

技術論文

いわゆる機能水と呼ばれる強酸性電解水の評価

西本 右子^{®*}, 森下 裕子^{*}, 貝塚美保子^{*}

Evaluation of electrolyzed strong acid aqueous solution called the "function water"

Yuko NISHIMOTO, Yuko MORISHITA and Mihoko KAITSUKA^{*}^{*} Faculty of Science, Kanagawa University, Tsuchiya, Hiratsuka-shi, Kanagawa 259-12

(Received 30 November 1995, Accepted 9 February 1996)

An electrolyzed strong acid aqueous solution is called function water, because of its strong bactericidal activity and effects on viruses, the immune system and atopic dermatitis. As function water can be prepared easily in a hospital, it was introduced for use in the medical field. Function water has unique characteristics such as a high positive oxidation-reduction potential, strong acidity and a high concentration of dissolved oxygen. But a detailed analytical study has not been done. In the present investigation, the pH measurements, ORP measurements and DO measurements were carried out, and the concentrations of Na, K, Cl⁻ and residual chlorine in the solutions were measured. We examined the effects of electric current and electrolysis promoting reagent. Using analytical results, a strong acid aqueous solution was prepared without electrolysis. The characteristics of the electrolyzed solution were compared with those of the prepared solution. Most characteristics of the electrolyzed solution were explicable by its components.

Keywords : function water; water analysis; electrolyzed strong acid aqueous solution; oxidation-reduction potential; residual chlorine.

1 緒 言

水の電気分解により得られる強酸性電解生成水溶液は、医療において治療機器や手指の消毒などに用いられ、市販の機器も多い。又、MRSA 感染巣に対する除菌効果や創傷の治癒、難治性かいようの治療効果、胃粘膜保護効果、アトピー性皮膚炎の治療効果なども報告され始めている¹⁾²⁾。そのため強酸性電解生成水溶液は機能水とも呼ばれて、医院で市販の機器を水道に接続することで簡便に生成できる手軽さもあり、使用が広まりつつある。しかしその研究は始まったばかりであり、

効果とその要因、及び水の物理的性質との相関は明らかでない。又、生成水の分析値に関しても、安定性を含め十分に検討されているとは言えない。そこで本研究では、電解電流値が可変できるよう改良した市販機器を使用し、まず始めに、塩化ナトリウムを電解助剤として標準条件下で調製した強酸性電解生成水溶液について、pH、酸化還元電位、溶存酸素量、塩素イオン濃度、有効塩素濃度、ナトリウム濃度、カリウム濃度を取り上げ、分析法と分析条件の検討を行い、供給水が水道水と純水の場合について分析値を定めた。更に保存した際の安定性についても調べた。なお分析法の検討に当たっては医療現場での測定の可能性を念頭におき、国内外の関連規格を考慮した^{3)~6)}。次に生成条件による物性値の

^{*} 神奈川大学理学部化学科: 259-12 神奈川県平塚市土屋 2946

変動に関して、電解の際の電流値、電解助剤の種類、濃度の影響について検討を行った。最後にこれらの結果より機能水の機能発現の原因を推測し、電気分解せずに同等の物性値を有することができないかについて検討した。

2 実験

2・1 電解生成水の調製

実験に使用した電解生成水は、旭硝子エンジニアリング製の強酸性電解生成水溶液生成装置オアシスバイオOW-01を電解電流値が可変できるよう改良した装置で調製した。この装置はフロータイプであり、陽極と陰極はフッ素系の密なイオン交換膜で仕切られ、陽極室、陰極室にそれぞれ水と電解助剤が供給される。生成量は1 l/minである。Fig. 1に使用した装置の概略を示した。陽極側で発生した Cl_2 は水に溶解し塩酸と次亜塩素酸に不均化分解する。電解助剤としては塩化ナトリウム（和光純薬製試薬特級）一部硫酸ナトリウム（和光純薬製試薬特級）を使用し、供給水としては水道水及び純水（オルガノ製カートリッジ純水器 G-20 形による）を用いた。電解電流値は4.0, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5 Aの5種で検討した。試料水はすべて生成開始から10分後に採取し、保存による安定性の実験以外は採取直後に測定した。

