

水素系入浴剤による皮膚に及ぼす効果について

栗田, 繕彰 / KURITA, Yoshiaki

(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

指導教授 大河内正一

水素系入浴剤による皮膚に及ぼす効果について

EFFECT OF BATH SALTS WITH HYDROGEN ON HUMAN SKIN

法政大学大学院 工学研究科
物質化学専攻 修士課程

クリタ ヨシアキ

栗田 繕彰

目次

Abstract

1.はじめに	1
2.既往研究	2
2.1 ORP(Oxidation-Reduction Potential)	2
2.1.1 酸化還元反応	2
2.1.2 ORP の測定	4
2.1.3 水の ORP-pH 関係	6
2.1.4 平衡 ORP	8
2.1.5 温泉の ORP-pH 関係	9
2.1.6 AI 指標(Aging Index)	10
2.1.7 天然温泉の皮膚への影響	12
2.1.8 人工温泉水（電解還元水）の皮膚への影響	14
2.1.9 還元系入浴剤について	17
2.1.10 生体および各種水の ORP-pH 関係	20
2.2 皮膚の構造について	21
3.実験	22
3.1 評価法	22
3.1.1 ORP-pH 測定	22
3.1.2 水素濃度計	22
3.1.3 呼気中水素濃度の測定	23
3.1.4 皮膚の弾力性の評価	24
3.1.5 皮膚真皮内コラーゲン密度の評価法	25
3.2 マグネシウムおよび水素化マグネシウム	26
3.3 実験	27
3.3.1 Mg および MgH_2 の浴槽水に添加した際の浴槽水の変化	27
3.3.2 MgH_2 を添加した浴槽水に入浴した際の呼気中水素濃度の変化	27
3.3.3 MgH_2 の市販入浴剤への影響	28
3.3.4 水素発生ジェルを試作および皮膚への効果	28
4.結果および考察	29
4.1 Mg および MgH_2 の浴槽水に添加した際の浴槽水の変化	29

4.2	MgH ₂ を添加した浴槽水に入浴した際の呼気中水素濃度の変化	32
4.3	市販入浴剤の有する着色および香りの効果などを付加した水素系入浴剤	33
4.4	水素発生ジェルによる皮膚への効果	35
5.	まとめ	40

参考文献

謝辞

Abstract

The hot spring waters freshly come out of wellheads have been reported that they have a reductive characteristic in contrast to oxidative system of tap water with chlorinate, commonly used as doing bath water. In this study, house bathwater was changed from oxidative system to reductive system by reductive ability of hydrogen that releasing from the chemical reaction of magnesium hydride and water. Moreover, the reductive gel with MgH_2 was experimental doing applied on flexural sides of forearm of the subject and the skin elasticity was determined. The flexural sides of forearms that applied with the reductive gel have higher elasticity than control.

Key Words : *hydrogen, reductive characteristic, bath salts, gel pack*

1. はじめに

現在、日本には数多くの天然温泉が存在している。温泉は温泉法で、湧出温度または溶解成分により定義^{1,2)}されている。泉質により温泉の効果・効能は様々であるが、実際的には一部の泉質を除いては効果・効能が生理学的、医学的に明らかになっているものは少ない。また、これまで湧出直後、時間の経過した温泉水はその効果が喪失するという話が巷間言い伝えられてきた。

そこで当研究室では、これまでに全国の温泉水の酸化還元電位（Oxidation-Reduction Potential, ORP）と pH の関係を調査した結果、湧出直後の源泉は通常大気環境下で平衡にある水の ORP（平衡 ORP）より低い還元系領域^{3,6)}にあった。さらに温泉水は湧出直後から時間経過に伴い酸化され ORP は上昇し、最終的に安定な水溶液に変わることが明らかとなり、この変化は温泉水のエイジング（Aging）現象とし、定量的に温泉水の Aging を評価する³⁾ことが可能となった。それ故、温泉水は温度や成分のみで定義した温泉法の概念だけでなく本質的特性は還元系であることが提案^{4,6)}されてきた。さらに、皮膚も還元系で加齢に伴い酸化⁴⁾されていくことから、還元系の新鮮な温泉水に継続的に入浴することは、皮膚の酸化を抑制し老化抑制や皮膚脂質の酸化による加齢臭物質の生成抑制に期待が持てることを提案^{4,6)}してきた。これらのすぐれた温泉水に、温泉に行かなくても、家庭や、高齢者施設などで同様の効果を容易に享受できる手段として、電気化学的に水素を発生させ還元水を製造する方法と入浴剤による方法が考えられる。前者の方法を利用して製造した還元系人工温泉水に継続的に入浴した際、皮膚の弾力性が向上することを明らか^{7,8)}にしてきた。また、後者の還元系入浴剤として多硫化カルシウム系入浴剤に注目してきた。その多硫化カルシウム系入浴剤は浴槽水を還元系にし、温泉法の成分基準を唯一クリアし、さらに美白効果を有するとされる硫黄泉との優れた類似性を有する皮膚の美白およびアンチエイジング効果が期待できる非常に優れた入浴剤であることを提案⁹⁾してきた。しかし、このような優れた還元系入浴剤が硫化水素による自殺に悪用され、製造を中止にまで追込まれる残念な結果となった。

そこで本研究では、多硫化カルシウム系入浴剤に替わる新たな還元系入浴剤として、水素の還元力に着目し、水素系入浴剤の試作およびその効果・効能の検討を行った。具体的には、水素系入浴剤の基剤として高い水素貯蔵能をもった水素化マグネシウムを用いて検討した。また、皮膚への効果として水素系入浴剤を用いて多くの人に継続的に入浴してもらうのに困難さがあるため、水素発生ジェルを試作し皮膚へ与える効果を検討した。

2. 既往研究

2.1 ORP (Oxidation-Reduction Potential)

2.1.1 酸化還元反応

酸化還元反応（レドックス反応）とは、電子が一つの物質から他の物質へ移動する反応である。還元剤は電子供与体であり、酸化剤は電子受容体である。電子移動に伴って、原子やイオンの移動のような他の事象が起こることもあるが、正味の結果は元素の酸化数の変化である。

あらゆる酸化還元反応は二つの半反応の和として表せるが、これらの半反応は電子の損失を示す概念上の反応である。酸化される物質と還元される物質はレドックス対をつくる。この対を Ox./Red. と表す。そうすると、還元反応・酸化反応はそれぞれ、



と表され、全体の酸化還元反応は



と表せる。

この反応の酸化還元電位は、電池を構成したときの、その電池反応にあずかる物質の電位差、つまり起電力に等しい。任意の組成における起電力 E は Nernst 式により、

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox.}]}{[\text{Red.}]} \quad (2.4)$$

と表せる。

ここで、 R ：気体定数、 T ：絶対温度、 n ：レドックス反応にあずかる電子数、 F ：ファラデー定数、 $[\text{Ox.}]$ ：酸化剤濃度、 $[\text{Red.}]$ ：還元剤濃度である。また、 E^0 は酸化還元の中点 $[\text{Ox.}]=[\text{Red.}]$ における電位であり、標準レドックス電位（標準電極電位）という。 E^0 は一般に pH の関数であり、 $\text{pH} = 0$ のときの E^0 は E^0 で表される。従って、式 (2.5) は次のように書ける。

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox.}]}{[\text{Red.}]} \quad (2.5)$$

なお、本研究では電位 E を ORP (Oxidation-Reduction Potential) と記す。

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox.}]}{[\text{Red.}]} \quad (2.6)$$

式 (2.6) に具体的な数値を代入すると、

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ox.]}{[Red.]} \quad (2.7)$$

となる。一般的には系が酸化型によっているとき[Ox.]が大きくなって、ORPが大きくなり、還元型によるにつれて[Red.]が大きくなってORPは小さくなる。

2.1.2 ORP の測定

可逆的酸化還元電位物質の電位測定法には、以下のようなものがある。

電位差滴定法 (Potentiometric titration method)

混合平衡法 (Mixture equilibrium method)

酸化還元電位指示薬法 (Redox indicator method)

カップリング平衡法 (Coupling equilibrium method)

ポーラログラフ法 (Polarography)

これらの方法は測定しようとする酸化還元系の特徴に合わせて使い分けられる。

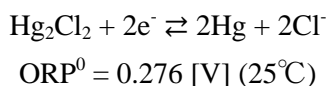
ORP 基準として

「1 atm の純水素ガス、活量 1 の水素イオンを含む溶液を用いたときの、25 °Cにおける標準水素電極 (normal hydrogen electrode, N.H.E) の絶対電位を温度のいかんに関わらず 0 と定める」

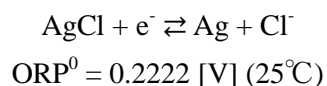
という約束が定義されている。従って、ORP は相対値である。

しかし、水素電極は取扱いが不便なので、様々な参照電極が (reference electrode) が酸化還元電位測定用の基準電極として用いられる。これは、一定温度においては、常に標準水素電極電位に対して、その電極特有のある一定の安定した電位を示すような酸化還元系である。参照電極となりうるものはごく限られたもので、その代表的なものに

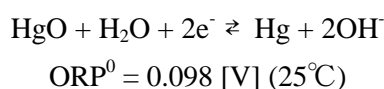
カロメル電極 (calomel electrode)



塩化銀電極 (silver chloride electrode)



酸化水銀電極 (mercury oxide electrode)



などが挙げられる。

本研究において、ORP および pH の測定には以下の測定器具を用いた。

ORP メーター (TPX-999Si, (株)東興化学研究所)

電極 (Pt 電極 : 比較電極として AgCl 電極) (PCM90W, 複合電極 GRMT90W に内蔵)

pH メーター (TPX-999Si, (株)東興化学研究所)

電極 (ガラス電極) (PCM90W, 複合電極 GRMT90W に内蔵)

また、皮膚の ORP および pH の測定には、上記の電極表面部を平面型に改良した以下のものを用いた。

平面型 ORP 電極 (PCM308S-SR, (株)東興化学研究所)

平面型 pH 電極 (PCE308S-SR, (株)東興化学研究所)

本研究では、比較電極として塩化電極を用いたため、測定された値は標準水素電極基準の ORP 値に補正する必要がある。

参照電極は、温度によって、常に水素電極電位に対して電極特有の一定な電位を示すため、温度による補正を行う。塩化銀電極の標準水素電極に対する各温度での補正值を Table2.1 に示す。補正值を測定値に加算することで標準水素電極電位となる。本研究で測定された値は、すべてこの補正值を加算した上で比較検討を行なった。従って、これ以降扱われる ORP 値は、すべて水素電極電位基準の電位 [V]である。

Table2.1 Temperature corrected value.

表 2.1 各温度における補正值

温度 [°C]	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
電位 [V]	0.215	0.212	0.209	0.205	0.202	0.198	0.194	0.190	0.185	0.181

2.1.3 水の ORP-pH 関係

水中で起こる酸化反応に,



がある. この反応における ORP を ORP_{H_2} とすると,

$$\text{ORP}_{\text{H}_2} = \text{ORP}_{\text{H}_2}^0 + 0.059 \ln [\text{H}^+] \quad (2.9)$$

と表され, この反応は, ORP の定義でもあるが $\text{ORP}_{\text{H}_2}^0 = 0$ [V]であることから,

$$\text{ORP}_{\text{H}_2} = -0.059\text{pH} [\text{V}] \quad (25^\circ\text{C}) \quad (2.10)$$

となる.

もう一つ水の酸化の例を挙げると,



がある. この反応の ORP を ORP_{O_2} とすると,

$$\text{ORP}_{\text{O}_2} = \text{ORP}_{\text{O}_2}^0 - 0.059\text{pH} \quad (2.12)$$

であり, この反応において $\text{ORP}_{\text{O}_2}^0 = 1.23$ [V]であることから,

$$\text{ORP}_{\text{O}_2} = 1.23 - 0.059\text{pH} [\text{V}] \quad (25^\circ\text{C}) \quad (2.13)$$

となる.

これらの関係を Fig.2.1 に示す. 式(2.10), (2.13)をそれぞれ図中の A,B 線で表している. A 線より低い ORP をもつ酸化還元系では, 水は還元分解され, 一方 B 線より高い ORP をもつ酸化還元系では, 水は酸化分解される. 従って, 通常大気環境下における水は, Fig.2.1 の A, B 線に囲まれた範囲に存在する.

また, 水中の溶存酸素の影響について考える. 1 atm の大気と並行にある純水中には 2.54×10^{-4} [mol/l], または 8.14 [mg/l] (8.14 [ppm]) の溶存酸素が含まれている.

その ORP は,

$$\begin{aligned} \text{ORP}_{\text{O}_2} &= \text{ORP}_{\text{O}_2}^0 + 0.059/4 \ln [\text{O}_2] - 0.059\text{pH} \\ &= 1.23 + 0.059/4 \times \log (2.51 \times 10^{-4}) - 0.059\text{pH} \\ &= 1.17 - 0.059\text{pH} \quad (25^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

と, 溶存する大部分の酸化還元対は溶存酸素によって酸化される(ただし, 酸素濃度が希薄なので, その酸化速度はかなり遅い). 従って, 大気と接触する水溶液の平衡計算では, この溶存酸素の影響を考慮しなければならない場合もある. しかしながら, ある酸化還元対を, $[\text{Ox.}]/[\text{Red.}]$ をあまり変化させることなく長期保存しようとするならば, 十分に脱気した純水に溶解した後密栓して保存する必要がある.

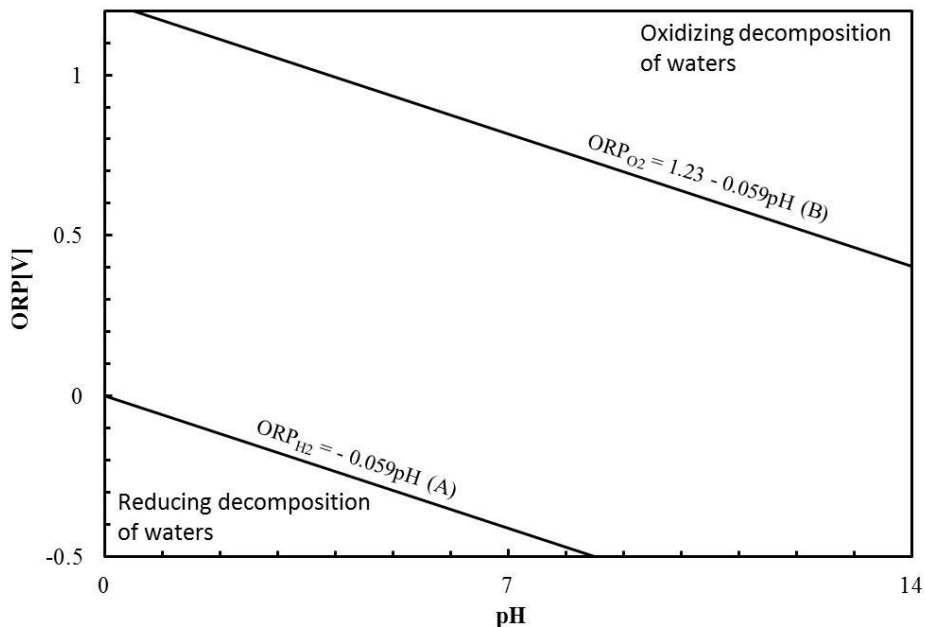


Fig.2.1 Boundaries of oxidizing and reducing decompositions of water.

