

酸性硫黄泉の特性について

大河内正一^{1)*}, 栗田繕彰¹⁾, 梅田一輝¹⁾, 常重アントニオ¹⁾

(平成 27 年 4 月 1 日受付, 平成 27 年 5 月 25 日受理)

Characteristics of Acidic Sulfur Hot Spring Water

Shoichi OKOUCHI^{1)*}, Yoshiaki KURITA¹⁾, Kazuki UMEDA¹⁾
and Antonio TSUNESHIGE¹⁾

Abstract

Acidic sulfur hot spring water from Unzen Spa (Nagasaki prefecture, Japan) was compared against alkaline sulfur hot spring water from Nozawa Spa (Nagano prefecture, Japan), and with artificially produced alkaline sulfur water using calcium sulfide. Numerical data from the present study clearly show that acidic sulfur hot spring water exhibits fast aging rate, and a Freshness Index, FI (%) of the bathtub water, that tend to decrease largely when compared with alkaline sulfur hot spring water. Moreover, the inhibitory effect on melanin production, and the presence of a reducing agent (hydrogen sulfide) that diffused through a skin membrane were both confirmed. Increase in blood flow and rise in deep body (tympanic) temperature, were also confirmed. The results suggest that the active component from acidic sulfur hot spring water is hydrogen sulfide, and those from alkaline sulfur spring water are thiosulfate ion ($S_2O_3^{2-}$) and hydrosulfide ion (HS^-), both of which exert their effect by diffusion through the skin.

Key words : Acidic Sulfur Hot Spring, Unzen Spa (Nagasaki Prefecture), Nozawa Spa (Nagano Prefecture), Aging rate, Melanin, Freshness Index (FI), Cutaneous blood flow, Deep body (tympanic) temperature

要 旨

酸性硫黄泉として雲仙温泉(長崎県)を対象にして, アルカリ性硫黄泉の野沢温泉(長野県)と多硫化カルシウムに基づく人工アルカリ性硫黄泉との比較実験を行った。その結果, 酸性硫黄泉ではエイジング速度が速く, アルカリ性硫黄泉と比較して浴槽水の鮮度指標(Freshness Index FI(%))は大きく低下し易いことを数値的に明らかにした。また, 酸性硫黄泉によるメラニン生成抑制効果およびそれに含まれる還元性物質(硫化水素)の皮膚代替膜への浸透性を確認できた。さらに, 血流量および深部体温(鼓膜温)上昇効果を確認した。これらの効果

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.

の成分として、硫化水素が主体の酸性硫黄泉とチオ硫酸イオンや硫化水素イオンが主体のアルカリ性硫黄泉で、皮膚を浸透する還元系の硫化水素が有効であることが示唆された。

キーワード：酸性硫黄泉、雲仙温泉（長崎県）、野沢温泉（長野県）、エイジング速度、鮮度指標（FI）、メラニン、皮膚血流量、深部体温（鼓膜温）

1. はじめに

これまで筆者らは、新鮮な温泉水の本質的な特性として還元系であることを明らかにし、一方入浴で一番影響を受ける還元系の皮膚も加齢に伴い酸化していくことから、還元系の温泉水への継続的な入浴は皮膚の酸化抑制および老化抑制に期待が持てることを提案（大河内ら，1998，1999，2000，2003，2005；Okouchi *et al.*, 2002）してきた。温泉の泉質で、これまで効果、効能が明らかになっているものに二酸化炭素泉と硫黄泉がある。前者は皮膚血流量増加効果（下沖ら，1999；大河内ら，2002）を有し、ドイツでは“心臓の湯”とも呼ばれ、循環器系疾患の治療に用いられている。後者では、前者より皮膚血流量増加効果が濃度および温度的にも大きいことが報告（阿岸祐幸，1994）されてきている。さらに硫黄泉について、筆者らは一般的に還元力が比較的強く、アルカリ性硫黄泉の野沢温泉でのボランティアによる継続的な入浴実験で、皮膚の弾力性が向上することを確認（大波ら，2008）した。このことは、加齢により皮膚の弾力性は低下（Kurita *et al.*, 2014；Cua *et al.*, 1990）していくことから、還元系アルカリ性硫黄泉にアンチエイジング効果が期待できることを意味する。さらに、シミ、ソバカスや日焼けによる色素沈着物質の原因物質となるチロシンとチロシナーゼによるメラニンの生成反応は、酸化反応であることから、還元系アルカリ性硫黄泉により、メラニン抑制効果が確認でき、巷間言伝えられてきた硫黄泉による美肌効果を裏付ける根拠（大河内ら，2009，2010）を示した。しかし、エイジングが進行し、還元力が失われたアルカリ性硫黄泉では、これらの効果が失われることも明らかにした。アルカリ性硫黄泉のこれらの効果の原因として、皮膚内に浸透する還元系成分の存在が重要と考えられる。その浸透成分として、硫黄泉の場合、皮膚血流量を増加させる硫化水素が想定（大河内ら，2009）できる。アルカリ性硫黄泉でも、硫化水素を一部含む場合（野沢温泉では、 $\text{H}_2\text{S}=0.1\sim 1.4\text{ ppm}$ （ $=\text{mg/L}$ ））もあり、一般的に HS^- や $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ が主要硫黄成分である。それらは還元系成分ではあるが、イオン化し皮膚内には浸透しない。しかし、皮膚は弱酸性であることから、局所的に HS^- は H_2S に変化し、皮膚内に浸透するものと推測（大波ら，2008）もできるが、基本的にはアルカリ性硫黄泉でも含まれる硫化水素によると考えられる。そのため、アルカリ性硫黄泉の効果、効能は皮膚に浸透する抗酸化力を有する還元系の硫化水素に基づくものと考えられる。

