

---

原 著

---

## ヨウ素（イソジン<sup>®</sup>）による温泉水の還元力評価

大河内正一<sup>1)</sup>, 栗田繕彰<sup>1)</sup>, 吉田健作<sup>1)</sup>, タナツクソン パリア<sup>1)</sup>, 池田茂男<sup>1)</sup>

(平成 23 年 8 月 3 日受付, 平成 23 年 8 月 25 日受理)

## Iodine (Isodine<sup>®</sup>)-based Evaluation of Reductive Ability of Hot Spring Waters

Shoichi OKOUCHI<sup>1)</sup>, Yoshiaki KURITA<sup>1)</sup>, Kensaku YOSHIDA<sup>1)</sup>,  
Pariya Thanatuksorn<sup>1)</sup> and Shigeo IKEDA<sup>1)</sup>

### Abstract

Natural hot spring waters fresh out of wellheads have a reductive characteristic that is effective in suppression of skin oxidation/aging and in suppression of melanin formation in relation to skin lightening. Since hot spring source waters are oxidized with the lapse of time after their welling up to result in a gradual decrease in reductiveness, it is of key importance to evaluate the reductive ability of hot spring waters for examination of their beneficial effects/efficacy. Although ORP (oxidation-reduction potential)-pH measurement has been employed as a method for evaluating the reductive ability of hot spring waters, it has been desired to provide a more facile technique applicable to hot spring water analysis. With this background, we have devised a convenient iodine-based evaluation method wherein the reductive ability of each sample of hot spring water is evaluated by redox titration with iodine contained in a commercially available mouthwash (brand name ; Isodine<sup>®</sup>, ingredient ; povidone iodine, concentration of effective iodine ; 7 mg/mL) that is well known as a common gargle agent. In our experiments using the iodine-based evaluation method, we prepared a series of artificial hot spring water samples having different concentrations of sulfur and ferrous components, which correspond to primary constituents contributing to reductiveness of natural hot spring waters. The artificial hot spring water samples thus prepared were then titrated with Isodine<sup>®</sup> so as to determine respective Isodine<sup>®</sup> titrant volumes at an end point defined in ORP-pH relationship measurement and at a visual-check end point used in starch indicator measurement. A definite correlation was found between these Isodine<sup>®</sup> titrant volumes, signifying that Isodine<sup>®</sup> titration is applicable to evaluation of the reductive ability of artificial hot spring waters. Thus, we conducted similar experiments on samples collected from natural hot spring source waters having different qualities (types). Through these experiments on natural hot spring waters, it was confirmed that there is good agreement between analytical result data of ORP-pH relationship measurement and that of Isodine<sup>®</sup> titration measurement, i.e., the iodine-based evaluation method is also applicable to

---

<sup>1)</sup>法政大学生命科学部 〒184-8584 東京都小金井市梶野町 3-7-2. <sup>1)</sup>Faculty of Bio Science and Applied Chemistry, Hosei University, Kajinocho 3-7-2, Koganei-shi, Tokyo 184-8584, Japan.

evaluation of the reductive ability of natural hot spring waters. Further, our proposal presented herein includes a scheme of conversion from Isodine<sup>®</sup> titrant volumes to chemical oxygen demand estimated from iodine consumption (COD<sub>I</sub>) or to familiar vitamin C equivalence with respect to the reductive ability of hot spring waters.

Key words : Reductive ability of hot spring water, Iodine, Isodine<sup>®</sup>, ORP (oxidation-reduction potential), Redox titration, Vitamin C

