

特集 水—無機材料とのかかわり—

新たな水の評価法*

—生体に望ましい水—

大河内 正 —**

1 はじめに

水に関して、ここ十年來で、大変大きな話題となったのに、水のクラスター説^{1),2)}がある。水のクラスターとは、水の水素結合でつながった水分子のぶどうの房状の塊り(図1)を意味し、この塊りが大きいか、または小さいかで水の評価ができるという説である。すなわち、クラスターの塊りが小さいほど、おいしい水、健康によい水であり、さらにクラスターの小さい水は我々の細胞への吸収もよく、また半導体などの洗浄にも微細組織に浸透しやすく、洗浄効果も上がるなどの実しやかな説明がされていた。この説は、図1に示す水の塊りの大小ということで、可視的にもわかりやすかったことから、マスコミなどで大いに取り上げられ、水ブームの大きなきっかけともなった。そのクラスターの大きさの測定には、水(H₂O)の酸素原子(¹⁷O核)の核磁気共鳴スペクトルの半値幅(スペクトル高さの2分の1での幅、図2)が用いられ、その幅が狭いほど、クラスターが小さいとのことであった。しかし、この説は筆者らの研究^{3),4)}で、図2に示すスペクトルの半値幅は、酸素原子の回転運動とプロトンの交換速度の関数で説明でき、クラスターの大きさを

示すものではないことを明らかにし、否定される結果となった。最近では当然、公に取り上げられることもなくなっているが、クラスター説が与えた社会的なインパクトは大きく、今だに根拠のない“小さい水”を宣伝に利用しているパンフレットを見かけることもある。

また最近では、ガンなどの悪性腫瘍や老化の原因となる活性酸素⁵⁾を消去する抗酸化性を有する水に大きな興味もたれてきている。とくに、水の電解で陰極側に生成される還元水(俗称アルカリイオン水)は、活性酸素によるDNAの酸化損傷の抑制、ガン細胞の増殖抑制および糖尿病に対する有効性が報告⁶⁾されている。一部天然水でも、同様の効能が確認され、その効能の原因物質として、白畑らは活性酸素を消去する原子状の活性水素を提案している。しかし、活性水素の分析は超微量であることから、分析上の問題もまだ残されているのが実情である。

一方、活性酸素は多くの場合、物質を酸化することから、酸化系と正反対の還元系は酸化抑制に有効と考えられる。そこで筆者らは、従来の方法と比較して非常に簡便な、水の酸化または還元を計測可能とするORP(oxidation-reduction potential; 酸化還元

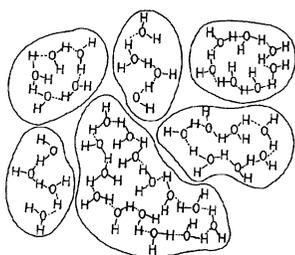
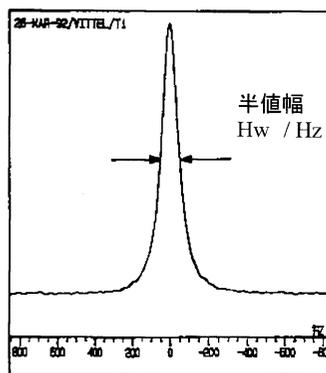


図1 水のクラスター

図2 水の¹⁷O-NMR スペクトル

* New Evaluation Method of Water— Water Desirable for the Human Body—

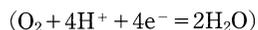
** Shoichi OKOUCHI

電位)とpHの関係に基づいた新たな水の評価法を提案^{7)~13)}した。すなわち、水素イオン濃度を表すpHにより、pH7の中性を基準に酸とアルカリに水が分類できるが、これまで電子濃度を表すORP(またはpe)について、そのpH7に対応する基準値が全くなかった。この基準値が明らかとなれば、水が酸とアルカリだけでなく、水がさらに酸化系あるいは還元系に分類可能となる。すなわち、金属などをさびやすくする水(酸化系)なのか、そのさびを元に戻すあるいはさびを抑制する水(還元系)なのかがわかる。このことは無機材料と水の間でも非常に重要な要素と思われる。また、我々生体にとっても老化は、酸化現象とも考えられる。それ故、摂取または接触する水が、酸化系であるか還元系であるかは重要と思われる。ORPは活性酸素の消去能を必ずしも正しく表すとは限らない。しかし、水が酸化系または還元系であるかを評価する上で、非常に簡便で有効な方法と考えられる。また、実際の測定でも市販ORPメータにより、pHメータと同様に簡便に測定が可能である。以下に、ORPとpHに基づき各種水、すなわち温泉水、温泉水の入浴で一番影響を受ける皮膚、皮膚の内側の生体に関わる水、さらに生体を日々日常的に維持するために摂取している食品や飲料水について検討した結果について解説する。このことにより、ORPとpHからみた生体に適した水が必然的に理解できると同時に、今後の生体材料を含めた無機材料などの開発や水との対応に参考になればと期待している。

