

# ソルト・サイエンス・シンポジウム 2013

## 「塩の科学と応用」開催について

第 11 回目となるソルト・サイエンス・シンポジウム 2013 を 10 月 8 日(火)に東工大蔵前会館・くらまえホールにて開催しました。

当財団では、従来から研究助成事業の一環として、助成研究発表会を毎年開催するとともに、ウェブサイトでの研究助成の成果の公開も行っております。また、「月刊ソルト・サイエンス情報」を発行するなど、塩に関する科学的な情報の社会への提供に努めてまいりました。2003 年(平成 15 年)からは私たちの生命を維持し、現在の社会・生活に不可欠な塩についての理解をより深めていただくために、助成研究の成果に加え時宜にかなった塩に関する科学的な情報を提供する本シンポジウムを開催しております。

今回は、「塩の科学と応用」をテーマとして、「味噌の科学と食塩」、「塩粒表面の不思議な世界」、「塩の工業用途と製品」の 3 題の講演により、塩のいろいろな性質と作用、様々な用途に利用されている塩の役割についての最新の科学的な情報を分かりやすく解説しました。

今回のシンポジウムは天候にも恵まれ、参加者は昨年よりも多い 128 名でした。木村シンポジウム企画副委員長の開会挨拶から始まり、講師の先生方の熱心なご講演により質疑応答にあまり時間が取れなかったものの、盛会のうちに終えることができました。

本稿は開催中の写真や質疑応答を盛り込んだシンポジウム 2013 記事となっています。講演要旨は、既に開催時に発行していますので、それを抄録として掲載し、質疑応答とつながるように編集しました。なお、本シンポジウムの講演要旨については当ウェブサイトのシンポジウムのページで公開しております。



シンポジウム会場(くらまえホール)



木村修一 シンポジウム企画副委員長  
(東北大学名誉教授)による開会挨拶



質疑応答



コーヒーブレイク



小村理事長による閉会挨拶

## 講演－1

### 味噌の科学と食塩

五明 紀春 女子栄養大学 副学長

座長：木村 修一 東北大学名誉教授



五明 紀春 女子栄養大学副学長

味噌は、元来、日本人のタンパク源であり、調味品を超えて、代表的な副食材料としての地位を占めてきた。もちろん、今日、調味料としての味噌は、日本人の食生活ひいては日本食文化に欠かせないものとなっている。大豆を主原料に麴や塩を混ぜて発酵、大豆タンパク質を消化分解、呈味成分のアミノ酸やペプチドを多量に生成させて造る。味噌は製造法や地域によって多種多様である。

#### 1. 味噌の歩み

- ・**起源** 古代中国の「醬」が味噌の起源といわれる。塩と酒を混ぜて 100 日以上熟成させたもの。紀元前 700 年頃の周王朝には醬の専門職があったと記録にある。紀元前 1 世紀頃、大豆や雑穀を発酵させた「鼓」(し)がつくられるようになった。
- ・**伝来** 醬や鼓の伝来時期は不明であるが、最初の記録は「大宝令」(701 年)にあり、日本独自の「未醬」という言葉も出てくる。これは味噌の前身と推定される。「未醬」(豆の粒が残っている醬)は、「みしよう」→「みしよ」→「みそ」と発音されたと想像される。
- ・**平安時代** 味噌は、庶民の口にはなかなか入らないぜいたく品だった。貴族の贈答品に使われたようだ。公設市場には、米店、塩店、油店などと並んで味噌の店があった。
- ・**鎌倉時代** 「粒みそ」をすりつぶした「すりみそ」が、味噌汁に利用され、「一汁一菜」という鎌倉武士の食事の基本が確立し、長く受け継がれていくことになる。ただし、味噌汁の庶民への普及は、室町時代以降である。

- ・**室町時代** 現在の味噌料理のほとんどは、この時代に整ったといわれる。大豆生産が増え、自家醸造が始まった。室町から戦国時代にかけて、汁かけご飯が普通だった。「なめみそ」(柚子みそなど)が現れた。室町時代末に醤油が発明されたといわれる。
- ・**戦国時代** 戦国武将にとって米と並んで味噌は必携品になった。武田信玄は、農民に大豆の増産を促し、味噌造りを奨励した。信長、秀吉、家康の出身地は、豆味噌どころであった。
- ・**江戸時代** 味噌が広く普及して、現在とあまり変わらなくなった。味噌屋が繁盛しただけでなく、味噌汁の具の野菜売りも盛んになった。ただし、武家、農民、大商家では自家醸造がほとんど。一方、味噌料理はますます洗練されていった。
- ・**明治時代以降** 速醸法が考案され、醸造期間 1～3 年から、数ヶ月に短縮可能となった。やがて、20 日とすることも可能となり、信州味噌の醸造法とともに戦後、全国に普及した。継続発酵による膨張を防ぐため、酒精 2～3%添加が一般的になった。

#### 2. 味噌の造り方

##### 味噌とJAS規格

醤油には JAS 規格があるが、味噌にはない。生味噌製品では、酵母や乳酸菌が栄養成分を消費するため、規格の基準となる理化学的な分析値を維持することができないためである。味噌が“生き物”である証でもある。しかし、全国味噌業公正取引協議会の加盟企業は、法令(食品衛生法など)に基づく表示を正しく行っている。

## 味噌の原料大豆

- ・黄色種 味噌用に適す。タンパク質約 35%、脂質約 20%でバランスに優れる。
- ・国産大豆 輸入大豆より味噌に適す。異種大豆等の異物混入がなく、新穀である。
- ・大粒子品種 1,000粒で重さ250g以上、種皮が薄く、かつ“質(め)”の色が淡い。
- ・高吸水能力 蒸煮で容易に軟らかくなって色調が淡いこと(白味噌・淡色味噌)
- ・成分特性 成分的に脂質が少なめ、炭水化物を多めがよい。

## 味噌の製造過程

蒸煮大豆に米麴や麦麴と塩を混ぜ、半年から1年ほど発酵・熟成。甘みそは比較的短く、辛口みそは長くなる。豆味噌は、大豆の扱いが米味噌や麦味噌と製法が異なる。以下は、標準的な辛口米味噌の造り方。

### (1) 製麴(こうじを造る)

米を一晩水に浸漬、蒸す。冷まして、種麴を接種。その後、30℃位の麴室で、40～48時間置くと米麴ができる。麴には、タンパク質分解酵素(プロテアーゼ)や、でんぷん糖化酵素(アミラーゼ)がある。麴菌は黄緑色なので黄麴菌と呼ばれアスペルギルス属のカビで、アスペルギルス・オリゼーが用いられる。

### (2) 大豆の処理

大豆は洗浄後、一晩水に浸漬、吸水後、蒸すか煮る。白味噌や淡色味噌は、蒸さずに煮る。

### (3) 混合仕込み

蒸煮大豆をすり潰し、米麴、食塩のほか、発酵調整と水分調整のために種水を加え、発酵容器に入れる。

### (4) 発酵管理・品質調整(仕込んだ味噌の発酵・熟成)

麴菌によって、大豆タンパク質からペプチド・アミノ酸が、油脂から脂肪酸・グリセリンが、米でんぷんからブドウ糖(グルコース)が生成。これらの一部は、耐塩性微生物の栄養源ともなる。20～30日後に「切り返し」作業で、好気性微生物の働きを促進、混合により均一発酵を促す。発酵・熟成には、麴菌以外に、酵母によるアルコール発酵や乳酸菌による乳酸発酵が並行し、味噌に特有の風味を与える。

## 塩蔵品としての味噌

- ①食塩の高浸透圧が微生物を脱水、生育を阻止する。

- ②高浸透圧が食品を脱水し、水分活性を低下させる。
- ③溶存酸素の減少が好気性菌の生育を抑制する。
- ④塩素イオンが微生物生育を抑制する。

## 3. 味噌の種類

発酵・熟成における微生物の働き方は、気候風土や蔵によって微妙に変わる。同じ原料・製法でも、仕上がりは異なり、地方色豊かな「郷土味噌」が生まれる。全国均一の味噌造りは不可能。全国に千数百種あり、麴原料、味(甘辛)、色調によって分類される。

### 麴の原料による分類

- ・米味噌(米麴) 生産量の8割を占め、全国広範囲に及ぶ。
- ・麦味噌(麦麴) 生産量の1割程度。別名「田舎みそ」。主に関東北部、中国、四国、九州。
- ・豆味噌(豆麴) 味噌玉に種麴と香煎を加えて仕込む。愛知、三重、岐阜の三県が中心。
- ・他に、米みそ、麦みそ、豆みそを混合した「調合みそ」がある。

### 味による分類

甘口、辛口の別。食塩量と麴歩合(原料大豆に対する米麴や麦麴の比率)で変わる。同一塩分では、麴歩合が高いと甘口。西京味噌は甘みが強く、仙台味噌は辛みが強い。津軽味噌はコクがあり、信州味噌はあっさりとした口当たりを特徴とする。豆味噌は、米味噌や麦味噌に比べて甘味が少なく、渋味がありうまみが強いのが特徴である。

### 色による分類

赤、淡色、白に大別される。着色は、発酵・熟成中の“メイラード反応”(アミノ・カルボニル反応)が原因である。発酵・熟成中に、味噌成分のアミノ酸と糖が反応して褐変(褐色に変化)する。原料や製造方法によって反応の進行が異なる。この反応が進んだ味噌ほど、濃く褐変する。白味噌は、大豆の浸漬時間を短くし、蒸さずに煮ることによって糖などの水溶性反応物質を取り除く。大豆の浸漬時間を長くし、高温で長時間蒸煮すると、タンパク質のメイラード反応が進むため、濃い赤色の味噌になる。醸造中の品温が高いほど、またその期間が長いほど、色が濃くなる。米味噌の白味噌は信州味噌・西京味噌、赤味噌は津軽味噌、仙台味噌などがある。麦味噌は白味

