水素化温泉水と温泉水に対する皮膚の官能評価

栗田, 繕彰 / KURITA, Yoshiaki

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

124

(発行年 / Year)

2015-03-24

(学位授与番号 / Degree Number)

32675甲第353号

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2015-03-24

(学位名 / Degree Name)

博士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00010863>

博士学位論文
論文内容の要旨および審査結果の要旨

氏名	栗田 繕彰
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	第 569 号
学位授与の日付	2015 年 3 月 24 日
学位授与の要件	本学学位規則第 5 条第 1 項(1)該当者(甲)
論文審査委員	主査 教授 大河内 正一 副査 教授 村野 健太郎 副査 教授 緒方 啓典 副査 公益法人中央温泉研究所専務理事 甘露寺 泰雄

水素化温泉水と温泉水に対する皮膚の官能評価

1. 論文内容の要旨

これまでの温泉の効果・効能に関して、時間経過した温泉水は効果が無くなるという話が、これまで巷間言い伝えられてきた。すなわち、温泉水の老化 (Aging) 現象について、これまでは余り検討されてこなかった実状がある。そのため、温泉水の鮮度や老化の程度が不明のままでは、温泉水の評価もまちまちになり、信頼性にも疑問が残ることになる。

しかし温泉水の鮮度や老化について、定量的に評価を可能とする 1998 年の大河内らの ORP (Oxidation- Reduction Potential; 酸化還元電位) 法が提案された。すなわち、水の平衡 ORP に基づき、水を酸化系または還元系に分類評価が可能となり、温泉源泉は還元系であり、湧出後の時間経過による温泉水の老化現象を定量化できることを明らかにした。また、入浴で一番影響を受ける皮膚についても、弱酸性だけでなく、還元系にあり、加齢により酸化されていくことも明らかにした。そのため、還元系の温泉水への継続的入浴は皮膚の酸化抑制、老化抑制に繋がるのが期待できる。さらに、温泉水の美白効果について、紫外線によるシミ、ソバカスなどの原因となるメラニン生成反応は酸化反応であることから、その逆の作用を有する還元系の新鮮な温泉水はメラニン生成抑制効果を有することも明らかにし、実際の還元系に優れた温泉 (野沢温泉) に継続的入浴をすることで、皮膚の弾力性が向上する結果も報告している。これらのことから、温泉水にとって、還元系は重要なキーワードであることが分かる。

そこで、新鮮な還元系の温泉水と同様の還元系の効果を有する浴槽水を人工的に製造する方法として、大河内らにより水素が有効で、その水素水製造に無隔膜式電解が提案され、その無隔膜電解による還元系の水素浴槽水への継続的入浴により、皮膚の弾力性の向上を明らかにすると同時に、髪の毛の艶と滑らかさの向上効果を確認し、水素の有効性が明らかにされてきた。

そこで本論文では、温泉水の簡便的な還元系評価法として、うがい薬のヨウ素（イソジン）を用いた方法およびメラニン生成抑制効果などの効果の視覚的評価法の提案、温泉水などの浴槽水を、人工的に還元力を強化する水素発生剤を用いた方法の提案、さらに温泉水の還元系の他の評価法として、温泉入浴による皮膚感覚（官能評価）による皮膚のヌルヌル感を、定量的に温泉分析表から評価する手法の提案、という3つの提案を行い、研究背景を含めた序論と、研究内容を以下の3部構成の本論としてまとめた。

第1部は、温泉水の簡易的還元力の評価法として、第1章のヨウ素（イソジン）による温泉水の還元力評価と第2章の温泉水の効果（還元力）の可視的評価から構成した。

第1章では、温泉水の還元力評価を、容易に入手可能でよく知られているうがい薬（イソジン[®]）中のヨウ素との酸化還元滴定を用いて行なった。その結果、ORP-pH関係から求めた滴定量と一致し、うがい薬（イソジン[®]）による温泉水の還元力評価が可能であることを明らかにした。それ故、うがい薬（イソジン[®]）により、誰でもが温泉水が還元系であるかどうか、さらにはその還元力の強さを容易に評価可能となった。

第2章では、温泉水の素晴らしさを、子供を含めたより多くの人々に理解してもらうために、温泉水の有する還元力（抗酸化力）を日常的に容易に入手可能なものを用いて、可視的評価する方法を以下の5つの観点から明らかにした。なお、実験では温泉水として野沢温泉（硫黄泉）を用いた。

