



光反応による水素化硫黄泉の製造の可能性

新原寛晃¹⁾, 常重アントニオ¹⁾, 大河内正一^{1)*}

(平成 30 年 1 月 31 日受付, 平成 30 年 4 月 18 日受理)

Feasibility of Hydrogen-Containing Sulfur Hot Spring Water Produced by UV Light Irradiation

Hiroaki NIIHARA¹⁾, Antonio TSUNESHIGE¹⁾ and Shoichi OKOUCHI^{1)*}

Abstract

In a previous work, we have suggested that hydrogen-containing sulfur hot spring is capable of reducing toxic and corrosive hydrogen sulfide, due to the fact that hydrogen is generated by decomposition of sulfur compounds (hydrogen sulfide, sulfanide, and thiosulfate ions) present in water with UV-C (254 nm). In this study, we irradiated aqueous sulfur compound solutions and artificial sulfur hot spring water with UV-A (365 nm) in the presence of Pt/TiO₂ as photocatalyst. The use of UV-C over UV-A could represent a more desirable option as it is present in natural sunlight.

Upon irradiation of UV-A, all solutions, except that containing hydrogen sulfide, hydrogen was generated in concentrations well above 50 ppb (= μg/L). However, hydrogen sulfide was produced from sulfanide and thiosulfate ions. This was accompanied with a decrease in pH. Under this conditions, hydrogen sulfide did not decompose, and an impairment of the catalytic activity was observed. Thus, we considered crucial to avoid this drop in pH.

Previously, we found that irradiation with UV-C was capable of producing hydrogen in sulfur hot springs from the decomposition of sulfur compounds, including hydrogen sulfide. We hypothesized that the use of UV-A could be effective in alkaline sulfur hot spring containing hydrogen carbonate that could act as a pH buffer, like that found in Tsukioka Spa (Niigata Prefecture), and the decrease in pH could be circumvented. Our results were positive and consistent with our hypothesis. We propose that irradiation with UV-A is a feasible procedure to produce hydrogen in sulfur hot springs that meet these conditions.

Key words : hydrogen-sulfur hot spring, UV-A, hydrogen sulfide, hydrogen, photocatalyst

¹⁾法政大学生命科学部 〒184-8584 東京都小金井市梶野町 3-7-2. ¹⁾Faculty of Bio Science and Applied Chemistry, Hosei University, Kajinocho 3-7-2, Koganei-shi, Tokyo 184-8584, Japan. *Corresponding author : E-mail okouchi@hosei.ac.jp, TEL 042-312-2772, Fax 042-312-2772

要 旨

これまで筆者らは、硫黄成分（硫化水素、チオ硫酸イオン、硫化水素イオン）を含む水溶液に UV-C（波長 254 nm）を照射し、それら硫黄成分を分解し水素を生成させ、硫黄泉のデメリット、特に硫化水素の毒性等の欠点を軽減しつつ、水素の効果を併せ持つ水素化硫黄泉の提案をしてきた。今回、自然エネルギー有効利用の観点から、地上に届かない太陽光の紫外線 UV-C より、届く UV-A（波長 365 nm）と光触媒（Pt 担持 TiO₂）を用いて、水素化硫黄泉の検討を行った。その結果、光触媒存在下での UV-A 照射では、硫化水素は分解されなかった。一方で、チオ硫酸および硫化水素イオンでは分解し、50 ppb（= μg/L）以上の水素を生成したが、pH の低下に伴い硫化水素が発生した。硫化水素は分解されないだけでなく、触媒活性を低下させることから、pH の低下抑制が重要となる。月岡温泉水（新潟県）のように pH 緩衝作用を有する炭酸水素イオンを含むアルカリ性硫黄泉では、UV-A が有効性を有することが分かった。それ故、UV-C では硫化水素を含めて硫黄成分を分解し、水素を生成することから、水素化硫黄泉の製造に有効である。一方、UV-A では硫黄泉の泉質に限定的ではあるが、水素化硫黄泉の可能性が得られた。

