

# 飲用アルカリ性電解水のpH・水素溶解特性と効率

## Efficiencies of pH Change and Hydrogen Dissolution in Electrolyzed Potable Water

田中 喜典\* · 辻本 朋美\* · 才原 康弘\* · 野口 弘之\*\* · 西川 壽一\*\*  
Yoshinori Tanaka Tomomi Tsujimoto Yasuhiro Saihara Hiroyuki Noguchi Toshikazu Nishikawa

水電解により生成する飲用アルカリ性電解水（アルカリイオン水）の特性において、pH値については輸率や水中の緩衝成分の考慮が必要で、緩衝成分によるpH値は二塩基酸についての緩衝能を示す式を用いて予測が可能であることを、また、溶存水素濃度については気泡生成による気中への放出、気泡からの再溶解を考慮した検討の結果、溶解水素の電流効率は電極面積と電流密度の変化の関係から予測が可能であることを見いだした。

これらによって、OH<sup>-</sup>イオン、水素分子の生成に関する電流効率はともにほぼ100%であるが、pH変化に対する電流効率やアルカリイオン水中の溶存水素量に対する電流効率は100%ではないという問題が解決でき、電解電流値をコントロールすることでpH値、溶存水素濃度を変化させることができる。

The study of the characteristics of alkaline potable water (alkaline electrolyzed water) produced by electrolyzing water has revealed that the pH values were related to the transference number and buffer contents in the water. Further, the pH value related to the buffer contents is predictable by using the formula that indicates the buffer capacity of diacid base, and that the current efficiency of dissolved hydrogen is predictable by the relationship between the electrode area and change of current density after taking the dissolved hydrogen concentration into consideration, which is affected by the release into atmosphere through bubble generation and re-dissolution from these bubbles. These findings have enabled us to solve the problem whereby the current efficiency during a change of pH value and for a given quantity of dissolved hydrogen in alkaline electrolyzed water is not 100%, while the current efficiency for generating OH<sup>-</sup> ions and hydrogen molecules is close to 100%. Therefore, the pH value and dissolved hydrogen concentration can be changed by controlling the value of the electrolytic current.

## 1. ま え が き

水道水、井戸水などを電気分解した際に陰極側で生成する水である飲用アルカリ性電解水（以下、アルカリイオン水と記す）は胃腸症状に対する飲用効果があり、その生成器である家庭用電解水生成器（以下、アルカリイオン整水器と記す）は1965年より厚生労働省の医療用具承認を受けて販売されている。1992年からはアルカリイオン整水器検討委員会によってアルカリイオン水の安全性と飲用時の有効性に関する再検証活動が行われ、胃腸症状を対象とした二重盲検比較臨床試験を実施した結果、アルカリイオン水は有効との結論が第25回日本医学会総会で示されている。また、1992年より年一度開催される日本機能水学

会や日本体力医学会等においても、数多くの研究成果が報告されている。

アルカリイオン水の飲用効果の要因についてはさまざまな仮説が提唱されてきているが、胃腸症状改善の理由については現段階で十分説明できる仮説は提唱されていない。胃酸過多症等への効果については、飲用水が電気分解されることによるpH値のアルカリ側への変化、それに伴い生成される水酸化カルシウムがその効果の要因として考えられるが、胃腸症状改善以外にもアルカリイオン水のさまざまな飲用効果が報告されており、水酸化カルシウムの薬理効果だけで説明することは難しい。胃腸症状改善以外では、胃粘膜障害に対する有効性の検証<sup>1)</sup>、長期飲用が健康増進に及ぼす効果検証<sup>2)</sup>、および長期飲用時における急

\* 電器事業本部 電器R&Dセンター Research & Development Center, Home Appliances Manufacturing Business Unit

\*\* 電器事業本部 アクア・デバイス事業部 Water Processing Products & Devices Division, Home Appliances Manufacturing Business Unit