- 1) 新鮮な温泉水はビタミンC（アスコルビン酸）と同じ性質（還元性）を有することを示す。
- 2) 新鮮な温泉水と水道水（殺菌用として加えられている塩素除去した水道水）の違いを示す。
- 3) 新鮮な温泉水はビタミンCと同様に、メラニン生成抑制効果を有することを示す。
- 4) メラニンは皮膚内で生成されるため、その抑制物質は皮膚内に浸透する必要があるが、新鮮な温泉水（硫黄泉）の成分は皮膚バリアー機能を代替する膜を浸透する一方、ビタミンCは浸透しないことを示す。なお、温泉成分の皮膚浸透を観察する皮膚バリアー機能を有する代替膜としては、市販品のポリエチレン製規格袋を用いた。
- 5) 新鮮な温泉水と時間経過させた温泉水（エージングが進行した温泉水）の違いを示す。

その結果、新鮮な温泉水は一般的な水（河川水、地下水、水道水など）と異なり、ビタミンCと同様の還元力を有し、その還元力をイソジン[®]による滴定量の違いや、メラニン生成抑制効果を、従来のアミノ酸のL-チロシンや酵素のチロシナーゼを用いなくても、リンゴやジャガイモを、皮を剥いて空気に晒した際に生成されるメラニンの着色反応を用いることで評価可能となった。また、エージングが進行した温泉水では、ヨウ素-デンプン反応により紫色に着色するまでのヨウ素滴下量は大きく減少すると同時に、リンゴおよびジャガイモによるメラニン生成抑制効果も大きく減少することが確認できた。一方、皮膚のバリアー機能を代替する膜浸透実験では、温泉水の還元系成分は時間経過に伴い、膜内の

ヨウ素—デンプン反応で着色した紫色が薄くなり、膜浸透が確認できる一方、ビタミンC およびエージングした温泉水では膜浸透効果がないことが確認できた。

これらの可視化実験が教育現場で利用・普及が進むことにより、これからの国際化に対しても、日本の優れた温泉文化のよりよい理解と継承が進むと思われる。

第Ⅱ部は還元系水素化温泉水の提案として、第1章の水素発生基剤、水素化マグネシウム、の還元系水素入浴剤としての特性、第2章の水素化温泉水の皮膚に及ぼす効果、および第3章の還元系水素化人工炭酸泉から構成した。

第1章では、水素の還元力に着目し、水素発生基剤として水素化マグネシウムを用いた還元系水素入浴剤の可能性およびその効果・効能の検討を行った。実際の温泉水をより還元系にし、水素の効果を付与するため、従来電解法が用いられてきたが、温泉水の成分により電極の腐食問題があり電解法は使用し難い状況があった。そこで、水素発生基剤の水素化マグネシウム ($\text{MgH}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$) で検討し、その有効性を確認した。始めに水素化マグネシウムによる水素の効果を確認するため、水素ジェルを作製し、ボランティアの前腕屈側の皮膚に継続的に塗布した結果、電解による水素と同様に、皮膚の弾力性向上効果が確認できた。そこで、実際の源泉かけ流しの温泉水（芦野温泉、アルカリ性単純温泉）に、水素化マグネシウムを添加して、電解による皮膚の弾力性向上効果が確認できた水素濃度 50ppb を継続的に維持できる条件を明らかにした。

第2章では、前章での条件に基づき、水素化マグネシウムを添加した還元系水素化温泉水に入浴した際の皮膚に与える効果を、真冬の1ヶ月間、ボランティアの継続的入浴で検討した。その結果、水素化マグネシウムを添加することで元々還元系である芦野温泉の源泉かけ流しの浴槽水をより還元系にし、皮膚の弾力性向上効果が統計的有意差を持って確認できた。一方、家庭浴槽水（シャワー浴も含む）では、皮膚の弾力性は低下し、水素化マグネシウムを添加しない芦野温泉では皮膚の弾力性に変化は見られなかった。今回の実験を含めて水素が皮膚の弾力性向上効果を有することが、より鮮明に明らかにすることができた。それ故、還元系水素化温泉水は、皮膚の弾力性は加齢に伴い低下していくことも同時に明らかにできたことから、皮膚の老化抑制効果を有することが期待できる結果を示すことができたさらに、水素化温泉水に入浴したボランティアのアンケートから、入浴後の汗が止まらず保温感があるとの多くの感想から、水素浴による温熱効果実験を行った。その結果、水素浴槽水に入浴することで血流量増加効果を有する人工炭酸泉と同様に、さら湯に入浴するより深部体温（鼓膜温度）が統計的優位差をもって上昇する結果が得られた。このことから、水素浴による生体機能へ影響として深部体温の上昇も明らかになることができた。

