



原 著

水素浴槽水の生成特性

大河内正一^{1)*}, 大波英幸¹⁾²⁾

(令和7年2月5日受付, 令和7年3月26日受理)

Production Characteristics of Hydrogen Bathtub Water

Shoichi OKOUCHI^{1)*} and Hideyuki OHNAMI¹⁾²⁾

Abstract

Hot spring sources are in a reducing system. To achieve reducing bathwater conditions, we have proposed that dissolving hydrogen in water (hot water) is essential. We have previously reported the use of water electrolysis as a hydrogen source. In this study, we investigated two alternative methods for hydrogen dissolution : (1) generating fine hydrogen bubbles (nanobubbles) from a hydrogen gas cylinder and dissolving them in water, and (2) using hydrogen-generating agents (Mg, Mg + acid, MgH_2 , NaBH_4 , and Al + alkali) that react with water. For the former method, experiments were conducted in actual public bathhouse and hotel bathtub. For the latter, a 200 dm³ bathtub filled with tap water heated to 40°C was used. Our results demonstrated that all tested methods, except for the use of Mg alone, easily achieved a bathwater hydrogen concentration exceeding 50 ppb ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$). Notably, the use of NaBH_4 as a hydrogen-generating agent enabled the realization of a high-concentration hydrogen bath exceeding 1000 ppb. Furthermore, NaBH_4 -based bath additives effectively removed free chlorine from the disinfectant agents used in bathtubs. On the other hand, when using molecular hydrogen from gas cylinders as a hydrogen source, hydrogen and free chlorine coexisted in the bathtub, allowing the proposal of a new bathwater system that combines both sterilization and the beneficial effects of hydrogen. Additionally, we reconfirmed the presence of hydrogen in Hakuba Happo Onsen (Nagano Prefecture), the only known natural hot spring that contains hydrogen.

Key words : hydrogen bathtub water, hydrogen generating agent, NaBH_4 , MgH_2 , Hakuba Happo Onsen, ORP(Oxidation Reduction Potential)-pH relationship

要 旨

温泉源泉は還元系にある。還元系の浴槽水を実現するためには、水(温水)に水素を溶解さ

¹⁾法政大学 〒187-0022 東京都小平市上水本町 1-16-8. ¹⁾Hosei University. *Corresponding author : E-mail okouchi@hosei.ac.jp, TEL 090-9321-3389.

²⁾(株)厚生工学研究所 〒136-0072 東京都江東区大島 8-26-16. ²⁾Applied Science Institute for Life and Health.

せることが重要と提案してきた。また、水素源として水の電気分解を利用する方法について、これまでに報告している。本研究では、水素を水に溶解させるための2つの代替方法を検討した。(1) 水素ガスボンベから発生させた微細気泡(ナノバブル)を水に溶解させる方法、(2) 水と反応して水素を発生させる水素発生剤(Mg, Mg+酸, MgH_2 , NaBH_4 , Al+アルカリなど)を使用する方法である。前者の方法では、実際の公衆浴場やホテルの浴槽で実験を行った。後者の方法では、水道水を40℃に加温した200 dm³の浴槽を使用した。その結果、水素発生剤としてMg単独を使用した場合を除き、いずれの方法でも浴槽水素濃度が50 ppb (= $\mu\text{g}/\text{dm}^3$)を容易に超えることが確認された。特に、 NaBH_4 を水素発生剤として使用した場合、1000 ppbを超える高濃度の水素浴槽水を容易に実現できた。さらに、 NaBH_4 を含む入浴剤は、浴槽の殺菌用塩素剤に含まれる遊離塩素を効果的に除去した。一方、水素源として水素ガスボンベ由来の分子状水素を使用した場合、浴槽内で水素と遊離塩素が共存し、殺菌効果と水素の有効な効果を併せ持つ新しい浴槽水の提案が可能であることを提案した。また、唯一水素を含む天然温泉として知られている長野県の白馬八方温泉において、水素の存在を再確認した。

キーワード：水素浴槽水、水素発生剤、 NaBH_4 , MgH_2 , 白馬八方温泉, ORP(酸化還元電位)-pH 関係

1. はじめに

天然水(海水, 河川水, 地下水など)の中で、唯一温泉源泉は還元系にある特殊な水であり、その還元系が温泉水の本質であることを、これまでに筆者らは提案(大河内, 2019a, 2019b; 大河内ら, 1998, 1999, 2000, 2002, 2003, 2005a, 2005b, 2008, 2009, 2010, 2011, 2015, 2018, 2020, 2024; Okouchi *et al.*, 2002; 大波ら, 2008a, 2008b; 栗田ら, 2013; Kurita *et al.*, 2014; 森本ら, 2014)してきた。実際、北は北海道から南は鹿児島までの200を越える温泉源泉を測定(大河内ら, 1998)してきた。具体的には、ヨーロッパの温泉(大河内ら, 2008), 台湾の温泉(大河内ら, 2020)を調査し、それら各国の温泉の定義は異なるにも拘らず、いずれの温泉源泉も還元系にあることを明らかにした。そこで、温泉に行かなくても水や温水を容易に人工的に還元系にする方法として、水素を水(温水)に溶解させることが有効(大河内ら, 2003, 2005b)であること。そして、その水素を溶解させた浴槽水は、①温泉源泉と同様の還元系を容易に実現(大河内ら, 2005b)②継続的入浴で、皮膚の弾力性の向上(大河内ら, 2005b; Kurita *et al.*, 2014), ③髪の手触りかき及び艶の向上(大河内ら, 2005b), ④メラニン生成抑制(大河内ら, 2010), ⑤炭酸泉と同様の身体の深部温上昇効果(Kurita *et al.*, 2014)を、それぞれ有することを報告してきた。特に、皮膚の弾力性は加齢に伴い低下(Cua *et al.*, 1990)していくことから、その低下抑制は皮膚のアンチエイジング効果(若返り効果)に繋がる。さらには、紫外線などによるシミ、ソバカスや日焼けによる色素沈着の原因物質であるメラニン生成抑制効果(Shirota *et al.*, 1994)は、肌の美白効果が期待される。また、炭酸泉と同様の深部温上昇効果は、炭酸泉の多いヨーロッパ、特にドイツでは“心臓の湯”とも呼ばれ、末梢血管障害、高血圧、心臓病などの循環器系治療に応用されてきていることから、水素浴槽水も炭酸泉と同様の効果が期待される。

そこで、水素浴槽水としては、天然ではpHが11と非常に高い白馬八方温泉(野坂, 2012; 森本ら, 2014)が現在唯一知られているのみである。一方、人工の水素浴槽水の水素源としては、Fig. 1に示すように水素ボンベからの水素ガスをナノバブル化(またはマイクロ化)して効率的に水に溶解させる微細気泡溶解法、従来の電気分解法、水との接触で水素を発生する水素発生剤による化学反応法、さらには硫黄泉への紫外線照射による光反応法などが考えられる。筆者らは、これまでに電気分解法(大河内ら, 2003, 2005b), 水素発生剤の MgH_2 を浴槽に直接溶解させる方法(栗田ら, 2013; Kurita *et al.*, 2014), さらに硫黄泉への紫外線照射(大河内ら, 2015; 新原ら, 2018)につい

○ Natural : Hakuba Happo Onsen (Serpentinization of olivine rock)

○ Artificial:

- └ UFB(Ultra Fine Bubbles) dissolution method (Ultra Fine Bubbling of hydrogen from hydrogen cylinder)
- └ Electrolysis method
- └ Chemical reaction methods:

① Reaction with water

1. $\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$
2. $\text{MgH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$
3. $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{NaBO}_2$
4. $2\text{Al} + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{Ca}[\text{Al}(\text{OH})_4]_2$
5. Flanagan Hydrogen
6. etc.

