

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C02F 1/70

C02F 1/30 C02F 1/32

B08B 3/08 H01L 21/304

C12N 9/08



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02813168.1

[43] 公开日 2004年8月18日

[11] 公开号 CN 1522229A

[22] 申请日 2002.6.28 [21] 申请号 02813168.1

[30] 优先权

[32] 2001.6.29 [33] JP [31] 200001/2001

[32] 2002.2.8 [33] JP [31] 032845/2002

[32] 2002.4.26 [33] JP [31] 125986/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2002/006560 2002.6.28

[87] 国际公布 WO2003/002466 日 2003.1.9

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.29

[71] 申请人 水株式会社

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 柳原纪之 佐藤文平 首藤达哉

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

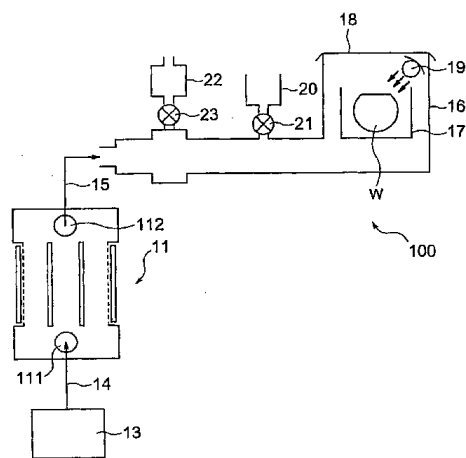
代理人 胡 焯

权利要求书2页 说明书42页 附图13页

[54] 发明名称 抗氧化方法及抗氧化机能水

[57] 摘要

通过使催化剂作用于溶解氢的水的过程，促进将作为该溶解氢的水中所含的基质的分子状氢分解为作为生成物的活性氢的反应，使因缺乏电子而造成的氧化状态或防止氧化的抗氧化对象转变及/或维持电子充足的还原状态。



ISSN 1008-4274

1. 抗氧化方法，其特征在于，通过使催化剂作用于溶解氢的水的过程，促进将作为该溶解氢的水中所含的基质的分子状氢分解为作为生成物的活性氢的反应，使因缺乏电子而造成的氧化状态或防止氧化的抗氧化对象转变为电子充足的还原状态。
- 5
2. 如权利要求 1 所述的抗氧化方法，其特征还在于，前述溶解氢的水为所有包含氢的水，包括通过隔膜在阳极和阴极间对原水进行电解处理时在阴极侧生成的碱性电解水，或用在原水中吹入氢气或加压填充氢气等方法进行处理而获得的水。
- 10
3. 如权利要求 1 所述的抗氧化方法，其特征还在于，前述溶解氢的水是 ORP 为负值、且对应于 pH 的 ORP 值比通过能斯脱公式 $ORP = -59pH - 80 (mV)$ 算出的值小的还原电位水。
4. 如权利要求 1~3 中任一项所述的抗氧化方法，其特征还在于，前述溶解氢的水中根据需要添加了选自亚硫酸盐、硫代硫酸盐、抗坏血酸、抗坏血酸盐的至少 1 种还原剂。
- 15
5. 如权利要求 1~4 中任一项所述的抗氧化方法，其特征还在于，前述催化剂是催化将作为前述溶解氢的水中所含的基质的分子状氢分解为作为生成物的活性氢的反应的氢氧化还原酶或贵金属胶体。
- 20
6. 如权利要求 5 所述的抗氧化方法，其特征还在于，前述氢氧化还原酶为氢化酶。
7. 如权利要求 1~4 中任一项所述的抗氧化方法，其特征还在于，前述催化剂为选自可视光、紫外线或电子射线的至少 1 种电磁波。
8. 如权利要求 7 所述的抗氧化方法，其特征还在于，前述电磁波为 300nm 以下左右的短波长电磁波。
- 25
9. 如权利要求 1~8 中任一项所述的抗氧化方法，其特征还在于，前述抗氧化对象为所有因电子缺乏而引起的氧化状态或防止氧化的对象物，包括生物体细胞或工业用洗涤、食品洗涤或精密洗涤等各产业领域中的被洗涤对象。
10. 抗氧化机能水，其特征在于，在溶解氢的水中添加催化将作为前述溶解氢的水中所含的基质的分子状氢分解为作为生成物的活性氢的反应的氢氧化还原酶或贵金属胶体。
- 30

11. 抗氧化机能水, 其特征在于, 在溶解氢的水中添加催化将作为前述溶解氢的水中所含的基质的分子状氢分解为作为生成物的活性氢的反应的氢化酶。

5 12. 如权利要求 10 或 11 所述的抗氧化机能水, 其特征还在于, 对前述催化剂进行调整该催化剂的反应时间的处理或操作。

10 13. 如权利要求 10~12 中任一项所述的抗氧化机能水, 其特征还在于, 前述溶解氢的水为所有包含氢的水, 包括通过隔膜在阳极和阴极间对原水进行电解处理时在阴极侧生成的碱性电解水, 或用在原水中吹入氢气或加压填充氢气等方法进行处理而获得的水。

14. 如权利要求 10~12 中任一项所述的抗氧化机能水, 其特征还在于, 前述溶解氢的水是 ORP 为负值、且对应于 pH 的 ORP 值比通过能斯脱公式 $ORP = -59pH - 80 (mV)$ 算出的值小的还原电位水。

15 15. 如权利要求 10~14 中任一项所述的抗氧化方法, 其特征还在于, 前述溶解氢的水中根据需要添加了选自亚硫酸盐、硫代硫酸盐、抗坏血酸、抗坏血酸盐的至少 1 种还原剂。

16. 氢氧化还原酶, 其特征在于, 按照用于权利要求 5 所述的抗氧化方法的要求调制。

20 17. 贵金属胶体, 其特征在于, 按照用于权利要求 5 所述的抗氧化方法的要求调制。

18. 氢化酶, 其特征在于, 按照用于权利要求 6 所述的抗氧化方法的要求调制。

19. 洗涤方法, 其特征在于, 用权利要求 5~8 中任一项所述的抗氧化方法在抗氧化环境下对被洗涤物进行洗涤。

25 20. 洗涤系统, 其特征在于, 用权利要求 5~8 中任一项所述的抗氧化方法在抗氧化环境下对被洗涤物进行洗涤。

21. 生物体适用液, 其特征在于, 以权利要求 10~14 中任一项所述的抗氧化机能水为主成分, 按照用于饮用、注射用、点滴用、透析用、化妆用等各种用途调制以供生物体使用。

抗氧化方法及抗氧化机能水

5 技术领域

本发明涉及抗氧化方法及抗氧化机能水，该方法通过使催化剂作用于溶解氢的水的过程，促进将作为该溶解氢的水中所含的基质的分子状氢分解为作为生成物的活性氢的反应，能够使因缺乏电子而造成的氧化状态或防止氧化的抗氧化对象转变为电子充足的还原状态。

10

背景技术

氧对于生物体是一把双刃剑。利用氧能够氧化营养成分，以获得能量或进行对于生物体来说必要的各种氧添加反应，但同时其氧化能力也有引发各种组织障碍的危险。

15 众所周知，特别是因代谢而生成的被称为过氧化物的活性氧通过铁和铜等金属催化剂被还原，形成过氧化氢，再转变为反应性较高的羟自由基使蛋白质变性，切断DNA链或氧化脂质生成作为老化促进因子的过氧化脂质。

上述具有毒性的活性氧一般通过生物体内被称为SOD(超氧化歧化酶)的酶除去。

20 但是，因为紧张、饮酒、吸烟、剧烈运动和高龄化等各种原因，生物体的平衡一旦被破坏，SOD就会减少，活性氧造成过氧化脂质增加，出现心肌梗塞、动脉硬化、糖尿病、癌症、脑中风、白内障、肩酸痛、发冷、高血压及早老性痴呆症等各种疾病，或产生褐黄斑、雀斑、皱纹等。

作为改善这些由活性氧导致的各种疾病的物质，公知的有BHA(丁基羟基苯甲醚)、BHT(丁基羟基甲苯)、 α -生育酚、抗坏血酸、磺基丙氨酸、谷胱甘肽等抗氧化剂及活性氧除去剂。

但是，这些抗氧化剂等都是化学合成品，所以在经常大量使用时存在人体安全性问题。此外，这些抗氧化剂等都是通过还原对方而使自身被氧化，所以存在副产的氧化物对人体的安全性的问题。

30 因此，希望开发能够发挥与以往的抗氧化剂等同等或更好的抗氧化能力和活性氧消除能力、并对人体的安全性高的革新技术。

另一方面，工业废弃物、医药废弃物和工业排水等排放到地球环境中，近

年来最终导致了全球范围的环境问题。

例如，制造工业制品和医药制品的过程中，在进行洗涤、浸蚀、后处理等的情况下，用含氯等卤素和氟利昂的溶液、盐酸等酸性溶液和碱性溶液或含氯等卤素和氟利昂的气体进行处理。具体来讲，例如半导体基板中，特别是
5 硅基板的洗涤中，用纯水或纯水与盐酸、氢氟酸、硫酸、硝酸、过氧化氢、氨水、有机碱等酸碱混合溶液对硅基板进行表面处理。

但是，用上述药液等进行洗涤等处理时会生成卤素化合物和氟利昂化合物等，产生难以处理的产业废弃物，将这些难处理的产业废物排放到地球环境中会增加环境的负荷。

10 因此，一直以来希望开发出能够维持与使用以往的药液等的处理同等或更佳的洗涤等的处理效果，并通过不使用药液等或大幅度减少使用量来减少环境的负荷的革新技术。

本发明就是为了解决上述问题而完成的发明，其目的是提供以下抗氧化方法及抗氧化机能水，该方法通过使催化剂作用于溶解氢的水的过程，促进将
15 作为该溶解氢的水中所含的基质的分子状氢分解为作为生成物的活性氢的反应，能够使因缺乏电子而造成的氧化状态或防止氧化的抗氧化对象转变为电子充足的还原状态，籍此以高水平减少对对人体安全性的影响和减少对环境的负荷。

20 发明的揭示

在对本发明进行简要说明之前，先对本发明者如何想到本发明的思路进行说明。

(1) 本发明的思路

本发明的申请人在先前申请并已公开的、通过引用将该记载内容记入本申
25 请的发明中的再次公开的专利 W099/10286 号中，揭示了能够互相独立地控制氢离子指数(以下称为“pH”)和氧化还原电位(以下称为“ORP”)的电解槽及电解水生成装置。该申请的简要说明如下所述。即，该电解槽及还原电位水生成装置具备导入原水的电解室，在前述电解室内和前述电解室外分别隔着隔膜而设置的至少一对电极板，以设置于前述电解室内的电极板为阴极、设
30 置于前述电解室外的电极板为阳极在两极间施加电压的电路，前述电解室外(开放系统)的电极板与前述隔膜接触或以很小的间隙设置。在该装置的阴极侧，原水的 pH 没有很大变化，生成 ORP 降至很大负值的电解还原电位水(以

下称为“还原电位水”)。以下,如果没有特别限定,“电解处理”是指用上述还原电位水生成装置以每分钟1升的流速在5A的恒电流的电解条件下以连续通水式进行的电解处理。

5 本发明者通过对上述还原电位水生成装置生成的还原电位水的性能评价试验想到了本发明。

还原电位水的特征是,ORP为负值、且对应于pH的ORP值是超过规定值的值。ORP值是否超过规定值可通过以下的能斯脱公式(近似式)判断。

$$\text{ORP} = -59\text{pH} - 80 \text{ (mV)} \cdots \cdots \text{(能斯脱公式)}$$

10 如图1所示,该式表示pH与ORP的比例关系(pH值越偏向碱性则ORP值越偏向负值)。如果对应于pH的ORP值超过规定值,则ORP值小于上述能斯脱公式算出的值。将满足上述条件的水称为还原电位水。如果将pH7代入上述能斯脱公式中,则ORP为-493(mV)左右。即,pH7时ORP为-493(mV)以下的水相当于还原电位水。但是,即使属于上述定义的还原电位水的范畴,溶解氢浓度俨然也存在一些差别,这点将与溶解氢浓度的定量分析方法一起在后面进行说明。

15 还原电位水中包含了相当量的能量较高的电子,如果用ORP计测定会十分明了。ORP是表示被测定液中所含的氧化物质和还原物质的存在比例的指标,其单位一般用毫伏(mV)。如果测定用电极带负电,则一般用ORP计能够观测到负的ORP值,相反,如果测定用电极带正电,则可观测到正的ORP值。为使测定用电极带负电,必须使被测定液中包含能量较高的电子。因此,ORP值显现出较大的负的绝对值时必然在被测定液中包含能量较高的电子。

20 为了对还原电位水中含有何种程度的能量较高的电子进行性能评价,进行使用了发光二极管(以下略称为“LED”)的点亮试验,这使用了电池的原理。具体来讲,在交替具备铂等电极201和隔膜203、分别具有三室左右的阴极室205和阳极室207的试验用电池209中,分别在阴极室中投入ORP为-600(mV)左右的还原电位水,在阳极室中投入了ORP为+400(mV)左右的自来水,与阴极室205接触的电极与LED211的负端子连接,阳极室与LED211的正端子连接,观察LED211的持续点亮情况。这说明通过LED211,电流从电池209的阳极流向阴极,也就是说电流流动就意味着电子流动。此时,流过LED211的电子如果从电池209的阴极流向阳极,则能够在实验上定性评价还原电位水中确实含有能量高的电子群。

30 作为参考例,在上述电池209的阴极室中投入市售的电解水生成装置生成

的碱性电解水(例如, ORP 为 -50mV 左右)和天然的矿泉水等, 在阳极室中投入自来水, 与上述同样, 如果将阴极室的电极与 LED 的负端子连接, 阳极室与 LED 的正端子连接, 则这种情况下未观察到 LED 的点亮。这是因为现有的碱性电解水和天然矿泉水中未包含可将 LED 点亮的高能量的电子群。

- 5 此外, 市售的电解水生成装置中, 即使减小流量使 ORP 值向更大的负值变化, 根据上述能斯脱公式, 如果此时的 pH 值对应的 ORP 值的绝对值较小, 则不能够观察到 LED 的点亮。这是因为市售的电解水生成装置中, 减小流量后, 在 pH10 左右即使 ORP 值为 $-500\sim-600(\text{mV})$, 与 pH 值相比 ORP 值也较小, 所以电子能量较弱, 上述能斯脱公式中, 如果 pH 为 10 左右, 则 ORP 值至少
- 10 降至约 $-670(\text{mV})$ 以下, 才能够使 LED 点亮。

此外, LED 也有好几种, 在采用上述以三层结构交替配置各室的电解装置 209 的情况下, 在还原电位水中, 观察到了发出蓝光或绿光等颜色的二极管的持续点亮, 该二极管的点亮需要有 3V 以上的高端子间电压。

- 因此, 对还原电位水中含有能量较高的电子在产业利用性上进行认真研究
- 15 后得到了启发, 即还原电位水具备所谓的“潜在还原能力”。特别是由于 ORP 值越倾向负值, LED 的点亮越容易, 所以还原电位水具备相当强的还原能力, 如果充分发挥出这种还原能力, 则能够应用于包括医疗、工业、食品、农业、汽车、能源等在内的广泛的产业领域。

对“潜在的还原能力”为何种状态进行说明。

- 20 例如, 在自来水等普通的水中加入维生素 C(抗坏血酸)等还原剂后, 如果再添加氧化剂, 则还原剂会马上还原氧化剂。另一方面, 即使在还原电位水中加入氧化剂, 氧化剂也不会马上被还原。此时的状态是还原电位水具有较大的负 ORP 值, 且氧化剂保持原来的状态, 处于两者共存的状态。此时还原能力还未发挥出来。

- 25 即, 所看到的事实是, 不论还原电位水中存在能量多高的电子, 换言之, 不论 ORP 值具有多大的负值, 都不会发生还原电位水中的电子马上放电还原氧化剂的反应。因此, 还原电位水中所含的电子能量的大小和电子放电的难易, 即还原能力的发挥是两个不同的问题。

- 如何能使还原电位水发挥还原能力呢。对于该课题, 本发明者进行了进一步地认真研究, 结果发现在某些催化剂的作用下能够达到上述目的。催化剂
- 30 也包括各种种类, 但在特别以适用于生物体为前提下, 想到了可使用某些酶或后述的贵金属胶体作为催化剂使用。

说到酶，酶作用的本质是化学反应的催化剂，酶活性可通过催化的反应速度来测定。催化 $A \rightarrow B$ 这样的反应时，A 为基质，B 为生成物。如果将其用于本发明的情况，则溶解氢的水中所含的分子状氢就相当于基质，而活性氢则相当于生成物。这种酶所发挥的作用机制如下所述。

5 现在假设还原电位水中所含的具有高能量的电子群与氧化剂相遇，必须还原该氧化剂。还原电位水中所含的电子群移动到氧化剂时，首先存在这些电子群必须超越的能量壁。这种能量壁一般被称为“势垒”或“活化能”。能量越高，必须超越的壁也越高。由于以壁高来表示的能量比电子群所具有的能量高，所以通常电子群都不能超越该能量壁，结果导致电子不能够移向氧化剂。即，不能够还原氧化剂。

但是，如果酶等催化剂发挥作用，则能够使相当于壁高的活化能下降，这样与不用催化剂的情况相比，还原电位水中所含的电子群能够顺利地移向氧化剂，在这种移动完成时，还原电位水能够还原氧化剂。

15 这样，在酶等催化剂发挥作用时，还原电位水中所含的能量高的电子群易放电，其结果是能够发挥出还原能力。即，这是因为还原电位水具有“潜在的还原能力”，如果将其改变一下表达方式，可以说“还原电位水所具有的还原能力被打上了封印”。经过以上的思考过程，获得“打开还原电位水所具有的还原能力的封印的钥匙是催化剂”这样的想法。

在明确了本发明的思路后，对本发明的简单情况进行说明。

20 (2) 本发明的简单情况

抗氧化方法

本发明提供了抗氧化方法，该方法的特征是，通过使催化剂作用于溶解氢的水的过程，促进将作为该溶解氢的水中所含的基质的分子状氢分解(活化)为作为生成物的活性氢的反应，能够使因缺乏电子而造成的氧化状态或防止氧化的抗氧化对象转变为电子充足的还原状态。

25 本发明者确认电解处理水和氢气泡水等溶解氢的水的 ORP 值显现为负值的本质是水中溶解了氢。氢是最终的还原物质，电解处理中的阴极侧会产生氢这一事实证明了上述结果。

30 但是，正如本发明的思路中所明确的那样，溶解氢的水的本来的还原能力被掩盖了。

因此，为了打开溶解氢的水所具有的还原能力的封印，如本发明的抗氧化方法所定义的，使催化剂作用于溶解氢的水的过程是非常重要的。

另一重要的因素是抗氧化对象的存在。如果不存在抗氧化对象，就无从发挥本发明的抗氧化作用。

即，本发明的重要因素第1是溶解氢的水，第2是催化剂，第3是抗氧化对象。这三要素有机地结合，才能将氢所具有的潜在的还原能力呈现出来，
5 将包括还原机能的广义的抗氧化机能明显地表现出来。本发明中的抗氧化机能的显现是指将因缺乏电子而造成的氧化状态或防止氧化的抗氧化对象转变为电子充足的还原状态。该还原能力的大小能够按照 ORP 值的状态等(ORP 计测值的稳定性，和上述能斯脱公式的关系等)大致推定，最终能够按照后述的
10 使用了氧化还原色素的溶解氢的浓度定量方法求得的溶解氢的浓度 DH 的实效值决定。

以下，在本发明设定的技术范围内对上述三要素进行说明。

溶解氢的水

溶解氢的水设定为所有包含氢的水。这里的水(有时也称为原水)包括自来水、精制水、蒸馏水、天然水、活性炭处理水、离子交换水、纯水、超纯水、
15 市售的瓶装水、后述的生物体水、在水中通过化学反应产生分子状氢的水等全部的水，还包括所有在这些水中加入了电解助剂和后述的还原剂的水，这些水都在本发明的技术范围内。进一步来讲，只要满足是含有氢的水这一条件，其液性为酸性还是中性或是碱性都不是问题，其溶解浓度的高低也不是原则性的问题。但是，由于采用本发明而显现的抗氧化机能来源于通过催化
20 剂将分子状氢置换为活性氢的过程中释放的电子，所以分子状氢的溶解浓度越高，越能够显现出较大的抗氧化机能。

溶解氢的水包括通过隔膜在阳极和阴极间对原水进行电解处理时在阴极侧生成的碱性电解水，或采用在原水中吹入氢气(曝气)或加压填充氢气等方法
25 进行处理而获得的水。这样定义就将现有的连续通水式或分批式电解水生成器生成的所谓的碱性离子水，以及通过外部操作使原水中含有氢而生成的溶解氢的水都包括在本发明的技术范围内。以上列举的溶解氢的水仅仅是例示，本发明并不仅限于此。因此，即使是天然水，只要其中含有氢，就在本发明的技术范围内。

例如，生物体中的血液和淋巴液等体液(有时称为生物体水)内溶解有分子
30 状氢，据推断它是肠内微生物，特别是具有氢化酶的微生物生成的，本发明的溶解氢的水并不管其来源，溶解了分子状氢的生物体水也包括在本发明的技术范围内。生物体内的分子状氢不仅仅存在于肠内，还被肠管吸收，分布