2・2 測定

pH はガラス電極（東亜電波製 HM-11P, GST-5311C）と半導体電極（新電元製 ISFET, pHBOY-P2）、ペンタイプ pH 計（ラコムテスター pH Scan3）、水質管理用簡易複合測定器（Hanna Instruments Co. 製ウォーターテスト）、pH 試験紙（Advantec Test Paper TB）の5種で測定した。いずれの場合も1) 酸性側で校正を行い、2) 測定温度を一定とすれば問題なく使用できることが確認できた。但し供給水の pH については、測定中の空気中からの炭酸ガスの溶解の影響が大きく、測定する試料水の量を多くし、空気との接触面積を小さくし、手早く測定する必要がある。

酸化還元電位（ORP）は取り扱いが容易で、再現性のよい銀/塩化銀電極を参照電極として測定されることが多いが、文献値は水素電極に対する値が示されることがあり、データの相互比較に当たっては注意が必要である。本実験では、Pt 電極（東亜電波製 HM-11P）を使用し、参照電極は銀/塩化銀電極（内部液 3.3 M KCl）である。前述のウォーターテストでも測定した。

市販の溶存酸素計の測定上限は 20 mg/l であるもの

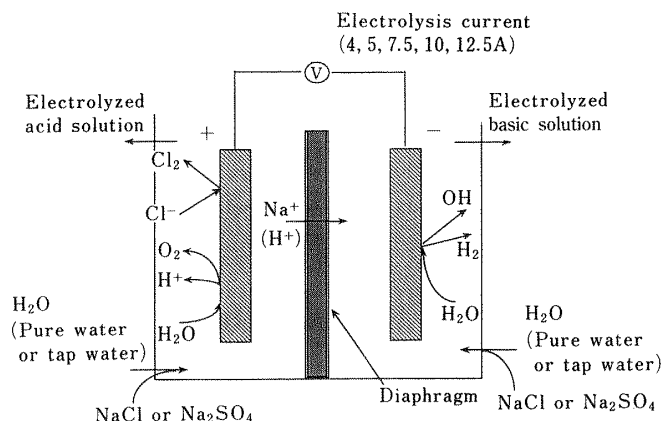


Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus

が多いこともあり、ヨウ素滴定法（ウインクラ法）、過マンガン酸カリウムによる滴定法及び各種の変法が用いられることが多い。しかしこれらの方法には遊離塩素・亜硝酸などの酸化還元物質が妨害することが知られており、本試料への適用には問題があることも考えられる。本実験では溶存酸素量が 200 mg/l まで測定できる隔膜形ポーログラフ式の溶存酸素計（電気化学計器製 DOL-40）により測定し、一般に用いられているウインクラ法-アジ化ナトリウム変法とデータを比較した。

有効塩素の測定は JIS K0101（工業用水試験方法）、K0102（工場排水試験方法）に記載のヨウ素滴定法による。塩素イオン濃度は容易に Cl^- のみを測定できるイオン選択性電極（ISE）（東亜電波製 IM-40S）によって測定した。ナトリウム含量はフレイム原子吸光分析（日立製作所製 Z8100）により、カリウム含量はフレイム原子吸光分析と ISE により測定した。各種電極法による測定はすべて 30°C で行った。又、各測定に先立ち誘導結合プラズマ（ICP）発光分析（セイコー電子製 SPS 1500 VR）によって供給水、生成水の定性・定量分析を行った。更に強酸性電解生成水溶液中の水の状態分析として ^{17}O -NMR の線幅から、スピン-スピン緩和時間を日本電子製 JEOL JNM EX400 により求めた。

3 結果と考察

3・1 標準条件下で調製した強酸性電解生成水溶液の分析結果

各測定に先立って ICP 発光分析により電解生成水と供給水の定性分析を行い、更に存在が確認された元素に関して定量分析を行った。その結果、水道水を供給水とした場合は Zn, Ni, Fe, Mn, Mg, Ca, Al, Sr が、純水を供給水とした場合は Fe, Mg, Ca が微量確認さ

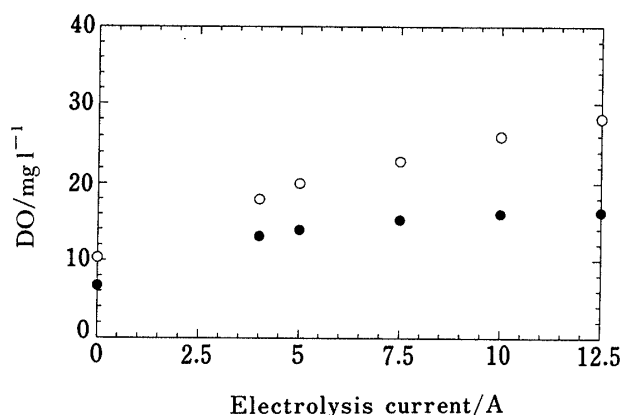


Fig. 2 Effect of preparation season on dissolved oxygen

○: winter (19°C); ●: summer (24°C)