## 要 旨

温泉源泉は還元系であり、その還元特性により皮膚の酸化や老化抑制および皮膚の美白効果に関係するメラニン生成抑制効果が期待されている。また、温泉源泉は湧出後、時間経過に伴い酸化され還元系の特性が失われていく。そのため、温泉水の効果・効能にとって還元系の評価は非常に重要となる。その評価法として、これまで ORP (酸化還元電位)-pH 測定により評価されてきたが、より簡便な評価法が求められている。そこで、温泉水の還元力評価を、身近にありよく知られている市販うがい薬 (商品名: イソジン<sup>®</sup>, 成分: ポピドンヨード, 有効ヨウ素濃度: 7mg/mL) に含まれているヨウ素を用いた酸化還元滴定による評価法を検討した。実験では、はじめに温泉水の還元系主要成分である硫黄系および鉄 (第一鉄) 系の人工温泉水を、濃度を変えて準備しイソジン<sup>®</sup>を温泉水に滴下し、ORP-pH 関係の測定により決定した終点とデンプンを指示薬として目視で求めた終点までのイソジン<sup>®</sup>量を決定した。両者に良好な相関性が得られ、イソジン<sup>®</sup>による人工温泉水の還元力評価の可能性を得た。そこで、実際の泉質の異なる温泉源泉を採取後、同様の実験を行ない、ORP-pH 関係と滴定から得られたイソジン<sup>®</sup>量がほぼ一致し、実際の温泉水についても、イソジン<sup>®</sup>による還元力評価は可能である結果を得た。また、温泉水の還元力を、イソジン<sup>®</sup>量 (ヨウ素量) から求めた化学的酸素要求量 (COD<sub>I</sub>) や、よく知られているビタミン C 量への変換への提案も行なった。

キーワード: 温泉水の還元力, ヨウ素, イソジン<sup>®</sup>, ORP, 酸化還元滴定, ビタミン C

## 1. はじめに

これまで著者らは 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ージング (Aging) 現象を定量化できることを明らかにしてきた。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を提案 (大河内ら, 1998, 1999, 2000, 2002, 2003, 2005a, 2005b, 2008, 2009, 2010; 大河内, 2003; Okouchi *et al.*, 2002, 2009; Ohnami *et al.*, 2003; 大波ら, 2008a, 2008b) してきた。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を報告 (大河内ら, 2009, 2010) してきた。これらのことから、温泉水の特性として還元系は非常に重要な意味を有する。

そこで、本研究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がい薬 (商品名: イソジン<sup>®</sup>, 成分: ポピドンヨード, 有効ヨウ素濃度: 7mg/mL) 中のヨウ素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<sub>4</sub>) や二クロム酸カリウム (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) 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腐植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<sup>®</sup>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<sup>®</sup>は濃厚な褐色を呈していることから, そのままでも滴定終点での色の变化の判別は可能となる. 特に, 指示薬としてでんぷん溶液を用いることで, ヨウ素—でんぷん反応により滴定終点での溶液の色の变化はより鮮明となる.

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, ここではヨウ素量から求めた化学的酸素要求量COD<sub>I</sub>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.

## 2. 実 験

ヨウ素溶液として, 市販のイソジン<sup>®</sup>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(大波ら, 2008; 大河内, 2010)し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. 具体的には, それら水溶液100mLをビーカーに採り, でんぷんを指示薬としてイソジン<sup>®</sup>で滴定した. 滴定終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, 以下の(1)式に示すAI(Aging Index)値(大河内ら, 1998)が, AI=0における等量点での滴定量の比較から確認した.

Table 1 COD<sub>I</sub> (chemical oxygen demand estimated from iodine consumption) and vitamin C equivalence based on Iodine (Isodine<sup>®</sup>) in reductive ability of respective natural hot spring waters.

表 1 天然温泉の還元力を, ヨウ素(イソジン<sup>®</sup>)に基づいた化学的酸素要求量COD<sub>I</sub>およびビタミンCへ換算した値.

Hot spring	Type of spring water	Total S concentration n	Fe <sup>2+</sup> concentration n	Titrant volume [mL] <sup>*1</sup>	COD <sub>I</sub> <sup>*2</sup> equivalence [ppm]	Vitamin C equivalence [ppm]
A	S-containing simple <sup>*3</sup>	11.9	0	1.22	5.37	59.2
B	Acidic-S-containing-Al—SO <sub>4</sub> ·Cl	15.8	18.7	0.29	1.28	14.1
C	Acidic-Al—SO <sub>4</sub> ·Cl	1.7	16.3	0.26	1.14	12.6
D	S-containing simple <sup>*3</sup>	8.9	0.03	0.43	1.89	20.9
E	Ca·Na—SO <sub>4</sub> ·HCO <sub>3</sub> ·Cl	0	7.34	0.28	1.23	13.6
F	S-containing-Na—SO <sub>4</sub> ·HCO <sub>3</sub>	84.8	0.5	4.89	21.5	237.2
G	S-containing-Na—CO <sub>3</sub> ·Cl	22.9	0.1	2.3	10.12	111.6
H	Acidic·S-containing-Na·Al·Ca—SO <sub>4</sub>	2.7	24.4	0.25	1.1	12.1

\*1 To hot spring water of 100 mL.