第3章では、水素発生基剤の水素化マグネシウムと人工炭酸泉および市販入浴剤との組合せを検討した。その結果、水道水の塩素により酸化系にあった人工炭酸泉を、天然の炭酸泉と同様に還元系の水素化人工炭酸泉することが確認できた。このことから、炭酸泉の

血流量増加効果に、水素のもつ抗酸化力を付加させた水素化人工炭酸泉を可能とすることができた。さらに、市販入浴剤と水素化マグネシウムを組み合わせることで、市販入浴剤の有する着色性や香料の香り、さらには肌の保湿成分などの有効性を付加した還元系水素入浴剤が得られることを明らかにした。

第Ⅲ部では、温泉水の評価には“還元系”以外に、入浴による皮膚の感覚（官能）評価、すなわち皮膚感覚も重要と思われることから温泉水の官能評価の基礎研究として、皮膚のヌルヌル感に及ぼす温泉水の成分と pH の関係を定量的に明らかにする検討を行った。具体的には、温泉水に含まれていると考えられるアルカリ成分を、アルカリ試薬として準備し、それら成分と Ca または Mg 成分をそれぞれ濃度調製し、溶解させた温水中（40℃）に両手を浸し、擦り合せしてヌルヌル感を感じるまでの時間により、ヌルヌル感の判定を行った。その結果を以下にまとめた。

1. 皮膚のヌルヌル感は Na (K) 系のアルカリ成分が多く、Ca (Mg) が少ない程、ヌルヌル感を増し、さらには生成された Na(K) 石鹸は H⁺により解離されヌルヌル感が抑制される皮膚—石鹸モデルを支持する結果が得られた。また、ヌルヌル感を与える効果に、Ca と Mg および Na と K イオンに違いがないことが確認できた。
2. 一般的に皮膚のヌルヌル感イコール、アルカリ性と考えられてきたが、pH7 の中性以下でもヌルヌル感を与える条件を有する温泉水もある。
3. 皮膚にヌルヌル感を与える温泉分析表に基づくアルカリ試薬について、ヌルヌル感を強く与え、且つその強度がほぼ同じ NaOH, KOH, Na₂CO₃, Na₂S および Na₂SiO₃ (NaOH 系アルカリ試薬)、中間の NaBO₂ および一番弱い NaHCO₃ に分類できると同時に、Ca および Mg イオンの皮膚のヌルヌル感阻害効果に違いが無い結果が得られた。
4. 皮膚のヌルヌル感を判別する条件式を以下に提案した。
ヌルヌル感を与える温泉水の条件：[Ae] > 0.60 または pH ≥ 6.6、と Ke ≤ 0.30
皮膚のヌルヌル感で有名な“うなぎ湯”（鳴子温泉）を含めて 506 の温泉水に対するヌルヌル感の判別が、温泉分析表から前者で 98.6%、後者で 97.8%の確率で評価可能となった。
5. 現在、メタケイ酸が皮膚のヌルヌル感に大きく寄与すると宣伝されているが、Na₂CO₃ などの他のアルカリ成分と差がないことが確認できた。

これらの結果から、皮膚の官能評価を含めた入浴剤、ボディソープや化粧品などの皮膚と触れる製品開発における応用を可能にした。

2. 審査結果の要旨

東京オリンピックが2020年に決まり、また国家成長戦略に観光立国が目指され、2014年度は過去最高の1千3百万人を越える外国人が訪日している。温泉は観光の重要資源であり、今後の温泉は成長産業としての期待が大きく高まっている。そのため、温泉の効果・効能についても科学的データに基づいた検証がより重要となってきている。このような現状で、本論文は温泉水の本質的特長である還元系およびその効果を多くの人々に、日常的に入手可能なものを用い、容易に理解させる手法の提案を行った。続いて、実際の源泉かけ流しの温泉水の還元力をより強化させる、および殺菌用に含まれている塩素により酸化系となっている家庭用浴槽水を還元系にシフトさせる方法として、水素発生剤による水素化温泉水および浴槽水の提案を行い、それら水素化による浴槽水への継続的入浴による皮膚の弾力性向上効果を実証し、皮膚の弾力性は加齢に伴い低下していくことから、浴槽水の水素化は皮膚のアンチエイジング効果の可能性を提案、さらには新鮮な温泉水の還元系の他の評価として、皮膚のヌルヌル感に対する官能評価を温泉分析表から、定量的に評価可能とする式の提案を、それぞれ行った。

