

かき氷騒動¹

— 甘くない砂糖水の話 —

東京都立大学大学院 理学研究科 好村滋行²

(2003 年 2 月 12 日受理)

1 事の始まり

それにしても、全く予期しないことが起こるものである。ある日の夕方、私が大学のオフィスで仕事をしていると、日本テレビの「伊東家の食卓」という番組を担当する女性から電話があり、いきなり

「砂糖水を凍らせて作ったかき氷は、水だけを凍らせて作るものよりも、なぜふわふわしていて柔らかいのですか？」

と質問される。一体何のことだろうと思いつつ、

「自分で試したわけではないので、はっきりしたことはわかりませんが、たぶん凝固点降下という現象のせいだと思いますよ」

と答えた。相転移や凝固点降下のことをひとしきり説明したところまではよかったが、その後に

「今の説明をテレビでコメントしていただけますか？ つきましては来週そちらへ取材にお伺いしたいのですが」

と言われる。完全にうろたえてしまった私は、

「とりあえず私一人で判断するわけにもいきませんし、本当に凝固点降下だけで説明できるかどうか分からないので、一日考えさせて下さい」

と言って電話を切った。電話を受けた時点では知らなかったのであるが、「伊東家の食卓」という番組では、視聴者から寄せられた生活の知恵を「裏ワザ」と呼んで、簡単な実験な

¹ 本稿は、編集部の方から特にお願ひして執筆していただいた記事である。

² e-mail: komura@comp.metro-u.ac.jp

どを交えて幾つか紹介している。最後には、その中で最も優れた裏ワザを決定し、その裏ワザを提供した視聴者が賞金をもらえるという、一種の生活情報番組である [1]。

家に帰って、田崎晴明氏の熱力学の教科書 [2] で沸点上昇の説明を読んで、凝固点降下という現象を理解し直すことにした。私なりに要約すると以下のようなになる。すなわち、液体に塩などの第二の物質が溶けると混合のエントロピーが増大するため、液体が安定な温度範囲が拡大し、すなわち凝固点は降下し、沸点は上昇するということなのだ。従って砂糖水は凍りにくく、たぶん液体部分が多いため(ここは曖昧)、柔らかく感じられるのだろう。

しかし、教科書で述べられているのはあくまでも「溶質を含む液体(溶液)」と「純粋な溶媒から成る固体」間の相平衡についてのみである。考え始めると

- かき氷を作るとするのは、明らかに一種の非平衡状態ではないか？
- 砂糖水の固体はどのような結晶構造をとっているのか？
- それとも結晶ではなく、アモルファスやガラスのように乱れた状態なのだろうか？
- 砂糖は不純物として固体中の欠陥の生成原因になっていて、破壊されやすくなっているのではないか？
- そもそも砂糖水を凍らせても、固体になるのは水だけで、砂糖は水から排除されてしまうのではないか？
- その結果、濃厚な砂糖水の領域が、結晶化した氷の間でヘテロに分布して相平衡を保っているのかもしれない。
- そうすると局所的に砂糖の濃度が上昇した分だけ、さらに凝固点降下の効果が大きくなるのだろうか？

のように、簡単には答えられない疑問が次々に湧いてきた。直接は関係のない問題であるが、田崎氏の教科書では、アイススケートが滑る理由を圧力変化で説明するのは短絡的であると戒めている。だんだん頭が痛くなってきた。

どうやら科学的には明解に答えられないと予感した私は、公務員という立場でテレビ取材には応じられないという作戦をとることにした。そこで翌日、研究室の K 教授にテレビ取材の件を相談すると、

「私は来週、つくばで実験がありますので、好村さんが対応していただけますか」

というお返事をいただいた。さらに大学の事務に問い合わせても

「取材に特別な許可の必要はありません」

と期待外れの答えが返ってきて、見事に失敗した。結局、様々な状況から取材を受けざるを得なくなり、コメントの収録は一週間後と決まった。

こうなってしまった以上はベストを尽くすしかないと考えた私は、その日の帰りにかき氷器を購入し、悲痛な思いで実験を行った。確かに砂糖水を凍らせたものは感覚的に「柔らかく」、水を凍らせたものほど固くない。実際にかき氷を作ってみると、明らかに砂糖水を凍らせたものの方が容易に削れることがわかり、食感も「ふわふわ」としている。一方、水を凍らせたものは「がちがち」とした食感であった。

2 諸説紛々

それからは寝ても覚めてもかき氷のことが頭から離れなくなった。その週末は研究上の仕事でお茶大に行く用事があったのだが、研究の話はそっちのけにして、早速かき氷の疑問を理学部のI先生ぶつけてみた。I先生のお考えでは、砂糖分子は水の中で水分子と水素結合を作るため、水分子自身のネットワークが局所的に破壊され、そのせいで柔らかいのではないかということであった。凝固点降下よりもむしろこちらの効果の方が大きいのではないかと話された。

I先生の説が正しいかどうかを調べるには、塩水を凍らせてみればよいということになった。なぜならば、塩水でも凝固点降下は起こるが、水分子のネットワークの破壊は少ないと予想されるからである。実際にお茶大で実験を行った結果、塩水を凍らせて作ったかき氷の食感は、どちらかと言えば水だけの場合と近いということがわかった。つまり、砂糖水を凍らせた場合が一番柔らかいのだ。するとやはりI先生の説のように、砂糖であるということが重要な意味をもっているのかもしれない。同じような水分子のネットワークの変化説は、東大総合文化研究科のS氏からもメールでいただいた。しかし、食感というのは極めて曖昧なもので、いま一つはっきりとした結論が見えてこなかった。取材を引き受けてしまったことを改めて後悔した。

