

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>

法政大学学位論文

水素化温泉水と温泉水に対する皮膚の官能評価

Hydrogenated Hot Spring Water and
Organoleptic Evaluation of Hot Spring Water
Affecting on the Skin

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻博士後期課程

栗田 繕彰

目次

序論.....	1
1. はじめに	2
2. 既往研究	3
2.1 温泉の定義	3
2.2 ORP 法による温泉評価	4
2.2.1 温泉水の ORP-pH 関係	4
2.2.2 AI 指標 (Aging Index)	5
2.3 還元系の温泉水の効果・効能	5
2.4 還元系水素浴槽水の効果	5
2.5 官能評価.....	6
2.5.1 官能評価と味覚・嗅覚センサについて.....	6
2.5.2 皮膚の官能評価	7
3. 本研究の目的.....	7
4. 本論文の構成.....	8
 本論.....	 24
第 I 部 温泉水の簡易的還元力の評価法	25
第 1 章 ヨウ素(イソジン®)による温泉水の還元力評価.....	25
1.1 はじめに	26
1.2 実験.....	26
1.3 結果および考察	27
1.4 まとめ	29
 第 2 章 温泉水の効果 (還元力) の可視的評価	 39
2.1 はじめに	40
2.2 実験.....	41
2.3 結果および考察	42
2.4 まとめ	44
 第 II 部 還元系水素化温泉水	 51
第 1 章 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	51
1.1 はじめに	52
1.2 実験.....	52
1.2.1 水素発生基剤の皮膚に与える効果実験	52

1.2.2	水素発生基剤の入浴剤としての基礎特性実験	53
1.3	結果および考察	53
1.3.1	水素発生基剤の皮膚に与える効果	53
1.3.2	還元系水素入浴剤の特性	54
1.4	まとめ	56
第2章	水素化温泉水の皮膚に及ぼす効果	65
2.1	はじめに	66
2.2	実験	66
2.2.1	還元系水素入浴剤の皮膚に与える効果	66
2.2.2	入浴による深部体温（鼓膜温度）測定	67
2.3	結果および考察	67
2.3.1	還元系水素入浴剤の皮膚に与える効果	67
2.3.2	浴槽水の違いによる深部体温（鼓膜温度）の変化	68
2.4	まとめ	68
第3章	還元系水素化人工炭酸泉について	76
3.1	はじめに	77
3.2	実験	77
3.3	結果および考察	77
3.3.1	還元系水素化人工炭酸泉	77
3.3.2	水素化マグネシウムと市販入浴剤の組合せ	78
3.4	まとめ	78
第Ⅲ部	温泉水に対する皮膚の官能評価	
	皮膚のヌルヌル感に及ぼす温泉水の成分と pH の関係	83
1.1	はじめに	84
1.2	皮膚のヌルヌル感と浴槽水成分の関係	84
1.3	実験	84
1.4	結果および考察	85
1.4.1	皮膚にヌルヌル感を与えるアルカリ試薬濃度と pH の関係	85
1.4.2	ヌルヌル感を阻害する酸，Ca および Mg イオンと，アルカリ試薬濃度との関係	85
1.4.3	皮膚のヌルヌル感に及ぼすアルカリ試薬と Ca および Mg の割合	87
1.4.4	皮膚にヌルヌル感を与える有効アルカリ試薬濃度	88
1.4.5	皮膚にヌルヌル感を与える“うなぎ湯”（鳴子温泉，宮城県）での [Ae]-Ke 判別評価（1.17）式の検証	89
1.4.6	皮膚にヌルヌル感を与える温泉水の判別	91

1.4.7	ヌルヌル感判別評価式（[Ae]-Ke 判別評価(1.17)式）の判別精度向上	91
1.4.8	簡便型 [Ae]-Ke ヌルヌル感判別評価式	92
1.4.9	pH-Ke ヌルヌル感判別評価式	92
1.5	まとめ	93
結論		110
参考文献		116
業績目録		119
謝辞		124

序論

1. はじめに

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、今年度は過去最高の 1 千万人を超える外国人が訪日している。そこで、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高まっている。そのためには、温泉の効果・効能にも科学的データに基づいた検証がより重要となる。

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に効果が無くなるという話が、巷間言い伝えられてきている。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。

しかしながら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、水を酸化系、還元系に分類評価できる水の平衡 ORP により、温泉源泉は還元系で、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てきた。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。さらには、温泉水の美白効果について、紫外線によるシミ、ソバカス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、大河内らは水を還元系にするのに水素が有効で、その水素水製造に無隔膜式電解を提案した。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効果と同時に、髪の毛の艶と滑らかさの向上効果を確認し、水素の有効性を明らかにした。

そこで本論文では、上記のこれまでの結果に基づき、温泉水の還元系の優れた特性を、誰にでも日常的に入手可能なものを用い視覚的に容易に理解されるために、これまでの ORP 法に替わる簡易的還元力評価を可能とするヨウ素（商品名；イソジン®）法を提案した。基本的に、イソジン®はうがい薬として、日常的に容易に入手可能で、イソジン®の殺菌力はヨウ素による酸化力に基づいていることから、還元系の温泉水に、イソジン®を滴下することで、滴下したイソジン®の紫色が消えずに着色が残る時点でのイソジン®の滴下量から、温泉水の還元力を評価する方法である。また、メラニン生成抑制効果も、従来のアミノ酸の L-チロシンと酵素のチロシナーゼによる反応を用いることなく、日常的に利用可能なリンゴやジャガイモの皮を剥いて放置した際に着色生成するメラニンを利用する方法で、温泉水のメラニン生成抑制効果が視覚的に確認できる方

法の提案を行った。さらには、メラニンが皮膚中で生成されることから、還元系温泉成分の皮膚代替膜透過性を可視的に確認できる方法を提案した。

また、還元系の浴槽水にする方法として、これまでの電解による方法に替えて、水素発生基剤による有効性を明らかにした。実際の温泉水を、より還元系にすると同時に、水素の効果を付加するために電解法を用いた場合、温泉水中の硫黄成分などが、電極に影響を与えて継続的電解が難しくなる。そこで、新たな水素発生剤、水素化マグネシウム ($\text{MgH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{Mg(OH)}_2$) を用いる方法を提案し、それらの有効性を、皮膚の弾力性および深部体温からの確認を行った。

さらに、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。実際、温泉入浴での皮膚に対する評価として、スベスベ、ヌルヌル、サラサラなどの感覚的表現が一般的に用いられてきている。これまで、官能評価として、味覚や嗅覚などがよく知られ、研究されてきているが、入浴による皮膚感覚については全くこれまで検討されていないように思われる。そこで今回、皮膚の官能評価の基礎研究として、上記皮膚感覚表現の内、ヌルヌル感を与える温泉水の成分との関係を定量的に明らかにする試みを行った。

2. 既往研究

2.1 温泉の定義

温泉は Table1 に示す温泉法で、湧出温度または溶解成分により定義されている^{8,9)}。また、温泉の中でも特に効能が高いとされる成分を含有する温泉は Table2 に示すような療養泉と呼ばれる。このように泉質により温泉の効果・効能は様々とされているが、実際的には一部の泉質を除いては効果・効能が生理学的、医学的に明らかとなっているものは少ない。また、これまで湧出後、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。しかし、温泉水の効果が喪失する現象を定量的には測定されていない。そこで、大河内らは全国の温泉水の酸化還元電位（Oxidation-Reduction Potential, ORP）と pH 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にあることが確認された¹⁰⁻¹⁴⁾。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 を評価することが可能となった¹⁰⁾。それ故、温泉水は温度や成分のみで定義した温泉法概念だけでなく本質的特性は還元系であることが提案されてきた。また、温泉入浴で最も影響を受ける人間の皮膚も、弱酸性だけでなく、温泉源泉同様に還元系であり、加齢（Aging）により酸化されていくことが知られている¹¹⁾。このことから、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など、温泉水の新たな

効能として提案されてきた^{11,12,14)}.

しかし、実際の温泉にはエージングが進行した温泉水や、衛生の観点より塩素を含めた殺菌剤を使用している温泉が増加している²⁰⁾. それら塩素系薬剤は酸化系にあり、温泉水の還元系とは正反対の特性を有する. 酸化系薬剤の添加により温泉水の還元系の特性が失われ、温泉地においても銭湯や家庭の浴槽、さらにはプールと変わらぬ温泉水に浴用するという状況が出現している. その為、還元系の皮膚は酸化系の浴槽水に入浴することで皮膚の老化を促進させていることが考えられる. それ故、衛生面をクリアーした還元系の温泉水や浴槽水に入浴することは、重要と思われる.

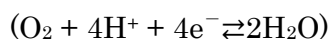
以下に ORP-pH 関係に基づいた温泉水の本質的特性、さらに、還元系温泉水への継続的入浴による皮膚への効果、家庭で還元系の浴槽水に入浴する方法として水素浴槽水への入浴の効果などについて概説する.

2.2 ORP 法による温泉評価

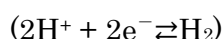
2.2.1 温泉水の ORP-pH 関係¹⁰⁻¹²⁾

Figure1 に温泉水の ORP-pH 関係を示す¹⁰⁾. なお、Fig.1 中の上下の実線は、それぞれ(1)および(2)式で示した水の酸化および還元分解する境界線を表す.

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



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



また、図中の破線は、これまで実験的に明らかにした水の酸化系と還元系に分ける平衡 ORP 線 ((3)式) を示す¹⁰⁾.

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

すなわち、(3)式の平衡 ORP 値より大きい場合を酸化系、小さい場合を還元系、破線上は平衡系を意味する. 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.1). 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して提案されてきた^{10,11)}.

2.2.2 AI 指標 (Aging Index) ^{10,11)}

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 ¹⁰⁾されてきた。

すなわち、Fig.2 に示すように、温泉水のエージング指標として、湧出直後の温泉水の ORP (ORP_0) と平衡 ORP (ORP_{eq}) の差で表す AI (Δ)、および湧出後直後経過した温泉水の ORP の値と平衡 ORP の差の割合で表す AI (%) があり、それぞれ式 (4) および (5) に示し、温泉水のエージング現象の定量化が可能となる。

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

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

一方、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. 3)。また、年齢と AI (Δ) の関係 (Fig.4) から、高齢になるほど AI (Δ) 値が低下し、平衡 ORP に近づき皮膚が酸化されていくことが分かる。それ故、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されてきた ⁴⁾。

2.3 還元系の温泉水の効果・効能 ^{11,20)}

Figure4 に示すように人間の皮膚は加齢により酸化されていく。それ故、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 ORP の値を低下させ、より還元系へシフトさせ皮膚の酸化を抑制することが期待できる一方、還元系温泉水の効果・効能として、巷間美肌効果が言い伝えられている硫黄系温泉水への継続的入浴実験が検討されてきた ²⁰⁾。Figure5 および 6 に、還元力に優れた硫黄泉 (野沢温泉) へ 2 ヶ月間入浴による年代別皮膚 (前腕屈側および手の甲) の粘弾性率の変化を示す。年代が高い 50, 60 歳代で、前腕屈側では低下が見られたが、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確認された。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ている。それ故、還元系温泉水への継続的入浴により、皮膚の弾力性向上効果が期待できる可能性が明らかにされた。

2.4 還元系水素浴槽水の効果 ¹⁹⁾

一般的に家庭で入浴する際、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、その浴槽水は酸化系にある (Fig.7)。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が検討されてきた。

還元系の水を製造する方法としては、ビタミン C などの薬剤による方法と電気化学的な方法が考えられる。大河内らはその中で還元系の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、水を無隔膜電解し、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浴槽水を製造した (Fig.9 および Fig.10)。その水素浴槽水に 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.11 および Fig.12 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、人工的に還元系の水素浴槽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を提案した^{16,19)}。

2.5 官能評価

2.5.1 官能評価と味覚・嗅覚センサについて²⁵⁾

官能評価は、ヒトの感覚 (視覚, 聴覚, 味覚, 臭覚, 触覚) を使って対象物を評価することであり、様々なものの特性を、一定の手法に基づいて評価されている。特に香料の分野においては味・香り (匂い) が評価され、他の分野においては音や色 (ツヤ) などが評価されている。しかし、これらの官能評価は、個人の主観的な判断によって評価される為、統計量が求められる。また、これらの官能評価を数値化・定量化するのは非常に困難であるのが現状である。

これら感覚 (官能) 評価の内、味覚と嗅覚は、化学物質を受け取って生じる感覚であり、5つの感覚の中でも、主観性が強いといわれている。その為、味覚・嗅覚は主観的な指標であり、食品・医療メーカにおいても味の評価における官能評価の統一の基準はなく、各社毎の個々の評価で行われている。また、化学分析における味物質の総合的な味を評価できず、コーヒーに砂糖を入れるとコーヒーの苦みが消えるといった人の感覚特有の現象を定量評価できないのが現状である。しかし、近年、味覚センサおよび嗅覚センサが開発されている^{26,27)}。味覚センサによる食品の測定への応用としてビール、緑茶、だし、醤油、野菜などの定量化が可能となっており、食品の味を苦味、酸味、甘味、うま味、塩味の 5 基本味で表現され、また数値化も可能となっている²⁸⁾。また、嗅覚センサにおいては、生体を模倣することで匂いを目で見ることがある程度と可能となっている^{29,30)}。

2.5.2 皮膚の官能評価³¹⁾

様々な官能評価の中で、皮膚感覚（触覚）がある。触覚は皮膚が物に触れたときに、ツルツル、サラサラ、硬い・柔らかいなど感受し評価している。皮膚感覚は物に触れる他に、温泉水に入浴した際、皮膚間の接触でのなめらかさ、滑りやすさなど挙げられ、特にアルカリ性泉に入浴した際に感じられるヌルヌル感があり、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感じられる。これらの温泉は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、石鹸やグリセリンが生成する反応が起こるためと考えられる。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感が得られない温泉が存在する。例えば、日本三大美人の湯の一つである群馬県の川中温泉は pH8.6 でありながらヌルヌルしない。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らないかは pH だけではなく温泉成分が関わっていると考えられる。そこで、温泉成分を含めた評価から、皮膚のヌルヌル感のメカニズム等を検討する必要があると考えられる。

3. 本研究の目的

温泉の本質的特性が還元系にあることが明らかにされ、我々生体も皮膚を含めて還元系であること、還元系の温泉水および還元系人工温泉水への継続的な入浴による皮膚の弾力性の向上が確認されてきた^{10,11,14,19,20)}。一方で、エイジングが進行した温泉や、衛生の観点より使用されている塩素系薬剤のため還元系の特性が失われ酸化系となってしまった温泉が増加している¹⁸⁾。それ故、温泉の本質的特性である還元系をより多くの人に理解され、温泉水が有する様々な有効性を明らかにする必要がある。

そこで本論文では、温泉水が還元系であるかどうか容易に判別する手法や、温泉水が水道水を含めた一般的な水と異なること、つまり、温泉水の有するこれらの優れた効果を、誰でも容易に理解できる可視化実験を検討した。また、還元系の浴槽水にする方法として、これまでの電解による方法に替えて水素発生基剤による有効性を検討した。さらに、皮膚に対する直接的な効果の他に、温泉水の入浴による皮膚に対して入浴感に関わる官能評価として、ヌルヌル感を温泉水の成分や pH を含めてヌルヌル感を与える温泉水の条件を定量的に明らかにすることを目的とした。

まず、温泉水の還元力評価を、これまでの ORP メータなどの装置を用いず、だれでもが容易に簡便に評価できる方法を検討した。具体的には、日常的に入手可能なうがい薬のヨウ素(商品名：イソジン®;ポピドンヨード)の酸化力を利用した酸化還元滴定を検討した。さらに、温泉水の有する還元力を子供たちでも理解できるように言葉や文字の代わりに目に見える可視化実験を検討し

た.

続いて、還元系の浴槽水にする方法として、これまでの電解による方法に替えて、水素発生基剤として水素化マグネシウム (MgH_2) を用い、水との反応を利用して発生させた水素の有効性を検討した. すなわち、従来の入浴剤のように、浴槽水に加えるだけで簡便に還元系水素浴槽水ができるかを検討した. その際、家庭浴槽水だけではなく大型入浴施設においても、水素化マグネシウムによる還元系水素化温泉水が可能かを検討した. さらに還元系の水素化温泉水での、効果効能を明らかにするために、水素化温泉水が皮膚に与える影響、および水素化浴槽水が生体に与える影響として、深部体温の観点から検討を行なった.

最後に、皮膚に対する直接的な効果の他に、これまで温泉水の入浴による皮膚に対する評価として、スベスベ、ヌルヌル、サラサラなどの言葉に代表される感覚的表現が、一般的に用いられてきている. これらの表現の内、温泉水による皮膚のヌルヌル感はアルカリ成分によることが一般的に認知され、感覚的にも理解され易いことから、ヌルヌル感を与える温泉水の成分や pH を含めてヌルヌル感を与える温泉水の条件についての基礎的データを検討した. さらに、温泉分析表から皮膚にヌルヌル感を与える温泉水の判別を可能にする式を提案した.

4. 本論文の構成

本論文は序論、本論、および結論から構成する. 以下に本論文の概要について記述する.

序論

序論では、研究背景と温泉を含む水の評価法、温泉水の効果・効能および温泉入浴による皮膚の官能評価を既往研究として概説し、さらに研究目的を記述した.

本論

本論では、具体的な研究内容を全Ⅲ部から構成し、以下に各部の概要について記述する.

第Ⅰ部 温泉水の簡易的還元力の評価法

第1章では、温泉水の還元力評価を、これまでの ORP メータなどの装置を用いず、誰でもが容易に簡便に評価できる方法を検討した. その方法として、日常的に入手可能なうがい薬のヨウ素(商品名: イソジン®; ポピドンヨード)の酸化力を利用した酸化還元滴定に注目した. 温泉水には、黒湯やモール泉のような有機腐食物質を多く含む温泉もあるが、有機物を分解させず、より穏やかな酸化剤としてヨウ素を主成分としたイソジン®を用いて、温泉水の還元力評価の有効性を検討した.

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）を日常的に入手可能なものを用い、手軽に可視的に評価できるような手法を提案し、教育の現場でも利用できる方法を検討した。具体的には、以下に示す可視化実験を提案した。

- 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) 新鮮な温泉水と他の天然水（ここでは、殺菌用として加えられている塩素除去した天然水を元にした水道水）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。

第Ⅱ部 水素浴槽水の提案

第1章では、温泉水は還元系が重要であることから、その還元系に有効な素材として、水素の飽和濃度を示す(2)式（Fig.1の下線の実線）から理解できるように、水素が有効であることが提案されてきた。そこで、還元系水素浴槽水のより簡便な製造法として、従来の電解法の替わりに水素発生基剤として水素化マグネシウム（ MgH_2 ）を用い、水との反応を利用して発生させた水素の有効性を検討した。その際、家庭用浴槽水を含めて実際の温泉（芦野温泉；栃木県、アルカリ性単純泉）での大型入浴施設においても、水素化マグネシウムによる還元系水素浴槽水が可能かを検討した。事前に、電解による還元系水素浴槽水への継続的な浴用による皮膚の弾力性向上効果⁹⁾が、同様に水素発生剤でも確認できるか、水素化マグネシウムを添加した水素発生ジェルを調製し、皮膚に継続的に塗布して確認実験を行った。

第2章では、第1章で水素化マグネシウムの有効性を確認したことから芦野温泉の大型入浴施設での、水素化温泉水に継続的な入浴で、皮膚の弾力性に与える効果を、ボランティアを募り検証した。さらに、水素化温泉水への入浴は、身体が温まるとの多くのアンケート結果から、水素入浴による温熱効果実験として、水素浴槽水入浴による深部体温（鼓膜温度）に与える影響を検討した。

第3章では、炭酸泉は日本では数が少なく皮膚血流量増加効果を有する貴重な泉質であるが、

人工炭酸泉（二酸化炭素濃度 1000 ppm）との違いは、前者は還元系、後者は一般的に水道水に殺菌用に含まれている塩素のため酸化系になっているが、水素発生基剤の水素化マグネシウムの添加により、天然炭酸泉に類似した還元系人工炭酸泉の可能性を検討した。さらには、市販入浴剤を家庭用浴槽水に添加しても、水道水の塩素により還元系とはならないことが報告されている。そこで水素化マグネシウムと組み合わせることで、水素のもつ還元力を付加させた水素入浴剤の検討を行なった。

第Ⅲ部 温泉水の官能評価

温泉水の評価法として、還元系の他に、入浴による皮膚感覚（官能評価）が重要となるが、これまで殆ど検討されていないのが現状である。そこで、第Ⅲ部ではその基礎研究として、温泉水による皮膚のヌルヌル感について、一般的にはヌルヌル感はアルカリ成分によることが認知され、感覚的にも理解され易いことから、ヌルヌル感を与える温泉水の成分や pH を含めてヌルヌル感を与える温泉水の条件を検討した。さらに、温泉分析表から皮膚にヌルヌル感を与える温泉水の判別を可能にする式を提案した。また、ヌルヌル感を与える最も代表的な“うなぎ湯”（鳴子温泉，宮城県）についての考察も行った。

結論

結論では、本研究で得られた結果を総括した。

Table 1 Definition of hot springs

1.温度(源泉から採取されるとき温度)	摂氏25度以上
2.物質(下記に掲げるもののうち、いずれか一つ)	
物質名	含有量(1kg中)
溶存物質(ガス状のものを除く)	総量1000 mg以上
遊離二酸化炭素(CO ₂)(遊離炭酸)	250 mg以上
リチウムイオン(Li ⁺)	1 mg以上
ストロンチウムイオン(Sr ²⁺)	10 mg以上
バリウムイオン(Ba ²⁺)	5 mg以上
総鉄イオン(Fe ²⁺ + Fe ³⁺)	10 mg以上
第一マンガンイオン(Mn ²⁺) (マンガン(Ⅱ)イオン)	10 mg以上
水素イオン(H ⁺)	1 mg以上
臭素イオン(Br ⁻)	5 mg以上
ヨウ素イオン(I ⁻)	1 mg以上
フッ素イオン(F ⁻)	2 mg以上
ヒ素水素イオン(HAsO ₄ ²⁻)	1.3 mg以上
メタ亜ヒ酸(HAsO ₂)	1 mg以上
総硫黄(S)(HS ⁻ + S ₂ O ₃ ²⁻ + H ₂ Sに対応するもの)	1 mg以上
メタホウ酸(HBO ₂)	5 mg以上
メタケイ酸(H ₂ SiO ₃)	50 mg以上
炭酸水素ナトリウム(NaHCO ₃)	340 mg以上
ラドン(Rn)	20×10 ⁻¹⁰ キュリー単位以上 (74ベクレル単位以上)
ラジウム塩(Raとして)	1×10 ⁻⁸ mg以上

Table2 Definition of hot springs for cure

1.温度(源泉から採取されるとき温度)	摂氏25度以上
2.物質(下記に掲げるもののうち、いずれか一つ)	
物質名	含有量(1 kg中)
溶存物質(ガス状のものを除く)	総量1000 mg以上
遊離二酸化炭素(CO ₂)(遊離炭酸)	1000 mg以上
総鉄イオン(Fe ²⁺ + Fe ³⁺)	20 mg以上
水素イオン(H ⁺)	1 mg以上
ヨウ化物イオン(I ⁻)	10 mg以上
総硫黄(S)(HS ⁻ + S ₂ O ₃ ²⁻ + H ₂ Sに対応するもの)	2 mg以上
ラドン(Rn)	30×10 ⁻¹⁰ Ci以上 (111ベクレル単位以上)

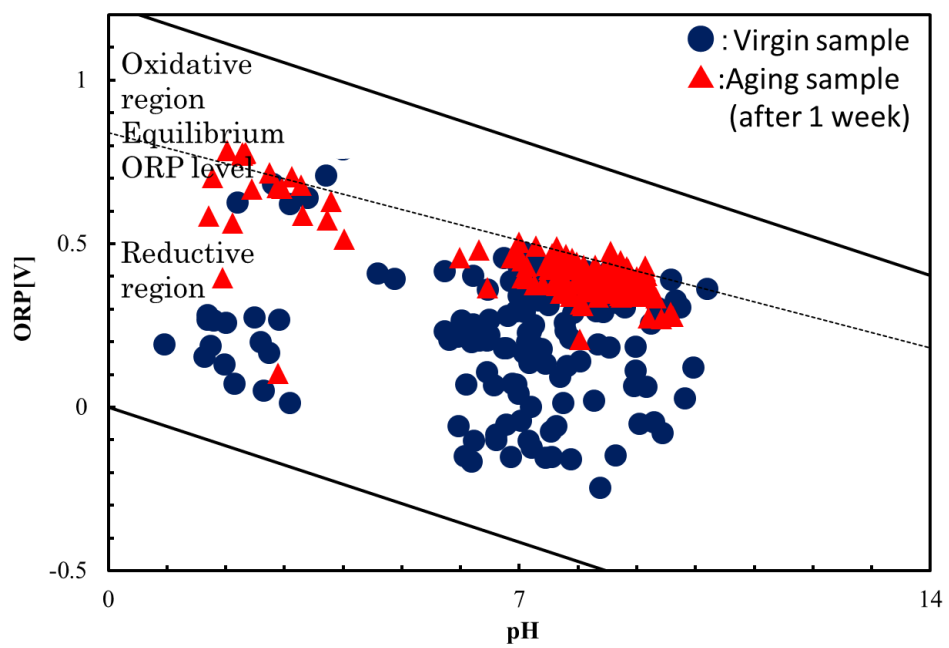


Fig.1 ORP-pH relationship of hot spring waters.

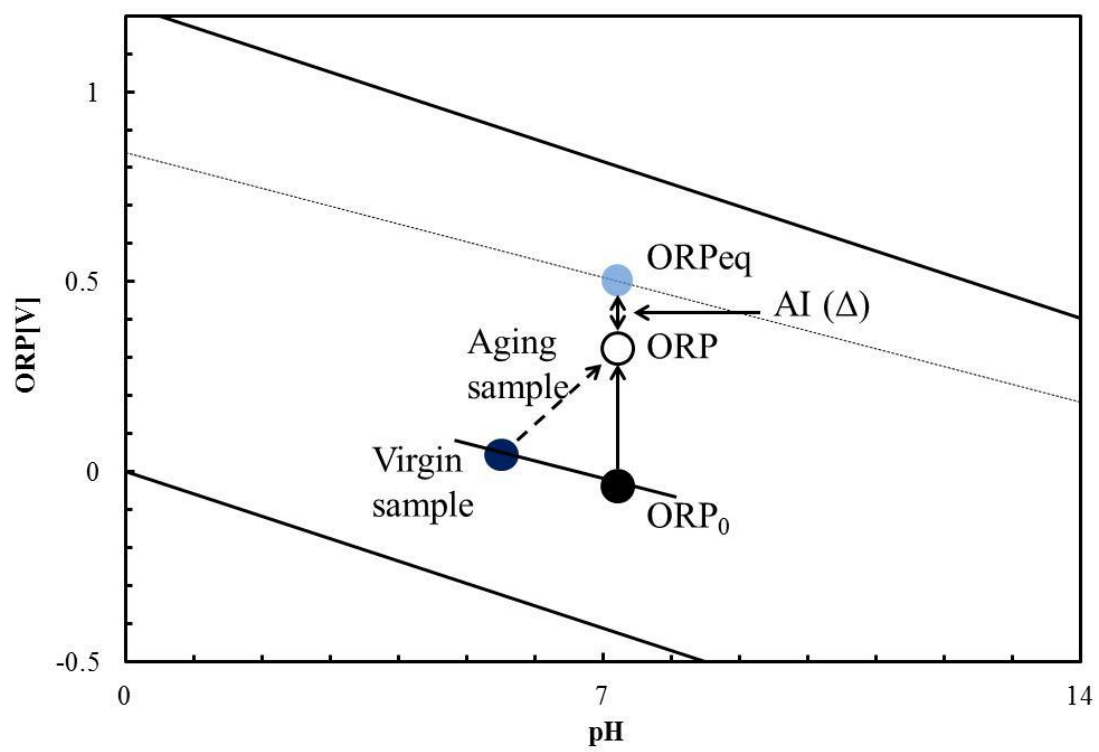


Fig.2 Aging Index (AI)

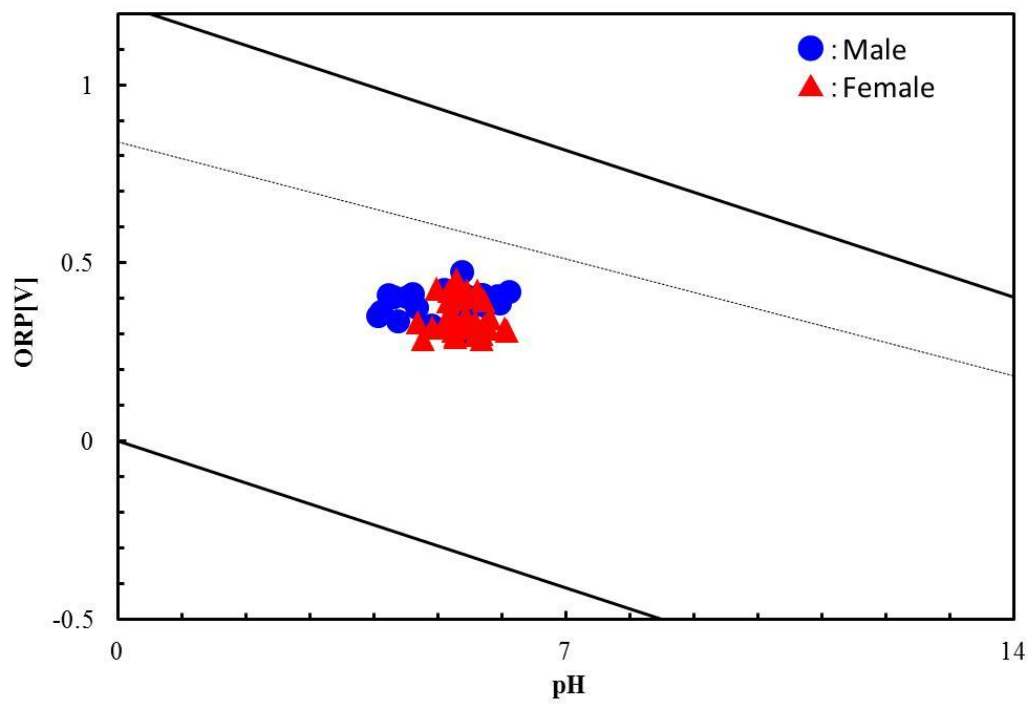


Fig.3 Relationship between ORP in skin (banded side of right forearm)

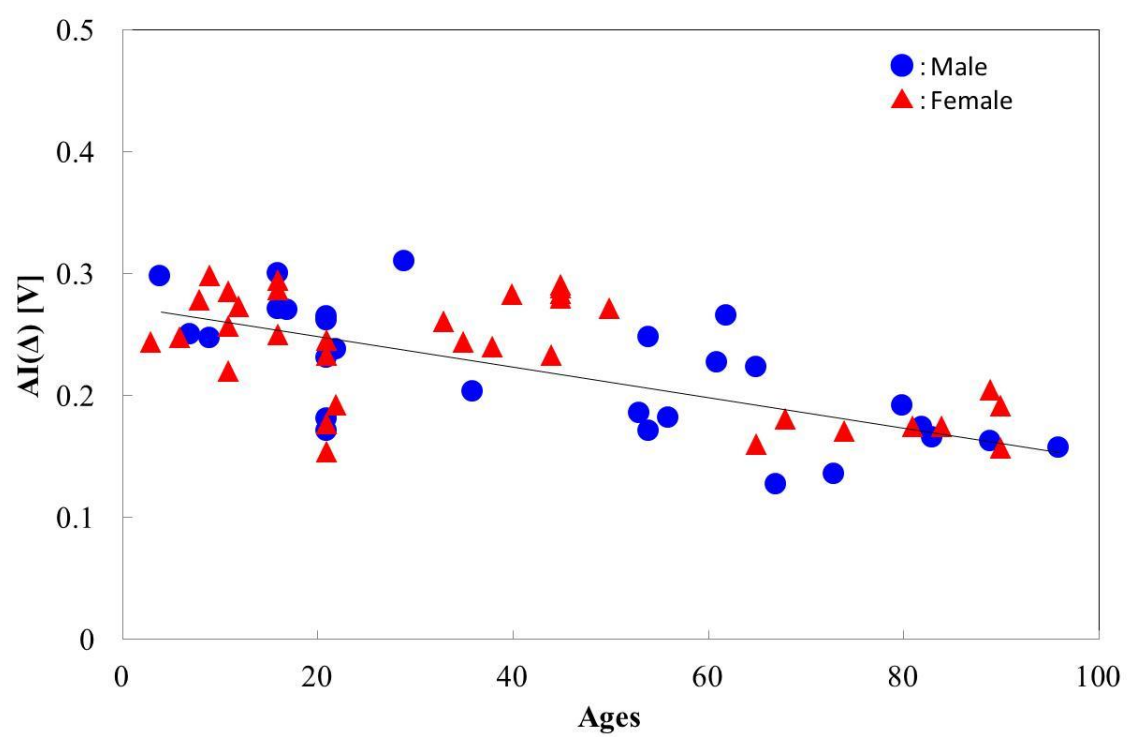


Fig.4 Relationship between AI(Δ) ORP of skins and ages.

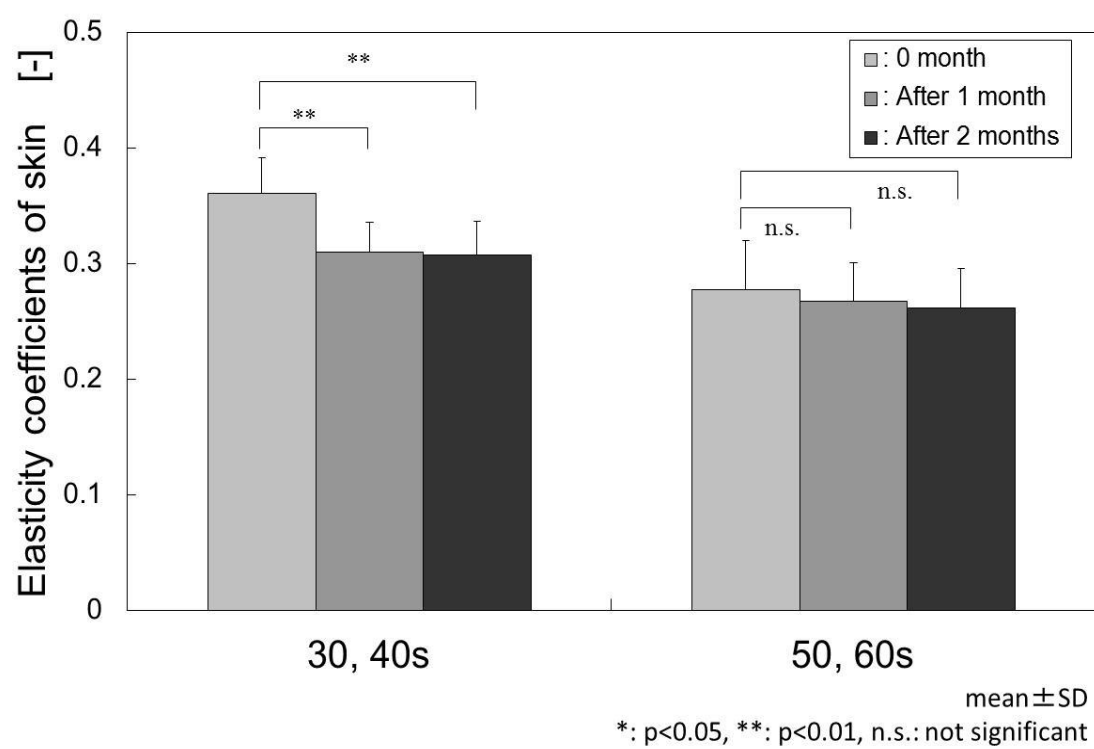


Fig.5 Changes in viscoelastic modules of skins on flexural sides of forearms classified by age bracket.