キーワード：水素化硫黄泉、UV-A、水素、光触媒、硫化水素、炭酸水素イオン

1. はじめに

筆者らは前報（大河内ら，2015）で、硫黄泉に紫外光（UV-C 波長 254 nm）を照射することで、硫黄泉の成分（硫化水素、チオ硫酸イオン、硫化水素イオン）を分解し、水素を生成させることで、硫黄泉に水素の効果を新たに付加させた水素化硫黄泉の提案を行った。その目的は、特に硫化水素による毒性の緩和、電化製品などを含めた金属・IC 部品の腐食、さらには黒ずみ化による景観損傷などの軽減化に加え、水素の効果を温泉水に付与することにある。その結果、硫化水素などの硫黄成分を含む水溶液から、皮膚の弾力性の向上効果や髪の毛の滑らかさおよび艶の向上効果（大河内ら，2005）、さらには深部体温（鼓膜温）上昇効果（Kurita *et al.*, 2014）などが確認されている水素濃度 50 ppb（= μg/L）以上の水素が発生し、同時に硫化水素濃度も低下し、硫黄泉へ UV-C 照射することにより、新たな水素化硫黄泉の製造可能性を報告した。硫化水素濃度の低下は、前述した硫化水素の欠点の低減や、従来の皮膚血流量増加効果（阿岸，1994）やメラニン生成抑制効果（大河内ら，2009，2010；Okouchi *et al.*, 2002，2009；大波ら，2008；栗田ら，2012）に加え、心不全の予防効果や細胞の老化抑制の有効性（Nishida *et al.*, 2012）が期待できる。そのため水素化硫黄泉の利用により、硫化水素と水素の有効な効果を併せ持つ新たな浴槽水が可能となる。

そこで今回、自然エネルギー利用の観点から、地上に届かない太陽光の紫外線 UV-C より、地上に届く紫外線（UV-A 波長 365 nm）を用いての水素化硫黄泉の製造可能性の検討を行った。なお、予備的な実験において硫黄成分を含む水溶液に、UV-A を単独照射しても、水素の発生は観測されなかったことから、光触媒を併用した。

2. 実 験

前報（大河内ら，2015）と同様に、硫黄泉に含まれる硫黄成分として、硫化水素、チオ硫酸イオンおよび硫化水素イオンを対象とし、それらの濃度を 0.9 mM に調製した水溶液を用いて実験に供した。さらに、実際の温泉水への効果を検討するため、これらの硫黄成分が比較的多く含まれる月岡温泉（源泉名：月岡 5 号井（含硫黄—ナトリウム—塩化物・硫酸塩泉，新潟県）の温泉分析表（Table 1）を参考に、擬似月岡温泉（Table 中の括弧）を作製した。なお、試薬を溶解する精製水は、温泉源泉には酸素が含まれ難いことから、事前に窒素ガスで脱気して用いた。それらの水溶液 250 mL

Table 1 Analysis Table of Tsukioka Spa (Simulated Tsukioka Spa)

Tsukioka Spa			
pH	8.0 (8.1)		
Cation	mg/kg	Anion	mg/kg
Li ⁺	0.3	F ⁻	2.7
Na ⁺	1097 (1168)	Cl ⁻	1059 (1149)
K ⁺	22.6	Br ⁻	4.9
NH ₄ ⁺	6.7	I ⁻	1.3
Mg ²⁺	22.1 (22.1)	HS ⁻	71.5 (73.6)*
Ca ²⁺	50.2 (50.2)	S ₂ O ₃ ²⁻	41.4 (41.4)
Sr ²⁺	2.4	SO ₄ ²⁻	575.1 (575.1)
		HCO ₃ ⁻	482.1 (482.1)
Undissociated component	mg/kg	Dissolved gas	mg/kg
H ₂ SiO ₃	40.3	CO ₂	8.1
HBO ₂	14.6	H ₂ S	8.1 (6.4)*

* : Value calculated from dissociation constant (H₂S ⇌ HS⁻ + H⁺)

を, 個別にポリスチレン製容器 (30 mm × 75 mm × 125 mm, 容量 260 mL) に採り, 後述する光触媒を 306 mg (酸化チタン 300 mg 換算) 加え, その容器から 1.5 cm 離れたところから UV-A (100 W) を照射した. 照射されたエネルギーは紫外線積算光量計 (UIT-150-A, ウシオ電機株式会社) を用いて測定し, そのエネルギーは 1400 W/m² (地上に届く UV-A のエネルギーの約 24 倍) であった. 液温は常温とした. これら水溶液の ORP-pH 関係, 溶存水素濃度 (溶存水素濃度計; KM2100DH, (有) 共栄電子研究所) を経時的に測定した. また必要に応じて硫化水素濃度 (XS-2100, 新コスモス電機株式会社) および紫外-可視吸収スペクトル (UV-VIS) を, 紫外可視近赤外分光光度計 (V-650, 日本分光株式会社) を用いて経時的に測定した.

