

## 簡便な溶存水素濃度測定法の評価

菊地憲次

滋賀県立大学

2015.5.2 受付 2015.7.9 受理

電解水中に含まれる溶存水素の定量方法は、主に溶存水素計を用いて行われている。さらに、溶存水素の簡便な定量法として、酸化還元指示薬として使われているメチレンブルーと白金ナノコロイド分散溶液を用いた oxidimetry 法が普及してきた。だが、この方法で求められた溶存水素濃度は、従来法で求めた溶存水素濃度より低くなること場合がある。この濃度の違いの要因を検討した。

## はじめに

機能水研究の進行とともに、飲用アルカリ性電解水（アルカリイオン水）や飲料水に含まれる溶存水素が注目されており、水素を含有する水を飲用したときの生理活性について多くの報告がなされている<sup>1)2)</sup>。このため、水素を含有する水として水素水が販売されている。また、飲用アルカリ性電解水に含まれる溶存水素についても注目されている<sup>3)</sup>。

ところが、大腸で酸化還元酵素であるヒドロゲナーゼにより炭水化物から H<sub>2</sub> が発生するため、人の体内には H<sub>2</sub> が常に一定量存在するとされている。腸内で発生した H<sub>2</sub> の一部は血流に乗って肺に到達し、呼気として排出される。このとき呼気中の H<sub>2</sub> 濃度は、人によって違うがおおよそ数 10 ppm 程度と考えられている。呼気中の水素濃度と血液中の溶存水素が平衡と仮定すると、水素分圧が 1 atm のとき溶存水素濃度が平衡濃度に達したときは 1.5 mg/L となる。したがって、呼気中に 10 ppm 程度の水素ガスがあると、呼気中の水素分圧は  $2.0 \times 10^{-5}$  atm となるため、血液中に平衡に存在する溶存水素濃度は  $3.0 \times 10^{-5}$  mg/L 程度である。

一方水素を飽和した水 500 mL を体重 50 kg の人が飲む場合の血液中の水素濃度変化を考えてみよう（ただし、体重 50 kg の人の水分は約 30 L とすると）。水分に含まれる溶存水素は、次式で計算される。

$$1.5 \text{ mg/L} \times 0.5 \text{ L} \div 30.5 \text{ L} = 0.0246 \text{ mg/L}$$

したがって、腸内での水素生成の場合と比較すると次

式で示したように水素濃度は 820 倍に増える。このため、水素の生理活性が観測されるのではないかと推測できる。

$$0.0246 \text{ mg/L} \div 3.0 \times 10^{-5} \text{ mg/L} = 820$$

このことから、水素水や飲用アルカリ性電解水中の水素濃度を知ることは重要になってきた。

飲用アルカリ性電解水中の溶存水素濃度の代表的な測定法として、隔膜を用いた溶存水素計がある。しかし、価格が高価なこともあって普及はしていない。また、化学分析法の一つは次のようである。白金粉末触媒と硫酸酸性の二クロム酸溶液を水素含有水溶液に入れて、水素を酸化する。こののち、溶液に残った二クロム酸を鉄（II）溶液を用いた酸化還元滴定で定量する。この二クロム酸溶液の濃度変化から溶存水素を求める<sup>4)</sup>。

さらに、安価でかつ簡便な測定法として酸化還元指示薬のメチレンブルーと白金ナノコロイド溶液を用いた溶存水素濃度判定試薬（MiZ 株式会社製）が販売されている<sup>5)</sup>。この定量法は、溶存水素を用いて白金触媒上でメチレンブルーを還元して、還元に使われたメチレンブルーの量から水素濃度を求める方法である。この方法が、MB-Pt 法である。ただ、酸化還元触媒として用いられる白金ナノコロイドは、水素分子についてだけ選択性があるわけではないので、溶存水素計で測定した溶存水素濃度と比較して MB-Pt 法で求めた溶存水素濃度が低くなり、場合によっては測定できないことがある。この要因を明らかにすることが本研究の目的である。

## 実験方法

溶存水素の定量は、隔膜型の溶存水素計（TOA-DKK 社製 DH-35A）と MB-Pt 溶液（メチレンブルーと白金ナノコロイド溶液、溶存水素濃度判定試薬、MiZ 株式会社製）で行った。

