

## 学 位 論 文 要 旨

氏 名

紙谷 喜則

題 目

電気分解による水の特性解明と生体・農作物におよぼす影響に関する理化学的考察  
Basic study of electrolytic properties of water and chemical engineering approach of its effect on  
biological and agricultural products

本研究は、電気分解して得られた「水」の変化を理化学的に測定し、生物挙動を誘引する科学的要因を実験的に解明するとともに、電解水の機能を生体および農産物に応用し、その影響について考察したものである。また、有隔膜式電解水生成装置を試作し、循環（陽極槽から陰極槽へ流入する）させることで、pHが中性となる中性電解水を得ることを可能にし、溶存ガス濃度を脱気等によりコントロールすることで、有隔膜電気分解により得られる電解水とpH、溶存ガスおよびその他の化学的特性が調整できる装置を考案した。これにより、無菌飲料水の製造技術を可能にした。本研究成果の要約は以下の通りである。

1. 電気分解して得られる電解水の特性について理化学的評価を行なった。すなわち、pH、電気伝導度、酸化還元電位 (ORP)、溶存酸素、溶存水素、浸透圧、表面張力、溶解、抽出などを測定した。溶存酸素、溶存水素、pH、ORP、電気伝導度など溶質の含有量が影響する項目では、水の電気分解の前後で有意差が見られた。
2. 強酸性電解水は、電気分解により次亜塩素酸を発生する。その殺菌力（速度）は薬品により調整し、pH、有効塩素濃度を同じにした溶液（調整水）と比べて効果が、同等であると報告されている。しかし、有意差検定等における明確な差異までは求められていない。そこで殺菌速度を求めるために流水式殺菌、中和装置を開発し、検証を行なった。調整水と強酸性電解水のORPは、強酸性電解水のほうが低いにも関わらず、殺菌速度が速い結果となった。菌液との接触により、強酸性電解水のORPは上昇する傾向がある。これは、過酸化水素と鉄イオンの反応（フェントン反応）後のORP上昇と一致した。この結果から菌内部に存在する金属イオンと反応するヒドロキシラジカル誘発物質が存在していることが推察される。殺菌状態を遺伝子損傷の観点から確認したところ、細胞膜の破壊がDNA損傷に先んじることで、菌の増殖能力を停止させていることが判明した。これは細胞液と反応しORPを上昇させた結果と一致する。ラジカル誘発物質が電解過程で生成し、酸化物を形成した結果、電解水の殺菌速度が早まることが実験的に証明された。
3. 強アルカリ性電解水の特性から洗剤の代替使用の可能性について検討した。洗浄効果は市販の洗剤と比べて遜色なく強アルカリ性電解水はタンパク・油脂の洗浄に使用できることが実験的に証明された。

強酸性電解水と強アルカリ性電解水は中和すると元の中性食塩水に戻り、排水汚染も無いことから、無菌飲料水の製造技術に用いることの可能を検討するため、循環型電解方式を考案した。40V以上の電解電圧になるとレジオネラ菌の育成を阻害するなど、災害地、非常時の飲料水製造が可能となることが明らかになった。

## 学 位 論 文 要 旨

氏 名

YOSHINORI Kamitani

題 目

Basic study of electrolytic properties of water and chemical engineering approach of its effect on biological and agricultural products  
電気分解による水の特性解明と生体・農作物におよぼす影響に関する理化学的考察

This research covers physiochemical examination of changes in water generated by electrolysis, experimental identification of scientific factors to induce organism behaviors, application of electrolyzed water functions to living organisms and agricultural products, and evaluation of its effects. In addition, a membrane water electrolyzer was prototyped and invented to generate neutral electrolyzed water with a neutral pH by circulation (flowing from anode cell to cathode cell) and to adjust pH, dissolved gas, and other chemical properties of membrane electrolyzed water by controlling dissolved gas concentration with deaeration. This invention realized the technology of producing sterile drinking water. The results of this research are summarized as follows:

