

平成11年9月

原 著

温泉水および皮膚のORP(酸化還元電位)とpHの関係

法政大学工学部物質化学科¹, (財)中央温泉研究所², 東邦大学医学部³

大河内 正 一¹, 菅 野 こゆき¹, 勝 本 雅 之¹
鈴木 雅 樹¹, 甘露寺 泰 雄², 漆 畑 修³

(平成11年3月1日受付, 平成11年6月19日受理)

Relationships between ORP (Redox Potentials) and pH in Hot and Cold Spring Waters and in Human Skins

Shoichi OKOUCHI¹, Koyuki SUGANO¹, Masayuki KATSUMOTO¹
Masaki SUZUKI¹, Yasuo KANROJI², Osamu URUSHIBATA³

¹ Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Hosei University

² Hot Spring Research Center

³ Faculty of Medicine, Toho University

Abstract

The relationships between ORP (redox potentials) and pH in 14 cold spring waters of Tokyo and in human skins of 65 persons (28 of male and 35 of female) were investigated. The virgin cold spring waters were observed to be lower than the equilibrated ORP (ORP for waters equilibrated with the atmospheric circumstance) and to be gradually approached the equilibrated ORP with the elapse of time on exposure to air, as well as the hot spring waters. Therefore, The fundamental characteristic of the spring waters is reductive and is aged to be oxidized by air. The aging index (AI) derived as the deviation of ORP of the spring water from the equilibrated ORP was found to be useful as a overall evaluation of aging for spring waters in their supply systems. On the other hand, the ORP of human skins were also observed to be lower than the equilibrated ORP and to be gradually approached the equilibrated ORP with aging, as well as the spring waters. The ORP and pH values of human skins were fluctuated by bathing. Therefore, spring waters may be expected to have the function of depressing the aging of human skins.

Key words : Aging index, Redox potential, hot and cold spring waters, skin, ORP, pH
キーワード : エージング指標, 酸化還元電位, 温泉, 冷泉, 皮膚, ORP, pH

1. はじめに

著者らは前報(大河内ら, 1998)で, 温泉の全泉質を含む88の温泉源泉について調査し, いずれの源泉も通常大気環境下で求めた水の平衡ORP(酸化還元電位)値より低い還元系で, 時間の経過にともない平衡ORPに近づくことを明らかにした. そして, これら源泉が平衡ORPに近づく現象を定量的に評価するため, 平衡ORPと温泉水のORPとの差または割合として, 温泉水のエイジング指標AI(Aging Index)を提案した.

今回, 冷泉系の温泉源泉についても, 上記エイジング現象が確認できるかを, 東京都の14源泉を対象として, 前報と同様の調査を行った. さらに, エイジング指標AIにより, 源泉と浴槽水間でのエイジングの定量化を試みた.

また, 泉浴によりその泉質の影響を直接受ける人間の皮膚のORPとpHの関係についても検討した. 皮膚のpHについては, これまで弱酸性であることが多くの研究者によって報告(浦上, 1972; 田中ら, 1981; 畑, 1958; 樋口ら, 1956; 津田, 1956)されていると同時に, 泉浴による皮膚のpHの影響(樋口ら, 1956; 津田, 1956)についても検討されてきている. しかし, 一方皮膚のORPについては, これまで全く報告されていないのが実状である. そこで, 皮膚のORP測定に従来の皮膚用pH電極と同様, ORP電極の先端部を平面型に新たに改良し, 性別および年齢別に健常者の皮膚のORP調査を行うと同時に, 泉浴による影響についても検討を加えた.

2. 実 験

図1に, 調査した東京都の冷泉系14源泉の場所を示す. これら冷泉(湧出温度25℃未満)は含有成分として硫黄, フッ素, メタケイ酸, メタホウ酸, 炭酸水素ナトリウムの単独または2成分を温泉法の規定量以上に溶解したものである. 現地で源泉のサンプルを採取直後および採取約1週間放置後, ORPおよびpHを前報(大河内ら, 1998)と同様に測定した.

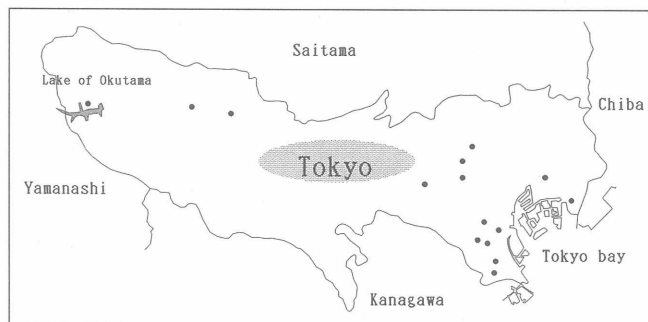


Fig.1 Spas sampled cold spring waters in Tokyo

さらに, 温泉の給湯システムのエイジングを検討するため, 温泉源泉より希釈せず浴槽に給湯している温泉を選び, 源泉と浴槽水の間におけるORPとpHの変動を測定した.