到血液中，血流中的分子状氢被送至肝脏和肾脏等各种内脏器官等，被储藏在生物体内的各部位。这种情况下，为使存在于生物体内的分子状氢作为还原剂被利用，可在生物体内加入氢化酶等酶或后述的贵金属胶体以促进分子状氢的活化。

- 5 此外，溶解氢的水还包含具有负的 ORP 值、且对应于 pH 的 ORP 值比通过能斯脱公式 $ORP = -59pH - 80 (mV)$ 算出的值小的还原电位水。这里所说的还原电位水当然包括本申请的申请人开发的还原电位水生成装置(以下简称为“还原电位水生成装置”)生成的水，除此以外的装置生成的水，只要满足上述还原电位水的条件，也包括在本发明的技术范围内。还原电位水生成装置中，
- 10 将生成的水再次回流到电解槽中，采用在规定时间内重复进行以下的回流步骤的循环电解处理技术时，如以下的表 1 等所述，获得溶解氢浓度高、ORP 值更低的还原电位水，这种还原电位水能够发挥出良好的还原能力(抗氧化力)。

本发明者例举了设定的溶解氢的水的参考例和未溶解氢的水的比较例的各种物性值。作为进行比较的对象水，例举了将藤泽市自来水通过活性碳柱进行了处理的活性碳处理水、将藤泽市自来水通过 Organo 株式会社制离子交换柱进行了处理的 Organo 精制水，作为瓶装水，例举了 CALPIS 伊藤忠矿泉水株式会社向日本国内提供的“evian”(注册商标：S.A. des Eaux Minrales d'Evian)矿泉水。作为使这些比较对象水中溶解氢而进行各种处理后的溶解氢的水，包括用本申请的申请人开发的还原电位水生成装置、以每分钟 1 升

15 的流速、采用 5A 的恒电流的电解条件进行了连续式电解处理的第 1 还原电位水，在相同装置相同电解条件(循环水量为 2 升)下进行了 30 分钟的连续式循环电解处理的第 2 还原电位水，对各种比较对象水进行 30 分钟的氢气吹入处理的吹入了氢气的水，用水株式会社制电解水生成装置“miniwater”以标准水量、采用电解范围为“4”的电解条件进行了连续式电解处理的碱性电解水。

- 25 这些水所具备的各种物性值包括 pH、氧化还原电位 ORP(mV)、电导率 EC (mS/m)、溶解氢的浓度 DO(mg/L)、溶解氢的浓度 DH(mg/L)、水温 T(°C)。此外，用于测定这些物性值的各种仪器包括株式会社堀场制作所生产的 pH 测定器(包括温度计)，pH 测定器主体的型号为“D-13”，探针的型号为“9620-10D”，株式会社堀场制作所生产的 ORP 测定器，ORP 测定器主体的型号为
- 30 “D-25”，探针的型号为“9300-10D”，株式会社堀场制作所生产的 EC 测定器，EC 测定器主体的型号为“D-24”，探针的型号为“9382-10D”，株式会社堀场制作所生产的 DO 测定器，DO 测定器主体的型号为“D-25”，探针

的型号为“9520-10D”，东亚デ、一ケーケ株式会社生产的DH测定器(溶解氢测定器)，其主体型号为“DHDI-1”，电极(探针)型号为“HE-5321”，中继器型号为“DHM-F2”，采用上述各种仪器对比较对象水所具备的各种物性值分别进行测定。

5

表 1 各种水的基础数据

不含氢的各种水的物性值	pH	ORP [mV]	EC [mS/m]	DO [mg/L]	DH [mg/L]	T[°C]
活性炭处理水	7.31	308	16.15	8.65	0.000	22.2
Organo精制水	6.00	395	0.11	4.52	0.000	23.3
evian(冷藏保存)	7.30	407	56.30	9.76	0.000	12.5
1次电解时的物性值	pH	ORP [mV]	EC [mS/m]	DO [mg/L]	DH [mg/L]	T[°C]
活性炭处理水	9.54	-735	22.30	3.22	0.900	27.5
Organ精制水(不是5A)	10.48	-760	5.60	4.45	0.425	24.2
evian(冷藏保存)	7.48	-530	56.10	5.25	0.460	15.7
循环电解30分钟时的物性值	pH	ORP [mV]	EC [mS/m]	DO [mg/L]	DH [mg/L]	T[°C]
活性炭处理水	11.00	-850	42.80	1.76	1.332	25.8
Organ精制水(不是5A)	11.15	-850	52.30	0.94	1.374	31.9
evian(冷藏保存)	7.72	-635	45.10	1.46	1.157	24.2
吹入氢气(30分钟)时的物性值	pH	ORP [mV]	EC [mS/m]	DO [mg/L]	DH [mg/L]	T[°C]
活性炭处理水	8.30	-585	17.97	1.67	1.070	23.6
Organ精制水	6.40	-550	0.22	1.75	1.090	23.4
evian(冷藏保存)	8.25	-765	50.7	2.59	0.89	21.3
活性炭处理水(用NaOH)	11.00	-836	33.50	1.55	0.910	20.9
电解水生成器电解时的物性值	pH	OPR [mV]	EC [mS/m]	DO [mg/L]	DH [mg/L]	T[°C]
碱性电解水(标准装备的活性炭处理)	9.34	60	14.78	8.00	0.163	20.7

从表1可看出，关注用溶解氢测定器测定的溶解氢的浓度(DH)时，用还原电位水生成装置进行了1次电解处理的第1还原电位水，尽管是立即取出经过电解处理的水，但其中能够溶解0.425~0.900(mg/L)这样高浓度的氢。

处理时间为30分钟时，比较该还原电位水生成装置中的循环电解还原电位水(第2还原电位水)和吹入了氢气的水中的溶解氢浓度，相比于后者的0.89~1.090(mg/L)，前者中能够溶解1.157~1.374(mg/L)这样高浓度的氢。

溶解氢的水中最好根据需要添加选自亚硫酸盐、硫代硫酸盐、抗坏血酸、

抗坏血酸盐的至少 1 种还原剂。在需要预防利用催化剂作用生成的活性氢被溶解氧快速氧化时，最好尽量减少溶解氢的水中的溶解氧浓度。

对此进一步说明，在使催化剂发挥了作用的溶解氢的水中加入少于正好能够还原溶解氧的化学当量的还原剂时，溶解氧的浓度 DO(mg/L) 能够降至 0(mg/L) 左右。

作为此时的比较例，在催化剂未发挥作用的溶解氢的水中加入同样量的还原剂，溶解氧的浓度 DO(mg/L) 未大幅度下降。这是被显现的溶解氢的水所具备的本来的还原能力使还原剂所具备的还原能力更强的结果。

因此，本发明的抗氧化机能水与还原剂、水溶性维生素等添加物以共存的状态装瓶时，这些添加物被置于抗氧化环境中的结果是，添加物本来具备的抗氧化作用会变得更强。这说明本发明的抗氧化机能水与例如还原型的抗坏血酸以共存状态装瓶时，由于该抗坏血酸被置于抗氧化环境中，所以继续保持还原型，其结果是，还原型抗坏血酸本来所具备的抗氧化作用更强。这种情况下，最好添加可还原中和共存系内的溶解氧等氧化物且还略有余量的还原型抗坏血酸等还原剂。但是，抗坏血酸还最好考虑抗氧化机能水所具备的 pH 和每日摄入量的下限量等来确定适宜的添加量。

催化剂

这里的催化剂是指能够催化作为前述溶解氢的水中所含的基质的分子状氢分解为作为生成物的活性氢的所有的催化剂。即，本发明的催化功能的本质是促进分子状氢的活化，其功能中包括通过从分子状氢获得电子(通过 1 个分子状氢的活化而获得 2 个电子， $H_2 \rightarrow 2e^- + 2H^+$)以及将获得的电子暂时保存后包含附着于或包藏于催化剂的概念或未保存而供给抗氧化对象。本发明的技术范围内的催化剂包括氢氧化还原酶，更具体说是氢化酶，以及后述的贵金属胶体或选自可视光、紫外线和电子射线的至少 1 种电磁波等。本发明中的贵金属胶体包括铂、钯、铑、铱、钌、金、银、镓及这些贵金属的盐、合金化合物、配位化合物等的胶体粒子或它们的混合物。在制造或使用贵金属胶体时，可以参考通过引用将其记载内容记入本申请的发明的由难波征太郎、大仓一郎所著的《Pt 胶体的制作方法和使用方法》，表面 Vol. 21 No. 8(1983) 中记载的内容。此外，本发明的胶体一般是指具有胶体的本质特征的直径 1nm~0.5 μm 的粒子。但是，作为贵金属胶体采用 Pt 胶体时，可提高 Pt 胶体催化活性的胶体的粒径较好为 1~10nm，更好为 4~6nm。根据上述难波等的论文《Pt 胶体的制作方法和使用方法》所记载，该粒径由发挥贵金属本来所具备

的性质和着眼于提高催化活性而增加表面积的折中关系导出。而且，本发明的胶体与德国的施陶丁格尔提出的“由 $10^3 \sim 10^9$ 个原子构成的是胶体”的定义吻合。此外，本发明的贵金属胶体为了增加表面积，其粒子形状最好为球形。贵金属胶体的表面积大是指增加与作为基质的分子状氢的接触机会，所以有利于显现贵金属胶体的催化功能。

进一步而言，催化剂还包括补充其本身作用的辅酶、无机化合物和有机化合物等电子导体。

该电子导体最好具备从作为电子供体的氢、氢氧化还原酶—氢化酶或贵金属胶体顺利获得电子的同时，能够将获得的电子再顺利地供给作为电子受体的抗氧化对象的性质。简单而言，电子导体的作用是氢(电子)的运输者。

以下，例举可以作为电子导体的物质。电子导体不管是氧化型还是还原型都可以，还原型电子导体由于原来就具有剩余的电子，所以具有电子释放更容易的优点。

(1) 亚甲蓝(通常为氧化型)

15 甲基硫堇氯化物、四甲基硫堇氯化物

化学式= $C_{16}H_{18}C_1N_3S \cdot 3(H_2O)$

还原型亚甲蓝为无色亚甲蓝。

(2) 脓青素

化学式= $C_{13}H_{10}N_{20}$

20 由绿脓杆菌产生的一种抗生素。脓青素进行可逆的氧化还原反应，氧化型为碱性时显蓝色，为酸性时显红色这2种。此外，还原型与还原型亚甲蓝(无色亚甲蓝)一样为无色。

(3) 吩嗪硫酸二甲酯

简称=PMS

25 化学式= $C_{14}H_{14}N_2O_4S$

吩嗪硫酸二甲酯具有易被光分解的倾向。

(4) 1-甲氧基 PMS

作为对光不稳定的上述 PMS 的替代品而开发，对光稳定。

(5) 含有 3 价铁离子的化合物

30 例如，大多数为 $FeCl_3$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 、 $Fe(OH)_3$ 等。本来的目的是以离子的形式获得作为 3 价铁离子的 $Fe(3+)$ 的试剂。生物体中是以血细胞的血红蛋白的血红素(2 价铁)的形式存在。该血红素与独立的铁离子的性质不同。

特别是在体外，如果与抗坏血酸一起作用，则生成氧化力较强的羟自由基($\cdot\text{OH}$)，所以如果是铁离子就不太好。但是在体内，铁离子如果与一氧化氮(NO)共存，不生成羟自由基($\cdot\text{OH}$)。

2价铁 $\text{Fe}(2+)$ 是3价铁($3+$)的还原型，但即使是还原型，大多数情况下氧化作用还是出现亢进。特别是如果有过氧化脂质，容易引起自由基连锁反应。3价铁离子 $\text{Fe}(3+)$ 通过抗坏血酸等被还原时，如果共存了过氧化脂质，则会引起自由基生成连锁反应。即，生成大量的脂质自由基，对生物体产生不良影响。

(6)还原型抗坏血酸(化学式= $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)
10 存在于生物体中，但从体外吸收，人体不能够合成。

(7)谷胱甘肽(化学式= $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$)
简称=GSH

大量存在于生物体内的SH化合物，人体也具有合成的基因。由3个氨基酸(谷氨酸-半胱氨酸-甘氨酸= Glu-Cys-Gly)形成的多肽，乙二醛酶的辅酶，具有细胞内还原剂和防老化剂的功能等。此外，谷胱甘肽具有将氧(O_2)直接(不用酶)还原的功能。

(8)半胱氨酸(Cys)

作为氨基酸的一种的SH化合物，摄取蛋白质，消化分解的最终生成物。为上述谷胱甘肽的构成要素，是具有SH基的氨基酸。象谷胱甘肽那样，2个半胱氨酸Cys分别释放1个氢原子，二硫结合(-s-s-)形成氧化型半胱氨酸。

(9)苯甲酸($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$)

几乎不存在于生物体中，在草莓类中含有0.05%左右。是基本的还原剂，具有能够不用酶而有效除去羟自由基、转变为水的功能。

(10)对氨基苯甲酸($\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$)

25 (11)没食子酸($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$) (3, 4, 5-三羟基苯甲酸)

广泛存在于植物的叶、茎、根等中，一般作为止血剂和食品用抗氧化剂(食品添加物)使用。其碱性水溶液具有特别强的还原能力。具有易与氧反应的倾向。

这里例举的催化剂仅是例示，本发明并不限于此。因此，在对本发明的催化反应有利的前提下，例如温度、超声波和搅拌等物理外力等其他参数也包括在内。

作为生成物的活性氢包括原子状氢($\cdot\text{H}$)和氢化物离子(氢化物离子 H^-)。

所述的催化剂既可分别单独使用，根据需要也可多种适当组合使用。虽然基本上按照溶解氢的水→催化剂→抗氧化对象的顺序传导电子，但除此以外，还可以溶解氢的水→酶(氢化酶)→抗氧化对象、溶解氢的水→电子导体→抗氧化对象、溶解氢的水→酶(氢化酶)→电子导体→抗氧化对象、溶解氢的水→贵金属胶体→抗氧化对象或溶解氢的水→贵金属胶体→电子导体→抗氧化对象等顺序传导电子。此外，电子传导系统也可与选自可视光、紫外线、电子射线的至少一种电磁波组合使用。

抗氧化对象

抗氧化对象是指所有因电子缺乏而引起的氧化状态或防止氧化的对象物。氧化是指利用氧、热、光、pH、离子等直接或间接的作用从对象物获得电子的现象。抗氧化对象具体来讲包括生物体细胞或工业用洗涤、食品洗涤或精密洗涤等各产业领域中的被洗涤对象，或维生素等抗氧化物质、食品、外用医药品、医药品、化妆品、饲料、后述的氧化还原色素及水本身等，这些都在本发明的技术范围内。这里例举的抗氧化对象仅是例示，本发明并不限于此。

以下，从催化剂的角度出发，对催化剂和抗氧化对象的关系进行说明。

(i) 氢氧化还原酶(氢化酶)或贵金属胶体

本发明中，催化作为溶解氢的水中所含的基质的分子状氢分解为作为生成物的活性氢的反应的是氢氧化还原酶、氢化酶或贵金属胶体。

以下考虑在还原电位水中加入氢氧化还原酶，例如氢化酶的水。例如，饮用弱碱性的还原电位水中加入了氢化酶的水时，在肠胃等消化器官的生物体细胞(抗氧化对象)中共存活性氧等氧化剂的情况下，这些氧化剂马上还原。作为其他添加物的果汁和维生素类等(抗氧化对象)共存时，还原电位水在氢化酶共存的条件下，作为这些添加物的抗氧化剂起作用。其作用机制是溶解于还原电位水的分子状氢在氢化酶的氢分解作用下解离成2个原子状的氢($H\cdot$)而活化，在水的存在下该生成的原子状氢($H\cdot$)分成质子和电子，生成的电子被供于抗氧化对象(抗氧化对象的还原)。

此外，考虑在还原电位水中加入贵金属胶体，例如铂胶体。例如，饮用弱碱性的还原电位水中加入了Pt胶体的水时，在肠胃等消化器官的生物体细胞中共存活性氧等氧化剂的情况下，这些氧化剂马上还原。作为其他添加物的果汁和维生素类等(抗氧化对象)共存时，还原电位水在Pt胶体共存的条件下，作为这些添加物的抗氧化剂起作用。其作用机制是溶解于还原电位水的

分子状氢吸附于 Pt 胶体的微粒表面的同时，解离成 2 个原子状氢(H·)而活化，在水的存在下该生成的原子状氢(H·)分成质子和电子，生成的电子被供于抗氧化对象(抗氧化对象的还原)。

该抗氧化机能由还原电位水这样的溶解氢的水、作为催化剂的氢氧化还原酶—氢化酶或贵金属胶体和消化器官的生物体细胞等抗氧化对象这三者结合才能显现。换言之，仅在必须时显现还原能力，在不需要时不起任何的作用效果。而且，从其化学成分的组成看，还原电位水只不过是对原水进行电分解而获得的非常普通的水。因此，需要特别说明的是即使在显现还原能力后，还原电位水也仍然是普通水，不会对生物体等产生任何不良的影响。换言之，获得希望的正面作用，但完全不存在负面作用，即完全不存在所谓的副作用这点与以往的抗氧化剂及活性氧消除剂有根本性的不同。

这里，引用京都大学研究院理学研究科助教樋口芳树的论文《氢氧化还原酶的 X 射线结构化学》(Spring-8 information/Vol.4 No.4 7 月，1999)。他发表了“氢氧化还原酶被称为氢化酶，是细菌中常见的蛋白质。一般是具有铁、镍等的金属蛋白质，但最近发现了完全不具备这些金属的氢化酶。利用该分子分解氢而生成的电子可顺利地促进菌体内的各种氧化还原反应。此外，由于该酶在细胞的膜表层直接控制膜内外的质子浓度梯度，还与 ATP 合成分解酶有联系，因此在细菌内的能量代谢系统中起重要的作用”的研究成果。他还在另一论文《采用了放射光的多波长异常分散法的氢化酶的 X 射线结晶结构解析》中发表了“生物获得能量的一系列反应系的中心酶是 ATP 合成分解酶。众所周知，为了活化该酶，必须在细胞膜的内外制造质子浓度梯度。氢化酶是存在于细胞膜表层的膜蛋白质，具有催化膜周边的分子状氢的氧化还原的机能。即，该氢化酶直接控制膜内外的质子浓度梯度，控制 ATP 合成分解酶的作用。因此，由于氢化酶可顺利促进生物的能量代谢系统，所以可能起到非常重要的作用。明确氢化酶的立体结构对与生命维持机理中最重要能量代谢有关的部份的结构和机能的关系的明确有非常大的意义”的研究成果。

本发明者对樋口芳树的“氢化酶直接控制膜内外的质子浓度梯度，从而控制 ATP 合成分解酶的作用。因此，氢化酶对顺利促进生物的能量代谢系统可能起到非常重要的作用。”这一结论特别关注。氢化酶对生物的上述效果和本发明的抗氧化方法、抗氧化机能水或生物体适用水用于生物体性能时的细胞水平的抗氧化机能的显现相符，证明了可以获得因质子浓度梯度的改善

而顺利促进能量代谢系统的效果。

因此，本发明的氢氧化还原酶、氢化酶或贵金属胶体能够用于与单球/巨噬细胞的机能有关或引起的疾病，特别是与巨噬细胞的机能亢进或下降有关或引起的疾病、组织或脏器的机能障碍或疾病的预防、改善或治疗，其作为医药品的原理也被揭示。

作为医药品的具体例子如下所述。即，一般水具备快速到达包括脂质膜、细胞膜或血脑屏障在内的生物体的所有部位的性质，所以通过注射、点滴、透析等操作，能够将作为氢氧化还原酶的氢化酶或贵金属胶体和溶解氢的水一起或分别送入因活性氧而引发的生物体细胞的损伤部位，获得对损伤部位的治疗效果。

作为氢氧化还原酶的氢化酶是一种蛋白质，通过注射、点滴、透析等操作将其送入生物体的损伤部位时，存在该酶对生物体的免疫系统出现排斥，引起抗原抗体反应的可能性。为了解决这个问题，可在临床应用生物体所具备的口服耐受的原理。口服耐受是指被经口/经肠侵入的外来抗原诱导的抗原特异性 T/B 细胞无反应性。简单来说就是经口摄取的物质即使是可转变为抗原的蛋白质，如果它被小肠吸收，对该物质就存在免疫相容的现象称为口服耐受，已经在试验应用该原理的治疗。因此，通过将该口服耐受原理应用于临床，能够开辟出抗氧化这种新的治疗方法。

(ii)包括可视光、紫外线或 X 射线等的电子射线

本发明中，催化作为溶解氢的水中所含的基质的分子状氢分解为作为生成物的活性氢的反应的是包括可视光、紫外线或 X 射线等的电子射线。

以下考虑使作为催化剂的例如紫外线作用于还原电位水。具体来讲，例如在对半导体基板，特别是硅基板进行表面处理过程的最终洗涤步骤中，利用还原电位水生成装置对根据需要在纯水中加入了电解助剂的被电解液进行电解处理而获得的还原电位水，对作为被洗涤对象的硅基板进行紫外线(波长 150nm~300nm 左右)照射的同时进行洗涤，通过紫外线催化剂还原电位水中的溶解氢使氢本来所具备的还原能力显现出来，其结果是能够预防硅基板的表面(抗氧化对象)的氧化或使其被还原。进行洗涤时，最好采用 pH7~13 的还原电位水。这是因为如果使用对硅基板来讲 pH 较大的溶液，能够除去硅基板上残留的氟，同时因为残留氟会存在对人体的安全性和腐蚀装置的问题，还能够预防在硅基板表面形成氧化膜。此外，在所述洗涤用途中采用本发明的情况下，最好使用采用了还原电位水生成装置的循环电解技术。如果采用循

