

飲料用水の ^{17}O -NMRシグナル半値幅について

加藤 熙

松下^{1) 2)}は、色々な水の ^{17}O -NMRスペクトルを測定し、 ^{17}O -NMRシグナル半値幅により、水の動的構造を評価できると述べている。すなわち、NMRスペクトルの線幅が狭いのは、水分子の小さな集団の割合が増加して運動がより活発化したためであるとし、セラミックフィルター、超音波、電場、電気分解など各種の処理をした水について、測定した結果^{3) 4)}を報告している。

飲料用水のミネラル組成と健康との関係については、古くから多くの研究が行われているが、橋本ら^{5) 6)}は、水をおいしくする成分はCa, K, SiO_2 で、まずくする成分はMg, SO_4 であるとし、府県別脳卒中訂正死亡率と河川水成分との相関(上野)と全国の代表的な鉱泉水の分析との相関を検討した結果、健康な指標とおいしい指標を、それぞれ次式で示し、

$$\text{Kindex} = \text{Ca} - 0.87\text{Na}$$

$$\text{Oindex} = (\text{Ca} + \text{K} + \text{SiO}_2) / (\text{Mg} + \text{SO}_4)$$

Kが5.2より大きいと健康に良く、Oが2.0より大きいものがおいしい水であるとした。また、上脇ら⁷⁾は、市販ミネラルウォーター製品の無機成分組成を分析している。

飲料用水の ^{17}O -NMRシグナルの半値幅が水の動的状態を表すことは認められているが、水分子のクラスターの大小と、食品加工適性、植物の成長あるいは人の健康との関係については明確な結論は得られていない。そこで、市販ミネラルウォーター等の ^{17}O -NMRシグナルを測定し、また、無機塩類、糖類、有機酸類の水道水及び蒸留水溶液について、溶質濃度と ^{17}O -NMRシグナル半値幅との関係を検討した。これらの結果について報告する。

実験方法

1. ^{17}O -NMRの測定

日本電子株式会社EX90型FT-NMR装置により、多核種観測用チューナブルモジュールに、10mmφインサートプローブをセットし、10mmφ試料管に約3mlの試料をい

れて測定した。測定条件は、観測核種： ^{17}O 、観測周波数：12.133MHz、測定周波数範囲：10000.0Hz、積算回数：4096、パルス繰り返し時間：0.026sec、パルス遅れ：0.100sec、パルス幅：15.0 μs 、精度：2.0Hzで、OHシグナルの吸収強度を記録計の最大値にし、シグナルの中心を0Hzとし、横軸の共鳴周波数測定範囲を600Hzに拡大したスペクトルを記録し、シグナルの半値幅を計測して共鳴周波数の値に換算した。

2. 市販ミネラルウォーター等

市販ミネラルウォーター製品や各地の湧水を収集して測定に供した。これら製品の一部は、無機成分組成を分析した。

3. 無機塩類水溶液の半値幅

NaCl, KCl, CaCl_2 , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , MgCl_2 , MgSO_4 は試薬特級を用いた。1~4Mの水溶液は、水道水及び蒸留水で調製した。水道水溶液は水道水で、蒸留水溶液は蒸留水で、0.00001M/lの濃度まで順次希釈しながら、 ^{17}O -NMRを測定し半値幅を算出した。調製した各無塩類水溶液のpHiは、TOA製HM-30S型pHメーターにより測定した。

4. 糖類、糖アルコール類溶液の半値幅

glucose, galactose, maltose, lactose, sucrose等の糖類、sorbitol, maltitol, glycerineの糖アルコール類は、いずれも試薬1級を使用した。糖類は、3M~0.1M、糖アルコール類は5M~0.25Mの蒸留水溶液を調製し、 ^{17}O -NMRスペクトルの測定に供した。

5. 有機酸類水溶液の半値幅

Citric acid, Acetic acid, Succinic acid, K-citrate, Na-acetateは試薬特級を用い、0.01M~0.000001Mの水道水溶液を調製し、 ^{17}O -NMR半値幅とpHを測定した。

6. 清涼飲料水等の半値幅

市販の缶ジュース、缶コーヒーについて、半値幅、pH、糖度を測定した。また、インスタントコーヒー、緑茶、紅茶ティバッグは、180mlの水道水に溶解、5分間浸漬し、溶液及び浸出液の半値幅を測定した。濃