噌が多いが、北関東では、大麦を使った赤味噌。豆味噌の赤味噌は米の赤味噌よりも熟成期間が長いため、濃赤茶色である。

#### 4. 味噌の栄養的機能

##### 消化吸収性

大豆のタンパク質は、通常の調理法では、消化吸収が悪い。しかし、味噌の大豆タンパク質は、酵素消化されているため、その60%程度が水溶性に変わり、30%程度がアミノ酸にまで分解されている。また、炭水化物もブドウ糖になっている。味噌は、それ自体すでに消化された食品といえる。消化機能の低い病人には、特に優れた「栄養補給食品」である。

##### 主な成分

水分、炭水化物、タンパク質、脂質、灰分などで、ビタミンやミネラルなども含まれる。塩分は、白味噌や江戸甘味噌で5~7%、普通の味噌は12%前後、豆味噌や甘口味噌は、これらよりやや低い。大豆配合の多い味噌は、タンパク質、脂質、無機成分(特にカルシウム)が多く、米や麦の多い味噌は炭水化物が多い。脂質は細胞膜に包まれ、酸化に対して安定である。味噌の糖質の80%以上はブドウ糖である。また、乳酸などの有機酸類も含まれる。

##### 良質タンパク源

味噌は、栄養価の高い大豆タンパク質を多く含む点では、米味噌、麦味噌、豆味噌とも共通である。また、発酵によって大豆タンパク質の約30%がアミノ酸になる。また、ビタミン類も生成する。一つの食品で、きわめて多種類の栄養素を含む。

#### 5. 味噌の嗜好的機能

##### 味噌の見分け方

- ・外観 光沢があり、色が冴えている。灰色がかったり色むらのないこと。
- ・香り 食べたときには香りが高い。大豆臭・酸臭・不潔臭・薬品臭がない。苦みや渋みがない(ただし、豆味噌はこの限りではない)。
- ・塩味 馴れている。
- ・物性 組成が均質、粘らずに溶けがよい。滑らかでざらつきがない。

##### 賞味期限

味噌は、多種多様のため、賞味期限も様々ではない。一般に、麴歩合の多いものや塩分量が少ないものほど賞味期限は短く、麴歩合が低く、やや食塩量が多く、熟成期間が長いもの、および豆味噌などは賞味期限が長い。しかし、密閉包装してあれば、腐敗することはない。全国味噌業公正取引協議会では味噌の賞味期限は種類に応じて3~12ヶ月の範囲が適当であるとしている。

##### 味の違い

麴の種類と麴歩合、および塩分量によって変わる。味噌汁用には塩分12%前後の辛口味噌が多く、仙台味噌や信州味噌など。塩分6~7%前後の甘口味噌は麴を多用、関西地方の白系米味噌が代表。九州地方の甘口の麦味噌は塩分10%前後で、麴が大豆量よりも多い。塩分が多く熟成期間の長い辛口味噌はうま味が濃厚で、芳香が強い。甘味噌は、甘味に富み、麴の芳香が特徴。麦味噌は特有の香りとうま味が、豆味噌は独特の渋味と濃厚なうま味がある。

##### 味噌の香り

味噌の芳香は、メイラード反応の中間体の生成による。味噌汁加熱によっても、新たな芳香物質が生成する。しかし、着色が著しく進行すると風味は悪くなる。開封後は、なるべく空気に触れないように表面をラップして冷蔵する。

##### 味噌の着色

長期保存により、淡色味噌は赤色に、赤色味噌はさらに色濃くなる。これはメイラード反応が保存中にも進んでいるためである。過度に着色すると風味を損なうことがあり、温度が高いほど早く進むため、冷蔵が勧められる。

#### 6. 味噌の生理的機能 I

味噌は、塩分の過剰摂取につながるかと敬遠されることもあったが、近年、味噌の働きを解明する研究が数多く報告されている。

##### 6.1 味噌は胃がんのリスクを下げるか？

平山 雄(国立がんセンター研究所)『みそ汁を飲む頻度と胃がんの死亡率との関係』(1981)

- ・味噌汁を飲む人と飲まない人の死亡率には、男女とも有意な差があった。
- ・男女ともに、味噌汁摂取頻度が高くなるほど、胃がん死

亡率が低かった。

- ・男性では、全く飲まない人の胃がん死亡率は、毎日飲む人の 1.5 倍も高かった。
- ・男女ともほとんどの年齢層で毎日摂取者の胃がん死亡率が低かった。
- ・味噌汁を飲む喫煙者は、飲まない非喫煙者より胃がん死亡率は低かった。

## 6.2 味噌は乳がんのリスクを下げるか？

伊藤明弘「みそは乳ガンの発生を抑える」ジャパニフードサイエンス(日本食品出版) 35(9) 64-67 1996-09-00 03681122

ラット乳がんモデルに、①普通餌、②10%のみそ、③2.5 mg の TAM (乳がん治療薬)、④10%のみそと 2.5 mg の TAM を投与した結果、乳がん発生率は①が 90%にも上るのに対して、②と③では約 50%に減少。④では乳がんがまったく発生しないことを、反復実験で確認している。

厚生労働省研究班(主任研究者・津金昌一郎 国立がんセンター研究所・がん予防研究部長)「多目的コホート研究」(2003)

4 県 14 市町村に居住する 40～59 歳の女性 21,852 人を対象に、みそ汁や豆腐、納豆などの大豆製品の摂取量と乳がんの発生率の関係を 10 年間にわたって追跡し、疫学的に調査。

- ・「一日 1 杯未満」の人より、2 杯は 26%、3 杯以上は 40% も発生率が減少していた。
- ・乳がん関連の他の因子の影響を除いてあり、味噌汁を飲めば飲むほど乳がんになりにくいという傾向を示している。
- ・大豆イソフラボン摂取が多いほど、乳がんになりにくいとした。イソフラボンは女性ホルモン様物質で、乳がん促進因子とされる女性ホルモン(エストロゲン)の抑制効果が推定されている。

## 6.3 味噌に放射線防護効果があるか？

渡辺敦光ら「マウスのメラノイジンによる放射線防御作用」長崎医学会雑誌:Nagasaki Igakkai Zasshi 81(特集号)、296-298、2006-09-00

長崎の被爆医師秋月によると、味噌を食べて原爆症に罹らなかつたと報告がある。実際、味噌を与えたマウスで放射線急性障害を調べたところ、その効果を確認し

た。長期熟成味噌にその効果が強いことも明らかにした。味噌の熟成で生成する褐色色素メラノイジンには、活性酸素消去作用があり、これが、被爆障害を抑制するものと予想されている。

## 6.4 味噌は遺伝子修復機能を高めるか？

鈴木信夫「ヒトにおける SOS 応答生理機能の創成に基づく味噌ないし麴による遺伝子を守る効能の発見:被曝に対する防護策を求めて」日本醸造協会誌=Journal of the Brewing Society of Japan 106(12), 801-810, 2011-12-15

正常遺伝子の変異は、がん化、老化など種々の疾病の誘因となる。味噌の遺伝子を守る働きを調べるために、培養ヒト細胞に紫外線を当て、味噌抽出液添加実験の結果、変異の抑制を確認した。味噌の細胞遺伝子修復を活性化する作用があることが示唆された。

## 6.5 味噌は耐糖能を改善するか？

五明紀春ら「味噌の白飯グリセミックインデックスに及ぼす効果—大人数介入試験」中央味噌研究所研究報告(31), 88-95, 2010-03-00

三浦理代ら「味噌の食後血糖に及ぼす影響」日本食品科学工学会誌 57(2), 63-69, 2010-02-15

国民病といわれる糖尿病。味噌の褐色色素メラノイジンには、動物の実験の結果、食後血糖の上昇・下降の緩和作用が認められた。これにより耐糖能改善効果が期待される。また、メラノイジンにはタンパク質の消化酵素トリプシンを阻害する働きも知られており、これによる膵臓機能の促進を通じて、血糖値を下げるインスリン分泌を刺激する可能性も示唆されている。

臨床介入試験により、味噌汁を飲んだ場合、白飯グリセミックインデックスは低下する傾向にあり、個人差はあるものの、その傾向は、色の濃い味噌ほど強かった。これは、味噌中のメラノイジンによる耐糖能改善効果と推察された。日本型食の基本となる味噌汁が食後高血糖抑制に、一定の影響を及ぼしていることが予想された。

## 6.6 味噌はコレステロール上昇を抑制するか？

辻 啓介ら「高脂肪食負荷時における分離大豆タンパク質添加ソーセージによる成人男子の血清コレステロール上昇抑制」日本食品科学工学会誌:Nippon shokuhin kagaku kogaku kaishi=Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology 44(6) 418-423

1997-06-15 1341027X

味噌の主原料の大豆にはコレステロール低下作用成分が含まれている。従来、大豆を常食地域では血中コレステロールが低いことが知られており、肉食圏では大豆・大豆製品が注目されている。有効成分として、①大豆油リノール酸②大豆レシチン③大豆タンパク質(消化体ペプチド)④食物繊維⑤サポニン⑥フィトステロール⑦ビタミンEがある。これらの成分は、味噌に加工された場合も作用は保たれる。

#### 6. 7 味噌は大豆アレルギーを低減するか？

森山達哉「味噌の低アレルギー性と健康機能性の実証」中央味噌研究所研究報告 (33), 197-201, 2012-03-00

味噌は通常、大豆アレルギーの人でも食べられることが知られているが、近年、種々の食物アレルギーが増え、大豆アレルギー患者に対して、味噌を禁止食品とするケースが見られるようになった。米味噌・麦味噌・豆味噌について調べたところ、味噌は発酵・熟成過程でアレルギーが分解・低減化していることが判明した。味噌はアレルギー体質の人でも食べられる安全な「脱アレルギー食品」と言える。

#### 6. 8 味噌に老化抑制効果を期待できるか？

大久保一良「大豆サポニンの新しい機能 X(活性酸素種)Y(触媒種)Z(受容種)系における活性酸素消去能」化学と生物 35(12), 839-845, 1997-12-25