ところで、砂糖(ショ糖またはスクロース)を水に溶かした場合の凝固点は、水1 kgに砂糖(分子量 342)をおよそ 300 g 溶かして約 -2°C である。これは大した温度変化ではない。しかし、仮に砂糖水の系が物理化学の教科書に載っている二成分の共融混合物の相図に従うとすれば、上の凝固点よりも温度を低くしていくと、溶液から(ほぼ)純粋な氷が析出するにつれて、その分濃くなった砂糖の溶液が残っていくことになる(参考のために、二成分系の典型的な相図を図1に載せておく。ただし、これは水と砂糖の組み合わせではないことに注意する必要がある)。この「濃い砂糖水」という感覚は、実際に砂糖水を凍らせて表面を触てみると納得できる。べたっと指が濡れるのだ。

さらに「共融点」と呼ばれる温度以下になると、平衡状態では(ほぼ)純粋な水の固体(氷!)と、(ほぼ)純粋な砂糖の固体(氷砂糖!?)に分離する。ただし、時間はかかるだろう。一般に固体同士は混ざらない。砂糖水を冷凍庫で冷やした時に、凝固点以下の温度に

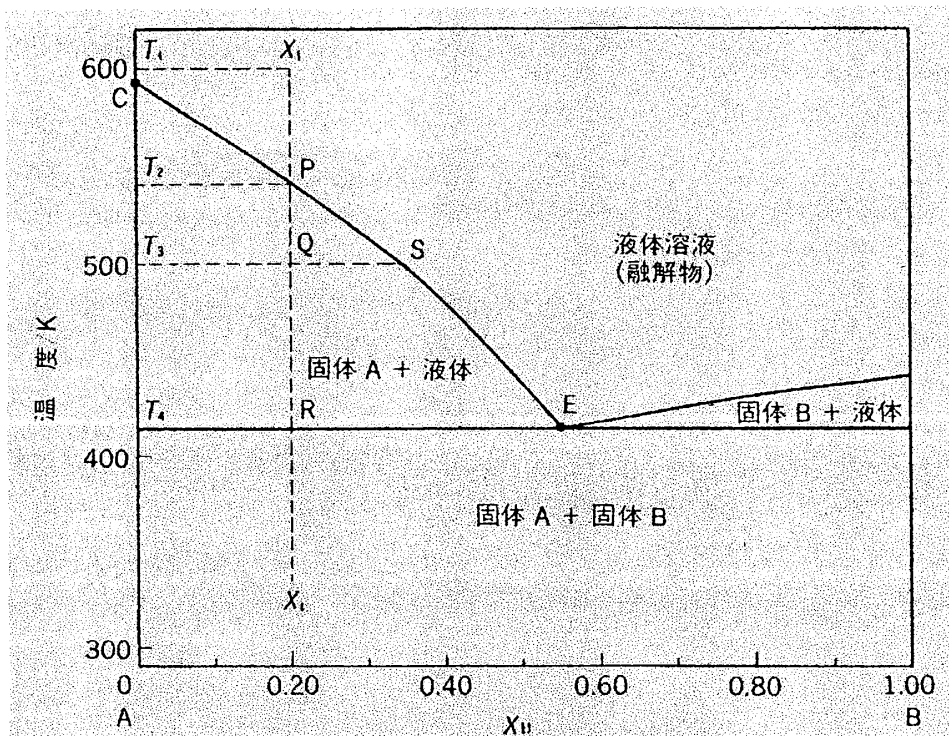


図 1: 二成分 A と B の単一共融図. 液体同士は完全に相互溶解するが, 固体同士はほとんど混ざらない. E が共融点である. このグラフはカドミウム・ピスマス系のデータである. 文献 [3] から転載.

において, 純粋な氷と濃厚な砂糖溶液の共存状態が実現しているとすれば, 全体として柔らかいのはうなずける. この考え方に従うと, 砂糖分子が氷の中に入り, 水分子のネットワークを変化させるといのは, 多少はあっても主な原因ではない気がしてきた.

そこで, 久保先生の演習書 [4] に従って, 水と砂糖の共融点を計算しようとしたが, 砂糖の融解エントロピーの数値が見つからず行き詰まってしまった. たまたま都立大工学部の Y 先生にお会いする機会があり, 砂糖の融解エントロピーの数値がわからないと伝えたら, わざわざ Y 先生の研究室で測定していただけることになった. その結果, 関東化学の特級スクロース (砂糖) で, 融解エントロピーは 95.23 J/K mol であることを教えていただいた. 演習書の 4 章の問題 20 に従って水と砂糖の共融点を計算すると 273.098 K が得られ, 水の融点 (273.15 K) とほぼ同じ値になってしまう. 凝固点降下では 0.5 mol/kg でも約 1 K 下がることを考えると, おかしな結果である. 融解熱が温度によらないという仮定がまずいのだろうか? あるいは, 二つの物質の融点や融解熱が大きく違う場合には, この演習書の結果は使えないのだろうか?