れた。これらは供給水及び電解助剤として使用した塩化ナトリウムによるものであり、電解電流値による影響も顕著ではなかった。

生成水の溶存酸素量は、電解電流とともに増加しており、主に陽極側での水の電気分解により生成した O_2 により一次的に酸素過飽和の状態になったために高い値を示したものと考えられる。又、夏季と冬季の測定値で 5~10 mg/l の差が見られ、溶存酸素量は供給水の水温によって影響をうけることが分かった。結果を Fig. 2 に示した。電解電流 10 A、電解助剤 NaCl 200 g/l の標準生成条件で、水道水を供給水として生成した強酸性電解生成水溶液では、溶存酸素計による測定値 (25.3

mg/l) より滴定法による測定値が約 2 mg/l 高くなったが、測定温度によっても変動するため有意差とは認められない。

有効塩素濃度は供給水によらず 52 ppm であった。又、水道水の分析値は 1.0 ppm、純水では検出限界以下であった。塩素イオン濃度は、水道水を供給水とする場合は 410 ppm、純水を供給水とする場合は 480 ppm であり、水道水中には 13 ppm 含まれていた。カリウムは水道水を供給水とする場合のみ観測された。又、フレイム原子吸光分析による結果と、ISE による結果も 1.4 ppm であり、測定誤差範囲内で一致した。ナトリウム濃度は、水道水を供給水とした場合は 260 ppm であり、純水を供給水とした場合は 420 ppm であった。塩素イオン、ナトリウム含量とも供給水より純水のほうが値が高いのは供給水圧が両者で異なり、単位時間当たりの供給水量が純水のほうが少なかったことによる。

標準条件下 (電解助剤 NaCl 200 g/l、電解電流 10 A、生成量 1 l/min、生成開始から 10 分後に採取) で調製した強酸性電解生成水溶液の分析結果を、Table 1 に示した。

3・2 5 日間保存による影響

pH、ORP、溶存酸素量、残留塩素濃度の各項目について、褐色のガラス瓶に空間が生じないように満たし、冷暗所に保存した場合の影響を 5 日間にわたって検討した。溶液は各 5 本用意し、測定まで開封せずに保存した。容器のふたはねじ式のプラスチックであり、特別なシールは行っていない。供給水は水道水であり、電解

Table 1 Analytical results of the electrolyzed strong acid aqueous solution prepared under standard conditions

Method (instrument)		Results
Trace element	pure water	Fe, Mg, Ca
(ICP Seiko SPS1500VR)	tap water	Zn, Ni, Fe, Mn, Mg, Ca, Al, Sr, K
pH	pure water	2.6
(glass electrode Toa HM11P)	tap water	2.1
ORP	pure water	1159 mV
(Toa HM11P)	tap water	1160 mV
DO	pure water	16 ppm
(DKK DOL-40)	tap water	26 ppm
Residual chlorine	pure water	52 ppm
(iodometric titration)	tap water	52 ppm
Cl ⁻ content	pure water	480 ppm
(ISE Toa IM40S, Cl-125B)	tap water	410 ppm
Na content	pure water	420 ppm
(AAS Hitachi Z8100)	tap water	260 ppm
K content	pure water	—
(AAS Hitachi Z8100)	tap water	1.4 ppm

Table 2 Effect of storage period on analytical results

Storage period/d	1	2	3	4	5
pH	2.1	2.3	2.3	2.3	2.3
ORP/mV	1159	1152	1156	1155	1154
DO/mg l ⁻¹	16.1	15.4	12.6	10.8	9.5
Residual chlorine/mg l ⁻¹	50	49	48	47	47

