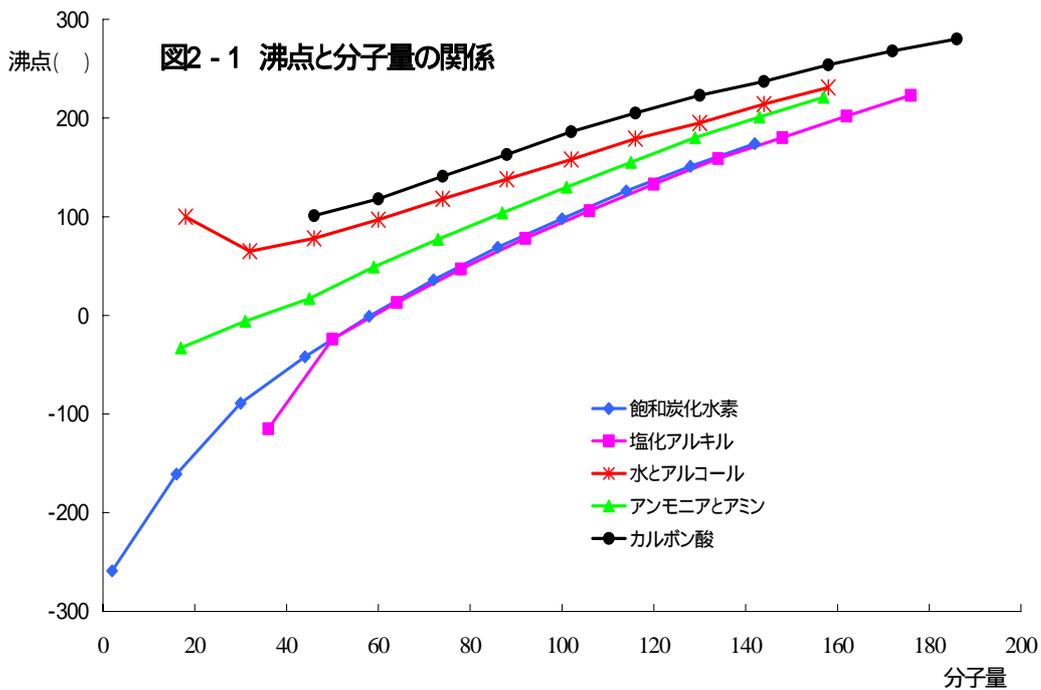


2. 何でも溶かす水

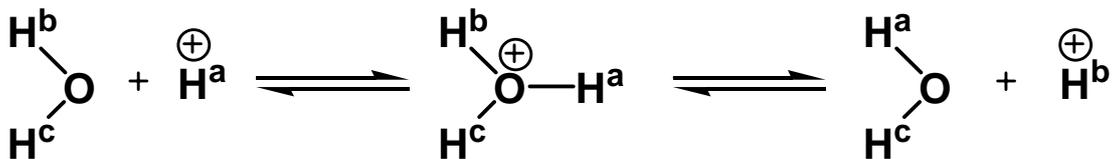
液状の水の構造

千利休が体系化した茶道の用語として、台所の機能を持つ場所が水屋と呼ばれていることから分かるように、飲料としても、食物を煮炊きする溶媒としても、食材や食器を洗うときも、水は最も重要な物質でありますから、はじめに液状の水の構造と性質を調べることにしました。

水の分子は水素2原子が酸素1原子と結合して出来ている非常に簡単な構造を持っています。有機化合物のいくつかの同族系列の沸点と分子量の関係を図 2 - 1 のグラフに示しますが、一般に地球上では、分子量 100 程度の有機化合物は約 100 で沸騰します。しかし、同じように簡単な分子の構造をもつメタンやアンモニアと比較すると、分子の質量や



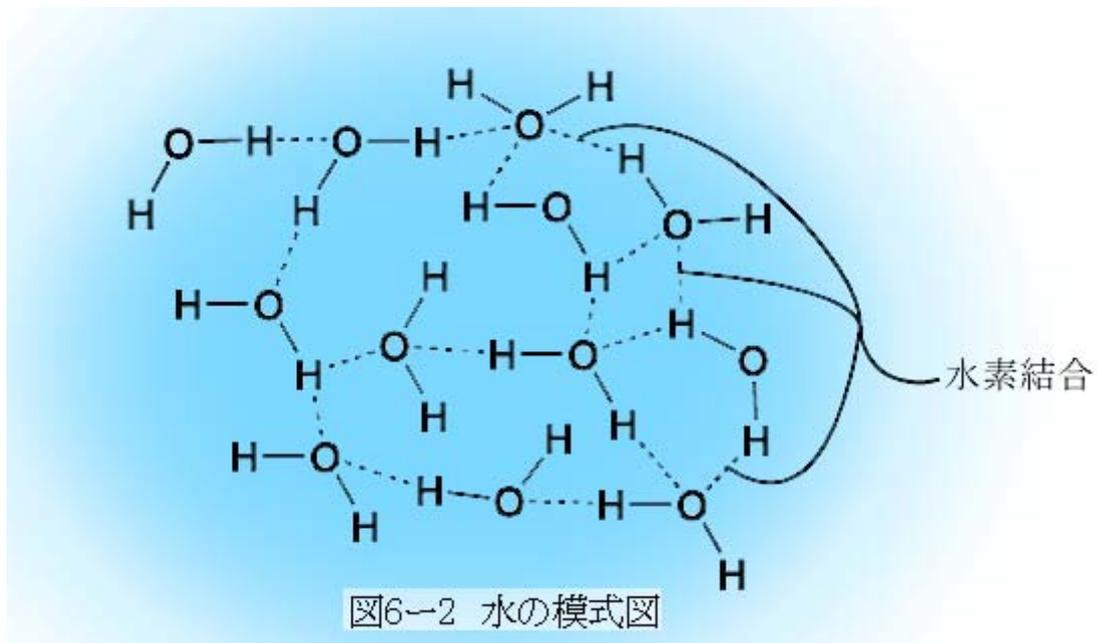
嵩高さの違いがほとんど無いにもかかわらず、水の融点は0、沸点は地球上で約100と高温です。このような水の特異な性質は水の分子が単独の挙動を取らず、たくさんの水分子が絡み合って一塊としての挙動をとるためと考えられます。



式 2 - 1

水の解離定数 (pK_a) は 15.7 ですから弱いながらも酸性を示す物質であり、常に水素陽イオンと水酸イオンに若干解離しています。また、水の酸素は結合していない電子対を持っていますから水素陽イオンを受け取る塩基の性質を兼ね備えています。そのため、水から解離した水素陽イオンが隣の水分子と酸塩基反応をして水分子上の水素の交換が起こります。式 2 - 1 に示すような水分子の水素原子が隣の水分子に結合を変更してゆく交換が瞬時に起こるため、水素原子は原子価が 1 でありながら、あたかも水素原子が 2 つの酸素原子に結合しているような性質を示します。このような結合を水素結合といい、水素原子の上に多少正電荷を帯びた状態となっており、水の場合にはこの水素結合の強さは約 6kcal/mol と見積もられています。模式的に考えれば、液状の水は図 2 - 2 に示すように、水の分子が水素結合により 3 次元の網目状に絡まった構造をとっていると思われれます。

液状の物質から気体分子として飛び出す状態を沸騰といいます。水の場合には水素結合で絡み合っているために飛び出し難くなってしまい、結果的に沸騰し難くなって高い沸点を示すこととなります。また、液状の分子が整列して分子運動が止まることを凝固といいます。液状の水は分子が絡まっているために高い融点(凝固点)を示す現象が現れます。しかも、この水素結合が固体から液体、液体から気体への状態の変化において、大きな融解熱および気化熱を必要とする原因にもなっています。