溶存酸素濃度は溶存酸素計（蛍光式 DO 電極 FDO<sup>®</sup> 925 型、Multi3410 SET4 FDO<sup>®</sup> 925 Wissenschaftlich-Technische Werkstätten 製）を使用した。

MB-Pt 法による溶存水素濃度定量の妨害因子として、

溶存酸素、pH および活性炭処理の有無などの可能性を検討するため、市販の連続式アルカリイオン整水器 2 種類を電解装置として用いた。T 社製電解装置（アルカリイオン整水器、TRIM ION HYPER、日本トリム株式会社製）は活性炭フィルターを装備している。活性炭フィルターの有無の違いについて検討した。C 社製電解装置（アルカリイオン整水器、O2 クリンスイアルカリ AL001-GR、三菱レイヨン・クリンスイ株式会社製）は、中空繊維フィルターと活性炭フィルターを装備している。フィルターを外しての電気分解が出来なかったため、この電解装置から得られたデータは、妨害因子の解析だけに用いた。溶存酸素の効果を検討する場合には、回分式の A 社製電解装置（SUPER OXSEED LAB、アマノ株式会社製）を用いた。

これらの電解装置に供給する原水として蒸留水、水道水および水道水を活性炭処理した水を用い、それぞれの溶液から得られた電解水中の溶存水素濃度を溶存水素計と MB-Pt 法の 2 つの方法で定量した。

## 結果と考察

### ① 飲用アルカリ性電解装置の活性炭の効果について

はじめに、飲用アルカリ性電解装置に装填されている活性炭フィルターの有無による違いを検討した。

飲用アルカリ性電解装置として T 社製電解装置を使用し、活性炭フィルターのカートリッジと、活性炭なしのカートリッジを用いて、電解水を作製した。

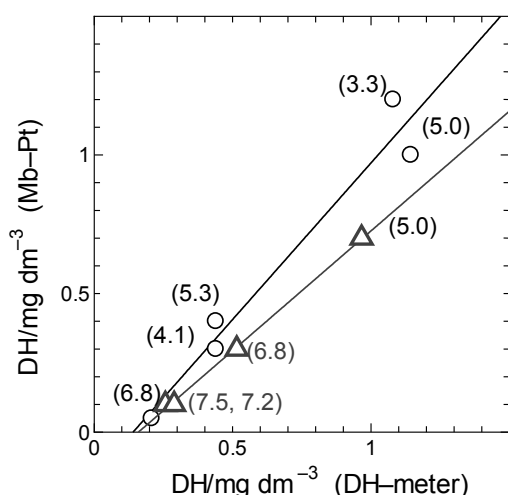


Fig. 1 Effect of activated carbon used for purification of tap water on the concentration of dissolved hydrogen determined with Mb-Pt method.

Electrolysis device is T-electrolyzer.

○: treated tap water with activated carbon, △: tap water

Number in a figure shows the concentration of dissolved oxygen.

Fig.1 に活性炭処理の影響を示す。活性炭処理したほうが溶存水素計の値と MB-Pt 法の値と近い。水道水をそのまま用いた場合は、MB-Pt 法による溶存水素濃度は小さくなる。このことから、白金ナノ触媒を用いた MB-Pt 溶液は電解水中の有機物などの影響を受けることを明らかにした。また、この電解装置で得られた電解水中の溶存酸素は除去できないので、各実験結果の溶存酸素濃度を図中の数字で表した。なお、ここで用いた測定溶液の pH は pH7.7~8.5 の範囲であった。この範囲では、pH と溶存水素濃度測定反応との関連は不明であった。

### ② 溶存酸素の効果

MB-Pt 法による溶存水素濃度の測定において、溶存酸素が溶存水素濃度測定値を低下させる作用があると推定される。そこで、純水で作製した 100 mg/L NaCl 供給原水で電解水を作製した場合と、水道水を活性炭フィルターで処理したのち 100 mg/L NaCl 供給原水で電解水を作製した場合での溶存酸素が溶存水素定量に与える効果を検討した。