口醬油は10倍希釈液（水道水）について測定した。清酒、蒸留酒は希釈せずに測定に供した。

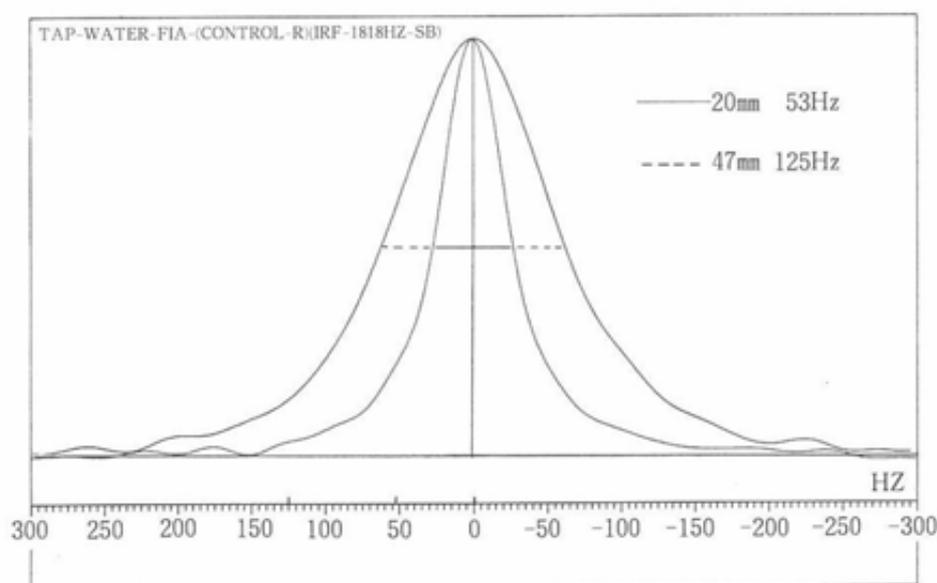
7. 浄水器等処理水の半値幅

アルカリイオン水生成器：特殊フィルター、活性炭で汚れと塩素などを除去した後、電解槽に置いて通電し、陽極並びに陰極側から出てくる水を分けて採取する（象印）。ポットジャー：電熱式湯沸保温（タイガー）。実験室用精製水装置：イオン交換、蒸留、逆浸透、精密濾過を組み合わせたもの（ADVANTEC AQUARIUS GS-60）。磁場型ポット：陶磁器製で、二重構造の側面に磁石がある（中国製）。PEGMAS CERAMICS：磁鉄鋼石を粉末にして、陶土に混合し焼成したもの（山村陶器原料）。ELECTRON CHARGER：ステンレス製容器に水と備長炭をいれ、絶縁台の上で静電圧をかける装置（電子物性総合研究所）。MINETAR：銀添加活性炭、風化造礁サンゴ粒、焼成サンゴ粒、高純度活性炭を組み合わせた濾過装置（M-PG）。εウォーターシステム：活性炭、サンゴ粒、塩基性3磷酸5カルシウム、マグネット、セラミックを組み合わせた濾過装置（名宏）。

以上の浄水器等で処理した水道水について、¹⁷O-NMRスペクトルを測定した。

実験結果及び考察

1. 当センターの水道水の¹⁷O-NMRスペクトル



第1図 水道水の¹⁷O-NMRスペクトル
----: 原水 —: ¹Hデカップリング

第1図は、当センターの水道水の¹⁷O-NMRスペクトルで、¹H-スピンデカップリングしたものと対比した。水のNMRスペクトルは、OH基の1本のシグナルを示すが、水の物理的状态に変化を与えないように、DMSなどの基準物質や重水を内部標準として添加せず、外部ロックで測定するので、化学シフトの計算はできない。OHシグナルを横軸中央に固定し、シグナル強度を記録計の最大値に調整して、シグナルの半値幅を計算する。図のように、当センターの水道水は、125~130Hzの半値幅となり、プロトンスピンデカップリングによって、90Hzとなる。水道水の¹⁷O-NMRスペクトルは¹Hとのカップリングによって、半値幅が大きくなっていることがわかる。