液状の水の中での物質の挙動

一般に、物質が溶媒に溶ける現象は物質の溶ける前後における平衡の変化ですから、式 2 - 2 の平衡定数 K の値が物質の溶け易さを意味します。物質が溶媒の液体の中に入り込んで拡散するときには、物質のエントロピー変化 (ΔS) が増大して安定化するため物質は

溶媒に溶けてゆきます。アイスコーヒーに砂糖を溶かすことが難しいために、しばしば液状のシロップを用意しますが、温度（T）が高くなれば、安定化が大きくなりますから溶解度は大きくなります。当然、ホットコーヒーには砂糖を入れても簡単に溶けてくれます。表 2 - 1 には料理に関係のあるいくつかの物質の水に対する溶解度の温度変化を纏めておきます。

$$K = \chi e^{-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}} \quad \text{式 2 - 2}$$

表 2 - 1 水に対する溶解度

	0	22	40	60	80	100
NaCl	35.7	36.0	36.6	37.3	38.4	39.8
NaHCO ₃	6.9	9.6	12.7	16.4		
カリ明礬	3.0	6.0	13.6	35.3		154.0
グリシン	141.8	225.2	331.6	452.6		671.7
コハク酸	2.8	6.9	16.2	35.8	70.8	122.9
ブドウ糖	9.2	22.6	43.3	78.3	125.0	185.0

しかし、液状の水では水素結合により、水分子が絡み合っ一塊としての挙動をとると考えられますので、その 3 次元的な網目の中にほかの物質が入り込むためには、網目の隙間を見つけて入り込むか水素結合を切って入り込まなくてはなりません。3 次元的な水素結合の網目を切れれば、結合形成による安定化を犠牲にしなければなりませんから、エンタルピー変化（H）が増大してしまいます。当然、エントロピーの増大による安定化はあるものの、K の値は小さくなり物質が溶けにくくなります。

物質が非常に小さな分子で出来ている場合には、その分子は網目の隙間に入り込める可能性があると考えられます。そのような場合には、水素結合によるエネルギーの安定化を犠牲にすることなく、エントロピーの増大による安定化があるものと思われるから水に溶け込んでゆくと思われれます。一般に原子の数が少なく分子量の小さな分子は気体で存在することが多いため、はじめに水に対する気体の溶解度を調べてみましょう。気体は圧力が高くなるほど液体に対して多く溶け込んでいきますから、表 2 - 2 にはいろいろな圧力における気体の溶解度をまとめておきました。小さな元素の水素やヘリウムで出来た水素やヘリウムの分子は最も小さな分子と考えられますが、そのような小さな分子でもこの表から分かるように水に対してほとんど溶けませんから、如何なる分子を取り込むためにも水の水素結合の隙間は十分な大きさを持っていないことになり、水素結合の網目を切るこ

となく物質が水の中に入り込むことは出来ないこととなります。

表 2 - 2 水に対する気体の溶解度 (mg/L, 22)

気体		1 気圧	2 気圧	5 気圧	10 気圧
水素	H ₂	0.17	0.35	0.88	1.76
ヘリウム	He	0.15	0.31	0.77	1.55
アンモニア	NH ₃	526000.00			
ネオン	Ne	0.98	1.98	4.99	10.01
アセチレン	C ₂ H ₂	119.31	241.45	607.87	1218.58
窒素	N ₂	2.37	4.80	1229	24.23
エチレン	C ₂ H ₄	15.36	31.09	78.27	156.91
酸素	O ₂	4.47	9.05	22.79	45.69
硫化水素	H ₂ S	3846.00			
アルゴン	Ar	6.39	12.92	32.54	65.22
二酸化炭素	CO ₂	168.06	340.12	856.28	1716.56
酸化窒素	NO ₂	117.11	237.00	596.68	1196.13
二酸化硫黄	SO ₂	112800.00			
クリプトン	Kr	28.80	58.29	146.74	294.17
キセノン	Xe	72.97	147.68	371.81	745.35

液状の水では水素結合により、水分子が絡み合っ一塊としての挙動をとると考えられますので、その 3 次元的な網目の中にほかの物質が入り込むためには、水素結合を切らねばなりません。当然、エントロピーの増大による安定化はあるものの、水素結合によるエネルギーの安定化を犠牲にしなければなりません。水と水素結合を作らない物質は水の水素結合の網目の中に入り込んで、その水素結合を切ってしまうだけで不安定になってしまいます。このような物質は水の中に入っても、馴染むことが出来ず溶けることが出来ません。水の網目状の水素結合の切断が最小になるように水から遊離して、仕方なく最も表面積の小さな球状の油滴となります。しかし、水素結合が本質的に水素陽イオンの酸からの解離による供給と受け取る塩基との間の水素陽イオンの遣り取りにより、酸の水素原子が塩基分子に結合を瞬時に変更してゆく交換反応であるため、酸性も塩基性もほとんど示さない炭化水素は水と水素結合をほとんどすることが出来ません。表 2-2 に挙げた気体のアセチレンやエチレンのほかにも、液体の状態のベンゼンやその部分構造を持つものも、炭素 炭素 2 重結合、炭素 炭素 3 重結合を持つ多くの液体の化合物も、多重結合を持たない炭化水素も全く水素結合をすることが出来ません。また、イオンに解離することも極めて困難ですから、水にはほとんど溶けず油滴となるかあるいは 2 相に分離してしまいま

す。

水素結合が本質的に酸からの解離による水素陽イオンの供給と受け取る塩基との間の水素陽イオンの遣り取りにより、酸の水素原子が塩基分子に結合を瞬時にしてゆく交換反応であるため、塩基として働くことの出来る 1 対の電子を持つ分子は水と水素結合をすることが出来ます。また、水素陽イオンを供給できる分子も水と水素結合をすることが出来ます。アルコールなどの酸素 水素結合を持つ物質は両方の性質を持っていますから、特に水と強い水素結合をします。3 次元的な網目の中にほかの物質が入り込むために、水の水素結合の切断により不安定化しますが、アルコールなどの物質と新しい水素結合をすることによりエネルギーの安定化が起こります。このため、水素結合による安定化をあまり犠牲にせず、エントロピーの増大による安定化が支配的になり、3 次元的な網目の中に水素結合できるアルコールなどの物質が入り込むことができます。結果として水素結合しやすい酸素 水素結合、窒素 水素結合を持つ物質は水に溶解易い性質を示します。

液状の水は水素結合をしているために、水を構成している水素原子は若干ながら正電荷を帯び、酸素原子は同じく僅かに負電荷を帯びています。一方、イオン結合性の物質は水の中で陽イオンと陰イオンに解離し、両イオンはそれぞれ電荷を帯びます。この電荷を帯びたイオンが正負に若干電荷を帯びた網目の中に入り込んで、そのイオンの電荷が適当に分散できるために安定化し、水素結合を切ることによるエネルギーの損失を打ち消します。このため、水酸化ナトリウム、塩化水素、硫酸、食塩、塩化マグネシウムなどのイオン結合性の物質は水によく溶けます。さらに、鉄やコバルトなどの金属のイオンも水に溶けます。また表 2-2 に挙げた、二酸化炭素、酸化窒素、アンモニア、二酸化硫黄は水と反応して炭酸、硝酸、水酸化アンモニウム、亜硫酸などの酸や塩基に変化するため、水の中でイオン化して非常に高い水溶性を示します。

