



氷を通してみる化学の世界



東京工業大学
理学院 教授

岡田 哲男

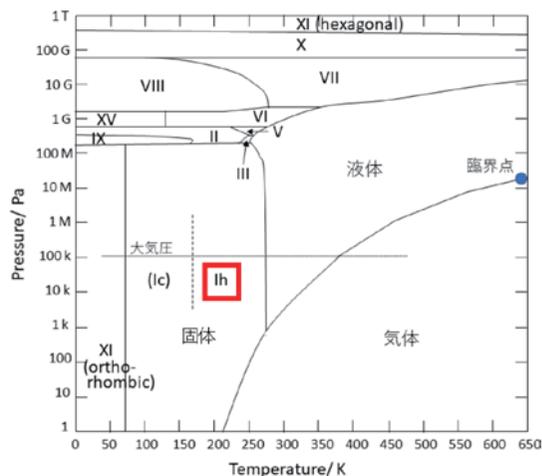
はじめに ～実は1つではない…氷の構造～

水はありふれた物質だが、我々が生命を維持するために必須のものであることから、古代ギリシアから万物の基本要素であると認識されてきた。水がH₂Oであるということを人類が知ったのは、意外に最近のことで、たかだか200年ほど前のことである。水は分子として単純であるが、種々の物理的・化学的異常性を示すことが知られている。水の物性に関する異常性はMartin Chaplinによって“Water Structure and Science”というホームページ（以後HPとする）にまとめられており、現在74の異常性が指摘されている。その中には氷に関わるものも含まれている。たとえば、多くの物質では液体から固体への状態変化で密度が大きくなるが、水は凍ると密度が小さくなる。また、その結果圧力が大きくなると水の融点は低下する。このような性質を示す物質は、水の他だとケイ素やビスマスなどごく少数である。

上記のHPでは、水の異常性として氷には多数の結晶があることもあげられている。図1に水の状態図を示す。状態図はある温度と圧力の下で安定に存在する状態を示すもので、私たちが暮らしている大気圧（1気圧、100 kPa）の下では、0℃（273.15 K）で液体が氷になり、100℃（373.15 K）で水蒸気になることがわかる。また、このときに生じる氷はIhという六方晶系の結晶構造を持つ。つまり、氷にはIc、XI、II、IIIなど多数の結晶が存在するが、私たちが日常的に目にする氷はIhのみである。顕微鏡などで目にする雪の結晶が六角形をしているのは、氷結晶が六方晶系であるからである。

それでは天然にはIh以外の氷は存在しないのだろうか。微小な水滴が急速に凍結されると常圧下で立方晶系のIcが生じることが知られている。自然界では

この過程が雲などの中で起こり得る。しかし、Icは準安定なので時間と共に安定なIhになってしまう。一方、宇宙空間にも氷は広く存在する。赤外分光などにより種々の天体に水や氷があることが指摘されている。特に水が豊富な天体に、木星の第三、第四衛星のガニメデとカリストがある。これらの衛星はその密度から半分近くが氷できていると推測されている。詳細はわかっていないが、これらの天体の氷の層は厚く、深層では高い圧力を受けている。したがって、図1の状態図から判断するとこれらの天体の氷はI相の他に、II、III、VII相を含む可能性がある。

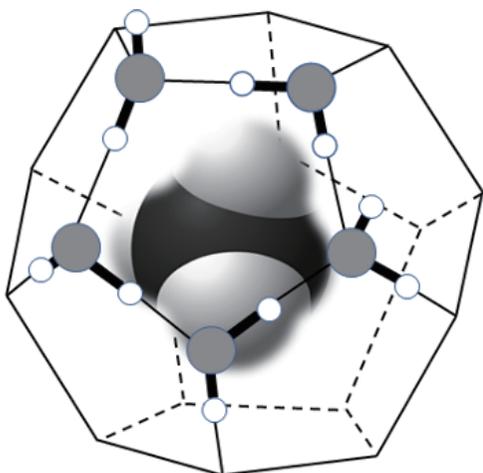


▲図1 水の状態図

純粋な氷ばかりでなく水が作るカゴ状構造の中に物質が閉じ込められたハイドレートは、エネルギー科学の観点から注目されている。最も知られたものはメタンハイドレート（図2）である。メタンハイドレートは日本近海の海底にも多量に存在し、低コストに採掘できればエネルギー問題の解決につながると期待されている。多くの物質が水のカゴ状構造に取り込まれ