なお, 光触媒は Tabaei (Tabaei *et al.*, 2012) の方法を採用して, Pt 担持 TiO₂ を作製して用いた. 具体的には, 酸化チタンに白金が 2 wt% の割合になるように塩化白金酸を加え, 水素化ホウ素ナトリウムで白金を酸化チタン上に還元生成させた. その後, 遠心分離器で洗浄・分離し, 乾燥させ, 作製した.

また, 一般的に硫黄化合物は触媒毒 (堂前, 2000) を有することが知られている. そこで, 簡易的に光触媒活性を評価するため, Table 2 に示すそれぞれの条件で処理した Pt 担持 TiO₂ をグルコース水溶液に添加し, 1 時間の光照射 (UV-A) によりグルコースが分解 (坂田ら, 1981) し, 生成する水素濃度を測定することで光触媒活性を評価した. なお, グルコース濃度は 0.5 mM とした.

3. 結果および考察

Figure 1 に硫化水素, チオ硫酸イオンおよび硫化水素イオン水溶液に光照射 (UV-A) した際の ORP-pH 関係の経時変化を示す. なお, Fig. 1 の上下の実線は, Nernst の式に基づく (1) および (2) 式に示す水のそれぞれ酸化および還元分解する境界線 (Stumm *et al.*, 1970 ; Guenther, 1975) を示す.

$$\text{ORP} = 1.23 - 0.059 \text{ pH} \tag{1}$$

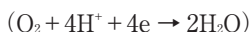


Table 2 Sample Preparation Conditions

Sample Preparation Conditions	
(a)	Control
(b)	UV-A irradiation for 1 hour in water containing $S_2O_3^{2-}$ (0.9mM) → washing and drying
(c)	UV-A irradiation for 5 hours in water containing $S_2O_3^{2-}$ (0.9mM) → washing and drying
(d)	UV-A irradiation for 1 hour in water containing H_2S (0.9mM) → washing and drying
(e)	UV-A irradiation for 3 hours in water containing H_2S (0.9mM) → washing and drying
(f)	UV-A irradiation for 5 hour in water containing H_2S (0.9mM) → washing and drying
(g)	Stirring for 1 hour in water containing H_2S (0.9mM) → washing and drying
(h)	Stirring for 1 hour in distilled water → washing and drying
(i)	Stirring for 1 hour in water (pH 3) → washing and drying

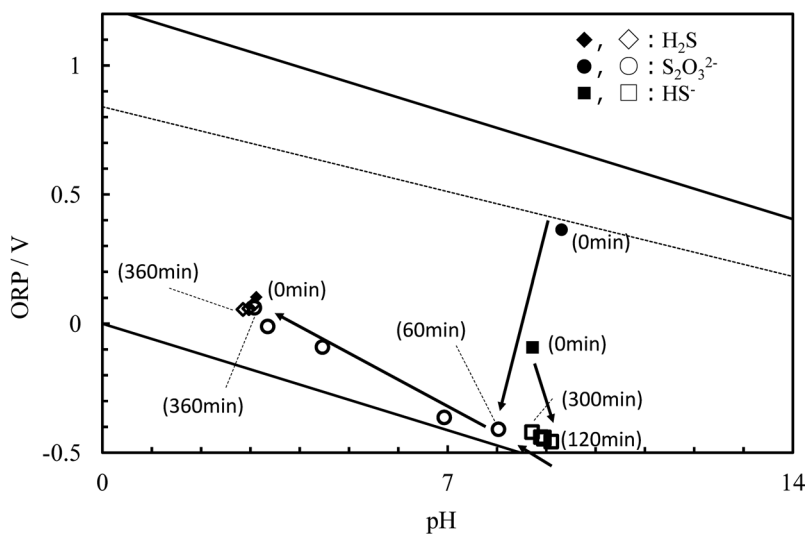


Fig. 1 Changes in ORP-pH in water containing H_2S , HS^- , and $S_2O_3^{2-}$ before (*closed*) and after (*open*) UV-A irradiation

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

$$(2H^+ + 2e \rightarrow H_2)$$

また、図中の破線は、筆者ら (大河内ら, 1998 ; Okouchi *et al.*, 2002) が実験的に明らかにした水を酸化系と還元系に分ける平衡 ORP 線 ((3)式) を示す。