そこで今回、 H_2S が主体の酸性硫黄泉ではアルカリ硫黄泉と同様の効果を有するかの検討を行った。特に近年、硫化水素が心不全の予防効果や細胞の老化抑制効果を有することが、マウスによる実験で報告（Nishida *et al.*, 2012）されており、酸性硫黄泉の有効性を検証、確認することは有意義と思われる。酸性硫黄泉（硫化水素型）としては、今回雲仙温泉（長崎県）を対象にして検討を行った。

2. 実 験

2.1 源泉および浴槽水の ORP-pH 関係の測定

雲仙温泉の 14 のホテル・旅館がそれぞれ独自に有する 14 源泉（泉質：単純硫温泉を含む硫黄泉（硫化水素型））およびそれらに対応した浴槽水の ORP-pH 関係を測定した。Figure 1 に、源泉（ア

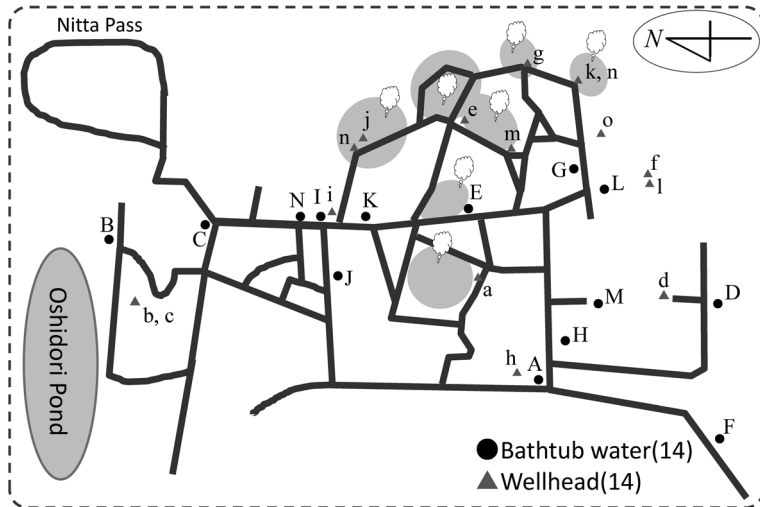


Fig. 1 Locations of wellheads (14) and bathtub water (14) in Unzen spa area

図 1 雲仙温泉の源泉 (14) と旅館・ホテルの浴槽水 (14) の位置関係

ルファベットの大文字) および対応する浴槽水 (アルファベットの小文字) の位置関係を示す. 多くの旅館・ホテルでは, 約 1 km 以内の自然湧出の独自源泉を浴槽に引き湯している. また, 酸性硫黄泉 (硫化水素型) の効果の具体的な検討には, 旅館敷地内の真下から浴槽に直接注いでいてエイジングが進行していない新鮮な温泉水 (I, i 印) を対象として実験を行った. なお, エイジングが進行した温泉水サンプルは, 新鮮な温泉水サンプル (i 印) を, 開放系の容器に採り, 12 時間放置し, ORP-pH 関係を測定し, 還元力が失われていることを確認して実験に供した.

また, 温泉水のエイジング速度は, 酸性硫黄泉 (pH2.4, i 印) の 100 dm³ をビーカーに採り, 一定の回転速度 (600 rpm) でローターを回転させ, 経時的に ORP-pH 関係を測定した. 一方, アルカリ性硫黄泉として, 多硫化カルシウム入浴剤 ($\text{CaS}_5 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{S}$) を用い, それを添加した浴槽水は, 筆者らが天然のアルカリ性硫黄泉とほぼ同等の特性 (大河内, 2010; 大波ら, 2008b) を有することを明らかにしてきた. その多硫化カルシウム入浴剤を推奨範囲内で添加した浴槽水 (総硫黄濃度約 15 ppm (= mg/kg)) は, 生成した硫黄コロイドにより白濁し, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ によりアルカリ性 (pH8.7) となり, 生成した H_2S は HS^- に乖離した状態にある. その人工アルカリ性硫黄泉を, 酸性硫黄泉と同様の条件下で, エイジング速度の測定を行った.

2.2 メラニン生成抑制効果の測定

硫黄泉の有する美白効果の検証として, メラニン生成抑制実験をこれまでと同様 (大河内ら, 2009, 2010) に行った. 強酸性の雲仙温泉サンプル (i 印) をリン酸バッファーにより, メラニン生成の最適 pH 7 に調製し, 基質である L-チロシン及び酵素のチロシナーゼを加え, メラニン生成の中間体であるドーパクロムの生成を吸光度 (475 nm) の経時変化から判定した.