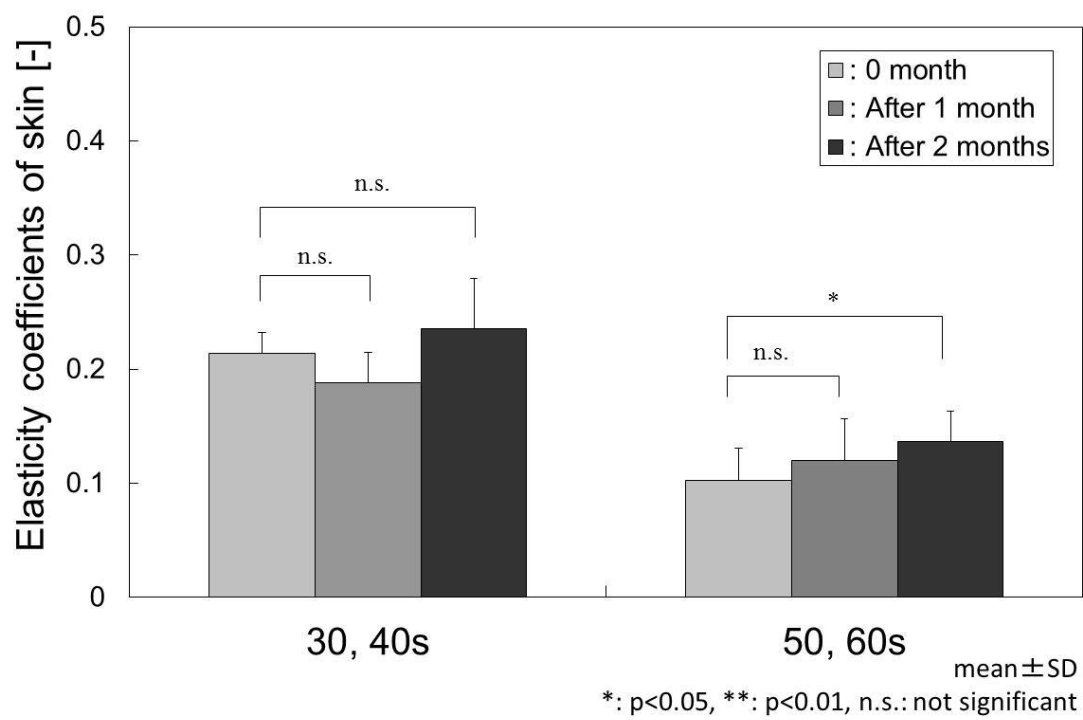


Fig.6 Changes in viscoelastic modulus of skins on backs of hands classified by age bucket.

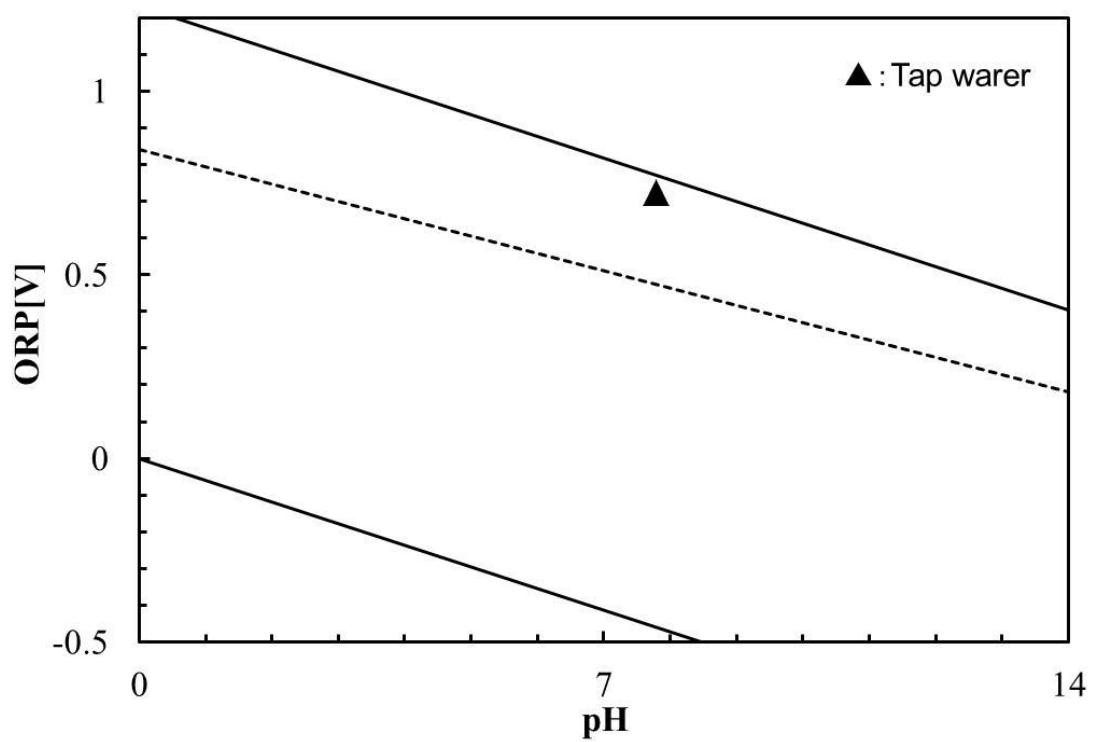


Fig.7 ORP-pH relationship of tap water.

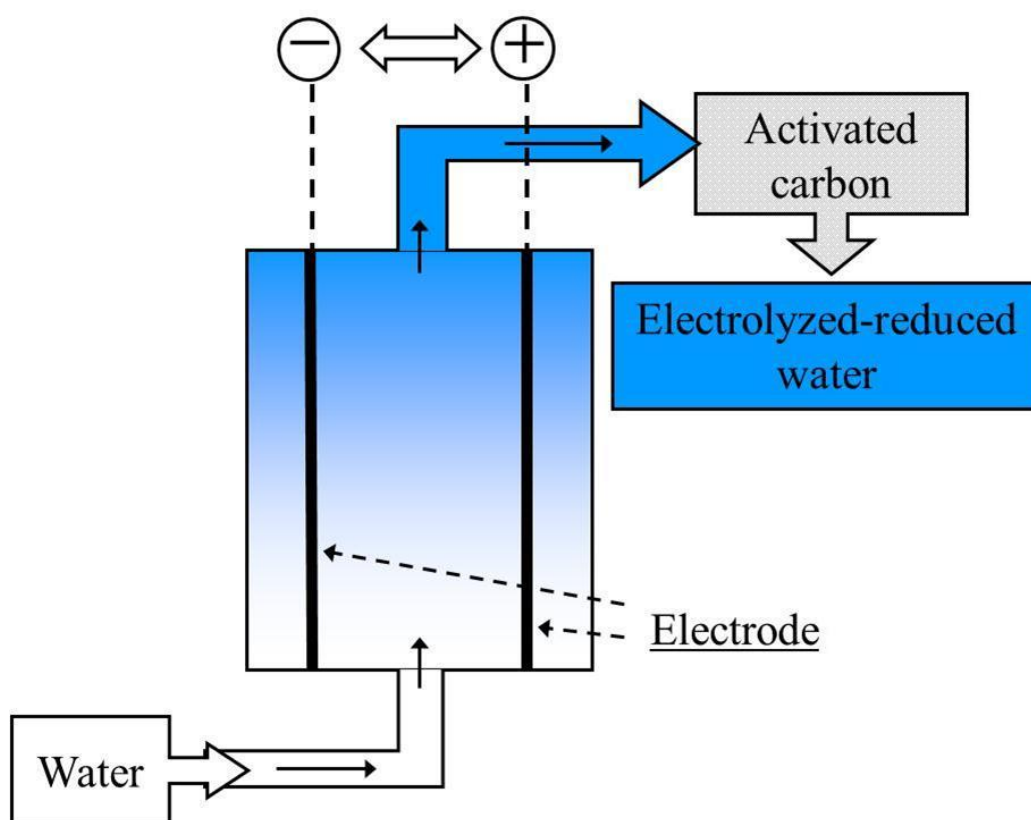


Fig. 8 Production system of electrolyzed-reduced water.

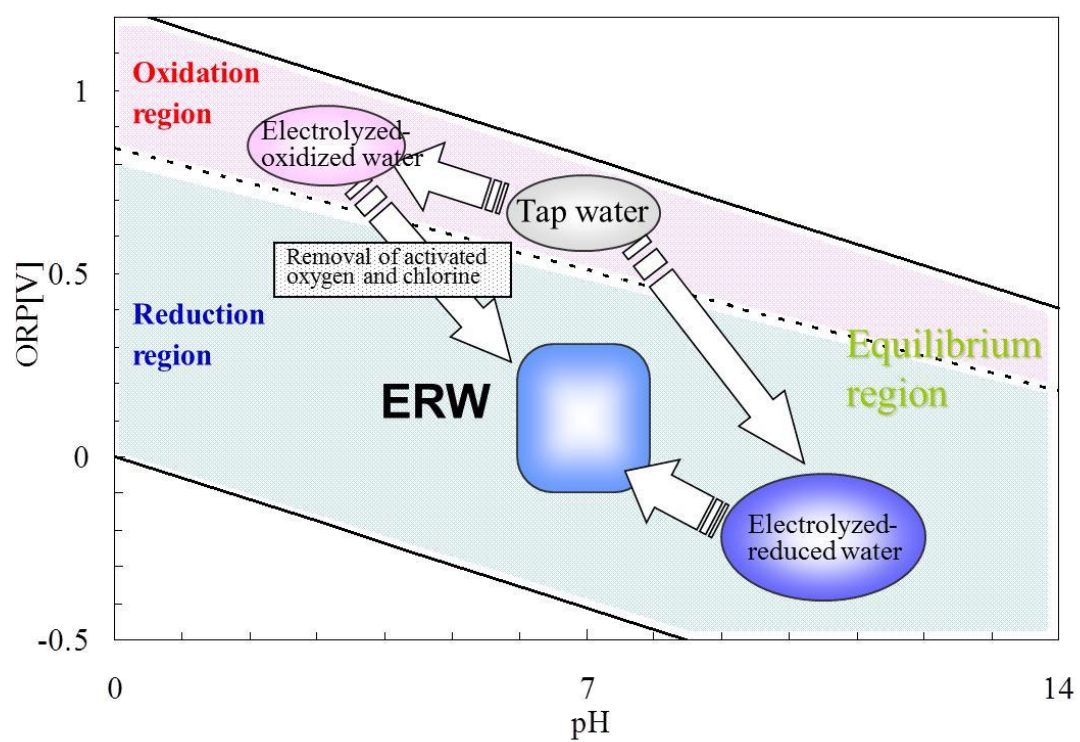


Fig.9 ORP-pH relationship of electrolyzed-reduced water.

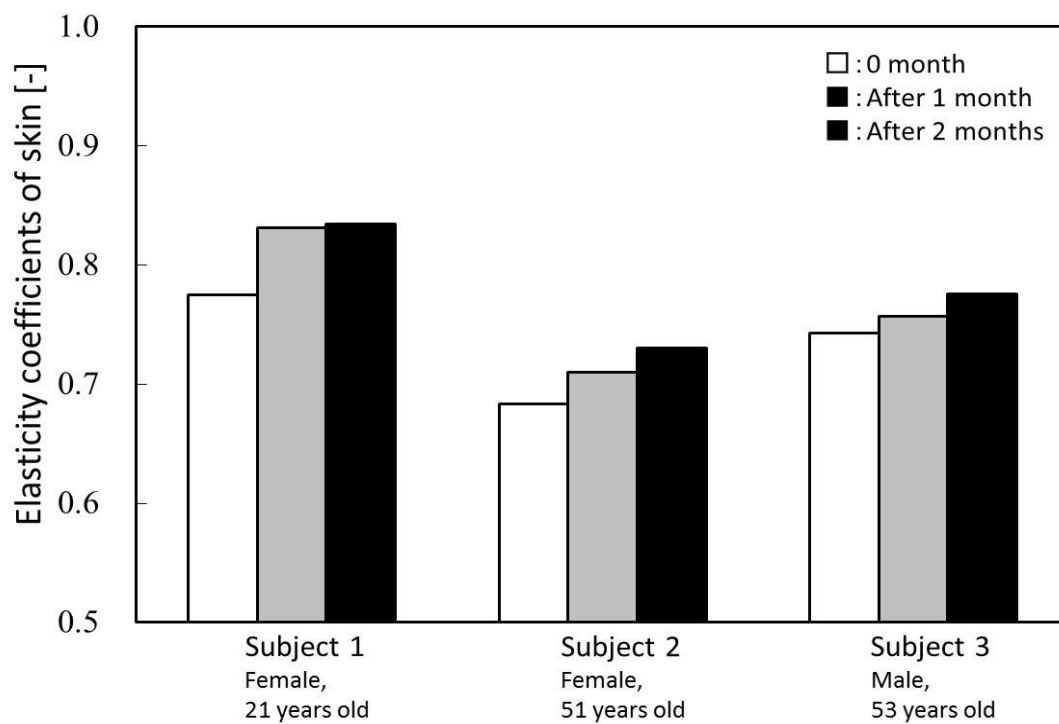


Fig.10 Change of the elasticity coefficients of skin(bended side of forearm) by taking a bath with electrolyzed-reduced water.

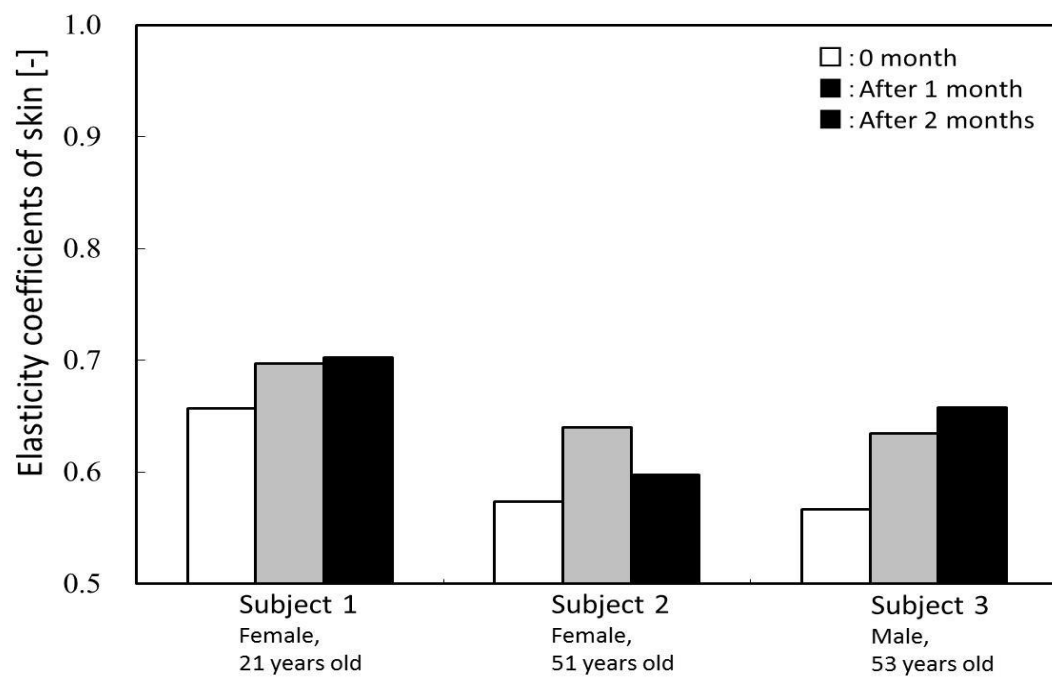


Fig.11 Change of the elasticity coefficients of skin (instep) by taking a bath with electrolyzed-reduced water.

本論

第 I 部 温泉水の簡易的還元力の評価法^{1,2)}

第 1 章

ヨウ素(イソジン[®])による温泉水の還元力評価¹⁾

1.1 はじめに

序論で示したように、これまで ORP(Oxidation-Reduction Potential)法に基づき、温泉源泉は還元系であること、および源泉湧出後の時間経過に伴う温泉水のエイジング(Aging)現象を定量化できることが明らかにされてきた¹⁰⁻¹³⁾。それ故、新鮮な還元系の温泉水に継続的に入浴することにより、同じ還元系で加齢により酸化されていく我々の皮膚の酸化を抑制し、皮膚脂質の酸化に基づく加齢臭抑制に期待できることが提案されてきた^{7,10-24)}。さらには、還元系の温泉水はメラニンの生成を抑制することから肌の美白効果にも有効であることが報告されてきた^{23,24)}。それ故、温泉水の還元力評価がより簡便であれば、より多くの人々に温泉の素晴らしさが理解され、温泉の適切な管理も行われるものと思われる。

そこで、本章では温泉水の還元力評価を、これまでの ORP メータなどの装置を用いず、だれでもが容易に簡便に評価できる方法を検討した。その方法として、日常的に入手可能なヨウ素のヨウ素(商品名：イソジン®;ポピドンヨード)の酸化力を利用した酸化還元滴定に注目した。これまで酸化還元滴定として、河川や排水などの水に含まれる有機物量を評価する方法に、過マンガン酸カリウム (KMnO_4) や二クロム酸カリウム ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) などの酸化剤を用いて、有機物を強制的に酸化分解させ、その有機物を酸化させるのに必要なそれら酸化剤の量を酸素量に換算した COD (Chemical Oxygen Demand ; 化学的酸素要求量)が知られている。温泉水には、黒湯やモール泉のような有機腐食物質を多く含む温泉もあるが、有機物を分解させず、より穏やかな酸化剤としてヨウ素を主成分としたイソジン®を用いて、温泉水の還元力評価の有効性を検討した。イソジン®は濃厚な褐色を呈していることから、滴定の等量点での判別も色の変化より可能となる。特に、指示薬としてでんぷん溶液を用いることにより、ヨウ素-でんぷん反応を利用した等量点の判別がより分かり易くなる。

ここで、温泉水のヨウ素滴定による当量点までのヨウ素量を、従来の COD 値としてまとめることも可能である。しかし、COD 値では、その値が大きい程、水が有機物で汚染されていることになる。一方温泉水では、その値が大きい程、還元力が大きいことを意味する。それ故、温泉水の還元力を COD 値として表すことに、誤解を生ずる可能性がある。そのため、COD 値の他に、温泉水の還元力のイメージがより分かり易く、また身近でよく知られているビタミン C (アスコルビン酸)量に換算する試みを行なった。

1.2 実験

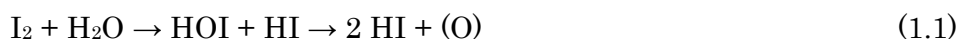
ヨウ素溶液として、市販のイソジン® (含ポピドンヨード)を使用し、はじめにその有効ヨウ素濃度をチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定し、確認した。このイソジン®溶液を用いて、これまでに報告されてきた硫黄泉の特性と非常に類似し、人工的な硫黄泉を再現する多硫化カルシウムを主成分

とする入浴剤（商品名，六一〇ハップ）を精製水で希釈した人工硫黄泉，および硫酸第一鉄水溶液の濃度を精製水で調製した人工鉄泉の酸化還元滴定を行なった^(20,21,25)．具体的には，それら水溶液 100 ml をビーカーに採り，でんぷんを指示薬としてイソジン®で滴定した．当量点は目視で決定した．また，目視で得られた滴定量の有効性を，それら滴定過程を ORP-pH 測定により追跡し，AI 値¹⁰⁾が，AI = 0 における等量点での滴定量の比較から確認した．

また，実際の温泉水の測定は，表 1.1 に示す温泉地で源泉を採取後，直ちにでんぷんを指示薬としてイソジン®溶液で滴定し，ヨウ素でんぷん反応を利用しての等量点での滴定量を求めた．なお，滴定過程の ORP-pH 関係の追跡実験は，源泉採取地での状況から，8 源泉中 5 つの源泉（表の温泉 A～E）サンプルで行なった．

1.3 結果および考察

イソジン®1 ml 中の有効ヨウ素濃度を w [mg] とすると，(1.1) 式に示すようにイソジン®1 ml は $0.063w$ mg (= $16w/254$) の酸素(O)量に相当する．



滴定サンプル量 V ml とし，イソジン®の等量点までの滴定量を v ml とすると，そのサンプルの酸素要求量 COD [ppm (= mg/l)] は以下の (1.2) 式で与えられる．

$$COD = 0.063w \times v \times (1000/V) \quad (1.2)$$

イソジン®を濃度既知のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定した結果，商品の説明書と同じく，イソジン®1 ml 中に 7.0 mg の有効ヨウ素が含まれていることが確認できた．それ故，イソジン®1 ml は 0.44 mg の酸素(O)量に対応することから，(1.2) 式は (1.3) 式で表される．

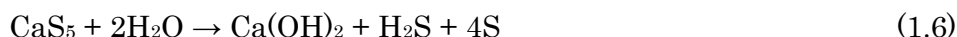
$$COD [ppm] = 0.44 \times v \times (1000/V) \quad (1.3)$$

ここで，ビタミン C（アスコルビン酸）とヨウ素の反応は (1.4) 式で表されることから，(1.3) 式の COD とビタミン C 量 [ppm] との関係は (1.5) 式で与えられる．



$$\text{ビタミン C 量} = (176/16) \times \text{COD} = 11.0 \times \text{COD} = 4.84v \text{ (1000/V)} \quad (1.5)$$

Figure 1.1 に、人工硫黄泉（六一〇ハップ濃度 80 ppm；図 1.1 の●印）について、イソジン®で滴定する過程を、ORP-pH 関係に基づき観測した一例を示す。人工硫黄泉はアルカリ性で、平衡 ORP 線より ORP が低い還元系（●印）を示している。なお、人工硫黄泉の元となる六一〇ハップ（多硫化カルシウム系入浴剤）は硫黄、生石灰、カゼイン、ヨウ化カリウムを水に加熱溶解して造られ、皮膚病などの医薬品として登録されている。その赤褐色の液体を、水に添加すると、一例として(1.6)式に示すように多硫化カルシウムは加水分解され、硫黄が析出し、硫黄コロイド水溶液となるため白濁を生じる。2004 年の白骨温泉の温泉偽装問題は、この硫黄コロイドの白濁を利用したものであり、また Fig. 1.1 に示すように ORP が還元系となるのは硫化水素の生成による。



六一〇ハップは製品 1 kg 中に硫黄が 160～195 g 含まれ、浴槽水に 13～17 g の添加を推奨している。推奨量を 200 リットルの浴槽水に添加したとき、最小量の添加でも、その硫黄濃度は 10 ppm を越える。これは温泉法における硫黄濃度基準 1 ppm，さらに療養泉の規定濃度の 2 ppm を大きく上回り、温泉法の規定濃度を大きくクリアーするだけでなく、白濁させ、Fig. 1.1 に示すように硫化水素により温泉源泉の特徴である還元系の浴槽水（●印）にする。そのため、硫黄泉に非常に類似した浴槽水を実現することになる。なお、Fig. 1 に示す人工硫黄泉は、六一〇ハップの濃度を、200 リットルの浴槽を想定しての推奨濃度範囲内の 16 g/200 L (= 80 ppm) で、図はその人工硫黄泉にイソジン®を滴下し、ORP-pH 関係を測定した結果である。イソジン®の滴下量が増すにつれて、pH はアルカリ性から中性側にシフトし、一方 ORP は上昇し、平衡 ORP 線を越えて還元系より酸化系にシフトした。

Figure 1.2 には、六一〇ハップの濃度を、20～320 ppm に調整した人工硫黄泉で求めた AI 値とイソジン®滴下量との関係を示す。AI = 0 での平衡 ORP 線と交わった点が等量点におけるイソジン®の滴下量に対応する。

Figure 1.3 は、Fig. 1.2 の ORP-pH 関係から求めたイソジン®の当量点での滴下量と、でんぷんを指示薬として目視で求めた等量点でのイソジン®滴下量との関係を示す。両者に、良好な相関性 ($R^2 = 0.999$) が得られ、人工硫黄泉のイソジン®による滴定の有効性が確認できた。

Figure 1.4 に、温泉分析で指定されている主要還元系成分として、硫黄系以外に第一鉄が考えられることから、第一鉄の濃度を変えた人工鉄泉 (FeSO_4 水溶液 : Fe^{2+} として 10～100 ppm) に対する、AI 値とイソジン®滴下量との関係を示す。Figure 1.5 には、Fig. 1.4 から決定したイソジン®の

滴下量と、でんぷん指示薬として目視で求めた等量点での滴下量との関係を示す。人工鉄泉においても、両者に良好な相関性 ($R^2 = 0.995$) が得られた。

Figure 1.6 に、Table1.1 に示す A～H の 8 つの温泉源泉の ORP-pH 関係を示す。温泉源泉は、pH は酸性からアルカリ性と広く分布し、ORP はいずれも還元系にあることが分かる。Table1.1 にそれら温泉源泉の総硫黄濃度および Fe^{2+} 濃度と、でんぷんを指示薬としての目視による滴定値をそれぞれ示す。Figure 1.7 には、温泉源泉 (D 温泉) のイソジン®による滴定過程における ORP-pH 関係の一例を示す。Figure 1.1 に示した人工硫黄泉の場合と同じようにイソジン®の滴下量が増えるにしたがい ORP は上昇し、平衡 ORP を超えて酸化系にシフトした。Figure 1.8 に、ORP-pH 関係も合わせて測定できた 5 温泉源泉 (A～E 温泉) について、AI = 0 での滴定値と、目視による滴定値の関係を示した。温泉源泉についても人工温泉水での結果と同様に、両滴定値に良好な相関性 ($R^2 = 0.998$) が得られ、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示した。

Table1.1 には、温泉水の還元力評価をイソジン®の滴定から求めた (1.3) 式および (1.5) 式に示す COD およびビタミン C 量にそれぞれ換算した値を示す。今回、測定した温泉源泉では、COD として数 ppm から数十 ppm、またビタミン C としては数十 ppm から数百 ppm のオーダーの還元力に対応することが分かった。なお、200 リットルの家庭用浴槽を想定した場合、それらの温泉水の還元力に対応するビタミン C 量は、数 g から数十 g の範囲となる。しかし、その際一般的に水道水には殺菌用として予め加えられている塩素があることから、それら塩素を消去するに必要なビタミン C 量も考慮することで、温泉に対応する還元力が得られることになる。

1.4 まとめ

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が分った。それ故、うがい薬 (イソジン®) により、誰でもが容易に温泉水が還元系であるかどうか、さらにはその還元力の大きさを容易に評価できる結果を得た。また、滴定の際にデンプン指示薬を用いた方が、滴定終点はより明瞭となるが、指示薬なしでも終点の判別は一定程度可能であることも分った。

Table1.1 COD_I (Chemical oxygen demand estimated from iodine consumption) and vitamin C equivalence based on Iodine (Isodine®) in reductive ability of respective natural hot spring waters.

Hot spring	Type of spring water	Total S concentration [ppm]	Fe ²⁺ concentration [ppm]	Titrant volume [ml]*	COD equivalence [ppm]	Vitamin C equivalence [ppm]
A	S-containing simple**	11.9	0	1.22	5.37	59.2
B	Acidic-S-containing-Al—SO ₄ · Cl	15.8	18.7	0.29	1.28	14.1
C	Acidic-Al—SO ₄ · Cl	1.7	16.3	0.26	1.14	12.6
D	S-containing simple**	8.9	0.03	0.43	1.89	20.9
E	Ca· Na—SO ₄ · HCO ₃ · Cl	0	7.34	0.28	1.23	13.6
F	S-containing-Na—SO ₄ · HCO ₃	84.8	0.5	4.89	21.5	237.2
G	S-containing-Na—CO ₃ · Cl	22.9	0.1	2.3	10.12	111.6
H	Acidic· S-containing-Na· Al· Ca—SO ₄	2.7	24.4	0.25	1.1	12.1

※) To hot spring water of 100ml

※※) Hot spring containing less than 1 g/kg of dissolved minerals.

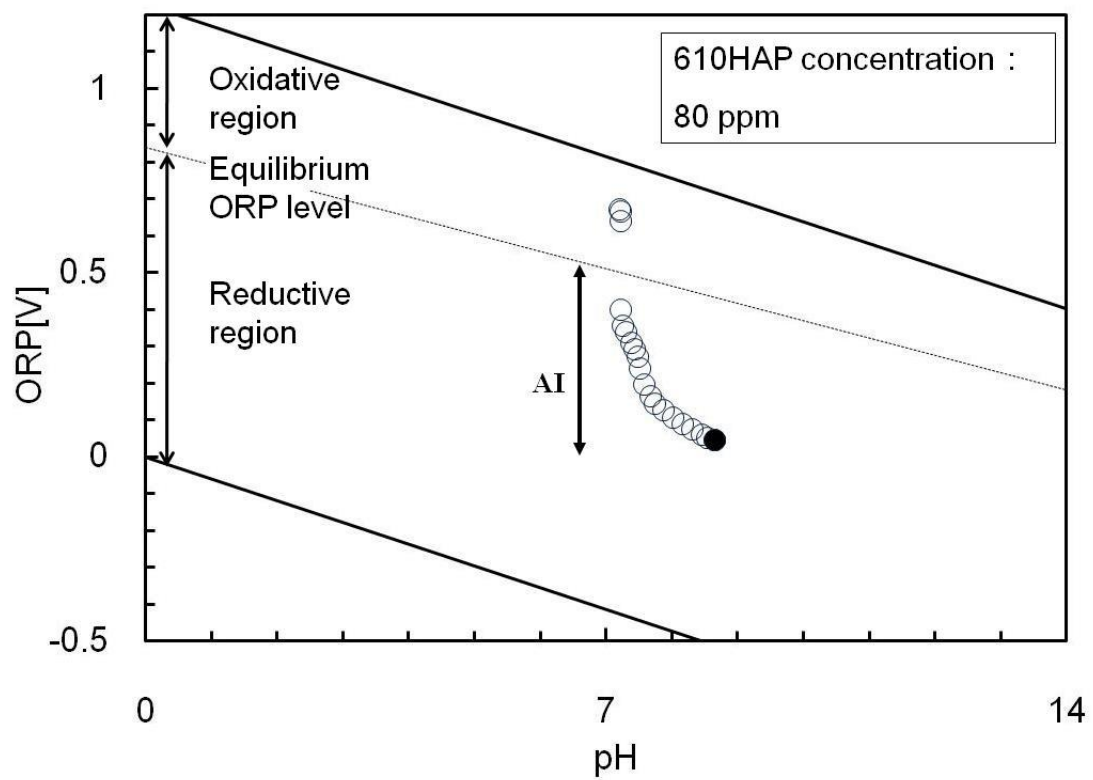


Fig. 1.1 Variation in ORP-pH relationship of artificial sulfur spring water by iodine (Isodine®) titration.

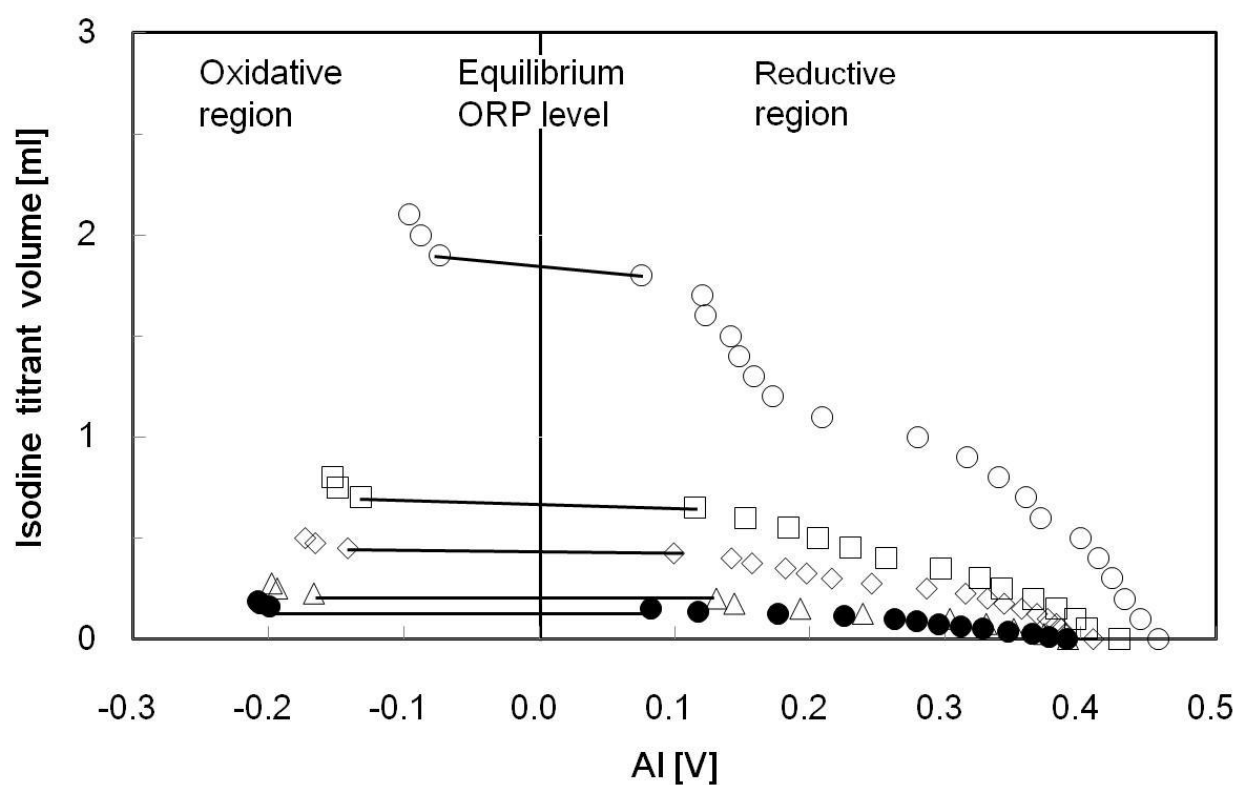


Fig. 1.2 Relationship between iodine (Isodine®) titrant volume and AI (Aging Index) value in artificial sulfur spring water.

610HAP concentration [ppm] (●→20, △→40, ◇→80, ◇→160, ○→320)

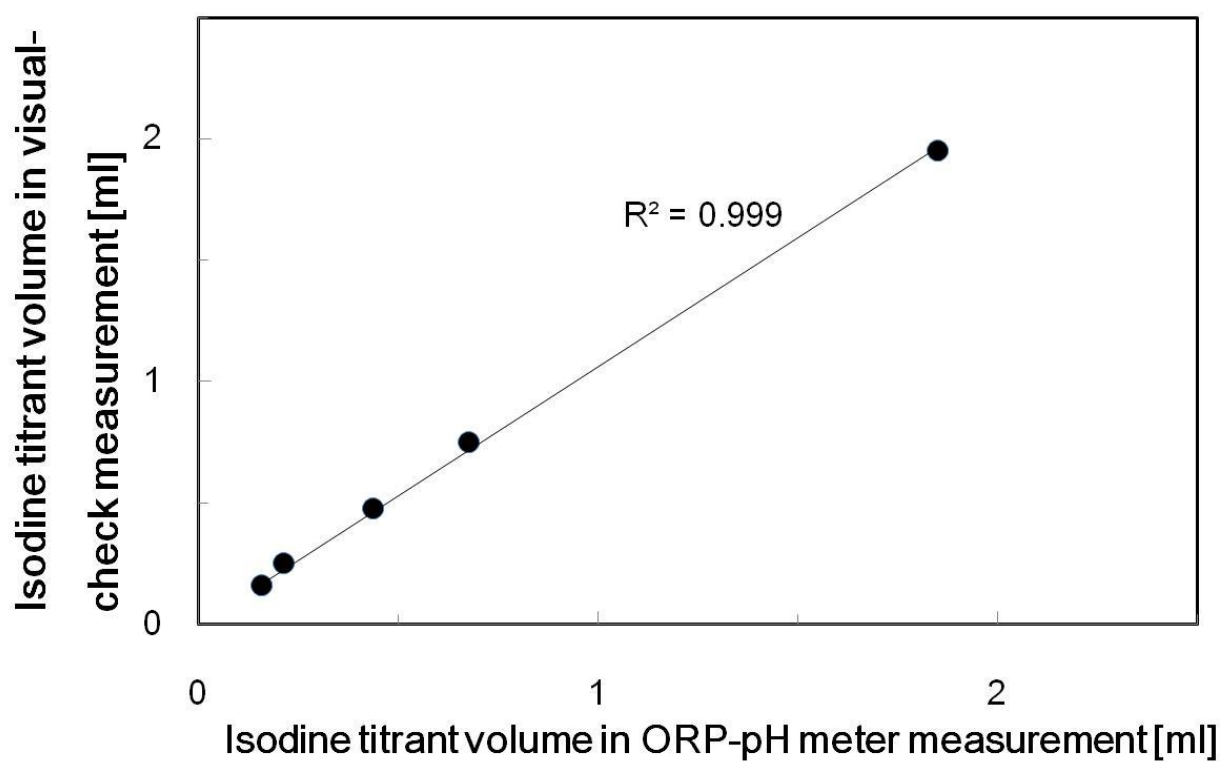


Fig. 1.3 Relationship in iodine (Isodine®) titrant volume between visual-check measurement and ORP-pH meter measurement in artificial sulfur spring waters.