H2 generating agent	Amount of H2 per g of generating agent [g]	Theoretical bathtub H2 concentration [ppb]*
Mg	0.082	410
MgH2	0.15	760
NaBH4	0.21	1060
Al	0.11	560

*) 200 dm3 bath water

② Photolysis (UV irradiation of sulfur spring)

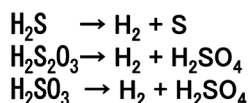


Fig. 1 Hydrogen source for hydrogen bath water.

図 1 水素浴槽水の水素源

て報告してきた。今回、電気分解法については、既に報告してきているので、微細気泡溶解法および NaBH_4 などの水素発生剤さらには市販水素入浴剤による水素浴槽水について、それら溶存水素濃度および ORP（酸化還元電位：Oxidation-Reduction Potential）-pH 関係を測定し、比較検討を行った。

また、水素を含む唯一天然の白馬八方温泉について、その水素源として、蛇紋岩化作用反応（野坂, 2012；Suda, 2014）が知られ、生成された水素が生命誕生に関係し、必要なエネルギーと有機物の合成を促したとされる説が報告されている。その水素を含む温泉として、これまで白馬八方温泉のみしか知られてこなかった理由としては、温泉法の水素成分に溶存水素が含まれていないため、これまで分析対象外で、水素に関心が向かなかったことが考えられる。今回は、白馬八方温泉の水素の存在について改めて再確認（森本ら, 2014）を行った。

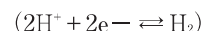
2. 水の ORP-pH 関係

水の ORP は pH の関数として、ネルンストの式に基づき (1) および (2) 式で表される (Guenther, 1975)。

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



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



(1) および (2) 式は、それぞれ水が酸化分解および還元分解する境界線を表し、Fig. 2 のそれぞれの上下の実線に対応する。それ故、通常の大気環境下では、水は上下の実線の境界線で囲まれた領域に存在し、一方、それらの外側の領域は水が分解し、水として存在できない領域を表す。また、プ

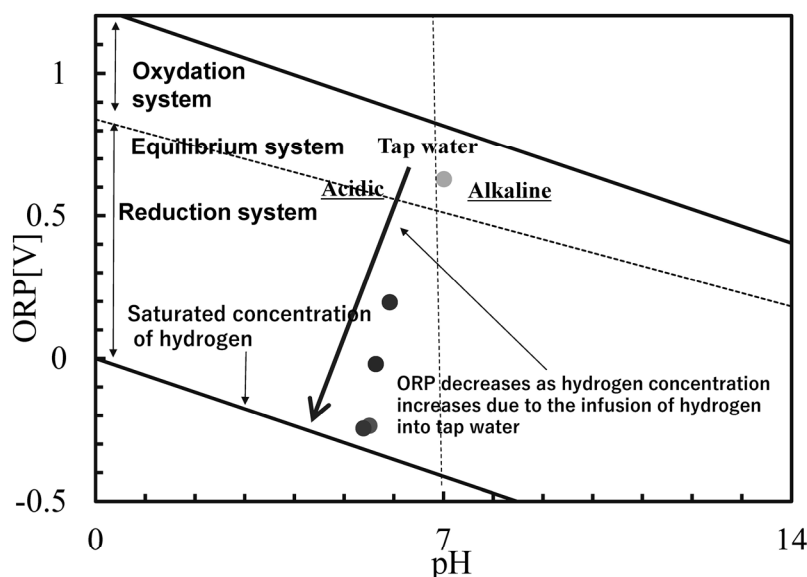


Fig. 2 ORP-pH relationship of water and change in ORP-pH relationship with dissolution of hydrogen gas.

図 2 水の ORP-pH 関係および水素ガスの溶解に伴う ORP-pH 関係の変化

ロトン濃度の中性, すなわち pH 7 に対応する電子濃度の平衡 ORP (ORP_{eq}) は, 筆者らが実験的に求めた(3)式で表され, Fig. 2 の真中の破線 (大河内ら, 1998) に対応する.

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

すなわち, (3)式の ORP_{eq} は, 水の電子的な平衡系を示し, その破線より上の電子濃度が低い ORP 領域は水が酸化系を, 破線より下の電子濃度が高い ORP 領域は水が還元系を示す. それ故, 酸化系の領域に属する水は, 鉄などの金属を酸化 (錆び) させ易く, 一方還元系に属する水はその逆の酸化 (錆び) を抑制する水となる. 人間においても, 加齢は活性酸素などによる酸化作用に関係することから, 還元系の水は酸化を抑制し, 老化抑制につながることが期待できる. なお, (1)から(3)式の ORP 値は, 25℃での水素電極に基づく標準酸化還元電位を示す. 温泉水を含めた各種水の ORP-pH 関係を測定することにより, (3)式に基づき, それらの水が酸化系, 平衡系あるいは還元系に属する水かが明らかとなり, 水の状態が評価できることになる.

Figure 2 に, 水道水に水素ガスを吹き込んだ際の ORP-pH 関係を示す. 塩素殺菌 (次亜塩素酸ナトリウム) により平衡 ORP_{eq} の破線より高い酸化系にある水道水は, 水素 (水素ボンベ) 吹き込みにより ORP は急速に還元系にシフトし, 水素の飽和濃度を示す(2)式に対応する実線付近まで低下することが分かる. それ故, 水を還元系にするのに水素の溶解が有効であることが明らかである.

3. 実 験

3.1 微細気泡溶解法 (水素ボンベ)

微細気泡溶解法は, 水素の水 (温水) に対する溶解効率の向上を目的として, 水素を微細気泡 (ナノバブル (NB)) 化して, 水に溶解させる方法である. ナノバブルの特徴として, 数十 nm~1 μm の径で, それ以上の径のマイクロバブルと異なり, 浴槽水は白濁せず, ブラウン運動をし, 水中を

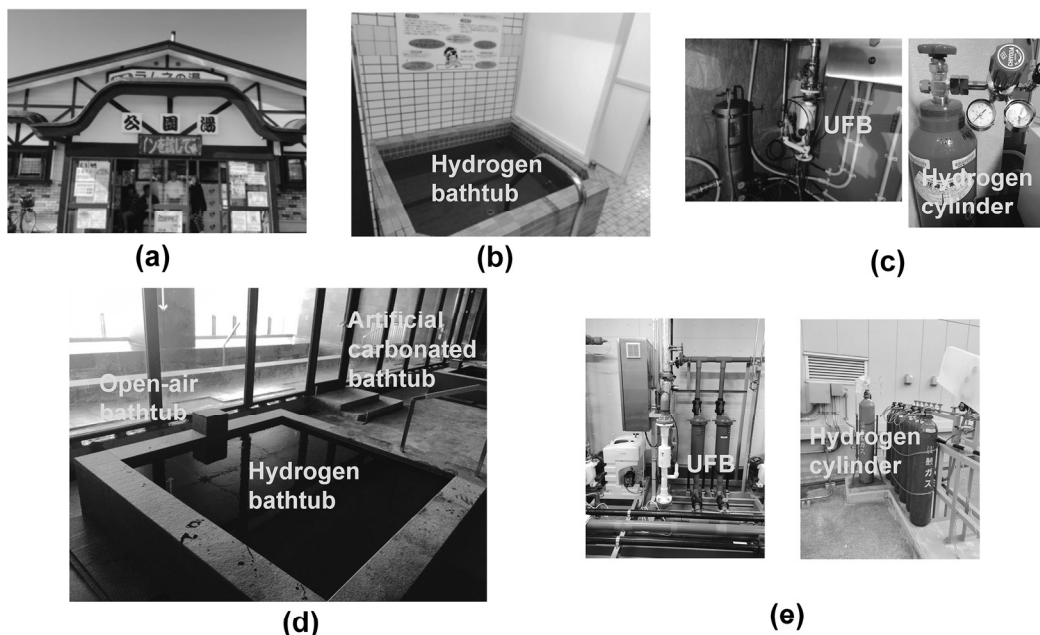


Photo 1 Experiments at a public bath in Tomakomai ((a)–(c) : Hokkaido) and a hotel in Atami ((d) and (e) : Shizuoka Prefecture).