2.3 血流量増加効果の測定

酸性硫黄泉 (i 印), これまで血流量増加効果が明らかとなっている人工炭酸泉 (二酸化炭素濃度 1000 ppm; 人工炭酸泉装置 (三菱レーヨン社製)) およびさら湯 (水道水) をそれぞれ恒温水槽 (37°C) に準備し, 被験者の足先を浸した状態で, 足先皮膚表面の末梢血流を 2 次元ドップラーで測定した

(大河内ら, 2002). 2次元ドップラー測定には, レーザー血流画像化装置 (PIM II, Lisca 社製) を用いた. この装置の原理は波長 670 nm のレーザー光を皮膚表面に照射し, 真皮乳頭内毛細血管中の赤血球の動きにより変化する反射レーザー光の周波数変化をスキャンさせ 2 次的に血流量を測定することにある. 被験者は, 健常男性 5 名 (22~25 才) で行った.

2.4 入浴による深部体温 (鼓膜温) 測定

被験者が 30 分安静後, 酸性硫黄泉 (i 印, 41℃) の浴槽に 15 分入浴し, その後 40 分安静にした状態で, 深部体温 (鼓膜温度) を経時的に測定 (Kurita *et al.*, 2014) した. さらに, 水道水を基にした浴槽水 (さら湯: 200 dm³, 41℃) および人工炭酸泉 (二酸化炭素濃度 1000 mg/dm³, 41℃) をそれぞれ準備し, それらの浴槽水に, 酸性硫黄泉と同様の入浴条件で入浴し, 深部体温 (鼓膜温度) を測定した. なお, 鼓膜温度は OMRON MC-510 (オムロン社製) を用いた.

2.5 酸性硫黄泉の還元系成分の膜浸透実験

酸性硫黄泉 (i 印) の還元系成分が皮膚内に浸透するかどうかの確認実験で, 前報 (栗田ら, 2012; 大河内ら, 2009; 大波ら, 2008a) と同様に, 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水溶液を準備し, その外側に酸性硫黄泉, 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した. 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透過を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.

3. 結果および考察

3.1 源泉および浴槽水の ORP-pH 関係

Figure 2 に, 雲仙温泉の 14 の源泉および浴槽水の ORP-pH 関係を示す. 図中の上下の実線は, 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示す.

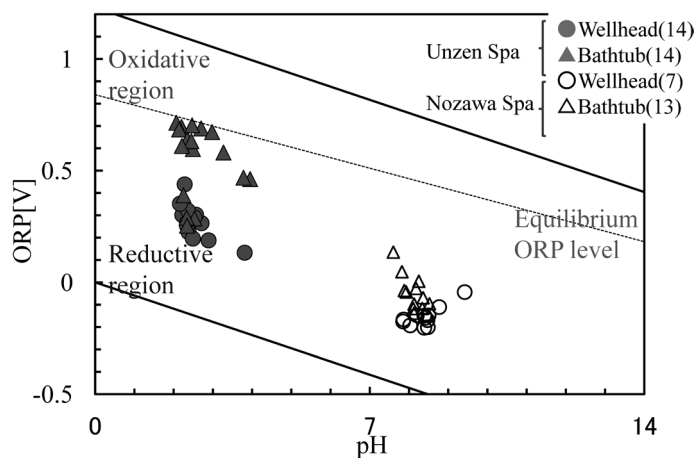
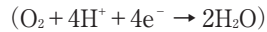


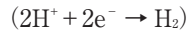
Fig. 2 ORP-pH relationships of hot spring waters fresh out of wellheads and those at bathtub waters in Unzen spa and Nozawa Spa.

図 2 雲仙温泉と野沢温泉の源泉および浴槽水の ORP-pH 関係

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



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



また, 図中の破線は, 筆者ら (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.

