

法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-09-03

皮膚のヌルヌル感と温泉成分の関係について

古川, 豪 / FURUKAWA, Go

(発行年 / Year)

2012-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2012-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2011 年度 修士論文

皮膚のヌルヌル感と温泉成分の関係について

THE RELATION OF FEELING SOAPY ON THE SKIN AND
THE COMPOSITION OF HOT SPRING WATERS

指導教官

法政大学生命科学部 大河内 正一 教授

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻修士課程

10R2115

フルカワ ゴウ
古川 豪

目次

Abstract

1. 序論.....	1
2. 既往研究.....	2
2-1 温泉のヌルヌル感について.....	2
2-2 アルカリによるヌルヌル感.....	3
2-3 ヌルヌルを阻害するもの.....	4
2-4 軟水によるヌルヌル感.....	5
2-5 泡によるヌルヌル感.....	5
2-6 一般的に言われているヌルヌル感のメカニズム.....	6
3. 実験.....	7
3-1 アルカリ成分試薬.....	7
3-3 ヌルヌル感の評価法.....	7
3-3-1 ヌルヌル感を与えるアルカリ成分濃度と pH の関係.....	7
3-3-2 ヌルヌル感を抑制する酸の影響.....	7
3-3-3 ヌルヌル感を抑制する Ca 及び Mg 成分の影響.....	7
4. 結果及び考察.....	8
4-1 ヌルヌル感を与えるアルカリ成分濃度と pH の関係.....	8
4-2 ヌルヌル感を抑制する酸の影響.....	12
4-3 ヌルヌル感を抑制する Ca 及び Mg 成分の影響.....	16
4-4 全国各地の温泉データでの確認.....	27
4-5 ヌルヌル感の判別が出来なかった温泉についての考察.....	32
4-5-1 実際はヌルヌルするが計算上ヌルヌルしない温泉に判別された温泉.....	32
4-5-2 実際はヌルヌルしないが計算上ヌルヌルする温泉に判別された温泉.....	34
4-6 フローチャートによるヌルヌル感の判別法の手順.....	39
5. まとめ.....	43
参考文献.....	44
謝辞.....	45

Abstract

This study observed about alkaline hot spring waters provide feeling soapy on the skin was investigated in this study. The basic data of the alkaline substance in the hot spring waters and Ca and Mg ion that inhibit feeling soapy on the skin was determined.

In this experiment, the relationship between the chemical composition and its concentration on feeling soapy was conducted and developed the judgment graph for being basic data of feeling soapy. And the judgment graph could practically use to judge the feeling soapy for bathing in the real hot spring waters.

Key Words : *alkaline hot spring waters, soapy, sensory testing, Naruko spa*

1. 序論

温泉とは日本を代表する入浴文化のひとつであり、古来より特に温泉地においては湯治をはじめ様々な入浴法が生まれ、温泉は主に庶民の養療目的として江戸中期以降一般的なものになっていた¹⁾。明治時代以降では西洋医学の伝来による影響で温泉の科学的研究も盛んになり、現代日本においては環境省による温泉法と鉱泉分析法指針で温泉が定義されている。近代の日本においては、医学的よりも観光、慰安旅行など、娯楽、癒し目的としての利用が多く、採掘技術の発展により、都会には日帰り温泉施設が充実している。その為に、大規模な宿泊施設には循環式を利用した大浴場が増え、都市部にはスーパー銭湯に代表される日帰り温泉施設が増え、温泉はより一般的なものへと変わっていった。しかし、これらの変化には悪い面もあり、循環式の衛生が徹底されていない頃のレジオネラ被害、広い浴槽に対して温泉が足りないための加水など、温泉が注目されてきている一方、温泉本来の効能が軽視されていた。こういった日帰り施設の充実の為に、山奥にある昔ながらの温泉地の中には観光客の減少により危機に陥っている場所も存在する。しかし、近年は健康志向だけでなく、国の成長戦略としての観光推進などで海外からの旅行客の温泉への需要が高まる事が予想される。そこで、各温泉施設がこれからの世の中生き残っていくためには、泉質による効果効能や、温泉のその他の付加価値について追求、宣伝していく事が大切になってきている。

近年のインターネットなどの情報媒体の発展により、誰もが手軽にインターネットで情報を調べ得ることが出来るようになった。それに伴い温泉施設なども宣伝の為にホームページを作成するなどして対応してきた。主に温泉施設の宣伝文句として用いられるものとして、料理、泉質や温泉の新鮮さ（源泉かけ流しなど）、おもてなし²⁾、値段、景観、広さ、など様々なものがあるが、世界一の温泉大国である日本には莫大な数の温泉施設がある為にそれらの宣伝文句だけでは特徴や個性が出し切れなくなってしまふ。したがって、現在はいかに温泉のもつ個性を宣伝する事が重要となる。温泉の持つ個性には、効能、色、浴感、香りなどが挙げられるが、本研究では入浴した際に皮膚が感じる感覚である浴感というものに焦点を当てた。

日本には古来より鰻湯治というアルカリ性温泉に入浴する文化があり、入浴中、湯治客の皮膚はすべすべしていくらかぬめりを帯びる事からこの名称がついた³⁾。また、宮城県の鳴子温泉郷には入浴中に皮膚が特に鰻のようにヌルヌルする事からうなぎの湯^{4),5)}と呼ばれる温泉が幾つか存在する。うなぎの湯に限らず入浴した際に皮膚にヌルヌルもしくはツルツルなどの浴感をもたらす温泉は主に“美人の湯”または“美肌の湯”と言われる事が多く、成分中に含まれるアルカリ成分の効果で余分な皮脂を落とし肌が綺麗になる事からそう言われてきた。温泉のイメージとしてとれるヌルヌル感だが、実際にそのメカニズムについてはあまり知られていなく、その条件についてもあくまでも人間の感覚的なものなのでほとんど研究されていなかった。そこで本研究では、温泉の持つ皮膚に与えるヌルヌル感という特性、その成分や条件等を明らかにし、一般の人々が温泉分析表からその特性を有する温泉水かどうか判定できる方法を検討した。

2. 既往研究

2-1 温泉のヌルヌル感について

皮膚間の接触でのなめらかさ、滑りやすさの感覚的な表現として、一般的に以下のような表現が用いられている。

- ・ 入浴中の表現・・・ヌルヌル
- ・ 入浴中，入浴後の表現・・・ツルツル、スベスベ
- ・ 入浴後の表現・・・サラサラ

さらには、滑りやすさの感触の度合いにおいても、一般的に以下のような表現が温泉のコラム、ブログ、クチコミなどで用いられている。

- ・ 強い・・・ヌルヌル，ニュルニュル
- ・ 普通もしくは弱い・・・ツルツル，スベスベ
- ・ 何も感じない・・・サラッとした，特徴のない
- ・ 滑りにくい・・・つっぱる，キシキシ，引っかかる

しかし、本研究においては、分かりやすく表記するために、滑りやすい感覚を“ヌルヌル感”，真逆の滑りにくい感覚を“ツッパリ感”として表現した。

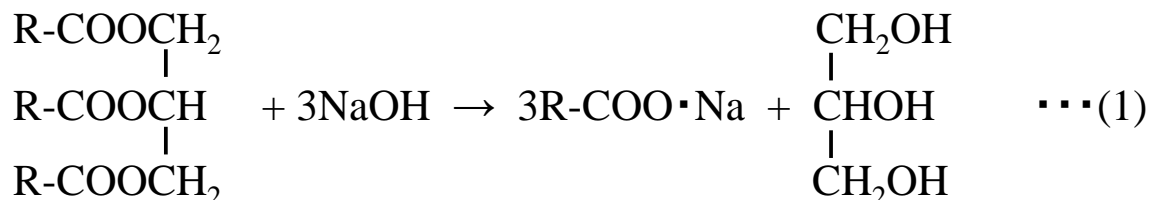
2-2 アルカリによるヌルヌル感

本項では温泉成分による皮膚との反応によって起こる“ヌルヌル感”について説明する。一般的には、アルカリ性泉に入浴した際に感じるものであり、強さの度合いによりうなぎの皮膚のようなヌルヌルした感触や、石鹸を使用した際の感触などが考えられる。また、一概にアルカリ性泉といっても含有成分により様々な泉質がある。これらの特徴を大まかに分けたものを、Table 1 に示す。

Table 1 ヌルヌルする温泉の特徴と多様性

	高アルカリタイプ	重曹タイプ	複合タイプ
主な泉質	アルカリ性単純泉	Na-炭酸水素塩泉	様々
主な pH	9~11	7~8	8~9
成分の特徴	全体的に薄い	NaHCO ₃ (重曹) 成分が大半を占める	Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃ など複数のアルカリ成分を含む
代表的な温泉	芦野温泉 (1号泉)	シルク温泉	鳴子温泉うなぎ湯

また、これらの温泉は古来より“美人の湯”又は“美肌の湯”と呼ばれているものが多い。一般的なヌルヌル感の理由は主に、温泉水中に含まれるアルカリ成分と皮膚の余分な皮脂が反応し、式(1)に示すように石鹸(R-COO·Na)やグリセリンが生成する反応が起こる為と考えられる。また、Na の他に K に置き換えた反応も十分考えられる。⁶⁾



また、昔の人々は現在と違いほとんどの人が毎日入浴していない為、これらの温泉に入浴した際に余分な汚れが落とされ、肌が綺麗になったという感覚が顕著に得られたのも、美人の湯または美肌の湯と言われてきた一因と思われる。そのため、ヌルヌルする温泉に好んで入る人も多く、温泉法の効果効能に認められてはいないものの、美肌になる温泉として人気を有してきたとも考えられる。このことより、“美肌の湯=アルカリ性泉=ヌルヌル感”という関係が成立してきたと思われる。実際、純水にアルカリ成分を加え pH を上げるとヌルヌル感は増すが、天然の温泉では、pH が高いアルカリ性でもヌルヌルしないものも存在する。例えば、“日本三大美人の湯” (詳しい出典は不明、諸説有) の1つである群馬県の川中温泉⁷⁾は pH8.6 を誇りながらヌルヌルはしない。この様に、美人の湯、美肌の湯などと呼ばれていてもヌルヌルするかしないかは pH だけでなく温泉成分が深くかかわっており、ヌルヌルなどの表現が温泉を評価する際に用いられている割には、その詳しいメカニズムについては殆ど研究されておらず曖昧な部分も多い。そのため、温泉に関して科学的に不確定な情報が錯綜して出回っているのが実状である。

2-3 ヌルヌルを阻害するもの

アルカリ性の温泉に入浴した際に、式(1)に示す反応が起き、その生成物である Na（もしくは K）石鹼及びグリセリンがヌルヌル感の原因と考えられる事は前項で示したが、温泉成分にはヌルヌル感を阻害するものもある。

前項で例に出した pH が高くてもヌルヌルしない川中温泉と、pH が川中温泉とほぼ同じながらヌルヌルする宮城県鳴子温泉のうなぎ湯の成分を、Table 2 に示し、比較した。

Table 2 川中温泉と鳴子温泉うなぎ湯の成分表

温泉名	川中温泉	鳴子温泉(うなぎ湯)
施設名	かど半旅館	ゆさや旅館
泉質	カルシウム-硫酸塩泉	含硫黄-ナトリウム-硫酸塩泉
pH	8.6	8.9
陽イオン計 / ppm	459.08	957.1
Li ⁺		0.6
Na ⁺	50.8	872.4
K ⁺	1.08	78.6
NH ₄ ⁺		0.2
Mg ²⁺	0.28	4.2
Ca ²⁺	406	0.6
Sr ²⁺	0.88	0.4
Al ³⁺	0.05以下	
Mn ²⁺	0.04	0.1
Fe ²⁺	0.01以下	
陰イオン計 / ppm	1075.8	1957.8
F ⁻	0.3	0.5
Cl ⁻	11.7	159.5
HS ⁻	1	83.4
S ₂ O ₃ ²⁻		1.3
SO ₄ ²⁻	1050	1196.4
HCO ₃ ³⁻	9.5	426.7
CO ₃ ²⁻	3.3	90
遊離成分計 / ppm	29.3	193.4
H ₂ SiO ₃	28.5	193.4
HBO ₂	0.8	

Table 2 より、川中温泉は Na 成分が Ca 成分に比べて極端に少なく、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} などの成分も少ないことから、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 などのアルカリ性 Na(K)塩由来のアルカリ成分が少ないと思われる。一方鳴子温泉のうなぎ湯の方は川中温泉と真逆で、Na 成分が Ca 成分に比べて極端に多く、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} などの成分も多いことから、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 などの Na 塩由来のアルカリ成分が多いと考えられる。そのために、温泉のヌルヌル感は Na(K)から成るアルカリ成分により、皮膚間で Na(K)石鹸が生成される為と考えられている。一方、川中温泉では、 Ca^{2+} もしくは Mg^{2+} などのアルカリ土類金属イオンは式(3)の反応が起き、Na(K)石鹸が Ca(Mg)石鹸と置き換わってしまうことが考えられる。



Ca(Mg)石鹸など、Na,K 以外の金属と構成された石鹸は金属石鹸と呼び、水に不溶で洗浄力はない。また、一般的に石鹸カスと呼ばれ、べたつきの原因にもなる。例えば、石鹸で手を洗浄した後、水道水で流すとややべたつきが残る。これは、流す際に石鹸が水道水中で式(3)の反応が起き、皮膚に金属石鹸が残ってしまう為と考えられる。これと同じ理由で Ca(Mg)イオンなどが多い温泉に浸かると、ヌルヌル感とは真逆のべたつきもしくはツツパリ感などになる。つまり Ca(Mg)イオン濃度の違いが、川中温泉と鳴子温泉うなぎ湯の入浴した際の浴感の違い（ヌルヌル感やツツパリ感等）につながると考えられる。また、ヌルヌル感の原因である Na(K)系アルカリ成分と Ca(Mg)成分共に多く含む温泉においては、入浴し始めに Na(K)石鹸生成の為ヌルヌル感があるが、徐々に Ca(Mg)石鹸へと置き換わりツツパリ感が強くなってしまいう事もあり、浴感が人により異なる温泉も存在する。

2-4 軟水によるヌルヌル感

普段は石鹸を使用した後の濯ぎに水道水を使用するが、濯いだ後皮膚にややべたつきが残る。これは 2-3 で説明した Ca(Mg)石鹸が原因と考えられる。一方、水道水を軟水器で通す事により得られる Ca(Mg)イオンをほとんど含まない軟水で、石鹸を使用した後濯ぐ事によって温泉のヌルヌルに近い感覚が得られる。これは、石鹸中の Na(K)イオンが Ca(Mg)イオンによって金属石鹸に置き換わらない為である。実際にこれらの軟水を用いている銭湯も多々存在し、つるつるする湯として宣伝している所もあるが、石鹸を使用せずにこれらの軟水に入浴しただけではヌルヌル感は得られない。

2-5 泡によるヌルヌル感

これまで説明したヌルヌル感の他に、炭酸泉など pH が酸性寄りの温泉に入浴した際にもヌルヌル感を感じる事がある。これは、体毛に細かい泡が付着するため、皮膚を擦った際にすべりが滑らかになる為である。なお、本研究では泡によるヌルヌル感については検討の対象としない。

2-6 一般的に言われているヌルヌル感のメカニズム

これまで示した一般的に言われている温泉水のアルカリ成分によるヌルヌル感, Ca(Mg)成分によるヌルヌル感の阻害のメカニズムをまとめたものを, Fig.1 に示す.

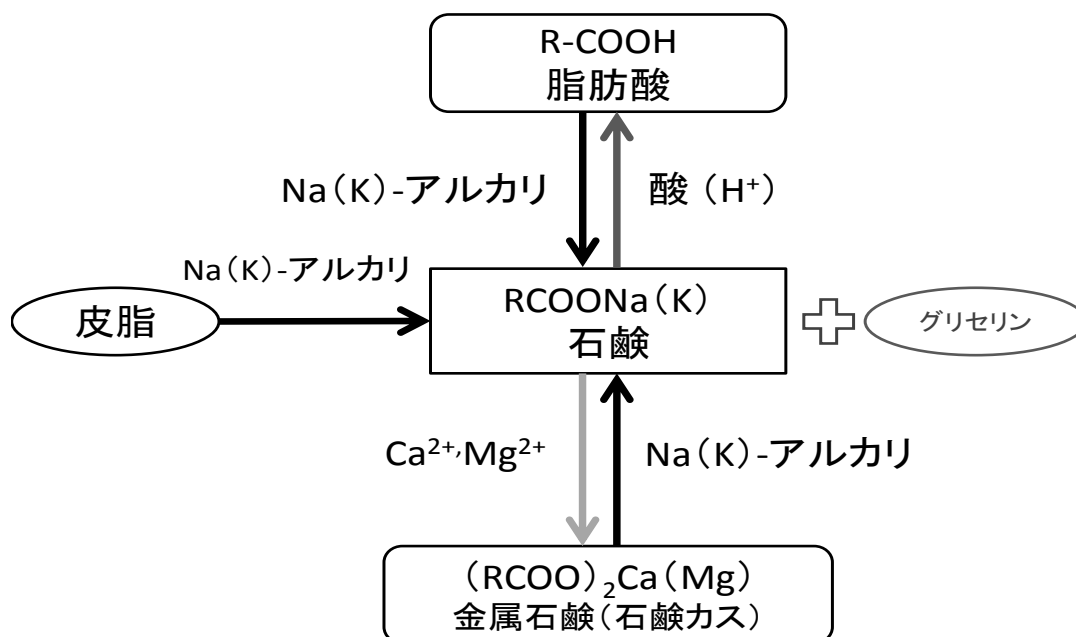


Fig.1 一般的に言われている温泉のヌルヌル感のメカニズム

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)石鹼及びグリセリンを生成し, それらの成分がヌルヌル感を与える. 一方, Na(K)石鹼は浴槽中の Ca(Mg)イオンにより, 金属石鹼 {Ca(Mg)石鹼} を生成し, ヌルヌル感を阻害する. さらに, 酸を加え pH を下げることによってヌルヌル感が失われ, 逆に pH が高いアルカリ性ほど, ヌルヌル感を与える.

3.実験

3-1 アルカリ成分試薬

皮膚のヌルヌル感を与えるアルカリ試薬の種類と、pH を含めたそれらの濃度、さらにはヌルヌル感を阻害する原因物質として、Ca(Mg)イオンの影響を検討した。温泉法⁸⁾に基づき、温泉中に含まれるヌルヌル感を与える原因と思われるアルカリ試薬を、単体で精製水にそれぞれ溶解した水溶液について、それらのヌルヌル感を与える濃度及び pH の関係を測定し、基礎データとした。なお、本来なら温泉水中には Na 系、K 系のアルカリ成分が含まれているが、K は Na に比べ温泉水中に含まれる量が少ないことから、K 系のアルカリ試薬としては、KOH のみを使用した。

なお、使用した試薬は以下の 7 つである。

- NaOH
- KOH
- Na₂CO₃
- NaHCO₃
- Na₂S
- Na₂SiO₃
- NaBO₂

3-3 ヌルヌル感の評価法

濃度調製したアルカリ水溶液及び精製水を恒温槽で 40 度に保ち、それらに手を浸し、皮膚のヌルヌル感の評価した。ヌルヌル感とはあくまでも人の感覚であり、肌質や季節など環境条件などの影響を受け、個人差があるが、以下の方法でヌルヌル感の評価を行なった。アルカリ水溶液に 30 秒の間溶液に手を浸け擦ってもらい、ヌルヌルするまでにかかった時間で、15 秒以内を“ヌルヌル感が強い”(○印)、16～30 秒を“ヌルヌル感が弱い”(△印)、30 秒たってもヌルヌルしない場合を“ヌルヌル感を感じ難い”(×印)の三段階で評価した。

3-3-1 ヌルヌル感を与えるアルカリ成分濃度と pH の関係

3-1 で示した各アルカリ試薬を恒温槽で 40℃に保った精製水に溶かした際のヌルヌル感と成分濃度および pH の関係を調べた。

3-3-2 ヌルヌル感を抑制する酸の影響

ヌルヌル感を感じるアルカリ成分濃度領域の溶液に、HCl を加えて pH を下げた際のヌルヌル感の変化を測定した。

3-3-3 ヌルヌル感を抑制する Ca 及び Mg 成分の影響

ヌルヌル感を感じるアルカリ成分濃度領域の溶液に、CaCl₂,MgCl₂ を添加し、Ca 及び Mg イオン濃度を上げヌルヌル感の変化を測定した。

4.結果及び考察

4-1 ヌルヌル感を与えるアルカリ成分濃度と pH の関係

皮膚のヌルヌル感に与える各アルカリ成分濃度と pH の関係を, Fig.4~Fig.9 に示す. また, Fig.10 にはそれらをまとめた結果を示す.