結局, 共融点の問題は判然としなかったが, Y 先生には重要なことを教えていただいた. そもそも砂糖は水に膨大に溶けるという特殊な性質をもっているのだ. これは, 水素

結合によって、砂糖が水の「トリジマイト構造」の中にちょうどすっぽり入ってしまうことに起因する。その砂糖水を凍らせると、砂糖分子が氷の結晶の成長を妨げる役割を果たすらしい(この説明は多少曖昧だと思う)。大きな氷の結晶ができにくくなると、当然全体としては柔らかいということになる。いずれにせよ、氷の中に砂糖分子が入り込むことは考えにくいらしい。この時点では、Y先生から教えていただいた、砂糖と水の特異的な相性と、上に述べた溶液の固化の一般的性質の両方の理由で、砂糖水の氷は柔らかいのだろうと漠然と考えていた。

それならばということで、横山液晶微界面プロジェクトのF氏から、アルコールではどうなるかとメールで問われた。アルコールは水と同様に水素結合を作るが、分子の大きさは異なるというわけだ。とにかく手当たり次第何でもやってみようと思い、手近に純粋なアルコールがなかったの、とりあえずウイスキーをそのまま凍らせてみることにした。すると、いくら時間が経っても冷凍庫では全く固化しないことがわかった。なるほど確かにロシア人がウオッカを飲めるわけだ。しかし、直後にF氏から再びメールが届いて、「エタノールの融点は異常に低いので(-114℃)、そもそも無意味な設定だった」ということであつた。何の定量性も考えずに、アルコール度数が40%のウイスキーをそのまま凍らせようとしたのは、理論家が足元をすくわれる典型例だろう。ちなみに、F氏もネットワーク変化説を主張していた。

ただし、エタノール溶液も濃度が低ければ凍るであろう。実際にビールは冷凍庫で凍り、シャーベット状になる。またぶどう糖(単糖類)とショ糖(二糖類)の違いも気になる。ぶどう糖はともかく、二糖類であるショ糖もトリジマイト構造に入るのだろうか? この頃、上平恒氏の「水とはなにか」[5]を読んで水溶液の構造について少し勉強したが、あまりよくわからなかった。ただし、アルコールの場合、その疎水部が水の隙間に収まるため、例えばエタノールと水を混ぜると、一定の濃度範囲で体積減少が見られるらしい。

3 国内的議論

一方、京大人間・環境学研究科のH氏から、砂糖ではないが塩水に関する有益な情報を教えていただいた。「食塩水を凍らせても食塩氷はできない」という事実があり、溶液化学の本では以下のように説明されているのだ[6]。

「氷は水分子が正四面体配列をするように水素結合を形成し、つながったものである。従って頂点に適当な配向を持つ水がないと氷は形成しにくい。水の中にイオンが含まれるとイオンは水和し、イオンのまわりの水分子はイオンに特徴的な配向をとり、周囲の水分子と水素結合がしやすい向きにはならない。この様な水分子は氷の形成には邪魔になり結晶構造から排除される。そのため食塩水を冷却すると(水の凝固点も降下するが)、水素結合しやすい部分の水のみが結晶を形成し、塩を含む部分の水は氷にならず分離する」

実際、エスキモー人は海水のことを「ポータブル・ウォーター」と呼ぶらしい。これは、海水が凍っても氷自身は淡水であること意味する。確かにビールを凍らせても、凍っている部分は純粋な水に近い。上の説明はそれまで私が考えていたイメージに近かった。ただし、イオンと水の相互作用は本質的にクーロン力(水は双極子をもつ)であるのに対して、糖と水分子の主な相互作用は水素結合である。この違いが気がかりである。

これらの情報を元に、再び都立大工学部の Y 先生とお話しをして、以下のようなことを教えていただいた。

- 二糖類であるショ糖は、単糖類のぶどう糖のようにすっぽりと水のトリジマイト構造にはまり込むわけではないが、基本的に水素結合で水に非常によく溶けることは間違いない。意外なことに、二糖類の溶解の研究はほとんどない。
- アルコールは両親媒性分子である点が糖とは異なるが、溶液の固化という観点で大きな違いはない。
- すなわち、上の塩氷に関する H 氏の情報と同様に、水が氷になる過程で、糖もアルコールも水から追い出され、それらの濃い水溶液が分離する。また、氷の結晶も大きく成長できない。
- 一般に、異物を氷の結晶格子に入れることは、ほとんど不可能である。従って、ネットワーク破壊説は必ずしも正しくない。

それ以外にも、メールでは様々な意見が寄せられた。三重大工学部の M 氏は以下のような「ネットワーク破壊+シアシックニング説」であった。

「水分子間の水素結合は指向性が強く、コロイド(砂糖)のような大きな分子が混ざるとその水素結合が壊されるので、砂糖水の氷はさくさくした感じになるのではないか。口の中でかき氷を舐めていると、ずりが生じる。その結果、砂糖分子と水分子、あるいは砂糖分子間の水素結合が誘起され、粘度が多少増加して柔らかく感じるのではないか」

シアシックニングとは、ホイップクリームのようにずり変形の割合を増加させるとより粘稠になることである。私としては、粘度が増加すると「固く」感じるのではないかとと思うので、後半はやや納得がいかなかった。

ある金属メーカーに勤務される方は、

「技術屋の観点からみると、砂糖水の氷(アルコール添加した氷)では氷の被削性(machinability)が普通の氷より良くなっている様に思います。アルコールや砂糖水が、刃先と氷の間に入り潤滑剤として作用している事は無いでしょうか？」

というご意見であった。

さらに阪大理学研究科のS先生からは、以下のようなご意見をいただいた。

「科学(化学?)と熱力学の常識を確認する必要があると思いました。

- 特別な場合(二種類の物質の分子構造が非常に似ている場合など)を除き、固溶体を考える必要はありません(氷はほとんど純粋)。
- 凝固点降下が起きます。
- 冷蔵庫で凍らす場合には、界面エネルギーで相境界の形が決まるほどゆっくり結晶化しないので当然、不均一になります。
- 濃厚な砂糖水は粘稠ですから流動にしろ拡散にしろ、塩水よりはずっと遅いと予想されます。