1. The properties of water generated by electrolysis were examined physiochemically. They include pH, electric conductivity, oxidation reduction potential (ORP), dissolved oxygen, dissolved hydrogen, osmotic pressure, surface tension, and solubility. The properties such as dissolved oxygen, pH, ORP, and electric conductivity subject to the effect of solute content showed a significant difference before and after water electrolysis.
2. Acidic electrolyzed water generates hypochlorous acid as a result of electrolysis. Its disinfection effect (speed) has been reported to be equivalent to that of a solution chemically adjusted to the same level of pH and available chlorine (adjusted water). However, no specific difference has been determined by a method such as significant difference test. To examine the disinfection speed, a water flow disinfecting/neutralizing device was developed. As a result, acidic electrolyzed water showed lower ORP but higher disinfection speed than adjusted water. The ORP of acidic electrolyzed water tends to increase in contact with bacterial suspension. This corresponds with the ORP increase after reaction of hydrogen peroxide and ferrous ion (Fenton's reaction). This result suggests that there is a substance reacting with metal ion inside bacteria to induce hydroxyl radical formation. When examining the disinfection effect from the viewpoint of genetic damage, it was found that cell membrane breakdown precedes DNA damage to stop bacterial growth. This corresponds with the result of ORP increase by reaction with cell suspension. It was experimentally demonstrated that electrolysis generates a radical inducing substance to form an oxide which accelerates the disinfection speed of electrolyzed water.
3. The properties of alkaline electrolyzed water were examined for its possibility to substitute chemical detergents. Alkaline electrolyzed water was experimentally demonstrated to be equivalently effective in washing compared to commercially available detergents and usable for removing proteins and fats.

When neutralized, acidic electrolyzed water and alkaline electrolyzed water will return to the original neutral saline solution, causing no wastewater pollution. To examine the possibility of applying electrolyzed water to the technology of producing sterile drinking water, a circulating electrolysis system was invented. As a result, it was confirmed that electrolyzed water with an electrolytic voltage exceeding 40V can inhibit the growth of *Legionella* bacteria and is suitable as drinking water in case of a disaster or emergency.

## 学位論文審査結果の要旨

学位申請者 氏 名	かみたに よしのり 紙 谷 喜 則
審査委員	主査 鹿児島大学 教授 八 木 史 郎
	副査 鹿児島大学 教授 守 田 和 夫
	副査 佐賀 大学 教授 内 田 進
	副査 琉球 大学 教授 上 野 正 実
	副査 鹿児島大学 教授 岩 崎 浩 一
審査協力者	九州 大学 准教授 田 中 史 彦
題 目	電気分解による水の特性解明と生体・農作物におよぼす影響に関する 理化学的考察 Basic study of electrolytic properties of water and chemical engineering approach of its effect on biological and agricultural products
<p>近年、生活用水・農業用水（真水）の不足は深刻な問題であり、枯渇していく真水を有効に利用する技術の開発が求められている。機能水学会などにより、水に機能を付加することで有効に利用する研究が盛んに行われているが、その機能と根拠が確立された報告は少ない。本研究では、水資源を有効利用する方法として、水を電気分解して得られる電解陽極水と電解陰極水（電解水）の有効な利用方法を見つけることを目的として、電気分解による水の特性解明と生体・農作物におよぼす影響について理化学的特性を測定・考察し、その水の有効利用方法の開発を行った。</p> <p>① 電気分解水の物理的特性を知ることは、その利用方法を見つけるために有効なため、電気分解条件に依存すると考えられる特性として、pH、酸化還元電位、電気伝導度(EC)、有効塩素濃度(ACC)、溶存ガス（水素、酸素）濃度を測定した。その結果、電解電圧に依存性が強かったのは、電解陽極水の有効塩素濃度(ACC)、両極水のECであり、その他の特性は電流に依存することを明らかにした。</p>	

