

平成 15 年 6 月

原 著

電解還元系の人工温泉について

¹法政大学工学部物質化学科, ²健康保養地研究所, ³中央温泉研究所
大河内正一¹, 竹崎大輔¹, 大波英幸¹, 阿岸祐幸², 甘露寺泰雄³, 池田茂男¹

(平成 14 年 11 月 29 日受付, 平成 15 年 4 月 14 日受理)

Electrolyzed-Reduced Water as Artificial Hot Spring Water

Shoichi OKOUCHI¹, Daisuke TAKEZAKI¹, Hideyuki OHNAMI¹,
Yuhkoh AGISHI², Yasuo KANROJI³, and Shigeo IKEDA¹

¹ Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Hosei University

² Research Institute for Health Resort Medicine

³ Hot Spring Research Center

Abstract

Water-electrolysis with ion-exchange membranes followed by passing through activated carbon filter conducted to produce electrolyzed-reduced water that has neutral and reductive characteristics. In addition, the electrolyzed-reduced water was also confirmed characteristic of antioxidative activity. Bathing in the electrolyzed-reduced water lowered the ORP (oxidation-reduction potential) of human skin, as same as that in hot spring waters with reductive characteristic. Therefore, the electrolyzed-reduced water was expected to have a function of depressing the oxidation or aging of human skin. We concluded that the electrolyzed-reduced water is applicable to artificial hot spring water. Furthermore, we also suggested that the system have changed the oxidative characteristic of hot spring waters by addition of disinfectant such as chlorine compounds into the reductive characteristic.

Key words : water-electrolysis, reduced water, antioxidant, artificial hot spring water, ORP, chlorine-disinfectant

キーワード : 水の電解, 還元水, 抗酸化, 人工温泉, ORP, 塩素殺菌

1. はじめに

温泉は温泉法で, 湧出温度または溶解成分により定義されている。しかし, 著者らは各種温泉源

泉を ORP (酸化還元電位) - pH 関係に基づき検討し, 温泉のより本質的特徴は還元系 (大河内ら, 1998, 1999, 2000, 2002) にあることを明らかにしてきた. さらに, 温泉源泉は湧出後, 時間の経過により ORP は上昇し, 平衡 ORP に近づくことから, 平衡 ORP との偏りを表すエージング指標 AI (Aging Index) により, 温泉水のエージング現象を定量化できると報告 (大河内ら, 1998, 1999) してきた. また, 泉浴により影響を受ける我々の皮膚についても, 温泉源泉と同様に還元系にあり, 加齢により平衡 ORP に近づくことから, 温泉の新たな効能として, 皮膚の酸化や老化の抑制効果の可能性を提案 (大河内ら, 1999) してきた.

しかし, 近年エージングの進行した温泉や, 温泉源泉の節約あるいは不足のため温泉水を循環している温泉が増加してきている. 特に, 後者では衛生上の観点から, 殺菌が義務づけられ, 殺菌剤として特に塩素系薬剤が推奨されている. しかし, それら殺菌剤は酸化系であり, 温泉水の本質的特徴である還元系とは正反対の特性を有する. それ故, 殺菌により温泉水の特性が失われ, 温泉地でも家庭の浴槽 (水道水の塩素が含まれている) や, 銭湯およびプール (いずれも殺菌剤が投入されている) と変わらぬ温泉水に泉浴する状況が出現してきている.

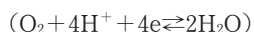
そこで本研究では, 温泉源泉の特性を有する家庭でも浴用可能な還元系人工温泉水の製造を試みると同時に, 温泉現場で殺菌と還元系の両立を可能とする温泉浴用システムの提案を行った. 還元系の水を造る方法としては, 薬剤による方法と電気化学的な方法が考えられるが, 今回後者の水の電解を利用した方法で検討することとした.

還元系の水はこれまで隔膜を有する電解槽で, 水を電解した際の陰極水が提案されている. しかし, 水を電解した場合, アルカリ性で還元系の陰極水と同時に, 酸性で酸化系の全く相反する陽極水も生成される. そのため, 陰極水を使用する場合, 約半分の陽極水が不要となる. そこで, 陰極水と同時に陽極水も利用した省水型の還元系電解水の製造が求められる. 特に最近の電解陰極水の研究で, 陰極で生成される活性水素の抗酸化能により, 活性酸素が除去されることから, DNA の酸化損傷の抑制, ガン細胞の増殖抑制, さらに抗糖尿病効果に有効であることが報告 (Shirahata ら, 1997; 白畑ら, 2000) されている. それ故, 本研究で提案した電解を利用した水は, 温泉源泉の特性である還元系であると同時に, 上記抗酸化能の機能を有する人工温泉水として期待できる.