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

すなわち, (3)式の平衡 ORP 値より高い場合を酸化系, 低い場合を還元系, 破線上は平衡系を意味する. なお, ORP は 25°C での水素電極基準の標準酸化還元電位 [V] を示す. 雲仙温泉の 14 の源泉 (●印) は全て, 図中の破線 ((3)式) より低くなっていることから, 源泉の特性である還元系が確認できる. 一方, 浴槽水 (▲印) も還元系にあるが, それらの多くは源泉の ORP (ORP_0) と比較して ORP は高く, (3)式に示す平衡 ORP に近づき源泉の酸化が進んでいることが分かる. これらの結果は, 旅館の真下にある源泉をそのまま浴槽に導いているケース (I, i) では, ORP は源泉と浴槽水では殆ど変化なく, エイジングが進行していないことが確認できる. しかし, 多くの旅館・ホテルでは, 約 1 km 以内の源泉から浴槽に自然開放状態で引き湯しているため, その引き湯間や貯湯槽での時間経過によりエイジングが進行し, ORP が上昇していることが観察できた. なお Figure 2 には, 参考のためアルカリ性硫黄泉の野沢温泉における源泉 (○印) と浴槽水 (△印) の ORP-pH 関係を示す. 野沢温泉では, 雲仙温泉と同様に, 自然湧出の源泉が約 1 km 以内の 13 の外湯に給湯 (大河内ら, 2010; 大波ら, 2008a) されている. 酸性の雲仙温泉およびアルカリ性野沢温泉の源泉 (●および○印) の還元力を表す AI 値 ($\text{AI}_0 = \text{ORPeq} - \text{ORP}_0$) はほぼ同じであるが, それらの浴槽水 (▲および△印) では, アルカリ性硫黄泉の野沢温泉の方が, AI 値 ($\text{AI} = \text{ORPeq} - \text{ORP}$) が大きく (ORP は低く), エイジングの進行が抑制されていることが分かる. これらの相違は, 酸性硫黄泉の還元系成分である硫化水素 (H_2S 平均濃度 = 1.62 ppm (= [mg/kg]), 濃度範囲 = 1.8 ~ 3.5 ppm) が, 源泉を旅館・ホテルの浴槽へ給湯する過程で大気中に容易に揮散し易いため, 一方アルカリ性硫黄泉の野沢温泉 (H_2S 平均濃度 = 0.47 ppm (濃度範囲 = 0.1 ~ 1.4 ppm), HS^- 平均濃度 = 13.4 ppm (濃度範囲 = 8.3 ~ 24.9 ppm) では, HS^- などイオン化し, 揮散し難いためと考えられる. そこで, 両者の違いを(4)式で定義した鮮度指標 FI (%) (Freshness Index) を用いて比較 (大河内ら, 1998b) した.

$$\text{FI} (\%) = (\text{ORPeq} - \text{ORP}) / (\text{ORPeq} - \text{ORP}_0) \times 100 = \text{AI} / \text{AI}_0 \times 100 \quad (4)$$

すなわち, FI (%) は平衡 ORP と源泉の ORP (ORP_0) の差に対する平衡 ORP と時間経過した ORP の差の割合を示し, 源泉に比較して浴槽水は何%の鮮度を保っているかを数値化したものである. なお, これまでに筆者らが提案 (大河内ら, 1998) してきたエイジング指標 AI (%) (Aging Index) とは $\text{FI} (\%) = 100 - \text{AI} (\%)$ の関係となる. Figure 3 に, その鮮度指標 FI (%) の結果を示す. 酸性硫黄泉の雲仙温泉とアルカリ性硫黄泉の野沢温泉の浴槽水の鮮度指標 FI (%) は, それぞれ平均で 34 と 81% となり, 硫化水素が主体の酸性硫黄泉の方が, エイジングが進行し易いことが明らかである. なお, 雲仙温泉での FI (%) の標準偏差が大きい理由として, 各旅館・ホテルが有する源泉より浴槽水までの給湯方法が, 給湯距離も含めて源泉が大気に開放されたままでの給湯状態のものも多くあり, そのためエイジングの進行状態に大きな差があることが原因と思われる.

3.2 酸性硫黄泉とアルカリ性硫黄泉のエイジング速度

Figure 4 に, 雲仙温泉の源泉 (i 印) をピーカーに採り, 一定回転速度のスターラーで攪拌させた際の時間経過によるエイジングの進行度合いを測定した結果を示す. 縦軸は pH の影響が無視で

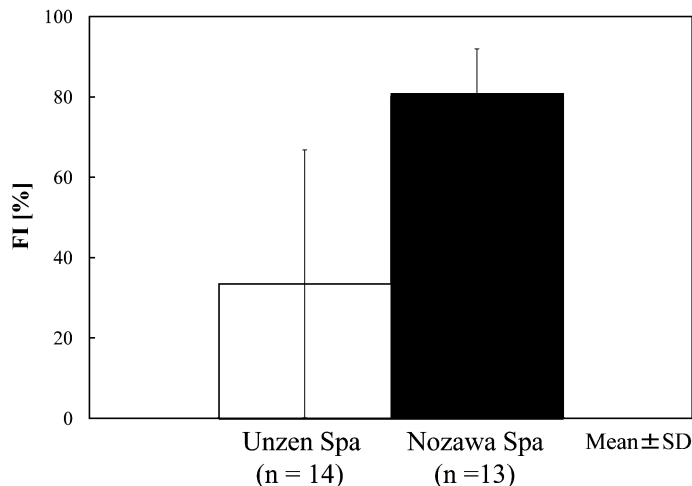


Fig. 3 Average Flesh Index (FI (%)) of Unzen spa and Nozawa spa

図 3 雲仙温泉と野沢温泉の平均鮮度指標 FI (%)

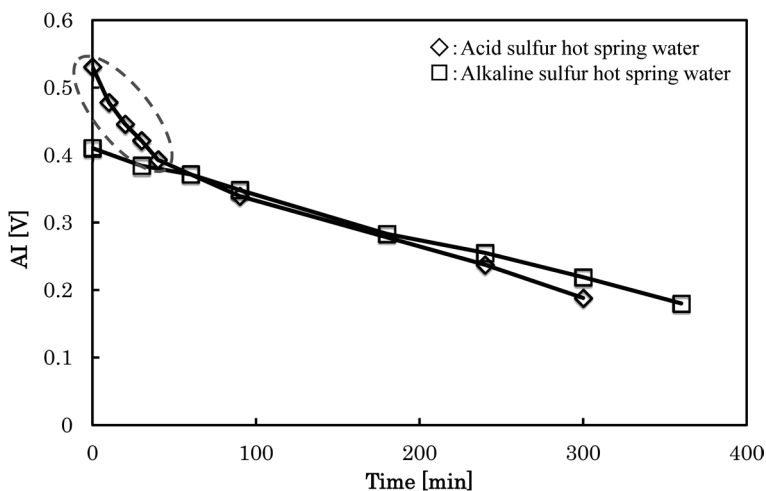


Fig. 4 Variation in Aging Index (AI=ORPeq-ORP) with time of acidic and artificial alkaline sulfur hot spring waters.

