



原 著

光反応による水素化硫黄泉について

大河内正一^{1)*}, 新原寛晃¹⁾, 栗田繕彰¹⁾, 梅田一輝¹⁾

(平成 27 年 8 月 26 日受付, 平成 27 年 9 月 25 日受理)

Sulfur Hot Spring Water Containing Hydrogen Generated by UV Light Irradiation

Shoichi OKOUCHI^{1)*}, Hiroaki NIIHARA¹⁾, Yoshiaki KURITA¹⁾
and Kazuki UMEDA¹⁾

Abstract

While the physiological effectiveness of the sulfur hot spring water is becoming evident, especially the toxic and corrosive hydrogen sulfide in sulfur hot spring water has given a great deal of loss to the hot spring officials. We confirmed that hydrogen generated from the sulfur hot spring water (Unzen spa, Nagasaki Prefecture), artificial sulfur hot spring water (bathtub water with the addition of calcium polysulfide bath agent), and aqueous sulfur solution (hydrogen sulfide, thiosulfate ions, hydrogen sulfide ions, and sulfite ions) by UV (wavelength : 250 nm) irradiation. The dissolved hydrogen concentrations were well above 50 ppb (= $\mu\text{g/L}$) of hydrogen concentration that improving effect of the skin elasticity in a habitual bathing was showed.

Therefore, it was revealed the possibility of production of hydrogen-sulfur hot spring water having combined effects, that is, the decomposition effect of hydrogen sulfide which is problems in the sulfur hot spring water, and the effect of hydrogen such as the reduction system of an essential feature of hot spring water, improvement of the skin elasticity, and increase in deep body temperature.

Key words : hydrogen-sulfur hot spring, UV irradiation, hydrogen, calcium polysulfide, hydrogen sulfide, electrode reaction

要 旨

硫黄泉の生理学的有効性が明らかになってきている一方、特に硫化水素型の硫黄泉では、硫化水素の毒性や腐食性で温泉関係者に多大な損失を与えている実態がある。そこで、実際の硫黄泉（雲仙温泉，長崎県）や人工硫黄泉（多硫化カルシウム入浴剤を添加した浴槽水）および

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 042-387-6160, FAX 042-387-6160.

硫黄泉に含まれる各種硫黄成分（硫化水素、チオ硫酸イオン、硫化水素イオン、亜硫酸イオン）水溶液にそれぞれ紫外線照射（波長 250 nm）することで、それら温泉水や水溶液からいずれも水素が生成することが確認できた。それらの溶存水素濃度は、継続的入浴で皮膚の弾力性向上効果が確認されている 50 ppb（= $\mu\text{g}/\text{L}$ ）を十分上回る濃度が観測された。それ故、硫黄泉で問題となる硫化水素を分解し、水素の効果（温泉水の本質的特徴である還元系、皮膚の弾力性向上効果、深部温向上効果など）を付与した水素化硫黄泉の製造の可能性を提案することができた。