ることが知られており、メタンハイドレートも水分子に囲まれた固体として海底や永久凍土に存在している。しかし、固体では流動性がないため、採掘時にメタンハイドレートをメタンガスと水（氷）に分解する必要があり、解決すべき課題は多い。また、地球温暖化の主な原因とされている二酸化炭素もハイドレートを生成する。化石燃料の燃焼により生じた二酸化炭素をハイドレートとして地中に埋めて、隔離することも検討されている。

このように氷は広く存在しており、私たちの生活とも密接に関係している。したがって、その物性を知ることがは実験室から地球や宇宙にまで私たちの世界を広げてくれることがわかりただけたであろう。

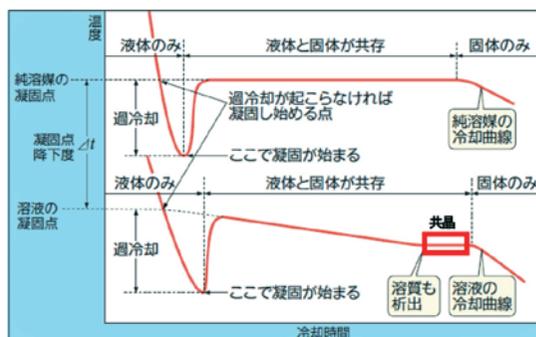


▲図2 メタンハイドレート
水分子からなる正十二面体内にメタンが内包されている。大部分の水分子は省略。

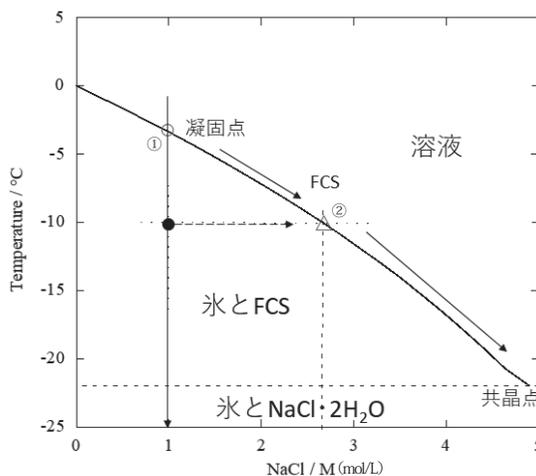
不純物を含む氷 ～入試でも出題される『共晶』～

前述の通り、氷や凍結した水溶液は極めて身近な存在である。地球上には、氷河、海氷、雪などの形で存在するし、雲も水の粒からできている。また、家庭の冷凍庫には、氷はもちろん冷凍食品やアイスクリームなどが入っているだろう。研究室では、生物試料、細胞、医薬品などが冷凍保存されるし、フリーズドライで薬品から水を除去したり、クライオ電子顕微鏡では凍結した生体試料などを観察したりする。つまり、自然界は氷や凍結で満ちあふれているし、私たちの生活にも、科学研究にも凍結は必要不可欠なものになっている。私たちの生活に影響したり、潤いをもたらしたりする氷は必ず不純物を含んでいる。つまり純粋な