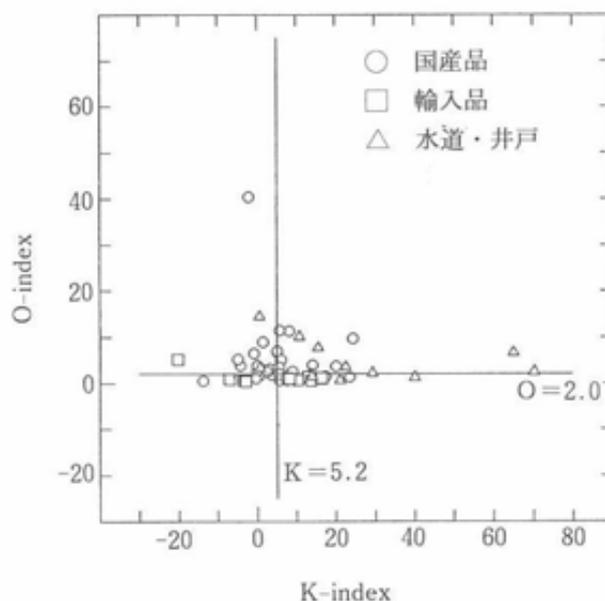
共鳴吸収の線形は分子の動的な振舞いを敏感に反映する。液体の水の場合には、水分子間の水素結合によって凝集体（クラスター）を形成しており¹⁾、¹⁷Oの共鳴線は、水素結合している¹Hの局部磁場の影響を受けて、線幅が変化する。クラスターの大きな水分子は、小さなものに比べて大きな運動のエネルギーを必要とするので、電波パルスの照射を止めたときの励起状態からの緩和時間が短くなる。シグナルの半値幅は、緩和時間の逆数と比例するので、クラスターの大きな水の半値幅は増加する。このように線幅は分子運動と密接に結びついており、この解析によって水の動的状態の研究に重要な知見を与えてくれる。

2. 市販ミネラルウォーターの半値幅

第1表に市販ミネラルウォーターの半値幅を示す。輸入品、国産品は、製品によって半値幅に大きな差が認められたので、それぞれ、半値幅の小さなものから順に示した。

輸入品では、VittelとEvianは、pHが7.1~7.2だが、Caが78~202ppmと多い。VolvicはpH7.0で125Hzであった。国産品では、超酸化水、養老霊水、仙人秘水は、半値幅が小さいが、pH8.0~8.8とアルカリ性であり、奥飛騨深山、秩父源流水、日本の天然水、飛騨金山の超美水もpH7.5~7.8と弱アルカリ性である。京の水は、pH6.6、屋久島縄文水、pH6.7でCaも多い。安曇山水、南アルプス天然水とミネラルは変わらないが、永平寺の水はpH7.3であった。

上協ら⁷⁾の分析結果では、国産30銘柄の平均値 (ppm) は、Na 11.9, K 2.1, Mg 3.0, Ca 15.9, Cl 9.3, NO₃ 4.6, SO₄ 21.1, HCO₃ 55.0, SiO₂ 30.0で、上水道に比べてCl (19.0), NO₃ (11.3) が少なく、SiO₂ (9.2) が多いという。これら市販ミネラルウォーターの無機成分組成から算出したK-indexとO-index⁸⁾は、第2図のような結果となり、健康によくおいしい水の範囲に入るものが多い。上水道7点の平均は、K-index 8.3, O-index 1.0となり、井戸水は、4.3, 0.5となった。国産30銘柄はK-index 5.5, O-index 1.99で良好な範囲に入るものが大多数であった。輸入品のO-indexは国産とはほぼ同じ値であるが、K-indexはCa濃度が高いため平均が40.2 (ガス入りは9.0) と



第2図 市販ミネラルウォーター等のK-indexとO-index

なった。

3. 無機成分組成とpHと半値幅

第2表に水道水、第3表に蒸留水で調製した無機成分水溶液のpHと半値幅を示す。水道水の場合には、K₂HPO₄, Na₂HPO₄, Na₂CO₃, KH₂PO₄, NaHCO₃は、0.0001M~0.0005Mの濃度で、半値幅が50~70Hzとなる。NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂は1M以下の濃度では半値幅の変化が非常に小さく、高濃度では半値幅が大きくなる。K₂SO₄, MgSO₄は0.01M以下では半値幅が変わらない。