審査の結果、本論文は下記の点において工学的新規性と有効性を有することが確認できた。

1. 誰でも日常的に入手可能なうがい薬のヨウ素剤（商品名イソジン）を用い、温泉水に滴下し、終点までのイソジンの滴下量から、温泉水の還元系の判別およびその強さの評価が可能であることを明らかにした。
2. 温泉水の効果として、これまで特に硫黄泉では美肌効果が、巷間言伝えられてきた。そこで、紫外線などによるシミ、ソバカスなどの原因となるメラニンの還元系温泉水（野沢温泉、硫黄泉）による生成抑制効果を、従来のアミノ酸L-チロシンおよび酵素のチロシナーゼを用いなくても、リンゴやジャガイモを、皮を剥いて空気に晒した際に生成されるメラニンの着色反応を用いることで還元系温泉水によるメラニン生成抑制効果の可視的評価を可能とし、還元系温泉水が一般の水と異なることを容易に理解可能とする実験手法を提案した。これらの可視化実験が教育現場で利用・普及が進むことにより、温泉文化の継承と国際化に対しても日本の優れた温泉文化のよりよい理解が進む一助となることが期待できる。
3. 水を温泉水と同様の還元系にする方法として、電解法に替わり、水素発生剤の MgH_2 ($MgH_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2 + 2Mg(OH)_2$)を使用する提案を行った。その結果、 MgH_2 による皮膚の弾力性向上効果を確認すると同時に、源泉かけ流しの実際の温泉水（芦野温泉、アルカリ性単純温泉）をより還元系にする条件を明らかにした。
4. 3の条件下で製造した水素化温泉水に、ボランティアが真冬の1ヶ月間継続的に入浴した結果、通常の家風呂入浴者では皮膚の弾力性が低下、温泉水入浴者では変化せず、一方水素化温泉水入浴者では、統計的有意差を持って皮膚の弾力性が向上する結果を得た。さらには、水素化温泉水への入浴者の深部体温が、皮膚の血流量上

昇効果を有する人工炭酸泉（二酸化炭素濃度 1000 ppm）と同様に、上昇する新たな結果を示した。また、 MgH_2 を人工炭酸泉および各種市販入浴剤と一緒に添加した結果、塩素により酸化系となっている水道水を基にした浴槽水を、容易に還元系の水素化浴槽水に変えられることを明らかにした。これらの結果は、水素発生剤 MgH_2 の使用により、入浴剤への応用を含めて、皮膚の弾力性向上効果に伴うアンチエイジング効果を有する還元系温泉水や家庭浴槽水の製造を可能にした。

5. 官能評価として、これまで嗅覚や味覚などの研究が知られているが、浴槽水に対する皮膚の官能評価については殆ど知られていない実状があり、本論文ではその基礎的研究として、温泉入浴による皮膚のヌルヌル感の評価を、皮膚脂質とアルカリ成分による石鹸モデルで説明できることを明らかにした。さらに、それらヌルヌル感を定量的に評価する関係式を提案した。その結果、皮膚のヌルヌル感で有名な鳴子温泉の“うなぎ湯”を含めて 506 の温泉水に対して、温泉分析表から 98% のオーダーでヌルヌル感を与える温泉水を判別評価できることを明らかにした。これらの結果は、皮膚の官能評価を含めた入浴剤、ボディークリームや化粧品などの皮膚と接触する製品開発に応用可能であることを示した。

以上、本論文で提案された、温泉水の還元系の有効性および効能に対する教育的効果を含めた簡易的、可視的評価する実験方法の提案、および水素発生剤を用いた還元系水素化温泉、浴槽水の製造法、および入浴剤を含めたそれらの効能の提案、さらに温泉水の皮膚に与えるヌルヌル感に対する皮膚脂質—石鹸モデルの提案、およびそれらヌルヌル感の定量的官能判別評価式の提案は、温泉水および浴槽水の今後の応用を含めた展開を考える上で全く新たな知見と有用性を与えるもので、工学に資するところが大きい。よって、本審査小委員会は全会一致をもって、提出論文が博士（工学）の学位に値するという結論に達した。