氷だけでなく、不純物を含む氷を知ることも重要である。



▲図3 冷却曲線
サイエンスビュー化学総合資料 四訂版 p.110 より。



▲図4 水/NaClの状態図

純粋な氷と不純物を含む氷の違いとは何だろうか。塩化ナトリウム (NaCl) の温度を下げたときに起こる現象を図3・4で順に説明する。図4は水-NaClの凝固点降下曲線である。この図から任意のNaCl濃度における凝固点とそれ以下の温度帯における状況を知ることができる。たとえば、1.0 M (mol/L) のNaCl水溶液を凍結したとしよう。図4横軸の1.0 M (mol/L) の縦線に沿って温度を下げていくと、-3.4℃で凝固点降下曲線にぶつかる(図4①の点)。図3のように、不純物を含む水溶液は凝固点で完全に凍結することはなく、氷が生じ始めても液体が残存している。氷と共存する液体を以後FCS(凍結濃縮溶液, Freeze Concentrated Solution)ということにする。凝固点からさらに温度を下げると、氷が成長し、FCSの体積は小さくなる。NaClは氷から排除されるので、FCS中のNaCl濃度は高くなる。いいかえれば、残っ

ている塩水はどんどんしょっぱくなる。たとえば -10°C (図4の●)におけるFCS中のNaCl濃度は、凝固点降下曲線上の②の点の値で与えられ、2.65 M (mol/L)である。FCSへのNaClの濃縮は共晶点(NaCl水溶液では約 -23°C)まで続き、FCS中のNaCl濃度は凝固点降下曲線に沿って高くなっていく。そしてついに、共晶点以下ではNaClも $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ となり、FCSはなくなる。つまり氷とNaClはそれぞれの固体に分離され、温度は下がり続ける。

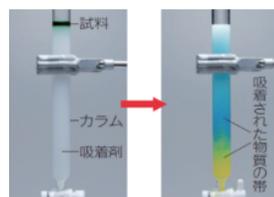
水に溶ける物質により共晶点は異なるが、一般的には -20°C より高い温度帯では液体が氷と共存していると考えてもよいであろう。しかし、FCSでは通常の水溶液からは想像できない現象が起こることがわかってきた。地球環境ではFCSでの反応が物質循環に重要な役割を果たしていると考えられる。FCSには凍結濃縮で物質が濃縮され、これがFCSでの現象に関与していると理解されている。しかし、凍結濃縮だけでは説明できない現象がFCS中で起こることを著者らは見いだしてきた。これを解き明かすことは、地球環境における氷や凍結溶液の役割の解明、医薬品やタンパク質などの生体高分子の凍結変性、冷凍食品の品質変化などの理解につながるはずである。加えて、「地球上に生じたアミノ酸やヌクレオチドなどからどのようにタンパク質やDNA、RNAなどができ、生命誕生につながったのか」というテーマも、凍結濃縮でアミノ酸や核酸の構成分子が高濃度になり、そこから機能を持った生体高分子が生成され生命が生まれた、つまり生命誕生にも凍結が関係していると考えれば夢はさらに膨らむ。

次章では凍結を活用した新しい機能の創成とFCS中で起こる特異現象の例を紹介する。

凍結による機能創成とFCSでの特異現象

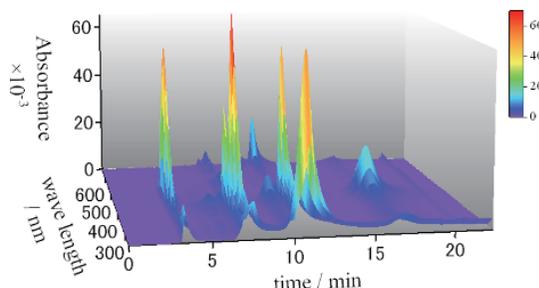
著者はクロマトグラフィーをはじめとする物質分離が起こる機構に興味を持って研究してきた。クロマトグラフィー(物質分離)は生命科学、薬学、環境科学などの分野で広く実用的に用いられている。クロマトグラフィーは固定相と移動相間の物質分布にしたがって物質を認識、分離する方法である。したがって、固定相と移動相の境目、界面で起こる物質間相互作用が重要な役割を果たす。