キーワード：水素化硫黄泉、紫外線照射、水素、多硫化カルシウム、硫化水素、電極反応

1. はじめに

新鮮な温泉水の本質的特徴は還元系にあることを、筆者らはこれまでに明らかにし、継続的に入浴することで、皮膚の酸化や老化の抑制効果に期待できることを提案（大河内ら, 1998, 1999, 2000, 2005; Okouchi *et al.*, 2002）してきた。特に温泉の泉質で、硫黄泉に含まれる硫黄成分（硫化水素、チオ硫酸イオンや硫化水素イオンなど）により容易に還元系となり、皮膚血流量増加効果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, 2008a; 栗田ら, 2012）、さらには深部体温（鼓膜温）上昇効果を確認（大河内ら, 2015）してきている。それ故、巷間言伝えられてきた硫黄泉の美肌効果の一旦を明らかにできた。さらに最近、硫化水素は心不全の予防効果や細胞の老化抑制に有効であることが報告（Nishida *et al.*, 2012）されている。しかしながら、硫黄泉に含まれる硫化水素は、その毒性や様々な金属、IC 部品などを腐食させる欠点を有し、旅館やホテルなどの温泉関係者に美観を含めて多くの損失を与えている実状もある。そこで今回、硫黄泉に対して光（紫外光）を照射し、硫黄成分を分解し水素を生成させることを検討した。その水素の効能としては、これまで筆者らは水の電解による電気化学的な方法で製造した水素は、浴槽水を還元系にし、継続的な入浴で、皮膚の弾力性を向上させることを初めて明らかにした（大河内ら, 2005）。この皮膚の弾力性向上効果は、加齢に伴い皮膚の弾力性が低下していくことから、皮膚のアンチエイジング効果に繋がる（Kurita *et al.*, 2015）。さらに、水素浴槽水への髪の毛の浸漬により髪の毛の滑らかさおよび艶が向上することも明らかにしてきた（大河内ら, 2005）。また、電解に替わるより簡便な手段として、水素発生剤である水素化マグネシウムを入浴剤的に用いる方法でも検討した。実際のかけ流しの温泉水（アルカリ性単純温泉：芦野温泉、栃木県）に、水素化マグネシウムを添加（ $\text{MgH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ ）し、皮膚の弾力性向上効果が確認（大河内ら, 2005）できる水素濃度（50 ppb）を下回らないように濃度維持した温泉水に継続的に入浴することで、皮膚の弾力性の向上および深部体温（鼓膜温）上昇効果を確認（Kurita *et al.*, 2014）した。

それ故、本研究では硫化水素の毒性や腐食性などの欠点を低下させ、水素の効果を併せ持つ水素化硫黄泉の可能性について検討した。

2. 実 験

硫黄泉に含まれる硫黄成分の硫化水素、チオ硫酸イオン、硫化水素イオンおよび亜硫酸イオンを想定し、それら水溶液を対象に実験した。硫化水素は、硫化ナトリウムを精製水に溶解した水溶液に塩酸を加えて硫化水素を生成させた。チオ硫酸イオン、硫化水素イオンおよび亜硫酸イオンの水溶液はそれらのナトリウム塩を精製水に溶解させ、いずれも ppm（= mg/L ）オーダーの濃度に調製し、実験に供した。それら水溶液を個別にガラス製の容器（直径 55 mm, 高さ 205 mm, 容量 250 mL）に準備し、その容器の中心に石英ガラス製紫外線ランプ（波長 250 nm, 15 W, 管径 24.5 mm,

長さ 250 mm ; SGL-500T4U(Z)/L, DN ライディング株式会社) を挿入し, 紫外線照射した. 液温は常温とした. 水溶液の ORP-pH 関係および溶存水素濃度計 (KM2100DH, (有) 共栄電子研究所) により溶存水素濃度を経時的に測定した.

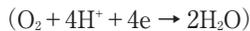
また実際の硫黄泉としては, 雲仙温泉 (酸性硫黄泉 (pH : 2.4, H_2S : 3.4 ppm, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: 0.2 ppm) および人工硫黄泉を用いた. 人工硫黄泉は, 筆者ら (大河内, 2010 ; 大波ら, 2008b) がこれまでに明らかにした天然硫黄泉とほぼ同様の特性を有する多硫化カルシウム系入浴剤 (六十 0 ハップ) を用いて pH を調製することで酸性およびアルカリ性人工硫黄泉を準備し, それらに紫外線照射した. なお雲仙温泉の実験では, 新鮮な温泉水とエージングが進行した温泉水を用いた. 後者は, 前報 (大河内ら, 2015) と同様に新鮮な温泉水サンプルを開放系の容器に採り, 12 時間放置し, ORP-pH 関係を測定し, 平衡 ORP 付近にまで上昇していることを確認して実験に供した.