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

すなわち、(3)式の平衡 ORP 線より高い領域は酸化系、低い領域は還元系、線上は平衡系をそれぞれ意味する。なお、ORP 値はいずれも 25℃での水素電極基準の酸化還元電位 [V] に換算して示した。

前報(大河内ら, 2015)では, 硫黄成分(硫化水素, チオ硫酸イオンおよび硫化水素イオン)を含む水溶液を脱気せずにUV-C(250nm)を照射し, いずれの水溶液からも水素が生成することを確認した. 今回も同様に硫黄成分を含む水溶液(含Pt担持TiO₂)を脱気せずにUV-Aを照射したが, 水素の生成がほとんど見られなかった. これはUV-Aのエネルギーでは各硫黄化合物が分解されない, または光触媒の価電子帯において水素の生成よりも酸素の還元反応が優先的に起きるためと考えられる. 後者については, 湧出直後の温泉水には溶存酸素が含まれ難いことから, 今回は水溶液を窒素ガスで十分に脱気してUV-Aを照射することとした.

Figure 1より, 光照射前のチオ硫酸イオン水溶液(●印)では(3)式に示すようにほぼ平衡ORP付近にあるが, 光照射(○印)によりORPは急激に低下し, より還元系となり, (2)式付近まで低下した. またpHはアルカリ性からpH 3台の酸性側にシフトし, 前報(大河内ら, 2015)のUV-C照射時と同様のpHまで低下した.

硫化水素イオン水溶液(■印)では, pH 9付近で還元系にあったものが, 光照射(□印)によりさらにORPは低下した. pHは前述のチオ硫酸イオンや前報のUV-C照射の場合と異なり, 酸性側にシフトしなかった. 硫化水素イオンでは, UV-CとUV-Aの照射で反応過程が異なることが推察される.

一方, 硫化水素(◆印)ではUV-C照射で水素が生成されたが, UV-A照射では光触媒存在下でも照射後(◇印)のORP-pH関係にほとんど変化が見られず, 反応が進行しなかった.

Figure 2に各硫黄成分を含む水溶液への光照射により, 生成された溶存水素濃度の経時変化を示す. チオ硫酸イオンと硫化水素イオンを含んだ水溶液では, 光照射により水素が発生し, それらの水素濃度は皮膚の弾力性向上効果が確認されている50ppb以上であった. 一方, 硫化水素を含む水溶液では光照射180分まで水素が発生しなかったため, 水酸化ナトリウムを加え, pHを3からpH 9の状態にして光を照射した結果, 水素の発生が確認できた. このことは, 水溶液のpHを3から9に変えることで硫化水素が硫化水素イオンに変化し, 水素が発生したと考える.

光照射による水素発生メカニズムとして, チオ硫酸イオンおよび硫化水素イオンでは以下の分

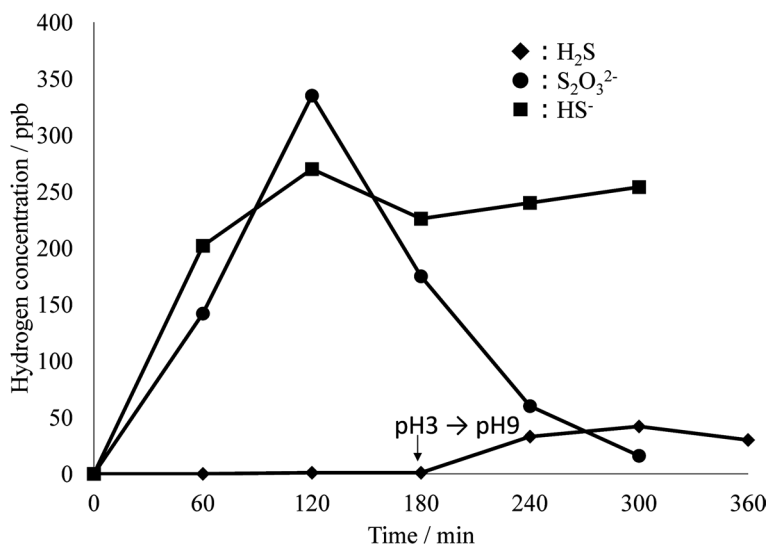
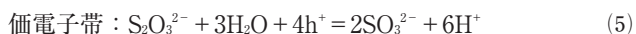