また, 泉浴により影響を受ける人間の皮膚のORPとpHの関係を検討するため, その基礎データとして健常者の皮膚のORPおよびpHを測定(測定時期: 1998年3~5月, 測定時間: 15~17時)した. 測定対象者は3~96才の63名(男子28名, 女子35名), 測定部位は右頬および右前腕屈側である. なお, 皮膚のORPおよびpH測定にあたって, 前報で使用したORPおよびpHメータの電極先端部を, 皮膚測定用に平面型に改良した. pH測定は従来の皮膚のpH測定法(浦上, 1972; 畑, 1958)に基づいて行い, ORP測定もそれに準じた.

さらに, 泉浴による皮膚のORPおよびpHの影響について, 泉浴前, 泉浴直後および3時間経過後の皮膚のORPおよびpH測定を行った. なお, 実験結果は, いずれも25℃に換算(大河内ら, 1998)して整理した.

3. 結果および考察

3.1 冷泉系源泉のORPとpH

図2に東京都の冷泉系源泉のORPとpHの関係を示す。湧出直後の源泉(○印)は、いずれも(1)式で示す平衡ORP(破線)より低く、還元系で、時間の経過(●印)にともない平衡ORP値に近づいた。

$$ORP = 0.84 - 0.047pH \quad (1)$$

すなわち、冷泉系の温泉源泉についても、通常の温泉源泉(大河内ら, 1998)と同様、エージングが起ることが確認できた。それ故、温泉は温度および溶解成分を基準に定義されているが、温泉は“還元系でエージングが起こる”ことが、温泉の本質的な特徴の一つと考えられる。なお、図2の上下の実線はそれぞれ(2)および(3)式で示す水の分解限界を表す境界線である。

$$ORP = 1.23 - 0.059pH \quad (2)$$

$$ORP = -0.059pH \quad (3)$$

3.2 温泉源泉と浴槽水間のエージング

図3に温泉源泉より希釈および加熱等をせず浴槽に給湯している温泉について、それら源泉(○印)と浴槽水(●印)間でのORPとpHの変動を示す。図から明らかなように、源泉と浴槽間で大きく平衡ORP値に近づく温泉もあれば、源泉のORPと殆ど等しく変化の少ない温泉もあった。表1に、(4)および(5)式に基づき定量化した温泉のエージング指標AI(Aging Index)を示す。

$$AI(\Delta) = ORP_{eq} - ORP \quad (4)$$

$$AI(\%) = AI(\Delta) / (ORP_{eq} - ORP_0) \times 100 \quad (5)$$

なお、表1のAI(%)の算出で、浴槽水のpHが源泉のpHと異なる場合、源泉ORP(ORP₀)を平衡ORPの傾き(-0.047)で浴槽水ORPのpH値まで、平衡移動させた修正源泉ORP(ORP₀)を用いた。これらエージング指標AI値は、ゼロでは平衡ORPと同じ値となり、完全にエージングが進行したことを示す。一方、AI値が大きい程、平衡ORPとの差および割合が大きく、エージングが進行してないことを示している。表から明らかなように、エージングが実際的に進行している温泉も、進行していない温泉もあった。この相違は、前報(大河内ら, 1998)の伊香保温泉および日光湯元温泉で示したように温泉の泉質にもよるが、給湯システムの問題も考えられた。すなわち、給湯距離が長い、貯湯槽等での滞留時間が長い、さらには源泉が空気と接触し易い等の給湯システムでは、一般的にエージングが起こり易い傾向にあった。それ故、エージング指標AIを用いることにより、給湯システムの定量的な診断ができ、給湯システムの改善・工夫により、温泉水のエージングを一定程度抑制することが可能と思われる。

