

水商売ウォッチング LIVE! ^{*)}

阪大ベンチャービジネスラボトリー 天羽優子

(2001 年 4 月 12 日受理)

1 はじめに

最近、「この浄水器・活水器を買うべきでしょうか?」「この水は本当に効果があるのでしょうか?」「こういう水を作ったのですが....」という質問がちょくちょく届くようになった。水商売ウォッチング (<http://atom11.phys.ocha.ac.jp/>) が読まれているということで、作者としてはうれしいのだが、中には、水商売を非難するページだと誤解する人もいる。そこで、私がどういう基準で水関係の情報を処理しているかをまとめることにした。

まず、「水商売ウォッチング」の目的について。私は別に水商売そのものを非難するつもりは全くない。私の立場は、大学や研究に関わっている以上、正しい科学的知識を流通させるというものである。一方、水商売業者の立場は、いい製品を流通させるということにあるはずだ。従って、私と水商売業者とは、そもそも目的も存在意義も全く違うのである。ところが、結構な割合で、製品の原理の説明に変な（しかも誤った）科学知識をつけて販売していることに気がついた。何も言わないでよくと、誤った科学知識が製品と共に流通しかねない。その抱き合わせ販売は止めてほしい、製品だけちゃんと販売してほしいというつもりで、製品の説明そのものに関してのみ、疑問点や既存の科学との矛盾点を指摘することにした。「一体なんだってわざわざ誤った科学知識を抱き合わせ販売するんだ?」というのが、私が水商売ウォッチングを書いているときのぼやきでありつぶやきである。

2 一見科学的な説明にだまされるな

水処理装置関係の説明の中には、水に「磁場をかけた・遠赤外線をあてた・電気分解した・その他なにか処理をした」ら、「クラスターが小さくなった・おいしくなった・健康にいい水ができた・活性化された・励起された・磁化された」などという説明がついていることがある。これ以外にも、水に「波動エネルギーを与えた・気功のエネルギーを与えた・情報を転写した・パイ化した」などという説明がつくこともある。

実際に販売されている活水装置の原理の説明についてについて、どこがおかしいか見ていこう。特に磁気処理水は最近業者が増えた割にはみんな同じ説明をしているので、固有名詞は出さない。原理の説明に使われているキーワードを用いてネットで検索すれば、いろんなサイトがヒットするはずである。

*) 本稿は、編集部の方から特別にお願いして執筆していただいた記事である。

新たに活水装置販売に参入する人々は、既存の販売店やメーカーの説明をよく検討もせずそのまま持ってきて使っているとしか思えない。しかも、ちょっとずつ他社との差別化を図ろうとしてオリジナリティを付け加えるのだが、そもそも水の性質をちゃんと理解せずに理屈をつけるから、やっぱり珍説でしかない。その結果、これまでにわかっている水の性質とはどう見ても折り合わないものになったり、説明全体を通して読むと矛盾があったりする。

活水器の宣伝文句には、水質検査をすれば確認できる話と、そもそも水の性質としては測定できない話が混在している。測定できない方の話を大きく分けると次のようになる。

1. クラスターの小さい水はおいしくて体にいい
2. 水に処理をすると活性化されていい水になる
3. 還元電位の大きな水が体にいい

これらの性質を水に持たせるために、いろいろな処理が考案された。残念なことに、前の2つはそもそも水自身の持っている性質とは無関係な話だし臨床試験結果もない。電解還元水については臨床試験結果が出たが、大声で宣伝するほどの効果がないことがわかった。従ってこれらの説には今のところ根拠がない。

水の話を読むときに注意しなければならないのは、普通の水道水は実は水溶液だということだ。水道水には殺菌のために加えた塩素をはじめ、配管から溶けだした鉄イオンなどが混入している。水の性質とされているものが、本当に「水」の性質なのか、水に溶けた微量成分の効果なのかを見極める必要がある。水道水をそのまま使ったり、フィルターや活性炭を通しただけではイオンが除去できない。また、活水器によっては処理後にミネラルを添加するものもある。巷に流れるいろんな説が共通して犯している過ちは、水の性質を化学的組成と結びつけて考えなければならないのに、その手順をとばして物理的性質に結びつけようとしたことにある。

確かに水についてわかっていないことも多いが、わかっていることだって相当に多い。今の科学が水の性質を完全に説明しないからといって、荒唐無稽な理論を適用していい理由にはならない。水は他の液体に比べて特異な性質を持つが、通常の物理法則の範囲内におさまっている。水商売で宣伝される水の性質は、それよりはるかに変わっている。

今回は、個別の企業にはこだわらずに、よく使われる宣伝文句を抜き出して、それについてコメントすることにする。活水器のフレコミは、左側に縦線を引いて引用して、コメントと区別するようにした。

2.1 フィルターや活性炭を用いた浄水器

昔から販売されている浄水器で、これに分類される製品を扱っている会社に変な説明をしていることは少ない。濾過や吸着による、水の浄化効果ははっきりしているし測定もできるので、怪しげな説明が入る余地があまりないものと思われる。また、大手メーカーが参入して品質管理も行き届いた状態で販売されている。すでにまともな説明が広まっているところに、新たにとんでもない説明が出てくることは少ないようだ。

しかし、中にはあなどれないのがある。たとえば、

| フィルター（や、非常に目の細かい網）を通して水のクラスターを小さくします。

ところてんを想像したらしいが、水の性質にはあてはまらない。フィルターを通るときに水分子間の結合が切れても、通ってきた水を集めるとまた水素結合で水分子同士がくっついてしまう。

2.2 磁気処理水

強力な永久磁石を、水道の配管の外側に設置すると、配管内部の錆やぬめりが除去できるとされる。錆除去効果については、あちこちで程度の差はあれ再現しているようだから多分本物だが、その原理を確定したという実験結果はまだない。効果を評価するには、まず建物への配管入り口に磁石を設置し、設置直後から何ヶ月かおきに水質検査をし、鉄の量がどう変化するか調べる。また、配管を取り外して内部がどうなっているか観察することも行われる。水に含まれる鉄の量が時間とともに減少し、配管内部の錆も減るというのが、どのメーカーにも共通した観察結果である。

これ以外の効果の説明は、意味不明もしくは誤っているものがほとんどである。典型的な説明を次に示す。

| 磁界の中を通ると水が磁化し.....

水は反磁性体だから磁化しない。むしろ磁場の強いところを避けようとする性質があって、超電導磁石の中に細長い水槽を入れると、磁場のもっとも強い中央の水面が凹む（モーゼ効果）。硫酸銅水溶液を作って同じことをすると、中央が磁石にひきつけられて盛り上がってくる（逆モーゼ効果）。

| 磁気的作用でクラスターを小さくし、水を活性化する

クラスターを小さくするには、水分子の水素結合を切断しなければならないが、磁気にそんな効果はない。もし磁気で水素結合が切断されるなら、多くのNMR分光測定の結果がその影響を受けるはずである。実際にはそんなことは起きていない。また、「活性化」というのも曖昧な概念である。具体的に、水の何がどうなったときを「活性化された」と呼ぶのか、はっきり説明してほしいものだ。

| 磁気的作用で酸素発生量が増加する

その酸素はどこからやってきたのか？無から酸素は生じないし、水から生じさせるなら電気分解しないとだめで、磁石じゃ無理だろう。

| 磁気処理水の ^{17}O -NMRを測定すると、処理しない水より線幅が狭い。これは水のクラスターが磁気処理することで小さくなったからである。

NMRの緩和時間測定からは、空間情報を得ることができない¹。また、¹⁷O-NMRの線幅はpHや不純物の影響を受けるので、水道水のような不純物の多い水の測定結果が何を意味するか決定するのはほとんど無理である。NMRの測定では、試料に磁気活水器よりはるかに強い磁場をかける。NMRの測定では、常に磁気処理水を測定していることになる。仮に磁気処理の結果、水に物理的な違いが生じたとしても、それを測定して磁気処理しない水と比較するためにNMRを使ってはダメである。

水では、原子核の周りを運動する電子の移動により電場が形成され、その結果として磁場が形成される。磁気モーメントはこれによって生じる。

量子力学に関する根本的な誤解である。電磁気学では、回転する電荷によって磁場ができるが、原子核や電子のスピンは、電荷の運動に対応しているわけではない。スピンとは、質量、電荷といった量と同じカテゴリーに属する物理量である。²そもそも、原子核のまわりを電子が回転運動していると考えると、電子は電磁波を出してエネルギーを失い、原子核に落ち込んでしまうはずである。そうならないのは何故か、を説明したのがボーアの量子条件であり、最終的には量子力学によって説明が完了した。高等学校物理の教科書を最後まで読めば、電子波の波長の整数倍と軌道の円周の長さが一致する話が出てくるから、古典的回転運動のみでは電子の運動を理解できないことがわかるはずだ。量子力学を知らなかったために、そこから先の説明を間違ったとしてもこうはならないだろう。

磁気処理の効果はM.H.D.(Magneto Hydro Dynamics)で説明できる。水(伝導性を持つ流体)が、一定以上の速度で磁場を直角に横切った場合、流体内の荷電粒子にローレンツ力が働き、電子励起作用が起こって、高電位状態のエネルギーが発生する。

確かにM.H.D.なる力学はあるけれど、液体金属やプラズマを流体とみなして記述するためのものである。水溶液に適用してうまくいった話はない。確かに水と一緒にイオンが磁場中を動くと、ローレンツ力が働いて、わずかに運動の方向が変わる可能性はあるが、ローレンツ力は荷電粒子に対して仕事をしないからエネルギーも発生しない。電子励起も起きない。

荷電粒子の流れが磁場を横切ると、荷電粒子に働く力が生じ粒子をマイナス電子と陽イオンに分解する。この力をローレンツ力と呼び永久磁場によってその力を発揮する。

同じ方向(=水の流れ)に沿って進む正電荷と負電荷にローレンツ力が働いた場合、曲がる方向が逆だということまでは、高校の物理の範囲である。水の中のイオンは、磁場とは無関係に電離しているからあらためて分解されることはないし、電離していなくて全

¹多次元NMRで核間距離を求めることで分子構造を決める方法はある。しかし、¹⁷Oのピークに着目して緩和時間測定をするだけの場合は空間情報は得られない。

²一般向けのNMRの説明で、核の磁気モーメントの最差運動をコマの運動に対応付けるために、自転する原子核の絵を出しているのは見たことがある。その絵でも、核スピンは核固有のものに見えるから、電荷の移動で生じるという誤解しないだろう。

体として中性になっている不純物についてはローレンツ力は働かないから何も起きない。既に電離しているイオンが多少反対方向に引っ張られたとしても、磁石を通過したらまたすぐ元に戻ってしまう。

「M・H・D原理」によって、磁化された水に遠赤外線を加えることにより、電子スピン共鳴を起こし、更に効果が高まる。

水はそもそも磁化しない。磁性不純物が大量に入っていれば、その効果で磁石に引きつけられることは起きる。電子スピン共鳴は、起きる条件が決まっていて、例えば物理学事典には周波数が9GHz、磁場が0.321Tという値が出ている。共鳴周波数と磁場の強さは比例する。遠赤外線ということは周波数に直すとTHzだから、普通の共鳴条件より3ケタ大きい。これで共鳴させるためには30Tの磁場が必要だが、こんな磁石は超伝導を使っても作れない。

これに限らず、「共鳴」や「吸収」の意味を理解せずに使っているんじゃないかという記述を、水関係のサイトでよく見かける。共鳴が起きるには、タイプの違うエネルギーが2つ以上あって、おたがいにエネルギーをやりとりできることが必要なのだ。例えば、電磁波のエネルギーと、分子の電子状態の基底状態と励起状態の差のエネルギーの場合を考えよう。電磁波を照射するとそのエネルギーを吸収して電子が励起状態になる、電子が基底状態に戻るときに電磁波を出す、ということが起こる。ミクロな世界では、エネルギーが一致しないとやりとりできないという性質があるから、共鳴の条件に合うようにしないと入れたエネルギーは素通りするだけだ。何でもいから電磁波を当てておけば共鳴するだろうというものではないのだ。電磁波のエネルギーについては3.4に述べた。水に遠赤外線でも光でも何でも当てるということは、それで水が変わってくれることを期待してのことだろうが、それならその電磁波のエネルギーが、水の何とエネルギーをやりとりできるのか、ちゃんと調べた方がいい。どこの宣伝を見ても、入れているエネルギーと共鳴する相手のエネルギーが全然一致しないのは、やっぱりおかしい話である。

水に磁場をかけると、水のクラスターが小さくなって、水分子の運動エネルギーも大きくなる。クラスターの小さい水は表面張力が小さく、浸透圧が増すので、人体が吸収しやすく体にいい水である。

クラスターの大きさが測定できない話は既に述べた。水分子間の水素結合の割合が減って、水分子の運動エネルギーが高い状態とは、要するに温度の高い水である。もし、水分子の運動エネルギーが高いのに温度が変わらないとしたら、熱力学が根底から覆る。この記述もしばしば見かけるが、温度が上がる話はどこにもない。おそらくこれを書いた人達は、自分の書いていることが熱力学の枠組みの否定だということに全く気付いていないのだろう。

また、人体には恒常性の維持という機能があって、水に限らず吸収や代謝を一定の状態に保つようになっている。浸透圧が増すからよく吸収されるわけではない。もし本当に吸収の良い水があったとしたら、恒常性の維持に逆らうわけだから、体に負担をかけ悪影響を及ぼすだけである。

2.3 遠赤外線処理

水の特徴づける誘電緩和の虚部（吸収スペクトルに対応する）のピークは25GHz付近にあり、遠赤外線の領域までピークの裾野が広がっている。このピークの低い方の裾野は1GHz以下まで広がっている（図2.1）。