活性炭フィルター処理には T 社製電解装置の浄水モードを用いた。水溶液の電気分解には A 社製電解装置を用いた。

Fig.2 に原水として蒸留水を用いた時の結果を示す。蒸留水で作製した溶液を A 社製電解装置で電気分解した場合には、溶存酸素濃度が 4mg/L 以下であれば 0.1mg/L まで測定ができることが分かった。さらに、それぞれの溶存水素濃度にはよい直線関係がみられ、この MB-Pt 法は、有効な分析手段であることを改めて確認できた。しかし、溶存酸素濃度を高くすると 0.8mg/L の溶存水素濃度さえも測定できないことが明らかとなった。

この実験において、溶存水素計で得た溶存水素濃度が 1.2mg/L より高くなると MB-Pt 法による溶存水素濃度の方が高い値が得られた。この実験条件では、ナノバブルが存在するためと考えられる。すなわち、溶存水素計はナノバブルをとらえることはできないが、白金ナノコロイド触媒を用いた MB-Pt 法ではナノバブルとも反応するためである。

この電解水の pH は pH10.8~11.0 であった。この場合も溶液の pH が溶存水素濃度測定反応に与える効果を明らかにすることは出来なかった。

つぎに、活性炭フィルターで処理した水で調整した 100mg/L NaCl 溶液を電気分解した結果を Fig.3 に示す。溶存酸素濃度が 4mg/L 以下の時は、0.2mg/L 以上の溶存水素濃度を測定できる。純水と比較して MB-Pt 法の感度はほとんど同じであった。このことから、T 社製電解装

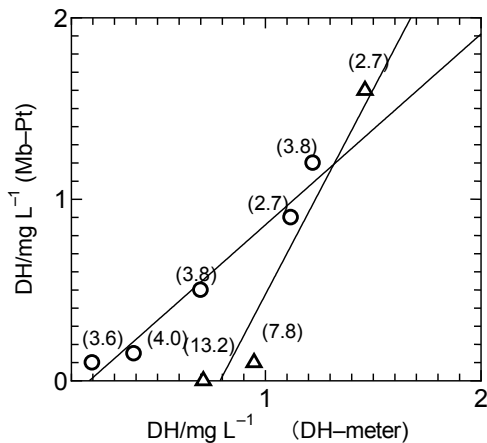


Fig. 2 Effect of the dissolved oxygen concentration on the dissolved hydrogen concentration determined with Mb-Pt method.

Supplied solution was prepared with distilled water.  
 Electrolyzed water was obtained with A-electrolyzer.  
 ○: DO < 4mg L<sup>-1</sup>, △: DO > 4mg L<sup>-1</sup>  
 Number in a figure indicates the dissolved hydrogen concentration.

置に使われている活性炭から溶存水素濃度定量測定反応を妨害する物質が溶出していないことが明確になった。

さらに、溶存酸素濃度が高いときの効果を詳しく検討した。溶存酸素が 9mg/L を超えると溶存水素濃度は 0.7mg/L 以上しか測れなかった。

また、この実験においても溶存水素計で得た溶存水素濃度より MB-Pt 法による溶存水素濃度の方が高い場合があった。これは、この条件下で得られる水素ナノバブルの存在のためであろう。

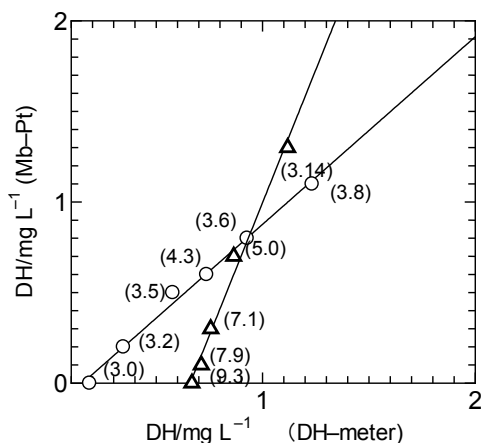


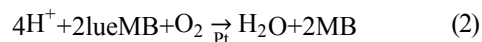
Fig. 3 Effect of the dissolved oxygen concentration on the hydrogen concentration determined with Mb-Pt method.

Water was purified by dealing tap water with activated carbone in T-electrolyzer.  
 Electrolyzed water was obtained with A-electrolyzer.  
 ○: DO < 4mg L<sup>-1</sup>, △: DO > 4mg L<sup>-1</sup>  
 Number in a figure indicates the dissolved hydrogen concentration.