环电解技术，则能够获得溶解氢丰富、ORP 值更低的还原电位水，由于这样的还原电位水能够发挥出良好的还原能力，所以能够进一步提高洗涤效果。

上述抗氧化机能由还原电位水这样的溶解氢的水、作为催化剂的紫外线和硅基板表面等抗氧化对象这三者结合而显现。换言之，仅在必须时显现还原能力，在不需要时不起任何的作用效果。而且，从其化学成分的组成看，还原电位水只不过是对原水进行电分解而获得的非常普通的水。因此，即使在显现还原能力后，还原电位水也仍然是普通水，不会对作为被洗涤物的硅基板表面等产生任何不良的影响。此外，由于利用其还原作用能够抑制硅氧化物的产生，所以不会产生形成元件时可能导致电特性劣化的水玻璃，能够获得与以往通过多种酸·碱水的混合液处理而获得的处理效果同等的洗涤效果。另外，与以往的方法相比，能够减少药品的使用量。从这一观点出发，能够确保过程的安全性、药品等的用量的减少及步骤的简化。

抗氧化机能水及其用途

本发明提供了抗氧化机能水，该机能水的特征是，添加了催化作为溶解氢的水中所含的基质的分子状氢分解为作为生成物的活性氢的反应的氢氧化还原酶，具体来讲为氢化酶或贵金属胶体。

采用上述构成的抗氧化机能水中包含本发明的重要的三要素中的溶解氢的水和催化剂，所以只要在以后与抗氧化对象相遇，氢所具备的潜在的还原能力被释放出来，显现本发明所特有的抗氧化机能。

但是，饮用采用上述构成的抗氧化机能水时，假设抗氧化对象为大肠，在到达大肠前氢所具备的潜在的还原能力几乎都被释放了出来，所以存在不能够达到本来的目的的问题。

因此，最好对作为催化剂的氢氧化还原酶、氢化酶或贵金属胶体进行调整该催化剂的反应时间的处理或操作。

为调整催化剂的反应时间所作的处理或操作如图 3 所示，为了在氢化酶或贵金属胶体到达例如大肠或小肠等对象部位时开始发挥本来的催化作用，包括将氢化酶等充入肠溶性胶囊等的处理，以及将加入了氢化酶的抗氧化机能水的温度和 pH 调整能不使氢化酶失活但又能控制其活性的范围内的操作等。氢化酶的最适 pH 在 9 附近，最适温度为 49℃ 左右。所有对氢化酶等或其周边环境实施上述用于调整催化剂的反应时间的处理或操作的工作都在本发明的技术范围内。

另一方面，使用贵金属胶体作为催化剂，在将其用于生物体时，必须确保

安全性。具体来讲，必须考虑到包括贵金属胶体本身的急性毒性在内的生物体亲和性。例如铂被人体摄取后，其绝大多数都经由肾脏以尿的形式被快速排出，且作为食品添加剂已得到厚生劳动省的认可，不存在生物体亲和性的问题。另一需要考虑的问题是，为了将贵金属胶体稳定且均一地分散在抗氧化机能水中，可能需要添加某些分散剂类的物质。例如，饮用或化妆用时，作为食品添加剂可从厚生劳动省认可的具有分散剂功能的物质中作适当的选择。这种情况下，最好采用在化妆品和医药品中广泛使用的低刺激性的蔗糖脂肪酸酯等。

这种抗氧化机能水可用于以下所述的产业领域。

10 第 1，应用于医学·药学领域。例如，能够用于输液制造及其他药剂的制造工序中。此外，能够作为人工透析液、腹膜灌流液和药剂等利用。籍此对活性氧引起的所有疾病进行预防和治疗，并能够减少副作用。

第 2，作为皮肤组织的氧化而造成的老化·退化的预防·治疗剂使用。例如，用于化妆水及其他化妆品的制造工序中。

15 第 3，用于抗氧化食品·机能性食品。例如，用于食品材料的制造工序。

第 4，用作饮料水和加工饮料水及其他用途。例如，作为饮料水(抗氧化水)使用时，此外，作为瓶装果汁、瓶装咖啡、瓶装水、清凉饮料等的加工饮料水的基水使用。

第 5，用于食品材料被农药·除草剂·杀虫剂等污染和劣化的改善及保鲜。20 例如，作为蔬菜瓜果等发货前的洗涤液使用。

第 6，作为食品加工制造过程中的防腐剂·保存剂·抗氧化剂等的替代品使用。具体来讲，可作为 347 类食品添加剂的替代品使用。

如前所述，本发明的重要的要素包括第 1，溶解氢的水，第 2，催化剂，第 3，抗氧化对象。这三要素有机的结合，将氢所具备的潜在的还原能力释放25 出来，显现出显著的抗氧化机能。

本发明的抗氧化方法及抗氧化机能水，通过使催化剂作用于溶解氢的水的过程，促进作为该溶解氢的水中所含的基质的分子状氢分解成作为生成物的活性氢的反应，能够使因缺乏电子而造成的氧化状态或防止氧化的抗氧化对象转变为电子充足的还原状态。籍此能够以高水平提高对人体的安全性和减少30 对环境负荷。

对附图的简单说明

图 1 为表示能斯脱公式的图。图 2 为使用了 LED 的点亮试验的说明图。图 3 为本发明的应用例的说明图。图 4 为表示利用了本发明的抗氧化方法的半导体基板的洗涤系统 100 的示意图。图 5 为表示本发明的用于洗涤系统 100 等的还原电位水生成装置 11 的基本结构的纵截面图。图 6 和图 7 表示通过亚甲蓝的颜色变化进行添加了 Pt 胶体催化剂的电解处理水的还原活性评价的试验结果。图 8 和图 9 表示通过亚甲蓝的颜色变化进行添加了 Pt 胶体催化剂的溶解氢的水的还原活性评价的试验结果。图 10 和图 11 表示通过亚甲蓝的颜色变化进行添加了 Pd 胶体催化剂的溶解氢的水的还原活性评价的试验结果。图 12 和图 13 表示通过亚甲蓝的颜色变化进行添加了贵金属混合 (Pt+Pd) 胶体催化剂的溶解氢的水的还原活性评价的试验结果。图 14 为通过亚甲蓝的颜色变化进行添加了 Pt 胶体催化剂的电解处理水 (电解处理前添加/电解处理后添加) 的还原活性评价的试验结果。图 15 和图 16 表示通过 DPPH 自由基的颜色变化进行添加了 Pt 胶体催化剂的溶解氢的水的抗氧化活性评价的试验结果。图 17 和图 18 表示通过 DPPH 自由基的颜色变化进行添加了催化剂的溶解氢的水 (脱气处理+氢气充入处理) 的抗氧化活性评价的试验结果。图 19 和图 20 表示通过亚甲蓝的颜色变化进行添加了氢化酶催化剂的溶解氢的水 (脱气处理+氢气充入处理) 的还原活性评价的试验结果。图 21 和图 22 为通过氧化还原色素氧化还原滴定进行溶解氢浓度的定量分析方法的说明图。图 23 为对比各种试样水的溶解氢浓度 DH 的实测值和实效值的说明图。

实施发明的最佳方式

以下, 参考附图对本发明的实施方式进行说明。

首先, 参考图 4 对本例的半导体基板的洗涤系统 100 进行说明。该半导体基板洗涤系统 100 包括用纯水、酸及纯水的混合溶液、碱和纯水的混合溶液等洗涤溶液对被氧化膜覆盖的半导体基板的表面部分露出而形成的裸露的图形进行表面处理的工序。这里, 本发明的抗氧化对象为半导体基板, 本发明中的催化剂采用后述的紫外线。

如图 4 所示, 该洗涤系统具备纯水生成装置 13、还原电位水生成装置 11 和处理槽 16, 由纯水生成装置 13 生成的纯水 14 被供给到还原电位水生成装置 11 的导入口 111, 通过在电极板 116 和 117 上施加电压, 纯水被电解, 形成还原电位水 15。然后, 所得还原电位水 15 被导入投入了半导体基板 (薄片) W

的处理槽 16 中。该处理槽 16 内，薄片 W 被薄片盒 17 支承，此外，在处理槽 16 设置了可密闭的盖子 18，防止来自大气的尘埃、氧及二氧化碳等的混入。

本例中，该处理槽 16 内设置了紫外线灯 19，对用上述还原电位水 15 洗涤中的薄片 W 照射紫外线，对还原电位水起到催化剂的作用。

5 这样，利用本例的还原电位水生成装置 11 获得的还原电位水只在需要的时候发挥还原能力，在不需要的时候不起任何作用效果。而且，从其化学成分的组成看，还原电位水只不过是原水进行电分解而获得的非常普通的水。因此，即使在显现还原能力后，还原电位水也仍然是普通水，不会对作为被洗涤物的硅基板表面等产生任何不良的影响。而且，由于通过其还原作用能够抑制硅氧化物的生成，所以能够在不产生水玻璃的前提下，获得与以往各种酸碱水的混合液处理的效果同等的洗涤效果。此外，与以往方法相比，可实现药品使用量的减少。从这一观点看，能够确保过程的安全性、药品等的用量的减少及步骤的简化。

10 该图中的 20 为氢氟酸容器，打开阀门 21 在还原电位水 15 中任意加入该氢氟酸容器 20 内的氢氟酸溶液，籍此能够除去硅片 W 上的氧化膜。此外，该图中的 22 为气液分离装置，通过阀门 23 能够除去混入还原电位水的不需要的气体。

以下，参考图 5 对还原电位水生成装置 11 进行详细说明。

20 本例的还原电位水生成装置 11 中形成了导入纯水等原水的导入口 111 和将生成的还原电位水取出的导出口 112，这些导入口 111 和导出口 112 之间形成了电解室 113。虽然没有特别的限定，但本例的还原电位水生成装置 11 的套管 114 的底面形成了导入口 111，该导入口 111 沿与图示纸面垂直的方向导入原水，在套管 114 的顶面形成了导出口 112，该导出口 112 沿与图示纸面垂直的方向取出电解水。

25 此外，在还原电位水生成装置 11 的左右侧壁设置了多孔性隔膜 115，以该隔膜 115 的室外分别与电极板 116 接触的状态设置。另一电极板 117 设置于电解室 113 内，其主面分别与电极板 116 面对。

30 这两对电极板 116 和 117 与直流电源 12 连接，隔着隔膜 115 相对的一对电极板 116 和 117 的一方连接阳极，另一方连接阴极。例如，在电解室 113 中生成还原电位水时，如图 5 所示，设置于电解室 113 内的电极板 117 与直流电源的阴极连接，设置于电解室 113 外的电极板 116 与阳极连接。

用电解室 113 生成电解氧化水时，设置于电解室 113 内的电极板 117 与直

流电源的阳极连接，设置于电解室 113 外的电极板 116 与阴极连接。

本例所用的隔膜 115 最好易渗透流向电解室 113 的水，且渗透的水不容易滴落。即，本例的还原电位水生成装置 11 的电解中，在隔膜 115 本身及隔膜 115 与电极板 116 之间的细小的间隙 S 中形成了水膜，通过该水膜电流过两电极 116 和 117。因此，构成该水膜的水顺次交替对提高电解效率很重要。此外，渗入到隔膜 115 的水如果从隔膜 115 和电极板 116 之间漏出，则必须进行处理，所以最好具有渗透的水不滴落程度的含水性。但是，采用固体电解质膜作为隔膜时，由于该固体电解质膜本身具有电导性，所以这种情况下可省去在隔膜 115 和电极板 116 之间形成微小的间隙 S。

10 作为隔膜 115 的一例，例示了骨架材料为聚酯无纺布或聚乙烯筛，膜材质为氯乙烯或聚偏二氯乙烯和氧化钛或聚氯乙烯，厚度为 0.1~0.3mm，平均孔径为 0.05~1.0 μ m，透水量为 1.0cc/cm²·min 以下的多孔性膜或固体电解质膜等。使用阳离子交换膜作为隔膜 115 时，可使用杜邦公司制 Nafion 膜那样的基础材料为聚四氟乙烯的阳离子交换基全氟磺酸膜，旭化成公司制 Flemion 膜那样的阳离子交换基乙烯醚和四氟乙烯的共聚体等。

另一方面，隔着隔膜 115 对置的一对电极板 116 和 117 的板间距离一般为 0mm~5.0mm，更好为 1.5mm。电极板 116 和 117 的板间距离为 0mm 是指例如用在隔膜 115 的两个主面分别直接形成了电极膜的无间隙电极的情况，但实质上具有隔膜 115 的厚度的距离。无间隙电极也可只形成于隔膜 115 的一个主面。此外，采用该无间隙电极时，最好在电极板 116 和 117 上设置使电极表面产生的气体向与隔膜 115 相反的背面侧漏掉的孔或间隙。图 5 所示的电解槽中设置的电极板也可采用电极板 116 和 117 中设置了孔或间隙的结构。

对设置于电解室 113 内的电极板 117 和 117 的板间距离无特别限定，一般为 0.5mm~5mm，更好为 1mm。

25 采用以上构成的还原电位水生成装置 11 生成还原电位水时，首先，使设置于电解室 113 内的 2 块电极板 117 和 117 与直流电源 12 的负极(-)连接，同时使设置于电解室 113 外的电极板 116 和 116 与直流电源 12 的正极(+)连接，对隔着隔膜 115 分别对置的两对电极板 116 和 117 施加电压。然后，从导入口 111 导入纯水等，在电解室 113 进行水的电解，在电极板 117 的表面及其近旁发生 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$ 的反应。此外，在隔着隔膜 115 的电解室 113 外的电极板 116 表面，即该电极板 116 和隔膜 115 之间发生 $\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}^+ + 1/2 \cdot \text{O}_2 \uparrow$ 的反应。

H⁺离子在被隔膜 115 蓄积的同时通过隔膜，其一部分通过阴极板 117 接受电子 e⁻，转变为氢气，溶于阴极侧的生成电解水中。这样，在阴极(即电解室 113 内)中生成的电解水就转变为氧化还原电位(ORP)低于采用以往的有隔膜的电解技术生成的电解水的还原电位水。

- 5 通过隔膜 115 的 H⁺离子的剩余部分与电解室 113 中的 OH⁻离子反应形成水，所以在电解室 113 生成的还原电位水的 pH 接近中性。即，获得 pH 值不那么高、ORP 值较低的还原电位水。生成的含有氢氧化物离子的还原电位水从导出口 112 供给。

- 10 通过上述电解处理得到的还原电位水要达到所希望的 pH 时，可用邻苯二甲酸盐、磷酸盐、硼酸盐等 pH 缓冲作用盐的溶液预先对原水的 pH 值进行调整。这是因为还原电位水生成装置 11 中原水的 pH 没有太大变化的缘故。具体来讲，例如用于硅基板的洗涤和饮料用途时，如果 pH 希望倾向于碱性，则可将原水的 pH 值调整为碱性附近。此外，用于饮料、注射液、点滴液或透析液时，如果 pH 值希望接近中性，则可将原水的 pH 值调整为中性附近。此外，
15 用于化妆品时，如果 pH 值希望为弱酸性，则可将原水的 pH 值调整为弱酸性。

- 顺便说一下，对上述实施方式中的图 5 所示的生成还原电位水的装置进行了说明，但该装置 11 同样适用于生成氧化电位水的情况。这种情况下，设置于电解室 113 内的 2 块电极板 117 和 117 与直流电源 12 的阳极(+)连接的同时，设置于电解室 113 外的电极板 116 和 116 与直流电源的阴极(-)连接，可
20 对隔着隔膜 115 分别对置的二对电极板 116 和 117 施加电压。

从导入口 111 导入纯水等后，在电解室 113 进行水的电解，在电极板 117 的表面及其附近产生 $H_2O - 2e^- \rightarrow 2H^+ + 1/2 \cdot O_2 \uparrow$ 的反应。此外，在隔着隔膜 115 的电解室 113 外的电极板 116 表面，即该电极板 116 和隔膜 115 之间的水膜发生 $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \uparrow$ 的反应。

- 25 OH⁻离子在被隔膜 115 蓄积的同时通过隔膜，其一部分向阴极板 117 转移电子 e⁻，转变为氧气，溶于阳极侧的生成电解水中。这样，在阳极(即电解室 113 内)中生成的电解水就转变为氧化还原电位(ORP)高于采用以往的有隔膜的电解技术生成的电解水的氧化电位水。

- 30 通过隔膜 115 的 OH⁻离子的剩余部分与电解室 113 中的 H⁺离子反应形成水，所以在电解室 113 生成的氧化电位水的 pH 接近中性。即，获得 pH 值不那么低、ORP 值较高的氧化电位水。生成的含有氢离子的氧化电位水从导出口 112 供给。

顺便说一下，采用图 5 所示的还原电位水生成装置 11，设置于电解室 113 内的 2 块电极板 117 和 117 与直流电源 12 的阴极(-)连接的同时，设置于电解室 113 外的电极板 116 和 116 与直流电源 12 的阳极(+)连接(电极板的有效面积为 1dm^2)，以每分钟 1 升的流速在 5A 的恒电流的电解条件下，以连续通水的方式对 pH 为 7.9，ORP 为 +473mV 的藤泽市的自来水进行电解处理。此时，隔膜 115 采用作为阳离子交换膜的杜邦公司制 Nafion 膜，电极板 116 和 117 间的距离为 1.2mm，电解室 113 内的电极板 117 和 117 间的距离为 1.4mm。其结果是，电解处理刚结束所获得的还原电位水的 pH 为 9.03、ORP 为 -720mV。然后静置还原电位水，测定 5 分钟后、10 分钟后及 30 分钟后的 pH 及 ORP。5 分钟后的 pH=8.14、ORP=-706mV，10 分钟后的 pH=8.11、ORP=-710mV，30 分钟后的 pH=8.02、ORP=-707mV。即，电解处理刚结束时，该处理水的 pH 虽然超过 9，但 pH 值马上下降，降至 pH8 附近时趋于稳定。这是因为在隔膜 115 和阳极板 116 间的水膜附近生成的 H^+ 离子通过隔膜 115 转移到电解室 113 后，与该电解室 113 内的 OH^- 离子进行中和反应形成水，在静置电解处理后的还原电位水时该中和反应持续进行直到达到浓度化学平衡的缘故。

添加了贵金属胶体的溶解氢的水的还原活性/自由基消除活性的评价试验

以下，用实施例和参考例表示在本发明的溶解氢的水中加入贵金属胶体催化剂(Pt 胶体/Pd 胶体)时，通过该溶解氢的水中所含的无化学活性的分子状氢的活化而显现还原活性或自由基消除活性的各评价试验。

上述两种评价试验的还原活性评价试验中，作为抗氧化对象使用了亚甲蓝(四甲基硫堇氯化物： $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{C}_1\text{N}_3\text{S} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$)。在自由基消除活性的评价试验中，作为抗氧化对象使用了在水溶液中比较稳定的自由基-DPPH 自由基(1,1-二苯基-2-三硝基苯肼)。

对抗氧化对象使用了氧化还原色素范畴内的亚甲蓝时的还原活性评价原理进行说明，氧化型亚甲蓝水溶液(吸收极大波长在 665nm 左右，以下有时将亚甲蓝称为“MB”)呈蓝色，但其被还原后的还原型亚甲蓝(无色亚甲蓝)由蓝色转变为无色。根据该蓝色的消失程度对还原活性，即还原能力进行评价。由于还原型亚甲蓝的溶解度较低，所以产生了白色沉淀物，再氧化后回到原来的氧化型亚甲蓝，呈蓝色。即，亚甲蓝水溶液的颜色反应是可逆的。

对使用作为抗氧化对象的 DPPH 自由基时的自由基消除活性评价原理进行说明，DPPH 自由基水溶液(吸收极大波长在 520nm 左右，以下有时将其称为“DPPH”)呈现深红色，该 DPPH 被还原不再是自由基时，这种深红色褪去。

根据褪色程度对自由基消除活性，即抗氧化能力进行评价。DPPH 自由基水溶液的颜色反应是不可逆的。

- 对评价试验的说明按照(1)根据亚甲蓝的颜色变化对添加了 Pt 胶体催化剂的电解处理水的还原活性进行评价，(2)根据亚甲蓝的颜色变化对添加了 Pt 胶体/Pd 胶体催化剂的溶解氢的水(脱气处理+氢气充入处理)的还原活性进行评价，(3)根据亚甲蓝的颜色变化对添加了 Pt 胶体催化剂的电解处理水(电解处理前添加/电解处理后添加)的还原活性进行评价，(4)根据 DPPH 自由基的颜色变化对添加了 Pt 胶体催化剂的电解处理水的抗氧化活性进行评价，(5)根据 DPPH 自由基的颜色变化对添加了催化剂的溶解氢的水(脱气处理+氢气充入处理)的抗氧化活性进行评价的顺序进行。

