-feel judgmental evaluation of hot spring waters by using the data indicated in the hot spring analysis certificate concerned.

$$[Ae] \geq 0.3 (1 - Ke) / (0.55 - 1.55Ke)$$

where, [Ae] represents the effective alkaline component concentration and Ke represents in the definition of $Ke = [Ca + Mg] / ([Ae] + [Ca + Mg])$. The unit of measure in concentration is [mmol/kg] in the data presented herein. The alkaline reagents used to produce a soapy feel on the skin in the experiments are classified into three series of solutions: NaOH series in total combination of NaOH, KOH, Na₂CO₃, Na₂S and Na₂SiO₃, each capable of providing almost the same high-level range of soapy feel intensity; NaBO₂ series providing an intermediate-level range of soapy feel intensity; and NaHCO₃ series providing a low-level range

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.

of soapy feel intensity. The effective alkaline component concentration [Ae] represents the total concentration value of these series of alkaline reagents in terms of contribution ratio. In examinations of analysis certificate data of 506 hot springs with Unagi-yu (Naruko Onsen) in Japan, it was found that the degree of soapy feel intensity on the skin can be determined from the above formula with a probability of 94.1%.

Further, the present report also suggests a soapy-feel producing mechanism in which sebum cutaneum (skin surface lipid) is subjected to an alkaline reaction to form Na (K) soap, causing a soapy feel on the skin, whereas the presence of Ca (Mg) contained in hot spring water leads to the formation of metallic soap such as Ca (Mg) soap, causing the inhibition of a soapy feel on the skin. Furthermore, it was found that the dissociation of the formed Na (K) soap by H⁺ with falling of pH accounts for the suppression of a soapy feel on the skin.

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

要 旨

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らると思われてきた。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、それらの条件を明らかにする検討を行った。実験は、一般的に温泉水に含まれるアルカリ成分試薬を精製水(40℃)に溶解し、20歳台前半の健常男女が手を浸して感覚的に評価し、ヌルヌル感を与えるそれら試薬濃度、pHおよびCaおよびMg濃度の関係を求めた。その結果、温泉分析表から皮膚にヌルヌル感を与える温泉水は、以下の式より判別できる結果を得た。

$$[Ae] \geq 0.3(1 - Ke) / (0.55 - 1.55Ke)$$

ここで、[Ae]は有効アルカリ成分濃度で、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。また、ヌルヌル感を与えるアルカリ試薬はヌルヌル感を強く与え、その強さはほぼ同程度のNaOH, KOH, Na₂CO₃, Na₂SおよびNa₂SiO₃を合計したNaOH系、中間のNaBO₂および一番弱いNaHCO₃に分類でき、それらの寄与割合の合計濃度として表したものが有効アルカリ成分濃度[Ae]である。上式により、うなぎ湯(鳴子温泉)を含む506の温泉について、それらの温泉分析表から94.1%の確率で皮膚のヌルヌル感の判別が可能である結果を得た。

また、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。

キーワード：皮膚のヌルヌル感、うなぎ湯(鳴子温泉)、アルカリ成分、CaおよびMg、温泉分析表

1. はじめに

これまで著者らは、新鮮な還元系の温泉水の皮膚に与える効果として、皮膚が加齢にともない酸化されていくことから酸化抑制や老化抑制、さらには皮膚脂質の酸化に伴う加齢臭物質の生成抑制効果が期待できることを提案(大河内ら, 1998, 1999, 2000, 2002, 2003, 2005a, 2005b, 2008, 2009, 2010; 大河内, 2003; Okouchi *et al.*, 2002, 2009; Ohnami *et al.*, 2003; 大波ら, 2008a, 2008b)してきた。さらに、硫黄泉では巷間、美肌効果が言い伝えられてきたが、継続的浴用で皮膚の弾力性の向上、シミ、ソバカスや日焼けなどによる色素沈着の原因物質のメラニンの生成抑制効果、すなわち美白効果の可能性についても報告(大波ら, 2008b, 大河内ら, 2009, 2010, Okouchi *et al.*, 2009)してきた。

しかし、これらの皮膚に対する直接的な効果の他に、これまで温泉水の入浴による皮膚に対する評価として、スベスベ、ヌルヌル、サラサラなどの言葉に代表される感覚的表現が、一般的に用いられてきているのも事実である。これらの表現の内、温泉水による皮膚のヌルヌル感はアルカリ成分によることが一般的に認知され、感覚的にも理解され易いことから、今回このヌルヌル感を与える温泉水の成分や pH を含めてヌルヌル感を与える温泉水の条件についての基礎的データを検討した。さらに、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を可能にする式を提案した。また、ヌルヌル感を与える最も代表的な“うなぎ湯”（鳴子温泉）についての考察も行った。

2. 皮膚のヌルヌル感と浴槽水成分の関係

皮膚にヌルヌル感を与える浴槽水成分との関係は、基本的に Fig. 1 に示す関係（かわせみ、文献参照）が成立すると思われる。すなわち、皮膚の皮脂が浴槽中のアルカリ (Na, K 塩) により Na (K) 石鹸およびグリセリンが生成し、それらの成分がヌルヌル感を与える。一方、Na (K) 石鹸は浴槽中の Ca や Mg イオンにより、金属石鹸 (Ca または Mg 石鹸) を生成し、ヌルヌル感が阻害される。また、水素イオン濃度が高い程、生成された Na (K) 石鹸が解離し Na (K) が H イオンと交換し、ヌルヌル感が抑制される。そのため、ヌルヌル感を与える浴槽水としては、Na (K) イオンが Ca (Mg) イオンより多く、水素イオン濃度が低い (pH が高い) ことが条件と推察できる。

そこで、実験としては皮膚のヌルヌル感を与えるアルカリ成分の種類と pH を含めた濃度との関係、およびヌルヌル感を阻害すると考えられる Ca および Mg イオンの影響について検討した。さらに、Fig. 1 の関係が実際の温泉水にも適用できるかを、日本の代表的な皮膚のヌルヌル感を与える“うなぎ湯”（鳴子温泉）で確認、検討した。

3. 実 験

皮膚にヌルヌル感を与える温泉分析法に基づいたアルカリ試薬として、主に NaOH, KOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, Na₂S, Na₂SiO₃ および NaBO₂ が想定できる。そこで、これらの試薬をそれぞれ精製水に溶解させ、濃度および温度を調整し、pH を測定後、実験に供した。今回の実験で、温泉水