### ③ 妨害反応について

実験結果から、溶存酸素濃度や活性炭処理の有無など多くの因子が関係していることが分かった。そこで、最初に溶存酸素濃度の効果について解析をする。

溶存酸素が、水素によって還元されたメチレンブルー還元体を白金ナノコロイド表面上で酸化することは十分考えられる。この反応は下記のように推定される。



(1)式と(2)式で示される反応が定量的に進むと仮定でき、かつ  $[\text{H}_2] \geq 2[\text{O}_2]$  の条件を満たすとき次式が成り立つ。

$$[\text{H}_2] - [\text{H}_2]_{\text{MB}} = 2[\text{O}_2] \quad (3)$$

ここで反応効率を考慮すると

$$[\text{H}_2] - [\text{H}_2]_{\text{MB}} = k[\text{O}_2] \quad (4)$$

ここで、MB および lueMB は、それぞれメチレンブルーとメチレンブルー還元体を示す。 $[\text{O}_2]$ 、 $[\text{H}_2]$ と $[\text{H}_2]_{\text{MB}}$ は、それぞれ溶存酸素濃度、溶存水素濃度および MB-Pt 法による溶存水素濃度を表す。MB-Pt 法で無色となった溶液を長時間 (約 30 分以上) 放置すると再びブルーの色が出てくることから、(2)式で示す反応機構は無視できない。ただし、反応速度はあまり大きくないと期待できる。

(4)式が成立する場合には、式の左辺を Y 軸に右辺を X 軸にして測定値を目盛ると直線関係が得られることが期待できる。

Fig.4 にフロー法での電解装置から得られた電解水中の溶存水素の定量誤差と溶存酸素濃度との関係を示す。(4)式から期待される結果とは異なり、何の相関も見られなかった。

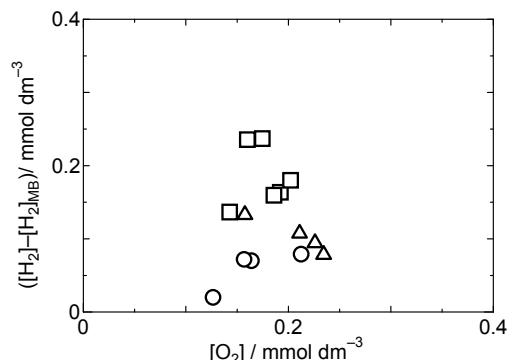


Fig.4 Relation between the determination error of dissolved hydrogen concentration and the dissolved oxygen concentration.

○: T-electrolyzer (water dealt tap water with activated carbon)  
 △: T-electrolyzer (tap water)  
 □: C-electrolyzer (water dealt tap water with activated carbon and hollow fiber filter)

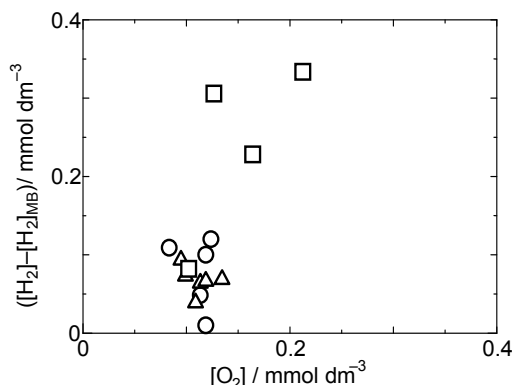


Fig.5 Relation between the determination error of dissolved hydrogen concentration and the dissolved oxygen concentration.

- : A-electrolyzer (dissolved water, 100mg dm<sup>-3</sup> NaCl)
- △: A-electrolyzer (water dealt tap water, 100mg dm<sup>-3</sup> NaCl)
- : A-electrolyzer (water dealt tap water with activated carbon, 100mg dm<sup>-3</sup> NaCl, Supplied solution was saturated with oxygen)

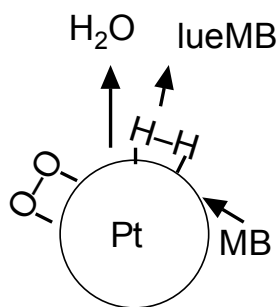


Fig.6 Interfere mechanism of determination process of dissolved hydrogen with Mb-Pt meghod.