性運動負荷に伴う酸化ストレスマーカーの変動への影響<sup>3)</sup>等が研究されている。これらの研究は、体内で生成された活性酸素によって引き起こされる疾病等に関するものである。アルカリイオン水は水の電気分解によって水酸化物イオン(OH<sup>-</sup>)や陽イオン(カルシウムイオン等)が多くなるとともに、水の電気分解により生成する水素が含まれる。近年アルカリイオン水の効能効果の要因として、これまでのpH値に加えて、溶存水素の活性酸素に対する還元性を考慮する仮説がある。現時点ではこれらの飲用効果は大学、企業等で研究中であり、研究成果や効果の審議が待たれる内容である。

当社では、国内外の各地でつねに安定したpH値の水が生成できることを主眼に置いて技術開発、製品開発を行っている。また、これまでにpH値以外に溶存水素量にも着目し、アルカリイオン水を生成する際の電解電流とpH値、溶存水素濃度の関係について水質や電極面積との関連を明確にしている。本稿ではこれまでの研究結果を報告する。

## 2. 水 電 解

アルカリイオン整水器の構造に関してはこれまでに報告されており<sup>4)</sup>、本稿ではとくに電解槽内における水の電気分解について述べる。電解槽内には3~7枚の電極板が互いに平面を向き合うように3~5mmずつの間隔で設置されており、電極板と電極板のほぼ中央に電解隔膜が設けられている。電極板の材料はJISに準拠することが必要であり、食品衛生法に基づく材料が用いられる。当社ではTi基材上にPtやIr等の金属をめっきまたは焼成等により被覆した金属電極を用いている。これらの電極は工業電解分野では1960年代から用いられており、非常に長い実績をもつ不溶性電極である。

## 3. pH値に関する電流効率

### 3.1 水の電気分解効率

水電解において陰極側における水酸化物イオンと水素生成は基本的反応として周知のものであるが、それらは酸性溶媒中での研究である場合が多い。酸性溶媒中での陰極反応はまずH<sup>+</sup>イオンが電極表面で放電し(Volmer Step)次に電極材料により再結合機構(Tafel Step)、または電気化学機構(Heyrovsky Step)のいずれかで進行する。水道水のように中性水の電気分解の場合は水分子が電極表面で還元され吸着水素が生成し、同時にOH<sup>-</sup>が生成され、その後吸着水素同士の反応が起こると考えられている<sup>5)</sup>。電気化学反応は式(1)で与えられる。



陰極での水電解以外の副反応としては溶存酸素の還元が考えられる。菊地らの報告では、アルカリイオン水中に過酸化水素は生成されないとされている<sup>6)</sup>。筆者らの測定で

もアルカリイオン水中の過酸化水素濃度は測定装置の検出限界以下であった。これらのことから電極表面でのOH<sup>-</sup>生成にかかわる電流効率はほぼ100%と考えている。

### 3.2 輸率を考慮した電流効率の低下

電解槽内での物質収支が他の研究者らによって試算されている<sup>7)</sup>。電極表面での電気分解によるOH<sup>-</sup>イオン生成の電流効率(電極表面上で水分子に授受される電流効率)は前述のようにほぼ100%であるが、付与された電流は陽イオンまたは陰イオンとして陰極槽から電解隔膜、陽極槽内を移動するため、物質収支は電流効率を考えるうえで非常に重要である。生成されたOH<sup>-</sup>または元から水の解離によって存在するOH<sup>-</sup>は、電解槽内を流れる電流成分として陰極槽から電解隔膜を通過し、陽極槽に移動する。電解隔膜を通過し、陰極槽から陽極槽に移動するイオンにはOH<sup>-</sup>イオンのほかに、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等の陰イオンがあり、反対に陽極槽から陰極槽に移動するイオンにはH<sup>+</sup>イオンやCa<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>等の陽イオンがある。このうち、H<sup>+</sup>イオンとOH<sup>-</sup>イオンはイオン移動度が高いため、電流成分の大部分を占めると考えられる。Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>等の陽イオンまたはCl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等の陰イオンの移動は、pH値に大きく影響を与えない。しかし、流入するH<sup>+</sup>イオンは水の解離平衡を満たすため、陰極槽内のOH<sup>-</sup>イオンと結合して陰極水pH値の低下を招き、陰極槽から流出するOH<sup>-</sup>も直接pH値の低下を招く。これらにより、pH値変化に対する電流効率は100%以下になる。