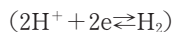
2. 原 理

図 1 に, 水道水を隔膜を有する電解装置で電解した際の, 陰極水と陽極水の ORP-pH 関係の一例を示す. なお, 図 1 の上下の実線は水の酸化分解 ((1)式) および還元分解 ((2)式) をそれぞれ表す境界線を, 破線は著者らがこれまでに提案 (大河内ら, 1998) してきた水の平衡 ORP ((3)式) を示す. なお, ORP は標準酸化還元電位 (V), 温度は 25°C 基準である.

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



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



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

図 1 の破線または(3)式は平衡系, それらより上の領域は酸化系, 下の領域は還元系を表す. すなわち, 殺菌用の塩素のため酸化系にある水道水 (●印) は, 電解によりアルカリ性で還元系にある陰極水 (○印) と, 酸性でより酸化力が強化された酸化系にある陽極水 (△印) に別々に生成される. 両者を一緒に混合させれば, 再び元の水道水に近い水となる.

ここで, 陽極水で生成される酸化系の原因となる塩素, 次亜塩素酸, 過酸化水素, オゾンなどの

活性塩素や活性酸素 (松尾, 2000) が活性炭等で除去されるなら, その ORP は酸化系 (△印) より図 1 の破線で示す平衡 ORP (▲印) まで低下する. そこで, 酸化力を失い平衡 ORP (▲印) となった陽極水を還元系の陰極水 (○印) と混合すれば, pH は中和され元の水道水の pH に近づき, 一方 ORP は陰極水と比較して平衡系の陽極水 (▲印) で希釈され, 多少上昇するものの還元系の水 (◇印) となる. それらを温泉源泉との関係で, 図 2 に模式的に示した. 陽極水も利用することで, 省水化された中性付近の還元系電解水の製造が可能となる. 温泉源泉は, 図 2 に示すように pH11 台の強酸性から pH 10 を超える強アルカリ性まで広く分布しているが, ORP はいずれも平衡 ORP より低い還元系であることから, ここで得られた中性付近の還元系電解水は, 温泉源泉の還元系の特徴を有する人工温泉水となる.

3. 実 験

図 1 の原理に示した還元系の水を製造する際, 電解槽として図 3 に示すイオン交換膜で仕切られた方式を採用した. すなわち, チタン板に白金メッキしたメッシュ状の電極間に, 陽イオンおよび陰イオン交換膜で仕切られた中央部を, 飽和塩化ナトリウム水溶液が循環し, 水はそれらイオン交換膜の外側を通す構造となっている. 一般的に, 水は電気伝導度は低く, 電解効率が悪いことから, 両イオン交換膜の間に電解質の塩化ナトリウム水溶液を介在させ, 電解させることで, それらの欠点がカバーできる. そのため, この方式は原水として用いた通水する水の特性に, 影響され難いことになる.

実験装置としては, 図 3 に示すように水 (水道水) を電解槽に通し, イオン交換膜の両側で生成された電解陽極水と電解陰極水を, 直ちに活性炭槽に通す装置を試作した. 活性炭槽を通す過程で, 陽極側で生成された活性塩素や活性酸素は除去されると同時に, 中和され, 省水化した還元水の製造ができる. 図 4 に, その電解槽と活性炭を一緒にした電解装置の外観を示す.

実験は, 図 5 に示す給湯器からの温水 (40℃) を図 4 の電解装置に通水するワンパス方式と, 浴槽水 (200 dm³, 40℃) を循環ポンプ (流量 6.0 dm³/min) により電解装置と浴槽間を循環させる循環方式を用いて, それぞれ生成した還元系電解水の ORP と pH の測定を行った. 測定値はいずれ

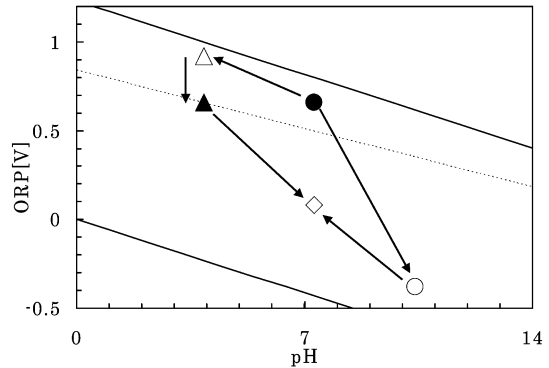


Fig. 1 Relationship between ORP and pH in electrolysis of tap water.
● : tap water, ○ : electrolyzed-cathodic water, △ : electrolyzed-anodic water, ▲ : electrolyzed-anodic water filtered through activated carbon layer, ◇ : electrolyzed-reduced water that mixed electrolyzed-cathodic water with electrolyzed-anodic water filtered through activated carbon layer.