図 2.1 通常大気環境下における水の存在限界ライン

2.1.4 平衡 ORP³⁾

Fig.2.2 に、精製水を大気と十分に接触させた後、酸またはアルカリにより pH を変化させて ORP-pH 関係を測定した結果を示す。pH 調整には塩酸と水酸化ナトリウム水溶液および硝酸と水酸化カリウム水溶液を用いた。その結果、図から明らかなように、良好な一次の直線の関係が得られた。この測定値の最小二乗法による近似式を式(2.14)に、またこの式を図中の破線で示す。

$$\text{ORP} = 0.84 - 0.047\text{pH} \quad (2.14)$$

この式は、通常大気環境下における水の平衡状態、平衡 ORP (Equilibrium ORP, ORP_{eq}) を意味しており、温泉水などの各種水の ORP-pH 関係を検討する際の基準として定めた。

従って、通常大気環境下における水は実線に囲まれた範囲内に存在し、平衡 ORP よりも低い ORP 値を示す場合は還元系 (Reductive region)、平衡 ORP よりも高い ORP 値を示す場合は酸化系 (Oxidative region) と分類される。

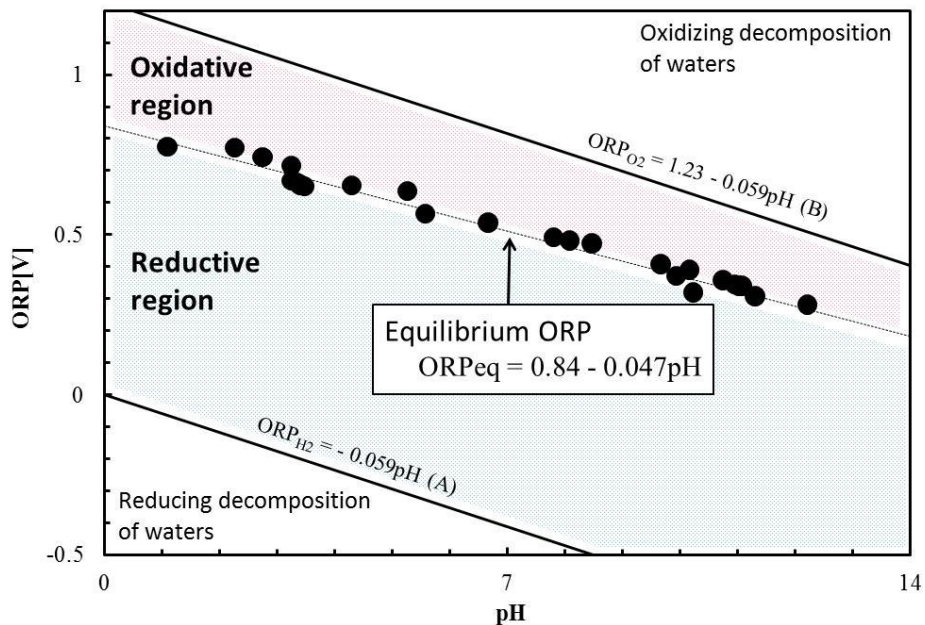


Fig.2.2 Equilibrium ORP of water.

図 2.2 水の平衡 ORP

2.1.5 温泉の ORP-pH 関係

この水の評価法に基づき、国内 200 ヶ所以上の温泉源泉の ORP-pH 関係が調査された。湧出直後の温泉源泉はいずれも平衡 ORP より低い還元系であった(Fig.2.3)。また、室温で 1 週間放置したサンプルは平衡 ORP に近づき、エージング (Aging) 現象が起きることが明らかにされた。この還元系が、温泉の本質的特性と考えられ提案^{3,4)}されてきた。

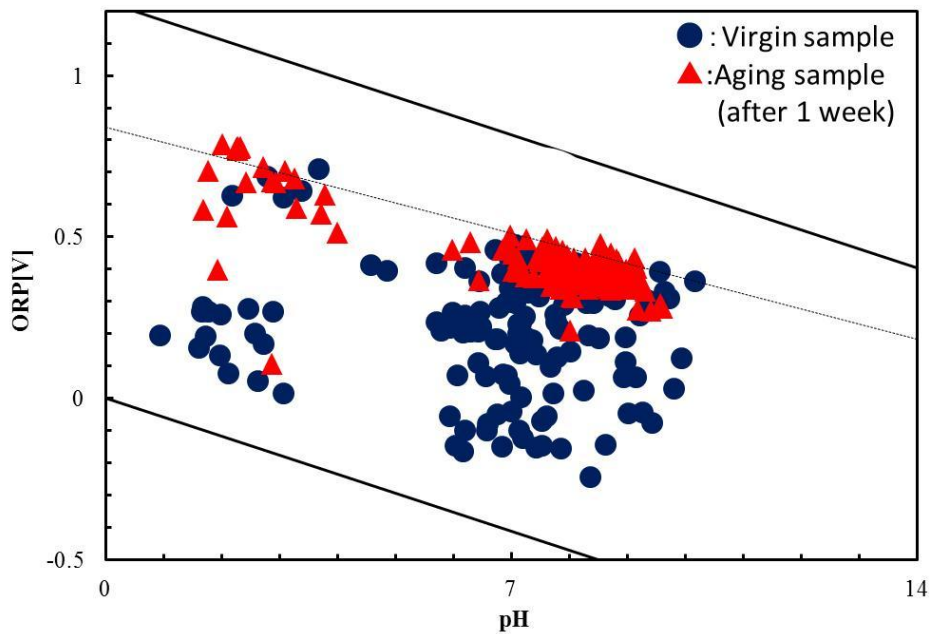


Fig.2.3 ORP-pH relationship of hot spring waters.

図 2.3 温泉源泉の ORP-pH 関係

2.1.6 AI 指標(Aging Index)

この温泉水のエージング現象を ORP によって定量的に評価する方法として, AI 指標 (Aging Index) が提案³⁾された。

Fig.2.4 に示すように, 測定値の ORP によって定量的に評価する方法として, AI (Δ) と定義する。また, 湧出直後の温泉水の ORP と平衡 ORP の差, および経時温泉水の ORP の値と平衡 ORP の差の割合を AI (%) と定義する。この関係をそれぞれ式 (2.15) および (2.16) に示す。

$$AI (\Delta) = ORPeq - ORP \quad (2.15)$$

$$AI (\%) = (ORP - ORP_0) / (ORPeq - ORP_0) \times 100 \quad (2.16)$$

式 (2.15) および (2.16) において, 時間経過した温泉水の pH と源泉の pH が異なる場合, 源泉の ORP を平衡 ORP に沿って(式(2.14)に沿って)経時温泉水の pH まで平衡移動した修正 ORP (ORP_0) を用いる必要がある。

AI (%) が 0 の時, エージングが全く起こっていないことを示し, また 100 に近づくほどエージングが進んでいることを意味する。従って, エージングの定量的な評価が可能となる。

皮膚の ORP-pH 関係の測定により, 温泉の入浴で最も影響を受ける我々の皮膚も, 温泉源泉と同様に還元系であることが明らかにされた (Fig.2.5)。また, 年齢と AI (Δ) の関係から, 高齢になるほど AI (Δ) 値が低下した。それ故, 加齢に伴い平衡 ORP に近づきエージングが起きることから (Fig.2.6) から, 還元系にある温泉の新たな効能として, 皮膚の酸化抑制の可能性が提案⁴⁾されてきた。

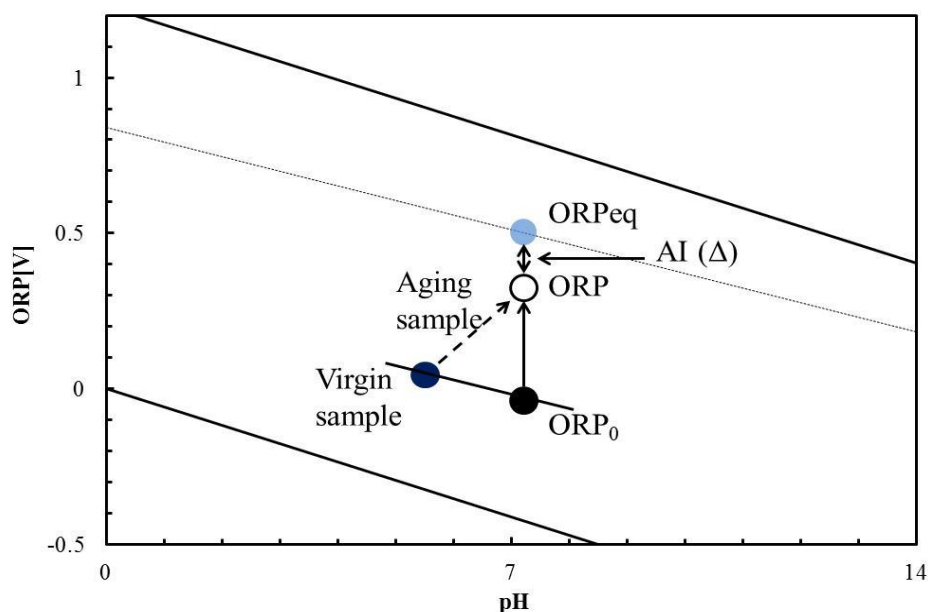


Fig.2.4 Aging Index (AI).

図 2.4 エージング指標 (AI)

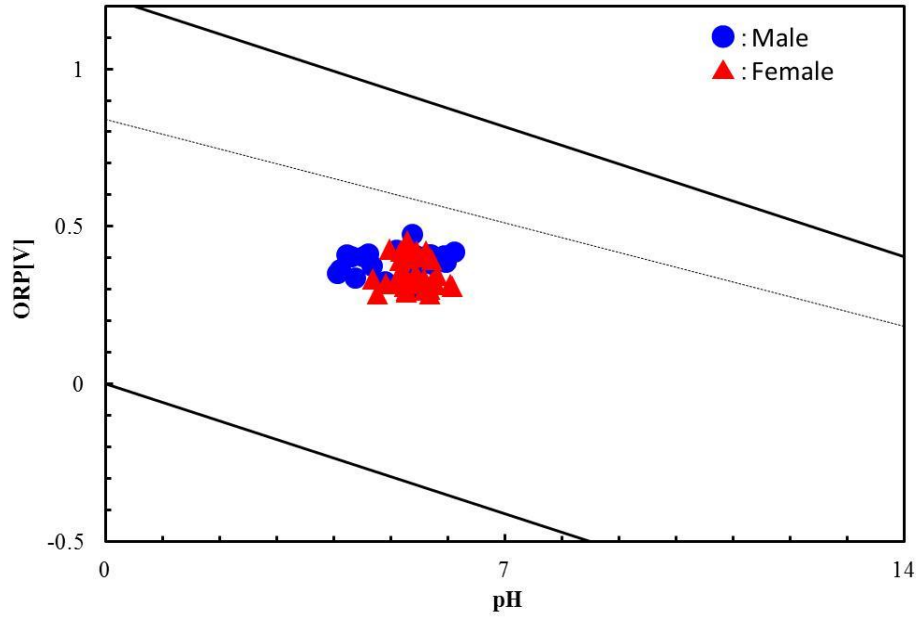


Fig.2.5 Relationship between ORP in skin (banded side of right forearm).
 図 2.5 皮膚（前腕屈側）の ORP-pH 関係

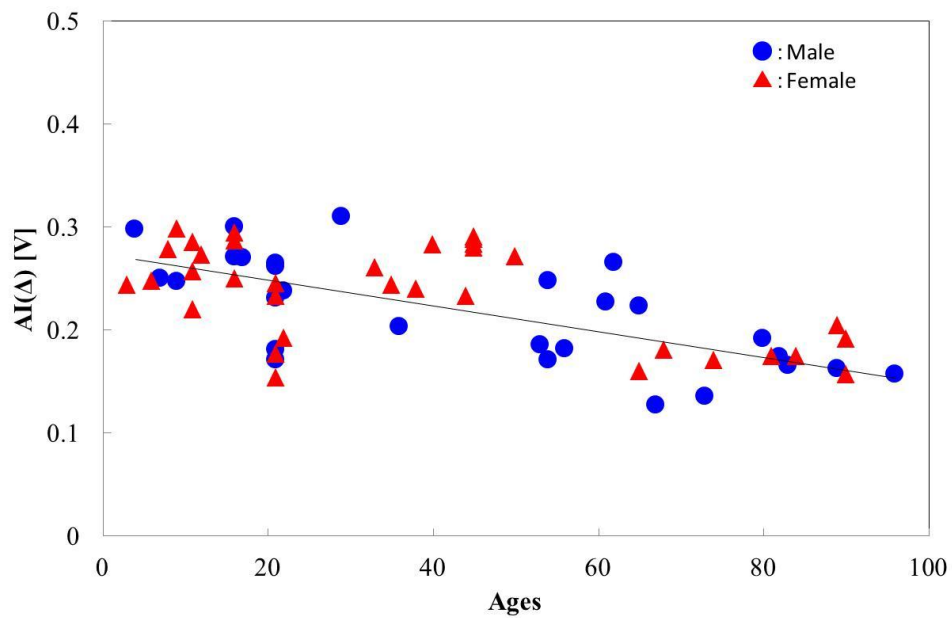


Fig.2.6 Relationship between AI(Δ) ORP of skins and ages.
 図 2.6 加齢による皮膚の AI (Δ) の変化

2.1.7 天然温泉の皮膚への影響

入浴において人間が最も影響を受ける我々の皮膚も還元系であり，加齢に伴い酸化や老化により平衡 ORP に近づきエージングが起こる．そのため，新鮮な還元系の温泉水に継続的に入浴することにより，皮膚の酸化を抑制し，皮膚の ORP の値を低下させ，還元系へシフトさせ皮膚の酸化を抑制することを確認してきた．

さらに，巷間硫黄系温泉水には美肌効果が言い伝えられてきた．Fig.2.7 および Fig.2.8 に皮膚（前腕屈側および手の甲）の硫黄泉（野沢温泉）への2ヶ月間入浴による年代別による粘弾性率の変化を示す．年代が高い50，60歳代で，前腕屈側では低下を認めず，手の甲では増加傾向（ $p<0.05$ ）を示し，年代による影響の違いが現れた．すなわち，より高い年代で，また前腕屈側より手の甲と，ダメージの大きい皮膚の方が温泉の入浴効果がより顕著に現れたと考えられる．それ故，皮膚の老化抑制や皮膚脂質の酸化による加齢臭物質の生成抑制に期待できることを，温泉水の新たな効能として提案^{4,10}してきた．

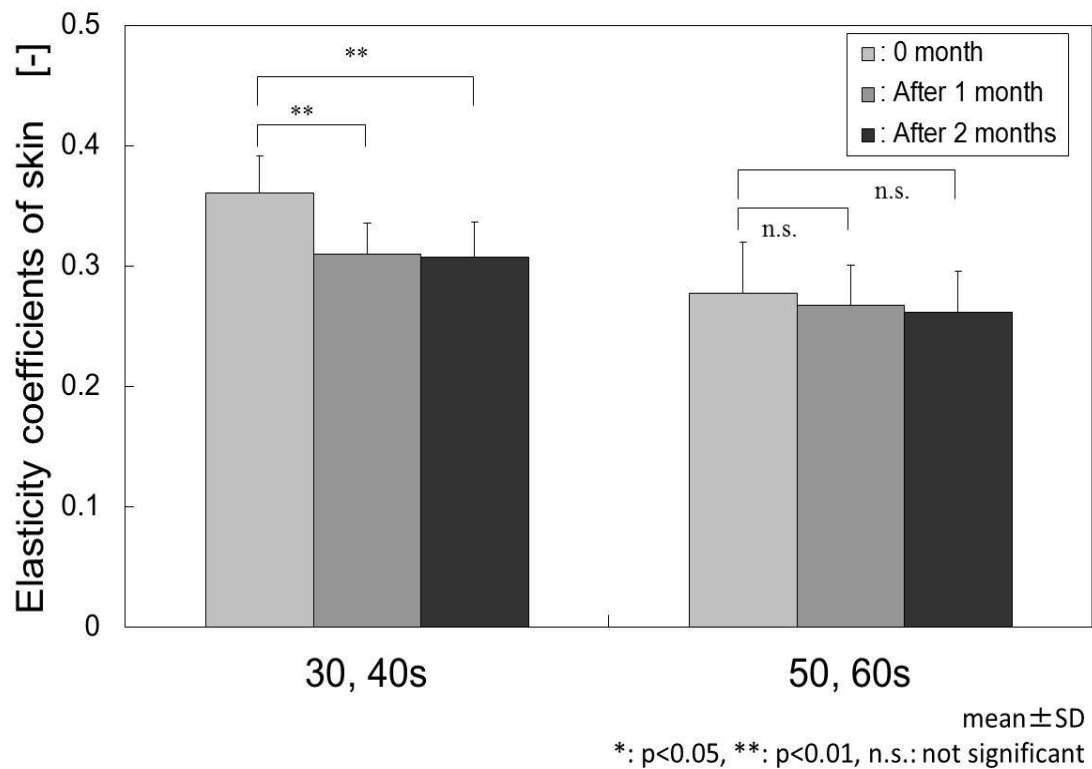


Fig.2.7 Changes in viscoelastic modulus of skins on flexural sides of forearms classified by age bracket.