### 3.3 水道水溶解成分による緩衝作用

水道水中にはさまざまなイオン成分が溶解している。Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のようなイオンはpH値の緩衝作用に直接影響しないが、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>等のイオンは緩衝能があるためpH値に大きな影響を与える。本稿では河川水、地下水に多く含まれる炭酸成分CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>を主体にpH値緩衝作用について検討する<sup>8)</sup>。

まず、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の緩衝作用は次式(2)のように示される。



ここで、以下に示す式(3)~(6)の条件を満たす必要がある。

$$\text{物質収支: } C_A = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (3)$$

平衡定数:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.4 \times 10^{-7} \quad (4)$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.4 \times 10^{-11} \quad (5)$$

$$K_w=[H^+][OH^-]=1.0 \times 10^{-14} \quad (6)$$

これらの式から、図1のように各pH値での炭酸成分の存在比率が示される。

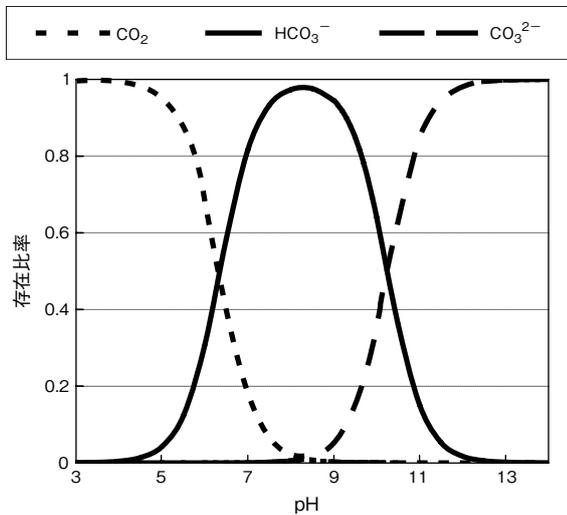


図1 水中炭酸成分の各pHでの存在比率

水電解によるアルカリイオン水の生成は、炭酸緩衝能を有する水をアルカリ滴定する場合と似ている。したがって、滴定曲線を計算する際に使用する緩衝指数 $\beta$ を計算して微小変化を積算することにより、電流によるpH値変化を見積もる。

二塩基酸についての緩衝能は式(7)で示される。ここで緩衝指数 $\beta$ はpH値を微量変化させるのに必要なアルカリ濃度( $C_B$ )を示し、 $C_A$ は炭酸成分の総和を示す。

$$\beta = \left| \frac{dC_B}{dpH} \right| = 2.303 \left\{ \frac{C_A [H^+] (1 + 4[H^+]K_{a1}^{-1} + [H^+]^2 K_{a1}^{-1} K_{a2}^{-1})}{K_{a1} (1 + [H^+]K_{a2}^{-1} + [H^+]^2 K_{a1}^{-1} K_{a2}^{-1})} + [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]} \right\} \quad (7)$$

次に輸率を考慮したpH値に関する電解効率を $x$ とし、純水、門真市水、当社門真構内地下水を電解した場合のpH値変化を計算により求める。ここで流量は2 L/minとし、初期pH値は実測値、炭酸濃度については酸度滴定により実測した $HCO_3^-$ 濃度を用いる。これから式(8)が得られる。