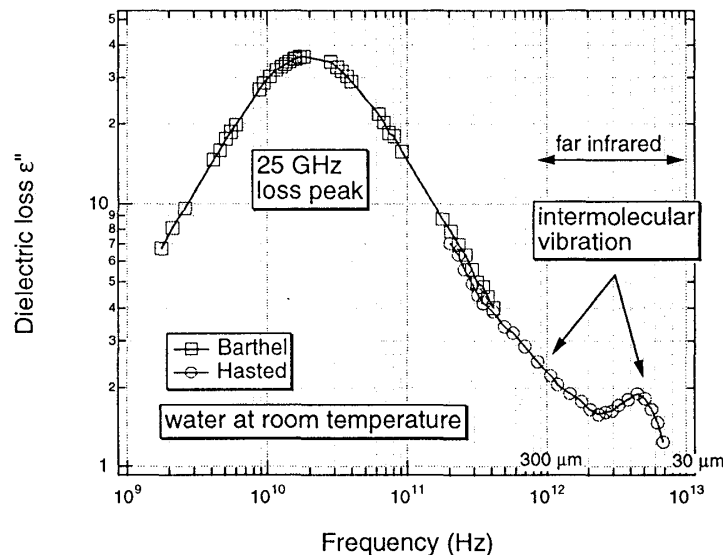


図 2.1: マイクロ波から遠赤外領域での水の誘電損失。文献 [1, 2] より。

図には、電子レンジで用いているマイクロ波の周波数も示した。25GHzのピークの高周波側の裾野でグラフが少し折れ曲がり、次に小さなピークがある。これは、水の水素結合を介した分子間振動に由来するものである。25GHzのピークは、数十個の水分子がまとまって動くことによると考えられている。

吸収係数は、これに角振動数を掛けたものになるので、水はマイクロ波から遠赤外線にいたる広い範囲の電磁波を吸収する。電子レンジはこの性質を利用して加熱している。

従って、遠赤外線を水に照射したら、一時的に分子間振動モードが高い準位に励起されるが、速やかに低い準位に戻り、エネルギーは熱に変わってしまう。すなわち、水はその遠赤外線を吸収して温度が上がる。ただしこれは、電子レンジと同程度のエネルギー（数百ワット程度）の遠赤外線を照射した時の話である。

水商売関係で、「遠赤外線による水の活性化」なるフレーズが使われるときは、遠赤外線の発生体がセラミックスだったりトルマリンだったりすることが多い。確かに、市販のヒーターの遠赤外線発生体としてセラミックスが使われている。しかし不思議なことに、水処理に応用される場合に限り、これらの発生体に電力を投入しているという説明はまったくない。遠赤外線を発生させるエネルギーはどこから来るのだろうか？

ある温度の物体は決まった電磁波を出している。我々の体からは赤外線も遠赤外線も、体温に応じて放射されている。これは単なる黒体輻射である。水にセラミックスを接触させて、両方が同じ温度になったとすると、水もセラミックスも同じように赤外線や遠赤外線を出す。水に限らず、浄水器そのものだって同じように出しているはずだ。周囲の環境に満ちている赤外線や遠赤外線以上のものが出てこないとしたら、セラミックスによる

遠赤外線の効果을うたう根拠は全くない。遠赤外線を出しやすいということだとしても、周りの温度と平衡になっている状態だと、ごくわずかしき差がないはずである。一体どうやって遠赤外線発生を確認したのだろうか。電力いらずの遠赤外線発生体から実際に遠赤外線が出ているという測定結果を見たことが無いのも謎である。

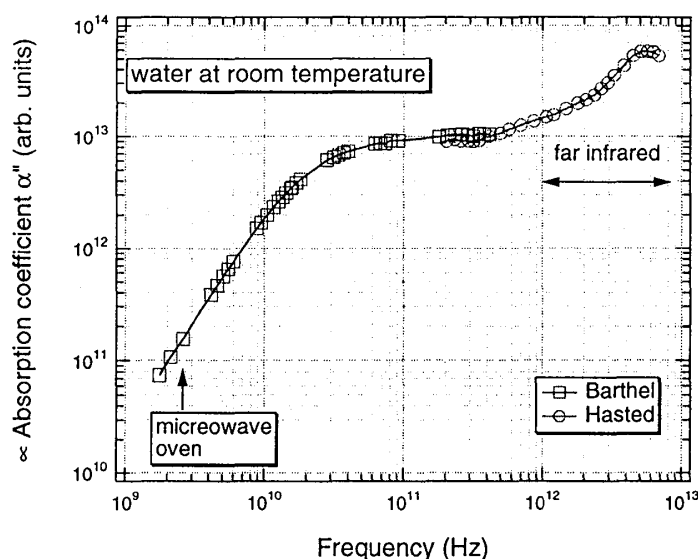


図 2.2: マイクロ波から遠赤外領域での、水の電磁波の吸収係数の形。文献 [1, 2] のデータに角振動数 ω を掛けた。吸収係数に比例する量であって、吸収係数そのものではない。

磁気処理と赤外線効果を組み合わせた装置について、電源供給もしていないし、装置は主に金属でできているので、一体どうやって水に赤外線をかけているのか詳しく訊いてみたら、「装置内部で水が通っているステンレス管の外側に、遠赤外線を出すという塗料を塗ったら、錆除去性能が上がりました」という…。塗料が遠赤外線発生体になっていたとしても、ステンレスに遮られて遠赤外線は水まで届かないはずだ。何でも、遠赤外線をキーワードに賞をもらったらしく（しかも科技庁から！）営業上遠赤外線を外すわけにいかないという話だった。塗料が遠赤外線を出してるかどうか測定結果があるかどうかきいたら、営業の人でも即答できなかった。それなら「遠赤外線の効果」というと後で問題になるかもしれないから「遠赤外線を発生するという塗料をパイプ外側に塗ることで性能が何%アップ（当社比）」とでも言うておけば、嘘にならないしキーワードも使ってるからいいと思う。

遠赤外線発生量が周りの環境より多かったとしても、水は熱容量が大きいので、温度の変化もほとんどないだろう。遠赤外線の効果을うたった材料を使って、電力の供給なしに温度が上がりましたという話はきいたことがない。結局水の状態に変化はなさそうだ。

2.4 超音波処理

超音波の力で水素結合を切断し、水分子の集団を小さくするという話は、超音波の強さによっては、超音波がかかっている間だけそうということが起こるかもしれない。問題

は、超音波をかけるのを止めたあと、どのくらいの時間で元に戻るのかということである。 ^{17}O -NMRは評価法として適切でないので、 T_1 緩和時間による評価やX線による水分子の分布関数の測定がなされるまではっきりしたことはいえない。いずれにしても、超音波で揺さぶる効果以上に体積が目に見えて変わるようなことが起きない限り、効果はごくわずかだろう。まともな科学的手段を用いても、間違えば病的科学になりかねない。

お酒に超音波をかけると味がまろやかになって、体にいい酒ができるという話が根強くある。実際に、お酒を入れる壺の底に超音波発振子を取りつけた器具が市販されている。酒を入れて、1ヶ月以上弱い超音波をかけ続けるとおいしくなるらしい。その理由として、水のクラスターがバラバラになって、酒と均一に混じるからだという説明がなされている。しかし、混合状態が良くなったという直接証拠はまだ得られていない。動物実験があるが、ヒトに対する臨床試験はまだない。

もうすこし物性に近いところでは、超音波をかけた水を使ってクラスレート水和物をつくるとでしやすい、つまり核形成しやすいという話がある。こちらの話の出所は、普通の氷の研究者だが、実は私は超音波で水が変わったからだとは思っていない。超音波をかけると、容器の表面についていたゴミが剥がれて水の中を漂うということが起きる。きれいに洗ったつもりでも、普通の部屋で実験操作するとゴミが混入する。また、暫く放置しておく、ゴミがガラス器具に吸着して水がきれいになることもある。普段から光散乱の実験をしてるので、こんなことはしょっちゅう経験している。ゴミがあると、それが結晶の核になる。ホコリの存在はレイリー散乱を測定すればわかるから、超音波をかけた後でレイリー散乱を測定して、かける前と違いがないのに核形成が変わったという程度にまで、水の中のホコリを押さえないと、議論にならないのである。もし、超音波をかけると水が凍りにくくなるという話があったとしたら、水の性質の変化を疑う動機になるのだが。

2.5 電解還元水

水を電気分解して作る、弱アルカリ性の水のことである。アルカリイオン水と呼ばれることもある。装置によっては、電気分解の前にフィルターで水をきれいにした後、電流を流すために乳酸カルシウムを加える。

電解還元水を飲むと、アトピー性皮膚炎や糖尿病に効くと宣伝されている。また、ガンを予防する効果があると言われる。活性酸素消去効果がその理由とされる。

しかし、まだ活性酸素消去効果を示す化学種は何かは確定していない。宣伝を読むと、次の3つがある。

1. 水素ガスによる

電解の必要がない。圧力をかけて水素を溶かした水を瓶詰めにして売ったのとどこが違うのか。電気分解の後、水素ガスの微小な気泡が長時間にわたって溶液中に存在する事は実験で確認されている。

2. 活性水素（原子状水素）による

水素原子が安定に水の中で存在するという証拠はない。これを主張しているのは九州大学農学部の白畑教授で、論文の1つは活性水素仮説という議論で出た。その後の直接証明の論文はまだない。直接問い合わせたら、現在特許申請中&論文作成中

で詳細を公表できないということだった。溶液の学会で話をするように説得を試みている。

3. 水素イオンによる

水素イオン濃度が高いのは、アルカリ性の水ではなくて酸性の水の方だ。

とまあ、こんな具合に、電解還元水推進派内部の意見の統一すらないのが現状である。

積極的に2番目の説を宣伝しているのが林秀光という医学博士で、何冊か本が出ている。しかし、本そのものも内容がよくわからない上に、業者といっしょになって、活性水素の存在が証明されたと吹聴するあたりはどうにかならないかと思う。白畑教授の論文を読むと、キサンチンオキシターゼ酵素系の発光消去効果の実験はあるが、活性水素は仮説だとはっきり書いてある。それを無視して都合のいいように解釈するのは良くない。白畑論文では、活性水素の効果は水を凍らしても沸騰させても持続し、冷蔵庫で1ヶ月保存しても効果があったと書いてあるのに、林博士の説明では沸騰すると電位が元に戻る、とあって、矛盾している。

機能水研究会でもいくつか発表があったが、臨床試験と化学的分析が1つずつで、あとはいきなり培養細胞の系に適用している。電解還元水業界の特徴は、「活性酸素は万病の元で、還元電解水は活性酸素を消去するからいいのだ」と主張していながら、活性酸素の存在を直接確認しながら効果を評価するという実験が全くないことだ。活性酸素の定量法は、吸収測定（紫外領域の遷移を見る）、ESR、光量子測定法（電子がエネルギーを失うときに出す光を見る）などがあるが、そのどれもが行われていない。

まともな臨床試験では、腹部愁訴の患者を2グループに分け、片方に電解還元水を、もう一方に蒸留水を与えて症状の改善を見た。結果は、蒸留水で症状が改善したのが6割ちょっと、電解還元水で改善したのが7割ちょっと、というものである。一般に、プラセボ効果は2、3割なので、蒸留水で6割改善というのは、プラセボ効果にしては多すぎる数字だ。もしかしたら本当に水を単に多く飲むだけで腹部愁訴が改善するものなのかもしれない。電解還元水の効果が出るのは10人に1人ということになる。

その他の、アトピーや糖尿病、癌予防効果については、根拠となる臨床試験はまったくない。また、有害な活性酸素は細胞内で生じるが、飲んだ電解還元水が活性酸素消去効果を保ったまま、細胞内部に取り込まれるという根拠も今のところない。

電解還元水の関係者は、ポリウォーターや常温核融合から、何も学ぼうとしていないようだ。

2.6 情報の転写とホメオパシー

最近のトピックは、文献[3]の11章で紹介されている、バンヴェニストらによる実験である。薄めすぎて水中に抗免疫グロブリンE抗体がなくなるほどになっても、生化学活性があるという実験結果の報告である。しかも、ある濃度以下では、活量の濃度依存性がみられなくなった。あたかも、分子が過去に存在したことを水が記憶しているような振る舞いだった。この研究はNatureに掲載されたが、その後の追試で再現されないことがわかった。今までのところ、水の情報記憶効果について、この追試を覆す精度の実験的証拠は何も出ていない。

同じく文献 [3] によれば、

今では水の記憶の電磁的基盤を十分制御して、純水中の生物学的活量をプログラムし、データを電話線を通じて送ることができる」と主張しているところを見ると、バンヴェニストはまだ夢を見ているらしい。「分子の信号はキロヘルツ範囲の波から成る」と語っているのだ。

海外でも同じような発想が生まれているらしい。

文献 [4] では、ポリウォーターが終結してから 5 年後にまた新たな異常水の発見があったという話を紹介している。「雪解け水が普通の水よりも生物学的に活性がある（植物は普通の水よりも雪解け水の方をよく吸収する、など）」という話である。

雪解け水なら、ミネラルその他の成分を含んでいることが考えられるし、植物に対する効果は混入している成分によるものだとまず考えると思うのだが、なぜ一足飛びに水そのものの性質として説明しようとするのか私にはわからない。

2.7 ポリマーにしたりモノマーにしたり

水について正反対の性質を持たせる話が出ている。1 つはポリウォーターで、すでに歴史的イベントになっている。もう 1 つは現在販売中の「ミニマルフロオ」水で、「単分子水」とであると主張している。ポリウォーターの騒ぎがプロの科学者を巻き込んで起きた典型的な病的科学であったのに対し、「単分子水」の方は科学の手続きをまったく踏んでおらず、しかも実際に販売されている。

ポリウォーター（重合水）はロシアの科学者デルヤーギンによって発見された [4]。100 万分の数メートルという細い管の中での水の飽和水蒸気圧が普通の液状の水よりも低くなり、かつその現象が毛細管の直径の変化に依存しないという報告に始まった。管の直径に依存しなかったという観察結果から、デルヤーギンは水に変化が起きたと考えた。さらに、この水は普通の水の 1.5 倍の粘性と 1.5 倍の熱膨張率を持ち、沸点はセ氏 150 度以上、凍るのはセ氏 -15 度から -30 度の間だと報告した。ただし、このとき他の液体（アセトン、メタノール、酢酸）でも同様のことが起こったがこれについては省みられることがなかった。

ポリウォーターを支持するグループも反対するグループも、他の実験手段による証拠を集めはじめた。支持するグループでは、赤外吸収の実験がなされ、液体の水を特徴づけるピークが普通の水のおよそ半分のところにあらわれた。NMR の実験結果とあわせて、より強く短い H-O...H の結合の存在を示唆していた。さらにこの結果は量子力学計算でも支持された。