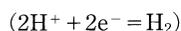
2 平衡ORP_{eq}

一般的に、pHの関数である水のORPは、ネルンストの式に基づき、次の(1)および(2)式で表される^{14),15)}。

$$\text{ORP} = 1.23 - 0.059 \text{ pH} \quad (1)$$



$$\text{ORP} = -0.059 \text{ pH} \quad (2)$$



(1)および(2)式はそれぞれ水が酸化分解および還元分解する境界線を表し、図3の上下の実線に対応する。それ故、通常の大気環境下では、水は上下の境界線で囲まれた領域に存在する。これまでに報告されてきたORPの研究では、ORPの意味が全くあいまいであった。そこで、水の平衡ORPを明らかにするため、筆者らは一定温度で、十分空気に曝し平衡となった純水のサンプルを準備し、アルカリ試薬として水酸

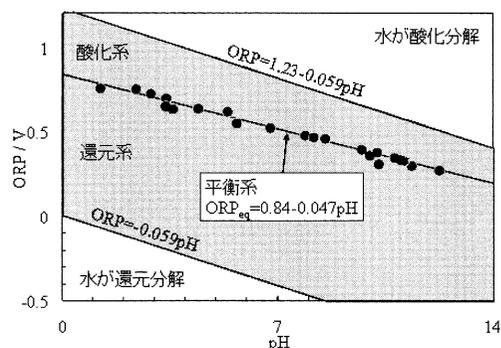


図3 水のORP-pH関係

化ナトリウムまたは水酸化カリウム、そして酸試薬として硝酸または塩酸で、pHを調整し、これら水サンプルのORP値(平衡ORP_{eq}値)を測定した。実験値は図3の●印で示し、それらの実験式は真ん中の実線に対応する。この直線、すなわち水の平衡ORP_{eq}は次式で表される。

$$\text{ORP}_{\text{eq}} = 0.84 - 0.047 \text{ pH} \quad (3)$$

すなわち、(3)式で表される線のORP_{eq}値は、水の平衡系を示す。それ故、その線より上のORP値は水の酸化系領域に属し、線より下のORP値は水の還元系領域を示す。それ故、外部エネルギーや微生物による作用などが無い状態では、酸化系または還元系領域にあるORP値は、時間の経過により、いずれ平衡ORP_{eq}値までシフトしてくる。すなわち、(3)式の平衡ORP_{eq}値を明らかにできたことで、酸化系の領域に属する水は、鉄などの金属を酸化(さび)させやすく、還元系に属する水はその逆の酸化(さび)を抑制する水となる。人間においても、加齢は活性酸素などによる酸化作用に関係することから、還元系の水は酸化を抑制し、老化抑制につながると期待できる。なお、(1)から(3)式のORP値は、いずれも25°Cでの標準酸化還元電位を示す。本来、ORP値はプロトン濃度を表すpHと同様に、電子濃度を表す“pe”で表す必要がある。しかし、ORPおよびpH測定では、それぞれORP、pHメーターを直接用いていることから、pe-pH関係より、ここではORP-pH関係を用いて表すことにした。

3 温泉源泉のORP-pH関係

温泉は法律上、湧出温度または溶解成分による温泉のstatic(静的)な側面からの見方で定義されている。

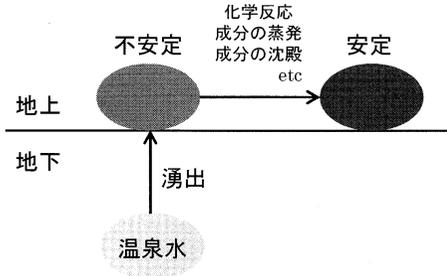


図4 温泉水のエイジング(aging ; 老化)