老化や疾病の大きな原因の一つが活性酸素(ラジカル)。活性酸素を消去する作用をもった成分をラジカルスカベンジャーといい、これを含む食品を多く摂取すれば健康を維持し、疾病リスクを下げるのが期待される。味噌の成分「DDMP サポニン」の活性酸素消去作用が報告されている。特に、味噌の中のDDMPサポニンは群を抜いて高いラジカル消去作用が認められた。

#### 6. 9 味噌に骨粗鬆症予防効果を期待できるか？

河村幸雄「味噌の骨粗鬆症予防に関する研究」中央味噌研究所研究報告 (33), 120-129, 2012-03-00

大豆に含まれるゲニステイン、ダイゼイン、グリシテインなどのイソフラボン類は、女性ホルモン様作用を示すことから、骨密度の低くなる骨粗鬆症の予防が期待される。陳 瑞東「味噌汁のある食事パターンが骨粗鬆症予防に効果—カルシウム源の摂取にはバランスのとれた食

事パターンが重要」味噌の科学と技術 42(10), p347-351, 1994-10-00

骨粗鬆症の予防に、乳製品、豆腐などの大豆食品、野菜、海藻、小魚などカルシウムを含む食品が勧められる。特に、「骨粗鬆症の予防には、さまざまな食品をバランスよく摂れる味噌汁のある生活パターンが重要なポイント」とされる。

#### 6. 10 味噌に更年期障害(のぼせ)の抑制効果を期待できるか？

Nagata, C., et al. (2001). "Soy Product Intake and Hot Flashes in Japanese Women: Results from a Community-based Prospective Study" (pdf). Am. J. Epidemiol. 153 (8): p.p.790-793.

大豆のイソフラボン類は、女性ホルモン様作用を示すことから、骨粗鬆症だけでなく、更年期障害を緩和するとの報告がある。このイソフラボンには、癌増殖を抑制し、アポトーシスを誘発するのではないかと、さらに、味噌の熟成によりイソフラボンが配糖体からアグリコン型に変化しさらに癌を抑制する効果が高まるのではないかと、とも推測されている。

#### 7. 味噌の生理的機能 II (血圧への影響)

味噌が優れた食品であるにも関わらず、その塩分が高血圧を招くとされ、これを敬遠する風潮が続いてきた。しかし、過去、味噌(汁)と血圧上昇との関係について、実証的研究は皆無に等しい。実際には、ほとんどの研究が、「味噌(汁)は血圧上昇を引き起こさない」ことを示唆している。これらの研究から、食塩自体の摂取と、味噌形態による食塩の摂取とは異なることが窺われる。

##### 7. 1 血圧低下成分—大豆タンパク質由来ペプチド

河村幸雄「みその血圧降下作用(高血圧ネズミ)」第 47 回日本栄養食糧学会(1993)

味噌抽出物を自然発症高血圧ラットに投与したところ血圧低下作用が認められた。血圧をコントロールするためには血圧上昇ホルモン生成系をブロックして、反応を抑えれば血圧が下がる。この作用物質が味噌成分のペプチドであることが見出され、味噌の血圧低下効果が示された。これは、昇圧酵素のアンギオテンシン I 変換酵素を阻害する因子であると考えられている。野菜などの具だくさん味噌汁は、カリウムも多く、血圧調節には、特

に有効と考えられる。

## 7.2 動物試験

神谷研二ら「味噌による高血圧、動脈硬化、脳梗塞、及び心臓障害等の予防効果に関する研究：味噌による血圧並びに脳卒中の予防は可能か」中央味噌研究所研究報告 (33), 112-119, 2012-03-00

自然発症高血圧ラットを対照群、味噌投与群および、(味噌含有食塩量に相当する)食塩投与群の3群に分類し、経時的に血圧を測定した。味噌投与群は、食塩投与群と比較して、血圧が有意に低下する傾向が観察された。さらに、味噌投与群では、食塩投与群と比較して、脳卒中発症頻度が有意に遅延した。味噌投与群における血中総コレステロール並びにLDHコレステロールは食塩投与群に比べて有意に減少した。

上野真依ら「食塩感受性高血圧ラットにおける味噌の降圧と高血圧性腎障害保護・体重に関する検討」中央味噌研究所研究報告 (33), 104-111, 2012-03-00

食塩感受性高血圧ラットを用いた比較実験の結果、味噌に含まれる塩分は食塩単独で摂取するときよりも、血圧の上昇が抑えられているということが示唆された。また降圧作用以外にも、味噌には臓器障害の抑制作用や食欲に与える影響があることが示された。

## 7.3 疫学調査

菊谷昌浩ら「味噌と血圧、予後および臓器障害に関する疫学研究：味噌汁摂取頻度と家庭血圧の関連：大迫研究」中央味噌研究所研究報告 (33), 144-149, 2012-03-00

地域住民(花巻市)1,838人対象のコホート研究の結果、味噌汁の摂取は、家庭血圧測定に基づく高血圧と関連しないことが示唆された。むしろ、味噌汁の摂取が、高血圧に対して、予防的に働く可能性が考えられた。大豆の生活習慣病予防機能との関連で味噌汁摂取効果の継続的な調査が重要である。

酒井 徹「味噌・大豆製品摂取量と食生活習慣および生活習慣病との関連を探る臨床疫学的研究」中央味噌研究所研究報告 (33), 150-155, 2012-03-00

一般住民735人(男性479人、女性256人)を対象として味噌摂取量と身体状況等との関連について解析を行った。男性において味噌の摂取量が多い者は、少ない者に比べ、野菜および魚介類の摂取量が多かった。

味噌の摂取量が多い者は、食塩の摂取量も多いが、収縮期および拡張期血圧のいずれにおいても味噌摂取量の少ない者に比べ変化は認められなかった。同様の結果は女性においても認められた。味噌の摂取状況は、各種栄養素および食品摂取と関連しており、それは男性で特に顕著に認められた。

## 7.4 介入試験

上原誉志夫「習慣的な味噌摂取と高血圧および生活習慣病予防に関する臨床的研究」中央味噌研究所研究報告 (33), 95-103, 2012-03-00

健常女性(21-22歳)を対象に、①味噌汁として味噌8gを1日1回(食塩として1g)、②味噌汁として味噌8gを1日2回(食塩として2g)および③味噌汁として味噌8gを1日3回(食塩として3g)の3群として、1週間食した。味噌汁投与開始前と1週間後にIn Bodyにより、BMI、体液量、タンパク量、脂肪量、ミネラル量および基礎代謝量を算出した。その結果、体液量は味噌摂取量の違いにかかわらず、前後で差はみられなかった。このことは食塩量が1~3グラムの範囲内での一週間の味噌摂取では、体液量の貯留はみられないこと、したがって、血圧へは影響しないことが示された。これらは、他の疫学研究や人間ドックでの成績を裏付けるものであった。

## 7.5 文献調査「塩分給源としての味噌」の評価

五明紀春「食塩の血圧応答に関する文献研究—塩分給源としての味噌の評価をめぐって」女子栄養大学栄養科学研究所年報 (18), 51-85, 2012-11-30

従来の研究結果から、「食塩は昇圧のリスク因子ではあっても、その原因ではない」とするのが妥当である。リスク因子としての食塩が昇圧を結果するためには、食塩感受性遺伝子、摂取栄養素、生理的・環境的条件など、多数のパラメーターが関与することが明らかにされてきている。これらのパラメーターを考慮に入れて、食塩と血圧との関係について、実証的な立場から再整理する必要がある。この点を踏まえて、「食塩給源」としての味噌に対する評価を以下にまとめる。

(1)疫学的調査研究に関して

- ・味噌摂取量と高血圧者頻度の相関を示す報告は見当たらない。
- ・1日2杯以上の味噌汁摂取により高血圧が予防されたとの報告がある。

## (2) 減塩指導の評価研究に関して

- ・東北地方脳卒中死亡率の低下が長年の減塩指導によるとしても、それが味噌汁減量によるものかは疑問である。減塩の降圧効果を直接支持する報告は見当たらないからである。
- ・食塩の目標摂取量を1日10g以下(厚労省)としているが、現在、日本人平均11~12gであり、そのうち味噌食塩の寄与率は5%程度(0.5g)と試算される。したがって、減塩のための味噌汁減量指導には実質的な意味はないと考えられる。また、40年前(1970)の日本人の食塩摂取量と味噌消費量から試算すると、その寄与率は7%程度であるから、過去にさかのぼっても、食塩給源としての味噌汁の比重は決して大きくはなかった。しかし、国民的な減塩運動の中で、味噌汁が過度にその標的とされてきたと言えるだろう。

## (3) 減塩療法・介入試験研究に関して

- ・本態性高血圧患者に高塩分食(1日食塩23g程度)を与えると高血圧となったとの報告があるが、これは味噌汁換算で平均15杯に相当する食塩量である。減塩による血圧低下を味噌汁減量に期待することは無意味であると言える。
- ・血液Naイオン濃度は厳重に制御され、食塩摂取量で増減せず、血圧に影響することはないとの考え方が有力である。体重60kgの人体内には、食塩換算約320gが存在し、味噌汁塩分の追加供給は無視しうる量である。
- ・食塩感受性の差を無視した一律減塩政策の一環として、味噌汁減量を推奨することの科学的根拠は薄弱である。

## (4) 食塩の血圧効果(因果関係)に関して

- ・本態性高血圧には多くの因子が関与し、原因が特定できないのが現状である。
- ・大豆タンパク質の消化中間体ペプチドは、昇圧に関与するアンジオテンシンI変換酵素(ACE)を強く阻害することがわかっている。味噌等の大豆発酵食品には、血圧上昇を抑制する作用成分を含んでおり、この点を考慮した味噌汁の評価が必要である。
- ・味噌成分の大豆イソフラボンの降圧効果を示唆する報告例も多く、味噌汁評価の重要な論点である。