一方で反対するグループは、ポリウォーターを分析して不純物が含まれていることを見つけた。また重水を用いてポリウォーターを作ってみたところ、重水素は水素よりも重いから赤外のスペクトルは水とは異なるはずにも関わらず、水の場合と全く同じ赤外スペクトルを得た。なお、反対陣営も賛成陣営も、ポリウォーターを大量に製造することはできなかった。

重合水の危険性について、ドナホーの小論がネイチャーに掲載された [3]。重合水が最

も安定した水の形態に見えたため、重合水と水が接触すると、重合水があたかも結晶の核のようなはたらきをして、まわりの水まで重合水に変えてしまうと考えたのだ。事實は、重合水ができるのに理想的な条件とされている石英表面と海は地球の有史以来接触しているが、海水は重合水になっていないことからあきらかである。

最終的に、デルヤーギンが報告した観測結果は、水の異常な性質ではなくて、混入した不純物の効果によって説明できるということで1973年に決着がついた。デルヤーギン自身もポリウォーターの成分を分析し、不純物の混入であるという結論を報告している。

単分子水は、単に性能のよさそうなフィルターを通しただけの水である。浄水器のところに書いたように、細かい穴を抜けると水がばらばらになると考えているようである。単分子水であることの確認の方法が、

｜ 単分子水でイチゴジュースを作ると腐敗せずに発酵する

で最初から、単分子水とどういう関係なのかさっぱり意味がわからない。普通の水でやっても発酵するのだが、という質問に対しては、

｜ 例えば、普通の水を入れる容器を「単分子水」で洗っただけで、容器に残ったわずかな水から「単分子水」の情報が伝わり、普通の水に「転写」され、普通の水が「単分子水」になります。

と主張している。単分子水の近くで普通の水を使った実験をしても、正しく実験できないのだそう。重合水では、重合水を触媒にして水がどんどん重合する話だったが、今度は単分子水を触媒にして単分子水が増える話になっている。さらに、

｜ 「単分子水」の情報は、まるで磁力のように、空間を超えて、ある程度の距離に及ぶ性質があるのです。

に至っては、ほとんど既存の科学の否定である。そして、

｜ 理屈はともかく、「水の性質がまったく変わってしまう」ことは、各種の実験で客観的に確かめることができます。

と書いてあるわりには、他の測定結果が何も書いてなくて、唯一の評価手段が、「イチゴと単分子水を瓶にいれて腐らず発酵するかどうか」だけだったりする。これでは誰も認めない。さらに、ダイオキシン分解効果が科学的に確認されたと主張しているが、やった実験は、

｜ 畑土（4メッシュ通過）を採り1,100ppbのダイオキシン類化合物水溶液に10分間浸漬、風乾後100gをポリエチレン容器に分注し、これにミニマルフロアー通過水を50ml添加した。

｜ 24時間後、容器にn-ヘキサン100mlを加え、3分間激しく振とうしてダイオキシン類化合物を抽出し、蛍光吸光度法によりダイオキシン類化合物の残留濃度を測定した。

で、測定結果が1100ppbから10ppbに変わったと書いてある。測定したのはウォーターデザイン研究会という団体である。一見それっぽいの、こんなの見せられたらうっかり信じてしまうかもしれないが、ちょっと待て。単分子水の効果を見たいなら、ダイオキシン水溶液と単分子水を直接混ぜればいいだけなのに、畑土を混ぜるという余分な操作をしている。しかも、蛍光吸光度法という、何だか良くわからない方法を使っている。蛍光測定や吸光度測定なら私もやったことがあるのだが、蛍光吸光度法はきいたことがない。ちなみにダイオキシンは蛍光を出さないから簡便な測定ができなくてみんな困っている。一般に、吸収測定によるppbオーダーの定量は、光がほとんど吸収されないからまず無理である。ダイオキシン定量の標準的な方法は、ガスクロマトグラフ質量分析法なのに、なぜ標準でない方法を用いたのかも謎である。しかも普通の水を使ったらどうなるかという対照実験もない。この実験では、何かの装置を使って数値にはっきり差がでたことだけは事実だったとしても、単分子水にダイオキシン分解効果があることを示す実験になっていない。というわけで、病的科学の仲間に入らないものだ。

ポリウォーターの騒ぎを知っていたら、単分子水の性質の主張がいかに通常の科学から逸脱したものか理解できたのではないだろうか。

2.8 特別指定銘柄：■■■■株式会社

昨年12月に、■■■■株式会社のNMRパターンの説明会に行くのだが、もらったパンフレットを見てもどうもよくわからないという問い合わせがきた。それで、■■■■株式会社のウェブページを見たところ、NMRを利用している旨書かれていたがその内容は科学的には完璧に誤りであった。

そこで、NMRの原理を、問い合わせしてきた人に説明するとともに■■■■株式会社のウェブページをこちらの水商売ウォッチングでとりあげて、ツッコミを書いた。そうしたら、年明けに、コメントを削除して謝罪しないと、富永研究室と私を営業妨害と名誉毀損で告訴するという警告が、■■■■株式会社より来た。どう考えても裁判で勝てると思ったので、私は告訴させるつもりだった。しかし、相手の会社がどういう性格かわからないので、一旦一歩さがって様子を見るべきだと教授に言われて、そのような対応をとった。このいきさつは、「水商売ウォッチング」のコメント一覧からたどることができる。

その後、■■■■株式会社のウェブページが改訂されて見やすくなったが、内容の方は相変わらずである。

会社側の主張	科学的に正しい説明
3. NMRエネルギーによる水の活性化及び還元電位の発生について	NMRエネルギーが意味不明。活性化というのも曖昧である。NMRと還元電位の発生は無関係。もし実際に発生していたら水溶液系のNMR測定の結果が予想と食い違うことが多数起こるはず。実際にはそういうことは起きていない。

³印刷物は後々まで残ることと、この稿の目的は、現実の水商売業者の主張がどんなものか、読者がある程度臨場感を持てるような書き方で説明することにあるので、会社と製品の固有名詞は伏せ字とする。

原子核がN極とS極に分極しています	核スピンという物理量があるだけで、分極はおきていない。
ある特定のマイクロ波を与えますと、原子核の磁極が共鳴を起こし、回転運動を起こします	まず、強磁場をかけてエネルギー準位を分裂させてから、適切なマイクロ波をあててはじめて共鳴が起こる。単にマイクロ波を当てても、スピン系のエネルギー準位の分裂がないと共鳴は起きない。仮に、強磁場+マイクロ波でNMRを起こさせても、核の回転運動(分子の回転運動も)が起きることはない。事実はその逆で、NMRの測定結果から、核や分子の運動状態を推定するのが通常の研究で行われることである。会社のこの主張は、NMRのこれまでの実験成果を全否定するものである。
大きな固まりの水分子は運動エネルギーも低く、分子運動による摩擦エネルギーの発生もほとんどありません	ミクロな水分子の運動エネルギーは、温度、圧力、体積で決まる。外からエネルギーを与えない限り、分子運動で勝手にエネルギーが発生することはない。摩擦エネルギーというのも謎。摩擦熱ならきいたことがあるが。
小さな凝集結合の水分子は運動エネルギーも高く、分子運動による還元電位の発生力もあり、励起状態であるといえます。	凝集状態、正確にいうと水の中の水素結合の割合が減った水をつくることはできるが、それは単に温度の高い水である。圧力と温度を両方上げて、超臨界状態になると、確かに凝集状態は変わるし、運動エネルギーも高い。しかし、この会社の製品とは何の関係もない。また、運動エネルギーが高い(=温度が高い)だけの水を励起状態とはいわない。還元電位の発生は分子運動とは無関係だから、主張していることが意味不明である。
この小さなクラスターの水は、還元電位を多く発生させる為、淹つぽはマイナスイオンが多く健康に良いと現在ブームになっています	水を機械的に破碎してもイオンは生じない。これは、分子研の西先生に確認済みで、そういう実験事実はない。水クラスターの質量分析の実験では、水分子数十個以下のクラスターをつくるが、この過程で勝手にマイナスイオンが生じることはない。第一、元々水は中性なので、マイナスイオンができれば必ずプラスイオンもできるはず。
励起状態の小さな水の固まりを給水管の中で造るには、凝集結合している水分子の全ての水素の原子核を、NMRにより回転運動させることが、最も合理的・効果的であるといえます。	そもそも起きない現象を根拠にして「合理的・効果的」というのはナンセンスである。

小さなクラスターの励起状態の水は活水としてのレベルも高く、健康によい水といえます	水のクラスターの話そのものが、もともと誤解によって広まったものである。(その根拠は下記の URL の議論参照) http://atom11.phys.ocha.ac.jp/water/water_cluster.html
NMRマイクロ波により、水分子を構成する水素の原子核の回転運動が起こり水分子のクラスターが細分化され	超伝導磁石を使った NMR 分光装置でも、NMR が原因の原子核の回転運動は起きない。
小さなクラスターは、互いの分子運動摩擦により静電気(電子)を発生し続けます	分子の運動エネルギーと、電子をはぎ取るエネルギーは、3 ケタほど違うので、こんなことは起こりようがない。
(他社装置との比較のところで) NMR 現象を引き起こす特別な波長のマイクロ波を大量に水分子に当てる事で、水のクラスターを細分化して、そのクラスター同士の摩擦によって電子を発生させる	パ■■■テ■■ターに対する行政認可を見ると、水道管の外側に装置をとりつけるということで、安全性に問題がないという理由で認可されている。水道管はたいてい金属だから、もし、マイクロ波を当て続けるつもりなら、金属の外側にマイクロ波発生装置をとりつけても、マイクロ波は金属に遮蔽されて、管の中まで届かない。マイクロ波が金属を通すという主張にしか読めないが、完璧に物理法則に反している。また、マイクロ波発生体を主とする製品なら、そのための電源が必要なはずである。それに必要なランニングコストに関する記載が無いのはどう考えても変である。これでは永久機関である。
(他社装置との比較のところで) 永久磁石により配管内に強い磁界を形成させ、その磁界を水分子が横切るときに磁界の誘導電流を発生させる	水自身は反磁性体であり、かつ絶縁体だから誘導電流を発生させることはない。水に溶けているイオンが磁界の影響を受けることはあり得るが、水の流れと磁界の両方に直角方向に力を受けるだけで、誘導電流が発生することはない。
(他社装置との比較のところで) セラミックボールなどの遠赤外線発生物質により発生した遠赤外線により水のクラスターを細分化し、クラスター同士の摩擦により還元反応に必要な電子を発生させる	水に遠赤外線を吸収させても温度が上がるだけである。その効果は電子レンジによる加熱と同じである。水のクラスターが細分化されたことを観測する方法は現在存在しないし、摩擦で電子が発生することもない。

このように、N■■Rパ■■■テ■■ターの原理の説明は、基本的な物理法則を全く無視し、架空の科学理論に基づいたものである。

また、■■■■株式会社は、ウェブページで公開した誤った説明に対する批判を許さないという姿勢を示している。中傷したら告訴するぞという警告文に書かれている内容も、科学的根拠は皆無である。

会社側の主張	科学的に正しい説明
日本におけるNMRは狭義（低次元）のもので	これは嘘。日本でも、多次元NMRの測定は行われ、分子構造の解析に用いられている。日本と米国の分光器の性能や操作性に差があったとしても、物理法則は同じである。日米間でNMRにこのような差は存在しない。
米国におけるNMR技術は広義（高次元）のもので	NMRの原理からいって、地磁気程度の磁場の大きさではNMRは起こらないからこれも嘘。
磁場は地球の磁場を使用する	マイクロ波に限らず、電磁波が金属で遮蔽されるのは広く認められた事実であり、この記述はでたらめである。
核スピンを起こすマイクロ波は、鉄・ステンレス等の金属も透過する	研究者の名前の開示を具体的に要求したところ、刑事告訴するという脅しの手紙しか来なかった。おそらくそんな研究者は実在しないと思われる。（これに関する資料は公開済み）
日米間には以上の技術格差があり、この事は宇宙工学、原子物理学の日本のトップクラスの研究者は承知済みである。	

要するに、■■■■株式会社は、NMRパターという製品の宣伝に、架空の科学理論を用いてあたかも他社より優れているかのごとき宣伝を行っている。しかも、その宣伝の内容は、NMRという一見科学的に複雑な技術を利用しているかに見せかけながら、実験的証拠もなく、既存の物理学や化学の枠組みを全否定するものである。さらに、科学的勘違いに対する批判や指摘は許さず、告訴をちらつかせて脅すという宣伝方法は極めて悪質である。

その上、化学式の一部に「大阪教育大学 教育学部 石川教授監修」と書いてあったから、石川教授本人に「疑似科学を監修してるように思われかねませんが」とクレームをつけたら、「監修した覚えはないし勝手に名前を使われて不愉快、会社に抗議する」というメールが来た。どうやら勝手に名前を使っていたようだ。

さらに、磁気活水器は効果が無い、我が社のはNMRエネルギーを使っていて効果抜群、と宣伝してまわってるらしい。メールで教えてくれた人がいた。事実なら、こういう宣伝は法律違反である。大学に向かって営業妨害だ名誉毀損だと言っておきながら、実際に他人の名誉を毀損したり営業を妨害してるのは一体どっちだという....。

まあ、こちらに対抗策として悪徳商法マニアックスに掲載してもらって、■■■■株式会社とのやりとりそのものに対するアクセス数は3週間で1万を越えた。疑似科学を広めた挙げ句指摘されたら大学を脅す会社だということはしっかり広まったわけで、お互い様である。

2.9 病的科学と科学の誤用と疑似科学と

ラングミュアの示した病的科学の基準は次の6つである [3]。

1. 主張の基となる現象はほとんど探知できない。
2. その現象は効力がほとんど探知できない現象によって引き起こされ、その影響の大

きさは原因の効力から独立している。

3. その現象の観察結果はきわめて正確だと主張される。
4. 提示された説明は途方もなく、これまでの経験と矛盾する。
5. 批判には、多くの場合即座に思いついたその場限りの言い訳で対処する。
6. 批判者に対する支持者の割合はおよそ半々まで上昇してから、ほぼゼロまで減少する。