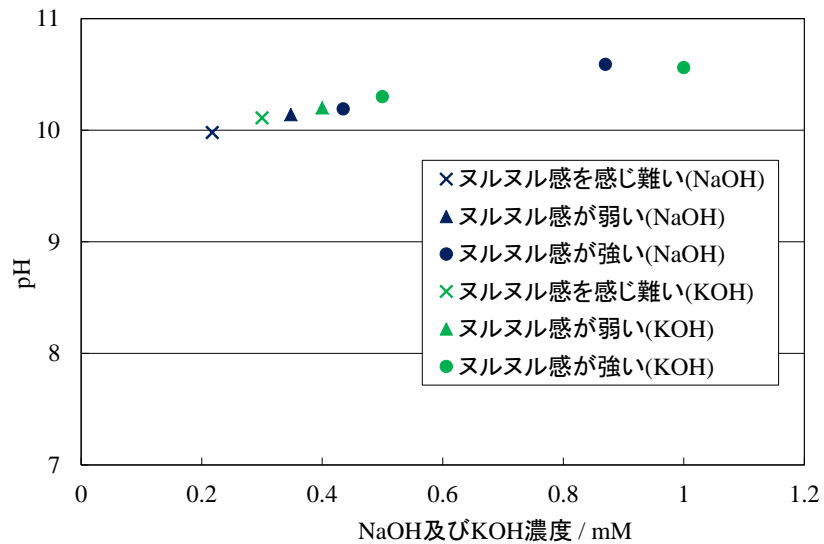


Fig.4 NaOH 及び KOH 濃度によるヌルヌル感の変化

Fig.4 から, NaOH, KOH 共に, 0.4~0.6mM の濃度でヌルヌル感が得られた. また, NaOH と KOH のヌルヌル感の傾向に違いが無い事が分かった.

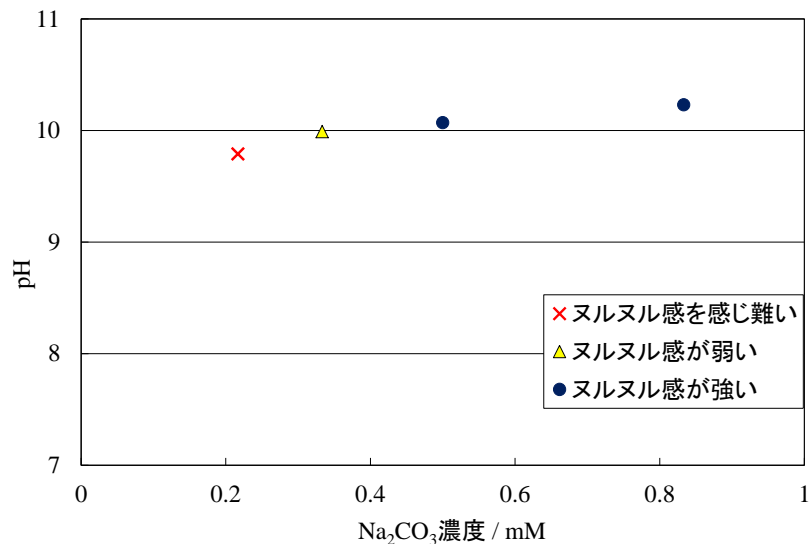


Fig.5 Na_2CO_3 濃度によるヌルヌル感の変化

Fig.5 から, Na_2CO_3 水溶液は, 0.4~0.6mM の濃度でヌルヌル感が得られることがわかった.

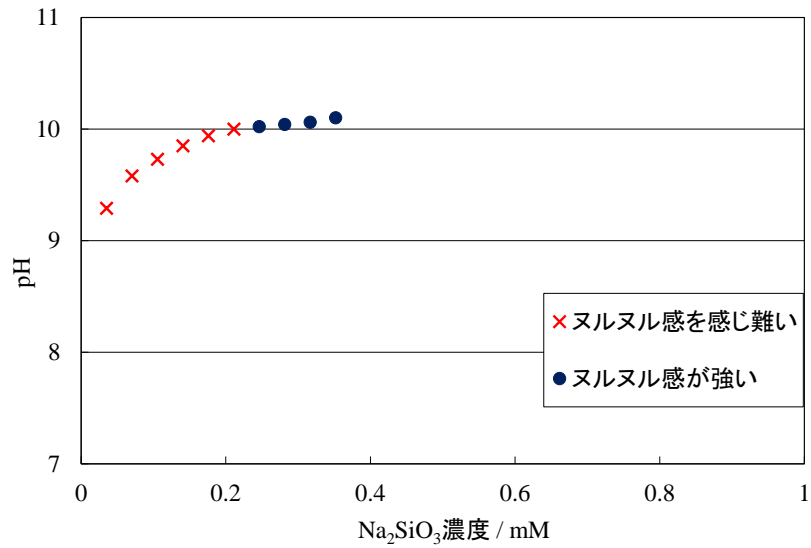


Fig.6 Na₂SiO₃ 濃度によるヌルヌル感の変化

Fig.6 から、Na₂SiO₃ 水溶液は、0.3~0.4mM の濃度でヌルヌル感が得られることがわかった。

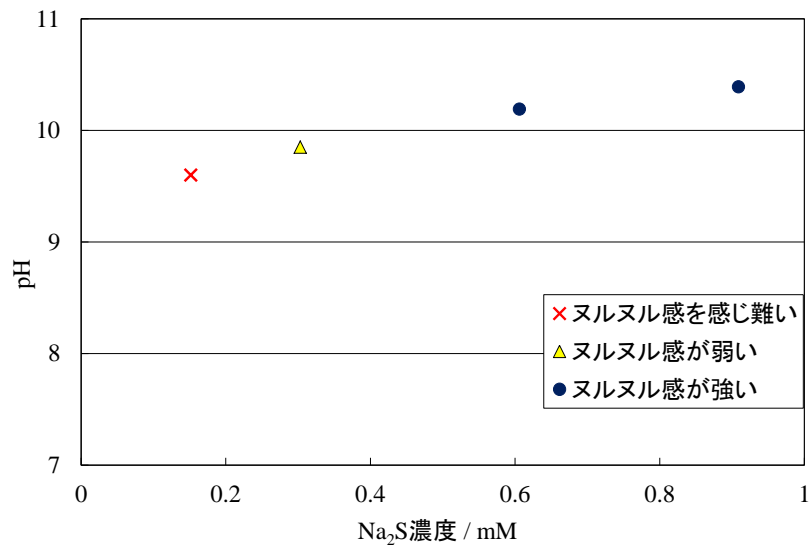


Fig.7 Na₂S 濃度によるヌルヌル感の変化

Fig.7 から、Na₂S 水溶液は、0.3~0.5mM の濃度でヌルヌル感が得られることがわかった。

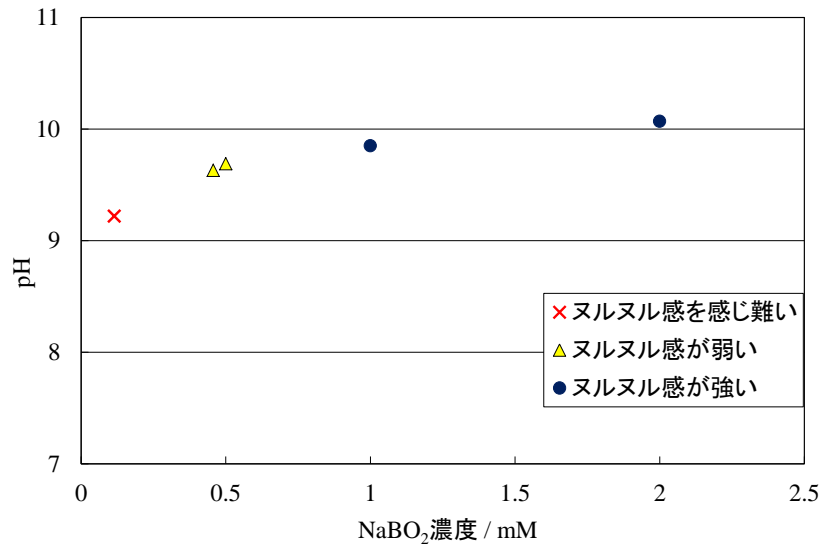


Fig.8 NaBO₂濃度によるヌルヌル感の変化

Fig.8 から、NaBO₂水溶液は、0.5~1.0mM の濃度でヌルヌル感が得られることがわかった。

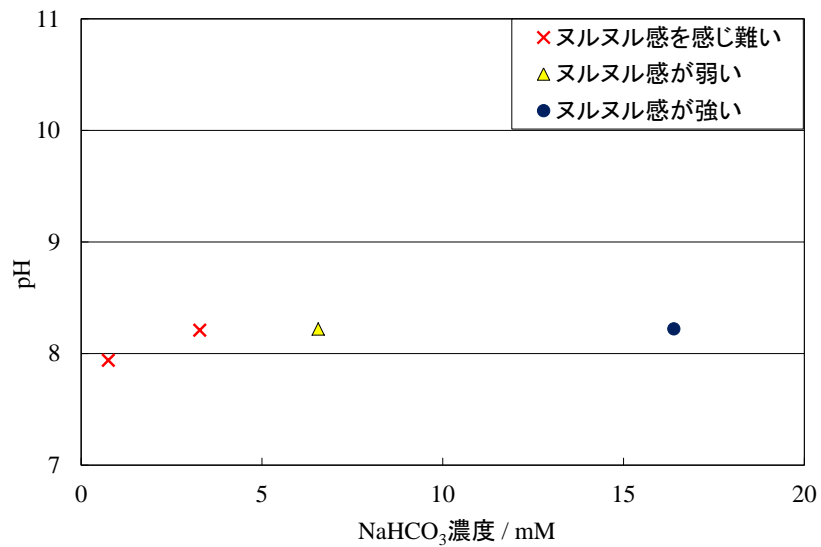


Fig.9 NaHCO₃濃度によるヌルヌル感の変化

Fig.9 から、NaHCO₃水溶液は他の試薬に比べて、10~20 倍近い、7~15mM の濃度でヌルヌル感が得られることがわかった。

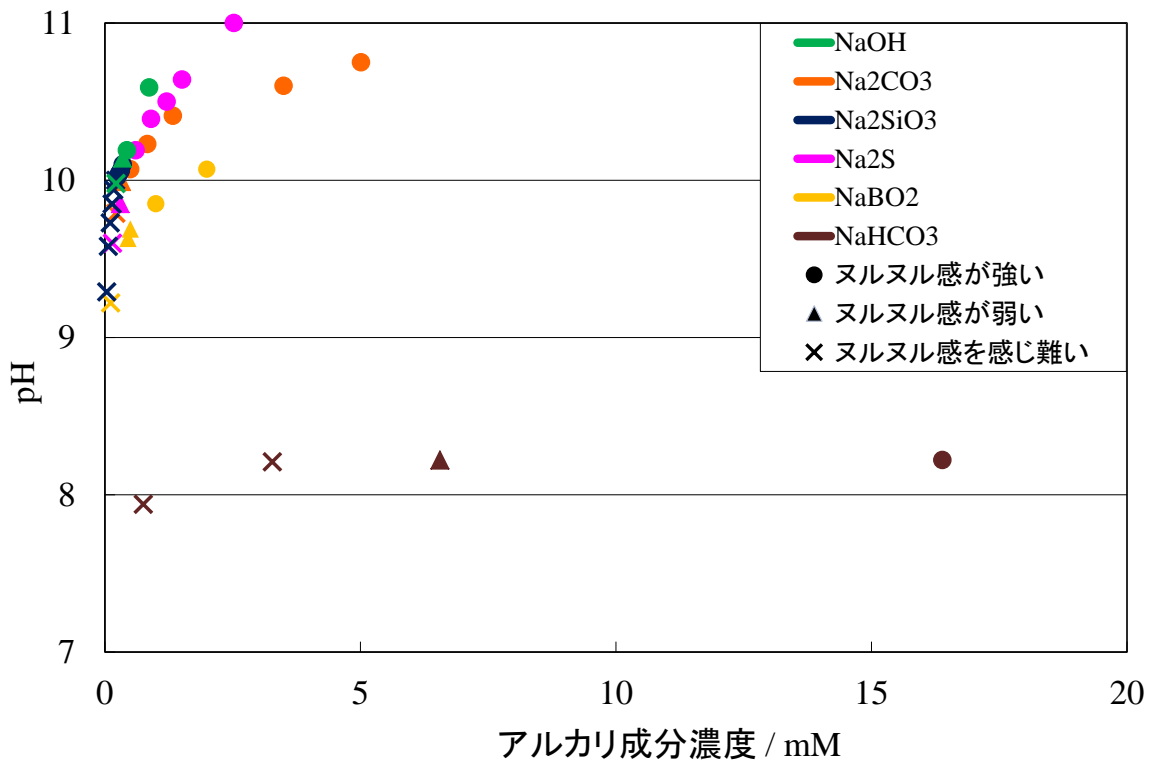


Fig.10 各アルカリ成分濃度によるヌルヌル感の変化

Fig.10 から、 NaHCO_3 はヌルヌル感を得るのに他の試薬の約 10~20 倍近い試薬濃度が必要で、かつ他の試薬に比べて pH8.0 程度と低い値を示した。また、 NaBO_2 もヌルヌル感を得るのに他の試薬に比べて約 2 倍程度の濃度が必要である事が分かった。

4-2 ヌルヌル感を抑制する酸の影響

皮膚のヌルヌル感を阻害する酸の影響について、アルカリ成分濃度と pH の関係を、Fig.11～16 に示す。また、Fig.17 にはそれらをまとめた結果を示す。

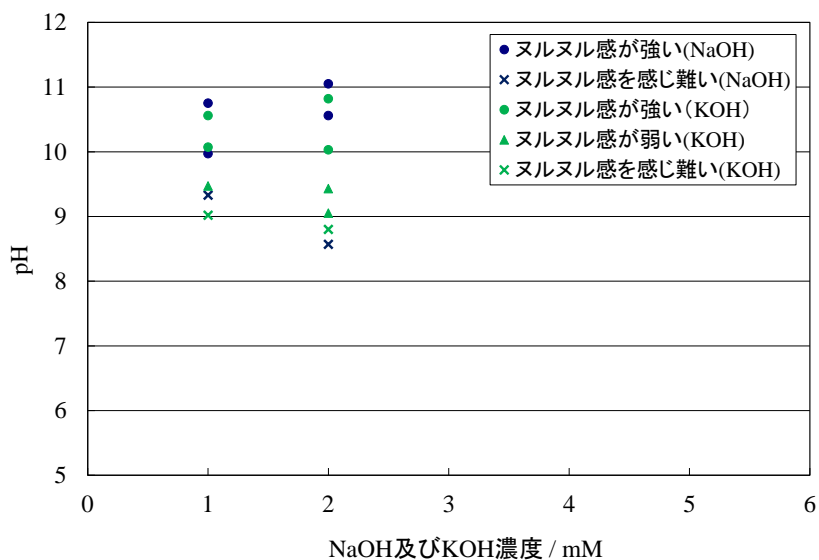


Fig.11 NaOH 及び KOH 水溶液に HCl を加えて pH を下げた際のヌルヌル感の変化

Fig.11 より、NaOH 及び KOH 水溶液共に、濃度が 1.0mM の場合は pH9.0~10.0 でヌルヌル感が失われたが、2.0mM まで濃度を上げると pH9.0 あたりまでヌルヌル感が失われないことがわかった。また、NaOH と KOH のヌルヌル感の傾向に違いが無い事が分かった。

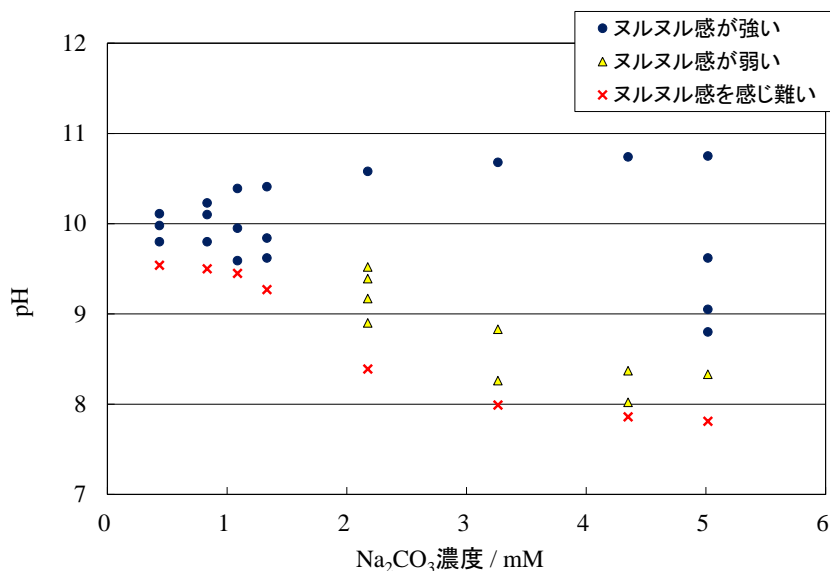


Fig.12 Na₂CO₃ 水溶液に HCl を加えて pH を下げた際のヌルヌル感の変化

Fig.12 より、Na₂CO₃ 濃度が 1.1mM の場合は pH9.5 でヌルヌル感が失われるが、5.0mM まで濃度を上げると pH8.0 あたりまでヌルヌル感が失われないことがわかった。

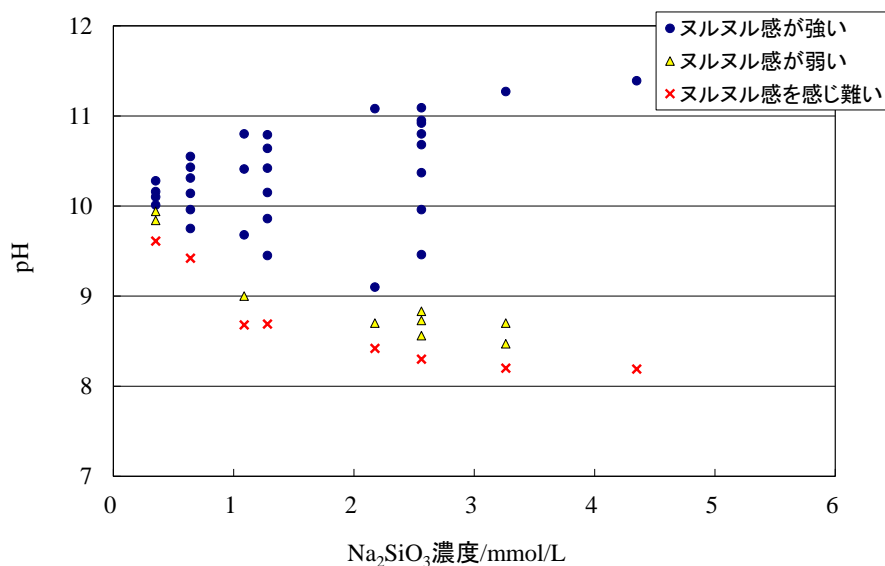


Fig.13 Na₂SiO₃ 水溶液に HCl を加えて pH を下げた際のヌルヌル感の変化

Fig.13 より、Na₂SiO₃ 濃度が 1.1mM の場合は pH8.8 でヌルヌル感が失われたが、3.3mM まで濃度を上げると pH8.5 までヌルヌル感が失われないことがわかった。

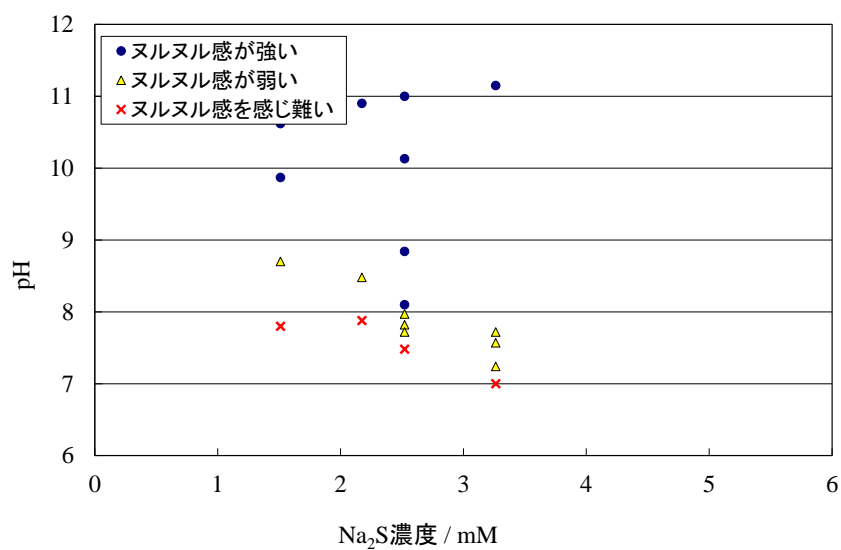


Fig.14 Na₂S 水溶液に HCl を加えて pH を下げた際のヌルヌル感の変化

Fig.14 より、Na₂S 濃度が 1.5mM の場合は pH8.0 でヌルヌル感が阻害されたが、3.5mM まで濃度を上げると 7.0 までヌルヌル感が失われないことがわかった。