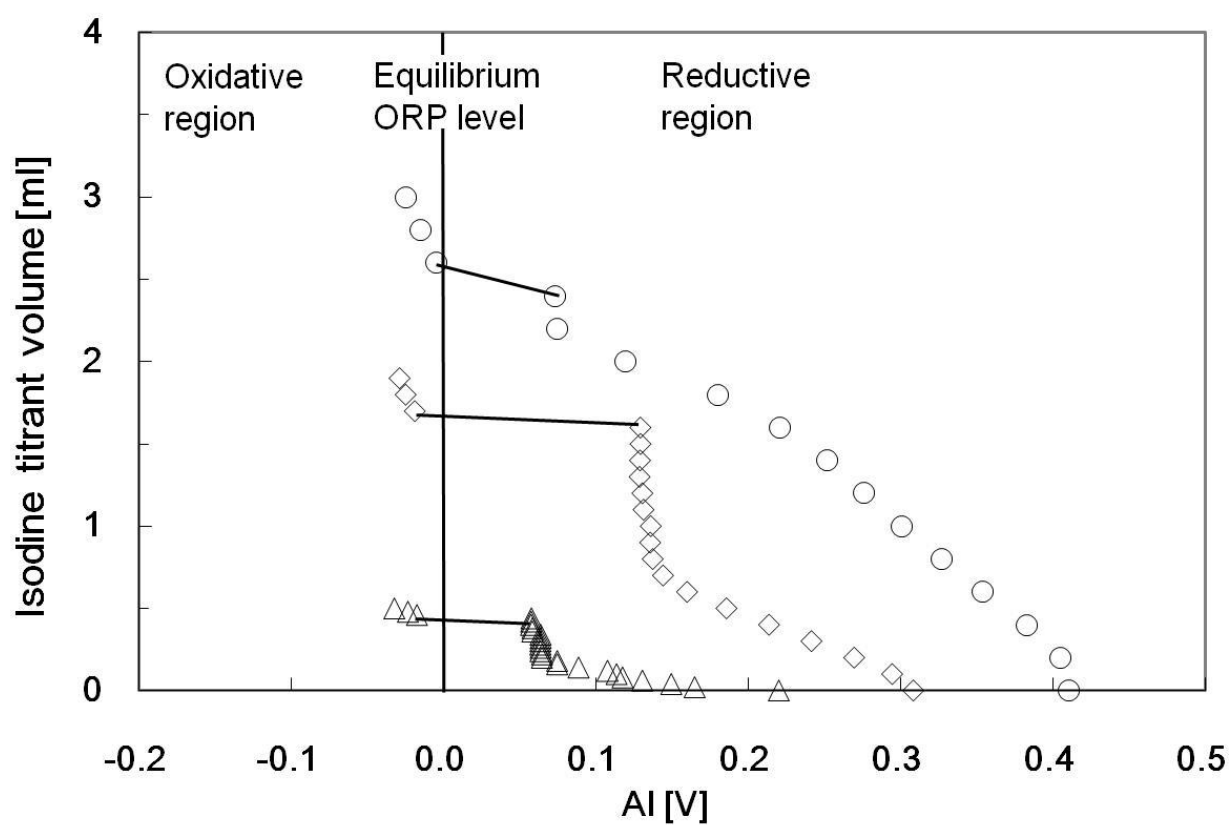


Fig. 1.4 Relationship between iodine(Isodine®) titrant volume and AI value in artificial ferrous spring waters.

Fe²⁺ concentration [ppm] ($\triangle \rightarrow 10$, $\diamond \rightarrow 50$, $\circ \rightarrow 100$)

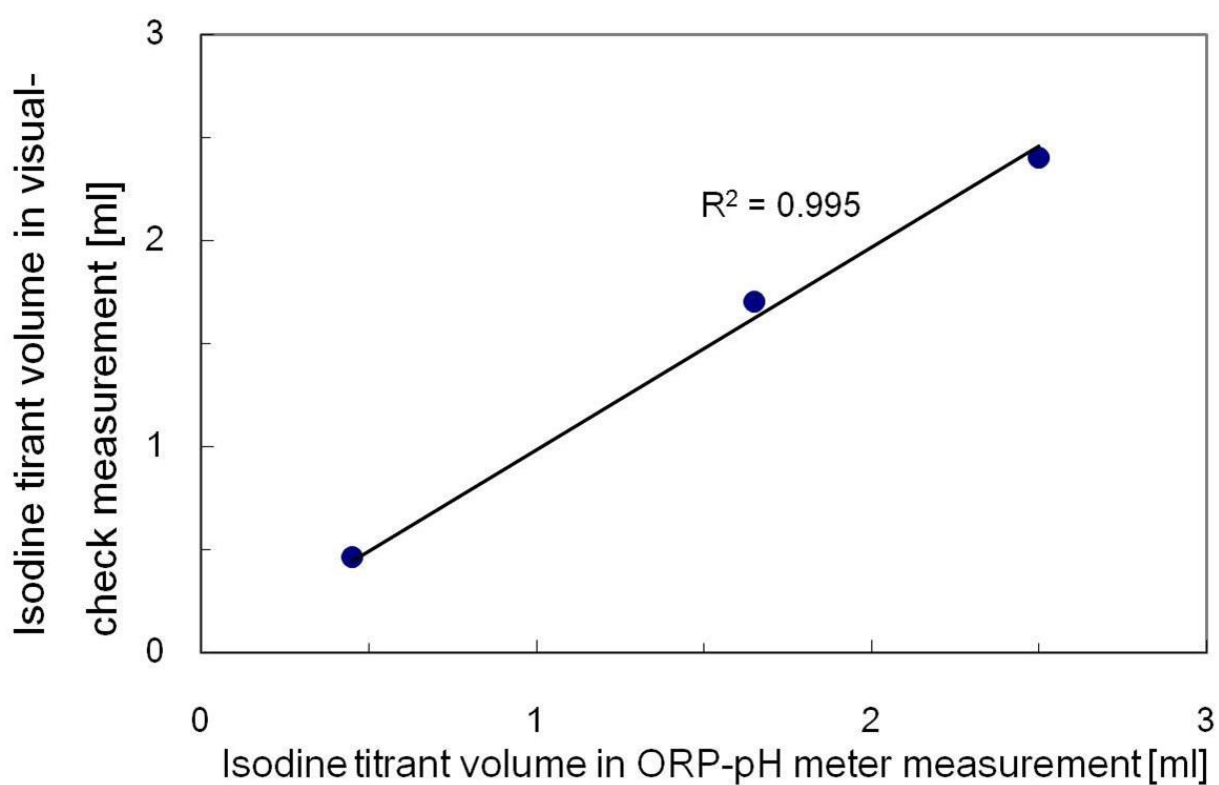


Fig. 1.5 Relationship in iodine (Isodine®) titrant volume between visual-check measurement and ORP-pH meter measurement in artificial ferrous spring waters.

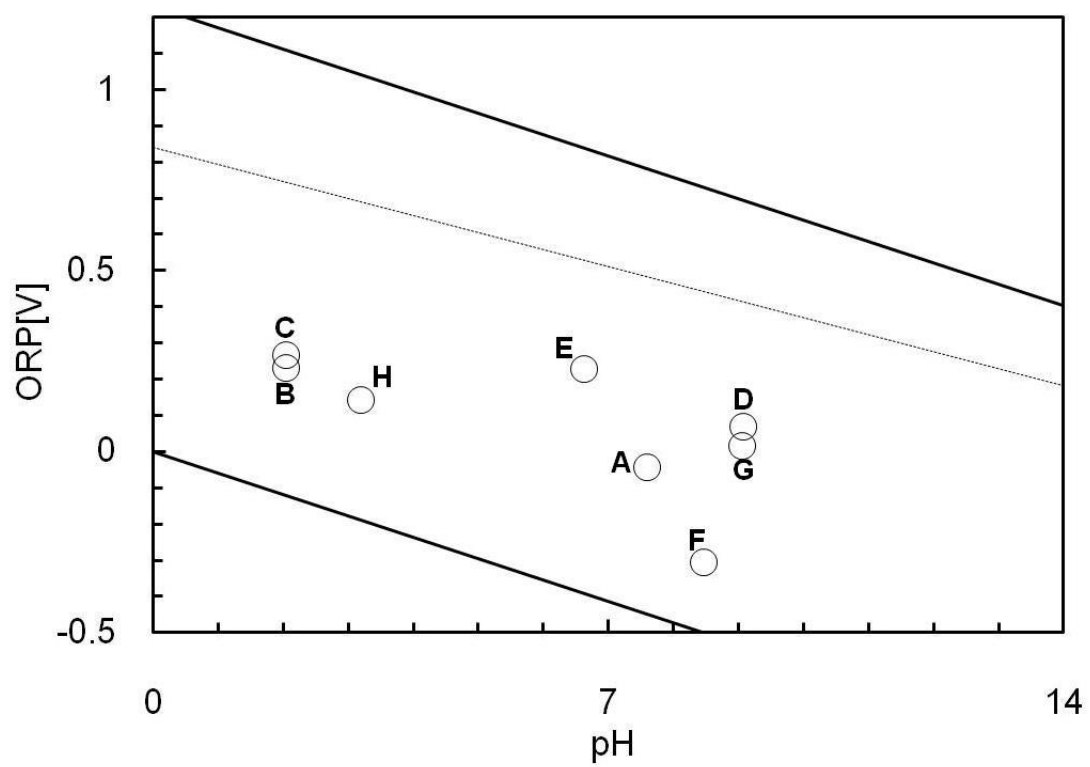


Fig. 1.6 ORP-pH relationship in samples of natural hot spring waters.

The sign from A to H is the same as the sign in Table1.

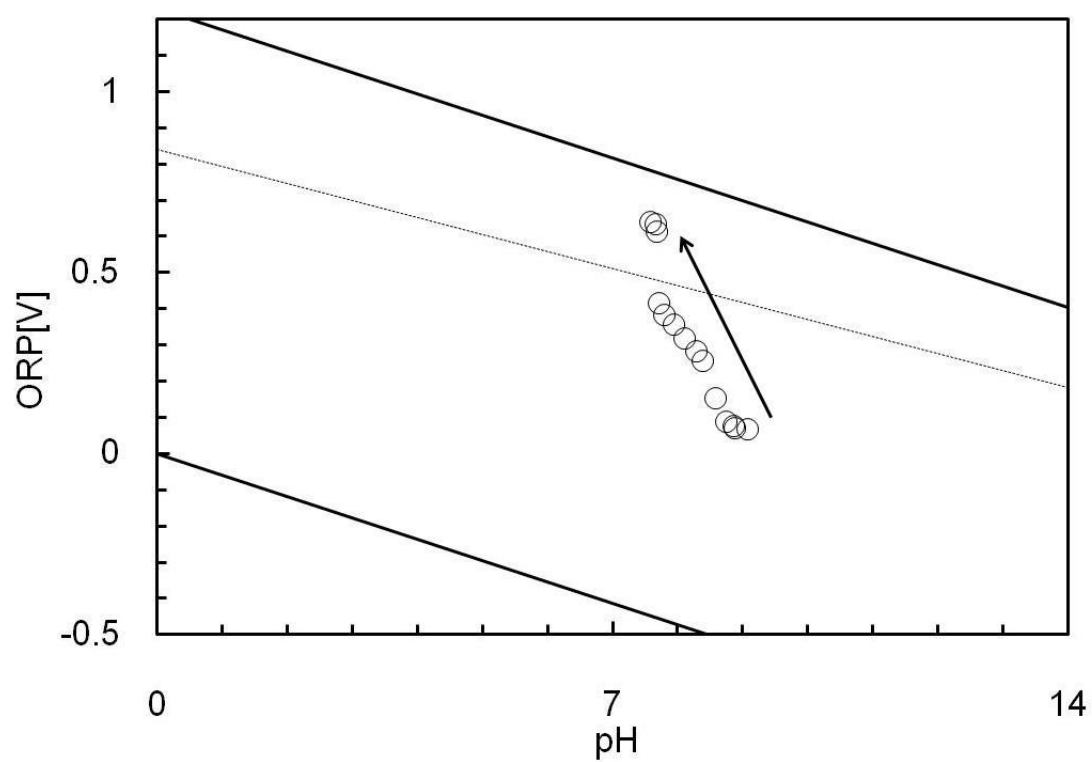


Fig. 1.7 Variations in ORP-pH relationship in water of natural hot spring water (D) by iodine (Isodine®) titration.

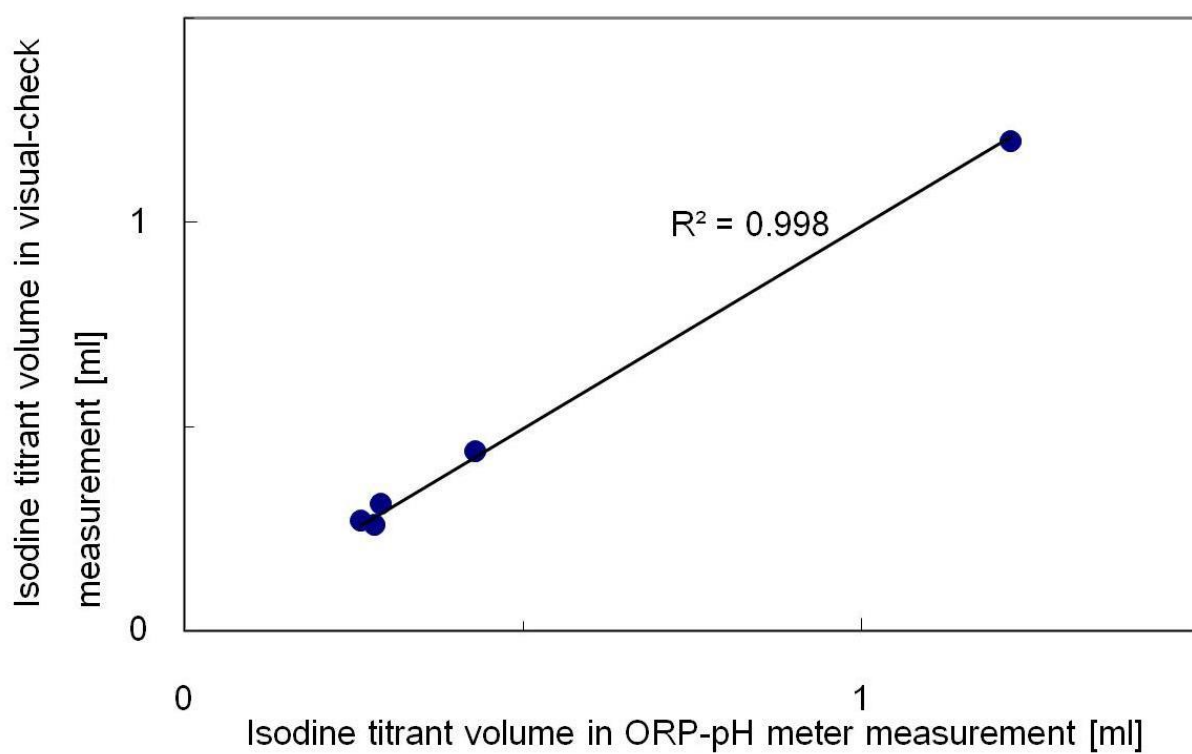


Fig. 1.8 Relationship in Isodine[®] titrant volume between visual-check measurement and ORP-pH meter measurement in natural hot spring waters.

第 I 部

第 2 章

温泉水の効果（還元力）の可視的評価²⁾

2.1 はじめに

前述したように、新鮮な還元系の温泉水に継続的に入浴することにより、同じ還元系で加齢により酸化されていく我々の皮膚の酸化を抑制し、皮膚脂質の酸化に基づく加齢臭抑制に期待できることが提案されてきた¹⁰⁻²⁵⁾。しかし、温泉の有する優れた効果(還元力)を、特に温泉風景が当たり前のように日常的に溶け込んで子供の頃より暮らしている地元の人々にとって、逆に理解し難くなっているのも実情と思われる。そのためには、子供たちでも容易に理解できる工夫が必要となる。温泉水が水道水を含めた一般的な水と異なり、且つ優れた特性を有していることを、言葉や文字の代わりに目に見える可視化実験が重要となる。

そこで本章では、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、温泉水の有する抗酸化力(還元力)を手軽に可視的評価できる方法を検討した。

具体的には、小学生でヨウ素-でんぷん反応を授業で習うこと、および太陽光(紫外線)により肌が黒くなる変化は、メラニンであることを物質名は別にして大凡子供たちは理解していることから、ヨウ素とメラニンに関する以下の可視化実験を提案した。

- 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) 新鮮な温泉水と他の天然水(ここでは、殺菌用として加えられている塩素除去した天然水を元にした水道水)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、新鮮な温泉水の成分は皮膚バリア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。

なお、実験で使用するものは日常的に容易に入手可能で、身近なものを選択した。ヨウ素としては、前章で温泉水の還元力評価の有効性を明らかにしたヨウ素を含むうがい薬(商品名: イソジン®; ポピドンヨード)を用いた²⁾。また、還元系の温泉水はメラニン生成を抑制することから、メラニン生成反応に従来アミノ酸の L-チロシンや酵素のチロシナーゼが用いられていた。その代替として、日常的に身近なリンゴやジャガイモを用いてメラニン生成抑制実験の可視化を検討した。その理由として、リンゴやジャガイモでは、それらの皮を剥いて、そのまま空気に晒すことでポリフェノールと酵素のポリフェノールオキシダーゼが反応し、徐々に褐色に変化してメラニンが生成³³⁾されることによる。

2.2 実験

温泉水として、野沢温泉（単純硫黄泉：pH=8.4，総 S=51.6 ppm，H₂S=2.2 ppm）の湧出直後の新鮮な温泉水と，その新鮮な温泉水をペットボトルに約半分採取後，開栓状態で約 2 週間放置しエージングを進行させた温泉水を用いた．また，温泉水との比較で，一般的な水として，河川水や地下水などがあるが，ここではそれら天然水が基となっている水道水を，活性炭で殺菌用に加えられている塩素を除去した水道水を用いた．さらには，温泉水と比較するビタミン C 水溶液は市販ビタミン C 清涼飲料水（商品名：C1000 レモンウォーター®，ビタミン C 濃度：2.0 g/L）を用いた．

なお，市販ビタミン C 清涼飲料水の濃度はイソジン®で，デンプンを指示薬として滴定し，商品説明濃度と同じ濃度（2.0 g/L）であることを確認し，それを精製水で 50 倍希釈（ビタミン C として 40 mg/L）して用いた．

1) 新鮮な温泉水はビタミン C と同じ抗酸化（酸化防止）作用を有する可視化実験²³⁾

試験管に約 5 mL の水道水を取り，市販のうがい薬を十分褐色に着色するまで加え後，新鮮な温泉水を徐々に加え，褐色が消えることを確認する．また，前記試験管の水道水にデンプン水溶液（10 %）を約 0.5 mL 加え，イソジン®を紫色に着色するまで滴下し，同様に新鮮な温泉水を徐々に加え紫色が消えることを確認する．これらの実験を，新鮮な温泉水の代わりにビタミン C 水溶液でも行い，いずれもイソジン®の着色が消えることを確認する．

2) 新鮮な温泉水と水道水の違いの可視化実験¹⁾

新鮮な温泉水および水道水をビーカーにそれぞれ各 90 mL ずつ採り，それらビーカーにデンプン水溶液 10 mL を加え，イソジン®で滴定し，溶液が無色から紫色に着色する終点までイソジン®のスポイトによる滴下数を求める．また，スポイトによるイソジン®20 滴の mL を求め，1 滴当りの平均 mL 数を求める．

3) 新鮮な温泉水およびビタミン C のメラニン生成抑制効果の可視化実験^{23,25)}

リンゴおよびジャガイモの皮を剥き，空気に晒す表面積を大きくし，反応を進行し易くするため，卸器で卸し，直ちにそれら約 3 g 中に，新鮮な温泉水，ビタミン C 水溶液および水道水をそれぞれ約 10 mL を加えた後，静置し，それらの着色の変化を観察⁽¹⁰⁾する．

4) 新鮮な温泉水成分とビタミン C の皮膚バリアー機能に対する浸透可視化実験^{23,25)}

Figure2.1 に示すよう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

応で着色させた精製水水溶液を準備し，その外側に新鮮な温泉水，ビタミン C 水溶液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する．なお，市販品のポリエチレン製規格袋について，これまでの報告^{23,25)}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を透過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．それらの確認実験としては，前者の溶存二酸化炭素では Fig. 2.1 の規格袋の外側に市販炭酸飲料水を，規格袋内に精製水を準備し，時間経過による精製水の pH が酸性側にシフトすることで，二酸化炭素の膜透過を確認した．後者では，規格袋内にヨウ素—デンプン反応で着色させた精製水を，その外側には多硫化カルシウム系入浴剤（六—〇ハップ^{11,14,23)}）水溶液を準備し，時間経過による規格袋内の紫色が無色に変化することで，硫化水素の膜透過を確認した．

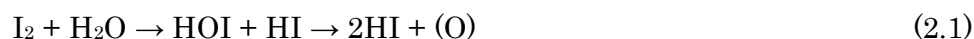
5) 新鮮な温泉水とエージングが進行した温泉水の違いの可視化実験^{1,20,24)}

実験 1) ～4) で，新鮮な温泉水の代わりに，エージングが進行した温泉水を用いて同様に実験を行う．

2.3 結果および考察

1) 新鮮な温泉水はビタミン C と同じ抗酸化（酸化防止）作用を有する

Figure 2.2 に，イソジン[®]で褐色に着色した水溶液に，新鮮な温泉水およびビタミン C 水溶液をそれぞれ滴下することで，いずれも褐色から無色に変化する結果を示す．同様に，ヨウ素—デンプン反応で紫色に着色した水溶液も，新鮮な温泉水およびビタミン C 水溶液の滴下で無色に変化した．イソジン[®]中のヨウ素 I₂ の殺菌力は，塩素と同様に，(2.1) 式に示すように次亜ヨウ素酸 (HOI) を経て活性酸素 (O) を生成し，その活性酸素の酸化力に基づくとされている．



また，ヨウ素とビタミン C との反応を (2.2) 式に示す．



ビタミン C はその抗酸化力（還元力）により，酸化剤のヨウ素に作用し，着色したヨウ素を無色のヨウ化水素に変える．新鮮な温泉水もビタミン C と同様に，温泉成分中の硫化水素を含む硫黄系成分や第一鉄などの還元系成分により，ヨウ素に作用しヨウ素水溶液を褐色から無色に変え

る。すなわち、新鮮な温泉水はビタミンCと同様の抗酸化力の特性を有することを可視的变化として理解することができる。

2) 新鮮な温泉水と水道水の違い

Figure 2.3 に、新鮮な温泉水とその温泉水を時間経過させてエージングを進行させた温泉水、および水道水について、デンプンを指示薬として、イソジン®で滴定した結果を、イソジン®の滴定終点までの滴下数とそれらを容量 (0.03 mL/滴・イソジン®) に換算した値で示した。新鮮な温泉水と水道水と比較して、イソジン®の滴下数は前者で 91 滴 (●印)、後者で 2 滴 (■印) と、新鮮な温泉水は水道水と大きく異なる特性を有していることが、滴定数の違いから理解できる。なお、Fig. 2.3 に併せてビタミンC水溶液 (40 mg/L) の結果も示し、24 滴 (▲印) であった。また、エージングが進行した温泉水では、時間経過に伴い、イソジン®の滴定数 (量) が大幅に減少し、約 2 週間の放置で滴下数 91 滴 (●印) から 11 滴 (◇印) まで減少し、抗酸化力が失われていくことが理解でき、温泉水は新鮮さが重要であることが観察できる。

3) 新鮮な温泉水およびビタミン C のメラニン生成抑制効果

Figures 2.4 および 2.5 に、卸したリンゴとジャガイモに、新鮮な温泉水、ビタミン C 水溶液および水道水をそれぞれ加えた結果を示す。水道水では、リンゴおよびジャガイモ共に、時間経過により着色するが、一方新鮮な温泉水およびビタミン C 水溶液ではその着色は見られず、メラニン生成を抑制していることが可視的に理解できる。すなわち、新鮮な温泉水はビタミン C と同じ、メラニン生成を抑制する美白効果が期待できることが分かる。

4) 新鮮な温泉水とビタミン C の皮膚バリアー機能に対する違い

Figure 2.6 に、実験 4) の結果を示す。Fig. 2.1 に示す市販ポリエチレン製規格袋内のヨウ素—デンプン反応で紫色に着色した水溶液は、その外側に満たした新鮮な温泉水の場合のみ、時間経過により、紫色の着色が薄くなった。一方、ビタミン C および水道水では、時間経過しても、袋内の水溶液の紫色の着色に変化は見られなかった。このことは、ビタミン C はメラニン生成を抑制するが皮膚内には浸透し難く、一方新鮮な温泉水 (硫黄泉) ではメラニン生成を抑制すると同時に、皮膚内にも浸透することが可視的に理解できる。なお、ビタミン C の美白効果を期待した化粧品などでは、ビタミン C が皮膚を浸透するように合成されたビタミン C 誘導体が用いられている。

5) 新鮮な温泉水とエージングが進行した温泉水の違い

新鮮な温泉水に替えて、Fig. 2.2 に示す約 2 週間経過しエージングが進行した温泉水を用い、実験 1)～4)を行った結果、水道水と同様の結果を示し、着色したイソジン®を無色に分解することもなく、メラニン生成を抑制することもなく、さらには当然ではあるが温泉成分中の抗酸化成分の皮膚バリアー機能を有するポリエチレン製規格袋の膜浸透性の効果も喪失していた。これらのことから、エージングが進行した温泉水は新鮮な温泉水の効能を時間経過に伴い喪失していくことから、温泉水にとって新鮮さは非常に重要であることが可視的に理解できる。

2.4 まとめ

本研究では、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、温泉水の有する抗酸化力（還元力）を手軽に可視的評価できる方法を検討した。温泉水は一般的な水（河川水、地下水、水道水など）と異なり、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リンゴやジャガイモの着色の違いなどから評価可能であることが分かった。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の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。

以上の可視化実験は、温泉水の効果は新鮮な温泉水が有効であることも確認でき、特に硫黄泉の効果をもより理解でき、温泉の教育的効果に非常に有効と思われる。特に今回、りんごやジャガイモを利用した新鮮な温泉水のメラニン生成抑制効果を示すことができたことや、日常的に得られる規格膜を用いて、温泉水の皮膚透過性のモデルを示すことができたことなど、従来に全く無い新たな温泉水の実験手法を確立したと考えられる。

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。

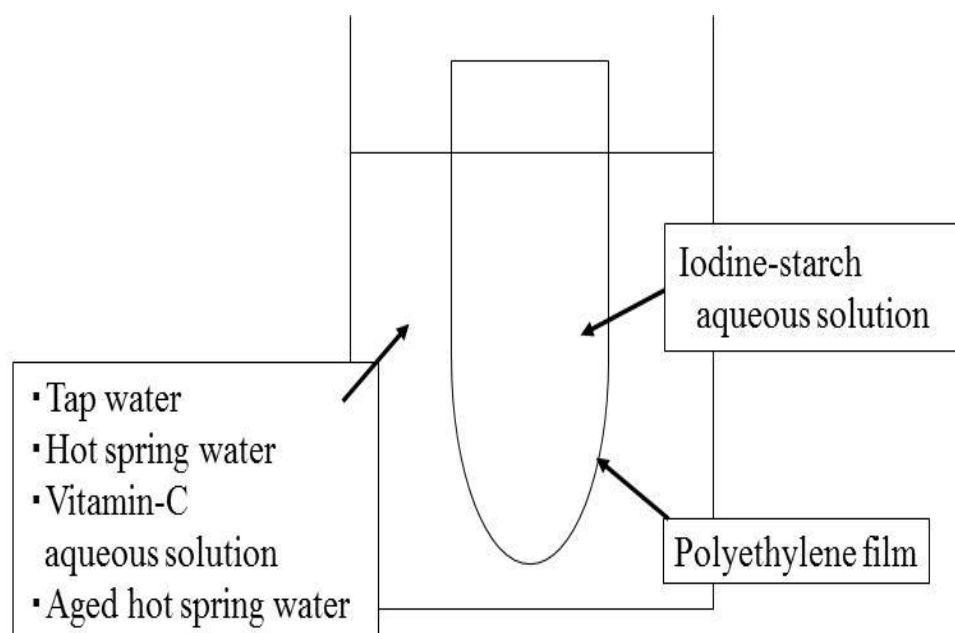


Fig. 2.1 Scheme of experimental arrangement for film permeation of hot spring water components.

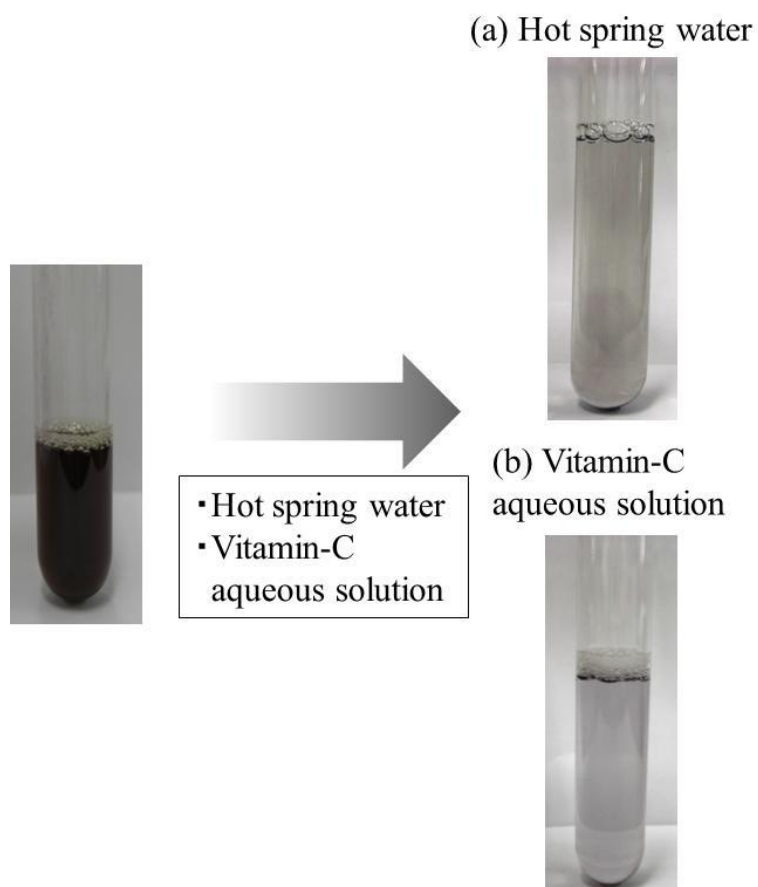


Fig. 2.2 Color changes on addition of hot spring water to aqueous solution browned by Isodine® and on addition of vitamin-C aqueous solution thereto.

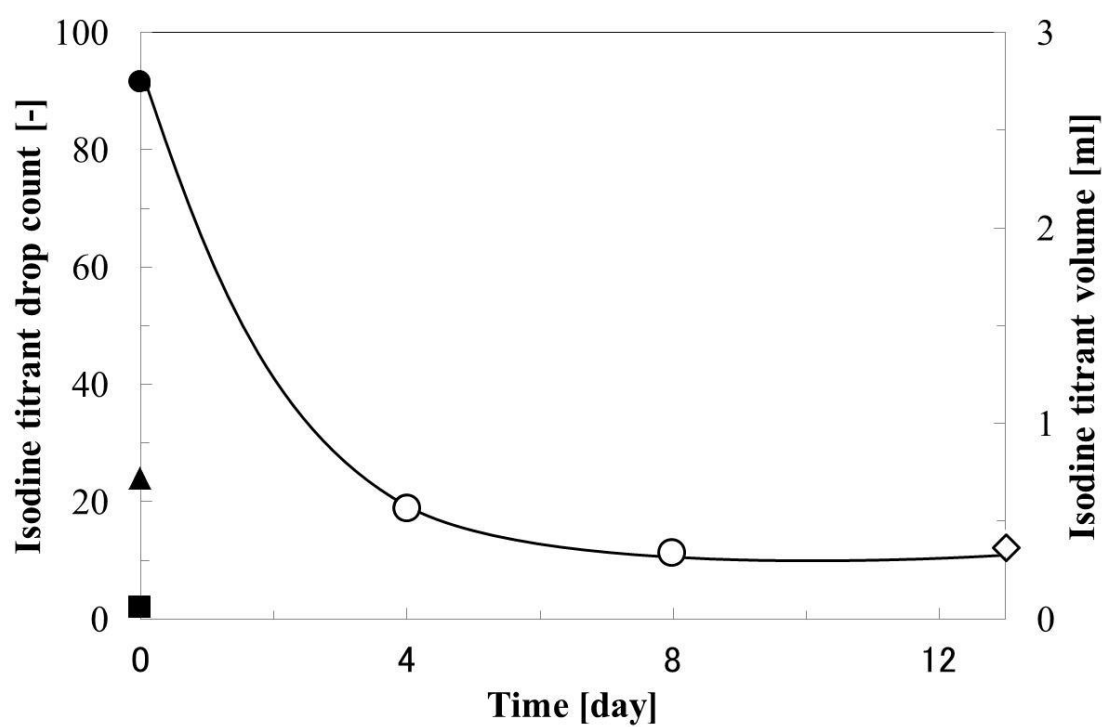


Fig. 2.3 Variation with time in Isodine® titrant volume in aging of fresh hot spring water.

●: Fresh hot spring water, ○ and ◇: Aged hot spring water, ▲: Vitamin-C aqueous solution (40 mg/L), ■: Tap water (dechlorinated)

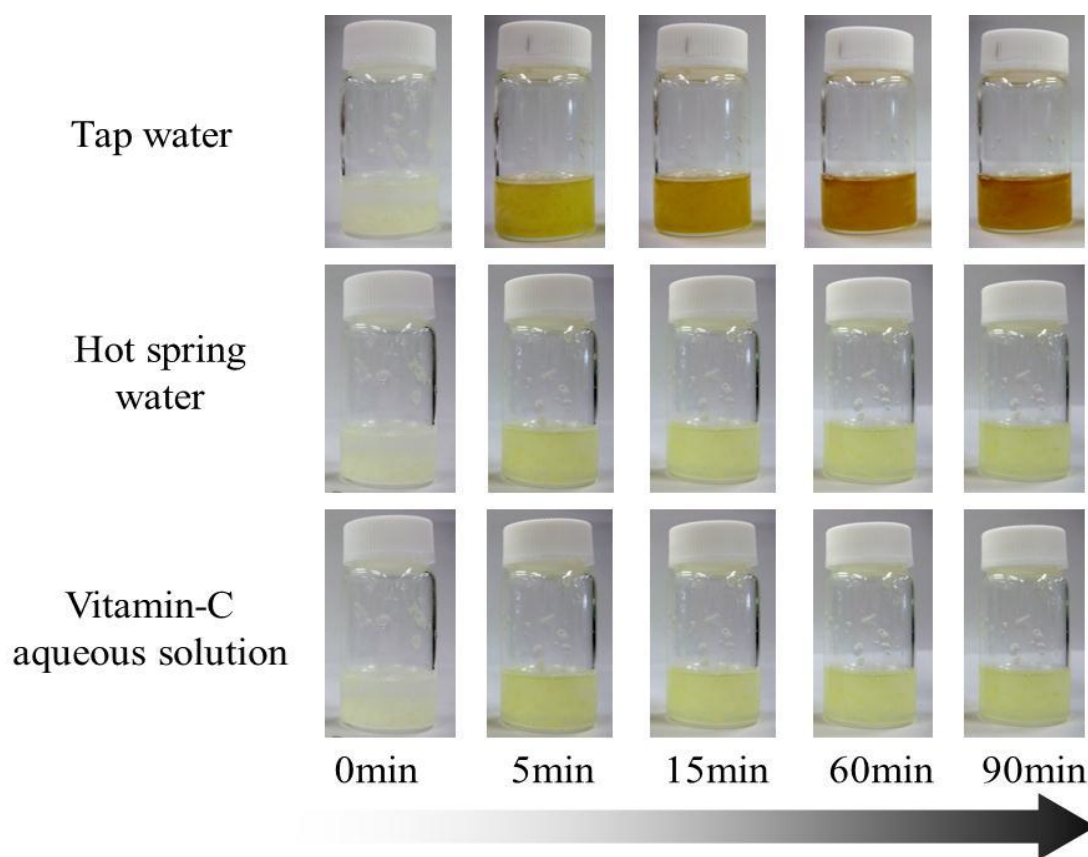


Fig. 2.4 Color changes in melanin-formation suppressing reactions of apple with fresh hot spring water and with vitamin-C aqueous solution.