前述のように氷の表面は地球環境で種々の反応に関与している。氷を用いたクロマトグラフィー(アイスクロマトグラフィー)を実



サイエンスビュー化学総合資料 四訂版 p.236より。

現できれば、これまで知られていなかった氷界面での物質挙動を知ることができるのではないかと考えた。これが、氷の研究を始めるきっかけであった。当初は、面白いかなという程度のいわゆる遊び心が動機の半分以上であった。液体を移動相とする液体クロマトグラフィーでは通常数 μm 程度の大きさを持つ球状粒子をカラムに充填して分離を行う。当初氷粒子の調製も試行錯誤であったし、遙かに大きな粒径を持つ氷を用いていたので、分離どころか試料の氷への吸着も確認できなかった。その後、液体窒素に水を直接噴霧することで微細な氷粒子を調製できることを見だし、安定して氷への物質の吸着と、分離が確認できるようになった。アイスクロマトグラフィーの一例として、緑茶の成分を分離したものを図5に示す。



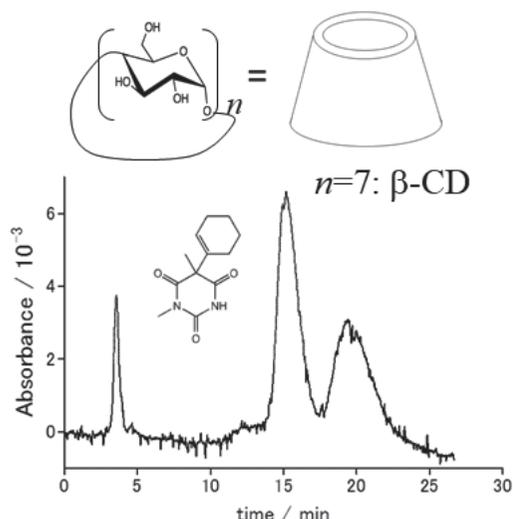
▲図5 緑茶成分のアイスクロマトグラム

4分付近のピークはルテイン、10分付近のピークはクロロフィルaであると思われるが、多にも複数のピークが出ており、すべてを同定できているわけではない。アイスクロマトグラフィーにより氷で多くの物質を分離できることを示すことを目的にしているため、緑茶成分の分析が目的ではない。したがって、成分についてはこれ以上詳細な検討を行わなかったが、氷の状態を変えると一部のピークの保持が変化するなど興味深い結果が得られた。

アイスクロマトグラフィーでは氷固定相に塩を混ぜ、FCSを発達させることも容易である。さらにFCS

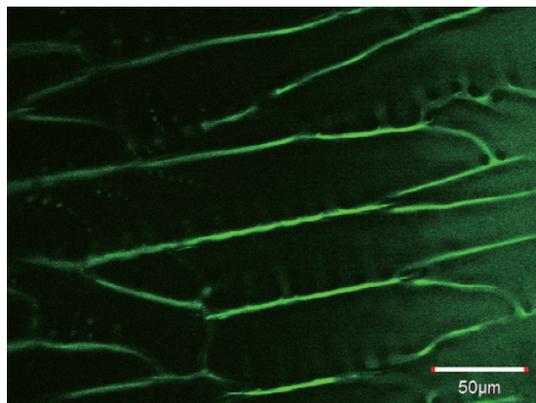
に溶ける物質を混ぜておくとその物質も FCS に溶け、塩が溶けた FCS では見られなかった機能を発揮するようになる。一例としてシクロデキストリンを FCS に溶解させたキラル分離¹⁾の例を図 6 に示す。シクロデキストリン (CD) はグルコースが 6~8 分子環状につながった分子である。環の内側に空洞があり、その中にフィットする分子を取り込むことができる。その際、ゲストの鏡像異性体を見分ける機能をもつ。図 6 の例では、FCS に溶解した β -CD (グルコース 7 分子が環状につながった分子) が、試料として注入されたヘキサバルビタールの光学活性を認識して、鏡像異性体を分離している。本来 β -CD の鏡像異性体を認識する能力はあまり高くないが、この分離例では鏡像異性体がきれいに分離できている。FCS と移動相であるヘキサンの界面に β -CD が吸着し、鏡像異性体の認識が促進されていることが最近わかってきた。