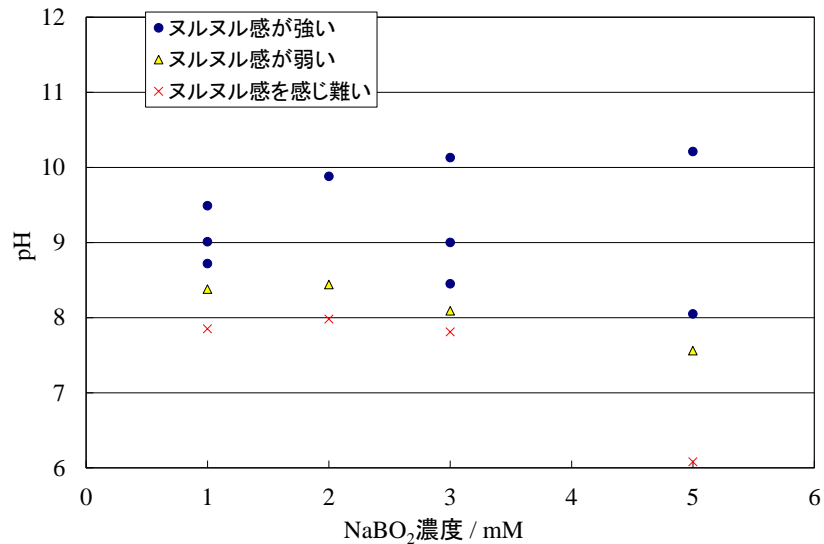


Fig.15 NaBO₂ 水溶液に HCl を加えて pH を下げた際のヌルヌル感の変化

Fig.15 より、NaBO₂ 濃度が 1.0mM の場合は pH8.0 あたりでヌルヌル感が失われたが、5.0mM まで濃度を上げると pH7.5 までヌルヌル感が失われないことがわかった。

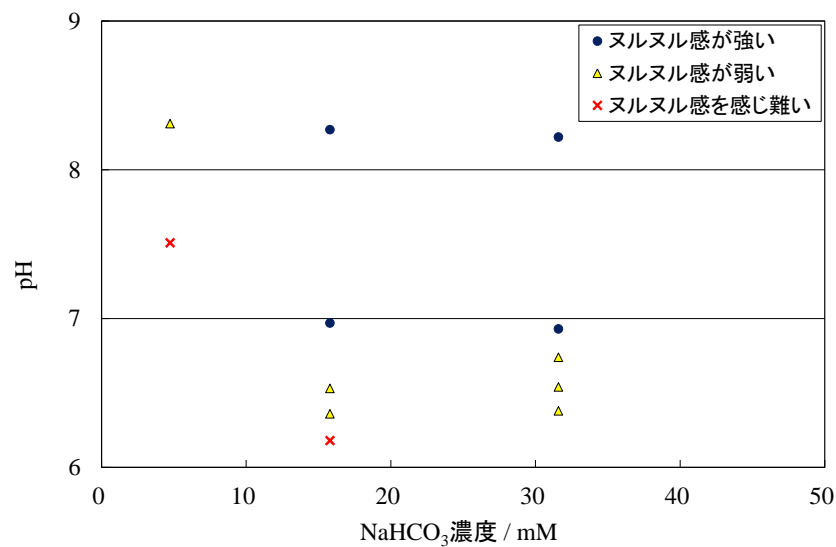


Fig.16 NaHCO₃ 水溶液に HCl を加えて pH を下げた際のヌルヌル感の変化

Fig.16 より、NaHCO₃ は他のアルカリ試薬よりヌルヌル感を得るのに必要な成分濃度が高いため、他のアルカリ試薬より高濃度下で実験を行なった。Fig.16 から、成分濃度 6mM の場合は、pH7.5~8.0 でヌルヌル感が失われたが、濃度を 30mM まで上げると、pH6.5 までヌルヌル感が失われないことがわかった。

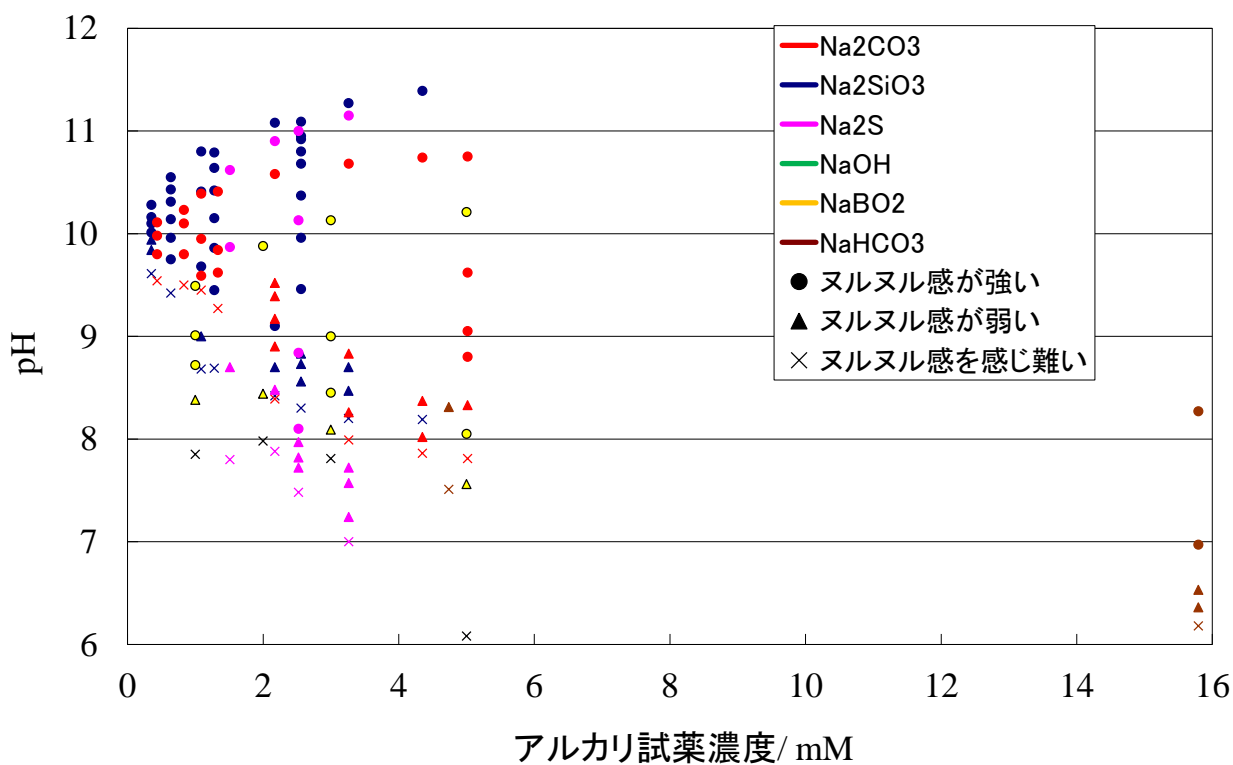


Fig.17 各アルカリ水溶液に HCl を加えて pH を下げた際のヌルヌル感の変化

Fig.17 より、多くのアルカリ成分が酸の添加により、pH8 程度でヌルヌル感を失う。さらに、アルカリ成分濃度が高いほど、酸によるヌルヌル感の阻害を受けにくいことが分かった。また、一般的にヌルヌルする温泉はアルカリ性だといわれてきたが、NaHCO₃ においては、pH6~7 程度の中性~弱酸性辺りでもヌルヌル感が得られる事が分かった。

4-3 ヌルヌル感を抑制する Ca 及び Mg 成分の影響

皮膚のヌルヌル感を阻害する Ca 及び Mg イオンの影響を、それらの濃度とアルカリ成分濃度との関係で、Fig.18~31 に示す。また、Fig.32 及び Fig.33 にはそれらをまとめたものを示す。

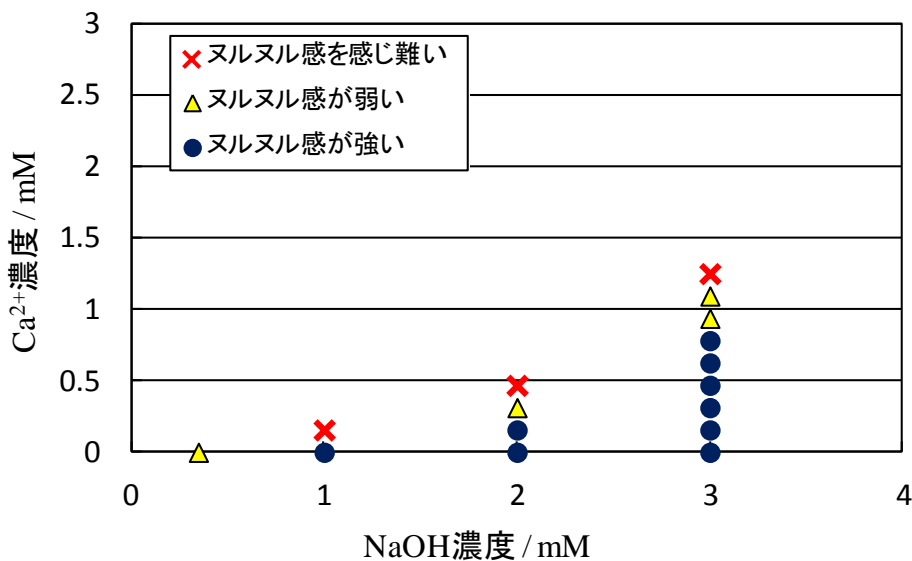


Fig.18 NaOH 溶液に Ca²⁺を添加した際のヌルヌル感の変化

Fig.18 より、NaOH 濃度が 1.0mM の場合は 0.2mM 程度の Ca イオン濃度でヌルヌル感が失われてしまうが、濃度を 3mM まで上げると 1.0mM まで Ca イオン濃度を上げててもヌルヌル感が失われないことがわかった。

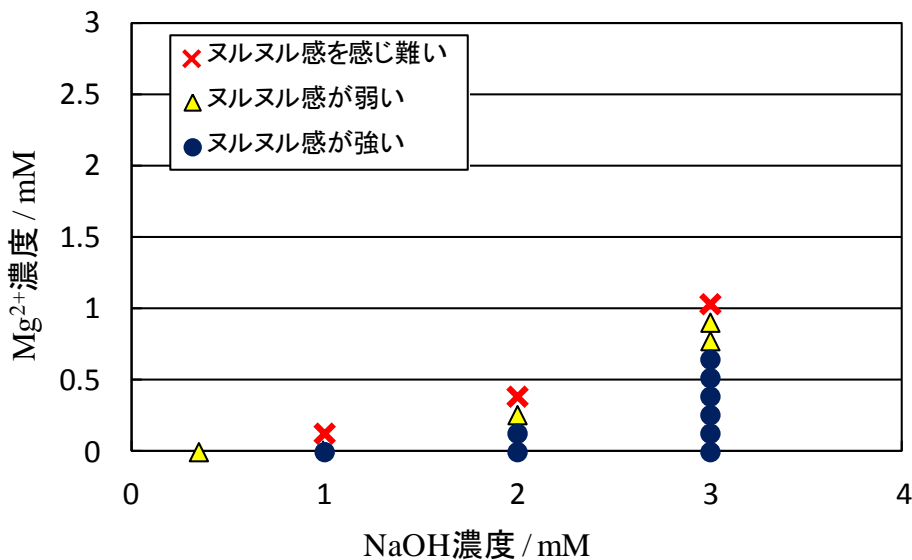


Fig.19 NaOH 溶液に Mg²⁺を添加した際のヌルヌル感の変化

Fig.18 及び Fig.19 より、Ca と Mg のヌルヌル感の阻害の傾向に大きな差はない事がわかった。

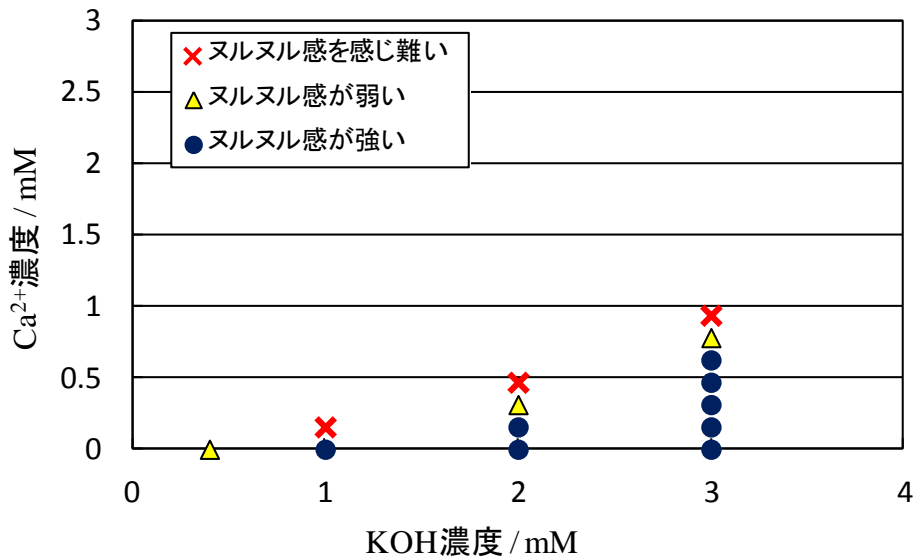


Fig.20 KOH 溶液に Ca²⁺を添加した際のヌルヌル感の変化

Fig.20 より、KOH 濃度が 1.0mM の場合は 0.2mM 程度の Ca イオン濃度でヌルヌル感が失われてしまうが、濃度を 3.0mM まで上げると 0.8mM まで Ca イオン濃度を上げててもヌルヌル感が失われないことがわかった。

また、 Fig.18 の NaOH での結果と比べてもヌルヌル感の傾向にあまり違いはなかった。

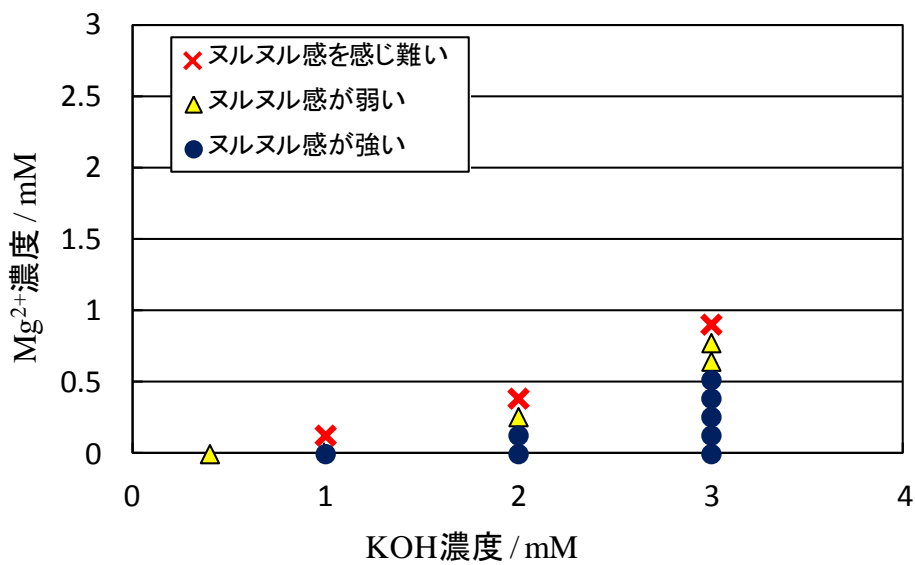


Fig.21 KOH 溶液に Mg²⁺を添加した際のヌルヌル感の変化

Fig.20 及び Fig.21 より、Ca と Mg のヌルヌル感の障害の傾向に大きな差はない事がわかった。

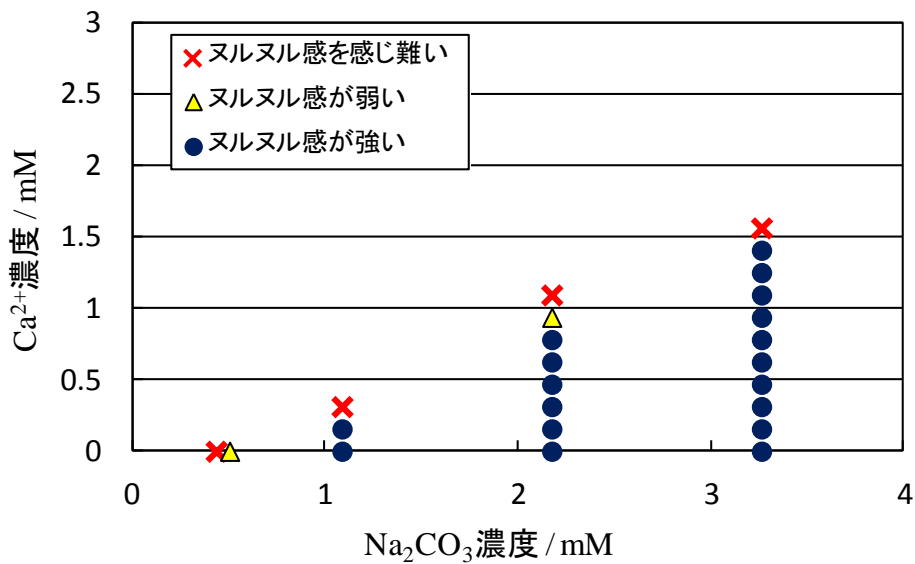


Fig.22 Na₂CO₃溶液に Ca²⁺を添加した際のヌルヌル感の変化

Fig.22 より, Na₂CO₃濃度が 1.1mM の場合は 0.3mM 程度の Ca イオン濃度でヌルヌル感が失われてしまうが,濃度を 3mM まで上げると 1.4mM まで Ca イオン濃度を上げててもヌルヌル感が失われないことがわかった.

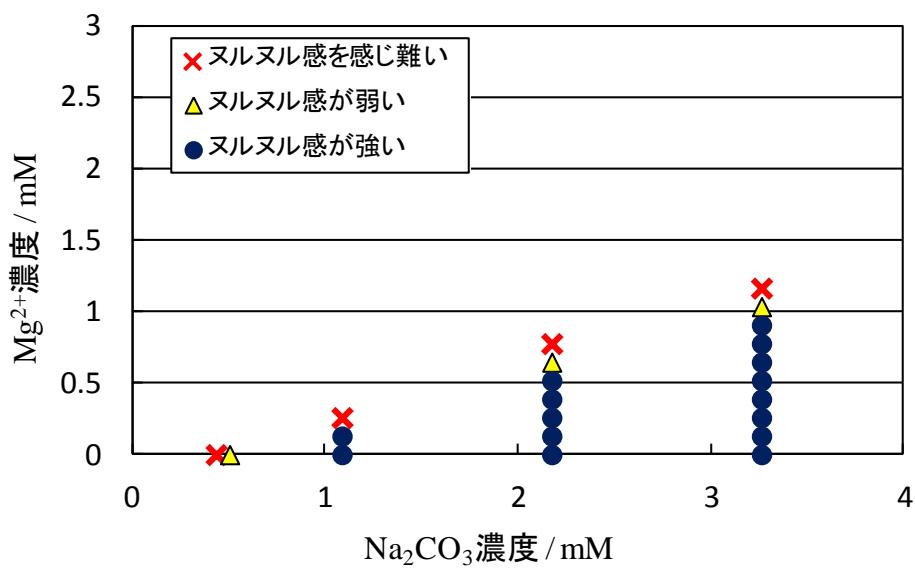


Fig.23 Na₂CO₃溶液に Mg²⁺を添加した際のヌルヌル感の変化

Fig.22 及び Fig.23 より, Ca と Mg のヌルヌル感の障害の傾向に大きな差はない事がわかった.