\*2 Chemical oxygen demand estimated from iodine consumption.

\*3 Hot spring containing less than 1 g/kg of dissolved minerals.

$$AI \text{ 値} = \text{平衡 ORP 値} - \text{溶液の ORP 値} \tag{1}$$

また、実際の温泉水の測定は、Table 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滴定終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、源泉採取地での時間的状況で、8 源泉中 5 つの源泉 (表の温泉 A~E) サンプルで行なった。

### 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、(2)式に示すようにイソジン 1 mL は  $0.063w \text{ mg} (=16w/254)$  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® の滴定終点までの滴定量を  $v$  mL とすると、そのサンプルのヨウ素量から求めた酸素要求量  $COD_I$  [ppm (=mg/L)] は以下の(3)式で与えられる。

$$COD_I = 0.063w \times v \times (1000/V) \tag{3}$$

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 7.0mg 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、(3)式は(4)式で表される。

$$COD_I \text{ [ppm]} = 0.44 \times v \times (1000/V) \tag{4}$$

ここで、ビタミン C (アスコルビン酸) とヨウ素の反応は(5)式で表されることから、(4)式の  $COD_I$  とビタミン C 量 [ppm] との関係は(6)式で与えられる。



$$\text{ビタミン C 量} = (176/16) \times COD_I = 11.0 \times COD_I = 4.84v (1000/V) \tag{6}$$

Figure 1 に、人工硫黄泉 (六一〇ハップ濃度 80 ppm : Fig. 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。なお、Fig. 1 の上下の実線は(7)および

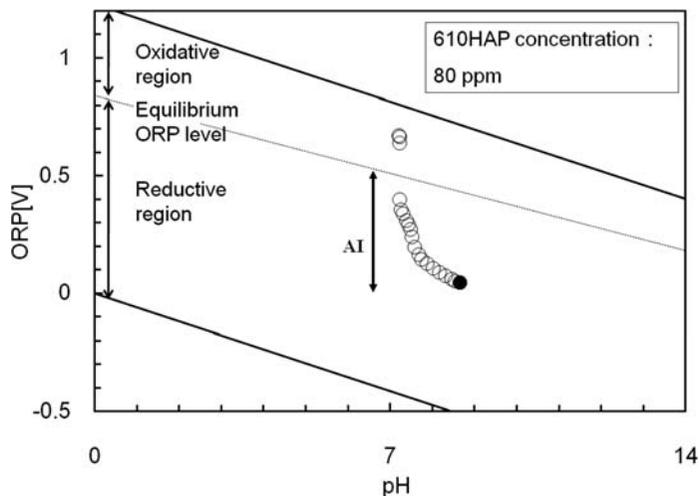
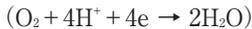


Fig. 1 Variations in ORP-pH relationship of artificial sulfur spring water by iodine (Isodine®) titration.

図 1 人工硫黄温泉のヨウ素 (イソジン®) 滴定による ORP-pH 関係の変化。

(8)式に示す水のそれぞれ酸化および還元分解する境界線を示す.

$$\text{ORP} = 1.23 - 0.059\text{pH} \quad (7)$$



$$\text{ORP} = -0.059\text{pH} \quad (8)$$



また, 図中の破線は, 著者ら (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 ((9) 式) を示す. これらの式の ORP は, いずれも水素電極基準に基づく 25°C での標準酸化還元電位 [V] を示す.

$$\text{ORP} = 0.84 - 0.047\text{pH} \quad (9)$$

すなわち, (9)式の平衡 ORP 線より大きい領域は酸化系, 小さい領域は還元系, 線上は平衡系をそれぞれ意味する. それ故, Fig. 1 に示す人工硫黄泉は, アルカリ性で, (9)式の平衡 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(10)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 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 1kg 中に硫黄が 160~195g 含まれ, 浴槽水に 13~17g の添加を推奨している. 推奨量を 200L 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 10ppm を越える. これは温泉法における硫黄濃度基準 1ppm, さらに療養泉の規定濃度の 2ppm 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 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, 200L の浴槽を想定しての推奨濃度範囲内の 16g/200L (=80ppm) 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 2 には, 六一〇ハップの濃度を, 20~320ppm に調整した人工硫黄泉で求めた AI 値とイソジン<sup>®</sup> 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 3 は, Fig. 2 の ORP-pH 関係から求めたイソジンの滴定終点での滴下量と, 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<sup>®</sup> 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<sup>®</sup> による滴定の有効性が確認できた.