(1)利用亚甲蓝的颜色变化对添加了 Pt 胶体催化剂的电解处理水的还原活性进行评价

(1-A)还原能力的评价试验顺序

- 将和光纯药工业株式会社制的标准缓冲液 6.86(磷酸盐水溶液)及 9.18(硼酸盐水溶液)分别用精制水稀释 10 倍，调制成 pH 缓冲水溶液。以下，分别称之为“基本水 6.86”和“基本水 9.18”。此外，将田中贵金属制铂胶体的 4% 溶液 0.6g 溶于 500mL 的和光纯药工业株式会社制蒸馏水而形成的溶液称为“Pt 标准液”。Pt 标准液的铂成分的浓度 $C(\text{Pt})$ 由计算式 $C(\text{Pt}) = 0.6\text{g} \times 0.04 / 500\text{mL}$ 算得为 48mg/L。采用上述 2 种基本水 6.86 和 9.18 以及 Pt 标准液，调制出各 4 种、总共 8 种试样水溶液，分别如下所述。

- i. 基本水(6.86)，
- ii. 在基本水(6.86)1494mL 中加入了 6mL 的 Pt 标准液而形成的添加了 Pt 胶体的水溶液，
- iii. 电解处理基本水(6.86)而形成的水溶液，
- iv. 在基本水(6.86)1494mL 中加入 6mL 的 Pt 标准液，形成添加了 Pt 胶体的水溶液，再对该水溶液进行电解处理而形成的水溶液，
- v. 基本水(9.18)，
- vi. 在基本水(9.18)1494mL 中加入了 6mL 的 Pt 标准液而形成的添加了 Pt 胶体的水溶液，
- vii. 电解处理基本水(9.18)而形成的水溶液，
- viii. 在基本水(9.18)1494mL 中加入 6mL 的 Pt 标准液，形成添加了 Pt 胶体的水溶液，再对该水溶液进行电解处理而形成的水溶液。

测定上述 i~viii 的总共 8 种试样水溶液的 pH、ORP(mV)、温度 T(°C)、Pt 胶体的浓度，结果如以下表 2 所示。

表 2

试样编号	基本水 6.86				基本水 9.18			
	i	ii	iii	iv	v	vi	vii	viii
pH	7.0	7.0	7.1	7.1	9.1	9.1	9.5	9.5
ORP(mV)	186	186	-625	-624	130	130	-745	-745
Pt 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	0	192	0	192	0	192	0	192
温度(°C)	20	20	20	20	20	20	20	20

- 5 为了研究上述 i~viii 的 8 种试样水溶液的还原活性，在 350mL 的各种水溶液中加入 10mL 的亚甲蓝(1g/L 浓度)溶液，将亚甲蓝的摩尔浓度调整为 74.4 μM ，用分光光度计测定各试样水溶液的亚甲蓝吸光度(A589，波长 589nm 的吸光度)。

(1-B)参考例及实施例的揭示

- 10 (参考例 1)

将在作为试样 i 的基本水 6.86 的未添加催化剂的水溶液中加入了亚甲蓝的水溶液的亚甲蓝吸光度(A589)作为参考例 1，其结果如图 6 所示。

(参考例 2)

- 15 将在作为试样 ii(基本水 6.86+Pt 标准液)的添加了催化剂的水溶液中加入了亚甲蓝的水溶液的亚甲蓝吸光度(A589)作为参考例 2，其结果如图 6 所示。

(参考例 3)

将在作为试样 iii(基本水 6.86+电解处理)的未添加催化剂的电解处理水中加入了亚甲蓝的水溶液的亚甲蓝吸光度(A589)作为参考例 3，其结果如图 6 所示。

- 20 (实施例 1)

将在作为试样 iv(基本水 6.86+电解处理+Pt 标准液)的添加了催化剂的电解处理水中加入了亚甲蓝的水溶液的亚甲蓝吸光度(A589)作为实施例 1，其结果与参考例 1~3 对比，同示于图 6。

(参考例 4)

- 25 将在作为试样 v 的基本水 9.18 的未添加催化剂的水溶液中加入了亚甲蓝的水溶液的亚甲蓝吸光度(A589)作为参考例 4，其结果如图 7 所示。

(参考例 5)

将在作为试样 vi(基本水 9.18+Pt 标准液)的添加了催化剂的水溶液中加入了亚甲蓝的水溶液的亚甲蓝吸光度(A589)作为参考例 5, 其结果如图 7 所示。

(参考例 6)

5 将在作为试样 vii(基本水 9.18+电解处理)的未添加催化剂的电解处理水中加入了亚甲蓝的水溶液的亚甲蓝吸光度(A589)作为参考例 6, 其结果如图 7 所示。

(实施例 2)

10 将在作为试样 viii(基本水 9.18+电解处理+Pt 标准液)的添加了催化剂的电解处理水中加入了亚甲蓝的水溶液的亚甲蓝吸光度(A589)作为实施例 2, 其结果与参考例 4~6 对比, 同示于图 7。

(1-C) 实施例的考察

15 将实施例 1 和 2 的结果与参考例 1~6 的结果作对比并考察, 结果发现实施例 1 和 2 的添加了催化剂的电解处理水与参考例 1~6 相比, 不论 pH 的差如何, 都能够特别有效地还原亚甲蓝, 可以说添加了催化剂的电解处理水显现出较大的还原活性。此外, 目视确认亚甲蓝水溶液有无呈现蓝色, 结果发现只有实施例 1 和 2 的添加了催化剂的电解处理水呈现无色透明, 确认亚甲蓝的蓝色消失。参考例 1~6 未能够确认亚甲蓝的蓝色消失。另外, 能够通过目视确认实施例 1 和 2 的添加了催化剂的溶解氢的水中有大量白色沉淀物。

20 (2) 通过亚甲蓝的颜色变化对添加了 Pt 胶体/Pd 胶体催化剂的溶解氢的水(脱气处理+氢气充入处理)的还原活性进行评价

(2-A) 还原能力的评价试样顺序

25 将株式会社ニッポンジーン制造、和光纯药工业株式会社销售的特注 1M 的 Tris-HCl(pH7.4)和同样的 1M 的 Tris-HCl(pH9.0)分别用和光纯药工业株式会社制蒸馏水稀释 20 倍, 调制出 Tris-HCl 的 50mM 浓度的水溶液。以下, 将这 2 种稀释水分别称为“基本水 7.4”和“基本水 9.0”。此外, 将田中贵金属制钯胶体的 4%溶液 0.6g 溶于 500mL 的和光纯药工业株式会社制蒸馏水而形成的溶液称为“Pd 标准液”。Pd 标准液的钯成分的浓度 C(Pd)的计算式与 Pt 胶体相同, $C(Pd) = 0.6g \times 0.04 / 500mL = 48mg/L$ 。

30 然后, 分别取用 84mL 的基本水 7.4 和基本水 9.0, 在其中分别加入 4mL 的浓度 1g/L 的 MB 水溶液, 调制出加入了浓度 $121.7 \mu M$ 的 MB 的基本水 7.4 和基本水 9.0。接着, 每次 50mL 将加入了 MB 的基本水 7.4 及 9.0 分别装入脱气瓶中, 用真空泵脱气 10 分钟后, 进行 10 分钟充入氢气的操作, 重复 3 次。

该操作是为了除去溶解氢的水中的氢以外的气体成分。

分别采集 3mL 以上获得的充入了氢气的加入了 MB 的基本水 7.4 及基本水 9.0, 将其投入预先进行了氢气置换的密闭系的石英容器中。然后, 测定 Pt 标准液、Pd 标准液或 Pt 标准液和 Pd 标准液的摩尔比约为 1 的混合溶液分别加入该石英容器时的亚甲蓝的吸光度变化(ΔA_{572} , 波长 572nm 时的吸光度变化)。

(2-B) 实施例的揭示

(实施例 3)

在加入 MB 的溶解氢的水(加入 MB 的基本水 7.4+脱气处理+氢气充入处理)中加入 Pt 标准液, 使 Pt 胶体浓度达到 $190 \mu\text{g/L}$, 将所得水溶液的亚甲蓝吸光度变化(ΔA_{572})作为实施例 3, 其结果分别如图 8 和 9 所示。

(实施例 4)

在加入 MB 的溶解氢的水(加入 MB 的基本水 9.0+脱气处理+氢气充入处理)中加入 Pt 标准液, 使 Pt 胶体浓度达到 $190 \mu\text{g/L}$, 将所得水溶液的亚甲蓝吸光度变化(ΔA_{572})作为实施例 4, 其结果与实施例 3 相比, 同示于图 8。实施例 3 和实施例 4 的各试样水的不同点在于 pH。

(实施例 5)

在加入 MB 的溶解氢的水(加入 MB 的基本水 7.4+脱气处理+氢气充入处理)中加入 Pt 标准液, 使 Pt 胶体浓度达到 $95 \mu\text{g/L}$, 将所得水溶液的亚甲蓝吸光度变化(ΔA_{572})作为实施例 5, 其结果与实施例 3 相比, 同示于图 9。实施例 3 和实施例 5 的各试样水的不同点在于 Pt 胶体浓度。

(实施例 6)

在加入 MB 的溶解氢的水(加入 MB 的基本水 7.4+脱气处理+氢气充入处理)中加入 Pd 标准液, 使钯胶体浓度达到 $444 \mu\text{g/L}$, 将所得水溶液的亚甲蓝吸光度变化(ΔA_{572})作为实施例 6, 其结果分别如图 10 和 11 所示。

(实施例 7)

在加入 MB 的溶解氢的水(加入 MB 的基本水 9.0+脱气处理+氢气充入处理)中加入 Pd 标准液, 使钯胶体浓度达到 $444 \mu\text{g/L}$, 将所得水溶液的亚甲蓝吸光度变化(ΔA_{572})作为实施例 7, 其结果与实施例 6 相比, 同示于图 10。实施例 6 和实施例 7 的各试样水的不同点在于 pH。

(实施例 8)

在加入 MB 的溶解氢的水(加入 MB 的基本水 7.4+脱气处理+氢气充入处理)

中加入 Pd 标准液，使钯胶体浓度达到 $111\ \mu\text{g/L}$ ，将所得水溶液的亚甲蓝吸光度变化(ΔA_{572})作为实施例 8，其结果与实施例 6 相比，同示于图 11。实施例 6 和实施例 8 的各试样水的不同点在于钯胶体浓度。

(实施例 9)

- 5 在加入 MB 的溶解氢的水(加入 MB 的基本水 7.4+脱气处理+氢气充入处理)中加入 Pt 标准液和 Pd 标准液的摩尔比约为 1 的混合溶液，使贵金属混合(Pt+Pd)胶体浓度达到 $160\ \mu\text{g/L}$ ，将所得水溶液的亚甲蓝吸光度变化(ΔA_{572})作为实施例 9，其结果分别示于图 12 和图 13。

(实施例 10)

- 10 在加入 MB 的溶解氢的水(加入 MB 的基本水 9.0+脱气处理+氢气充入处理)中加入与实施例 9 同样的混合溶液，使贵金属混合(Pt+Pd)胶体浓度达到 $160\ \mu\text{g/L}$ ，将所得水溶液的亚甲蓝吸光度变化(ΔA_{572})作为实施例 10，其结果与实施例 9 相比，同示于图 12。实施例 9 和实施例 10 的各试样水的不同点在于 pH。

- 15 (实施例 11)

在加入 MB 的溶解氢的水(加入 MB 的基本水 7.4+脱气处理+氢气充入处理)中加入与实施例 9 同样的混合溶液，使贵金属混合(Pt+Pd)胶体浓度达到 $80\ \mu\text{g/L}$ ，将所得水溶液的亚甲蓝吸光度变化(ΔA_{572})作为实施例 11，其结果与实施例 9 相比，同示于图 13。实施例 9 和实施例 11 的各试样水的不同点在于

20 贵金属(Pt+Pd)胶体浓度。

(2-C) 实施例的考察

对比实施例 3 和 4 的图 8 表示 pH7.4 及 pH9.0 时的添加 Pt 胶体的溶解氢的水的 MB 还原活性。该图显示，MB 还原活性没有因 pH 的差异而出现较大不同，两者都显现出较高的 MB 还原活性。

- 25 对比实施例 3 和 5 的图 9 表示 Pt 胶体浓度为 $95\ \mu\text{g/L}$ 及 $190\ \mu\text{g/L}$ 时的添加 Pt 胶体的溶解氢的水的 MB 还原活性。该图显示，Pt 胶体浓度高的一方的 MB 还原活性也较高。因此，要提高 MB 还原活性，可以考虑提高 Pt 胶体浓度。

- 对比实施例 6 和 7 的图 10 表示 pH7.4 及 pH9.0 时的添加 Pd 胶体的溶解氢的水的 MB 还原活性。该图显示，MB 还原活性没有因 pH 的差异而出现较大不同，两者都显现出较高的 MB 还原活性。
- 30

对比实施例 6 和 8 的图 11 表示 Pd 胶体浓度为 $111\ \mu\text{g/L}$ 及 $444\ \mu\text{g/L}$ 时的添加 Pd 胶体的溶解氢的水的 MB 还原活性。该图显示，Pd 胶体浓度高的一方

的 MB 还原活性也较高。因此, 要提高 MB 还原活性, 可以考虑提高 Pd 胶体浓度。

对比实施例 9 和 10 的图 12 表示 pH7.4 及 pH9.0 时的添加贵金属混合 (Pt+Pd) 胶体的溶解氢的水的 MB 还原活性。该图显示, MB 还原活性没有因 pH 的差异而出现较大不同, 两者都显现出较高的 MB 还原活性。

对比实施例 9 和 11 的图 13 表示贵金属混合 (Pt+Pd) 胶体浓度为 $80 \mu\text{g/L}$ 及 $160 \mu\text{g/L}$ 时的添加贵金属混合 (Pt+Pd) 胶体的溶解氢的水的 MB 还原活性。该图显示, 贵金属混合 (Pt+Pd) 胶体浓度高的一方的 MB 还原活性也较高。因此, 要提高 MB 还原活性, 可以考虑提高贵金属混合 (Pt+Pd) 胶体浓度。

此外, 如果对比图 8(实施例 3、4, 添加 Pt 胶体的溶解氢的水的 MB 还原活性)和图 10(实施例 6、7, 添加 Pd 胶体的溶解氢的水的 MB 还原活性), 可知虽然实施例 3 和 4 的浓度较低, 但与实施例 6 和 7 显现出同等的 MB 还原活性。此外, 对比两者的摩尔浓度 (μM), Pt 胶体为 $0.98 \mu\text{M}$, 而 Pd 胶体为 $4.17 \mu\text{M}$, Pt 胶体较低。因此, 对于本发明的贵金属催化剂所期待的 MB 还原活性, 从获得同等的 MB 还原活性所需的用量较少的角度考虑, Pt 胶体比 Pd 胶体更佳。

另一方面, 比较图 8(实施例 3、4, 添加 Pt 胶体的溶解氢的水的 MB 还原活性)和图 12(实施例 9、10, 添加贵金属混合 (Pt+Pd) 胶体的溶解氢的水的 MB 还原活性), 两者都显现出良好的 MB 还原特性。再比较两者的摩尔浓度 (μM), Pt 胶体为 $0.98 \mu\text{M}$, 而贵金属混合 (Pt+Pd) 胶体为 $1.07 \mu\text{M}$, 两者几乎相同。因此, 对于本发明的贵金属催化剂所期待的 MB 还原活性, Pt 胶体与贵金属混合 (Pt+Pd) 胶体大致同等。

(3)通过亚甲蓝的颜色变化, 对添加 Pt 胶体催化剂的电解处理水(电解处理前添加/电解处理后添加)的还原活性进行评价

(3-A)还原能力的评价试验顺序

调制 2000mL 与上述 (1-A) 同样的基本水 6.86, 在其中的 1000mL 中加入 4mL 的 Pt 标准液, 调制出约 1L 的加入 Pt 胶体的基本水 6.86。剩余的 1000mL 中未加入 Pt 胶体。这样就分别调制出约 1L 的无 Pt 胶体的基本水 6.86 和约 1L 的加入 Pt 胶体的基本水 6.86。

然后, 分别对这两种试样进行电解处理, 分别集取 2.86mL 所得的电解处理水(溶解氢的水), 并将它们投入预先进行了氢气置换的密闭系的石英容器中。

然后，在无 Pt 胶体的杯中加入 0.14mL 的 1g/L 浓度的亚甲蓝水溶液，该水溶液预先进行了脱气处理并充入了氢气。将这两个容器放入分光光度计待机。

- 接着，在无 Pt 胶体的容器中添加 12 μ L 的浓度 48mg/L 的 Pt 胶体溶液。
- 5 另一方面，在加入了 Pt 胶体的容器中加入 0.14mL 的浓度 1g/L 的亚甲蓝水溶液，该水溶液预先进行了脱气处理并充入了氢气，用分光光度计开始这两个容器中的溶液的测定。在这两个容器中添加的 Pt 胶体的浓度都约为 182 μ g/L。

(3-B) 实施例的揭示

(实施例 12)

- 10 将在电解前添加催化剂的电解处理水(加入 MB 的基本水 6.86+在电解前添加 Pt 胶体)的测定开始到测定进行了 30 分钟之间的亚甲蓝吸光度(A572, 波长 572nm 时的吸光度)的最小值作为实施例 12, 其结果如图 14 所示。

(实施例 13)

- 15 将在电解后添加催化剂的电解处理水(加入 MB 的基本水 6.86+在电解后添加 Pt 胶体)的测定开始到测定进行了 30 分钟之间的亚甲蓝吸光度(A572)的最小值作为实施例 13, 其结果与实施例 12 对比, 同示于图 14。

(3-C) 实施例的考察

- 对比实施例 12 和 13 的图 14 表示 Pt 胶体的添加时间(电解处理前或后)不同时的电解处理水的 MB 还原活性。从该图可知, Pt 胶体在电解处理前加入能够获得更高的 MB 还原活性。其理由目前还在研究中, 可能是因为作为 MB 还原活性根源的活性氢使电解处理水中的氧等氧化物质所具有的氧化能力无效化所致。这是从加入 Pt 胶体的活性碳处理水为原水进行了电解处理的电解处理水的溶解氧的浓度的测定在电解处理后马上进行、该电解处理水的溶解氧浓度几乎为零导出的推论。这并不限于电解处理的例子, 即使在氢气充入处理和氢气吹泡处理中, 从获得更高的 MB 还原活性考虑(源自使氧等氧化物质所具有的氧压力失效), 也是在处理前添加催化剂比较好。此外, 在原水中添加还原剂进行处理而获得溶解氢的水的情况下, 与上述同样, 从获得更高的 MB 还原活性考虑, 最好预先在原水中加入 Pt 胶体。催化剂并不仅限于 Pt 胶体, Pd 胶体、Pt 胶体和 Pd 胶体的混合胶体也是如此, 从获得更高的 MB 还原活性考虑, 最好在处理前添加催化剂。
- 20
- 25
- 30

(4) 通过 DPPH 自由基的颜色变化, 对添加 Pt 胶体催化剂的电解处理水的抗氧化活性进行评价

(4-A) 抗氧化活性评价试验顺序

与上述(1-A)调制的试样水溶液一样,为了分别对表2所示的试样 i~viii 的总共8种试样水溶液所具有的抗氧化活性进行研究,在16mL各水溶液中加入4mL的DPPH(0.16g/L浓度)溶液,使DPPH的摩尔浓度达到81.15(μ M),用分光光度计测定添加DPPH3分钟后的各试样水溶液的DPPH吸光度变化(ΔA_{540} ,波长540nm的吸光度变化)。

(4-B) 参考例及实施例的揭示

(参考例7)

将在作为试样 i 的基本水 6.86 的未添加催化剂的水溶液中加入了 DPPH 的水溶液的 DPPH 吸光度差(ΔA_{540})作为参考例7,其结果如图15所示。该图中的 DPPH 吸光度变化(ΔA_{540})表示该试样 i(空白)的吸光度与试样 i~iv 的吸光度的差值。因此,参考例7的 DPPH 吸光度变化(ΔA_{540})为零。

(参考例8)

将在作为试样 ii(基本水 6.86+Pt 标准液)的添加催化剂的水溶液中加入 DPPH 的水溶液的 DPPH 吸光度变化(ΔA_{540})作为参考例8,其结果如图15所示。

(参考例9)

将在作为试样 iii(基本水 6.86+电解处理)的未添加催化剂的电解水中加入了 DPPH 的水溶液的 DPPH 吸光度变化(ΔA_{540})作为参考例9,其结果如图15所示。

(实施例14)

将在作为试样 iv(基本水 6.86+电解处理+Pt 标准液)的添加催化剂的电解水中加入了 DPPH 的水溶液的 DPPH 吸光度变化(ΔA_{540})作为实施例14,其结果与参考例7~9作比较,同示于图15。

(参考例10)

将在作为试样 v 的基本水 9.18 的未添加催化剂的水溶液中加入了 DPPH 的水溶液的 DPPH 吸光度变化(ΔA_{540})作为参考例10,其结果如图16所示。该图中的 DPPH 吸光度变化(ΔA_{540})表示该试样 v(空白)的吸光度与试样 v~viii 的吸光度的差值(ΔA_{540})。因此,参考例10的 DPPH 吸光度变化(ΔA_{540})为零。