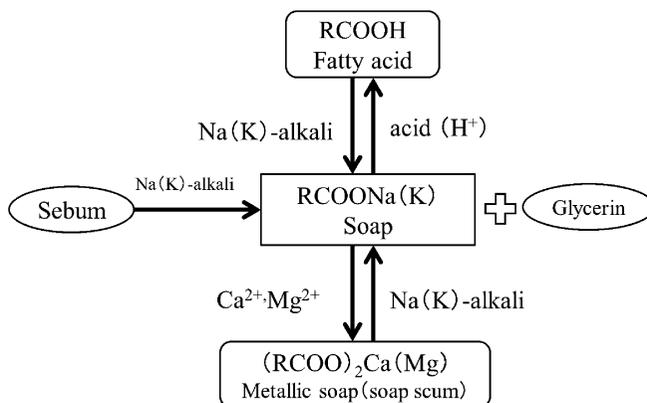


Fig. 1 The relationship between components of bathwater and soapy feel to the skin.

図 1 浴槽水成分と皮膚のヌルヌル感との関係。

では一般的に Na イオンが K イオンより圧倒的に多いことから, またアルカリ試薬として, NaOH と KOH で皮膚のヌルヌル感に差がないことを確認後, アルカリ試薬に Na 塩を用いた.

さらに, ヌルヌル感を与えるアルカリ試薬濃度に調製した水槽に, 酸 (HCl) を徐々に加え, pH を低下させ, あるいは Ca や Mg 塩 (CaCl_2 および MgCl_2) 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.

これらアルカリ試薬を濃度調製し, 40℃の恒温水槽に溶解させ, 水槽に手を浸し, 皮膚のヌルヌル感を感覚的に判定した. ヌルヌル感の判定は, ヌルヌル感を感じる時間として, 手を浸し 15 秒以内 (ヌルヌル感が強い: ○印), 16~30 秒 (ヌルヌル感が弱い: ◇印) および 30 秒以上 (ヌルヌル感を感じ難い: □印) 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 人で評価し, 半数以上の判定結果を採用して評価した.

4. 結果および考察

4.1 皮膚にヌルヌル感を与えるアルカリ試薬濃度と pH の関係

Figure 2 に, 一例として皮膚のヌルヌル感に及ぼす Na_2CO_3 水溶液濃度と pH の関係を示す. Figure 2 で, 強いヌルヌル感を示す○印の範囲は, Na_2CO_3 濃度がおおよそ 0.5mM 付近および pH 10 以上であることが分かる. 一方, Fig. 2 から皮膚のヌルヌル感を与えるアルカリ試薬の限界濃度 (◇と□印の間で皮膚のヌルヌル感を与える最小濃度) は約 0.3mM 前後, その限界 pH は 9.8~10 の間にあることが推測できる. なお, 皮膚のヌルヌル感の判定について, 実験を通して, 70% を越える判定結果が得られた.

Figure 3 には, その他のアルカリ試薬を含めてそれら濃度と pH の関係を示す. 図から, アルカリ試薬 NaOH, KOH, Na_2CO_3 , Na_2S , Na_2SiO_3 および NaBO_2 では, ヌルヌル感を与える限界濃度は 1mM 以下および限界 pH は 9 台後半の値となることが分る. 一方, 同じアルカリ試薬の NaHCO_3 では, その限界濃度は 3~7.3mM の間, 限界 pH は 8 台前半と, 前者の 6 種のアルカリ試薬とヌルヌル感を与える限界濃度および pH が共に大きく異なる結果を示した. このことは, NaHCO_3 では,

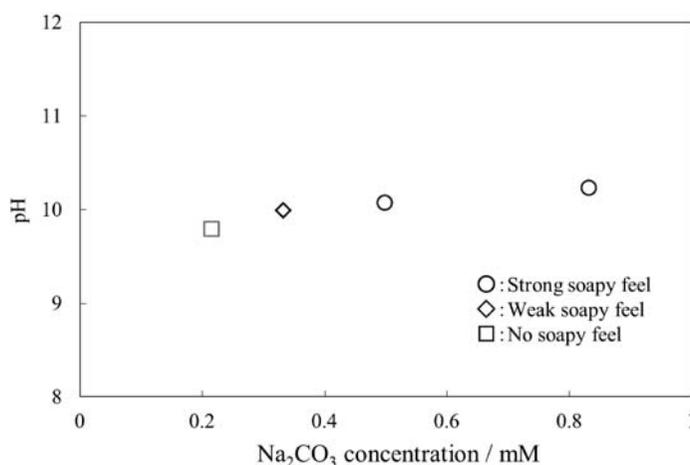


Fig. 2 The relationship between concentration and pH of Na_2CO_3 aqueous solution giving soapy feel to the skin

図 2 皮膚にヌルヌル感を与える Na_2CO_3 水溶液の濃度および pH の関係.

他のアルカリ試薬と比較して、ヌルヌル感を与え難いことが分かる。

4.2 ヌルヌル感を阻害する酸、Ca および Mg イオンと、アルカリ試薬濃度との関係

Figure 4 に、一例として強いヌルヌル感 (○印) を与える濃度での Na_2CO_3 水溶液に、塩酸水溶液を滴下し、pH を低下させた際のヌルヌル感を保持する限界 pH の関係を曲線で示す。曲線の上側の領域がヌルヌル感を与える領域を示し、 Na_2CO_3 濃度の上昇に伴い、ヌルヌル感を保持する限界 pH は低下する。例えば、 Na_2CO_3 1 mM では pH は 10.5、11 mM では pH は 10.8 の強いヌルヌル

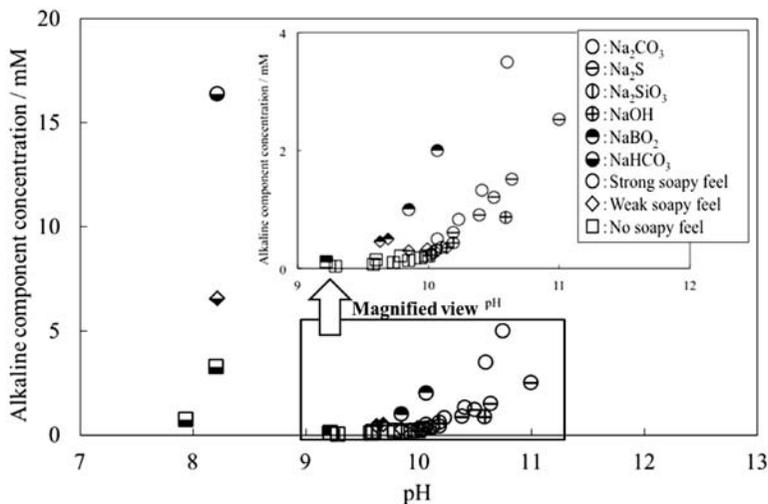


Fig. 3 The relationship between concentration and pH of various alkaline reagent aqueous solutions giving soapy feel to the skin.