- ② 次に電解水の物理学的特性について、浸透圧、飽和溶解度、表面張力について測定を行った。その結果、浸透圧による質量経時変化では、電解陰極水と陽極水の混合水の質量増加が、一番早い傾向を示したが、有意差まで得られなかった。表面張力（平均±SD mN/m）では、陰極水（ $72.2 \pm 0.08$ ）>水道水（ $71.1 \pm 0.10$ ）>陽極水（ $65.4 \pm 0.46$ ）となった。飽和溶解度はその10mLあたり質量（g）が、純水（ $12.1 \pm 0.015$ ）>陰極水（ $11.82 \pm 0.049$ ）>混合水（ $11.83 \pm 0.026$ ）となり電解により水の物理学的特性が有意に変化することを明らかにした。
- ③ 電解陽極水の特長として得られた有効塩素濃度を含む結果からは、微生物の殺菌に利用することが期待できるため、大腸菌に対する殺菌効果を電解陽極水と薬品を用いて同じpH、ACCに調整した調整水（MF）間で比較した。電解陽極水は殺菌効果を有し、MFより殺菌速度が速い傾向が得られた。その原因は電気分解より生成される酸化物であることを明らかにした。
- ④ 電解陽極水の農産物への利用方法として、ゴボウを対象に褐変防止作用についてクエン酸と比較した。特に差異がでた要因は、 $a^*$ 赤みであり、断面の赤みでは14日目まで、電解陽極水（pH2.5, 2.8）処理区がクエン酸区より変色が抑えられた。この結果、電解陽極水は褐変防止を目的としてクエン酸に代替可能であることを明らかにした。
- ⑤ 電解陰極水の産業利用方法として、これが塩基性であることから、洗浄効果が期待される。食品加工場の床を対象に、中性洗剤と比較した。その結果、電解陰極水（除去率79%）は、中性洗剤（同61%）より有意に洗浄効果が高いことから、洗剤に代替可能であることを明らかにした。
- ⑥ 上記のように電気分解水の特徴を明らかにしたが、さらに電気分解工程を工夫することで、循環型無菌水製造方法を考案した。本法では薬剤を使用することなく、 $EC150 \mu S/cm$ 以上の農業用水・生活用水であれば、40V以上の電圧で電気分解することで、レジオネラ菌を無菌化できることを明らかにした。

以上のように、本研究においては電気分解により得られる2種類の電解水の特長と利用方法、その効果を明らかにし、薬剤の使用削減が可能となることから、十分利用性の高い技術であることが示された。このことから、審査委員一同、本論文が博士（農学）の学位論文として十分価値があるものと判定した。

最終試験結果の要旨	
学位申請者 氏 名	かみたに よしのり 紙 谷 喜 則
審査委員	主査 鹿児島大学 教授 八 木 史 郎
	副査 鹿児島大学 教授 守 田 和 夫
	副査 佐賀 大学 教授 内 田 進
	副査 琉球 大学 教授 上 野 正 実
	副査 鹿児島大学 教授 岩 崎 浩 一
審査協力者	九州 大学 准教授 田 中 史 彦
実施年月日	平成 20 年 8 月 9 日
試験方法 (該当のものを○で囲むこと。)	
<input checked="" type="radio"/> 口答 <input type="radio"/> 筆答	
<p>主査及び副査は、平成 20 年 8 月 9 日の公開審査会において、学位申請者に対して学位申請論文の内容について説明を求め、関連事項について諮問を行った。具体的には別紙のような質疑応答がなされ、いずれも満足できる回答を得ることが出来た。</p> <p>以上の結果から、審査委員会は学位申請者が大学院博士課程修了者としての学力ならびに見識を有するものと認め、博士（農学）の学位を与えるに十分な資格を有するものと判定した。</p>	