(参考例11)

将在作为试样 vi(基本水 9.18+Pt 标准液)的添加催化剂的水溶液中加入

了 DPPH 的水溶液的 DPPH 吸光度变化(ΔA_{540})作为参考例 11, 其结果如图 16 所示。

(参考例 12)

5 将在作为试样 vii(基本水 9.18+电解处理)的未添加催化剂的电解水中加入了 DPPH 的水溶液的 DPPH 吸光度变化(ΔA_{540})作为参考例 12, 其结果如图 16 所示。

(实施例 15)

10 将在作为试样 viii(基本水 9.18+电解处理+Pt 标准液)的添加催化剂的电解水中加入了 DPPH 的水溶液的 DPPH 吸光度变化(ΔA_{540})作为实施例 15, 其结果与参考例 10~12 作比较, 同示于图 16。

(4-C) 实施例的考察

15 将实施例 14、15 的结果与参考例 7~12 作比较, 基本水 6.86 及 9.18 中, 实施例 14 和 15 的添加催化剂的电解处理水与参考例 7~12 相比, DPPH 自由基特异性地消除了, 显现出较强的抗氧化活性或自由基消除活性。顺便说一下, Pt 胶体催化剂在电解处理前加入。此外, 如图 15 所示, 参考例 9 虽然是未添加催化剂的电解处理水, 但仍确认其 DPPH 自由基消除活性。这就说明因为有高浓度氢溶解的电解处理水因其 pH 等条件, 即使没有催化剂的帮助其抗氧化活性也可能显现。

20 (5) 通过 DPPH 自由基的颜色变化对添加催化剂的溶解氢的水(脱气处理+氢气充入处理)的抗氧化活性进行评价

(5-A) 抗氧化活性评价试验顺序

25 与上述(2-A)同样, 准备“基本水 7.4”和“基本水 9.0”。然后, 分别取 50mL 的 $406 \mu\text{M}$ 的 DPPH 溶液、基本水 7.4 及基本水 9.0, 在真空泵中进行 10 分钟的脱气后充入氢气 10 分钟, 将此操作重复 3 次。该操作是为了除去溶解氢的水中的氢以外的气体成分。

取 0.3mL 以上获得的充入了氢气的 DPPH 溶液, 并分别取 2.7mL 的基本水 7.4 及基本水 9.0, 并投入预先进行了氢气置换的密闭系的石英容器中, 用分光光度计在 30 分钟内分别测定相同石英容器中的加入 Pt 标准液和未加入 Pt 标准液的水溶液的 DPPH 的吸光度变化(ΔA_{540} , 波长 540nm 的吸光度变化)。

30 (5-B) 参考例及实施例的揭示

(参考例 13)

将在溶解氢的水(基本水 7.4+脱气处理+充入氢气的处理)中未加入 Pt 标

准液的水溶液的 DPPH 的吸光度变化(ΔA_{540})作为参考例 13, 其结果示于图 17。

(实施例 16)

5 将在溶解氢的水(基本水 7.4+脱气处理+充入氢气的处理)中加入 Pt 标准液的水溶液的 DPPH 的吸光度变化(ΔA_{540})作为实施例 16, 其中的 Pt 胶体浓度为 $190 \mu\text{g/L}$, 其结果与参考例 13 作比较, 并同示于图 17。参考例 13 和实施例 16 的不同点在于有无添加 Pt 胶体。

(参考例 14)

10 将在溶解氢的水(基本水 9.0+脱气处理+充入氢气的处理)中未加入 Pt 标准液的水溶液的 DPPH 的吸光度变化(ΔA_{540})作为参考例 14, 其结果示于图 18。

(实施例 17)

15 将在溶解氢的水(基本水 9.0+脱气处理+充入氢气的处理)中加入 Pt 标准液的水溶液的 DPPH 的吸光度变化(ΔA_{540})作为实施例 17, 其中的 Pt 胶体浓度为 $190 \mu\text{g/L}$, 其结果与参考例 14 作比较, 并同示于图 18。参考例 14 和实施例 17 的不同点在于有无添加 Pt 胶体。

(5-C) 实施例的考察

20 比较参考例 13 和实施例 16 的图 17 表示不同点在于有无添加 Pt 胶体的 pH7.4 的溶解氢的水的 DPPH 自由基消除活性。从该图可知, 无 Pt 胶体的参考例 13 和 14 只有测定时间(30 分钟)内自然褪色程度的吸光度变化, 而加入了 Pt 胶体的实施例 16 和 17 则观察到超过自然褪色程度的明显的 DPPH 自由基消除活性。此外, 没有因 pH 的不同出现 DPPH 自由基消除活性的差别。

添加氢化酶催化剂的溶解氢的水的还原活性评价试验

25 以下, 对本发明的溶解氢的水中加入氢化酶催化剂时、因该溶解氢的水中所含的无化学活性的分子状氢活化而显现的还原活性进行评价, 分别以实施例和参考例表示。该还原活性评价试验中, 与添加贵金属胶体催化剂的溶解氢的水的还原活性评价试验一样, 作为抗氧化对象使用了氧化还原色素亚甲蓝。这种情况的还原活性评价原理与在上述贵金属胶体催化剂所作的说明相同, 所以省略不再重复说明。

30 (6) 通过亚甲蓝的颜色变化对添加氢化酶催化剂的溶解氢的水(脱气处理+氢气充入处理)的还原活性进行评价

(6-A) 还原活性评价试验顺序

与上述(2-A)同样, 准备“基本水 7.4”和“基本水 9.0”。然后, 分别取 84mL 的 $406\ \mu\text{M}$ 的基本水 7.4 及基本水 9.0, 在其中分别加入 4mL 的浓度 1g/L 的 MB 水溶液, 各调制出浓度 $121.7\ \mu\text{M}$ 的加入 MB 的基本水 7.4 及基本水 9.0。然后, 分别取 50mL 的加入 MB 的基本水 7.4 及 9.0, 在真空泵中进行 10 分钟

5 的脱气后充入氢气 10 分钟, 将此操作重复 3 次。该操作是为了除去溶解氢的水中的氢以外的气体成分。另外, 将用蒸馏水稀释了 4 倍的浓度 $125\ \mu\text{M}$ 的氢化酶溶液投入 1mL 用微囊中, 通过在该胶囊中充入氮气(惰性气体)除去氧。

分别取 0.3mL 以上获得的充入了氢气的加入 MB 的基本水 7.4 及基本水 9.0, 并投入预先进行了氢气置换的密闭系的石英容器中, 测定将上述调制的氢化酶溶液加入石英容器时的亚甲蓝的吸光度变化(ΔA_{572})。

10

(6-B)参考例及实施例的揭示

(实施例 18)

将在加入 MB 的溶解氢的水(加入 MB 的基本水 7.4+脱气处理+充入氢气的处理)中加入了 $10\ \mu\text{L}$ 的以上调制的氢化酶溶液的水溶液的亚甲蓝的吸光度变化(ΔA_{572})作为实施例 18, 其结果如图 19 所示。

15

(参考例 15)

将在加入 MB 的溶解氢的水(加入 MB 的基本水 7.4+脱气处理+充入氢气的处理)中未加入氢化酶溶液的水溶液的亚甲蓝的吸光度变化(ΔA_{572})作为参考例 15, 其结果与实施例 18 作比较, 同示于图 19。实施例 18 与参考例 15 的

20 各试样水的不同点在于有无添加氢化酶。

(实施例 19)

将在加入 MB 的溶解氢的水(加入 MB 的基本水 9.0+脱气处理+充入氢气的处理)中加入了 $10\ \mu\text{L}$ 的以上调制的氢化酶溶液的水溶液的亚甲蓝的吸光度变化(ΔA_{572})作为实施例 19, 其结果如图 20 所示。

(参考例 16)

25

将在加入 MB 的溶解氢的水(加入 MB 的基本水 9.0+脱气处理+充入氢气的处理)中未加入氢化酶溶液的水溶液的亚甲蓝的吸光度变化(ΔA_{572})作为参考例 16, 其结果与实施例 19 作比较, 同示于图 20。实施例 19 与参考例 16 的各试样水的不同点在于有无添加氢化酶。

(6-C)实施例的考察

30

将实施例 18 和 19 的结果与参考例 15 和 16 作比较, 实施例 18 和 19 的添加催化剂的溶解氢的水与参考例 15 及 16 相比, 不论 pH 的差异如何, 特异性

地还原了亚甲蓝，只有添加催化剂的溶解氢的水显现出较大的还原活性。通过目视确认亚甲蓝水溶液有无呈现蓝色，实施例 18 和 19 的添加催化剂的溶解氢的水是无色透明的，能够目视确认亚甲蓝的蓝色消失。参考例 15 和 16 不能够目视确认亚甲蓝的蓝色消失。实施例 18 和 19 的添加催化剂的溶解氢的水中可目视确认有大量白色沉淀物(还原型亚甲蓝)。

通过氧化还原色素的氧化还原滴定对溶解氢浓度进行定量分析的方法

(A)想法的原委

利用本申请人开发的还原电位水生成装置 11 进行了电解处理的电解处理水(电解还原水)中确实溶解了电解处理时阴极反应生成的氢。该电解处理水中溶解了多少浓度的氢可用溶解氢测定计进行大致的测定。一般溶解氢测定计采用了电极反应中的电学物理量通过一览表的方式置换为溶解氢浓度的测定原理，所以大致测定表现为依赖于被测定水的液性等外部因素，测定值往往有较大的变动。

但是，如以上述实施例为基础的说明所述，电解处理水中未加入催化剂的无催化剂添加的电解处理水中即使加入氧化型亚甲蓝等氧化还原色素(抗氧化对象)，该色素也不会显现还原反应所特有的颜色变化。另一方面，在电解处理水中添加了催化剂的添加催化剂的电解处理水中如果加入上述色素，则该色素显现出还原反应所特有的颜色变化。即，氧化还原色素的氧化还原反应能够通过目视观察(添加催化剂的电解处理水+氧化还原色素)溶液的颜色变化而确认。

用尝试法重复这项实验的过程中，本发明者注意到添加催化剂的电解处理水所具有的还原能力越大，氧化还原色素亚甲蓝从蓝色转变为透明的颜色变化反应的速度越快的倾向。即，添加了催化剂的电解处理水所具有的还原能力与加入的氧化还原色素亚甲蓝全部还原所耗的还原能力相比时，前者超过后者时两者的差，即还原能力的余力的大小和氧化还原色素亚甲蓝的颜色变化反应速度之间存在某种相关性。

基于上述发现，对该相关性在产业上的利用性进行认真研究后，本发明者得到通过氧化还原色素亚甲蓝的氧化还原反应，能够对添加了催化剂的电解处理水所具有的明显的抗氧化能力(溶解氢的浓度)进行定量分析的想法。

(B)试验目的

在含有添加催化剂的电解处理水的溶解氢的水中滴下氧化还原色素亚甲蓝的规定浓度溶液时，通过以下实验确认滴加后的溶液不出现还原颜色反应为

止(以下有时称为“等价点”)所滴加的亚甲蓝的合计滴加量作为溶解氢浓度(明显的抗氧化能力)的定量分析的尺度。

(C) 实效的溶解氢浓度的定量分析方法的概要

5 在本发明的溶解氢的水中加入催化剂时, 为了对通过该溶解氢的水中所含的无化学活性的分子状氢的活化而显现的还原能力(抗氧化能力)的实效量, 即, 实效的溶解氢浓度 DH(mg/L)进行定量分析, 使用 Pt 胶体作为催化剂, 亚甲蓝作为氧化还原色素, 对添加了催化剂(Pt 胶体)的溶解氢的水进行亚甲蓝的氧化还原滴定。

(D) 实验顺序

10 基本的实验顺序是预先准备几种试样水(溶解氢浓度等各种特性值已测定完毕), 在这些试样水中加入催化剂(Pt 胶体)的同时, 滴入亚甲蓝。然后, 比较评价由各亚甲蓝合计滴下量等求得的溶解氢浓度的实效值和溶解氢测定计测定的实测值有无相关性。

15 如果两者之间有相关性, 对于通过亚甲蓝氧化还原滴定对溶解氢浓度进行定量分析, 以及显现明显的抗氧化机能的关键物质为溶解氢这些事实的妥当性能够进行客观的验证。

基于上述基本的考虑, 首先, 将所述的 Pt 标准液调制为 40 倍浓度的 Pt 标准液。用计算式 $C(\text{Pt}) = 24\text{g} \times 0.04 / 500\text{mL}$ 算得该 40 倍浓度的 Pt 标准液中的铂成分的浓度 $C(\text{Pt})$ 为 192mg/L。

20 然后, 准备 1g/L 浓度(体积摩尔浓度, $2677.4 \mu\text{M}$)的亚甲蓝水溶液和 10g/L 浓度(体积摩尔浓度, $26773.8 \mu\text{M}$)的亚甲蓝水溶液。这里, 准备浓度不同的 2 种亚甲蓝水溶液是因为对应于被测定水中溶解的氢浓度而改变添加的亚甲蓝溶液的浓度能够减少该溶液的添加量, 其结果是提高实验的精度。但是, Pt 标准液的 Pt 浓度与亚甲蓝水溶液的 MB 浓度并不仅限于此, 可根据被测定水中溶解的氢量等各条件作适当的调整。

25 分别将以上调制的 40 倍浓度的 Pt 标准液 50mL 和浓度不同的 2 种亚甲蓝水溶液各 50mL 装入不同的脱气瓶中, 用真空泵进行 10 分钟的脱气后充入氮气 10 分钟, 该操作重复 3 次, 调制出用氮气置换的 40 倍浓度的 Pt 标准液和亚甲蓝水溶液。此操作是为了除去各溶液中的氮气(惰性气体)以外的气体成分。

30 然后, 将 200mL 的被测定水与磁力搅拌用搅拌棒一起投入丙烯酸制不透氧性试验器中。该试验器是为本实验制造的, 在丙烯酸制圆筒状中空管的纵向

的一个端部接合丙烯酸制圆形板形成底面的同时，其开放侧用比该中空管的内径小的圆形板制成的挤压子封闭，形成在纵向可自由移动的活塞式结构。在该试验器的侧壁设置朝向该试验器的放射方向外侧的丙烯酸制圆筒状中空管形成的溶液注入部，籍此在由该试验器的底面、内侧壁和挤压子划分的被测测定水收容室内，以与外部环境隔离的状态注入 40 倍浓度的 Pt 标准液和 MB 溶液。该溶液注入部设置了可自由装卸的注射器的针插入用橡皮栓。在该构成的试验器的被测测定水收容室内投入被测测定水时，以试验器的挤压子打开的状态慢慢注入被测测定水后，再装上挤压子，以便不在被测测定水收容室中产生气相。这样试验器的被测测定水收容室内的被测测定水能够就以与外部环境隔离的状态封闭。此外，在试验器的被测测定水收容室内投入 40 倍浓度的 Pt 标准液和 MB 溶液时，为了不使注射器内产生气相而吸取此溶液，将该注射器的针插入装在溶液注入部的橡皮栓后，挤压注射器的活塞，稳定地注入溶液。这里揭示的试验器只是一例而已，只要满足材料的不透气性，被测测定水收容室能够与外部环境隔离，能够将 40 倍浓度的 Pt 标准液和 MB 溶液等以与外部环境隔离的状态投入被测测定水收容室内，能够用搅拌棒进行搅拌等各种条件，也能够采用其他的容器。

然后，将装入了上述被测测定水的试验器的底面朝下，置于磁力搅拌台，利用搅拌棒开始搅拌。

用注射器将 1mL 的上述用氮气置换的 40 倍浓度的 Pt 标准液注入被测测定水收容室内，充分搅拌混合。

然后，在目视观察被测测定水的颜色变化的同时用注射器每次少量地注入上述氮气置换的规定浓度的亚甲蓝水溶液。如果被测定水的溶解氢浓度高于亚甲蓝的投入量，则亚甲蓝被还原，变为无色，但慢慢增加亚甲蓝水溶液的投入量，加入的亚甲蓝和被测定水的溶解氢互相抵消，不久就观察不到亚甲蓝从蓝色到无色的颜色变化了。如果将此时作为等价点，则从亚甲蓝水溶液的亚甲蓝浓度和加入的亚甲蓝水溶液的合计量能够求得被测测定水的溶解氢浓度 DH。

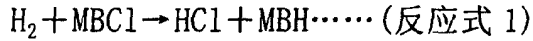
(E) 实效的溶解氢浓度的计算方法

以下，通过演示由被测测定水中加入的亚甲蓝水溶液的浓度和合计添加量，求得被测测定水中的实效溶解氢浓度 DH 的计算式和计算式的导出过程，对实效溶解氢浓度 DH 进行说明。

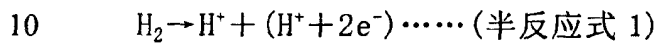
首先，以下说明中，被测测定水的体积为 200mL，在被测定水中加入的亚甲

蓝水溶液的亚甲蓝体积摩尔浓度为 $N(\mu\text{ mol/L})$ 。到达等价点为止加入的亚甲蓝水溶液的总量为 $A(\text{mL})$ ，则加入的亚甲蓝分子的总量 $B(\text{mol})$ 为 $B=N \cdot A(\mu\text{ mol/L} \times \text{mL}) = N \cdot A(\text{m}\mu\text{ mol}) \dots\dots$ (式 1)。这里，亚甲蓝分子的化学式为 MBCl ，氢分子的化学式为 H_2 ，则经 Pt 胶体活化的氢分子和亚甲蓝分子在水溶液中的

5 反应如以下反应式 1 所示。



这里， HCl 为盐酸， MBH 为还原型亚甲蓝。反应式 1 中，1 摩尔的氢分子和 1 摩尔的亚甲蓝分子反应，生成了 1 摩尔的还原型亚甲蓝分子。为了说明电子的授受，将反应式分成以下所示的 2 个半反应式。



半反应式 1 表示 1 摩尔的氢分子释放 2 摩尔的电子，半反应式 2 表示 1 摩尔亚甲蓝阳离子，即，1 摩尔亚甲蓝分子接受 2 摩尔的电子。1 摩尔的氢分子通过释放 2 摩尔的电子为 2 克当量，1 摩尔亚甲蓝阳离子，即 1 摩尔的亚甲蓝

15 分子通过接受 2 摩尔的电子为 2 克当量。其结果是，氢分子和亚甲蓝阳离子，即亚甲蓝分子的克当量数都为 2，所以氢分子和亚甲蓝分子以 1 比 1 的摩尔比反应。

基于此，加入上述被测定水的亚甲蓝的总量 B 也就等于被消耗的氢分子总量。

20 因此，要测定的氢分子的总量如果为 $C(\text{m}\mu\text{ mol})$ ，则由式 1 导出 $C=B=N \cdot A(\text{m}\mu\text{ mol}) \dots\dots$ (式 2)。被测定水的体积为 200mL ，被测定水的实效氢分子的体积摩尔浓度 $\text{H}_2(\text{mol/L})$ 为摩尔数 $C(\text{mol})$ 除以体积 (mL) 的值 $\text{H}_2(\text{mol/L}) = C/200(\text{m}\mu\text{ mol/mL}) = C/200(\mu\text{ mol/L}) \dots\dots$ (式 3)。将单位换成质量浓度 (g/L) 时，如果氢分子的质量浓度为 D ，则其与氢分子 H_2 的比例式为 $1\text{mol}/2\text{g} = \text{H}_2(\mu\text{ mol/L})/D \dots\dots$ (式 4)，将此式 4 代入式 3 中，则 $D=2 \cdot C/200(\mu\text{ g/L}) = C/100(\mu\text{ g/L}) \dots\dots$ (式 5)。这是 200mL 被测定水中所含的实效氢分子的质量浓度。上述

25 实效氢分子的质量浓度 D 为微克数量级，要转换为毫克数量级，可以在分子和分母各乘以 1000， $D=C \cdot 1000/100 \cdot 1000(\mu\text{ g/L}) = C \cdot 10^{-5} \dots\dots$ (式 6)。

这样，由式 2 的关系，能够将式 6 的氢分子的摩尔数 C 转换为亚甲蓝的总

30 量 B ，成立 $D=N \cdot A(\text{m}\mu\text{ mol}) \cdot 10^{-5}(\text{mg/L}) \dots\dots$ (式 7)

由式 7，将亚甲蓝体积摩尔浓度 $(\mu\text{ mol/L})$ 乘以达到等价点时加入的亚甲蓝水溶液的总量 (mL) 能够求得被测定水中所含的实效氢分子的质量浓度