つまり、病的科学とは、架空の現象に対する科学的主張を意味する。

科学の誤用とは、測定結果があるのに解釈が違うとか、そもそも主張のもととなったデータを測定できない方法を投入しておいて測定したと主張するなどの単なる間違いである。これとは違う意味で、本来科学という方法論で取り扱うべきではないものにまで無理矢理科学を適用するのも、科学の誤用といえる。

疑似科学は、科学であると主張するが、科学でないものをいう。科学的方法論に従っておらず、過去の実験・観測・理論の成果を全く無視しているにも関わらず、科学的主張をしていると言い張るというものだ。

水のクラスターの話は科学の誤用だが、それ以外の活水器の原理の説明はのほとんどは疑似科学である。

疑似科学のうちで、物理学者がしばしばとりあげるものの1つに「相対性理論は間違っていた」という説がある。そういう内容の本が結構出ているし、それに対する批判本も出ている。

相対論の話なら、論争になろうが疑似科学がはびころうが、どちらの陣営でも本が出て出版社が潤い著者に印税が入るだけだ。水の場合は、疑似科学に基づいた製品開発がなされ、宣伝が行われ、実際に販売されるという点で、理論だけで済んでいる相対論とは状況が異なる。下手に批判をすると営業妨害ととられかねない。実際に、年明け早々に会社と揉めた。

最近では特に、独立行政法人問題もあって、「科学と社会とのかかわり」とか、「大学の社会貢献」とか、お題目だけは立派なのが広まっているが、私は関わったとたんに告訴をちらつかされて脅された。現実の社会とはそういうもののようである。

私の方は、水商売ウォッチングを止めるつもりはさらさらないので、理不尽な脅しには対抗する必要がある。関係する刑法の条文は以下の通り。

第230条 [名誉毀損]

公然と事実を摘示し、人の名誉を毀損した者は、その事実の有無にかかわらず、3年以下の懲役又は50万円以下の罰金に処する。

第230条の2 [公共の利害に関する場合の特例]

前条第一項の行為が公共の利害に関する事実に係り、かつ、その目的が専ら公益を図ることにあったと認める場合には、事実の真否を判断し、真実であることの証明があったときは、これを罰しない。

疑似科学についてのみ批判するということは、公共の利害に関するし公益を図ることになると主張できるから、裁判所で真実であることが証明できれば処罰されることはない。もうすこし詳しい判例は、

本条1項にいう「公共の利害に関する事実」にあたるか否かは、摘示された事実自体の内容・性質に照らして客観的に判断されるべきであり、これを摘示する最の表現方法や事実調査の程度などは、同条にいわゆる公益目的の有無の認定に関して考慮されるべき事柄であって、摘示された事実が「公共の利害に関する事実にあたるか否かの判断を左右するものではない。(最判昭56・4・16)

本条1項にいう事実が真実であることの証明がない場合でも、行為者がその事実を真実だと誤診し、その誤信したことについて、確実な資料、根拠に照らして相当の理由があるときは、故意がなく、名誉毀損罪は成立しない(最大判昭44・6・26)

となっているから、批判の根拠が現行の教科書に基づいていれば、多分名誉毀損にはあたらないだろう。

業務妨害については以下の条文がある。

第233条 [信用毀損および業務妨害]

虚偽の風説を流布し、または偽計を用いて、人の信用を毀損し、又はその業務を妨害した者は、三年以下の懲役又は五十万円以下の罰金に処する。

第234条 [威力業務妨害]

威力を用いて人の業務を妨害した者も、前条の例による。

ウェブページに書いただけでは、威力を用いたことにはならないから234条は適用されない。233条を適用するには、偽計でないことは確実なので、私の書いた内容が虚偽であることを裁判所で示さなければならない。

民法では、

第710条 [非財産的損害の賠償]

他人ノ身体、自由又ハ名誉ヲ害シタル場合ト財産権ヲ害シタル場合トヲ問ハス前条ノ規定ニ依リテ損害賠償ノ責に任スル者ハ財産以外ノ損害ニ対シテモ其賠償ヲ為スコトヲ要ス

があって、その判例は、

法人の名誉権が侵害され、無形の損害を生じた場合、その金銭的評価が可能である限り、本条の適用がある(最判昭39・1・28)

名誉毀損については、当該行為が公共の利害に関する事実に係り専ら公益を図る目的に出た場合において、摘示された事実が真実であることが証明されたときは、その行為は、違法性を欠いて、不法行為にならない(最判昭41・6・23)

だから、刑法と同じ基準である。

さらに、刑法には脅迫罪というのがあって、

第222条

生命、身体、自由、名誉又は財産に対し害を加える旨を告知して人を脅迫した者は、2年以下の懲役または30万円以下の罰金に処する。

とされている。この害悪の内容は、犯罪となるべきものである必要はない。例えば「告訴するぞ」との告知も脅迫になりうる（大判大3・12・1）。また、告知されたことによって相手方が現実恐怖心を生じたことを要しない⁴。

あとは、不当景品類及び不当表示防止法で、

第4条 事業者は、自己の供給する商品又は役務の取引について、次の各号に掲げる表示をしてはならない。

一 商品または役務の品質、企画その他の内容について、実際のもの又は当該事業者と競争関係にある他の事業者に係るものよりも著しく優良であると一般消費者に誤認されるため、不当に顧客を誘引し、公正な競争を阻害するおそれがあると認められる表示。

がある。架空の科学現象を本当であるかのように装い、商品の差別化をして宣伝すると、これに引っかけらんじゃないかと思うが、どうなんでしょうね。表示は、インターネット、パソコン通信などによるものも含まれると明記されているし。

もしも、自然の振る舞いをちゃんと記述して予測するということはやめにして、全てを「神様の思し召し」ということで納得する、という国民全員のコンセンサスが得られるなら、社会にとって科学は不要だろう。そうするつもりが無いのであれば、科学に関する正しい情報を社会に伝えることが必要だ。

科学と社会の関わりを考えると、科学が社会に貢献するとか科学は有用だとかいうキレイ事だけでは済まなくて、裁判所で疑似科学と争って勝てなきゃ科学の実効性がないように思う。裁判所で前述の条文に基づいてやりあうなら、勝つためには裁判官に（できれば弁護士にも）科学という方法論について、知っていてももらわないとだめである。同じ事は、公正取引委員会の役人にもいえる。

一般人はどうか。疑似科学を信じ込んで商売したら、結果的に他人をだますことになりうる。世の中には科学をちゃんと知った人もいるわけだから、そういう人に訴えられるかもしれない。消費者が科学的知識を欠いた場合は、疑似科学に基づいた製品に金を払うことになって損をする。

結局は教育の問題になるのだろう。自然とつきあうときに、科学という方法論があるということや、科学でできることとそうでないことがある、ということや、科学ではどういう手続きをしなければいけないか、ということや、個別の知識とは別に知っていないと、しなくていい混乱を招くことになる。

⁴これを少し後から知ったので、今度はこっちから告発して刑事訴訟法の手続きに載せれるかどうかやってみただけで、と言ったら教授に止められた。

水商売ウォッチングをやってからいろんな問い合わせを受けることもあるが、どうも理科教育が根本的なところで失敗しているんじゃないかと思う。

ちなみに、文献 [4] の 4 章の最後は、ポリウォーターや異常水の説明のあとで、次のように締めくくられている：

この種の発見が、これからもずっと現れ続けるであろうことは想像にかたくない。まったく関係のない事実を、曲解された理論にぴったりの形に仕立て上げる特別な才能を持つ人は、いつの世にも存在するからである。

そういう理論や発見に免疫をつけるには、やはり科学の手続きというものをきちんと理解する必要があるだろう。

3 水に関する基礎知識

3.1 水の研究の歴史

人名 (またはグループ名)	年代	哲学的所産、科学的業績
Thales	BC 640 ~ 546	万物の根元は水である
Aristoteles	BC 384 ~ 322	宇宙は火、水、風、土の 4 元素よりなる
Leonardo da Vinci	1452 ~ 1512	水は自然の運転者である
Celcius	1701 ~ 1744	水の凝固点と沸点を温度目盛りの定点 (0 と 100) とする
Cavendish	1766	水素気体の単離
Priestley	1781	酸素の発見
Cavendish	1783	水素の燃焼による水の生成、水の分解により水が元素でないことを発見
Davy	1811	Cl ₂ の水和物 (包接化合物) の発見
Tammann	1900 以降	高圧氷 II, III の発見
Bridgman	1912 以降	高圧氷 IV, V, VI, VII の発見
Latimer, Rodebush, Huggins ら	1920 年代	水素結合の概念を次第に確立
Benari と Fauler	1933	水と氷に関する歴史的論文
Burton と Oliver	1935	非結晶性氷の作成
Pauling	1935	氷の半水素統計構造モデル
Giaque と Stout	1936	氷結晶に残余エントロピーを発見
Morgan と Warren	1938	動径分布関数による水の構造解析
Frank と Evans	1945	疎水性水和、ice-berg 説
Eucken	1946	水の会合モデル説
Nakaya	1951	人工雪の生成に成功
Bjerrum	1951	氷の配向欠陥モデルと誘電的性質の説明
Frank と Wen	1957	イオンの水和モデル
Nemethy と Scheraga	1962	氷の混合物モデル
Fedotkin および Deriaguin ら	1962	異常氷の存在を発表、世界にセンセーションを巻き起こす (のちに不純物による効果と判明)
Coulson と Eisenberg	1962	氷における水分子の多重極相互作用の計算
Eigen ら	1963	氷のイオン欠陥説と電気伝導の解明
Whalley ら	1966	高圧秩序氷 VII, IX の発見
国際度量衡会議	1968	水の三重点を唯一の温度定点と定め、その値を 273.16 K と定義する
Morokuma ら	1968	水の 2 量体クラスター構造の計算
Rahman と Stillinger	1971	分子動力学の本格的計算の始まり
Suga ら	1982	六方晶氷の秩序相 XI の発見
Mishima ら	1984	低温高圧下で非晶性氷の作成に成功 低密度および高密度非晶性氷の発見
Stanley ら	1993	分子動力学による過冷却水の相図
Benoit ら	1996	超高压氷 XII の存在を発表

表 3.1: 水の研究史年表 (「化学」51 巻 11 号 (1996) 676 ページより)

水の研究に水道水をそのまま使うことはまずない。不純物の濃度が高いので、水の実験者は水道水を水溶液だとみなしている。水の性質を議論するときには、本当に水の性質な

のか、不純物の性質なのかをきちんと区別する必要がある。

そもそも、水は何でも微量なら溶かす液体である。超純水を作っても、ゴミのない空気に触れていると、二酸化炭素がとけ込んでしまう。本当の意味の純水を作るのはおそらく不可能で、できるのは計算機シミュレーションの世界だけである。もっとも大抵の実験では、それなりにフィルターを通して蒸留し、精製した水を使うだけで、純水の性質の研究ができる。ここでは、主にそのような純水の性質についてまとめる。

水の研究の歴史は古く紀元前にさかのぼる⁵。身近な物質であることと、他の液体とは著しく異なった性質を示すことから、多くの研究がなされてきており、現在でもまだホットな研究テーマである。水研究の歴史の主なできごとを表3.1に示す。

現在までに、水の熱力学的データはほぼ出そろっている。分光学的データも、普通に測定できる赤外吸収や光散乱、NMRなどの結果についてはほぼ確立している。氷の相図もかなり埋まったが、非常に複雑に入り組んでいる部分があってまだ完全ではない。最近の話題は、StanleyとMishimaによる水の第二臨界点仮説、水素に関しても秩序化した氷の存在（南極の氷）である。

水の研究史での不幸な出来事は、Fedtakin および Deriaguin らが報告した異常水すなわちポリウォーターの騒ぎである [4]。プロの物理・化学の研究者を多数巻き込んで起こったし、それを支持する理論がつくられたり応用が開発されたりしたあげくにつぶれてしまったので、騒ぎが終わってからしばらくの間はこれがトラウマになったらしく、水の研究をするグループが減ってしまった。水を研究しているというと何だか胡散臭いと思われてしまう雰囲気があったらしい。最近になって、この騒ぎを知っている世代が定年を迎えて研究者が入れ替わったので、再び普通の研究対象として研究が進みつつある。

3.2 マクロ量からみた水の異常性

水は、通常の液体とは異なる種々の異常な性質を示す。ここでいう異常とは、ベンゼンなどの有機溶媒一般の性質と異なるという意味である。例えば、

- 融点、沸点が高い
- 蒸発熱、凝固熱が大きい
- 熱容量が大きい
- 4°C で密度が最大になる
- 等温圧縮率が 46°C で極小になる
- 粘性率の圧力依存性が 30°C 以下で負になる
- 誘電率が大きい

⁵私の研究の水のレーザーラマン分光を考えると、初日で「光あれ」で光子ができて、水ができたのは3日目だから、旧約聖書の創世記の3日目からできる実験ということになる。

などである。これらの性質は、液体状態での水分子間に強い相互作用が存在することを示している。水の性質を解明するための実験や計算が多数行われてきたが[5, 6, 7, 8, 9]、全ての異常を正しく再現するモデルはまだ存在しない。たとえば、まだ第一原理計算では水の密度が4°Cで最大になることが出てこない。とはいえ、現状で測定可能なマクロな性質のほとんどは測定済みであり、それらの量の他の液体との違いも明らかになっている。水の特徴づけているのは分子間の強い水素結合であることは、疑う余地はない。