硬水と軟水

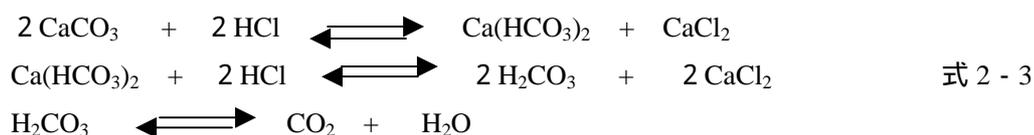
液状の水は水素結合をしているために、水を構成している水素原子は若干ながら正電荷を帯び、酸素原子は同じく僅かに負電荷を帯びています。一方、イオン結合性の物質は水の中で陽イオンと陰イオンに解離し、両イオンはそれぞれ電荷を帯びます。この電荷を帯びたイオンが正負に若干電荷を帯びた網目の中に入り込んで、そのイオンの電荷が適当に分散できるために安定化し、水素結合を切ることによるエネルギーの損失を打ち消しますから、水酸化ナトリウム、塩化水素、硫酸、食塩、塩化マグネシウムなどのイオン結合性の物質は水によく溶けます。

地球の大気は窒素と酸素だけで構成されていますが、その窒素と酸素は全くイオン性を持たない気体で表 2 - 2 に示すように水にほとんど溶けませんから、上空の雲から大気中を通過してきた雨水は通常わずかに大気中に浮遊している塵や二酸化炭素を溶かしこんでくるに過ぎません。しかし、1970 年代にはイギリス、フランス、ドイツなどの西ヨーロッパの工業地帯では、脱硫することなく多量の石油が消費されていたので、多量の二酸化

硫黄が大気中に放出されていました。この二酸化硫黄は風に乗って東に流れ、雲の中の水滴に溶け込んで希硫酸を含む酸性の雨となり、ドイツ南部地方に降り注ぎました。黒い森を意味するシュヴァルツバルトと呼ばれるドイツ南部地方は古くから深い森に覆われていましたが、硫酸を含む酸性雨により森の荒廃が急激に進み、国境を越えたヨーロッパの大問題に発展しました。その後、工業設備の改善と排出ガスの規制により、現在の雨水中には余り多くの不純物が溶け込んでいないと思われます。このように比較的不純物の少ない水を軟水と呼んでおり、比較的生活用水として適しています。

地殻中には種々のイオン結合性の岩石が多量に含まれており、その地中を流れてきた地下水は不純物を含まない雨水と異なり、ナトリウム、カリウム、カルシウムなどの金属の陽イオン、塩素イオン、硫酸イオン、炭酸イオンなどの陰イオンを溶かし込んで地上に湧き出してきます。堆積岩は石灰石や大理石の形で炭酸カルシウムを約 4%ほど含んでいますから、多量の炭酸カルシウムや炭酸水素カルシウムを溶かし込んだ地下水が各地に湧き出しています。特にイタリアやギリシャなどの地中海の周辺地方は大理石に覆われていますから、その地方に湧き出している地下水は非常に高い濃度で炭酸カルシウムや炭酸水素カルシウムを溶かし込んでいます。

炭酸カルシウムは塩基性を示す化合物で酸を中和します。式 2 - 3 には炭酸カルシウムと塩酸の反応を示しましたが、はじめに炭酸カルシウムは一部中和されて炭酸水素カルシウムと塩化カルシウムになり、さらに中和されて炭酸と塩化カルシウムに変化しますが、炭酸は水と二酸化炭素に分解してゆきます。結局、炭酸カルシウムは酸を中和して二酸化炭素を発生しながら中性のカルシウム塩を生成します。



人間の胃の中はかなり強い酸性に整えられていますから、炭酸カルシウムを多く含む水を飲むと酸の中和反応が起こり、酸性度は下がってしまいます。当然胃の機能が低下して多くの人は消化不良を起こしてしまいます。日本は火山国ですから、あまり炭酸カルシウムの溶け込んだ地下水が湧き出しておりませんが、石灰石を主体とした地殻に覆われているヨーロッパでは炭酸カルシウムを多量に含む地下水が各地に湧き出しています。ヨーロッパの旅行中に多くの日本人が消化不良を起こしますが、高い濃度で炭酸カルシウムの溶けた生水を飲んでしまったことがしばしば原因となっています。反対に、胃酸過多の症状を持つ人にとっては胃の機能を向上させる働きを持ちますから、炭酸カルシウムの多く溶けた水をクサリのように飲用します。また、多少炭酸カルシウムを含む水はお茶の味を引き立たせると云われて昔から日本でも珍重されています。このように炭酸カルシウムの濃度が飲み水の品質に大きく影響を与えていますから、水中に含まれる炭酸カルシウムの濃

度（ppm または mg/L）を硬度として表しています。日本では水の硬度が 100ppm 以下を軟水、220ppm 以上を硬水として定義しています。私は永年軟水に慣れ親しんできたこともあって、余り硬度の高い水を好みませんが、ヨーロッパの人は硬度が高く二酸化炭素を多く含む水をミネラルウォーターと呼んで珍重しています。ちなみに、泡が出るほどに二酸化炭素を含んでいる水を炭酸水（英語では Carbonated Water）と呼んでいます。

塩素臭い水道の水

日本国内には水道法という法律が施行されており、上水道に供給する水の水質基準が箇条書 2-1 に掲げるように詳細に規定されています。これにより、供給される水は種々の毒性物質や病原生物、異常な味や臭いから汚染されていないことが義務付けられています。さらに、第 2 項では衛生上の措置として給水の残留塩素を遊離残留塩素として 0.1mg/L 以上保持するよう規定しています。このことは水道水を単体塩素あるいは単体塩素を発生する薬品で殺菌せねばならず、しかも、水道の各末端まで供給される水道水には単体塩素が過剰に残らなければならないと規定しています。当然供給元から近い末端と遠い末端では単体塩素の消費される量が異なりますから、必要量以上に単体塩素が注入され、残留する

箇条書 2-1 水道法（水質基準）

第 4 条 水道により供給される水は、次の各号に掲げる要件を備えるものでなければならない。

1. 病原生物に汚染され、又は病原生物に汚染されたことを疑わせるような生物若しくは物質を含むものでないこと。
2. シアン、水銀その他の有毒物質を含まないこと。
3. 銅、鉄、弗素、フェノールその他の物質をその許容量をこえて含まないこと。
4. 異常な酸性又はアルカリ性を呈しないこと。
5. 異常な臭味がないこと。ただし、消毒による臭味を除く。
6. 外観は、ほとんど無色透明であること。

2 前項各号の基準に関して必要な事項は、厚生労働省令で定める。

水中に単体塩素を注入することによって水中に残留した有効塩素をいい、次亜塩素酸などの遊離有効塩素（遊離残留塩素）とクロラミンのような結合有効塩素（結合残留塩素）に区分される。残留塩素の測定にはオルトトリジン法と DPD 法がある（水道整備課長通知）。衛生上の措置として給水の残留塩素を遊離残留塩素として 0.1mg/L（結合残留塩素の場合は 0.4 mg/L）以上保持するよう規定している（水道法施行規則 16 条）。なお、オルトトリジン法は平成 12 年 12 月 26 日付け通知により平成 14 年 4 月 1 日より検査方法から削除され、新たに DPD による吸光光度法が採用されている。

