温泉科学（J. Hot Spring Sci.），74，125–137（2024）

日本温泉科学会第 77 回大会

特別講演　II

新たな泉質，“水素泉”の提案

大河内　正　一[1)]

（令和 6 年 11 月 22 日受付，令和 6 年 12 月 1 日受理）

Proposal for a New Type of Hot Spring Water: “Hydrogen Spring”

Shoichi Okouchi[1)]

Abstract

As a new method for evaluating water, we propose the ORP (Oxidation-Reduction Potential) method and have applied it to hot spring sources in Japan, Europe, and Taiwan. As a result, we have found that although the definitions of hot springs differ between countries, all hot spring sources exhibit reducing properties. Furthermore, we discovered that dissolving hydrogen in water (or hot water) is an effective way to quickly create a reducing system without the need to visit a hot spring. Therefore, we added a hydrogen-generating agent to the water in an actual hot spring flowing directly from the source, creating hydrogen-enriched bath water. Continuous bathing in this hydrogen-enriched water resulted in improved skin elasticity. Since skin elasticity decreases with aging, this improvement is associated with anti-aging and the suppression of skin aging. Additionally, bathing in hydrogen-enriched water led to a rise in core body temperature (tympanic temperature) and an increase in blood flow, similar to the effects of bathing in carbonated hot springs, compared to bathing in plain hot water. As for natural hydrogen hot springs, Hakuba Happo Hot Spring in Nagano Prefecture is currently the only known example. Since the water of this hot spring has reducing properties and promotes health, we proposed in 2016 that hydrogen springs should be added as a new category of hot spring water quality. Eight years later, hydrogen has gained even more attention as a key element in decarbonization, and large reserves of natural hydrogen have been discovered, sparking a global exploration rush reminiscent of a gold rush. It is now highly anticipated that water or hot water containing hydrogen will be found worldwide in the future. In a special lecture at the 77th Annual Meeting of the Japan Society of Hot Spring Sciences, we once again proposed “hydrogen springs” as a new category of hot spring water quality, leading the world in this development.

[1)]法政大学　〒187–0022　東京都小平市上水本町 1–16–8. [1)]Hosei University, 1–16–8 Jousuihonchou, Kodaira-shi, Tokyo 187–0022, Japan. E-mail okouchi@hosei.ac.jp, TEL 090–9321–3389. 注：本稿は大会特集号の特別講演なので，投稿規程とは異なる点はあるが，特例として編集委員会が掲載を認めた．

Key words : hydrogen spring, ORP (Oxidation-Reduction Potential), Hakuba Happo Hot Spring (Nagano Prefecture), hydrogen-generating agent, natural hydrogen

要　　旨

新たな水評価法として，筆者らはORP（Oxidation-Reduction Potential, 酸化還元電位）法を提案し，日本，ヨーロッパおよび台湾の温泉源泉に適応した．その結果，各国の温泉の定義は異なるものの，いずれの温泉源泉も還元系にあることを明らかにした．さらに，この還元系を温泉に行かなくても手短に造る方法として，水（温水）に水素を溶解させることが有効であることも明らかにした．そこで，実際の源泉かけ流しの温泉の浴槽水に，水素発生剤を添加し，水素浴槽水を造った．その浴槽水への継続的な入浴で，皮膚の弾力性が向上する結果が得られた．加齢に伴い，皮膚の弾力性は低下していくことから，逆に弾力性の向上は，皮膚のアンチエイジング，老化抑制に繋がる．さらに，水素浴槽水への入浴により，さら湯入浴に比較して，炭酸泉入浴と同様に深部体温（鼓膜温）が上昇し，血流量が増加する結果が得られた．また，天然の水素温泉としては，現在白馬八方温泉（長野県）が唯一知られているのみであるが，その温泉水は還元系にあり，健康に繋がることから，従来の温泉の泉質に，新たに水素泉を加えるべきとの提案を2016年に行った．それから8年，水素が脱炭素化の切り札として注目され，加えて莫大な量の埋蔵量が推定される天然水素が発見され，世界中でゴールドラッシュの如く探査が始まっている．今後世界中で，水素を含む水や温水が見いだされることは十分予想される．今回の温泉科学会第77回大会の特別講演で，世界に先駆け新たな温泉の泉質として，“水素泉”の提案を再度させていただいた．

キーワード：水素泉，ORP（酸化還元電位），白馬八方温泉（長野県），水素発生剤，天然水素

1. はじめに

26年前（1998年），“温泉水のエイジング指標としての酸化還元電位”というタイトルで，温泉科学会誌に論文掲載[1]されたのが，演者らの温泉研究のスタートであった．ここで，酸化還元電位（Oxidation-Reduction Potential）の英語略をORPとし，以後用いた．このORPによる新たな水評価法を温泉水に適応し，今日まで温泉科学会誌だけで，22報がORPに関係する論文[1–22]となった．当初2〜3報で終わるかと思っていたが，予想を越えた展開となった．ORP法は温泉だけでなく，食品の評価の可能性[23–25]についても明らかにした．

では，ORP法とは何か？それは，水が酸化系にあるのか還元系にあるのか，さらにはそれらが釣合った平衡系にあるのか分類・評価を可能とした．具体的には日本全国200[1]を越える温泉源泉サンプル，ヨーロッパ7ヶ国[7]および台湾全土での源泉サンプル[21]について，それぞれのORPを測定した．その結果，いずれの温泉源泉も還元系にあることが明らかとなった．さらに，温泉入浴で一番影響を受ける皮膚は，弱酸性にあることは知られていたが，新たに還元系にあることを証明[2]した．その皮膚に生成するシミ，ソバカスや日焼けによる色素沈着などの原因となるメラニン生成についても，酸化反応であることから還元系の温泉入浴は，メラニン生成を抑制[10,11]する美白効果が期待される．また，皮膚は加齢に伴い酸化されていくことから，還元系の温泉水に継続的に入浴することは，皮膚の酸化抑制，すなわち老化抑制に繋がる．