図 3 皮膚にヌルヌル感を与える各種アルカリ試薬水溶液の濃度および pH の関係。

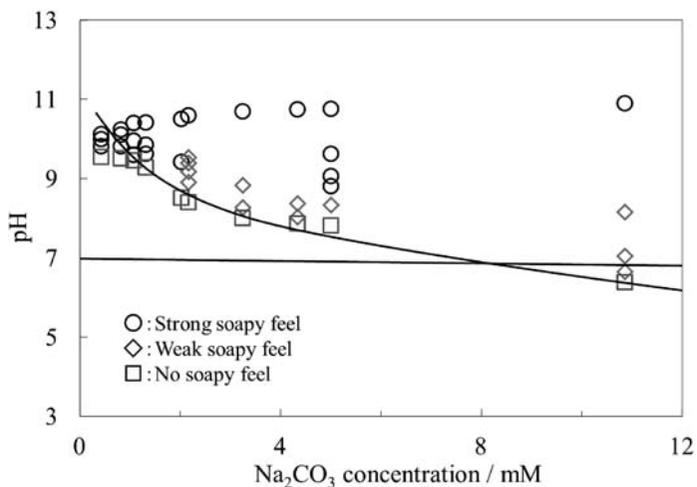


Fig. 4 The relationship between concentration and pH of Na_2CO_3 aqueous solution giving soapy feel to the skin in hydrochloric acid titration.

図 4 Na_2CO_3 水溶液に塩酸を加えた際の皮膚にヌルヌル感を与える濃度と pH の関係。

感 (○印) を与える。しかし, それらに塩酸を加えて pH を下げて皮膚のヌルヌル感が◇と□の間の限界 pH は, それぞれ約 9.7 と 6.7 となる。アルカリ試薬の濃度が高い場合, 限界 pH は低下し, pH が中性の 7 を下回り, アルカリ性でなくてもヌルヌル感を保持していることが分る。他のアルカリ試薬についても同様の結果を示し, アルカリ試薬濃度が高い程, また pH が高い程, 酸によるヌルヌル感阻害抵抗が大きくなる結果を示した。

Figure 5 には, 皮膚にヌルヌル感を与える Na_2CO_3 水溶液に Ca イオンを加え, ヌルヌル感が阻害される Ca イオンと Na_2CO_3 の限界濃度の関係を示す。炭酸ナトリウム濃度が高くなるにつれて, ヌルヌル感を阻害する Ca イオンの限界濃度も高くなる。直線は, ヌルヌル感が阻害される◇と□の間の限界濃度を結んだものである。

Figure 6 には, Fig. 5 と同様に Na_2CO_3 を含めた他のアルカリ試薬について得られたデータを合わせて示す。その結果, アルカリ試薬の違いによる皮膚のヌルヌル感に及ぼすアルカリ試薬の限界濃度 [Ac] と Ca イオン濃度 ([Ca]) との関係は, 以下の(1)~(3)式に示す 3 種類のアルカリ試薬に分類された限界濃度式が得られた。

$$(\text{NaOH}, \text{KOH}, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{S}, \text{Na}_2\text{SiO}_3) : [\text{Ca}] = 0.57[\text{Ac}] - 0.30 \quad (1)$$

$$(\text{NaBO}_2) : [\text{Ca}] = 0.11[\text{Ac}] - 0.06 \quad (2)$$

$$(\text{NaHCO}_3) : [\text{Ca}] = 0.06[\text{Ac}] - 0.44 \quad (3)$$

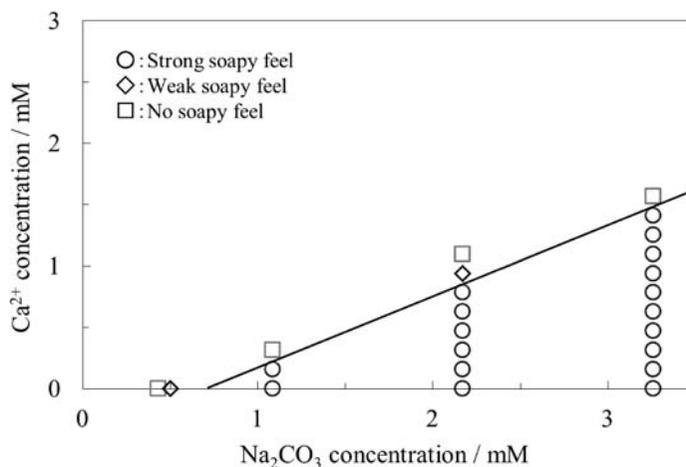
なお, [Ac] および [Ca] の濃度単位は [mM] である。これらの限界濃度式で, それぞれの直線の右側領域が皮膚のヌルヌル感を与える領域, 左側はヌルヌルしない領域を示す。