こととなります。このようにして残留した単体塩素は水道水の特異な悪臭の原因になるばかりでなく、大気中に拡散してゆきます。

単体塩素は種々の物質と反応して塩素陰イオンになりますが、この反応で単体塩素は塩素イオンまで還元され、相手となる物質を酸化しますから、強力な酸化剤として働きます。この単体塩素の強い酸化作用は殺菌剤として広く用いられており、上水道の水質維持のために用いられています。しかし、種々の物質が溶け込んでいる水を殺菌するときには、当然それらの不純物も単体塩素で酸化されます。この不純物の酸化反応において単体塩素が塩素イオンに変化する場合には、あまり憂慮すべきことではないように思います。しかし、生命活動に密接に関係する酢酸やアセトアルデヒドやエタノールなどの物質は広く地球上に分布しており、単体塩素による酸化反応でクロロホルムを副生します。このクロロホルムは若干の毒性を持ち、極めて厳しい排出基準で規制された物質です。水道のための水、特に有機物質の多く含む水を単体塩素で殺菌することはクロロホルムを副生する問題を含んでいますから、必要以上の水道水の塩素殺菌はすべきでないように思います。

人類は本来病原生物に対してかなり抵抗力を持っていますから、水道水も完全に滅菌する必要はないように思います。自然災害や生活環境の悪化などにより病原生物による伝染病の蔓延の危険が増加する場合に限り、水道水の単体塩素濃度を上げるよう注入量を変化させる弾力的な運用が可能と思われます。このような運用により単体塩素を無駄に消費することを避けられるばかりでなく、特異な悪臭を持つ水道水を本来の水に近い香りに改善することができるでしょう。

オゾンは分子式 O_3 、結合距離は 1.28Å、結合角は 127 度を持つ酸素同素体であり、地上の大気中に約 0.05ppm 含まれ、空気（酸素）あるいは水の電気分解により製造することができます。オゾンは青色で特異臭を持つ有毒な気体で、 -111 で青色の液体に、 -193 で固体になります。高濃度では不安定で爆発的に酸素に分解します。水には極く少ししか溶けません、低温でメタノールあるいは塩化メチレンに多少（約 $4 \times 10^{-2} M$ ）溶け青色の溶液になります。オゾンは強い酸化性を示すため、古くから酸化剤として各種の化合物の合成に用いられてきました。

近年、水質保全のためにオゾン酸化による殺菌の技術がプールなどの閉鎖系の水に対して導入されるようになってきました。オゾンは酢酸やアセトアルデヒドやエタノールなどに対してもクロロホルムを生成することはありませんし、大気中に拡散しても塩素ラジカルを発生することはありません。水道水の水質保全のために塩素殺菌からオゾン殺菌に切り替えることはオゾン層の破壊を防ぐ有効な方策と思われます。しかし、大気中に拡散したオゾンは光化学オキシダントと同じ毒性を人類にもたらします。単体塩素と若干異なってはいますが、オゾンも芳しくない臭い匂いを持っていますから、残留するほどに過剰に使用してオゾン殺菌することは適当でないと思われます。

水質保全のための殺菌剤の種類と使用量を適当に用いることにより、臭くてまずい水道水を改善することが可能になると考えられます。1000mm/年以上も平均降水量のある日本の

各地には美味しい水が多く湧き出していますから、わざわざヨーロッパアルプスの水をビンに詰めたミネラルウォーターを輸入する必要がなくなるのではないのでしょうか。

さしすせそ

従来、西欧では人間の感じる基本的な味覚は酸っぱい、甘い、苦い、塩っぱいの4味と考えられてきました。日本では料理をするときに最も大切なものは**さ、し、す、せ、そ**の5つの味とされてきました。多少語呂合わせもありますが、**さ**は砂糖、**し**は塩、**す**は酢、**せ**は醤油（旧仮名遣いでは**せうゆ**と書く）、**そ**は味噌を指し、酸っぱい、甘い、苦い、塩っぱいのほかに旨いの味が加わっています。これらの種々の味は味覚物質が水溶液となって口の中に入り、舌の味覚を感知する部分に接触したときに味覚として感じられます。水に溶け込んでいる味覚物質の濃度が高いほど、舌の上の味覚を感じる部分と接触する確率が高くなりますから、味を強く感じるようになります。しかし、舌の上の味覚を感じる部分の数と感度には限界がありますから、味覚物質の濃度がある値よりも高くなっても、より強い味覚を感じなくなって飽和してしまいます。

甘味を感じさせる味覚物質は図 2 - 3 に示すように砂糖やブドウ糖に代表される糖類ですが、これらの甘味成分はでんぷんが分解するときに生成します。でんぷんは動物にとって最も重要な栄養素ですから、この栄養素を動物が好んで食べたがる美味しい味に感じられるように味覚ができています。これらの糖類は多くの O-H 結合（水酸基）を持つ分子構造を持っています。3 次元的な網目になった水の塊の中に糖類が入り込むためには、水の水素結合の切断により不安定化しますが、糖類の水酸基と新しい水素結合をすることによりエネルギーの安定化が起こります。このため、水素結合による安定化をあまり犠牲にせず、エントロピーの増大による安定化が支配的になり、3 次元的な網目の中に水素結合できる糖類が入り込むことができます。多くの水酸基を持つ糖類は結果として非常によく水に溶けます。



図 2 - 3 甘味物質と酸味物質

動物にとって塩化ナトリウムは必須のものであり、食物と共に摂取しなければなりません。体内のイオン濃度の平衡を壊すために過剰の摂取は危険を伴います。ナメクジばか

りでなく、約 200g の塩化ナトリウムを一度に食べると約半数の成人が命を落とすと報告されています。人間は塩化ナトリウム（食塩）を口の中で感知したときに好ましい味覚の塩っぱいと感じますが、高い濃度の塩化ナトリウムに対しては強過ぎる塩っぱさになり、好ましくない味覚となります。揚げ物などに食塩を振り掛けて固体として味を付ける場合には、細かい粒のものでは口の中で一瞬の内に溶けてしまうために、塩辛さが強くなりすぎて良い味になりません。粒の粗い結晶状の食塩を振り掛けると、口の中で徐々に解けてゆくために深い味わいの塩味に感じられます。食塩ばかりでなく、醤油や味噌には多量の塩化ナトリウムが含まれていますから、これらを食べても塩っぱい味を感じます。古く料理の味を調えるために塩と梅の酢を用いていたことから、食物の味加減を調えることを塩梅（あんばい）といい、よい味加減の基本は塩の適量によることを意味しています。

水を構成している水素原子は若干ながら正電荷を帯び、酸素原子は同じく僅かに負電荷を帯びています。塩化ナトリウムは水の中ではナトリウム陽イオンと塩素陰イオンに解離していますが、両イオンはそれぞれ電荷を帯びています。この電荷を帯びたイオンが正負に若干電荷を帯びた網目の中に入り込んでも、そのイオンの電荷が適当に分散できるために安定化し、水素結合を切ることによるエネルギーの損失を打ち消します。このため、塩化ナトリウム（食塩）は水によく溶けます。

酸味を感じさせる味覚物質は酢酸やクエン酸などのカルボン酸類で、酢酸は図 2-3 に示すようにカルボン酸の部分構造を持つ炭素 2 の化合物です。カルボン酸の部分は水酸基と同じように水と水素結合をすることが出来ます。その上、塩基性では陰イオンに解離しやすいためにイオンとして水の中で安定化することができます。結果として、酸味を感じさせる味覚物質は水に対して極めてよく溶けますが、特に酢酸は水とどんな割合でも混ざり合い溶液となります。お酢は酢酸の約 3% 水溶液ですが、台所にある物質としてはかなり強い酸性を示す物質と思われる。例えば、お酢は鶏の骨や卵の殻を溶かすばかりでなく、コンクリートでも少し溶かすほどに強い酸性の物質です。ですから、真珠の指輪をしてお酢を使ったお料理をすると真珠の表面が溶けてしまい輝きを失うことがあります。