そこで，温泉に行かなくても温泉源泉の特徴である還元系の浴槽水を実現する方法として，浴槽水にビタミンCなどの還元剤を加えることも考えられる．しかし当時，浴槽水を還元系にする発想がなく，当然市販入浴剤にもなかった．そこで，筆者らは水素を水（温水）に溶解させる方法が有効であると，2000年代初めより提案[4,6]してきた．実際，家庭用浴槽水や源泉かけ流しの温泉に水素添加した結果[15,16]，前者は容易に還元系を実現し，後者はより一層の還元系となった．それら浴

槽に継続的入浴することにより，皮膚の弾力性が向上する結果が得られた．皮膚の弾力性は加齢に伴い低下[16,26]していくことから，皮膚の弾力性の向上は皮膚のアンチエイジングに繋がる．

ところで実際，水素を溶解している天然の温泉は存在するのか？その疑問について，白馬八方温泉（長野県）が現在，日本（世界）で唯一確認されている．それは，Suda らの生命誕生の研究に基づき[27]，筆者らも水素の存在を確認[17]してきている．その他の温泉で，これまで水素が発見されてこなかったのは温泉分析表に水素の項目がないため．さらには関心もなかったことに因ると思われる．水素浴槽水の有効性が確認され，さらに唯一であるが，白馬八方温泉で水素が確認されていることから，2016 年の温泉科学会誌の巻頭言[28]で，タイトル“水素は温泉法の新たな新成分と成り得るか？―水素泉の提案―”を提言させていただいた．温泉の泉質に，旧泉質名で食塩泉，硫黄泉，重曹泉など知られているが，新たに水素泉を加えるべきと提案をした．今回の特別講演を迎えるに当たって，この 8 年間に水素がエネルギー源として益々の脱炭素化の切り札として注目されてきている．その水素源として，従来の化石燃料の水蒸気改質や電気分解などによる水素生成法が一般的であったが，2018 年アフリカのマリ共和国で元々知られていたが，高濃度の天然水素（H_2：98%，N_2：1%，CH_4：1%））[29]が発電に実用化された．さらに，天然水素の世界での埋蔵量が数千年分と推定され，世界中で天然水素[30,31]の探査が急速に始まっている．天然水素の探査の過程で，当然付随して水素を含む地下水や温水も世界中で発見されることが今後十分予想される．それ故，水素がエネルギー源だけでなく，新たな温泉として水素泉が健康・美容に広く応用されていくことを期待できる．さらに，これまで効果効能が明らかとなっている温泉の泉質に炭酸泉及び硫黄泉が療養泉としても指定されている．両泉質に共通しているのは血流流量増加効果である．水素も血流増加効果を有することから，今後療養泉としての仲間入りも十分期待できる．そこで，8 年後の今回特別講演で，改めて水素泉の提案をさせていただくことにした．また，これまでに述べてきた ORP 法で明らかになったことについても，水素泉との関わりを含めて 10 の項目にまとめた．

2.　ORP 法による水評価

水評価法への筆者らの関わりは，1990 年代に大きな水ブームが興り，健康に良い水や機能水など様々な水が登場してきた．いずれの水も，科学的根拠の薄いものが多かった．その中でも特に NMR（核磁気共鳴）を用い科学的装いを纏い，社会的に一番大きな影響を与えた“クラスターの小さい水”が登場した．水分子が葡萄の房のように繋がった塊り（クラスター）が，小さい程，水として健康に良く，美味しい水との説であった．水分子のクラスターが大きいか，小さいかの視覚的説明にも理解し易く，マスコミも大きく取り上げ，水関連企業も含めて社会的に大きな影響を与えた．筆者らは，この機能水に関して 1993 および翌 94 年に水のクラスターに関する論文[32,33]を発表し，その科学的装いが全くの誤解に基づく誤りであることを明らかにした．2005 年にやっと東京都は，消費者などからのクレームを受け，筆者らの論文を基に，クラスターが小さい水に全く根拠が無いことを警告するに至った．その誤りが社会的に容認されるのに 10 年を越える歳月を要した．その過程で，健康に良い水とは何か？という課題が，筆者らにも問われることになった．そこで当時，健康と正反対の対極にある物質として，癌や成人病，さらには寿命にも関係している活性酸素に注目した．活性酸素は相手を酸化させることから，その正反対の還元系の水が有効と考え，水の新たな評価法として，酸化還元電位（ORP）に基づいた新たな手法を以下に提案[1]した．

水の状態を，ネルンストの式に基づき ORP と pH で表すと(1)および(2)式で与えられる．

$$ORP = 1.23 - 0.059\,pH \qquad (1)$$

$$(O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftarrows 2H_2O)$$

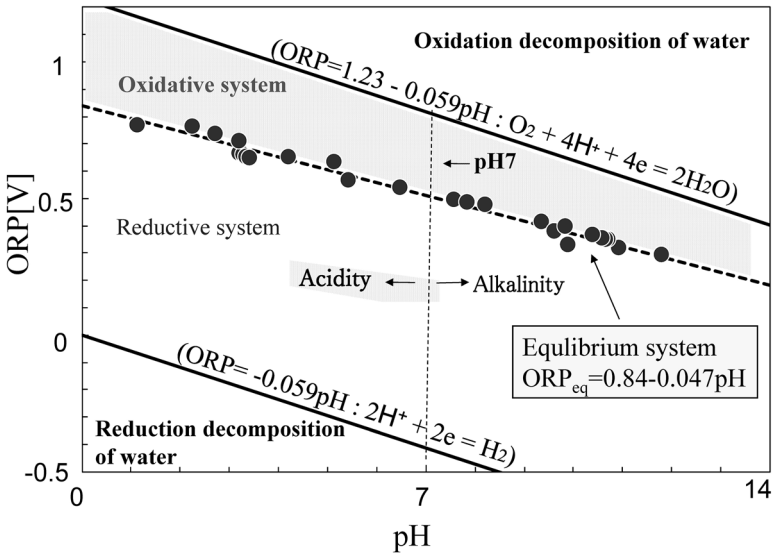

Fig. 1　The new method for water evaluation based on ORP (Oxidation-Reduction Potential)-pH