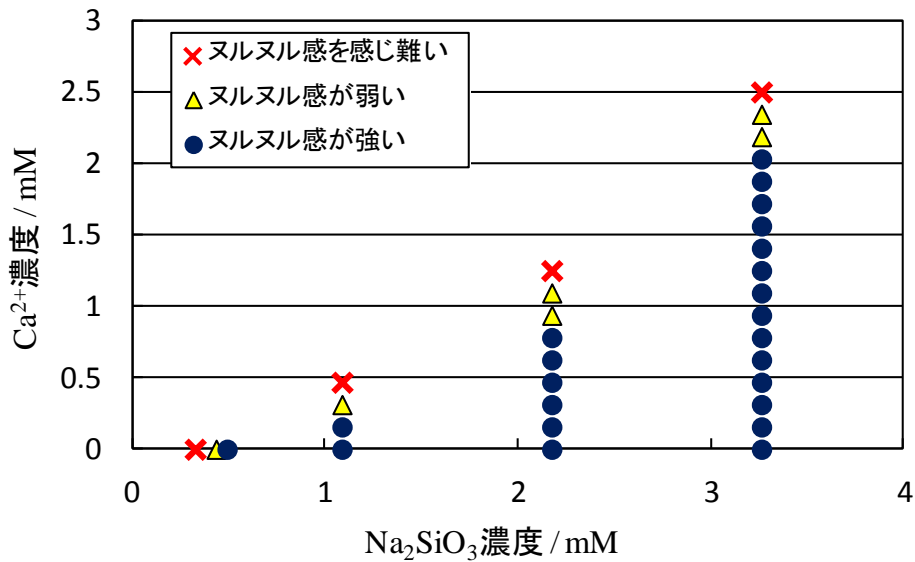


Fig.24 Na₂SiO₃ 溶液に Ca²⁺を添加した際のヌルヌル感の変化

Fig.24 より, Na₂SiO₃ 濃度が 1.1mM の場合は 0.5mM 程度の Ca イオン濃度でヌルヌル感が失われてしまうが, 濃度を 3.3mM まで上げると 2.3mM まで Ca イオン濃度を上げててもヌルヌル感が失われないことがわかった.

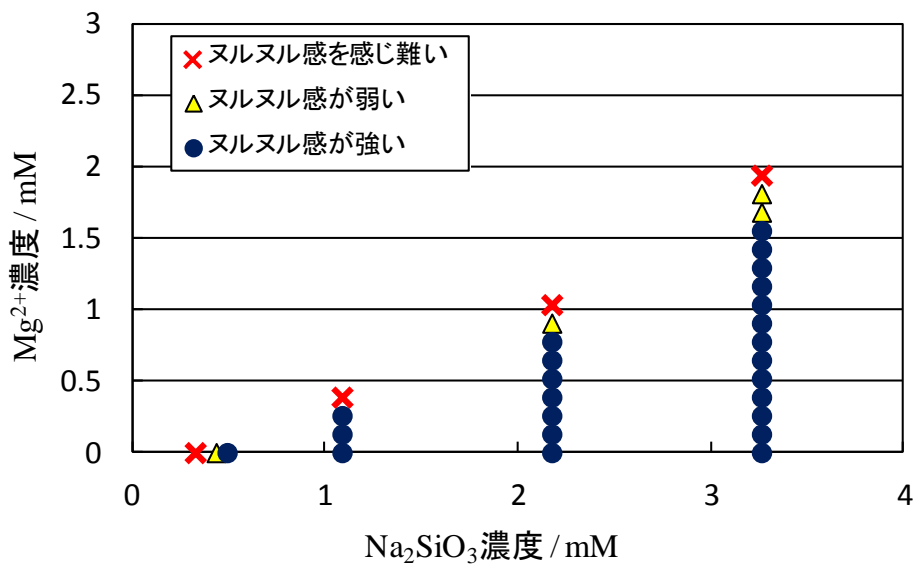


Fig.25 Na₂SiO₃ 溶液に Mg²⁺を添加した際のヌルヌル感の変化

Fig.24 及び Fig.25 より, Ca と Mg のヌルヌル感の障害の傾向に大きな差はない事がわかった.

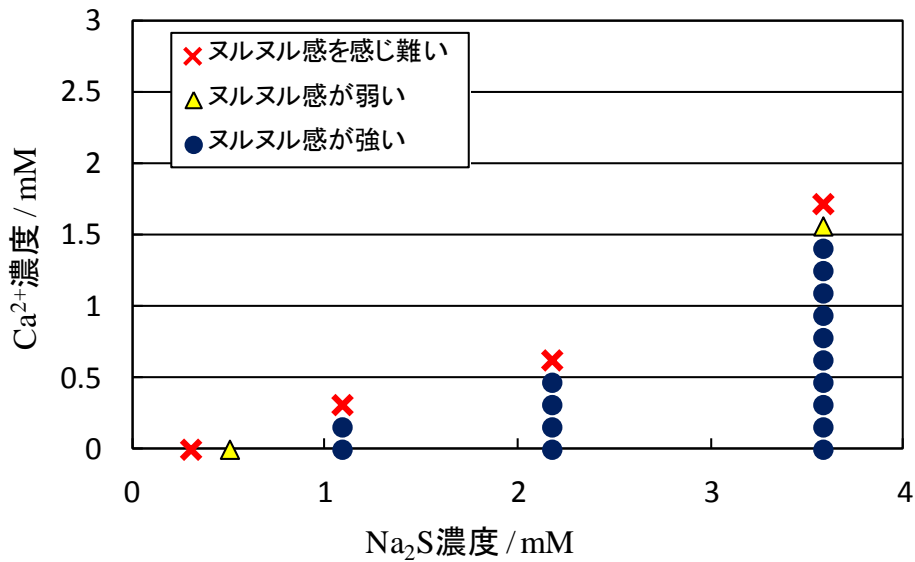


Fig.26 Na₂S 溶液に Ca²⁺ を添加した際のヌルヌル感の変化

Fig.26 より, Na₂S 濃度が 1.1mM の場合は 0.3mM 程度の Ca イオン濃度でヌルヌル感が失われてしまうが, 濃度を 3.6mM まで上げると 1.5mM まで Ca イオン濃度を上げててもヌルヌル感が失われないことがわかった.

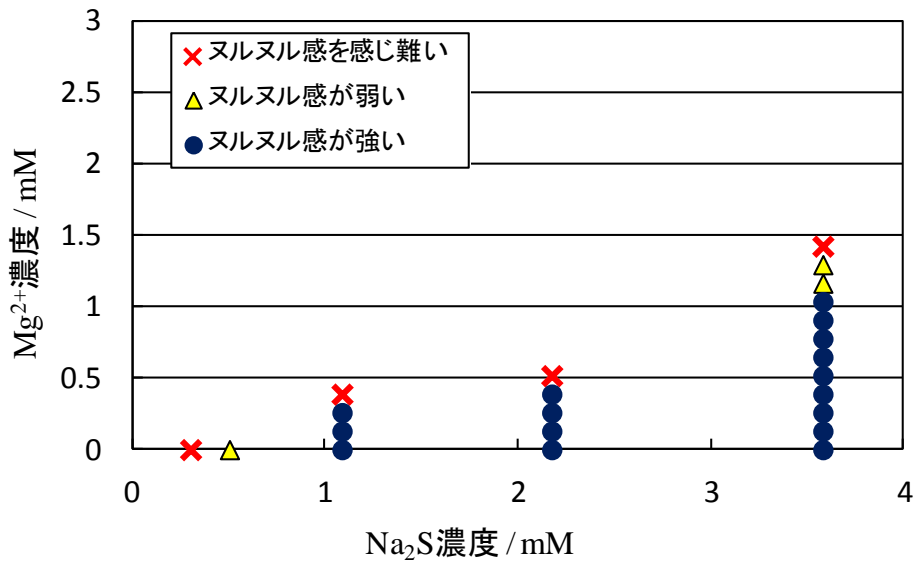


Fig.27 Na₂S 溶液に Mg²⁺ を添加した際のヌルヌル感の変化

Fig.26 及び Fig.27 より, Ca と Mg のヌルヌル感の障害の傾向に大きな差はない事がわかった.

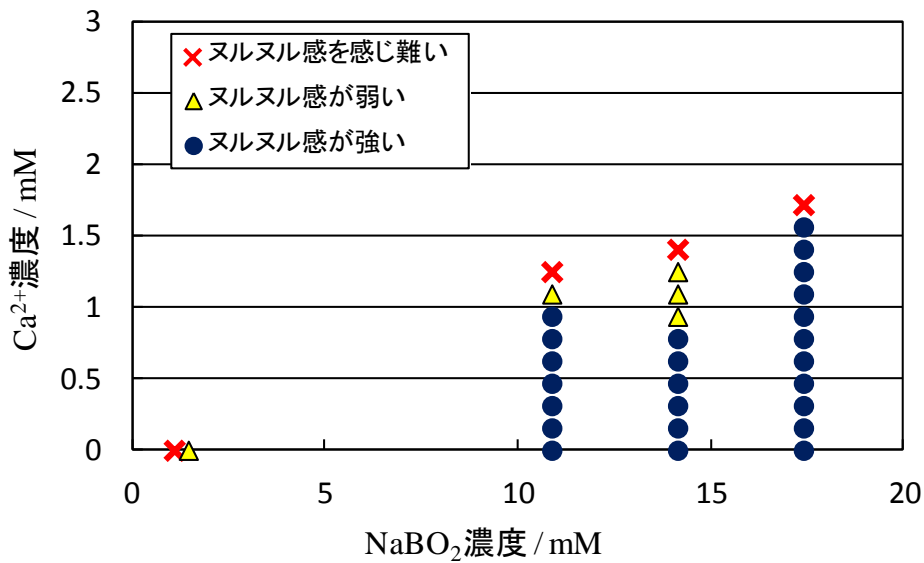


Fig.28 NaBO₂ 溶液に Ca²⁺を添加した際のヌルヌル感の変化

NaBO₂は他のアルカリ試薬と比べてヌルヌル感を得るのに必要な成分濃度が高いため、高濃度下で実験を行なった。Fig.28より、NaBO₂濃度が10.2mMの場合は1.2mM程度のCaイオン濃度でヌルヌル感が失われた。また、濃度を17.5mMまで上げると、他のアルカリ試薬に比べて少なめの1.7mM程度のCaイオン濃度でヌルヌル感が失われることがわかった。このことより、他の試薬に比べてCaによるヌルヌル感の障害の影響を受け易いことがわかった。

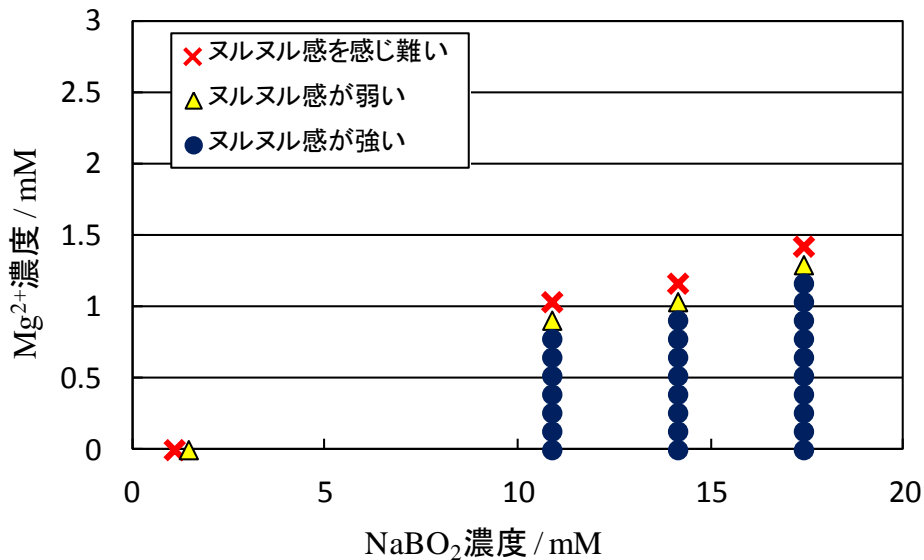


Fig.29 Na₂BO₂ 溶液に Mg²⁺を添加した際のヌルヌル感の変化

Fig.28 及び Fig.29 より、Ca と Mg のヌルヌル感の障害の傾向に大きな差はない事がわかった。

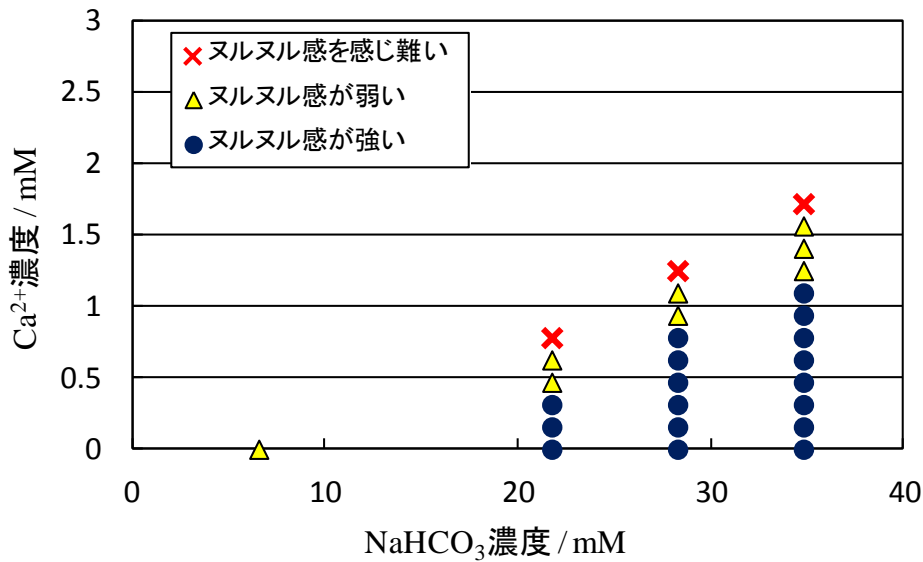


Fig.30 NaHCO₃ 溶液に Ca²⁺ を添加した際のヌルヌル感の変化

NaHCO₃ は他のアルカリ試薬と比べてヌルヌル感を得るのに必要な成分濃度が高いため、高濃度下で実験を行なった。Fig.30 より、NaHCO₃ 濃度が 22mM の場合は 0.8mM 程度の Ca イオン濃度でヌルヌル感が失われた。また、濃度を 35mM まで上げると、他のアルカリ試薬に比べて少なめの 1.7mM 程度の Ca イオン濃度でヌルヌル感が失われることがわかった。このことより、Na₂BO₂ や他の試薬に比べて Ca によるヌルヌル感の障害の影響を受け易いことがわかった

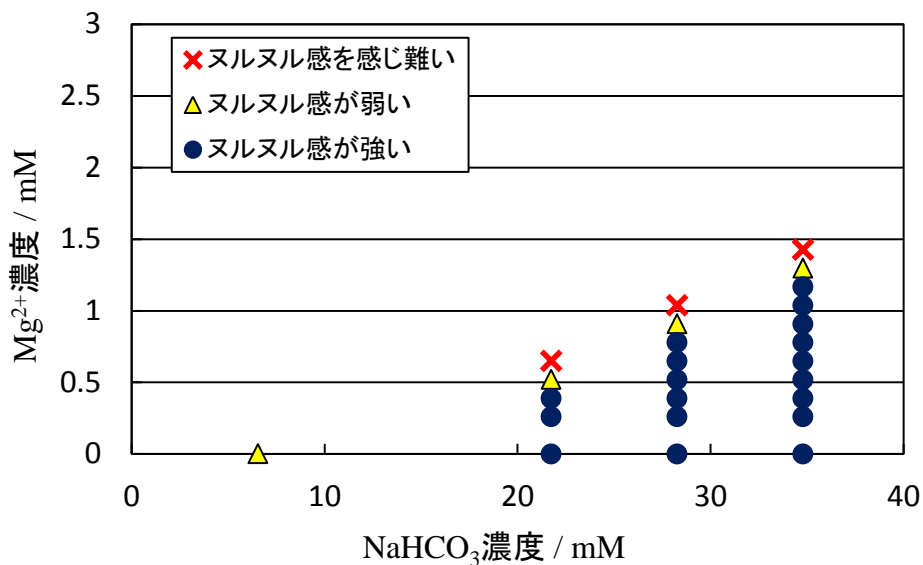


Fig.31 NaHCO₃ 溶液に Mg²⁺ を添加した際のヌルヌル感の変化

Fig.28 及び Fig.29 より、Ca と Mg のヌルヌル感の障害の傾向に大きな差はない事がわかった。

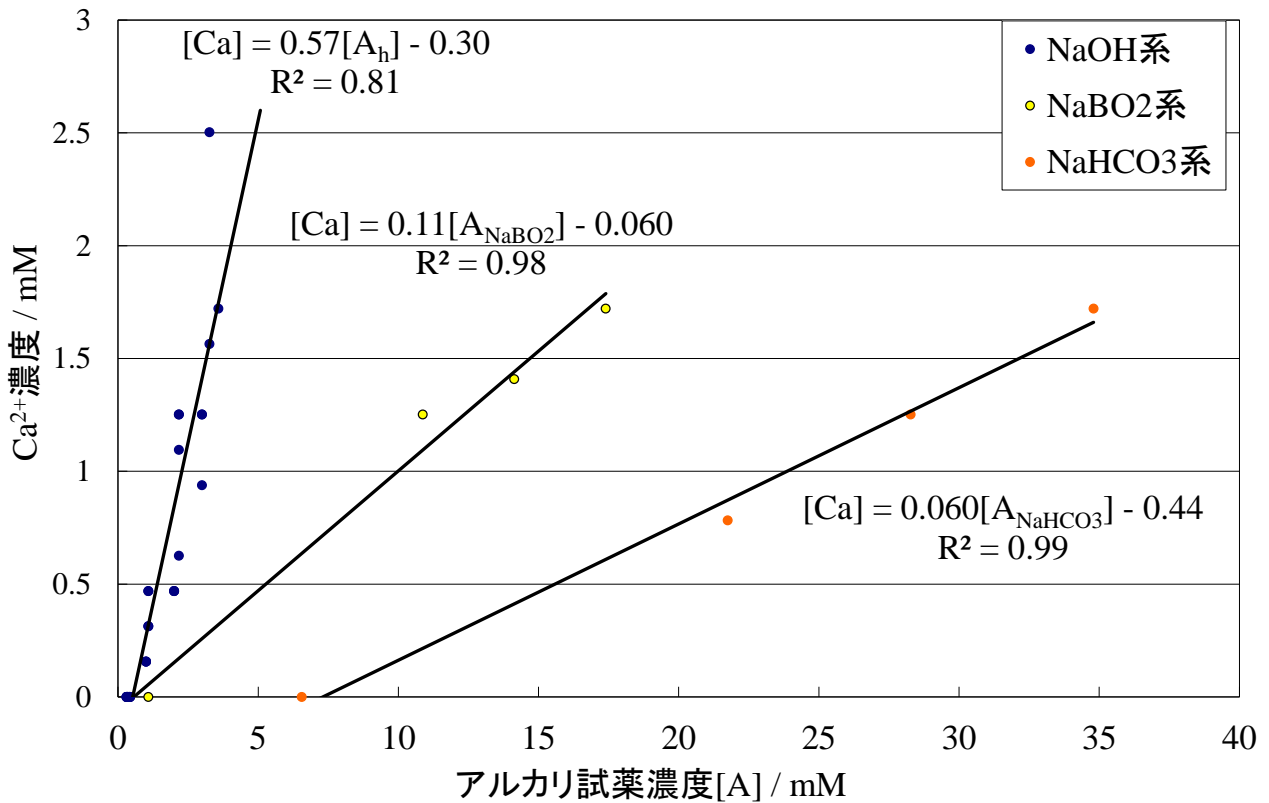


Fig.32 Ca²⁺濃度を増やした際のヌルヌル感を与えるアルカリ成分の限界（最小）濃度

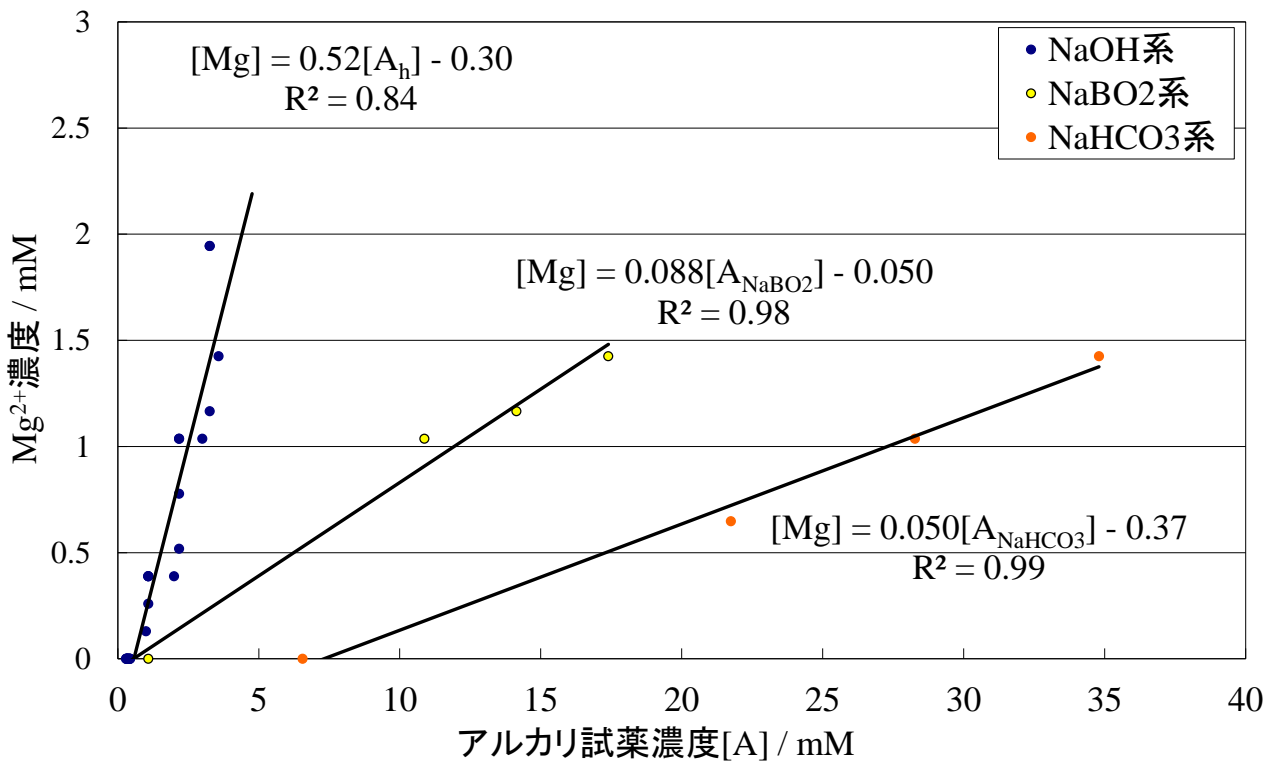


Fig.33 Mg²⁺濃度を増やした際のヌルヌル感を与えるアルカリ成分の限界（最小）濃度

Fig.32 及び Fig.33 より, Ca 及び Mg イオンによるヌルヌル感の阻害を受けにくい順に以下の3グループに分類できる結果を得た. それらの関係を Ca については(4)~(6)式に, Mg については(7)~(9)式に示す.