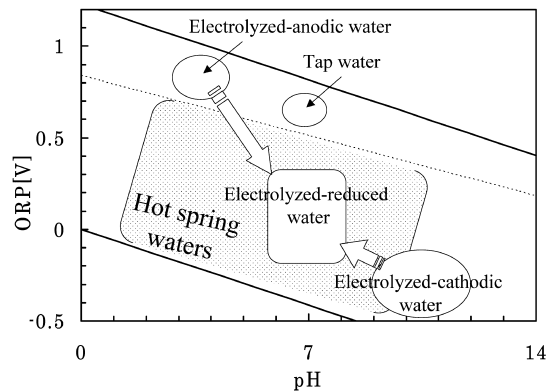


Fig. 2 Schematic relationship between ORP and pH in hot spring waters, electrolyzed-reduced water, electrolyzed-cathodic water, electrolyzed-anodic water, and tap water.

も 25℃ の水素電極基準の標準酸化還元電位に換算して、整理した。

還元系電解水の抗酸化力は、以下の方法(上垣ら, 2001)で確認した。すなわち, メトミオグロビンが過酸化水素の作用によってラジカル化した後, 2, 2'-azino-di-(3-ethylbenzthiazoline sulphonate) (ABTS) がラジカル化したメトミオグロビンの電子を引き抜き, ABTS ラジカルとなって安定な青緑色を呈することを利用し, そのラジカル反応阻止程度から抗酸化力を評価した。呈色反応は 600 nm での吸光度測定から求め, その抗酸化力を標準物質の 6-hydroxy-2, 5, 7, 8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid の物質量との比較として表した。

また, 還元系電解水で満たした人工温泉水(40℃) および水道水を同じ温度に加熱したさら湯に 5 分間入浴した前後での, 皮膚の前腕屈側の ORP-pH 関係を測定すると同時に, さら湯と人工温泉水による複数人の入浴による変化についても測定した。なお, 皮膚の測定電極は平面型のものを使用した(大河内ら, 1999)。

さらに, 温泉水を循環し, 塩素殺菌している実際の温泉システムで, 図 4 に示す電解装置を適用し, ORP-pH 関係の測定から, 殺菌と還元系が両立する浴槽システムを検討した。

4. 結果および考察

4.1 還元系電解水の製造

図 6 に, 給湯器からの温水を電解装置に通水したワンパス方式の結果を示す。図から明らかのように, 水道水の塩素により酸化系にある給湯器からの温水(●印)は電解装置を通すことで, 直ちに還元系になる結果を得た。電圧を上げ電解強度(8~13V)を増すことで, ORP が低下した還元系電解水が得られた。一方, pH は給湯よりの温水の pH とほぼ等しい値を示した。

図 7 に循環方式による結果(電解強度 13

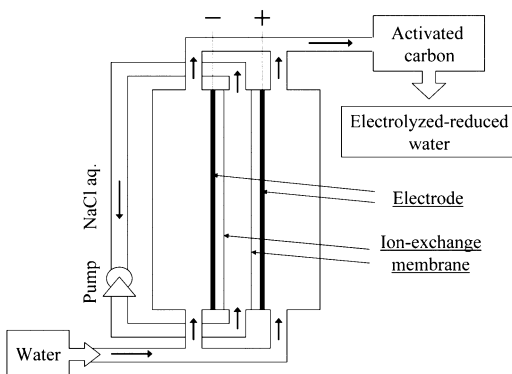


Fig. 3 Water-electrolysis with ion-exchange membranes followed by passing through activated carbon filter.



Fig. 4 Experimental apparatus for production of electrolyzed-reduced water.

