

アルカリイオン水(飲用アルカリ性電解水)の基礎

菊地 憲次

滋賀県立大学工学部材料科学科

アルカリイオン水(アルカリ性電解水)は、水道水をアルカリイオン整水器で電気分解して陰極室から得られる水である。市販されているこのアルカリイオン整水器はトリハロメタンや過酸化水素の生成を防ぐ構造を備えていて、原水より陽イオン(ミネラル)を多く含み、溶存水素を含んでいる。アルカリイオン水の飲用は、健康維持に良いことが明らかにされつつあり、この有効成分として溶存水素が考えられている。アルカリイオン水の酸化還元電位は主として溶存水素と溶存酸素の濃度で決まってくる。

1. はじめに

水道の主な水源は湖沼や河川水である。一時の水汚染ほどではなくなってきているが、水道水の水質への信頼は十分には回復されていない。このため、ミネラルウォーターや浄水器の需要が増大した¹⁾。近年健康増進への志向が高まり、水が生体に与える影響に注目され、健康への効能を示す水が注目されている。日本機能水学会では、その多種多様な水のうち「人為的な処理によって再現性のある有用な機能を獲得した水溶液の中で処理と機能に関して科学的根拠が明らかにされたもの」を機能水として定義した²⁾。この代表的な水としてアルカリイオン水が挙げられる。薬事法で医療物質生成装置として認められているアルカリイオン整水器は水道水を電気分解して陰極室からいわゆるアルカリイオン水(アルカリ性電解水)を与える。田代らはアルカリイオン水の二重盲検臨床試験により、消化器に病理的な所見を有しない腹部愁訴に対して有効であることを明らかにした^{3)~5)}。さらに pH 10 以上のアルカリイオン水の飲用はごくまれに血中のカリウム濃度を上昇させることがあることを指摘した。吉川らはラットにアスピリンによる胃粘膜傷害を惹起させた場合のアルカリイオン水の影響を検討して結果、アスピリンを投与する前に2週間アルカリイオン水を飲用させたグループにおいて胃粘膜障害の抑制作用があることが明らかにした^{6), 7)}。さらに、早川らはラットの腸内脂肪酸の組成に変化あることや血中の過酸化脂質が低下すること明らかにした^{8), 9)}。糸川らはアルカリイオン水がラットの骨形成を良好にすることを見いだした¹⁰⁾。高橋らは、アルカリイオン水が骨のカルシウムの回転が速くなるために骨形成が良くなることを明らかにするとともに、溶存水素の存在が細胞の分裂速度に影響を与えることならびに正常細胞の抗ガン剤による損傷がガン細胞よりも少ない場合があることを明らかにした^{11), 12)}。鈴木らは、アルカリイオン水をマウスに投与し寿命を測定したところアルカリイオン水を飲用させなかったマウスよりも2~3割寿命が延びることを初めて見いだした^{13), 14)}。これらのアル

カリイオン水は溶存水素を含むことが明らかにされている^{15), 16)}。また、水素は脂質への溶解度が大きいことも明らかにされている¹⁷⁾。花岡らは、電気分解で得られたアルカリ性電解水の特異な性質を明らかにした¹⁸⁾。アルカリイオン水の生理活性を示す作用機構は明らかではないが溶存水素が関係していると推測されている。とくに、アルカリイオン水の還元活性に注目されているため、しばしば酸化還元電位で議論されていることがある。アルカリイオン水の酸化還元電位に関係しているのは主として溶存水素と溶存酸素の濃度と溶液の pH である。ここでは、アルカリイオン水の安全性の確保とそれを可能にしたアルカリイオン整水器の構造およびアルカリイオン水中の化学組成と酸化還元電位との関係について考察する。