図 1　ORP（酸化還元電位）-pH に基づいた新たな水評価法

$$ORP = -0.059\,pH \qquad (2)$$
$$(2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2)$$

(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. 1 の上下の実線に対応する．それ故，通常の大気環境下では，水は上下の境界線で囲まれた領域に存在する．また pH 7 の中性に対応する電子濃度，平衡 ORP（ORP_{eq}）は，筆者らが実験的に求めた(3)式（Fig. 1 の破線）で示される．

$$ORP_{eq} = 0.84 - 0.047\,pH \qquad (3)$$

すなわち，(3)式の平衡 ORP_{eq} は，水の電子的な平衡系を示し，Fig. 1 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と期待できる．しかし，還元系がすべて良いとは限らないことも認識しておくべきである．なお(1)から(3)式の ORP 値は，いずれも 25℃での水素電極に基づいた標準酸化還元電位を示す．

温泉水を含めた各種水について，ORP 法に基づき測定することにより，それらの水が酸化系，平衡系あるは還元系にあるかが分かり，水の状態が評価可能となる．

3.　ORP 法の温泉水への適用

ORP 法の有効性を，これまで健康に良いとされてきた温泉水に適用し，検証した．Figure 2 に，日本全国 200 を越える温泉源泉サンプル[1]，ヨーロッパ 7 ヶ国，35 の温泉地の 80 を越える源泉サンプル[7]，さらに台湾全土での 21 の源泉サンプル[21] の ORP-pH 関係を測定した．その結果，各国の温泉の定義は異なるものの，いずれの温泉源泉も還元系（Fig. 2 の破線より低い領域）にあるこ

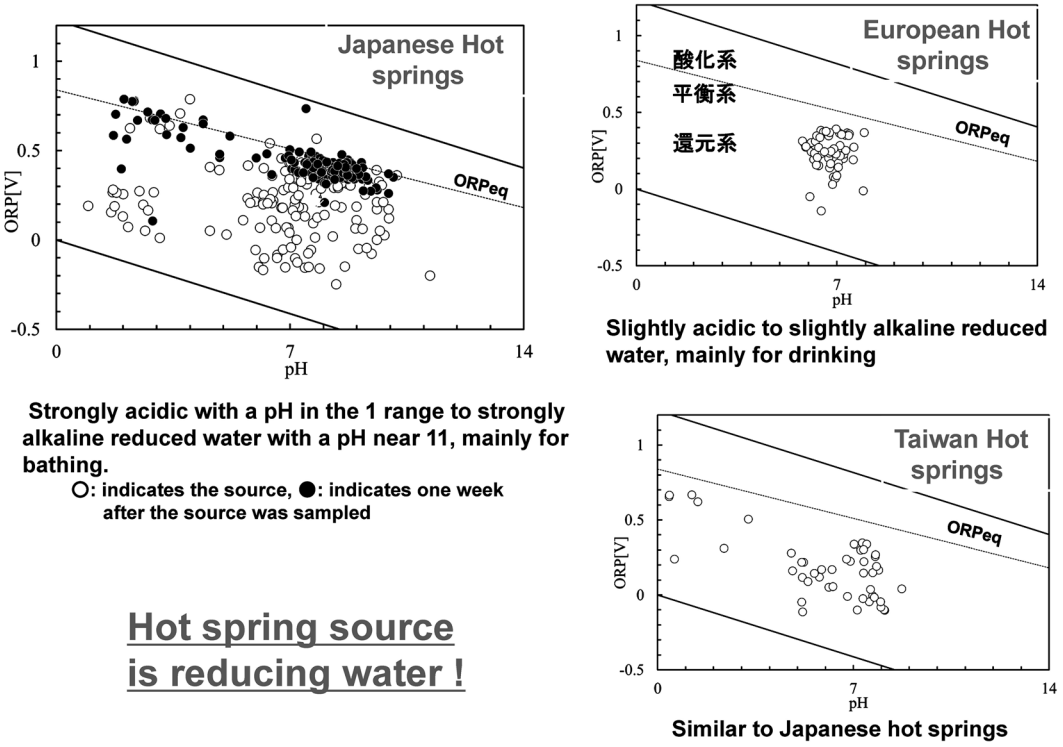

Fig. 2　Relationship between ORP and pH of hot spring waters in Japan, Europe, and Taiwan

図 2　日本，ヨーロパおよび台湾の温泉の ORP-pH 関係

とが明らかとなった．さらに，これら温泉源泉は湧出後，時間経過にともない効果が失われるエイジング現象についても定量化[1]できることを明らかにした．具体的には，Fig. 2に示す日本の温泉で，○印は源泉，●印は源泉湧出後 1 週間の測定データを示し，いずれのデータも 1 週間経過後の ORP は上昇し，同時に破線の平衡 ORP に近づいている．すなわち，湧出後の源泉は酸化され，ORP を上昇させている．すなわちエイジング現象が観察でき，平衡 ORP と源泉の ORP との時間的差を測定することにより，エイジングの進行度合いや割合を数値化でき，エイジングの定量化が可能となった．それ故，温泉源泉は還元系で，湧出後，エイジングが進行することから源泉と浴槽間での給湯の時間短縮を工夫するなどで，より新鮮な浴槽水に入浴が可能となる．循環式浴槽では，人間などが持ち込む栄養素によりレジオネラ菌を含む菌類が増殖するため，殺菌が義務付けられている．殺菌には，一般的に塩素系薬剤が使用されてきているが，それらは酸化剤であるため還元系の温泉水を酸化系にするため，歴史的にも源泉かけ流しが本来的温泉入浴であることを理解すべきである．