Figure 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 ( $\text{FeSO}_4$  水溶液:  $\text{Fe}^{2+}$  として 10~100ppm) に対する, AI 値とイソジン<sup>®</sup> 滴下量との関係を示す. Figure 5 には, Fig. 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滴定終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 6 に, Table 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. Table 1 にそれら温泉源泉の総硫黄濃度および  $\text{Fe}^{2+}$  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

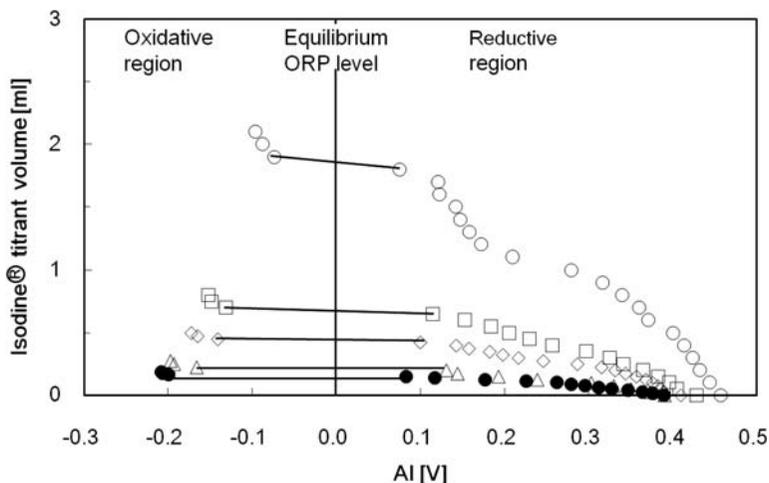


Fig. 2 Relationship between iodine (Isodine®) titrant volume and AI (Aging Index) value in artificial sulfur spring water.

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

図 2 人工硫黄泉のヨウ素 (イソジン®) 滴定量と AI (Aging Index) 値の関係。  
 六ハップ濃度 [ppm] (●→20, △→40, ◇→80, □→160, ○→320)

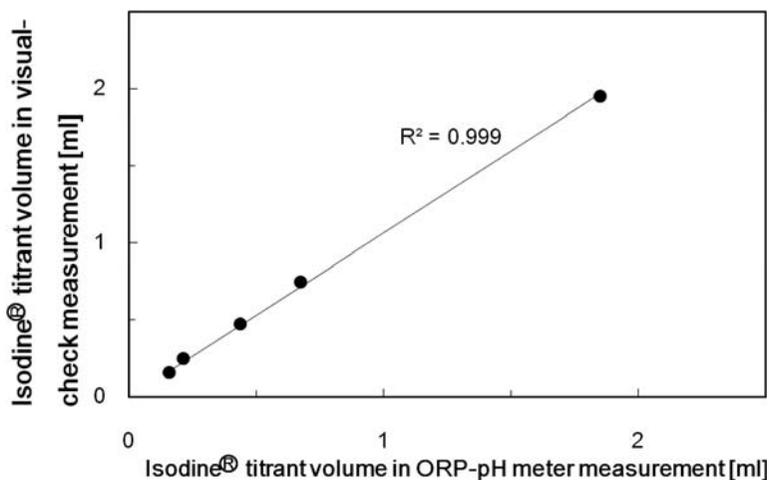


Fig. 3 Relationship in iodine(Isodine®) titrant volume between visual-check measurement and ORP-pH meter measurement in artificial sulfur spring waters.

図 3 人工硫黄泉の目視および ORP-pH 関係から求めたヨウ素 (イソジン®) 滴定量の関係。

ぞれ示す。Figure 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 に示した人工硫黄泉の場合と同じ様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 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、滴定終点での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。