図 2.7 年代による前腕屈側の粘弾性率の変化

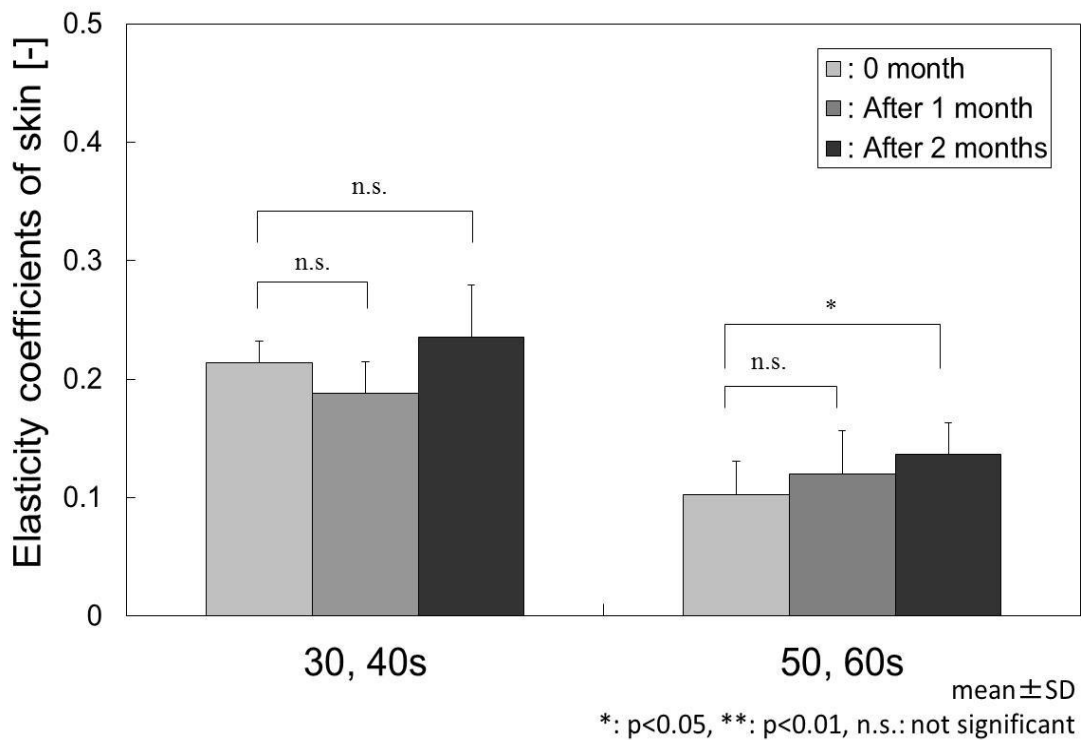


Fig.2.8 Changes in viscoelastic modulus of skins on backs of hands classified by age bracket.

図 2.8 年代による手の甲の粘弾性率の変化

2.1.8 人工温泉水（電解還元水）の皮膚への影響

家庭で入浴する際、水道水を温めただけで殺菌として塩素が含まれている関係上、浴槽の水は酸化系にある (Fig.2.9)。その為、家庭でさら湯に入浴することは皮膚の老化（酸化）を助長する可能性があることを意味する。それ故、家庭でも還元系の浴槽に入浴する方法を検討してきた。

還元系の水を製造する方法としては、薬剤による方法と電気化学的な方法が考えられる。その中で水の電気分解を利用した方法を用いた。還元水を人工的に製造する簡便な方法として、水を電解して発生させた水素を溶解した水素水に注目した。具体的には、水の無角膜電解し、陽極側で生成した塩素や活性酸素などの酸化系物質を含む酸性水を活性炭などに通し、それら酸化系物質を除去し、陰極側で生成した水素を含むアルカリ水と混合させることで、中性系の還元系の水素水を製造した (Fig.2.10 および Fig.2.11)。その還元水に 2 ヶ月間継続的に入浴した際の皮膚（前腕屈側および足背部）の粘弾性率の変化を Fig.2.12 および Fig.2.13 に示す。その結果、前腕および足背部のいずれも粘弾性率は増加する傾向が見られた。それ故、人工的に還元系の温泉水に入浴することで、皮膚の老化抑制や皮膚脂質の酸化による加齢臭物質の生成抑制に期待できること明らか^{7,8,12)}にしてきた。

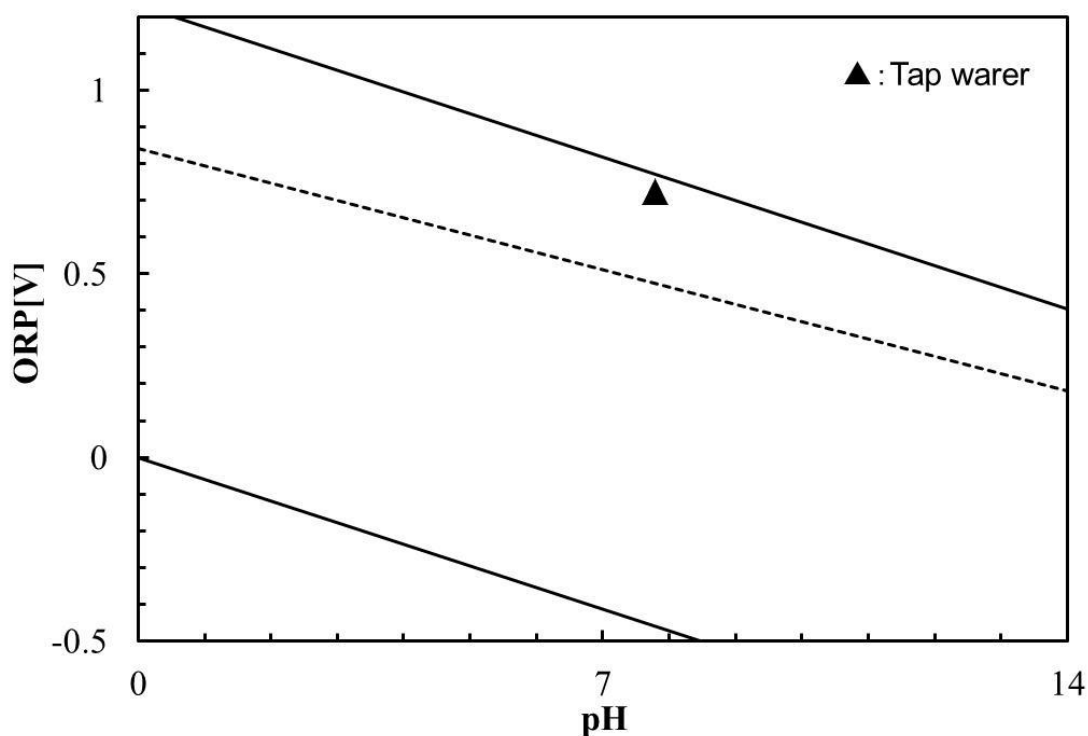


Fig.2.9 ORP-pH relationship of tap water.

図 2.9 さら湯の ORP-pH 関係

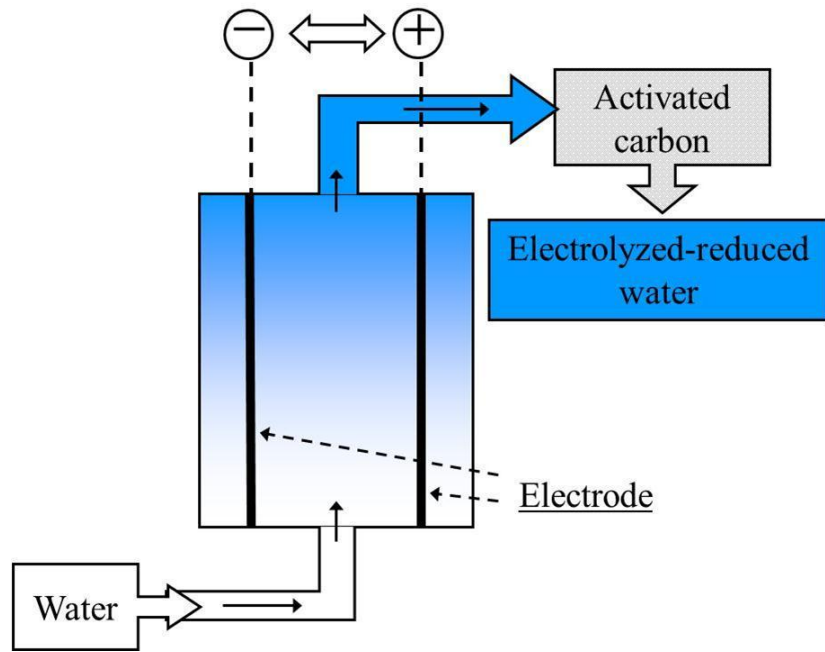


Fig. 2.10 Production system of electrolyzed-reduced water.

図 2.10 電解還元水の製造方法

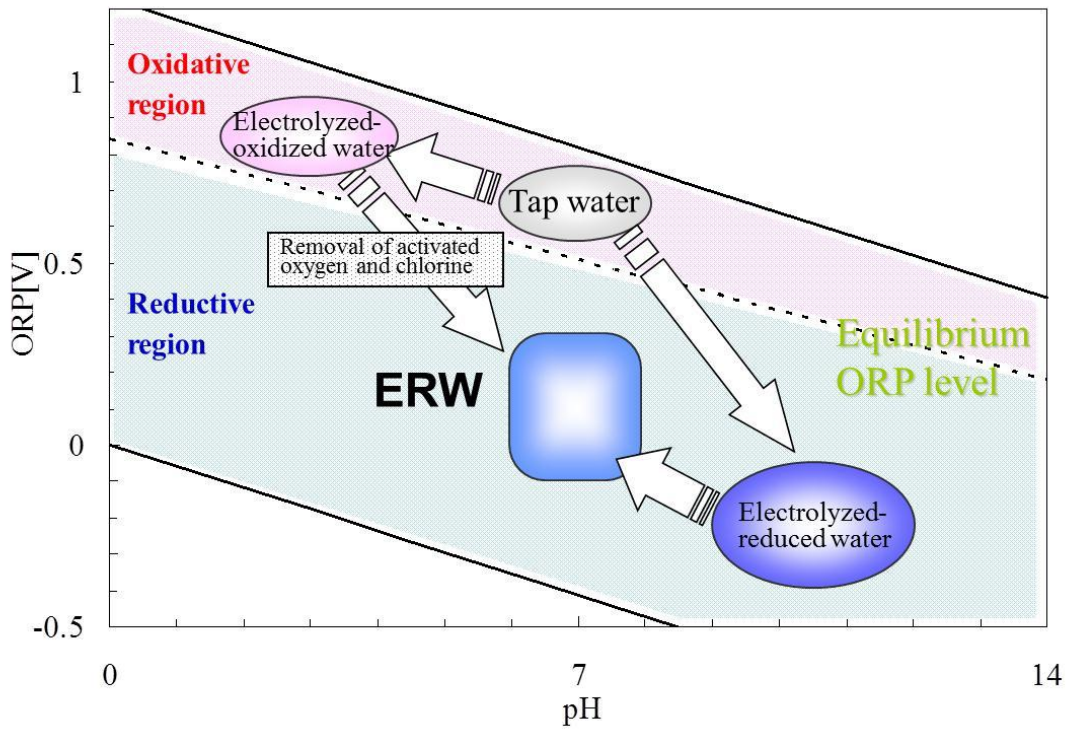


Fig.2.11 ORP-pH relationship of electrolyzed-reduced water.

図 2.11 電解還元水の ORP-pH 関係

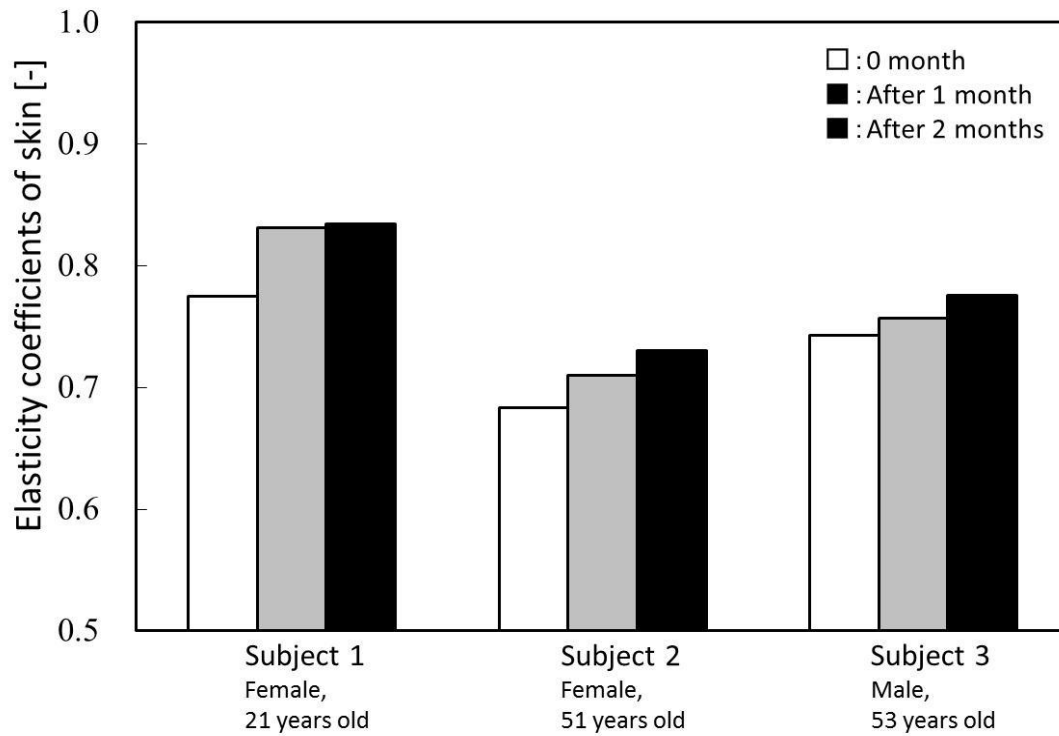


Fig.2.12 Change of the elasticity coefficients of skin(bended side of forearm) by taking a bath with electrolyzed-reduced water.

図 2.12 還元系人工温泉水への継続的入浴による皮膚粘弾性（前腕屈側）変化

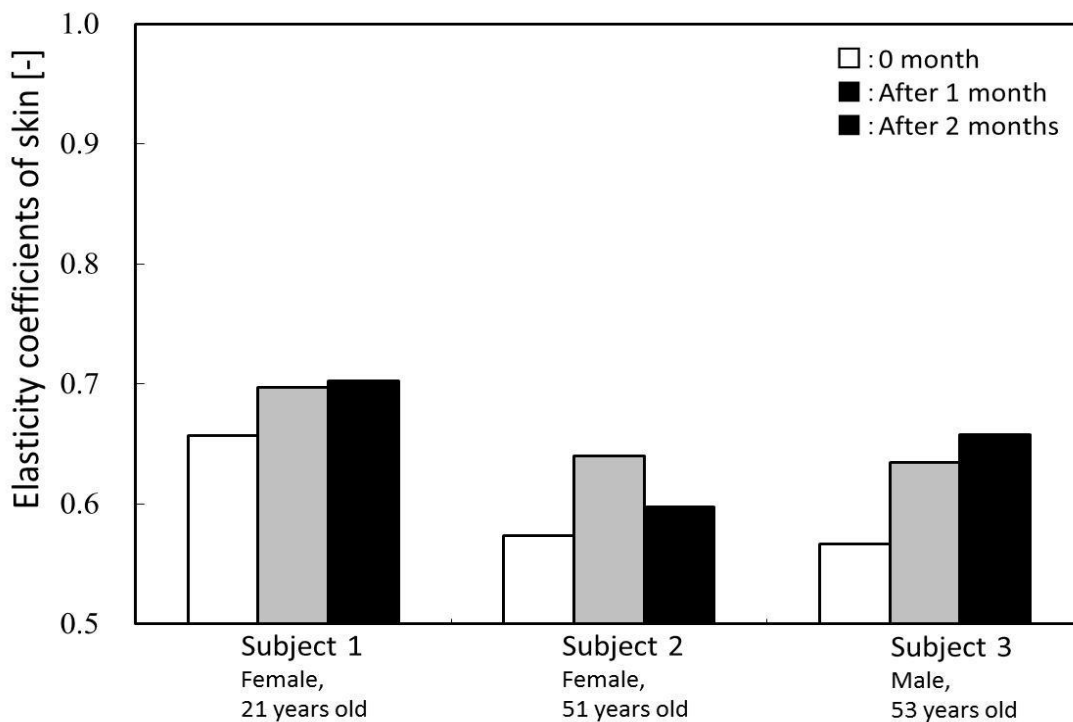
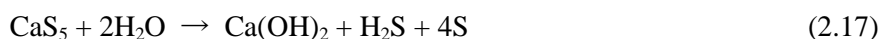


Fig.2.13 Change of the elasticity coefficients of skin (instep) by taking a bath with electrolyzed-reduced water.