$$C_B = \frac{60Ix}{2F} \quad (8)$$

ここでI:電流, F:ファラデー定数を示す。

各pH値での緩衝指数 $\beta$ を計算し、総和を取ることにより一定のpH値を上げるのに必要なアルカリ濃度( $C_B$ )を

計算によって式(9)で求める。

$$C_B = \int \beta dpH \quad (9)$$

シミュレーションにより得られた電解電流とpH値の関係を図2に示す。

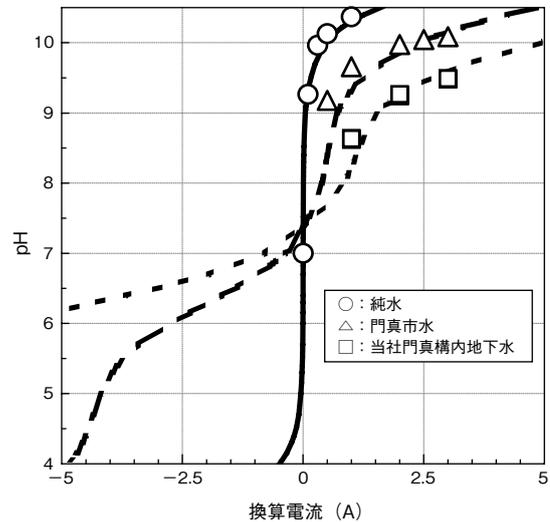


図2 水質の異なる水の電解時のpH変化(計算値と実測値)

ここで、純水(○)、門真市水(△)、当社門真構内地下水(□)は実測値を、曲線は計算結果を示す。条件は陰極吐水を2 L/min、陽極排水を0.5 L/minとしている。今回のシミュレーションの際、輸率を考慮して電流効率は0.6を用いる。電流の低い領域で計算結果より実測値の方のpH値が高くなることについては、電解隔膜近辺の $OH^-$ 濃度が高くないため陰極槽から流出する割合が少ないことによるものである。

これらの結果より、純水の場合には緩衝能がないため電流が1 A程度でもpH値が10となるが、国内の通常の水道水では2.5 A程度の電流でpH値が10となることが予測される。また、地下水のように非常に高濃度の炭酸成分を含む水では5 A程度の電流でpH値が10となると予測される。アルカリイオン水では飲用範囲としてpH値10以下と規制している。このため、アルカリイオン整水器では水の導電率を利用し、純水に近い場合には電解が過度に掛からないように制御を行ったり、レベル別の電流制御モードを用いたりしている。

## 4. 水素に関する電流効率

### 4.1 水素生成

水素は電極表面で水から生成されるが、pH 値の場合と同様にその電流効率は 100 % であると考えられる。また、水素分子は陰極槽から電解隔膜を通過して流出する成分は存在しないため、輸率の影響は考慮する必要がない。しかし、アルカリイオン水中には電流から推測される相当量の水素は溶解していない。これはアルカリイオン水から水素の気泡が生成され気中に拡散し、濃度が下がることによるものである。

### 4.2 水素の過飽和溶解

電解電流密度の高い場合には、電極表面で生成される水素は水中へ物質移動していく量より多いため、電極表面に溶解水素が蓄積される。この状態は大気圧下での飽和溶解量を超えるため過飽和溶解状態と呼ばれ、大気圧下での溶解量の倍数（過飽和度）で表される。たとえば、柴田らの研究で過飽和度は 165 に達し、電極表面の粗度に影響を受けるとされている<sup>9)</sup>。

### 4.3 水素気泡の生成

過飽和状態からの気泡生成は Classical Nucleation Theory (CNT) と呼ばれる理論で説明される。これは気泡が生成するときの気泡周囲の気体濃度が気泡半径から計算される値を超えて初めて気泡が現れるという考えである。しかし、理論的に計算される値と実験で求められる値とは大きく異なり、実際には低い過飽和濃度でも気泡が生成することが報告されている<sup>10)</sup>。理由として表面張力の値が高圧条件で変化することなどが挙げられている。

### 4.4 水素気泡の離脱と合体

電極表面で生成した気泡は水と気体の密度差から浮力を受けるが、表面張力より浮力が小さい場合には電極表面に付着して存在する。水電解の際の気泡は水溶液の pH 値によりその離脱半径が異なる。これは気泡自体がゼータ電位をもっていることによるものであり、等電位点が pH3 であることに由来する<sup>11)</sup>。気泡はガス種によらず pH < 3 では正に帯電し、pH > 3 では負に帯電しており、おのおの正負の電極に対して反対の電荷をもつ場合には付着し離れにくくなり、電極に付着したまま成長してさらに大きな浮力が生じて初めて離れる。アルカリイオン整水器の場合は電極表面がアルカリ性であるため気泡は負に帯電しており、陰極から生成する水素は離れやすいと推測される。