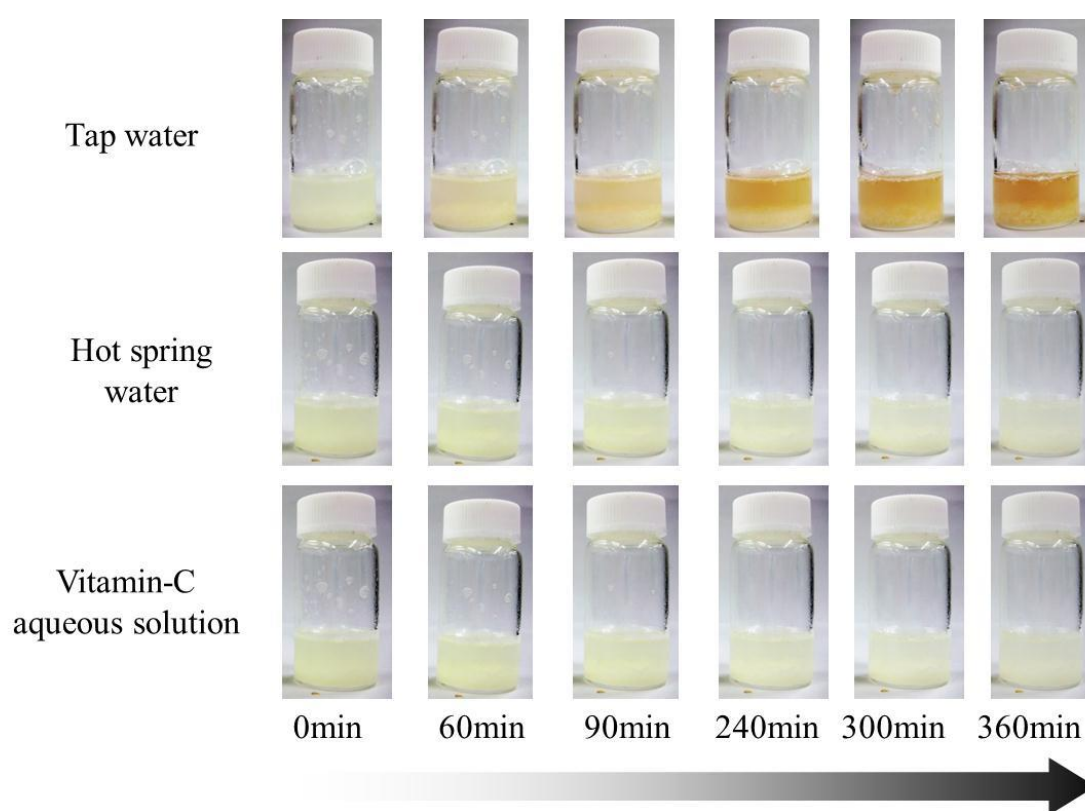


Fig. 2.5 Color changes in melanin-formation suppressing reactions of potato with fresh hot spring water and with vitamin-C aqueous solution.

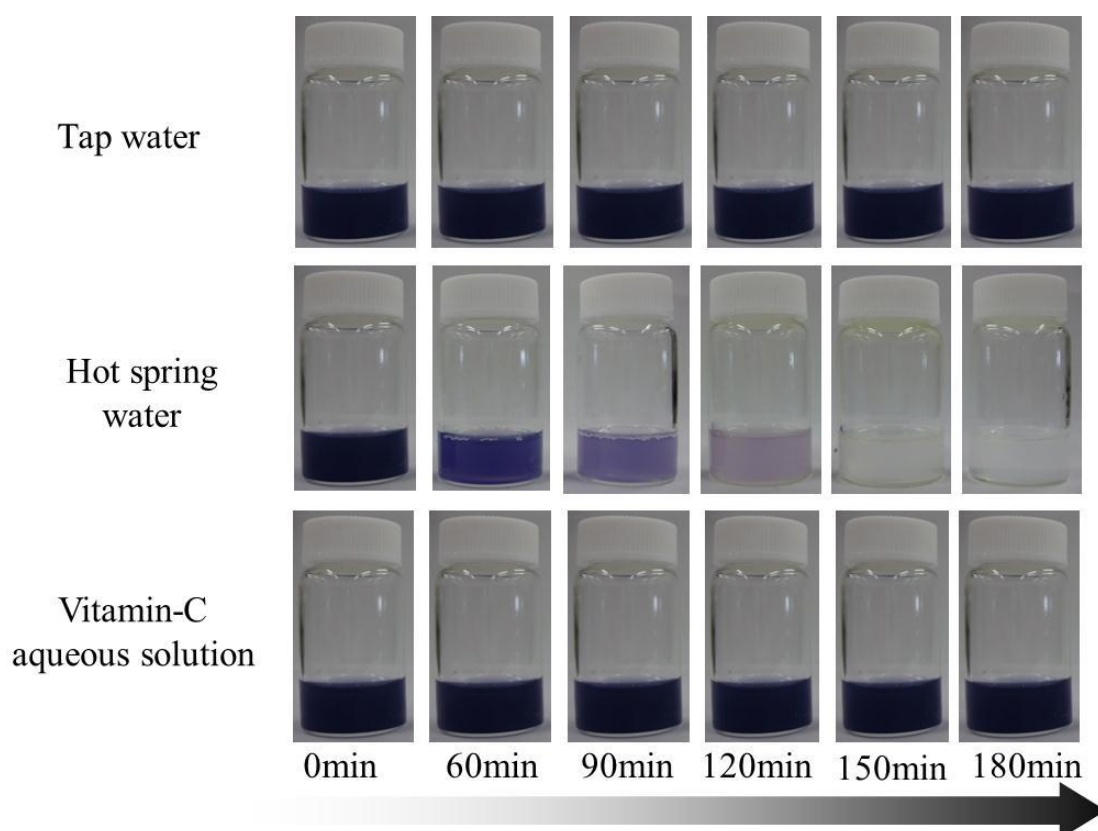


Fig. 2.6 Color changes in iodine-starch aqueous solution in film permeation of fresh hot spring water components and in film permeation of vitamin-C aqueous solution.

第Ⅱ部 還元系水素化温泉水^{3, 4)}

第1章

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³⁾

1.1 はじめに

第 I 部では、温泉の有する抗酸化力（還元力）を手軽に可視的に評価できることを明らかにした^{1,2)}。それ故、温泉水は、一般的な水（河川水、地下水、水道水など）と異なり、還元力を有し、温泉水は還元系が非常に重要であることが確認できた。そこで、還元系の温泉水に、温泉に行かなくても、家庭や美容、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、多硫化カルシウム系入浴剤が提案されてきた^{21,25)}。通常市販の多くの入浴剤では、浴槽水は還元系とはならず、一方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（総硫黄濃度1 mg/kg）を十分クリアーする硫黄濃度を有した。さらに、多硫化カルシウム系入浴剤はメラニン生成を抑制し、皮膚の美白効果を有するとされる硫黄泉との優れた類似性を共有する還元系入浴剤であることが明らかにされてきた。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、製造中止まで追い込まれる残念な結果となった。多硫化カルシウム系入浴剤以外で、浴槽水を還元系にする物質として水素が提案されてきた^{16,19)}。具体的には、浴槽水を電気分解する電気化学的手法により水素を発生させ、浴槽水に溶解させることで還元系水素浴槽水を製造した。この還元系水素浴槽水に2ヶ月継続的に入浴することで、皮膚の弾力性が向上することを明らかにされ¹⁹⁾、さらには、髪の毛の還元系水素浴槽水への浸漬により、脱色や染色などで傷んだダメージ毛に対して滑らかさおよび艶の向上が確認された¹⁹⁾。しかしながら、実際の温泉水の還元力を向上させ、水素の効果を付与した温泉水を求めた場合、その水素の供給を電解では難しいことが明らかとなった。温泉水に含まれている成分、特に硫黄系成分は電極を傷め、使用寿命が短くなることが予想された。

そこで本章では、電解に替わる水素供給方法として、水との反応で水素を発生する水素発生基剤で検討した。水素発生基剤としては水素化マグネシウム (MgH_2) を用い、従来の入浴剤のように、浴槽水に加えるだけで簡便に還元系水素浴槽水ができるかを検討した。今回、温泉施設として栃木県にある芦野温泉（アルカリ性単純泉、栃木県那須）の協力で、その内風呂（7.5 m³）で実験を行った。また、電解による還元系浴槽水への継続的な浴用による皮膚の弾力性向上効果が、同様に水素発生基剤でも確認できるか、事前に水素化マグネシウムを添加した水素発生ジェルを調製し、皮膚に継続的に塗布してボランティアによる確認実験を行った。

1.2 実験

1.2.1 水素発生基剤の皮膚に与える効果実験

水素発生基剤（純度90%，(株)バイオコーク技研）としての水素化マグネシウムによる皮膚の弾力性は、水素化マグネシウムをメチルセルロースのジェルに添加し、クエン酸でpHを中性に調製したものを水素発生ジェルとして用いた。その水素発生ジェルを被験者13名（年齢20～50歳代）

の皮膚に6週間毎日15分継続的に塗布し、皮膚の水分量および弾力性を調べた^{19,20)}。具体的には、皮膚の測定部位としては前腕屈側を対象とし、冬の乾燥する10月から12月の時期に行なった。また、比較の為に被験者にはもう一方の前腕に、水素化マグネシウムを添加しない水素未発生ジェルを塗布し、比較対象とした。皮膚の水分量は、肌水分測定装置（Moisture Checker MY-808S, Scalar, Japan）、皮膚の弾力性は、皮膚粘弾性測定装置（Cutometer SEM 575, Courage Khazaka Electronic GmbH, Germany）をそれぞれ用いた。なお、被験者の方々には実験開始前に、趣旨説明をし、被験者となる同意を得た。

1.2.2 水素発生基剤の入浴剤としての基礎特性実験

水素化マグネシウムの基礎特性として、水道水を40℃に加温したさら湯(水道水約200 dm³)に水素化マグネシウムを濃度変化（0.2, 0.5, 1.0 g）させて添加し、浴槽水のORP-pH関係⁵⁻⁸⁾および溶存水素濃度を経時的に測定した。ここで、水素基剤の比較として金属マグネシウム（純度99.9 %, (株)添川理化学）を用いた。大型入浴施設での実験では、芦野温泉の第2号源泉（泉質：アルカリ性単純温泉）の浴槽水（7.5 m³）に水素化マグネシウムを溶解し、定期的に水素化マグネシウムを追加した際の、浴槽水のORP-pH関係および溶存水素濃度を経時的に測定した。

また、還元系水素浴槽水への浴用による水素の皮膚浸透性を確認するために、水素化マグネシウム1.0 gを溶解した浴槽水（200 dm³, 40℃）に15分間入浴し、入浴前後の呼気中水素濃度を経時的に測定した。呼気中の水素濃度は、呼気水素濃度計（リフレスⅢ BAS-100 (株)アドニス電気）を用いて測定した。なお、被験者としては20歳代の健常男子学生8名を対象とした。

1.3 結果および考察

1.3.1 水素発生基剤の皮膚に与える効果

水素基剤の水素化マグネシウムによる水素生成反応は（1.1）式で表される。



Figure 1.1 に、水素発生ジェルとそのジェルを前腕屈側に 15 分間塗布し、その後精製水で十分に洗浄した皮膚の ORP-pH 関係の経時変化を示す。人間の皮膚（○印）は還元系¹¹⁾であり、還元系の水素発生ジェル（◆印）を塗布した後は、より還元系（□印）にシフトした。その後は、徐々に ORP 値が上昇し pH も元に戻る（△, ◇印）ことが分かる。なお、水素未発生ジェルは平衡系（●印）のままである。

Figure 1.2 に、被験者に水素発生ジェルを継続的に塗布した際の水分量の変化を示す。水素発

生ジェルの6週間皮膚への塗布はジェルを塗らない皮膚と比較して、統計的有意差 ($p<0.01$) を持って水分量が増す結果が得られた。一方、水素未発生ジェルでは水分量は増加しているが、統計的有意差は見られなかった。このことからジェルの塗布は皮膚水分量を増加させる傾向にあるが、その効果は水素発生ジェルの方がより効果的であることを示した。

Figure 1.3 に、皮膚の弾力性の経時変化を示す。ジェルを塗らない皮膚 (▲印) の粘弾性率は時間経過に伴い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、水素発生ジェル (◆印) および水素未発生ジェル (■印) を塗布した皮膚の弾力性は向上する傾向が見られ、水素発生ジェルは水素未発生ジェルを塗布した皮膚と比較して粘弾性率がより高く ($p<0.05$, 水素発生ジェル vs 水素未発生ジェル), 皮膚水分量の結果と同様に水素が皮膚に効果的に作用していることが観察できた。Figure 1.3 に示す水素発生ジェルによる皮膚への継続的塗布による皮膚の弾力性向上の結果は、これまでの電解による還元系水素浴槽水への継続的入浴による効果と同様の結果が得られ、水素の皮膚への有効性が確認できた。なお、水素発生ジェルを被験者に6週間毎日、皮膚への塗布による皮膚ダメージやトラブルは見られなかった。

1.3.2 還元系水素入浴剤の特性

1.3.1 で水素発生基剤の水素化マグネシウムの有効性が確認できたことから、浴槽水での条件を、水素発生基剤の金属マグネシウムとの比較で検討した。金属マグネシウムと水の反応式 (1.2) 式に示す。



Figure1.4 に、浴槽水 (200 dm³, 40℃) にマグネシウムおよび水素化マグネシウムを 0.2~1.0 g をそれぞれ添加した際の ORP・pH 関係を示す。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、塩素により酸化系にある浴槽水 (■印) を、両水素発生剤は共に還元系 (Mg : ◇, △, ○印, MgH₂ : ◆, ▲, ●印) に導く結果が得られた。マグネシウムおよび水素化マグネシウムの添加量を高くすることでより還元系になり、同時に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することが確認できる。また、同じ量の場合、水素化マグネシウムの方がマグネシウムより還元系となる。なお、Fig.1.4 の ORP・pH 関係のデータは、いずれも水素発生基剤添加 10 分後のデータを示す。

Figure1.5 には、水素発生基剤を浴槽水 (200 dm³, 40℃) に添加した際の溶存水素濃度の変化を示す。水素化マグネシウム (MgH₂ : ◆, ▲, ●印) の方が、マグネシウム (Mg : ◇, △, ○

印) より, 浴槽水素濃度が高くなることが確認できる. 参考として, Fig. 1.5 にこれまでに報告されている電解還元水製造装置の平均溶存水素濃度 50 ppb ($50 \mu\text{g/kg}$) の破線を示す¹¹⁾. この破線は電解方式による還元系水素浴槽水への継続的な入浴により, 皮膚の粘弾性の向上が確認された平均水素濃度を示す. マグネシウムは浴槽水への 1.0 g の添加 (○印) でも, その水素濃度は 50 ppb に達しないが, 水素化マグネシウムでは, 0.2 g の添加 (◆印) でも 50 ppb に達した. 水素化マグネシウムの方が, マグネシウムより最高浴槽水素濃度を 2~4 倍程高くし, より効果的に還元系水素浴槽水の製造に寄与していることが観察できた. 水素化マグネシウム 0.2 g を浴槽水 200 dm^3 に溶解させた場合, 理論上の浴槽水素濃度は 137 ppb となる. Figure 1.5 では, 浴槽水素濃度 (◆印) はその 36 % の約 50 ppb を 90 分近く持続している. 実際は, 浴槽水は入浴などで攪拌されるため, 浴槽水から水素は気相に容易に拡散し, 浴槽水素濃度は低下する. そこで, 家庭用浴槽の大きさも 300 dm^3 を越えるものを考慮すると, 家庭用入浴剤としては一般的には水素化マグネシウム量 0.3~0.6 g 程度が必要と考えられる. 市販入浴剤の一回分の量は, 一般的に 25~50 g であることから, 水素化マグネシウム単独での使用ではそれぞれの 10 分の 1 以下の量で, 還元系水素浴槽水が可能となる結果が得られた.

Figure 1.6 には, 水素化マグネシウムを 1.0 g 溶解した浴槽水 (200 dm^3 , 40°C) に入浴した際の呼気中水素濃度の経時的变化を示す. さら湯 (▲印) に入浴した場合, 呼気中の水素濃度は上昇を示さなかったが, 水素化マグネシウム (●印) を溶解した浴槽水に入浴した後, さら湯に入浴した場合と比較して統計的有意差 ($p < 0.01$) をもって呼気中の水素濃度が上昇した. 一方, 同様に水素化マグネシウムを溶解した浴槽水の表面に入浴せず顔を近づけ, 入浴時間と同じ時間浴槽に滞在し, その前後での呼気水素濃度を測定した結果, 呼気水素濃度の増加は誤差範囲内であった. このことから, 水素浴槽水に入浴することで水素が皮膚を浸透し, 呼気中から水素が排出していることが確認できた.

Figure 1.7 および 1.8 に, 水素化マグネシウム 15 g を芦野温泉内風呂 (容積 7.5 m^3 , 15~23 時の 8 時間入浴可) に添加し, 4 時間後に水素化マグネシウム 15 g を追加した際の ORP-pH 関係および溶存水素濃度の変化をそれぞれ示す. 内風呂に水素化マグネシウムを添加することにより, Fig. 1.7 に示すように源泉かけ流しで還元系の領域にある浴槽水 (●印) は, ORP 値をいずれの経過時間でも低下させ, より還元系にシフト (○印) することが観察できる. また Fig. 1.8 に示す浴槽水素濃度の変化では, 水素化マグネシウムの最初の 15 g 添加では, 溶存水素濃度は最大 80 ppb 近くまで上昇し, その後時間経過に伴い水素濃度は低下し, 4 時間の経過で浴槽水素濃度が 50 ppb 付近になった. この時点で, 15 g の水素化マグネシウムを追加添加することで, 浴槽水素濃度は 110 ppb まで大幅に上昇したが, 4 時間経過後は約 50 ppb まで水素濃度は低下した. これらの結果から, 浴槽の水素濃度は入浴するお客の数にもより変化することを考慮して, 水素化マ

グネシウムの添加量や添加時間を工夫して定期的に浴槽水に添加することで、浴槽水素濃度を 50 ppb 以上に安定的に保持できる可能性が得られた。また、今回使用した芦野温泉第二号源泉は pH9.2 とアルカリ性が高くても、水素化マグネシウムの温泉水との反応に基づく水素供給に、特に大きく阻害する結果は観察されなかった。

1.4 まとめ

本章では、電解による水素の有効性を、水素発生基剤の水素化マグネシウムでの有効性を事前に確認するため、水素化マグネシウムを添加した水素発生ジェルをボランティアの人の前腕屈側に継続的に塗布することで皮膚の弾力性が向上し、皮膚水分量も増加する結果が得られた。そこで、実際の温泉（アルカリ性単純温泉，芦野温泉）で、水素化マグネシウムを大型温泉施設の浴槽水に定期的に添加することで、水素による皮膚の弾力性向上効果が確認できる 50 ppb 以上の水素濃度を有する還元系の水素化温泉水が可能であることを明らかにした。また、水素の皮膚浸透実験では、水素化マグネシウムを添加した浴槽水に一定時間入浴することで、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した

これらのことから、水素化マグネシウムを水素基剤として用いることで、新たな還元系水素入浴剤としての有効性に期待が持てることを明らかにした。

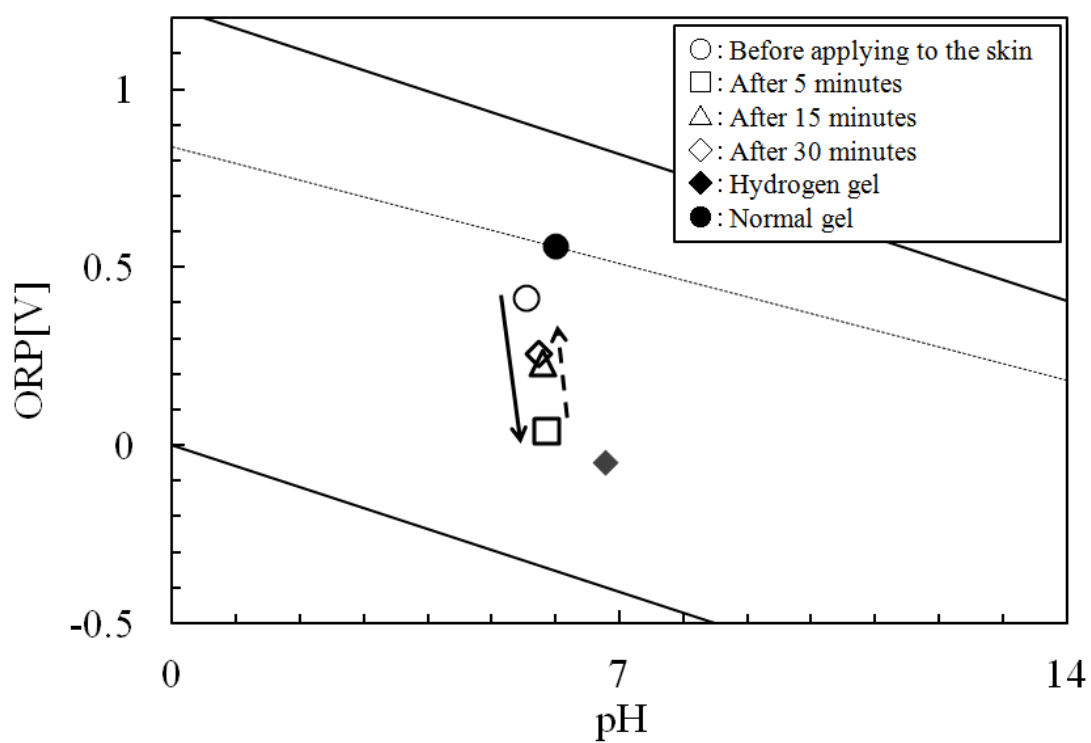


Fig.1.1 ORP-pH relationship of skin (flexural side of forearm) after applying hydrogen gel thereto.

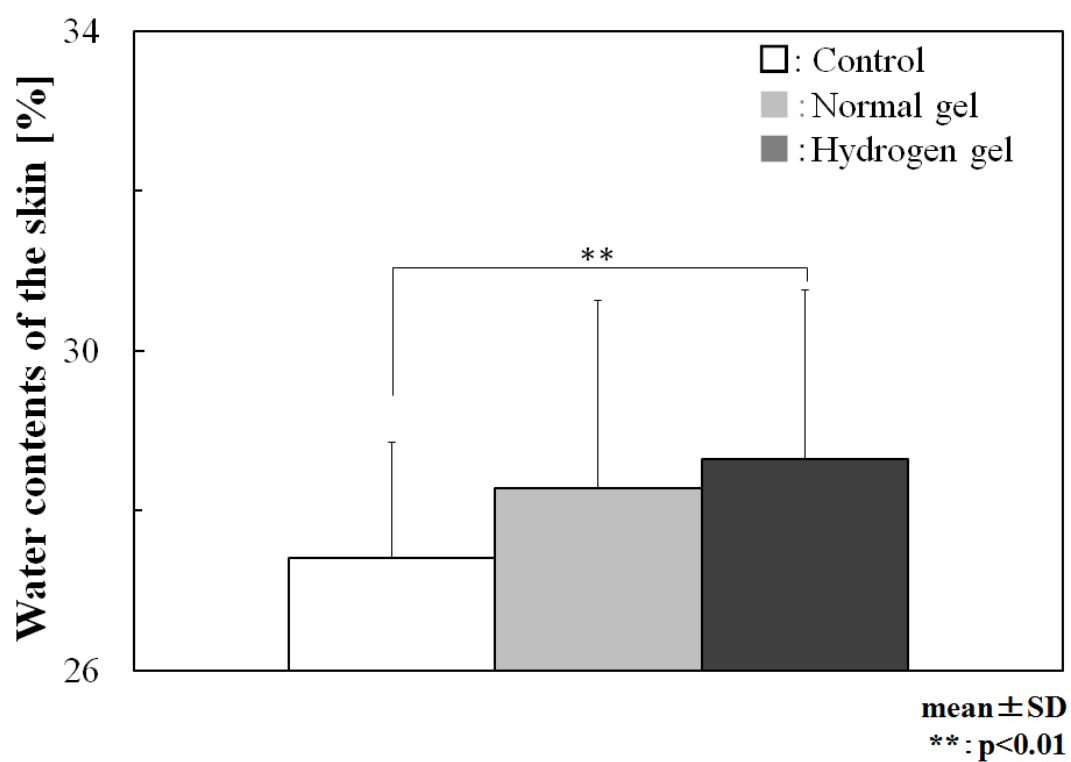


Fig.1.2 Comparison of the water contents of skin (flexural side of forearm) by applying hydrogen gel the skin of subjects.

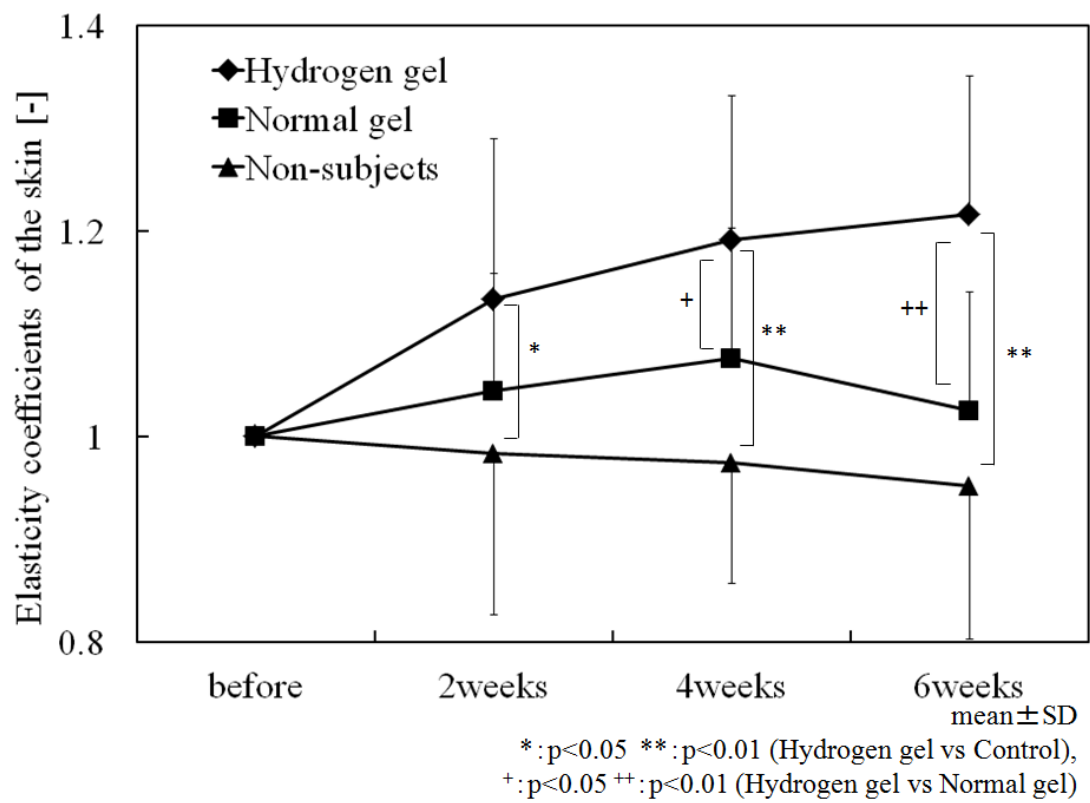


Fig.1.3 Changes in the elasticity coefficients of skin (flexural side of forearm) by applying hydrogen gel the skin of subjects.

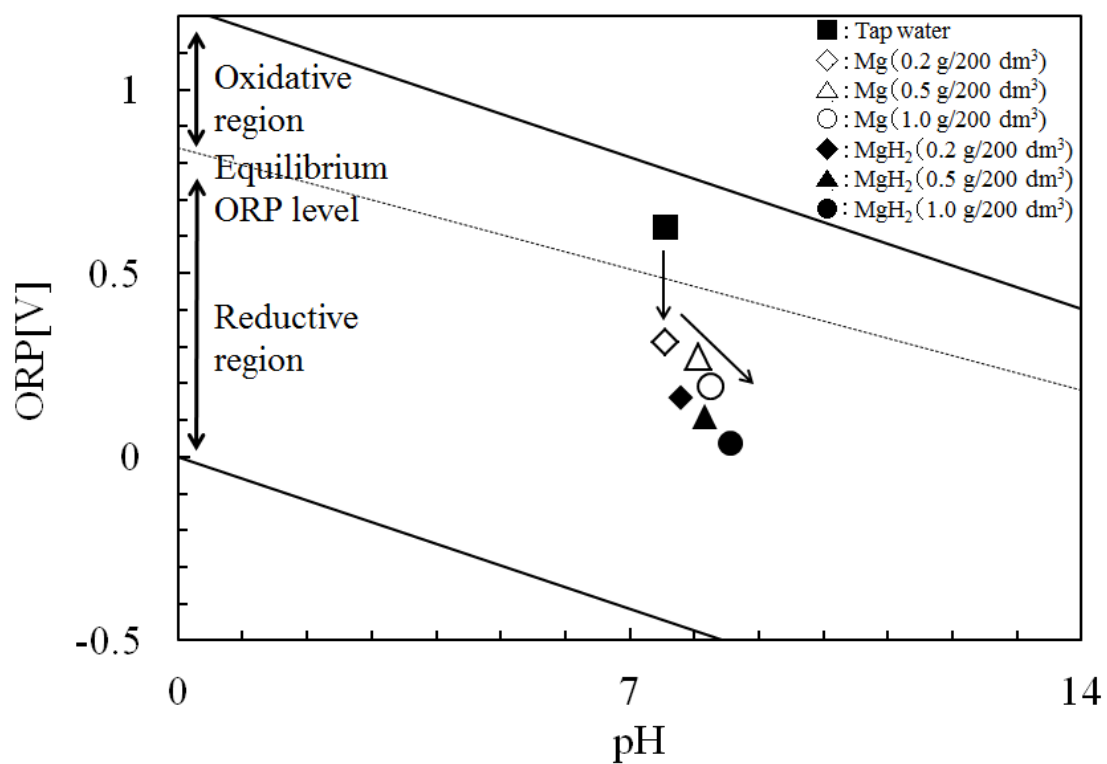


Fig.1.4 Changes in ORP-pH relationship in chlorinated tap water by adding Mg and MgH₂.

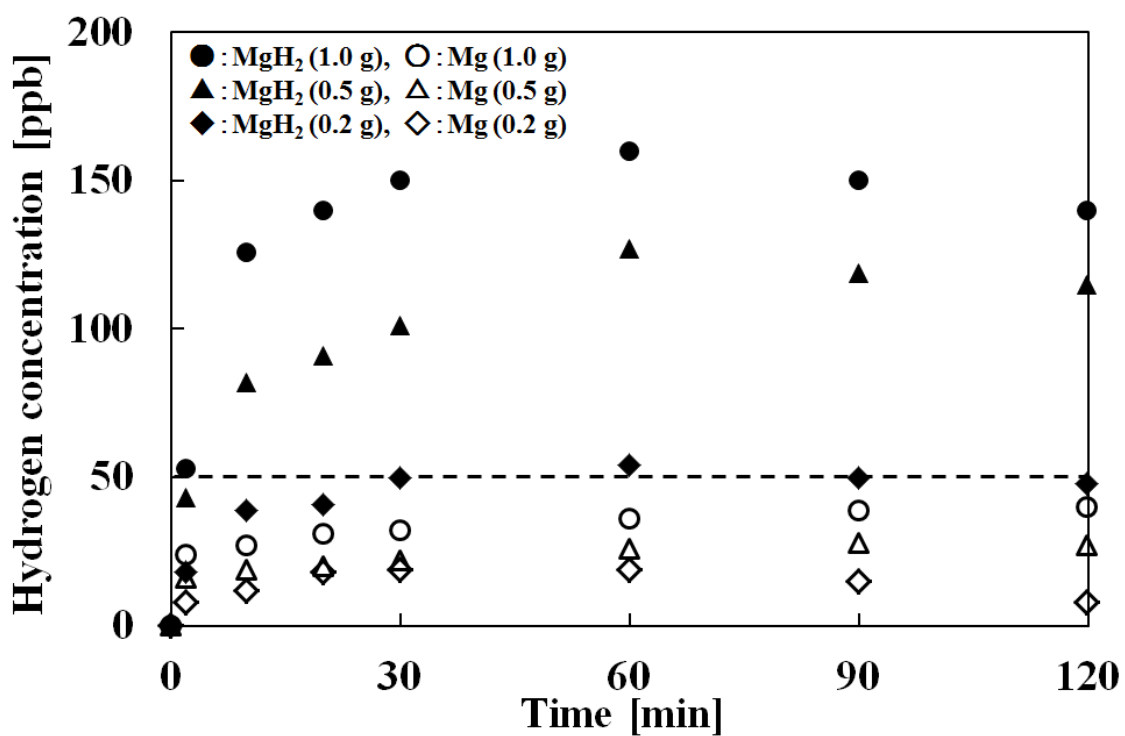


Fig.1.5 Changes in hydrogen concentration in bathwater by adding Mg and MgH_2 .

MgH_2 (●→1.0, ▲→0.5, ◆→0.2), Mg (○→1.0, △→0.5, ◇→0.2) : Respective quantities [g] added in bathwater (200 dm³).

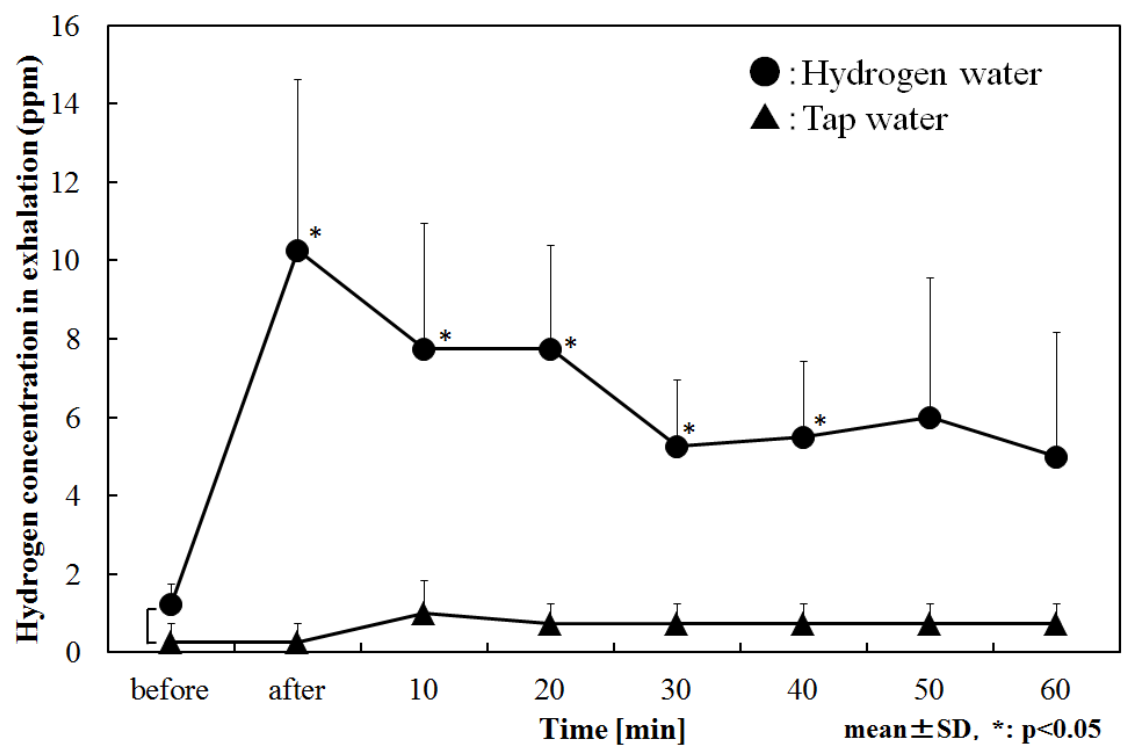


Fig.1.6 Changes in hydrogen concentration in exhalation after bathing in MgH_2 added bath.

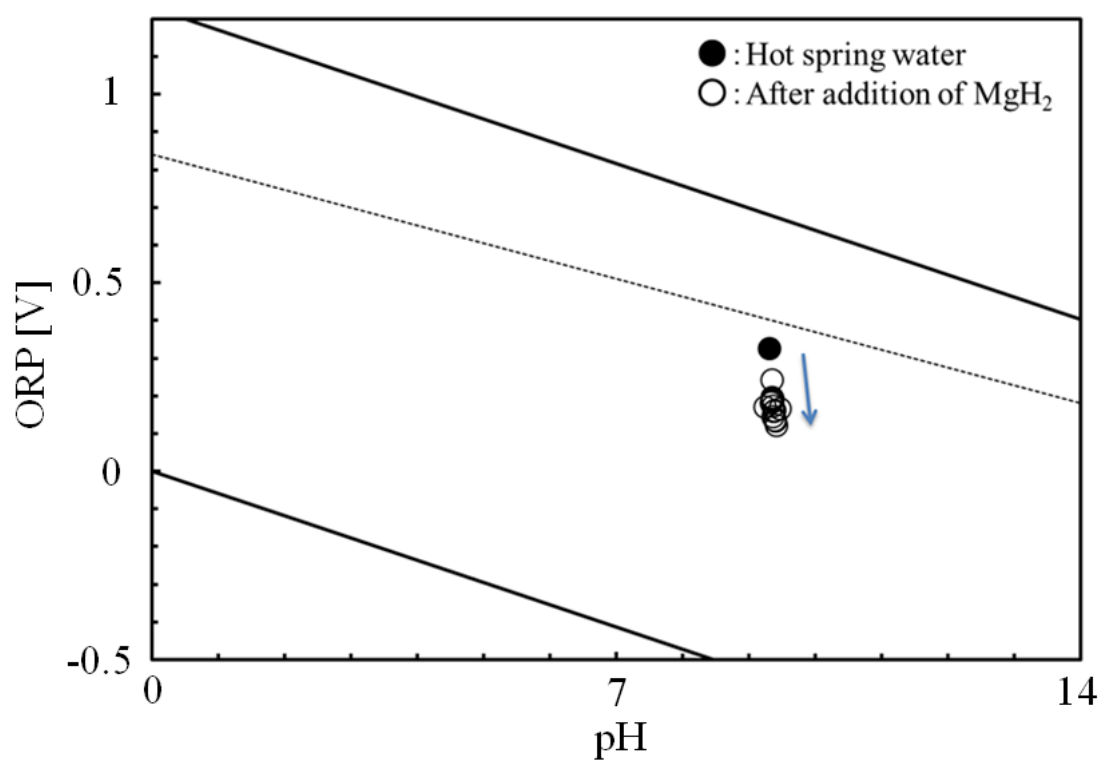


Fig.1.7 Changes in ORP-pH relationship in the indoor bath by adding MgH₂.