図 2.13 還元系人工温泉水への継続的入浴による皮膚粘弾性（足背部）変化

2.1.9 還元系入浴剤について

家庭で入浴を楽しむ方法の一つとして市販入浴剤がある。主な市販入浴剤の種類を Table2.2 に示す。市販入浴剤を浴槽水に添加することで浴槽水を着色し、様々な香料で楽しむことができる。しかし、これら市販入浴剤は、2.1.8 で示したように水道水は殺菌の関係上、塩素が含まれているため酸化系にあり、一部湯の花系の入浴剤を除いては市販入浴剤を添加しても入浴剤の種類によって pH は変動するものの ORP 値に変化は見られないため酸化系に属している (Fig.2.14)。それ故、市販入浴剤でも還元系の入浴剤を検討してきた。還元系入浴剤としてカルシウムのポリ多硫化物である多硫化カルシウム (CaS_x ($x=2, 3, 4, \dots$)) を主成分とする多硫化カルシウム入浴剤に注目した。多硫化カルシウム入浴剤は赤褐色液体で、水に添加すると白濁を生じる。多硫化カルシウム入浴剤である六一〇ハップ®はその原材料の成分比から主成分は CaS_5 と推察され、式 (2.17) に示すように加水分解され、硫黄が析出し、硫黄コロイド水溶液となる。



六一〇ハップは製品 1kg 中に硫黄が 160~195 g 含まれており、浴槽水に 13~17 g の添加を推奨している。推奨添加量を 180 l を浴槽水に添加したとき、その硫黄濃度は約 15 ppm 程度となり、温泉法における硫黄濃度基準である 1 ppm を大きく上回る。

Fig.2.15 に多硫化カルシウム系入浴剤を浴槽水に添加した際の ORP-pH 関係を示す。多硫化カルシウム系入浴剤は、さら湯を温泉源泉の特性である還元系にするという、従来の入浴剤にはない特性を有していることが確認できる。また、前述で示したように温泉法における硫黄濃度基準を大きく上回ることから、白濁を生じさせ、還元系にするだけでなく、温泉法をクリアする浴槽水となることを明らか⁹⁾にしてきた。

Table 2.2 The kinds of main commercial bath salts.

表 2.2 主な市販入浴剤の種類

炭酸ガス系	炭酸塩と有機酸類を組み合わせる配合し、保湿剤、色素、香料などの成分を添加した物
無機塩類系	無機塩類を主成分とし、保湿剤、色素、香料などの成分を添加した物
薬用植物系 (生薬系)	生薬類をそのまま刻んだもので、 生薬エキスを取り出して無機塩類等と組み合わせた物
湯の華系	温泉成分が析出したもので、 源泉によって成分は異なるが、炭酸塩、硫酸塩などが主成分の物が多い

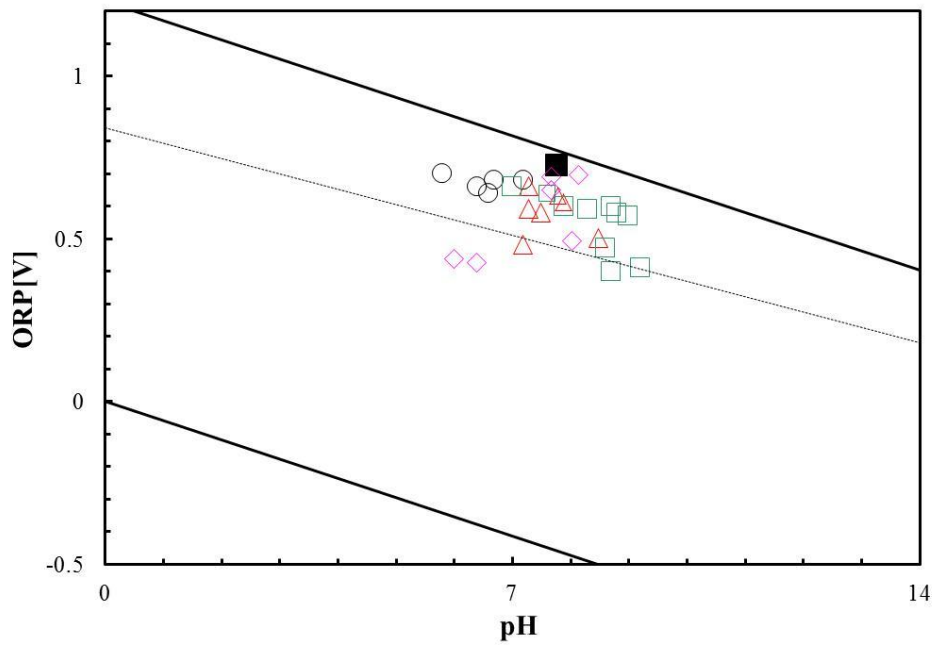


Fig.2.14 Changes in ORP-pH relationship of chlorinated tap water by adding different commercial bath salts.

■ : Tap water, ○ : Carbonic acid additive, △ : Mineral salt additive, □ : Herbal essence additive, ◇ : Sinter (mineral deposit) additive

図 2.14 様々な入浴剤を浴槽水に添加した際の ORP-pH 関係

■ : 水道水, ○ : 炭酸系入浴剤添加後, △ : 無機塩類系入浴剤添加後, □ : 薬用植物系入浴剤添加後, ◇ : 湯の華添加後

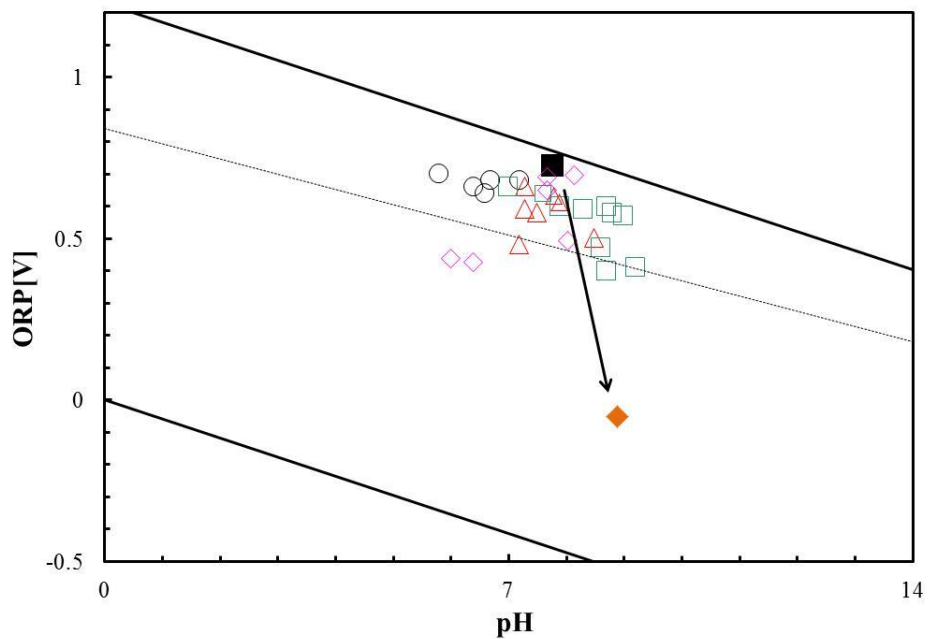


Fig.2.15 Changes in ORP-pH relationship of chlorinated tap water by adding 610HAP.

■ : Tap water, ◆ : After addition of 610 HAP, ○ : Carbonic acid additive, △ : Mineral salt additive,
 □ : Herbal essence additive, ◇ : Sinter (mineral deposit) additive

図 2.15 六一〇ハップ入浴剤を浴槽水に添加した際の ORP-pH 関係

■ : 水道水, ◆ : 六一〇ハップ添加後, ○ : 炭酸系入浴剤添加後, △ : 無機塩類系入浴剤
 添加後,
 □ : 薬用植物系入浴剤添加後, ◇ : 湯の華添加後

2.1.10 生体および各種水の ORP-pH 関係⁶⁾

ORP-pH 関係に基づき、皮膚も含め、血液、羊水、唾液、尿等の我々の生体に関わる水、日常的に摂取する飲料水や魚介類、畜産肉類、野菜、果物等の食品類についても検討が行われてきた。その結果、殺菌用の塩素系薬剤添加のため酸化系となっている水道水、平衡系にある市販ミネラル水を除いて、生体に関わる水や我々生体を支える飲食物の多くが平衡 ORP より低い還元系にあり、pH も 8 以下の弱アルカリ性から弱酸性に分布していることが明らかにされた (Fig.2.16)。このことから、生体にとって日常的に接する水として、還元系が好ましいと考えられる。

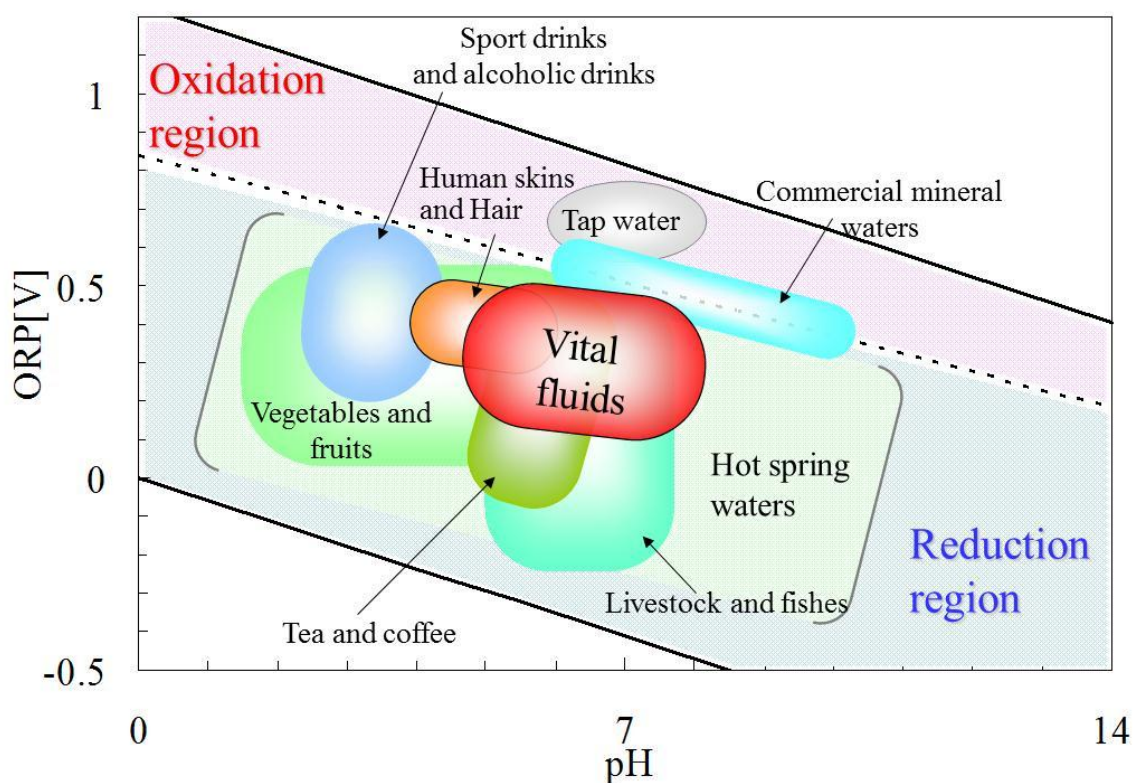


Fig.2.16 Diagrammatic illustration for ORP-pH Relationship of waters contained in food, various kinds of drinks, human skins, and hot spring waters.

図 2.16 生体関連の ORP-pH 関係

2.2 皮膚の構造について^{13,14,15)}

主な皮膚の構造は Fig.2.17 に示したようになっており、成人の皮膚の面積は約 1.6 m²、皮下組織を除く皮膚そのものの厚さ部位によって異なりますが、1.5~4 ミリメートル、重さで評価すると皮膚のみで約 3 kg 近くになりなる。表皮の厚さは 0.06~0.2 mm の表皮と、その下の真皮から構成されている。表皮は主にケラチノサイトと呼ばれる細胞によって形成されており、基底部には肌の色を決める色素産生細胞メラノサイト、外部から侵入した異物に対して免疫応答のシステムを発動させる役割を担うランゲルハンス細胞、触覚に関与していると考えられているメルケル細胞がある。一方、真皮はコラーゲンなどの繊維状タンパク質によって形成された繊維結合組織となっている。主に、真皮の約 70% をコラーゲンで占め、他に弾性繊維（エラスチン）、細胞外マトリックス（基質）、ヒアルロン酸で構成されている。結合組織は発生学上、中胚葉由来の組織で、生体内では組織や、器官の間を満たしてこれを支持したり、栄養を補給したり老廃物を拡散させたりする役割を果たす。また、年齢を重ねることで繊維が古くなり皮膚の弾力が失うことがシワの原因となることが知られている。

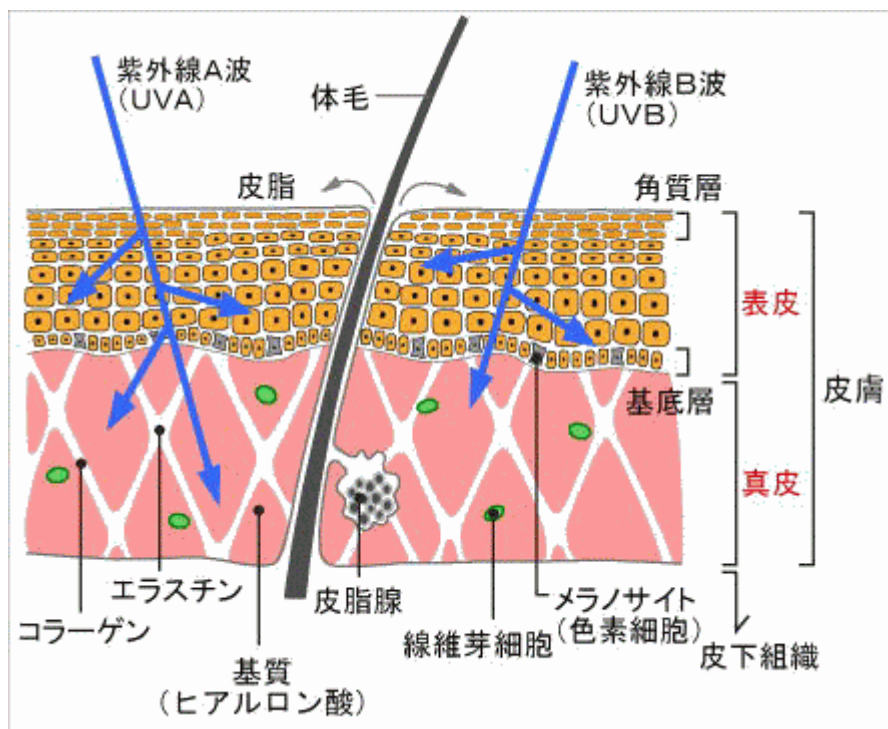


Fig.2.17 Structure of human skin.