Figure 7 に, Fig. 6 の Ca イオンの代わりに Mg イオンを用いたヌルヌル感が阻害されるアルカリ試薬の限界濃度 [Ac] との関係を示す。それらの限界濃度式は(4)~(6)式で示す。これらの限界濃度式の直線で, Fig. 6 と同様に, それぞれ右側領域が皮膚のヌルヌル感を与える領域, 左側はヌルヌルしない領域を示す。

$$(\text{NaOH}, \text{KOH}, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{S}, \text{Na}_2\text{SiO}_3) : [\text{Mg}] = 0.52[\text{Ac}] - 0.30 \quad (4)$$

$$(\text{NaBO}_2) : [\text{Mg}] = 0.09[\text{Ac}] - 0.05 \quad (5)$$

$$(\text{NaHCO}_3) : [\text{Mg}] = 0.05[\text{Ac}] - 0.37 \quad (6)$$



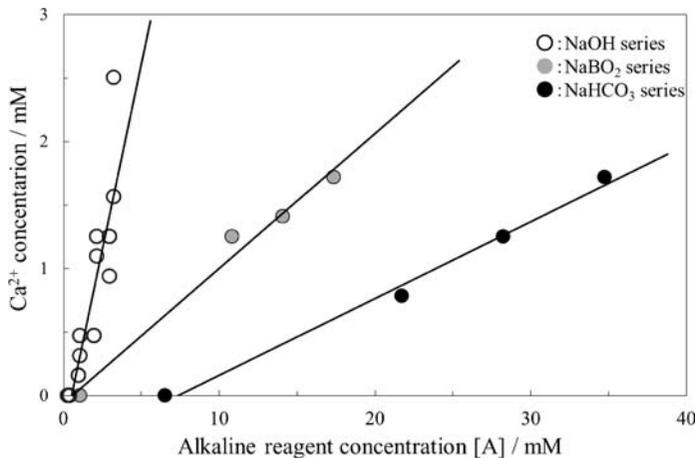


Fig. 6 The relationship between alkaline reagent limit concentration [Ac] and calcium concentration [Ca] in NaOH, NaBO₂, and NaHCO₃ series aqueous solutions giving soapy feel on the skin.

The regions on the right-hand side of each straight line : region where soapy feel is provided on the skin, the regions on the left-hand side of each straight line : region where soapy feel is not provided on the skin.

図 6 皮膚にヌルヌル感を与える NaOH 系, NaBO₂ 系および NaHCO₃ 系アルカリ試薬の限界濃度 [Ac] と [Ca] の関係.

各直線の右側の領域：皮膚にヌルヌル感を与える領域, 各直線の左側の領域：皮膚にヌルヌル感を与えない領域.

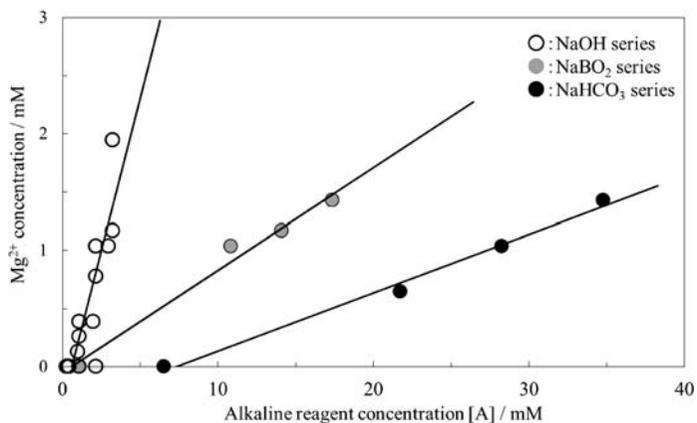


Fig. 7 The relationship between alkaline reagent limit concentration [Ac] and magnesium ion concentration [Mg] in NaOH, NaBO₂, and NaHCO₃ series aqueous solutions giving soapy feel on the skin.

The regions on the right-hand side of each straight line : region where soapy feel is provided on the skin, the regions on the left-hand side of each straight line : region where soapy feel is not provided on the skin.

図 7 皮膚にヌルヌル感を与える NaOH 系, NaBO₂ 系および NaHCO₃ 系アルカリ試薬の境界濃度 [Ac] と [Mg] の関係.

各直線の右側の領域：皮膚にヌルヌル感を与える領域, 各直線の左側の領域：皮膚にヌルヌル感を与えない領域.

これらの結果 (Fig. 6 と 7 および(1)~(3)と(4)~(6)式) から, 皮膚にヌルヌル感を与えるアルカリ試薬について, ヌルヌル感を強く与え, かつその強度がほぼ同じ NaOH, KOH, Na₂CO₃, Na₂S および Na₂SiO₃ (NaOH 系アルカリ試薬), 中間の NaBO₂ および一番弱い NaHCO₃ に分類できると同時に, Ca および Mg イオンの皮膚のヌルヌル感阻害効果に違いが無い結果が得られた. また, Na および K イオンの間でも差がないことが分かる. そこで, Ca と Mg イオンの結果を平均化し, 両イオンを合わせた [Ca+Mg] とアルカリ試薬の限界濃度 [Ac] の関係として, 新たに(7)~(9)式がそれぞれ得られる.

$$(\text{NaOH, KOH, Na}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{S, Na}_2\text{SiO}_3) : [\text{Ca} + \text{Mg}] = 0.55[\text{Ac}] - 0.30 \quad (7)$$

$$(\text{NaBO}_2) : [\text{Ca} + \text{Mg}] = 0.097[\text{Ac}] - 0.055 \quad (8)$$

$$(\text{NaHCO}_3) : [\text{Ca} + \text{Mg}] = 0.055[\text{Ac}] - 0.40 \quad (9)$$

ここで, (7)~(9)式は, a および b をそれぞれ係数として, (10)式のように一般化して表すことができる.

$$[\text{Ca} + \text{Mg}] = a[\text{Ac}] - b \quad (10)$$

(10)式で, Ca および Mg が含まれない, すなわち [Ca+Mg]=0 では, [Ac]=b/a となり, アルカリ成分がヌルヌル感を与える最小濃度 [A_{min}] が決定できる. その最小濃度 [A_{min}] は, それぞれのアルカリ系成分に対して, 0.55, 0.57 および 7.3mM となる. それ故, ヌルヌル感を与える NaHCO₃ の最小濃度は, 他のアルカリ試薬に対して約 13 倍も高い濃度が必要となる. 一方, Ca および Mg イオンの合計が 1mM ([Ca+Mg]=1 あるいは 24.3~40 ppm (=mg/kg)) に対して, ヌルヌル感を保持するに必要なアルカリ試薬濃度 [A₁] は, ([A₁]=(1+b)/a) で与えられ, (7)~(9)式のアルカリ試薬に対してそれぞれ 2.4, 10.3 および 25.5mM が対応する. それ故, Ca および Mg イオンに対してヌルヌル感を保持するためには, NaHCO₃ は NaOH 系アルカリ試薬に対して約 10 倍高い濃度が必要となる. これらの結果を, Table 1 にまとめて示した. NaHCO₃ は他のアルカリ試薬と大きく異なり, ヌルヌル感を与えるのに高濃度を要する一方, Ca および Mg イオンにより容易にヌルヌル感が阻害され易いことが分かる.