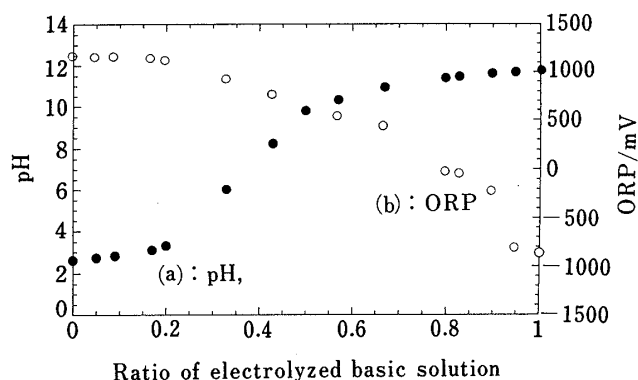


Fig. 3 Effect of mixing electrolyzed strong acid aqueous solution and electrolyzed strong basic solution

電流値は 10 A, 電解助剤は NaCl 200 g/l である。結果を Table 2 に示した。溶存酸素量については徐々に変化するが、そのほかはほとんど変化が見られなかった。これは容器のふたとのすき間より主に気体が遊散したことによると考える。溶存酸素量の減少傾向は、酸素ガスにより酸素過飽和にした純水や NaCl 水溶液の場合と同様であった。

3・3 強酸性電解生成水溶液と強塩基性生成水溶液の混合による pH 及び ORP の変化

強酸性電解生成水溶液は有害元素等は含まないことが分かったが、そのまま排水として多量に廃棄するには pH や ORP に関して問題があるものと思われる。同時に生成する強塩基性生成水溶液を混合して排出することで、廃水設備や環境への影響の緩和が期待される。そこで混合割合を変化させたときの pH と ORP の測定を行った。強塩基性生成水溶液を 30~50% 混合することでほぼ無害化できることが分かった。Fig. 3 に結果を示した。なお 0.1 M NaOH でも同様に定量的に中和できることも確認した。

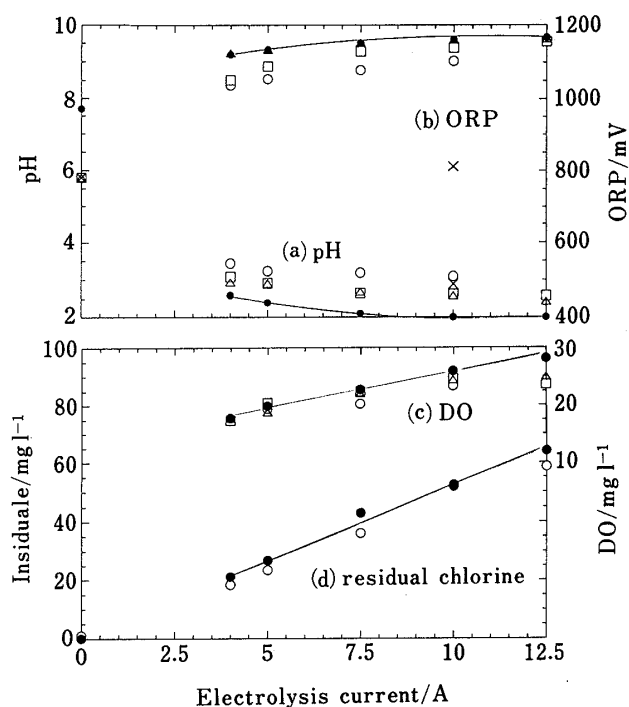


Fig. 4 Effect of electrolysis current on pH (a), oxidation-reduction potential (b), dissolved oxygen (c), and residual chlorine (d)

○: NaCl 50 g/l, pure water; □: NaCl 100 g/l, pure water; △: NaCl 200 g/l, pure water; ●: NaCl 200 g/l, tap water; ×: Na₂SO₄, pure water

3・4 電解助剤の種類・濃度と電解電流値の影響

純水を供給水とする場合の pH, ORP, 溶存酸素量の各項目について電解助剤濃度と電解電流値の影響を Fig. 4 に示した。又、硫酸ナトリウムを電解助剤とした際の結果と、水道水を供給水とする標準条件での結果も併せて示した。又、残留塩素に関しては、標準電解助剤濃度 (200 g/l) における水道水と純水を供給水とする場合について、電解電流値の影響も合わせて示した。有効塩素濃度は酸化還元電位との関係でよい相関が見られた。硫酸ナトリウムを電解助剤とした場合には、塩化ナトリウムの場合と比較して pH は近い値となったが、酸化還元電位は 300 mV 以上低い値となった。これらのことから、高い酸化還元電位には電解助剤より供給された塩素が関与しているものと考えられる。