図 2.17 人間の皮膚の構造

3. 実験

3.1 評価方法

3.1.1 ORP-pH 測定

本研究で用いた ORP-pH 測定器具に関しては、2.1.2 ORP の測定で示したものをを用いた。測定方法としては、電極を精製水でよく洗い、精製水に浸して既知の平衡状態の ORP-pH 関係が得られたことを確認した上で、サンプルに電極を浸し、静置系で測定を行う。

なお、pH の校正には中性りん酸塩 pH 標準液第 2 種 (pH6.86, 組成 : 0.025 mol リン酸二水素カリウム-0.025 mol フタル酸水素カリウム /kg・H₂O) の 2 点で、ORP はキンヒドロンを用いて校正を行い、測定を行った。

3.1.2 水素濃度計

溶存水素濃度計には以下の測定器具を用いた。

- ・溶存水素分析計 (有) 共栄電子研究所 KM2100DH

溶液中の溶存水素を隔膜式ポーラロ電極法により測定し、0~2.00 ppm/0~1999 ppb の濃度範囲で測定が可能である。

3.1.3 呼気中水素濃度の測定

呼気中の水素濃度には以下の測定器具を用いた。

- ・呼気水素濃度計（リフレスⅢ BAS-100）（株）アドニス電気

15秒間の息耐えの後、10秒間で吐き出し、自動的に終末呼気の定量採取し、呼気中の水素濃度を測定する（Fig.3.1）。

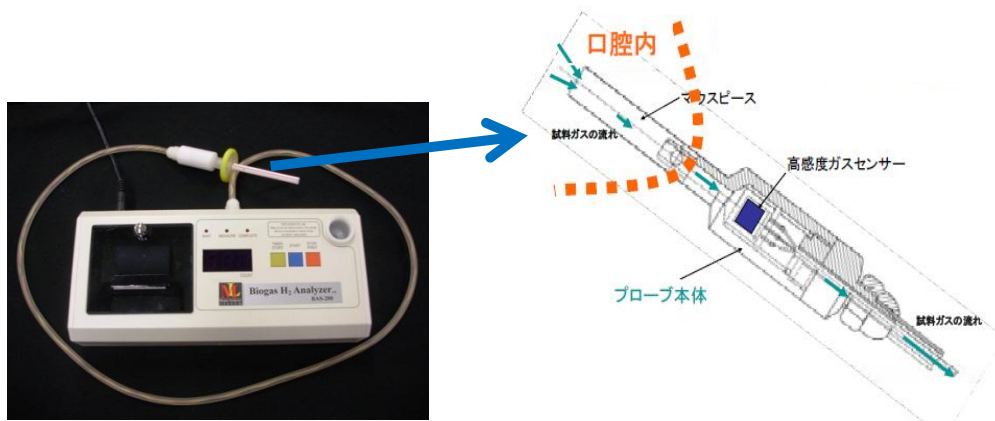


Fig.3.1 Measurement machine of hydrogen concentration in exhalation.

図 3.1 呼気水素濃度測定機

3.1.4 皮膚の弾力性の評価^{17,18)}

皮膚の弾力性を皮膚粘弾性測定装置 (Cutometer SEM575, Courage Khazaka Electronic GmbH 社, Germany) を用いた。この原理は、直径 2 mm の開口部を持つプローブ中に一定陰圧下で皮膚を吸引し、その皮膚の吸引高さ、吸引解除後の皮膚の戻った高さを比較することで、皮膚の粘弾性を求めるものである。Fig.3.2 に示したものが測定した際のパラメーターの例になる。例えば、 U_r/U_e とした時、1.00(100%) に接近した値がより弾力のある値になり、ゴムなどの弾性体は U_r の値が大きくなる。また、 U_r/U_f とした時は弾力性の部分を完全な波形 (弾力性率 100%) と比較した値になる。すなわち、1.00(100%) に接近した値がより弾力のある値となっており、戻り弾性比率 (U_r/U_f) が加齢に伴いその戻り率が減少することが明らかとなっている。今回は後者の U_r/U_f を採用した。これらのパラメーターの他に、①徐々に陰圧をかけながらの変位とそれを解除したときの挙動解析、②一定陰暑で吸引し、それを徐々に解除したときの挙動解析、③徐々に陰圧で吸引し、一気に解除したときの挙動解析などの測定モードがある。

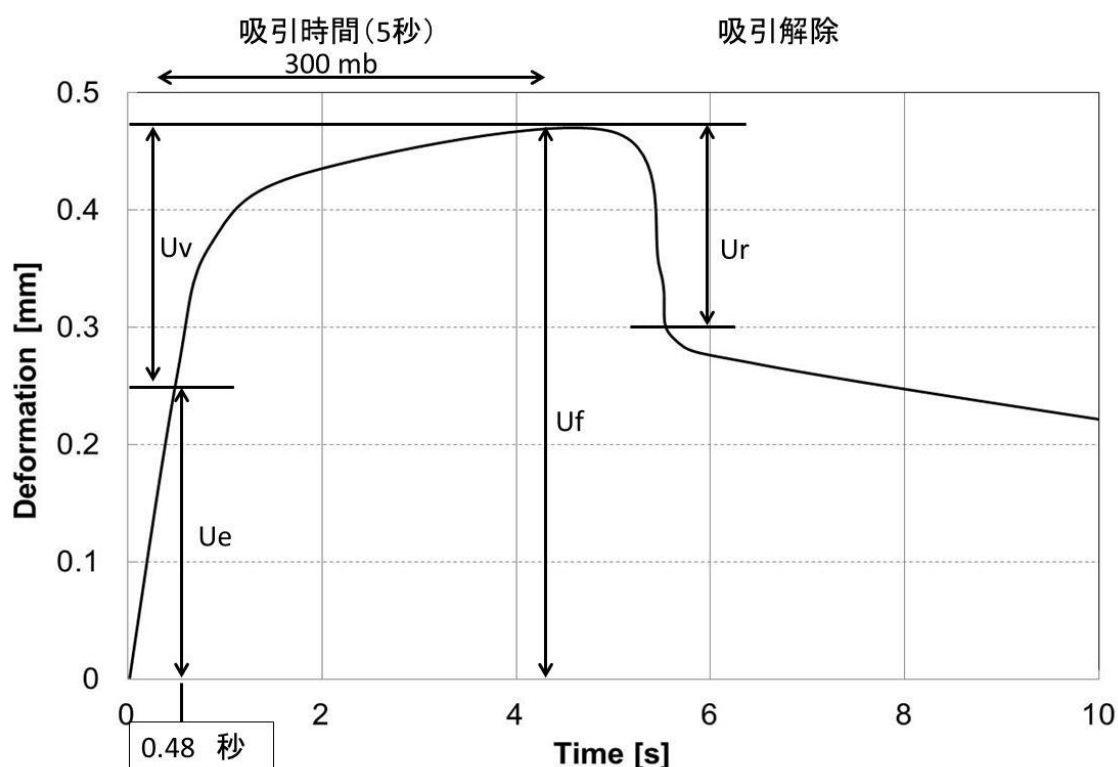


Fig.3.2 Skin deformation plotted as a function of time.

図 3.2 時間関数としたプロットされた皮膚変形の様子

3.1.5 皮膚真皮内コラーゲン密度の評価法

皮膚真皮内におけるコラーゲン密度の測定には、皮膚専用超音波画像撮影装置（DermaLab, Cortex Technology 社, Denmark）を用い、皮膚真皮内のコラーゲン密度を測定した。この原理は、20MHzの超音波プローブを皮膚表面に当て、超音波が皮膚内に吸収され、真皮内にあるコラーゲンとエラスチンに対し超音波の反応性が高いことを利用し、反射したものをコラーゲンの密度として測定するものである。

Fig.3.3 に前腕の内側を測定した際の画像を示す。表皮は超音波の反射性が高い為、高反射エコーになる。また、真皮内では、高い反射エコー部分と低い反射エコーの部分がある。高い反射エコーの部分では、真皮の組織の構造であるコラーゲンやエラスチンが入り組んでおり、高い反射エコーが得られることになる。また、黒い部分においては脂肪、水、血液で、組織の構造が均一であることから、低い反射エコーとなる。得られたデータから解析する面積を決定し、反射エコーをもとにコラーゲンの密度をコラーゲンスコア（0～100）として数値化する。また、得られた超音波画像により表皮および真皮の厚さを測定することが可能である。今回は真皮内におけるコラーゲン密度および真皮と表皮の厚さを解析した。

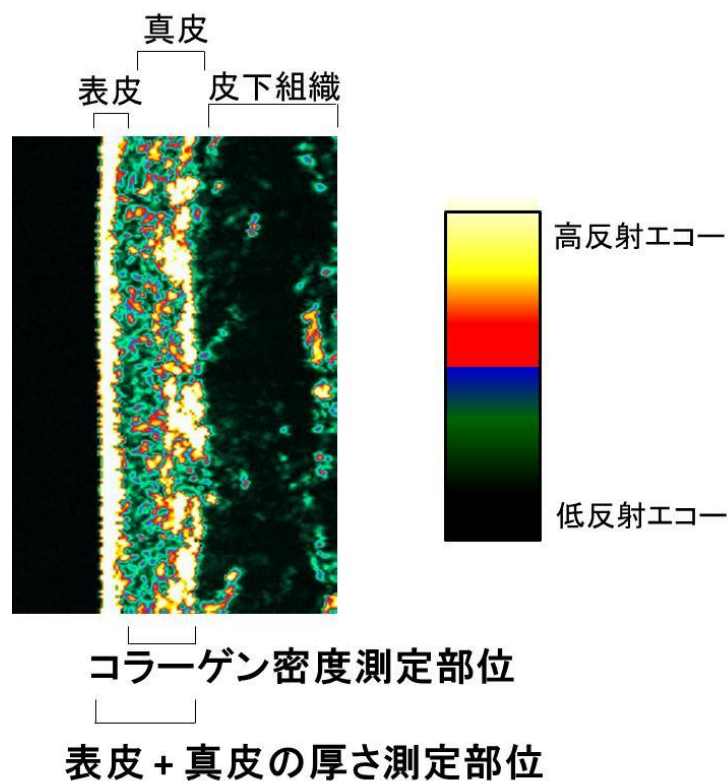


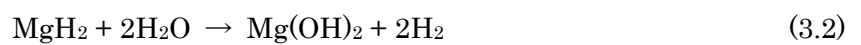
Fig.3.3 Analysis of collagen state in the skin.

図 3.3 皮膚内のコラーゲン状態の解析

3.2 マグネシウムおよび水素化マグネシウム^{11,16)}

水素貯蔵合金は安全に水素を貯蔵できるが、典型合金の単位質量当たりの水素含有率はかなり低い (< 3 wt%)。その中でもマグネシウム (Mg) は、高い水素貯蔵能 (7.6 wt%) をもち、軽量かつ低コストである。また、その水素化物である水素化マグネシウム MgH_2 は、熱力学的に安定であり、 H_2 脱離に高温 (> 573 K) を必要とする。

また、マグネシウムおよび水素化マグネシウムを水に溶解した際の水素生成反応は式 (3.1)、(3.2) に示す。このことから、水素化マグネシウムはマグネシウムに比べて2倍の水素を生成することがわかり、加水分解を行うことで、水素化マグネシウム単体より2倍の水素を生成することがわかる。



水素化マグネシウムを含めた他の水素貯蔵材料を用いて、クリーンエネルギー源として水素を燃料とする燃料電池の開発などが進められている。

本研究では、マグネシウム (Alfa Aesar, 純度 99.9%), 水素化マグネシウム (Alfa Aesar, 純度 98.0%) および水素化マグネシウム(バイオコーク技研, 純度 90.0%)を用いた。

3.3 実験

3.3.1 Mg および MgH₂ の浴槽水に添加した際の浴槽水の変化

浴槽水 (40 °C) 200 L 中に, Mg および MgH₂ をそれぞれ 0.2, 0.5, 1.0 g を添加し, 溶存水素濃度, ORP-pH 関係を経時的に測定し, 効率性を確認した. また, Mg および MgH₂ を添加する際, 試料が水面上に浮くのを防ぐ為, 二酸化ケイ素 1.0 g にそれぞれ Mg および MgH₂ を混ぜ合わせたものを用意した上で, 実験を行った.

3.3.2 MgH₂ を添加した浴槽水に入浴した際の呼気中水素濃度の変化

浴槽水 (40 °C) 200 L 中に水素化マグネシウム 1.0 g を添加した浴槽水に被験者 (4 名) に 15 分間入浴してもらい, 入浴後から経時的に呼気中の水素濃度を測定した (Fig.3.1). 比較対象としてさら湯に入浴してもらい同様に実験を行った. また, 得られた測定値は t 検定を行い, 水素浴槽水とさら湯に入浴した両者との間で比較した. その際, 有意水準 5 % 未満 ($p < 0.05$) とした. 結果が平均値 \pm SD で表した.

なお, 食事や生活環境によって腸内で水素が発生する為, 実験を行う 3 時間前には食事をとらないでもらい, 実験前日は十分に睡眠をとってもらった.

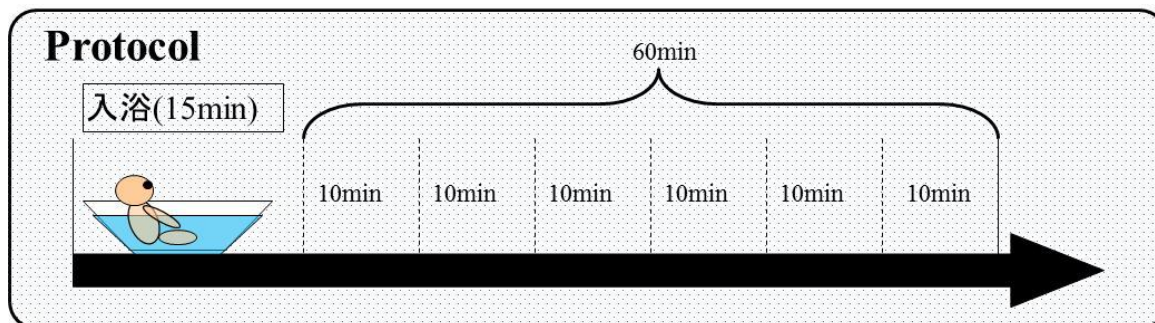


Fig.3.4 Protocol of bathing experiment.

図 3.4 入浴実験の流れ

3.3.3 MgH₂の市販入浴剤への影響

水素化マグネシウム 1.0 g を市販入浴剤各種（無機系入浴剤，炭酸系入浴剤）と組み合わせたものを混ぜ合わせ，浴槽水（40 °C）200 L 中に添加した際の，水素濃度，ORP-pH 関係を測定した．また，市販入浴剤の特徴である香料・着色への影響についても，視覚的，嗅覚的に検討した．

3.3.4 水素発生ジェルの試作および皮膚への効果

水素発生ジェルの試作として，ジェル溶液としてメチルセルロース 50（和光純薬）2.5 g を精製水 30 ml に溶かし，十分に溶けたことを確認したものをジェル溶液とした．そのジェル溶液に水素化マグネシウム 1 mg を添加し，クエン酸で pH を中性に調製したジェル溶液を水素発生ジェルとした．その水素発生ジェルの ORP-pH 関係を確認し，皮膚に 15 分間塗布した後，皮膚の ORP-pH 関係を経時的に測定した．

また，水素発生ジェルを塗布した際の皮膚への影響として，ボランティア（20～50 歳代）の前腕の内側を対象とし，1 日 15 分間冬の乾燥する 10 月から 12 月の 6 週間塗布し，皮膚の粘弾性およびコラーゲン状態を測定した．なお，得られた測定値は t 検定を行い，水素発生ジェルを塗布した皮膚と，水素未発生ジェルおよびジェルを塗らない（非被験者）との間，また，塗布する前と継続的に塗布した後との間を比較した．その際優位水準は 5 % 未満（ $p < 0.05$ ）とした．結果は平均値 ± SD で表した．

4. 結果および考察

4.1 マグネシウムおよび水素化マグネシウムの浴槽水に添加した際の浴槽水の変化

Fig.4.1, Fig.4.2 に、浴槽水 (40 °C) 200 L にマグネシウムおよび水素化マグネシウムを 0.2 (◇印), 0.5(△印), 1.0(○印) g を添加した際の ORP-pH 関係をそれぞれ示す。マグネシウムおよび水素化マグネシウムを浴槽水に添加することで、酸化系にあった浴槽水(■印)を還元系 (◇, △, ○印) に導く結果が得られた。また、マグネシウムおよび水素化マグネシウムの濃度を濃くすることでより還元系になり、生成される水酸化マグネシウムの濃度も濃くなる為、アルカリ側にシフトすることが確認できた。