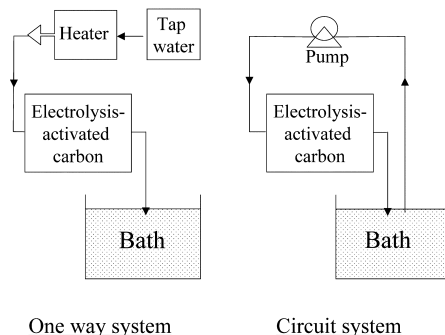


Fig. 5 Two experimental systems for production of electrolyzed-reduced water.

V) の一例を示す。水道水の塩素により酸化系にある浴槽水 (●印) の ORP は、循環時間の経過にともない還元系にシフトした。電解強度および流量調整により、浴槽水が還元系となる速さはコントロール可能であった。なお、pH は元の浴槽水とほぼ同じ値であった。

図 8 に、同一電解強度 (13V) で混合前に陰極側から採取した電解陰極水と、混合後に活性炭槽を通した還元系電解水の抗酸化能の結果を示す。図から明らかなように、電解陰極水 (図中の右端) と比較して、還元系電解水の抗酸化能は多少低下するものの、抗酸化能を有する結果が得られた。また、電解強度を上げる (8V から 13V) ことで、抗酸化能も強まる結果が得られた。これらの結果から、図 2 に示す省水化された抗酸化能を有する中性付近の還元系電解水が容易に製造できることが分った。なお、抗酸化能という場合、ここでは過酸化水素に対する結果で示したが、電解陰極水ではスーパーオキシドラジカル ($O_2^{\cdot -}$) やヒドロキシルラジカル ($\cdot OH$) などのより強力な活性酸素についても消去能 (Shirahata ら, 1997; 白畑ら, 2000) があることが確認されている。Shirahata ら (1997) は、pH 10 以上で生成させた電解陰極水を、中性付近に pH を調整して細胞レベルの実験を行っており、その抗酸化能は活性水素であることを提案している。それ故、電解陰極水の抗酸化能はアルカリに起因しているわけではないことが明らかである。

天然温泉水における抗酸化能に関して、これまで過酸化水素の分解やカタラーゼ等の酵素活性を有する温泉が報告 (中央温泉研究所, 1993) されている。しかし、これらのデータは特定の温泉を対象としたもので、温泉全般の機能とは言いきれないのが実状である。温泉源泉は湧出後、時間の経過により抗酸化能も失われることから、抗酸化能の実験は温泉源泉の採取直後に測定する必要があると思われる。しかし、採取現場で直ちに抗酸化能を測定するには、装置等の問題を含めて現在のところ難しい。著者らは代わりに ORP を、採取現場で測定してきた。ORP は電子の濃度 (活量) を表すが、抗酸化能とかならずしもイコールではない。しかし、温泉源泉がいずれも還元系であることから、抗酸化能を有している可能性は高いと考えられる。一方、ここで提案した還元系電解水では、抗酸化能を有することが確認できた。

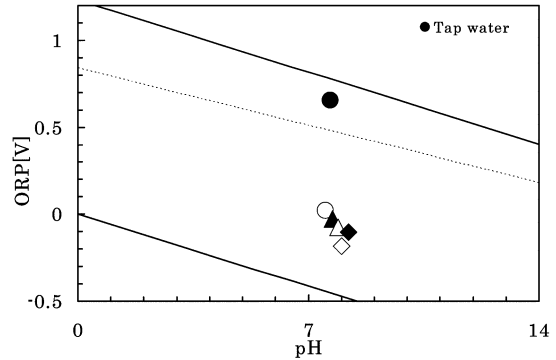


Fig. 6 Relationship between ORP and pH in one way system for production of electrolyzed-reduced water.

●, ○, ▲, △, ◆, and ◇ : 0.0, 8.0, 9.25, 10.5, 11.75, and 13.0 V of the respective voltages in the tap water-electrolysis.

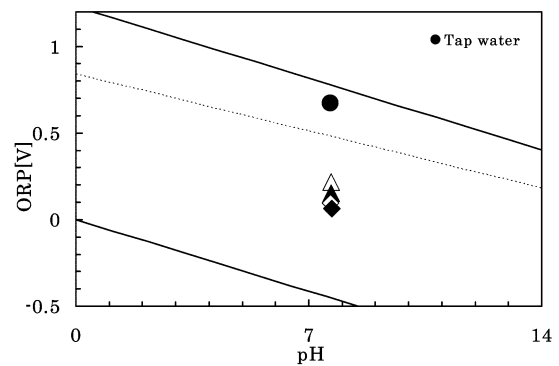


Fig. 7 Relationship between ORP and pH in circuit system for production of electrolyzed-reduced water.