3・5 電解を経ない強酸性水の調製の検討

強酸性電解生成水溶液は低い pH と高い酸化還元電位、高い溶存酸素量に特徴があると言われている。このうち溶存酸素量は季節により変動するが、殺菌・治療効果が季節により変化するとの報告は見られない。又、高

Table 3 Analytical results of strong acid aqueous solutions

	A	B	C	D	D'	E
pH	2.6	2.1	2.9	2.1	2.4	7.7
ORP/mV	1159	1160	812	1158	1130	730
DO/mg l ⁻¹	16.1	25.9	20	8	8	10
Residual chlorine/mg l ⁻¹	50	52	—	52	51	1.0
Na content/mg l ⁻¹	420	260		53	360	11
Cl ⁻ content/mg l ⁻¹	480	410		355	690	13

A: raw water - pure water, electrolysis promoting reagent - NaCl; B: raw water - tap water, electrolysis promoting reagent - NaCl; C: raw water - pure water, electrolysis promoting reagent - NaSO₄; D: raw water - pure water, nonelectrolyzed solution (HCl-0.01N, NaClO-0.002 M); D': raw water - pure water, nonelectrolyzed solution (:HCl-0.006N, NaCl-0.0135N, NaClO-0.002 M); E: tap water

い酸化還元電位を有する強酸性電解生成水溶液を得るためには、電解助剤に塩素を含むことが必要であることが分かった。そこで水を電気分解せずに次亜塩素酸水溶液と塩酸の混合で、塩化ナトリウムを電解助剤として生成した強酸性電解生成水溶液と同レベルの pH と ORP の水を得ることを検討した。標準条件下（電解助剤 NaCl 200 g/l, 電解電流 10 A）で調製した場合と同一の塩素イオン濃度、有効塩素濃度になるように、容量分析用の 1 M HCl と有効塩素 5% の次亜塩素酸ナトリウム溶液及び NaCl（いずれも和光純薬製試薬）を混合、純水で希釈し、pH, ORP, 溶存酸素量、有効塩素濃度を測定した。その結果を標準条件で電解により調製した溶液と比較して Table 3 に示した。溶存酸素量以外はほぼ同一の値が得られた。又、溶存酸素濃度に関しても、混合により調製した溶液に酸素ガスを吹き込み、溶存酸素量の解放系における経時変化を測定したところ、強酸性電解生成水溶液の測定結果とよい一致を示した (Fig. 5)。この結果より強酸性電解生成水溶液中の溶存酸素量は、電解により生成した酸素が溶液中にとけ込み一次的に過飽和になったため多くなったのであり、溶液中のほかの成分との反応や結合は起こっていないものとする。

3・6 強酸性電解生成水溶液中の水の状態

水の状態分析として溶液の IR 測定, X 線や中性子による散乱, 超音波の吸収, ¹H や ¹⁷O の NMR による緩和時間の測定などが行われる⁷⁾。ここでは ¹H の交換速

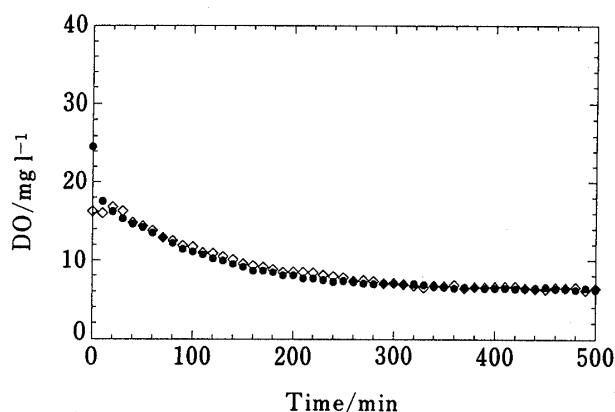


Fig. 5 Effect of standing time on dissolved oxygen in the solutions at 30°C

●: electrolyzed strong acid solution ◇: prepared strong acid solution

Table 4 T₂ values of ¹⁷O-NMR (30°C)

	T ₂ /m	
	NON	BCM
Pure water (raw water)	4.1	7.7
NaCl aq. soln. (700 ppm)	7.0	7.8
Electrolyzed strong acid aqueous solution		
(4A)	7.5	7.7
(5A)	7.4	7.6
(7.5A)	7.4	7.8
(10A)	7.5	7.6
(12.5A)	7.7	7.6

NON: without decoupling

BCM: broadband decoupling (OH)

