

最新科学情報ポッドキャスト番組

# ヴォイニッチの科学書

2009年8月29日  
Chapter-253 水は均一ではなかった  
配付資料



<http://www.febe.jp/>

<http://obio.c-studio.net/science/>

独立行政法人理化学研究所は、大型放射光施設 SPring-8<sup>1</sup>、アメリカの SSRL<sup>2</sup>の 2 つの放射光施設を利用した共同研究で、均一な密度と考えられていた液体の水の分子が、ミクロのスケールで観察すると実は不均一な状態であることを発見しました。



[http://www.spring8.or.jp/ja/about\\_us/whats\\_sr](http://www.spring8.or.jp/ja/about_us/whats_sr) より引用

今回の発見に先立って、水には 2 種類の構造が

<sup>1</sup> SPring-8 は兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高輝度の放射光を生み出す理研の施設。

SPring-8 の名前は Super Photon ring-8GeV に由来。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、細く強力な電磁波のこと。SPring-8 では、この放射光を用いて、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究が行われている。

<sup>2</sup> SSRL(Stanford Synchrotron Radiation Lightsource)は、米国 SLAC 国立加速器研究所 (SLAC National Accelerator Laboratory) に設立されている同様の放射光施設の名称。

あることが同じく独立行政法人理化学研究所を中心とする国際的な研究チームによって 2008 年に発見されました。

この発見も大型放射光施設 SPring-8 を使った研究によるもので、軟 X 線発光分光装置<sup>3</sup>で、水の電子状態を世界最高の分解能で観測し、水には主に「水素結合の腕が大きく歪んだ海のような構造」と「氷によく似た構造」の 2 種類があることが発見されました。

私達は水と言えば均一の液体と考えていますが、科学者は古くから水の構造について考えを巡らせていました。100 年前にさかのぼって、X 線の発見者として知られるレントゲン博士 (写真) が、「水は氷によく似た成分と未知の成分の 2 つからできて



<sup>3</sup> 回折格子を用いてプリズムの原理で軟 X 線を分散させ、軟 X 線に感度のある位置検出器を通して光エネルギーの強度分布が得られる。従来型では、微弱な軟 X 線発光に対する検出効率を落とさずにエネルギー分解能を上げることが難しかったが、本研究では入射光を 5 ミクロンメートル以下まで絞ることのできる究極の軟 X 線ビームラインを使用することで、世界最高分解能での測定が可能になった。

いる」というモデルを提唱しました。その後、現在に至るまで、水は「氷によく似た構造を出発点にして連続的に歪んでいく」ことで成り立っているのか、あるいは「特定の構造の間を行ったり来たりする」のかという論議が絶えず戦わされてきました。

1933年に、英国ケンブリッジ大学のJ. D. バーナル教授とR. H. ファウラー教授は、水のX線回折のデータをもとに、水は2つの状態ではなく、本来ならば正四面体の頂点に水分子が配置しているはずの氷が、連続的に歪んで

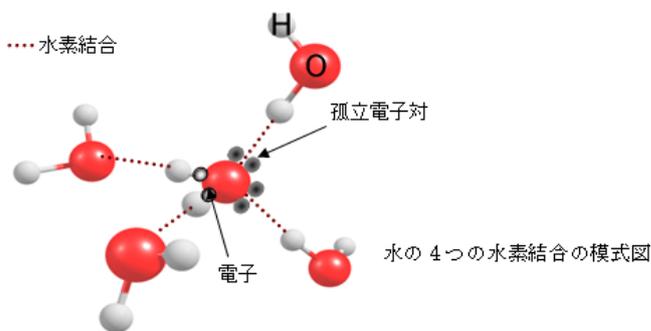


できているというモデルを示しました。このモデルは、さまざまな分光学的手法や分子動力学計算<sup>4</sup>による研究結果から得られたもので、非常に信頼性の高いものとして受け入れられました。一方で、レントゲン博士の提唱した2つの状態のモデルや、その派生として考え出された混合状態モデルを支持する研究結果の報告も次々に報告されて結論でない状態となっていました。

この議論に終止符を打つために理化学研究所を中心とする研究グループは、原子同士を結びつけ

<sup>4</sup> 分子動力学計算は、原子間のポテンシャルを仮定して古典力学的に系の安定構造やダイナミクスを調べる手法であり、その精度は仮定するポテンシャル（力を受ける場における位置エネルギー）に依存する。本研究では、水のポテンシャルとして近年よく用いられているTIP4Pと呼ばれるモデルを用いた。