したがって、私はどなたかも言われている通り「不均一で結晶粒が小さい」ことが第一の原因だと思います。

すると問題は、冷蔵庫で冷却したときに全体が凍っているかどうかですが、これは実験しなければわかりません。全体が凍っていないとすると、相当細かいスケールで相分離していて濃厚砂糖水が液相として存在します。この時、全体としては凍っていないので、柔らかくなるでしょう。濃厚砂糖水は切削にあたり潤滑剤としても機能する可能性もあります。もしも、全体が凍っていれば、相当細かいスケールで相分離しているので、氷結晶は小さく、その結晶粒の間にはショ糖が析出しています。このため全体としては柔らかいということになると思います」

私には後半が難解である。さらに、S先生にはショ糖と水からなる水和結晶の報告はないということも教えていただいた。

このように、多くの方々がかき氷問題に関心を持って、建設的な意見を寄せて下さった。にもかかわらず、はっきりとした解答は取材前日になっても得られなかった。取材を引き受けてからの一週間、夜は眠れず、肩は凝り、口内炎もできて、最後には心労で体調を崩してしまった。ああ、私は全国放送で見事に恥をさらすことになるのだろうか。

4 取材キャンセル?

ところが、取材予定日の前日になって、とんでもないことが起きた。最初と同じ番組担当の女性から突然電話があり、何の説明もなく明日の取材をキャンセルするという。この一方的な通告に対して、私は怒り心頭に発した。そもそも、その前の週に放送された「伊東家の食卓」をビデオ録画で見て驚いたのは、専門家のコメントが単語またはせいぜい一文で、しかも極めて断定的であるということである。それまでの経緯からも明らかなよう

に、かき氷問題は複合的であり、一つだけの要因に帰着させるのは無理だろうと考えていた。私は番組宛に抗議メールを送り、取材キャンセルにいたった経緯についての釈明を求めた。

翌朝、日本テレビの番組ディレクター二名が私の部屋を訪ねてきた。私としてはとても彼らに応じる気分ではなかったが、そのまま帰ってもらうのもどうかと思ったので、それから約二時間の話し合いを行なった。番組側からは

- 現在の事態にいたるまでの経過説明および全面謝罪
- 「かき氷」のテーマが没になったわけではなく、あくまでも放送日に変更されたことの説明
- 放送日変更に関するスタッフ間の意志疎通が不徹底であったこと
- 「かき氷」に関する再度の取材依頼
- 番組内容の機密保持に関する要望

などが示された。それに対して私からは、

- 取材依頼の本来のプロセスや(教官の専門性の調査などを含む)、最初の時点でのきちんとした事情説明の必要性
- テレビにおける科学的内容の取り扱いや、大学教官の位置付けに関する要望

などを述べた。

彼らの説明により、取材キャンセルのトラブルに関しては、番組スタッフ間の些細な行き違いが発端になっていることは理解した。ただし、再度の取材に関しては、週明けに返答することにした。

取材がキャンセルされる前にすでに疲れ切っていた私は、番組ディレクターとのやりとりでさらに神経をすり減らしてしまった。その週末は心が揺れ続けた。最終的には、双方にとって何が最も建設的であるかという点を熟慮した。その結果、私がホームページ上の日記[7]で書いた番組批判の部分は削除することにした。私の批判がすでに番組側に伝わっており、彼らも真摯に受け止めていると判断できたからである。過去の日記の内容を変更することに対する心理的抵抗もあったが、このまま文章を残してしまうと、将来にわたって番組を批判をし続けることにもなり、それは私の本意ではなかった。今回の件で、インターネットが両刃の剣であることを身をもって実感した。

ヒッチコック監督の「知りすぎていた男」ではないが、今回の出来事は私にとってまさに「巻きこまれ型」騒動であった。しかし、映画と同じように、一旦巻きこまれてしまえば、最後まで流れに身をまかせてこそ、ストーリーは完結するのかもしれない。私以外にも今回の騒動に翻弄された人がいることを思えばなおさらである。もちろん、多くの人の

協力にもかかわらず、依然として「かき氷問題」のきちんとした解答は得られていない。しかし、週末を過ごして精神状態が多少落ち着いたこともあり、再取材を引き受けることにした。

5 国際的議論

取材のキャンセルなどでごたごたしている間に、この「かき氷騒動」もいつの間にか国際的になっていた。たまたま、テルアビブ大学(イスラエル)のデビッド・アンデルマンに今回の件について泣きついたら、彼まで議論に加わってくれた。彼も基本的には相分離説である。

まず、私がアンデルマンに対して以下のようなメールを送った。

Thanks for your interest on the “sweet ice” problem. Perhaps I should say “fragile ice” instead of “soft ice”. Please imagine frozen orange juice for example.

Sugar molecules interact with water molecules through the hydrogen bonding, whereas there is a Coulomb interaction between water molecules and ions. Some sugars fit quite well to the hexagonal “holes” in the water network, and hence it can be solubilized into the water enormously.

As far as the freezing is concerned, I think there is no big difference between salt and sugar (or alcohol).

(i) There is a general behavior, i.e., the decrease of the melting temperature. This is due to the gain in the mixing entropy of the solution. Below this decreased melting point, pure ice coexists with denser solution at least in equilibrium.

(ii) However there is also more complicated specific effect. It is likely that solutes act as blockers against the ice crystal growth. There are only small (but many) domains of pure ice crystal and denser solution fills in between. Hence the system is fragile.