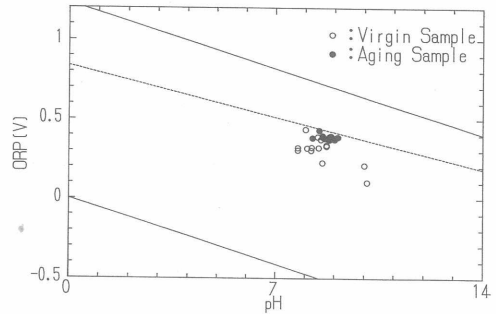


Fig. 2 Relationship between ORP and pH of cold spring waters in Tokyo

○ : Virgin sample of cold spring water
● : Aging sample of the virgin

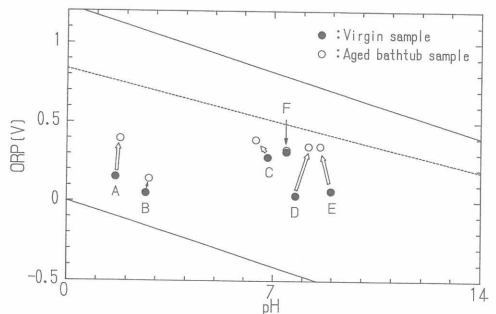


Fig. 3 Relationship between ORP and pH in the virgin and aged bathtub samples of hot spring waters.

○ : Virgin sample
● : Aged bathtub sample of the virgin

3.3 皮膚のORPとpHの関係

図4に、63名の皮膚(前腕屈側)のORPとpHの関係を示す。皮膚のpHは、全体的には約pH4から6.5の範囲にあり、また女子(△印)の方が男子(○印)に比較して皮膚のpHが高めであった。これら皮膚のpHの結果は、これまでの報告(浦上, 1972; 田中ら, 1981; 畑, 1958; 樋口ら, 1956; 津田, 1956)と一致した。一方、皮膚のORP測定では(1)式に示す平衡ORPより低く、還元系であるという新たな知見が得られた。

皮膚のpHは、1)汗腺からの汗、2)脂腺からの皮脂、3)角化層とそれらを形成するケラチン、4)体内からの二酸化炭素、5)体外から付着した汚物等が支配因子(浦上, 1972)として考えられている。皮膚のORPについても、pHと同様の支配因子が予想される。pHでは、二酸化炭素や、乳酸等の有機酸が弱酸性の原因と考えられている。一方、皮膚が還元系となる原因として、汗の主要成分(尿素、乳酸、焦性ブドウ糖、ブドウ糖)の濃度調製した水溶液について、ORPおよびpHを測定した。その結果、平衡系にあり、還元系とはならなかった。しかし、皮膚に活性酸素消去能のある酵素SOD (superoxide dismutase)の存在(山岸ら, 1989)が確認されている。そこで、皮膚の還元系の原因として、これら酵素を含めた微量成分の検討が今後必要と思われる。

図5に、皮膚(前腕屈側)のORPと年齢の関係を示す。ORPは加齢とともに僅かであるが、増加傾向を示した。そこで、図6には、皮膚(前腕屈側)のORPを平衡ORPとの差である(4)式のエイジング指標AI(Δ)で整理した結果を示す。図から明ら

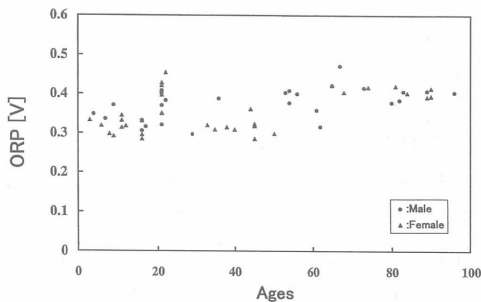


Fig. 5 Relationship between ORP in human skins (bended side of right forearm) and ages

Table 1 Aging index (AI) between virgin and aged bathtub samples in the hot spring waters

Hot spring water	AI (Δ) [V]	AI (%)
A		
Virgin	0.61	100
bathtub	0.36	59.0
B		
Virgin	0.67	100
bathtub	0.57	85.1
C		
Virgin	0.24	100
bathtub	0.15	62.5
D		
Virgin	0.44	100
bathtub	0.12	27.3
E		
Virgin	0.36	100
bathtub	0.09	25.0
F		
Virgin	0.18	100
bathtub	0.17	94.4

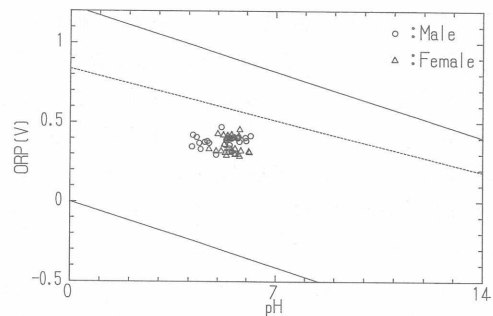


Fig. 4 Relationship between ORP and pH of human skins (bended side of right forearm)
○ : Male, △ : Female