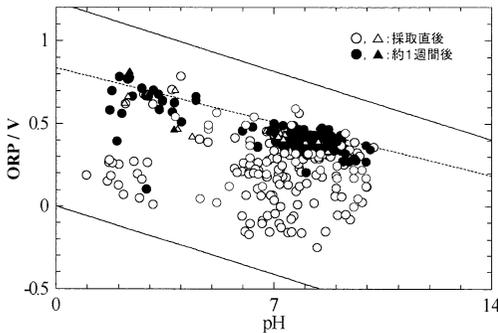


図5 温泉源泉のORP-pH関係
○, △: 採取直後, ●, ▲: 約1週間後

しかし、実際の温泉は図4に示すように湧出後、温度、気圧等の物理化学的条件の変化に加え、温泉成分の化学反応等を通じて、成分の蒸発、沈殿が起り、化学種が時々刻々変化しているdynamic(動的)な存在である。そして、最終的に全く変化のない安定した水溶液に変わる。この湧出時の不安定水溶液から安定した水溶液への変化は、温泉水の老化、すなわちエイジング(aging)として知られている。このエイジングのプロセスでの析出物が湯の華でもある。温泉の効能も、その変化の際のエネルギーに関係し、エイジングにより安定な水溶液に変われば、その効能は失われるとしている学者もいる。それ故、温泉の本質は、“生きているが如く時々刻々ダイナミックに変化する存在”をとらえることが、温泉の実体をより反映したものと考えられる。

図5に、日本全国の温泉源泉約200ヶ所のORP-pHの測定結果を示す。温泉源泉のpHは1付近の強酸性から10を超える強アルカリ性まで広く分布しているが、源泉湧出直後のORP(○, △印)はいずれも平衡 ORP_{eq} より低い還元系である。しかし、1週間放置後のORP(●, ▲印)はいずれもORPが高くなり平衡 ORP_{eq} 値に近づく。温泉のいずれもが湧出後

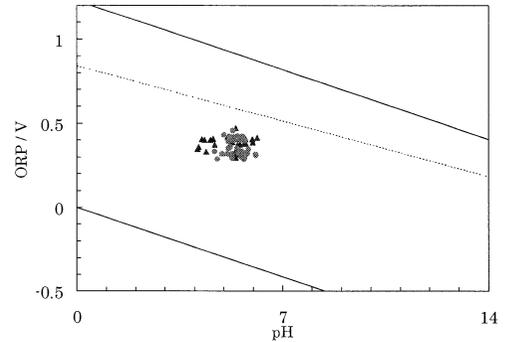


図6 皮膚のORP-pH関係

の不安定水溶液から、時間の経過にともないORPをdynamicに変化させ、安定水溶液系の平衡 ORP_{eq} にシフトした。それ故、ORP-pH関係の測定から、平衡 ORP_{eq} 値との比較により温泉水のdynamicなエイジング評価が可能となる。なお、△印はもともと平衡ORPに近い値を示しているが、これは源泉湧出後、比較的長時間経過した源泉の貯槽より採取したサンプルである。

4 皮膚のORP-pH関係

図6に、入浴で一番大きな影響を受ける皮膚(前腕屈側)についての測定結果を示す。皮膚のpHは、全体的にpH約4から6.5の範囲にあり、また女子(▲印)の方が男子(●印)に比較して皮膚のpHが高めで、これらpHの結果は、これまで報告されてきた結果と一致している。一方、皮膚のORP測定では(3)式に示す平衡 ORP_{eq} より低く、還元系であるという新たな結果が得られた。某洗剤メーカーでは、皮膚は弱酸性にあることから弱酸性の肌関連商品が肌に優しいことをさかんにコマースで強調している。しかし、筆者らは、皮膚は弱酸性であるだけではなく、新たに温泉と同様に還元系であることを明らかにした。すなわち、肌に優しいことを強調するなら、弱酸性に加えて、還元系を謳った商品がさらに付加価値を高めることにつながると思われる。

図7に、平衡 ORP_{eq} と皮膚(前腕屈側)のORPとの差として定義したエイジング指標AI(Δ)と年令の関係を示す。エイジング指標AI(Δ)は加齢とともに低下する傾向を示し、とくに20才以降ではその傾向がより顕著に現れている。すなわち、皮膚は加齢にともない還元系より、酸化され平衡系に近づく。これは、人間の表皮の過酸化脂質が加齢とともに増加する結果¹⁵⁾とも一致している。このことは皮膚のエイジン