なお, 光照射により水溶液中に生成される硫黄生成物を, イオンクロマトグラフィー (ICS-1100, 日本ダイオネクス株式会社) より観察した. さらに, 硫酸イオン濃度については, HACK 社製吸光光度計による SulfaVer[®]4 試薬中のバリウムとの反応で生成する硫酸バリウムの濁度を 450 nm の波長で測定して確認した.

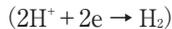
3. 結果および考察

Figure 1 に, チオ硫酸イオン (濃度 50 ppm, ●および○印) および硫化水素イオン (10 ppm, ■および□印) 水溶液に光照射した際の ORP-pH 関係の経時変化の一例を示す. 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.

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



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



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

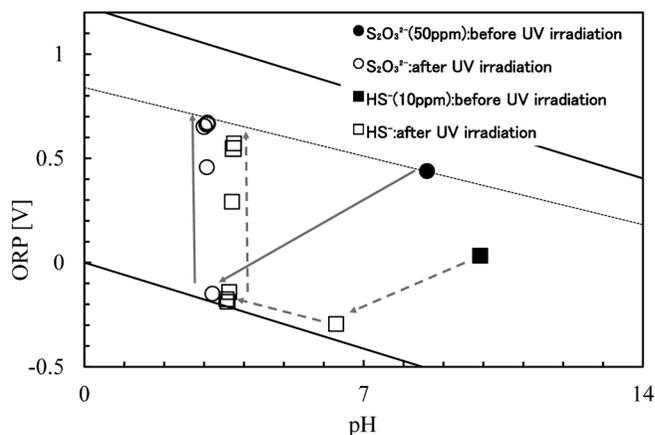


Fig. 1 Changes in ORP-pH in the aqueous solution ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, HS^-) by UV irradiation

図 1 UV 照射による水溶液 ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, HS^-) の ORP-pH 関係の経時変化

を酸化系と還元系に分ける平衡 ORP 線 (3式) を示す。

$$\text{ORP} = 0.84 - 0.047 \text{ pH} \tag{3}$$

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標準酸化還元電位 [V] に換算して示した。光照射前のチオ硫酸イオン水溶液 (50 ppm; ●, ○印) では、その ORP は(3)式に示すほぼ平衡 ORP 付近 (●印) にあるが、光照射 (○印) により ORP は急激に低下し、還元系を示し(2)式付近の ORP まで低下した後、(3)式に示す平衡 ORP 付近まで急上昇する変化を示した。pH も 8 台のアルカリ性から 3 台の酸性に変化した。硫化水素イオン水溶液 (10 ppm; ■, □印) については、pH10 付近で(3)式に示す平衡 ORP より低い還元系 (■印) にあり、光照射 (□印) により、ORP は低下しより還元系となり、その後は平衡 ORP 付近まで急上昇しチオ硫酸イオンと同様の ORP-pH 関係の軌跡を描いた。

Figure 2 には、硫化水素を生成させた水溶液 (10 ppm; ◆, ◇印) および亜硫酸イオン水溶液 (40 ppm; ▲, △印) に、光照射した際の ORP-pH 関係をそれぞれ示す。還元系で pH2 台の硫化水素水溶液 (◆印) は、光照射 (◇印) により、ORP はより低下し(2)式の線上に達した後、急上昇し平衡 ORP 付近まで上昇した。pH は僅かに低下する程度であった。一方、亜硫酸イオン水溶液 (40 ppm; ▲, △印) では、光照射 (△印) によりチオ硫酸および硫化水素イオン水溶液の場合と同様の ORP-pH 関係の軌跡が観察された。

Figure 3 に、上記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。硫黄成分の種類に関わらず、いずれの水溶液からも水素が生成され、最大濃度に達した後低下した。また、光照射した水溶液から、いずれも硫酸イオンの生成が確認でき、光照射により硫黄成分が酸化され硫酸イオンを生成し、pH が元々アルカリ性であったチオ硫酸イオン、硫化水素イオンおよび亜硫酸イオンの水溶液を酸性側に大きくシフトさせた。硫化水素水溶液では、元々酸性であったことから、酸性側に pH を僅かにシフトした。また、チオ硫酸イオンの光照射によるイオンクロマト観察で、経時的にチオ硫酸イオン濃度は減少し、観察された亜硫酸イオンの濃度は上

