

光反応による水素化硫黄泉の提案

NIIHARA, Hiroaki / 新原, 寛晃

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

59

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2018-03-31

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00021545>

光反応による水素化硫黄泉の提案

PROPOSAL FOR HYDROGEN-CONTAINING SULFUR HOT SPRING PRODUCED BY UV LIGHT IRRADIATION

新原寛晃

Hiroaki NIIHARA

指導教員 石垣隆正

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

The presence of toxic and corrosive hydrogen sulfide in the sulfur hot springs has posed a great concern to sanitary officials, although the physiological effectiveness of these waters has been recognized. We irradiated aqueous sulfur solutions (containing hydrogen sulfide, hydrogen sulfide ions, or thiosulfate ions) and artificial sulfur hot spring water with UV-A (365nm) in the presence of Pt/TiO₂ as photocatalyst. All solutions, except that containing hydrogen sulfide, generated hydrogen in concentrations well above 50ppb (=μg/L). This level has shown to be effective in improving the skin elasticity after habitual bathing. These results suggested that hydrogen-sulfur hot spring using by UV-A could be produced in alkaline sulfur hot springs.

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

1. はじめに

これまで当研究室では、新鮮な温泉水の本質の特徴は還元系にあることを明らかにし、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が持てることを提案してきた。特に硫黄泉は含まれる硫黄成分により容易に還元系となり、さらに皮膚血流量増加効果¹⁾やメラニン生成抑制効果²⁾などを持つ。また近年、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されている³⁾。

しかしながら、硫黄泉に含まれる硫化水素は、その有毒性や様々な金属・IC部品などを腐食させるといった欠点を有する。このため多くの温泉施設では湯通しや曝気装置などを用いて、あえて硫化水素濃度を低下させ、浴場の安全を保っている。しかし、この工程で還元力が低下し、酸化された温泉水を提供している可能性が考えられる。

そこで本研究では、硫化水素を含む硫黄成分に紫外線(UV-C (254nm))を照射し、水素に分解することで、硫黄泉の毒性を軽減しつつ、かつ水素の効果を併せ持った水素化硫黄泉の検討⁴⁾を行ってきた。水素は毒性などのマイナス要因がなく、高い還元力、皮膚血流量増加効果や皮膚の弾力性向上効果⁵⁾などプラス要因を有する。結果として、硫化水素を含むいずれの硫黄成分も分解し、水素を生成することが出来、水素化硫黄泉の可能性が示唆された。今回は自然エネルギー利用の観点から、地上に届かないUV-C (254nm)より、地上に届くUV-A(365nm)を用いて検討した結果を中心に報告する。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でなかったことから、光触媒を併用した。

2. 実験

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、実際の温泉水として硫化水素を含み、硫黄成分を比較的に多く含む月岡温泉の温泉分析表を参考にし、擬似月岡温泉を作製して実験に用いた。それら水溶液250 mLを個別にポリスチレン製の容器(30mm×75mm×125mm, 容量260mL)に採り、作製した光触媒(Ptを2wt%担持した酸化チタン⁶⁾)を酸化チタン換算で300mg加え、容器から1.5cm離れたところからUV-A(100 W)を照射した。液温は常温とし、UV-Aを照射した際の水溶液のORP-pH関係、溶存水素濃度、気相硫化水素濃度などを経時的に測定した。

3. 結果および考察

図1に光照射による各水溶液のORP-pH関係の経時変化を示す。光照射前のチオ硫酸イオン水溶液(●印)ではほぼ平衡ORP付近にあるが、光照射(○印)によりORPは急激に低下し、より還元系となった。またpHもアルカリ性からpH3台の酸性側にシフトした。硫化水素イオン水溶液(■印)ではpH9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の場合と異なり、酸性側にシフトしなかった。硫化水素(◆印)では、光触媒存在下でもUV-A照射後(◇印)のORP-pH関係にほとんど変化が見られず、反応は進行しなかった。