第1表 市販ミネラルウォーターの半値幅と規格表示

ミネラルウォーター	半値幅 Hz	カルシウム mg/l	マグネシウム mg/l	ナトリウム mg/l	カリウム mg/l	pH	ミネラルウォーター	半値幅 Hz	カルシウム mg/l	マグネシウム mg/l	ナトリウム mg/l	カリウム mg/l	pH
canadian Blue	69						立山室堂の水	70	16	1	2.6	0.6	8.2
NAYA CANADIAN	80						宗紙水	75	24.3	3.6	0.2	0.3	6.7
SPA	87	3.5	1.3	3.0	0.5		白山達峰の水	81	24.0	5.7	18.0	0.3	
VALVERT	87						秩父源流水	83					
Vittel	95	202	36	3		7.1	屋久島縄文水	83	3.5	9.62	3.86	0.07	8.05
CHILKAP PAEKCHE	100	11.1	2.1	5.20	0.97		六甲のおいしい水	84	13.2	1.6	5.8	0.69	7.3
カナディアンロックの水	108	24	1.4	1.3	1.0		龍泉洞地底湖の水	85					
EVIAN	108	78	24	5	1	7.2	飛騨金山の超美水	92					
NORWATER	108						永平寺の水	109					
MOUNTAIN of CANADA	112						摩岡の霧水	109	13	6.2	6.0	0.9	
VOLVIC	125	10.4	6.0	8.0	5.4	7.0	永平寺の水	109					
超酸化水	47	70	1.2	2.2	0.18	8.4	神郷うまし水	109					
養老霊水	50	20.4	5.1	4.7	0.4	8.0	アサヒの名水	110					
仙人秘水	54	10	1	2.6	0.4	8.5	守口の水	110	23.5	5.5	5.1	1.4	
富士仙水の水	56	12.6	4.9	15.0	1.7		富山北アルプスの水	112					
富士深流水	56	カルシウム、マグネシウム硬度	38.8			7.8	白山ゆきどけ	112					5.8
富士の名水	58	12.6	4.9	15.0	1.7		富山北アルプスの水	112	23.5	5.5	5.1	1.4	
奥飛騨深山天然水	61	11	0.99	0.58	2.7	7.7	INDOOR 立山の水	117	1.3	0.42	4.1	1.5	7.1
飛騨の水	64	28.7	3.89	0.84	0.5		嶺立山	125	12	3	4	0.8	6.8
秩父源流水	65	14	1.0	2.3	0.5	7.5	富山・穴の谷の水	125	11	1.4	6.0	2.0	7.1
京の水 鞍馬名水	65	0.8	0.4	1.6	0.3	6.6	安曇山水	126					
日本の天然水	66	28.7	3.89	0.84	0.5	7.5	南アルプスの天然水	128					
富士八海	68						名水きょうごく	128					
屋久島の自然水	69												

第2表 無機塩類水道水溶液のpHと半値幅

M	NaCl		CaCl ₂		KCl		MgCl ₂		K ₂ HPO ₄		Na ₂ HPO ₄		NaHCO ₃		Na ₂ CO ₃		MgSO ₄		K ₂ SO ₄	
	pH	Hz	pH	Hz	pH	Hz	pH	Hz	pH	Hz	pH	Hz	pH	Hz	pH	Hz	pH	Hz	pH	Hz
4.0					7.1	152									118					
3.0		162		140	-	137		147							-					
2.0		139		120	-	128		-							-					
1.0	6.8	127	6.7	104	7.0	120	6.4	90							77					
0.5	-	127	-	106	-	-	-	85		56	-	50	-	-	56					
0.1	7.2	127	7.0	112	7.2	117	7.1	96	8.9	51	-	-	9.2	55	11.5	48	7.2	97	6.4	98
0.05	-	127	-	115	-	115	-	-	-	-	-	83	-	-	50	-	109	-	-	-
0.01	7.3	127	7.1	118	7.3	125	7.4	104	8.8	53	-	-	8.8	53	11.1	-	7.2	117	7.3	110
0.005	-	127	-	120	-	125	-	-	-	-	-	95	-	-	52	-	-	-	-	-
0.001	7.4	127	7.2	120	7.3	125	7.6	118	8.3	60	8.1	112	8.7	65	10.3	52	7.3	128	7.3	110
0.0005	-	127	-	123	-	128	-	-	-	70	-	120	-	72	-	52	-	-	-	-
0.0001	7.6	127	7.2	125	7.4	128	7.4	115	7.6	99	7.6	125	8.2	112	8.6	52	7.3	-	7.3	117
0.00001	-	127	-	128	-	128	7.3	115	7.3	123	7.5	128	7.5	118	7.8	112	7.2	-	7.2	120
0.0	7.2	127	7.2	128		128	7.3	128	7.1	128	7.4	128	7.2	128	7.2	128	7.2	128	7.2	128