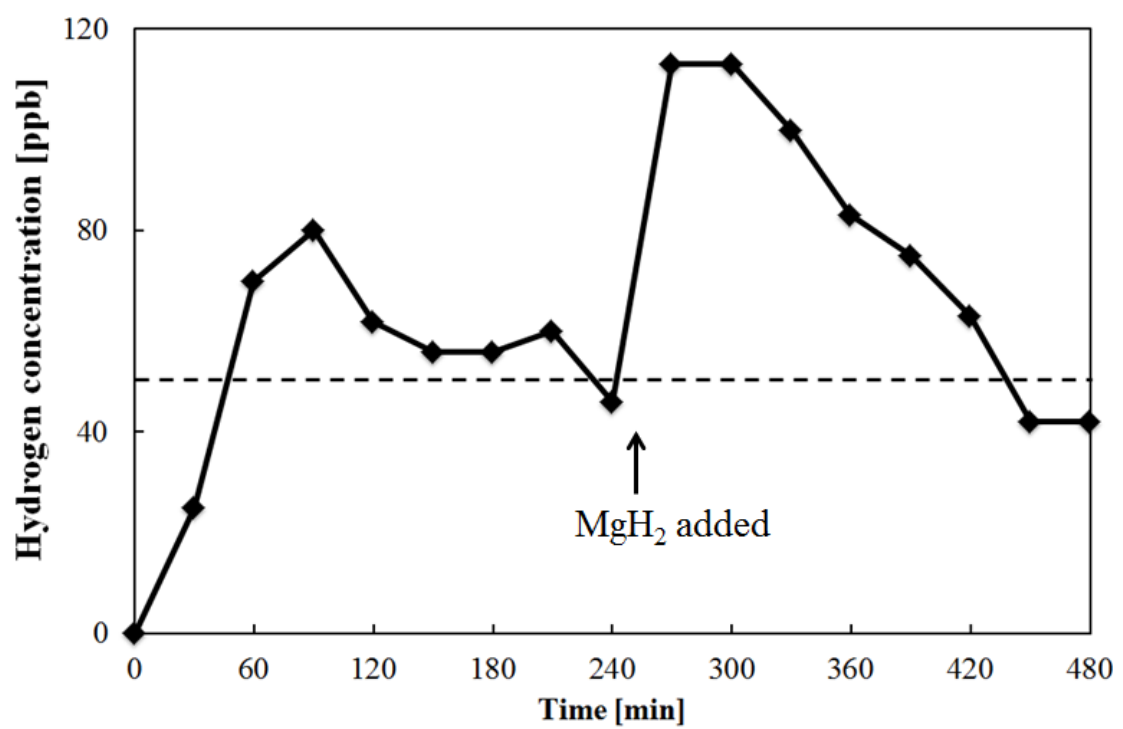


Fig.1.8 Changes in hydrogen concentration in the indoor bath by adding MgH₂.

第Ⅱ部

第2章

水素化温泉水の皮膚に及ぼす効果⁴⁾

2.1 はじめに

前章³⁾において、水素化マグネシウムは殺菌用の塩素を含み酸化系にある水道水を基にした浴槽水を、還元系にすることを確認した。さらに、水素化マグネシウムは実際の温泉施設として、芦野温泉（アルカリ性単純泉、栃木県）の源泉かけ流しの浴槽水（7.5 m³）の ORP 値を低下させ、より還元系にした。また、これまでの電解法^{16,19)}により皮膚の弾力性の向上効果が観察された平均水素濃度 50ppb (= μ g/Kg) を満たす水素化マグネシウムの添加量および添加時間の間隔などの条件を明らかにした。そこで本章では、実際の入浴が皮膚に与える影響を、水素化温泉水に継続的入浴が皮膚の弾力性に与える影響を検討した。前述で明らかにした大型温泉施設（芦野温泉；アルカリ性単純泉）において、これまで皮膚の弾力性の向上効果を観察した平均水素濃度 50ppb (= μ g/kg) を満たした条件下での水素化温泉水にボランティアを募り検証した。さらに、今回の実験で、水素化温泉水への入浴は、身体が温まるとの多くのアンケート結果をいただいたことから、水素浴による温熱効果実験として、水素浴槽水への入浴による深部体温（鼓膜温度）に与える影響を検討した。

2.2 実験

2.2.1 還元系水素入浴剤の皮膚に与える効果

水素発生基剤として水素化マグネシウム（純度90%，（株）バイオコーク技研）を、前章³⁾と同様の条件下、すなわち入浴可能時間15～23時の8時間で、初回と4時間後に水素化マグネシウム15 g ずつを芦野温泉の第2号源泉（泉質：アルカリ性単純温泉）の源泉かけ流し浴槽水（水素化温泉水；7.5 m³、41℃）に添加した。それら浴槽水のORP-pH関係¹⁰⁻¹⁴⁾ および水素濃度を測定し、前章と同様のORP-pH関係および水素濃度の確認を行った。

実験期間は乾燥が進行する真冬の2013年1月中旬からの1ヶ月間、ボランティアを募り毎日の継続的入浴をお願いした。被験者は、上記芦野温泉水に水素化マグネシウムを添加した水素化温泉水、水素化マグネシウムを添加しない第2号源泉の源泉かけ流しの浴槽水（芦野温泉水）および家庭浴槽水（シャワーも含む）に入浴する3グループに分けた。温泉水への入浴は、入浴可能な15～23時の間に、宿泊客と共に入浴をお願いした。また、家庭浴槽水（シャワーも含む）への被験者は、日常と変わらない入浴習慣でお願いした。被験者は、それぞれ水素化温泉水に16名、芦野温泉水には15名、および家庭の浴槽水には14名で、いずれの被験者グループも40～70歳の年齢範囲で統一した。

浴槽水の皮膚に与える効果については、被験者の入浴前の初めと1ヶ月後の皮膚の前腕屈側の水分量および弾力性を測定し、評価した^{3,19,20)}。皮膚の水分量は、肌水分測定装置（Moisture Checker MY-808S, Scalar, Japan）、皮膚の弾力性は、皮膚粘弾性測定装置（Cutometer SEM 575, Courage Khazaka Electronic GmbH, Germany）をそれぞれ用いた。なお、被験者の方々

には実験開始前に、趣旨説明をし、被験者となる同意を得た。

2.2.2 入浴による深部体温（鼓膜温度）測定

水道水を基にした浴槽水（さら湯：200 dm³, 41℃）に水素化マグネシウムを加えた水素化浴槽水、および参考のため人工炭酸泉装置（三菱レーヨン社製）を用い、皮膚血流量を増加させ温熱効果を有する二酸化炭素浴槽水（人工炭酸泉；二酸化炭素濃度 1000 mg/dm³, 41℃）をそれぞれ準備した。それらの浴槽水に、健康若者男子（5 名；22～25 才）が、30 分安静後、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）を経時的に測定した。安静環境は、室温 26℃、相対湿度 50%の実験環境であった。なお、鼓膜温度は OMRON MC-510 (オムロン社、日本)を用いた。

2.3 結果および考察

2.3.1 還元系水素入浴剤の皮膚に与える効果

Figure 2.1 に、源泉かけ流しの芦野温泉水（7.5 m³, 41℃）に水素化マグネシウム 15 g を 2 回添加した浴槽水（水素化温泉水；◆印）のそれぞれ 8 時間の ORP・pH 関係の一例を示す。さらに、水素化マグネシウムを添加しない芦野温泉水（■印）および一例として水道水を基にした家庭浴槽水（▲印）の ORP・pH 関係を示す。

源泉かけ流しの芦野温泉水は、Fig. 2.1 に示すように還元系の領域（■印）にあるが、水素化マグネシウムを添加した水素化温泉水は、芦野温泉水より前章と同様に ORP 値を低下させ、より還元系にシフト（◆印）することが観察できる。一方、一例としての家庭浴槽水では、殺菌用の塩素により平衡 ORP 値より大きい酸化系（▲印）を示す。

Figure 2.2 に、水素化マグネシウムを添加した水素化温泉水のそれぞれ入浴可能な 8 時間の溶存水素濃度の経時変化の一例を示す。いずれも、入浴可能な時間帯で、ほぼ 50 ppb を越える水素濃度を示していることが確認できた。

Figure 2.3 に、水素化温泉水（◇印）、芦野温泉水（□印）および家庭浴槽水（△印）に 1 ヶ月間継続的に入浴した際の被験者の皮膚の水分量の変化を示す。いずれの浴槽水へ入浴した被験者の皮膚水分量は、僅かであるが減少する傾向を示すが、いずれも統計的有意差は見られなかった。

Figure 2.4 に、水素化温泉水（◆印）、芦野温泉水（■印）および家庭風呂（▲印）に、1 ヶ月間継続的に入浴した際の被験者の皮膚の弾力性の変化を示す。家庭用の風呂への継続的な入浴では、皮膚の弾力性は低下したが、芦野温泉では変化は観測されなかった。一方、水素化温泉水では皮膚の弾力性が向上する結果が得られた。皮膚の弾力性が低下する家庭浴槽水と比較して、芦

野温泉では統計的有意差 ($p<0.01$) を持って弾力性が向上する結果が得られた。さらに水素化温泉水では、その芦野温泉水へ入浴するよりも、より皮膚の弾力性が向上 ($p<0.05$) する結果が得られた。これらの結果から、芦野温泉に入浴することで冬の皮膚の弾力性低下を抑制させるが、水素温泉水では皮膚の弾力性向上に効果的であることを示した。

また、Fig. 2.5 に皮膚の弾力性と年齢との関係を示す。Figure 2.5 には、今回の入浴実験開始直前のデータ (○印) に加え、前章³⁾での水素ジェル塗布実験開始直前のデータ (△印) およびその他文献データ (◆印)³⁴⁾ を合わせて示した。データはいずれもボランティアの皮膚 (前腕屈側) の弾力性を測定したデータで、加齢により皮膚の弾力性は低下し、文献値ともよく一致する結果を示した。これまで、皮膚の弾力性は加齢により低下することが報告されてきたが、Fig. 2.5 のデータはそれらの結果をよく支持する結果を示した。それ故、水素化温泉水への継続的入浴で、皮膚の老化抑制の可能性が示唆される結果が得られた。

2.3.2 浴槽水の違いによる深部体温 (鼓膜温度) の変化

Figure2.6 に、さら湯 (▲印)、水素浴槽水 (●印) および人工炭酸泉 (◆印) に入浴した際の深部体温の経時変化を示す。さら湯の入浴では、15 分の入浴直後 0.8°C 上昇したが、水素浴槽水および人工炭酸泉の入浴では、それぞれ 1.3°C および 1.2°C の上昇が確認された。さら湯と比較して水素浴槽水および人工炭酸泉で、それぞれ統計的優位差を持って両者とも深部体温が上昇 (* : $p<0.05$, ** : $p<0.01$) する結果が得られた。このことから、水素浴槽水への入浴は、人工炭酸泉と同様に深部体温を上昇させることが明らかとなった³⁵⁾。

2.4 まとめ

本章では、水素化マグネシウムを添加した水素浴槽水に入浴した際の皮膚に与える効果を、真冬の 1 ヶ月間、実際の温泉水 (芦野温泉) への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水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。一方、皮膚水分量はいずれの入浴でもやや低下傾向を示したが、統計的有意差は見られなかった。

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、より鮮明になった一方、皮膚表面の水分量は皮膚の弾力性に大きな影響を示さず、これまでの論文でもそれらの相関性は必ずしも明らかにはなっていない。それ故、水素が与える皮膚内部の状態を詳細に検討する必要があると思われる。さらには、水素化温泉水に入浴したボランティアの方々のアンケートによると、入浴後

の汗が止まらず保温感があるとの多くの感想を頂いた。そこで、水素浴による温熱効果実験をしたところ、水素浴槽水に入浴することで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が上昇することが明らかとなった。

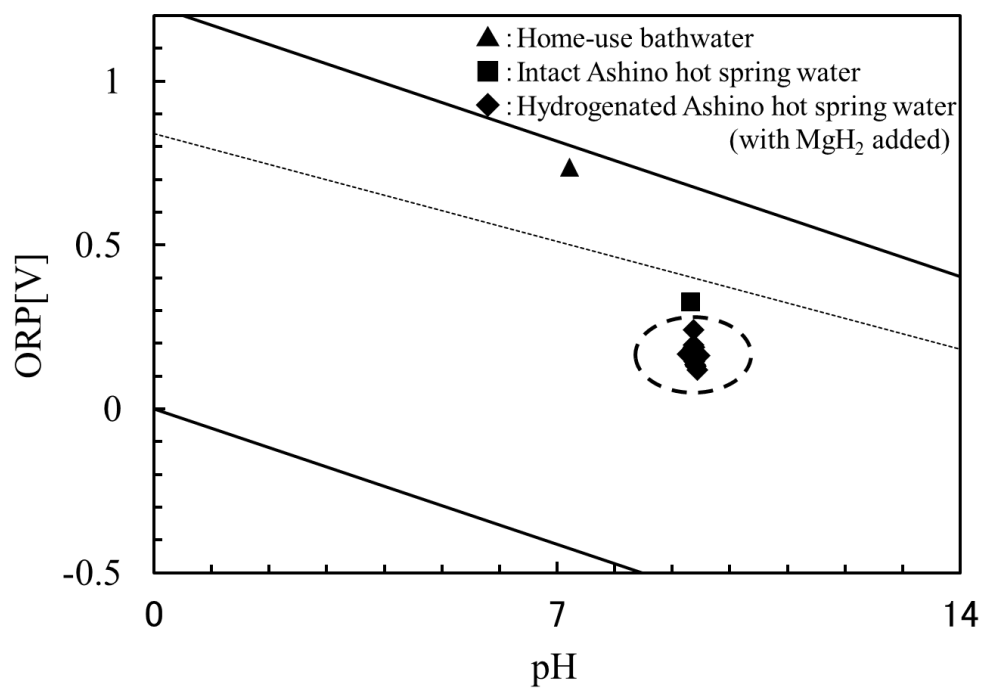


Fig. 2.1 ORP-pH relationships of hydrogenated Ashino hot spring water (with MgH₂ added), intact Ashino hot spring water, and home-use bathwater.

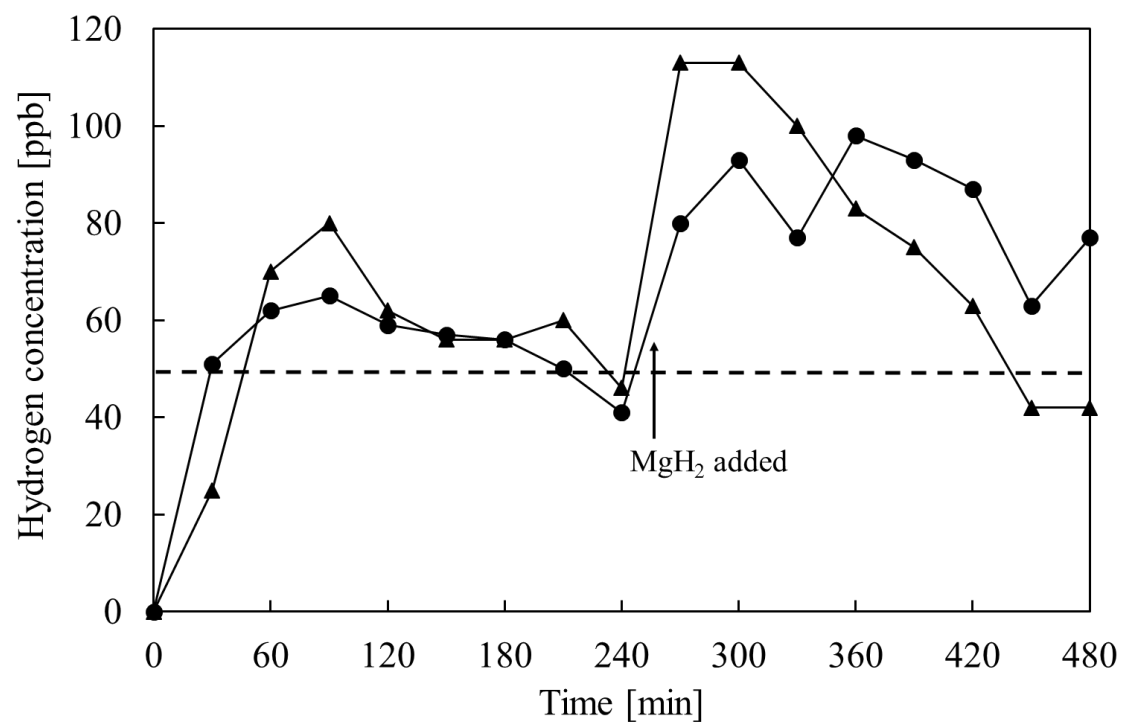


Fig.2.2 Changes with time in dissolved hydrogen concentration of hot spring water hydrogenated by addition of MgH_2 .

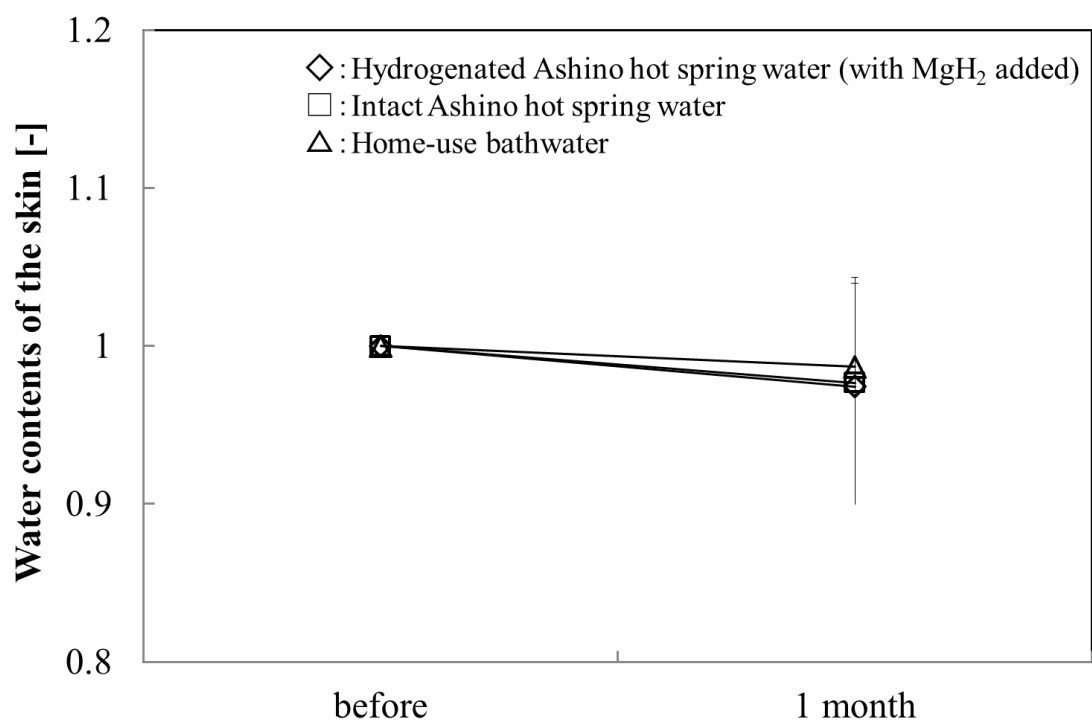


Fig. 2.3 Changes in the skin water contents of the forearm flexural parts of the subjects in the one-month experiments of habitual bathing in hydrogenated Ashino hot spring water, intact Ashino hot spring water, and home-use bathwater.

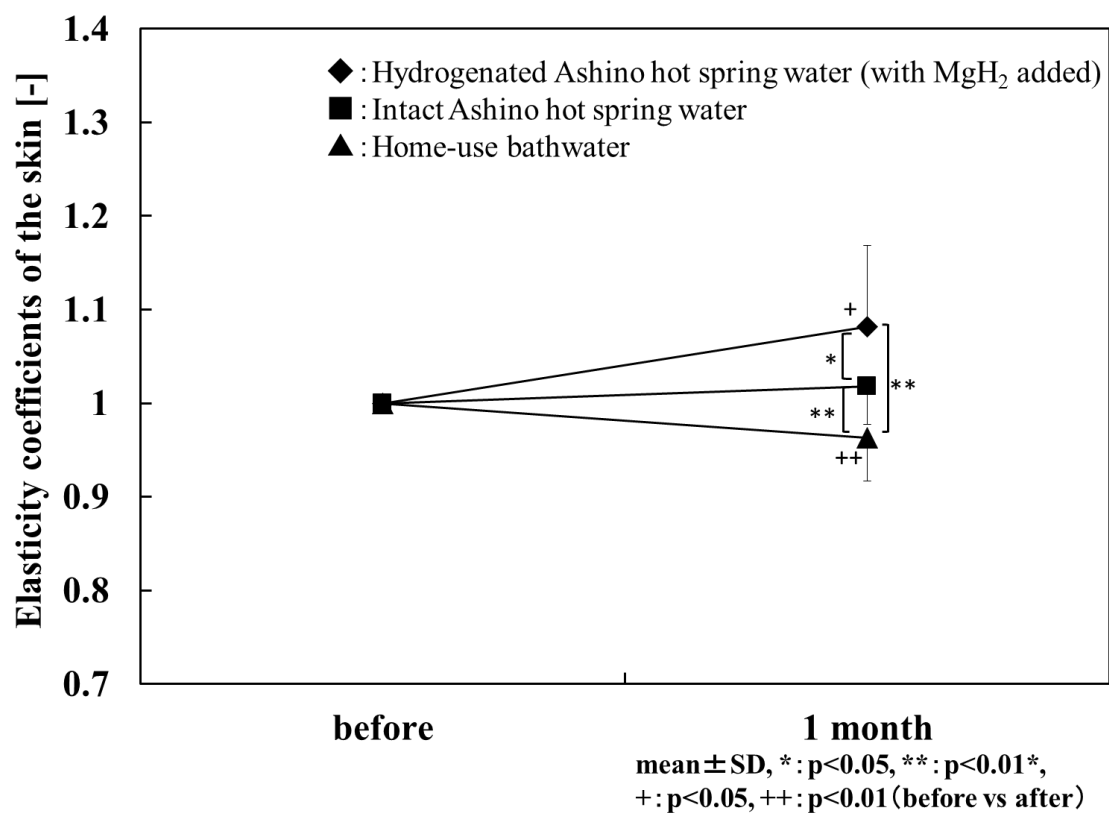


Fig. 2.4 Changes in the skin elasticity coefficients of the forearm flexural parts of the subjects in the one-month experiments of habitual bathing in hydrogenated Ashino hot spring water, intact Ashino hot spring water, and home-use bathwater.

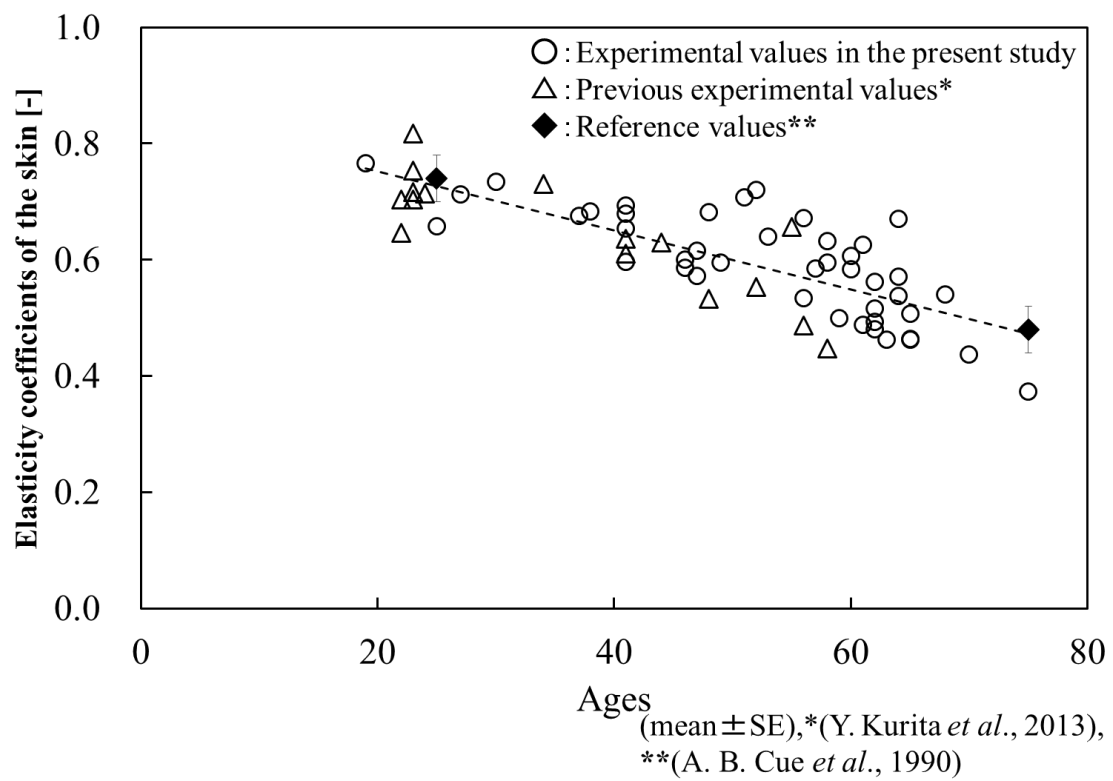


Fig. 2.5 Relationships between the skin elasticity coefficients (forearm flexural parts) and ages of the subjects.

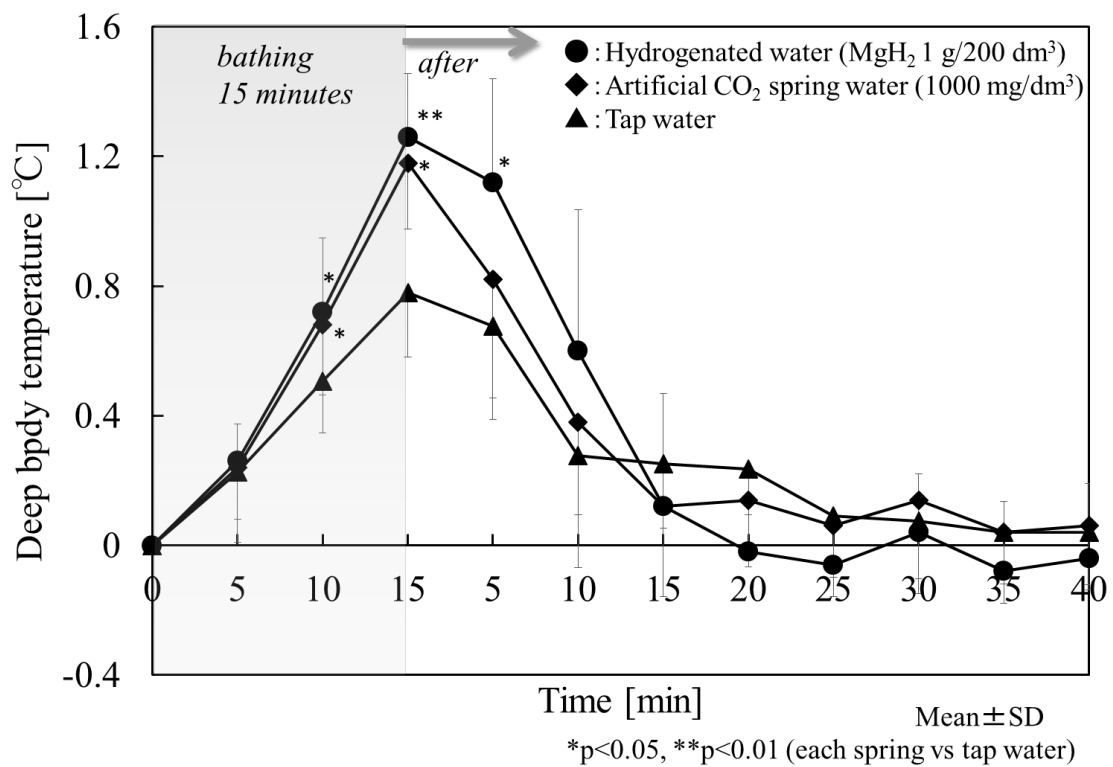


Fig.2.6 Changes in deep body temperature (tympenic temperature) in bathing in hydrogenated water (with MgH_2 added), artificial CO_2 spring water, and tap water.

第Ⅱ部

第3章

還元系水素化人工炭酸泉について³⁾

3.1 はじめに

前述したように、温泉は温泉法により定義され、効果・効能が生理学的、医学的に明らかになっている温泉が非常に少ないのが現状である。その数少ない中でも、炭酸泉は抹消血管障害、高血圧、心臓病などの循環器系治療に適用されてきている³⁶⁻⁴¹⁾。しかし、日本では天然の炭酸泉が非常に少ないのが現状である⁴²⁾。その中で、人工的に二酸化炭素ガスを溶解させ、温泉法の療養泉の基準 1000 ppm を満たす人工炭酸泉が身近なものとなっている。これまでも、人工炭酸泉は天然の炭酸泉に入浴と同様の皮膚血流量の増加効果が確認されてきた¹³⁾。しかし、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、人工炭酸泉は二酸化炭素ガスを溶解させた為、pH が弱酸性にシフトしただけで酸化系にある。また、効果・効能を謳えないが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。好ましい色や、香り付け、さらには肌の保湿成分を含むなど様々な効果が選択できる。しかしながら、それら市販入浴剤も水道水に含まれている塩素のため基本的には酸化系のままである。

そこで、本章では簡便な還元系人工炭酸泉の製造および還元系市販入浴剤を検討した。具体的には、前章で明らかにした水素化マグネシウムと組み合わせることで、水素のもつ抗酸化力を付加させた水素化人工炭酸泉および還元系水素入浴剤の検討を行なった。

3.2 実験

人工炭酸泉として、ワンパス式人工炭酸泉装置 (Soda Bath, 三菱レイヨンエンジニアリング) を用いて人工炭酸泉を製造した。この人工炭酸泉 (二酸化炭素濃度 1000 ppm, 39°C, 200 dm³) に水素化マグネシウム 1 g を添加した際の ORP-pH 関係および溶存水素濃度を経時的に測定した。さらに、市販入浴剤との組み合わせも同様に検討した。

3.3 結果および考察

3.3.1 還元系水素化人工炭酸泉

Figure3.1 に、これまでに調査された¹⁰⁻¹²⁾天然の炭酸および人工炭酸泉の ORP-pH 関係を示す。天然の炭酸泉は、還元系を示し、pH は約 4~8 の間にあり、弱酸性から中性付近に分布している。また、人工炭酸泉は、殺菌用として加えられている塩素により酸化系となっている水道水に、二酸化炭素を溶解させることで、pH は酸性へシフトするものの酸化系のままである。Figure3.2 に、人工炭酸泉装置によって製造した人工炭酸泉および人工炭酸泉に水素化マグネシウム 1 g を添加させた際の ORP-pH 関係を示す。酸化系にある人工炭酸泉に水素化マグネシウムを添加することで、弱酸性の還元系の水素化人工炭酸泉にシフトすることが確認できる。Figure3.3 に、水素化マグネシウムを人工炭酸泉に添加した際の溶存水素濃度の変化を示す。弱酸性の人工炭酸泉に水素化マグ

ネシウム (MgH_2 : ●印) を添加した方が、さら湯に添加するより、弱酸性のため反応速度が高まりより浴槽水素濃度が高くなることが確認できる。これらのことから、水素のもつ抗酸化力を付加させた還元系水素化人工炭酸泉が可能であることが分かった。

3.3.2 水素化マグネシウムと市販入浴剤の組合せ

Figure3.4 に、これまでに報告²¹⁾されてきた市販入浴剤 (◇ : 無機塩類系 10 種, ○ : 二酸化炭素系 5 種, ▲ : 薬用植物系 7 種, △ : 湯の花系 6 種, □ : 多硫化カルシウム系 2 種) の所定量 (約 30~50 g) を、水道水を 40℃ に加温したさら湯 (約 200 dm³) (■印) に添加した際の、ORP-pH 関係を示す。湯の花系入浴剤の一部や多硫化カルシウム系入浴剤を除いた市販入浴剤を、殺菌用の塩素により酸化系となっているさら湯 (■印) に加えても、それらの浴槽水は平衡系から酸化系にあることが分かる。一方、これらの市販入浴剤に水素化マグネシウム 1 g を組み合わせた入浴剤をさら湯に添加した場合、いずれの浴槽水も還元系水素浴槽水となった。例えば、無機塩類系 (◇印) および二酸化炭素系 (○印) 入浴剤をさら湯に添加しても、水道水を基にしたさら湯 (■印) では酸化系のままである。しかし、水素化マグネシウムを組み合わせる (●, ◆印) ことで、生成した水素により、酸化系にあった浴槽水を還元系に導く結果が得られた。しかし、それらの組合せに際し、例えば市販入浴剤中の酸性成分とアルカリ性の水素化マグネシウムの直接的な接触は保存中に反応が進行する可能性があることから、それらの接触を避けるなどの工夫はそれぞれ必要となる。

3.4 まとめ

本章では、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、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にすることが確認できた。また、水素濃度もさら湯に添加するよりも、より浴槽水素濃度が高くな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還元系水素化人工炭酸泉が製造できることを確認できた。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有する還元系水素入浴剤が得られることが分かった。これらの結果から、水素化マグネシウムと非還元系の人工炭酸泉および市販入浴剤との組み合わせによる還元系および水素の抗酸化力を付加させた新たな還元系浴槽水が提案できた。

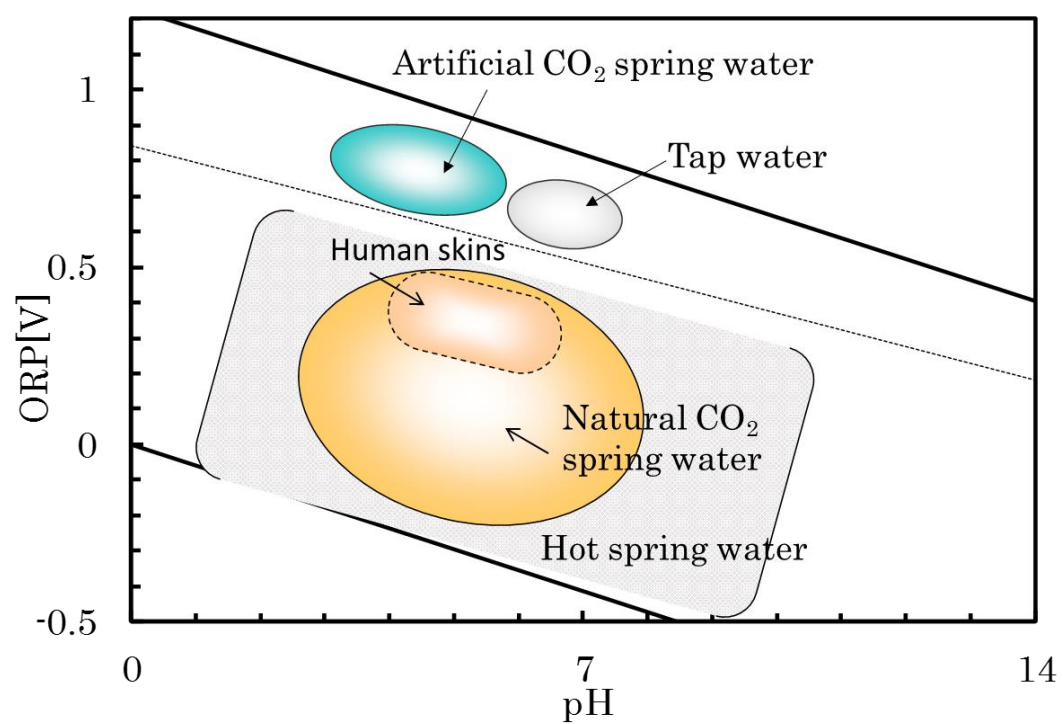


Fig.3.1 ORP-pH relationship of natural and artificial hot spring water of CO₂ type.