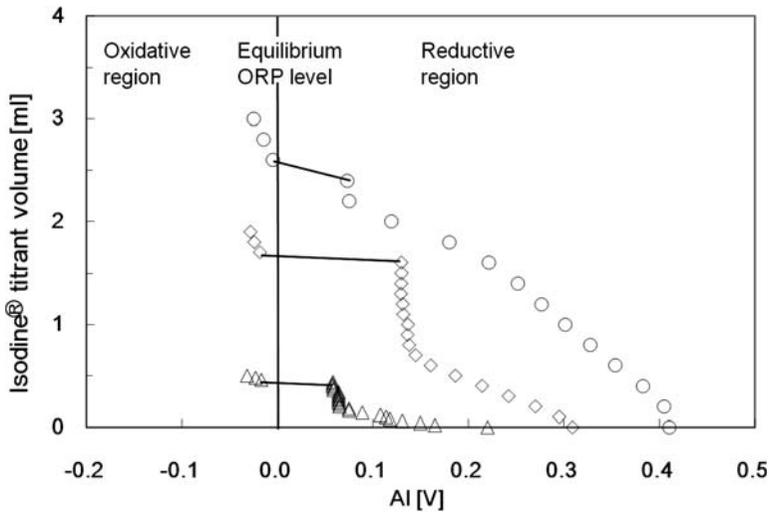


Fig. 4 Relationship between iodine (Isodine®) titrant volume and AI value in artificial ferrous spring waters.  
 $Fe^{2+}$  concentration [ppm] ( $\triangle \rightarrow 10$ ,  $\diamond \rightarrow 50$ ,  $\circ \rightarrow 100$ )

図 4 人工鉄泉におけるヨウ素 (イソジン®) 滴定量と AI 値の関係。  
 $Fe^{2+}$  濃度 [ppm] ( $\triangle \rightarrow 10$ ,  $\diamond \rightarrow 50$ ,  $\circ \rightarrow 100$ )

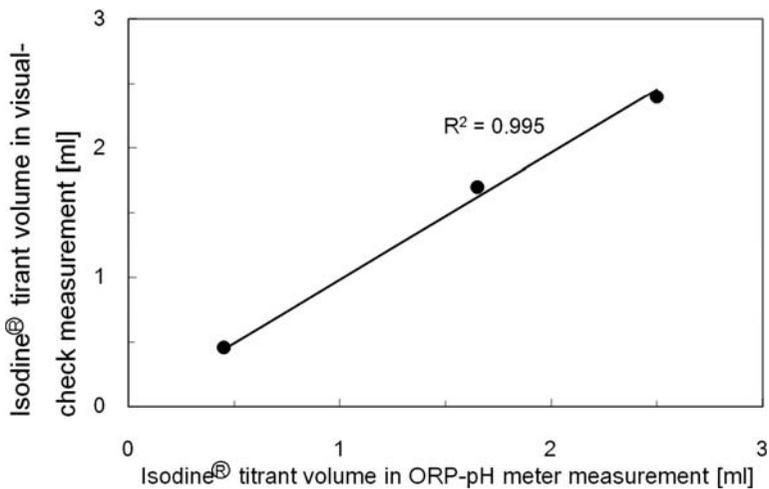


Fig. 5 Relationship in iodine (Isodine®) titrant volume between visual-check measurement and ORP-pH meter measurement in artificial ferrous spring waters.

図 5 人工鉄泉の目視および ORP-pH 関係から求めたヨウ素 (イソジン®) 滴定量の関係。

Table 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(4)式および(6)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 L 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

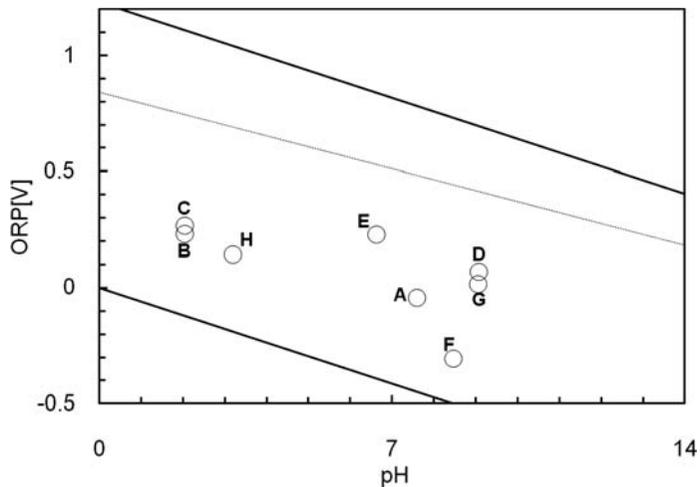


Fig. 6 ORP-pH relationship in samples of natural hot spring waters. The sign from A to H is the same as the sign in Table.