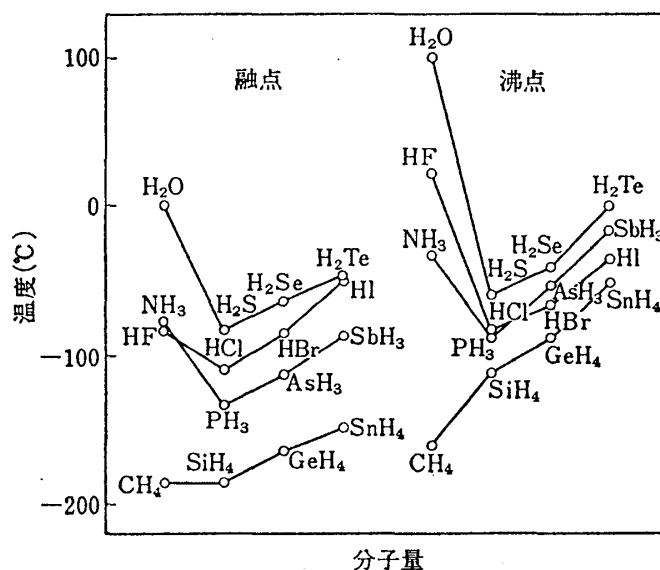


図 3.1: 同族列元素に属する水素化合物の融点と沸点 (Pauling, 1960)。「水および水溶液」(鈴木敬三、共立出版) より転載。

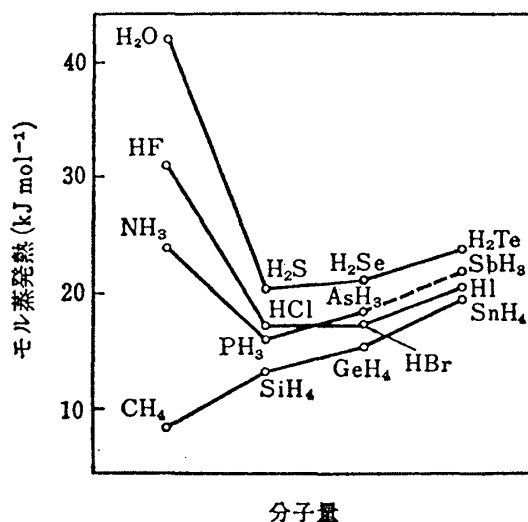


図 3.2: 同族列元素に属する水素化合物の蒸発熱。「水および水溶液」(鈴木敬三、共立出版) より転載。

これらの異常性を理解するうえでカギとなるのが、水素結合の存在である。

図 3.1 に、同族列元素に属する水素化合物の融点と沸点を示す。水は、同族の化合物のうち、融点と沸点がともに高い。これは、水分子間に強い引力が働いていることを意味する。また、有機化合物では、分子量とともに沸点が高くなる。例えば分子量 60 のプロパノールの沸点は 97°C である。分子量 18 の水がこれと変わらない沸点であるというのは極めて異常なことである。

図 3.2 に、同族列元素に属する水素化合物の蒸発熱を示す。蒸発熱は、液体の分子間力にうち勝ち、分子を互いに引き離して気体にするのに必要なエネルギーに対応する。水の蒸発熱が最も大きいことは、水分子間に強い分子間力が働いていることを意味する。

液体の比熱容量を表 3.2 に示す。水とアンモニア以外はすべて 0.3 から 0.6 程度である。

水の定積熱容量を図 3.3 に示す。実線は実測値で、破線は水素結合がないとした場合の予測値である。液体での定積熱容量の値は、固体の約 2 倍の値である。水以外の液体では 1.2 倍程度である。この違いは水素結合の存在によってもたらされていると考えられる。

物質		温度範囲 (°C)	比熱容量の範囲
水	H ₂ O	-5 ~ +100	0.997 ~ 1.016
アンモニア	NH ₃	-50 ~ +50	1.055 ~ 1.183
エタノール	C ₂ H ₅ OH	-20 ~ +40	0.51 ~ 0.65
メタノール	CH ₃ OH	+ 5 ~ +20	0.59 ~ 0.60
エチルエーテル	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	0	0.53
ベンゼン	C ₆ H ₆	10 ~ 65	0.34 ~ 0.48
トルエン	C ₆ H ₅ CH ₃	10 ~ +85	0.36 ~ 0.53
アニリン	C ₆ H ₅ NH ₂	15 ~ 50	0.51 ~ 0.53
ニトロベンゾール	C ₆ H ₅ NO ₂	14 ~ 28	0.35 ~ 0.36
ナフタレン	C ₁₀ H ₈	80 ~ 95	0.40 ~ 0.41
オリーブ油		6.6	0.47
水銀	Hg	0 ~ 210	0.033 ~ 0.032

表 3.2: いくつかの液体の比熱容量 (cal K⁻¹ g⁻¹)。「水および水溶液」(鈴木敬三、共立出版) より転載。

大抵の液体は、温度が上がるにつれて密度は単調に減少するが、水は 4 °C で密度が最大になる。水は 4 °C 以下では水の膨張係数は負になる。密度が最大になる温度は、水素の同位体の種類によって変わる (H₂O:3.984 °C, D₂O:11.185 °C, T₂O:13.403 °C, H₂¹⁸O:4.211 °C, D₂¹⁸O:11.438 °C) が、酸素の同位体効果は少ない [10]。また、固体になったとき体積が増加するのも特異な減少である。一般に、液体では分子は自由に動き回っているので、固体に比べて分子間の隙間が大きくなっている。

通常の液体の等温圧縮率は、温度の上昇と共に単調に増加し、1bar で 0 °C から 100 °C まで上昇すると約 2 倍になる。一方、水の等温圧縮率は 46 °C で極小を持つ (図 3.4)。この異常性は圧力を上げると見えなくなり、300 MPa 付近で消失する。

通常の液体では、粘度は圧力とともに増加する。しかし、水の場合は 30 °C 以下では、圧力を上げると一旦粘度が減少し、再び増加する。30 °C 以上では通常の液体と同じようにふるまう。圧力とともに粘度が減少する領域では、加圧により水分子間の水素結合が弱くなるか、または切断されるため粘度が減少すると考えられる。

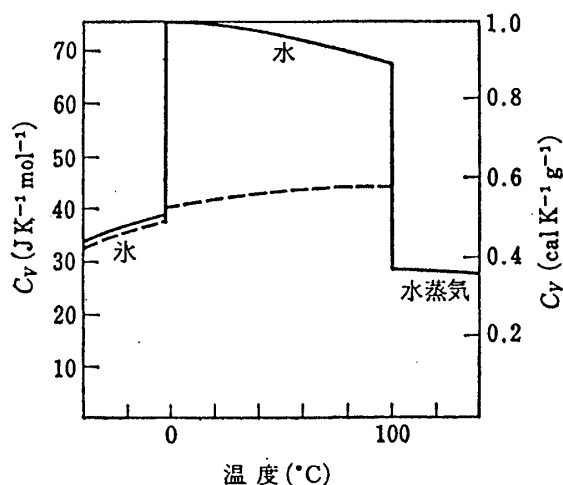


図 3.3: 水の定積熱容量 (鈴木, 1974)。「水および水溶液」(鈴木敬三、共立出版) より転載。

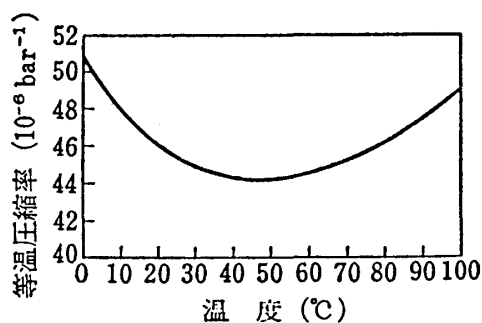


図 3.4: 1bar における水の等温圧縮率の温度依存性 (Kell, 1967)。「水および水溶液」(鈴木敬三、共立出版) より転載。

後述するように、水分子は電荷に偏りがあるため、永久双極子モーメントを持つ。種々の分子の永久双極子モーメントと誘電率の関係をグラフにすると、図 3.5 のようになる。白丸は左から順に、 AsH_3 , HI , PH_3 , HBr , H_2S , CHCl_3 , HCl , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, SOCl_2 , SO_2 , SO_2Cl_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, CH_3NO_2 である。

水素結合を作らないものは、図の曲線に大体のるが、水素結合を作るものは曲線から大きく外れる。ずれが大きいほど水素結合生成の程度が大きい。また、水の誘電率は温度変化も大きく、 0°C で 87.740、 100°C で 56.382 である。大きな誘電率が水素結合によるものだとすると、温度変化が大きいということは、水素結合の状態が温度によってかなり変化していることを示している。

液体の表面張力を比較すると表 3.3 のようになる。表面張力は分子間の引力によるものである。液体金属を別にすれば、水の表面張力は著しく大きい。

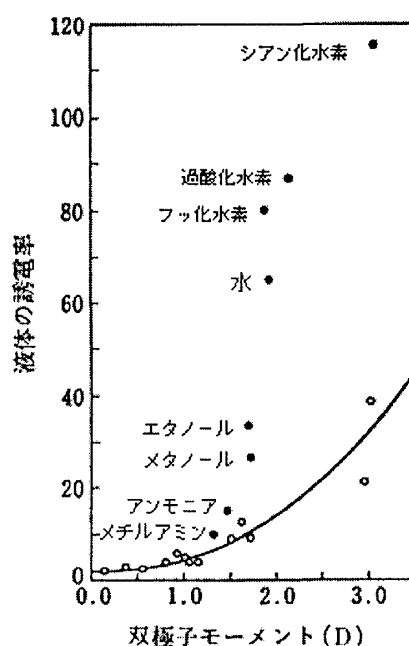


図 3.5: 極性液体の誘電率とその物質の気体分子の双極子モーメント (Pauling, 1967)。「水および水溶液」(鈴木敬三、共立出版)より転載。

物質	表面張力	物質	表面張力
水	72.75	シクロヘキサン	25.3
アンモニア	26.55	酢酸エチル	23.9
二硫化炭素	32.4	クロロホルム	27.1
酢酸	27.6	エタノール	22.3
アセトン	23.7	エチルエーテル	17.0
四塩化炭素	26.8	n-ヘキサン	18.4
ベンゼン	28.9	水銀	479.5
クロロベンゼン	33.2	ナトリウム	222
ニトロベンゼン	43.6		

表 3.3: 空気に対するいろいろな液体の表面張力 ($10^5 \times N \text{ cm}^{-1}$, 20°C)。「水および水溶液」(鈴木敬三、共立出版)より転載。

水は、ここまで述べてきたようなマクロ量の振る舞いが、通常の液体とは異なっている。もし、巷で言われているようなクラスターの小さな水、すなわち分子間に水素結合の存在しないような水ができたとしたら、これらのマクロ量がそれに矛盾しないように変化しなければならない。すなわち、水素結合が無くなるか大幅に減るかしたなら、水は普通の単純な(分子間相互作用の弱い)液体と同様に振る舞うということなのだ。まず融点や沸点が大幅に変わるはずだし、表面張力は20~30になるだろう。そういう派手な効果が確認された話がいっこうに無いから、私は、クラスターの小さな水ができるという話は誤りだと判断しているのだ。

3.3 水分子と水の空間的構造

水分子は、図 3.6 のような大きさと形をしている。酸素以外の水素化物 (H_2S , H_2Se , H_2Te , H_2Po) の結合角は約 90 度である。水の結合角は正四面体角の 109.28 度に近い。

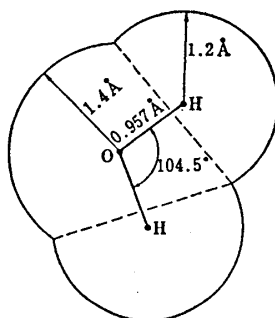


図 3.6: 水分子の形。「水および水溶液」(鈴木敬三、共立出版) より転載。

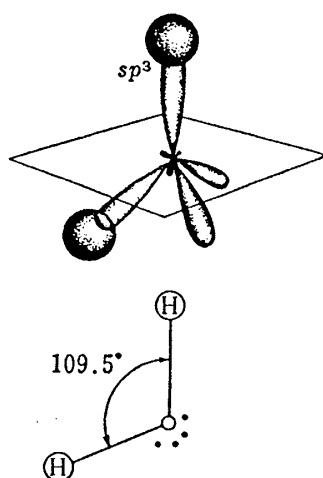


図 3.7: 混成軌道。「水および水溶液」(鈴木敬三、共立出版) より転載。

酸素は、1s 軌道と、2s、2p_x までは占有されており、空いているのは 2p_y, 2p_z 軌道である。O-H 結合を、酸素の 2p 軌道と水素の 1s 軌道で作ると、結合角は 90 度になる。酸素の 2s、2p で sp³ 混成軌道を作り、混成軌道と水素 1s で O-H 結合を作ると、2s, 2p の混合比によって結合角を 109.5 度にすることができる。

結晶の空間構造を調べるには X 線回折の実験をすればいい。なぜ X 線かというと、波長がちょうど結晶の空間スケールと同程度だからである。液体の場合も、分子間の距離は X 線の波長程度なので、結晶と同様に X 線を用いて分子の空間配置を調べることができる。ただし、液体では空間的な周期構造はないから、固定した構造を考えることはできない。そのかわり、1 つの分子に注目したとき、最近接分子が何個どの程度の距離にあって、それを取り巻く第二近接分子がどのあたりの距離にあって、... という情報を測定によって得ることになる。

水の動径分布関数は、X線回折や中性子散乱によって求めることができる [11]。動径分布関数とは、水の中である分子に乗ってまわりの分子達を見渡したとき、隣の分子がどの程度の距離に存在し、さらに遠くの水はどのあたりに存在しやすいか、ということを表した関数である。大きなピークが出ているところには高い確率で分子が存在し、1より小さい値のところには分子が存在する確率が小さいことを意味する。液体は乱雑だから、遠くの方になると、まんべんなくいつでも一定数の分子が居るように見えるので、動径分布関数は1という定数になってしまう。

最初のピーク位置が、第一近接分子の位置をあらわす。第一ピークの面積から計算した最近接分子数は4.4で、4℃から200℃の範囲で変わらない。基本的には、氷Ihの4面体配置の構造に似ている。0.35nm付近のピークが、無秩序分布に対応している。水の密度は4℃で最大になるので、これをはさんで、温度は異なるが同じ密度である状態が存在する。水の密度が等しい2つの温度で酸素原子の動径分布関数を測定し、差をとると、0.33 ~ 0.34 nmに極大、0.28, 0.45 nmに極小が見られ、同じ密度でも異なった空間配置であることがわかっている [12]。