電極表面近傍では気泡密度が高くなるため気泡同士の合体は避けられない。この合体は 1 μs 以下の速いスピードで起こる。また、電解質濃度を上げていくと合体が阻害されることが報告されており<sup>12)</sup>、気泡の合体にはイオンに

よる表面吸着が大きな作用を与えていると考えられている。Kellermann らは、気泡の合体に活性化障壁を考え、気泡の合体を電解質濃度と関連づけて報告している<sup>13)</sup>。

### 4.5 気泡からの水素の溶解

過飽和領域で生成された水素気泡は気中に出て行くため溶解濃度が下がるが、気中までの間に電極から離れた低濃度領域を通過するため、気泡から溶液への水素の再溶解が起こる。Young-Laplace の式 (10) から予測されるように、図 3 に示すような気泡は半径  $r$  が小さいほど内圧  $P$  が高く、また式 (11) に示すヘンリーの法則より圧力に比例して気体は溶解するため、小さな気泡ほど気液界面の溶解気体の濃度は高いと考えられる。ここで  $\gamma$ : 表面張力、 $c_s$ : 気体の溶解濃度、 $P_0$ : 気体外部の圧力、 $\kappa$ : ヘンリー定数を示す。

$$\Delta P = P - P_0 = \frac{2\gamma}{r} \quad (10)$$

$$c_s = \kappa P \quad (11)$$

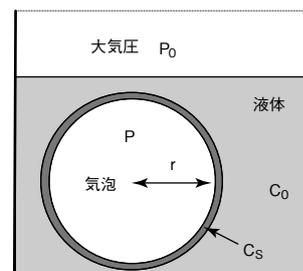


図3 水素気泡径と圧力の模式図

また、気泡の上昇速度は浮力と水中の抵抗力の釣合で決定される。上昇速度  $v^0$  は抵抗係数  $C_D$ 、重力加速度  $g$  を用いて式 (12) のように示される。気泡は半径が小さいほど浮上の速度が小さく、より長い間水中に滞在するため溶解量が多い。

$$v^0 = \sqrt{\frac{8rg}{3C_D}} \quad (12)$$

気泡からの気体溶解は物質移動係数  $k$  と気泡の表面積  $A$  を用いて式 (13) で表され、さらに化学工学的な取扱いからシャーウッド数  $Sh$  が式 (14) のように決定され、そこから  $k$  が式 (15) で求められる<sup>14)</sup>。

$$N_1 = A \times k (C_s - C_0) \quad (13)$$

$$Sh = \frac{2kr}{D} = 2 + 0.6 \left( \frac{2rv^0}{v} \right)^{1/2} \left( \frac{v}{D} \right)^{1/3} \quad (14)$$

$$k = \frac{D}{r} + 0.3 \frac{D}{r^{1/2}} \left( \frac{2v^0}{v} \right)^{1/2} \left( \frac{v}{D} \right)^{1/3} \quad (15)$$

ここで、 $N_1$ ：物質移動速度、 $A$ ：気泡の表面積、 $C_s$ ：気液界面の気体濃度、 $C_0$ ：バルクの気体濃度、 $D$ ：拡散係数、 $\nu$ ：粘度、を示す。式(15)から気泡径が小さい場合には $k$ が大きくなり、結果 $N_1$ が大きくなり、溶解量が多くなる。また電解のように生成する総気体容積が同一の場合には $A$ も大きくなるため同様に $N_1$ が大きくなり、小さな気泡の場合のほうが溶解量は多くなる。