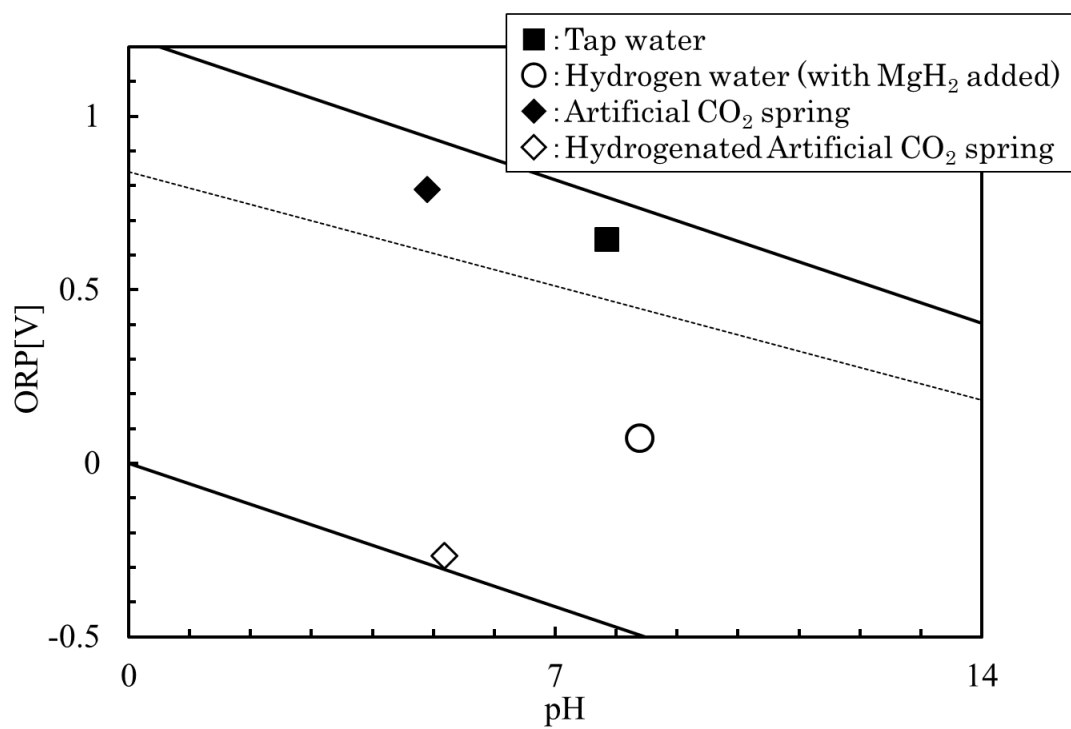


Fig.3.2 ORP-pH relationships of Hydrogenated Artificial CO_2 spring, Hydrogen water, Artificial CO_2 spring, and tap water.

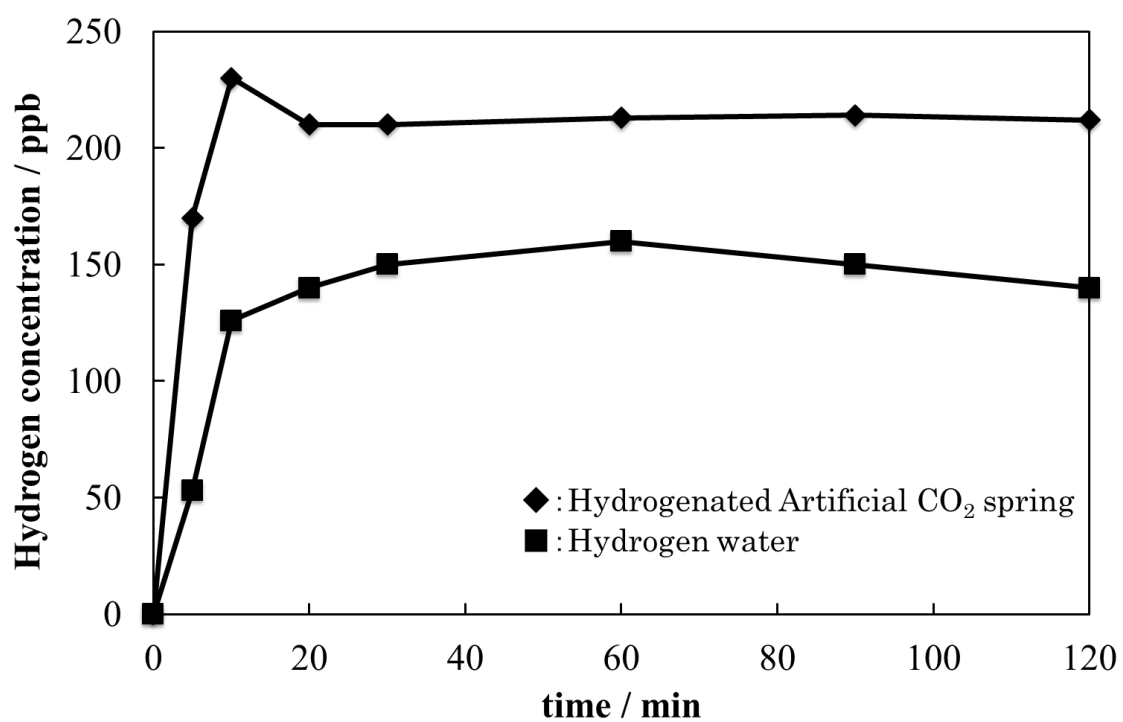


Fig.3.3 Changes with time in dissolved hydrogen concentration of hot spring water hydrogenated by addition of MgH_2 .

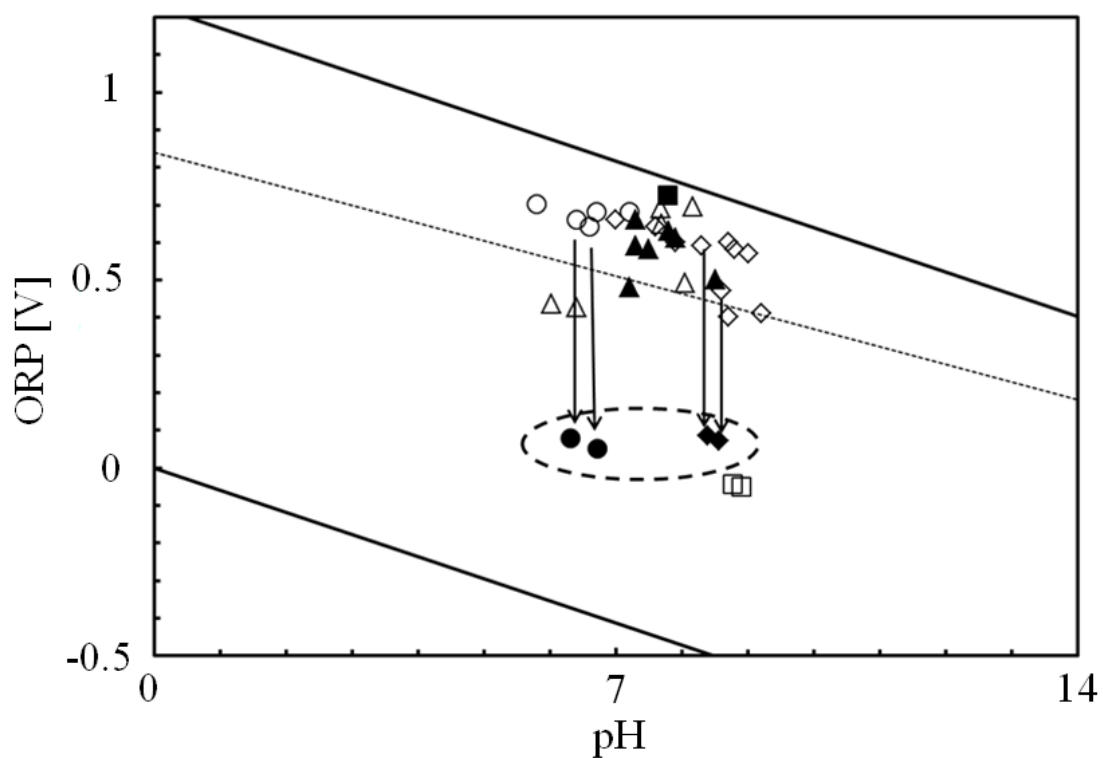


Fig.3.4 Changes in ORP-pH relationship of chlorinated tap water by adding mixtures of MgH_2 (1 g) and different commercial bath salts.

■, Tap water; ●, Mixture of MgH_2 and carbonic acid additive; ◆, Mixture of MgH_2 and Mineral salt additive; ○, Carbonic acid additive; ◇, Mineral salt additive; ▲, Herbal essence additive; △, Sinter(mineral deposit) additive; □, Calcium polysulfide additive

第Ⅲ部 温泉水に対する皮膚の官能評価

皮膚のヌルヌル感に及ぼす温泉水の成分と pH の関係 ^{5,6)}

1.1 はじめに

これまで温泉水や浴槽水の評価に還元系の有効性を述べてきたが、これらの皮膚に対する直接的な効果の他に、温泉入浴による皮膚に対する評価として、スベスベ、ヌルヌル、サラサラなどの言葉に代表される官能（感覚）的表現が、一般的に用いられてきている。これらの表現の内、温泉水による皮膚のヌルヌル感とはアルカリ成分によることが一般的に認知され、感覚的にも理解され易いことから、温泉入浴による皮膚感覚（官能評価）の基礎研究として、このヌルヌル感を与える温泉水の成分や pH を含めたヌルヌル感を与える温泉水の定量的条件についての検討を行った。さらに、温泉分析表から皮膚にヌルヌル感を与える温泉水の判別を可能にする式を提案した。また、ヌルヌル感を与える最も代表的な“うなぎ湯”（鳴子温泉，宮城県）についての考察も行った。

1.2 皮膚のヌルヌル感と浴槽水成分の関係

皮膚にヌルヌル感を与える浴槽水成分との関係は、基本的に Fig.1.1 に示す関係が成立すると思われる³²⁾。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) 石鹼およびグリセリンが生成し、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 や Mg イオンにより、金属石鹼（Ca または Mg 石鹼）を生成し、ヌルヌル感が阻害される。また、水素イオン濃度が高い程、生成された Na (K) 石鹼が解離し Na (K) イオンが H イオンと交換し、ヌルヌル感が抑制される。そのため、ヌルヌル感を与える浴槽水としては、Na (K) イオンが Ca (Mg) イオンより多く、水素イオン濃度が低い（pH が高い）ことが条件と推察できる。

そこで、実験としては皮膚のヌルヌル感を与えるアルカリ成分の種類と pH を含めた濃度との関係、およびヌルヌル感を阻害すると考えられる Ca および Mg イオンの影響について検討した。さらに、Fig. 1.1 の関係が実際の温泉水にも適用できるかを、日本の代表的な皮膚のヌルヌル感を与える“うなぎ湯”（鳴子温泉，宮城県）で確認，検討した。

1.3 実験

皮膚にヌルヌル感を与える温泉分析法に基づいたアルカリ試薬として、主に NaOH, KOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, Na₂S, Na₂SiO₃ および NaBO₂ が想定できる。そこで、これらの試薬をそれぞれ精製水に溶解させ、濃度および温度を調整し、pH を測定後、実験に供した。今回の実験で、温泉水では一般的に Na イオンが K イオンより圧倒的に多いことから、またアルカリ試薬として、NaOH と KOH で皮膚のヌルヌル感に差がないことを確認後、アルカリ試薬に Na 塩を用いた。これらアルカリ試薬を濃度調製し、40℃の恒温水槽に溶解させ、水槽に手を浸し、皮膚のヌルヌル感を官能的に判定した。

さらに、ヌルヌル感を与えるアルカリ試薬濃度に調製した水槽に、酸（HCl）を徐々に加え、

pH を低下させ、あるいは Ca や Mg 塩 (CaCl_2 および MgCl_2) を添加し、ヌルヌル感が阻害される pH および Ca, Mg イオン濃度をそれぞれ求めた。

ヌルヌル感の判定は、ヌルヌル感を感じる時間として、手を浸し 15 秒以内（ヌルヌル感が強い：○印）、16～30 秒（ヌルヌル感が弱い：◇印）および 30 秒以上（ヌルヌル感を感じ難い：□印）の 3 段階に分け、20 台前半の皮膚に問題の無い健常男女 5～7 人で評価し、半数以上の判定結果を採用して評価した。

1.4 結果および考察

1.4.1 皮膚にヌルヌル感を与えるアルカリ試薬濃度と pH の関係

Figure1.2 に、一例として皮膚のヌルヌル感に及ぼす Na_2CO_3 水溶液濃度と pH の関係を示す。Figure1.2 で、強いヌルヌル感を示す○印の範囲は、 Na_2CO_3 濃度が大凡 0.5 mM 付近および pH 10 以上であることが分かる。一方、Fig.1.2 から皮膚のヌルヌル感を与えるアルカリ試薬の限界濃度（◇と□印の間で皮膚のヌルヌル感を与える最小濃度）は約 0.3 mM 前後、その限界 pH は 9.8～10 の間にあることが推測できる。

Figure1.3 には、その他のアルカリ試薬を含めてそれら濃度と pH の関係を示す。図から、アルカリ試薬 NaOH, KOH, Na_2CO_3 , Na_2S , Na_2SiO_3 および NaBO_2 では、ヌルヌル感を与える限界濃度は 1 mM 以下および限界 pH は 9 台後半の値となることが分る。一方、同じアルカリ試薬の NaHCO_3 では、その限界濃度は 3～7.3 mM の間、限界 pH は 8 台前半と、前者の 6 種のアルカリ試薬とヌルヌル感を与える限界濃度および pH が共に大きく異なる結果を示した。このことは、 NaHCO_3 では、他のアルカリ試薬と比較して、ヌルヌル感を与え難いことが分かる。

1.4.2 ヌルヌル感を阻害する酸、Ca および Mg イオンと、アルカリ試薬濃度との関係

Figure1.4 に、一例として強いヌルヌル感（○印）を与える濃度での Na_2CO_3 水溶液に、塩酸水溶液を滴下し、pH を低下させた際のヌルヌル感を保持する限界 pH の関係を曲線で示す。曲線の上側の領域がヌルヌル感を与える領域を示し、 Na_2CO_3 の濃度の上昇に伴い、ヌルヌル感を保持する限界 pH は低下する。例えば、 Na_2CO_3 1 mM では pH は 10.5、11 mM では pH は 10.8 の強いヌルヌル感（○印）を与える。しかし、それらに塩酸を加えて pH を下げて皮膚のヌルヌル感が◇と□の間の限界 pH は、それぞれ約 9.7 と 6.7 となる。アルカリ試薬の濃度が高い場合、限界 pH は低下し、pH が中性の 7 を下回り、アルカリ性でなくてもヌルヌル感を保持していることが分かる。他のアルカリ試薬についても同様の結果を示し、アルカリ試薬濃度が高い程、また pH が高い程、酸によるヌルヌル感阻害抵抗が大きくなる結果を示した。

Figure1.5 には、皮膚にヌルヌル感を与える Na_2CO_3 水溶液に Ca イオンを加え、ヌルヌル感が

阻害される Ca イオンと Na₂CO₃ の限界濃度の関係を示す．炭酸ナトリウム濃度が高くなるにつれて，ヌルヌル感を阻害する Ca イオンの限界濃度も高くなる．直線は，ヌルヌル感が阻害される◇と□の間の限界濃度を結んだものである．

Figure1.6 には, Fig.1.5 と同様に Na₂CO₃ を含めた他のアルカリ試薬について得られたデータを合わせて示す．その結果，アルカリ試薬の違いによる皮膚のヌルヌル感に及ぼすアルカリ試薬の限界濃度[Ac]と Ca イオン濃度（「Ca」）との関係は，以下の（1.1）～（1.3）式に示す 3 種類のアルカリ試薬に分類された限界濃度式が得られた．

$$(\text{NaOH}, \text{KOH}, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{S}, \text{Na}_2\text{SiO}_3) : [\text{Ca}] = 0.57[\text{Ac}] - 0.30 \quad (1.1)$$

$$(\text{NaBO}_2) : [\text{Ca}] = 0.11[\text{Ac}] - 0.06 \quad (1.2)$$

$$(\text{NaHCO}_3) : [\text{Ca}] = 0.06[\text{Ac}] - 0.44 \quad (1.3)$$

なお，[Ac]および[Ca]の濃度単位は[mM]である．これらの限界直線の下側領域が皮膚のヌルヌル感を与える領域，上側はヌルヌルしない領域をそれぞれ示す．

Figure1.7 に, Fig. 1.6 の Ca イオンの代わりに Mg イオンを用いたヌルヌル感が阻害されるアルカリ試薬の限界濃度[Ac]との関係を示す．それらの限界濃度式は(1.4)～(1.6)式で示す．

$$(\text{NaOH}, \text{KOH}, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{S}, \text{Na}_2\text{SiO}_3) : [\text{Mg}] = 0.52[\text{Ac}] - 0.30 \quad (1.4)$$

$$(\text{NaBO}_2) : [\text{Mg}] = 0.09[\text{Ac}] - 0.05 \quad (1.5)$$

$$(\text{NaHCO}_3) : [\text{Mg}] = 0.05[\text{Ac}] - 0.37 \quad (1.6)$$

これらの結果（Fig. 1.6 と 1.7 および（1.1）～（1.3）と（1.4）～（1.6）式）から，皮膚にヌルヌル感を与えるアルカリ試薬について，ヌルヌル感を強く与え，か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．また，Na および K イオンの間でも差がないことが分かる．そこで，Ca と Mg イオンの結果を平均化し，両イオンを合わせた[Ca+Mg]とアルカリ試薬の限界濃度[Ac]の関係として，新たに（1.7）～（1.9）式がそれぞれ得られる．

$$(\text{NaOH}, \text{KOH}, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{S}, \text{Na}_2\text{SiO}_3) : [\text{Ca} + \text{Mg}] = 0.55[\text{Ac}] - 0.30 \quad (1.7)$$

$$(\text{NaBO}_2) : [\text{Ca} + \text{Mg}] = 0.097[\text{Ac}] - 0.055 \quad (1.8)$$

$$(\text{NaHCO}_3) : [\text{Ca} + \text{Mg}] = 0.055[\text{Ac}] - 0.40 \quad (1.9)$$

ここで、(1.7) ～ (1.9) 式は、 a および b をそれぞれ係数として、(1.10) 式のように一般化して表すことができる。

$$[\text{Ca} + \text{Mg}] = a[\text{Ac}] - b \quad (1.10)$$

(1.10) 式で、 Ca および Mg が含まれない、すなわち $[\text{Ca} + \text{Mg}] = 0$ では、 $[\text{Ac}] = b/a$ となり、アルカリ成分がヌルヌル感を与える最小濃度 $[A_{\min}]$ が決定できる。その最小濃度 $[A_{\min}]$ は、それぞれのアルカリ系成分に対して、**0.55**、**0.57** および **7.3 mM** となる。それ故、ヌルヌル感を与える NaHCO_3 の最小濃度は、他のアルカリ試薬に対して約 13 倍も高い濃度が必要となる。一方、 Ca および Mg イオンの合計が **1 mM** ($[\text{Ca} + \text{Mg}] = 1$ あるいは **24.3～40 ppm (=mg/kg)**) に対して、ヌルヌル感を保持するに必要なアルカリ試薬濃度 $[A_1]$ は、 $([A_1] = (1+b)/a)$ で与えられ、(1.7) ～ (1.9) 式のアルカリ試薬に対してそれぞれ **2.4**、**10.3** および **25.5 mM** が対応する。それ故、 Ca および Mg イオンに対してヌルヌル感を保持するためには、 NaHCO_3 は NaOH 系アルカリ試薬に対して約 10 倍高い濃度が必要となる。これらの結果を、Table 1.1 にまとめて示した。 NaHCO_3 は他のアルカリ試薬と大きく異なり、ヌルヌル感を与えるのに高濃度を要する一方、 Ca および Mg イオンにより容易にヌルヌル感が阻害され易いことも分かる。

1.4.3 皮膚のヌルヌル感に及ぼすアルカリ試薬と Ca および Mg の割合

アルカリ試薬の限界濃度 $[\text{Ac}]$ と $[\text{Ca} + \text{Mg}]$ の割合を、 K 値として (1.11) 式で定義する。

$$K = [\text{Ca} + \text{Mg}] / ([\text{Ac}] + [\text{Ca} + \text{Mg}]) \quad (1.11)$$

アルカリ試薬の限界濃度 $[\text{Ac}]$ は (1.10) および (1.11) 式から、(1.12) 式で与えられる。

$$[\text{Ac}] = b(1 - K) / (a - (1 + a)K) \quad (1.12)$$

Figure1.8 に、(12)式に基づき、[Ac]と K の関係を示す．それぞれのアルカリ系試薬に対して 3 つの曲線が得られる．なお、それら曲線のそれぞれ左側がヌルヌル感を示す領域、右側は示さない領域となる．

また、アルカリ試薬の限界濃度[Ac]が無限大に高い濃度（[Ac]→∞）での、K 値を限界 Kc とすると、Kc は(1.13)式で与えられる．

$$Kc = (a[Ac] - b) / (a[Ac] - b + [Ac]) = a / (a + 1) \quad (1.13)$$

それ故、NaHCO₃ がヌルヌル感を与える領域は、Table1.1 に示すアルカリ試薬最小濃度[A_{min}]の 7.3 mM 以上、Kc 値が 0.052(5.2%)以内の非常に狭い領域となる．一方、NaOH 系アルカリ試薬では、[A_{min}]は 0.55 mM 以上、Kc 値が 35.5 %以内がヌルヌル感を与える領域となり、同じアルカリ試薬でも NaHCO₃ は皮膚にヌルヌル感を与える領域が非常に狭いことが分かる．NaBO₂系では、それらのアルカリ試薬の中間の値となる．これらの Kc 値以上の Ca および Mg イオンを含む浴槽水では、アルカリ試薬を無限大加えても、皮膚のヌルヌル感は得られないことを意味する．

1.4.4 皮膚にヌルヌル感を与える有効アルカリ試薬濃度

皮膚にヌルヌル感を与えるアルカリ試薬について、NaOH 系 (= [A_{NaOH}]), NaBO₂ 系 (= [A_{NaBO2}]) および NaHCO₃ 系 (= [A_{NaHCO3}]) の 3 つに分類される結果が得られたが、実際の温泉水では、それらアルカリ試薬の混合系となる．それ故、後者の 2 つのアルカリ試薬を NaOH 系のアルカリ試薬に統一する必要がある．そのため、NaOH 系に対する各アルカリ試薬濃度比、[A_{NaOH}]/[A_{NaBO2}]および[A_{NaOH}]/[A_{NaHCO3}]、を求める必要があり、それらの濃度比はそれぞれ(1.14)および(1.15)式で与えられる．

$$[A_{NaOH}] / [A_{NaBO2}] = 0.176 (0.3 + [Ca+Mg]) / (0.055 + [Ca+Mg]) \quad (1.14)$$

$$[A_{NaOH}] / [A_{NaHCO3}] = 0.1(0.3 + [Ca+Mg]) / (0.4 + [Ca+Mg]) \quad (1.15)$$

Figure1.9 に、(1.14) および (1.15) 式に基づき描いた曲線を示す．[Ca+Mg]の低濃度（約 0.5 mM 以下）を除き、それらの濃度比はほぼ一定の値に収束し、前者は 0.18、一方後者は 0.1 で近似できることが分かる．それ故、全体の有効アルカリ試薬濃度を[Ae]とすると、(1.16)式で示される．

$$[Ae] = [A_{NaOH}] + 0.18 \times [A_{NaBO2}] + 0.10 \times [A_{NaHCO3}] \quad (1.16)$$

また、(1.11) 式の K 値も、有効アルカリ成分限界濃度 $[Ae]$ を用いた、 $Ke (= [Ca+Mg]/([Ae] + [Ca+Mg]))$ 値で定義し直すと、 $[Ae]$ と Ke の関係は、(1.17) 式で与えられる。

$$[Ae] \geq 0.3(1 - Ke)/(0.55 - 1.55Ke) \quad (1.17)$$

Figure 1.10 に、(1.17) 式の $[Ae]$ と Ke の関係を示す。

1.4.5 皮膚にヌルヌル感を与える“うなぎ湯”（鳴子温泉，宮城県）での

[Ae]-Ke 判別評価 (1.17) 式の検証

(1.17) 式の有効性を、“うなぎ湯”を含めた 9 の泉質（旧泉質名）を有する鳴子温泉で検証した。皮膚にヌルヌル感を与える温泉として有名な“うなぎ湯”は、文字通り入浴中、皮膚をうなぎの表面のヌルヌル感と同様の感覚にさせる。鳴子温泉のゆさや旅館の温泉水（含硫黄—ナトリウム—硫酸塩泉，pH 8.9）は、代表的な“うなぎ湯”として知られている。この温泉水に、pH を下げるために HCl を添加した場合、限界 pH は中性の 7 をやや下回り、また Ca イオンを新たに添加した場合、150 ppm (3.75 mM) を越える Ca イオン濃度を増加させるまでヌルヌル感が保たれた。このことから、うなぎ湯はヌルヌル感阻害に大きな抵抗を示す泉質であることが分かる。うなぎ湯も、Fig. 1.4 および Fig. 1.5 での実験結果と同様に、皮膚のヌルヌル感は pH や Ca イオンの影響を受け、Fig. 1.1 の皮膚のヌルヌル感のメカニズムを支持する結果を示した。

また、ゆさや旅館の温泉分析表で、アルカリ試薬と見做すことができる成分は、 $NaHCO_3$: 7 mM (0.96 倍)、 Na_2CO_3 : 1.5 mM (2.7 倍)、 Na_2S : 2.5 mM (4.5 倍) および Na_2SiO_3 : 2.5 mM (4.5 倍) となり、皮膚にヌルヌル感を与えるに十分な量の各種アルカリ成分が含まれ、且つ $[Ca+Mg]$ は 0.19 mM と少ない。なお、カッコ内の数値は各アルカリ成分濃度を Table 1.1 に示したアルカリ試薬単味に対するヌルヌルする限界濃度で割った値を示す。これらのアルカリ成分を、(1.16) 式に示す有効アルカリ試薬濃度 $[Ae]$ に換算すると、7.2 mM となり、ゆさや旅館のうなぎ湯はアルカリ試薬単味でヌルヌルする限界濃度の 13 倍もアルカリ成分を多量に含むことになる。また、 Ke も 0.026 と小さく、これらのデータを Fig. 1.10 に示すと、ゆさや旅館のうなぎ湯 (a 印) はアルカリ成分濃度が高く、Ca および Mg の割合が非常に低く、ヌルヌル感を十分示す領域に存在していることが確認できる。

一方、ゆさや旅館のうなぎの湯と比較して、同等あるいはそれ以上にヌルヌル感を示すとされる“しんとろの湯” (b 印、含硫黄—ナトリウム—硫酸塩泉，pH 9.4) では、温泉分析表からアルカリ成分として、 $NaHCO_3$: 1.1 mM (0.15 倍)、 Na_2CO_3 : 1.8 mM (3.3 倍)、 Na_2S : 0.5 mM (0.9 倍) および Na_2SiO_3 : 6.3 mM (11.5 倍) となる。カッコ内の値は上記と同じである。有効アルカリ成分濃度 $[Ae]$ は 7.7 mM、 Ke は 0.018 となり、しんとろの湯はゆさや旅館のうなぎ湯以上に、皮膚の

ヌルヌル感を促進する有効アルカリ濃度が高く、ヌルヌル感を阻害する Ca および Mg の割合を示す Ke も低い。このことにより、“しんとろの湯”の方がよりヌルヌル感を増すものと推測できる。また、両者の成分的な違いとして、ゆさや旅館はヌルヌル感の弱い NaHCO_3 が全体のアルカリ成分の約 50%を占める一方、しんとろの湯ではよりヌルヌル感を強める Na_2SiO_3 が全体のアルカリ成分の 65%を占める。同じヌルヌル感を与えるうなぎ湯でも成分的に大きな違いがあることが分かる。これらの結果は、Figure1.10 から明らかなように、しんとろの湯 (b 印) の方が、ゆさや旅館 (a 印) より、“うなぎ湯”としてヌルヌル感がやや強い ((1.17) 式に示すヌルヌル感の限界曲線から、a より b の方が距離的に遠いことによることが理解できる。

鳴子温泉には 9 種類の泉質 (旧泉質名) があることが知られていることから、ゆさや旅館 (a 印) およびしんとろの湯 (b 印) の他にヌルヌル感を与える温泉水 (c ~ n 印) およびヌルヌル感を与えないの温泉水 (o ~ s 印) についても、(1.17) 式に基づき解析し、Fig.1.10 に合わせて示した。鳴子温泉のヌルヌル感を与える (○印) および与えない (□印) 温泉水が、Fig.1.11 のヌルヌル感の限界曲線を境に左右に分かれ、鳴子温泉での (1.17) 式のヌルヌル感評価式の有効性が確認できた。

また、Fig.1.10 に鳴子温泉以外でヌルヌルする温泉で有名な嬉野温泉 (t 印) および同じ佐賀県にある高串温泉 (u 印) や、pH が 11 を越す強アルカリ性の白馬八方温泉 (v 印) および都幾川温泉 (w 印、埼玉県) もいずれも Fig.1.10 のヌルヌル感の領域にあることが分かる。しかし、前者の嬉野や高串温泉と比較して、後者の両温泉は、pH が非常に高くてもヌルヌル感の限界曲線に比較的近く、pH8 台の前者の温泉や pH9 前後の“うなぎ湯”と比較して、pH に比例してヌルヌル感が増すとは限らないことが理解できる。

Fig. 1.10 の x 印で示す小谷温泉 (長野県) は、 NaHCO_3 を 1961 mg/kg を含む皮膚にヌルヌル感を与える重曹泉として知られている。しかし、その温泉水は pH7 を下回る 6.8 のアルカリ性ではない。この温泉の有効アルカリ成分濃度 [Ae] は 9.35 mM とうなぎ湯より高く、また Ke も 0.14 と大きくないことから、ヌルヌル感阻害抵抗が大きく、そのため pH が中性以下でもヌルヌル感を保持していると考えられる。皮膚のヌルヌル感に寄与するアルカリ成分として想定される NaHCO_3 は 32 mM、 Na_2CO_3 は 5.4 mM と、前者が約 6 倍程多い。しかし、有効アルカリ成分の割合としては、前者は 34%、後者は 58%となる。すなわち皮膚のヌルヌル感に与える効果として、 NaHCO_3 より Na_2CO_3 が大きく寄与していることが分かる。

さらに、Fig. 1.10 に示す A と B 印は、芦野温泉 (栃木県那須) の同じ敷地内から湧出する pH9 台のアルカリ単純泉の 1 号と 2 号源泉をそれぞれ示す。同じアルカリ単純泉であるが、前者は肌にヌルヌル感を与え、一方後者の 2 号源泉はヌルヌル感を与えない。(1.17) 式を用いることで、明らかにヌルヌル感の判別が可能となる。

1.4.6 皮膚にヌルヌル感を与える温泉水の判別

Figure1.11 に、ネットで検索した皮膚のヌルヌルする、あるいはヌルヌルしない温泉水 506 の温泉分析表のデータに基づき、有効アルカリ成分濃度[Ae]と Ke の関係でまとめた結果を示す。なお、図中の○印はヌルヌルする、□印はヌルヌルしない温泉水を示す。その結果、(1.17) 式により 94.1%の温泉水の判別が可能である結果が得られた。一部 (1.17) 式に合わない温泉もあるが、それについては 1.4.7 で検討した。

1.4.7 ヌルヌル感判別評価式 ([Ae]-Ke 判別評価(1.17)式) の判別精度向上

1.4.4 で、提案した皮膚のヌルヌル感判別評価(1.17)式により、506 温泉中 476 温泉で判別でき、その判別精度は 94.1%で得られた。

ここで、(1.17) 式の判別評価式に従わない温泉水の泉質的特徴を検討した結果、以下の (A) および (B) に示す特徴を有していることが分かった。

- (A) 実際ヌルヌルしないが、判別評価式 ((1.17)式) では、ヌルヌルする温泉に判別された温泉水：メタケイ酸を多く含む温泉 (100 ppm [=mg/kg]以上) が多い。
- (B) 実際ヌルヌルするが、判別評価式 ((1.17)式) では、ヌルヌルしない温泉に判別された温泉水：アルカリ性単純泉が多い。

そこで、ヌルヌル感の判別精度を上げるため上記 (A) については、メタケイ酸がアルカリ成分として实际的にヌルヌル感の効果を果たさないことが想定できる。実際、メタケイ酸の酸解離定数⁴³⁾ から、pH8 以上のアルカリ性でメタケイ酸の解離が急激に進行し、アルカリ成分として作用するが、それ以下の pH では作用しないことが考えられる。そこで、メタケイ酸を除外する pH の値を求めた結果、pH8 より pH7 以下でメタケイ酸濃度をゼロとすることで、判別精度が向上する結果を示した。

一方、(B) の対応として、アルカリ単純温泉では溶解成分が少ないことから、空気中の二酸化炭素などの影響を受け易く、それら成分の少しの変動で、ヌルヌル感が弱まり易いことが考えられる。そこで、アルカリ成分を増加させる必要から、OH⁻イオンを pH に基づき [OH⁻] (=10^{pH-14} [mmol/kg]) として、有効アルカリ成分に加えた。

(A) および (B) について上記対応をした結果、判別可能な温泉は 476 温泉から 494 温泉に増え、判別精度は 94.1%から 97.6%に上昇した。それらの結果を、Fig. 1.12 に示す。皮膚のヌルヌル感を与える温泉水を●印、与えない温泉水を■印で示し、図中の実線は判別評価式 (1.17) 式で、その曲線に囲まれた領域が皮膚のヌルヌル感を与える領域、それ以外の領域はヌルヌル感を与えない領域を示す。

ここで、(1.17) 式に基づいた上記ヌルヌル感の判別精度をさらに向上させるため、(1.17) 式

の数値を判別精度を最大にするように変化させた結果，(1.18) 式を得た．

$$[\text{Ae}] \geq 0.06 (1 - \text{Ke}) / (0.43 - 1.43\text{Ke}) \quad (1.18)$$

Figure1.12 に，(1.18) 式の判別評価式を破線で示す．その判別精度は，(1.17) 式の 97.6% から僅かであるが 98.6%まで上昇した．なお，[Ae]が無制限となる限界 Ke 値は (1.17) 式では 0.355，一方 (1.18) 式では 0.30 が得られた．また，Ca および Mg イオンがない場合の皮膚にヌルヌル感を与える有効アルカリ成分濃度は，すなわち Fig.1.12 での Ke=0 での値は，(1.17) および (1.18) 式でそれぞれ 0.55 と 0.14 を示す．

1.4.8 簡便型 [Ae]-Ke ヌルヌル感判別評価式

Figure1.12 に示す[Ae]-Ke 関係の判別評価式 ((1.18)式) での限界 Ke 値 0.30 を用い，判別精度が最大となるように，また判別評価が簡便となるように Ke=0 での[Ae]を検討した結果，ヌルヌル感を与える温泉水の条件として，(1.19) 式が得られた．

$$\text{ヌルヌル感を与える温泉水} : [\text{Ae}] \geq 0.60 \text{ および } \text{Ke} \leq 0.30 \quad (1.19)$$

Figure1.13 に，(1.19) 式および比較のため (1.18) 式のヌルヌル感判別評価式をそれぞれ実線および破線で示した．それらの破線および実線で囲まれた領域がヌルヌル感を与える領域となり，判別精度は両者共に 98.6%の結果が得られた．しかし，皮膚のヌルヌル感判別評価式としては，(1.18) 式より，(1.19) 式の方が，より簡便にヌルヌル感の判別評価が可能となることが分かる．

1.4.9 pH-Ke ヌルヌル感判別評価式

これまでの 506 の温泉データを，[Ae]-Ke の関係で表したが，pH-Ke 関係で整理した結果を Fig. 1.14 に示す．ここで，判別精度が最大となる pH および Ke の関係は，上記で得られた限界 Ke=0.30 を用い，pH は視覚的観察に基づくと，以下の (1.20) 式のヌルヌル感を与える温泉水の条件が得られた．

$$\text{ヌルヌル感を与える温泉水} : \text{pH} \geq 6.6 \text{ および } \text{Ke} \leq 0.30 \quad (1.20)$$

Figure1.14 に，(1.20) 式を破線で示し，その破線に囲まれた領域が皮膚のヌルヌル感を与える領域となる．その判別精度は 97.8%であった．

1.5 まとめ

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. Fig.1.1 に示す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, Na_2CO_3 , Na_2S および Na_2SiO_3 (NaOH 系アルカリ試薬), 中間の $NaBO_2$ および一番弱い $NaHCO_3$ の 3 種類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 (1.17) 式を提案し, 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 の温泉水のヌルヌル感の判別が温泉分析表から 94.1%の確率で可能である結果が得られた.
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, Na_2CO_3 などの他のアルカリ成分と差がないことが確認できた.
6. 皮膚のヌルヌル感を判別する (1.17) 式を pH7 以下でメタケイ酸濃度をゼロとすることで, 判別精度が 94.1 から 97.6%まで上昇した. また, (1.17) 式の数値を, 判別制度を最大にするように変化した (1.18) 式により 97.6 から 98.6%まで上昇した.
7. 判別がより簡便な (1.19) 式 (ヌルヌル感を与える温泉水 : $[Ae] \geq 0.60$ および $Ke \leq 0.30$) または (1.20) 式 (ヌルヌル感を与える温泉水 : $pH \geq 6.6$ および $Ke \leq 0.30$) が有効である結果が得られた.