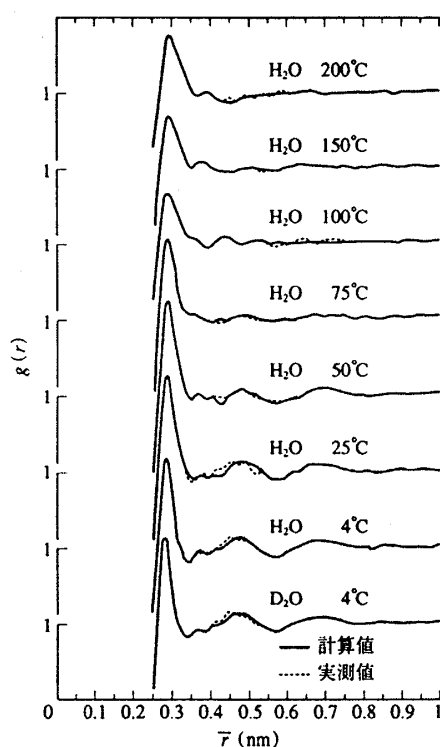


図 3.8: 水の動径分布曲線 [13]。「水の分子工学」(上平恒、講談社) より転載。

重水の構造因子を図 3.9 に示す。0.6 nm⁻¹ 以上が分子内、以下が分子間に対応する。白丸が実験値で、直線がペンタマー+モノマー混合物モデルによる計算値である。広い温度範囲にわたって、それなりに測定結果を再現している。だからといって、水が、水素結合したペンタマーとモノマーの混合物であると考えてしまうのは誤りである。測定を行うということは、現実の水に対してその測定で見えるものだけ見るというフィルターをかけて眺めることに他ならない。たまたま観測できたものがどう見えるかということと、現実の

水がどうかということとの間にはギャップがある。複数の手段で得られた測定結果を矛盾無く説明するモデルが水のモデルとして妥当だということになる。

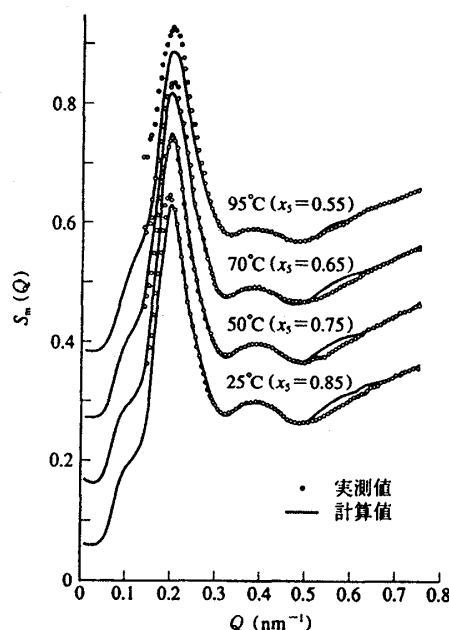


図 3.9: 重水の構造因子 [14]。「水の分子工学」(上平恒、講談社) より転載。

3.4 水のダイナミクス：動的構造

3.3 節では、水の空間構造について述べたが、ここでは水の運動状態についてまとめる。一口に水の運動といっても、液体状態で分子同士が配置を入れ替えるような運動から、分子内の振動、水分子の電子状態の遷移まで、さまざまなものが含まれる。当然、それぞれの運動に特徴的なエネルギーも時間スケールも異なる。

運動状態を知るには、運動の特徴的な時間あるいはエネルギーに対応する電磁波を照射し、吸収や散乱がどうなっているかを調べることになる。このような測定を分光測定という。

厳密にいうと 3.3 節で述べたような空間情報を得るための測定も分光測定なのだが、運動状態を観測したいときは実験方法が異なる。液体分子間の距離と同じ程度の波長の光では、エネルギーが高すぎて、見たい運動をうまく見れない。逆に、観測に適したエネルギーの電磁波は、波長が分子間距離にくらべて遙かに長いので、空間情報はすべてならされてしまって情報が得られないのだ。

本節では運動状態を知るための分光、特に電磁波を使うものにしばってまとめる。図 3.10 に、運動状態を知るための分光学的方法についてまとめた。NMR については、水の評価法としてはしばしば誤用されるので、次節で別途議論する。

横軸を周波数の対数にとっている。電磁波のエネルギーは $E = h\nu$ で ν は光の振動数だから、右側ほどエネルギーが高くなっている。横軸の上に、大体そのエネルギーに対応した運動を記載した。周波数の逆数が、それぞれの分子の運動の時間スケールに対応する。

分子運動を観測したいときは、それぞれの現象に合ったエネルギーの光を照射するか、あるいは対応した時間スケールの情報が得られるような実験をするかすればよい。

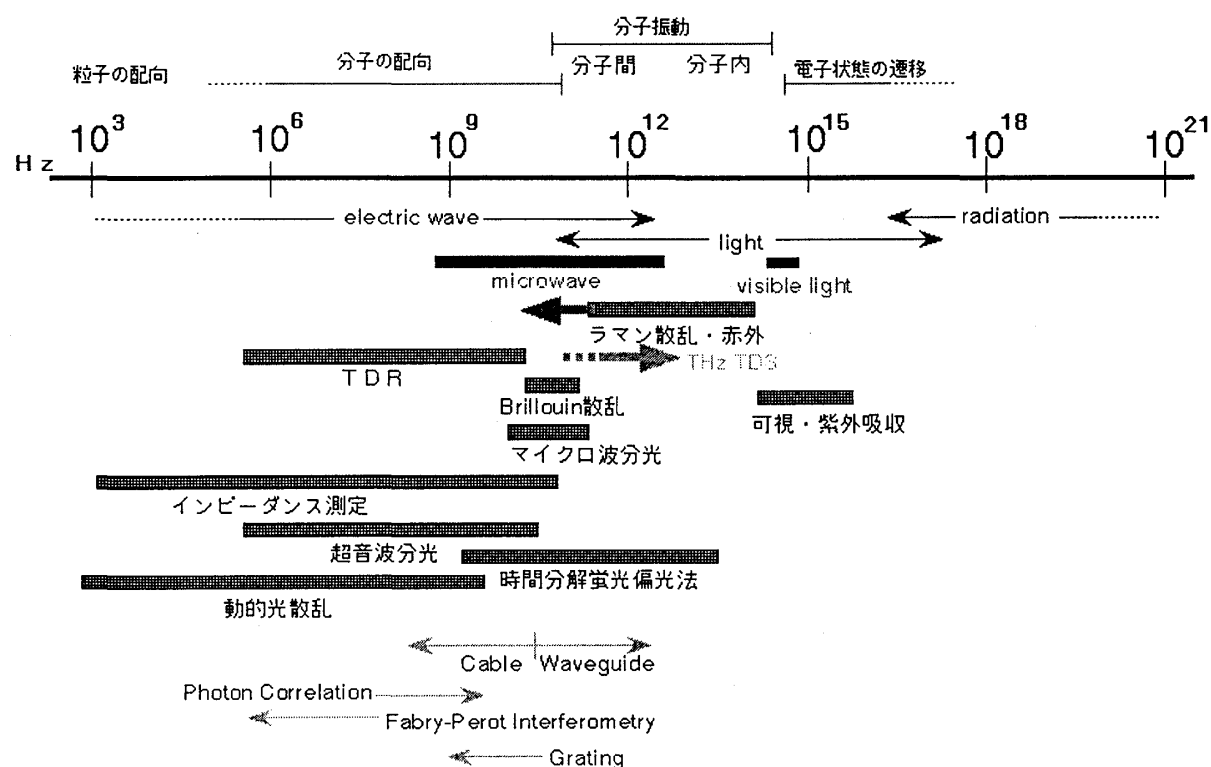


図 3.10: 分光学的手段と周波数

では、どの光がどんな水の動きを見るのに使えるか、エネルギーの低い方から述べる。

まず、高分子や蛋白質（生体の内部）に水が混じると、小さな水分子が大きな分子と一体となって運動するため、普通の水より動きの遅くなることが知られている。このような水は、高分子の構造を保つために不可欠である。水が他の分子にくっついた状態を水和といい、他の分子の影響を受けて移動の様子が変わった水を水和水あるいは結合水と呼ぶ。高分子に水和した水に対応する電磁波の周波数は 10^8 Hz のオーダーで、ラジオ波からマイクロ波が対応する。

水を引きつける力の強い高分子（DNA など）では、構造を保つためにくっついた水の外側に、さらに高分子の影響を弱く受けて運動が多少遅くなった水が存在することがある。これに対応した電磁波の周波数は約 10^9 Hz である。

水そのものを特徴づける分子の配向運動は、25GHz にある。水の複素誘電率を広い範囲にわたって測定し、横軸を周波数にしてグラフを描くと、25GHz に誘電損失のピークがある。水は水素結合によって3次的にネットワークを組んでおり、熱揺らぎで絶えず結合ができたり切れたりしている。従って、個別に好きなように動くことはできないが、たまたまいろんな場所で水素結合が一度に切れると、水分子が数十個まとまって大きく動いて配置を変えることができる。25GHz の誘電損失のピークはこの運動に対応している。

このピークは非常に幅の広いピークで、 10^9 Hz から 10^{12} Hz にまで及んでいる。誘電損失に角周波数を掛けると、電磁波の吸収係数が得られる。電子レンジのマイクロ波の周波数は 2.34×10^9 Hz で、水の配向緩和にエネルギーを与えることで、最終的に加熱している。 10^{12} Hz すなわち遠赤外線領域のハイパワーな電磁波を水に照射しても、やはり配向緩和にエネルギーを与えることになるので、加熱の効果があるはずである。

緩和の高周波側の裾野と重なる周波数領域に、水の分子間振動がある。 10^{12} Hz から 10^{13} Hz のあたりである。やはり遠赤外線領域である。分子間の振動であるから、一定時間振動すると、分子の位置が入れ替わったりどこかへ行ったりして、また新しい組み合わせで振動することになる。

水分子特有の分子内振動、すなわち O-H 間の共有結合を挟んだ振動は、赤外線の領域すなわち 10^{14} Hz のオーダーである。分子内振動の振動数がこの程度だということである。

分子を構成する原子の数と分子の形から、どのような振動が可能かが決まってしまう。可能な振動の仕方を基準振動という。水では、基準振動は図 3.11 に示したように 3 つしかない。振動数の単位がヘルツでなくて cm^{-1} となっているが、これは赤外線領域の吸収や光散乱の分野の慣習で、対応する周波数 (Hz) を光の速度 2.99×10^{10} cm/s で割った値である。 $1 \text{ cm}^{-1} = 30 \text{ GHz} = 3 \times 10^{10} \text{ Hz}$ の関係式を用いて、いつでも周波数に換算することができる。

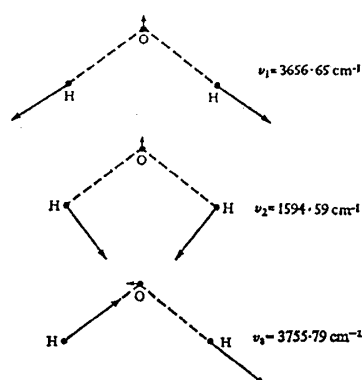


図 3.11: 水分子の基準振動。共有結合が破線であらわされている。矢印は、各振動における原子核の相対的な変位の方向と大きさを示す。実際の振動のときの核の動きは、描かれた矢印よりはるかに小さな動きしかしていない。「水の構造と物性」カウズマン／アイゼンバーグ、みすず書房

このような運動を観測する 1 つの方法は、波長 (= 振動数) 赤外線を照射して、吸収係数を測定することである。分子内振動に対応した振動数のところで赤外線が吸収される。別の方法は光散乱を測定することである。青や緑色のレーザー光を水に当てると、いろいろな方向に光が散乱されて出てくる。このとき、分子の振動があると、その振動数の分だけ入れた光と異なった振動数の光が散乱されてくるので、振動の存在がわかる。

紫外線よりも波長の短い光の吸収測定を行うと、水の電子状態の変化を観測することができる。吸収が生じた波長の電磁波のエネルギーが、異なった電子状態 (基底状態と励起状態) のエネルギー差になる。

ここまでは水を観測する話としてまとめた。それぞれの運動に特徴的な時間スケールやエネルギーがあるのだということを理解していただけたと思う。逆に、それぞれの運動のエネルギーに対応した電磁波を照射すると、その運動にエネルギーを与えることができる。与える相手が振動や電子状態であれば、1つ上の準位に励起することができる。このような励起が可能なのは分子内振動以上のエネルギー領域である。エネルギーの低い領域では、はっきりしたエネルギー順位がないのでエネルギーを与えて一時的に運動が激しくなっても速やかに熱になって散逸してしまう。

電磁波を使ってどれかの運動を励起状態にしたとしても、電磁波を切ると、速やかに元のエネルギーの低い状態にもどり、受け取ったエネルギーは最終的には熱になる。電磁波による励起が水そのものや微量不純物を化学的に変化させないかぎり、電磁波の照射を止めた後もその影響が安定に長期間残ることはない。何を励起したとしても、励起状態とははそもそも不安定な状態なので、エネルギーを他に与えて安定な状態に戻ろうとするのだ。

3.5 NMR 測定 of 誤解

巷では水のクラスターサイズの評価にしばしばNMR測定が使われるが、これは誤りである。たまには研究のプロが間違えていることもある。

最初に、「クラスターの小さい水はおいしい」ということを、NMRの測定結果とともに主張したのは、松下和弘氏（元・日本電子）である。最初の報告がどれかわからないが、かなり初期の頃のものと思われる文献[15]から関連部分を引用する。

私たちの食する物は、必ず水と食塩が関係している。したがって、水分子あるいはナトリウムイオンの挙動をみることで、味覚の解明につながると考えられる。

(snip)

食品の中には、成分の変化がないのにもかかわらず、ある期間熟成させると味覚が良くなるものがある。これらの代表的なものが焼酎、泡盛、ウイスキー、ブランデーといった蒸留酒類と、醤油のような醸造食品である。蒸留酒は、貯蔵初期と長期熟成後においてエタノール濃度に差がないのにもかかわらず、官能的に感じるエタノール刺激はまったく違って来る。この熟成現象を分子の状態変化でとらえるには、 ^{17}O -NMR法が有効である。

(snip)

醸造学の教科書には、熟成がすすむと、エタノール分子を含む水分子の塊（クラスター）が大きくなって安定化すると記されている。果たしてそうであろうか。筆者らのグループがNMR分光法で研究した結果ではまったく逆であった。

製造工場の異なるウイスキーモルトの新酒（0年）、4年もの、8年もの、おのおの3種類について、36.44MHzの ^{17}O -NMRスペクトルを27℃で測定した結果、水の酸素核の共鳴吸収線の線幅は、熟成期間が長くなるほど狭くなっていくことが明らかになったのである。