#### 4.6 水素の溶解効率

電解生成する水素と水素気泡の溶解過程は非常に複雑である。そこで、単純に電解電流とアルカリイオン水中に溶解する水素量に関しての比を計算して電流効率を計算する。

水素溶解効率に与える電極面積の影響を調べるため当社アルカリイオン整水器「TK7405」(3枚電極)、「TK7505」(5枚電極)、「TK7705」(7枚電極)を用いて当社門真構内地下水(pH値7.3、導電率240  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、硬度約40 ppm)を陰極吐水2 L/min、陽極排水0.5 L/minで定電流電解を行い、その結果を図4に示す。電流の増加とともに水の電気分解による水素の生成が増大するため、水中に溶解する水素の量も多くなる。また、電極枚数が多いほうが少ないものよりも吐水中に溶存する水素の濃度は高くなっている。そのため電解性能が同じでもアルカリイオン水の溶存水素量は電極の枚数に大きく影響されることから、電極枚数が多い整水器は水素濃度の高いアルカリイオン水を生成できる。

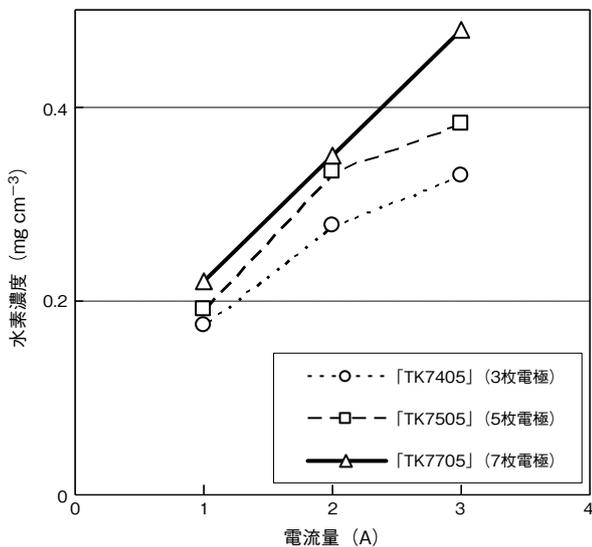


図4 電流と水素濃度の関係(電極枚数依存性)

横軸を電流密度にして水素溶解効率を表すと図5のようになる。

水素の溶解効率は電流密度に依存し、低電流密度の領域では水素の溶解効率は1に近く、電流のほとんどが溶存水素の増大のために使用されている。しかし、電流密度が上昇するに従って溶解効率は0.5を切るようになる。電流密

度が高い場合は電極表面に水素が多量に生成され、過飽和度が增大することにより水素気泡が生成されるようになり、気中に放出されることから溶存水素濃度が下がったものと考えられる。また、電流密度が高い場合にはたくさんの水素気泡が合体して大きくなり、その結果、気泡からの溶解量も少なくなると考えられる。

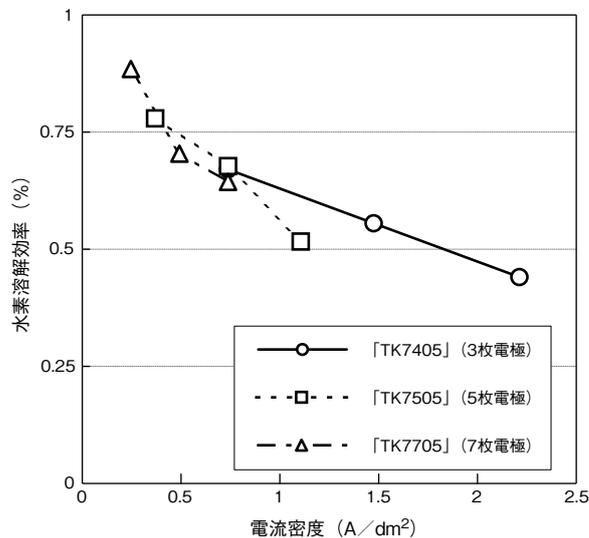


図5 電流密度と水素溶解効率の関係

## 5. あとがき

水電解により生成するアルカリイオン水の特性において、pH値については輸率や水中の緩衝成分の考慮が必要で、緩衝成分によるpH値は二塩基酸についての緩衝能を示す式を用いて予測が可能であることを、また、溶存水素濃度については気泡生成による気中への放出、気泡からの再溶解を考慮した検討の結果、溶解水素の電流効率は電極面積と電流密度の変化の関係から予測が可能であることを見いだした。