る水素結合<sup>5</sup>と呼ぶ「力」によって水分子中の電子が受ける影響を軟X線発光分光で調べました。その結果、液体の水の中には明確に区別できる2つの状態があり、1つは「水分子間をつないでいる水素結合の腕が大きく歪んだ水の海」、もう1つは「この海の中に浮かぶ氷によく似た秩序構造」であることを見いだしました。水の分子ははっきりと2種類に分けられ中間のような構造は存在しないというこの発見によってそれまで有力とされていた「連続的に歪んでいる水」の説は否定されることとなりました。

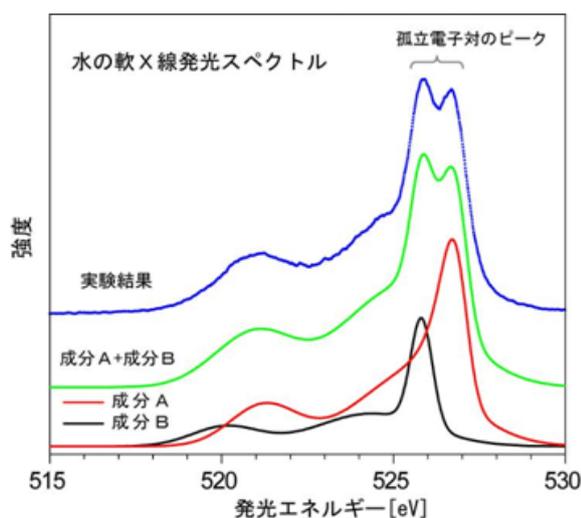


理化学研究所プレスリリースより引用

従来の報告と2008年の報告の違いは実験に用いた装置の解像度の違いにあります。軟X線発光分光という手法を用いて、水分子間に働く水素結合を支配する電子の状態を調べるにあたって、大型放射光施設SPring-8の作り出すX線と世界最高分解能を誇る独自の軟X線発光分光装置を組み合わせた分析システムを構築することによって、過去の分析装置よりも圧倒的に高い解像度を得ることができ、その結果、従来の低分解能の分光装置で

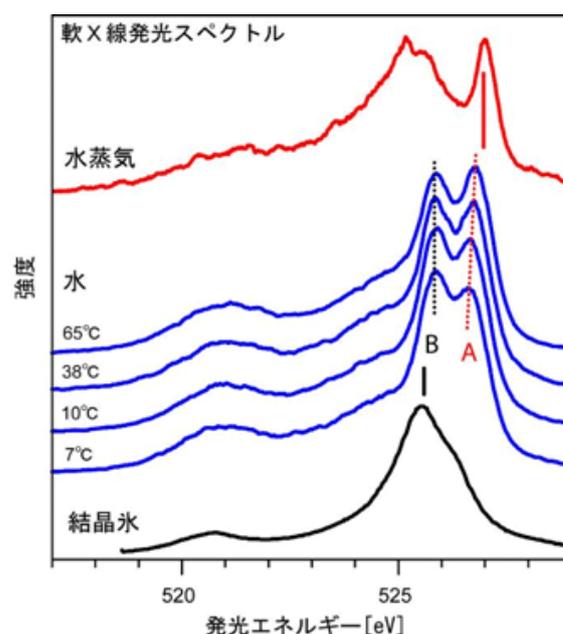
<sup>5</sup> 酸素や窒素など、電子を引きつけやすい原子と共有結合した水素原子は電子を引っ張られて弱い正電荷を帯び、隣接原子の持つ負電荷との間に共有結合の10分の1程度の弱い結合を生じる。これを水素結合と呼ぶ。水分子の場合、酸素原子のもつ6つの価電子のうち、2つの電子が2つのOH結合に関与して、残りの4つが2組の孤立電子対となり、隣接する水分子と合計で4つの水素結合を作ることができる。

の解析では 1 つの状態とみなされていた水分子の電子状態が、実は 2 つの状態に由来していることを発見することに成功したのです。電子状態が二つあるということは分子の状態が 2 種類あるということです。



**水の軟 X 線発光スペクトル**  
 実験結果から得られた水の電子状態 (青) は A という状態 (赤) と B という状態 (黒) が合成されたものだった。昔の研究では、観測装置の解像度が不足して青いデータの頂上がぼやけて一つの山に見えていた。今回、最新の機器で観測した結果、山の頂上が 2 つに分かれていることが発見され、2 つの成分の合成だったことが分かった。