図 4 のような状態図があれば予め FCS の体積を知ることができる。しかし、FCS はひとかたまりで存在しているわけではなく、小さな水たまりとして氷内に分散している。したがって、個々の水たまりの大きさを知ることは難しい。だが実は、氷結晶の大きさは概ね決まっており、その結果その隙間に存在する FCS の大きさも一定の実験条件下では自然に決定される。この性質を利用した粒子サイズの識別法を紹介する。図 7 はスクロース水溶液の表面に生じた FCS を蛍光

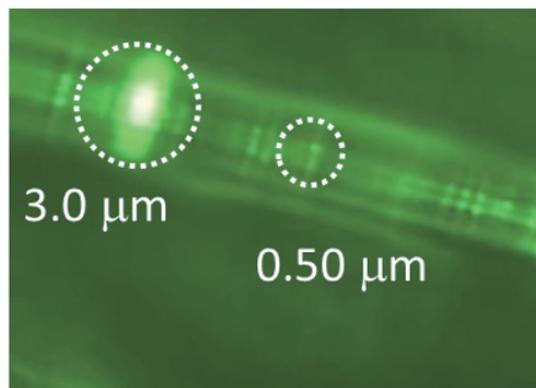


▲図 6 ヘキサバルビタールのキラルアイスクロマトグラム

色素で可視化したものである。約 50 μm ごとに平行に配置された直線上の流路 (チャンネル) が生じていることがわかる。このチャンネルに電場をかけるとチャンネル内に存在する電荷を持つ物質は泳動により移動する。チャンネルが幅広いとき粒子は自由に泳動するが、チャンネル幅が小さくなると壁から干渉を受けるようになる。氷でできたチャンネルでは、温度によりチャンネル幅をある程度自由に変更できる。すなわち、低温ではチャンネルが狭まり、高温では広がる。チャンネル中を泳動する粒子の画像を図 8 に示す。この原理にしたがって、複数の大きさを持つ粒子を泳動させ移動可能な温度領域を求めた。その結果、スクロースの濃度と温度によってチャンネル幅を 200 nm から 4 μm の範囲で調整できることがわかった。同じ条件で凍結させるとほぼ同じ状況を作り出すことがで



▲図 7 凍結スクロース水溶液表面の FCS チャンネルチャンネルの蛍光による可視化のためにフルオレセインを加えた。



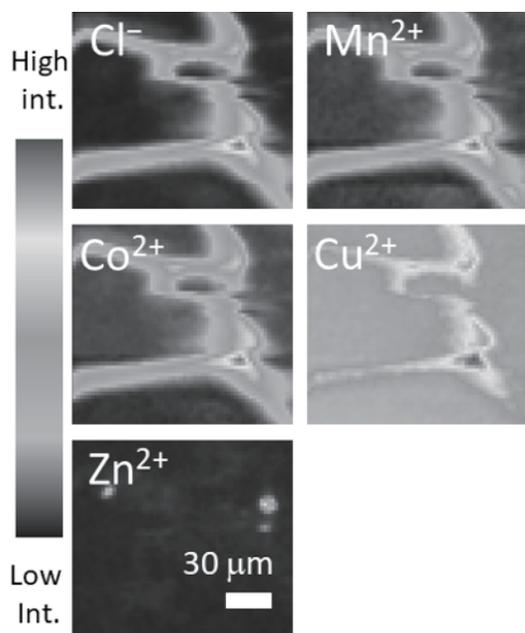
▲図 8 凍結スクロース水溶液表面の FCS チャンネル内を泳動する 3 μm と 0.5 μm の粒子

1) 光学鏡像異性体 (キラル) を分離すること。光学分割とも呼ばれる。手順の少なさなどから、スケールの大きい工業分野において最も重要な手段の一つである。生体内では一方の鏡像異性体のみが活性を持つことが多いため、生命科学の研究や医薬品の精製などに用いられる。