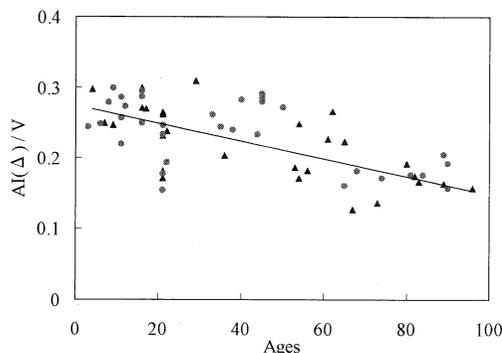


図7 皮膚のエイジング指標 AI と年齢の関係
●: 男性, ▲: 女性

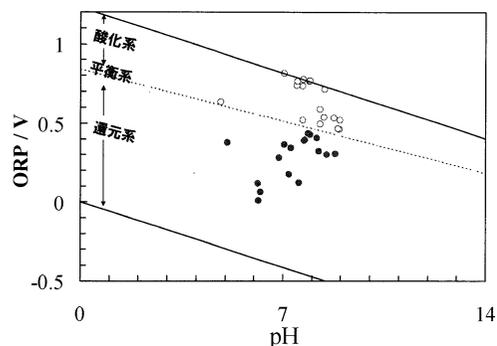


図8 温泉源泉と塩素殺菌された浴槽水の ORP-pH 関係
●: 温泉源泉, ○: 殺菌された浴槽水

グ(老化)現象が, 温泉水で定義したエイジング指標 AI で, 同様に評価できることを示している. すなわち, 皮膚と温泉水のエイジングの類似性は, 皮膚の状態がそれを取り囲む水の状態に深く関係している結果と考えられる. それ故, 温泉の新たな効能として, すなわち新鮮な温泉に入浴することは, 皮膚の酸化を抑え, 老化を抑制する効果が期待できると考えられる. 現在, 温泉施設の約 70% が温泉水の不足や節約などのため循環式が採用されている. 循環式では, 浴槽水をろ過, 殺菌して, 何度も浴槽水を循環使用する方式で, 不足した温泉水のみを浴槽に加えるというものである. 浴槽水を循環使用することから, 雑菌が繁殖するため, 殺菌が義務づけられている. 殺菌剤としては, 多くが塩素系薬剤を使用しているが, これらは酸化剤で, 温泉水の還元系と全く異なる. 図 8 には, 温泉源泉とそれを塩素殺菌して循環使用している浴槽水の ORP-pH 関係を示した. 図から明らかなように, 温泉源泉は平衡 ORP_{eq} より低い還元系を示す一方,

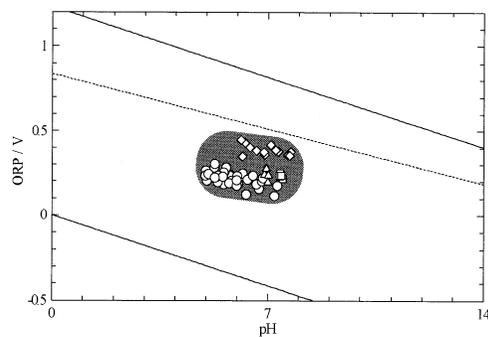


図9 体液の ORP-pH 関係
□: 血漿, △: 羊水, ◇: だ液, ○: 尿

浴槽水はいずれも平衡 ORP_{eq} より高い酸化系となっている. すなわち, 塩素殺菌により, 温泉の特徴が失われ, 皮膚の酸化抑制効果も期待できない泉質になってしまうことを意味している. したがって, 一日も早く温泉成分と反応しない還元系の殺菌剤の開発が望まれる.