第3表 無機塩類蒸留水溶液のpHと半値幅

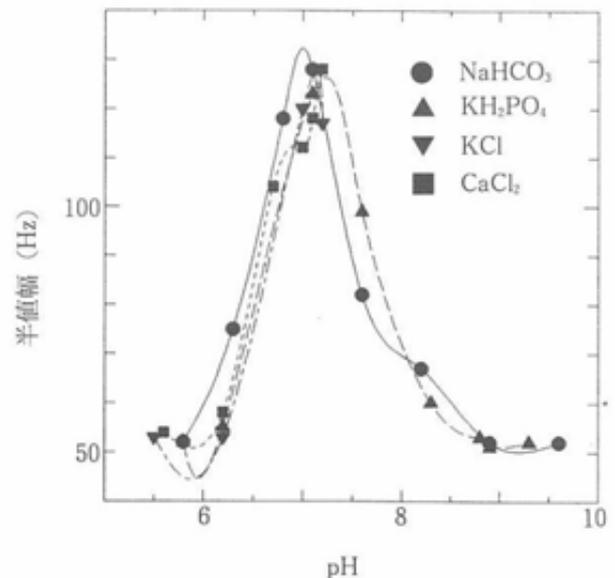
M	NaCl		CaCl ₂		KCl		MgCl ₂		K ₂ HPO ₄		Na ₂ HPO ₄		NaHCO ₃		Na ₂ CO ₃		MgSO ₄		K ₂ SO ₄	
	pH	Hz	pH	Hz	pH	Hz	pH	Hz	pH	Hz	pH	Hz	pH	Hz	pH	Hz	pH	Hz	pH	Hz
4.0	5.0	82			5.5	62														
3.0	5.4	68		65	-	-	4.1	130	9.3	136					67					
2.0	5.5	63		66	5.4	53	4.8	96	9.1	91					58					
1.0	5.6	60	6.7	58	5.4	53	5.2	66	8.9	57				54	53					
0.5	-	55	-	55	-	-	-	58	-	52	8.9	53	-	-	52					
0.1	5.7	55	5.9	55	5.3	53	5.5	55	8.8	52	9.2	53	8.8	54	11.4	52	6.9	53	6.3	53
0.05	-	55	-	54	-	-	-	55	-	52	-	-	-	-	52		53	-	53	-
0.01	6.1	55	5.7	54	5.4	53	5.6	54	8.8	52	9.3	53	8.9	52	11.1	52	6.3	53	5.9	53
0.005	-	55	-	54	-	-	-	54	-	-	-	-	8.9	52	-	52	-	53	-	53
0.001	5.7	55	5.6	54	5.6	53	5.8	53	8.3		8.6	53	8.2	67	10.5	52	5.8	53	6.1	53
0.0005	-	54	-	53	-	-	-	53	-	-	-	-	7.6	82	-	52	-	53	-	53
0.0001	5.7	52	5.6	53	5.9	53	5.6	53	7.2		7.9	60	6.9	127	9.4	52	5.8	53	6.1	53
0.00005	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.8	112	-	-	-	-	-	-
0.00001	5.9	52	5.7	53	6.2	53	5.7	53	6.2		7.8	65	6.3	75	6.8	52	6.2	53	6.2	53
0.0	5.9	52	6.1	53	6.2	53	6.0	53	5.9	55	6.2	55	6.2	55	6.2	52	6.2	53	6.2	53

無機塩類の水溶液では、溶質イオンの周りに5個以上の水分子が存在し（最近接数4.4）、これらの水分子は水素結合で結ばれている⁹⁾。個々の水分子は激しい熱運動をしているので、水素結合は絶えず切れたり生成したりしている（平均寿命： 10^{-12} γHB 1ps）¹⁰⁾。溶質を取り囲んでいる水分子の運動の強さは、無機成分の種類と濃度によって変化する。

大河内ら¹¹⁾は、各種水溶液の¹⁷O-NMR半値幅が、プロトンの交換速度及びT₁（スピン-格子緩和時間）に依存すること。とくに、希薄水溶液の¹⁷O-NMR半値幅はpHに依存するプロトンの交換速度の影響が大きく、半値幅の主要変動要因は溶液のpHであると報告している。

K₂HPO₄、Na₂HPO₄、Na₂CO₃は水道水のpHを弱アルカリ性に、KH₂PO₄、NaHCO₃は弱酸性にする。第2表、第3表で得られた結果から、無機塩類水溶液のpHと半値幅との関係を第3図に示す。大河内らが指摘するように、pH7.0近辺を最大値として、酸性またはアルカリ性に偏るにしたがって、半値幅が小さくな