Fig.5 にバッチ法で得られた電解水中の溶存水素の定量誤差と溶存酸素濃度との関係を示す。バッチ法では、電解水中には、溶存水素に加えて水素ナノバブルが存在することがこの実験条件では確かめられているので、(4)式で期待される相関はさほど良くないと考えられる。実際に、測定結果は相関がないことを示している。

以上のことから、溶存酸素は Mb-Pt 法による溶存水素濃度の定量を妨害することは明らかであるが、その主な妨害反応機構は(2)式で示す反応ではない可能性が高いことが分かった。

上記の反応は、白金表面上で水素がメチレンブルーを還元し、還元されたメチレンブルーが白金表面上で酸素と反応してメチレンブルーに戻るとの仮定であっ

た。しかし、この実験条件では白金表面上で、メチレンブルーの水素による還元反応に加えて、水素と酸素が共存するときに副反応として水ができると推測するほうが合理的である。この反応機構を Fig.6 に示す。このように、白金表面上では 3 つの反応が並列に進行している状況を簡単に図示した。

この反応を考慮すると次式が得られる。

$$-\frac{\partial[H_2]}{\partial t} = k_{MB}[H_2] + 2k_1[H_2]([O_2]-b) \quad (5)$$

ここで、上式の左辺は溶存水素濃度の減少速度を表し、 $k_{MB}$ 、 $k_1$ は白金触媒上で反応生成物が水素または水になる反応速度を表し、 $b$ は反応に必要な吸着量を表す。この値は、実験条件によって異なると推測される。

ここで、実験結果の傾向を見るために(5)式をモデル計算し、その結果を Fig.7 に示す。このとき、用いた速度定数は、下記の通りである。

$$k_{MB}=0.3s^{-1}, k_1=0.2 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1} s^{-1}$$

Fig.7 における(A)図では、電解水中の溶存水素が一定の時、溶存酸素濃度とともに溶存水素濃度定量の相対誤差は単調増加することを示している。また(B)図は電解水中の溶存酸素濃度が一定の時、溶存水素濃度定量の相対誤差は、溶存水素濃度とともに減少することを示している。(C)図は(B)図の結果から X 軸を変えて表した結果である。

T 社製の電解装置を用いて得られた電解水について、このプロットした結果を Fig.8 に示す。最少二乗法によって得られた直線は単調増加で、相関性も高い。すなわち活性炭で処理した水道水で溶液を作製したのちに電気分解した溶液、および水道水を用いて溶液を作製したのちに電気分解をした溶液中の溶存水素濃度の定量は、溶存酸素濃度と良い相関関係を示した。このことは、Mb-Pt 法の副反応についての仮定がおおよそ妥当であることを示唆している。このような相関関係が得られた原因は、実験条件にあると考えられる。この実験条件では、溶存酸素濃度は、 $0.1\text{mmol dm}^{-3} \sim 0.24\text{mmol dm}^{-3}$ の範囲であり、溶存水素濃度は $0.1\text{mmol dm}^{-3} \sim 0.6\text{mmol dm}^{-3}$ の範囲で変化

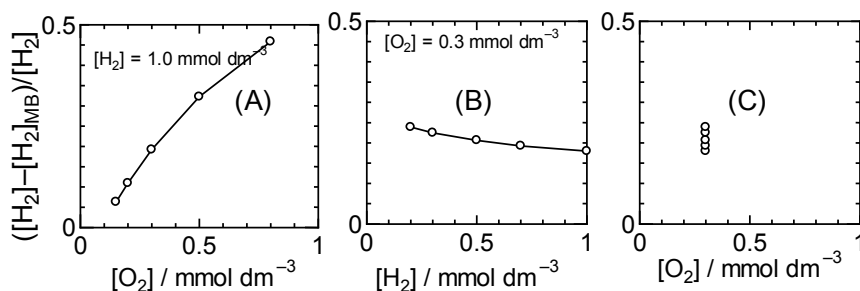


Fig.7 Model calculation results for Eq. (5).