2. アルカリイオン水の組成

アルカリイオン水中の化学組成と酸化還元電位を知るためには、始めに多くのアルカリイオン水に含まれるイオン、溶存水素や溶存酸素について知る必要がある。

2.1 アルカリ性電解水の種類

アルカリ性電解水は乳酸カルシウム、塩化ナトリウム、食塩などのどれかの塩を加えて陽極水と陰極水が混合しないようにして電気分解した陰極水である。このアルカリ性電解水の組成は、電解槽の構造、隔膜の有無、電解質の種類とその濃度に大きく依存する。このため、多くの種類のアルカリ性電解水がある。この代表的なアルカリ性電解水を表1に示す¹⁹⁾。表1に示したように電解水の機能は健康増進目的に飲用使われるアルカリイオン水および洗浄に使われる強アルカリ性電解水とに大別される。

2.2 アルカリイオン水の定義

水道水の蛇口に直結したアルカリイオン整水器を用いて、乳酸カルシウムなどの食品添加物として認められているカルシウム剤を添加溶解した水道水を有隔膜電解槽で電解することによって陰極側に生成する pH 8.5~10 の電解水をアルカリイオン水とする。

アルカリイオン水の典型的な組成を表2に示す。

表1 アルカリ性電解水の種類

	アルカリイオン水	強アルカリ性電解水	アルカリ性電解水
生成装置	アルカリイオン整水器	強酸性電解水生成器の陰極水	アルカリ性水器
添加塩	乳酸カルシウム	食塩 (100 ppm)	無添加
隔膜	ポリエステルシート等 ポリテトラフルオロエチレンシート等	イオン交換膜	イオン交換膜
電流密度 / A dm ⁻²	0.4~0.8	2~15	2~15
用途	飲用	可溶性タンパク質, 脂質の洗浄	油脂乳化, 防錆 プリント基板の洗浄
pH	8.5~9.5	約 11	約 10
主な組成*	水素, カルシウムイオン	水素, 塩素, 過酸化水素, クロロホルム	水素, 過酸化水素

*推定. 装置によって異なる.

表2 アルカリイオン水の化学組成

	[Ca ²⁺]	[Mg ²⁺]	[Na ⁺]	[K ⁺]	[Cl ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	[H ₂]	酸化還元電位	pH
	mM	mM	mM	mM	mM	mM	mM	mV vs. Ag AgCl	
原水 (水道水)	0.35	0.19	0.87	0.03	0.82	0.10	0	320	6.8
アルカリイオン水	0.58	0.25	1.09	0.04	0.07	0.01	0.80	-620	9.5

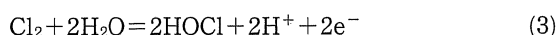
2.3 アルカリイオン水中の陽イオンの組成

アルカリイオン水はアルカリイオン整水器 (電解装置) で得られた水だけをいう。この電解装置は、1 隔膜 2 室型電解槽である。電解質濃度が低い溶液を電気分解することによって得られるアルカリイオン水の組成は、電解槽に用いられる隔膜や電極の材料、水道水中のイオン種、微量の有機物や溶存酸素などに強く影響される。アルカリイオン水は飲用に利用されるので特に安全性が要求されるため、これらの因子がアルカリイオン水の組成に及ぼす影響に注意が払われている。カリウムイオン、ナトリウムイオン、カルシウムイオンやマグネシウムイオンなどのミネラル成分は、市販のアルカリイオン整水器を用いると、電気分解前の原水中の濃度よりアルカリイオン水中の濃度の方が 2~5 割程度だけ高くなる。このような化学種の存在は酸化還元電位にほとんど影響を与えない。

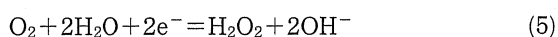
2.4 アルカリイオン水中のトリハロメタン

電気分解で得られるアルカリイオン水の電極反応は次式のとおりである。

陽極の電極反応



陰極の電極反応



原水に使用する水道水は、主に河川や湖の水を利用して、この水には、天然有機物が含まれている。この微量の有機物は活性炭によって完全には除去されない。このため、上記の反応以外に、陽極で有機物は電解酸化され水酸

基やアルデヒド基が導入される反応が進行する。この陽極水は、原水中の塩素イオンの酸化で生成した塩素も含んでいる。この酸化された有機化合物と塩素を含む陽極水が陽極室から陰極室へ電解水が混入すると、塩素や酸化された有機物を含んだ陽極水はアルカリ性となる。アルコール基やアルデヒド基を持った有機物は、塩素とハロホルム反応を生じ、クロロホルムを生成する。この反応速度はアルカリ性で大きくなるため、陰極水中にクロロホルムの生成が確認される。この反応を次式で示す。