これらによって、 $\text{OH}^-$ イオン、水素分子の生成に関する電流効率はともにほぼ100%であるが、pH値変化に対する電流効率やアルカリイオン水中の溶存水素量に対する電流効率は100%ではないという問題が解決でき、電解電流値をコントロールすることでpH値、溶存水素濃度を変化させることができた。

水道水のように希薄なイオン濃度の場合では水素の溶解度は変化しないため、溶存水素濃度は水質の影響を受けにくい。また、水素溶解に関する電流効率の低下要因は電極表面の水素過飽和溶解状態からの水素気泡生成による気中拡散、気泡からの再溶解を考慮することで説明できる。

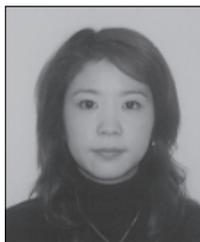
## \*参考文献

- 1) Y. Naito, T. Takagi, K. Uchiyama, N. Tomatsuri, K. Matsuyama, T. Fujii, N. Yagi, N. Yoshida and T. Yoshikawa : J. Clin. Biochem. Nutr., Vol. 32, p. 69 (2002)
- 2) 田中 喜典, 才原 康弘, 河村 典彦, 出雲谷 恭子, 中村 肇: アルカリイオン水の長期飲用が健康増進に及ぼす効果の検討, 体力科学, Vol. 6, No. 55, p. 787 (2006)
- 3) 後藤 芳則, 杉本 綾, 松田 朋子, 山北 満哉, 安藤 大輔, 才原 康弘, 田中 喜典, 小山 勝弘: 急性運動負荷に伴う酸化ストレスマーカーの変動に対する水素溶存水の長期飲用効果の検討, 体力科学, Vol. 6, No. 55, p. 675 (2006)
- 4) 田中 喜典, 小関 正道, 藤木 澄子, 才原 康弘, 野口 弘之, 清水 亮: アルカリイオン水, 浄水のおいしさに関する研究, 松下電工技報, Vol. 53, No. 3, p. 54-58 (2005)
- 5) F. Hine : Electrode Processes and Electrochemical Engineering, Plenum Press, New York, p. 329 (1985)
- 6) 菊地 憲次: アルカリイオン水 (飲用アルカリ性電解水) の基礎, 機能水研究, Vol. 2, No. 2, p. 65-69, (2004)
- 7) 高橋 正雄, 増子 昇: いわゆるアルカリ水, 酸性水および殺菌水を生成する水処理電解, ソーダと塩素, Vol. 1・2., p. 26-36 (2003)
- 8) H. Freiser 著, 朽山 修 訳: 分析化学第一版, 東京化学同人, 東京, p. 45-65, p. 124-141 (1994)
- 9) S. Shibata : Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 36, p. 53 (1963)
- 10) S. D. Lubetkin : Langmuir, Vol. 19, p. 2575 (2003)
- 11) C. Yang, T. Dabros, D. Li, J. Czarnecki and J. H. Masliyah : J. Colloid Interface Sci., Vol. 243, p. 128 (2001)
- 12) Y. H. Tsang, Y-H. Koh, and D. L. Koch, J. Colloid Interface Sci., Vol. 275, p. 290 (2004)
- 13) H. Kellermann, K. Jüttner and G. Kreysa : J. Appl. Electrochem., Vol. 28, p. 311 (1998)
- 14) E. L. Cussler : Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems, 2 nd Ed., Cambridge University Press, New York, p. 37, p. 227 (1977)

## ◆執筆者紹介



田中 喜典  
電器 R & D センター  
博士 (工学)



辻本 朋美  
電器 R & D センター



才原 康弘  
電器 R & D センター



野口 弘之  
アクア・デバイス事業部  
環境計量士 (濃度関係)



西川 壽一  
アクア・デバイス事業部