しているため、溶存酸素濃度変化が比較的小さく溶存水素の変化が大きいためである。したがって、Fig.7(A)とFig.7(C)を合わせた傾向を示す。このため、Fig.8に示された変化になったと考えられる。また、直線の傾きの違いは、単に、溶存水素濃度と溶存酸素濃度との組み合わせの違いのためと考えられる。また、T社製の電解装置を用いた時には、MB-Pt法による溶存水素の定量を溶存酸素濃度が $0.1\text{ mmol dm}^{-3}$ 以下で測定すれば、正確な値が期待できることが分かった。

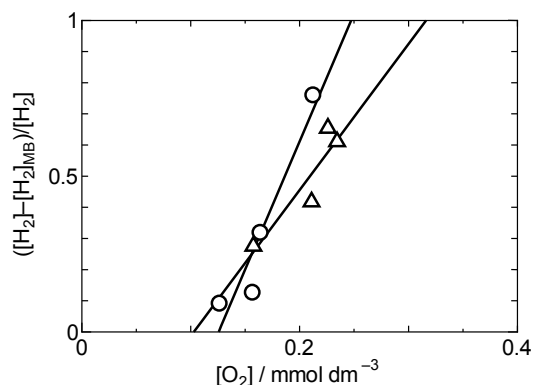


Fig. 8 Effect of dissolved oxygen concentration on relative error.

- : T-electrolyzer (water dealt tap water with activated carbon)
- △: T-electrolyzer (tap water)

蒸留水で溶液を作製したのちA社製の電解装置を用いて電気分解して得られた溶液の溶存酸素濃度が、 $0.08\text{ mmol dm}^{-3} \sim 0.11\text{ mmol dm}^{-3}$ でほとんど一定とみなせる実験結果について、溶存水素濃度が相対誤差に与える効果を検討した。この溶液での溶存水素濃度と相対誤差の関係をFig.9に示す。相対誤差は、溶存水素の濃度とともに増加している。この傾向は、Fig.7(B)で示した傾向と一致している。すなわち、(5)式の右辺第1項で表される反応速度が妥当であることを示している。

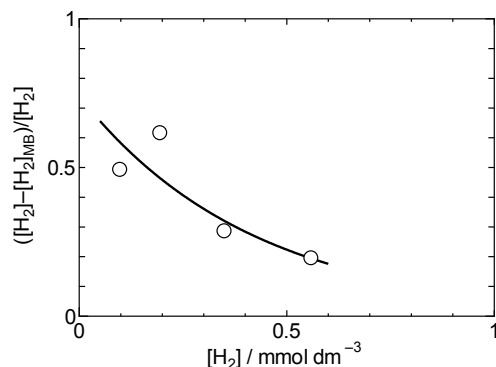


Fig. 9 Effect of dissolved hydrogen concentration on relative error.

- : solution made from distilled water (A-electrolyzer)

次にA社製の電解装置を用いた時、プロットした結果をFig.10に示す。活性炭で処理した水道水で溶液を作製したのちに電気分解した溶液、および蒸留水を用いて溶液を作製したのち電気分解をした溶液中の溶存水素濃度の定量は、溶存酸素濃度と良い相関関係を示した。このときの実験条件は、溶存酸素濃度が $0.08\text{ mmol dm}^{-3} \sim 0.24\text{ mmol dm}^{-3}$ の範囲で、溶存水素濃度は $0.05\text{ mmol dm}^{-3} \sim 0.65\text{ mmol dm}^{-3}$ の範囲であった。溶存酸素濃度の変化に対して溶存水素濃度の変化の方が大きいので、このグラフは、Fig.7(C)に近いことが期待される。実際に、Fig.10はこの傾向とよく一致している。

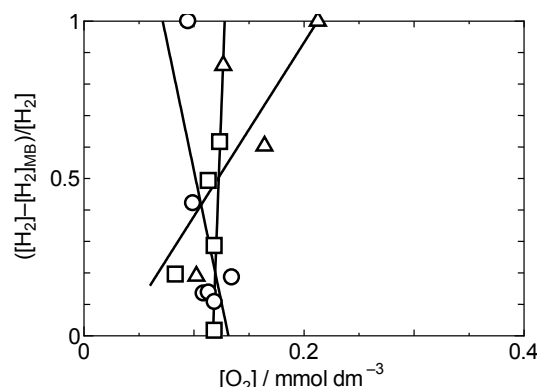


Fig. 10 Effect of dissolved oxygen concentration on relative error.