4.3 皮膚のヌルヌル感に及ぼすアルカリ試薬と Ca および Mg の割合

アルカリ試薬の限界濃度 [Ac] と [Ca+Mg] の割合を, K 値として (11) 式で定義する.

$$K = [\text{Ca} + \text{Mg}] / ([\text{Ac}] + [\text{Ca} + \text{Mg}]) \quad (11)$$

アルカリ試薬の限界濃度 [Ac] は (10) および (11) 式から, (12) 式で与えられる.

$$[\text{Ac}] = b(1 - K) / (a - (1 + a)K) \quad (12)$$

Table 1 Parameter values causing soapy feel on the skin.

表 1 皮膚にヌルヌル感を与える各種パラメータの値.

| Alkaline component A (Values "a" and "b") | Minimum concentration of alkaline component providing soapy feel [A _{min}] (= b/a) | Alkaline component concentration required for retaining soapy feel per mM of [Ca + Mg] [A ₁] (= (1 + b)/a) | Limit Kc value in providing soapy feel (Equation (13)) (= a/(1 + a)) |
|--|---|---|---|
| NaOH series (NaOH, KOH, Na ₂ S, Na ₂ CO ₃ , Na ₂ SiO ₃) (a = 0.55, b = 0.30) | 0.55 | 2.4 | 0.355 |
| NaBO ₂ series (a = 0.097, b = 0.055) | 0.57 | 10.3 | 0.088 |
| NaHCO ₃ series (a = 0.055, b = 0.40) | 7.3 | 25.5 | 0.052 |

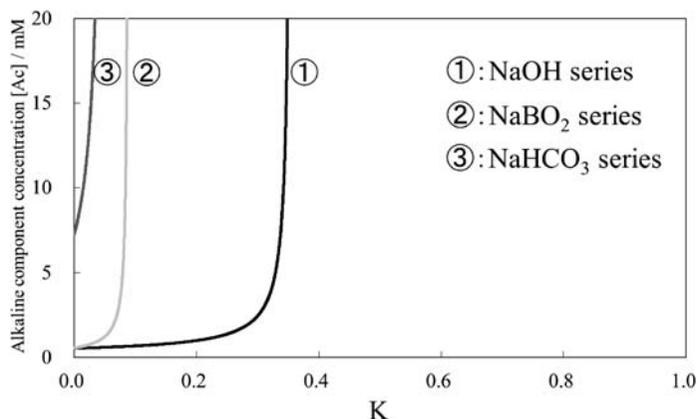


Fig. 8 The relationship between values Ac and K (Eq. 11) in different alkaline components giving soapy feel to the skin.

The regions on the left-hand side of each line : region where soapy feel is provided on the skin, the regions on the right-hand side of each line : region where soapy feel is not provided on the skin.

図 8 皮膚にヌルヌル感を与えるアルカリ成分の違いによる Ac と K 値 ((11) 式) の関係。各線の左側の領域：皮膚にヌルヌル感を与える領域，各線の右側の領域：皮膚にヌルヌル感を与えない領域。

Figure 8 に、(12) 式に基づき、[Ac] と K の関係を示す。それぞれのアルカリ系試薬に対して 3 つの曲線が得られる。なお、それら曲線のそれぞれ左側がヌルヌル感を示す領域、右側は示さない領域となる。

また、アルカリ試薬の限界濃度 [Ac] が無限大に高い濃度 ($[Ac] \rightarrow \infty$) での、K 値を限界 Kc とすると、Kc は (13) 式で与えられる。

$$Kc = (a[Ac] - b) / (a[Ac] - b + [Ac]) = a / (a + 1) \quad (13)$$

それ故、 NaHCO_3 がヌルヌル感を与える領域は、Table 1 に示すアルカリ試薬最小濃度 $[A_{\min}]$ の 7.3 mM 以上、Kc 値が 0.052 (5.2%) 以内の非常に狭い領域となる。一方、NaOH 系アルカリ試薬では、 $[A_{\min}]$ は 0.55 mM 以上、Kc 値が 35.5% 以内がヌルヌル感を与える領域となり、同じアルカリ試薬でも NaHCO_3 は皮膚にヌルヌル感を与える領域が非常に狭いことが分かる。 NaBO_2 系では、それらのアルカリ試薬の中間の値となる。これらの Kc 値以上の Ca および Mg イオンを含む浴槽水では、アルカリ試薬を無限大加えても、皮膚のヌルヌル感は得られないことを意味する。

4.4 皮膚にヌルヌル感を与える有効アルカリ試薬濃度

皮膚にヌルヌル感を与えるアルカリ試薬について、NaOH 系 ($= [A_{\text{NaOH}}]$)、 NaBO_2 系 ($= [A_{\text{NaBO}_2}]$) および NaHCO_3 系 ($= [A_{\text{NaHCO}_3}]$) の 3 つに分類される結果が得られたが、実際の温泉水では、それらアルカリ試薬の混合系となる。それ故、後者の 2 つのアルカリ試薬を NaOH 系のアルカリ試薬に統一する必要がある。そのため、NaOH 系に対する各アルカリ試薬濃度比、 $[A_{\text{NaOH}}] / [A_{\text{NaBO}_2}]$ および $[A_{\text{NaOH}}] / [A_{\text{NaHCO}_3}]$ を求める必要があり、それらの濃度比はそれぞれ (14) および (15) 式で与えられる。

$$[A_{\text{NaOH}}] / [A_{\text{NaBO}_2}] = 0.176(0.3 + [\text{Ca} + \text{Mg}]) / (0.055 + [\text{Ca} + \text{Mg}]) \quad (14)$$

$$[A_{\text{NaOH}}] / [A_{\text{NaHCO}_3}] = 0.1(0.3 + [\text{Ca} + \text{Mg}]) / (0.4 + [\text{Ca} + \text{Mg}]) \quad (15)$$