また，温泉入浴で一番影響を受ける皮膚は，弱酸性にあることは知られていたが，新たに還元系にあることを証明[2]した．その皮膚に生成するシミ，ソバカスや日焼けによる色素沈着などの原因となるメラニン生成についても，酸化反応であることから還元系の温泉入浴は，メラニン生成を抑制[10,11]する美白効果が期待できる．さらに，皮膚は加齢に伴い酸化されていくことから，還元系の温泉水に継続的に入浴することは，皮膚の酸化抑制，すなわち老化抑制に繋がる．Figure 3 に，メラニン生成メカニズムを示す．美白をもたらすには，皮膚の漂白作用を含めて，当然色素沈着の原因物質となるメラニン生成を抑制することが重要となる．メラニンは皮膚表皮の基底層に存在す

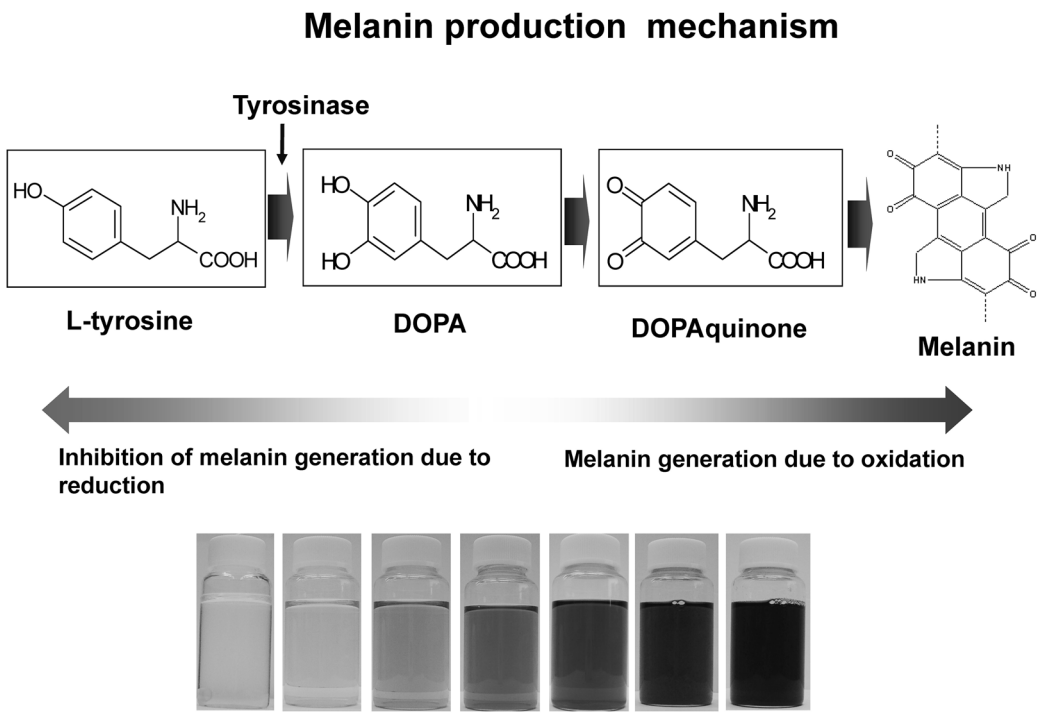

Fig. 3　Melanin formation mechanism
図 3　メラニン生成メカニズム

るメラノサイトで，チロシンを基質として，酸化酵素のチロシナーゼによりメラニンが生合成[34,35]される．それ故，還元系の温泉水による抗酸化力はチロシナーゼの酸化反応を抑制し，メラニン生成を抑制することが期待される．Figure 4 には，精製水，新鮮な温泉水（野沢温泉），ビタミン C 水溶液および時間経過し，エイジングが進行した温泉水での，メラニン生成抑制効果は新鮮な温泉水とビタミン C 水溶液で観察[10,11]され，いずれも還元系である．また，エイジングが進行した温泉水にはメラニン生成抑制効果が失われることが明らかである．

4.　還元系の水（温水）の製造

還元系の水（温水）を製造する方法として，(2)式に基づき水素を溶解させることが有効となる．すなわち，(2)式は，Fig. 1, 2 および 5 に示す上から 3 番目の実線に相当し，水素の飽和濃度に対応する．それ故，Fig. 5 に示すように，水（水道水）に水素（水素ボンベから）をバブリングし，水素を溶解させることにより，ORP は殺菌用の塩素により酸化系にある水道水は，還元系にシフトし，水素の飽和濃度の(2)式のラインに容易に近づくことが分かる．

5.　水素を溶解した源泉かけ流し温泉[15,16]

源泉かけ流しの温泉（芦野温泉，栃木県）で，温泉と水素発生剤，MgH_2（$MgH_2 + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + 2H_2$），を浴槽に添加した水素温泉水および家庭の浴槽に，それぞれボランティアを 3 グループに分け，冬の 1 ヶ月間継続的入浴をお願いし，前腕屈側の皮膚の弾力性を測定した．その結果，