き、その結果再現性よくチャンネル幅を制御できることを明らかにした。

溶質はすべて同じように FCS に濃縮されるのだろうか。これを検証するために、複数の無機イオンを含む溶液を凍結して、FCS への濃縮を蛍光 X 線 (XRF) で評価した。XRF は照射した X 線により内殻電子がたたき出されて空になった順位に外殻から電子が落ち込む際に発生する X 線 (蛍光 X 線という) を計測する方法である。原子毎に異なるエネルギーの X 線を放出するため、元素選択性が高く、また多元素同時測定できる。この方法を用いて、第一遷移金属イオンを含む NaCl 水溶液を凍結して得られた結果の一例を図 9 に示す。この図では、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} は C⁻ 同様 FCS に濃縮され XRF で検出されているが、 Cu^{2+} と Zn^{2+} はかなり異なる挙動をしている。特に Zn^{2+} の挙動はかなり特異的であり、この後の検討から ZnO として存在していることがわかった。

NaCl の水溶液を凍結すると一部のイオンが氷の結晶格子に取り込まれる。NaCl の場合、 Na^+ に比べて Cl^- の方が氷に取り込まれやすく、その結果水中に負電荷、FCS 側に正電荷が過剰になる。この過剰電荷は水が H^+ と OH^- に解離してそれぞれ氷相と FCS に移動することで解消される。その結果 NaCl 水溶液の凍



▲図 9 XRF による凍結濃縮された無機イオンの可視化
凍結前の溶液：17 mM NaCl, 25 mM Mn^{2+} , 15 mM Co^{2+} , 5 mM Cu^{2+} , 5 mM Zn^{2+} 。温度、 $-5.0^{\circ}C$ 。

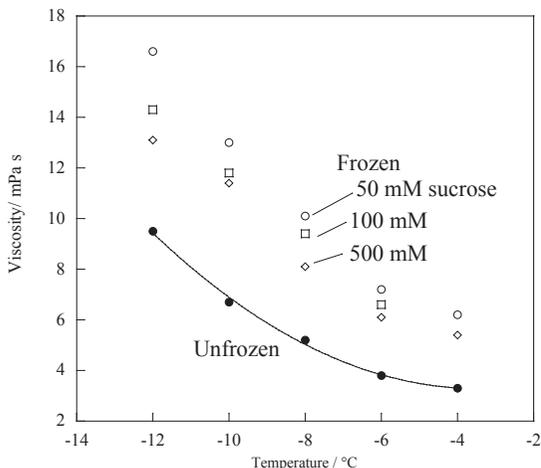
結では FCS が塩基性になる。これにより、濃縮された Zn^{2+} は水酸化亜鉛となり、それが氷結晶の間に取り込まれると脱水して ZnO になると考えられる。氷の中とはいえ水の中で脱水が起こるとは驚きであった。

微量金属イオンが凍結時にどのような挙動をするのかは、地球環境におけるこれらの元素の挙動とも関係する。たとえば海水 (流水) では、海水が凍結して遠方まで運ばれ、融解することで海水に閉じ込められていた金属イオンが FCS と一緒に放出される。そのとき、海水 (流水) から溶け出す FCS と周囲の海水とでは塩分濃度が大きく違うため、海水が上下でかき回される「鉛直混合 (えんちよくこんごう)」が起きる。このとき、海水が凍る際に閉じ込められた金属元素が栄養塩や植物プランクトンと共に放出されていく。これにより、植物プランクトンを餌とするオキアミなどが集まり、それを餌とする小魚が集まり、そしてそれらは大型の魚類、アザラシ、鳥類などの餌となる食物連鎖が起きる。

前述の XRF 測定で用いた溶液の金属イオン濃度は、海洋中の濃度に比べて高いので、直接的な比較はできないが、凍結によって化学形態が大きく変化する可能性を示している。つまり、地球環境での金属元素の循環において、凍結が重要な役割を果たしている可能性を示唆している。