図 4 酸性硫黄泉 (◇印) と人工アルカリ性硫黄泉 (□印) におけるエイジング指 AI (=ORPeq-ORP) の経時変化

きる AI (=ORPeq-ORP) を, 横軸には時間経過を示した. Figure 4 から, 酸性硫黄泉では, AI は初めの約 40 分間, 急激に低下し, その後一定の勾配で低下し, エイジングが進行した. 一方, 多硫化カルシウム系入浴剤に基づいたアルカリ性硫黄泉 (pH 8.7) では, 酸性硫黄泉の初めの約 40 分以降の勾配とほぼ同じ速度でエイジングが進行した. そこで, エイジング速度が(5)式に示す AI に対して一次の速度式 (速度定数 k) で表されるとして解析した.

$$dAI/dt = -kAI \tag{5}$$

ここで, 時間 t=0 (源泉) で, AI=AIo として, (5)式を解くと(6)式を得る.

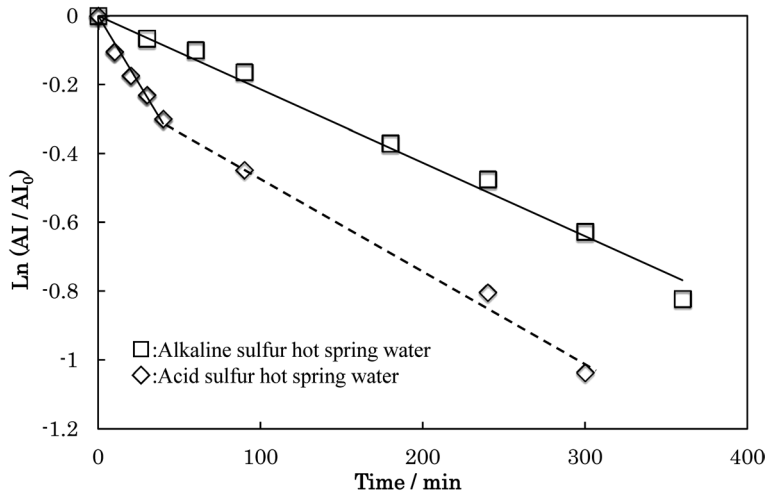


Fig. 5 Aging rates of acidic and artificial alkaline sulfur hot spring waters based on Eq. (6).

図 5 酸性硫黄泉 (◇印) と人工アルカリ性硫黄泉 (□印) における (6) 式に基づくエイジング速度

$$\ln(AI/AI_0) = -kt \quad (6)$$

Figure 5 に, (6)式に基づき, Figure 4 のデータを整理した結果を示す. その結果, 酸性硫黄泉では, 直線の傾きから最初の約 40 分とそれ以降で, それぞれの速度定数 k は, 7.8×10^{-3} と $2.1 \times 10^{-3} [\text{min}^{-1}]$ の 2 つの異なる速度定数が得られた. 一方, アルカリ性硫黄泉の速度定数は, 酸性硫黄泉の 40 分以降の速度定数とほぼ同じ値を示した. 酸性硫黄泉とアルカリ性硫黄泉での, この約 4 倍もの速度定数の違いは, 最初に硫化水素が揮散し, ORP を急激に低下させ, その後残留する還元系成分の酸化により, 比較的ゆっくりとした ORP 低下に基づくエイジングが進行しているものと考えられる. それ故, 硫化水素型酸性硫黄泉は, アルカリ性硫黄泉に比較してエイジングの初期段階での速度が速いことが定量的に理解できる.

3.3 メラニン生成抑制効果

Figure 6 に, 雲仙の温泉源泉 (◆印) および 12 時間放置しエイジングさせた雲仙温泉水 (●印) を, それぞれリン酸バッファーで pH 7 に調整した温泉水の ORP-pH 関係を示す. 源泉およびエイジングさせた温泉は共に酸性にあるが, 源泉は強い還元系を示し, 一方エイジングした温泉水は還元力が失われている平衡系に近い位置にシフトしていることが確認できる. それらサンプルを pH 7 に調整した場合, 共に ORP 値は(3)式の平衡 ORP 線の傾きにほぼ沿ってシフトしていることが確認できる.