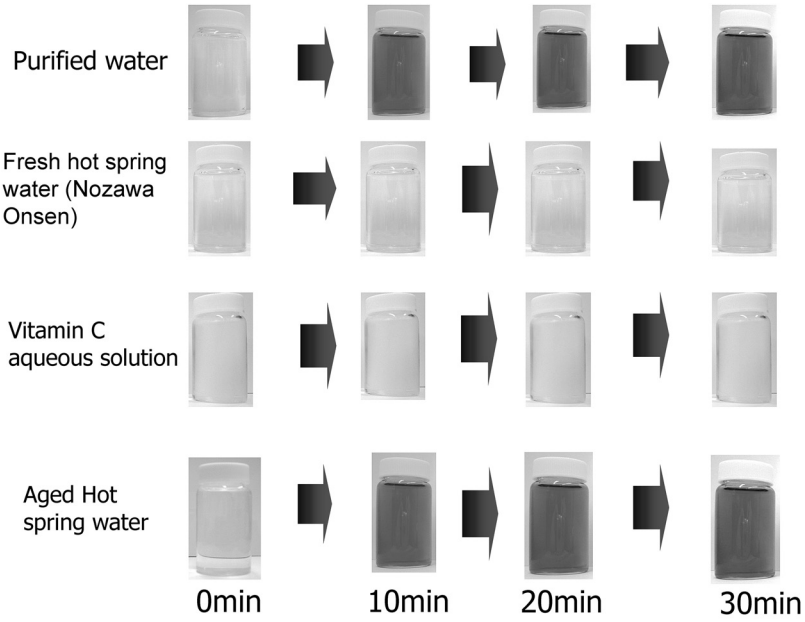

Fig. 4　Chromatic change with time of water samples (fresh hot spring (Nozawa spa, Nagano Pref.), Vitamin C aqueous solution, and aged hot spring) in melanin formation reaction

図 4　メラニン生成反応における水サンプル（新鮮な温泉水（野沢温泉，長野県），ビタミン C 水溶液，エイジングが進行した温泉水）の色の経時変化

Fig. 6 に示すように，前者は変わらず，中者は向上し，後者は低下した．皮膚の弾力性は加齢に伴い低下（Fig. 7）[26] していくことから，弾力性の変わらぬ温泉入浴と，向上する水素温泉入浴に有効性が確認できた．いずれも，統計的有意差を確認している．

また，水素入浴では，Fig. 8 に示すように，人工炭酸泉入浴と同等の深部温（鼓膜温）の上昇効果も観察でき，水素を溶解した浴槽水の有効性が確認できた．

さらに水素の効果として，髪の滑らかさ及び艶の向上効果[6]，さらに紫外線やパーマ・カラー剤による髪のダメージ抑制[34] にも有効であることも確認してきている．

水素を溶解した温泉水のその他の製造法として，筆者らは硫黄泉に紫外線を照射することで，各硫黄成分を分解し水素を発生させた水素化硫黄泉を提案[18,20] している．特に硫化水素は，猛毒・腐食性を有し問題となっているが，濃度が低い場合，心不全予防効果や細胞の老化抑制効果が報告[37] されている．そこで，Fig. 9 に示すように，硫黄泉の雲仙温泉（長崎県）の浴槽水のサンプルに紫外線照射した結果，水素の発生が観察できた．硫黄成分として，紫外線照射で，硫化水素に加えてチオ硫酸や亜硫酸からも水素発生が確認できた．このことから，水素化硫黄泉は水素と硫黄泉の健康効果を有し，毒性を低下させた安全性な新たな温泉として期待できることになる．

6.　水素を含む日本（世界）唯一の白馬八方温泉

水素を含む白馬八方温泉（長野県）の泉質は，日本で最高の pH（11 以上）を誇る単純アルカリ

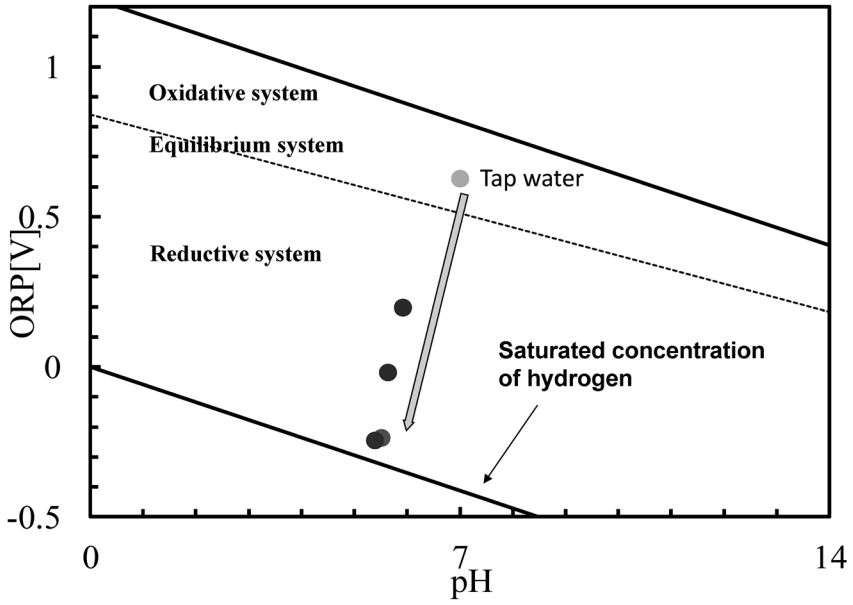

Fig. 5　Change in ORP-pH relationship during hydrogen gas bubbling (dissolution) in water (tap water)