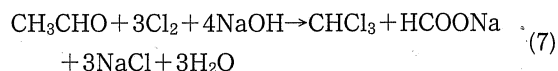


表3に陽極水が陰極室に流れ込む場合の有機物の組成を示す。この場合は陽極水中にアルデヒド基がある有機化合物 (アセトアルデヒド) があり、陰極水中にクロロホルムがあることが確認できる²⁰⁾。

表4に陽極水が陰極室に流れ込まない場合の有機物の組成を示す。この場合も陽極水中にはアセトアルデヒドはあるが、陰極水中のクロロホルムは検出できなかった。

市販されているアルカリイオン整水器は、陽極室から陰極室への電気浸透による電解水の流れ防ぐことにより、トリハロメタンの生成を防ぐ構造指針によって作られている。この構造を備えている電解装置は、アルカリイオン整水器だけである。すなわち、この構造を備えた装置で電解された水でなければ、飲用に適さないということになる。

2.5 アルカリイオン水中の過酸化水素

原水中の溶存酸素は、陰極で反応 (5) と (6) で還元されて水酸イオンとなる。アルカリイオン整水器にはチタンに白金メッキした電極が用いられている。一般に白金電極を用いると、反応 (5) に続いて起こる反応 (6) は速いので過酸化水素はほとんど生成しない。しかし、白金でも金網状

表3 アルカリ性電解水中の有機物

	ポリエステルシート*		
	原水	アルカリ性水	酸性水
pH	7.5	11.0	2.6
ホルムアルデヒド /mg L ⁻¹	ND	2.0	23.0
アセトアルデヒド /mg L ⁻¹	ND	20.0	810.0
クロロホルム /mg L ⁻¹	ND	59.0	ND
残留塩素 /mg L ⁻¹	ND	0.02	ND

*電気浸透により陽極水が陰極室に流れ込む。

表4 アルカリ性電解水中の有機物

	ポリテトラフロロエチレンシート*		
	原水	アルカリ性水	酸性水
pH	7.5	10.6	2.9
ホルムアルデヒド /mg L ⁻¹	ND	2.0	66.0
アセトアルデヒド /mg L ⁻¹	ND	ND	850.0
クロロホルム /mg L ⁻¹	ND	ND	ND
残留塩素 /mg L ⁻¹	ND	ND	ND

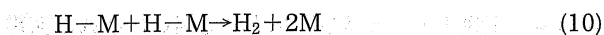
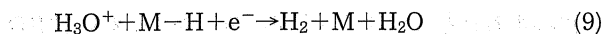
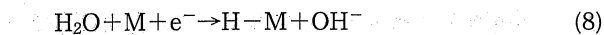
*陽極水は陰極室に流れ込まない。

にして電解生成物が電極表面から直ちに離れるようにすると過酸化水素の生成が確認される。アルカリイオン整水器は、白金メッキしたチタン板を電極としていて、電極表面に平行に水溶液が流れかつその流れは層流になっているので、反応(5)で生成した過酸化水素は電極表面から直ちに離れず、反応(6)で水酸イオンまで還元される。したがって、過酸化水素はアルカリイオン水中にほとんど残らない。実際に、アルカリイオン水中の過酸化水素は検出限界以下である。しかし、このような構造を備えていない電解装置から得られたアルカリ性電解水中には過酸化水素が残る可能性が大きい。このように、過酸化水素の面から見ても飲用にする電解水は、アルカリイオン整水器から得たものでなければ危険性を含んでいる。

2.6 アルカリイオン水中の水素

電気分解で得られる陰極水中には溶存水素が含まれている。この溶存水素が生理活性に関与していると考えられている。

水の電解における陰極反応の反応(4)は複雑な素反応からなり、これは次のようであることが明らかにされている。



ここで、Mは金属表面を表し、H-Mは、金属表面に吸着した水素原子を表す。市販されているアルカリイオン整水器に使用されている電極の多くは、白金メッキしたチタン板である。白金電極の場合、上式のうち反応(10)(Tafel反応)が全反応速度を決める律速段階である。