2 つの成分 A、B の温度による変化を見ると、A は水蒸気 (次グラフの赤線) のピークに似ており、B は氷のピーク (次グラフの黒線) に似ていました。このことは、水蒸気のような構造と氷のような構造が共存した状態が液体状態の水であることを示しています。それぞれは「水素結合の腕が大きく歪んだ水分子の海」と「その中に浮かぶ氷によく似た構造」に対応しています。温度を変化させても、これら 2 つのピークはほぼ形状を保ったままで推移し、その中間にピークが現れるようなことはなかったため (赤い A の点線と黒い B の点線の間にピークが出てこない)、A と B の間の中間的な状態は存在しないこともわかりました。



さらにこのピークを詳細に調べると、高温側で A に対する B の強度比が減少していることがわかりました。これは、温度上昇に伴って水素結合の切断が促進され、「氷によく似た秩序構造」が、中間状態を経ずに「水素結合の腕が大きく歪んだ水分子の海」に移行するというモデルで説明されることがわかりました。このことはレントゲン博士が 100 年以上も前に示したモデルが正しかったことを示していました。

均一な液体だと思われていた水が、微細な構造 (不均一性) を持つことや微細構造の温度変化の詳細を明らかにしたことは、生物の中での水の役割、化学反応における水の役割、物が水に溶けるメカニズム、などさまざまな分野における水の理解に大きな影響を及ぼすと考えられます。

その後、研究グループは、X 線発光分光実験で明らかになった微細構造の詳細について、広いエネルギー範囲にわたる放射光 X 線を使って、これまで行われていた軟 X 線発光分光に、さらに X 線小角散乱と X 線ラマン散乱という 2 種類の分析方法

によって水の構造に関するさらなる情報を得ることを試みました。

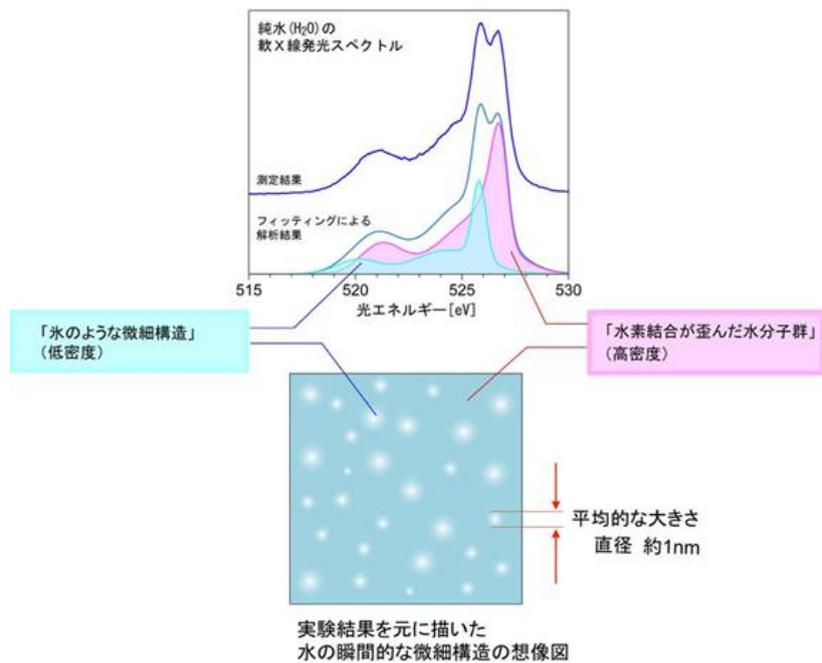
X線小角散乱(SAXS: Small Angle X-ray Scattering)は、物質にX線を照射した際に散乱されるX線のうち、照射X線からの散乱角度数度以下の小さい散乱X線の散乱パターンを分析して、そこから物質の1~100nmの構造の様子を観測する手法です。散乱角度の大きさと構造の物理的な大きさの関係は、構造が大きければ散乱角度は小さく、構造が小さければ散乱角度は大きくなる関係にあります。

軟X線発光分光(SXES: Soft X-ray Emission Spectroscopy)は物質の電子状態を観測する手法で、物質の性質に直接関係する価電子を観測しました。軟X線は、物質中での透過性が低いため、液体の軟X線発光実験ができる装置そのものの開発や運用が難しく、世界中でも実働しているのは数例しかありません。そのうちの1台が、SPring-8に接続された装置です。

線ラマン散乱(XRS: X-ray Raman Scattering)は物質の性質に関する非占有分子軌道を観測する装置です。

これらの観測結果から得られたデータによると、X線小角散乱は、水の中に比較的大きな物質の濃淡(密度の大小)が存在することが示唆されました。また、この不均一性は温度を上げると目立たなくなり、温度を下げるとよりはっきりとすることもわかりました。