(a) Exterior of a public bathhouse, (b) Bathtub in the public bathhouse, (c) UFB device and Hydrogen cylinder, (d) Bathroom in the hotel, (e) UFB device, and Hydrogen cylinder and Carbon dioxide gas cylinder.

写真 1 苫小牧 ((a)～(c) : 北海道) の銭湯と熱海 ((d) および (e) : 静岡県) のホテルでの実験の様子

(a) 銭湯の外観, (b) 銭湯の浴槽, (c) UFB 装置と水素ボンベ, (d) ホテルの浴槽, (e) UFB 装置と水素ボンベおよび二酸化炭素ガスボンベ

上昇してバブルの破裂も少ないとされている。そのため、水素の溶解効率の上昇と、水中からの水素ガスの逸散が抑制され、水素濃度の上昇と維持が期待できるとされている。

実験は、Photo 1a に示す北海道苫小牧の銭湯をお借りした。通常営業の浴槽に加え、小さいながらも人工炭酸泉浴槽が併設されている。その人工炭酸泉浴槽は、ナノバブル (NB) 発生装置として、UFB (Ultra Fine Bubbles ; (株)ウォーターデザイン社製) を用い、ベンチュリーのかびれの部分から二酸化炭素ガスを供給し、二酸化炭素のナノバブルを生成させ、高濃度人工炭酸泉を実現している。今回、Photo 1c 示すように、二酸化炭素ポンベの替りに水素ポンベを用い、水素浴槽水が可能か、検証した。浴槽 (Photo 1b) の大きさは 1.4 m^3 、循環水量約 $0.1\text{ m}^3/\text{min}$ 、水温 40°C で、浴槽水素濃度および ORP-pH 関係を経時的に測定した。さらには、Photo 1d に示す熱海の改装ホテルの浴槽 (浴槽の大きさ 3 m^3 、循環水量 $0.12\text{ m}^3/\text{min}$) でも、上記苫小牧の銭湯と同様の UFB (Photo 1e) を用い、水素浴槽水の実験を行った。この熱海のホテルには、通常の温泉浴槽水だけでなく、人工炭酸及び水素浴槽にも入浴可能となっている。なお、苫小牧および熱海の両水素浴槽とも、浴槽水を循環させる循環式で、そのため塩素殺菌 (次塩素素酸ナトリウム) が行われている。

溶存水素濃度は溶存水素計 (共栄電子製作所製 KM2100DH)、ORP および pH は東興化学研究所製 pH/ORP Meter TPX-999Si をそれぞれ用いた。

3.2 水素発生剤 (化学反応)

水素発生剤および水素発生剤を含む市販水素入浴剤を所定量, 家庭浴槽 (容積 200 dm³, 水道水を 40℃ に加温) にそれぞれ溶解し, 経時的に水素濃度, ORP-pH 関係を測定した. なお, 水と反応して水素を発生する水素発生剤としては, Fig. 1 に示す MgH₂ や NaBH₄, さらには Mg とクエン酸, および Al とアルカリ剤 (CaO) の組合せなどを用いた. また, Fig. 1 の表にそれら水素発生剤 1 g を 200 dm³ 浴槽水に溶解させた際に発生する水素が全て, 浴槽水に溶解したと仮定した理論浴槽水素濃度も示した.

さらに, 実際市販され利用されてきているが, その水素発生メカニズムや製法が明らかとなっていないシリカに基づくフラナガン水素 (シリカハイドレート, メガハイドレートおよびマイクロクラスターなどの名称で販売) や水素吸蔵サンゴカルシウムなどについても, 水素発生の確認を行った.

また, 源泉かけ流しの温泉 (アルカリ性単純温泉: 芦野温泉, 栃木県) で, これまでの水素発生剤として MgH₂ を用いてきたが, 新たな水素発生剤の NaBH₄ の有効性を確認する実験も行った. 具体的には, 浴槽水素濃度の効果が確認されている 50 ppb (= μg/dm³) (大河内ら, 2005b; Kurita *et al.*, 2014) 以下にならないように, 入浴可能な営業時間 (6~21 時) 内に, 3 時間おきに NaBH₄ 粉末を浴槽に投入し, 溶存水素濃度および ORP-pH 関係の変化を観察した.

3.3 白馬八方温泉 (天然水素)

白馬八方温泉は, 2014 年 9 月 (森本ら, 2014) 以来, 2020 年の 10 月に再度, 水素濃度および ORP-pH 関係を測定した.

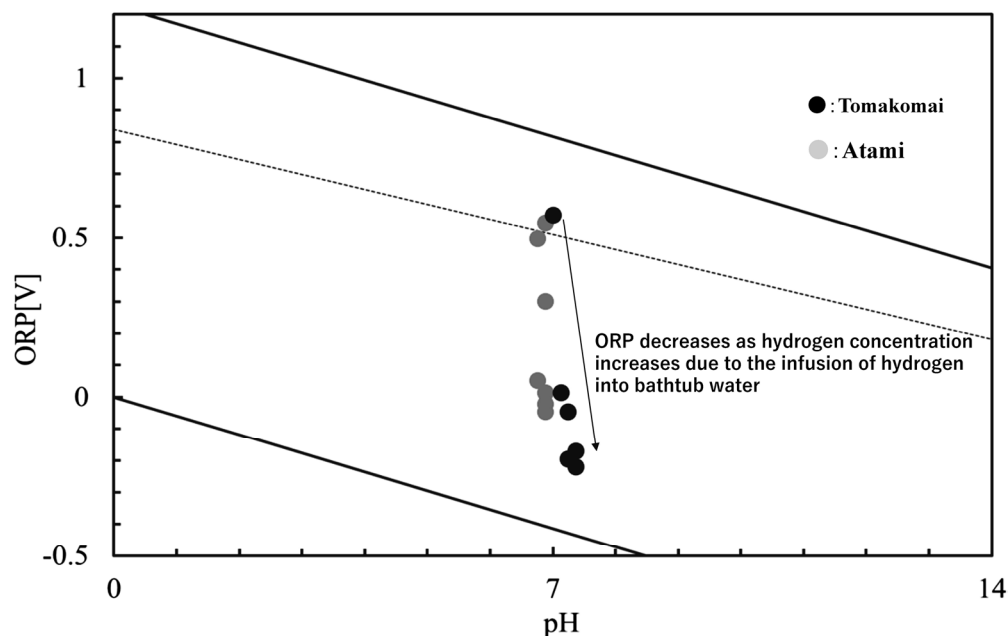


Fig. 3 Change over time of ORP-pH relationship associated with hydrogen dissolution using UFB (Ultra fine bubbles) device into bathtubs in Tomakomai and Atami (circulating bathtubs).