D(mg/L)。

但是，被测定水中并不仅溶解了这里进行定量分析的氢分子(氢气)，其中还溶解了各种离子、氧分子(氧气)或二氧化碳(二氧化碳气)。其中，例举与被测定水中的氧化还原反应有关的物质名，除氢分子以外，还有氧分子、次氯酸盐及次氯酸等。在氧化还原反应中，氧分子等主要起到氧化剂的作用，除了一部分特殊的情况，一般不起还原剂的作用。特别是这里所述的亚甲蓝的还原试验中，氧分子等作为氧化剂使用，不会还原亚甲蓝，相反会氧化还原型亚甲蓝，使其转变为氧化型亚甲蓝。即，通过分子状氢的活化被还原的亚甲蓝作为还原型亚甲蓝是无色的或是白色沉淀，有氧分子等共存的情况下，还原型亚甲蓝再被氧化，回到原来的氧化型亚甲蓝。此外，即使不通过亚甲蓝，活化氢分子和氧分子等直接反应，会夺走相当量的氢分子的还原能力，所以就无法还原该相当量的亚甲蓝。即，如图 21 和 22 所示，溶解氢的水中有氧分子等氧化物共存时，相当于这些量的氢离子量被消耗，在到达等价点加入的亚甲蓝的总量也根据氧化物的量有所减少。

考虑上述情况，通过使用了亚甲蓝的定量分析方法测定的溶解氢浓度是减去了由溶解氧等氧化剂消耗的部分的氢浓度的实效溶解氢浓度。

(F) 参考例和实施例的揭示

(参考例 17)

采用水株式会社制电解水生成装置“ミニウ、ーター”(有活性炭过滤器)，以标准水量在电解范围为“4”的电解条件下进行了连续式电解处理的碱性电解水作为被测定水，用注射器将 1mL 上述氮气置换的 40 倍浓度的 Pt 标准液注入被测定水收容室中，充分搅拌混合后，目视观察被测定水的颜色变化的同时，在该被测定水中用注射器每次少量注入 1g/L 浓度(体积摩尔浓度, 2677.4 μ M)的亚甲蓝水溶液。达到等价点为止的该亚甲蓝水溶液的总注入量为 1mL，将各值代入上式 7 中，求得的溶解氢浓度 DH 的实测值为 0.03(mg/L)。本参考例 17 中的被测定水的 pH、氧化还原电位 ORP(mV)、电导率(mS/m)、水温 T(°C)、溶解氧浓度 DO(mg/L)、溶解氢浓度 DH 的实测值(mg/L)、将各值代入上式 7 中求得的溶解氢浓度 DH 的实测值(mg/L)如表 3 所示，DH 的实测值和实效值如图 23 所示。用于测定各种物性值的各种测定计如前所述。

(参考例 18)

使藤泽市自来水通过 Organo 株式会社制离子交换柱进行处理的精制水沸腾后，一边进行氢气的吹入处理一边冷却，将冷却至 20°C 的水作为被测定水。

用注射器在该被测定水的收容室中加入上述氮气置换的 40 倍浓度的 Pt 标准液 1mL, 与该被测定水 200ml 充分搅拌混合后, 利用目视观察被测定水的颜色变化的同时用注射器在该被测定水中每次少量注入 10g/L 浓度(体积摩尔浓度, $26773.8 \mu\text{M}$)的亚甲蓝水溶液。到达等价点时该亚甲蓝水溶液的总注入量为 6.2mL, 将各值代入上式 7 中, 求得的溶解氢的浓度 DH 的实测值为 1.66(mg/L)。参考例 18 的被测定水的各种物性值如表 3 所示, 溶解氢浓度 DH 的实测值和实效值如图 23 所示。

(实施例 20)

将以每分钟 1 升的流速、在 5A 的恒电流电解条件下、采用连续通水的方式对上述试样 i 的基本水 6.86 进行电解处理而获得的电解处理水作为被测定水。用注射器在该被测定水的收容室中加入上述氮气置换的 40 倍浓度的 Pt 标准液 1mL, 与该被测定水 200ml 充分搅拌混合后, 利用目视观察被测定水的颜色变化的同时用注射器在该被测定水中每次少量注入 10g/L 浓度(体积摩尔浓度, $26773.8 \mu\text{M}$)的亚甲蓝水溶液。到达等价点时该亚甲蓝水溶液的总注入量为 5.9mL, 将各值代入上式 7 中, 求得的溶解氢的浓度 DH 的实测值为 1.58(mg/L)。实施例 20 的被测定水的各种物性值如表 3 所示, 溶解氢浓度 DH 的实测值和实效值如图 23 所示。

(实施例 21)

将以每分钟 1 升的流速、在 5A 的恒电流电解条件下、采用连续通水的方式对上述试样 v 的基本水 9.18 进行电解处理而获得的电解处理水作为被测定水。用注射器在该被测定水的收容室中加入上述氮气置换的 40 倍浓度的 Pt 标准液 1mL, 与该被测定水 200ml 充分搅拌混合后, 利用目视观察被测定水的颜色变化的同时用注射器在该被测定水中每次少量注入 10g/L 浓度(体积摩尔浓度, $26773.8 \mu\text{M}$)的亚甲蓝水溶液。到达等价点时该亚甲蓝水溶液的总注入量为 5.0mL, 将各值代入上式 7 中, 求得的溶解氢的浓度 DH 的实测值为 1.34(mg/L)。实施例 21 的被测定水的各种物性值如表 3 所示, 溶解氢浓度 DH 的实测值和实效值如图 23 所示。

(实施例 22)

将以每分钟 1 升的流速、在 5A 的恒电流电解条件下、采用连续通水的方式对和光纯药工业株式会社制标准缓冲液 4.01(邻苯二甲酸盐水溶液)用精制水稀释 10 倍而获得的 pH 缓冲水溶液进行电解处理而获得的电解处理水作为

被测定水。用注射器在该被测定水的收容室中加入上述氮气置换的 40 倍浓度的 Pt 标准液 1mL，与被测定水 200ml 充分搅拌混合后，利用目视观察被测定水的颜色变化的同时用注射器在该被测定水中每次少量注入 10g/L 浓度（体积摩尔浓度， $26773.8 \mu\text{M}$ ）的亚甲蓝水溶液。到达等价点时该亚甲蓝水溶液的总注入量为 6.3mL，将各值代入上式 7 中，求得的溶解氢的浓度 DH 的实测值为 1.69(mg/L)。实施例 22 的被测定水的各种物性值如表 3 所示，溶解氢浓度 DH 的实测值和实效值如图 23 所示。

(实施例 23)

10 将以每分钟 1 升的流速、在 5A 的恒电流电解条件下、采用连续通水循环的方式（循环水量 0.8 升）对上述试样 i 的基本水 6.86 在 3 分钟内进行电解处理而获得的循环电解处理水作为被测定水。用注射器在该被测定水的收容室中加入上述氮气置换的 40 倍浓度的 Pt 标准液 1mL，与被测定水 200ml 充分搅拌混合后，利用目视观察被测定水的颜色变化的同时用注射器在该被测定水中每次少量注入 10g/L 浓度（体积摩尔浓度， $26773.8 \mu\text{M}$ ）的亚甲蓝水溶液。到达等价点时该亚甲蓝水溶液的总注入量为 9.6mL，将各值代入上式 7 中，求得的溶解氢的浓度 DH 的实测值为 2.57(mg/L)。实施例 23 的被测定水的各种物性值如表 3 所示，溶解氢浓度 DH 的实测值和实效值如图 23 所示。

(实施例 24)

20 将以每分钟 1 升的流速、在 5A 的恒电流电解条件下、采用连续通水循环的方式（循环水量 0.8 升）对上述试样 v 的基本水 9.18 进行 3 分钟的电解处理而获得的循环电解处理水作为被测定水。用注射器在该被测定水的收容室中加入上述氮气置换的 40 倍浓度的 Pt 标准液 1mL，与 200ml 被测定水充分搅拌混合后，利用目视观察被测定水的颜色变化的同时用注射器在该被测定水中每次少量注入 10g/L 浓度（体积摩尔浓度， $26773.8 \mu\text{M}$ ）的亚甲蓝水溶液。到达等价点时该亚甲蓝水溶液的总注入量为 12.3mL，将各值代入上式 7 中，求得的溶解氢的浓度 DH 的实测值为 3.29(mg/L)。实施例 24 的被测定水的各种物性值如表 3 所示，溶解氢浓度 DH 的实测值和实效值如图 23 所示。

(实施例 25)

30 将以每分钟 1 升的流速、在 5A 的恒电流电解条件下、采用连续通水循环的方式（循环水量 0.8 升）对与实施例 22 相同的 pH 缓冲水溶液进行 3 分钟的电解处理而获得的循环电解处理水作为被测定水。用注射器在该被测定水的

收容室中加入上述氮气置换的 40 倍浓度的 Pt 标准液 1mL，与 200ml 被测定水充分搅拌混合后，利用目视观察被测定水的颜色变化的同时用注射器在该被测定水中每次少量注入 10g/L 浓度(体积摩尔浓度， $26773.8 \mu\text{M}$)的亚甲基水溶液。到达等价点时该亚甲基水溶液的总注入量为 12.4mL，将各值代入上式 5 7 中，求得的溶解氢的浓度 DH 的实测值为 3.32(mg/L)。实施例 25 的被测定水的各种物性值如表 3 所示，溶解氢浓度 DH 的实测值和实效值如图 23 所示。

表 3

	pH	ORP [mV]	EC [mS/m]	水温 T [°C]	DO [mg/L]	DH 实测值 [mg/L]	DH 实效值 [mg/L]
参考例 17	9.8	-171	17	21.6	2.67	0.18	0.03
参考例 18	7.2	-623	99	21.2	0.02	1.34	1.66
实施例 20	7.0	-616	99	22.4	1.00	1.06	1.58
实施例 21	9.2	-721	46	21.6	1.60	1.03	1.34
实施例 22	4.5	-446	64	21.7	1.53	0.81	1.69
实施例 23	7.1	-650	98	22.3	0.44	1.36	2.57
实施例 24	9.6	-764	54	22.3	0.45	2.20	3.29
实施例 25	4.7	-490	67	22.3	0.39	1.69	3.32

10 (G) 实施例的考察

如表 3 和图 23 所示，溶解氢浓度 DH 的实测值和实效值之间，实测值高时，对应于此实效值也高，所以彼此间存在相关性。此外，参考例 18 及实施例 20~25 的溶解氢浓度 DH 的实效值与参考例 17 的 DH 实效值相比，都显现出超过 1.3(mg/L)的较高浓度。特别是实施例 20~25 的 DH 实效值相比在常温(20°C) 15 且在大气压下分子状氢在水中的饱和溶解浓度为约 1.6(mg/L)，显现出 2.5~3.3(mg/L)的高浓度。

这里进行的溶解氢浓度的定量分析试验中，都使用了预先经活性炭处理的水(未添加还原剂)，由于预先除去了次氯酸等氯系氧化物质，所以作为氧化剂残留于被测定水的物质以氧分子为主。氧分子即使被活性炭除去，被测定 20 水与大气一旦接触迅速溶于该水中，如果不使用某些还原剂，仅用活性炭很难除去。

但是，在应用本发明的抗氧化方法的前提下，与本发明的申请人开发的还原电位水生成装置一样，一方面尽可能使溶解氢浓度高，而另一方面要尽可能使溶解氧等氧化物质浓度低，这对来源于本发明的溶解氢和催化剂组合的 25 抗氧化机能水的还原活性和抗氧化活性非常重要。

因此，如果本发明的溶解氢的水根据采用本发明的使用了氧化还原色素的

溶解氢浓度的定量方法求得的溶解氢浓度 DH 的实效值的观点定义，则本发明的溶解氢的水最好是显现 1.3 以上的 DH 实效值。进一步讲，按照 1.4 以上、1.5 以上、1.6 以上、1.7 以上、1.8 以上、1.9 以上、2.0 以上、2.1 以上、2.2 以上、2.3 以上、2.4 以上、2.5 以上、2.6 以上、2.7 以上、2.8 以上、2.9 以上、3.0 以上、3.1 以上、3.2 以上、3.3 以上(单位都为 mg/L)的顺序，溶解氢浓度 DH 实效值越高越好。这样就能够使来自本发明的溶解氢和催化剂组合的抗氧化机能水的还原活性、抗氧化活性显现出高水平。

上述事实重新提出了含有电解处理水的溶解氢的水的氢浓度定量分析方法和该溶解氢的水所具有的明显的抗氧化能力的尺度。此外，利用现有的溶解氢测定计对溶解氢浓度进行测定时，其测定步骤和操作很复杂，在测定精度方面一不能够充分满足要求，且成本非常高。与此相反，本发明的使用了氧化还原色素的溶解氢浓度定量方法的测定步骤和操作比较简单，如果除去被测定水中所含的氧化物质，则在测定精度方面可实现高精度，这是因为其测定是通过和氧化还原色素的化学反应直接对分子状氢的粒子数进行定量分析，且成本非常低。

上述实施方式是为了便于了解本发明而记载的内容，本发明并不仅限于此。因此，上述实施方式所揭示的各要素还包括本发明的技术范围内的所有的设计变化和同等物。

具体来讲，例如本发明的简述中例举了对于作为抗氧化对象的生物体细胞，使氢氧化还原酶、氢化酶或贵金属胶体作用于还原电位水。另一方面，对于作为抗氧化对象的硅基板，使紫外线作用于还原电位水的例子并进行了说明，但本发明的实施方式并不限于此。即，对于作为抗氧化对象的生物体细胞，可使含有紫外线的电磁波作用于还原电位水，也可将包含紫外线的电磁波和氢氧化还原酶、氢化酶或贵金属胶体组合作用于还原电位水，而对于作为抗氧化对象的硅基板，可使氢氧化还原酶、氢化酶或贵金属胶体作用于还原电位水，或使氢氧化还原酶、氢化酶或贵金属胶体与包含紫外线的电磁波组合作用于还原电位水。

本发明的实施方式、参考例或实施例的说明中，作为氧化还原色素例举了亚甲蓝，但也可使用新亚甲蓝、新中性红、靛胭脂、酸性红、碱性藏红 T、酚藏花红、卡普里蓝、尼罗蓝、二苯胺、二甲苯苯、硝基二苯胺、试亚铁灵、N-一苯基邻氨基苯甲酸等。

最后，对作为将本发明的抗氧化方法应用于治疗患者疾病时的变形例的氢

高压治疗法进行说明。首先，通过注射或点滴等操作在患者的治疗部位注入 Pt 胶体溶液等本发明的催化剂溶液。然后，以患者进入一般用于治疗潜水员病等减压症的高压仓内的状态，一边从室内或室外观察患者的样子，一边慢慢升高高压仓内的气压，这时调整输入高压仓的气体，将氢的占有率调整为在组成成分分压比中占 1~20%左右。接着，在氢：氧：氮(其他气体成分因为微量而忽略)的分压比为 1：2：7 的 2~3 绝对气压的气体氛围内，一边从室内或室外观察患者的样子，一边用比升压更长的时间慢慢减压直至达到大气压。这期间，在患者的生物体内的治疗部位(抗氧化对象)，通过患者的肺呼吸和皮肤呼吸等，包含在体液(溶解氢的水)中的氢和预先被送入的催化剂在该部位相遇，使该部位充满了电子。利用该氢高压治疗方法能够在该部位获得治疗效果。