図 5　水（水道水）への水素ガスバブリング（溶解）における ORP-pH 関係の変化

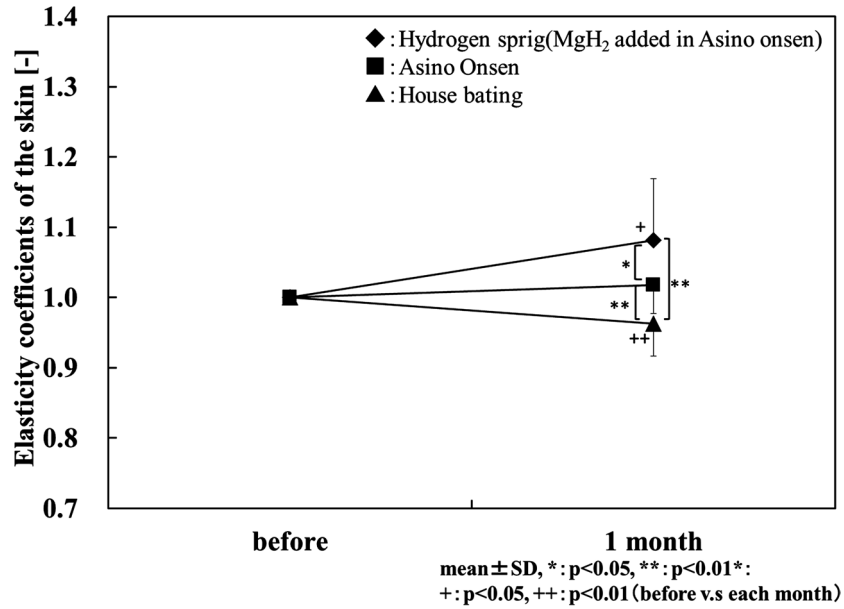

Fig. 6　Changes in the skin elasticity coefficients of the forearm flexural parts of the subjects in the one-month experiments of habitual bathing in hydrogenated Ashino hot spring water, intact Ashino hot spring water, and home-use bathwater.

図 6　水素化芦野温泉，芦野温泉および家庭浴槽に 1 ヶ月間継続的入浴による前腕屈側の皮膚の弾力性の変化.

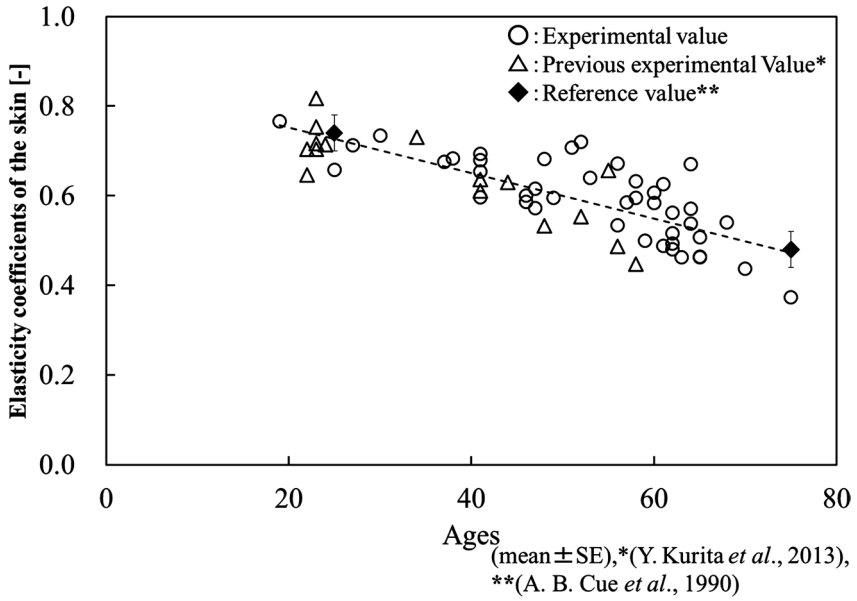

Fig. 7　Relationships between the skin elasticity coefficients (forearm flexural parts) and ages of the subjects

図 7　皮膚（前腕屈側）の弾力性と年齢の関係

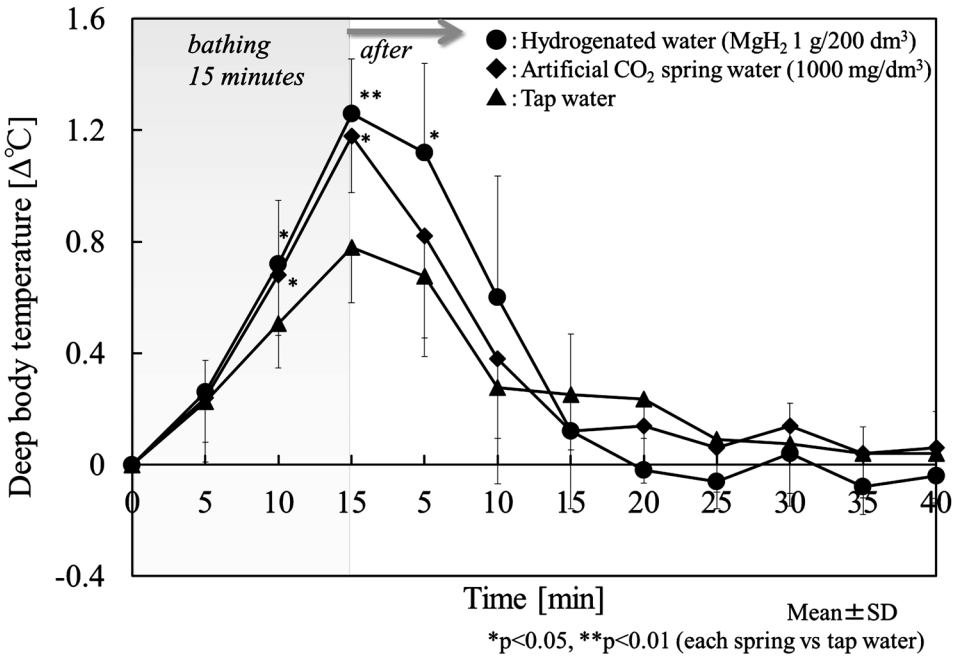

Fig. 8　Changes in deep body temperature (tympanic temperature) of bathing (15 min) in hydrogenated water, artificial CO_2 water, and tap water at 41℃.

図 8　水素化浴槽水，人工炭酸泉およびさら湯（いずれも 41℃）への入浴（15 分）による深部温（鼓膜温）の変化.