## (5) 栄養的観点からの研究に関して

- ・高血圧予防のためには、摂取栄養素が重視され、味噌汁は多様な具材の媒体として、野菜・いも・海藻などの効果的な摂取方法として評価されるべきである。
- ・味噌汁は、KやMgなど降圧作用ミネラルの摂取媒体としても評価されるべきである。

## (6) 食文化に関して

- ・ご飯主食の食文化において、食塩給源としての味噌汁は味覚上で必須である。
- ・味噌汁の減量は、日本人の伝統に裏づけられた食生活を歪める可能性がある。

味噌(汁)は、日本人の命と食文化を古くから支えて来た基幹的食物である。これを、単に塩分が多いというだけの理由で忌避することは賢明ではない。むしろ積極的に利用していくことで、味噌という日本独自の伝統食品の可能性が見えてくるものと考えられる。

## 質疑応答



木村 修一 東北大学名誉教授

【木村】どうもありがとうございました。非常に膨大なデータで様々な問題について解説していただきました。私も30年ほど前に味噌の中の抗癌性物質を見つけたり、減塩のため味噌汁を減らそうという宣伝があったときに反対して「減塩から適塩へ」という本を書いたりしましたので、先生のお話は非常によく分かりました。たぶん、たくさんの質問があるとは思いますが、時間が超過しており、質疑応答は省略させていただきます。それでは、五明先生に盛大な拍手をお願いします。どうもありがとうございました。

## 講演－2

### 塩粒表面の不思議な世界

－結晶はどのようにでき、その表面では  
何が起きているのか－

新藤 齋 中央大学理工学部 教授

座長：尾上 薫 千葉工業大学工学部教授



新藤 齋 中央大学理工学部教授

#### 1. はじめに

ダイヤモンドのような宝石、あるいは雪の結晶など、私たちの身の回りにはさまざまな美しい結晶がある。実は、各家庭にある食塩も粒の一つ一つを大きく拡大してみると、やはりきれいな形をした結晶であることが分かる。結晶というのは、固体状態の物質がとるいちばん普通の形なのである。この講演では、なぜ規則的な構造を持った結晶が自然にできるのか、また、同じ結晶でも与えられた条件によってどのような形に変化するのかを食塩を中心として説明する。さらに、結晶の表面で起きているさまざまな事柄を説明する。私たちの日常の世界で見られる現象と、原子・分子の世界で起きていることとのつながりを知って頂けたらと思う。

#### 2. 結晶のでき方

結晶がなぜできるかという、その原理は意外に単純なものである。金の結晶では立方体が繰り返しの単位（単位格子と呼ぶ）になっており、原子が空間をすき間なく埋めていくのである。立方体の8個の頂点のほか、立方体各面の中心にも1個ずつ計6個の原子がある。それで、この格子は「面心立方格子」と呼ばれている。金属の場合にはいちばんよくある形である。

この構造を作るための原理は、『なるべく沢山のお友だちと仲良くしましょう』という幼稚園あるいは小学校低学年レベルの単純なものである。左上から右下にかけて、原子の層が積み重なっていることが分かる。それぞれの層の中では、1個の原子の周りには6個の原子が接して

いる。これは混んだ電車の中と同じで、周りには必ず6人の人がいる。結晶の場合には頭の上にも3人、足の下にも3人の隣人がいるので、全部で12人のお隣さんがいる(12配位という)ことになる。

このように多数の原子が配位できるのは、金結晶が1種類の原子のみからなり、各原子の間には方向を問わず、「金属間結合」という強い引力が働くためである。元素によっては方向による結合の強さの違いが出てきて、「6方最密格子」や配位数の小さい「体心立方格子」などを作ることもある。しかし、金属の場合、基本的には『なるべく配位数を大きくする』ように結晶ができる。

ダイヤモンドの場合も1種類の原子(炭素)でできた結晶をつくるが、この場合は炭素原子が隣と結合できる方向が、正四面体の頂点に向かう4方向だけに限られるため、配位数は4である。したがって、ダイヤモンドも立方体の単位格子を作るけれども原子の詰まり方はゆるく、金属のように密度の大きな結晶にはならない。

2種類以上の原子から成る結晶になると多様性が出てきて、俄然面白くなる。高校の教科書にも出てくる食塩結晶はプラスの電荷を持ったNaイオンとマイナスの電荷を持ったClイオンからできている。プラスとマイナスの電荷の間には引力が働くけれども、プラスとプラス、あるいはマイナスとマイナスの電荷は反発する。ここでは、『プラスとマイナスの電荷はなるべく近づける一方、同じ種類の電荷はあまり近づかないようにしよう』という基本方針で結晶が作られている。+と-の電荷を男女の性別に例えれば、思春期のやや複雑な人間関係を彷彿と

させる。

プラス電荷のイオンとマイナス電荷のイオンは一般に大きさが異なるし(通常はプラスの方が小さい)、また、イオンにより電荷の大きさが異なる場合もあるから、イオンの組み合わせによって、上の基本方針で形作られる結晶にはさまざまな種類が出てくる。食塩の場合はNaイオンもClイオンも一価のイオンであり、それぞれ6個の相手原子が接近して周りを取り囲んでいる。

雪の結晶では水分子(H<sub>2</sub>O)のO原子の間にH原子がはさまって分子どうしがつながる「水素結合」によって結晶が作られる。防虫剤に使われるナフタリン(六角形のベンゼン環が二つ接合)などでは分子間で結合しやすい部位がすぐには見当たらないが、それでも結晶を作っている。どんな分子の間にも弱い「分子間力」は働くから、温度を下げれば基本的に全ての物質は結晶となる。

### 3. 結晶の形と表面構造

前節で述べたように、結晶のできる原理は比較的わかり易いが、結晶の「表面」となると、途端に大学レベルの難しさになる。

塩の結晶表面をさまざまな方向に切断していくつかの異なる結晶面を露出させ、各面に付けた3つの数字の組みは結晶面の方向を区別するための指数(ミラー指数)である。結晶の単位格子の隅に原点をとり、各辺に平行な直交座標をとる。各方向の面が3本の結晶軸と交わる座標の逆数をとって並べ、それを簡単な整数比にしたものである。だから、数字の0は無限遠方で交わる、すなわち、その軸とは平行であることを示す。ここでは3つの数字の中に1(または-1)が何個含まれているかが区別できればよい。

(001)、(010)、(100)の3つの面は同等であり(まとめて{100}と表記)、単位格子の各面を作っている。この面ではプラスイオンとマイナスイオンがチェッカー盤のように交互に並んでおり、正負の電荷が互いに打ち消しあっているから、安定な面である。それに対し、(111)面では同じ種類のイオンだけが露出しているから表面が大きな電荷を持ち、通常は不安定な結晶面である。(110)面ではCl原子の列とNa原子の列が交互に配列した面である。電気的には中性だが、(100)面ほど安定ではない。

このように結晶面の向きにより安定性は異なる。

結晶面の安定性を比べるには、少し難しいが「表面エネルギー」という概念を用いる。結晶をある面を境にして2つに切り分け、新しい表面を作るときには、結晶面の両側をつないでいた結合を切断する必要があるから、そのために仕事をする、すなわち力学的エネルギーを与えることになる。このエネルギーが表面エネルギーである。「表面張力」という言葉が液体についてよく用いられるが、これと同じものである。液体では表面の向きによる違いがないが、固体では向きに大きく依存する。

自然界で結晶が時間をかけてゆっくり成長するとき、その形を決めるのは上で述べた表面エネルギーである。ある量の物質を結晶の形にまとめるとき、結晶を囲む面の表面エネルギー(単位面積の表面エネルギー×表面積)の総和が最も小さい形になろうとする。液体なら表面エネルギーが方向によらないので、単に表面積の小さい球形が安定である。しかし、固体では向きにより表面エネルギーが異なるので、多少表面積が大きくなっても、エネルギーの小さい方向の面の割合を多くした方が全体のエネルギーが小さくなり、安定となる。

食塩結晶の取り得る形のいくつかの例を示すと、a: {100}面の作る立方体、b: {111}面の作る正八面体、c: {110}面の作る12面体、d: {100},{111}面からなる14面体、e: {100},{110},{111}面からなる26面体が挙げられる。通常は最も安定な(100)面(6つ)だけで囲まれたaのような立方体の形が最も表面エネルギーの小さい形である。8つの角を削ったら全表面積は小さくできるのだが、その部分には面積が小さくてもエネルギーの大きな(111)面などができてしまうから、却って全体のエネルギーが増大してしまうのである。

しかし、各結晶面の安定性は結晶成長の環境により変化する。例えば、NaClの(111)面は電荷を持っているため不安定だと述べたが、その電荷に引き寄せられて表面に強く吸い寄せられる分子が溶液に加えてあれば(111)面はかえって安定となり、bの正八面体の形に結晶化することがある。(110)面を安定化する分子も経験から知られているが、もし、この面だけが安定であれば、cのような12面体の結晶となるはずである。

上にあげた3つの結晶面の安定性が近ければ、それらの面が組み合わさってd、eのように、6+8=14面体、

あるいは  $6+8+12=26$  面体の形もできる。使われる面の数が多ければ食塩粒子の形は丸くなるから、さらさらとして流動性の高い塩粒ができる。そのような添加剤による粒子形状の制御についての研究開発も行われてきた。もちろん、食用の場合は人体に無害な添加剤のみが用いられる。

実際にさまざまな添加剤が食塩の特定の結晶面を安定化させる仕組みを原子のレベルで調べた結果を文献「新藤 斎, 狩野 弥, 甲田 啓, エタノール溶液中での様々な NaCl 結晶面の原子平坦化のメカニズムおよび3つの低指数面でのナノスケール摩擦測定, 日本海水学会誌 **63** (5), 316-322 (2009)」にまとめたので、興味のある方はお読み頂きたい。医薬品などでは結晶の形状が薬効や保存性に影響することもあり、結晶の形態制御は特に重要である。

#### 4. 結晶表面での原子の動き

結晶が何らかの理由で形を変えるとき、その変化は表面で起こっているはずである。だから、表面での原子の動きを観察することが重要である。原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) はそのための有力な道具である。