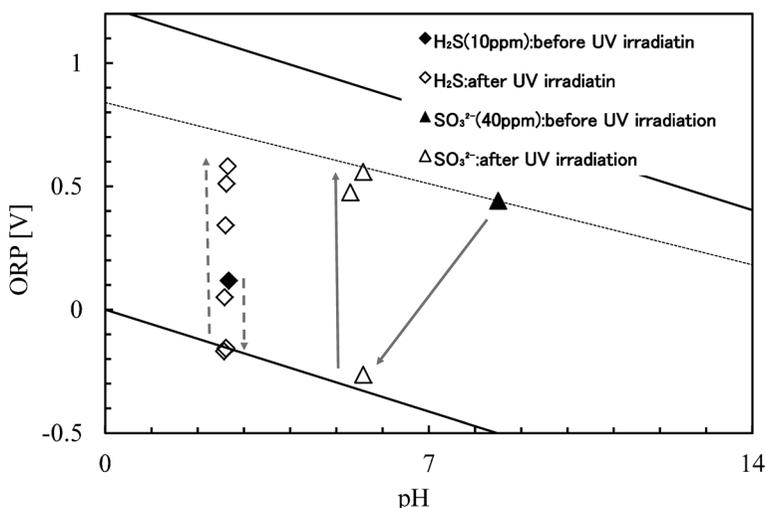


Fig. 2 Changes in ORP-pH in the aqueous solution (H_2S , SO_3^{2-}) by UV irradiation

図 2 UV 照射による水溶液 (H_2S , SO_3^{2-}) の ORP-pH 関係の経時変化

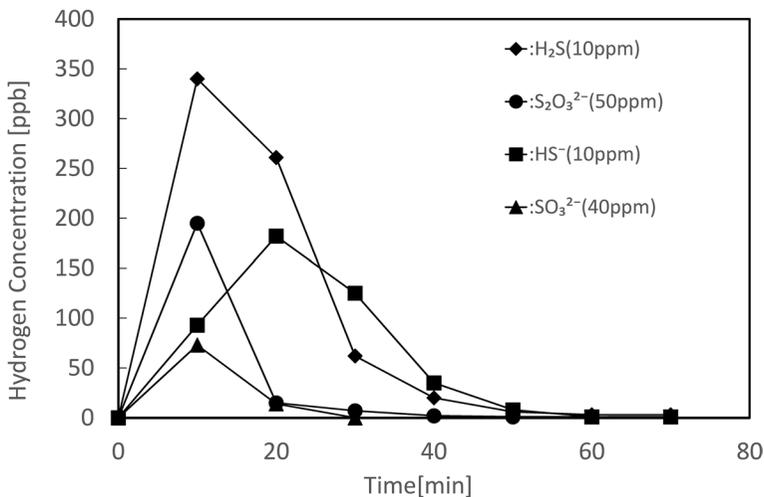
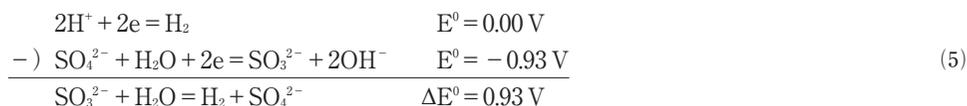
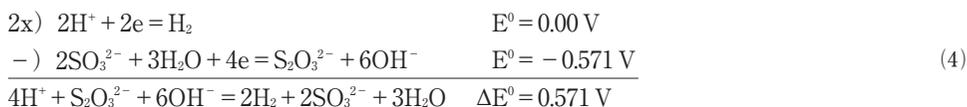