●, △, ▲, ◇, and ◆ : 0.0, 5.0, 10, 20, and 30 min. of the respective times of the tap water-electrolysis at the voltage of 13.0 V.

4.2 還元系電解水による泉浴

図9に、図5の循環方式で生成させた還元系電解水の浴槽水、および電解装置を通さない浴槽水(さら湯)に、それぞれ入浴(40°C, 5分間)した前後の皮膚(前腕屈側)のORP-pH関係の結果を示す。なお、参考として著者らがこれまでに報告(大河内ら, 1999)した天然温泉に入浴した皮膚の結果も合わせて示した。図から明かなように、還元系電解水の浴槽水(□印)は天然温泉水(▽印)と同様に、入浴により皮膚のORPを入浴前の◇印および△印より、それぞれ◆印および▲印にそれぞれ低下させ、皮膚をより還元系にする結果が得られた。このことは、人間の皮膚は加齢にと

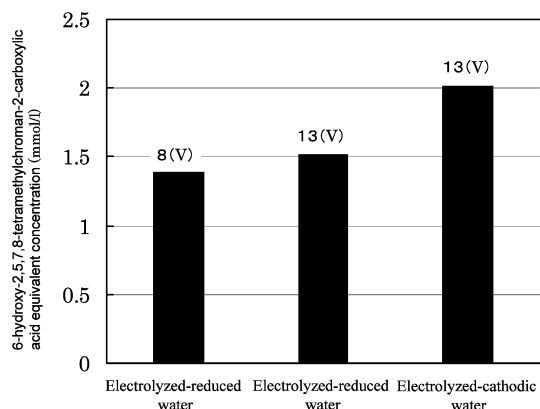


Fig. 8 Antioxidative activities of electrolyzed-reduced water and electrolyzed-cathodic water.

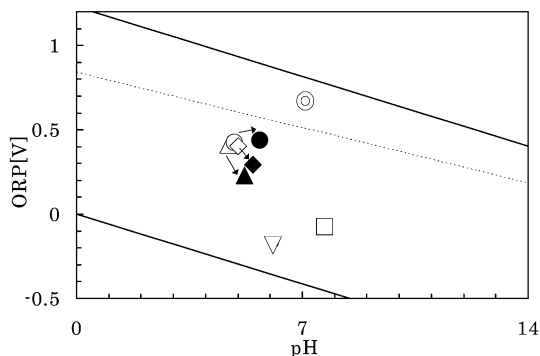


Fig. 9 Effects of bathing in electrolyzed-reduced water, the hot spring water, and tap water at 40°C on ORP and pH of human skins (bended side of right forearm).

□: hot electrolyzed-reduced water, ▽: hot spring water, ⊙: hot tap-water, ◇ and ◆: before and after bathing hot electrolyzed-reduced water, respectively, △ and ▲: before and after bathing in hot spring water, respectively, ○ and ●: before and after bathing in hot tap-water, respectively.

もないORPを上昇させ平衡ORPに近づくことから、還元系電解水の浴用水は天然温泉と同様に、皮膚の酸化および老化抑制の可能性が期待できた。これらの結果は、電解陰極水が脂質の酸化抑制をする報告(菊池ら, 2001, 宮下ら, 2001)からも、ここで得られた還元系電解水が、同様に皮膚の脂質の酸化を抑制する可能性が推察できる。それ故、本研究での還元系電解水は抗酸化性を有すると同時に、温泉源泉の特性である還元系を有する人工温泉として期待できる結果を得た。さらに、ORP, pH, 溶解ミネラル成分を調製することで、実際の天然温泉水に、より近づけた人工温泉を造ることも可能である。

一方、電解装置を通さない浴槽水(さら湯, ⊙印)では水道水の塩素のため、入浴により皮膚のORPを○印より●印に上昇させ、皮膚が酸化系にシフトする傾向が観察された。それ故、酸化系の浴用水は皮膚の酸化および老化を促進する可能性が示唆できた。水の電解陰極水をアルカリイオン水として飲用する浄水器が市販されており、同時に生成される電解陽極水を、弱酸性にあることからアストリンゼン効果を有するとして、洗顔や浴槽に有効であるとの宣伝しているところもある。しかし、この陽極水は、これまでに述べてきたように強い酸化力を有し、肌を酸化させる可能性を有する。それ故、関係者はこれに対する答えを用意すべきであろう。