上のメールに対して、アンデルマンからは以下のような返事がきた。基本的には私の意見に賛成してくれた。

In French and English this is called Sorbet or Sherbet as well (Sorbet is water-base ice cream while sherbet is milk base). It is soft because it was frozen under continuous movement and stir which prevent formation of large ice crystals. I can assure you that if you put sugar and water in your freezer

you will get “hard” sweet ice like an popsicle. Of course it depends on the temperature but at around -20°C even sugary or salty water will rock freeze.

Maybe the crystal is an hydrated one. Many materials have such crystals. But this doesn't mean that they are soft. It does mean that they are fragile. I know that cholesterol will crystallize in hydrated form. Many organic molecules do.

I agree to your opinion. If indeed the temperature is not too low. But this is exactly what one has with salt as well or with many solutes that are expelled when they interfere with ice (crystal) formation.

次にアンデルマンはヴァイツマン科学研究所 (イスラエル) のマイケル・エルバウムにも問い合わせてくれた。ちなみにエルバウムはワシントン大学のマイケル・シックと共著で、水の三重点における氷表面に関する論文 [8] を書いているので、言ってみれば氷の専門家である。そのエルバウムからは以下のような返事がきた。

It's just as you (Andelman) say. The expulsion of sugar from ice crystals prevents them from growing to large size, and keeps an unfrozen layer between them because of the melting-point depression. The little crystals then slip across each other when you bite into them. Sugars are also used as “cryoprotectants” in storing biological samples, to prevent shearing by crystallization.

エルバウムも砂糖分子が氷に入らず、濃厚な砂糖水の凝固点がさらに下がると述べている。そして、小さな結晶がお互いにスリップするというのだ。

さらに、ワシントン大学のジョン・ヴェットラウファーからは、アンデルマンを通じて以下のコメントをもらった。ヴェットラウファーは海洋学の観点から結晶成長や融解などを調べている研究者であり [9]、かき氷問題の適切な解答を知っているに違いない。

Yes, it arises because of a morphological instability that is generic to the phase diagram of the binary system and the conditions of solidification and generally speaking we know that water solutions are highly unstable. The instability is one slaved to the diffusion field and results in a cellular substructure of pure ice separating regions of high concentrated solution and hence in bulk it is “soft”. Additionally, the impurities enhance the defect density as well, and this is well studied in salt water. I wrote a *Europhys. Lett.* in 92 describing the instability itself and then a *Geophys. Res. Lett.* in 97 on how convection influences the problem of relevance to the growth of ice in the polar oceans.



図 2: 北極海の氷の薄断面で見られる結晶のセル構造. 純粋な氷のセル間を海水が埋めている. 文献 [10] より転載.

ヴェットラウファーの見解も本質的に二元系の固化に帰着されるものであり、アンデルマンやエルバウムの考えと一致している. ちなみに, 上のメールに出てくる彼の論文はそれぞれ [10] と [11] に対応している. ヴェットラウファーからの情報に基づいて, 彼の別の論文 [12] などにも目を通した.

6 砂糖か塩か

氷の実験では, 私の研究室の学生 S 君も協力してくれた. S 君の実験法(?) は, なかなかユニークである. 紙コップで凍らせた純水, 塩水, 砂糖水の強度を比べるために, なんと屋外の路上にそれぞれの氷を叩きつけたそうである. 結果的には, 何も違いが判明しなかったそうである. それはともかく, 実験中の S 君が他人に見られなかったどうか心配である.

同じ頃, 横山液晶微界面プロジェクトの F 氏を通じて

「水酸基をもつ物質が水素結合を介して氷の表面に吸着し, 結晶成長を阻害する」

という内容が書かれているホームページの存在を知った [13]. もしもこれが事実であれば,

砂糖と塩の違いは重要である。そのため、F氏から塩水を凍らせた場合の実験を独立に行うよう要請された。それまでの私は「(定量性はともかく) 塩も砂糖も同じ」という立場であったが、とにかくやってみることにした。その結果、塩水と砂糖水を凍らせた場合、出来上がりの見た目が多少違うということはあるが、完全に凍らず表面がベツトリしているという意味では同じであった。つまり水の固化で濃い溶液が排除されたのである。

ところが、塩水と砂糖水を凍らせた場合の外見の違いが気になってきた。塩水を凍らせた方が、表面がざらざらとしており、直線状の平行な筋や、乾燥ひび割れのようなパターンが見られる。砂糖水を凍らせたものの表面は、それに比べるとのっぺりとしている。塩水に関しては、ヴェットラウファーの論文[10]にある「セル構造」で理解できそう。北極海の氷で見られるセル構造を図2に示す。砂糖水でも「セル構造」は形成されるのだろうか？ ちなみに、上のホームページで紹介されているシランカップリング剤(相互になじみの悪い無機材料と有機材料の両者と化学結合できる官能基をもつ有機ケイ素化合物)の水溶液から生成した結晶では、針状結晶が観察されている[13]。結晶構造のことが気になり、関連する基礎事項として「マリンス・セカーカ不安定性」[14]を復習するが、「セル構造」と「針状結晶」の違いがよくわからない。

思い余った私は、全く面識がないにもかかわらず、上のホームページを書かれた産総研のI氏に直接メールで疑問点を尋ねてみた。すると早速、

「水酸基をもつものがすべて氷表面に吸着するわけではない」

というお返事をいただいた。また昼食でお会いした都立大工学部のY先生のお話しでも、砂糖が氷結晶の表面に吸着することはないそうだ。すると、この点では塩と砂糖の違いはないことになるが、見た目の違いはいつまでも気になった。溶解度の違いで塩の方が析出しやすいのかもしれない、と想像した。