第 5 章で詳しく述べますが、糖類やでんぷんを微生物が分解するときには酢酸やクエン酸や乳酸などの酸性の物質を中間に生成します。糖類やでんぷんが微生物により腐敗するときも酸性の物質を生産しますから、腐敗した食物は酸性になり酸味が強くなります。蛋白質を微生物が分解するときには、はじめにアミノ酸を生成し、その後、図 2-4 に示すようにカルボン酸の部分が二酸化炭素として、脱離して対応するアミンに変化します。グリシンやアラニンを含む蛋白質が微生物により腐敗するときには、メチルアミンやエチルアミンが生成してきます。これらの分子量の小さなアミン類は揮発性が高いために、独特の腐敗臭を発します。蛋白質に含まれるフェニルアラニンやロイシンなどのアミノ酸が分解するときには、フェネチルアミンやイソブチルアミンを生成しますが、揮発性が低いために食物の中に残り苦味を感じさせます。蛋白質に少量含まれるヒスタジンは腐敗して二酸化炭素を脱離してヒスタミンを生成しますが、このヒスタミンは強力な血管拡張作用

を示し、体内に過剰になったときには毒性を示しアレルギー症状を引き起こします。

人間は鋭敏な自己防衛のための能力を失いつつありますが、多くの動物は毒性の物質を体内に取り込まないような本能的な自己防衛の能力を備えています。蛋白質やでんぷんが腐敗するときには、ヒスチジンのような種々の毒性の物質を生産することがあります。同時に蛋白質やでんぷんが腐敗するときには、種々のアミンやカルボン酸が生成してきますから、腐敗臭を発すると共に食物の味はしばしば酸っぱくなったり苦くなったりします。そのために、酸味と苦味を不快な味覚と感じて、人間は本能的に自己防衛をしてきました。

しかし、豆腐を作るときに用いられるマグネシウム化合物も、毒性を示す多くのアルカロイド化合物も苦味を示すことから分かるように、苦味を感じさせる味覚物質は多種多様でありあまり統一的に毒性と結び

付けて考えることが出来ません。苦味を感じさせる物質にも毒性を示さない物質が多く知られていますし、酸味や苦味を示さない毒性物質も沢山あります。動物的な本能により、味覚の未発達な子供たちはあまり強い酸味と苦味を好みませんから、母親の乳首にキニーネなどの苦味物質を塗って母乳で育った乳児の乳離れを早めることがしばしばあります。成人して味覚が発達するほど酸味や苦味を好むようになり、夏の夕暮れには限りなくビールを飲みたくなります。

酸っぱい、甘い、苦い、塩っぱい味覚を感じさせる物質が水溶液となって口の中に入り、味覚を感知する部分に接触したときに味覚として感じられます。これらの種々の味覚を感じさせる物質は表 2 - 3 にまとめたように水によく溶けますから、非常に鋭敏に非常に正確に食事を楽しむことができます。

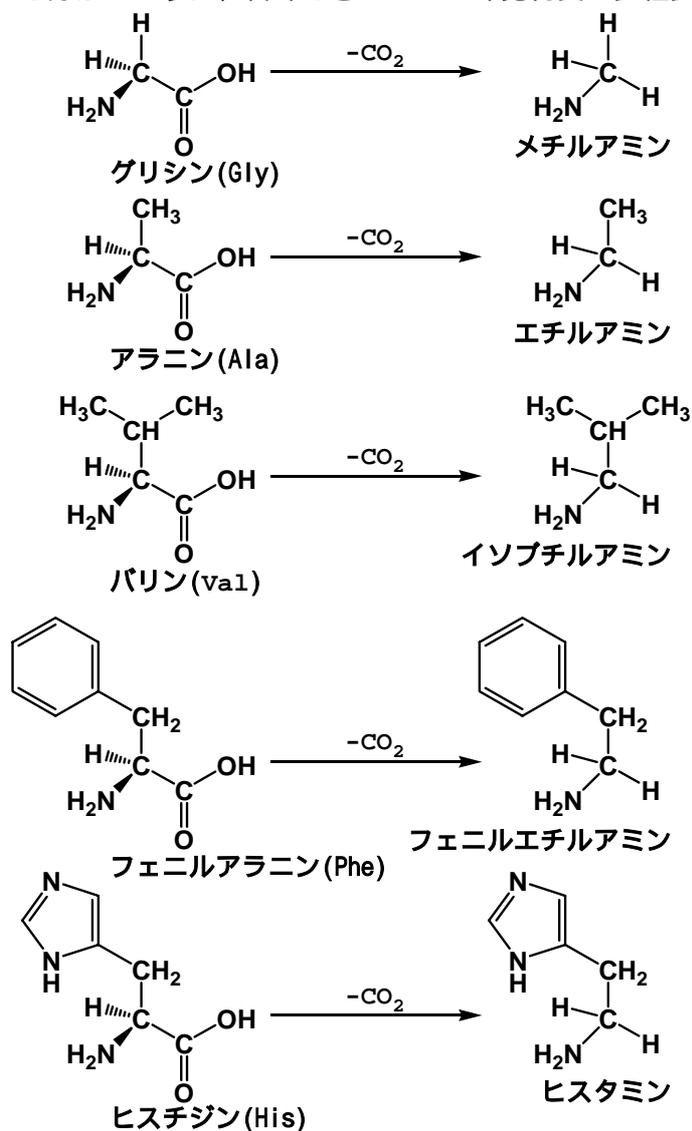


図2 - 4 アミノ酸の腐敗反応

旨味は料理の要

西欧では、基本的な味覚が酸っぱい、甘い、苦い、塩っぱいの4味と考えられてきましたが、東洋では酸っぱい、甘い、苦い、塩っぱいのほかに旨いの味が加わった5味と考えられています。そのため料理をする人間によって旨味に関して色々な工夫がなされ、旨味成分の水溶液は出し汁と呼ばれて料理の要とも考えられてきました。近代化学の進歩と共に、旨味成分の研究がなされるようになり、池田早苗博士が昆布の出し汁の旨味成分がグルタミン酸ナトリウムであることを見出しました。また、小玉新太郎博士は鰹節の出し汁からイノシン酸が旨味成分であることを見出しました。さらに、干し椎茸の出し汁や醤油などについても研究された結果、旨味成分は図2-5に示すような種々のアミノ酸類か図2-6に示すようなヌクレオチドの何れかであることが分かってきました。