Fig. 3 Changes in dissolved hydrogen concentration in the sulfur aqueous solutions by UV irradiation

図 3 UV 照射による硫黄成分を含む水溶液中の溶存水素濃度の経時変化

昇後減少した。一方, 生成された硫酸イオン濃度は一方的に上昇し, 約 1 時間後は一定値を示した。その硫酸イオンの濃度は, 化学量論的に対応するチオ硫酸イオンのほぼ 2 倍のモル数が検出され, チオ硫酸イオンは光照射により酸化され定量的に硫酸イオンを生成する結果が得られた。硫化水素イオン, 亜硫酸イオンおよび硫化水素水溶液の光照射では, 対応するイオン濃度の低下と硫酸イオンの生成が検出された。

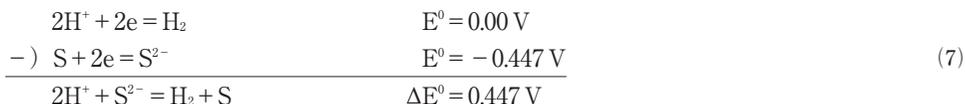
そこで, 上記した硫黄成分水溶液への光照射による反応につて, 以下の反応が進行すると推測した。



すなわち, チオ硫酸イオンの場合, 水素を生成すると同時に亜硫酸イオンを経て最終的に硫酸イオンが生成される。亜硫酸イオン水溶液からも水素と硫酸イオンが生成され水溶液の pH の低下が観察されたことから, (4)および(5)式のそれぞれに示す電極反応に基づく反応が進行すると考えられる。(4)式では, 上の電極反応式を 2 倍にし, 下の電極反応式を引き算することで, それらの標準電極電位 E^0 [V] (化学便覧, 1975) の差 (ΔE^0) がプラスとなることから, 反応が右側に基本的に進行する。一方, (5)式でも同様に両者の電極反応式の標準電極電位の差 (ΔE^0) がプラスとなることから, 亜硫酸イオンから水素および硫酸イオンがそれぞれ生成する。そこで, 両式を整理してまとめると, (6)式が得られ, 1 モルのチオ硫酸水溶液への光照射で, 4 モルの水素と 2 モルの硫酸が生成されることになる。

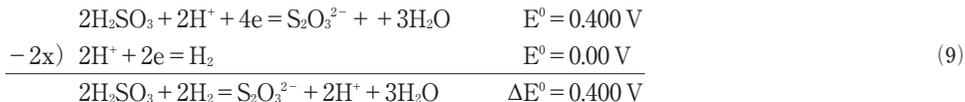
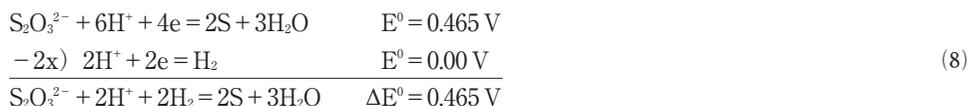


また、硫化水素および硫化水素イオン水溶液からの水素の生成は(7)の電極反応式に基づくと考えられる。すなわち、 $2\text{H}^+ + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ と見做し、硫化水素イオンは H_2S の解離 ($\text{H}_2\text{S} = \text{H}^+ + \text{HS}^-$) を考えることで、光照射による両者からの水素の生成が推察され、さらに(7)式で生成した硫黄は酸化されて硫酸イオンとなる。



ここで Fig. 3 の溶存水素濃度の経時変化から、チオ硫酸イオン (50 ppm = 0.45 mM; ●印) および亜硫酸イオン (40 ppm = 0.50 mM; ▲印) を、硫化水素 (10 ppm = 0.29 mM; ◆印) および硫化水素イオン (10 ppm = 0.30 mM; ■印) との水素生成量を比較すると、前者は後者に較べて 1.5~1.7 倍程の硫黄成分濃度が高い。それにもかかわらず亜硫酸イオンの場合、その水素生成量は特に低い。さらにチオ硫酸イオンの場合、(6)式からその水素生成量は元のチオ硫酸イオンの 4 倍量 (他の水素生成反応では水素生成量は 1 倍量に対応) となることを考慮すると、チオ硫酸イオンから生成された水素量は実質的に低いと考えられる。