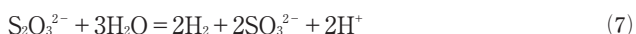
Fig. 2 Changes in dissolved hydrogen concentration in water containing H₂S, HS⁻, and S₂O₃²⁻ upon UV-A irradiation

解反応を推察した。

チオ硫酸イオンの場合、



ここで、 h^+ は価電子帯に生成したホールを示し、(4)~(6)式をまとめると、(7)および(8)式が得られる。



すなわち、チオ硫酸イオンでは UV-C の場合と同様に、光触媒存在下での UV-A 照射でも、チオ硫酸から亜硫酸イオンを経て、最終的に硫酸イオンに分解される過程で水素が発生し、Fig. 1 で示したように ORP が低下し、pH は酸性側にシフトしたと考えられる。しかし、UV-C 照射では、チオ硫酸イオンの分解過程で硫化水素の発生は確認されなかったが、今回の UV-A 照射では、Fig. 3 に示すように、pH が低下するにつれて硫化水素も生成した。これは、UV-C では硫化水素を分解することができたが、UV-A は Fig. 1 および Fig. 2 に示したように、硫化水素を分解できなかったことによると考えられる。チオ硫酸イオンから硫化水素が発生する原因として、(9)および(10)式に示すようにチオ硫酸イオンが酸と反応し硫黄コロイドが生成し、生成した硫黄コロイドが水素によって還元され、硫化水素が発生したと考えられる。



実際、チオ硫酸イオン水溶液に塩酸を加え、その水溶液にレーザー光線を照射したところ、微粒子の光散乱により、レーザー光の道筋 (チンダル現象) が観察できた。これは、(9)式に示すようにチオ硫酸イオンと酸が反応し、硫黄コロイドが生成した結果と考えられる。また、硫化水素の生成は、(10)式の反応がギブスエネルギーの計算 ($\Delta G^0 = -33.56 \text{ kJ}$) から、反応が右に進行することが確

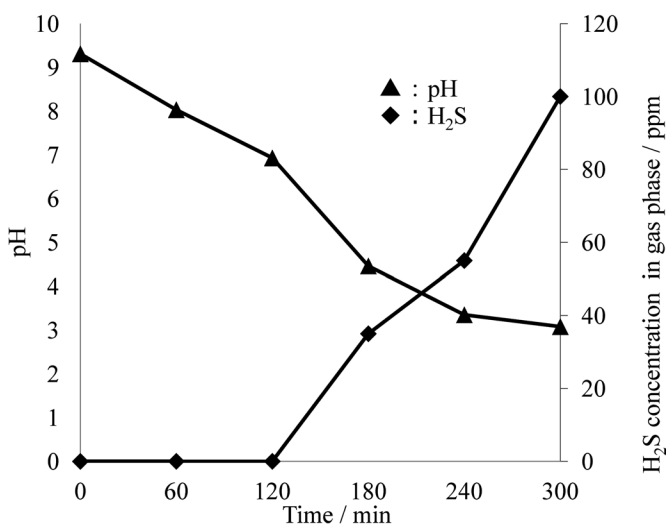
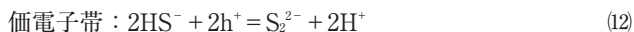
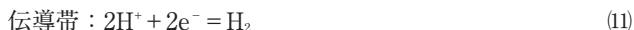


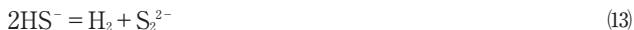
Fig. 3 Time dependence of changes in pH (triangle) of aqueous solution containing $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ and H_2S concentration (rotated square) in gas phase upon UV-A irradiation

認できる.

一方, 硫化水素イオンの場合,



これら(11)および(12)式をまとめると, (13)式が得られる.



(13)式の反応を確かめるために UV-VIS スペクトルを経時的に測定した. Figure 4 に, それらの結果を示す. Figure 4 より, UV-A 照射とともに硫化水素イオン (Fig. 4 の 230 nm 付近の■印) のピークが減少することが分かる. また, 250 nm より長波長側に光照射とともに吸収帯が観察されるようになった. これは, 甘露寺 (1963) や高松ら (2010) によると, 多硫化硫黄 S_n^{2-} は 250 nm より長波長側に吸収帯が見られることを報告していることから, 多硫化硫黄の生成を示していると考えられる. それ故, (13)式の反応が進行したことを示すものと考えられる.