これが誤解のはじまりであった。

原子核はスピンを持っている。スピンは、質量や電荷と同様に、核や核を構成する素粒子の性質を決めるものである。古典的な意味で対応する運動はないし、核がスピンを持っているからといって、コマのように原子核が回っているわけでもない。

NMRの測定では、まず磁場をかけて、核スピンのエネルギー準位を分裂させる。順位間のエネルギー差に相当するエネルギーのラジオ波を照射すると、核スピンはエネルギーを吸収して熱的に非平衡状態になる。ラジオ波を切ると、核スピンはまわりのスピンや分子の揺らぎの影響によって、エネルギーを失い熱平衡状態に戻るが、この「戻りかた（緩和）」は周りの揺らぎによって起きるので、周りとの相互作用の強さによって緩和の速度が違う。実験では、多数の分子の統計平均を観測することになる。実際には、ラジオ波の照射の仕方を工夫して、測定したい情報をうまく得るようにしている。観測して得られたNMRの緩和時間と、分子の回転の相関時間を結びつける式は理論的に導かれているので、NMRの(T_1 緩和時間の)測定から、分子の回転運動の相関時間を得ることができる。

分子や分子集団は、ある方向に回転しようとしても、次の瞬間には熱揺らぎによって別の方向に揺さぶられる。従って、時間がたつとだんだん最初の運動状態とは無関係な運動になっていく。回転の相関時間は、どの程度の期間、最初の運動状態に関する記憶が残っているかをあらわす。相関時間が短いということは、すみやかに最初の状態を忘れて別の運動をしてしまうということである。例えば、温度を上げると分子の熱揺らぎが激しくなって、運動の相関時間は短くなる。相関時間が長いというのはこの逆で、最初の運動状態の情報が、なかなか消えないということである。温度を下げると熱揺らぎが小さくなるので、分子運動の緩和時間は長くなる。

水分子の回転の緩和時間、あるいは回転の相関時間とは、「個々の水分子や水の分子集団が1回転に要する時間」ではない。水分子集団もそれを構成する水も、液体の状態ではそんなにぐるぐる回ったりしていない。むしろその逆で、水分子自身の熱揺らぎによって、絶えずいろんな方向に揺さぶられている。どのくらいの時間で、昔の運動の記憶を失うかというのが相関時間である。

^{17}O -NMRの線幅は、分子の回転運動と同時にプロトン交換の影響もうけるので、 ^{17}O -NMRの線幅が変わったことと分子運動の速さに直接の関係はない。分子運動の指標になるのは、NMRの T_1 緩和時間の方である。一般にNMRの緩和時間測定では、水に微量の磁性不純物が紛れ込んだだけで測定結果が大きく変わってしまう。水溶液の正確な緩和時間を測定するときは、溶存酸素の常磁性すら問題になるので、試料調整時にアルゴンガスで脱気する。だから、水道水のような不純物の種類も量もはっきりしない水に対してNMR測定を行っても、 ^{17}O -NMRの線幅に関与する要素が多すぎて、線幅が一体何の効果で変化しているのか特定することはほとんど不可能である。このような線幅の値と、水のおいしさを評価する官能検査の結果をつきあわせてみても、得られるものはおそらく何もない。たまたま相関がありそうな結果が出てしまったら、まず間違いなく誤った結論を導くことになる。

また、 T_1 緩和時間を観測して変化があったとしても、分子集団の大小はわからない。分子運動に関する特徴的な時間が測定できるだけである。測定結果を説明するために「分子集団」という「モデル」を考えて解析するのはかまわないのだが、決して T_1 緩和時間の変化がクラスター的な分子集団の存在とその大きさの変化の証拠になるわけではない。

松下の主張は、分子の回転運動を議論するのに T_1 緩和時間ではなく ^{17}O -NMRの結果

を使っているのに、出発点で間違っている。しかも、 ^{17}O -NMR の線幅が水分子集団のサイズを反映するというまだ未確認のことがらを、あたかも確定した事実のように扱い、これに基づいて水分子集団を小さくする方法を探索し、評価をまた ^{17}O -NMR の線幅の測定で行っている。水処理の前と後で水の ^{17}O -NMR の線幅が変化したのは事実だろうが、実験結果と水の分子集団のサイズには直接の関係はないし、 ^{17}O -NMR の線幅で水の処理方法を評価するのはそもそも無理な話である。このことは、国内の NMR 分光器メーカーも文書を出して注意を呼びかけている [16]。それにもかかわらず、活水器の性能評価に ^{17}O -NMR の線幅が使われ続け、誰も間違いに気付かないというのは、非常に不思議なことに思える。ここで述べた話は、分析化学で NMR を使った実験をしている人たちの間では常識である。NMR は一般になじみがないし、一般に分光実験そのものが世間には認知されていないのではないかとも思う。

NMR の緩和時間と水の動的構造に関する最近の研究は、株式会社オルガノの山中らによってなされた [17]。山中らは、3.12 に示すような超純水製造装置での各精製段階の水を採取し、TDR 法を用いた誘電緩和測定と NMR の緩和時間測定を行った。

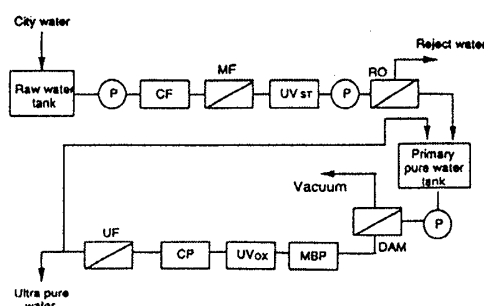


図 3.12: 超純水製造装置の概念図。CF:carbon filter, MF:membrane filter, UV_{st}:ultraviolet sterilizer, RO:reverse osmosis membrane, DAM:membrane degasifier, MBP:mixed bed ion exchanger, UV_{ox}:ultraviolet oxidizer, CP:cartridge polisher(small-sized mixed bed ion exchanger), UF:ultrafilter [17]

誘電緩和測定からは、処理の最初のうちは緩和時間の分布をあらわす β が 1 より小さく、緩和時間に分布があった。処理の後半では 1 から変化せず、誘電緩和がもっとも単純な Debye 型であることがわかった。緩和時間そのものは処理を通じて変化しなかった。このことから、処理を通じて水分子の運動はほとんど変化していないことがわかる。

NMR による緩和時間測定では、 T_1 緩和時間は精製を通じて変化しなかったが、 T_2 緩和時間は減少傾向を示した (図 3.14 では $1/T$ が描かれていることに注意)。

誘電緩和では、水が本来持っている電気双極子の集団運動を観測する。水分子全体の動きと電気双極子の動きはほぼ一致している。緩和時間は運動の速度の指標であり、緩和時間の分布は運動の速さの大きく違う部分が存在することを意味する。誘電緩和の緩和時間と T_1 緩和時間は定性的に同じに振る舞うが、 T_2 緩和時間はこれらとは無関係に見える。

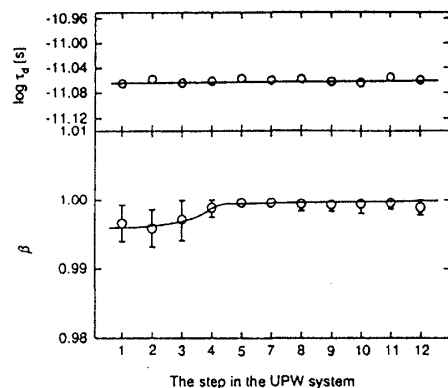


図 3.13: 超純水製造の各段階での誘電緩和測の緩和時間 τ と Cole-Cole β 。1:city water, 2:carbon filter, 3:membrane filter, 4:ultra violet sterilizer, 5:reverse somosis membrane, 7:primary pure water, 8:membrane degasifier, 9:mixed bed ion exchanger, 10:ultraviolet oxidizer, 11:cartridge polisher, 12:超純水 [17]

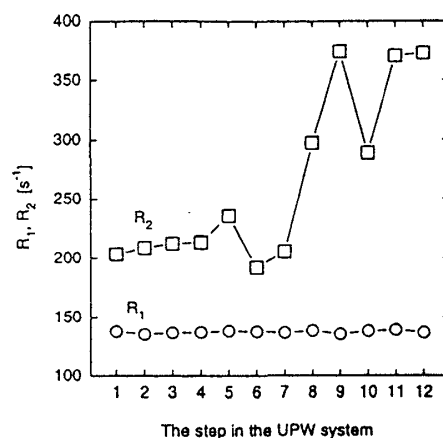


図 3.14: 超純水製造の各段階での NMR 緩和時間 [17]。図中の R_1 , R_2 は $1/T_1$, $1/T_2$ に対応する。1:city water, 2:carbon filter, 3:membrane filter, 4:ultra violet sterilizer, 5:reverse somosis membrane, 6:RO reject, 7:primary pure water, 8:membrane degasifier, 9:mixed bed ion exchanger, 10:ultraviolet oxidizer, 11:cartridge polisher, 12:超純水

T_2 緩和時間がいかににも水の精製の状態の違いを反映しているように見えるが、実はそうではない。水に二酸化炭素を吹き込んで pH を変化させ、 T_2 緩和時間と pH の関係をグラフにすると図 3.15 のようになる。

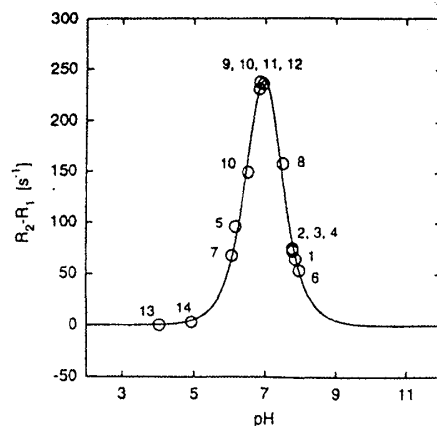


図 3.15: pH と T_2 緩和時間の関係。[17]。 $1/T_2 - 1/T_1$ が描かれているが、 $1/T_1$ はほとんど定数なので、 $1/T_2$ の pH 依存性を示したグラフとなっている。 1:city water, 2:carbon filter, 3:membrane filter, 4:ultra violet sterilizer, 5:reverse osmosis membrane, 6:RO reject, 7:primary pure water, 8:membrane degasifier, 9:mixed bed ion exchanger, 10:ultraviolet oxidizer, 11:cartridge polisher, 12:超純水, 13:CO₂ でバブリングした超純水 (pH4.0), 14:CO₂ でバブリングした超純水 (pH4.9)

pH7 付近で T_2 は最も小さな値をとり、pH が大きくなっても小さくなっても T_2 は大きくなる。

なお、酸性イオン水とアルカリイオン水のいずれも ^{17}O -NMR の線幅が小さくなるというのは、 ^{17}O -NMR の線幅が pH7 付近で最大になり、どちら側にずれても小さくなるということと一致している。明らかに、 ^{17}O -NMR の線幅は pH の指標である。同時に水のプロトン交換時間の指標となることも知られている。

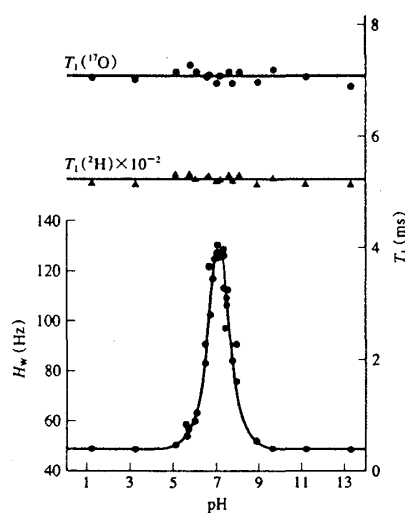


図 3.16: ^{17}O -NMR の半値幅 H_w 、 ^2H と ^{17}O の T_1 と pH の関係。大河内正一、石原義正、荒井強、上平恒、水環境学会誌 vol.16, 411, F1g.3 (1993)

NMR 測定では、電子スピンがあると緩和時間やスペクトルの微細構造がともに測定できない。「電子スピン」とは、不対電子を持つ物質のことで、要するに磁性のある分子やイオンである。不純物の多い水道水を測定して得られた緩和時間は、不純物の影響で、水そのものの情報を反映する値にはならないだろう。

3.6 水のクラスターの正しい理解

これまでのところ、純水で水がある個数ずつまとまったクラスターを形成し、クラスターの集合体で液体の水ができているという実験的証拠は何もない。純粋な液体の水の中のクラスターサイズを測定する方法はない。また、クラスターサイズが水処理によって大きく変わったという、熱力学的証拠もない。

真空中に液体のジェットを吹き出して（超強力な霧吹きのようなものを想像してください）、数分子から数十分子でできた細かい液体の粒を作って、質量や成分を分析する実験技術がある。このときできる微小液滴をクラスターと呼ぶ。このクラスターは実体もあるし測定できる。これと液体中で、分子がクラスターを作って存在するかどうかはまた別の問題である。

水とアルコールを混ぜた水溶液の場合には、濃度によって混じり方が違うという実験結果が得られている。分子の凝集が起きているということで、液体中で集まっている分子集団をクラスターと呼んでも間違いではない。液体内にミクロな不均一性があるときは、ジェットでクラスターを作って分析すると、クラスターの構成成分から液体での不均一性の情報を得ることができる。

その他の実験で、得られた結果を解析するために、液体の水にクラスターが存在するというモデルを用いることについては、個別に妥当かどうか判断するべきである。たとえクラスターモデルで実験結果をうまく説明することができたとしても、クラスターが存在するという直接証明にはならない。

要するに水のクラスターとは、ジェットで強制的に細かい粒を作る場合と液体混合物中で実際にミクロな不均一がある場合以外は、仮説に過ぎないということだ。

4 情報源が信用できるか？

4.1 言っているのが「博士」や「教授」だからといって信用できるわけではない

水情報に対してお墨付きを与える「博士」というのが何人かいる。医学、工学、理学の博士号を持っている人であることが多い（さすがに文系の学位の人は見かけない）。

実は、博士号を持っているからといって、言ってる内容が信用できるとは限らない。

博士号を取るには、理学や工学ではあるテーマについて研究し、まとめた成果を出して大学に論文を提出し、審査にパスする必要がある。多くの場合、テーマの見つけ方や研究の方向を指導教官と相談しつつ自分で決めて成果を出す。まともな論文誌に掲載されるような成果を出すには、それなりの訓練も知識も必要であるから、博士号を持っていること＝自分の専門でテーマと研究の方向を見つけて結果を出せる人、といってよい。