また、図10には、さら湯に連続して4人が各5分間づつ入浴した際の、浴槽中の残留塩素濃度およびAI指標(Aging Index: 平衡ORPと浴槽水のORPとの差)の変化を示す。図から明らかなように、一人目の浴用で残留塩素はほぼ除去されることが分かった。この残留塩素濃度の低下は、一部揮散もある

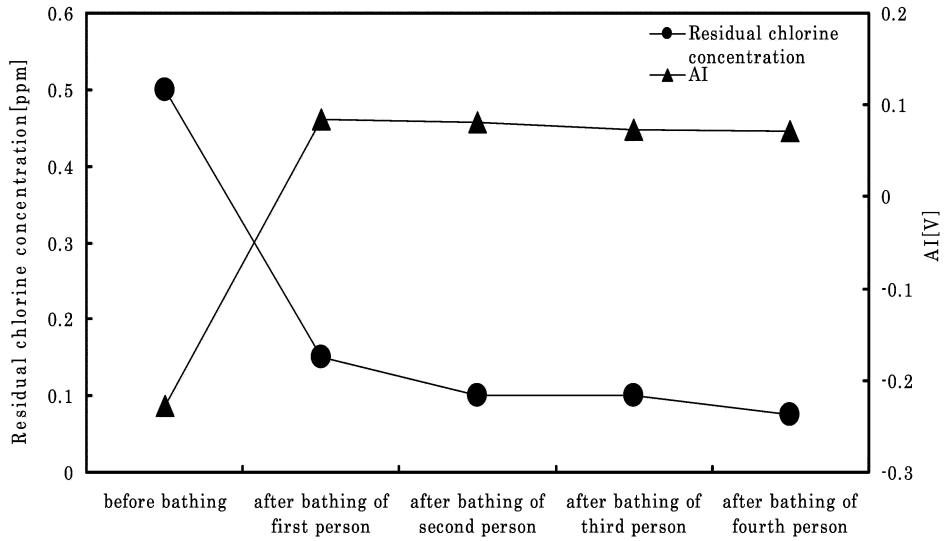


Fig. 10 Changes of residual chlorine concentration and AI after bathing of four persons.

が皮膚や皮膚に付着している汚れ物質と塩素の反応が原因と思われる。一方 AI 指標では、AI 指標がマイナスの酸化系にある浴槽水が、一人目の浴用によりゼロ付近のほぼ平衡系にシフトし、二人目以降では変化はなく、残留塩素濃度の変化とよく一致する結果が得られた。一方、還元系電解水による同様の浴用実験では、還元系にある浴槽水の AI 指標は 4 人の浴用でも変化は見られなかった。これらの結果は、皮膚が元々還元系にあることに起因する結果と思われる。

4.3 塩素殺菌された温泉の回復

表 1 に、本実験で検討した温泉 (A および B) の温泉分析表の成分を示す。これらの温泉では、図 11 に示す代表的な温泉水の循環・殺菌システムを採用している。すなわち、浴槽水をろ過し、塩素殺菌し、加熱調整して再び浴槽に戻すと同時に、不足する浴槽水を浴槽上部より温泉水として補給するというシステムである。図 12 に、これらの温泉 A および B の源泉 (●および▲印)、および図 11 のシステムで塩素殺菌した浴槽水 (○および△印) の ORP-pH 関係を示す。温泉 A

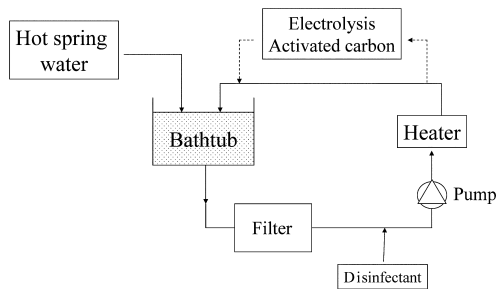


Fig. 11 Circuit system of the hot spring waters (see Table 1) with disinfection.

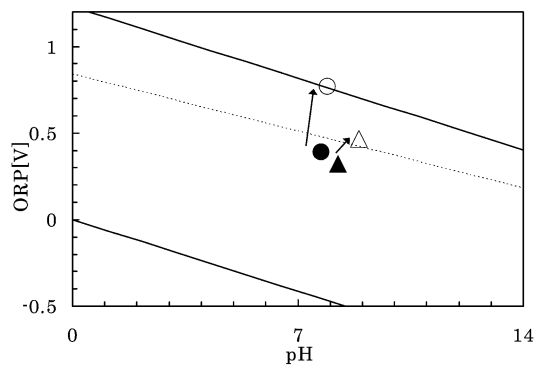


Fig. 12 Relationship between ORP and pH in the hot spring waters and their disinfected bath waters (see Fig. 11).