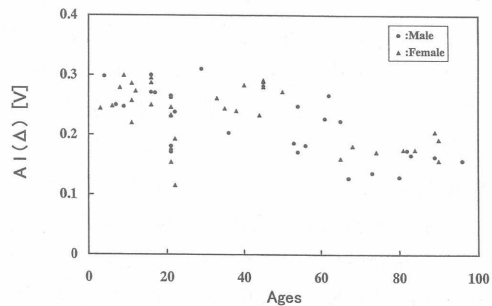


Fig. 6 Relationship between AI (Δ) in human skins (bended side of right forearm) and ages

かなように、AI(Δ)は加齢とともに減少した。特に、20才以降ではその傾向がより顕著に現れた。すなわち、皮膚は加齢にともない還元系より、酸化され平衡系に近づく結果を示した。これは、人間の表皮の過酸化脂質が加齢とともに増加する結果(H. Meffert et al., 1976)とも一致した。このことは皮膚のエージング(老化)現象が、温泉水のエージング指標AIで、同様に評価できることを示している。すなわち、皮膚と温泉水のエージングの類似性は、皮膚の状態がそれを取り囲む水の状態に深く関係している結果と推察できる。

なお、測定部位の違いとしての頬のORPとpHの関係も、図4~6に示す前腕屈側の結果と、ほぼ一致した結果が得られた。

3.4 皮膚のORPとpHに及ぼす泉浴の影響

図7~9に、皮膚(前腕屈側)のORPとpHにおよぼす泉浴の影響を示す。これらの図は、それぞれアルカリ性、酸性および低ORPの泉質を有する浴槽水に5分間泉浴したときの泉浴前、泉浴直後および3時間後の皮膚のORPとpHの代表的な変動例である。泉浴直後では、それぞれ浴槽水の泉質の影響を受け、皮膚のpHおよびORPは変動した。しかし、泉浴3時間後では泉浴前の状態にほぼ戻った。皮膚のアルカリ中和能では、平均2時間で元の皮膚のpHに戻ることが報告(浦上, 1972)されているが、今回の泉浴の実験では3時間後に測定した。ORPおよびpHいずれも3時間後には元の皮膚の状態に戻る結果が得られた。泉浴による皮膚のpHの影響については、すでに樋口ら(1956)および津田(1956)によって報告されているが、皮膚のORPも図9に示すように影響を受ける結果が得られた。

3.5 温泉水と皮膚のORPとpHの関連

図10は、これまで測定してきた温泉源泉(○および Δ 印)と、図4に示した皮膚(●印)のORPとpHの関係を、重ね合わせた結果である。冷泉も含めて温泉源泉および皮膚は、いずれも平衡ORPより低い還元系となっている。温泉源泉のpHは約1から10前後まで広く分布しているが、これまでに指摘(古賀, 1990)されてきたように、また図10からも明らかのように、皮膚のpHの弱酸性領域は少ない。このことは、温泉はpHの観点から一般的に皮膚にとって刺激作用をもたらすと考えられる。一方ORPの観点から、前述したように温泉水は皮膚と同様、いずれも還元系にあった。このことは、図6に示したように皮膚は加齢にともない酸化されてエージング指標AI(Δ)が小さくなると同時に、図9に示す温泉水の泉浴により皮膚のORPが低下することから、温泉の新たな効能として、皮膚の

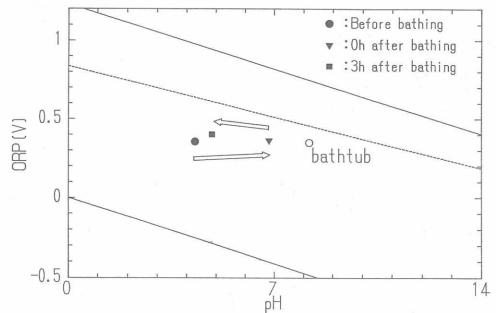


Fig. 7 Effect of human skins (bended side of right forearm) on the bathing in hot spring water

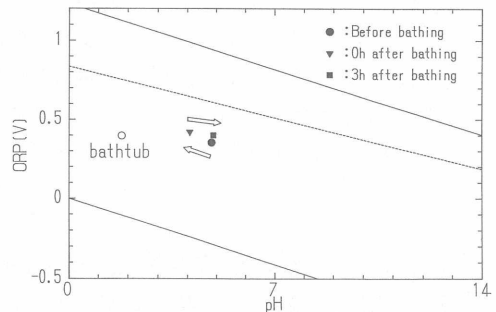


Fig. 8 Effect of human skins (bended side of right forearm) on the bathing in hot spring water