ところが、科学の分野は細分化されているから、博士号を持っていても専門外のことに
ついては素人同然、あるいは素人よりはいくぶんマシ程度、ということがよくある。何々
博士という肩書きで水についていろいろ発言があったとしても、博士であることを理由に
信用するというのは危険である。他のまともな教科書や論文を見て、言ってることが正し
いか検証する必要がある。

医学博士には、医者でなくてもなれることに注意してほしい。医学系の大学院への進学
資格は、医学部医学科を卒業するか他学部の修士を修了するかのいずれかである。もちろ
ん、医師免許を持っていなければ進学したとしても臨床医学の研究はできない。従って他
学部出身者は基礎医学の研究室に入ることになる。それでも、授与される博士号は同じ
「医学博士」である（最近の学位は、文部省の方針で、博士（医学）、専門をかつこ書きす
る）。このことはあまり世間には知られていないらしく、医学博士＝医者、と思いきむ人
はまだ多いようである。私自身、専門は物理学であるが博士（医学）を取得したため、学
位の話をするたびに、医者ではないと説明するハメになった。事実、臨床に関する知識は
皆無である。

医師である医学博士の主張が信用できるかということ、これまたそうではない。以下は、
医師にうかがった話の要約である。

一般に医者は科学者ではなく、あまり科学的（論理的）な考え方をしない。

本来、研究というのは仮説を立て、それを証明するために実験デザイン
を考え、実験によりその仮説を証明するが、医学博士号をとるための研究は
得てして、博士号のための研究となってしまう。指導医のいうがままに実験し
て、いわれるままに結果を論文にまとめて投稿する。こんな作業の繰り返し
になる。医学教育にしても、学生時代は病態生理をたたき込まれ、研修医時代
は先輩のやり方を踏襲する。科学的、論理的な思考を修得する機会は自分で
あえて作らない限りない。病態生理についても、もっともらしく教科書にでて
いてもそれが実験的事実なのか、仮説も混ざっているのか、判別不能のことも
多い。しかも、教科書にはその病気の集合体の共通点しか書いていないため、
目の前の患者には当てはまらないことの方が多い。これは物理学や化学との
大きな違いである。

もちろん、科学的思考のできる医学博士もいるはずだが、実験結果と推論と仮説をご
ちゃ混ぜにした主張をする医学博士もいるので、個別に判断する必要がある。

理学や工学の博士なら訓練ができていくかということ、最近はこれも疑わしい。専門外に
ついては素人だという以外の理由を述べる。

大学院重点化で、修士・博士課程の定員を大幅に増やしたのが裏目に出て、どう考えて
も知識が足りないのではないかという人まで博士課程に在学していることがある。大学
院改組をしてから一定期間は数人の院生を在学させて学位を出さなければならないの
で、大学としてはそれでも指導をするしかない。どうやっても1人で研究できなさそうな
人でも、教授がテーマを与え、事細かにやることを指示して論文を書かせれば、学位くら
いは何とかとれるが、その後の仕事はさっぱりだという人が出始めている。また、学位を
取る前に助手に採用した方がいいが、研究する時間がなく、卒研究生や修士の院生の指導をし
てその成果を論文に書いて数をかせいで学位を取るというケースもある。これをやると、

よほど自覚して訓練しない限り、本人の研究遂行能力は修士と大差ない状態のままにとどまる。とにかく、臨床系の医学博士とは別の理由で科学的思考力の無い博士が発生している。修士あたりだと、とんでもないのが居る確率はもっと高いだろう。

「教授」の方は、乗せられて宣伝に使われるというケースがあり得る。知り合いの溶液化学を専門とする教授のところには、何とかお墨付きをもらおうとする業者がやってきていろんな水処理装置が持ち込まれている。うっかり変なものにOKを出したら自分の信用にかかわるので、せっせと断っているという話だ。別の教授のところには「お名前貸してくださいだけでいいんです」というのが来たりして、実はそれが一番危ないという……。教授にもいろいろいて、親分肌の人の良い教授だといふ良い返事をしてしまっただけで、広告に名前がばっちり載ってしまう。

博士号は、勝手に自称するとまずいが、大学以外の機関が勝手に作って授与したものを名乗るのは違法ではない。「**博士」という商標の使用権を販売している組織もあるそうだが、こちらの場合は、博士号を名乗っている人のうち科学的思考のトレーニングができていない人の割合は、普通の大学でとった博士よりもずっと少ない可能性が高い。

結局、肩書きでも地位でもなく、内容本位で主張を吟味することが大事なのである。

4.2 マスコミは当てにならない

マスコミに登場するのは、たいていどこかの大学の教授であることが多いので、信用できない理由は前節と同じである。また、意図的に興味をひくような話にされたり、取材に来た記者や番組制作者自身が内容について理解しないままに報道する場合もある。

TVや新聞に出たからといって、「すでに詳細な実験が済んでいるのだろう」などと勝手な想像をしないことが大事だ。特に業界紙がアテにならない。「ネタがないときはあそこの研究室」ってことで取材にくる場合があって、教授が宣伝に熱心だと、さすがに嘘は言わないが、嘘ざりぎりの発表がなされることがある。「めいっぱい拡大解釈すればそうなるけど、出来るのかホントに」というのが研究室内部の反応だったりする。

4.3 書籍は信用する理由にならない

水や水処理方法について、どこかの博士が本を出しているからといって、信用できることは限らない。もちろん、本の内容そのものについても同様である。

本を出す時には何の審査もない。言論と出版は自由なので、たとえ内容が間違っているとしても本を出すことができる。水関係の本の中には、仮説と実験事実と著者の願望と思ひこみが全部詰め込まれているのではないかとされるものもある。

そういう本は注意深く読めば、論理の飛躍がいたるところにあることがわかる。どこまでが事実でどこまでが仮説なのかを切り分けて読む必要がある。もっともらしく断言しているからきっと事実があるのだろう、などという思ひこみは禁物である。文章中で断言してあっても、具体的な直接証拠が示されていないなら、それは仮説として取り扱うべきである。

とはいえ、読者の知識の量はまちまちだから、読んでもどこが変かはっきりわからないこともあるだろう。その場合は、他の水の本を読んで比較検討するとよい。縦書きで読み

やすいまともな水の本が何冊もあるので、そういう本の内容と比べればよい。まともな水の本を何冊か「水商売ウォッチング」のウェブサイトでも紹介しているので参考にしてほしい。

もう少し突っ込んで調べたいなら、水の専門書も容易に入手できる。専門書とそうでない本の区別は、本の巻末についている参考文献でわかる。専門書の場合は、査読のある雑誌（主に英文誌）に掲載された論文リストがついている。そうでない本では、参考文献がないか、あるいは、一般の書籍のみが参考文献としてあがっている。

どうも、「健康に良い」「**に効く」ということをうたい文句にしている水の本に、変な説明が多い傾向がある。水は化学や物理分野で随分研究が進んでいるのだが、その成果を全く無視して勝手な説明をつけているのもそういう本の特徴である。何度も書くが、科学の体系はそれなりに厳密かつ堅牢なので、一部分だけ都合のよい解釈をつけても、たいていは他の事実と矛盾を生じる。

4.4 特許と科学的事実は別物

製品の宣伝の1つとして、「特許出願している」というのがある。このフレーズは、「このアイデアは既に当社のものであるから、真似したら許さへんで」という以上の意味はない。特許と内容の科学的な正しさは別物である。

例えば、特許庁の特許電子図書館で、公開特許公報の「水」「クラスター」でキーワード検索すると、158件ヒットした（2001年1月16日に検索）。たとえばその中には、特開平08-192172の「小クラスター水」という発明がある。要約部分は

(57)【要約】

【目的】 クラスターが平均的に小さく、かつ、小さいクラスターが常温下で極めて長期間安定して維持される小クラスター水を提供すること。

【構成】 カリウムイオン濃度が100ppm以上であり、かつ、カリウムイオン、マグネシウムイオン及びカルシウムイオンを、それぞれ1：0.3～4.5：0.5～8.5の重量比率で含有することを特徴とする。特にイオン重量比率が、カリウムイオン：マグネシウムイオン：カルシウムイオン＝1：1.8：2.9であるのが好ましい。この小クラスター水は、 ^{17}O -NMRスペクトルによる線幅が70Hz以下であり、常温下で5年以上の長期にわたり安定して存在し得る。

である。詳細な説明の部分には、

【0005】そこで発明者らは、種々のミネラル成分を含む天然の湧き水が通常の水よりも小さなクラスターを形成していることに着目し、特開平6-126287号公報に開示されているような発明を既に提案している。この公報で開示されている発明は、ミネラル成分であるカリウムイオン、マグネシウムイオン又はカルシウムイオンの一種又は二種以上を僅かな濃度で含み、 ^{17}O -NMRスペクトルによる線幅が70Hz以下である平均的にクラスターの小さい水である。

(中略)

【0 0 1 1】NMR測定による共鳴信号の線幅は、測定対象であるエネルギーを吸収した原子核が、そのエネルギーを放出するまでの時間（緩和時間）に反比例する。したがって、対象としている分子の運動が速くなると緩和時間は逆に長くなるので、信号の線幅が狭くなるということは分子が活発に運動していることを示す。すなわち、水のクラスターが平均的に小さければ小さいほど、分子運動が活発化して信号の線幅は狭くなると解される。17O-NMRスペクトルによる線幅で見ると、一般に地下水を利用した水道水は80 Hz強、河川水や一般排水を浄化した水道水は120 Hz程度である（雑誌「食品と開発」VOL. 24、No. 7、1991年、第83頁）。

とある。

既に述べたように、液体の状態で水のクラスターの大きさを測る方法はないし、17O-NMRをこの目的に使うのは誤りである。にもかかわらず、特許公報にはしっかり載っている。企業が、商品の宣伝をするのに「特許出願中」とか「既に特許が公開されている」という時があるが、それが製品の原理が正しい根拠にならないのは、この例を見ても明らかである。

4.5 ネット上の情報は疑え：多数派が正しいとは限らない

嘘だと思えば、「水のクラスター」「磁気処理水」「マイナスイオン」あたりをキーワードにしてサーチしてみればいい。多数のサイトが似たような話を出しているが、どれも根拠にとぼしい。クラスターは相変わらずNMRの線幅で決まることになってるし、磁気処理ではクラスターが変わるとされているし、マイナスイオンは健康にいいと言われている。NMR屋の常識はちっとも浸透していないし、健康にいいという話のうちまともな臨床試験がなされているものはほとんどない。

ネット上の情報を評価するときは、多数のサイトが掲載しているからという理由ではなくて、1次資料が存在するか、あるいはどれだけの1次資料を参照して内容を検証しているかということで評価するべきである。

参考文献

- [1] J. BARTHEL, K. BACHHUBER, R. BUCHNER, and H. HETZENAUER, "Dielectric spectra of some common solvents in the microwave region. water and lower alcohols," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 165, no. 4, pp. 369-373, 1990.
- [2] J. B. Hasted, S. K. Husain, F. A. M. Frescura, and J. R. Birch, "Far-infrared absorption in liquid water," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 118, no. 6, pp. 622-625, 1985.
- [3] フィリップ・ボール, *H₂O -水の伝記-*. 東京: 株式会社ニュートンプレス, 2000.
- [4] アービング・M・クロッツ, "「大いなる幻影」ロシア人の水," in *幻の大発見 科学者たちはなぜ間違ったか*, 朝日新聞社, 1989.

- [5] G. W. Robinson, S.-B. Zhu, S. Singh, and M. W. Evans, *WATER IN BIOLOGY, CHEMISTRY AND PHYSICS Experimental Overviews and Computational Methodologies*, vol. 9 of *World Scientific Series in Contemporary Chemical Physics*. Singapore: World Scientific, 1996. ISBN 981-02-2451-6.
- [6] I. Nezbeda, "Simple short-ranged models of water and their application. a review," *J. Mol. Liq.*, vol. 73,74, pp. 317–336, 1997.
- [7] V. Gaiduk and M. N. Rodnikova, "The lifetime of a librational state as a measure of the elasticity of the spatial h-bond network," *J. Mol. Liq.*, vol. 82, pp. 47–55, 1999.
- [8] G. G. Malenkov, D. L. Tytik, and E. A. Zheligovskaya, "Hydrogen bonds in computer-simulated water," *J. Mol. Liq.*, vol. 82, pp. 27–38, 1999.
- [9] G. Preparata, "Dynamics and thermodynamics of water," in *QED Coherence in Matter*, pp. 195–217, Singapore: World Scientific, 1995.
- [10] 鈴木敬三, 水および水溶液. 共立全書, 東京: 共立出版, 1980.
- [11] J. C. Dore and D. M. Blackey, "Structural characteristics of hydrogen-bonded networks in water and ice systems," *J. Mol. Liq.*, vol. 65/66, pp. 85–90, 1995.
- [12] L. BOSIO, J. TEIXEIRA, J. C. DORE, D. C. STEYTLER, and P. CHIUX, "Neutron diffraction studies of water iv. the supercooled liquid region($\geq -14.5^{\circ}\text{C}$)," *Mol. Phys.*, vol. 50, no. 4, pp. 733–740, 1983.
- [13] A. H. Narten, M. D. Danford, and H. A. Lavy *Discussions of Faraday Societies*, vol. 43, p. 97, 1967.
- [14] N. Ohtomo, K. Tokiwano, and K. Arakawa, "The structure of liquid water by neutron scattering. ii. temperature dependence of the liquid structure," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 55, no. 9, pp. 2788–2795, 1982.
- [15] 松下和弘, "食品を nmr でみる –分子レベルでとらえた「味」の違い–," 現代化学, no. 1.
- [16] 日本電子(株)分析機器技術本部 NMR グループ, "水の味と ^{17}O nmr の信号幅との関連性について," 日本電子ニュース, vol. 31, no. 1, pp. 14–16, 1990.
- [17] K. Yamanaka, A. Shimizu, S. Sugai, and S. Mashimo, "Dynamic structure of water in ultra pure water producing system by dielectric and ^{17}O -nmr relaxations," *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN*, vol. 29, no. 3, pp. 421–426, 1996.