● and ▲ : origins in the hot spring waters of A and B (see Table 1), respectively, ○ and △ : the bath waters disinfected the hot spring waters of A and B, respectively.

Table 1 Types and components of the hot spring waters

◇ Hot spring water of Ca·Na-Cl type (A)

Anion components	mg/kg	Cation components	mg/kg
Li ⁺	0.3	F ⁻	0.3
Na ⁺	701.3	Cl ⁻	2897.2
K ⁺	52.6	Br ⁻	0.2
Mg ²⁺		I ⁻	
Ca ²⁺	1108.1	SO ₄ ²⁻	353.6
Sr ²⁺	6.2	HCO ₃ ⁻	19.3
Mn ²⁺		CO ₃ ⁻	2.8
Fe ²⁺	0.2		
Zn ²⁺	0.9		
NH ₄ ⁺	0.1		
Nondissociation components	mg/kg	Total	g/kg
H ₂ SiO ₃	54.3		5.203
HBO ₂	4.8		
HAsO ₂	0		

◇ Hot spring water of Na-Cl·HCO₃ type (B)

Anion components	mg/kg	Cation components	mg/kg
Li ⁺	0.02	F ⁻	0.5
Na ⁺	686.3	Cl ⁻	757.3
K ⁺	7.3	Br ⁻	3.2
Mg ²⁺	4.4	I ⁻	1.5
Ca ²⁺	17.5	HS ⁻	0.06
Al ³⁺	0.3	SO ₄ ²⁻	14.4
Sr ²⁺	0.3	HCO ₃ ⁻	589.5
Ba ²⁺	0.2	CO ₃ ⁻	2.4
Mn ²⁺	0.1		
Fe ²⁺	2.1		
NH ₄ ⁺	0.1		
Nondissociation components	mg/kg	Total	g/kg
H ₂ SiO ₃	33.1		2.177
HBO ₂	34.2		
HAsO ₂	0		

およびBの源泉は、ともに図12の破線より低い還元系となっているが、塩素殺菌により浴槽水はいずれも破線より高い酸化系を示した。このことから、塩素殺菌により、温泉水の特徴である還元系が失われることが分かる。

そこで、図11に示す温泉水の循環・殺菌システムの浴槽と加熱器の間に、破線で示す還元系電解装置(図4)を設置し、浴槽水を電解した。図13に、浴槽水をワンパスで電解させた結果を示す。図から明らかなように、温泉AおよびBともに、酸化系にあった浴槽水(○および△印)は、いずれもそれら源泉(●および▲印)より低い還元系(■および◆印)となることが確認できた。これらの結果から、還元系電解装置の電解強度および流量などの調整により、それら源泉と同じ浴槽水にすることが可能となる。それ故、上記システムで塩素殺菌した温泉水の還元系と殺菌が両立し、塩素殺菌した温泉水の回復が可能となる。

「公衆浴場における衛生管理要領」では、浴槽中の残留塩素濃度を、1日2時間以上0.2~0.4ppmに保つことが望ましいとのことである。そこで、この基準を遵守するために、切り替えスイッチなどにより浴槽水を還元系電解装置を通す時間と、通さないで循環する時間を調整し、実際の浴槽水中の塩素濃度をコントロールすることで、温泉水の特徴である還元系と殺菌をバランスすることが可能となる。しかし、現在レジオネラ菌が大きな問題となっており、浴槽水の塩素濃度を常時一定レベル保つ必要があるということであれば、浴槽水は常に酸化系にあり、温泉水の特徴が失われ、

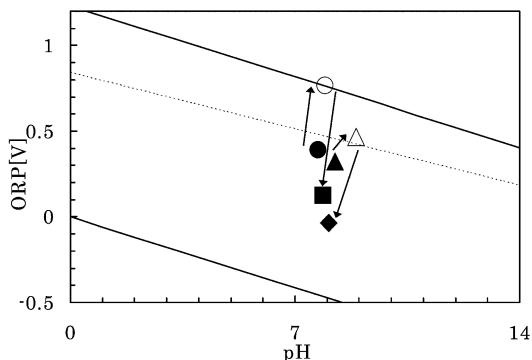


Fig. 13 Relationship between ORP and pH in hot spring waters treated the apparatus for production of electrolyzed-reduced water.