- NaOH 系(NaOH, KOH, Na₂CO₃, Na₂SiO₃, Na₂S)
- NaBO₂ 系
- NaHCO₃ 系

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.57 [\text{A}_h] - 0.30 \quad (4)$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.11 [\text{A}_{\text{NaBO}_2}] - 0.060 \quad (5)$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.060 [\text{A}_{\text{NaHCO}_3}] - 0.44 \quad (6)$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 0.52 [\text{A}_h] - 0.30 \quad (7)$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 0.088 [\text{A}_{\text{NaBO}_2}] - 0.049 \quad (8)$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 0.050 [\text{A}_{\text{NaHCO}_3}] - 0.37 \quad (9)$$

また, Ca 及び Mg イオンによるヌルヌル感の阻害に大きな差が見られず, ほぼ同じ傾向が見られた. そこで, Ca と Mg イオン濃度を一緒にした[Ca+Mg]とアルカリ成分濃度の関係を Fig.34 に, 関係式は(10)~(12)式に示す.

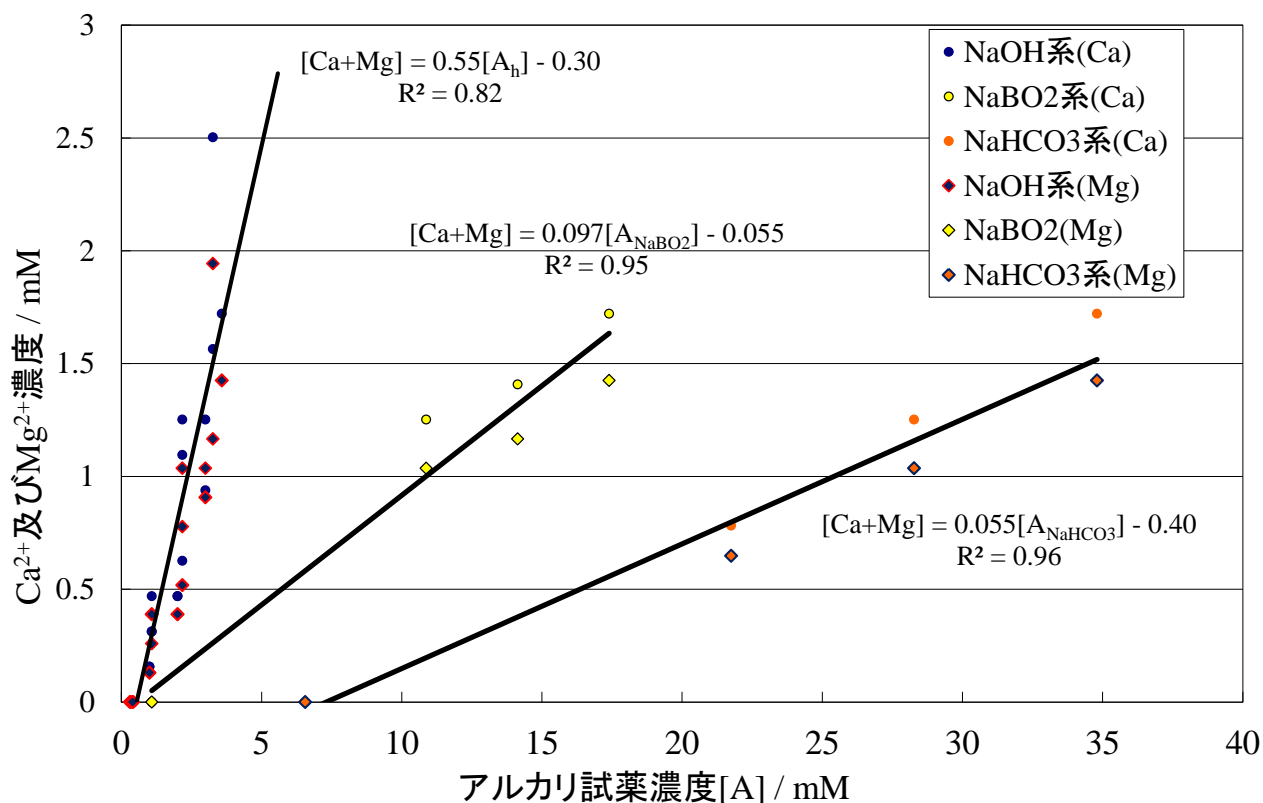


Fig.34 Ca²⁺及び Mg²⁺濃度を増やした際のヌルヌル感を与えるアルカリ成分の限界(最小)濃度

$$[\text{Ca}+\text{Mg}] = 0.55 [\text{A}_h] - 0.30 \quad (10)$$

$$[\text{Ca}+\text{Mg}] = 0.097 [\text{A}_{\text{NaBO}_2}] - 0.055 \quad (11)$$

$$[\text{Ca}+\text{Mg}] = 0.055 [\text{A}_{\text{NaHCO}_3}] - 0.40 \quad (12)$$

なお, $[\text{A}_h]$ は NaOH 系のアルカリ成分濃度[mM], $[\text{A}_{\text{NaBO}_2}]$ は NaBO₂系のアルカリ成分濃度[mM], $[\text{A}_{\text{NaHCO}_3}]$ は NaHCO₃系のアルカリ成分濃度[mM]を示す.

次に, アルカリ成分濃度を[A], 傾きを a, 切片を b とし, (10)~(12)式を一般化すると, 以下の式で表される.

$$[\text{Ca}+\text{Mg}] = a [\text{A}] - b \quad (13)$$

また, アルカリ成分濃度[A]と, $[\text{Ca}+\text{Mg}]$ 成分濃度に対する $[\text{Ca}+\text{Mg}]$ 成分濃度の割合を K とし, (14)式で定義する.

$$K = [\text{Ca}+\text{Mg}] / ([\text{A}] + [\text{Ca}+\text{Mg}]) \quad (14)$$

それ故, (13)及び(14)式から, [A]は(15)式で与えられる.

$$[\text{A}] = b (1 - K) / (a (1 - K) - K) \quad (15)$$

Fig.35 に, (15)式に基づき各アルカリ成分系に対するアルカリ成分濃度[A]と K の関係を示す.

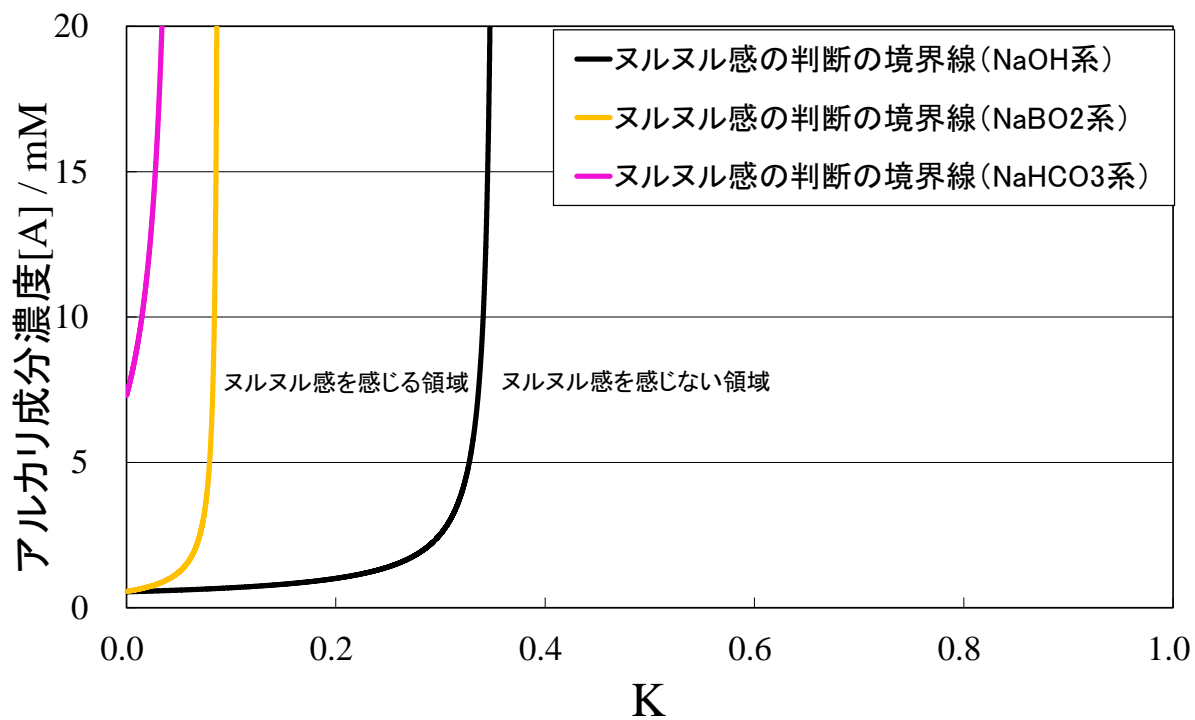


Fig.35 ナルヌル感を与える領域図

各グループのヌルヌル感の判別の境界線において右側がヌルヌル感を感じない領域，左側がヌルヌル感を感じる領域を示す。また， NaHCO_3 はCa及びMgイオンによるヌルヌル感の阻害の影響を受けやすいため他のグループと比べてヌルヌル感を感じる領域が極端に狭い結果を示した。

4.4 全国各地の温泉データでの確認

ここで、全国 506 箇所のヌルヌルする、しない温泉の分析書データを用い、式(10)~(12)の各アルカリ 3 グループについて、ヌルヌル感の判別を行なった結果をそれぞれ Fig.36~38 に示す。また、ヌルヌルしない、するの評価は各温泉についての昔からいわれてきたもの（鳴子温泉のうなぎ湯など）、ブログや旅行サイトでの感想、クチコミ及び自分自身で入って確かめた温泉分析表を採用して求めた。

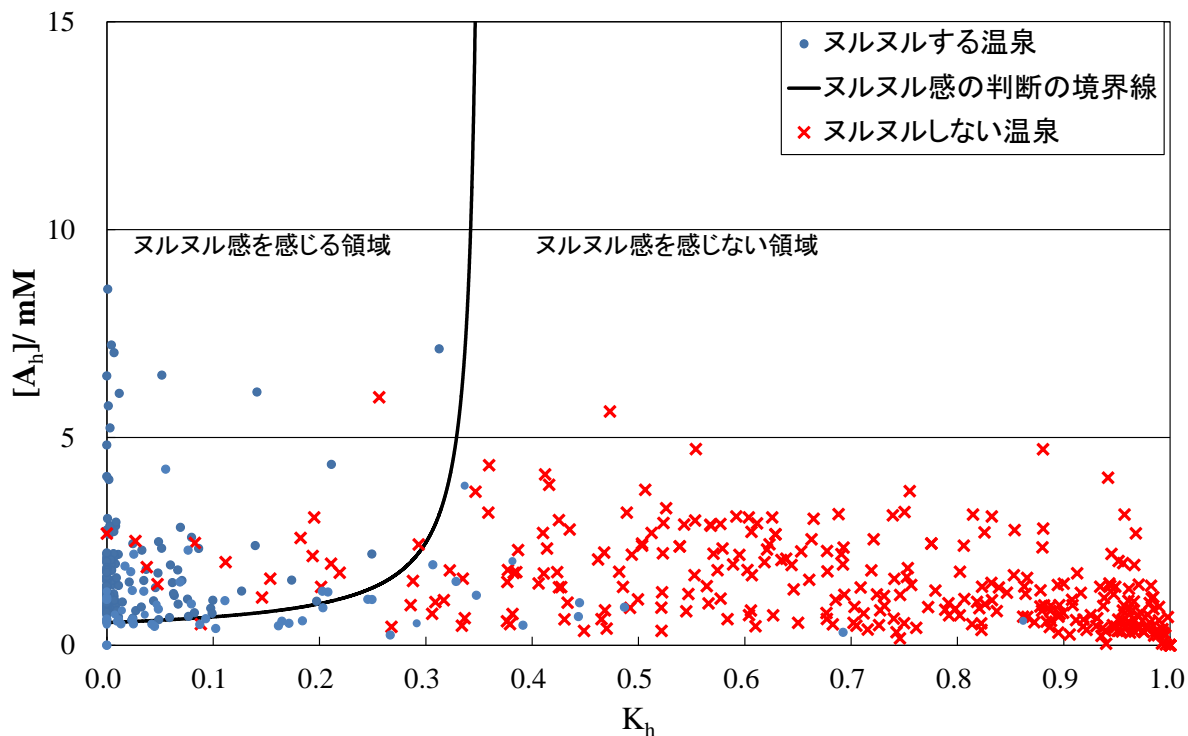


Fig.36 NaOH 系アルカリ成分濃度でのヌルヌル感の判別

Fig.36 より、NaOH 系アルカリ成分のみで判断した場合、506 ヶ所の温泉中上手く判別出来ない温泉が 62 ヶ所あったが、NaOH 系アルカリ成分はアルカリ性単純泉をはじめ、多くの温泉に含まれるため、87.7%の温泉を判別することが出来た。

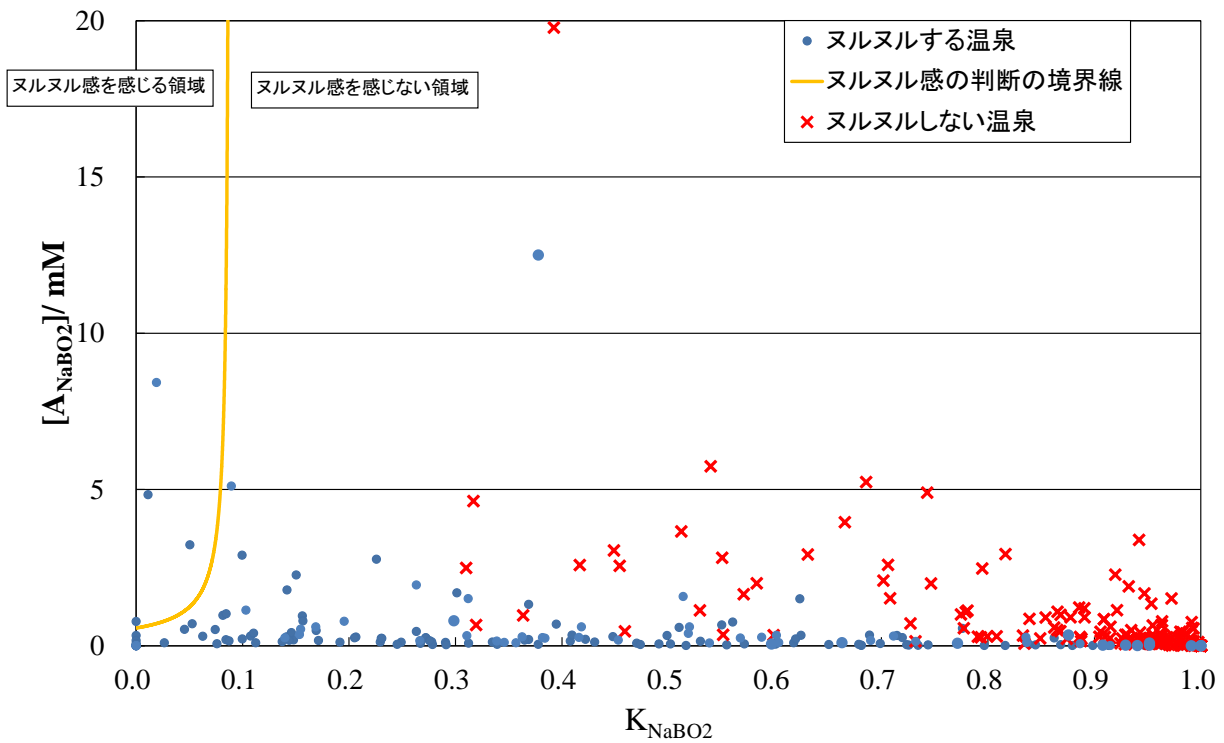


Fig.37 NaBO₂系アルカリ成分濃度でのヌルヌル感の判別

NaBO₂成分主体の温泉は殆どなく、多く含まれている温泉もあるが、それらの温泉は、Ca,Mg成分主体の温泉が多い為、ヌルヌル感は感じない。その為、Fig.37より、判別出来た温泉は506ヶ所中4ヶ所しかなく、0.79%しか判別出来なかった。

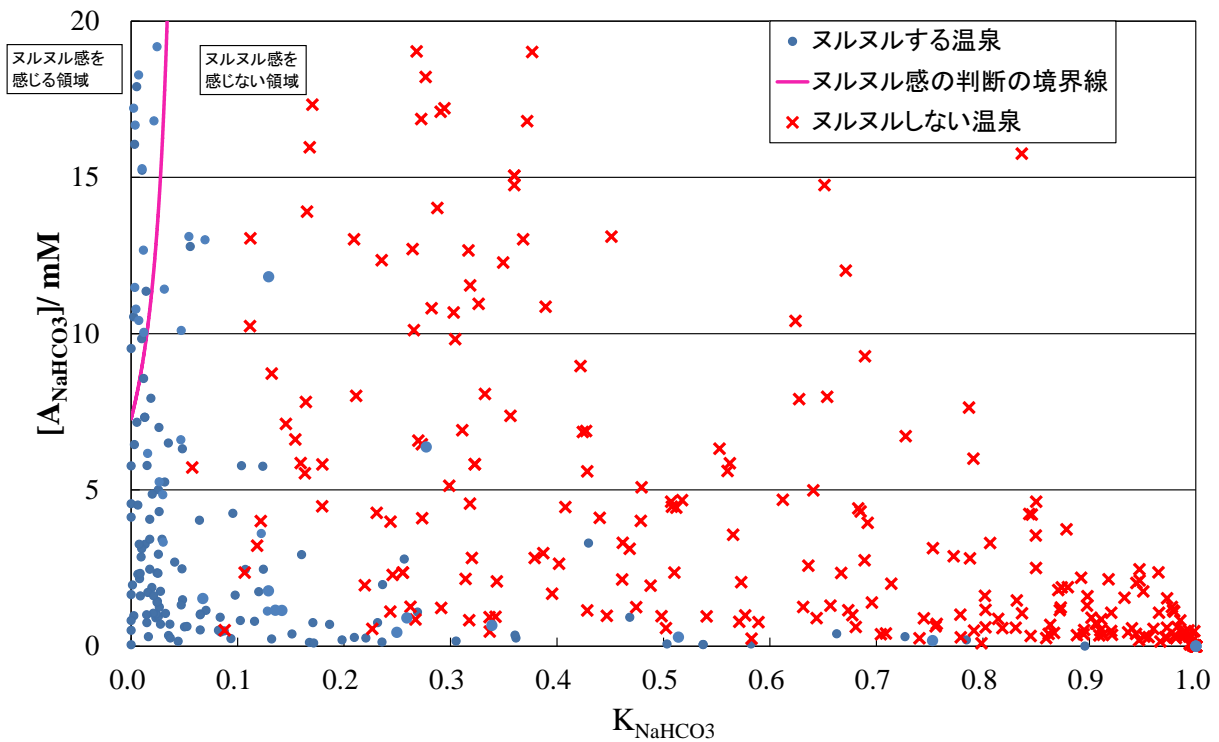


Fig.38 NaHCO₃系アルカリ成分濃度でのヌルヌル感の判別

NaHCO₃成分は多くの温泉に含まれるが、他のアルカリ成分も多く含まれる、NaHCO₃成分が大半を占めるものは少ない。また、NaHCO₃は、Ca,Mgによるヌルヌル感の阻害を受けやすいので、ヌルヌル感を感じる領域が狭い。その為にNaHCO₃成分のみでヌルヌル感を保持出来る温泉が少なく、Fig.38より、判別出来た温泉は506ヶ所中18ヶ所で3.56%しか判別出来なかった。