市販されているアルカリイオン整水器から得られるアルカリイオン水中の溶存水素濃度は0.2~0.4 mM(mmol/L)

である。この濃度は飽和濃度(0.75 mM, 25°C)より小さい。溶存水素が生理活性に関与する化学種と考えられているので、溶存水素濃度を高くすることは重要である。さらに、電解条件によってはアルカリイオン水中に過飽和の水素を含有させることができる。この過飽和状態を解明すると、濃度の高い溶存水素を含むアルカリイオン水の調整法とその保存法を明らかにすることが期待されている。水素の含有量が飽和濃度を超えるとき水溶液中の水素の存在状態は、分子状に水に溶解している溶存水素とコロイド状の微小水素気泡という二つの状態がある。この微小水素気泡の大きさは3 nm から 600 nm の広い範囲にわたって存在している。

図1に原水を70 mL/minで電解装置に供給したとき、電解電流密度とアルカリイオン水中の水素含有量と微小水素気泡の含有率との変化を示す。電解電流密度の増加とともに水素含有量は増加し飽和濃度に達する。さらに電流密度を増加させると水素含有量は飽和濃度を超える。一方、微小水素気泡の占める割合も水素含有量の増加とともに増加する。過飽和部分に占める微小気泡の存在割合は、イオン強度の増加とともに減少し、イオン半径の影響を受け、コロイドとしての挙動が得られる。このような挙動は、陽極で発生する酸素ではほとんど観測されず、現在のところ水素分子特有の現象である。また、直径が100 nmの水素コロイドの場合、そのコロイド内部のガス圧力は約21気圧になる。このことは、アルカリイオン水の特性を検討するときの重要な因子である。

3. アルカリイオン水の酸化還元電位

酸化還元電位は、一般に市販の酸化還元電位計を用いて測定する。酸化還元電位を測定する電極は、動作電極に用

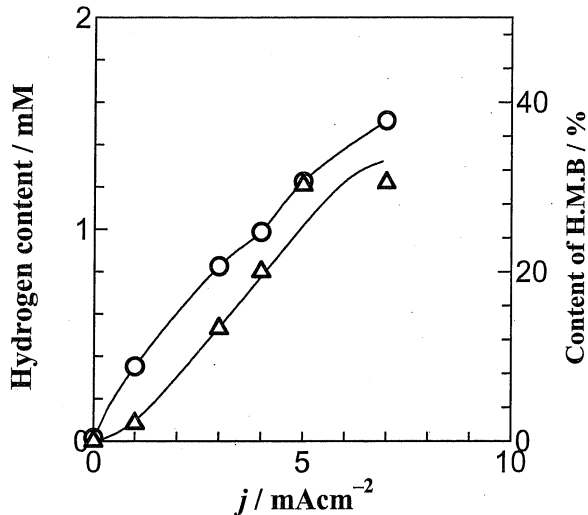
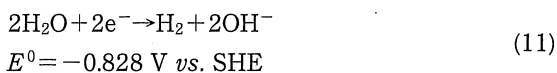


図1 電解水中の水素含有量と微小水素気泡 (H.M.B.) の含有率
0.01 mol/L NaCl
○: 水素含有量, △: 微小水素気泡含有率

いる白金電極と参照電極が一体に組み込まれた複合型電極が一般的である。この参照電極は飽和塩化カルウム溶液に浸した銀塩化銀 (Ag|AgCl) 電極である。この銀塩化銀電極は、標準水素電極に対して 25°C で +0.199 V の電位を示す。電気化学便覧などに掲載されている電極電位は標準水素電極 (SHE) の電位を基準としているので、酸化還元電位計で測定した値と +0.199 V だけ異なっていることに注意する必要がある²¹⁾。