■ and ◆ : the bath waters of A and B treated the apparatus for production of electrolyzed-reduced water, respectively, ●, ▲, ○, and △ : see the figure captions in Fig. 12.

温泉本来の還元系の浴用水に入浴できないということになる。すなわち、本論文で提案したシステムの適用は無理となる。理想的には、酸化剤の塩素化合物に替わる、平衡系または還元系の特性を有し、かつ温泉成分と反応しない新たな殺菌剤の開発が望まれる。しかし、バイオフィームができないようにしっかり清掃管理などすることにより、今回提案したシステムの運用は可能と思われるが、すべての温泉の泉質に適用できるかどうかは、今後の検討が必要と思われる。本論文を契機に、今後の塩素殺菌した温泉水の回復方法を考える一助になれば幸いである。

5. おわりに

本研究で、イオン交換膜式の電解槽を用い水を電解し、生成した陰極水と陽極水を、直ちに活性炭槽を通す装置を試作した。この装置の原理は、陽極側で生成される活性塩素や活性酸素を活性炭により除去することにより、省水化した中性付近の抗酸化能を有する還元系電解水の製造を可能にした。これらの還元系電解水を浴槽水として採用したところ、天然温泉と同様に入浴後の皮膚の ORP は入浴前の ORP より低下し、皮膚の酸化および老化抑制の可能性が期待できる結果を得た。それ故、本研究で得られた電解を利用した還元系の水は、温泉源泉の特性を有すると同時に、抗酸化能の機能を有する人工温泉水として期待できる。

さらに、還元系電解装置を用いることで、温泉の塩素殺菌と温泉本来の還元系を両立する可能性を有するシステムの提案を行なった。

文 献

- 松尾昌樹 (2000) : 電解水の基礎と利用技術, 技報堂出版, 東京, 30-35.
- 菊池憲次, 岡谷卓司, B. Rabolt, 小久見善八, 才原康弘, 野口弘之 (2001) : アルカリイオン水中の溶存水素と還元活性, 第 8 回機能水シンポジウム講演要旨集, 28-29.
- 宮下和夫, 久保内宏晶, 奈良英一, 鈴木鐵也 (2001) : 強アルカリ性電解水の抗酸化活性, 第 8 回機能水シンポジウム講演要旨集, 66-67.
- 大河内正一, 水野 博, 草深耕太, 石原義正, 甘露寺泰雄 (1998) : 温泉水のエイジング指標としての酸化還元電位, 温泉科学, **48**, 29-35.
- 大河内正一, 菅野こゆき, 勝本雅之, 鈴木雅樹, 甘露寺泰雄, 漆畑 修 (1999) : 温泉水および皮膚の ORP (酸化還元電位) と pH の関係, 温泉科学, **49**, 59-64.
- 大河内正一, 菅野こゆき, 鈴木雅樹, 甘露寺泰雄 (2000) : 二酸化炭素泉の ORP と pH の関係, 温泉科学, **50**, 94-101.
- 大河内正一, 竹崎大輔, 大波英幸, 首藤祐樹, 池田茂男, 見城由紀夫, 阿岸祐幸 (2002) : 二酸化炭素泉による末梢血流量増加の 2 次元的可視化について, 温泉科学, **52**, 12-19.
- 白畑實隆 (2000) : 還元水による動物細胞の機能制御と医療への応用, 農芸化学誌, **74**, 994-998.
- Shirahata, S., Kabayama, S., Nakano, M., Miura, T., Kusumoto, K., Gotoh, M., Hayashi, H., Otsubo, K., Morisawa, Y. and Katakura, Y. (1997) : Electrolyzed-reduced water scavenges active oxygen species and protects DNA from oxidative damage, *Biochem. Biophys. Res. Comms.*, **234**, 269-274.
- 中央温泉研究所 (1993) : 環境庁委託業務報告書, 平成 4 年度温泉利用の多様化に関する調査研究, (財)中央温泉研究所, 東京, 35-61.
- 上垣隆一, 安藤 貞, 石田元彦, 高田 修, 篠倉和己, 中西克美, 河智義弘 (2001) : ハーブ類給与牛から搾乳した牛乳の抗酸化力, 農芸化学誌, **75**, 669-671.