ることを確認した。無機塩類の種類と濃度により半値幅が変化する原因の一つは、水溶液のpH値であると考えられた。



第3図 無機塩類水溶液のpHと半値幅

4. 処理水の半値幅

第4表に各種処理水の半値幅を示す。アルカリイオン水と酸性イオン水はともに半値幅が約50Hzと小さい。これはpHが10あるいは4前後であるためと考えられる。また、アルカリイオン水に酸性イオン水を等量混合すると、半値幅は84Hzとなる。原水の半値幅に戻らないのは、電気分解後にアルカリと酸性イオン水を分離する隔膜の精度によると考えられる。

第4表 各種処理水の半値幅

試料	Hz
アルカリイオン水	50
酸性イオン水	50
湯冷まし 1日	79
沸騰水 ポットジャー	53
蒸留精製水	50
超純水	47
米ぬか発酵エキス	72
1/50	48
1/100	48
1/250	48
1/500	53
磁化水 4日	91
7日	88
菊川 原水	112
電子処理	50
電子水	100
水道水	125

沸騰水や市販蒸留水及び精製水は、半値幅が約50Hzと小さい。湯冷ましはやや大きくなるが、交換・蒸留・膜濾過を組み合わせた実験用精製水装置で処理した水は、経時変化も少ない。これは、pHが6.5とやや酸性側にあるためと考えられる。また、東北大工学部で集積回路基盤洗浄に使用される超純水も半値幅が非常に小さい。

磁石を付属した陶器製ポット（中国製）に水道水を入れておくと、半値幅が約91Hzとやや小さくなる。PEGMAS CERAMICSで作った容器（水差し）でも、水道水の半値幅がやや小さくなった。弱い磁場の効果であろうと考えられる。備長炭を浸漬したり電子処理した水道水は、総じて半値幅が小さくなる。備長炭約40gを1lの水道水に室温で一夜浸漬すると、約10mgのKが溶出し、pHが8～9になる¹²⁾。また、コーヒー豆粉末の電子水抽出液中のカフェイン量は、水道水抽出より大になるという（データ省略）。

MINETAERの場合は、サンゴ粒からカルシウムが溶出して10ppmほど増加し水質を改善する。米ぬか発酵エキスを水道水に1/500まで添加すると半値幅は小さくなり、餛豆の水（πウォーター）も1/100添加で小さくなった。これらは、溶質の種類と濃度に依存していると考えられる。

5. 清涼飲料水等の半値幅

糖類や糖アルコール類の蒸留水溶液の半値幅は、第5表及び第6表に示すように、0.1Mで大きくなり、0.5～1.0Mの濃度から2次的に大きくなる。グルタミン酸ナトリウムも糖類とほぼ同じ結果が得られた。

清涼飲料水では、缶コーヒー飲料は90～100Hzであるが、紅茶、炭酸、果汁などの飲料水は50～60Hzと半値幅が小さい（第7表）。1個のティーバッグに水道水150mlを加え5分浸漬、小匙1杯のインスタントコーヒーを水道水150mlで溶解、醤油を水道水で10倍に希釈したものは、いずれも半値幅が50～60Hzと小さい。

清涼飲料水などは、糖濃度が10%以上と高いのに半値幅が小さい。醤油、ワイン、吟醸酒も水道水より小さな半値幅であり、食酢の場合も同様の報告¹³⁾があ

第5表 糖類蒸留水溶液の半値幅 Hz

M	Sucrose	Maltose	D-Glucose	D-Fructose	Galactose	D-Xylose	Raffinose
3.0			127	129		98	
2.5			109				
2.0			86	83	110	70	
1.5	137		70		101		
1.25	116						
1.0	96	80	63				
0.75	83	69		62	85	61	
0.5	74	68	54				
0.3	72				73	55	
0.25	71	63					
0.2	62				68		65
0.1	62						63
0.0	52	53	53	54	55		53

第6表 糖アルコール類蒸留水溶液の半値幅 Hz

M	Sorbitol	Maltitol	Erythritol	Glycerine	Lactitol
5.0				118	
4.0				108	
3.0	126			93	
2.0	81		75	77	
1.5			70		
1.0	61	94	69	60	94
0.75		86			80
0.5	52	78	63	56	73
0.25		69			63
0.0	55	53	55		53