Figure 5 に, 擬似月岡温泉に UV-A を照射した際の ORP-pH 関係, および Fig. 6 に溶存水素濃度の経時変化を示す. 光照射前 (▲印) より, 光照射後 (△印) の ORP は低下し, より還元系を示したが, pH は酸性側にシフトしなかった. 溶存水素濃度は 50 ppb を大きく上回る濃度の水素が発生する結果を得た. Figure 7 には, 擬似月岡温泉に UV-A を照射した際の pH と硫化水素濃度の関係を示す. 光照射により pH はアルカリ性のまま変化せず, 硫化水素濃度も 3~4 ppm の低濃度で推移し, 環境省の浴槽における硫化水素濃度基準の 20 ppm (環境省, 2017) を下回った. これは Fig. 3 に示したチオ硫酸イオンの場合と異なり, pH が酸性側にシフトしなかったためと考えられる. その理由として, Table 1 に示した温泉分析表より, 炭酸水素イオンが多く含まれていることによると考えられる. 炭酸水素イオンの緩衝作用により pH の変動が抑制され, 酸性側にシフトしなかったことで, 硫化水素の発生が抑制されたと考えられる. その確認のため, チオ硫酸イオン (0.9 mM) と炭酸水素イオン (0.9 mM) を含む水溶液に光触媒を加え, UV-A を照射した. その結果を Fig. 8 に, Fig. 4 の結果と合わせて示す. 炭酸水素イオンが加わることで明らかに pH の低下が抑制され, 発生する硫化水素も抑制された. このように, 炭酸水素イオンを含むアルカリ性硫黄型

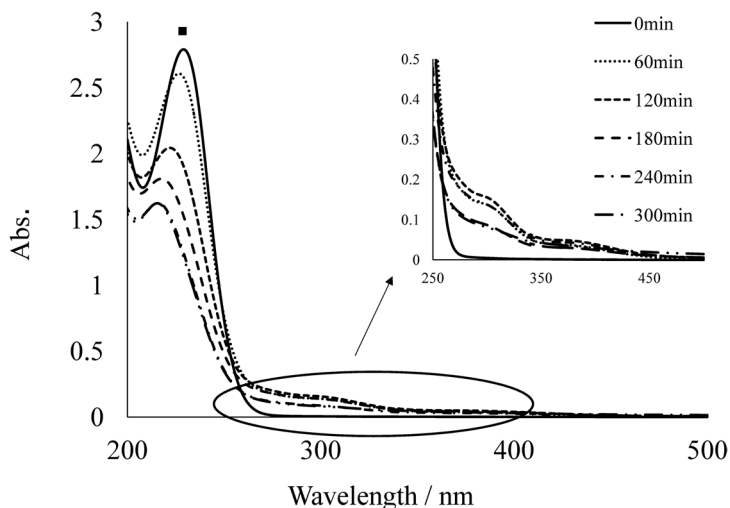


Fig. 4 Changes in UV-VIS spectrum of a solution containing HS^- upon UV-A irradiation