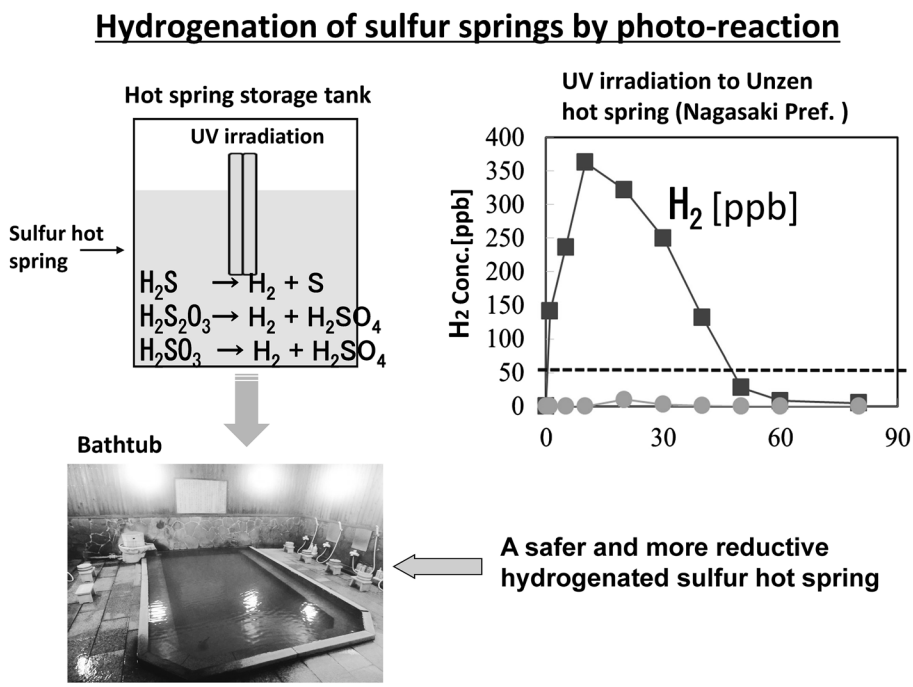

Fig. 9　Hydrogenation of sulfur springs (Unzen Spa, Nagasaki Pref.) by photo-reaction (UV irradiation)

図 9　硫黄泉（雲仙温泉，長崎県）への紫外線照射による硫黄泉の水素化

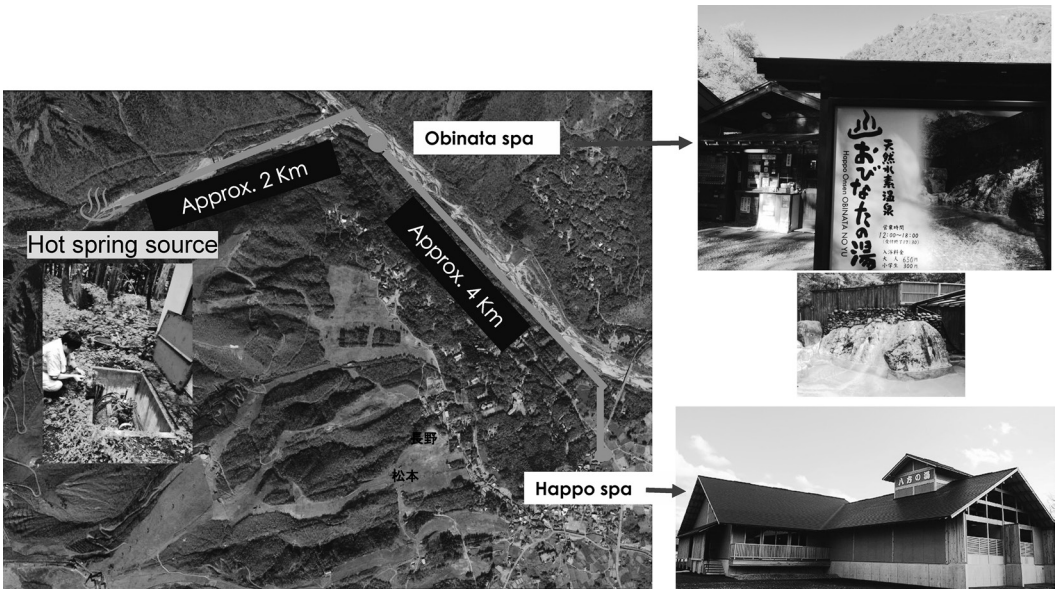

Fig. 10　The only hydrogen spring in Japan (and the world), Hakuba Happo Onsen (Nagano Prefecture)

図 10　日本（世界）で唯一の水素泉，白馬八方温泉（長野県）

温泉で，源泉は，Fig. 10 に示すように約 2 km 先の日帰り湯のおびなたの湯，さらに 4 km 先の温泉街に給湯されている．給湯距離が長くなるにつれて，ORP は還元系にあるものの上昇し，一方水素濃度は低下していく．源泉の水素濃度は，季節的変動にもよるが，数百 ppb 程度で，温泉街では 50 ppb 前後[17] となる．水素の発生メカニズムは生命誕生の研究に関係し，橄欖岩の蛇紋岩化に伴う，2 価の鉄による水の還元反応[27] と考えられている．

温泉中の水素は，現在世界中で白馬八方温泉のみが確認されているのみであるが，埋蔵量が数千年分と推定されている莫大な天然水素[29–31] の探査が，160 年前の石油探査と同様のゴールドラシュが世界中で始まろうとしている．天然水素の探査の過程で，当然付随して水素を含む地下水や温水も世界中で発見されることが今後十分予想される．それ故，水素がクリーンエネルギー源だけでなく，健康・美容に新たな泉質”水素泉として，広く注目されていくことが確信できる．それ故，世界に先駆け新たな泉質として，“水素泉”の提案を行った．