AFMではピラミッド状に尖った探針を試料面に沿って動かす。このとき、表面の凹凸にしたがって板バネ(カンチレバー)が上下する動きをレーザー光の反射の向きの違いとして記録すれば、表面の形状を精密に計測することができる。この装置で、例えば食塩結晶の(100)表面での規則的な原子配列を直接画像化することができる。ここでは表面にある原子の階段的動きについて述べる。

湿度 62%の大気中で食塩結晶の(001)面を観察すると、表面の高い所から低い所に塩が流れ下るのだが、原子は1原子層高さの段差を作りながら動いていく。ここでは表面にらせん転位(原子のマス目が1つ(または数個)ずれた格子欠陥)や穴などの傷があるときの段差の動きへの影響を調べている。

段差の動きが明瞭に分かるのは湿度がある程度高いからである。低湿度では動きが極めて遅く、潮解点(飽和食塩水の与える湿度)に近づくにつれ動きは激しくなる。KCl 結晶でも同様である。水にやや溶けにくい NaF

結晶の表面では、湿度 90%でも段差の動く速度は極端に大きくはならない。どの場合も表面には液体の水があり、段差の移動を引き起こしている。

NaCl では段差の移動速度が湿度により極端に変わるので、おそらく結晶表面の水の状態にはNaイオン、Clイオンを少しずつ溶かして運ぶ薄層状態の水(2次元的)と、多くのイオンを溶かして運ぶ通常の(3次元的な)水の二種類があるのだと想像している。

NaCl(001)結晶面の一箇所にAFM測定用の探針をしばらく固定しておいた前後を比較すると、結晶表面と探針の接触部ではすき間に水蒸気が勝手に凝縮して液体の水になる「毛管凝縮」という現象が起こる。周囲から運ばれてきた塩がこの水にたっぷり溶け込んだところで探針を表面から離すと、水が再び蒸発するときに、溶けきれなくなった塩が丘を作るのである。この場合、塩は結晶基板と同じ向きの結晶を作っている。この現象は次節で述べる塩の固結の話とも関わっている。

AFMは液体の中でも使用することができる。飽和食塩水中でのNaCl(001)表面での段差の動きをAFMで観察すると、結晶表面には多少とも凹凸があるから、より滑らかな表面形状を目指して高い所から低い所へと塩が移動する。詳しく見てやると、1原子層の高さの段差は素早く動くことができるが、高さが2原子層以上になると立体的構造の特徴により動きにくい部分が出てきて、次第に雲形の構造が安定になってくるのが分かる。

本稿では詳しい説明は省くが、ここで述べたことは文献「新藤 斎, 食塩結晶表面を原子間力顕微鏡で見ると, 日本海水学会誌 **55** (6), 383-391 (2001)」にまとめてある。原著論文もその中で引用してあるので、参考にして頂きたい。

#### 5. 食塩の固結現象

家庭用に市販されている食塩が台所で保管中に固まってしまうことは最近ではあまり見られないが、昔は塩が容器の中で固まるのはよく見られる現象であった。いまでも倉庫に高く積み上げて保管される塩については、固結を防ぐために温度や湿度、あるいは積載荷重などの管理が重要である。また、寒冷地で道路の融雪用に保管される塩についても、また別の点から注意が必要である。

前節で述べたことから分かるように、湿度がある程度高ければ、塩粒どうしの接触部には大気中から塩の結晶表面に水が凝縮し、塩は水に溶けて表面を移動できる。したがって、塩粒の接触部で粒子の間を強く結ぶような構造が作られることは容易に推定できる。その過程を調べるために行った固結現象のモデル実験の結果について以下に述べる。

まず、2枚の食塩結晶基板を平行に配置し、そのすき間に食塩水を注入して結晶間に液体の橋を架けた。塩粒の間に水が凝縮した状態を作ったことになる。水分が蒸発する過程で、橋のかかった部分がどのように変化するかをデジタル顕微鏡で観察した。

観察結果は、水が蒸発するに連れて液柱は細くなり、空気との境界に小さな塩粒が生成して育っていくのが見える。また、結晶基板・溶液・空気の3つが接する境界からも塩の結晶化が進んでいる。最後には橋架けの周囲が完全に固体となるが、接合部をはがして見ると、内部には溶液が残っていた。結晶基板の向きを変えたりしながら何度も実験を繰り返したが、基本的には常に内部に溶液を残したまま、外側が筒状に固体となった。

常温での固結現象を上モデルに基づいて考えると、湿度が高い時に粒子間に凝縮した水が食塩を溶かし込み、次いで湿度が低下した時に結晶化が進み、粒子間に固体の橋を架けるのだと思われる。既に経験から分かっているように、湿度の上昇・下降の繰り返しが固結を招くのである。

特に、塩袋を積み上げるなどして大きな荷重が加わると固結が起きやすい。おそらく水が塩粒の出っ張った部分を溶かして塩粒の外形が小さくなった時に荷重が粒子間の距離を縮め、固結を助長しているであろう。

ところで、雪の降る地域で、冬季に道路面の雪を解かし凍結による事故を防止する目的で塩を撒くことがあるのをご存知だろうか。北米などでは天候が塩の価格を動かすくらい大量に使用されている。そのため、自動車の下側にタールを塗って錆を防止しないと、マフラーなどの大きな部品が簡単に脱落することになる。

塩が雪を解かすのは高校の化学で習う「凝固点降下」によるものである。純粋な水であれば、大気圧の下で氷と水が共存する温度は0°Cである。しかし、水に何らかの溶質が溶け込んで水の純度が下がると、(専門的に

言うと水のGibbsエネルギーが低下するため、)氷と水溶液の共存する温度は低温側にずれる。だから、氷点下でも雪が解けて水溶液になってくれるのである。溶かすものは何でもよいのだが、価格が安く比較的的環境に悪影響を与えにくいものとして塩が選ばれてきた。塩の濃度が十分高ければ、原理的には-21°Cまで水の凍結を防ぐことができる。

日本でも北海道では塩を融雪剤として使う。ところが、この塩が倉庫の中で袋ごと固結してしまったことがあるそうである。低温で固結が起こる原因は上で述べた常温の場合と少し異なる。

デジタル顕微鏡を冷凍庫の中に入れ、結晶基板の間に-10°Cに冷やした飽和濃度に近い食塩水を注入して橋を架け、液柱内部の様子を顕微鏡観察した。溶液注入2分後には六角板状の $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (二水塩)結晶が生成し、上の基板面からはがれ落ちている。溶媒の蒸発に伴い、下の基板面上で二水塩結晶は大きく成長する。このように、低温になると食塩水は水分子を含んだ二水塩結晶をつくる。この結晶を外に取り出して常温下に放置すれば、次第に塩の粉末と水溶液とに分離する。

以上のことからすると、低温での塩の固結は温度の低下と上昇が繰り返されることによって起こると考えられる。塩粒の間に水が含まれる状態で低温にさらされると、水は高濃度で塩粒から $\text{NaCl}$ を取り込みながら二水塩結晶を生成していく。このとき、塩粒も含めた全体の体積は小さくなるから、荷重が加わっていれば塩粒どうしの距離は縮まる。次いで温度が上昇したとき、塩は結晶面上に戻り、液体を含めた全体の体積が増えるから、塩粒はより密着するようになる。この過程を繰り返すことで袋の中の塩全体が固結していったものと思われる。

## 6. 固結防止剤の役割

前節で述べたように、塩の固結は実用的に大きな問題である。しかし、それを防ぐための固結防止剤もいろいろなものを用意されている。ここではその役割の違いを明らかにする。初めに固結防止剤を加えた食塩層内側への水蒸気の侵入を測る装置を用いて食塩(粉末)内部への水蒸気の侵入を調べた結果について述べる。

各種の固結防止剤(濃度1.0質量%)を加えた食塩粉

末の層を通して高湿度の外気(69%)から時間の経過とともに水蒸気が侵入し、食塩層内側の湿度が上がっていく様子を調べた。

その結果、固結防止剤を加えないとき、内部の湿度は比較的短時間で外気と同程度の値まで上昇してしまう。これに比べて、塩化カルシウム( $\text{CaCl}_2$ )あるいは磷酸三ナトリウム( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ )を加えた場合は内部の湿度上昇を長時間にわたって抑制することが分かる。 $\text{CaCl}_2$ は化学式あたり6分子の水を固体として取り込み、さらに水溶液としても水蒸気を凝縮させることができる。 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ についても12分子の水を含む水和物をつくる。これら二つの固結防止剤は侵入する水蒸気を捉えて固体または液体とし、蒸気としての内部への侵入を防いでいるのだと考えられる。

塩基性炭酸マグネシウム( $\text{Basic MgCO}_3 \cdot 3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )も水分子を固体構造の中に取り込む作用が期待される。しかし、固結防止剤を加えた(1 wt%)食塩層内側における湿度上昇の結果を見ると、この物質が水蒸気を直接固定する作用は強くないように思われる。何か別の役割を考えるべきである。

フェロシアン化カリウム( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )は強力な固結防止剤で、輸入塩などによく用いられているが、前段のデータで見ると、これも水蒸気の侵入を直接防いでいるわけではない。このことは後で述べる。

大気中、室温下で2枚のNaCl基板の間に固結防止剤を挟んでおいたときに水が凝縮する様子を顕微鏡観察すると、基板の間に $\text{CaCl}_2$ 結晶粒子を挟んだ時は、湿度50%でも大気から大量の水が凝縮して基板の間に橋を架けている。この水は湿度を下げてもなかなか蒸発しないから、NaCl基板の間に固体の橋が架かることを防いでいる。粒子間の水を常に液体状態に保ち、固体の生成を防ぐというのが $\text{CaCl}_2$ の固結防止作用だと考えられる。