実は産総研のI氏からは、番組取材終了後に非常に丁寧なメールを再びもらった。やや話は前後するが、氷表面に水酸基が吸着するかどうかについて、興味深い事実が述べられているので、ここでI氏からのメールを引用しておく。

「わたしの考えでは、おそらく最終的に好村様が取材でお答えになった回答、すなわち「凝固点降下+不完全相分離説」がもっとも正しいと思っております。あとは水溶液の初期濃度、冷却速度などの条件に依存して、かき氷の性質も変わってくるはずだと思います」

「わたしが書いた「水酸基が氷表面に吸着する」という記事が、誤解を与えてしまった部分もあったのではないかと思います。その点を少しでも補足させていただきます。先のメールでも書きましたとおり、水酸基を持つすべての物質が氷表面に吸着するわけではなく、むしろ吸着するものは非常にまれです。氷表面に吸着して氷の結晶成長や凝集を防ぐものとして、よく知られているものに不凍化タンパク質があります。これは極地の生物(魚など)が持つ特殊

なタンパク質です。このタンパク質分子の側面には等間隔で親水基が並んでいることが知られており、その間隔と氷結晶のある特定の面 ([20-21] 面) の分子間隔がほぼ一致することも知られています。これが、不凍化タンパク質が水素結合によって氷の表面に吸着できる理由です。不凍化タンパク質の水溶液から作った氷は、[20-21] 面の成長が極端に抑制されることから、結果的に非常に特異な細長い針状の氷となります」

氷の結晶化の奥深さを改めて認識させられる内容であった。

ヴェットラウファーの別の論文 [15] によると、氷表面近傍に存在する濃厚溶液のことを「マッシー層 (mushy layer)」と呼ぶそうだ。“mushy”とは「どろどろした」という意味だ。このマッシー層が何らかの形で結晶成長を阻害して、氷と濃厚溶液の「まだら構造」を作っていると考えられる。マッシー層は特に濃度が高いので、固化に必要な水分子が氷表面に到達 (拡散現象) できない、ということは考えられる。水によく溶ける砂糖は簡単に析出しないので、なおさらだろう。ただし、すでに複数の方から指摘されているように、問題はこの「マッシー層」や「まだら構造」のスケールがどの程度か、ということである。物質の溶解度や濃度、温度、冷却速度などにも依存するだろう。

7 収録・放送および後日談

最初の取材予定がキャンセルされてから約一週間後、再取材の打ち合わせのために、三名の番組プロデューサーと面会した。番組側も実験を重ねており、味も含めて最適な砂糖濃度を教えていただいた。それは、200 ccの水に大さじ 3 杯の砂糖という量である。また、砂糖以外は味覚的に使えないらしい。

私からも、その時点で考えられる最も高い可能性として、「凝固点降下＋不完全相分離説」を説明した。私がホームページ上の日記で一度激しく切れたのもいけないのだが、プロデューサーは私の機嫌を損ねないように、一言一句に非常に気を遣っている様子で、却って申し訳なく思う面もあった。大学教官がある種の「バカ殿」であるというイメージを与えてしまったのかもしれない。インタビューの収録は四日後ということに決まった。その後、番組の台本をファックスでやり取りした。番組の構成上、私が話すのはわずかに一文のみである。

週末をはさんで、あっという間に収録日になった。ただし、その間の休日に、せっかくテレビに映るならと、新宿のデパートでポロシャツを一枚新調したことは、今となれば白状しても構わないだろう。当日は午前中に研究室ゼミがあった上に、それ以外の思わぬ用事も入ってしまい、慌てて昼食から戻ってくると、すでに撮影スタッフが部屋の前で待機していた。心の準備もないまま、すぐに台本通りの撮影を始める。さすがに頭の中は真っ白けで、自分でも何を言っているのかよくわからないまま、三回ほど同じ一文を呪文のように唱えて OK が出た。撮影はあっけなく終わってしまった。かくして半月に及ぶ「かき

氷騒動」は一段落した。

インタビュー収録から番組放送の2001年8月14日までには一ヶ月以上の時間があつた。8月上旬に、たまたま家内が見ていたNHK教育の料理番組で、アイスクリームとかき氷の特集をしていた。かき氷作りのプロが「ふわふわかき氷の作り方」を指南するというので、「伊東家の食卓」も放送十日前にしてついに先んじられたかと思い、テレビの前に釘付けになった。しかし、内容はいかに透明な氷(純氷)を作るかということであつた。そのためにはまず水を沸騰させて不純物を除き、さらにできる限りゆっくりと冷却させるために、水の入った容器を発砲スチロールや布で包んでから冷凍庫で凍らせる。こうしてできた氷は、確かに普通に作る氷よりも透明である。次にその氷を水で濡らしてからかき氷器に入れると、氷と刃が密着し、かんなど木を削ったようなふわふわの氷ができるということである。

それを見て、私はますますわからなくなった。透明な氷ということは、完全な結晶が成長していると考えられる。そうであれば、透明な氷自身は相当固いはずである。するとかき氷が「ふわふわ」しているというのは、もっぱら氷の削り方に依存しているのだ。すでに収録を終えていた私は、実は大嘘を言ってしまったのかもしれないという不安に襲われた。

そして放送日の8月14日を迎えた。夕食後、ビデオ録画をセットして、やや緊張しながらテレビの前で番組が始まるの待つ。自分の中では、どうやら無意識のうちにかき氷の話題を応援していたようである。「暑い車内を一発で涼しくする裏ワザ」で「お、これはなかなか」と思い、少し持って行かれた気がする。しかし、その後の「スイカの種を取る裏ワザ」で、「これならかき氷もいける」と妙な自信をもってしまった。