アルカリイオン水の酸化還元電位を決めるのは主として溶存水素と溶存酸素である。

溶液中に溶存水素が含まれると²²⁾,



このときの 25°C における電極電位は Nernst の式を用いて次式のように表される。

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln K_w - \frac{RT}{2F} \ln P_{\text{H}_2} - 0.059 \text{ pH} \quad (12)$$

$$= -\frac{RT}{2F} \ln P_{\text{H}_2} - 0.059 \text{ pH}$$

ここで、 K_w は水のイオン積、 R はガス定数、 T は絶対温度、 F はファラデー数そして P_{H_2} は水素の圧力 (atm) を表す。水素の圧力と溶存水素濃度との関係は次式で示される。

$$P_{\text{H}_2} = k[\text{H}_2] \quad (13)$$

ここで、 k はヘンリー定数である。(13) 式を (12) 式に代入する。

$$E = -\frac{RT}{2F} \ln k[\text{H}_2] - 0.059 \text{ pH} \quad (14)$$

この式によれば 0.075 mmol/L の溶存水素溶液と 0.75 mmol/L の飽和溶液との電位の変化は 29 mV であり、飽

和溶液と飽和の 2 倍の過飽和水素溶液との電位変化はわずかに 18 mV である。さらに、実測定値と標準電極電位から求めた値とは数十 mV ~ 200 mV 程度の違いはよく生じるので、酸化還元電位の測定からアルカリイオン水中の溶存水素濃度を求めることはほとんど不可能である。

実際のアルカリイオン整水器から得られるアルカリイオン水の酸化還元電位はおおよそ -600 mV vs. SHE 程度であり、電気分解前の原水の約 700 mV vs. SHE からはかなりかけ離れている。電気分解の前は、溶存水素を含んでおらず、溶存酸素を含んでいる。このときの電極電位を決定する反応を次式に示す。



$$E_{\text{O}_2}^0 = 1.299 \text{ V vs. SHE}$$

このときの電極電位は

$$E = E_{\text{O}_2}^0 + \frac{RT}{4F} \ln P_{\text{O}_2} - 0.059 \text{ pH} \quad (16)$$

ここで P_{O_2} は酸素の分圧を示す。酸素の圧力が 1 atm で原水が pH 9 のとき (16) 式からは、698 mV vs. SHE となる。一方、水素が飽和されているときのアルカリイオン水が pH 9 のときの酸化還元電位は (14) 式から -531 mV vs. SHE となる。したがって、電気分解による酸化還元電位の大きな変化は、水に溶解している気体の種類の変化と pH の変化によるものである。また、市販のアルカリイオン整水器から得たアルカリイオン水が負の電位を示さず、たとえ負になったとしても -200 mV vs. SHE より小さくにならないことがしばしばある。これは原水中の溶存酸素が陰極で十分に還元されずアルカリイオン水中に残っていることによる。このことがアルカリイオン水中に溶存水素がないことを意味しているのではない。溶存水素濃度は、溶存水素計で測定しない限り推定が困難である。さらに、酸化還元電位の測定で注意しなければならないことは、白金電極と電子の授受を行う他の反応系があれば、酸化還元電位がこの反応に影響されることである。この点からも酸化還元電位はアルカリイオン水の水質を示す一つの指標にすぎないことを理解しておく必要がある。

4. おわりに

アルカリイオン水は体に何か良い効果を与える機能水であることが医学的にはっきりしてきた。この有効成分の一つは溶存水素と考えられているが、アルカリイオン水中の溶存水素を定量することは溶存水素計を用いなければ困難である。このため、しばしばアルカリイオン水の特性を表すのに酸化還元電位が使われてきたが、酸化還元電位はほとんど意味がない。さらに、アルカリイオン水の有効性が明確になるにつれて類似品や還元電位である水だけを強調したアルカリ性電解水を他の商品名で売られているなど多々見受けられる。これらの商品はトリハロメタンや過酸化水素を生成しない構造を備えた電解装置であれば幸いで

あるが、実際にはそのようなことを期待することよりアルカリイオン整水器の構造基準を満たすように要求し改善させることが必要である。このような活動がなければ、機能水とくにアルカリイオン水は信用できないとされることになる。いずれにしても、アルカリイオン水を機能水として認知させるためには、生体への作用機構を明らかにする研究がさらに進むことが大切でありこれを期待したい。