また、X線小角散乱の測定結果から、水の不均一性の原因である「氷によく似た微細構造」を球形と仮定し、その物理的な大きさを解析すると、直径が約1nm程度であることが判明しました。水の構造の変化は1~2ピコ秒の時間単位で変化しますが、これらの観測方法はそれよりも3桁短いフェムト秒レベルで分子の変化を記録できます。従って、動的に変化している水の液体構造をビデオ録画のように観察し、瞬間の状態を把握することが可能で、それによると「氷によく似た微細構造」が、「水素結合が歪んだ水分子群」の海のなかにつかっているような、水玉模様のような微細構造をしていることが推定されました(下図)。



おまけ  
水の研究の歴史

(理化学研究所プレスリリースより)

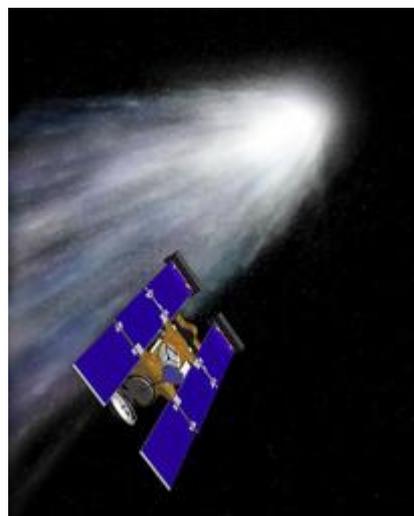
人間の体重の70%~80%が水であるといわれるなど、水は、地球上の生命へのかかわりも深く、私たちにもっとも身近な物質の1つです。そのため、

水は古くから科学者の興味の対象となり、さまざまな実験、研究が進み、その性質の多くが解き明かされてきました。例えば、よく使われる温度の単位である「℃」は、もともとはアンダース・セルシウス（Anders Celsius）が1742年に考案した温度計で使われていた目盛りで、単位「℃」（セルシウス度）のCはセルシウスの頭文字です。純水が大気圧下では一定の温度（0℃）で凍り、一定の温度（100℃）で沸騰するという性質はこの頃に発見されたと考えられています。1780年頃には、アントワーヌ・ラボアジエ（Antoine Lavoisier）が、水を水素と酸素の燃焼反応によって作ることができることや、逆に水を水素と酸素に分解することができることを示し、水が「元素（エレメント）」ではなく水素2つと酸素1つからできた化合物であることを示しました。20世紀になると、X線を使って物質の構造（原子や分子の並び方）が研究されるようになり、液体の水の構造は、1個の水分子が4個の水分子と結びついている氷の構造から、水分子の位置が少しずつずれている状態で、密度が均一な液体であるという連続体の構造モデルが発表されました。このように、水の物理的、化学的性質はすでに300年近く研究対象となっていますが、それでもいまだに新しい謎が発見されることがあります。

ちょきりこきりヴォイニッチ  
今日使える科学の小ネタです。

#### ▼彗星からアミノ酸

NASAは彗星探査機「スターダスト」がヴィルト第2彗星の尾から採取したチリの中にアミノ酸が存在することを発見されたと発表しました。これは、探査機スター



ダストが2004年1月にヴィルト第2彗星の尾の中に入って採取したチリを封入したカプセルを分析することで検出されたものです。アミノ酸は生物の体内で情報の伝達をしたり、タンパク質の材料となったりする物質ですので、宇宙と生命の誕生の関わりについて重要な情報を提供する観測結果となります。（イラスト提供はNASAジェット推進研究所）

#### ▼大人の恐竜同士は戦わない

恐竜時代を紹介する書籍で、弱肉強食の象徴のように肉食恐竜が大型の草食恐竜を襲っているイラストを目にすることがありますが、どうやら現実にはそのような大人の恐竜同士の戦いはなく、肉食恐竜はもっぱら恐竜の子供を食べていたようです。ルートヴィヒ・マクシミリアン大学（ドイツ）の研究チームが死んだ肉食恐竜の胃に未消化のまま残されていた動物の骨を調べた結果、一般に骨はほとんど残っておらず、残っていたとしてもそれらは子供の恐竜のもので、骨の様子から丸呑みされる場合がほとんどのようでした。また、