Figure 7 に, Fig. 6 に示す pH 7 に調整した温泉源泉 (◇印) およびエイジングした温泉 (○印) サンプルに対して, チロシン, チロシナーゼを加え, 生成したドーパクロムの吸光度 (475nm) の経時変化を示す. pH 7 に調整した精製水 (▲印) およびエイジングさせたサンプル (○印) では, 時間の経過に伴い吸光度は上昇しメラニン生成反応が進行した. 一方, 温泉源泉サンプル (◇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. それ故, これまでのアルカリ性硫黄泉 (大河内ら, 2009, 2010) と同様に, 還元力のある酸性硫黄泉においてもメラニン生成抑制効果を有することが確認できた.

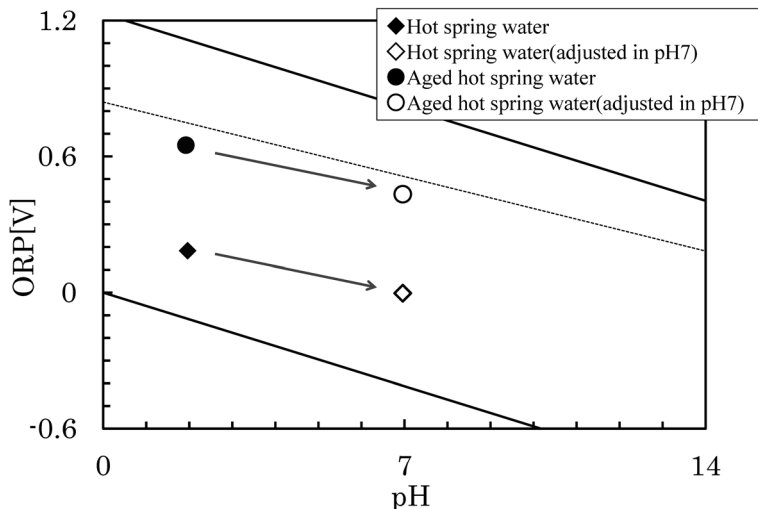


Fig. 6 ORP-pH relationships of acidic sulfur hot spring water and its aged sample, and their pH-adjusted samples (pH 7).

図 6 酸性硫黄泉およびそのエイジングサンプルの pH 未調整と pH 7 に調整したサンプルの ORP-pH 関係

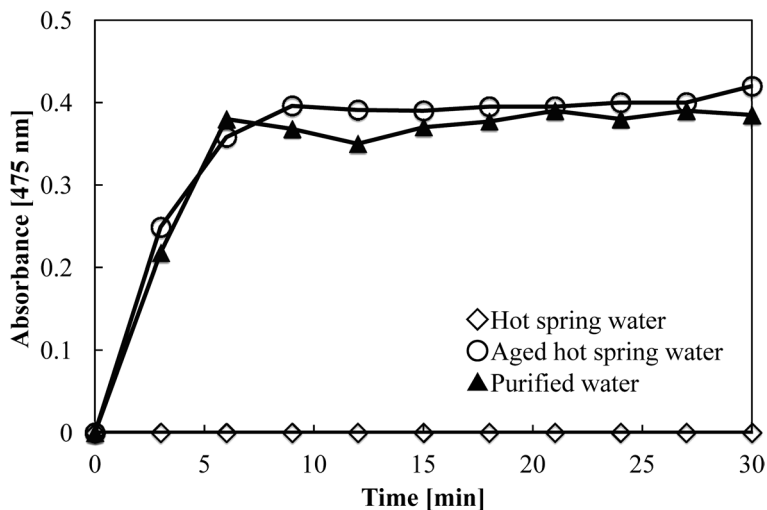


Fig. 7 Variation in absorbance (475 nm) with time of acidic sulfur hot spring water and those aged samples adjusted at pH 7 in melanin formation reaction.

図 7 メラニン生成反応における pH 7 に調整した酸性硫黄泉およびエイジングサンプルに対する吸光度 (475 nm) の経時変化

3.4 血流量および深部体温 (鼓膜温) 増加効果

Figure 8 に、さら湯 (▲印)、酸性硫黄泉 (◆印) および人工炭酸泉 (■印) のそれぞれの浴槽水 (37℃) に、10 分間足先を浸した際の足背部の皮膚血流量の変化を示す。さら湯では入浴後 1.2 倍血流量の上昇が確認され、一方、酸性硫黄泉 (◆印) および人工炭酸線 (■印) の入浴後はそれぞれ 2 倍、1.8

倍の上昇が確認された。硫化水素は皮膚に浸透し二酸化炭素以上に末梢血流量を増加することが知られている(阿岸, 1994; 下沖ら, 1999)が, 雲仙温泉の酸性硫黄泉でも血流量増加効果が確認できた。