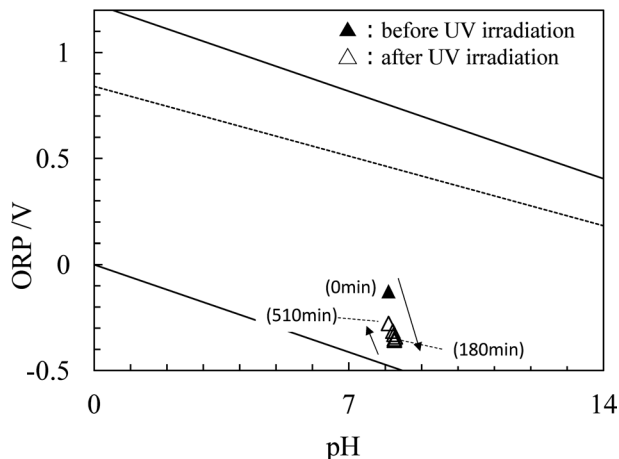


Fig. 5 Changes in ORP-pH in Simulated Tsukioka Spa caused by UV-A irradiation

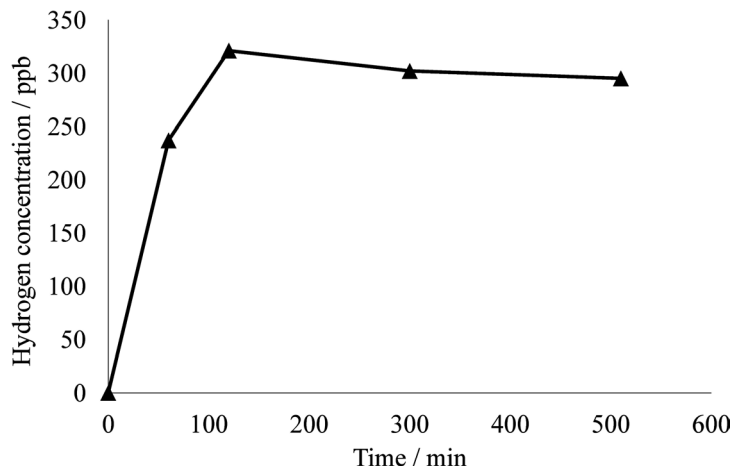


Fig. 6 Changes in dissolved hydrogen concentration in Simulated Tsukioka Spa upon UV-A irradiation

硫黄泉においては、光触媒を併用した UV-A 照射により、硫化水素の発生が抑制され、かつ 50ppb 以上の水素が発生した。それ故、UV-A 照射による水素化硫黄泉の製造法が有効であることが明らかとなった。なお、Fig. 7 の UV-A 照射時間 300 分から 510 分間での硫化水素濃度の低下は、気相中の硫化水素の溶解を含めて硫化水素イオンが分解されたと考えられる。

また、一般的に硫黄化合物の触媒毒が知られていることから、今回作製した Pt 担持 TiO₂ 光触媒についても、硫黄成分による触媒活性の影響を検討した。Figure 9 に、それらの結果を示す。(a) のコントロールは、何も処理しない光触媒をグルコース水溶液に加え、1 時間照射したものである。(b) および (c) は、チオ硫酸イオン水溶液で 1 および 5 時間照射した後の光触媒を、(d)~(f) は硫化水素水溶液で 1~5 時間照射した後の光触媒を、それぞれグルコース水溶液に加えて照射を 1 時間したものを示す。いずれも処理時間が長くなるにつれて、グルコース水溶液からの水素発生は抑制された。(b) と (c) のチオ硫酸イオンの場合は、これまでに述べてきたように照射

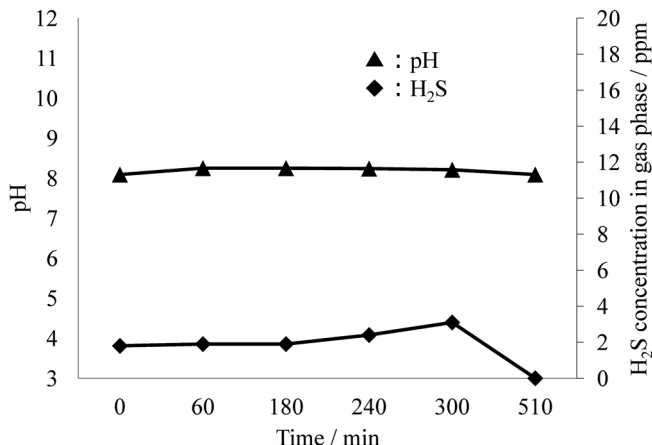


Fig. 7 Time dependence of changes in pH (circle) of aqueous solution and H₂S concentration (rotated square) in gas phase (Simulated Tsukioka Spa) upon UV-A irradiation

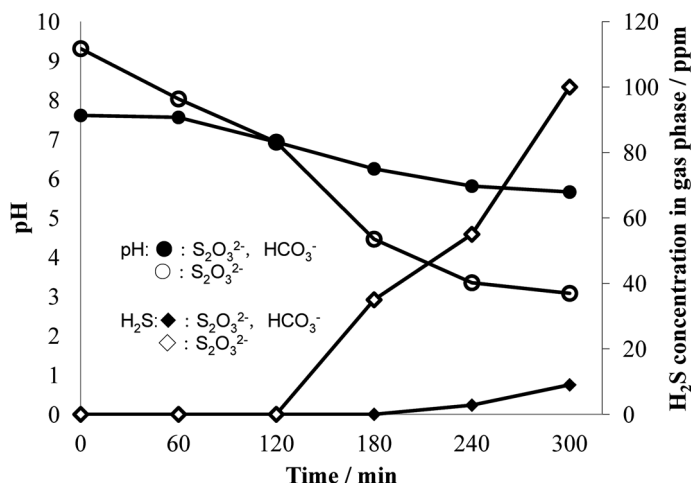


Fig. 8 Time dependence of changes in pH (circle) of aqueous solutions and H₂S concentration (rotated square) in gas phase in the presence (closed) and absence (open) of HCO₃⁻ upon UV-A irradiation