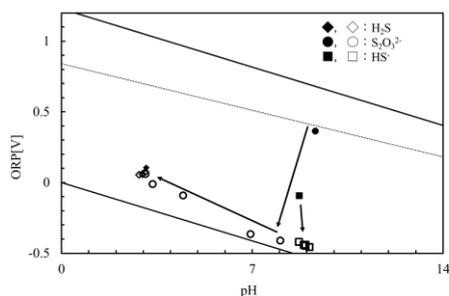


図1 各硫黄成分に UV-A 照射した際の ORP-pH 関係の経時変化

図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生成し、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、硫化水素を含んだ水溶液では光照射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pH9の状態にし、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られる。

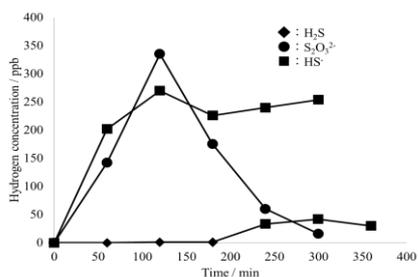


図2 各硫黄成分に UV-A 照射した際の 溶存水素濃度の経時変化

チオ硫酸イオンの分解過程で、水素を生成すると同時に、pHが低下するにつれて硫化水素も生成した。その硫化水素の気相濃度は、100ppm以上を越える高濃度に達した。その発生原因として、(1)および(2)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を生成し、その硫黄コロイドが水素によって還元され生成したものと考えられる。また、今回作製した光触媒の硫化水素による触媒活性の低下を確認していることから、硫化水素生成抑制は重要となる。



図3に擬似月岡温泉水に UV-A を照射した際の水素濃度の経時変化と、図4に pH と硫化水素濃度の関係をそれぞれ示す。図3より、硫化水素、チオ硫酸および硫化水素イオンを含む擬似月岡温泉水からも水素が生成される一方、pHは8台

で一定で、気相中の硫化水素濃度も継続的に3~4ppmの低濃度(環境省基準:浴槽水面上10cmで20ppm未満)で推移した。これは月岡温泉に含まれているpH緩衝作用を有する炭酸水素イオンの影響で、光照射してもpHが低下せず、そのため硫化水素の生成が大きく抑制された結果と考えられる。以上のように、炭酸水素イオンを含むアルカリ性硫黄泉では、UV-Aと光触媒を用いた水素化硫黄泉製造の可能性が示された。

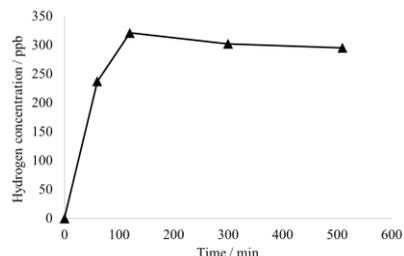


図3 UV-A 照射による擬似月岡温泉の 溶存水素濃度の経時変化

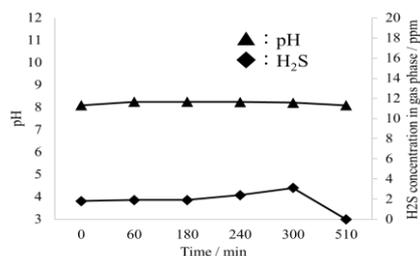


図4 UV-A 照射による擬似月岡温泉の pH および硫化水素濃度の関係の経時変化

4. 結言

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、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が有効であることが分かった。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、硫黄泉の泉質により限定的ではあるが、水素化硫黄泉の可能性が得られた⁷⁾。

参考文献

- 1) 阿岸祐幸, 日本医師会雑誌, **111**, 1561-1565(1994).
- 2) S. Okouchi, *et al.*, J. Hot Spring Sci., **59**, 2-10(2009).
- 3) M. Nishida, *et al.*, Nat Chem Biol., **8**, 714-724 (2012).
- 4) 大河内, 新原ら, 温泉科学, **65**, 104-113(2015).
- 5) 大河内, 新原ら, 温泉科学, **67**, 印刷中(2018).
- 6) H.S. Mazloomi Tabaei, *et al.*, Scientia Iranica, **19**, 1626-1631(2012).
- 7) 新原, 大河内ら, 温泉科学, 投稿中(2018).