学位申請者 氏 名	Kamitani Yoshinori 紙谷 喜則
<p>【質問1】 強酸性水、強アルカリ性水の使用のバランスはどうか、どちらがどのように使用されているか？</p> <p>【回答1】 食品の衛生管理に使用する場合には、電解陽極水（強酸性電解水）の使用量が大半（酸性3，アルカリ1の割合）、強アルカリ性電解水は、強酸性電解水使用後のすすぎに用いることで、発錆を抑えるために使用する程度です。従いまして、アルカリ性水の6～7割は使用されずに捨てられます。</p> <p>【質問2】 膈膜を使用しているが、どのような性質の膜か？</p> <p>【回答2】 実験に使用した装置は、中性膜（陰陽イオン透過性）で不織布にPVDF（2フッ化ポリビニリデン）をコーティングしているシートです。一般的に自動車のバッテリーの膜に使用されているものです。</p> <p>【質問3】 電解水生成にあたり、使用電力などのコストの面では何が высокая？</p> <p>【回答3】 陰陽極電解水各1L（合計2L）あたりの生成にかかる費用は、食塩水（0.1%濃度）0.2円・電気代0.02円ですが、電極板が消耗品として0.2円かかり、合計0.42円程度と水代になります。塩代と電極代金が主なコストです。</p> <p>【質問4】 電解水の装置の電気分解条件で電流か電圧かどちらが影響を及ぼすかという結果があったが、その解釈として重回帰分析を行ったら説明がしやすいのではないか？</p> <p>【回答4】 電圧・電流と電極間の電気抵抗（食塩水の電気伝導度）は、オームの法則によって決定される単純な関係にあります。重回帰分析にて電流・電圧から各特性値を予測する方法は興味深いことですので、次回データを取る時に実施してみたいと思います。</p> <p>【質問5】 電解水の性質変化について どれぐらいの期間その特性を維持できるか？</p> <p>【回答5】 強酸性電解水はpHが酸性であることより塩素ガスによる揮発がおこる。このため、開放状態25℃保存では、有効塩素濃度が半減するのに3日程度である。</p> <p>【質問6】 電解水を（多量）に流したとき、環境に与える影響について（環境基準との問題）そのまま流したとき？</p> <p>【回答6】 論文（投稿中）では、排水に関する汚染度をCOD, BODについて測定した結果を報告したが、その時の陰陽両極の電解水ともにBOD 2.5～2.7mg/L, COD未検出（共に排水基準値120mg/L）で、そのまま排水しても問題は無い。しかし、pHは陰極、陽極電解水ともに排水基準（5.8～8.5）を上回るので、単独で排水することはできません。電解水の性質から陰陽両極から等量の生成水ができるので、排水を同じ箇所すれば、中和しpHの排水基準を超えることはありません。</p>	

【質問7】 電解水調製時の電流電圧の範囲 論文に設定されているような範囲を超えた時に、製造されることにはどのような問題があるか？

【回答7】 電解電流に依存する pH, 電解強度を増すことにより, 陽極側ではより酸性に, 陰極側ではより塩基性に傾くが, pH は log 値であるため, 12A が 120A にならないと 1 pH の違いを生じない. 120A となる場合には電解による発熱も考えられるので, 市販されている装置では, 温度上昇により損傷する可能性がある.

【質問8】 本研究のポイントはどこにあると考えていますか？

【回答8】 電解陽極水の殺菌速度が速い特徴を利用し, 薬剤無添加で生活用水を殺菌し, 無菌水を製造できる技術を考案したことで, 農業用水を洗浄に使用可能, 地下水を飲用に改質する, 温泉水の殺菌に使用できる. また, 水溶液中の化合物を酸化・分解, 還元できることから, 有機ヒ素など, 金属等の有害物質を除去できる可能性もあるため, 汚水の再利用に応用できないか実験してみたい. 開発途上国では, 水道設備による衛生管理ができないところもあるため, この装置を個別に設置すれば, 無菌水を得ることが可能. 先進国では, マンションの給水をこの水で管理すると, 酸化還元電位がマイナスであるため, 上水道配管の腐食が抑制されるため, マンション寿命が延命する可能性もある.

【質問9】 隔膜の性質はどのようなものか? 比較的きれいな水の処理を想定して選択されたものか?

【回答9】 使用した電解水生成装置は日本の水道水(飲用適合水)を想定しているため, 汚水, 有機物多量含有水に対する適合性を考慮していない. 今後のテーマとして, 汚水の処理方法についても検討したいが, 前処理を含めて考えていく必要がある.

【質問 10】 農作物の保持時間は延長されたか? また, 食味に変化があったか?

【回答 10】 ごぼうは収穫後, 通常 10 日間程で食されることから, 本研究では 14 日の保存期間にて色の変化を観察した. 試験期間 10 日を超えたところから, 未処理区では若干において変化したことから, 電解陽極水(強酸性電解水)処理により品質のひじ期間が延長したと考える. 食味に関しては検討を行っていないため, 次回機会を得て実施してみたい.

【質問 11】 電解水による肌荒れについては?

【回答 11】 強酸性電解水については, 医療機器の申請資料にアルコール消毒薬と比較し, 1 週間臨床試験を行いました. その結果, 強酸性電解水による手荒れは, 同等以下であると結論しています. 強アルカリ性電解水は, 水酸化ナトリウムを含むため油脂を溶かすことが考えられるため, 強酸性電解水より肌荒れ・手荒れが生じる可能性があります. 洗剤と同様に手袋などの使用が必要です.