そこで、各種硫黄成分水溶液に光照射することで、(4)~(7)式に示すように水素が生成されるが、一方(8)および(9)式に示すように生成した水素がチオ硫酸や亜硫酸と反応し、水素が消費される反応もそれぞれの電極反応式から推測される。



さらに、(8)および(9)式から、(10)式を得る。



すなわち、(8)式ではチオ硫酸イオンと水素が、(10)式から亜硫酸イオンと水素の反応がそれぞれ進行し、光反応で生成した水素が消費されることが推測できる。そのため、Fig. 3 に示した光照射による水素の生成量がチオ硫酸および亜硫酸イオンで実質的に小さくなることが考えられる。溶存水素濃度の測定で、水素は非常に気相中に容易に揮散し易いことから、Fig. 3 のデータは必ずしも厳密な溶存水素濃度を表していない可能性があるが、それら硫黄成分間での相対的な水素生成量は反映していると思われる。さらに、光照射によりポリチオン酸類など ($\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ など) 多くの硫黄成分の生成もが考えられるが、イオンクロマトでの観測では無視できる程度の僅かなピークの存在が確認できたが、実際の反応は(4)~(10)式に基づく反応が進行しているものと考えられる。今後、全体的に水素がより効果的に生成される最適条件を、水素の消費反応の抑制を含めて明らかにする必要があると思われる。

Figure 4 には、実際の硫黄泉 (雲仙温泉, 硫化水素型) へ光照射した際の ORP-pH 関係を示す。雲仙温泉の ORP-pH 関係は、Fig. 2 に示す酸性の硫化水素のケースと同様に光照射で ORP は低下し、より還元系 (●, ○印) となり、その後 ORP は急に上昇し、平衡 ORP 付近まで達した。一方、エージングが進行した温泉水 (■, □印) では、元々平衡 ORP 付近にであったものが、ほんの僅か ORP を低下させただけでそのまま ORP が上昇しただけであった。Figure 5 に、雲仙温泉水に光照射させた際の溶存水素濃度の経時変化を示す。新鮮な温泉水 (●印) では、水素の生成が確認でき