図 3 苫小牧および熱海の浴槽への UFB 装置を用いての水素溶解に伴う ORP-pH 関係の経時変化 (循環式浴槽)

4. 結果および考察

4.1 微細気泡溶解法 (水素ポンペ)

Figure 3 に、苫小牧の銭湯および熱海のホテルでの浴槽水の ORP-pH 関係の経時変化をそれぞれ示す。UFB 装置の稼働前の両浴槽水は、塩素殺菌により ORP は酸化系にあったが、Fig. 4 に示す水素の溶解で、直ちに還元系にシフトした。

また Fig. 4 には、熱海の浴槽水の遊離塩素と水素濃度の経時変化の一例を、表として併せて示した。遊離塩素濃度は水素濃度の上昇にもかかわらず、時間的に大きな変動がなく、これは浴槽の遊離塩素濃度が殺菌レベル以下に低下しないように管理されているためでもあるが、水素と遊離塩素は直接的に反応せず、お互いが浴槽で共存していると考えられる。苫小牧の銭湯でも同様に、水素濃度が上昇しても、遊離塩素はほぼ一定の関係が得られた。営業上、循環式浴槽では、法的に殺菌が義務化されているが、今回の結果から水素と遊離塩素との共存は可能と考えられる。それ故、これらの浴槽水への入浴は、塩素系薬剤（次亜塩素酸ナトリウム）による殺菌、特に皮膚の表面などを殺菌すると同時に、水素は皮膚を浸透し、深部温の上昇などのこれまでの効果を期待できる新たな浴槽水の提案が可能と思われる。

4.2 水素発生剤 (水との化学反応)

Figure 5 に、浴槽水 (200 dm³, 水道水を 40℃ に加温) に、水素発生剤の MgH₂ と NaBH₄ の添加量をそれぞれ変えて添加した際の浴槽水素濃度の経時変化の結果を示す。

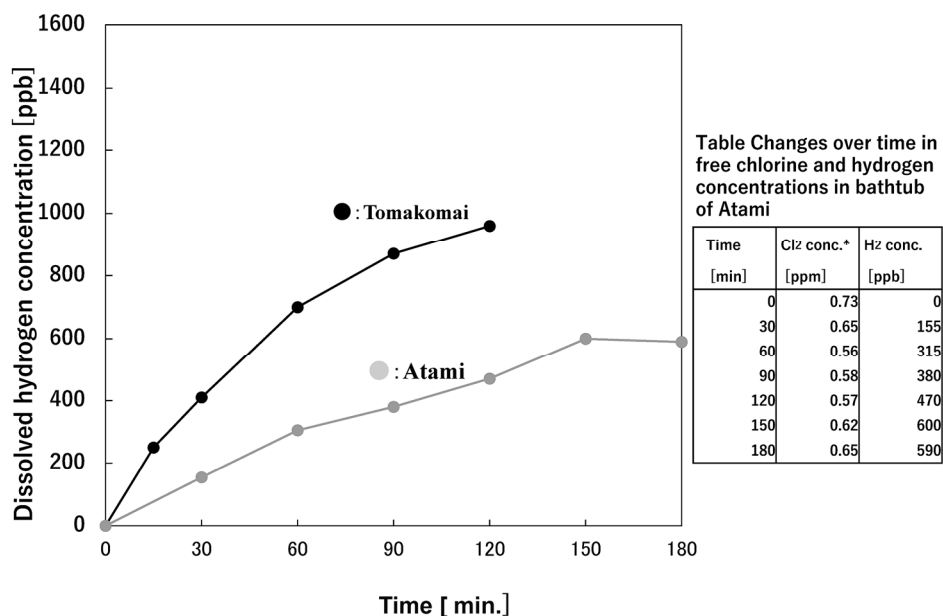


Fig. 4 Change over time of hydrogen concentration associated with hydrogen dissolution using UFB device into bathtubs in Tomakomai and Atami (circulating bathtubs).

Table shows the change over time of free chlorine and hydrogen concentrations in the bathtub of Atami.

図 4 苫小牧および熱海の浴槽への UFB 装置を用いての水素溶解に伴う水素濃度の経時変化 (循環式浴槽) 表は熱海の浴槽の遊離塩素および水素濃度の経時的変化を示す。

NaBH_4 は 2 g の浴槽への添加でも, 浴槽水素濃度は 1000 ppb を越え, 一方 MgH_2 では 3 g の添加でも 400 ppb 程度の浴槽水素濃度で, 前者が容易に高濃度水素浴槽水を可能にすることが分かる. また, Fig. 6 には, Fig. 5 の水素濃度に対する ORP-pH の変化を示す. NaBH_4 と MgH_2 と比較して

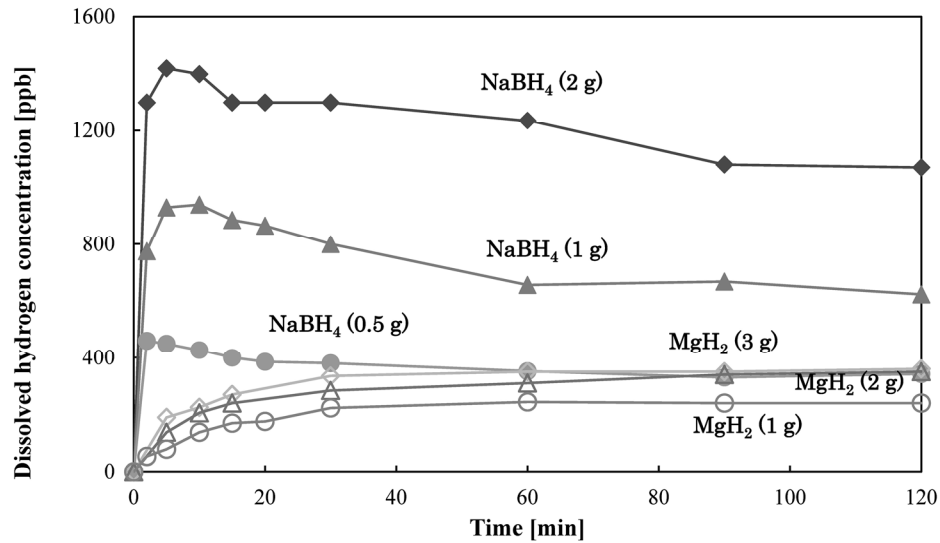


Fig. 5 Change over time of hydrogen concentration in bath water (200 dm^3 , tap water heated to 40°C) with different amounts of MgH_2 and NaBH_4 added as hydrogen generating agents.