これらの結果から, 皮膚の官能評価を含めた入浴剤, ボディー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とした.

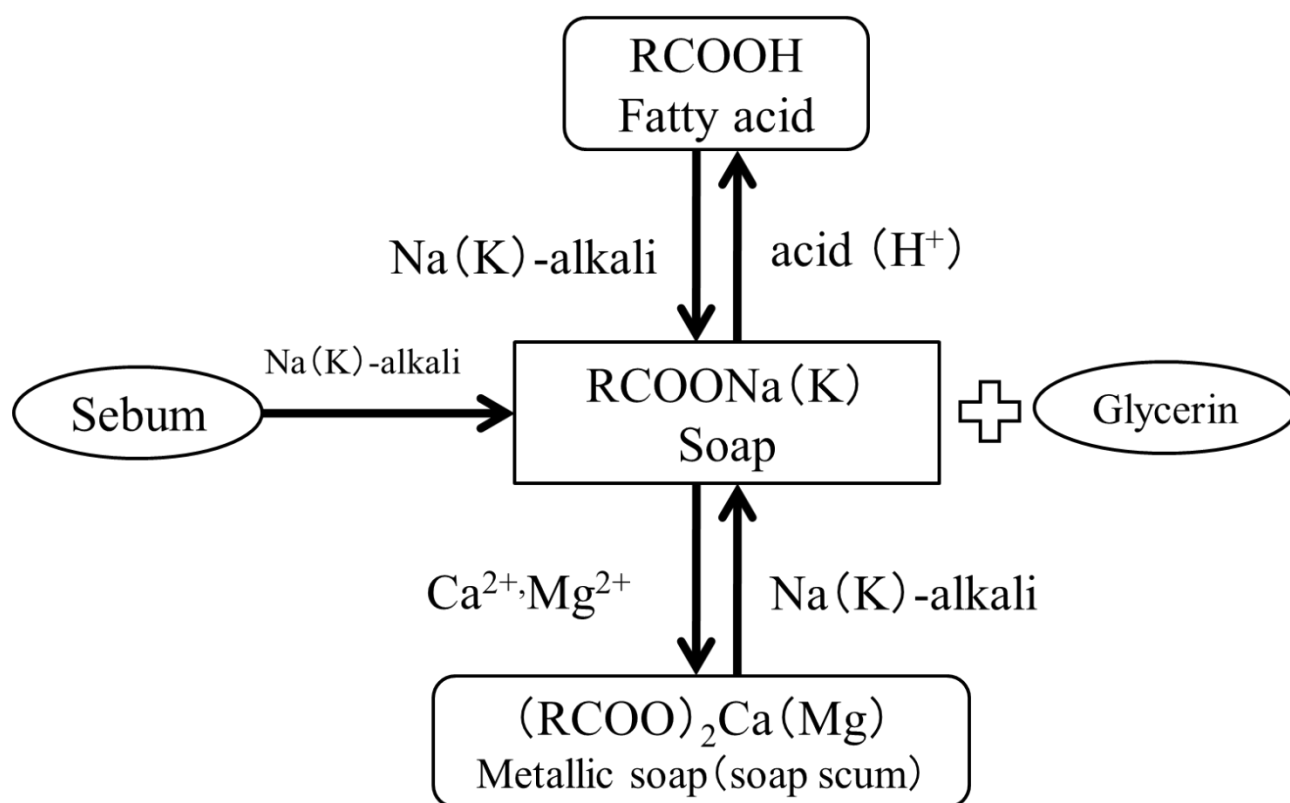


Fig. 1.1 The relationships of components of bathwater giving soapy feel to the skin.

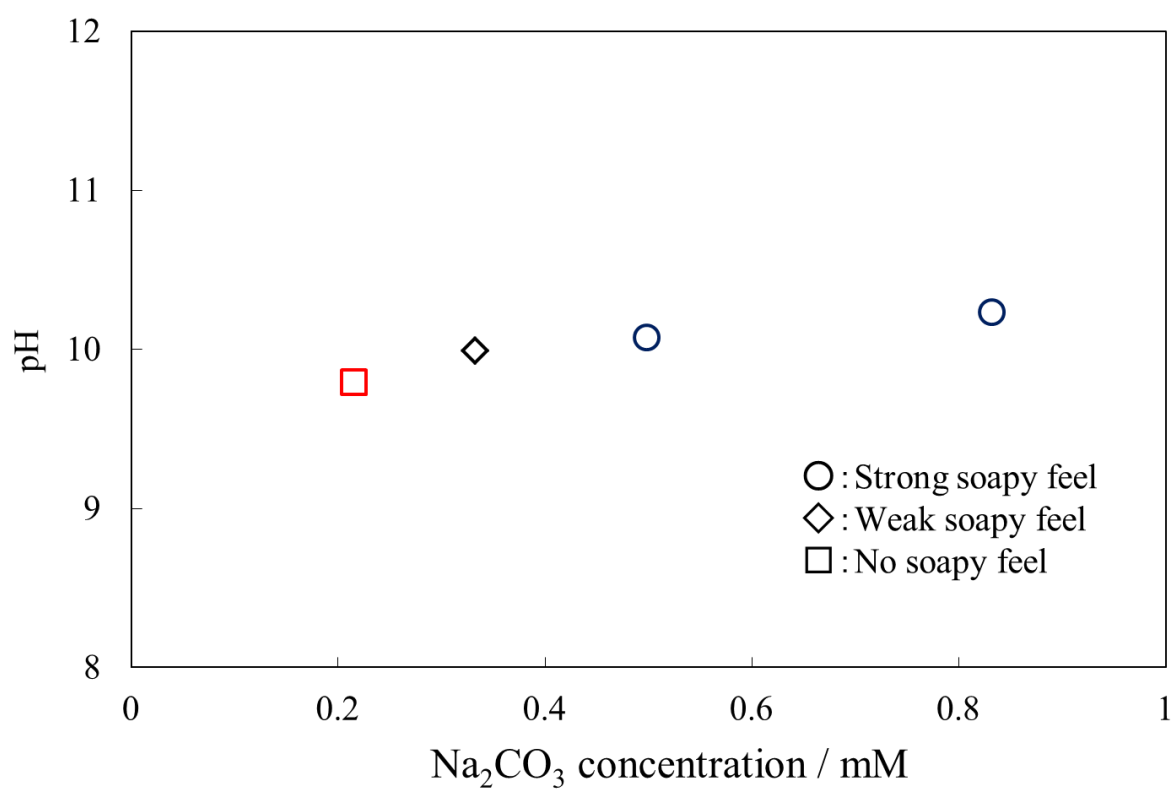


Fig. 1.2 The relationships between concentration and pH of Na_2CO_3 aqueous solution giving soapy feel to the skin.

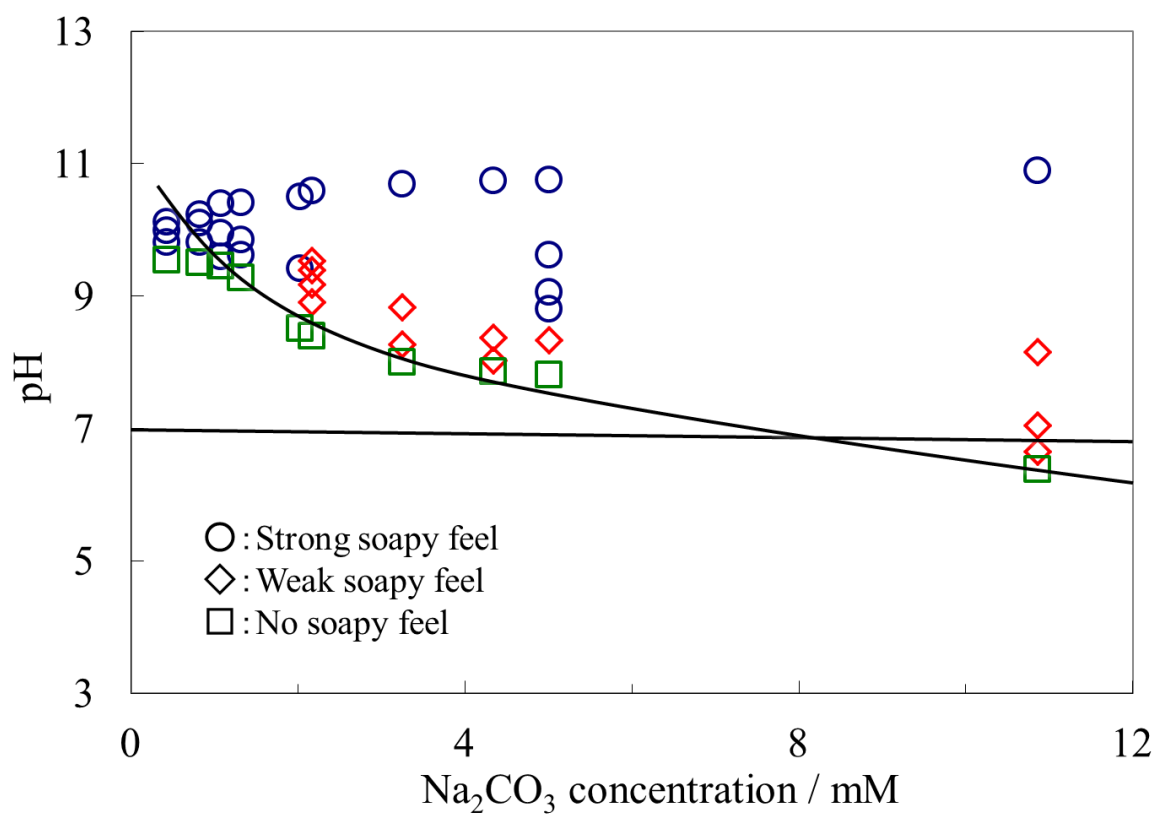


Fig. 1.4 The relationships between concentration and pH of Na_2CO_3 aqueous solution giving soapy feel to the skin in hydrochloric acid titration.

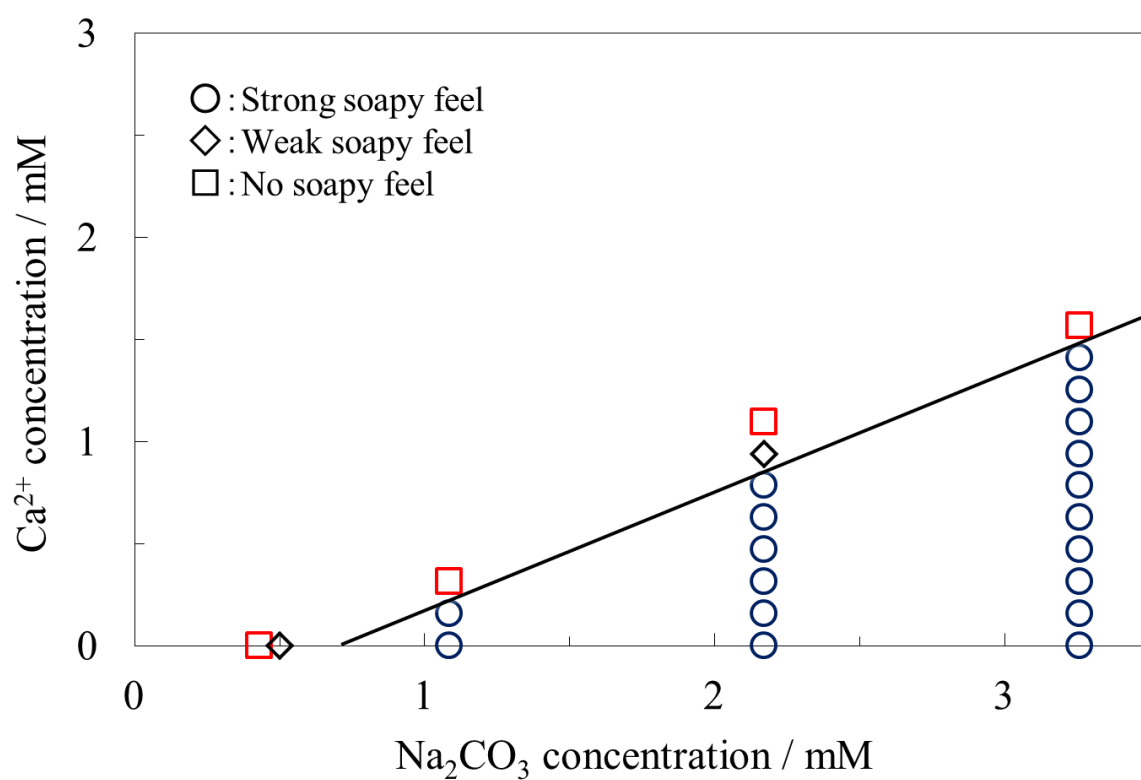


Fig. 1.5 The relationships between alkaline reagent limit concentration $[Ac]$ and calcium ion concentration $[Ca]$ in Na_2CO_3 aqueous solution giving soapy feel on the skin.

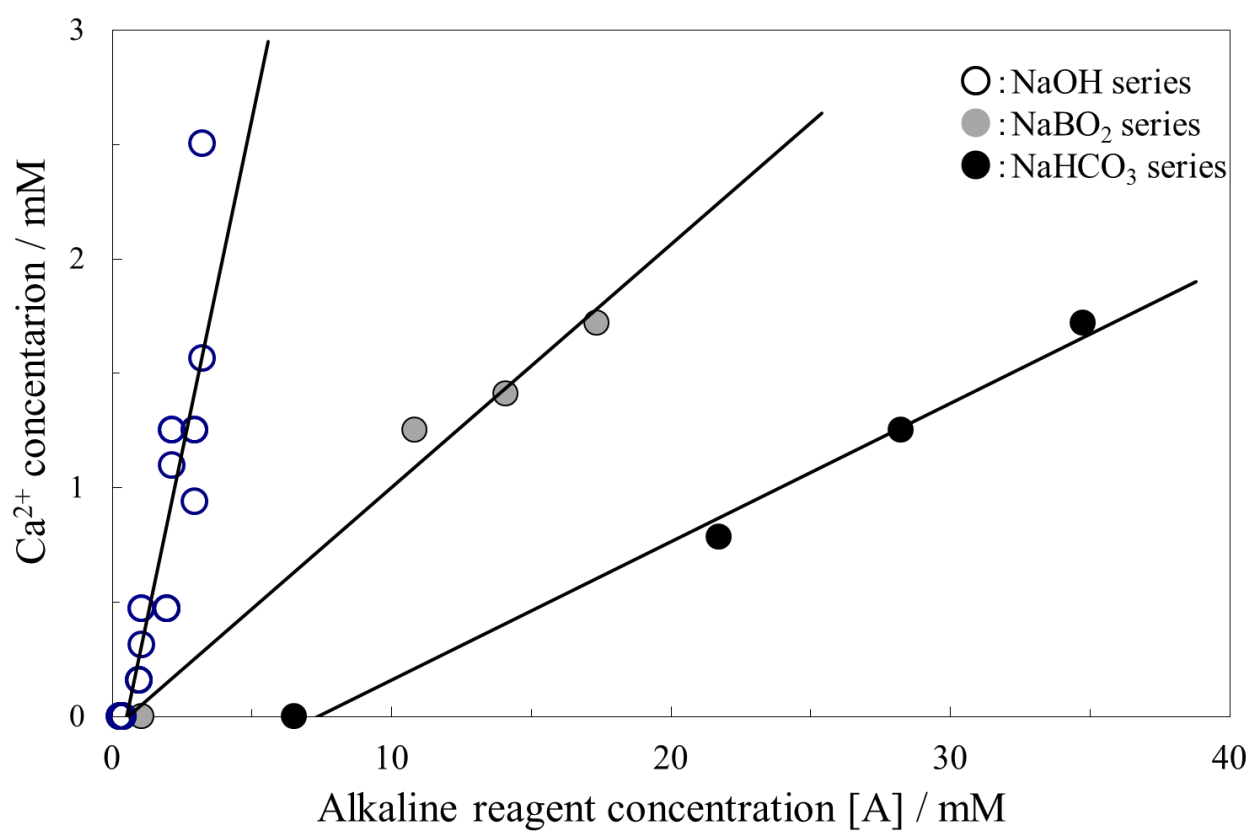


Fig. 1.6 The relationships between alkaline reagent limit concentration $[Ac]$ and calcium ion concentration $[Ca]$ in NaOH, NaBO₂, and NaHCO₃ series aqueous solutions giving soapy feel on the skin.

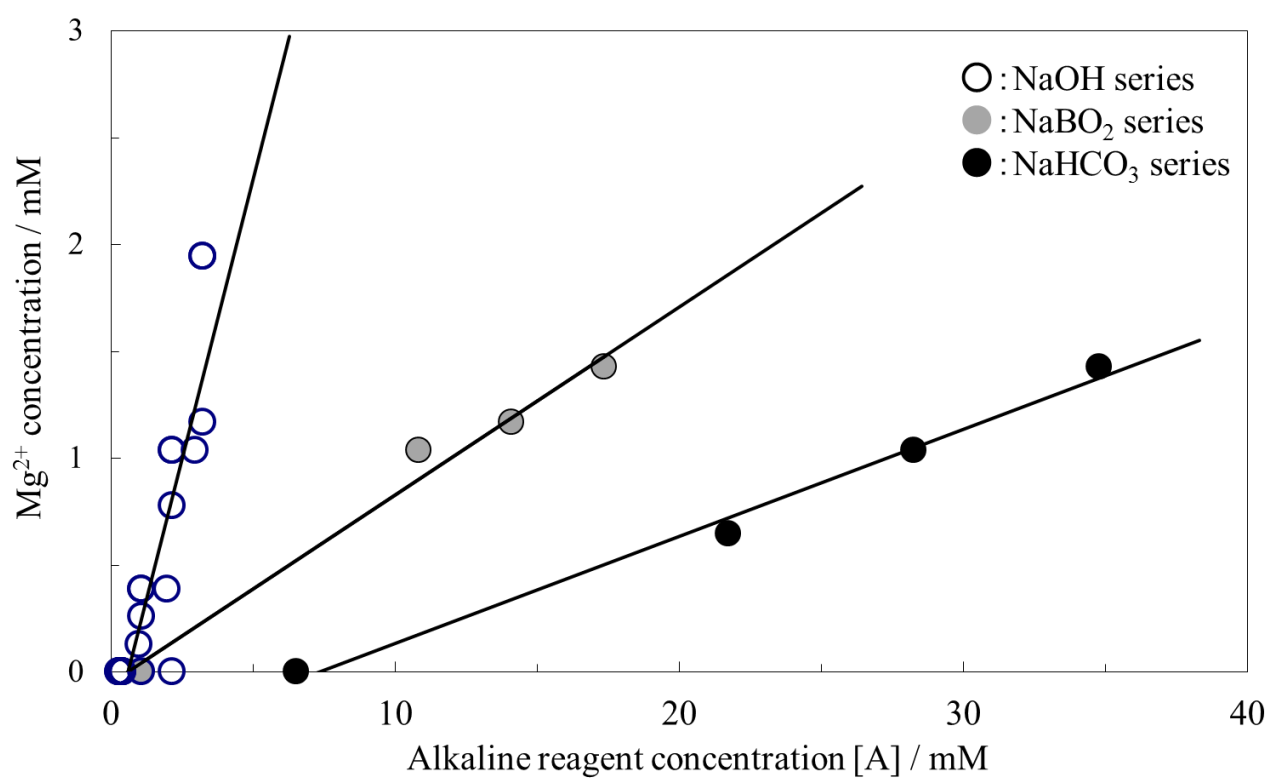


Fig.1.7 The relationships between alkaline reagent limit concentration [Ac] and magnesium ion concentration [Mg] in NaOH, NaBO₂, and NaHCO₃ series aqueous solutions giving soapy feel on the skin.

Table 1.1 Parameter values causing soapy feel on the skin.

Alkaline component A (Values "a" and "b")	Minimum concentration of alkaline component providing soapy feel $[A_{\min}] (=b/a)$	Alkaline component concentration required for retaining soapy feel per mM of $[Ca+Mg]$ $[A_1] (= (1+b)/a)$	Limit Kc value in providing soapy feel (Equation(13)) $(= a/(1+a))$
NaOH series (NaOH, KOH, Na_2S , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3) (a=0.55, b=0.30)	0.55	2.4	0.355
$NaBO_2$ series (a=0.097, b=0.055)	0.57	10.3	0.088
$NaHCO_3$ series (a=0.055, b=0.40)	7.3	25.5	0.052

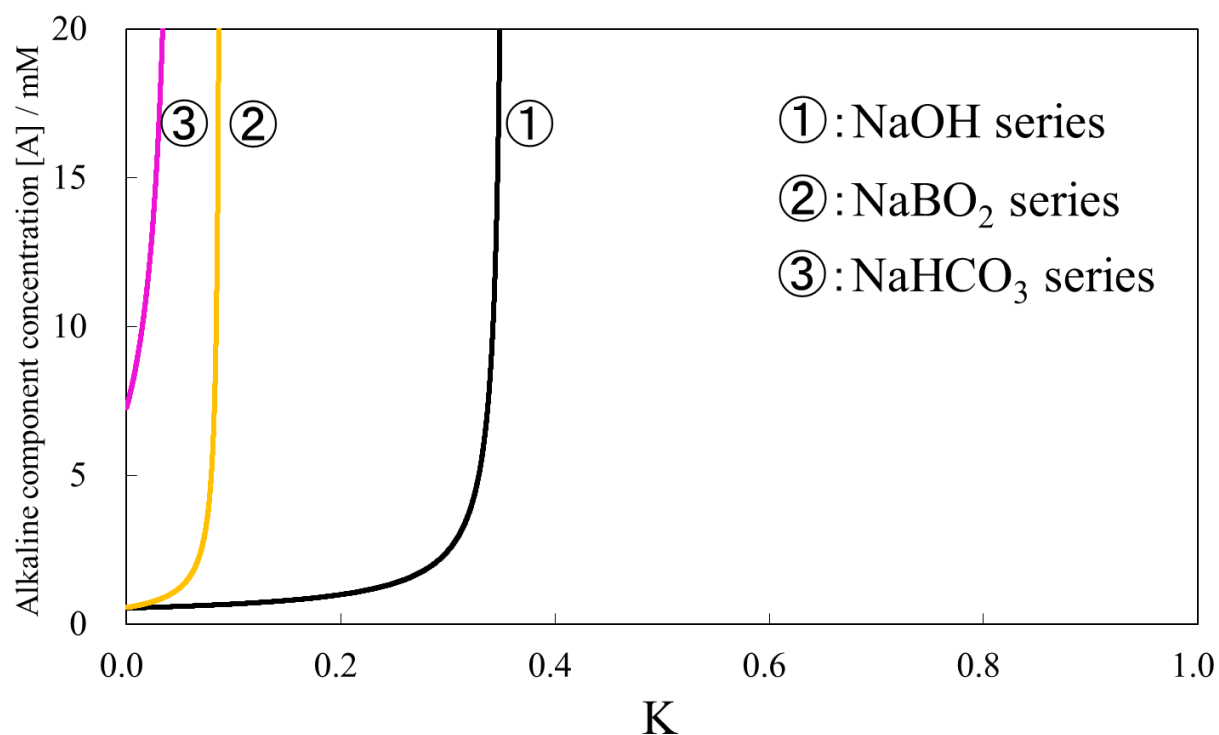


Fig. 1.8 The relationship between values Ac and K (Eq.1.11) in different alkaline components giving spapy feel to the skin.

The regions on the left-hand side of each line : region where soapy feel is provided on the skin, the regions on the right-hand side of each line : region where soapy feel is not provided on the skin.

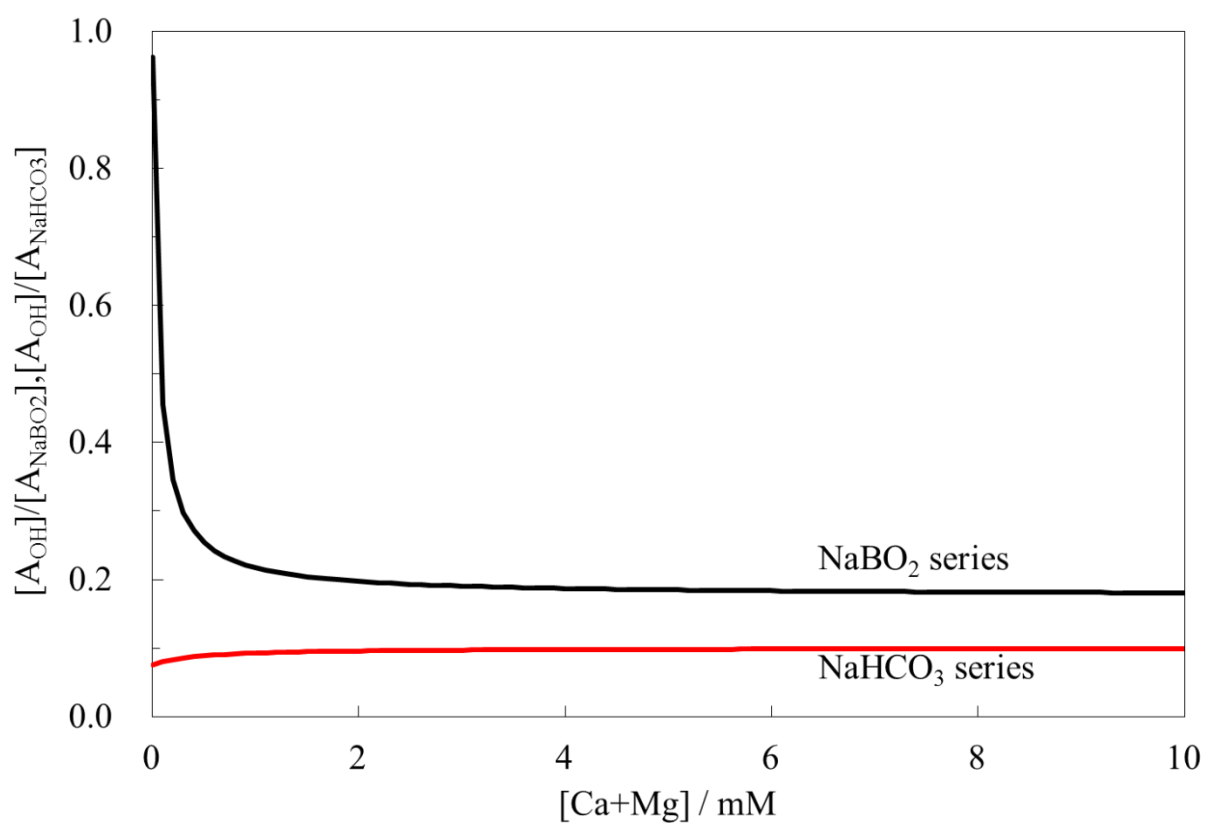


Fig. 1.9 Degree of contribution of NaBO₂ and NaHCO₃ series alkaline components in giving soapy feel to the skin with respect to NaOH series alkaline components under variations in [Ca+Mg] concentration.

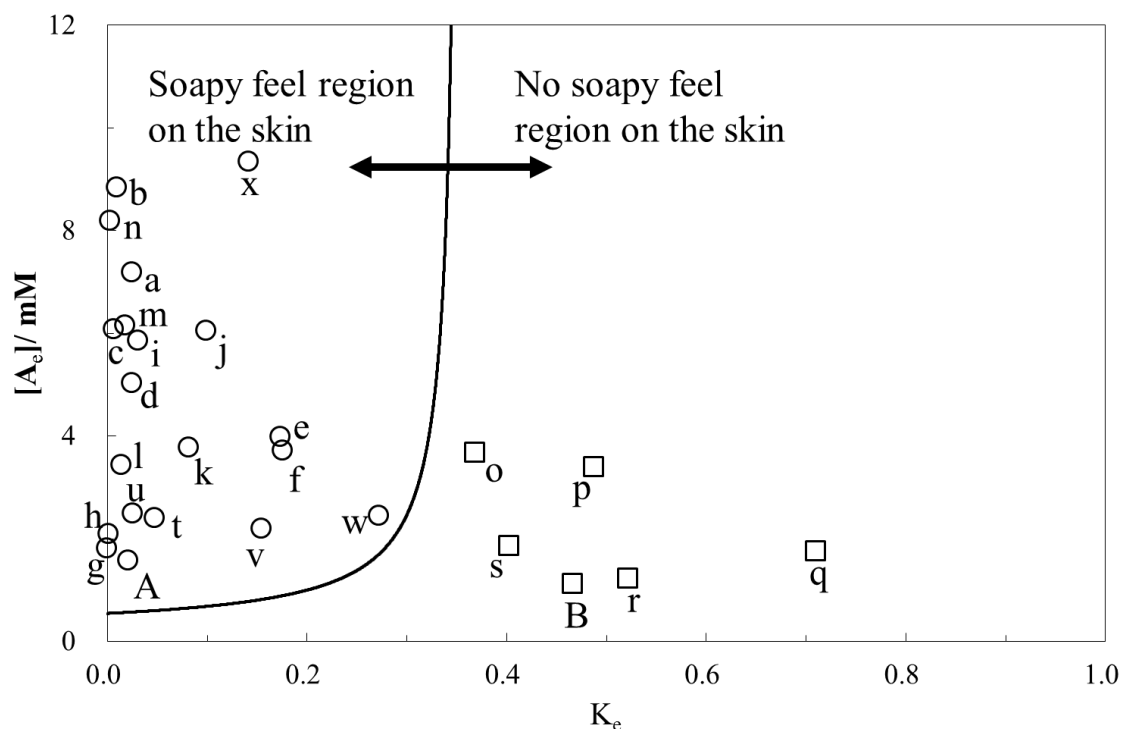


Fig. 1.10 The relationship between $[A_e]$ and K_e and judgmental evaluation of hot spring waters feeling soapy on the skin such as “Unagi-yu” [soapy-as-eel-skin hot spring] (Naruko Onsen) based on Eq.1.17.

a: Yusaya Ryokan (mirabilite-containing sulfur spring), b: Shintoro-no-yu (mirabilite-containing saline sulfur spring), c: Takuhide (mirabilite•sodium-bicarbonate-containing sulfur spring), d: Senshoukan (simple sulfur spring), e: Hotel Ohgiya (saline spring), f: Ryokan Ohnuma (sodium bicarbonate spring), g: Hoshi-no-yu Ryokan (simple spring), h: Asuka Ryokan (simple spring), i: Naruko Radon Onsen (sodium-bicarbonate•mirabilite-containing sulfur spring), j: Toujya-no-yu (sodium-bicarbonate•mirabilite-containing sulfur spring), k: Ryokan Sannojo-yu (sodium bicarbonate spring), l: Kikuchi Ryokan (simple spring), m: Shiki-no-yado Hanabuchi-sou (sodium-bicarbonate•mirabilite-containing sulfur spring), n: Elderly Recuperation Home Nakayama Sanso (sodium-bicarbonate-containing

saline sulfur spring), o: Uba-no-yu Ryokan (simple spring), p: Higashitaga-no-yu (earth-metal•sodium-bicarbonate•mirabilite-containing hydrogen sulfide spring), q: Naruko Kanko Hotel (earth-metal•mirabilite-containing hydrogen sulfide spring), r: Gin-no-sho (acidic mirabilite spring), s: Taki-no-yu (acidic alum•copperas•mirabilite-containing hydrogen sulfide spring), t: Ureshino Onsen (saline sodium bicarbonate spring), u: Takakushi Onsen (sodium bicarbonate spring), v: Hakuba Happou Onsen (alkaline simple spring), w: Tokigawa Onsen (alkaline simple spring), x: Otani Onsen – Yamada Ryokan (sodium bicarbonate spring), y: Otani Onsen – Nessenso (sodium bicarbonate spring), A: Ashino Onsen – No. 1 well (alkaline simple spring), B: Ashino Onsen – No .2 well (alkaline simple spring).

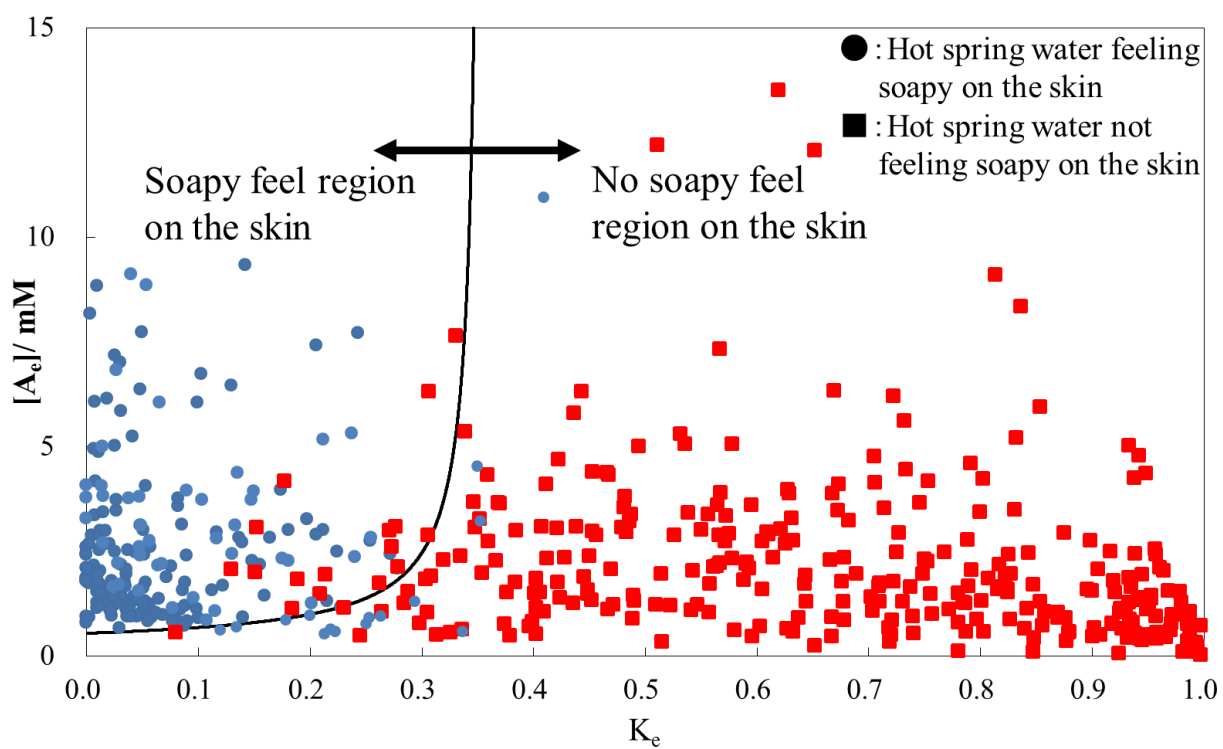


Fig. 1. 11 Soapy-feel judgmental evaluation of 506 hot springs in Japan based on Eq.1.17.

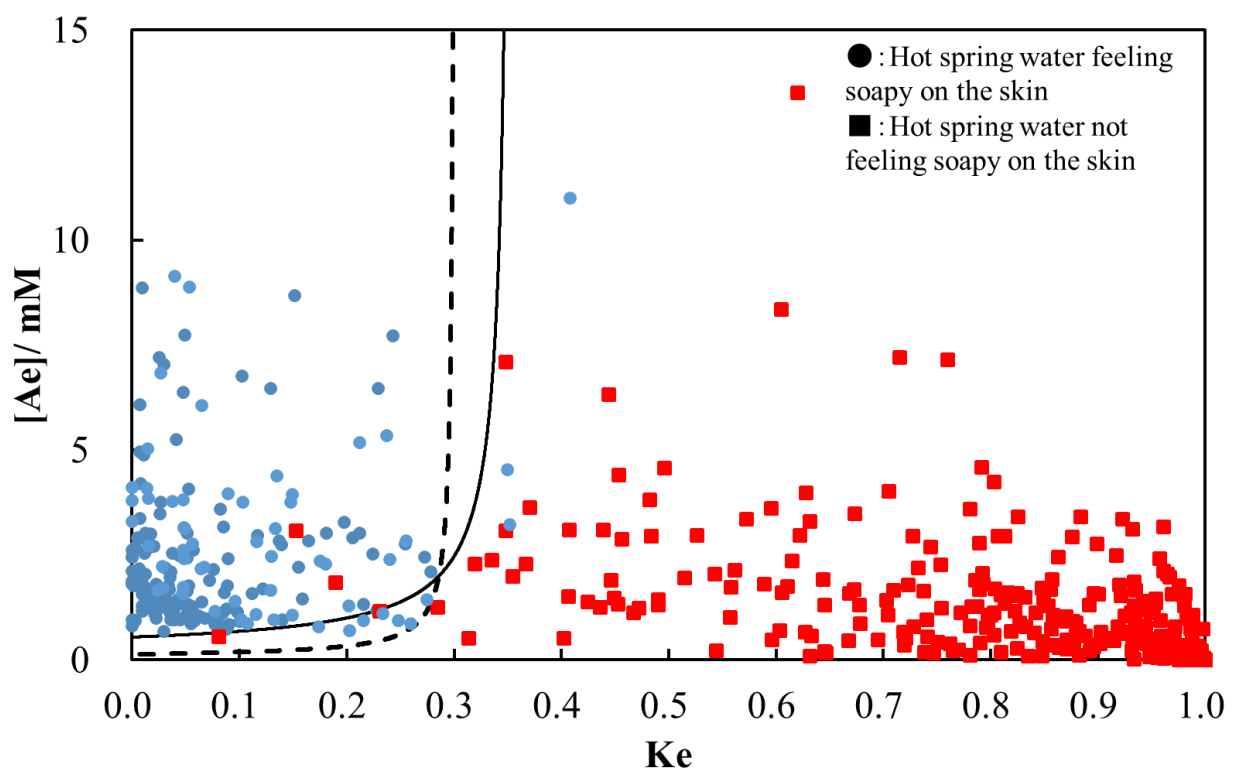


Fig. 1.12 Soapy-feel judgment evaluation of 506 hot springs in Japan based on Eq. 1.17 (solid line) and Eq. 1.18 (dashed lines).