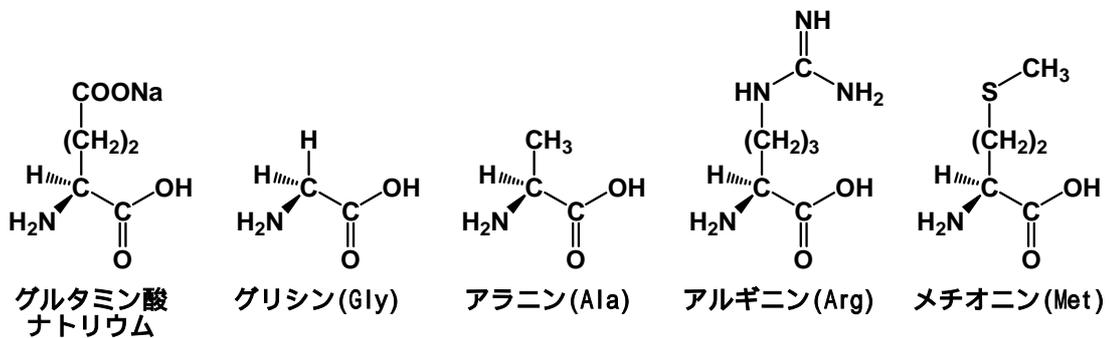


図2-5 アミノ酸系の旨味

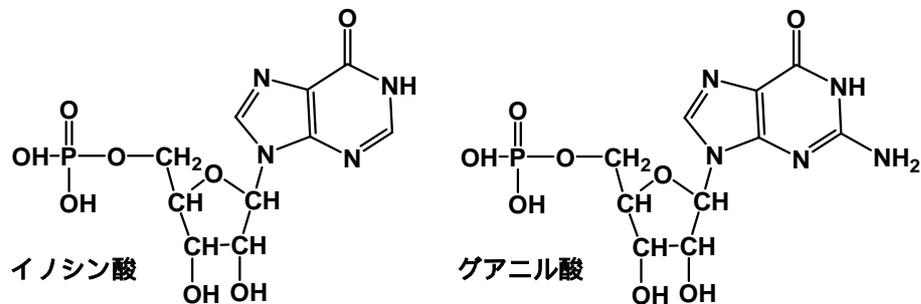
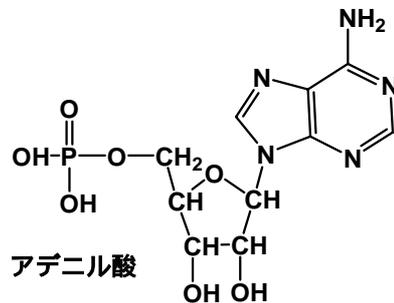


図2-6 ヌクレオチド系の旨味



アミノ酸系の旨味成分は蛋白質が分解するときに生成しますし、蛋白質は動物にとって最も重要な栄養素ですから、この栄養素を動物が好んで食べたがるように好ましい味に感じられるように味覚ができています。同じように、ヌクレオチド類はDNAやRNAなどの遺伝情報をつかさどる物質の原料であり、動物体内のエネルギー伝達をつかさどるADPや

表 2 - 3 食物に関する化合物の溶解度

物質名	分子式	溶解度 (g /100mL)	
		水中	エタノール中
エタノール	C ₂ H ₅ OH		
砂糖	C ₆ H ₁₁ O ₆ -C ₆ H ₁₁ O ₅	223.9	0.9
乳糖	C ₆ H ₁₁ O ₆ -C ₆ H ₁₁ O ₅	17	不溶
ブドウ糖	C ₆ H ₁₂ O ₆	100	難溶
果糖	C ₆ H ₁₂ O ₆		6.7
グリセリン	HOCH(CH ₂ OH) ₂		
ステアリン酸グリセリル	C ₁₇ H ₃₅ CO ₂ CH(OCOC ₁₇ H ₃₅) ₂	不溶	可溶
食塩	NaCl	101	難溶
炭酸水素ナトリウム	NaHCO ₃	9.6	不溶
炭酸水素カルシウム	Ca(HCO ₃) ₂	16.6	
塩化カルシウム	CaCl ₂ · 2H ₂ O	74.5	10
にがり	MgCl ₂ · 6H ₂ O	166	50
酢酸	CH ₃ CO ₂ H		
乳酸	CH ₃ CH(OH)CO ₂ H		
酒石酸	HO ₂ CCH(OH)CH(OH)CO ₂ H	139	25
クエン酸	HO ₂ CC(OH)(CH ₂ CO ₂ H) ₂	133	76
リボース	C ₅ H ₁₀ O ₅	可溶	難溶
イノシン酸	C ₅ H ₃ N ₄ O-C ₅ H ₈ O ₄ -PO ₃ H ₂		難溶
アデニル酸	C ₅ H ₄ N ₅ -C ₅ H ₈ O ₄ -PO ₃ H ₂	可溶	
グアニル酸	C ₅ H ₄ N ₅ O-C ₅ H ₈ O ₄ -PO ₃ H ₂	可溶	
グリシン	CH ₂ (NH ₂)CO ₂ H	23	0.1
アラニン	CH ₃ CH(NH ₂)CO ₂ H	22.5	易溶
グルタミン酸	HO ₂ C(CH ₂) ₂ CH(NH ₂)CO ₂ H	1.5	易溶
メチオニン	CH ₃ S(CH ₂) ₂ CH(NH ₂)CO ₂ H	3.38	可溶
アルギニン	CH ₄ N ₃ (CH ₂) ₃ CH(NH ₂)CO ₂ H	15	難溶
ビタミン A	C ₂₂ H ₃₀ O	不溶	可溶
ビタミン B ₂	C ₁₂ H ₉ N ₄ O ₂ -C ₅ H ₁₁ O ₄	0.033	難溶
ビタミン C	C ₆ H ₈ O ₆	33	3.3
ビタミン D ₂	C ₂₈ H ₄₄ O	不溶	可溶
ビタミン E	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	不溶	

ATP に関係の深い物質ですから、動物にとっては必須の栄養素です。動物にとってこのように重要な物質を好んで食べたがるように、ヌクレオチド類が好ましい味に感じられるように味覚ができています。

結合に関与していない電子対を持つ酸素のような 2 つの原子が水素原子を挟み込むようにしてあたかも結合している状態を水素結合と考えています。2 分子の水の酸素原子には挟み込まれた水素原子は水素結合をして安定化していますが、アルコール類のように水素 酸素結合を持つ物質も水と水素結合をして安定化します。同じように、アンモニアのように水素 窒素結合を持つ物質も水と水素結合をすることができます。アンモニアと類似の構造を持つアミン類は水素 窒素結合を持つ物質で、容易に水と水素結合をすることが出来るため表 2 - 3 に示すように水に溶ける性質を示します。

また、アンモニアと同じようにアミン類は水中では塩基性を示すため、酸性条件ではイオンとなってアンモニウム塩を作りますから、アミン類は極めてよく酸性の水に溶けます。一つの分子の中にアミンの部分とカルボン酸の部分を持つアミノ酸では、水素結合によるアミンの水溶性のほかに、カルボン酸の酸性によりアミンの部分はアンモニウムイオンに、アミンの塩基性によりカルボン酸の部分はカルボキシルイオンになるため、さらに水に溶け易くなります。その上、図 2 - 7 に示すようにアミノ酸は酸性条件ではアミン部分がイオンになり、塩基性条件ではカルボン酸部分がイオンになるため、どのような条件でもイオン性の物質となります。旨味成分と考えられるアミノ酸類は何れも一つの分子の中にアミンの部分とカルボン酸の部分を持っていますから非常によく水に溶けます。ちなみに酸や塩基の条件によりアミノ酸の構造式が変化してしまうために、化学の研究においては便宜上、イオン化していない構造式で表現する慣わしになっています。