2枚のNaCl基板の上で $\text{CaCl}_2$ 粉末を潮解させた上で水分を拭き取り、微量の $\text{CaCl}_2$ を表面に残した上で基板を重ねた時は、35%の低湿度の下でも、基板の間に水が毛管凝縮している。ただし、基板の重なった領域の外まで水がはみ出ることはない。

塩化カルシウムは少量でも液体の水を保持する効果大きい。一方、何も処理しないNaCl基板を単に重ね

ておいただけでは、潮解点(75%)に近い湿度70%でも水の凝縮は起こらなかった。

NaCl基板を重ねるときに塩基性炭酸マグネシウム粉末を撒いておいたときは湿度60%でも水は凝縮しなかった。すなわち、塩基性炭酸マグネシウムはNaCl粒子間の接触を防ぎ、水の凝縮を起こさないという作用がある(隔離作用)。この物質は水に難溶であるが、表面も水を強くはじく性質があるものと思われる。

最後にフェロシアン化カリウムの固結防止作用について述べる。この物質の作用は「媒晶作用」といい、NaClの通常の安定面とは異なる面を安定化し、結晶を特異な形に制御するというものだと考えられている。我々のAFMを用いた実験でも、フェロシアンイオンが{120}面と{100}面を安定化させることが分かっている。ここで{120}面というのは(100)面と(1-10)面の中間の傾きを持つ面である。もし、{120}面だけが安定化されれば、NaCl結晶の形は24面体になるはずである。この立体で尖っているのは8つの角であり、この向き、すなわち<111>方向にのみ結晶が速く成長できる。

フェロシアン化カリウムが実際に結晶の形にどのような影響を与えるかを調べるため、ホイスカー成長の実験を行った。これは多孔質のセロファン製の袋の中に飽和濃度に近いNaCl水溶液を入れ、ぶら下げておくと、微細孔から溶液がしみ出しては水分が蒸発し、細長いひげのような結晶が成長するというものである。NaClだけなら、基本的には安定な{100}面を側面とした細長い四角柱が成長する。溶液にフェロシアン化カリウムをさまざまな濃度で加えておいて形の変化を調べてみた。NaClの場合に比べて結晶のサイズが小さくなるので、電子顕微鏡を用いて形を観察した。

フェロシアン化カリウムの濃度が80  $\mu\text{mol/L}$  のとき、ホイスカーの形はNaCl単独の場合と同様、四角柱の形でセロファン面から垂直方向(一つの結晶軸方向)に比較的長く成長した。ここで注意すべき点は、ホイスカーの成長はセロファンと結晶の接合部で起こっているということである。すなわち、平坦性を維持しながら{100}結晶面が成長して結晶をどんどん押し上げているのである。

しかし、フェロシアン化カリウム濃度が100  $\mu\text{mol/L}$  の場合、できた構造から考えると、セロファン面と垂直なのは<111>方向であり、微結晶は安定な3つの{100}面の

出会う三角錐の形になって表面を埋め尽くす。この粗い表面では垂直方向への結晶成長は遅いと思われる。

以上のことを固結と関連付けて考えると、乾燥によりNaCl粒子間の水が失われるとき、NaCl単独では安定な{100}面を作りながら結晶粒子をつなぐ垂直方向に速やかに固体架橋が起こるのだと考えられる。一方、フェロシアン化カリウムを加えた場合には、結晶表面に粗い構造が発達し、粒子間をつなぐ方向の結晶成長速度は小さいと考えられる。

実際に塩の固結過程について5分後、10分後、25分後の観察を行ってみたところ、フェロシアン化カリウムを加えても円筒状の固体架橋は起こった。したがって、結晶成長速度の違いはそれ程大きな影響を与えていないようである。しかし、できた筒状構造はNaClのみの場合と比べて隙間だらけであり、時間をおくと隙間から水溶液が滲み出して羽毛状の微結晶が数多く成長した(開花成長)。したがって、フェロシアンイオンの主な効果は、結晶表面構造を粗面化して、乾燥により架橋が起こっても穴だらけの弱い構造しか作らないという点にあると考えられる。また、効き目があるためには適当な濃度以上で用いる必要があるという点も今回実証することができた。

## 7. おわりに

以上、食塩結晶に関する微視的な話を日常的な現象とも関連付けて説明してきた。途中、結晶の表面エネルギーや面方位など、一部専門用語も使わざるを得なかったが、紙面節約のためお許し願いたい。

今回紹介した研究結果は、著者の研究室(応用化学科表面化学研究室)で学んだ多数の大学院生・卒業研究生との共同作業で得られたものであることを付記する。また、この間ソルト・サイエンス研究財団、日本学術振興会(科研費基盤研究)、私学振興共済事業団、中央大学理工学研究所の研究助成を受けたことに謝意を表す。

## 質疑応答



尾上 薫 千葉工業大学工学部教授

【尾上】新藤先生、まさに固体表面、界面での反応を不思議な世界として見せていただきまして、どうもありがとうございました。時間の関係もありますので私から1つ質問させていただきます。

固結について、本講演のような結晶面を固結しないようにするにはという研究に対して、逆の発想で固結させていく研究も考えられると思うのですが、そういった例は何かございますか？

【新藤】砂糖の場合ですと砂糖が固まるのを見て、角砂糖を発明した人がおり、記録的に大きな特許料収入を稼いだそうですが、塩の場合は、家庭用調味料として使うためには塊がかなり小さくないと駄目です。固める例としては、硬水を軟水にする軟水器に使用するため塩を錠剤にすることがあります。たとえば、マイクロマシンのようなもので針とか型を使い塩の結晶を育てることにより、微細な構造を作る研究はあっても良い。塩の場合、小さな構造を作るため、従来、他成分を取り除くことをやってきたが、今後は接合するための研究も必要だと思います。

【尾上】まさに原子レベルでの技術アップですね。どうもありがとうございました。もう一度、新藤先生に拍手をお願いします。

## 講演－3

## 塩の工業用途と製品

高須 芳雄 信州大学 名誉教授

座長：合田 康秀 日本塩工業会技術部会長



高須 芳雄 信州大学名誉教授

## 1. はじめに

わたし達は料理に添加されている塩を「味」として感知できるが、工業製品にナトリウムあるいは塩素が含まれていることに気付くのは、上水道や水泳用プール水などの殺菌に使われている塩素化合物の「カルキ臭」くらいかも知れない。野菜や調理品を冷蔵庫で保管する際に用いるラップを見て塩素を連想するのは困難である。工業プロセスにおいては、塩から造られる金属ナトリウムや塩素ガスなどの「単体」を利用するのは稀で、ナトリウムや塩素の各化合物として利用する。化合物の中には、製品を造る過程でのみ利用され製品には含まれないものも多い。例えばIC技術の核心材料である超高純度シリコンの製造には塩由来の塩素ガスあるいは塩化水素が不可欠であるし、アルミニウム製の窓枠やポリエチレンができるまでには塩由来の水酸化ナトリウムが深く関わっている。

本講演では塩に関わる工業を紹介し、各種製品の製造方法、機能、関連するエピソードなどを述べる。

## 1.1 ソーダ灰工業と電解ソーダ工業

塩(NaCl, 塩化ナトリウム)を原料とする工業は、NaClからガラスや洗剤などの製造に用いる炭酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , sodium carbonate, ソーダ灰)を製造する「ソーダ灰工業」にはじまり、つづいて塩水を電気分解して水酸化ナトリウム(NaOH, sodium hydroxide, カセイソーダ, 苛性ソーダ, か性ソーダ)、塩素( $\text{Cl}_2$ )ならびに水素( $\text{H}_2$ )を製造する「電解ソーダ工業」が興った。現在では生産額においても企業数においても、「電解ソーダ工

業」が「ソーダ灰工業」を圧倒している。

「ソーダ」の謂れは、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を工業用語でsodaと呼ぶことによる。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の10水和物( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )、一水和物( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )或いは炭酸水素ナトリウム( $\text{NaHCO}_3$ , 重曹)を $300^\circ\text{C}$ 程度で焙焼すれば、ソーダ灰といわれる粉末の無水塩( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )が得られる。

## 1.2 工業用塩の需給

わが国の塩の供給と需要は、供給量約800万トンのうち、輸入の割合は90%に近い。需要量の約75%はソーダ工業で使用され、しかもその全ては輸入の天日塩である。塩の輸入量全体のうち、メキシコとオーストラリアからのものが、なんと約87%も占めている。

## 2. ソーダ灰工業

わが国のソーダ灰工業は明治14年に、ルブラン法ソーダ灰製造から始まった。それは造幣寮(現在の造幣局)が自家生産する硫酸の消費策としても位置付けたものであった。しかしルブラン法では副生する大量の塩化水素(HCl)や硫化カルシウム(CaS)の処理という問題を有していた。わが国でアンモニアソーダ法(ベルギーのE. Solvayが発明した方法でソルベー法ともいわれる)が導入されたのは大正5年である。この方法では、石灰石とコークスの混合物を石灰炉の中で焼成して発生させた炭酸ガス( $\text{CO}_2$ )を、アンモニア( $\text{NH}_3$ )を吸収させた塩水に吹き込んで重曹( $\text{NaHCO}_3$ )を沈殿させ、その重曹を熱分解して $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を得る。なお、副生する酸化カルシウム(CaO)を水に溶解し、それにもう一つの副生物であ

る塩化アンモニウム(NH<sub>4</sub>Cl)を加えると NH<sub>3</sub> が生成、その NH<sub>3</sub> は上述の NaHCO<sub>3</sub> が生成する反応に使用する。要するに、ソルベー法で副生するのは塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>)だけであり、これは用途がある。なお、Solvay は最先端の科学者を集める「ソルベー会議」を発足させるなどの貢献でも有名である。

## 2.1 ガラスの製造にはソーダ灰

ガラスの構造については二つの説がある。不規則網目構造説では原子配列が結晶のように規則的でなく不規則になっているとし、微結晶説ではガラスは大きさ 2 nm 以下の微結晶からなると考える。