- : A-electrolyzer (water dealt tap water with activated carbon,  $100\text{ mg dm}^{-3}$  NaCl)
- △: A-electrolyzed water (water dealt tap water with activated carbon,  $100\text{ mg dm}^{-3}$  NaCl, electrolyzed water diluted with oxygen saturated water)
- : A-electrolyzer (distilled water,  $100\text{ mg dm}^{-3}$  NaCl)

次に、C社製の電解装置を用いた時のプロットをFig.11に示す。この場合の実験条件は、溶存酸素濃度が $0.14\text{ mmol dm}^{-3} \sim 0.20\text{ mmol dm}^{-3}$ 、溶存水素濃度が $0.23\text{ mmol dm}^{-3} \sim 0.34\text{ mmol dm}^{-3}$ の範囲であった。両方の濃度の変化領域が狭いので、反応機構との関連を求めることは困難であるが、相関性は良くY軸の切片が0.27であった。

以上のことから、定量の妨害反応機構は、白金触媒表面上で並行に進行する水の生成反応が主な原因と考えられる。また、本来、白金触媒の表面は活性で多くの化学種を吸着しやすい。この吸着によって、目的の反応が促進されたり妨害されたりするので、環境中の溶存水素測定が困難さが予想できる。

## まとめ

水道水を活性炭処理して得た電解水のMb-Pt法による溶存水素濃度は、純水を用いた場合とほとんど同じであ

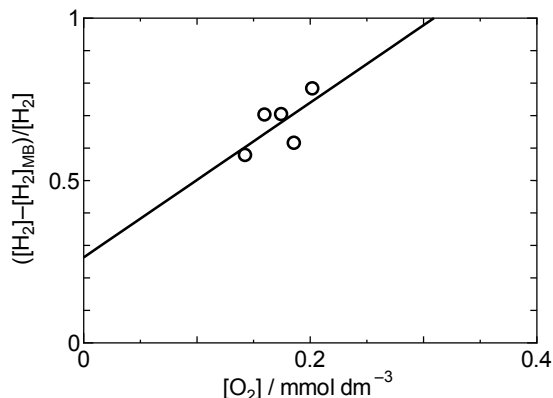


Fig. 11 Effect of dissolved oxygen concentration on relative error.

○: water dealt tap water with C-electrolyzer

った。

溶存酸素はMB-Pt法による溶存水素濃度の値を低下させる効果は大きいことを明らかにした。しかし、実際の電解装置で得られた電解水中の溶存酸素は高くても7mg/Lであることを考慮すると、0.2~0.3mg/L以下の溶存水素濃度を測れるとすることは好ましくない。

溶存水素濃度定量反応を妨害する主な反応は、白金ナ

ノ粒子上で進行する水素と酸素による水の生成反応であると推測した。

また、測定反応の妨害因子は、溶存酸素、水道水中に含まれる微量物質とそれ以外の因子であると推測されるが、溶存酸素以外の効果を明らかにすることができなかった。したがって、MB-Pt法よって、環境中の溶存水素を測定するには、多くの妨害因子の可能性を考慮して注意深く実験する必要がある。

#### 参考文献

- 1) Ohsawa I, Ishikawa M, Ohta *et al.* S: *Nature Medicine*, **13**, 688-694, 2007.
- 2) K-C Huang, C-C Yang, C-T Chien *et al.*, *Kidney International*, **64**, 704-714, 2003.
- 3) K-C Huang, C-C Yang, C-T Chien *et al.*, *Kidney International* **70**, 391-398, 2006.
- 4) Kikuchi K, Takeda H, Noguchi H *et al.*, *J. Electroanal. Chem.* **506**, 22-27, 2001.
- 5) Seo T, Kurokawa R and Sato B, *Medical Gas Research*, **2**:1, 2012.

## Evaluation of convenience determination method for dissolved hydrogen concentration.

Kenji KIKUCHI

The University of Shiga Prefecture, Student Career Support Center.

2500 Hassaka, Hikone, Shiga, 522-8533, Japan

Dissolved hydrogen becomes more important substance to maintain health. However, DH-meter to measure the dissolved hydrogen concentration is expensive. The reagent composed of methylene blue with colloidal platinum solution (Mb-Pt) proposed by Seo *et al.* is generally used since the cost effectiveness is high [5]. The concentration obtained from MB-Pt method is smaller than that from DH-meter and another chemical analysis method. Investigation to clarify the error factors of the determination value with Mb-Pt method was performed. These factors are clarified to be the dissolved oxygen and a small amount substance in tap water. Moreover, the possibility of unknown factors is found.