参考文献

- 1) 酒類食品統計月報, 45(3): 33-36, 2003.
- 2) 日本機能水学会会則第2条, 機能水研究, 2(1): 52, 2003.
- 3) 田代博一, 北洞哲治, 藤山佳秀, 他: 慢性下痢に対するアルカリイオン水の有効性の臨床的検討—double blind placebo control study による—, 日本消化吸収学会「消化と吸収」, 23: 52-56, 2000.
- 4) 田代博一, 北洞哲治: アルカリイオン水と胃腸症状—活性酸素への影響—, 治療, 81(1): 132-134, 1999.
- 5) 田代博一: 慢性下痢に対するアルカリイオン水の有用性, 消化器科, 32(5): 473-477, 科学評論社, 2001.
- 6) 吉川敏一, 内藤裕二, 近藤元治: アルカリイオン水の胃機能に及ぼす影響と胃粘膜障害抑制作用, FRAGRANCE JOURNAL, 3: 14-17, 1999.
- 7) 内藤裕二, 吉川敏一, 高木智久, 他: アルカリイオン水の胃粘膜保護作用と胃酸分泌, 胃分泌研究会誌, 31, 69-72, 1999.
- 8) 早川享志: アルカリイオン水の機能と応用, FOOD STYLE 21, 食品化学新聞社, 3(2): 49-55, 1999.
- 9) 早川享志, 嶋倉崇雄, 柘植治人: アルカリイオン水の生理効果—盲腸内醗酵および血漿過酸化脂質レベルへの影響と飼育条件—, 機能水研究, 1(1): 45, 2002.
- 10) 糸川嘉則: 機能水と健康—アルカリイオン水の研究成果による考察—, 日本口腔機能水学会会誌, 22-23, 2000.
- 11) 高橋 玲, 張 震華, 糸川嘉則: 骨形成と維持におけるアルカリイオン水の影響, 第7回機能水シンポジウム2000 東京大会プログラム・講演要旨集, pp.80-82, 2000
- 12) 高橋 玲, 菊地憲次, 野口弘之, 他: 人培養細胞を用いたアルカリ性電解水生理機能の解析, 第2回日本機能水学会学術大会講演要旨集, 日本機能水学会, p.5, 2003.
- 13) 仁科正実, 富永信子, 松下和宏, 他: マウスの成長過程における皮膚組織水へのアルカリイオン水飲用による効果, 機能水研究, 1(1): 32, 2002.
- 14) 鈴木政美, 富永信子, 仁科正実, 他: マウスの成長過程へのアルカリイオン水飲用の影響, 機能水研究, 1(1): 46, 2002.
- 15) Kikuchi K, Takeda H, Rabolt B *et al.*: Hydrogen concentration in water from an Alkali-Ion-Water electrolyzer having a platinum-electroplated titanium electrode. J. Appl. Electrochem., 31: 1301-1306, 2001
- 16) Kikuchi K, Takeda H, Rabolt B *et al.*: Hydrogen particles and supersaturation in alkaline water from Alkali-Ion-Water electrolyzer. J. Electroanal. Chem., 506: 22-27, 2001
- 17) 前田美保, 菊地憲次, 岡谷卓司, 他: 脂質-水系における水素ガスの分配, 機能水研究, 1(1): 26, 2002.
- 18) Hanaoka K: Antioxidant effect of reduced water produced by electrolysis of sodium chloride solution. J. Appl. Electrochem., 31: 1307-1313, 2001.
- 19) 糸川嘉則, 堀田国元: 電解水ガイド2001, 15頁, 財団法人機能水研究振興財団, 2001.
- 20) 菊地憲次: 電解アルカリ性水の科学, The Japan Society of BIO/CHEMO-dynamic Waters, 8: 1-8, 2001.
- 21) 藤嶋 昭: 第5版電気化学便覧, 96頁, 電気化学会編, 丸善, 2000.
- 22) 山本健二: 新しい電気化学, 電気化学協会, 培風館, 1984.