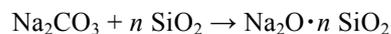
ケイ素イオン(Si<sup>4+</sup>)と酸化物イオン(O<sup>2-</sup>)で構成される網目構造の中に1価のナトリウムイオン(Na<sup>+</sup>)が入ると、電荷中性条件のために Si-O 結合の一部が切断されて非架橋酸素が生じる。ガラスに非架橋酸素が増えるほど、より低温で軟化するようになる。なお、酸化ゲルマニウム(GeO<sub>2</sub>)、五酸化リン(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、酸化ホウ素(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)などは SiO<sub>2</sub> と同様ガラスの網目を形成(Si と置換)し、酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O)や酸化カルシウム(CaO)などは酸化ナトリウム(Na<sub>2</sub>O)と同じく網目を修飾(網目の中に入る)し、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)や酸化鉛(PbO)などはその中間の挙動を示す。

ガラスの原料は用途に応じて異なるが、主な原料は珪砂(けいしゃ; SiO<sub>2</sub> が主成分)、ソーダ灰、石灰石(CaCO<sub>3</sub>)などである。ガラス製の調理用具など耐熱性と耐衝撃性が要求されるものを製造する場合には B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、レンズなど高い透明度と高い屈折率が求められる場合には PbO などが加えられる。これらの原料を調合して溶解窯に入れて熱し、冷却してガラスがつくられる。板ガラスのように表面が平滑な製品は、熔融金属(主としてスズ)の表面に熔融したガラスをフロート(薄く浮かべて流す)させて徐冷する連続的製造ラインで造られる。

炭酸ナトリウム質の資源(トロナ石、トロナ鉱石、或いは重炭酸ソーダ石などと呼ばれる)の原石を産出する国がある。北米、アフリカ、ロシア南部、インド、中国である。成分は Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>・NaHCO<sub>3</sub>・2H<sub>2</sub>O で、ケニアと北米の天然ソーダは工業的に利用され、世界的には、全生産量のうち約 28%が天然由来となっている。その場合には、採掘、焙焼、水溶解、再結晶の各プロセスを経て使用に供される。

## 2.2 ケイ酸ナトリウムの用途

二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)を Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> または NaOH と融解させるとケイ酸ナトリウム(ケイ酸ソーダ)が生成する。Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> が一般的組成で、Na と Si の割合が異なるものがあり、反応は次式で示される。



ケイ酸ナトリウムは水に可溶であり、濃厚なものは水ガラスとも呼ばれる。用途は、軟弱地盤の強化や止水、乾燥剤のシリカゲルあるいは合成洗剤のビルダー(界面活性剤の働きを助ける役割)などが挙げられるが、Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、NaAlO<sub>2</sub>、NaOH ならびに水などから合成されるゼオライト(結晶性アルミノケイ酸塩)は下記の機能があるため、吸着剤、触媒担体、吸湿剤、土壌改良剤、製紙用充填剤など幅広い用途がある。

ゼオライトには数 Å (1 Å = 0.1 nm) の規則的な細孔があるので、「分子ふるい」(molecular sieve)の性質を示す。また、本来+3価であるアルミニウムイオン(Al<sup>3+</sup>)はシリカネットワーク中に取り込まれるとケイ素イオン(Si<sup>4+</sup>)と同じ4価イオン(Al<sup>4+</sup>)になり、Al<sup>4+</sup>の近くに電子を引きつけて負に帯電している。そのため正電荷を有する Na<sup>+</sup>などを引き寄せる性質がある。

## 3. 電解ソーダ工業

塩水の電気分解により、NaOH、Cl<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>を製造する電解法は1890年(明治23年)にドイツで工業化され、わが国では大正時代に水銀法による塩水の電解が本格的に工業化された。昭和30年代以降には塩化ビニル樹脂の利用が伸びて塩素の需要が急増した。昭和41年には NaOH の製造は全て電解ソーダ法で行われるようになったが、わが国では昭和48年に「水銀問題」が起こり、政府は非水銀法への転換を決定した。わが国の企業の相互協力も含む精力的な努力によって昭和61年までに隔膜法やイオン交換膜法(IM法)に転換を済ませたのである。平成11年以降には全てイオン交換膜法にて操業しており、その優れた技術は世界に輸出されている。なお、設備更新費用とも関係して、未だ水銀法や隔膜法による電解をしている国もある。

水銀法では Na<sup>+</sup>をカソード(陰極)で還元(電子を与える)して水銀電極中に取り込み、それを電解槽から取り出して水と反応させ(解汞)て高純度の NaOH と H<sub>2</sub>を得

る。



アノード(陽極)では塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )の電子が電極側に奪われて(酸化されて)塩素ガスが発生する。

隔膜法では濃厚な塩水を入れるアノード室とカソード室を多孔質隔膜で仕切って電解するものであり、 $\text{Na}^+$ はアノード室から隔膜を通してカソード室に移動するが、 $\text{Cl}^-$ もアノード室に幾分移動するのでカソード室では $\text{NaCl}$ が混じった $\text{NaOH}$ が生成する。そのため隔膜法で製造した $\text{NaOH}$ は十分な精製が必要である。

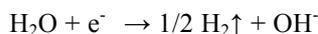
イオン交換膜法ではアノード室からカソード室への $\text{Cl}^-$ の移動を防ぐために、陽イオンを選択的に通すカチオン交換膜が用いられる。高性能のカチオン交換膜が開発されてはいるが、僅かながらカソード室への $\text{Cl}^-$ の移動は避けられない。塩水の電気分解反応の全反応は次式で表現され、



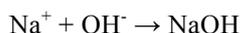
アノードでは次式の反応が進行し( $e^-$ は電子を示す)、



カソードでは次式の反応が進行する。



また、カソード室では水酸化物イオン( $\text{OH}^-$ )と、アノード室からアニオン交換膜を通ってきた $\text{Na}^+$ とが次式のように反応する(実際にはイオンに解離している)。



電解法では当初アノード(陽極)に黒鉛電極(グラファイト電極)を使用していた。しかし、アノードでは塩素発生反応のほかに炭素電極が徐々に酸化消耗して二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )も発生する。電極が消耗するとカソード(陰極)との距離が増加して電解電圧が増大するため、頻繁に電極間距離を調整しなければならなかった。そこで登場したのが外国で発明され日本で工業化された不溶性の寸法安定性アノード(Dimensionally Stable Anode; DSA)である。この電極は格子状のチタン金属基板上に導電性で耐食性の金属酸化物を薄くコーティングしたものであり、例えば $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ 電極や $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ 電極などが挙げられる。上述したようにアノードでは $\text{Cl}_2$ だけでなく僅かながら酸素ガス( $\text{O}_2$ )も発生し得るので、電極は $\text{O}_2$ の発生を抑制し $\text{Cl}_2$ の発生を促進する選択性触媒電極が使われる。耐食性、低抵抗、

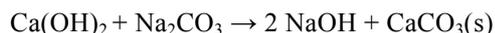
高活性、反応選択性、低価格、安全性などの条件を備えた電極の開発・改良には材料化学、電気化学の多くの知恵が集積されている。わが国の電極技術の水準は高い。

### 3.1 水素の利用

電解ソーダ工業で発生する水素は純度が高いので半導体の製造等のほか、油脂工業、ガラス工業、金属工業、化学工業で使用されているが、水素そのものは、石油、鉄鋼、石油化学工業における副産物として発生するものが多く、電解ソーダ工業で発生する水素の量は全体の5%弱程度にしか過ぎない。また、 $\text{H}_2$ を利用する工場の立地の関係で燃料として消費されるケースも多い。

### 3.2 水酸化ナトリウム(カセイソーダ)の用途

かつて $\text{NaOH}$ は $\text{Na}_2\text{CO}_3$ と水酸化カルシウム( $\text{Ca(OH)}_2$ , 消石灰)との反応によって製造されていたが(下式)、現在では全て電解法により製造されている。



$\text{NaOH}$ の用途は多岐にわたっている。 $\text{NaOH}$ は強塩基性であり、酸を中和させる作用、溶解作用、ケン化作用、脱脂作用などの性質が工業では広く利用されている。

### 3.3 製紙業と水酸化ナトリウム

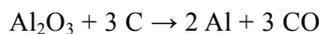
一般に用いられているクラフト法と呼ばれるパルプ製造では、「蒸解工程」で $\text{NaOH}$ と硫化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}$ )を主成分とする薬液をチップに加え、約 $170^\circ\text{C}$ で加熱して中間層のリグニン(植物の木化に関する高分子のフェノール性化合物で木質素とも呼ばれる)を選択的に溶出・除去して繊維を取り出している。

「漂白工程」では、① $\text{Cl}_2$ 処理、②アルカリ抽出、③次亜塩素酸塩( $\text{NaClO}$ )または二酸化塩素( $\text{ClO}_2$ )処理、④アルカリ処理、⑤ $\text{ClO}_2$ 処理と、5段漂白が多く採用されている。しかし最近では、 $\text{O}_2$ や過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、オゾン( $\text{O}_3$ )を使用する方法が採用されてきている。

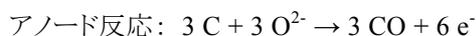
### 3.4 アルミナを溶解する水酸化ナトリウム

アルミニウムの原料のボーキサイトは40~60%しかアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を含まない。主な不純物は酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )である。バイヤー法では、ボーキサイトを $\text{NaOH}$ の熱溶液( $250^\circ\text{C}$ )に溶解して、溶解しない $\text{Fe}_2\text{O}_3$ をろ過により除去し、その溶液を冷却して沈殿させて水酸化アル

ルミニウム( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )を取り出す。それを  $1,050^\circ\text{C}$  に加熱すると  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が得られる。アルミナの融点は  $2,050^\circ\text{C}$  であるが、氷晶石( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )とフッ化ナトリウム( $\text{NaF}$ )からなる熔融塩( $1,010^\circ\text{C}$ )には溶解する。それを、炭素電極(グラファイト電極、黒鉛電極)を用いて電気分解して金属アルミニウム( $\text{Al}$ )を得る。