15

20

25

30

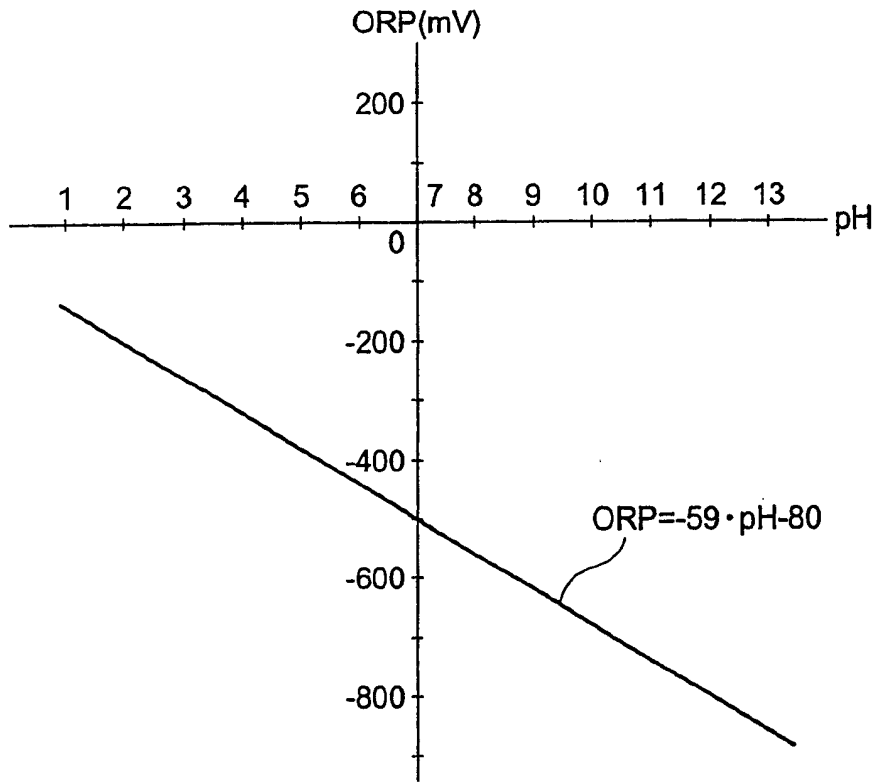


图 1

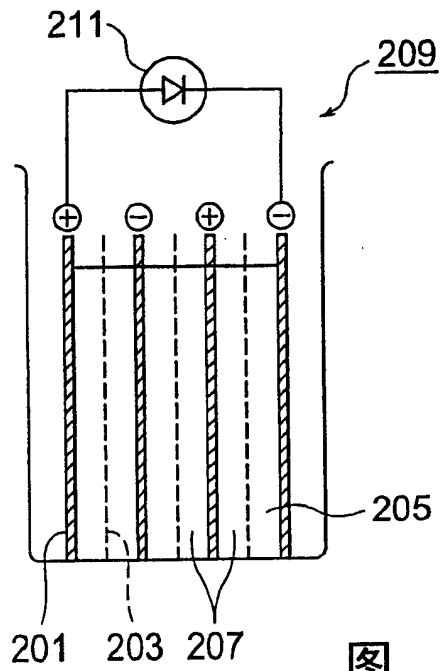


图 2



图 3

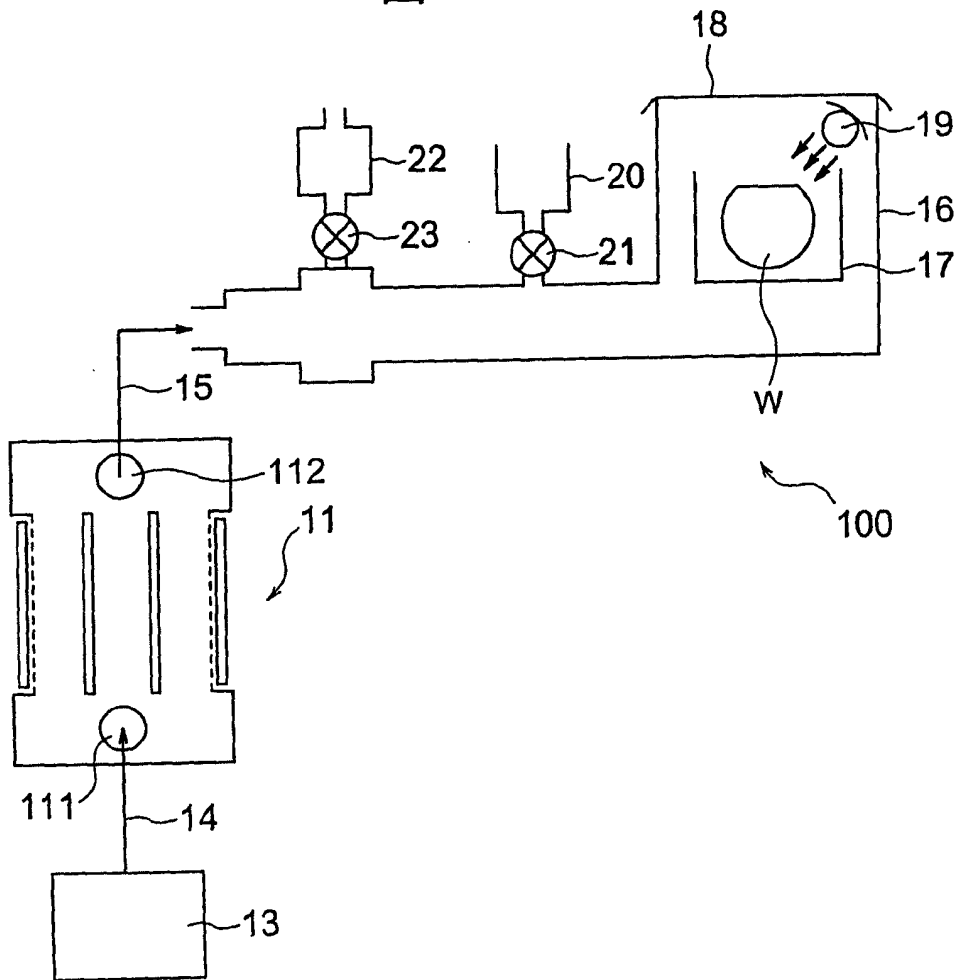


图 4

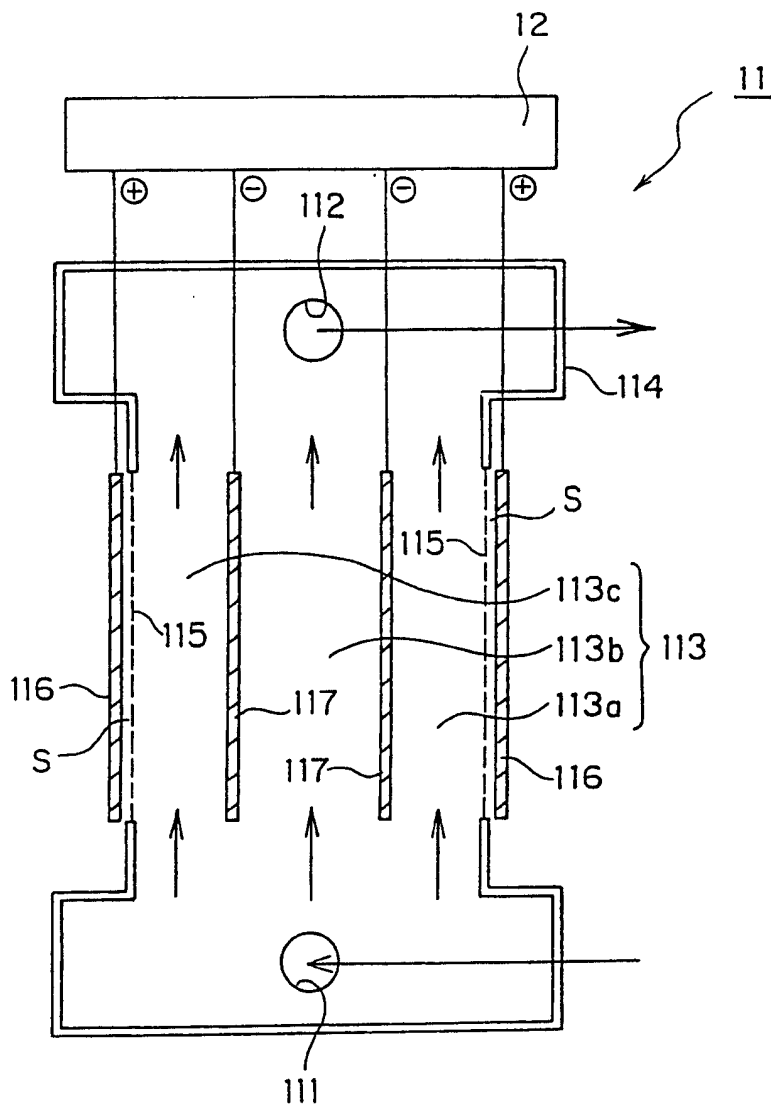


图 5

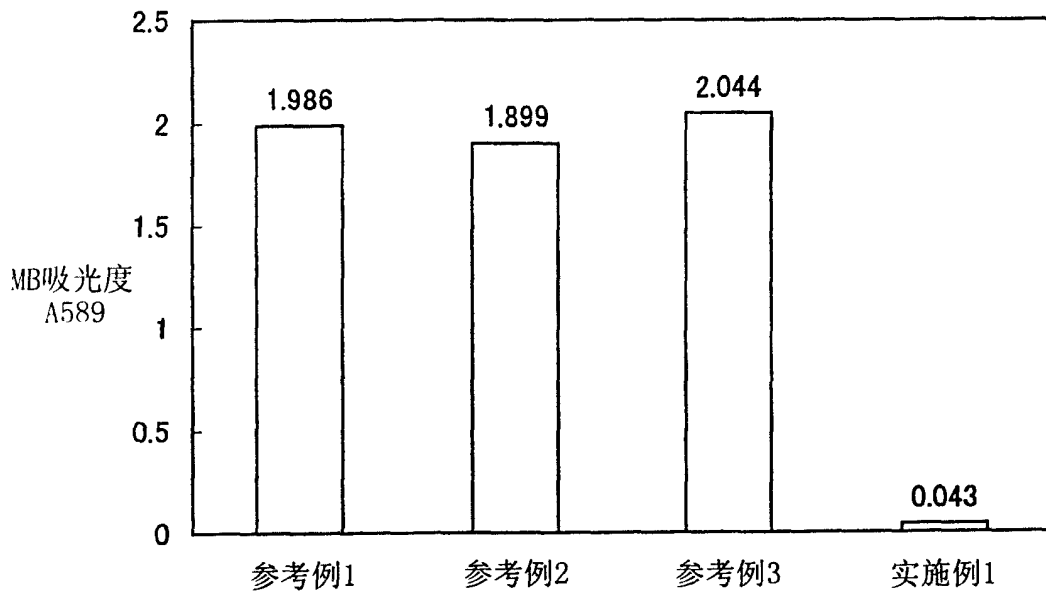


图 6

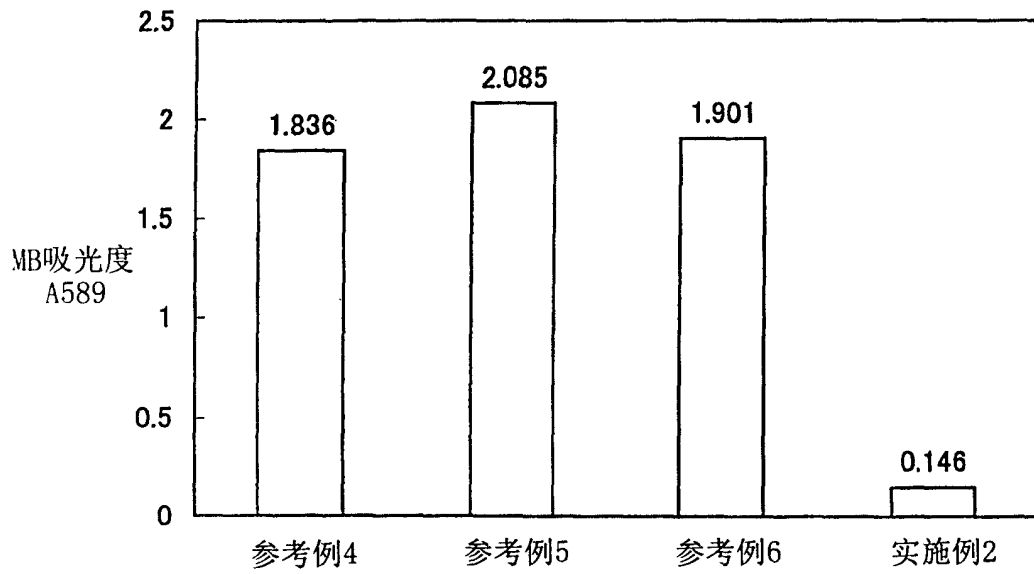


图 7

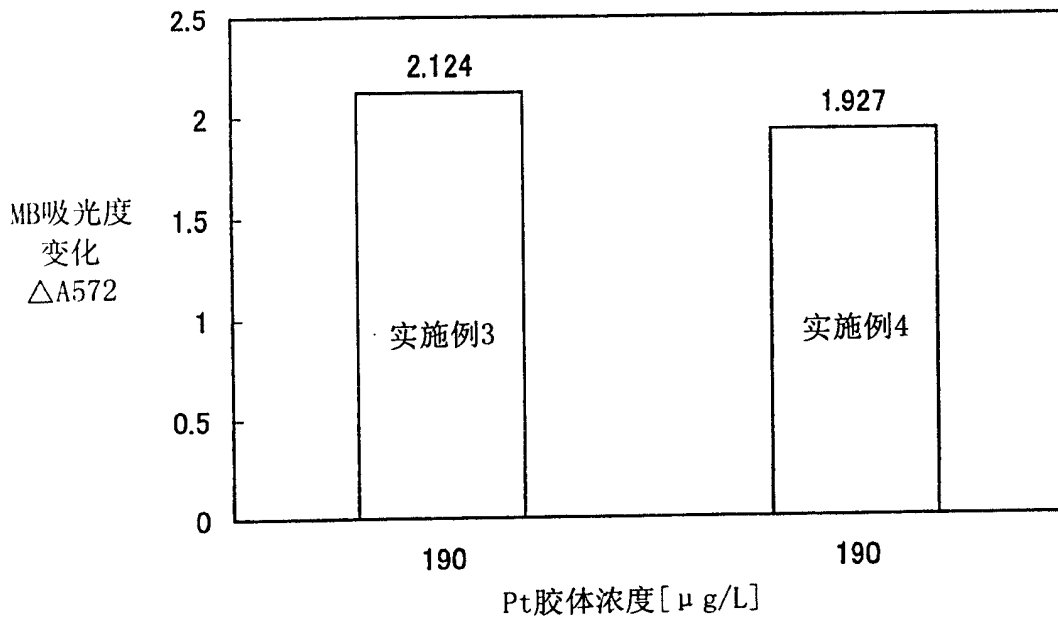


图 8

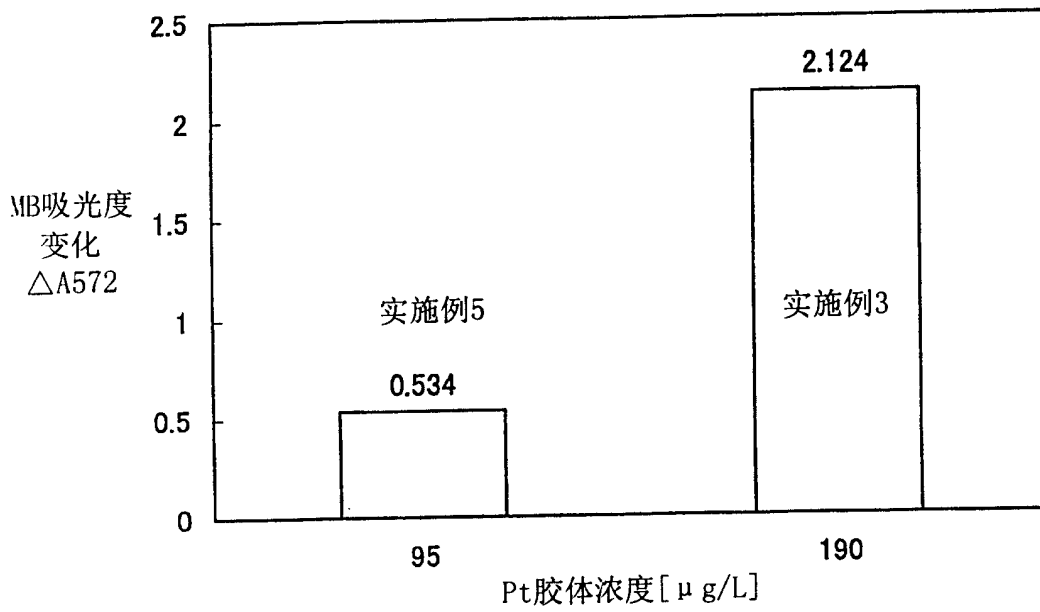


图 9

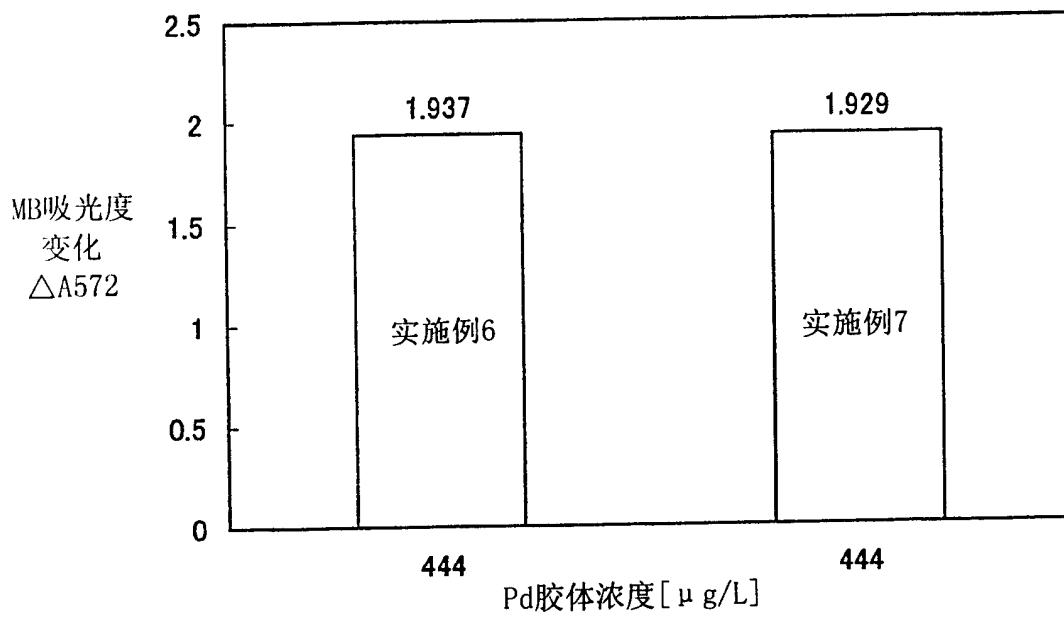


图 10

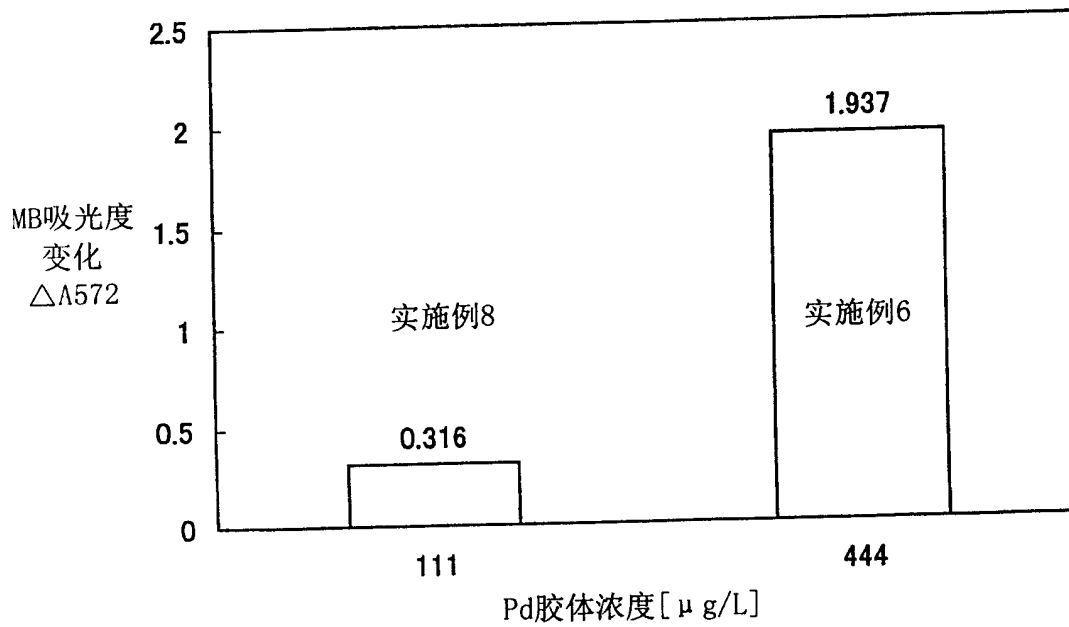


图 11

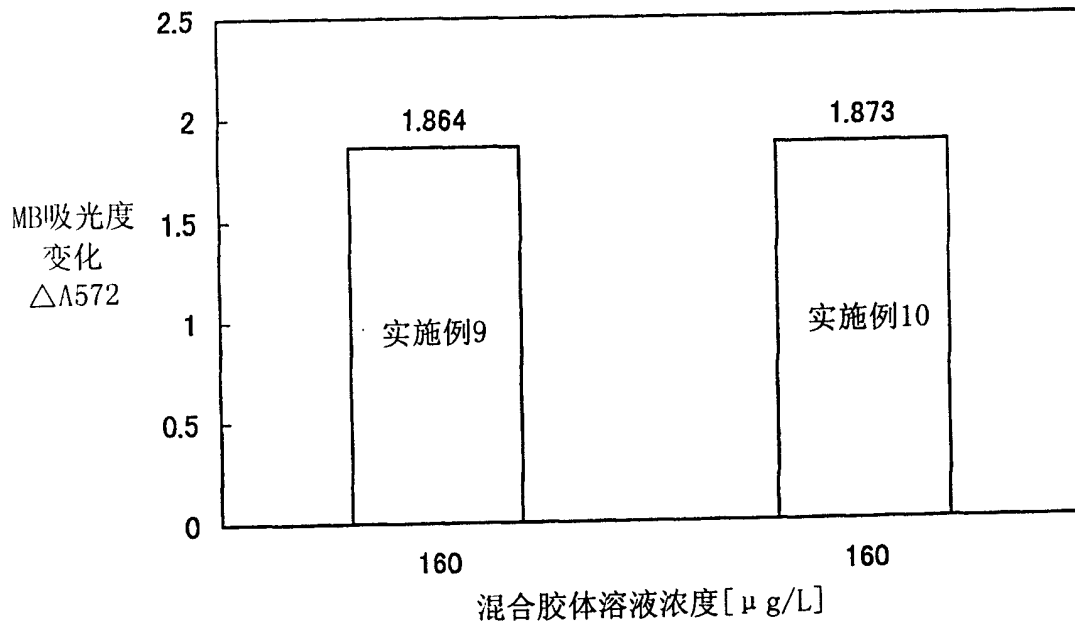