Figure 9 に、(14) および (15) 式に基づき描いた曲線を示す。 $[\text{Ca} + \text{Mg}]$ の低濃度 (約 0.5 mM 以下)

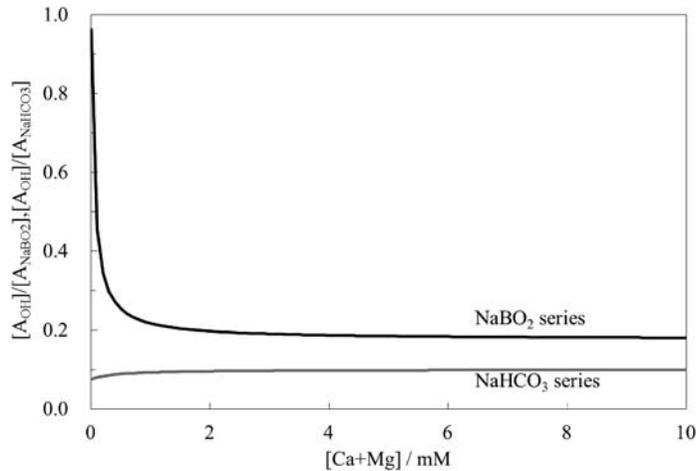


Fig. 9 Degree of contribution of NaBO_2 and NaHCO_3 series alkaline components in giving soapy feel to the skin with respect to NaOH series alkaline components under variations in $[\text{Ca}+\text{Mg}]$ concentration.

図 9 $[\text{Ca}+\text{Mg}]$ の濃度変化に及ぼす NaOH 系アルカリ成分に対する NaBO_2 および NaHCO_3 系アルカリ成分の皮膚にヌルヌル感を与える寄与度。

を除き, それらの濃度比はほぼ一定の値に収束し, 前者は 0.18, 一方後者は 0.1 で近似できることが分かる. それ故, 全体の有効アルカリ試薬濃度を $[\text{Ae}]$ とすると, (16)式で示される.

$$[\text{Ae}] = [\text{A}_{\text{NaOH}}] + 0.18 \times [\text{A}_{\text{NaBO}_2}] + 0.10 \times [\text{A}_{\text{NaHCO}_3}] \quad (16)$$

また, (11)式の K 値も, 有効アルカリ成分限界濃度 $[\text{Ae}]$ を用いた, $\text{Ke} (= [\text{Ca}+\text{Mg}]/([\text{Ae}] + [\text{Ca}+\text{Mg}]))$ 値で定義し直すと, $[\text{Ae}]$ と Ke の関係は, (17)式で与えられる.

$$[\text{Ae}] \geq 0.3(1 - \text{Ke}) / (0.55 - 1.55\text{Ke}) \quad (17)$$

Figure 10 に, (17)式の $[\text{Ae}]$ と Ke の関係を示す.

4.5 皮膚にヌルヌル感を与える“うなぎ湯 (鳴子温泉)”での (17) 式の検証

(17)式の有効性を, “うなぎ湯”を含めた 9 の泉質 (旧泉質名) を有する鳴子温泉で検証する. 皮膚にヌルヌル感を与える温泉として有名な“うなぎ湯”は, 文字通り入浴中, 皮膚をうなぎの表面のヌルヌル感と同様の感覚にさせる. 鳴子温泉のゆさや旅館の温泉水 (含硫黄—ナトリウム—硫酸塩泉, pH 8.9) は, 代表的な“うなぎ湯”として知られている. この温泉水に, pH を下げるために HCl を添加した場合, 限界 pH は中性の 7 をやや下回り, また Ca イオンを新たに添加した場合, 150 ppm (3.75 mM) を越える Ca イオン濃度を増加させるまでヌルヌル感が保たれた. このことから, うなぎ湯はヌルヌル感阻害に大きな抵抗を示す泉質であることが分かる. うなぎ湯も, Fig. 4 および Fig. 5 での実験結果と同様に, 皮膚のヌルヌル感は pH や Ca イオンの影響を受け, Fig. 1 の皮膚のヌルヌル感のメカニズムを支持する結果を示した.

また, ゆさや旅館の温泉分析表で, アルカリ試薬と見なすことができる成分は, NaHCO_3 : 7 mM (0.96 倍), Na_2CO_3 : 1.5 mM (2.7 倍), Na_2S : 2.5 mM (4.5 倍) および Na_2SiO_3 : 2.5 mM (4.5 倍) となり, 皮膚にヌルヌル感を与えるに十分な量の各種アルカリ成分が含まれ, かつ $[\text{Ca}+\text{Mg}]$ は 0.19 mM と少ない. なお, カッコ内の数値は各アルカリ成分濃度を Table 1 に示したアルカリ試薬単味に対するヌルヌルする限界濃度で割った値を示す. これらのアルカリ成分を, (16)式に示す有効アルカ

リ試薬濃度 $[Ae]$ に換算すると、7.2mM となり、ゆさや旅館のうなぎ湯はアルカリ試薬それぞれ単味でヌルヌルする限界濃度の 13 倍もアルカリ成分を多量に含むことになる。また、 Ke も 0.026 と小さく、これらのデータを Fig. 10 に示すと、ゆさや旅館のうなぎ湯 (a 印) はアルカリ成分濃度が高く、Ca および Mg の割合が非常に低く、ヌルヌル感を十分示す領域に存在していることが

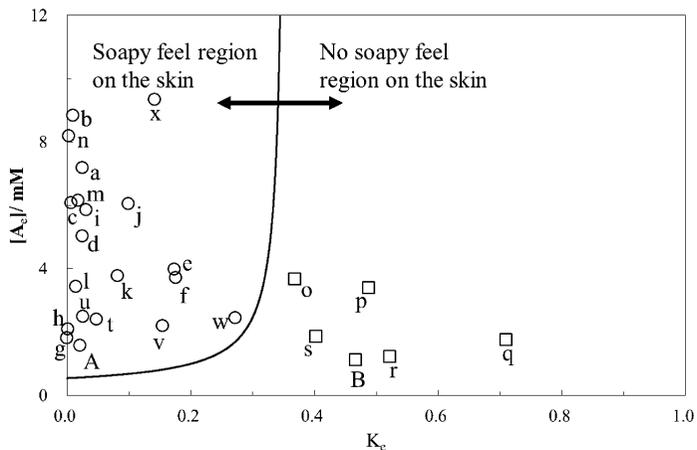


Fig. 10 The relationship between $[Ae]$ and Ke , and judgmental evaluation of hot spring waters feeling soapy on the skin such as “Unagi-yu” [soapy-as-eel-skin hot spring] (Naruko Onsen) based on Eq. 17.