Fig.36~38より、これらの各アルカリ成分系を最も精度が良かったNaOH系に統一して整理することが有効であると考えられる。

そこで、[Ca+Mg]濃度に対してヌルヌル感の保持に必要なNaOH系[A_h]アルカリ成分濃度に対するNaBO₂系 [A_{NaBO2}]及びNaHCO₃系 [A_{NaHCO3}]のアルカリ成分濃度の割合をまとめたものを、Fig. 39に示す。

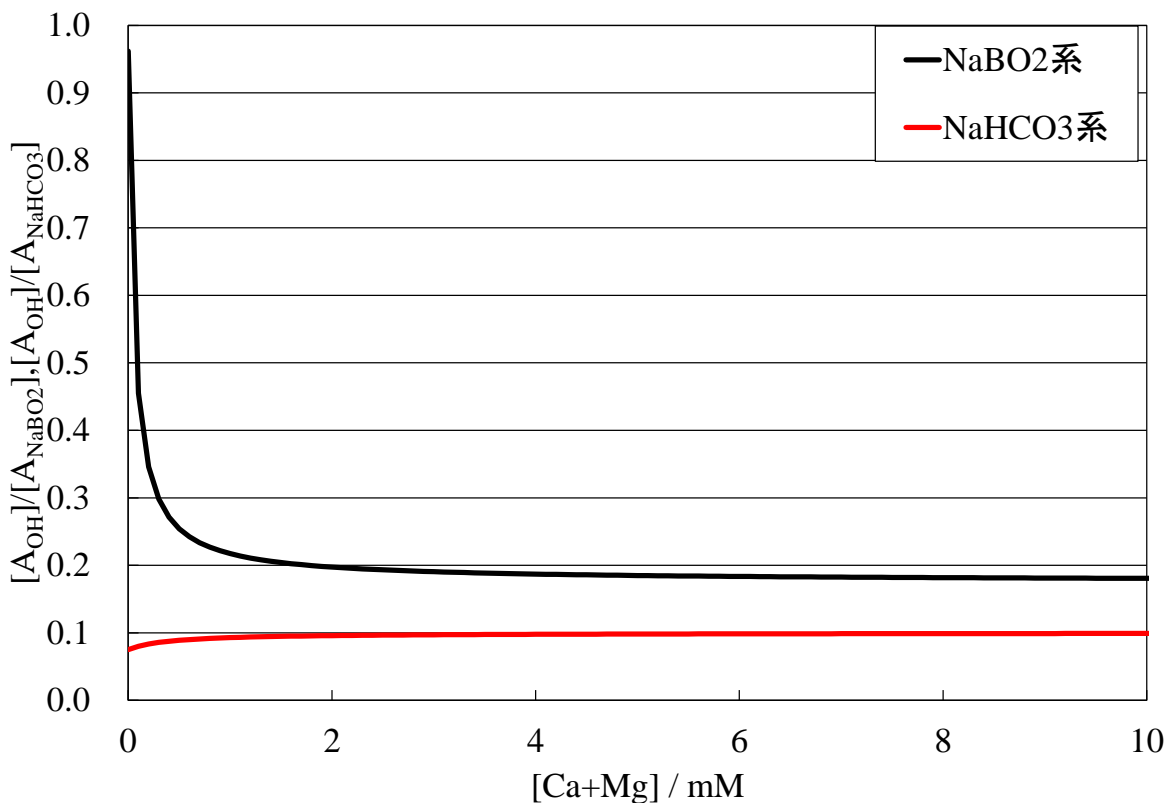


Fig.39 [Ca+Mg]濃度に対してヌルヌル感の保持に必要なNaOH系[A_h]アルカリ成分濃度に対するNaBO₂系 [A_{NaBO2}]及びNaHCO₃系 [A_{NaHCO3}]のアルカリ成分濃度の割合

Fig.39より、NaBO₂系は[Ca+Mg]濃度がゼロの場合、濃度比が0.96であり、ヌルヌル感の保持に必要な成分濃度は、NaOH系とあまり変わらない。しかし、[Ca+Mg]濃度が1mM以上に上がると、濃度比が0.18と下がり、ヌルヌル感の保持に必要な成分濃度が、NaOH系と比べて多く必要になる。

NaHCO₃系を見ると、[Ca+Mg]濃度がゼロの場合、濃度比が0.08であり、ヌルヌル感の保持に必要な成分濃度は、NaOH系と比べて多く必要になる。しかし、[Ca+Mg]濃度が1mM以上に上がると、濃度比が0.1と上がるが、ヌルヌル感の保持に必要な成分濃度は、NaOH系と比べて多く必要になる。また、[A_h]と[A_{NaBO2}]及び[A_{NaHCO3}]の関係式として(16)及び(17)式が得られる。

$$[A_h] = \alpha_{\text{NaBO}_2} \times [A_{\text{NaBO}_2}] \quad (16)$$

$$[A_h] = \alpha_{\text{NaHCO}_3} \times [A_{\text{NaHCO}_3}] \quad (17)$$

Fig.39 より， NaBO_2 系の濃度比 α_{NaBO_2} の範囲は，0.96~0.18， NaHCO_3 系の濃度比 α_{NaHCO_3} の範囲は0.08~0.10となる．そこで，これらの濃度比の最小及び最大値をそれぞれ用いてアルカリ成分濃度を換算し，506の温泉についてヌルヌル感の判別を行なった結果を，Table 3に示す．

Table 3 各変数を用いてアルカリ成分濃度を換算した際のヌルヌル感の判別の精度

濃度比(NaBO_2)	0.96(最大値)	0.18(最小値)
濃度比(NaHCO_3)	0.08(最小値)	0.10(最大値)
判別できた割合[%]	93.5	93.9

Table 3 より，濃度値を最大及び最小値のどちらを用いても，判定の精度に殆ど差はない事がわかった．その理由としては， NaHCO_3 系の濃度比には大きな変化はなく，一方， NaBO_2 系の成分を多く含む温泉はCa及びMgが多いものも多く，明らかにヌルヌルのしないものが大半である為に，ヌルヌル感の判別に影響が出なかった為と考えられる．そこで，これらの濃度比は，[Ca+Mg]濃度が1mM以上で一定の値に収束する事から，(16)式の濃度比を0.18，(17)式の濃度比を0.10とした．

そこで，全体の有効アルカリ成分濃度 $[A_e]$ は，(18)式で示す事ができる．

$$[A_e] = [A_h] + 0.18 \times [A_{\text{NaBO}_2}] + 0.10 \times [A_{\text{NaHCO}_3}] \quad (18)$$

(18)式から得られた有効アルカリ成分濃度 $[A_e]$ を利用して，全国506箇所のヌルヌルする，しない温泉の分析書データから同様の手法でヌルヌル感を判別した．その結果を，Fig.40に示す．

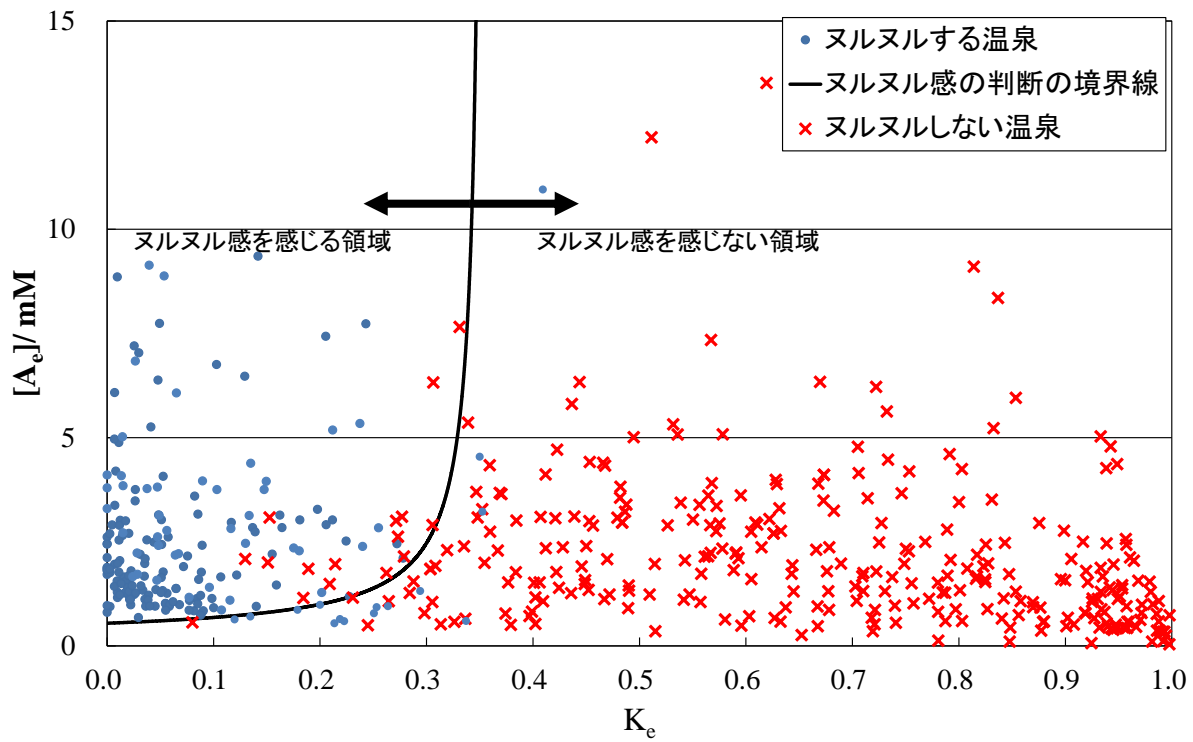


Fig.40 有効アルカリ $[A_e]$ でのヌルヌル感の判別

Fig.40 より、有効アルカリ成分濃度 $[A_e]$ とし、3つのアルカリ成分グループを換算し統一した結果、ヌルヌルの判別の精度が 87.7% から 93.9% まで上昇した。

4-5 ヌルヌル感の判別が出来なかった温泉についての考察

6.1%の温泉のヌルヌル感が判別できないことから、それらの温泉について以下に考察した。

4-5-1 実際はヌルヌルするが計算上ヌルヌルしない温泉に判別された温泉

実際はヌルヌルするが計算上はヌルヌルしない領域に判別された15の温泉の成分を比較したものを、Table 4に示す。

Table 4 実際はヌルヌルするが計算上ヌルヌルしない温泉に判別された温泉の成分

温泉名 施設名	湯瀬 湯瀬ホテル	伊東 東海館	竜島 せせらぎ の湯	五十沢 ゆもとかん ゆもとかん 旧館	五十沢 ゆもとかん 旧館	大沢 大沢温泉	湯野上 会津湯 野上温泉	道後 ホテル 古湧園	岸良 湯治 湯の郷	中川 魚山亭 やまぶき	天竜峡 温泉宿舎 天竜峡	金剛乃湯 リバーサ イドホテル	月光 月光温泉	甲府昭和温 泉ビジネスホテル	月岡 熊堂屋
泉質	アルカリ性 単純温泉	アルカリ性 単純温泉	アルカリ性 単純温泉	アルカリ性 単純温泉	アルカリ性 単純温泉	アルカリ性 単純温泉	アルカリ性 単純温泉	アルカリ性 単純温泉	アルカリ性 単純温泉	アルカリ性 単純温泉	単純弱放 射能温泉	ナトリウム-塩 化物・炭酸水 素塩泉	ナトリウム-塩 化物・硫酸塩・塩 化物泉	ナトリウム-炭酸 水素塩・塩化物泉	含硫黄-ナ トリウム- 塩化物泉
pH	8.9	8.6	9	9.1	9.4	9.2	8.2	9.1	9.6	9.2	9.81	8.54	9	7.8	7.6
陽イオン計/ppm	178	115.3	149	41.787	47.1	187.6	116	79.6	36.5	102.66	80.61	4206.4	457.4	426.8	1119.4
Li ⁺							0.1	0.2				22.5			1.3
Na ⁺	153.2	107.3	137.4	34.99	40	181.8	101.4	71.4	24.8	88.5	76.9	3702	440.3	344.3	1011
K ⁺	2.7	2.4	1.1		1.1	0.9	2	0.7		2	0.3	159.7	2.8	22.4	25.4
NH ₄ ⁺					0.1								57.1		0.4
Mg ²⁺		2.5					0.2	0.4	0.7	0.1	0.1	85.6	0.1	17.5	25.7
Ca ²⁺	22	3.1	10.5	6.797	5.9	4.4	12.3	6.9	8.7	12	3.3	162.9	13.5	41.4	55.6
S ²⁻										0.05		6.8			
Ba ²⁺												2.3			
Al ³⁺	0.1					0.4				0.01	0.01	0.1	0	0.5	
Mn ²⁺												0.3		0.2	
Fe ²⁺						0.1			0.3			7.1	0.7	0.5	
Fe ³⁺															
陰イオン計/ppm	357.8	226.9	297.4	93.422	90.9	191.08	225	138.9	56.8			8972.8	854.9	1020.1	2257.5
F ⁻	3		19.2		1.4	4.6	1.2	11.8	2	0.02	6.6	0.1	7	<0.05	2.4
Cl ⁻	32.4	86.9	14.6	26.29	27.4	60.8	70.1	26.1	9	15.7	51.9	4008	258.6	292.8	1210
Br ⁻		0.2					0.2					12			3.9
I ⁻															2.4
OH ⁻			0.2					0.2	0.7	0.27	1.1				
HS ⁻			0.3	1.422	1.8				0.2		1.1	0.1	0		113.6
S ₂ O ₃ ²⁻															1
SO ₄ ²⁻	300.4	62.7	142.5	27.99	23.6	20.48	97.7	23.8	11	1873	15.5	3.4	530.3	2.5	525
NO ₂ ⁻															
NO ₃ ⁻							0.7	1		0.43		0.1			
HPO ₄ ²⁻		0.8					0.1								
HCO ₃ ⁻	11	70.2	108		27	92.9	55	69.8		17.5		4949	40.6	721.2	389
CO ₃ ²⁻	11	6.1	12.6	16.2	9.3	12.3		6.2	33.1	2.12		0.1	18.4	3.6	10.2
HSiO ₃ ⁻				21.52						9.6	40.6				
BO ₂ ⁻					0.4				0.8	0.06	2.5				
遊離成分計/ppm	87.2	34.2	31.6	0	22.4	27.2	66.4	52.5	29.8			593.2	69	157.1	33.5
H ₂ SiO ₃	87.2	33.1	28.2		22.4	27.2	65.3	48.3	29.8	30.6		45.5	33.9	153.2	18.3
HBO ₂		0.8	3.4				0.7	4.2		0.06		547.7	35.1	3.9	15.2
HAsO ₂		0.3					0.4							<0.05	
遊存物質計/ppm	0	0	0	0	0	0.2	0	0	0			717.8	0		59.8
CO ₂						0.1						717.7		19.4	27.5
H ₂ S						0.1						0.1			32.3

Table 4より、判別出来なかった温泉の大半はアルカリ性単純泉であり、成分的に濃度が低いことが分かった。また、それらの温泉はほとんどヌルヌル感の判別の境界線付近に属している。ヌルヌル感とはあくまでも人の感覚であり、肌質や季節など環境条件などの影響を受け、個人差がある。そこで、ヌルヌル感の判別できなかった温泉のヌルヌル感を判別するグラフの境界線を(15)式の係数 a 及び b の値を 10%変動させた結果を、 Fig.41 に示す。

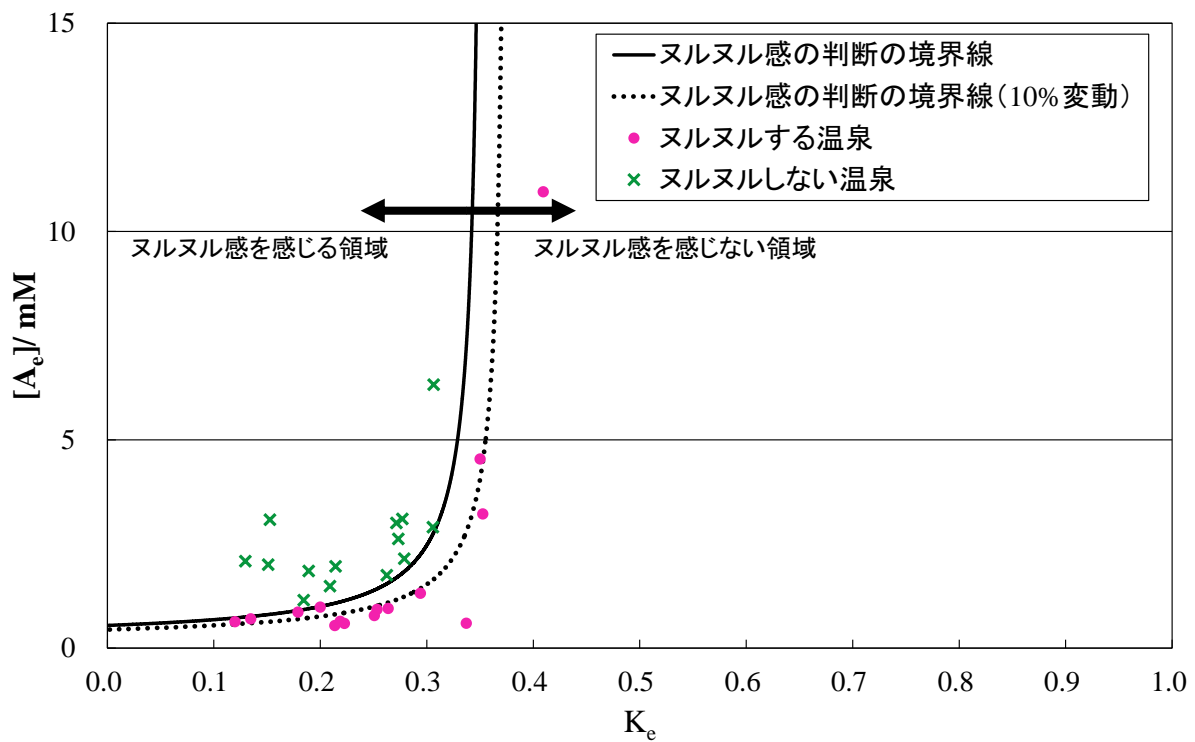


Fig.41 温泉のヌルヌル感の判別

Fig.41 より, a 及び b の値を 10%変動させても, 判別出来なかったヌルヌルする温泉も幾つか判別出来たが, すべて判別出来るに至らなかった. これは, ヌルヌル感の境目は曖昧であり, 前述の個人差や環境条件の他にも, ヌルヌル感が弱い温泉, ヌルヌル感と Ca 及び Mg イオンによるつっぱりが共存している温泉など, ヌルヌル感が微妙な温泉も多く存在する為と考えられる.