図 5 水素発生剤の MgH_2 および NaBH_4 の添加量を変えて浴槽水 (200 dm^3 , 水道水を 40°C に加温) にそれぞれ添加した際の, 溶存水素濃度の経時変化

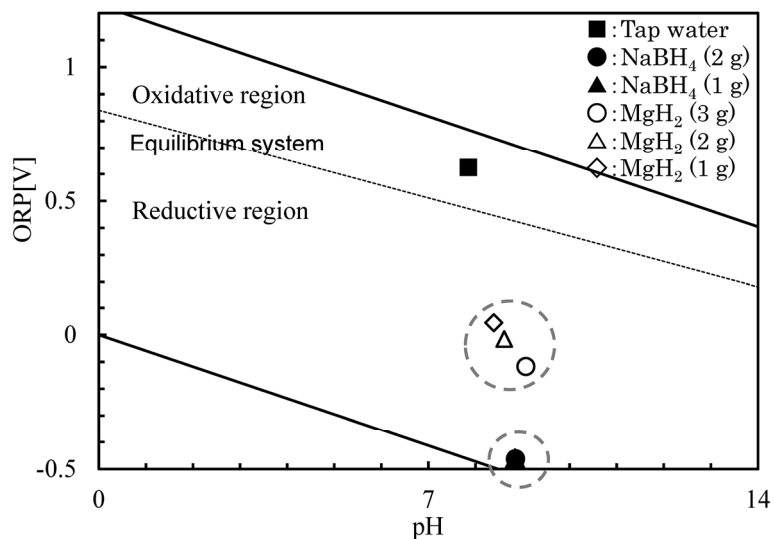


Fig. 6 ORP-pH relationship of MgH_2 and NaBH_4 to dissolved hydrogen concentration (10 min after addition) in Fig. 5.

図 6 図 5 の溶存水素濃度 (添加 10 分後) に対する MgH_2 および NaBH_4 の ORP-pH 関係

両水素発生剤ともに水との反応で、強力な還元力を示すヒドリドイオン (H^-) (小島, 2013) を発生するが, Fig. 1 の表に示すように NaBH_4 は発生水素量も 2 倍と大きく, さらに Fig. 5 に見られるように, 曲線の立ち上がりの溶存水素の勾配に大きな差があり, 水素発生剤として NaBH_4 の有効性は明らかである.

これまでは源泉かけ流しの温泉 (アルカリ性単純温泉: 芦野温泉, 栃木県) で, 実際に水素発生剤の MgH_2 を用い, 源泉かけ流しの水素浴槽水を実現 (栗田ら, 2013; Kurita *et al.*, 2014) してきた. 具体的には, 入浴可能な営業時間 (6~21 時) 内に 3 時間おきに MgH_2 粉末を浴槽に投入し, これまで浴槽水素濃度の効果が確認されている 50 ppb ($=\mu\text{g}/\text{dm}^3$) 以上で, 最高 150 ppb の範囲内で浴槽水素濃度が変動していることを確認してきている. それら水素浴槽水に, 真冬の 1 ヶ月ボランティアに入浴いただいた結果, 既に報告 (Kurita *et al.*, 2014) しているが温泉入浴および家庭入浴者と比較して, 皮膚の弾力性が向上する結果が得られた. さらに, 二酸化炭素濃度 1000 ppm ($=\text{mg}/\text{dm}^3$) の人工炭酸泉と同様に深部温が高まる結果が得られた. いずれも統計的有意差を確認している. 現在, 芦野温泉では, 前述した水素発生剤の MgH_2 に替えて, NaBH_4 を使用している. その変更理由は, MgH_2 による水素浴槽水と同程度以上の水素濃度を達成するのに, より経済的に有利なことであった. Figure 7 に, MgH_2 と同一条件で, NaBH_4 を使用した際の芦野温泉の水素浴槽の ORP-pH 関係および水素濃度の一例を示す. なお, 浴槽 ORP および溶存水素濃度は, 季節的, および日帰り温泉客の入浴者数や, 入浴者数の時間的変動などにより, 変化するが, 水素濃度は, 営業時間内 50 ppb 以上で, 水素濃度も 200 ppb を越え, MgH_2 より高い浴槽水素濃度を実現する

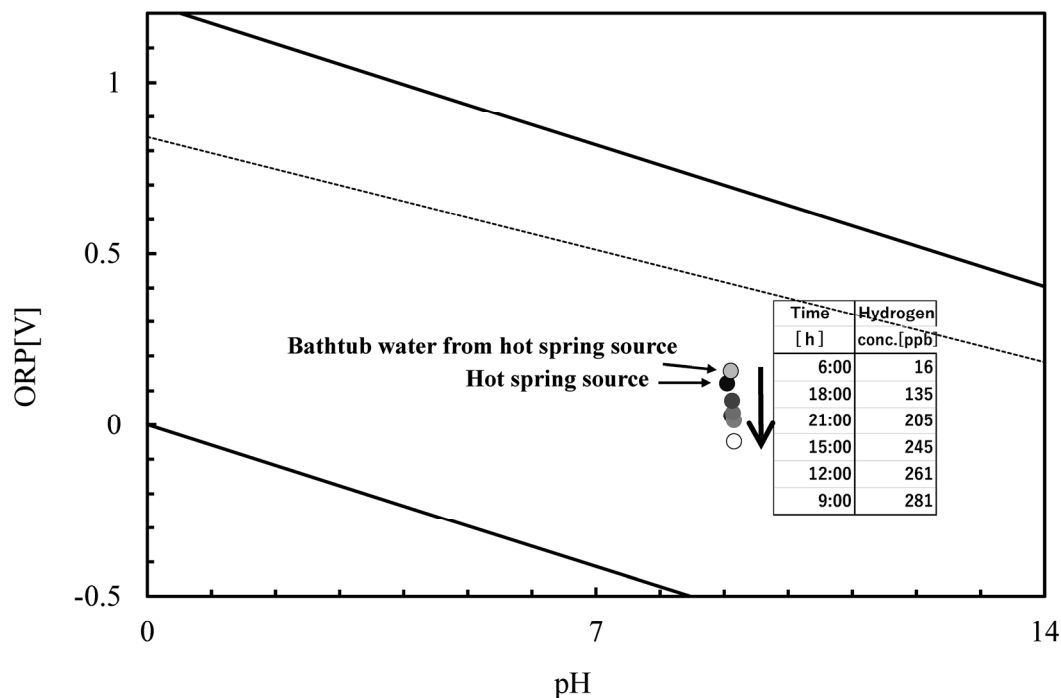


Fig. 7 ORP-pH relationship and hydrogen concentration when NaBH_4 , a hydrogen generating agent, was added every three hours during business hours (6:00 to 21:00) to the non-circulated hot spring source water at Ashino Onsen (Tochigi Prefecture).

図 7 芦野温泉 (栃木県) の源泉かけ流し浴槽に, 水素発生剤の NaBH_4 を営業時間内 (6~21 時) の 3 時間おきに添加した際の, ORP-pH 関係および水素濃度

結果が得られた。

Figure 8 に, MgH_2 を基材にした市販水素入浴剤の 4 種類 (●, ▲, ■, ◆) を, それぞれ浴槽水 (200 dm³, 水道水を 40℃ に加温) に添加した際の浴槽水素濃度の経時変化を示す。いずれの MgH_2 系市販入浴剤添加で, 水素濃度は 50 ppb 以上となるが, いずれも 150 ppb 以下であった。一方, 3 種類の NaBH_4 系市販入浴剤はいずれも 1000 ppb を越える高濃度水素浴槽水が実現した。当然, ORP 値にも Fig. 6 に示すように, 両者で大きな差が見られ, NaBH_4 系市販入浴剤は殺菌用として

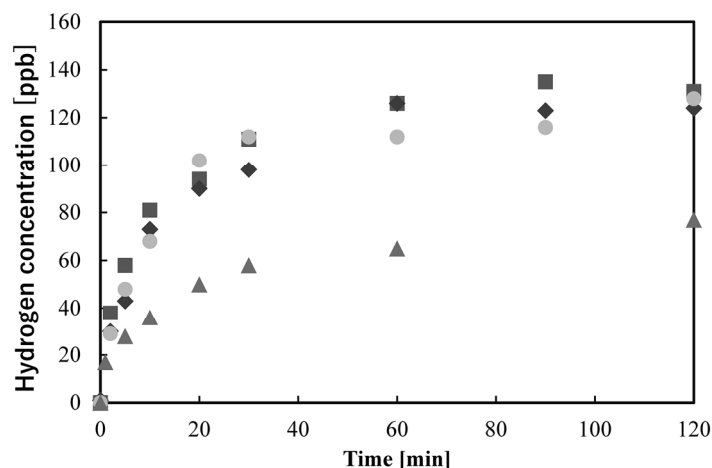


Fig. 8 Change over time of hydrogen concentration when MgH_2 (4 kinds : ●, ▲, ■, ◆) of commercial hydrogen bath salts were added to bathtub water (200 dm³, tap water heated to 40°C), respectively.