Fig.4.3 に、浴槽水 (40 °C) 200 L にマグネシウムおよび水素化マグネシウムを 0.2(□印), 0.5(■印), 1.0(■印) g を添加した際の 10 分後の溶存水素濃度と、同じ浴槽水で電解還元水製造装置 (ERW (□印)) を 10 分間電解した際の溶存水素濃度を示す。このことから、水素化マグネシウムはマグネシウムよりも溶存水素濃度の上昇率が効率的であることが確認できた。また、水素化マグネシウムを 1.0 g 以下程度で、従来の電解方式による水素系浴槽水への継続的浴用で皮膚の粘弾性の向上が確認された約 50 ppb を超えた水素濃度が得られた。

Fig.4.4 に、浴槽水 (40 °C) 200 L に水素化マグネシウム 1.0 g を添加した際の理論的水素濃度と実際の溶存水素濃度の割合(○印)の経時的变化を示す。水素化マグネシウム 1.0 g を浴槽水 200 L に溶解させた場合、その水素濃度は理論的には 684 ppb (純度 90 % を考慮) となる。実際には、水素濃度は 10 分程度で理論的水素濃度に対して約 15 % となり、その後約 30 % 程度であることが確認できた。このことから、安定的にゆっくり水素が溶け込んでいることが明かとなった。

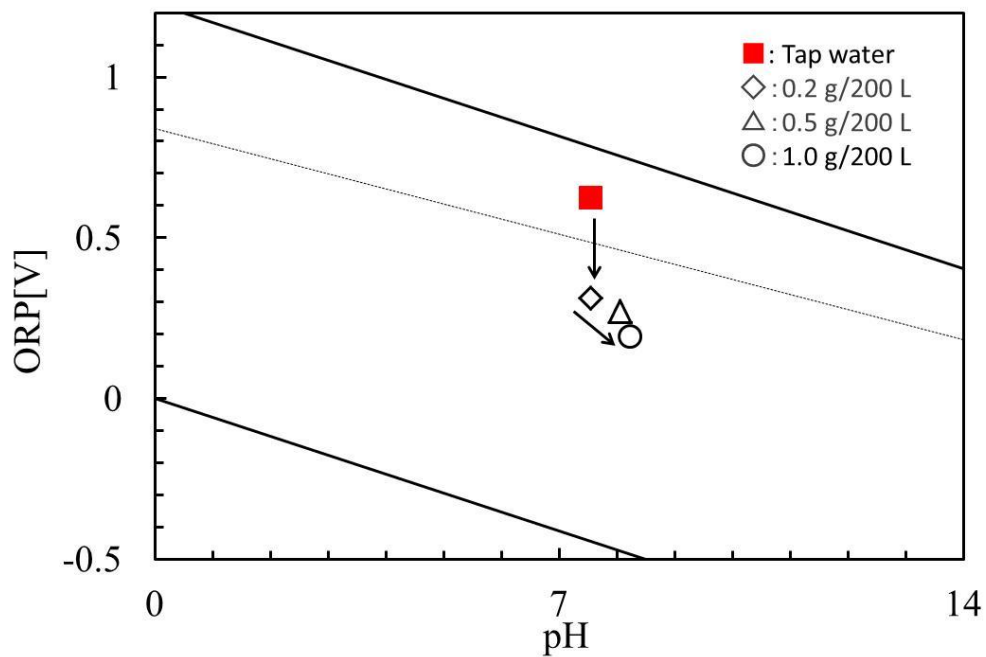


Fig.4.1 Changes in ORP-pH relationship of chlorinated tap water by adding Mg.

図 4.1 Mg を浴槽水に添加した際の ORP-pH 関係

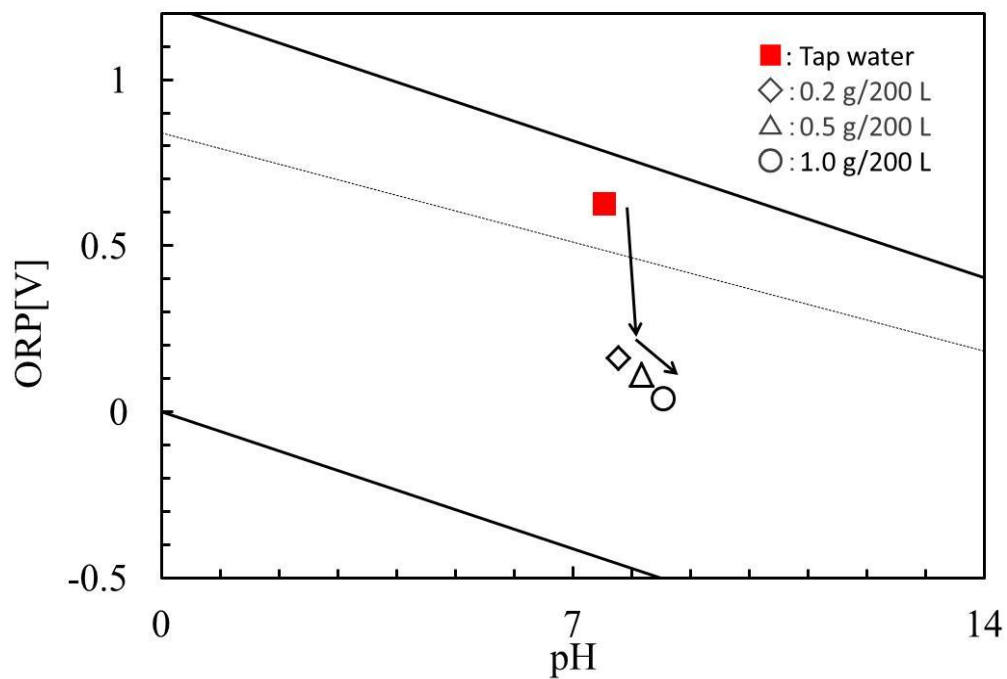


Fig.4.2 Changes in ORP-pH relationship of chlorinated tap water by addin MgH₂.

図 4.2 MgH₂ を浴槽水に添加した際の ORP-pH 関係

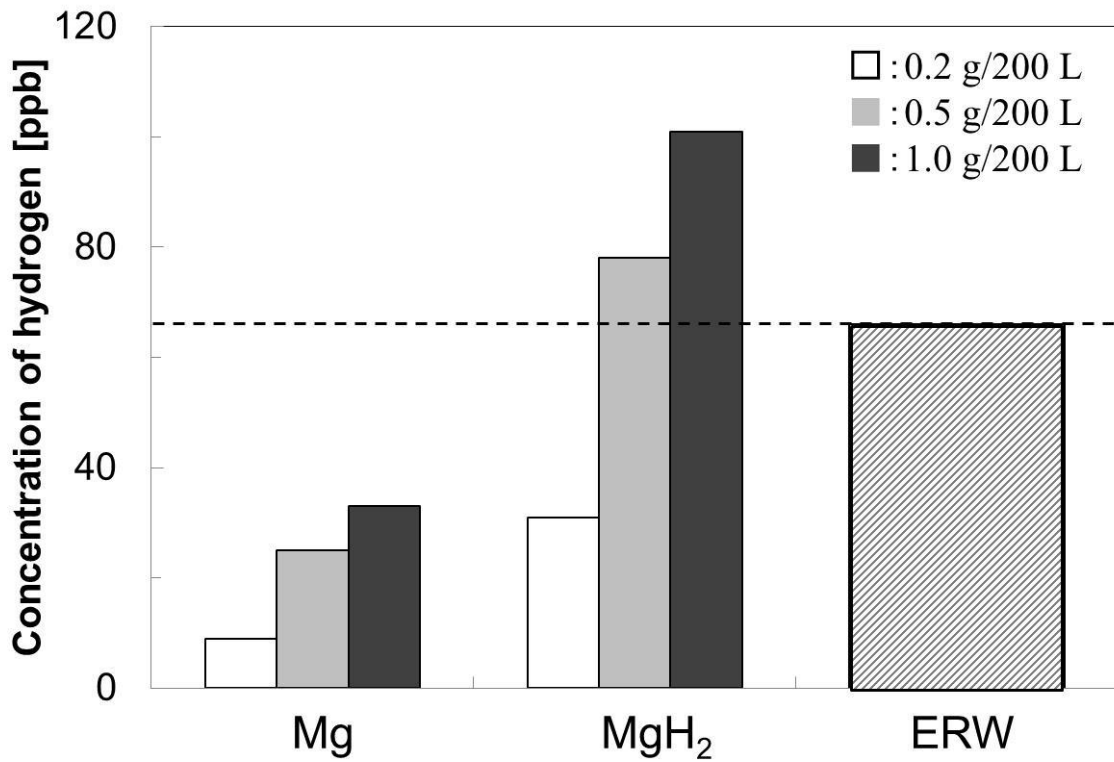


Fig.4.3 Comparison of hydrogen concentration in bathwater by adding Mg, MgH₂, and using ERW.

図 4.3 Mg, MgH₂および ERW による浴槽水の水素濃度の比較

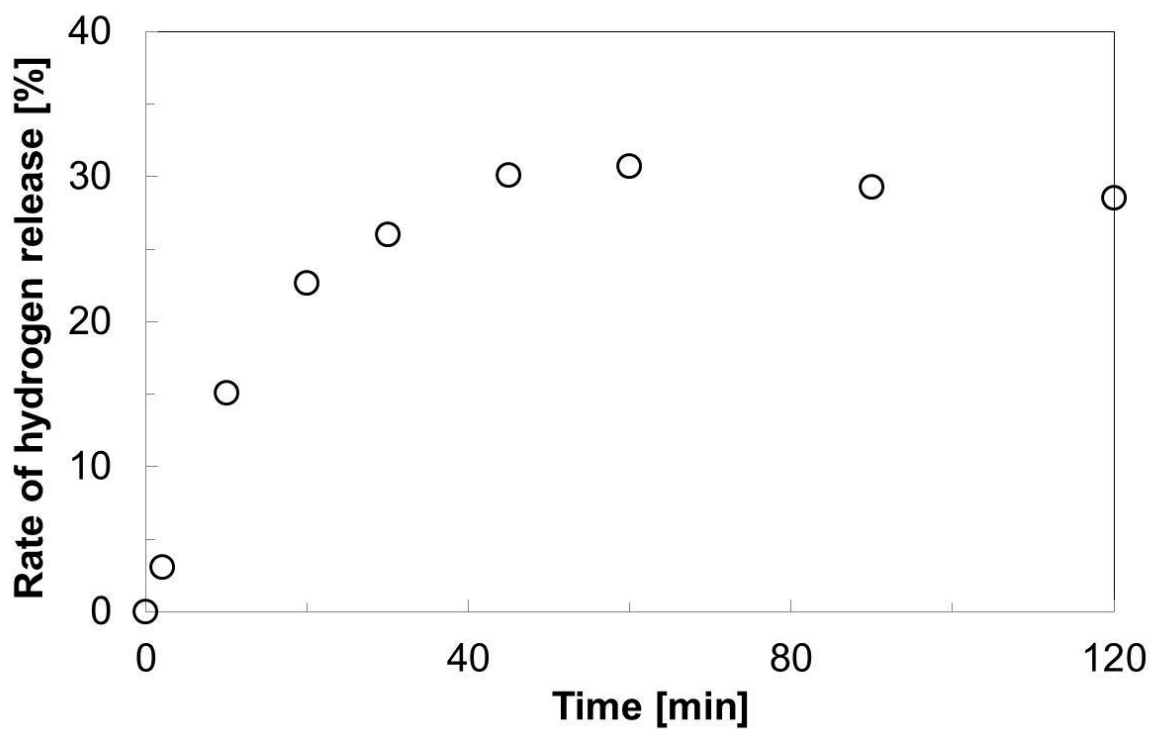


Fig.4.4 The rate of hydrogen release of experimental hydrogen concentration to theoretical hydrogen concentration with MgH₂(1.0 g/200 L).

図 4.4 理論的水素濃度に対する実験の水素濃度の水素発生割合

4.2 水素化マグネシウムを添加した浴槽水に入浴した際の呼気中水素濃度の変化

Fig.4.5 に水素化マグネシウム 1.0 g を溶解した浴槽水 (40 °C) 200 L に入浴した際の呼気中水素濃度の結果を示す。水素化マグネシウム(●印)を溶解した浴槽水の入浴した際の呼気中水素濃度と、さら湯(▲印)に入浴した際の呼気中水素濃度との比較で優位差をもった上昇が得られた。このことから、水素系浴槽水による水素の皮膚浸透性が確認できた。

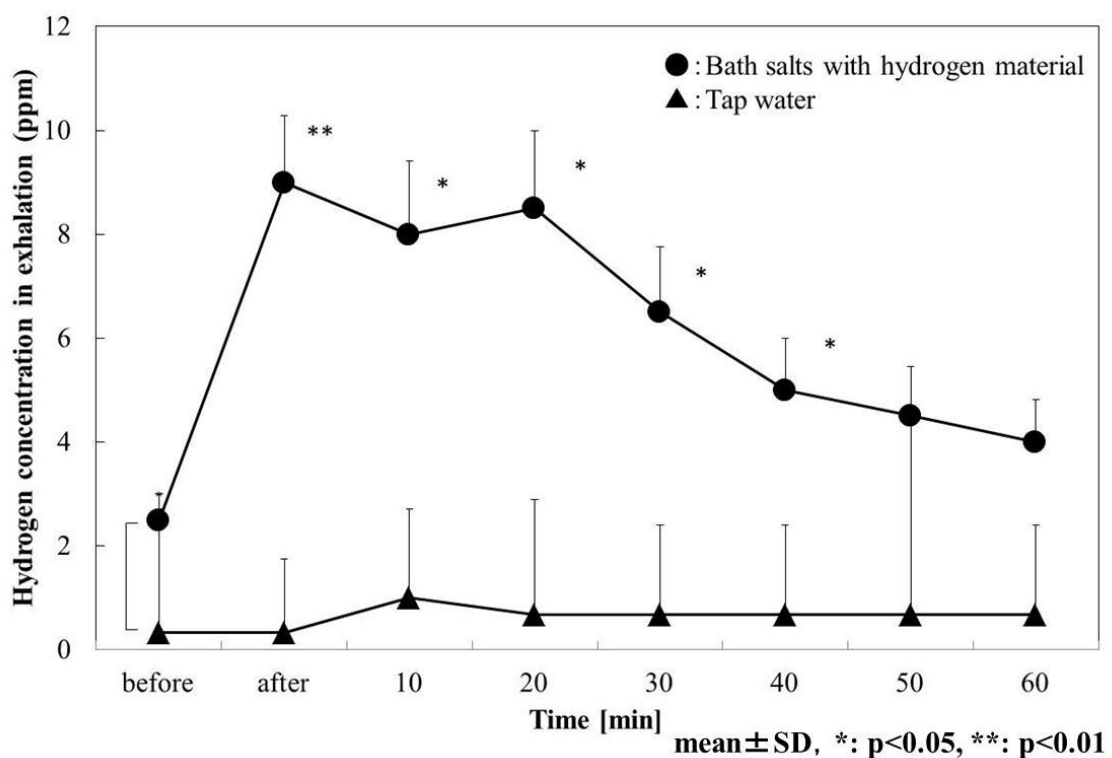


Fig.4.5 Changes of hydrogen concentration in exhalation by taking a bath.