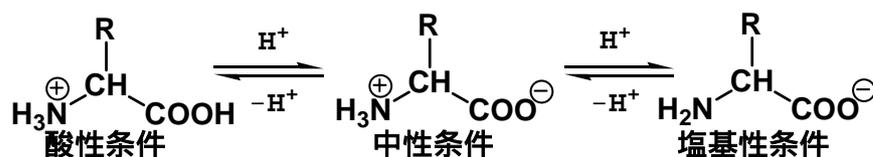


図2-7 酸性、中性、塩基性におけるアミノ酸の構造

りん酸のエステルも酸性を示しますから、一つの分子の中にアミン部分とりん酸部分を持つ物質も同じように、アミン部分はアンモニウムイオンにりん酸部分はりん酸イオンになるため、極めて水に溶け易い物質と思われる。さらに、リボース部分は水酸基を多く持つ糖類ですから水との水素結合により安定化します。図 2 - 5 に示すヌクレオチド類はりん酸のリボースエステルの窒素原子を含む環の部分構造を持っています。この環構造の部分はベンゼンと同じように非常に安定な性質を示すために複素芳香環と呼ばれています。この複素芳香環に含まれる窒素原子はほとんどアミン類と同じように塩基性を示しますから、水素原子と水素結合をするばかりでなく、酸性ではアンモニウムイオンとなります。このように、旨味成分と考えられるヌクレオチド類は何れも一つの分子の中に塩基性の複

素芳香環の部分とりん酸の部分をリポースという糖類で結合した構造を持っていますから、非常によく水に溶けます。

酸っぱい、甘い、苦い、塩っぱい味覚を感じさせる物質が水溶液となって口の中に入り、味覚を感知する部分に接触したときに味覚として感じられます。同じように旨味を感じさせる物質も非常によく水に溶けますから、口の中に入り、舌の上の感知する部分に接触したときに旨味として感じられます。このように重要な旨味という味覚は近年では東洋だけでなく西欧でも認知されるようになって来たようです。

水と油の仲直り

多くの炭素を中心とする物質の中で、アルコール類、アミン類、若干のメルカプタン類は水と水素結合の出来る物質であり、水によく溶けると考えられます。また、イオン性の物質として、多くの金属イオン、食塩などの塩類、カルボン酸、スルホン酸、りん酸などの酸類、アミンなどの塩基のほかにアミノ酸などの酸と塩基を同一分子の中に持つものは水によく溶けます。これとは反対に、炭素と水素だけで構成されている炭化水素やけい素化合物はまったく水に溶けず、石油などの油によく溶けることがわかっています。そこで、アルコールやカルボン酸のように水によく溶ける部分構造と炭化水素のような水に溶け難い部分構造を同一の分子の中に持つ物質は水に対して如何なる挙動をとるか興味が生まれてきます。

水に溶け難い部分は水の水素結合の網目に入り込むことが出来ず、水から分離しようとして、水に溶ける部分は水の網目の中に入り込もうとします。結果として水の塊の端で、水に溶ける部分が水の方へ向くようにし、水に溶け難い部分が外側に向くように並び、膜を作ります。もし、水と油が2層に分離しているときは、この層の境目に膜となって並び安定な状態になります。また、大きな水の塊の中では、水によく溶ける部分を外側にした膜を作り、内側は油に馴染み深い球形の世界の油滴となります。さらに、水に溶け難い部分が背中合わせに並んで2重膜が作られると、両面とも水と馴染み深い膜となります。このような背中合わせの膜の風船が大きな水の塊の中に出ると、あたたかも小さな水の別世界が生まれることとなります。

水の中にこのような物質を

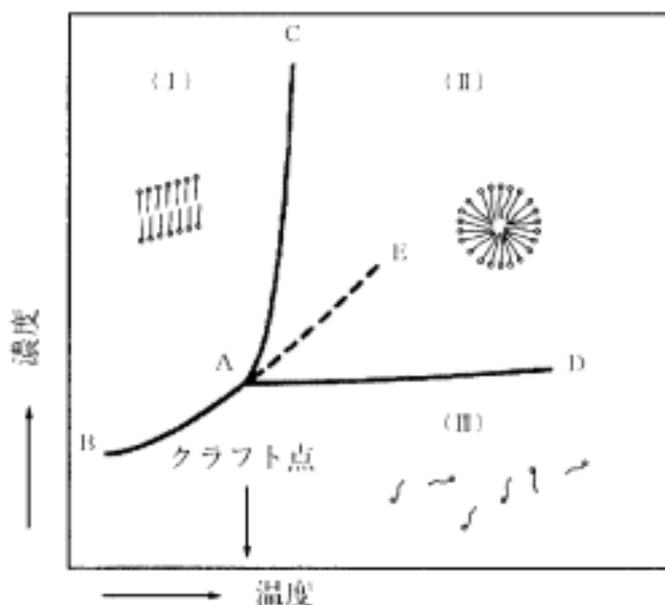


図2-8 界面活性剤の濃度と膜の性状

混ぜ込むとき図 2 - 8 に示すように、一重の膜の別世界(II)を作るか背中合わせの 2 重膜 (I)を作るかはこのような物質の水中の濃度とそのときの温度によります。多量の水の中に界面活性の性質を持つ物質を混ぜ込むと、水に溶け難い部分が背中合わせに並んで 2 重膜が作られ、両面とも水と馴染み深い膜になります。地球上の生物は長い炭化水素鎖を持つリン酸エステルで出来た膜を細胞膜としたフラスコを作り、その中で生命活動を維持する化学反応を行っています。

また、ある温度以上で多量の水の中にこのような物質を混ぜ込むと、水に溶け易い部分が外側に並んで膜が作られ、内側が油と馴染み深く、外側が水と馴染み深い膜となります。このような 1 重膜の風船が大きな水の塊の中に出来ると、あたかもフラスコのような小さな油の別世界が生まれることとなります。このとき、水の網目の中に入り込むことの出来ない物質は水に溶け難く水の中では居心地が悪いので、この油滴の中に逃げ込んで安定な状態になります。本来水に溶け難い油が 1 重膜に囲まれた小さな油滴となって水の中に拡散するようになり、このような現象を乳化と呼んでいます。また、乳化を起こす性質を持つ物質は界面活性剤と呼ばれ、巨視的に見れば油を水に溶け込ませてしまう働きをします。

仔牛が飲める牛乳

成長に必要な全ての栄養が牛乳に含まれていますから、仔牛は母牛の牛乳を飲んで育つことができます。全国農協乳業協会の資料によりますと、牛乳の栄養分は母牛の生活環境や餌となる牧草に影響されますから、地方や季節によっても多少変動しますが、全国平均で夏の 8 月には脂質が 3.73%と非脂質（無脂乳固形分）が 8.56%、冬の 12 月にはそれぞれ 3.99%、8.73%の栄養が含まれています。牛乳は液状でなければ仔牛には摂取することができませんから、約 12%の栄養分は水に溶けた状態になっています。日本食品標準成分表によれば牛乳の脂質と非脂質には表 2 - 4 に示しますように種々の成分が含まれています。最も分量の多い糖質の大部分は式 2 - 4 に示すようにガラクトースとブドウ糖が結合した乳糖ですから水に非常によく溶けます。ナトリウムとカリウムはアルカリ金属のイオンですから当然水溶性ですし、鉄およびビタミン類はいずれも少量ですから水に溶けます。