图 12

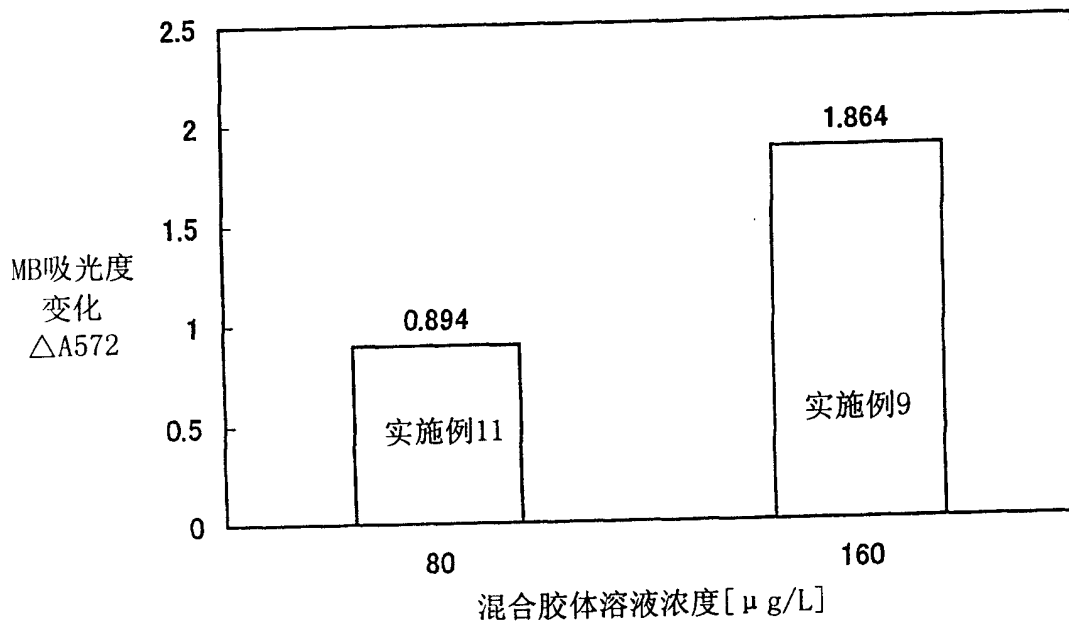


图 13

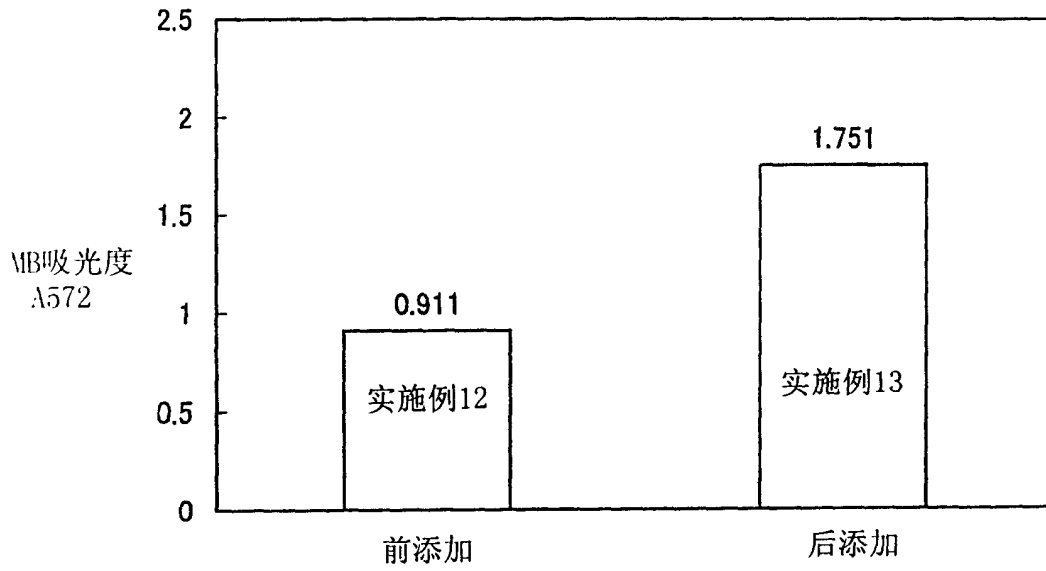


图 14

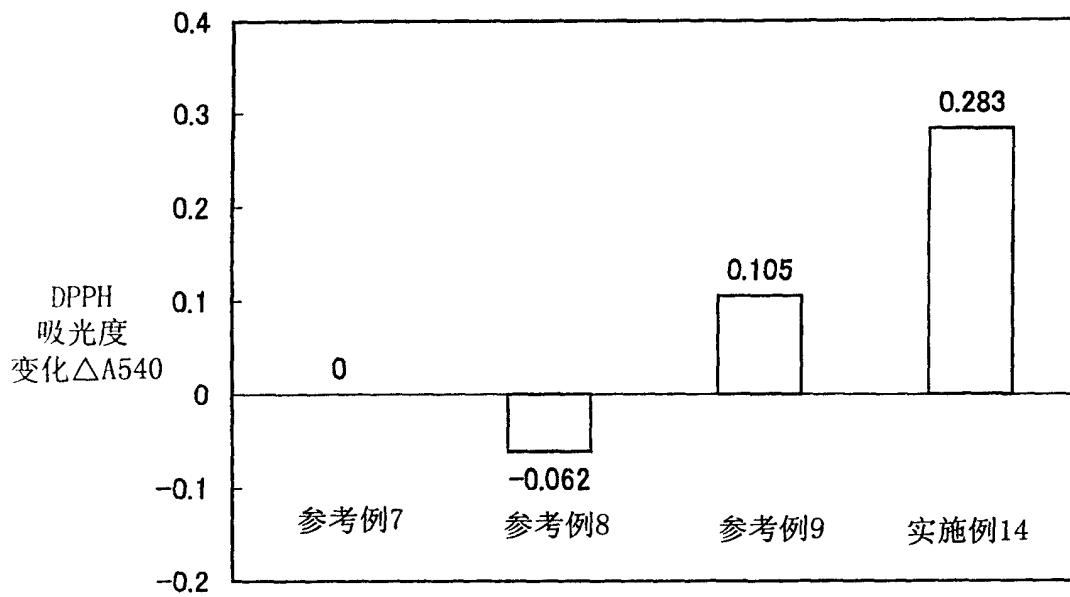


图 15

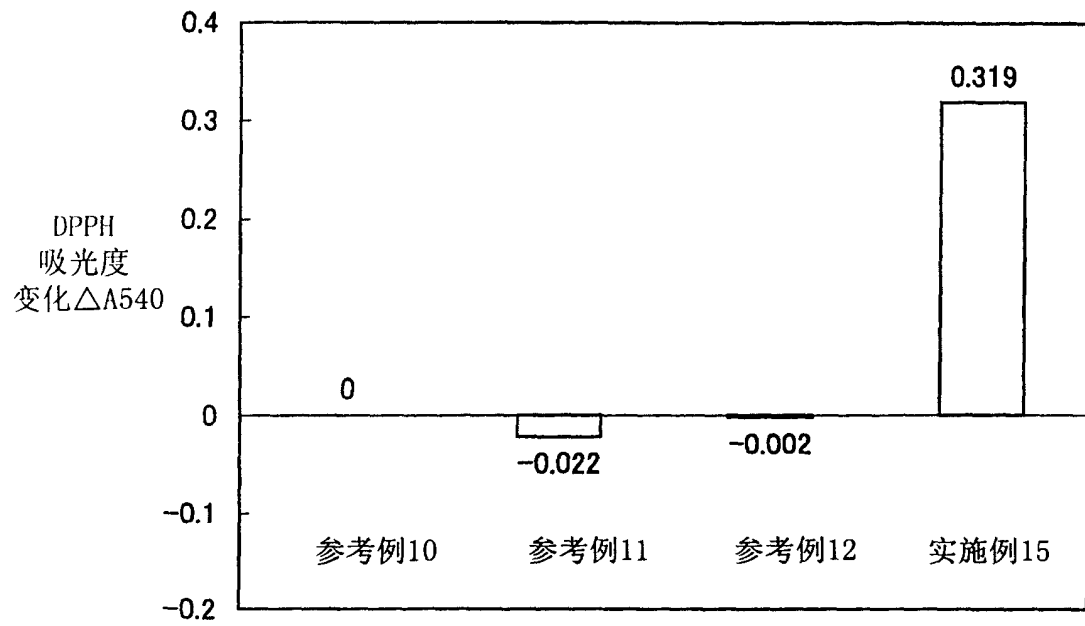


图 16

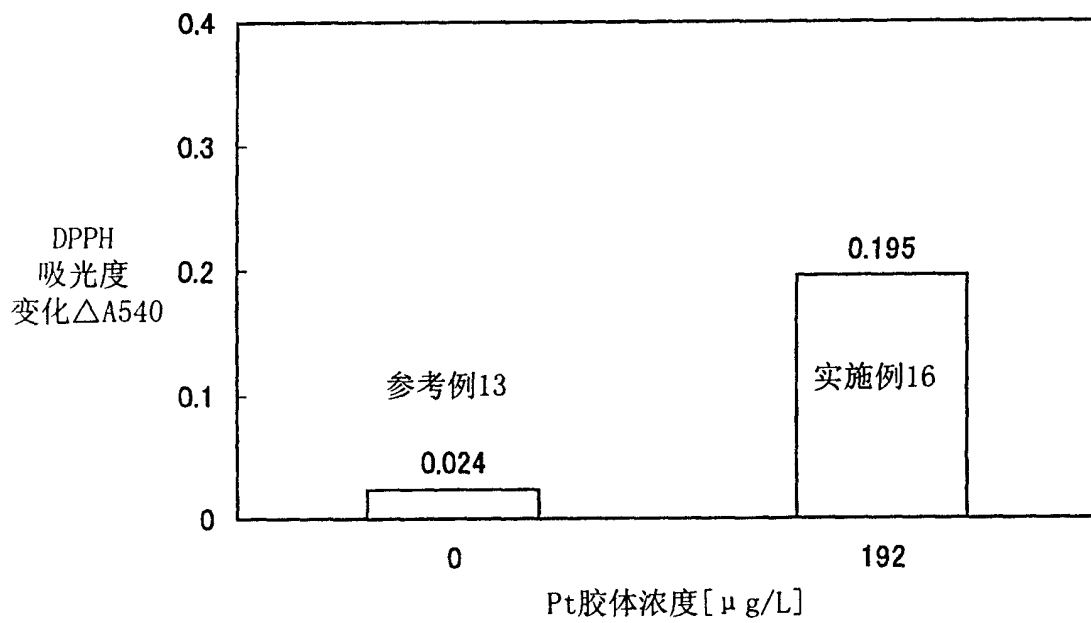


图 17

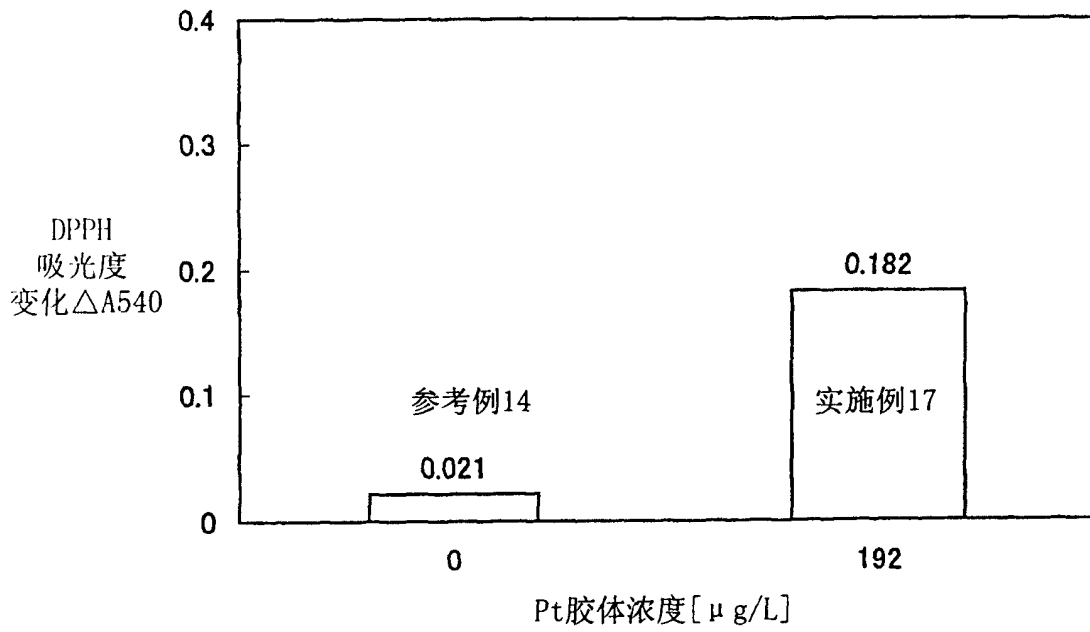


图 18

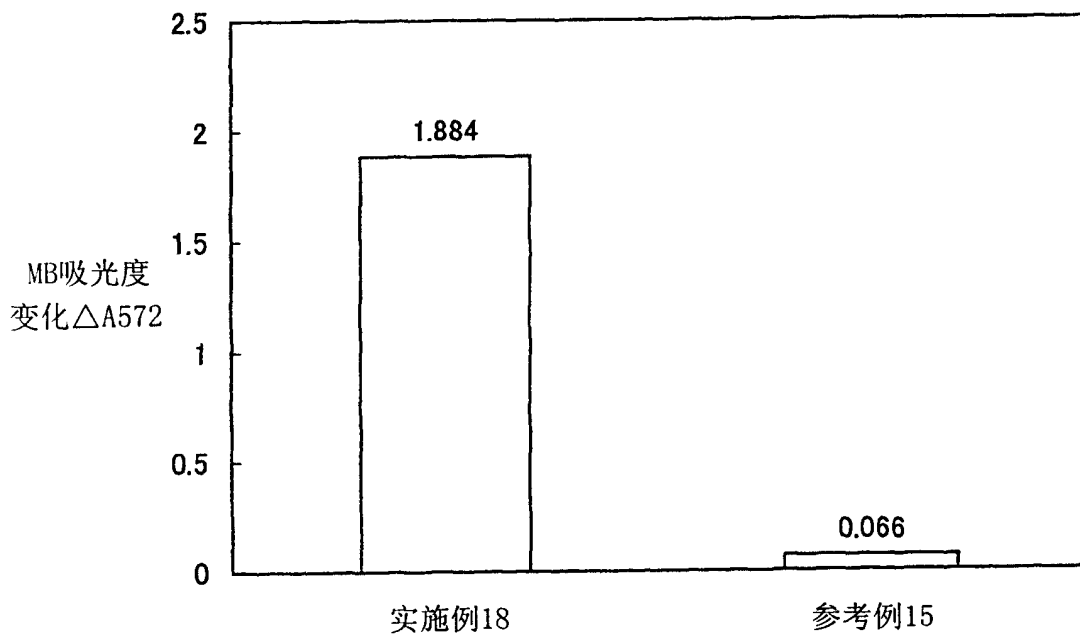


图 19

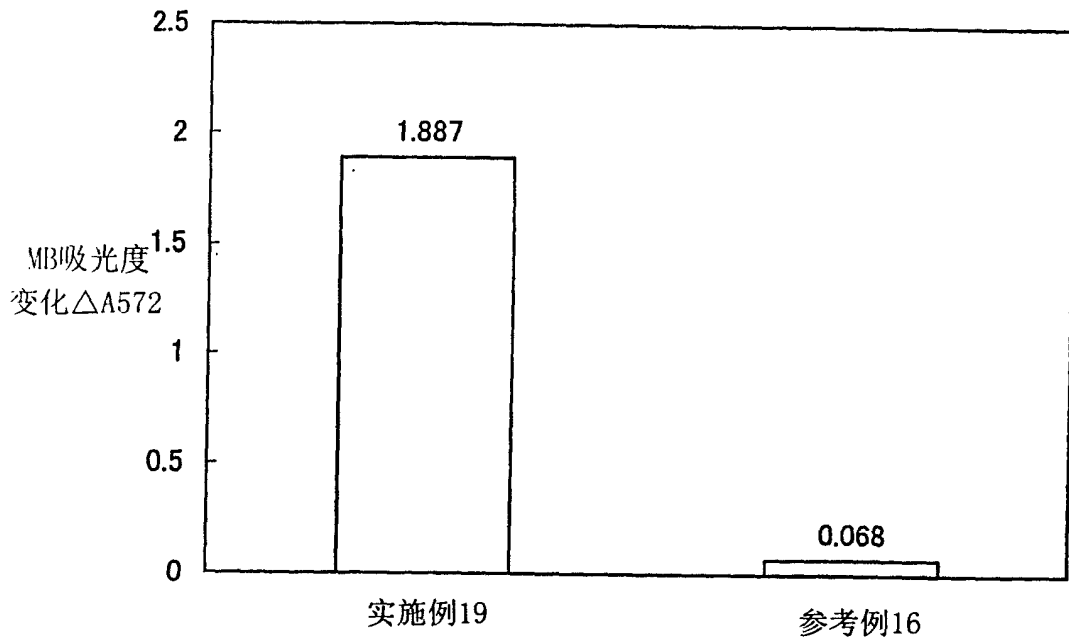


图 20

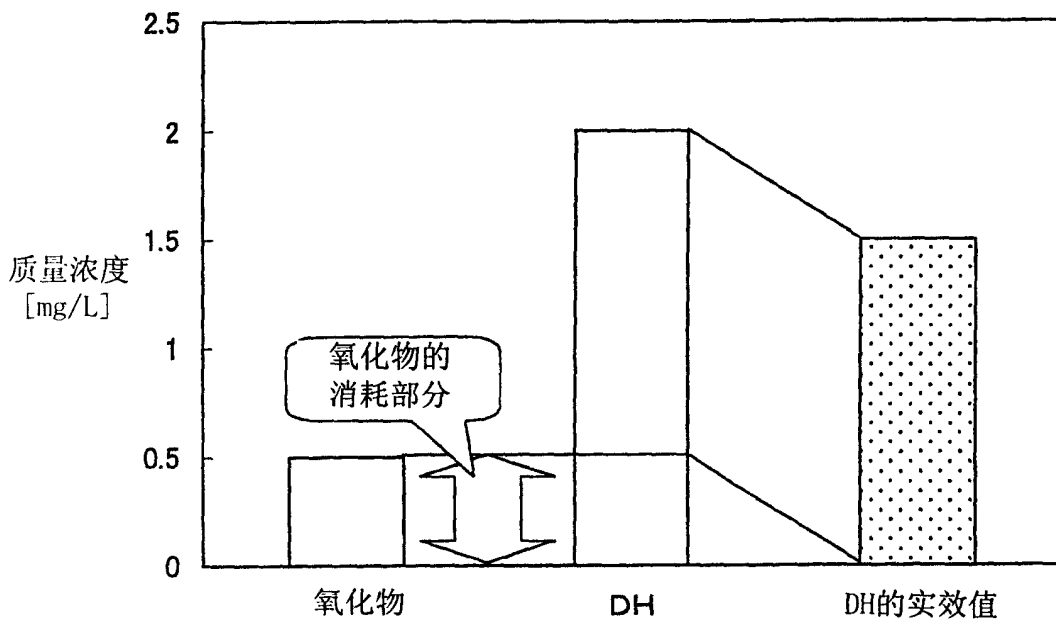


图 21

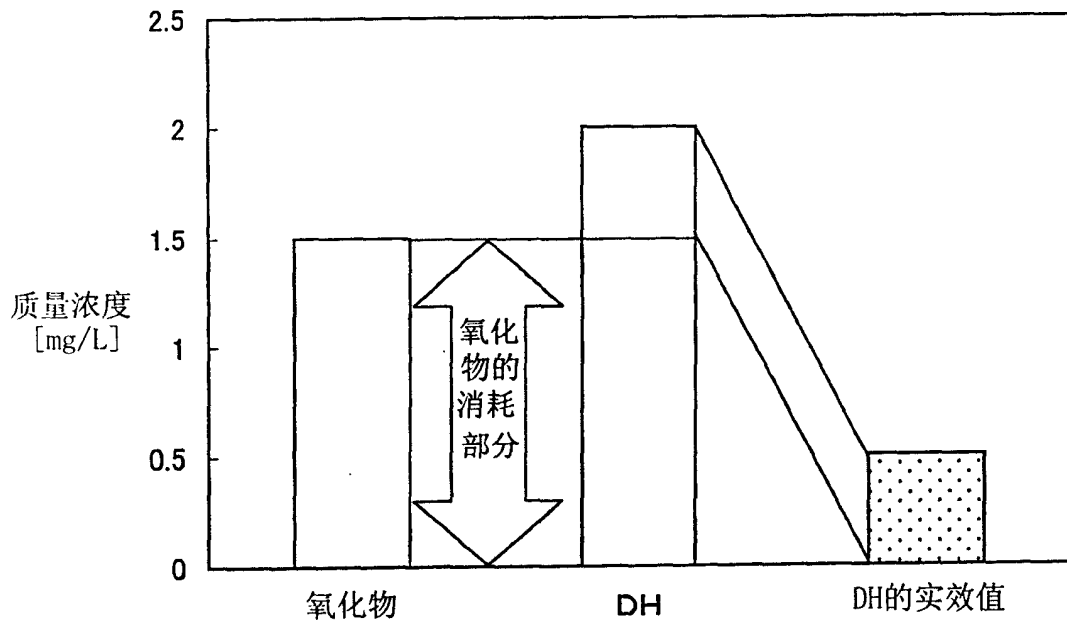


图 22

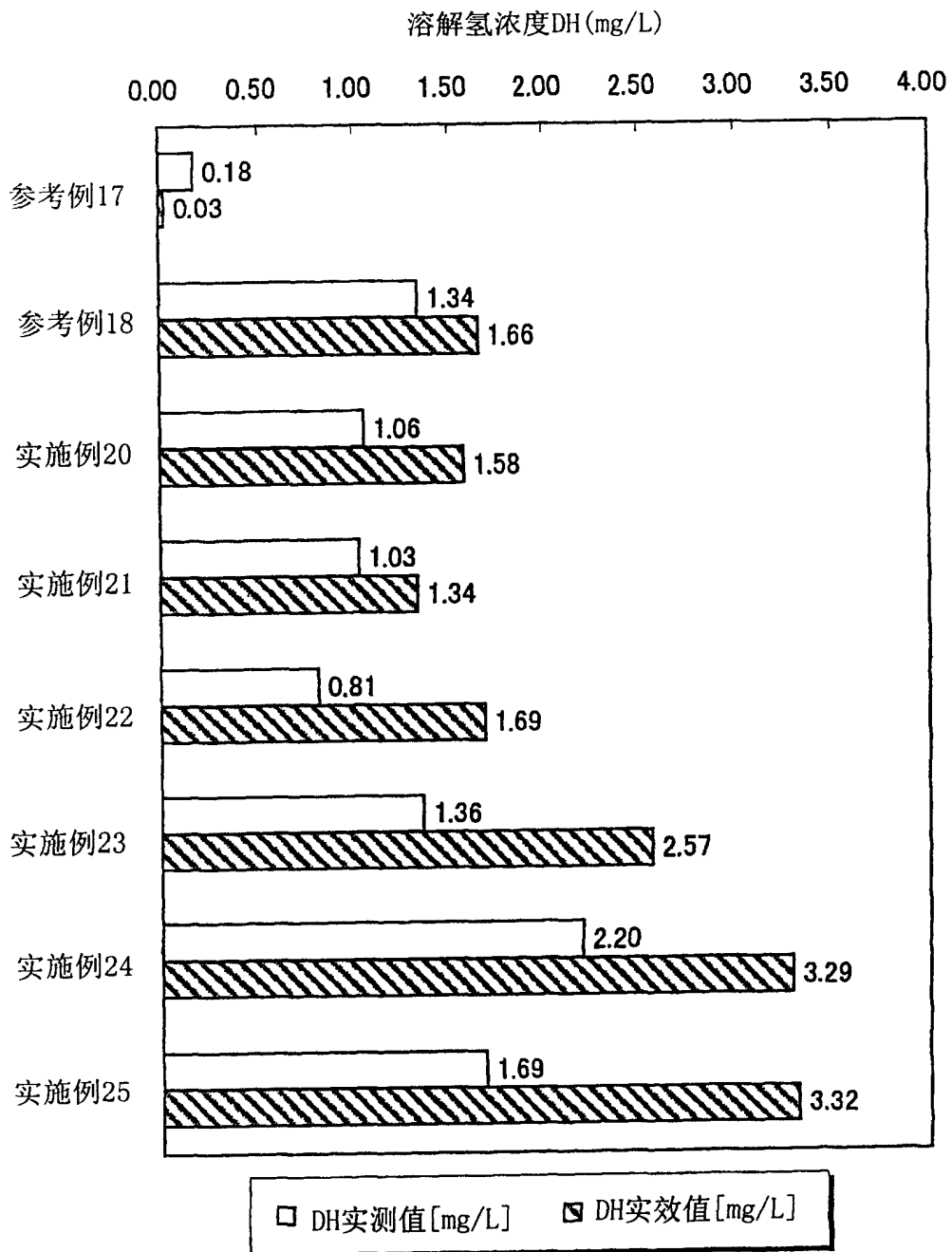


图 23