図 4.5 水素系入浴剤を溶解した浴槽水に入浴した際の呼気中水素濃度の変化

4.3 市販入浴剤の有する着色および香りの効果などを付加した水素系入浴剤

Fig.4.6 に炭酸系入浴剤 40 g と水素化マグネシウム 1.0 g を組み合わせた入浴剤を、浴槽水(39 °C)200 L に添加した際の ORP-pH 関係を示す。炭酸系入浴剤 (◆印) は、水道水の殺菌として含まれる塩素の為、酸化系となっており、生成される二酸化炭素により弱酸性系にシフトしている。また、水素化マグネシウム (○印) では、還元系であるが、生成される水酸化マグネシウムによりアルカリ側にシフトしている。二つを混ぜ合わせたもの (●印) を溶解することで、弱酸性系の水素入浴剤になることが確認できた。Fig.4.7 に、様々な市販入浴剤 (30~50 g) と水素化マグネシウム 1.0 g を組み合わせた入浴剤を浴槽水に添加した際の ORP-pH 関係を示す。どの市販入浴剤に対しても水素化マグネシウムを組み合わせることで還元系になることが確認できた。

Fig.4.8 には、市販入浴剤と水素化マグネシウムを組み合わせたものを添加した浴槽水の着色した様子の写真を示す。様々な市販入浴剤において市販入浴剤の有する着色を損なわない結果が得られ、香料に関しても影響がないことが確認できた。このことから、市販入浴剤の有する着色効果および香りの効果などを付加した水素系入浴剤になることが明かとなった。

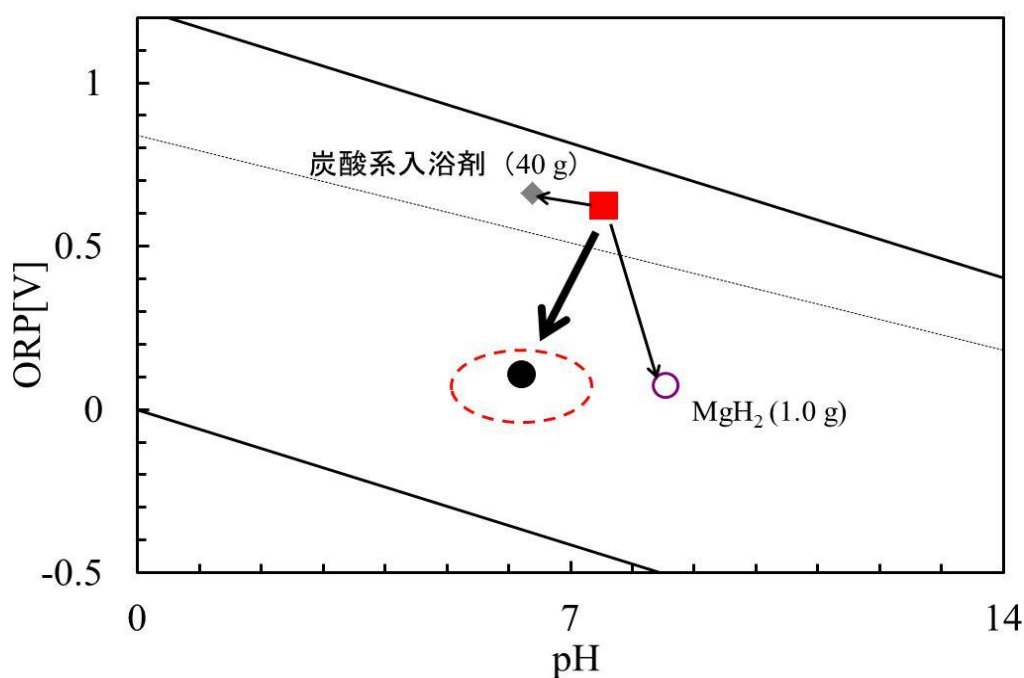


Fig.4.6 Changes in ORP-pH relationship of chlorinated water by adding mix of MgH_2 and carbonic acid.

■ : Tap water, ● : Mix of MgH_2 and carbonic acid additive, ◆ : Carbonic acid additive, ○ : MgH_2 additive

図 4.6 MgH_2 と炭酸系入浴剤を組み合わせた入浴剤を添加した際の ORP-pH 関係の変化

■ : 水道水, ● : MgH_2 と炭酸系入浴剤を組み合わせた入浴剤添加後, ◆ : 炭酸系入浴剤, ○ : MgH_2 添加後

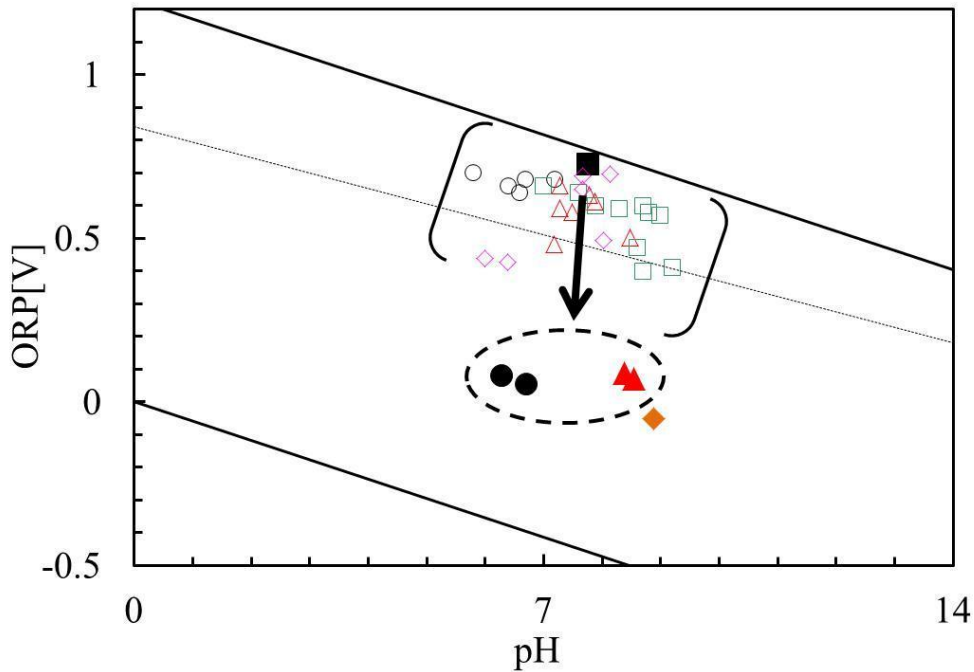


Fig.4.7 Changes in ORP-pH relationship of chlorinated tap water by adding mix of MgH_2 and different commercial bath salts.

■ : Tap water, ● : Mix of MgH_2 and carbonic acid additive, ▲ : Mix of MgH_2 and Mineral salt additive, ◆ : After addition of 610 HAP, ○ : Carbonic acid additive, △ : Mineral salt additive, □ : Herbal essence additive, ◇ : Sinter (mineral deposit) additive

図 4.7 MgH_2 と市販入浴剤を組み合わせた入浴剤を添加した際の浴槽水の ORP-pH 関係の変化

■ : 水道水, ● : MgH_2 と炭酸系入浴剤を組み合わせた入浴剤添加後, ▲ : MgH_2 と無機塩類系入浴剤を組み合わせた入浴剤添加後, ◆ : 六一〇ハップ添加後, ○ : 炭酸系入浴剤添加後, △ : 無機塩類系入浴剤添加後, □ : 薬用植物系入浴剤添加後, ◇ : 湯の華添加後



Fig.4.8 Chromatic change by adding mix of MgH_2 and different commercial bath salts.

図 4.8 水素化マグネシウムと市販入浴剤を組み合わせたものを浴槽水の色の变化

4.4 水素発生ジェルによる皮膚への効果

Fig.4.9 に調製した水素発生ジェルの溶液の ORP-pH 関係の経時的変化を示す。pH 調製したジェル溶液(●印)に水素化マグネシウムを添加することで平衡系にあったジェル溶液が還元系にシフトし、5 (□印)、15(◇印)、30(△印)分と経過するに従ってより還元系にシフトすることが確認できた。また、Fig.4.10 に調製した水素発生ジェルを前腕の内側に 15 分間塗布し、その後精製水でキレイに洗い流した皮膚の ORP-pH 関係の経時的変化を示す。元々人間の皮膚は還元系⁴⁾ (●印)であるが、水素発生ジェルを塗布した後は、より還元系(□印)になり、その後徐々に(△、◇印)に元の ORP-pH 関係に戻ることが観察された。このことから、水素発生ジェルにより、水素の皮膚浸透性が確認できた。

Fig.4.11 に、被験者 13 名(年齢 20~50 歳代)に水素発生ジェルを継続的に塗布した際の水分量を示す。水素発生ジェル(■印)においてジェルを塗ってない水素未発生ジェル(■印)との間では、有意な差は見られなかったが、手首(□印)との間では優位差($p < 0.05$)を持ったデータが得られた。Fig.4.12 に、非被験者の皮膚の弾力性率の変化を、Fig.4.13 に被験者の皮膚の弾力性の変化を示す。非検査の皮膚の弾力性は低下する傾向が見られた。これは、冬の乾燥する季節に近づいたことが原因として考えられる。一方で、水素未発生ジェルを塗布した皮膚は、水素未発生ジェルの塗布との間で、有意差をもって皮膚の弾力性が向上する結果が得られた。Fig.4.14 に皮膚真皮内におけるコラーゲン量の変化を、Fig.4.15 に皮膚の表皮と真皮の厚さの変化を示す。コラーゲン量と表皮と真皮の厚さにおいて良好な結果は得られなかった。これらのことから、皮膚の弾力性において水分量が関係していることが考えられる。しかし、弾力性とコラーゲン量の関係においては、真皮内に存在するコラーゲン(70%)と弾力繊維(エラスチン)に対して、水素の還元力がそれらの成分に影響を与えなかった、または、ごくわずかな影響しか与えていない為、観察ができなかったことが考えられる。また、年齢別で見た際も大きな変化が見られなかったことから、コラーゲン量の解析方法を工夫する必要があると考えられる。

なお、水素発生ジェルによる被験者の皮膚へのダメージなどは見られなかった。

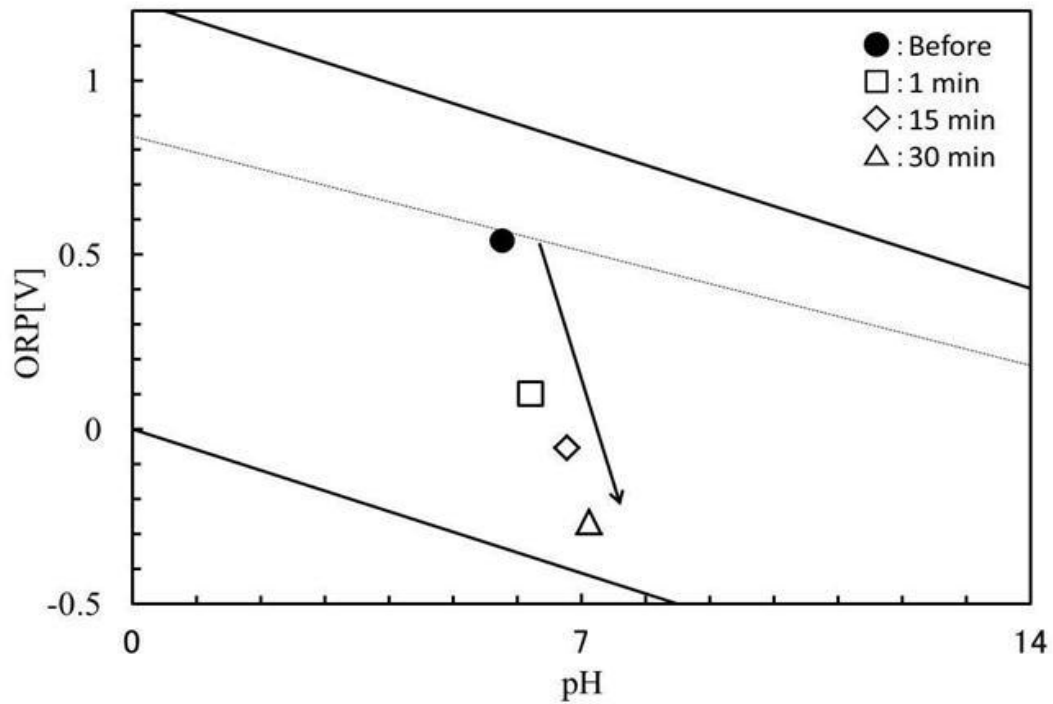


Fig.4.9 Changed in ORP-pH relationship of hydrogen gel with time.

図 4.9 水素発生ジェルの ORP-pH 関係の経時的変化

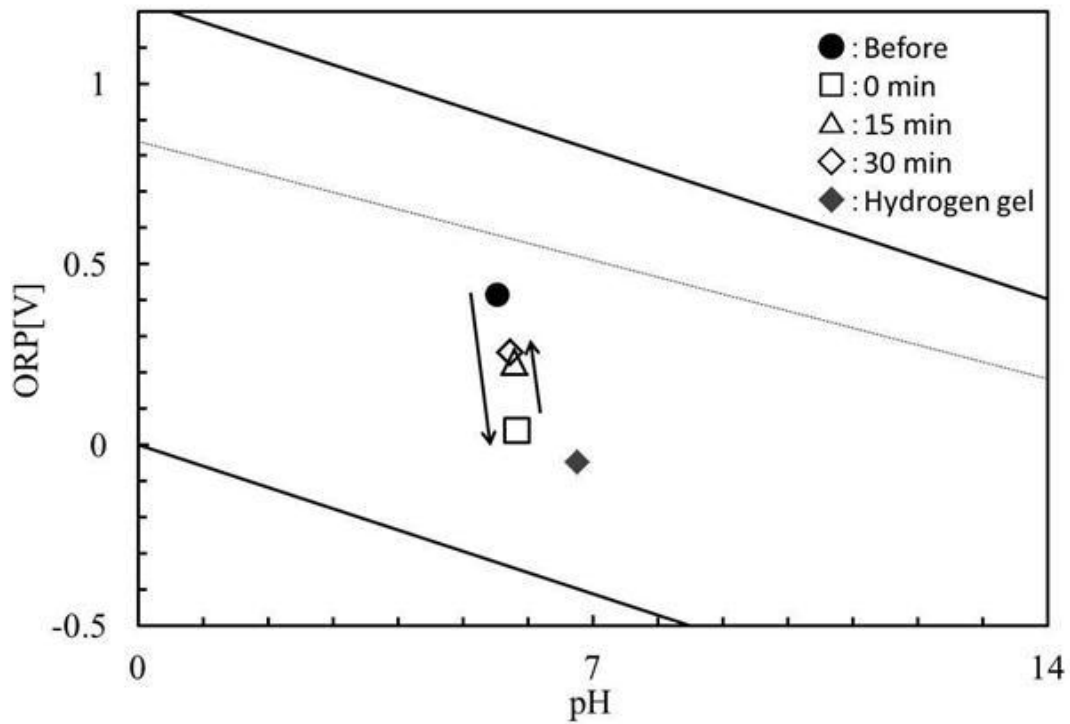


Fig.4.10 ORP-pH relationship of skin(bended side of forearm) by putting hydrogen gel on skin.

図 4.10 皮膚に水素発生ジェルを塗布した際の ORP-pH 関係

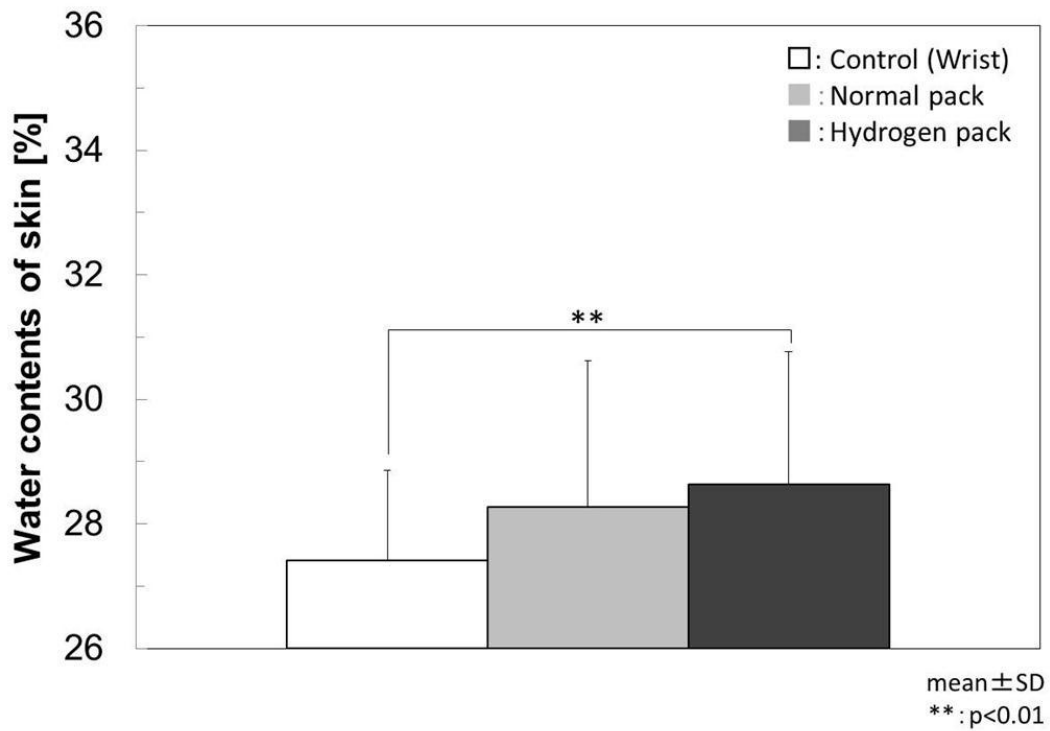


Fig.4.11 Comparison of the water contents of skin(bended side of forearm) and wrist.