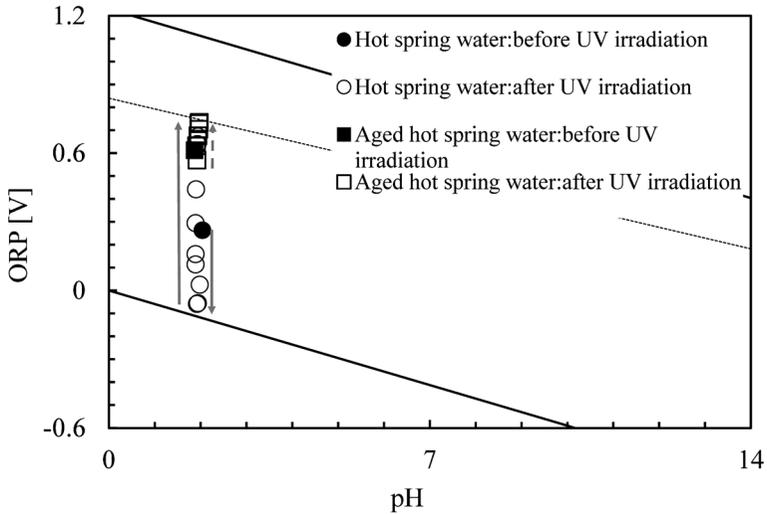


Fig. 4 Changes in ORP-pH in the acidic sulfur hot spring water by UV irradiation

図 4 UV 照射による酸性硫黄泉の ORP-pH 関係の経時変化

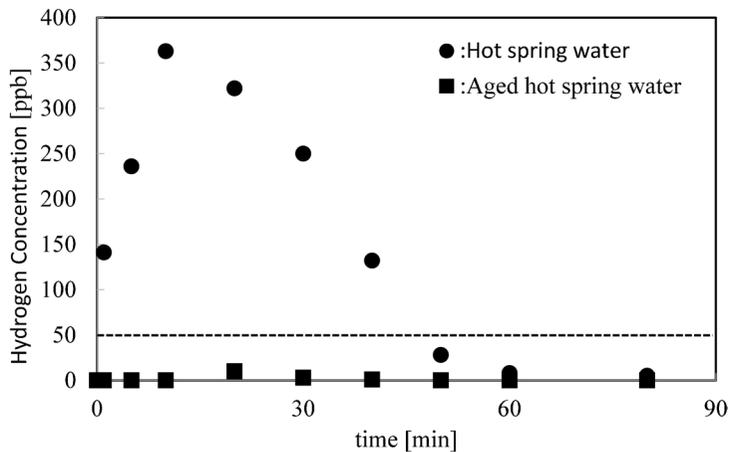


Fig. 5 Changes in dissolved hydrogen concentration in the acidic sulfur hot spring water by UV irradiation

図 5 UV 照射による酸性硫黄泉中の溶存水素濃度の経時変化

たが、エージングが進行した温泉水（■印）からは、水素生成の確認は難しかった。なお、Fig. 5 の破線は電解で生成した水素を溶解させた水素浴槽水への継続的入浴で、皮膚の弾力性向上効果が観察（大河内ら，2005）された溶存水素濃度 50 ppb を示す。

Figure 6 に、酸性（pH 3.0；●印）およびアルカリ性（pH 8.85；■印）に調製した多硫化カルシウム系人工硫黄泉（総硫黄濃度 30 ppm）への光照射による ORP-pH 関係を、Fig. 7 には溶存水素濃度の経時変化を示す。これまで上記してきた酸性（硫化水素）およびアルカリ性硫黄成分と同様の ORP-pH 関係の軌跡を示し、溶存水素濃度も同様に観察できた。それは、(1)式に示す多硫化カ

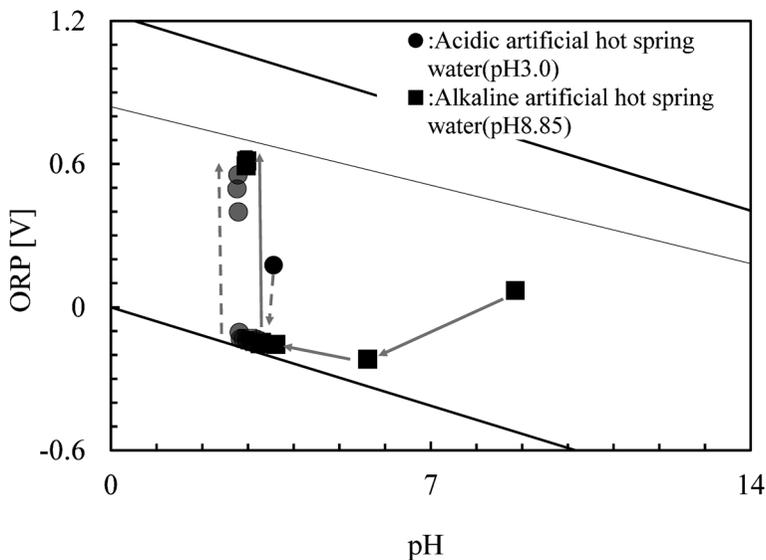


Fig. 6 Changes in ORP-pH in the acidic and alkaline artificial sulfur hot spring water (total sulfur concentration : 30 ppm) by UV irradiation