大人の恐竜の化石には肉食恐竜に攻撃されてできた傷が治癒した痕跡があるものも多く、大人であれば攻撃されても死ななかった可能性が示唆されます。

#### ▼火を使って道具を作る歴史

ケープタウン大学（南アフリカ）の研究者らが7万2000年前の石器をアフリカ大陸で複数まとまった状態で発見しました。その石の武器に用いられた岩石には熱処理されたような光沢があり、火を使って石器が加工されていることが確認されました。これまで火を使った道具作りは約2万5000年前のヨーロッパで始まったとされていたので、この発見によって、火を使って道具を作り始めた時期が定説より5万年ほど早くなる可能性があります。石器に使われていたシルクリートと呼ばれる材質は加熱すると薄片状に割れるため、切れ味鋭い刃物など、武器や良質な道具の素材となることから、この時代にその性質が発見され、武器の政策に積極的に利用され始めたものと思われる。

#### ▼惑星同士の衝突を観測



イラスト提供：NASA

NASAの赤外線天文衛星スピッツァーが、他の恒星のまわりで惑星どうしが衝突したことを示す証拠

をとらえました。衝突はくじやく座の方向約100光年の距離にある恒星HD 172555のまわりで、水星と月ほどの大きさの天体との間で数千年前に起きたと考えられており、2つの天体は少なくとも秒速10kmという相対速度でぶつかったと計算されています。衝突の瞬間、ひじょうにまぶしい閃光が放たれ、小さい方の天体は破壊されて大量の岩石が蒸発し、宇宙空間に向かって高温の溶岩が噴出したと考えられ、スピッツァーは岩石が蒸発してできた一酸化ケイ素のガス、黒曜石などに特有の赤外線を検出しました。

#### ▼iPS細胞作製効率化

京都大学の山中伸弥教授らのグループはがん化のおそれがある細胞の増殖を止めたり、細胞死に導いたりする「p53」と呼ばれるがん抑制遺伝子が、iPS細胞作製時に活発に働くことに注目し、p53の機能を人為的に停止させた皮膚細胞からiPS細胞の作製を試みました。その結果、2006年に開発した4遺伝子を細胞に組み込む方法によるiPS細胞作製効率が数パーセントだったものが約20%に向上し、ヒトの皮膚細胞では作製効率が数十倍に高まりました。P53を一時的に停止させる方法はすでに確立されていますので、この手法を応用することで安全で効率の高いiPS細胞の作成が可能に鳴るものと期待されます。

#### ▼海上で風力発電

風力発電はクリーンな電力として世界各国で建設が進んでいますが、日本では住宅地に隣接した発電風車の回転によって生じる低周波が健康被害の原因になるのではないかとの説もあります。東京電力と東京大学は共同で外洋上での風力発電を実用化するための実証実験に取り組むことになりました。外洋での実験は国内初で、千葉県銚子市の南約3キロ沖、水深10～20メートルに基礎を造り、

まず風の状況を観測する高さ約80メートルの鉄塔を設置し、天候により変化する風や波のデータなどを集積した上で、数年後に風力発電施設を建設する計画となっています。2009年8月から2014年3月まで行われ、総事業費は13億3000万円となります。



#### ▼パーキンソン病の遺伝子治療

パーキンソン病患者の脳にウイルスを使って遺伝子を組み込む国内初の遺伝子治療を実施している自治医科大学が治療を行った患者6人のうち5人の運動機能が回復したと発表しました。一般的な治療方法とするにはまだ実施例が少ないものの、ウイルスを使った治療の安全性が確認されました。パーキンソン病は、脳の神経伝達物質ドーパミンが不足し、手足にふるえなどが生じる難病で、国内に約12万人の患者がいます。薬物療法はありますが、長期療養では薬の効果が低下するなどの問題があり、新たな治療方法が期待されていました。今回の新たな治療方法はウイルスにドーパミンを作る酵素の遺伝子を組み込んで患者の脳内に注入

し、ドーパミンの合成を脳内で行わせようとするものでした。半年間の治療によって体を動かせなかった患者が、日常生活に支障がないまでに回復したケースもあったということです。

▼新刊の紹介  
おびおが書いた科学の本が7月24日頃、全国の書店に並びます。今回のテーマも前回に引き続き食品ですが、前回の「食品汚染はなにが危ないのか」では食品添加物などに着目しましたが、今回は食品中の血となり肉となる成分について

考えてみました。

太陽の恵みをいっぱいに浴びて育った野菜や果物、丸々と太った家畜から得られる肉類。それらが私たちの体の中で緻密に役割分担しながら、私たち人間を動かしているメカニズムを、ちょっとのぞいてみたいと思います。

タイトル：  
食べ物はどうして血となり肉となる  
— ちょっと意外な体の中  
の食物動態 —  
技術評論社  
2009年7月発売  
1659円