ZnO の生成のような常識では予想できない結果が凍結系、FCS で見られることを種々見いだしてきた。もう一つの例として、FCS が氷に囲まれることで溶液の粘性が高くなっていることを紹介しよう。発光性のルテニウム錯体の消光反応と蛍光分子の自己相関分光を用いて、氷に囲まれた FCS の粘性を評価した。それぞれの方法の詳細はかなり複雑なのでここでは結果のみを示す。図 10 はグリセロール水溶液を凍結した時に生じる FCS の粘性の温度依存性である。FCS と同濃度の未凍結グリセロール / 水の粘性を●で示す。この値は実線の常温でのグリセロール / 水の粘性からの推定値 (実線) とよく一致していることがわかる。一方、氷で囲まれた FCS では粘性が高くなっており、また凍結前のグリセロール濃度が低いほど高いことがわかる。

前述の NaCl 同様、FCS 中のグリセロール濃度は温度のみで決まり、凍結前のグリセロール濃度にはよらない。したがって、凍結前のグリセロール濃度の違い



▲図 10 凍結グリセロールの粘性の温度依存性

はFCSの体積に比例する。氷粒の大きさは一定なので、結局FCSの全体積は個々のFCSの大きさに反映される。つまり、図 10 の結果はFCSが小さいときほど粘性が高いことを示している。FCSを構成する水の構造は氷の影響を受けており、通常の溶液に比べて水素結合性が高くなっているのではないかと考えている。直接的な証拠をつかむべく今も奮闘している。

さいごに

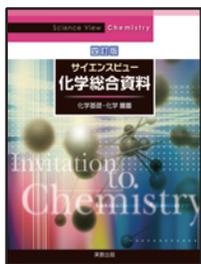
以上、氷と凍結の魅力を、地球や宇宙との関わりに思いをはせつつ、妄想を交えながら紹介させていただいた。紙面の都合もあり語り尽くせないことが多々あるので、興味のある方は私たちのHP、あるいは研究室を訪れていただければ幸いである。

科学技術というと、「技術」面が強調される傾向にあり、政治家や経済人達も科学技術は「役に立つ」、つまり経済活動に寄与することを前提に発言することが多い。しかし、役に立つことがわかっている「技術」を大学で研究する必要はない。将来どのように化けるかわからない、今は必ずしも経済活動に寄与しない「科学」、ものの本質を研究することが本来大学に課された使命であると、私は信じている。

皆さんの中にも「科学」を探求してみたいと考えている人がいると思う。科学の世界は広く、本当の広がりは誰にもわかっていない。「役に立つ」、「役に立たない」という近視眼的な基準で「科学技術」を矮小化することなく、無限の可能性を秘めた「科学」の海の探検に漕ぎ出されることを期待している。

好評発売中 サイエンスビュー 化学総合資料 四訂版

352p. 定価 913円(税込)



◀ AR サンプルはこちら

Point

- ▶ **網羅性が高い**
重要な実験は手順も含めて掲載
入試対策としても万全の参考書一体型資料集
- ▶ **スマホ・タブレットでAR**
実験動画・アニメーションを無料視聴
3Dモデルを動かせる
紙面だけでな理解しづらい内容を動画で学習
- ▶ **入試ではこう出る**
入試頻出の学習事項には入試問題も掲載
入試への実践意識を持ちながら学習できる
- ▶ **無機化学のパターン学習**
無機化学を大きく7パターンに分類
暗記に陥りがちな無機化学に
パターンへの当てはめ学習を提案

2021問題タイプ別 大学入学共通テスト対策問題集

化学基礎 88p. (別解 40p.) 定価 748円(税込)
化学 192p. (別解 112p.) 定価 935円(税込)

Point

▶ 問題タイプごとに学習

1. 「知識問題」
2. 「計算問題」
3. 「実験・グラフ問題」
4. 「思考問題」
5. 「模擬問題」

化学基礎 / 化学
各分野の学習内容を
5タイプに再構成

Advantage

- ▶ 苦手な分野・問題タイプを発見・練習できる
- ▶ 5タイプすべてを学習すると
問題集5周分の学習効果