4-5-2 実際はヌルヌルしないが計算上ヌルヌルする温泉に判別された温泉

実際はヌルヌルしないのに計算上ヌルヌルする領域に判別されてしまった温泉の分析表を Table 5 に示す。

Table 5 実際はヌルヌルしないが計算上ヌルヌルする温泉に判別された温泉の成分

温泉名 施設名	層雲峡 ランドホテル	鳴子 ますや旅館	鳴子 ゆさや旅館 (露天)	栗野岳 南州館	奥山田 ニュー笠岳	鳴子 岡崎荘	後生掛 後生掛温泉	霧島 霧島ホテル			明礬 鶴寿泉	ふけの湯 秘湯の宿 ふけの湯	奥塩原新湯 奥塩原 新湯温泉	阿寒湖温泉 阿寒湖温泉	地獄(新湯) 清風荘
泉質	単純温泉	含硫黄-ナトリウム-塩化物泉	含硫黄-ナトリウム-硫酸塩・塩化物泉	酸性・含鉄-アンモニウム-硫酸塩泉	単純硫黄温泉(硫化水素型)	含硫黄-Na-硫酸塩・塩化物泉(HS型)	酸性-単純硫黄泉	単純温泉	単純温泉	単純温泉	単純酸性温泉	単純酸性泉	単純酸性硫酸泉	単純温泉	単純酸性硫酸温泉(硫化水素型)
pH	7.6	7.8	7.4	1.9	6.8	6.0	2.9	5.8	3.2	3.5	2.5	2.4	2.6	6.7	2.5
陽イオン計/ppm	160.7	695.2	445.9	417.52	167.6	302.3	42.3	92.7	84.4	86.8	69.9	49.1	28.2	126.9	148.3
H ⁺			10.85				1.3		0.6	0.3	3.2	4			2.5
Li ⁺		0.4	0.4			0.1	<0.1					<0.1	2.5		
Na ⁺	130.2	581.1	392.4	34.05	107.8	280.8	5.5	38.1	36	35.8	17.7	7.3	4.8	74.6	13.1
K ⁺	8.5	31.3	30.5	5.82	15.6	9.2	1.7	19.5	26	19.6	9.4	4	1.7	6.4	4.5
NH ₄ ⁺	5.2	0.5	0.7	185.5		0.3	0.4				2.1	0.6		0.3	14.3
Mg ²⁺	1.1		1	27.26	3.6	1	4.4	7.9	6.4	7	6.3	3.2	2.5	13.2	10.1
Ca ²⁺	15.5	86	20.6	67.01	38.9	10.8	8.5	26.5	10.9	21.7	14.6	9	6.3	29.5	31
Sr ²⁺		0.3	0.4		0.3		<0.1					<0.1			
Ba ²⁺							0.1					0.2			
Al ³⁺		0.4	0.2	62.58	1		11		1.7	1.5	12.3	9.7	8.8		37
Mn ²⁺	0.2		0.1	1.65	0.4		0.4	0.4	0.1	0.2	0.7	0.1	0.1	0.2	0.4
Fe ²⁺				22.8		0.1	5.4	0.3	2.5	0.3	3.6	11	1.4	2.7	15
Fe ³⁺							3.6		0.2	0.4		<0.1			20.4
Cu ²⁺							<0.1					<0.1			
Zn ²⁺							<0.1					<0.1	0.1		
陰イオン計/ppm	353	1256	949.4	2306.673	309.5	565.7	181.8	200.7	213.1	209	333.8	332.7	240.3	335.8	602.2
F ⁻	1.4	5.3	0.1		0.7		<0.1	0.5	1	0.8		<0.1		0.3	0.6
Cl ⁻	58.6	978.4	196	5.673	133.4	160	<0.1	22.8	33.1	26.7	3.3	2	10.7	32.6	5.1
Br ⁻							<0.1					<0.1			
I ⁻							<0.1					<0.1			
OH ⁻															
HS ⁻	0	4.2	6.8		13.1	2.8	<0.1					<0.1			
S ₂ O ₄ ²⁻	1.7	1.2	2.3			0.8	4.5	0.2				0.2			
HSO ₄ ⁻				1044			7.2	9	4.7	31.9	39	17.9		46.5	
SO ₄ ²⁻	84.8	190.4	498.9	1257	104.3	350	170.1	152.7	169.8	176.8	297.2	291.3	211.7	42.6	549.6
NO ₂ ⁻											0.9				
PO ₄ ³⁻	0.1														
H ₂ PO ₄ ⁻							<0.1				0.5				0.4
HPO ₄ ²⁻						0.1						0.2		0.1	
AsO ₂ ⁻															
HCO ₃ ³⁻	196.2	76.5	244.2		58	52		24.7						260.2	
CO ₃ ²⁻	10.2														
遊離成分計/ppm	117	405	222.8	553.3	270.7	169.6	129.7	201.7	153.5	167.6	138.6	156.1	90.1	202.6	247.1
H ₂ SiO ₃	101.4	200.1	179.7	465.7	161.2	140.3	109.4	201.7	153.3	167.6	136.2	156.1	89.8	189.3	240.2
HBO ₂	15.4	202.7	42.6	87.6	109.1	29	20.3				2.1	<0.1	0.2	13.3	6.6
HAsO ₂	0.2	2.2	0.5		0.4	0.3	<0.1		0.2			<0.1			
H ₂ SO ₄											0.3		0.1		0.3
溶存物質計/ppm	5.8	61.2	45.3	0.765	47.9	42.7	125.7	32.9	50.4	46	621	241.1	55.4	59.7	192
CO ₂	5.3	30.4	41.2		24.4	35.7	122.2	32.9	50.4	46	621	240.2		59	185.5
H ₂ S	0.5	0.8	4.1	0.765	23.5	7	3.5					0.9	55.4	0.7	6.5

Table 5 より、泉質は様々であり、際立った共通性は無いように見える。ヌルヌルする領域に判別されてしまうという事は、Ca 及び Mg 成分が少なく、アルカリ成分が多いと考えられるが、Table 5 を見る限り、Ca 及び Mg 成分はやや少なめである。NaHCO₃ と考えられる HCO₃⁻ イオンはやや含まれるが、他のアルカリ成分は見当たり難い。しかし、遊離成分を見ると H₂SiO₃ (メタケイ酸) が多いことが分かる。メタケイ酸は多くの温泉に含まれ、アルカリ性の温泉においてはアルカリ由来の成分としてヌルヌル感の原因といわれている。しかし、鉱泉分析法によるメタケイ酸の分析では SiO₂ として測定されており、他のアルカリ成分と違い酸性下でも測定される為、アルカリ由来なのか、酸としてのメタケイ酸成分なのか疑問となる。そこで、ある一定の pH を境目にし、それより低い pH を示す温泉の [An] 計算でメタケイ酸成分をゼロとして除外し、これまでと同様の手法でヌルヌル感の判別をした。Fig. 42 に、全国 506 の温泉の pH と各温泉に含まれると想定できるアルカリ成分に対するメタケイ酸成分の割合をまとめた。(※成分表に pH が記載されていないものは除外した)

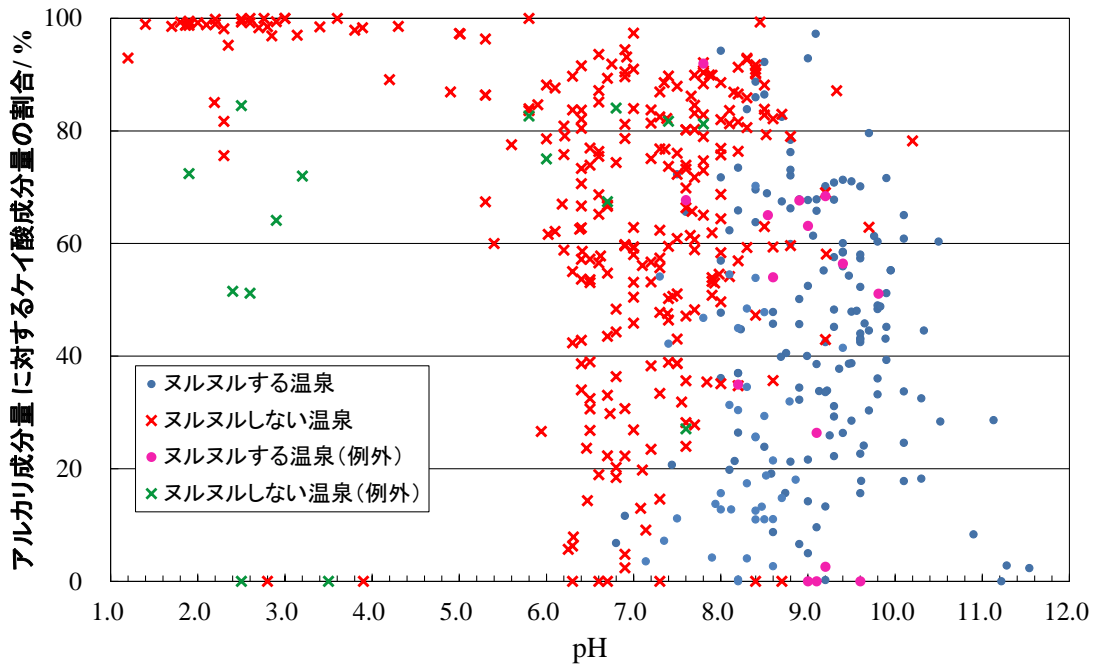


Fig. 42 各温泉のアルカリ成分に占めるメタケイ酸成分の割合と pH の関係

Fig.42 より、実際はヌルヌルしないが計算上ヌルヌルする温泉に判別されてしまう温泉(緑×印)はメタケイ酸成分が占める割合が高く、pH は酸性～中性が多い事が分かった。そこで、境目の pH を酸性～中性～アルカリ性の境目として pH6.0, 6.5, 7.0, 7.5, 8.0, 8.5, 9.0 にそれぞれ設定し、ヌルヌル感の判別を行なった。それらの結果を、Table 6 に示す。

Table 6 特定の pH を境目にメタケイ酸成分を除外してヌルヌル感を判別した結果

メタケイ酸成分制限のpH	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0
判別出来た割合[%]	95.8	96.0	96.6	96.4	96.0	93.3	90.5

Table 6 より、pH6.0~pH8.0 を境目にした場合は、95.8%~96.6%の温泉のヌルヌル感を判別でき、より高い精度で判別することができた。この理由は、Fig.42 より、判別出来ないヌルヌルしない温泉の pH が 8.0 未満に多く存在し、尚且つアルカリ成分に対してメタケイ酸成分が占める割合が高い為と考えられる。一方、pH8.5 及び pH9.0 を境目にした場合は、93.3%及び 90.5%とやや低い精度を示した。この理由はヌルヌルする pH8.5 以上の高アルカリ性泉が含むアルカリ成分に対するメタケイ酸の割合が高い為、メタケイ酸成分を除外することでアルカリ成分濃度が低くなり、ヌルヌル感を判別できなくなり精度が下がった為と考えられる。

これらの結果より、一番精度の高かった pH7 を境目に、pH7 未満でメタケイ酸成分を除外することにした。また、pH7 を境目に設定し、ヌルヌル感の判別を行なった結果を、Fig.43 に示す。

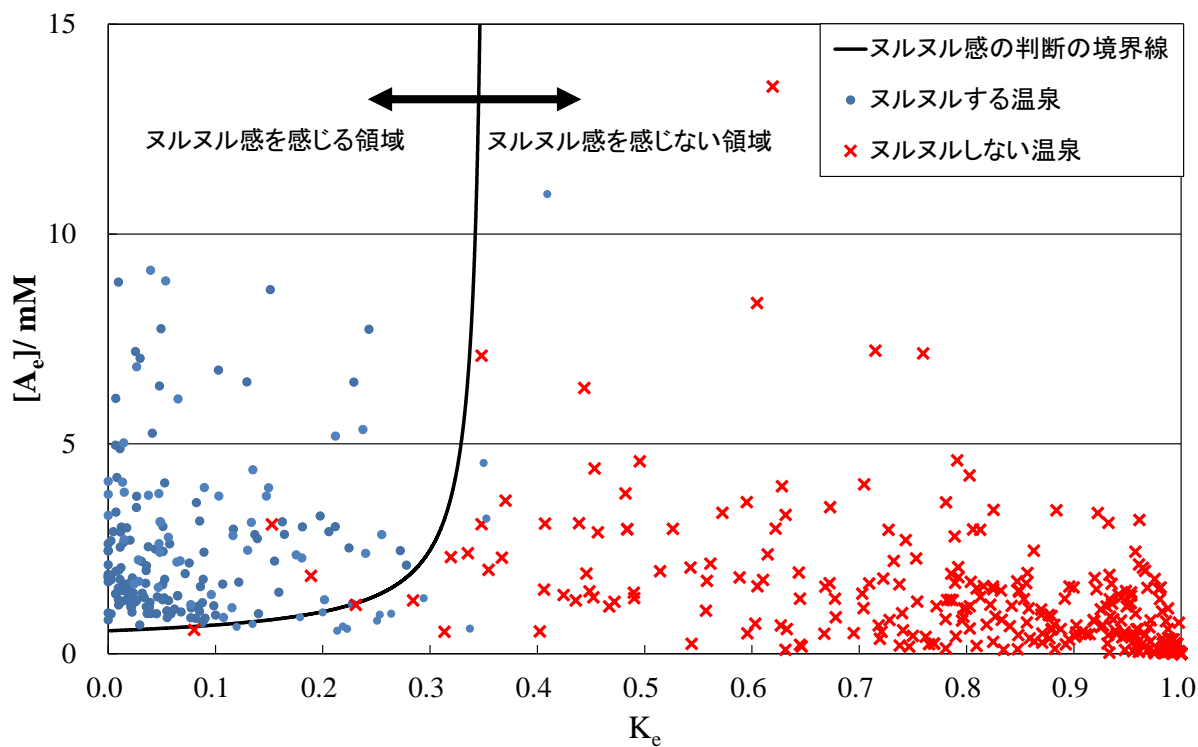


Fig.43 全国 506 ヶ所の温泉のヌルヌル感の判別

Fig.43 より、4-5-2 で設定した操作を行う事で、温泉のヌルヌル感を高精度で判別出来る結果が得られた。 Fig.44 に、数式等を用いたヌルヌル感の判別法のフローチャート図を示す。

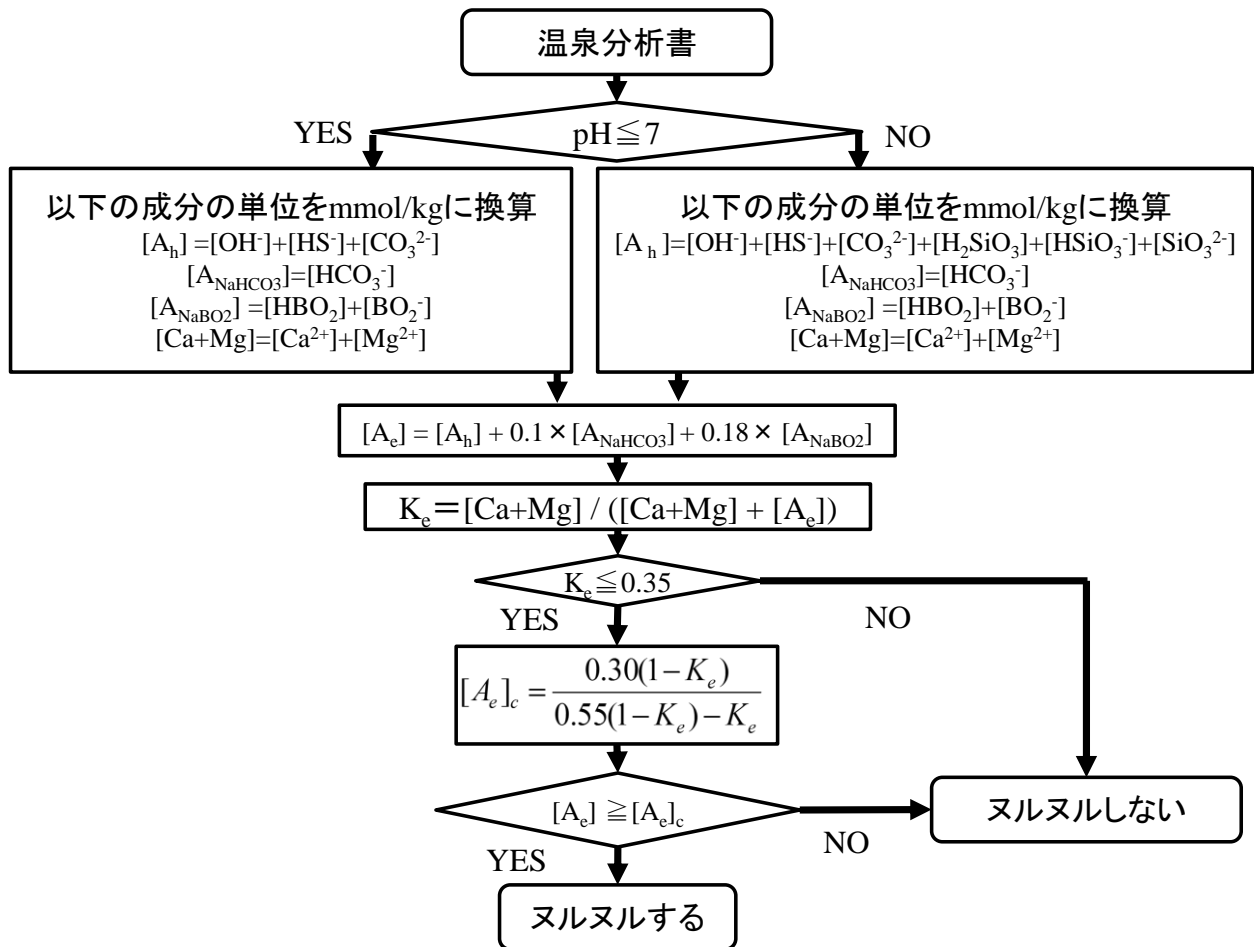


Fig.44 ヌルヌル感の判別のフローチャート図

Fig.44 より、ヌルヌル感の判別する場合、温泉分析書から pH が 7 以上か否かを判別し、次に有効アルカリ成分濃度 $[A_e]$ および有効アルカリ成分濃度 $[A_e]$ と $[Ca+Mg]$ 成分濃度に対する $[Ca+Mg]$ 成分濃度の割合 K_e を求める。さらに、(19)式に K_e 値を代入して求めたヌルヌル感を与える境界有効アルカリ成分濃度 $[A_e]_c$ 値を求める。それらの関係は(19)式で与えられ、Fig.45 にグラフ化したものを示す。

$$[A_e]_c = \frac{0.30(1 - K_e)}{0.55(1 - K_e) - K_e} \quad (19)$$

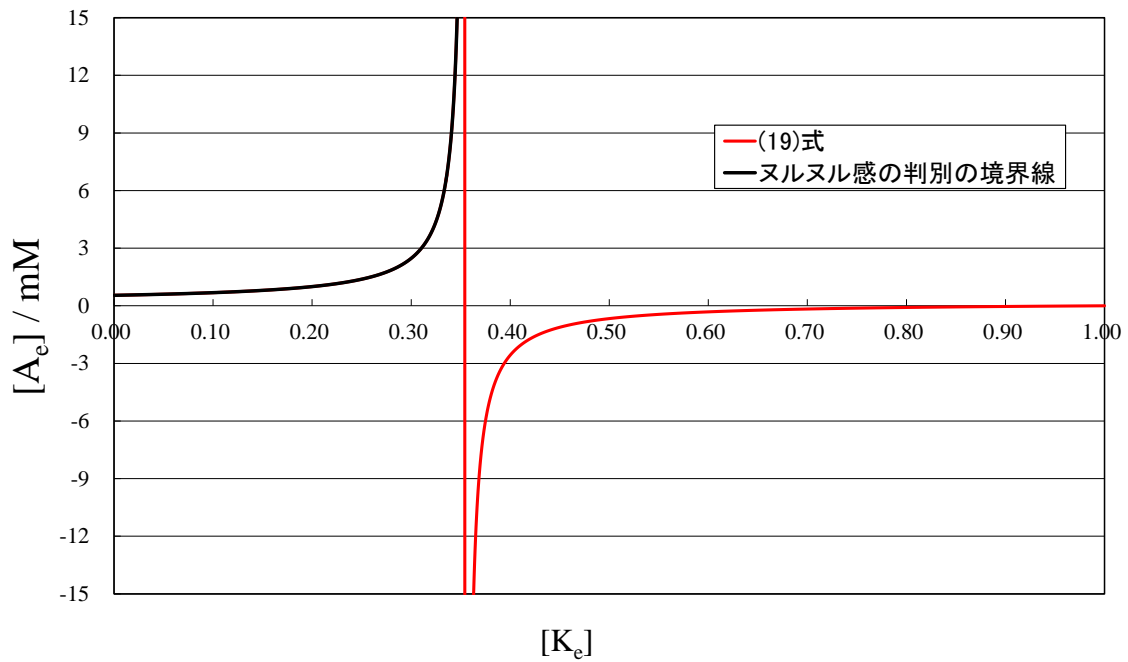


Fig.45 ヌルヌル感を判別する式とヌルヌル感の判別の境界線

(19)式は, Fig.45 に示すように双曲線となり, ヌルヌル感を与える領域は黒線部の左側の領域となる. 双曲線の境界 K_e を, K_e とすると(21)式で $[A_e]$ が無限大の時の K_e と定義できる.

$$K = \frac{[Ca + Mg]}{[Ca + Mg] + [A]} = \frac{a[A] - b}{a[A] - b + [A]} \quad (20)$$

$$K_c = \lim_{[A] \rightarrow \infty} K_e = \frac{a[A] - b}{a[A] - b + [A]} = \frac{a - \frac{b}{[A]}}{a - \frac{b}{[A]} + 1} = \frac{a}{a + 1} = \frac{0.55}{1.55} = 0.354 \dots \doteq 0.35 \quad (21)$$

(21)式より, $a = 0.55$ であることから, K_c は 0.35 となる. それ故, K_e が 0.35 より大きい場合は “ヌルヌルしない” と判別できる.