Figure 9 に, 酸性硫黄泉 (i 印) への入浴による深部体温 (鼓膜温) の結果を示す。酸性硫黄泉では,

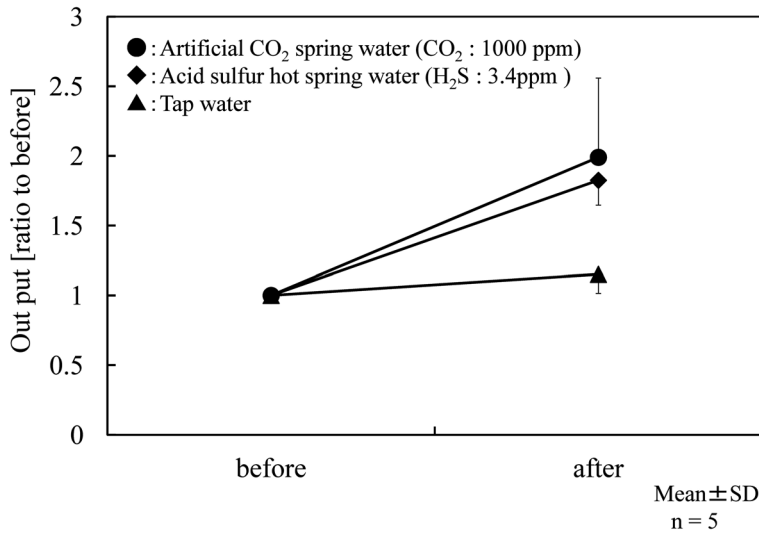


Fig. 8 Changes in cutaneous blood flows of foot by acid sulfur bathing, CO₂ bathing (CO₂ concentration of 1000 ppm) and tap water bathing at 37°C.

図 8 酸性硫黄泉, 炭酸泉 (二酸化炭素濃度 1000 ppm) およびさら湯に足湯浴した際の 37°Cでの皮膚血流量の変化

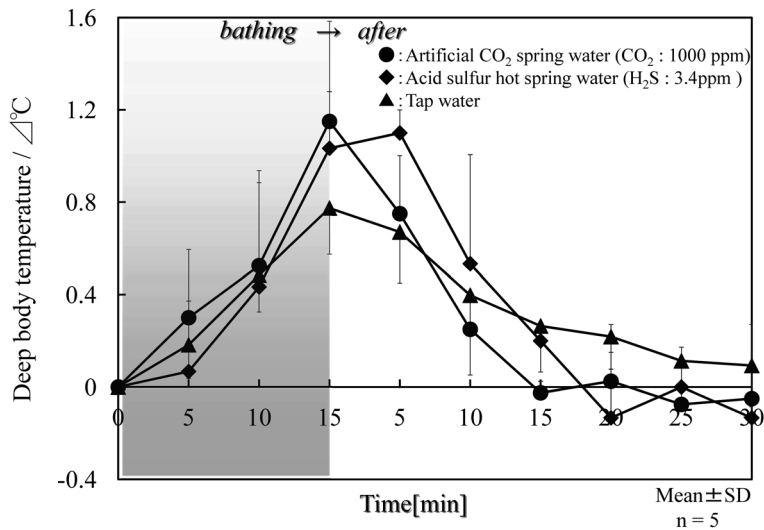


Fig. 9 Changes in deep body temperature (tympenic temperature) of bathing (41°C) in acidic sulfur hot spring water, artificial CO₂ spring water, and tap water.

図 9 酸性硫黄泉, 炭酸泉 (二酸化炭素濃度 1000 ppm) およびさら湯入浴 (41°C) における深部体温 (鼓膜温) の経時変化

人工炭酸泉と同様に、さら湯より深部体温が約 0.4℃ 上昇していることが分かる。それ故、酸性硫黄泉では、皮膚血流の上昇だけでなく、深部体温を上昇させる温熱効果を有する結果を示した。しかしながら、今回実験対象とした雲仙温泉では、二酸化炭素（平均濃度 = 220.9 ppm（濃度範囲 = 2.9 ~ 853.1 ppm））も含まれていることから、Fig. 8 および 9 の結果は、二酸化炭素の効果も含まれた結果とも考えられる。日本では、二酸化炭素濃度 1000 ppm を越える二酸化炭素泉が少ないが、二酸化炭素をそれなりに含む温泉は比較的多く存在することから、同じ皮膚血流量増加効果を有する硫黄泉と組み合わせた温泉の効果・効能に関して、次の報告で検討したい。

3.5 酸性硫黄泉の還元系成分の膜浸透効果

Figure 10 に、皮膚代替膜としての規格袋内のヨウ素—でんぷん反応で紫色に着色した水溶液の経時変化を示す。明らかに、水道水では紫色に変化は見られないが、酸性硫黄泉では時間経過に伴い着色した紫色が退色していることが観察できた。その反応として、皮膚の代替膜を浸透した硫化水素が(7)式に示すようにヨウ素と反応し HI を生成し、紫色が無色に変化したと思われる。



それ故、酸性硫黄泉では、還元系の硫化水素が皮膚浸透することが確認できた。このことは、マウスによる研究であるが、硫化水素が心不全に有効であることが報告（Nishida *et al.*, 2012）されていることから、硫黄泉の入浴による皮膚からの硫化水素の浸透は、一つの有効な摂取方法とも考えられるが、安全性も踏まえて今後の研究に期待したい。

4. ま と め

本研究では、硫黄泉における還元成分である硫化水素が主体である酸性系と、チオ硫酸イオンや硫化水素イオンなどが主体のアルカリ系とでは硫黄の化学種が異なることから、酸性硫黄泉でもアルカリ性硫黄泉と同様の効果を有するか、実際の酸性硫黄泉（雲仙温泉，長崎県）で検討した。そ