図 8 市販水素入浴剤の MgH_2 (4 種類 : ●, ▲, ■, ◆) を, 浴槽水 (200 dm³, 水道水を 40℃ に加温) にそれぞれ添加した際の水素濃度の経時変化

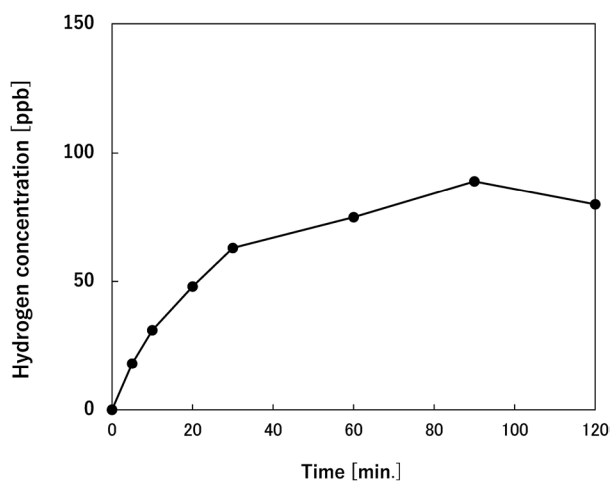


Fig. 9 Change over time of hydrogen concentration when commercial hydrogen bath salt (Al+CaO) were added to bathtub water (200 dm³, tap water heated to 40°C).

図 9 市販入浴剤 (Al+CaO) を, 浴槽水 (200 dm³, 水道水を 40℃ に加温) に添加した際の水素濃度の経時変化

水道水に含まれている遊離塩素も速やかに消去した。MgH₂ では、遊離塩素の消去速度も遅かった。

Figure 9 に、アルミニウムとアルカリ剤 (CaO) を組み合わせた市販入浴剤の浴槽水素濃度の経時変化を示す。浴槽水素濃度は 100 ppb 程度の濃度となるが、水素の大きな気泡の発生の割に浴槽水素濃度は高くならなかった。これは発生した水素気泡が大きく、大気中にその多くの水素が速やかに逸散し、水素の溶解効率が低いためと考えられる。また、反応熱も大きく、入浴中に市販 Al 系水素入浴剤と子供が接触し、火傷し、商品としての安全上の問題が問われたニュースをご記憶される方も多いと思われる。Al 系水素入浴剤は、発生する水素の気泡が大きいことから、以下に述べるような水流の強制循環などの方法は、水素と浴槽水の接触頻度を高め浴槽水素濃度を高める方法の一つとも考えられる。

また、水素として数十 ppb 程度しか浴槽に溶解しない Mg (栗田ら, 2013) でも、酸を加えることで水素発生を促進させることができる。具体的に Photo 2 に示すように、200 dm³ の浴槽 (水道水を 40℃ に加温) に、2 kg の Mg の粒子 (直径 5 mm) が入った円筒容器にクエン酸 15 g を加え、浴槽に沈め、反応促進のため円筒容器の下から、水流ポンプにより上昇流を発生させ、浴槽水を強制循環させた。発生した大量の水素の泡が確認できる。

Figure 10 に示すように、酸化系にある浴槽水は、強制循環により ORP を速やかに酸化系から還元系にシフトさせた。水素濃度は、5 分間で約 600 ppb に達し、60 分で Fig. 5 に示した水素発生剤 NaBH₄ と同様に、1000 ppb を越える高濃度水素浴槽水となった。この方法では、Mg が消耗するまで繰り返し使用できる利点もあるが、クエン酸添加で pH が 4~5 程度と酸性となり、風呂釜や排水管などの腐食が問題となる可能性がある。そのため、Mg とクエン酸の量などにより、pH が低くなり過ぎない調整が必要となる。

一方、実際、水素サプリや水素化粧品などで使用され、市販されている水素発生剤として、代表

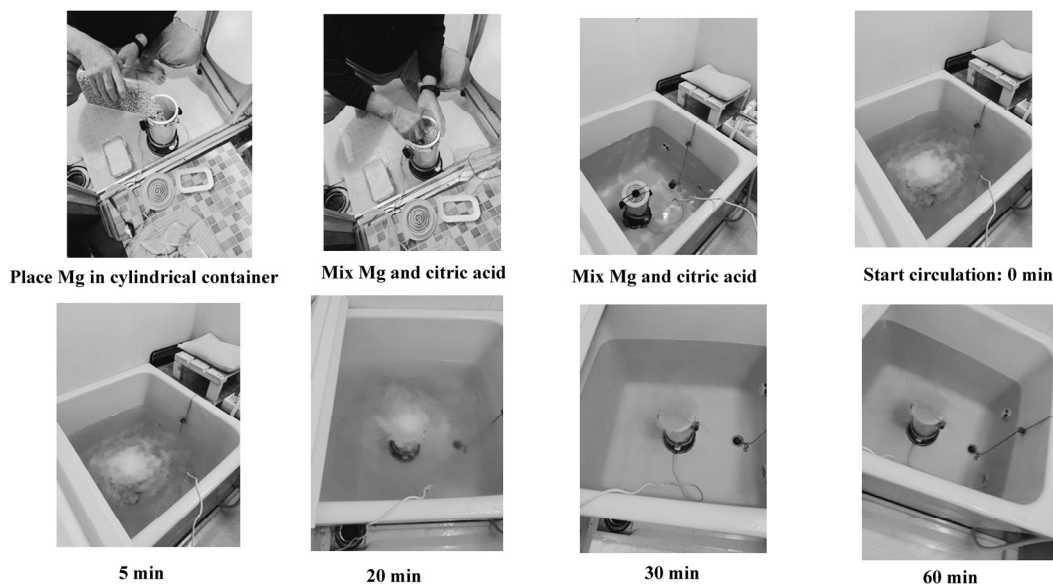


Photo 2 Hydrogen generation when a cylinder of hydrogen generating agent (Mg+citric acid) is submerged in bath water (200 dm³, tap water heated to 40℃) and the bath water is forced to circulate from the bottom to the top of the cylinder.