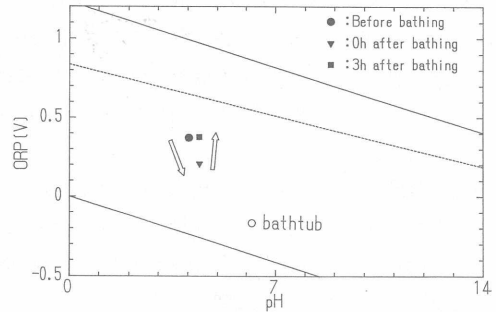


Fig. 9 Effect of human skins (bended side of right forearm) on the bathing in hot spring water

酸化を防ぎ、皮膚のエージングを抑制する可能性が示唆された。しかし、皮膚の状態に及ぼすORPの関係については、さらに詳細な検討を要する。

4. ま と め

温泉水および皮膚のORPとpHの関係を測定し、以下の結果が得られた。

- (1) 東京都の冷泉系14温泉源泉についても、これまでの温泉源泉の結果と同様、いずれも平衡ORPより低く、還元系にあり、時間の経過にともない平衡ORPに近づく。このことから、温泉は“還元系でエージングが起こる”ことが、温泉の本質的な特徴の1つと考えられる。
- (2) 温泉源泉と浴槽水間でのORPとpHを測定し、エージング指標AI(Aging Index)による温泉給湯システムの定量的評価の有効性が確認できた。
- (3) 皮膚のORPとpHの関係を63名の男女について測定し、pHではこれまで報告されてきた弱酸性領域の結果と一致した。一方、ORPではいずれの皮膚も平衡ORPより低い還元系にあるという新たな知見を得た。
- (4) 皮膚は加齢にともない還元系より酸化されて平衡ORPに近づき、エージング指標AI(Δ)は小さくなった。このことから、温泉水のエージング指標により、皮膚のエージングも評価できる結果を得た。
- (5) 泉浴による皮膚のORPとpHの影響について、皮膚のpHはこれまでの報告と同様に泉浴の泉質に影響を受け変動するが、ORPについても同様に影響を受ける結果を得た。
- (6) 温泉の新たな効能として、皮膚のエージング抑制または予防効果の可能性が示唆できた。

文 献

- 1) 大河内正一, 水野博, 草深耕太, 石原義正, 甘露寺泰雄: 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, 1998.
- 2) 浦上芳達: 皮表pHの新測定法とその応用. 皮膚紀要, 67, 139-149, 1981.
- 3) 田中宣征, 岡部美代治, 大越健自: 低刺激性・低アレルギー化粧品pHについて. フレグランス・ジャーナル, 48, 50-55, 1981.
- 4) 畑 弘道: 皮膚pHに就て. 日皮会誌, 68, 795-817, 1958.
- 5) 樋口兼太郎, 津田露, 植松一男: 皮膚pHについて. 米子医誌, 7, 656-671, 1956.
- 6) 津田 露: 正常および病的皮膚のpH, とくに泉浴による影響について. 九大温研紀要, 8, 142-173, 1956.
- 7) 山岸玲子, 市原隆, 永野剛造, 上出良一: Electron Spin Resonanceスピントラッピング法による健常皮膚Superoxide Dismutase活性の測定. 日皮会誌, 99, 163-166, 1989.
- 8) Meffert, H., Diezel, W. and Sonnichse, N.: Stable lipid peroxidation products in human skin. *Experientia*, 32, 1937-19.
- 9) 古賀昭人: 温泉の化学. 日本温泉気候物理医学会編「温泉医学」, 69-73, 日本温泉気候物理医学会, 東京, 1990.

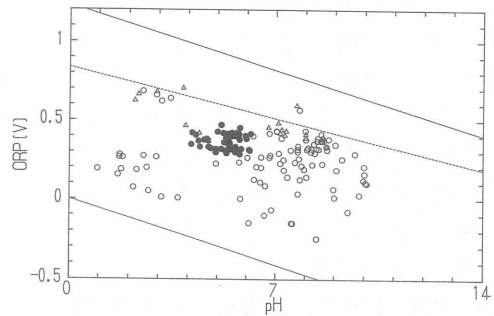


Fig. 10 Relationship between ORP and pH in hot and cold spring waters and human skins (bended side of right forearm)
 ○: Virgin sample of spring water
 △: Sample from tank collected virgin spring waters
 ●: human skins (bended side of right forearm)