図 6 UV 照射による酸性およびアルカリ性人工硫黄泉 (総硫黄濃度 30 ppm) の ORP-pH 関係の経時変化

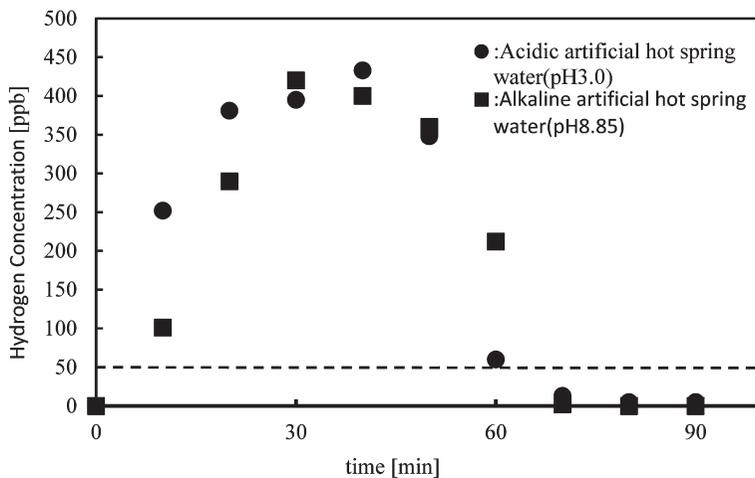


Fig. 7 Changes in dissolved hydrogen concentration in the acidic and alkaline artificial sulfur hot spring waters (total sulfur concentration : 30 ppm) by UV irradiation

図 7 UV 照射による酸性およびアルカリ性人工硫黄泉 (総硫黄濃度 30 ppm) の溶存水素濃度の経時変化

ルシウム系入浴剤の水との反応式からも、酸性側では硫化水素、アルカリ性側では硫化水素イオンへの解離からも推察できる。



それ故, 酸性およびアルカリ性硫黄泉のどちらでも, 光照射することで水素が容易に生成されことから, 硫化水素の毒性や腐食性を低下させ, 水素の効果を併せ持つ水素化硫黄泉製造の可能性を示すことができた. また, 家庭でも硫黄泉と同等の効果を有する多硫化カルシウム系入浴剤を添加した浴槽水に, 光照射することで水素が生成されることから, 水素化硫黄泉の浴槽水が期待できる.

4. ま と め

実際の雲仙温泉や人工硫黄泉, さらには硫黄泉に含まれる各種硫黄成分を含む水溶液に対して, 紫外線照射を行った結果, 水素の生成を確認することができた. これらの結果から, 硫化水素の毒性や腐食性を低下させ, 水素の有効な効果を併せ持つ天然および人工を含めた水素化硫黄泉製造の可能性を明らかにできた. しかしながら, 水素化硫黄泉の実用化については, 紫外光だけでなく可視光も含めての光触媒の有効性や, 光源などの機器や装置に及ぼす腐食性の問題など, 経済性を含めての様々な検討が必要となる.

引用文献

Guenther, W.B. (1975): Chemical Equilibrium, 208-228, Plenum, New York.

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., Okouchi, S. (2014): Effects of Magnesium Hydride as Reductive Bath Additive on the Skin, J. Hot Spring Sci. **63**, 317-327 (2014).

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 (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.

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, 無機マテリアル誌, **17**, 169-174.

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, 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, 温泉科学会, **54**, 155-162.

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.

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, 温泉科学会, **55**, 55-63.

- 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, 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, 大波英幸, 森本卓也 (2005): ORP (酸化還元電位) による源泉かけ流し温泉の鮮度評価, 温泉研究, No. 2, 84-87.
- 大河内正一, 栗田繕彰, 梅田一輝, 常重アントニオ (2015):酸性硫黄泉の特性について, 温泉科学, **65**, 2-13.
- 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., 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.
- Stumm, W., Morgan, J.J. (1970): Aquatic Chemistry, 300-382, Wiley-Interscience, New York.