次にいよいよかき氷の出番となった。最初にこの裏ワザ提供者から、砂糖水を凍らせてかき氷を作るとさらさらになるという説明があつた(「ふわふわ」という表現がいつの間にか「さらさら」に変更されていた)。どこかの海岸にいた100人にかき氷食べさせるアンケートでは、88人が水よりも砂糖水を凍らせた方を支持した。次に私の映像が流され、次のコメント文を述べた。

「砂糖水を凍らせたものは氷の結晶が小さく、全体がスポンジのような状態になっているということが考えられます」

時間にしてわずか数秒の出来事である。誰でも自分の映像を見るのは気恥ずかしいものであるが、想像していたほどの違和感はなかった。

引き続き、アニメーションを使って以下のようなナレーションがあつた。

「先生のお話によると、砂糖水を冷凍庫で凍らせると、砂糖は氷に入らず、徐々に氷の結晶ができていきますが、まず水だけが先に凍っていくのだそうです」

「水が凍っていくに従って、残った砂糖水の濃度は濃くなっていきます。実はこの濃くなった砂糖水が、氷の結晶の成長を妨げます。そのため、氷は言わばスポンジのような状態になり、水だけで作った氷よりも柔らかくなる、ということが考えられるそうです」

「実際に氷を砕いてみると、水だけで作った氷はなかなか削れませんが、砂糖水を凍らせたものを砕いてみると、比較的柔らかく、削りやすいことがわかります」

「他にも理由はいくつか考えられるのですが、砂糖水を凍らせると全体が柔らかくなるので、とてもさらさらとしたかき氷ができる、という訳だったのです」

その後は、芸能人のゲストが水と砂糖水のかき氷を食べ比べ、さらに口を揃えて砂糖水の方がおいしいと言い、最後に伊東四郎が

「全面的に裏ワザを支持します !!」

と叫びながら鐘を叩いた。この日の「伊東家の食卓」の視聴率は21%であった。

放映された説明用のアニメーションは、最初に一樣な砂糖水があり、その中に丸い小さな氷があちこちに出現して、だんだんと成長して大きくなるというものであった。それにつれて、間を埋めている砂糖水の色が濃くなるように工夫されていた。成長していく氷の形が途中から六角形になっていたのは、私がマリンス・セカーカ不安定性を考慮するようプロデューサーにアドバイスしたからであった。もちろん、実際に六角形になるわけではないが、この件に関して放送終了後、ある方から質問のメールを受けた。マリンス・セカーカ不安定性の結果、氷が(二次元的な絵で)六角形になるのはおかしいのではないか、というご指摘であった。仮に六角形になるとしても、それは表面張力の異方性に起因するというのが、この指摘は全く正しいし、的を得ていた。少し補足すると、当初、番組側が用意したアニメーションでは、氷が球(丸)のままどんどん成長していくようになっていたので、そうはならないと指摘した。もちろんマリンス・セカーカ不安定性で形状の予測はできないので、六角形になると言ったはずはないのだが、番組を見たらそうになっていたということである。番組側は雪の結晶をイメージしたと思われるが、おそらく許される範囲であろう。幸い上のメールの送り主も、

「六角形になるわけではないが、マリンス・セカーカ不安定性が起こる。六角形にしたのはアニメーションの都合、という意味だと思えば良いのでしょうか？」

のように主旨を正しく理解して下さっていたので安心した。ただし、その後のメールのやりとりで、その相手が結晶成長の専門家であることが判明し、肝を冷やした。

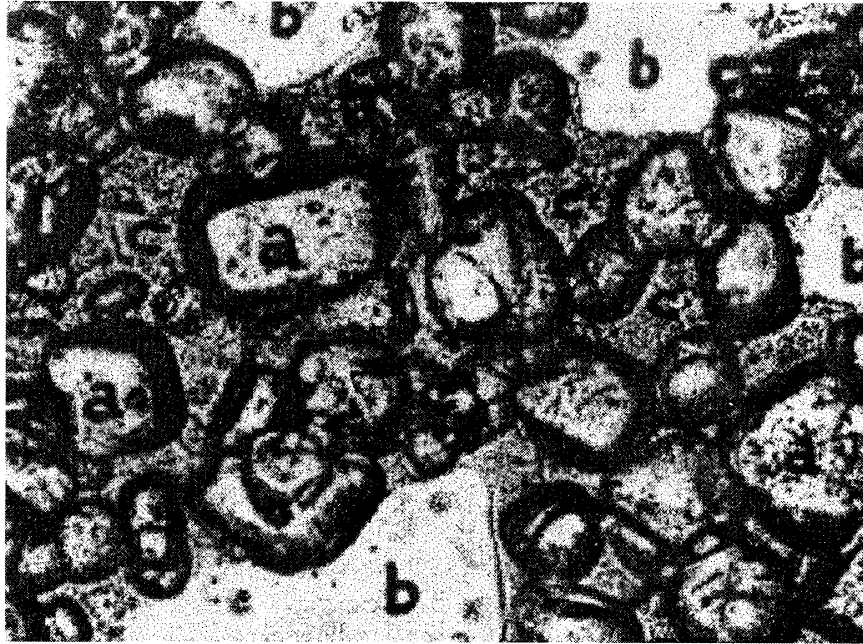


図 3: アイスクリームの電子顕微鏡写真. aは氷の結晶で平均サイズは $50\ \mu\text{m}$, bは空気で平均サイズは $100\ \mu\text{m}$ 程度, cは未凍結の部分. 文献 [16] より転載.