牛乳にふくまれる蛋白質の約 80%はカゼイン (casein)と呼ばれるもので、その構成成分は単一の蛋白質ではなく、大きく分けて -カゼイン、

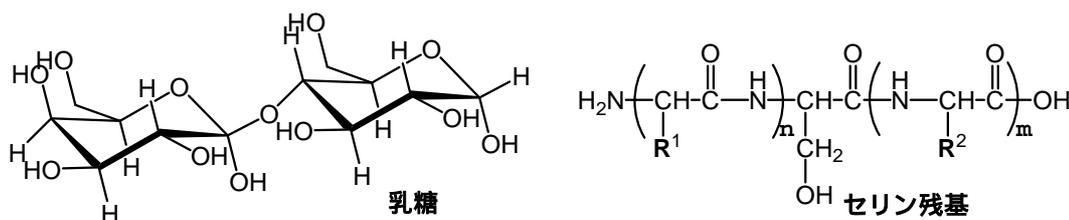
表 2 - 4 牛乳の成分表

組成	分量(g/100mL)
水	88.7
脂質	3.3
蛋白質	2.9
糖質	4.5
カルシウム	0.1
りん	0.09
鉄	0.0001
ナトリウム	0.05
カリウム	0.15
ビタミン A	110 IU
ビタミン B	0.005
ビタミン B ₂	0.00015

-カゼイン、 κ -カゼインの 3 種類に分類されます。カゼインは、表 4 - 2 に示すような蛋白質を構成するアミノ酸のうち、セリンに由来する部分（セリン残基）の多くにリン酸が結合したリン蛋白質（リン酸化蛋白質）ですから、分子の一部はマイナスの電荷を帯びて、カルシウムイオンやナトリウムイオンと結び付き易い性質を持っています。牛乳中では特にカルシウムと結合してカルシウム塩の形で存在し、結果として牛乳中でカルシウムの安定な運び屋として機能します。さらに、カゼインは、カルシウム・カゼイン・リン酸複合体の形で存在していますが、特に水溶性の高い β -カゼインの働きによってこの複合体は界面活性剤の働きをします。牛乳に含まれる 2 番目に成分量の多い脂質は単に混合しただけでは水には溶けませんが、カゼインの界面活性の働きにより牛乳の脂質を乳化して均質な溶液にします。また、脂質が析出することなく均質な液体の状態を長期間保つ役割を果たしています。

このカゼインは等電点である pH4.6 に放置することで、牛乳から容易に分離することもできます。蛋白質はチーズとして、脂質はバターとして牛乳から分離されますが、何れも淡黄色を示しています。淡黄色の蛋白質や脂質が乳化した牛乳は黄色ではなく、白色を呈していますが、このような色の変化を起こす現象はチンダル現象と呼ばれ、カゼインの界面活性の働きにより安定化した非常に細かい油滴に光が乱反射していると考えられます。非常に細かい水滴が空気中に浮遊している霧の状態では、光が乱反射してしまい透過できないために極めて視界が悪くなる現象に類似しています。

牛乳に含まれるカゼインと呼ばれる蛋白質が水によく溶ける部分構造と水に溶け難い部分構造を同一の分子の中に持つ界面活性剤の働きをするために、牛乳は含まれる脂質などの油脂分を含めて全ての成分が乳化して均一な溶液になっています。液状なために仔牛は牛乳から栄養を摂取することができ、牛乳を飲むだけで育つことができます。



式 2 - 4 牛乳の主成分

マヨネーズは油と水の混ざり物

室温に温めた 1 個分の卵の黄身、5mL のお酢、塩、砂糖、胡椒を泡立て器でよくかき混ぜます。サラダ油を数滴加えてちよっともったりするまでよくかき混ぜます。さらに、よくかき混ぜながら少しずつサラダ油を加えてゆきます。150mL のサラダ油を加え終わる頃には、かなり硬いクリーム状に固まってきます。最後に砂糖や塩で味を調べて、約 160 g の手作りマヨネーズの完成です。お酢は酢酸の約 3 % 水溶液ですから水に溶け易い卵黄

や塩や砂糖は溶けて均一になります。しかしこの均一な水溶液にサラダ油はあまり馴染みませんから、混ぜ方が不十分ですと保存している間に分離してきます。

表 2 - 5 に示すように、日本食品標準成分表による標準的な市販のマヨネーズは 22%以上の酢酸やクエン酸などの酸の水溶液と約 75%の油脂で作られています。主成分の油脂は菜種油、ひまわり油、綿実油などの植物油で、オレイン酸やリノール酸などの不飽和脂肪酸のグリセリンエステルを多く含んでいます。

卵黄がサラダ油を水溶液に溶かし込み、均一なクリーム状態を安定に作り出しています。卵黄の中にはフォスファチジルコリン（レシチン）が含まれていますが、このフォスファチジルコリンは図 2 - 9 に示すように、水に溶け難い脂肪酸の部分構造と陽イオン性のコリン部分を持つリン酸陰イオンをグリセリンでエステル結合した構造を持っています。ただし、R は直鎖の炭素数 12~18 の炭化水素鎖をあらわしています。脂肪酸部分は水に溶け難い性質を示し、陽イオンと陰イオンを両方持った両性イオンの構造は水に溶け易い性質を示します。フォスファチジルコリンは界面活性剤の働きをするために、サラダ油を酢酸の水溶液に溶かし込み、乳化させる働きをしています。フォスファチジルコリンなどはリン脂質と呼ばれる界面活性剤の一種で、卵黄だけでなく多くの生物体に含まれ、二重膜の形で細胞膜などの生体膜を構成しています。

表 2 - 5 マヨネーズの主要成分

	全卵型	卵黄型
カロリー数	698 Kcal	666 Kcal
蛋白質	1.5 %	2.8 %
脂質	75.1 %	72.5 %
塩分	1.8 %	2.3 %
酸成分	21.3 %	22.4 %

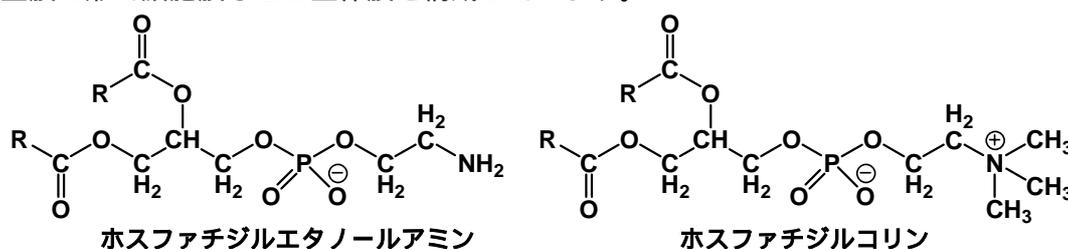


図2 - 9 生体膜を構成する主なリン脂質

3 次元的な網目の中にほかの物質が入り込むためには、水の水素結合の切断により不安定化しますが、アルコールなどの物質と新しい水素結合をすることによりエネルギーの安定化が起こります。このため、水素結合による安定化をあまり犠牲にせず、エントロピーの増大による安定化が支配的になり、3 次元的な網目の中に水素結合できるアルコールなどの物質が入り込むことができます。水と水素結合を作らない物質は水の水素結合の網目の中に入り込んで、その水素結合を切ってしまうだけで不安定になってしまいます。このような物質は水の中に入れても、馴染むことが出来ず溶けることが出来ません。

水によく溶ける部分構造と水に溶け難い部分構造を同一の分子の中に持つ物質では、水に溶け難い部分は水の水素結合の網目に入り込むことが出来ず、水から分離しようとしません。これに対し水によく溶ける部分は水の網目の中に入り込もうとします。結果として水の塊の端で、水に溶ける部分が水の方へ向くようにし、水に溶け難い部分が外側に向くように並び、膜を作りますから、水に溶け難い物質も乳化して均一な液状になります。このように水の特性と種々の物質の溶解度をよく理解し、利用することにより料理を益々美味しくすることができます。