度に依存すると考えられる ¹⁷O-NMR の線幅からスピン-スピン緩和時間 (T₂) を求めた。結果を Table 4 に示した。¹H のデカップリング有無によらず、塩化ナトリウム水溶液の測定値との有意差は見られなかった。野村らのラマンスペクトルによる結果と一致する結果と考える⁸⁾。

これらの結果より強酸性電解生成水溶液の特性は、主に陽極室内での Cl⁻, H₂O と電解により生じた Cl₂, HOCl, OCl⁻, H⁺ によるものであると考える。

強酸性電解生成水溶液は消毒、殺菌効果やかいように対する治癒効果を有し、病院内で水道水と機器により簡便に生成できるため医療分野で使用され、効果が報告され始めている。機器を用いた生成条件の検討の結果、電解電流値や電解助剤濃度の多少の変動では物性値に大き

な変化は見られないことが分かり、安定した水質が得られているものと考え。又、褐色瓶に満ちし冷暗所に保存すれば、5日間程度保存可能であることも分かった。排水としては、同時に生成する強塩基性生成水溶液を混合することで緩和できることも確認できた。

強酸性電解生成水溶液の特徴は、低い pH と高い酸化還元電位・溶存酸素量にあると言われている。このうち pH と酸化還元電位に関しては、電解によらず混合のみで同一レベルの水溶液が調製できることが分かった。又、溶存酸素量の減少傾向は酸素過飽和にした混合調製水と差異が見られず、溶存酸素が溶液中のほかの成分との反応や結合は起こっていないものと考え。又、 ^{17}O -NMR の測定結果にも特に変わった点は観測されなかった。機器を用いた電解による機能水のメリットは、取り扱いに注意を要する試薬を使用せず塩化ナトリウムと水道水のみで安定した水質の溶液が得られることにあると考えられるが、機器の設置できない場所での混合水の使用の可能性を示唆する結果と言えよう。

本研究を進めるに当たり名古屋大学工学部野村浩康教授、香田忍助教授、旭硝子(株)の米森重明博士、旭ガラスエン

지니어リング(株)の久野智彦氏にご助言いただきました。深謝致します。本研究の一部は機能水研究振興財団の研究助成を得て行いました(助成認可番号 9408)。

(1995年5月, 第56回分析化学討論会及び1995年8月, ACS National meeting にて一部発表)

文 献

- 1) 見須英雄, 山口眞弘, 西島栄治, 高山みずほ, 岩崎敏明: 機能水シンポジウム '94 プログラム・予稿集, p. 29 (1994).
- 2) 岡田 淳, 佐藤絹子, 桜井幸弘: 機能水シンポジウム '95 京都大会予稿集, p. 66 (1995).
- 3) 三宅泰雄, 北野 康: “新水質化学分析法”, (1992), (地人書館).
- 4) 日本分析化学会北海道支部編: “水の分析” 第4版, (1994), (化学同人).
- 5) D. T. E. Hunt, A. L. Wilson: “*The Chemical Analysis of Water*”, (1993), (The Royal Society of Chemistry, London).
- 6) 日本分析化学会編: “改訂4版分析化学便覧”, (1991), (丸善).
- 7) Felix Franks, (ed.): “*Water Vol. I*”, (1972), (Plenum Press, New York).
- 8) 野村浩康, 香田 忍: 機能水研究振興財団 1994年度研究助成報告書, p. 1 (1995).

要 旨

強酸性電解生成水溶液は、消毒・殺菌効果やかいように対する治ゆ効果を有し、病院内で水道水と機器により簡便に生成できるため医療分野で使用され、効果が報告され始めている。生成条件を検討したところ電解電流値や電解助剤濃度の多少の変動では物性値に大きな変化は見られず、使用する医療機関による水質の差異は少ないものと考え。又、5日間程度は保存可能であることも分かった。排水としては、同時に生成する強塩基性生成水溶液を混合することで緩和できることも確認できた。強酸性電解生成水溶液の特徴の一つである高い酸化還元電位には塩素が関与することが明らかとなった。pH・酸化還元電位・有効塩素濃度等に関しては電解によらず試薬の混合のみで同一レベルの水溶液が調製できた。又、 ^{17}O -NMR による測定でも特に変わった点は見いだせなかった。強酸性電解生成水溶液の示す特性の多くは電解操作自体ではなく、電解によって生じた条件の再現で説明される。