とともに硫化水素を生成する。(g)の硫化水素水溶液に1時間浸漬しただけの光触媒も、グルコース水溶液からの水素発生が阻害されていることが分かる。(h)の精製水に1時間浸漬した光触媒、および(i)のpHを酸性側にした精製水に1時間浸漬した光触媒は、コントロールの(a)と同量の水素を発生し、触媒活性に影響しないことが分かる。これらの結果から、硫化水素は光触媒の触媒活性を大きく低下させることが確認できた。Figure 2に示した溶存水素濃度の結果で、チオ硫酸イオンの場合、120分をピークに溶存水素濃度が急に低下している。これは発生した硫化水素(Fig. 3)による触媒活性の低下が原因と考えられる。それ故、擬似月岡温泉での結果からも明らかのように、pHの緩衝作用を有する炭酸水素イオンを含み、pHを酸性側にシフトし難いアルカリ性硫黄型硫黄泉に、今回の光触媒存在下でのUV-A照射は有効と思われる。

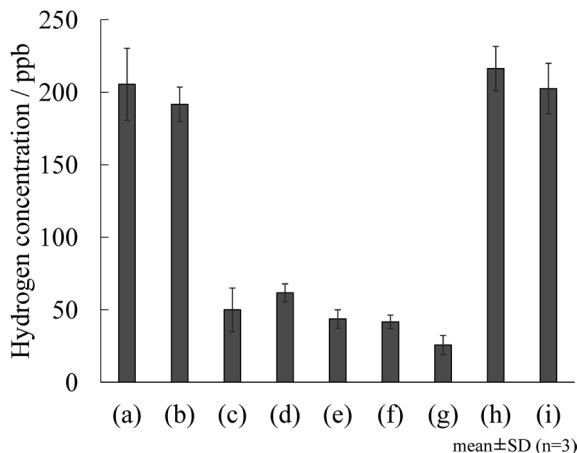


Fig. 9 Comparison of photocatalytic activity (for explanation, see Table 2)

引用文献

- 阿岸祐幸 (1994) : “温泉と人の生体機能”, 日本医師会雑誌, **111** (9), 1561-1565.
- 堂前和彦 (2000) : 貴金属表面の硫黄の XPS 解析, 豊田中央研究所 R&D レビュー, **35**, 43-50.
- Guenther, W.B. (1975) : Chemical Equilibrium, 208-228, Plenum, New York.
- 環境省 (2017) : 公共の浴用に供する場合の温泉利用施設の設備構造等に関する基準 (改正) (平成 29 年 9 月 1 日付け環境省告示第 66 号)
- 甘露寺泰雄 (1963) : 硫黄泉に関する研究 (第一報) 硫黄泉の吸収スペクトルについて, 薬学雑誌, **83**, 513-518.
- 栗田繕彰, タナツクソン 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.
- 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.
- 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** (8), 714-724.
- 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に弾力性に与える影響—野沢温泉—. 温泉科学, **57**, 215-225.
- 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, 大波英幸, 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.
- 大河内正一, 大網貫夫, 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, 沼田恒平, 大網貫夫, 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, 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.
- 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.
- Okouchi, S., Thanatukusorn, P., Numata, K., Kurita, Y., Ikeda, S., and Agishi, Y. (2009) : 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.
- 坂田忠良, 川合知二 (1981) : 有機化合物を用いる水の光分解. 有機合成化学協会誌, **39**, 589-602.
- Stumm, W., and Morgan, J.J. (1970) : *Aquatic Chemistry*, 300-382, Wiley-Interscience, New York.
- Tabaei, H.S.M., Kazemeini, M., and Fattahi, M. (2012) : Preparation and characterization of visible light sensitive nano titanium dioxide photocatalyst. *Scientia Iranica*, **19**, 1626-1631.
- 高松信樹, 西岡光雄, 福島菜月, 桑原直子 (2010) : “ 緑色温泉の呈色機構 ”, 温泉科学, **60**, 119-133.