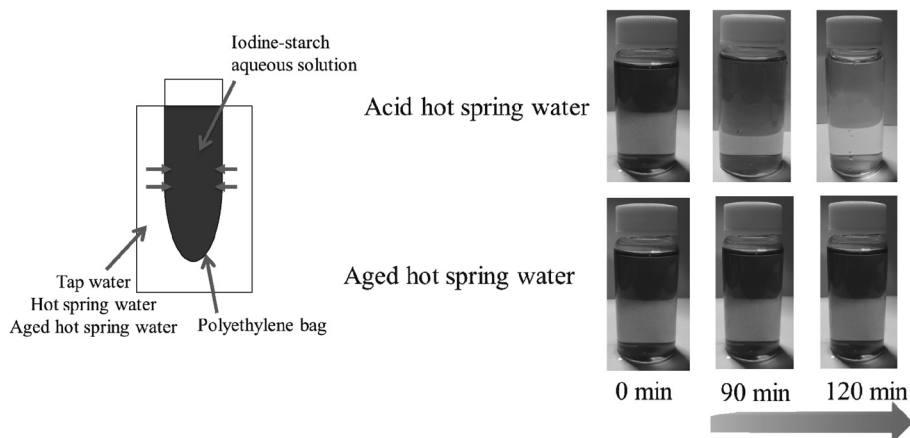


Fig. 10 Scheme of experimental arrangement for film permeation of hot spring water components (left side), and chromatic change in iodine-starch reaction with time of waters from acidic sulfur hot spring and its aged sample (right side).

図 10 温泉成分の膜浸透実験の模式図（左）と酸性硫黄泉とそのエイジングサンプルにおける膜内のヨウ素—でんぷん水溶液の色の経時変化（右）

の結果, 源泉と浴槽水の引き湯距離がほぼ1 km 以内で, 源泉が自然湧出と状況がよく似たアルカリ性硫黄泉(野沢温泉, 長野県)と比較して, 酸性硫黄泉は硫化水素の揮散が速いことから, 特に初期段階でのエイジングの進行速度が速くなることを数値的に明らかにした。そのため, 実際に入浴する浴槽水の鮮度指標 FI (%) は, それぞれ平均で野沢温泉で 81%, 雲仙温泉で 34% と, 後者の酸性硫黄泉の鮮度低下が大きいことが確認できた。また, メラニン生成抑制実験では, 新鮮な酸性硫黄泉でもドーパクロムの吸光度の値が上昇せず, メラニン生成を抑制する結果が確認できた。さらに入浴実験では, さら湯と比較して人工炭酸線と同様に皮膚血流量および深部体温(鼓膜温)の上昇効果が観察できた。これらの酸性硫黄泉の効果は, 還元系の硫化水素が皮膚に浸透することに基づくと考えられる。それ故, 硫黄成分が乖離するアルカリ性硫黄泉より, 硫化水素が主体の酸性硫黄泉の方がより優れた効果を有することが示唆できた。しかしながら, 硫化水素はその毒性が死に繋がる大きな問題を含んでいることから, 酸性硫黄泉の効果を確認するためには, 安全性と効果のバランスを十分に考慮すべきと思われる。

引用文献

- 阿岸祐幸 (1994) : 温泉と人の生体機能. 日本医師会, 111, 1561-1565.
- Cua, A.B., Wilhelm, K.P. and Maibach, H.I. (1990) : Elastic properties of human skin : relation to age, sex, and anatomical region. *Arch Dermatol Res.*, **282**, 283-288.
- 栗田繕彰, タナツクソン パリア, 池田茂男, 大河内正一 (2012) : 温泉水(硫黄泉)の効果の可視化(教育的効果), *温泉科学*, **62**, 13-21.
- Kurita, Y., Umeda, K., Ikeda, S., Okouchi, S. (2014) : Effects of Magnesium Hydride as Reductive Bath Additive on the Skin, *J. Hot Spring Sci.* **63**, 317-327 (2014).
- Nishida, M., Sawa, T., Kitajima N., Ono, K., Inoue, H., Ihara, H., Motohashi H., Yamamoto M., Suematsu, M., Kurose, H., van der Vliet A., Freeman B.A., Shibata T., Uchida K., Kumagai Y., and Akaike T. (2012) : Hydrogen sulfide anion regulates redox signaling via electrophile sulfhydration. *Nat Chem Biol.*, **8** (8), 714-724.
- 大波英幸, 森本卓也, 漆畑 修, 池田茂男, 大河内正一 (2008a) : 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.
- 大波英幸, 浅井邦康, 池田茂男, 大河内正一 (2008b) : 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) : 二酸化炭素泉の ORP と pH の関係. *温泉科学*, **50**, 94-101.
- 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, 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, 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.
- 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, 大波英幸, 森本卓也 (2005) : ORP (酸化還元電位) による源泉かけ流し温泉の鮮度評価, 温泉研究, No. 2, 84-87.

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.

下沖 晋, 辻 隆之, 遠藤宏和, 森反俊幸, 榊原巨規, 大坪弘明, 松尾 汎, 中野寿彦, 藤元登四郎 (1999) : 足背部皮膚血流量計測による人工炭酸泉足浴時の至適炭酸濃度および湯温の検討, 人工炭酸泉, **2**, 4-9.