写真 2 水素発生剤 (Mg+クエン酸) の円筒を、浴槽水 (200 dm³, 水道水を 40℃ に加温) に沈め、円筒の下から上へ浴槽水を強制循環させた際の水素発生の様子

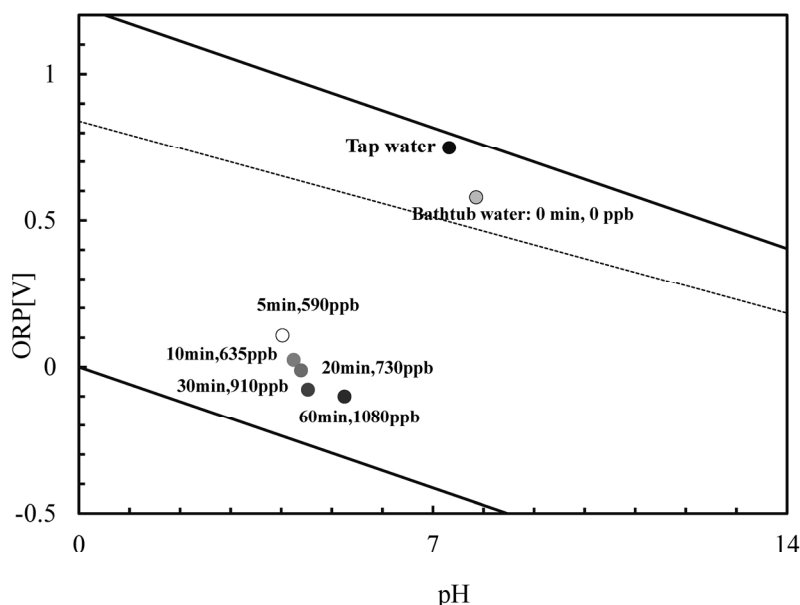


Fig. 10 Changes over time in ORP-pH relationship and hydrogen concentration of bath water when hydrogen generating agent (Mg+citric acid) is added to bath water.

図 10 浴槽水に水素発生剤 (Mg + クエン酸) を加えた時の浴槽水の ORP-pH 関係および水素濃度の経時変化

的なものにシリカに基づくとされ、製法や具体的な成分などは明らかにされていないフラナガン水素がある。この水素発生剤は、シリカハイドレートやメガハイドレート、マイクロクラスターなどの名称でも販売されている。これらを水と接触させた結果、 NaBH_4 と同様のアルカリ性を示し、さらに同程度の強力な還元力と水素発生能力を示し、水道水に含まれている遊離塩素も消去する結果（未発表データ）が得られた。しかし、それらの製法や化学成分などの具体的な中身は明らかにされていない現状がある。また、水素を発生するとされる市販水素吸蔵サンゴカルシウムなどの商品では、水と接触させても水素発生は確認できず、遊離塩素消去能も確認できなかった。

また、他の水素発生方法として、筆者らは Fig. 1 に示す硫黄泉の紫外線照射による各硫黄成分からの水素生成については既に報告（新原ら, 2018）している。硫化水素を多く含む硫黄泉の温泉関係者らは、パソコンや電化製品などの不具合や黒化による美観が損なわれる問題など多くの課題を抱えてきている。そこで、硫化水素を水素に変えることで、硫化水素の還元力などの機能を損なわず、さらに毒性を緩和する新たな水素化硫黄泉の提案を行ってきている。

4.3 白馬八方温泉（天然水素）

Photo 3 に示すように、白馬八方温泉の源泉は、約 2km 先の露天風呂施設“おびなたの湯”を経由して、約 4km 先の旅館・ホテル街へ給湯している。

それら給湯間での ORP-pH 関係および水素濃度を、Fig. 11 に示す。前回の測定（森本ら, 2014）では、1 号源泉の水素濃度 430 ppb, 3 号源泉は 170 ppb で、それらの混合泉が旅館・ホテル街まで引湯されている。しかし、引湯途中の“おびなたの湯”の水素濃度は 150 ppb であったが旅館・ホテル街ではほぼゼロであった。今回の測定では、源泉として、混合泉で 250 ppb, “おびなたの湯”

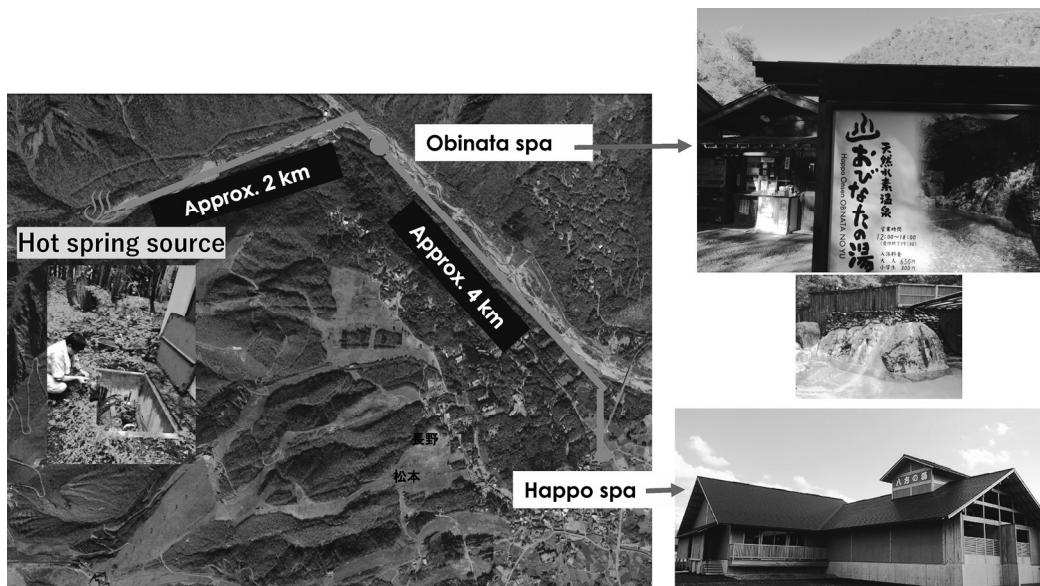


Photo 3 Hot spring water supply system from the source in Hakuba Happo Onsen (Nagano Prefecture) to the inn and hotel district.

写真 3 白馬八方温泉（長野県）の源泉からの旅館・ホテル街への温泉給湯系

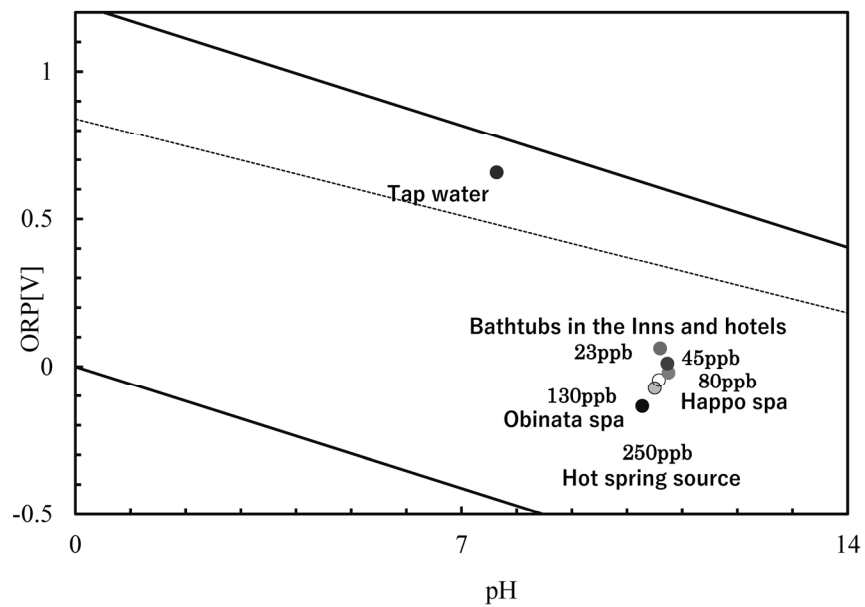


Fig. 11 Changes in ORP-pH relationship and hydrogen concentration in the hot spring system of Hakuba Happo Onsen (Nagano Prefecture).