7. ま と め

ORP 法によってこれまでに明らかになったことを，水素を含めて以下にまとめた．

① 新鮮な温泉水は，他の天然水（海水，河川水，地下水等）と異なり唯一還元系にある．
② 新鮮な温泉水は時間経過により劣化（エイジング）していくことが確認できる．
③ 温泉給湯システム及び浴槽でのエイジング抑制の改善が可能となる．
④ 入浴で一番影響を受ける皮膚は弱酸性にあるだけでなく，還元系にあることが確認できる．
⑤ 皮膚は加齢に伴い酸化していくが，還元系の温泉水に継続的に入浴することで，皮膚の酸化を抑制し，老化抑制に期待できる．すなわち，新鮮な還元系の温泉水は“若返りの泉”効果を有することが理解できる．
⑥ 皮膚のシミ，ソバカスや日焼けなどによる色素沈着の原因物質となるメラニンの生成反応は，酸化反応であることから，還元系の温泉入浴はメラニン生成を抑制し，美白効果に繋がることが期待できる．
⑦ 殺菌のためとは故，塩素添加した温泉水は，還元系の源泉と正反対の酸化系となり，明らかに真逆の泉質に変化させることが理解できる．
⑧ 皮膚だけでなく，血液や羊水などの体液，さらには日常的に生体を維持するために摂取している食品は還元系にあることが理解できる，（尿も加齢により酸化していくことも確認できる）
⑨ 微生物の増殖は ORP を低下させるため，食品の鮮度評価の可能性が期待できる．
⑩ ORP 法は，還元系と酸化系の水を判別する有効な手段であり，温泉水は天然水の中で唯一の還元水であり，一方水素水は天然のものも発見されつつあるが，基本的に人工の還元水として有効であることが確認できる．

引用文献

1） 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.
2） 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（酸化電位）と pH の関係．温泉科学，**49**，59–64.
3） 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.
4） 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.
5） 大河内正一，大波秀幸，甲村和之，森本卓也，池田茂男（2005）：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.
6） 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（2005）：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.
7） 大河内正一，Aileen Tamura，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.
8） 大波英幸，森本卓也，漆畑　修，池田茂男，大河内正一（2008）：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.
9） 大波英幸，浅井邦康，池田茂男，大河内正一（2008）：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.
10）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.
11）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.
12）森本卓也，小島英和，大河内正一，大波英夫（2010）：硫黄泉を対象とした酸化還元分析法の検討と野沢温泉水への適用．温泉科学，**60**，78-90.
13）大河内正一，栗田繕彰，吉田健作，Paria Thanatuksorn，池田茂男（2011）：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.
14）栗田繕彰，タナクツソンパリア，池田茂男，大河内正一（2012）：温泉水（硫黄泉）の効果の可視化（教育的効果）．温泉科学，**62**，13-21.
15）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.
16）Kurita Y., Umeda, K., Ikeda, S. and Okouchi, S. (2014) : Effects of Magnesium Hydride as Reductive Bath Additive on the Skin. J. Hot Spring Sci., **63**, 317-327.
17）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.
18）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.
19）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.
20）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.
21）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（2018）：ORP-pH 関係に基づく台湾の温泉研究．温泉化学，**70**，61-69.
22）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.
23）Tri Winarni Aguastini, M., Suzuki, T., Hagiwara, T., Okouchi, S. and Takai, R. (2002) : The possibility of using oxidation-reduction Potential to evaluate fish freshness. Fisheries Sci., **67**, 547-549.
24）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.
25）Cheevaporanapivat, M., Okouchi, S., Takai, R. and Suzuki, T. (2006) : Effect of rearing condition on the Oxidation-Reduction Potential (ORP) change and ATP Degradation of Live and Dead Scallop (*Pecten yessonensis*). Food Preservation Sci., **32**, 73–80.
26）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.
27）Suda, K., Ueno, Y., Yoshizaki, M., Nakamura, H., Kurokawa, K., Nishiyama, E., Yoshino, K., Hongoh, Y., Kawachi, K., Omori, S., Yamada, K., Yoshida, N., Maruyama, S. (2014) : Origin of methane in serpentinite-hosted hydrothermal systems : The CH_4-H_2-H_2O hydrogen isotope systematic of the Hakuba Happo hot spring. Earth Planet. Sci. Lett., **386**, 112–125.
28）大河内正一（2016）：水素は温泉法の新たな新成分と成り得るか？―水素泉の提案―，温泉科学，**66**，1.
29）Prinzhofer, A., Sidy Tahara Cissé, C. and Boubacar Diallo, A. (2018) : Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). Int. J. Hydrogen Energy, **43**, 19315–19326.
30）Zgonnik, V. (2020) : The occurrence and geoscience of natural hydrogen, A comprehensive review. Earth Sci. Rev., **203**, 103140.
31）小杉安由美（2023）：天然水素の動向，pdf.（web site）
32）大河原正一，石原義正，荒井　強，上平　恒（1993）：NMR 分光法による水評価，水環境誌，**16**，409–415.
33）大河原正一，石原義正，上平　恒（1994）：^{17}O―NMR 分光法による電解質水溶液および浄・整水器通水水道水の水評価について，水環境誌，**17**，517–526.
34）Shirota, S. Miyazai, K., Aiyama, R., Ichioka, M., Yokokura, T. (1944) : Tiyrosinase inhibitors from crude Drugs, Bio. Pharm. Bull., **17**, 266–269.
35）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），p. 87–93，エヌ・ティー・エス，東京.
36）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.
37）Nishida, M., Sawa, T., Kitajima, N., Ono, K., Inoue, H., Ihara, H., Motohashi, H., Yamamoto, M., Suematsu, M., Kurose, H., van der Vliet, A, Freeman, B.A., Shibata, T., Uchida, K., Kumagai, Y. and Akaike, T. (2012) : Hydrogen sulfide anion regulates redox signaling via electrophile sulfhydration, Nat. Chem. Biol., **8**, 714–724.