5 体液の ORP-pH 関係

図 9 は体液のサンプル, すなわち血漿, 羊水, だ液および尿の ORP-pH 測定の結果を示す. これらのサンプルの ORP 値はいずれも (3) 式の平衡 ORP_{eq} 値より低く, 還元系であることがわかる. 血漿サンプルの pH は 7.4 付近で一定で, 羊水サンプルの pH はほぼ中性であった. 新生児の皮膚の pH は誕生直後は中性付近であり, その後急速に酸性側にシフトする. このことは羊水の pH が中性付近の状態にあることに関係していると思われる. だ液および尿の ORP および pH の観察で, 個人差および日内変動は血漿や羊水と比較して相対的に大きいと思われる. 実験で得られた体液の pH は, 文献での範囲内, すなわち血液で pH 7.35~7.45, 羊水で約 7, だ液で pH 5.6~7.6 および尿で pH 4.7~8.0 にあった. また, これらの体液は当然, 活性酸素を消去する抗酸化能を有していると考えられる. そこで, 上記の結果から, 還元系の特性を有し, pH が弱酸性(約 pH 5)から弱アルカリ性(約 pH 8 以下)の範囲であり, かつ抗酸化能を有する水を“生体水”として分類できることを提案する. 血漿, 羊水, だ液および尿が還元系である原因については, これらの主要成分を含む水溶液はすべて平衡 ORP にあったことから, 酵素のような微量成分の解析を含むより一層の研究が必要と思われる.

6 畜産肉類および魚介類の ORP-pH 関係

図10は、我々が食事で日常的に摂取する畜産肉類および魚介類の ORP-pH 測定の結果を示す。畜産肉類および魚介類サンプルの ORP 値はいずれも還元系にあり、それらの pH は弱酸性 (pH 5) からほぼ中性 (pH 7.5) の範囲にあった。さらに、畜産肉類のミルクのサンプルもまた開栓後、直ちに測定した結果、ミルクサンプルの pH はほぼ中性で、ORP は還元系であった。豚の内臓(胃, 十二指腸, 空腸, 回腸, 盲腸および直腸)の ORP と pH 測定の結果は、Schulze ら¹⁶⁾によって報告されたものである。そこで、彼等が測定した豚の内臓の ORP と pH 関係を、図 10 に合わせて示した。豚の内臓サンプルでは pH が強酸の胃のサンプルを除いて、弱酸性から弱アルカリ性の範囲にあり、ORP は還元系にあることがわかった。また、Huss ら¹⁷⁾によるマス類の魚の ORP 測定結果も、図 10 の魚介類の結果と同様に、平衡 ORP より低い還元系にあることが明らかとなった。また、筆者らはマグロの鮮度指標となる K 値と、マグロの ORP の経時変化による ORP の最大値が一致することから、魚の鮮度評価に ORP 測定の有効性を提案¹⁸⁾している。

7 野菜および果物の ORP-pH 関係

図11は、野菜と果物の ORP-pH 測定の結果を示す。野菜および果物の ORP 値はいずれも還元系にあ

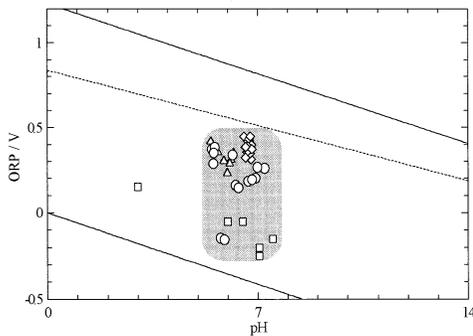


図10 畜産肉類および魚介類の ORP-pH 関係
 Δ : 畜産物, \circ : 魚介類, \diamond : ミルク, \square : 豚の内臓
 畜産肉類サンプル: 牛肉(ヒレ, 腿, カルビ), 豚肉(ロース, 腿), 羊肉(リブ)および鶏肉(ささ身, 腿)
 魚介類サンプル: カツオ, マグロ(トロ, 赤身), 鯛, 平目, さより, イカ, タコ, 伊勢海老, 赤貝, 平貝, ホタテ貝, ウニおよびイクラ

った。野菜サンプルの pH は弱酸性 (pH 4.5) からほぼ中性 (pH 6.5) の範囲にあったが、果物サンプルでは、pH 約 2 から 6 のように、野菜サンプルより酸性側にあった。野菜および果物の還元系の原因は、活性酸素を消去するビタミンやポリフェノールが考えられる。そこで、ビタミンとポリフェノールサンプルの ORP-pH 関係を測定する実験を行った。ビタミンの代表としてビタミン C, ポリフェノールの代表としてお茶から抽出したカテキンを用いた。10~100 ppm のビタミン C と茶カテキンを含むそれぞれの水溶液について、ORP と pH を測定した結果、それらの濃度が高くなるにつれて、ORP 値は小さくなり、より強い還元系となった。それ故、野菜と果物の還元系はビタミン C やポリフェノールが考えられる。しかし、ビタミン C やポリフェノールより他の還元系物質や酵素も、還元系の原因物質として検討する必要がある。