図 11 白馬八方温泉（長野県）の給湯系における ORP-pH 関係および水素濃度の変化

で 130 ppb, そして旅館・ホテル街では数十 ppb の水素濃度が確認できた。旅館・ホテル街までの給湯系の今後の改善, 工夫により, 水素の効果が確認されている 50 ppb 以上の浴槽水素濃度が旅館・ホテル街の浴槽でも確保できるよう期待したい。

5. ま と め

Figure 1 に示す筆者らが既に報告してきた電気分解法と光分解法を除いた水素発生方法について検討した。その結果, Mg 単独および市販水素吸蔵サンゴカルシウムを除いて, これまで効果が確認されてきた浴槽水素濃度 50 ppb 以上となることが確認できた。

市販水素入浴剤の原料としては, 主に MgH_2 および NaBH_4 が使用されてきているが, 後者は 1000 ppb を越える高濃度水素浴槽水を実現した。さらに, 家庭用浴槽水の水道水に殺菌用に含まれている塩素系薬剤の遊離塩素も消去することも明らかとなった。それ故, 家庭浴槽では, 水道水に含まれる塩素系薬剤に問題のある, あるいは苦手の入浴者にとって有効な浴槽水となる。

一方, 公共温浴施設(循環式)浴槽では, 殺菌が義務付けられているため, 殺菌を無効にする水素発生剤の使用は難しい。しかし, そのような温浴施設での水素ボンベからの水素(分子状水素)は, 浴槽中の遊離塩素と反応が抑制されるため, 両者が共存できる。そのため, 浴槽の殺菌と, 入浴者の皮膚を通して水素が体内浸透することで, 殺菌と水素の効果が同時に期待できる新たな水素浴槽水が提案できる。

なお, 浴槽の水素濃度について, 1000 ppb を越える高濃度水素浴槽水の効果が必ずしも水素濃度に比例的に向上するかは, 今後の検討が必要となる。また, MgH_2 および NaBH_4 共に, 日本化粧品工業会の「化粧品の成分表示名リスト」に収載され, 前者の成分番号は 564095, 後者は 565690 で, 入浴剤原料として配合することは問題ないとされている。

引用文献

- Cua, A.B., Wilhelm, K.P. and Maibach, H.I. (1990) : Elastic properties of human skin : relation to age, sex, and anatomical region. *Arch Dermatol Res.*, **282**, 283-288.
- Guenther, W.B. (1975) : *Chemical Equilibrium*, 202-207, Plenum, New York.
- 小島由継 (2013) : 非金属系水素貯蔵材料の基礎的研究, まてりあ, **52**, 333-336.
- 栗田繕彰, 池田茂男, 大河内正一 (2013) : 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.
- Kurita, Y., Umeda, K., Ikeda S., Okouchi, S. (2014) : Effects of magnesium hydride as reductive bath additive on the skin J. Hot Spring Sci., **63**, 317-327.
- 森本卓也, 小島英和, 大河内正一 (2014) : 天然温泉における溶存水素 (H_2), 温泉科学, **64**, 296-309.
- 新原寛晃, 常重アントニオ, 大河内正一 (2018) : 光反応による水素化硫黄泉の製造の可能性, 温泉科学, **68**, 2-12.
- 野坂俊夫 (2012) : 蛇紋岩化作用における水素発生に対する岩石学的制約的条件, 岩石鉱物科学, **41**, 174-184.
- 大河内正一 (2019a) : 生きている温泉とは何か(復刻版), Amazon (Kindle および On-demand 版).
- 大河内正一 (2019b) : 水・温泉水のお話し, Amazon (Kindle および On-demand 版).
- 大河内正一, Tamura, A. 外山知子, 大波英幸, 大網貴夫, 森本卓也, 阿岸祐幸, 阿部寛史, 池田茂男 (2008) : 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 関係, 温泉科学, **57**, 185-195.
- 大河内正一, 水野 博, 草深耕太, 石原義正, 甘露寺泰雄 (1998): 温泉水のエー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, 大網貴夫, 浅井邦康, 大波英幸, 池田茂男, 阿岸祐幸 (2009): 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.
- 大河内正一, 大波英幸 (2024): 草津温泉と仕上げ湯の酸化還元電位 (ORP)-pH の関係, 温泉科学, **73**, 186-190.
- 大河内正一, 大波秀幸, 甲村和之, 森本卓也, 池田茂男 (2005a): 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.
- 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 (2005b): 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**, 55-63.
- 大河内正一, 大波英幸, 連 祥淵, 常重アントニオ, 楊 麗芳, 木村和男, 中村 徹, 甘 其銓 (2020): ORP-pH 関係に基づく台湾の温泉研究, 温泉化学, **70**, 61-69.
- 大河内正一, 新原寛晃, 栗田繕彰, 梅田一輝 (2015): 光反応による水素化硫黄泉について, 温泉科学, **65**, 104-113.
- 大河内正一, 新原寛晃, 山岡卓司, 市田叶美, 鍵和田聡, 常重アントニオ (2018): 水素による髪の紫外線ダメージ抑制効果について, 温泉科学, **67**, 134-140.
- 大河内正一, 沼田恒平, 大網貴夫, 池田茂男, 阿岸祐幸 (2010): 温泉水のエイ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.
- 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, 阿岸祐幸, 甘露寺泰雄, 池田茂男 (2003): 電解還元系の人工温泉について, 温泉科学, **53**, 1-9.
- Okouchi, S., Suzuki, M., Sugano, K., Kagamimori, S. and Ikeda, S. (2002): "Water" desirable for the human body in terms of Oxidation-Reduction Potential (ORP) to pH relationship, J. Food Sci., **67**, 1594-1598.
- 大波英幸, 森本卓也, 漆畑 修, 池田茂男, 大河内正一 (2008a): 還元系温泉水の入浴による皮膚の弾力性に与える影響—野沢温泉—, 温泉科学, **57**, 215-225.
- 大波英幸, 浅井邦康, 池田茂男, 大河内正一 (2008b): 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.
- Shirota, S. Miyazai, K., Aiyama, R., Ichioka, M., Yokokura, T. (1944): Tyrosinase inhibitors from crude drugs, Bio. Pharm. Bull., **17**, 266-269.
- Suda, K., Y. Ueno, M. Yoshizakia, H., Nakamura, K., Kurokawa, E. Nishiyama, K., Yoshino, Y. Hongoh, K., Kawachi, S., Omori, K., Yamad, N., Yoshida, S., Maruyama, S. (2014): Origin of methane in serpentinite-hosted hydrothermal systems: The CH₄-H₂-H₂O hydrogen isotope systematics of the Hakuba Happo hot spring, Earth and Planetary Science Letters, **386**, 112-125.
- 田中良昌 (2006): 皮膚の抗老化最前線 (アンチエイジングシリーズ 2), 87-93, エヌ・ティー・エス, 東京.
- (株)ウォーターデザイン (2011): <https://waterdesign-ufbdual.ne.jp/company/>