a : Yusaya Ryokan (mirabilite-containing sulfur spring), b : Shintoro-no-yu (mirabilite-containing saline sulfur spring), c : Takuhide (mirabilite · sodium-bicarbonate-containing sulfur spring), d : Senshoukan (simple sulfur spring), e : Hotel Ohgiya (saline spring), f : Ryokan Ohnuma (sodium bicarbonate spring), g : Hoshi-no-yu Ryokan (simple spring), h : Asuka Ryokan (simple spring), i : Naruko Radon Onsen (sodium-bicarbonate · mirabilite-containing sulfur spring), j : Toujya-no-yu (sodium-bicarbonate · mirabilite-containing sulfur spring), k : Ryokan Sannojo-yu (sodium bicarbonate spring), l : Kikuchi Ryokan (simple spring), m : Shiki-no-yado Hanabuchi-sou (sodium-bicarbonate · mirabilite-containing sulfur spring), n : Elderly Recuperation Home Nakayama Sanso (sodium-bicarbonate-containing saline sulfur spring), o : Uba-no-yu Ryokan (simple spring), p : Higashitaga-no-yu (earth-metal · sodium-bicarbonate · mirabilite-containing hydrogen sulfide spring), q : Naruko Kanko Hotel (earth-metal · mirabilite-containing hydrogen sulfide spring), r : Gin-no-sho (acidic mirabilite spring), s : Taki-no-yu (acidic alum · copperas · mirabilite-containing hydrogen sulfide spring), t : Ureshino Onsen (saline sodium bicarbonate spring), u : Takakushi Onsen (sodium bicarbonate spring), v : Hakuba Happou Onsen (alkaline simple spring), w : Tokigawa Onsen (alkaline simple spring), x : Otani Onsen—Yamada Ryokan (sodium bicarbonate spring), y : Otani Onsen—Nessensou (sodium bicarbonate spring), A : Ashino Onsen—No. 1 well (alkaline simple spring), B : Ashino Onsen—No. 2 well (alkaline simple spring).

図 10 (17) 式に基づく $[Ae]$ と Ke の関係、および皮膚にヌルヌル感を与える“うなぎ湯”(鳴子温泉)などにおける温泉水の判別評価。

a : ゆさや旅館 (含芒硝-硫黄泉), b : しんとの湯 (含芒硝・食塩-硫黄泉), c 琢秀 (含芒硝重曹-硫黄泉), d : 仙庄館 (単純硫黄泉), e : ホテル扇屋 (食塩泉), f : 旅館大沼 (重曹泉), g : 星の湯旅館 (単純温泉), h : あすか旅館 (単純温泉), i : 鳴子ラドン温泉 (含重曹芒硝-硫黄泉), j : 東蛇の湯 (含重曹芒硝-硫黄泉), k : 旅館三之亟湯 (重曹泉), l : 菊池旅館 (単純温泉), m : 四季の宿花湖荘 (含重曹芒硝-硫黄泉), n : 老人休養ホームなかやま山荘 (含重曹・食塩-硫黄泉), o : 姥の湯旅館 (単純泉), p : 東多賀の湯 (含土類重曹-芒硝硫化水素泉), q : 鳴子観光ホテル (含土類-芒硝硫化水素泉), r : 吟の庄 (酸性芒硝泉), s : 滝の湯 (酸性含明礬・緑礬芒硝硫化水素泉), t : 嬉野温泉 (含食塩-重曹泉), u : 高串温泉 (重曹泉), v : 白馬八方温泉 (アルカリ性単純温泉), w : 都幾川温泉 (アルカリ性単純温泉), x : 小谷温泉山田旅館 (重曹泉), y : 小谷温泉熱泉荘 (重曹泉), A : 芦野温泉第一号泉 (アルカリ性単純温泉), B : 芦野温泉第二号泉 (アルカリ性単純温泉)。

確認できる。

一方、ゆさや旅館のうなぎの湯と比較して、同等あるいはそれ以上にヌルヌル感を示すとされる“しんとろの湯”(b印, 含硫黄—ナトリウム—硫酸塩泉, pH 9.4)では、温泉分析表からアルカリ成分として、 NaHCO_3 : 1.1mM (0.15倍), Na_2CO_3 : 1.8mM (3.3倍), Na_2S : 0.5mM (0.9倍) および Na_2SiO_3 : 6.3mM (11.5倍) となる。カッコ内の値は上記と同じである。有効アルカリ成分濃度 [Ae] は 7.7mM, Ke は 0.018 となり、しんとろの湯はゆさや旅館のうなぎ湯以上に、皮膚のヌルヌル感を促進する有効アルカリ濃度が高く、ヌルヌル感を阻害する Ca および Mg の割合を示す Ke も低い。このことにより、“しんとろの湯”の方がよりヌルヌル感を増すものと推測できる。また、両者の成分的な違いとして、ゆさや旅館はヌルヌル感の弱い NaHCO_3 が全体のアルカリ成分の約 50% を占める一方、しんとろの湯ではよりヌルヌル感を強める Na_2SiO_3 が全体のアルカリ成分の 65% を占める。同じヌルヌル感を与えるうなぎ湯でも成分的に大きな違いがあることが分かる。これらの結果は、Figure 10 から明らかかなように、しんとろの湯 (b印) の方が、ゆさや旅館 (a印) より、“うなぎ湯”としてヌルヌル感がやや強い(17式に示すヌルヌル感の限界曲線から、aよりbの方が距離的に遠いことによる)ことが理解できる。

鳴子温泉には9種類の泉質(旧泉質名)があることが知られていることから、ゆさや旅館 (a印) およびしんとろの湯 (b印) の他にヌルヌル感を与える温泉水 (c~n印) およびヌルヌル感を与えない温泉水 (o~s印) についても、(17式)に基づき解析し、Fig. 10 に合わせて示した。鳴子温泉のヌルヌル感を与える (○印) および与えない (□印) 温泉水が、Fig. 10 のヌルヌル感の限界曲線を境に左右に分かれ、鳴子温泉での(17式)のヌルヌル感評価式の有効性が確認できた。