一方, K_e が 0.35 未満の場合, 有効アルカリ成分濃度 $[A_e]$ と境界有効アルカリ成分濃度 $[A_e]_c$ を比較し, $[A_e]$ 値が $[A_e]_c$ 値以上の場合は “ヌルヌルする”, 未満の場合は “ヌルヌルしない” と判別できる.

4-6 フローチャートによるヌルヌル感の判別法の手順

栃木県にある芦野温泉の1号泉、2号泉の温泉分析書を用いて、ヌルヌル感を具体的に判別する手順を以下に示す。芦野温泉は敷地内に2つの源泉を持っており、両方ともpH9以上のアルカリ性単純泉で主要成分も似通っている。Fig.46及びFig.47にそれらの温泉の分析書のデータを示す。実際的に、1号泉はヌルヌルするが、2号泉はCaイオンをやや多く含む為ヌルヌルしない。

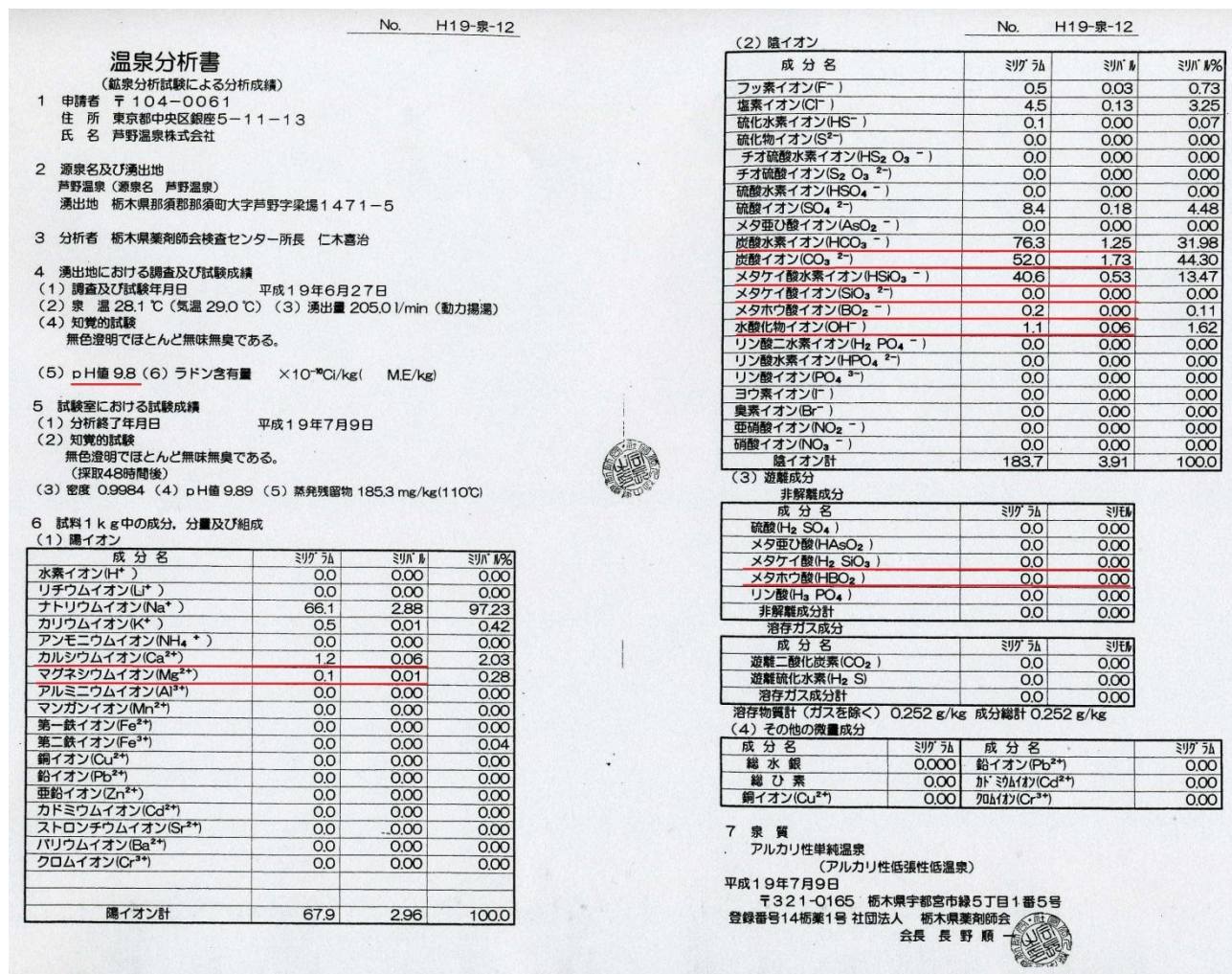


Fig.45 芦野温泉1号泉分析書

温泉分析書

(鉱泉分析試験による分析成績)

- 1 申請者 千
住 所 東京都中央区銀座5丁目11番3号
氏 名 芦野温泉株式会社 代表取締役 吉田榮喜
- 2 源泉名及び湧出地
芦野温泉 (源泉名 芦の湯)
湧出地 栃木県那須郡那須町大字芦野字新林1525番地154
分析位置 源泉
- 3 分析者 栃木県薬剤師会検査センター 仁木喜治 後藤雄一
- 4 湧出地における調査及び試験成績
(1) 調査及び試験年月日 平成21年9月17日
(2) 泉 温 45.8℃ (気温 25.0℃) (3) 湧出量 160.0l/min (動力湯濁)
(4) 知覚的試験
やや灰白色に混濁し、ほとんど無味無臭である。
- (5) pH値 9.2 (6) ラドン含有量 $\times 10^{-6}$ Ci/kg (M.E/kg)
(7) 導電率 1060 (μ S/cm・25℃)
- 5 試験室における試験成績
(1) 分析終了年月日 平成21年9月29日
(2) 知覚的試験
やや灰白色に混濁し、ほとんど無味無臭である。
(採取48時間後)
- (3) 密度 0.9989 (4) pH値 9.18 (5) 蒸発残留物 714.3 mg/kg(110℃)

6 試料1kg中の成分、分量及び組成

(1) 陽イオン

成分名	ミグ/㍉	ミル/㍉	ミル/%
水素イオン(H ⁺)	0.0	0.00	0.00
リチウムイオン(Li ⁺)	0.0	0.00	0.00
ナトリウムイオン(Na ⁺)	206.1	8.97	81.56
カリウムイオン(K ⁺)	2.1	0.05	0.49
アンモニウムイオン(NH ₄ ⁺)	0.0	0.00	0.00
カルシウムイオン(Ca ²⁺)	39.3	1.96	17.86
マグネシウムイオン(Mg ²⁺)	0.1	0.01	0.07
アルミニウムイオン(Al ³⁺)	0.0	0.00	0.00
マンガンイオン(Mn ²⁺)	0.0	0.00	0.00
第一鉄イオン(Fe ²⁺)	0.0	0.00	0.02
第二鉄イオン(Fe ³⁺)	0.0	0.00	0.00
銅イオン(Cu ²⁺)	0.0	0.00	0.00
鉛イオン(Pb ²⁺)	0.0	0.00	0.00
亜鉛イオン(Zn ²⁺)	0.0	0.00	0.00
カドミウムイオン(Cd ²⁺)	0.0	0.00	0.00
ストロンチウムイオン(Sr ²⁺)	0.0	0.00	0.00
バリウムイオン(Ba ²⁺)	0.0	0.00	0.00
クロムイオン(Cr ³⁺)	0.0	0.00	0.00
陽イオン計	247.7	10.99	100.00

(2) 陰イオン

成分名	ミグ/㍉	ミル/㍉	ミル/%
フッ素イオン(F ⁻)	3.3	0.17	1.58
塩素イオン(Cl ⁻)	66.1	1.86	16.98
硫化水素イオン(HS ⁻)	0.6	0.02	0.16
硫化物イオン(S ²⁻)	0.0	0.00	0.00
チオ硫酸水素イオン(HS ₂ O ₃ ⁻)	0.0	0.00	0.00
チオ硫酸イオン(S ₂ O ₃ ²⁻)	0.0	0.00	0.00
硫酸水素イオン(HSO ₄ ⁻)	0.0	0.00	0.00
硫酸イオン(SO ₄ ²⁻)	285.8	5.95	54.22
メタ亜硫酸イオン(AsO ₂ ⁻)	0.0	0.00	0.00
炭酸水素イオン(HCO ₃ ⁻)	131.2	2.15	19.60
炭酸イオン(CO ₃ ²⁻)	23.1	0.77	7.02
メタケイ酸水素イオン(HSiO ₃ ⁻)	0.0	0.00	0.00
メタケイ酸イオン(SiO ₃ ²⁻)	0.0	0.00	0.00
メタホウ酸イオン(BO ₂ ⁻)	1.3	0.03	0.29
水酸化物イオン(OH ⁻)	0.3	0.02	0.14
リン酸二水素イオン(H ₂ PO ₄ ⁻)	0.0	0.00	0.00
リン酸水素イオン(HPO ₄ ²⁻)	0.0	0.00	0.00
リン酸イオン(PO ₄ ³⁻)	0.0	0.00	0.00
ヨウ素イオン(I ⁻)	0.0	0.00	0.00
臭素イオン(Br ⁻)	0.0	0.00	0.00
亜硝酸イオン(NO ₂ ⁻)	0.0	0.00	0.00
硝酸イオン(NO ₃ ⁻)	0.0	0.00	0.00
陰イオン計	511.7	10.97	100.00

(3) 遊離成分

成分名	ミグ/㍉	ミル/㍉
硫酸(H ₂ SO ₄)	0.0	0.00
メタ亜硫酸(HAsO ₂)	0.0	0.00
メタケイ酸(H ₂ SiO ₃)	37.7	0.48
メタホウ酸(HBO ₂)	0.0	0.00
リン酸(H ₃ PO ₄)	0.0	0.00
非遊離成分計	37.7	0.48

溶解ガス成分

成分名	ミグ/㍉	ミル/㍉
遊離二酸化炭素(CO ₂)	0.1	0.00
遊離硫化水素(H ₂ S)	0.0	0.00
溶解ガス成分計	0.1	0.00

溶解物質計 (ガスを除く) 0.797 g/kg 成分総計 0.797 g/kg

(4) その他の微量成分

成分名	ミグ/㍉	成分名	ミグ/㍉
総水銀	0.000	鉛イオン(Pb ²⁺)	0.00
総ヒ素	0.01	カドミウムイオン(Cd ²⁺)	0.00
銅イオン(Cu ²⁺)	0.00	クロムイオン(Cr ³⁺)	0.00

7 泉質

アルカリ性単純温泉
(アルカリ性低張性高温泉)

平成21年9月29日

〒321-0165 栃木県宇都宮市緑5丁目1番5号
登録番号14栃薬1号 社団法人 栃木県薬剤師会
会長 長野 順一

Fig.46 芦野温泉2号泉分析書

Fig.45 及び Fig.46 の分析書に、ヌルヌル感の判別利用する成分と pH と Ca 及び Mg イオンをアンダーラインで示す。使用する単位は mmol/kg (以下 mM で示す) である。しかし、成分表には基本 mg/kg、ミリバル(mval)で記載されているので、単位を換算する必要がある。その手法の一つとして、ミリバルに注目する。ミリバルとはミリグラム当量のこと、各成分の mg/kg の値をその当量で除したものである。なので、各成分のミリバル値から価数を除すれば mM が求められる。ここで、Ca 及び Mg イオンの総濃度を [Ca+Mg](mM) とすると、1号泉及び2号泉はそれぞれ以下の値となる。

- 1号泉

$$[Ca+Mg] = 0.06 / 2 + 0.01 / 2 = 0.035$$

- 2号泉

$$[Ca+Mg] = 1.96 / 2 + 0.01 / 2 = 0.985$$

次に、(18)式を利用して有効アルカリ成分濃度 $[A_e]$ の値を計算する.

なお,

- ・ pH7 以上の場合

$$[A_h] = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{HSiO}_3^-] + [\text{SiO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{SiO}_3] \quad (22)$$

- ・ pH7 未満の場合

$$[A_h] = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HS}^-] \quad (23)$$

を, それぞれ用いる.

したがって, それらの有効アルカリ成分濃度 $[A_e]$ は以下のように求められる.

- ・ 1 号泉

$$[A_h] = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HSiO}_3^-] = 0.06 + 1.73 / 2 + 0.53 = 1.455$$

$$[A_e] = [A_h] + 0.10 \times [A_{\text{NaHCO}_3}] = 1.455 + 0.10 \times 1.25 = 1.580$$

- ・ 2 号泉

$$[A_h] = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{SiO}_3] = 0.02 + 0.77 / 2 + 0.02 + 0.48 = 0.905$$

$$[A_e] = [A_h] + 0.18 \times [A_{\text{NaBO}_2}] + 0.10 \times [A_{\text{NaHCO}_3}] = 0.905 + 0.18 \times 0.03 + 0.10 \times 2.15 = 1.1254 \doteq 1.125$$

次に, 有効 K_e 値($= [\text{Ca}+\text{Mg}] / ([\text{Ca}+\text{Mg}] + [A_e])$)は, それぞれ以下の通り求められる.

- ・ 1 号泉

$$K_e = [\text{Ca}+\text{Mg}] / ([\text{Ca}+\text{Mg}] + [A_e]) = 0.035 / (0.035 + 1.580) = 0.02167 \doteq 0.0217$$

- ・ 2 号泉

$$K_e = [\text{Ca}+\text{Mg}] / ([\text{Ca}+\text{Mg}] + [A_e]) = 0.985 / (0.985 + 1.125) = 0.4668 \dots \doteq 0.467$$

ここで, K_e 値が 0.35 以上の場合, “ヌルヌルしない” と判別できるため, 2 号泉についてはヌルヌルしないと判別出来る.

最後に, (19)式で 1 号泉の境界有効アルカリ成分濃度 $[A_e]_c$ を計算する.

- ・ 1 号泉

$$[A_e]_c = 0.30 (1 - K) / (0.55 (1 - K) - K) = 0.30 (1 - 0.0217) / (0.55 (1 - 0.0217) - 0.0217) = 0.5683 \dots \doteq 0.568$$

それ故, 実際の有効アルカリ成分濃度 $[A_e]$ が境界有効アルカリ成分濃度 $[A_e]_c$ 以上の温泉は “ヌルヌルする” 一方, 未満の温泉は “ヌルヌルしない” と判別できる.

$$[A_e] \geq [A_e]_c = 1.580 \geq 0.568$$

したがって, 芦野温泉 1 号泉は “ヌルヌルする”, 芦野温泉 2 号泉は “ヌルヌルしない” と判別出来る. このように, Fig.44 に示したフローチャートの手順を行えば, 温泉分析書の成分表を調べる事で, 誰でも気軽にヌルヌル感の判別をする事が出来る. Fig.47 に, 芦野温泉 1, 2 号泉のヌルヌル感の判別をグラフにしたものを示す.

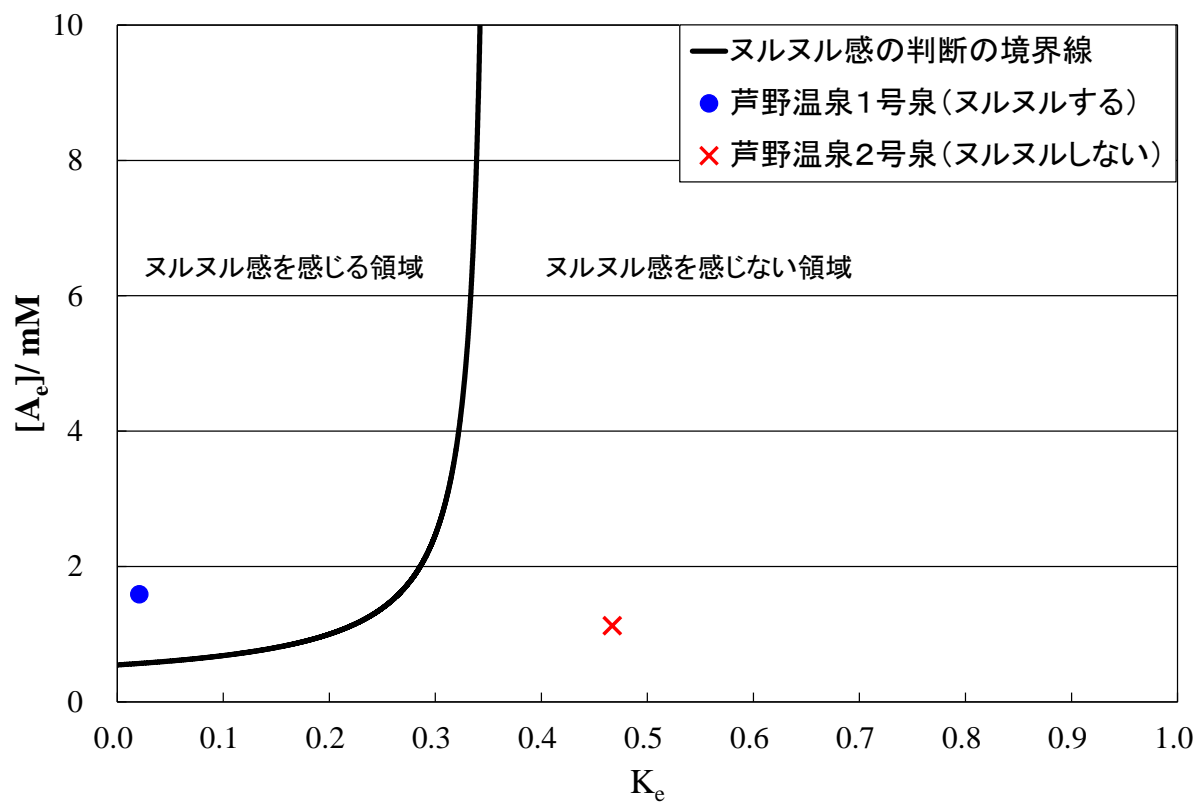


Fig.47 芦野温泉1, 2号泉のヌルヌル感の判別

5. まとめ

これまで温泉が皮膚に与えるヌルヌル感についてのメカニズムはあまり知られていなく、間違えた情報が錯誤していた。しかし、本研究でヌルヌル感の原因であるアルカリ成分と pH, ヌルヌル感を阻害する Ca 及び Mg イオンの関係を明らかにできた。また、温泉成分と皮膚感覚という新たな試みで、温泉分析書から、容易に皮膚にヌルヌル感を与える温泉水を定量的に判別できる手法を提案することができた。これらの結果は、ヌルヌル感のある温泉施設の選定などに活用が可能であり、さらには皮膚と温泉成分の関係基礎データとして、入浴剤や化粧品等の開発に応用可能と期待できる。

6.参考文献

- 1) 温泉地域活性化プロジェクト 代表者 籠谷和弘, (2008), 「温泉地域の現状と取組みについての学術調査 宿泊施設調査 結果の概要」, pp.11
- 2) 金井雅之, (2008), 「温泉地の旅館経営における二つの方向性」, 『山形大学紀要 (社会科学) 第 38 巻第 2 号』, pp.107-128, pp.108
- 3) ウラディミール・クリチェク, (1994), 『世界温泉文化史』, 国文社, pp.398
- 4) ゆさや旅館 HP <<http://www.yusaya.co.jp/onsen.htm>> (2012/2/6 アクセス)
- 5) 琢秀 HP <<http://www.takuhide.co.jp/hotspring.html>> (2012/2/6 アクセス)
- 6) 関東周辺立ち寄り温泉みしゅらん HP 特別寄稿温泉の科学 やませみ寄稿
<http://www.asahi-net.or.jp/~ue3t-cb/bbs/special/science_of_hotspring/science_of_hotspring_5-6-3.htm> (2012/2/6 アクセス)
- 7) 川中温泉かど半旅館 HP <<http://www.kawanaka-kadohan.com/spa.htm>> (2012/1/10 アクセス)
- 8) 環境省, 鉱泉分析法指針, (2002 年 4 月)
- 9) 菅野こゆき, (2000), 「温泉データ集」

謝辞

本研究ならびに論文執筆にあたり，終始ご指導いただいた大河内正一教授(法政大学生命科学部)に心から深謝致します。

また，本論文の副査をお願いいたしました，村野健太郎教授(法政大学生命科学部)にはこの場を借りて厚く御礼申し上げます。

そして，研究活動において調査させて頂きました，ゆさや旅館及び芦野温泉をはじめとする温泉旅館の方々，ご指導，援助していただきました，Pariya Thanatukusorn 博士(海洋科学)，大波英幸博士(工学)，ならびに大河内研究室の先輩方，院生諸氏，ゼミ生，に感謝致します。

2012年2月

古川 豪