図 4.11 手首および前腕屈側の皮膚の水分量の比較

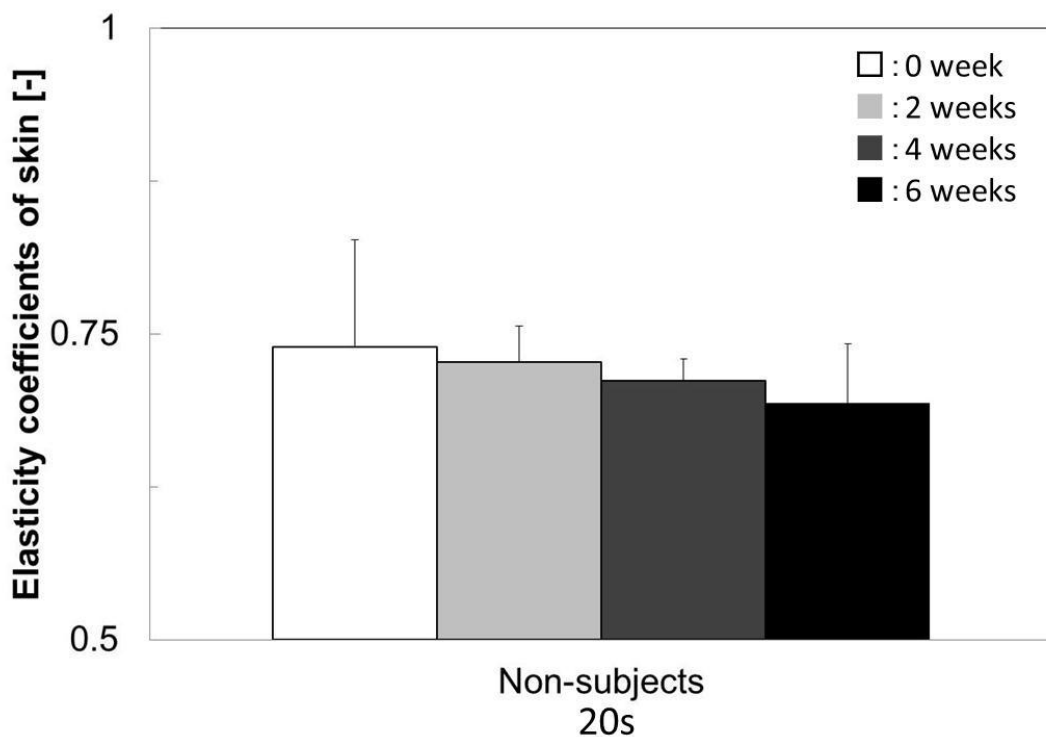


Fig.4.12 Change of the elasticity coefficients of skin(bended side of forearm) by non-subjects.

図 4.12 非被験者の前腕屈側の皮膚の弾力性の変化

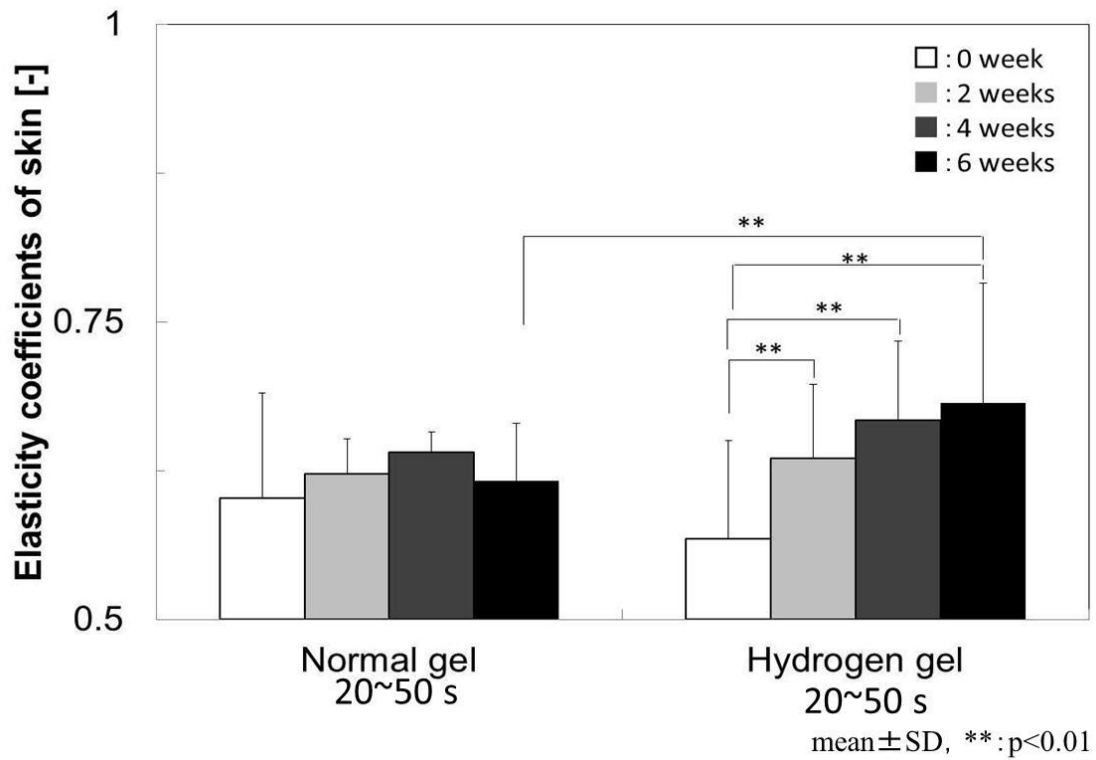


Fig.4.13 Change of the elasticity coefficients of skin(bended side of forearm) by subjects.

図 4.13 被験者の前腕屈側の皮膚の弾力性の変化

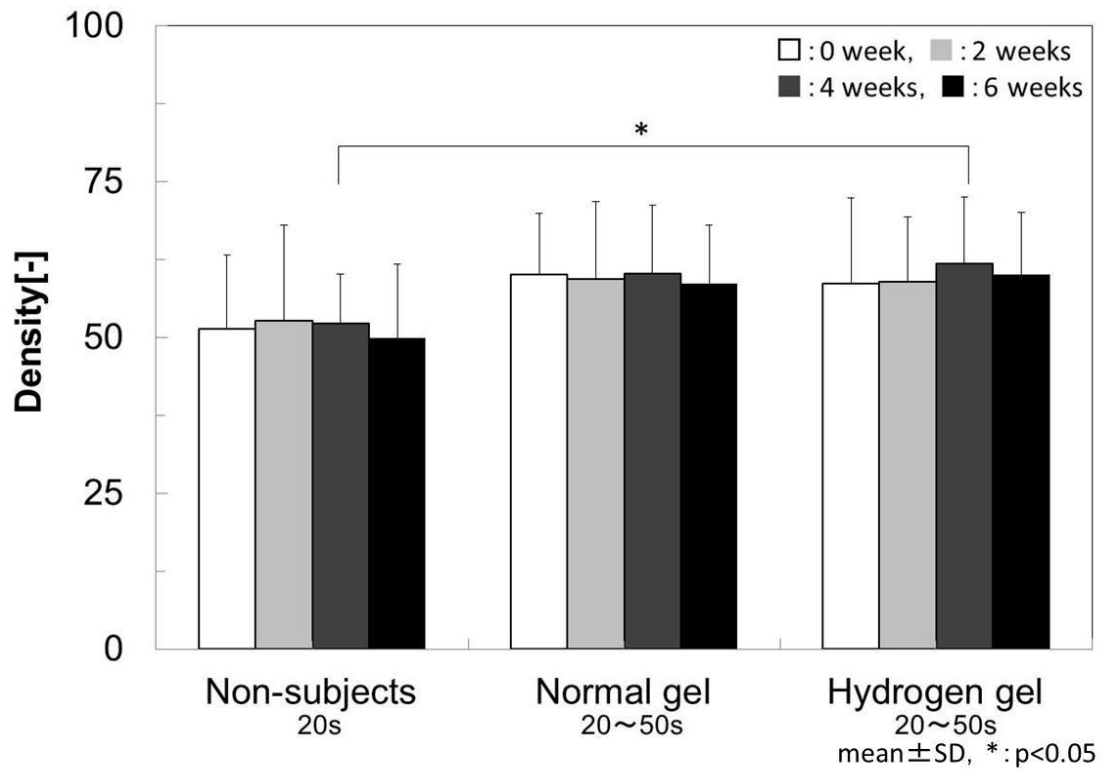


Fig.4.14 Change of the collagen density of skin dermis(bended side of forearm).

図 4.14 前腕屈側の皮膚のコラーゲン量の変化

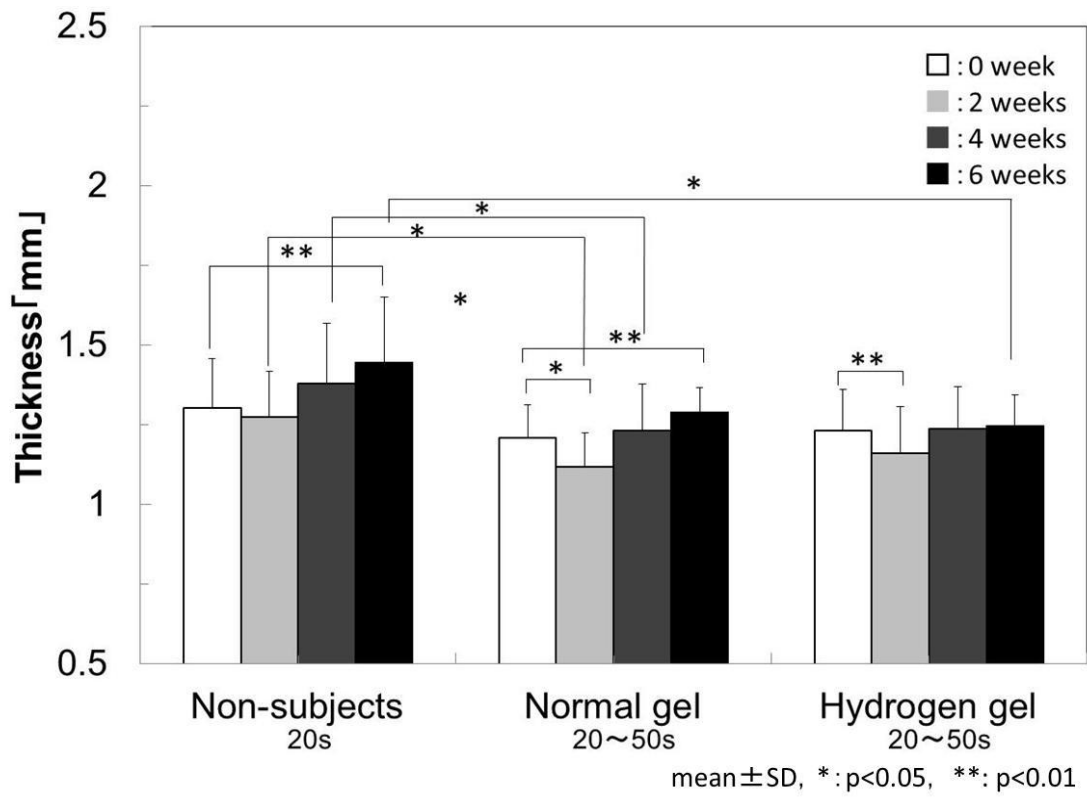


Fig.4.15 Change of the thickness of skin dermis and epidermis(bended side of forearm).

図 4.15 前腕屈側の皮膚真皮と表皮の厚さの変化

5. まとめ

本研究では、家庭で容易に還元系の浴槽水に入浴する方法として、水素の還元力に着目し、水素系入浴剤の試作およびその効果・効能の検討を行った。水素基剤として水素化マグネシウムを添加した浴槽水は、水道水に含まれている塩素により酸化系となっている浴槽水を還元系に導き、他の市販入浴剤にはない、水素還元系入浴剤としての有効性を明らかにした。また、水素系入浴剤を溶解した浴槽水に一定時間入浴した際、呼気中の水素濃度が上昇したことから、水素の皮膚浸透性を確認できた。さらに、市販入浴剤(30～50 g)と水素化マグネシウム 1 g 以下の組み合わせで、市販入浴剤の着色および香りを損なうことなく、平衡系から酸化系にある市販入浴剤を、還元系入浴剤にできることが明らかとなった。

水素化マグネシウムを用いた水素の皮膚への効果として、水素発生ジェルを試作し皮膚への効果を検討した。その結果、水素発生ジェルを継続的に塗布することで皮膚の弾力性が向上する結果が得られ、従来の電解方式での水素系浴槽水と同様の結果が得られた。また、皮膚水分量も向上する結果が得られたことから、弾力性の変化において水分量との関係性があることが考えられる。しかし、皮膚コラーゲン量と弾力性の関係において良好な結果は得られなかった。なお、水素発生ジェルによる皮膚へのダメージなどは見られなかった。これらのことから、水素化マグネシウムを水素基剤とした水素系入浴剤の有効性を明らかにすることができた。

参考文献

- 1) 温泉法第二条（昭和 23 年 7 月 10 日法律 125 号）。
- 2) 環境省，鉱泉分析指針（平成 14 年 4 月）。
- 3) 大河内正一，水野博，草深耕太，石原義正，甘露寺泰雄，“温泉水のエイジング指標としての酸化還元電位”，温泉科学，**48**，29-35（1998）。
- 4) 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，“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（1999）。
- 5) 大河内正一，菅野こゆき，鈴木雅樹，甘露寺泰雄，“二酸化炭素の ORP と pH の関係”，温泉科学，**50**，94-101（2000）。
- 6) Okouchi, S., Suzuki, M., Sugano, K., Kagamimori, S. and Ikeda, S., “Water desirable for the human body in terms of Oxidation-Reduction Potential (ORP) to pH relationship”, *J. Food Sci.*, **67**, 1594-1598 (2002).
- 7) 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，“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**，56-63（2005）。
- 8) 大河内正一，竹崎大輔，大波英幸，阿岸祐幸，甘露寺泰雄，池田茂雄，“電解還元系の人工温泉について”，温泉科学，**53**，1-9（2003）。
- 9) 大波英幸，浅井邦康，池田茂男，大河内正一，“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（2008b）。
- 10) 大波英幸，森本卓也，漆畑 修，池田茂男，大河内正一，“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（2008a）。
- 11) Louis Schlapbach, Andreas Züttel, “Hydrogen-strange materials for mobile applications”, *Nature* **414**, 353-358 (2001).
- 12) 大河内正一，竹崎大輔，大波英幸，首藤佑樹，池田茂男，見城由紀夫，阿岸祐幸，“二酸化炭素泉による抹消血流量増加の 2 次元的可視化について”，温泉科学，**52**，12-19（2002）。
- 13) A. B. Cua, K.-P. Wilhelm, and H.I.Maibach, “relation to age, sex, and anatomical region”, *Arch Dermatol Res*, **282**, 283-288 (1990).
- 14) J. L. Leveque, J. de Rigal, P. G. Agache, and C. Monneur, “Influence of ageing on the in Vivo Extensibility of Human Skin at a Low Stress”, *Arch Dermatol Res*, **269**, 127-135 (1980).
- 15) J.W. Wiechers, T. Barow, “Skin moisturisation and elasticity originate from at least two different mechanism”, *Int. J. Cosm. Sci.*, **21**, 425-435(1999).
- 16) 笠井秀明，津田宗幸，固体高分子形燃料電池要素材料・水素貯蔵材料の知的設計，92-116，大阪大学出版会(2008)
- 17) 高橋元次，江川麻里子，アンチエイジング シリーズ 2 皮膚の抗老化最前線，114-137，NTS(2006)。
- 18) 小山内宰，北原隆，武馬吉則，アンチエイジング シリーズ 2 皮膚の抗老化最前線，150-161，NTS（2006）。

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致しました，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)および大河内研究室のゼミ生，院生諸氏に感謝致します。

2012年3月 栗田 繕彰