第7表 市販清涼飲料水の半値幅

清涼飲料水	¹⁷ O-Hz	pH	Brix
午後の紅茶 ストレート	58	2.8	7.0
キリン炭酸水	47		
YOGURJE-WATERアサヒ	69	3.6	12.2
武田C-1000鉄飲料	58		12.1
味の素みずみずC-120	53		8.7
メロンジュース	54	3.0	12.2
グレープジュース	55	3.0	14.1
ムコスMOISTURED RINCS	52		
アップルティー	68	3.8	9.2
ミキ自然飲料	64	4.9	11.8
スポーツ飲料WETS	50		
情にあついソーダ	60	2.7	10.5
くだものだものレゾ10%	55	3.1	12.0
リンゴ 10%	55	2.9	11.9
ニューヨークコーヒー	52	5.2	0.3
ジェントコーヒー	95	6.5	10.5
カリマンジャロ		6.1	9.0
モカ		6.4	9.2
Mコーヒー		6.6	10.4
Bits Bar		8.0	
0.5M-SUCROSE			
+0.25M-CITRIC / l	61		
サンケン茶EXEL-BLEND	55	6.4	-
リプトンティーパック 水道水5分	58		-
インスタントコーヒー	60		-
緑茶	55	6.2	-
醤油 10倍希釈	63		

る。醤油、吟醸酒はpH値が5.0前後であり、清涼飲料水では、コーヒー飲料はpH値が約6.0にあり、他はいずれも3~4である。また、クエン酸、酢酸は、第8表に示すように、低濃度で半値幅を小さくする。pHの変化は微少に過ぎないので、有機酸は無機塩類とは異なる影響がある。これらの液状食品では、糖濃度よりも、pH値や有機酸濃度が半値幅に対して大きな影響を与えていると考えられる。

40%エタノール溶液や、ウイスキー、焼酎などは半値幅が100~150Hzであった(第9表)。蒸留酒の場合、熟成期間が長くなると、半値幅が小さくなるとの報告¹⁴⁾と逆に大きくなるとの報告¹⁵⁾がある。大河内ら¹⁶⁾は、エタノール水溶液の¹⁷O-NMR半値幅は、中性付近で大きく、酸性及びアルカリ性で狭くなるとい

う、水の場合と非常によく類似した半値幅-pH曲線を得た。ウイスキー、ブランディーなど熟成酒も同様な半値幅-pH曲線となった。

水は比較的隙間の大きい動的構造を持っている。疎水性物質は、この隙間に入り込むような形で溶解する。そして、疎水性分子は水溶液中で互いに集合しようとする潜在的な傾向を持つ¹⁷⁾。アルコールのような両親媒性物質が水に溶けていると、その疎水基の大きさにしたがって水分子はこれを取り囲んでシェルの中に閉じ込めようとする。

西は、液体をクラスタービームに変換する装置を用いた低温LC質量分析計¹⁸⁾で、アルコール水溶液や蒸留酒のクラスター集団の分子組成とサイズを測定した¹⁹⁾。希薄溶液では、大半がアルコール1個を含むシェルであるが、溶質が1%以上になると、シェルの中には2~4個のアルコール分子が取り込まれ、シェルの中では、疎水基同士が接触して安定化するため、部分モル体積は減少する。水分子の数が溶質の数の40倍(溶質の容積が7%以下)になると、シェルが形成されにくくなり、溶質クラスターが水の衣を着ないで水の中を動き回ることになる。エタノールが10個以上のクラスターでは、水和クラスターとして安定となるが、もはやシェル構造をとらず、エタノール数に対して同数の水分子を付加したものになる。水和クラスターの濃度が最も高いのは、エタノールの容積43%の時、エタノールと水の比は1対4.5である。

熟成は、水溶液中の分子運動(回転運動)には影響を及ぼさず、プロトンの交換速度を進める構造に変化させる。熟成によりクラスターが大きくなるという西らの結果¹⁹⁾を考慮すると、それぞれの分子がバラバラな状態であるより、固まっている方が交換速度が速くなるものと推定される。この推定は松下らの結果と

第8表 有機酸類水道水溶液の半値幅 Hz

M	Citric acid	K-citrate	Na-citrate	Acetic acid	Na-acetate
0.5	50				
0.4	52				
0.3	50				
0.2	48				
0.1	48				97
0.075	48				93
0.050	49	pH		pH	80
0.025	49				74
0.01	48	2.51	77	3.47	
0.008			69		
0.006			77		
0.004			78		
0.002			89		74
0.001	51	3.23	83	48	4.77
0.0008			106		
0.0006			102		
0.0004			118		
0.0001	53	6.89	98	108	
2/3	67				
1/2	108				
1/4	121				
0.00001	122	6.89		124	5.88
0.000001	122				
0.0	128		125		125