8 飲料水の ORP-pH 関係

図12は、市販飲料水、茶、コーヒーおよびアルコール類の ORP-pH 測定の結果を示す。これらのサンプルの ORP 値はいずれも(3)式の平衡 ORP より低い還元系であった。市販飲料水の pH は強酸性 (pH 3 付近) の範囲にあり、アルコール類の pH もまた強酸性 (pH 3~4) の範囲にあった。対照的に、お茶およびコーヒーサンプルの pH は弱酸性 (pH 5~7) の範囲で

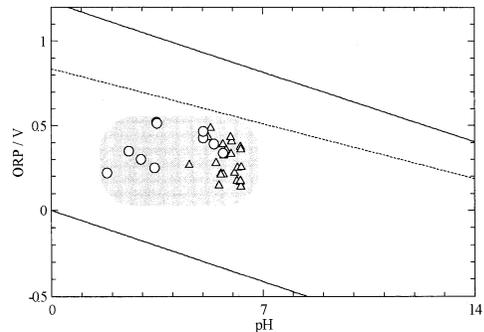


図11 野菜および果物の ORP-pH 関係

Δ : 野菜, \circ : 果物

野菜サンプル: きゅうり, ほうれん草, もやし, きゃべつ, 紫きゃべつ, セロリ, レタス, サニーレタス, トマト, にら, ビーマン, プロッコリ, チンゲン菜, ナス, 玉ねぎ, 紫玉ねぎ, ニンジン, ゴボウ, ジャガイモおよびニンニク

果物サンプル: メロン, パナナ, 伊予柑, 梨, リンゴ, キウイ, 柚子, ブドウおよびレモン

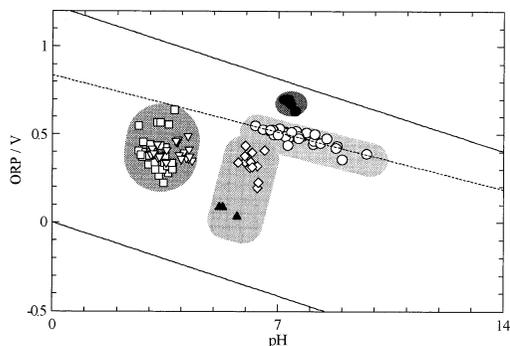


図12 飲料水の ORP-pH 関係

□：市販飲料水，◇：お茶，▲：コーヒー
▽：アルコール類，○：市販ミネラル水
●：水道水

市販飲料水サンプル：ジュース，ソーダ，コーラ，スポーツ飲料など

アルコール類サンプル：ビール，ワインおよび蒸留酒

お茶サンプル：紅茶，緑茶およびウーロン茶

あった。コーヒーサンプルは、強い抗酸化力が知られているが、同時に ORP も強い還元系を示した。市販飲料水の還元系は、それらに加えられているアスコルビン酸のような酸化防止剤が原因の一つとも考えられる。

また、図 12 には市販ミネラル水と水道水の測定データも示した。ミネラル水のサンプル(硬度 1~1500 ppm)は、いずれも(3)式の平衡 ORP_{eq} 線上にあり、水道水サンプルは殺菌のために加えられている残留塩素により平衡 ORP より高い酸化系にあった。水道水では、活性炭または煮沸により脱塩素されれば、平衡 ORP 値にシフトする。

7 全体のまとめ

図13は、これまでの結果をまとめて模式図として示したものである。この図で、ORP-pH に関して提案した“生体水”と、我々が日々接して水との関係が明らかとなった。“生体水”に属する還元系領域と異なる平衡 ORP_{eq} のミネラル水および酸化系の水道水を除いて、温泉水、人間の皮膚、体液および生体の成長と維持に必要な食品、飲料水のサンプルはすべてが還元系の領域にあった。皮膚や体液が還元系であるのは、生物が元々酸素がない嫌氣的還元系の環境から発生し、光合成による酸素生産のため、地球が好氣的酸化環境へ変化してきた地球環境の歴史に関係していると思われる。その変化の過程で、人類を含む動植物が、