図 6 天然温泉の ORP-pH 関係. A~H の記号は表と同じ.

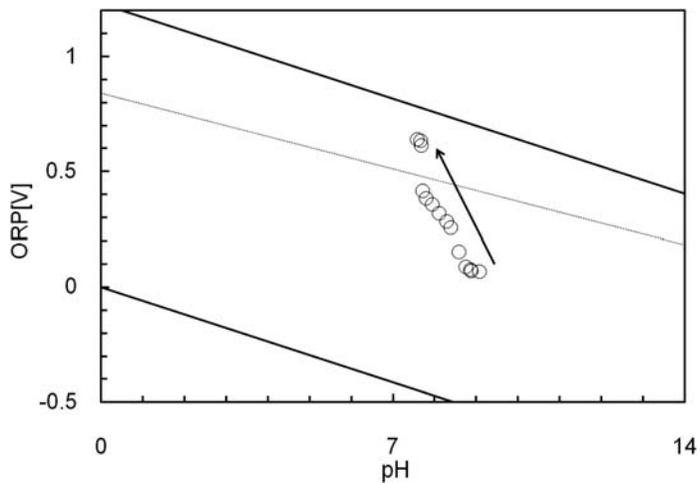


Fig. 7 Variations in ORP-pH relationship of natural hot spring water (D) by iodine(Isodine®) titration.

図 7 天然温泉 (D) のヨウ素 (イソジン®) 滴定による ORP-pH 関係の変化.

予め加えられている塩素があることから、それら塩素を除去するために必要なビタミン 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。

#### 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 (商品名; イソジン®, 成分; ポピドンヨード, 有効ヨウ素濃度; 7mg/mL) 中のヨウ素との酸化還元滴定を用いて行なっ

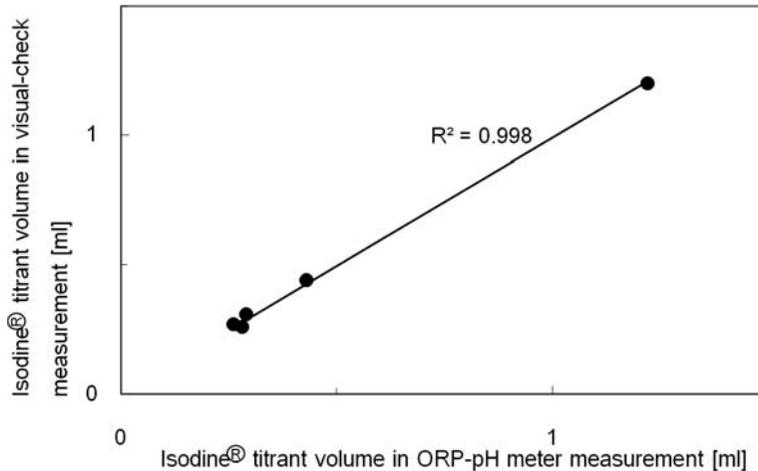


Fig. 8 Relationship in Isodine® titrant volume between visual-check measurement and ORP-pH meter measurement in natural hot spring waters.

図 8 天然温泉の目視および ORP-pH 関係から求めたヨウ素（イソジン®）滴定量の関係。

た。その結果、ORP-pH 関係から求めた滴定量と一致し、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、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可能であることも分った。

#### 引用文献

- 大河内正一 (2003) : 生きている温泉とは何か—身体にやさしい生体に近い水を検証する—。くまざさ出版, 東京。
- 大河内正一 (2010) : 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。
- 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 (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 の関係。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, 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。
- 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, 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, 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.
- 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.
- Okouchi, S., Thanatuksorn, P., Numata, K., Kurita, Y., Ikeda, S., 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.
- 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, 浅井邦康, 池田茂男, 大河内正一 (2008a), 多硫化カルシウムを主成分とする入浴剤の ORP-pH 関係. 温泉科学誌, **57**, 226-230.
- 大波英幸, 森本卓也, 漆畑修, 池田茂男, 大河内正一 (2008b) : 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, **58**, 215-225.
- Ohnami, H., Koumura, K., Ikeda, S., and Okouchi, S. (2003) : ORP (oxidation-reduction potential)-pH relationship between hot spring waters and human body fluids. Proceedings of the 38th Conference of Societe Internationale des Techniques Hydrothermales (Beppu, Ohita, Japan), 320-325.