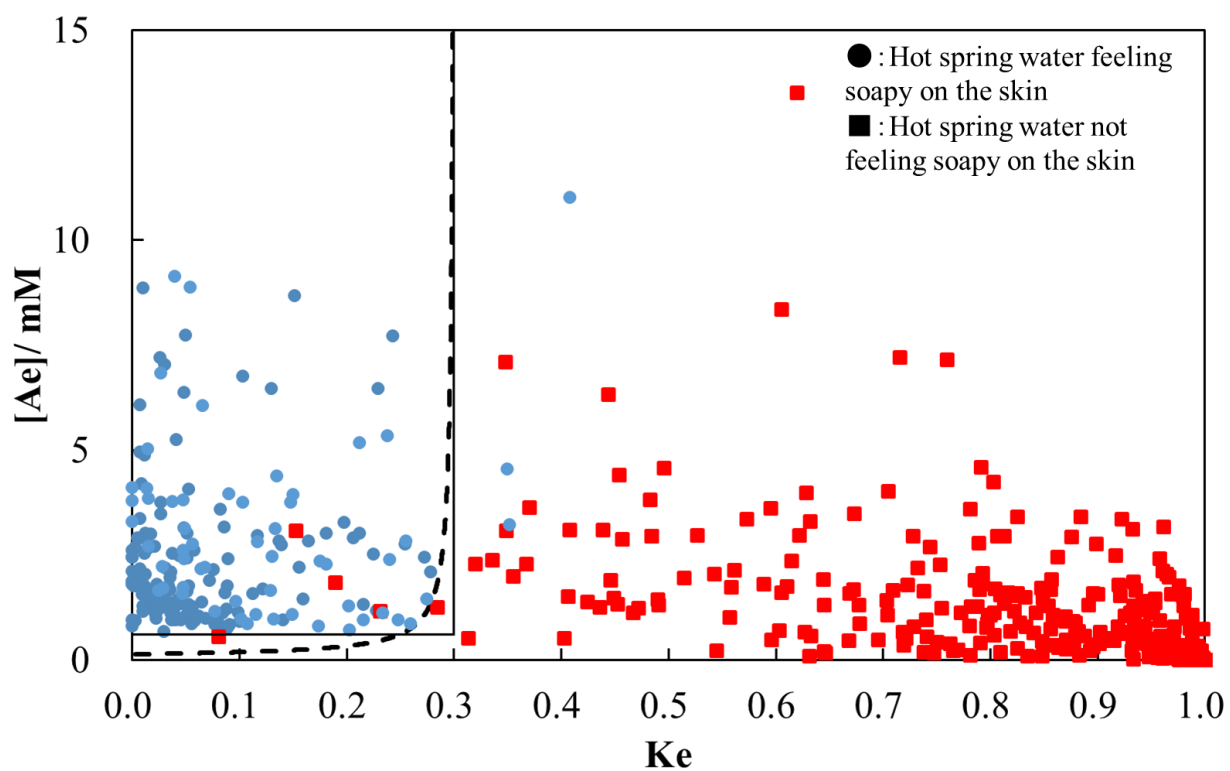


Fig. 1.13 Soapy-feel judgmental evaluation of 506 hot springs water in Japan based on Eq. 1.18 (dashed line) and Eq. 1.19 (solid lines).

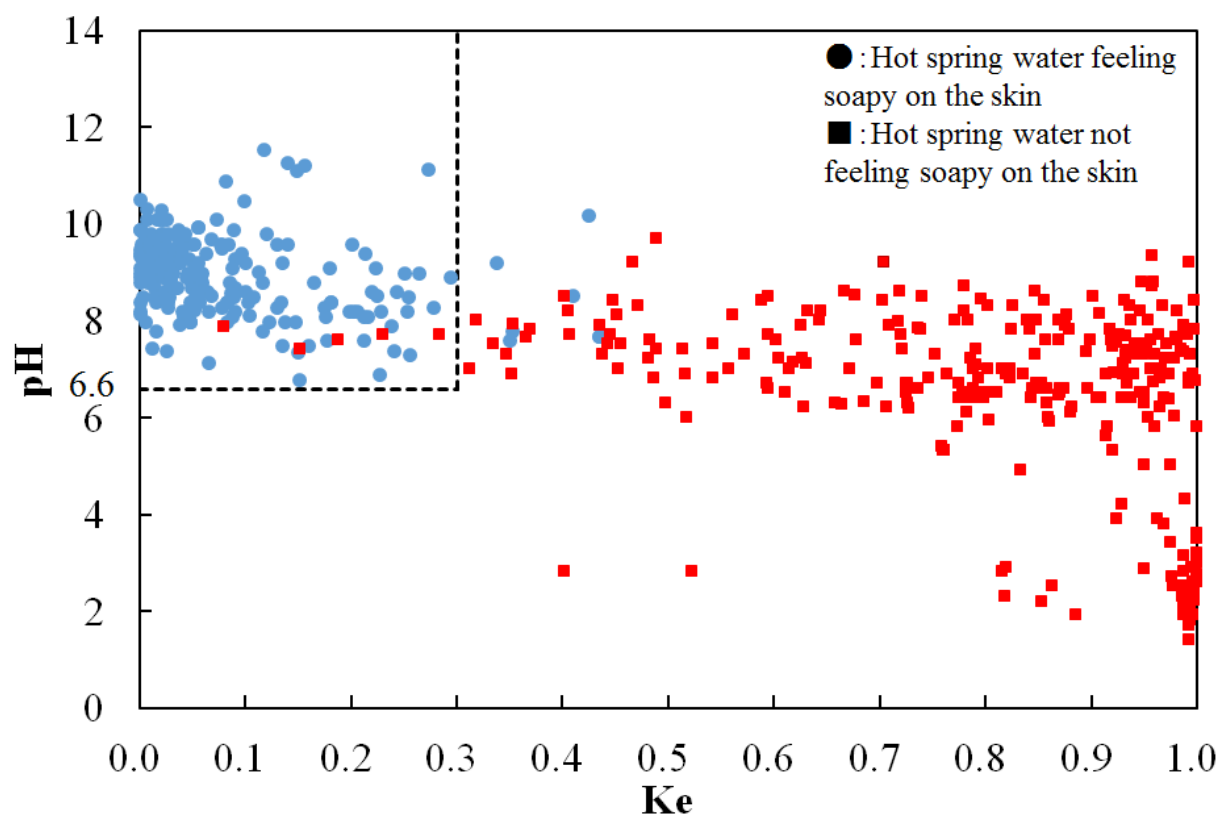


Fig. 1.14 Soapy-feel judgmental evaluation of 506 hot springs in Japan based on Eq. 1.20 (dashed lines).

結論

これまで温泉本来の本質的特性として還元系であることが提案されてきた。しかし、エージングが進行した温泉水や、これまで特に問題視されてこなかった源泉かけ流しの温泉に、レジオネラ菌などによる衛生面の問題から自治体の条例による温泉水への殺菌剤添加の義務づけは、温泉水の本来の特性である還元系を喪失させている大きな問題がある。そのためにも、還元系温泉水を誰でも容易に簡便的に評価できる手法が望まれている。また、温泉水にとって還元系は重要な意味を持つことから、人工的に還元系を強化させた温泉水や、家庭でも容易に入浴可能な還元系浴槽水を実現する意義も大きい。さらには、温泉水の評価に還元系以外に、皮膚によるスベスベやヌルヌルなどの官能評価も重要となる。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、研究内容を以下の3部構成の本論としてまとめた。

第I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、誰でもが容易に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、温泉水の有する抗酸化力(還元力)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) 新鮮な温泉水と他の天然水(ここでは、殺菌用として加えられている塩素除去した天然水を元にした水道水)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、新鮮な温泉水の成分は皮膚バリア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の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 ($\text{MgH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$) 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向上効果が確認できた水素濃度 50 ppb 以上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水素浴槽水に入浴した際の皮膚に与える効果を、真冬の 1 ヶ月間、実際の温泉水（芦野温泉）への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）が統計的有意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することができた。

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に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℃）に両手に浸し、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。

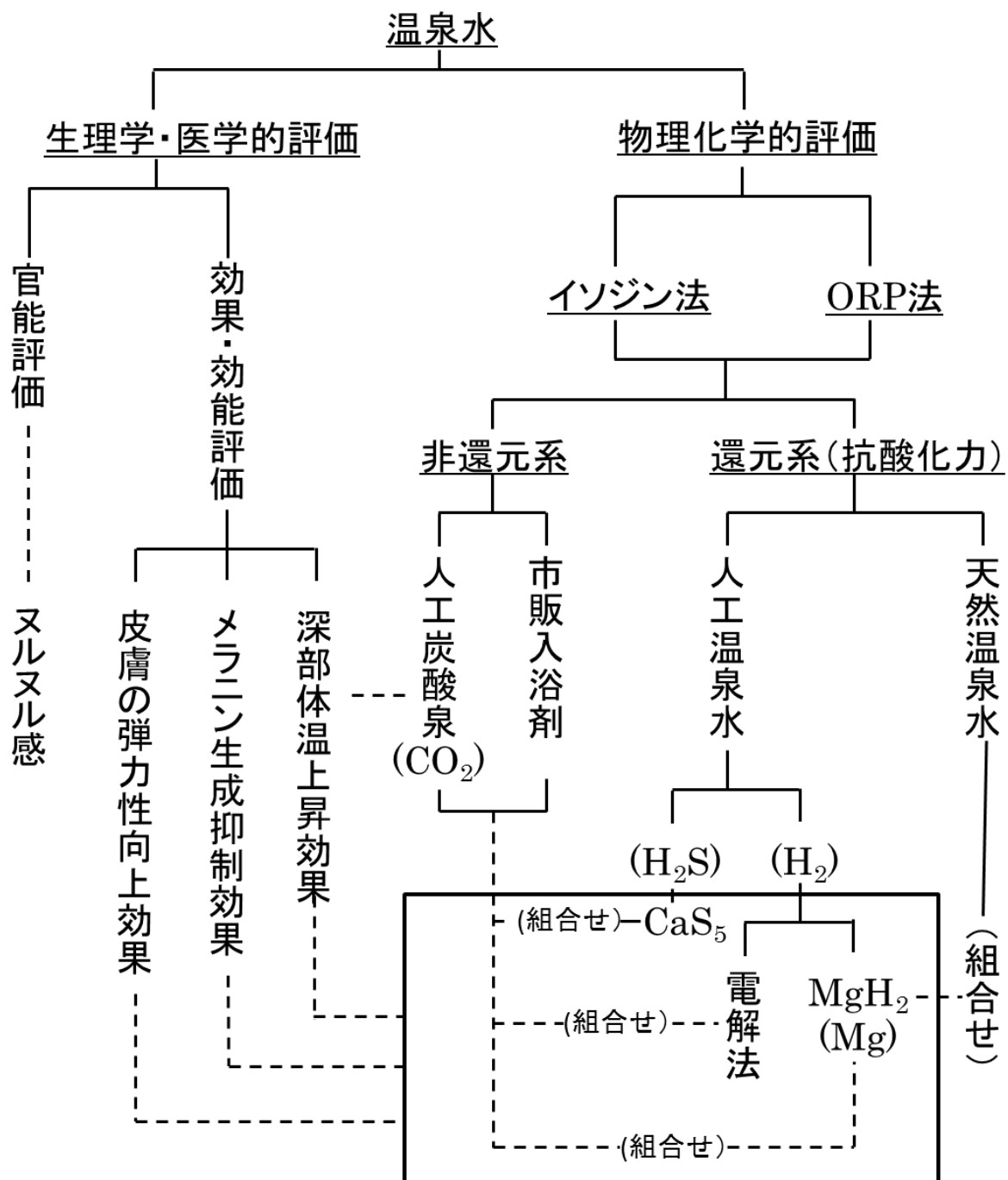
1. 皮膚のヌルヌル感は Na (K) 系のアルカリ成分が多く、Ca (Mg) が少ない程、ヌルヌル感を増し、さらには生成された Na(K)石鹸は H^+ により解離されヌルヌル感が抑制される石鹸モデルを支持する結果が得られた。また、ヌルヌル感を与える効果に、Ca と Mg および Na と K イオンに違いがないことが確認できた。
2. 一般的に皮膚のヌルヌル感イコール、アルカリ性と考えられてきたが、pH7 の中性以下でもヌルヌル感を与える条件を有する温泉水もある。
3. 皮膚にヌルヌル感を与える温泉分析表に基づくアルカリ試薬について、ヌルヌル感を強く与え、且つその強度がほぼ同じ NaOH, KOH, Na_2CO_3 , Na_2S および Na_2SiO_3 (NaOH 系アルカリ試薬)、中

間の NaBO_2 および一番弱い NaHCO_3 の 3 種類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有効アルカリ成分濃度, $[\text{Ae}]$ と, Ca および Mg 成分の合計濃度 $[\text{Ca}+\text{Mg}]$ から定量的に判別する式を提案し, 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 の温泉水のヌルヌル感の判別が温泉分析表から 98.6% の確率で可能である結果が得られた. なお, 濃度は $[\text{mM/kg}]$ を示す.
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, Na_2CO_3 などの他のアルカリ成分と差がないことが確認できた.
6. さらに, pH との関係を含めた判別がより簡便な式 (ヌルヌル感を与える温泉水: $[\text{Ae}] \geq 0.60$ および $\text{Ke} \leq 0.30$) または (ヌルヌル感を与える温泉水: $\text{pH} \geq 6.6$ および $\text{Ke} \leq 0.30$) を提案した. なお, $\text{Ke} = [\text{Ca}+\text{Mg}]/([\text{Ae}]+[\text{Ca}+\text{Mg}])$ を示す.

これらの結果から, 皮膚の官能評価を含めた入浴剤, ボディー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とした.

なお, 本論文の全体的相互関係を, Fig.1 に示す.



(組合せ): 酸化系より還元系, あるいは還元力の強化

Fig.1 The correlation of general thesis.

参考文献

- 1) 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 “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 (2011).
- 2) 栗田繕彰, タナツクソン パリア, 池田茂男, 大河内正一 “温泉水 (硫黄泉) の効能の可視化 (教育的効果)”, 温泉科学誌, **62**, 13-21 (2012).
- 3) 栗田繕彰, 池田茂男, 大河内正一 “還元系水素入浴剤の水素化マグネシウムの特性”, 温泉科学, **63**, 2-12 (2013).
- 4) Y. Kurita, K. Umeda, S. Ikeda, O. Urushibata, S. Okouchi “Effects of Magnesium Hydride as Reductive Bath Additive on the Skin”, J. Hot Spring Sci. **63**, 317-327 (2014).
- 5) 大河内正一, 古川豪, 栗田繕彰, タナツクソン パリア, 池田茂男, 漆畑修, 甘露寺泰雄 “皮膚のヌルヌル感に及ぼす温泉水の特性”, 温泉科学, **62**, 237-250 (2012).
- 6) 大河内正一, 堀口啓文, 栗田繕彰, 池田茂男, 漆畑修, 甘露寺泰雄 “皮膚のヌルヌル感に及ぼす温泉水の成分と pH の関係”, 温泉科学, **63**, 158-163 (2013).
- 7) S. Okouchi, P. Thanatuksorn, K. Numata, Y. Kurita, S. Ikeda, Y. Agishi “Effects of sulfur hot spring water with reductive characteristic on the skin”, The Proceedings of the 62nd General Assembly and International Thermalism/Scientific Congress of the world Federation of hydrotherapy and Climatotherapy at Yokohama, Japan, pp.86-87 (2009).
- 8) 温泉法第二条 (昭和 23 年 7 月 10 日法律 125 号).
- 9) 環境省, 鉱泉分析指針 (平成 26 年 7 月).
- 10) 大河内正一, 水野博, 草深耕太, 石原義正, 甘露寺泰雄, “温泉水のエージング指標としての酸化還元電位”, 温泉科学, **48**, 29-35 (1998).
- 11) 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).
- 12) 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).
- 13) 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, “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 (2002).
- 14) 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).

- 15) H. Ohnami, K. Koumura, S. Ikeda, and S. Okouchi. "ORP (oxidation-reduction potential) – pH relationship between hot spring waters and human body fluids", Proceedings of the 38th Conference of Society International des Techniques Hydrothermales(Beppu, Ohita, Japan), 320-325 (2003).
- 16) 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).
- 17) 大河内正一 “生きている温泉とは何かー身体にやさしい生体に近い水を検証するー”, くまざさ出版, 東京 (2003).
- 18) 大河内正一, 大波英幸, 甲村和之, 森本卓也, 池田茂男, “ORP 評価に基づく塩素殺菌した温泉水の泉質変化”, 温泉科学, **54**, 155-162 (2005).
- 19) 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).
- 20) 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ー野沢温泉ー”, 温泉科学, **57**, 215-225 (2008).
- 21) 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 (2008).
- 22) 大河内正一, Aileem Tamura, 外山知子, 大波英幸, 大網貴夫, 森本卓也, 阿岸祐幸, 安部寛史, 池田茂男, “ヨーロッパと日本の温泉 (飲泉) 水およびミネラルウォーターの ORP(Oxidation-Reduction Potential)と pH の関係”, 温泉科学, **57**, 185-195 (2008).
- 23) 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, “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 (2009).
- 24) 大河内正一, 沼田恒平, 大網貴夫, 池田茂男, 阿岸祐幸, “温泉水のエー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 (2010).
- 25) 大河内正一, “多硫化カルシウム入浴剤の硫黄泉としての特性”, 無機マテリアル学会誌, **17**, 169-174 (2010).
- 26) 山口静子, “官能評価とは何か, そのあるべき姿”, 化学と生物, **50** (7), 518-524 (2012).
- 27) 都甲潔, 小野寺武, 南戸秀仁, 高野則之, “センキのキホン”, ソフトバンク クリエイティブ, 東京 (2012).
- 28) 都甲潔, 飯山 悟, “トコトン追求 食品・飲料・味覚の科学”, 講談社, 東京 (2011).
- 29) Kobayashi Y, Habara M, Ikezaki H, Chen R, Naito Y and Toko K, “Advanced taste sensors based on artificial lipids with global selectivity to basic taste qualities and high correlation

- to sensor scores”, *Sensors* 10, 3411-3443 (2010).
- 30) Izumi R, hayashi K and Toko K, “Odor sensor with water membrane using surface polarity controlling method and analysis of responses to partial structures of odor molecules”, *Sensors and Actuators B* 99, 315-322 (2004).
 - 31) Izumi R, Abe H, hayashi K and Toko K, “ Odor quatification of aromatic alcohols using artificial olfactory epithelium”, *Sensors and Materials* 19, 299-307 (2007).
 - 32) やませみ：立ち寄り温泉みしゅらん一つるつる温泉の謎、http://www.asahi-net.or.jp/~ue3t-cb/bbs/special/sience_of_hotspring/sience_of_hotspring_5-6-3.htm(2014/11/01 アクセス).
 - 33) 村田容常，本間清一，“ポリフェノールオキシダーゼと褐変制御—最新の研究動向—”，*食品科学工学*, **45**, 177-185 (1998).
 - 34) A.B. Cua, K.-P. Wilhelm, and H.I. Maibach, “Elastic properties of human skin : relation to age, sex, and anatomical region”, *Arch Dermatol Res*, **282**, 283-288(1989).
 - 35) Maeda, M., Obuchi, S., Shiba, Y., Sakaki, U., Yorizumi, K., Tanaka, K. and Nagasawa, H., “Effect of the High Concentration CO₂ Bathing on the Body Temperature (1 st Report) — Changes of the deep body thermometer and the surface skin temperature by artificial high concentration CO₂ warm water bathing—”, *J. J. A. Phys. M. Baln. Clim.*, **64**, 113-117 (2001).
 - 36) Schmid, K.L.(訳：入来正躬)，炭酸浴（炭酸泉），人工炭酸泉，1，5-9 (1998).
 - 37) 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，“足背部皮膚血流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*，2，4-8 (1999).
 - 38) 萬秀憲，“炭酸ガス浴剤の進歩と課題”，*フレグランスジャーナル*，臨時増刊 No.8, 23-30(1987).
 - 39) 萬秀憲，久保裕一郎，江口泰輝，河本知二，砂川満，古本喜昭，“人工炭酸浴に関する研究（第1報）炭酸泉の有効炭酸濃度について”，*日本温泉気候物理医学会*，47，123-129 (1984).
 - 40) 萬秀憲，久保裕一郎，江口泰輝，河本知二，砂川満，古本喜昭，“人工炭酸浴に関する研究（第2報）炭酸泉の有効炭酸濃度について”，*日本温泉気候物理医学会*，47，130-136 (1984).
 - 41) 前田真治，“炭酸ガス・温水の生体への影響に関する研究”，平成 12，13 年度科研費，基盤研究（C2）研究成果報告書（2002）.
 - 42) 金原啓司，“日本温泉・鉱泉・分布図及び一覧”，通商産業省地質調査所，茨城（1992）.
 - 43) 日本化学編，化学便覧（改定 2 版）基礎編Ⅱ，p.994，丸善（1975）.

業績目録

1 論文リスト

1.1 査読論文

- 1) 大河内正一, 栗田繕彰, 吉田健作, Thanatuksorn Pariya, 池田茂男 “ヨウ素（イソジン）による温泉水の還元力評価”, (温泉科学), Vol. 61, No.2, pp.106-115, 2011.08
- 2) 栗田繕彰, Thanatuksorn Pariya, 池田茂男, 大河内正一 “温泉水（硫黄泉）の効果の可視化（教育的効果）”, (温泉科学), Vol. 62, No.1, pp.13-21, 2012.04
- 3) 大河内正一, 古川豪, 栗田繕彰, Thanatuksorn Pariya, 池田茂男, 漆畑修, 甘露寺泰雄 “皮膚のヌルヌル感に及ぼす温泉水の特性”, (温泉科学), Vol. 62, No.3, pp.237-250, 2012.11
- 4) 栗田繕彰, 池田茂男, 大河内正一 “還元系水素入浴剤の水素化マグネシウムの特性”, (温泉科学), Vol. 63, No.1, pp.2-12, 2013.04
- 5) 土屋正彦, 栗田繕彰, 深谷晴彦, 大河内正一 “液体イオン化タンデム質量分析法による水クラスターの液体表面および気相中におけるサイズ分布の解析”, (分析化学), Vol. 62, No. 12, pp. 1087-1093, 2013.09
- 6) 大河内正一, 堀口啓文, 栗田繕彰, 池田茂男, 漆畑修, 甘露寺泰雄 “皮膚のヌルヌル感に及ぼす温泉水の成分と pH の関係” (温泉科学), Vol. 63, No.2, pp.158-163, 2013.09
- 7) Y. Kurita, K. Umeda, S. Ikeda, O. Urushibata, S. Okouchi “Effects of Magnesium Hydride as Reductive Bath Additive on the Skin” (J. Hot Spring Sci.) , Vol. 63, No. 4, pp. 317-327, 2014.01

1.2 国際学会 Proceedings

- 1) S. Okouchi, P. Thanatuksorn, K. Numata, Y. Kurita, S. Ikeda, Y. Agishi “Effects of sulfur hot spring water with reductive characteristic on the skin” , (The Proceedings of the 62nd General Assembly and International/Scientific Congress of the world Federation of hydrotherapy and Climatotherapy), Vol.62, pp.86-87, 2009.11

2 会議発表リスト

2.1 国際会議

- 1) Y. Kurita, K. Numata, K. Yoshida, G. Furukawa, P. Thanatukusorn, and S. Okouchi “Effect of Hot Spring Water on the Skin(2) –Aging of hot spring waters on the suppressing of melanin formation–“ PACIFICHEM2010, Abstract No.[1S]-432 (2010. Dec, Honolulu)
- 2) K. Yoshida, Y. Kurita, T. Ohnami, P. Thanatukusorn, and S. Okouchi “Effect of Hot Spring Water on the Skin(1) –suppressing of melanin formation–“ PACIFICHEM2010, Abstract No.[1S]-434 (2010. Dec, Honolulu)
- 3) Masahiko Tsuchiya, Haruhiko Fukaya, Yoshiaki Kurita “Clusters of water, Acetonitrile and Azeotropic Mixtures in Gas and Liquid Phases Studied by Liquid-ionization Tandem Mass Spectrometry”, 19th International Mass Spectrometry Conference, Abstract, PMo-046 (2012.9, Kyoto)

2.2 国内会議

- 1) 沼田恒平, 栗田繕彰, 大網貴夫, 大河内正一, “多硫化カルシウム入浴剤の硫黄泉としての特性”, 第 62 回日本温泉科学会, 講演要旨集, Vol.7 (2009. 9, 京都)
- 2) 古川豪, 末藤ゆかり, 栗田繕彰, Thanatukusorn Pariya, 大河内正一, “皮膚のヌルヌル感に及ぼす温泉水の特性について-うなぎ湯（鳴子温泉）-”, 第 12 会温泉学会 演題 2 (2010. 3, 宮城)
- 3) 栗田繕彰, 金子裕也, 能島一樹, 大河内正一, “エネファーム（家庭用燃料電池）を利用した新たな浴槽水の提案”, 第 63 回日本温泉科学会, 講演要旨集, Vol63, pp.50-51 (2010. 10, 長野)
- 4) 吉田健作, Thanatukusorn Pariya, 栗田繕彰, 古川豪, 並木佐也加, 小野田杏奈, 西澤慎治, 傳田武彦, 森行政, 大河内正一, “硫黄泉のメラニン生成抑制効果の可視化（教育的効果）”, 第 63 回日本温泉科学会 Vol63, pp.54-55 (2010. 10, 長野)
- 5) 栗田繕彰, 大波英幸, Pariya Thanatukusorn, 峯浦麻美, 大河内正一, “水素水の皮膚と髪に与える影響”, 第 1 回分子状水素医学シンポジウム, プログラム・抄録, Vol.1, pp.28 (2011. 2, 愛知)
- 6) 栗田繕彰, Thanatukusorn Pariya, 大波英幸, 井上亮平, 大河内正一, “還元系入浴剤について—水素系入浴剤—”, 第 64 回日本温泉科学会, 講演要旨集, Vol.64, pp.54 (2011. 9, 兵庫)

- 7) 野島一樹, 大波英幸, 金子裕也, 内田泰斗, 阿岸祐幸, 栗田繕彰, 八名和夫, 大河内正一, “浴用方法の違いによる温熱効果と心拍変動について“, 第 64 回日本温泉科学会, 講演要旨集, Vol.64, pp.52 (2011. 9, 兵庫)
- 8) 並木佐也加, 栗田繕彰, 古川豪, 小野田杏菜, 大河内正一, “皮膚血流量に及ぼす泉質の影響“, 第 64 回日本温泉科学会, 講演要旨集, Vol.64, pp.53 (2011. 9, 兵庫)
- 9) 大波英幸, 栗田繕彰, 内田泰斗, 阿岸祐幸, 甘露寺泰雄, 大河内正一, “奥会津の炭酸泉について“, 第 64 回日本温泉科学会, 講演要旨集, Vol.64, pp.56 (2011. 9, 兵庫)
- 10) 峯浦麻美, Pariya.Thanatuksorn, 栗田繕彰, 大河内正一 “食品品質改善に対する水素の効果 (I) —水素による油脂の酸化抑制効果について—“, 第 58 回日本食品科学工学会, 講演要旨集, Vol.58, pp.47 (2011.9, 宮城)
- 11) 池谷崇, 栗田繕彰, 守吉祐介, 大河内正一 “ヨウ素イオンと空気系による永続的抗菌システムの可能性について (II)“, 第 123 回無期マテリアル学会, 講演要旨集, Vol.123, pp.64-65 (2011.11, 佐賀)
- 12) 栗田繕彰, Pariya.Thanatuksorn, 大河内正一 “水素系入浴剤による皮膚への効果について“, 第 2 回分子状水素医学シンポジウム, プログラム・抄録, Vol.2, pp.67 (2012.2, 東京)
- 13) 栗田繕彰, 池谷崇, 守吉佑介, 大河内正一 “ヨウ素イオンと空気系による永続的抗菌システムの可能性について (III)“, 第 124 回無期マテリアル学会, 講演要旨集, Vol.124, pp.64-65 (2012.6, 千葉)
- 14) 栗田繕彰, 梅田一樹, 大河内正一, “還元系入浴剤について (II) —水素系入浴剤—“, 第 65 回日本温泉科学会, 講演要旨集, Vol.65, pp.18 (2012. 9, 北海道)
- 15) 野島一樹, 栗田繕彰, 大河内正一, 八名和夫 “浴用方法の違いによる温熱効果と心拍変動について (II)“, 第 65 回日本温泉科学会, 講演要旨集, Vol.65, pp.20 (2012. 9, 北海道)
- 16) 並木佐也加, 栗田繕彰, 大河内正一, “皮膚血流量に及ぼす泉質の影響 (II)“, 第 65 回日本温泉科学会, 講演要旨集, Vol.65, pp.17 (2012. 9, 北海道)
- 17) 梅田一樹, 栗田繕彰, 大河内正一, 甘露寺泰雄 “(浴用) 炭酸泉について“, 第 65 回日本温泉科学会, 講演要旨集, Vol.65, pp.21 (2012. 9, 北海道)
- 18) 綱島史典, 大河内正一, 栗田繕彰, 池谷 崇, 久保田紗貴 “ヨウ素系温泉水の殺菌への新たな応用” 第 65 回日本温泉科学会, 講演要旨集, Vol.65, pp.19 (2012. 9, 北海道)

- 19) 栗田繕彰, 梅田一樹, 並木佐也加, 能島一樹, 片岡喜直, 大河内正一 “還元系水素化温泉水および水素化人工炭酸泉について”, 第 3 回分子状水素医学シンポジウム, プログラム・抄録, Vol.3, pp.67 (2013.2, 東京)
- 20) 栗田繕彰, 梅田一輝, 大河内正一 “還元系水素入浴剤の水素化マグネシウムの特性 (II)”, 第 66 回日本温泉科学会, 講演要旨集, Vol.66, pp.55 (2013. 9, 福島)
- 21) 草野枝里, 長谷川貴昭, 古川豪, 栗田繕彰, 漆畑修, 甘露寺泰雄, 大河内正一 “皮膚のヌルヌル感に与える温泉水の特徴 (IV)”, 第 66 回日本温泉科学会, 講演要旨集, Vol.66, pp.56 (2013. 9, 福島)
- 22) 梅田一輝, 栗田繕彰, 大河内正一 “光反応による水素化温泉水の提案”, 第 66 回日本温泉科学会, 講演要旨集, Vol.66, pp.60 (2013. 9, 福島)
- 23) 栗田繕彰, 迎洋介, 原田剛, 片岡直喜, 八名和夫, 大河内正一 “水素化炭酸泉の提案”, 第 66 回日本温泉科学会, 講演要旨集, Vol.66, pp.61 (2013. 9, 福島)
- 24) 鈴木千春, 庄司光里, 栗田繕彰, 大河内正一 “温泉の泉質の違いによる皮膚水分蒸散量の変化について”, 第 66 回日本温泉科学会, 講演要旨集, Vol.66, pp.62 (2013. 9, 福島)
- 25) 栗田繕彰, 長谷川貴昭, 今井翼, 大河内正一, 土屋正彦 “水 (液体) の温度によるクラスターサイズ変化の液体イオン化 MS/MS による解析”, 第 61 回質量分析総合討論会, 講演要旨集, Vol.61, pp.62 (2013. 9, 茨城)
- 26) 長谷川貴昭, 栗田繕彰, 大河内正一, 土屋正彦 “気相加熱による水クラスターサイズ変化の液体イオン化 MS/MS による解析”, 第 61 回質量分析総合討論会, 講演要旨集, Vol.61, pp.61 (2013. 9, 茨城)
- 27) 栗田繕彰, 上杉浩之, 守吉佑介, 大河内正一 “水素発生基剤としての水素化マグネシウムの浴用剤への応用”, 第 127 回無期マテリアル学会, 講演要旨集, Vol.127, pp.48-49 (2013.11, 山形)
- 28) 栗田繕彰, 梅田一樹, 大河内正一 “還元系水素入浴剤として水素化マグネシウムの皮膚に及ぼす効果”, 第 4 回分子状水素医学シンポジウム, プログラム・抄録, Vol.4, pp.66 (2014.2, 東京)
- 29) 栗田繕彰, 首藤紳介, 守吉佑介, 大河内正一 “輸液の水素化に対する水素化マグネシウムの応用”, 第 128 回無期マテリアル学会, 講演要旨集, Vol.128, pp.44-45 (2014.6, 東京)
- 30) 栗田繕彰, 岡嶋稜, 山岡卓司, 大河内正一 “水素による植物生育における抗酸化物質の増加効果”, 第 61 回日本食品科学工学会, 講演要旨集, Vol.61, pp.145 (2014. 8, 福岡)

- 31) 長谷川貴昭, 栗田繕彰, 坂口雄基, 志田保夫, 土屋正彦, 大河内正一 “誘電緩和法および液体イオン化質量分析法によるウイスキーの熟成評価の可能性について”, 第 61 回日本食品科学工学会, 講演要旨集, Vol.61, pp.85 (2014. 8, 福岡)
- 32) 栗田繕彰, 迎洋介, 森本卓也, 大河内正一 “硫黄泉の pH の違いによる還元力について”, 第 67 回日本温泉科学会, 講演要旨集, Vol.67, pp.61 (2014. 9, 鳥取)
- 33) 梅田一輝, 栗田繕彰, 大河内正一 “光反応による水素化温泉水の提案 (Ⅱ)”, 第 67 回日本温泉科学会, 講演要旨集, Vol.67, pp.62 (2014. 9, 鳥取)
- 34) 迎洋介, 栗田繕彰, 首藤紳介, 片岡直喜, 大河内正一 “高濃度水素浴槽水への入浴による生体への影響”, 第 67 回日本温泉科学会, 講演要旨集, Vol.67, pp.63 (2014. 9, 鳥取)
- 35) 庄司光里, 栗田繕彰, 大波英幸, 大河内正一 “浴槽水殺菌におよぼす水素の影響”, 第 67 回日本温泉科学会, 講演要旨集, Vol.67, pp.64 (2014. 9, 鳥取)

2.3 国外会議

- 1) Yoshiaki Kurita, Narumi Dosaka, Antonio Tsunesige, Shoichi Okouchi “APPLICATION OF ORP(OXIDATION-REDUCTION POTENTIAL) TO BACTERIA GROWTH IN FISHES AND MEATS”, Biophysical Society 58th annual meeting, Addendum & Late Abstracts Listing, Pos-L4159 (2014.2, San Francisco)

謝辞

本論文をまとめるにあたり，多くの方々から，御指導，御支援ならびにご支持を頂きました．

法政大学生命科学部環境応用化学科 大河内正一教授には，卒業研究生として研究室に配属されてから今日に至るまで，研究活動，日常生活全般に関してまで，懇切丁寧に御指導，御鞭撻を賜りました．ここに，甚大なる謝意を表します．

法政大学生命科学部環境応用科学科 緒方啓典教授，村野健太郎教授，公益財団法人中央温泉研究所元所長 甘露寺泰雄博士には，本論文審査過程において，貴重な御教示と御助言を頂きました．

法政大学生命科学部環境応用科学科（元工学部物質化学科）大河内研究室の卒業された諸先輩方，卒業生ならびに在校生の方々には，常に励まして頂き，また楽しく研究活動ができる環境を与えて頂きました．

以上に述べました方々ならびに御氏名を挙げることを略させて頂きました多くの方々に心から厚く御礼申し上げます．

最後に，長い学生生活を様々な面から支えてくれた両親に感謝致します．

2015 年 3 月 栗田 繕彰