また、Fig. 10 に鳴子温泉以外でヌルヌルする温泉で有名な嬉野温泉 (t印) および同じ佐賀県にある高串温泉 (u印) や、pH が 11 を越す強アルカリ性の白馬八方温泉 (v印) および都幾川温泉 (w印, 埼玉県) もいずれも Fig. 10 のヌルヌル感の領域にあることが分かる。しかし、前者の嬉野や高串温泉と比較して、後者の両温泉は、pH が非常に高くてもヌルヌル感の限界曲線に比較的近く、pH 8 台の前者の温泉や pH 9 前後の“うなぎ湯”と比較して、pH に比例してヌルヌル感が増すとは限らない。

Fig. 10 の x印で示す小谷温泉(長野県)は、 NaHCO_3 を 1961 mg/kg を含む皮膚にヌルヌル感を与える重曹泉として知られている。しかし、その温泉水は pH 7 を下回る 6.8 のアルカリ性ではない。この温泉の有効アルカリ成分濃度 [Ae] は 9.35mM とうなぎ湯より高く、また Ke も 0.14 と大きくないことから、ヌルヌル感阻害抵抗が小さく、そのため pH が中性以下でもヌルヌル感を保持していると考えられる。皮膚のヌルヌル感に寄与するアルカリ成分として想定される NaHCO_3 は 32mM, Na_2CO_3 は 5.4mM と、前者が約 6 倍多い。しかし、有効アルカリ成分の割合としては、前者は 34%、後者は 58% となる。すなわち、皮膚のヌルヌル感に与える効果として、 NaHCO_3 より Na_2CO_3 が大きく寄与していることが分かる。

さらに、Fig. 10 に示す A と B 印は、芦野温泉(栃木県)の同じ敷地内から湧出する pH 9 台のアルカリ単純泉の 1 号と 2 号源泉をそれぞれ示す。同じアルカリ単純泉であるが、前者は肌にヌルヌル感を与え、一方後者の 2 号源泉はヌルヌル感を与えない。(17式)を用いることで、明らかにヌルヌル感の判別が可能となる。

4.6 皮膚にヌルヌル感を与える温泉水の判別

Figure 11 に、ネットで検索した皮膚のヌルヌルする、あるいはヌルヌルしない温泉水 506 の温泉分析表のデータに基づき、有効アルカリ成分濃度 [Ae] と Ke の関係でまとめた結果を示す。なお、図中の○印はヌルヌルする、□印はヌルヌルしない温泉水を示す。その結果、(17式)により

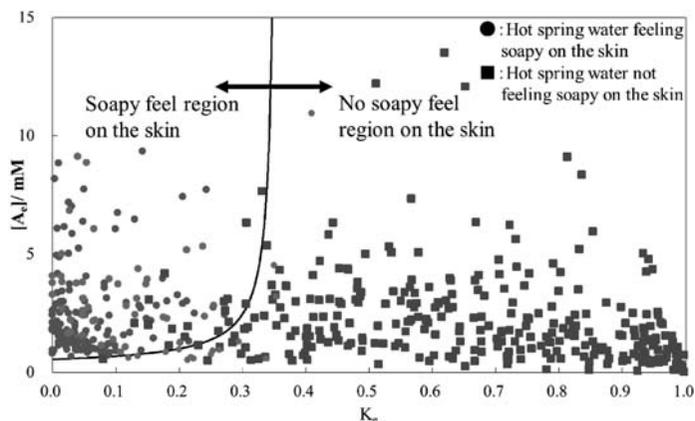


Fig. 11 Soapy-feel judgmental evaluation of 506 hot springs in Japan based on Eq. 17.

図 11 (17) 式に基づく全国 506 ヲ所の温泉水の皮膚に与えるヌルヌル感の判別評.

94.1%の温泉水の判別が可能である結果が得られた。一部(17)式に合わない温泉もあるが、それについては次の報告で検討したい。

5. ま と め

- 1) 皮膚のヌルヌル感は Na (K) 系のアルカリ成分が多く、Ca (Mg) が少ない程、ヌルヌル感を増し、さらには生成された Na (K) 石鹼は H⁺ により解離されヌルヌル感が抑制されることから、石鹼モデルを支持する結果が得られた。また、ヌルヌル感を与える効果に、Ca と Mg イオンおよび Na と K イオンに違いがないことが確認できた。
- 2) 一般的に皮膚のヌルヌル感イコール、アルカリ性と考えられてきたが、pH 7 の中性以下でもヌルヌル感を与える条件を有する温泉水もある。
- 3) 皮膚にヌルヌル感を与える温泉分析表に基づくアルカリ試薬について、ヌルヌル感を強く与え、かつその強度がほぼ同じ NaOH, KOH, Na₂CO₃, Na₂S および Na₂SiO₃ (NaOH 系アルカリ試薬)、中間の NaBO₂ および一番弱い NaHCO₃ に分類できると同時に、Ca および Mg イオンの皮膚のヌルヌル感阻害効果に違いが無い結果が得られた。
- 4) 皮膚のヌルヌル感を判別する式を提案し、皮膚のヌルヌル感で有名な“うなぎ湯”(鳴子温泉)を含めて 506 の温泉水のヌルヌル感の判別が温泉分析表から 94.1% の確率で可能である結果が得られた。
- 5) 現在、メタケイ酸が皮膚のヌルヌル感に大きく寄与すると宣伝されているが、Na₂CO₃ などの他のアルカリ成分と差がないことが確認できた。

引用文献

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.

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, 58, 215-225.
- 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. 引用文献
- 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, 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): 二酸化炭素の ORP と pH の関係. 温泉科学, 50, 94-101.
- 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, 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.
- 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.
- Okouchi, S., Thanatuksoorn, P., Numata, K., Kurita, Y., Ikeda, S., 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): 温泉水のエイ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.
- かわせみ (2012): 立ち寄り温泉みしゅらん “温泉の科学”, つるつる温泉の謎 (http://www.asahi-net.or.jp/~ue3t-cb/bbs/special/science_of_hotspring/science_of_hotspring_5-6-3.htm)