ついでに述べておくと、文献 [16] にはアイスクリームの電子顕微鏡写真が載っている。これを見ると、アイスクリームは水、凍っていない砂糖水、空気の三つの部分がごちゃ混ぜになったエマルションであることがはっきり見てとれる。アイスクリームを作る時には、頻繁に攪拌して空気を取り込ませるようにする。その加減が滑らかさや舌ざわりを決めているのだ。単に砂糖水を凍らせた場合、アイスクリームほど空気は入らないだろうから、水と濃い砂糖水の分散状態というのも基本的には正しいと思う。番組で使われたアニメーションもさほど悪くなかった。

8 終わりに

ある日突然わが身に降りかかってきた騒動について、過去の日記 [7] を元にして再構成してみた。この記事ではあまり強調しなかったが、事実の経緯をホームページ上に掲載したところ、その当時は大変な反響があった。実際、科学的な内容に関する部分は、ほとんどメールを通じてのやり取りであり、私がそれらの意見を集約してホームページに載せることで全体の議論が進行していった。このプロセスを通じて、私はインターネットのダイナミズムを身を持って実感した。実を言えば、最初は災難だと思っていたこの出来事も、多くの研究者とのやり取りの中で、途中からは結構楽しんでいた気がする。かき氷問題

に関心を持って、様々な情報を寄せていただいた方々や、体を張って実験をして下さった方々には、この場を借りて深く感謝の意を表したい。中でも物性理論を専門とする横山液晶微界面プロジェクトのF氏は、彼の説が机上の空論でないことを証明するために、数々の体当たり実験を行い、その結果をホームページ上で公表していた[17]。間違っても理論家のお遊びなどとは言わせない見事な実験振りにも是非目を通していただきたい。

一方で、インターネットが容易に他人を傷つけてしまいかねない両刃の剣であることは前にも触れた。最初の取材キャンセルの前後では、かつての東芝問題を彷彿とさせる雰囲気漂っていたが、そのような事態にいたらずに済んだことは幸いであった。ホームページの記述には常に細心の注意が必要である。一方で私にとっては、大学とマスメディアの関係を考えさせられたまたとない機会でもあった。その後、「伊東家の食卓」から取材の依頼はないが、私にとってもこの時の経験が将来どこかで役立つかもしれない。

最後に、この記事の執筆が大幅に遅れてしまったことを、本誌編集長の早川尚男氏および関係者にお詫びしたい。早川氏の叱咤激励がなければ、この記事をもとめることはできなかった。あいにく私の努力不足で、特に科学的な内容に関しては不十分なままでまとめるを得なかったが、その点については読者のお許しをいただきたい。今からでも何かご意見をいただければ大変有り難く思う。私は今回のどたばたを通じて

「現実の自然現象は容易に人間の理解を寄せ付けない」

ということを教訓として学んだが、せめてその部分だけでも共感していただければこの駄文の目的は達したことになる。とりあえず、この記事が「物性研究」の品位を低下させないことを願うばかりである。

参考文献

- [1] 最新のものとしては、「続続続続・伊東家の食卓裏ワザ大全集〈2003年版〉」(日本テレビ放送網, 2003)。また、番組のホームページは
<http://www.ntv.co.jp/ito-ke/>
- [2] 田崎晴明／著、「熱力学 現代的視点から」(培風館, 2000)。
- [3] W. J. ムーア／著, 細矢治夫, 湯田坂雅子／訳,「基礎物理化学」(東京化学同人, 1985)。
- [4] 久保亮五／編,「大学演習 熱学・統計力学」(裳華房, 1998)。
- [5] 上平恒／著,「水とはなにか ミクロにみたそのふるまい」(講談社ブルーバックス, 1977)。
- [6] 日本化学会／編, 新化学ライブラリー「溶液の化学」(大日本図書, 1987)。

- [7] <http://www.comp.metro-u.ac.jp/~komura/nikki.html>
- [8] M. Elbaum and M. Schick, Phys. Rev. Lett. **66**, 1713 (1991).
- [9] <http://psc.apl.washington.edu/staff/wettlaufer/wettlaufer.html>
- [10] J. S. Wettlaufer, Europhys. Lett. **19**, 337 (1992).
- [11] J. S. Wettlaufer, M. G. Worster, and H. E. Huppert, Geophys. Res. Lett. **24**, 1251 (1997).
- [12] J. S. Wettlaufer, Phys. Rev. Lett. **82**, 2516 (1999).
- [13] <http://www.aist.go.jp/MEL/soshiki/tokatsu/News-t-1998/NEWS1998-12-inada/NEWS1998-12-inada.html>
- [14] J. S. Langer, Rev. Mod. Phys. **52**, 1 (1980).
- [15] M. G. Worster and J. S. Wettlaufer, J. Phys. Chem. B **101**, 6132 (1997).
- [16] I. W. ハムレー／著, 好村滋行, 荒木武昭, 樹神弘也, 森河良太, 福田順一／訳, 「ソフトマター入門 高分子・コロイド・両親媒性分子・液晶」(シュプリンガー・フェアラーク東京, 2002).
- [17] アルコール入りの氷については
<http://www.asahi-net.or.jp/~qx7j-fkd/diary/2001Jun.html#20Jun>
砂糖入りの氷については
<http://www.asahi-net.or.jp/~qx7j-fkd/diary/2001Jun.html#22Jun>
塩入りの氷については
<http://www.asahi-net.or.jp/~qx7j-fkd/diary/2001Jun.html#28Jun>