第9表 酒類等の半値幅

酒類	¹⁷ O-Hz
ワイン	67
吟醸酒	90
40%エタノール	165
ナポレオンセントヴィヴァント	115
シーヴァスリーガル	125
ナポレオン	103
ニッカジン	145
ひらき焼酎	108
東肥焼酎	117
山忠本家焼酎	140
オールモルトウイスキー	120
凍結濃縮酒	205
ヘネシーブランデー	115
ニッカビュアモルトウイスキー	137

は大いに異なるので、半値幅を熟成指標とする提案は今後さらに詳細な検討を必要とする。

要 約

水道水、市販ミネラルウォーター、各種処理水、無機塩類・糖類・有機酸水溶液、清涼飲料水などの¹⁷O-NMRスペクトルを測定し、シグナルの半値幅を比較した結果、

1) 当センターの水道水は、125~130Hzの半値幅となり、市販ミネラルウォーターの半値幅は、製品によって大きな差が認められた。輸入品では、VittelとEvianは、pHが7.1~7.2だが、Caが78~202ppmと多い。VolvicはpH7.0で125Hzであった。国産品では、超酸化水、養老霊水、仙人秘水、奥飛騨深山、秩父源流水、日本の天然水、飛騨金山の超美水は、半値幅が小さいが弱アルカリ性である。京の水は、pH6.6、屋久島縄文水は、pH6.7でCaも多い。安曇山水、南アルプス天然水とミネラルは変わらないが、永平寺の水はpH7.3であった。

2) 無機成分では、K₂HPO₄、Na₂HPO₄、Na₂CO₃、KH₂PO₄、NaHCO₃は、0.0001M~0.0005Mの濃度で、半値幅が50~70Hzとなる。NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂は1M以下の濃度では半値幅の変化が非常に小さく、高濃度では半値幅が大きくなる。K₂SO₄、MgSO₄は0.01M以下では半値幅が変わらない。

希薄水溶液の半値幅は、pH7.0近辺を最大値として、酸性、アルカリ性に偏るにしたがって、半値幅が小さくなる。

3) 清涼飲料水などは、糖濃度が10%以上と高いのに半値幅が小さい。醤油、吟醸酒はpH値が5.0前後であり、清涼飲料水では、コーヒー飲料はpH値が約6.

0にあり、他はいずれも3~4である。また、クエン酸など有機酸は、pHの変化が微少な低濃度で半値幅を小さくする。蒸留酒やエタノール水溶液の半値幅は、中性付近で大きく、酸性及びアルカリ制で狭くなるという、半値幅-pH曲線を得た。

文 献

- 1) 松下和弘：月刊フードケミカル，1990-4，42-46 (1990)
- 2) 松下和弘：食品と開発，24，(7)，82-85 (1989)
- 3) 松下和弘：材料技研，8，(1)，29-33 (1990)
- 4) 松下和弘：月刊フードケミカル，1990-4，42-46 (1990)
- 5) Susumu Hasimoto, Masanori Fujita, Kenji Furukawa, and Jun-ichi Minami: J. Ferment. Technol., 65, (2), 185-192 (1987)
- 6) 橋本 奨：化学と生物，26，(1)，65-68 (1988)
- 7) 上脇雅代・寺澤真実・増田 豊・鶴澤昌好：食品工誌，39，(5)，432-438 (1992)
- 8) G. Nemethy and H.A. Scheraga: J. Chem. Phys., 36, 3382-3400 (1962)
- 9) 上平 恒：冷凍，70，(No.807)，2-6 (1995)
- 10) J.L. KAVANAU: Structure and function in biological membrane. vol. 1, 321pp, Holden Day Inc. (1965)
- 11) 大河内正一・石原義正・稲葉 慎・上平 恒：農化，68，(8)，1215-1218 (1994)
- 12) 倉嶋公雄・加藤 熙：未発表
- 13) 堀家静子・大熊広一・玉井広一・赤星亮一：農化，56，(1)，13-22 (1982)
- 14) 玉城 武・松下和弘・桶岡克哉・高宮義治：農化，60，(3)，191-197 (1986)
- 15) 赤星亮一・大熊広一(東洋大工)：農化，58，(4)，357-365 (1984)
- 16) 大河内正一・石原義正・稲葉 慎・上平 恒：農化，69，(6)，679-683 (1995)
- 17) 大河内正一・石原義正・上平 恒：水環境誌，16，406-415 (1993)
- 18) 西 信之：化学，47，(8)，514-518 (1992)
- 19) 西 信之・最田 優：化学と工業，47，(2)，168-171 (1994)