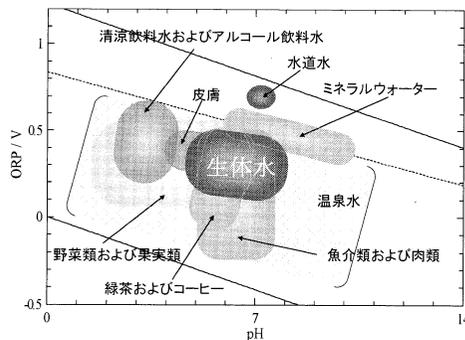


図13 模式的に表わした“生体水”と各種食品、飲料水、人間の皮膚および温泉水の ORP-pH 関係

酸素や活性酸素による酸化ストレスに対抗するため、還元系を維持あるいは獲得してきた結果と考えられる。また、図 13 に示すように、温泉水を除いて、ミネラル水の pH 8 以上のサンプルも一部あるが、我々が日々摂取している食品および飲料水の大部分は pH 8 を超えるものは少ないことも明らかである。

結論として、健康に適した水を含めて我々が日々摂取および用いる水は、生体にマイルドで刺激の少ない“生体水”の範囲または近くにあることが好ましいと考えられる。さらに、還元系である“生体水”は食品の酸化および皮膚の酸化または老化抑制に有効と考えられる。それ故、“生体水”の概念は飲料水、食品、シャワーまたは浴用水、人工体液、化粧やスキンケア等の水に広く応用可能と思われる。さらには、ここで提案した水の評価法に基づく水が、生体材料を含めた無機材料の開発などに応用できればと期待したい。そこで、“生体水”に類似した水の製法が必要となるが、それについては別途改めてご紹介できる機会があらうと思われる。

文 献

- 1) 松下和弘, 90年代の食品加工技術, シーエムシー, 東京(1990).
- 2) 松下和弘, 水環境学会誌, **15**, 98 (1992).
- 3) 大河内正一, 石原義正, 荒井 強, 上平恒, 水環境学会誌, **16**, 409 (1993).
- 4) 大河内正一, 石原義正, 上平 恒, 水環境学会誌, **17**, 517 (1994).
- 5) S. W. Sohal, R. Weindruch, *Science*, **273**, 59 (1966).
- 6) S. Shirahata, S. Kobayasi, M. Nakano, T. Miura, K. Kusumoto, M. Gotoh, H. Hayashi,

- K. Otsubo, S. Morisawa, Y. Katakuma, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **234**, 269 (1997).
- 7) 大河内正一, 水野 博, 草深耕太, 石原義正, 甘露寺泰雄, 温泉科学誌, **48**, 29 (1998).
- 8) 大河内正一, 菅野こゆき, 勝本雅之, 石原義正, 甘露寺泰雄, 温泉科学誌, **49**, 59 (1999).
- 9) 大河内正一, 菅野こゆき, 鈴木雅樹, 甘露寺泰雄, 温泉科学誌, **50**, 94 (2000).
- 10) 大河内正一, 竹崎大輔, 大波英幸, 首藤祐樹, 池田茂男, 見城由紀夫, 阿岸祐幸, 温泉科学誌, **52**, 12 (2002).
- 11) S. Okouchi, M. Suzuki, K. Sugano, S. Kagamimori, S. Ikeda, *J. Food Sci.*, **67**, 1594 (2002).
- 12) 大河内正一, 竹崎大輔, 大波英幸, 阿岸祐幸, 甘露寺泰雄, 池田茂男, 温泉科学誌, **53**, 1 (2003).
- 13) 大河内正一, “生きている温泉とは何か—生体にやさしい生体に近い水を検証する—”, くまざさ出版, 東京(2003).
- 14) W. B. Guenther, *Chemical Equilibrium*, Plenum, New York (1975) p. 207.
- 15) H. Meffert, W. Diezel, *Experimentia*, **32**, 1937 (1976).
- 16) F. Schulze, W. Bathke, W. B., *Arch. Exper. Vet. Med.*, **31**, 161 (1977).
- 17) H. H. Huss, A. Larsen, *Proceed. X Int. Symp. IAMS (Poland)*, 265 (1977).
- 18) T. W. Agustini, M. Suzuki, T. Suzuki, T. Hagiwara, S. Okouchi, T. Takai, *Fish Sci.*, **67**, 547 (2001).

筆者紹介

大河内正一 法政大学工学部物質化学科教授 工学博士
 1951年法政大学大学院工学研究科修士課程修了, 同年法政大学助手をへて, 現在に至る.
 連絡先 〒184-8584 東京都小金井市梶野町3-7-2(勤務先)

(2005. 6. 17 受付)
 (2005. 7. 25 受理)