上記の反応式だけを見れば製鉄と同じように炭素( $\text{C}$ )で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を還元できるように見えるが、熱力学的にそれは不可能であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  から格子酸素( $\text{O}^{2-}$ )を奪い取るには電気エネルギーを使って還元することが必要である。両極での反応は次式で示される。



#### 4. 塩素の用途

1774年に K.W. Scheele(スウェーデン)が、塩酸( $\text{HCl}$ )と二酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )を反応させて塩素ガス( $\text{Cl}_2$ )を分離したが  $\text{Cl}_2$  が元素であるとの認識はなかった。



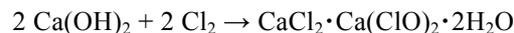
しかし、1810年に H. Davy(英)が元素であると確認し、気体が黄緑色であるため、ギリシャ語で「黄緑色」を意味する  $\chi\lambda\omega\rho\omicron\varsigma$  (Chloros)をとって chlorine と命名したのである。なお、塩酸は 800 年頃、錬金術師の J.I. Hayyan、別名 Geber(イスラム帝国)が  $\text{NaCl}$  と硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )を反応させた際に発見しており、17 世紀に J.R. Glauber(独)は硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )の合成にあたって  $\text{NaCl}$  と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を使い、その際に  $\text{HCl}$  を発生させた。

食塩電解により製造された  $\text{Cl}_2$  のわが国の用途を 2011 年度の値でみると、70%以上がガスのままパイプにより移送されて塩化ビニル(35%)などの製造に使われ、残りが液体塩素( $\text{Cl}_2$ , 12.8%)、合成塩酸( $\text{HCl}$ , 9.1%)、次亜塩素酸ソーダ( $\text{NaClO}$ , 3.5%)、高度さらし粉( $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ , 0.7%)などの製造に使われ、それらが多様な工業プロセスに供されている。

##### 4. 1 さらし粉の発明が産業革命を加速

18 世紀後半にはいってイギリスは機械工業に大きな発展があり、当時アメリカなどの植民地から入ってくる綿を使った織物工業の発展が期待されていた。1771 年には R. Arkwright(英)が水力紡績機(綿から糸)を発明し、

1776 年に J. Watt(英)が業務用に実働する蒸気機関の製作に成功したのを受けて、1785 年には E. Cartwright(英)が蒸気機関で動く機械式織機(糸から布)を完成させた。しかし綿布の漂白工程に時間を要し、全体の生産システムのネックになっていた。漂白工程は、灰汁による煮込み(アルカリ処理)、天日晒、酸処理(酸敗したミルクに布を浸して裸足で踏む)の繰り返しに 6 週間~3 ヶ月も要したのである。1750 年代中頃、乳酸を硫酸に代える方法で酸処理時間が大幅に短縮されたが、それ以外の工程は昔のままであった。1785 年に  $\text{Cl}_2$  が漂白作用を示すことを発見した C.L. Berthollet(仏)が  $\text{Cl}_2$  を水に溶かした溶液に少量の生石灰( $\text{CaO}$ )と灰汁を加える漂白液を発明した。彼は 1789 年に  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液に  $\text{Cl}_2$  を溶解させた「ジャヴェル水」(Javel: 地名)を製造したが、ジャヴェル水は保存や輸送に難があった。これらの技術蓄積を背景として 1799 年に C. Tennant(英)は、消石灰( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )と塩素を反応させてさらし粉を発明したのである。この発明により天日晒が不要になり、英国の木綿工業は大いに発達した。

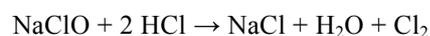


##### 4. 2 殺菌・漂白剤としての次亜塩素酸ナトリウム

$\text{NaOH}$  水溶液に  $\text{Cl}_2$  を通じると次亜塩素酸ナトリウム( $\text{NaClO}$ )が得られる。これは液体の塩素系漂白剤、消



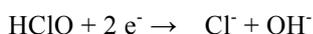
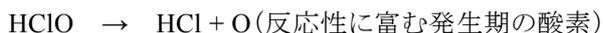
毒剤、殺菌剤として上下水道やプール水の殺菌、野菜・果実の消毒、業務用風呂水の殺菌、各種細菌、ウイルス・医療器具・リネンの消毒の滅菌などに使用されている。なお、 $\text{HCl}$  などの強酸性物質(トイレ用洗剤等)と混合すると、次式のように有毒な  $\text{Cl}_2$  が発生するので注意が必要である。



水泳用プール水の殺菌には、 $\text{NaClO}$ 、さらし粉、 $\text{ClO}_2$ 、あるいはトリクロロイソシアヌル酸などの酸化性の薬品が使用されている。

細菌の細胞質は形質膜と細胞壁で覆われている。イオンは細胞壁を透過できるが、リン脂質二重層を基本構造としている形質膜を透過できない。何故なら形質膜内部に脂肪酸の疎水性層が形成されているからである。すなわち次亜塩素酸イオン( $\text{ClO}^-$ )は形質膜を透過できないが次亜塩素酸( $\text{HClO}$ )は細胞壁も形質膜も透過し

て細胞質に達し、そこでも殺菌機能を発揮できる。NaClOを水に溶解するとNa<sup>+</sup>、OH<sup>-</sup>、ClO<sup>-</sup>、HClOが生じる。HClOのpKaは7.5であり、プール水のpHの範囲が定められているpHが5.8～8.6の領域ではpHの値が低いほどHClOの割合が増加し、pHが8.6より高い領域では、解離していないHClOの割合は極めて低い。HClOやClO<sup>-</sup>は共に強力な酸化作用を示す。酸化とは酸素を相手に与えるか水素や電子を相手から奪う作用であり、HClOの場合には次に掲げた式が考えられる。



塩素系消毒剤の特長としては、消毒の効果が大きくて確実、消毒の効果が後々まで残留(残留効果)、大量の水に対しても容易に消毒可能、残留塩素の測定が簡単で維持管理が容易、などが挙げられる。

#### 4.3 「日本発」の酸性電解水(次亜塩素酸水)

電解水は、電解質を含む飲用適の水の電気分解によってつくられ、飲用に供するもの(飲用アルカリ性電解水;通称「アルカリイオン水」と、衛生管理に使われるもの(次亜塩素酸水や電解次亜水など)に大別され、ここでは後者について述べる。電解水の製造装置は目的とする電解水の性質に応じて一室型、二室型、三室型が有る。一室型の場合、水道水に微量の塩酸水が添加された水が電気分解されると、陽極ではCl<sup>-</sup>が酸化されて生じたCl<sub>2</sub>が水と反応してHClOとHClを生じる。陰極では水素イオン(H<sup>+</sup>)が還元されて水素が生じ、両極室が分離されていないので全体の反応式は次式で表される。

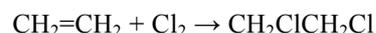


この場合の電解水は「微酸性電解水(pH=5.0～6.5)」と呼ばれ、塩酸水の代わりに食塩水を添加して電解したものは「電解次亜水(pH>7.5)」と呼ばれる。電解次亜水は微～弱アルカリ性であり、NaClO希釈液と同等性がある。二室型では水道水に微量のNaClが添加されて電気分解される。陽極ではO<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>、HClO、HClが生成し、生成したCl<sub>2</sub>は水と反応してHClOとHClを生じる。陽極液のpHが2.7以下ではHClOは解離せずに存在し、強力な殺菌・酸化作用を示す「強酸性電解水(pH=2.2～2.7)」となる。

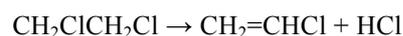
一方、陰極室では水が還元されて水素とOH<sup>-</sup>が生じ、「強アルカリ性電解水(pH=11～11.5)」が生成する。酸性電解水については、上記の3種類のほかに「弱酸性電解水(pH=2.7～5)」がある。強酸性電解水は医療機器(手術時手洗・内視鏡消毒)の洗浄殺菌に使用されるほか、上記の全ての酸性電解水は「食品添加物(殺菌料)」として国から認可されており、各電解水のpH領域や有効塩素濃度に応じて、家庭、惣菜工場、給食センターなどの厨房で、ほとんどの食材、調理器具、布巾、調理台、床、壁などの洗浄殺菌(食材が傷まず、手も荒れない)に使用されている。前項(4.2)で説明したNaClO水溶液も殺菌に有効であるが、強酸性電解水(有効塩素40ppm)は高濃度(1,000ppm)のNaClOに匹敵する抗菌・抗ウイルス活性を示す。その理由は、NaClO水溶液はアルカリ性なので殺菌因子であるHClOの存在率が5%以下に留まり、95%以上が活性の微弱なClO<sup>-</sup>として存在するのに対し、強酸性電解水ではHClOの存在率が約90%であるためである。酸性電解水は、NaClO水溶液では殺菌が困難な結核菌、ノロウイルス、黒カビ、青カビなどにも殺菌効果を示す。また、アルカリ性であるNaClO水溶液は粘膜障害性があるので取扱いに注意を要するが、酸性電解水は水道水感覚で利用できる「日本発」の技術の成果である。

#### 4.4 塩ビ(ポリ塩化ビニル)

Cl<sub>2</sub>は種々の用途があるが、使用量としては塩ビの原料としての利用が群を抜いている。塩ビ(ポリ塩化ビニル、塩化ビニール、ビニール)は、塩化ビニルモノマー(クロロエチレン)を重合させた製品である。まず、塩化鉄(FeCl<sub>3</sub>)を触媒としてエチレン(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)と塩素を反応させ、1,2-ジクロロエタン(エチレンジクロライド、CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>Cl)とする。



つづいて1,2-ジクロロエタンを高温高压で分解すると塩化ビニル(CH<sub>2</sub>=CHCl)と塩化水素が生成する。



この塩化ビニルモノマーを付加重合させると、二重結合(C=C)が開いて一重結合の炭素骨格(C-C)が3次元に広がったポリ塩化ビニルになる。柔らかなポリ塩化ビニルにするためには重合時にフタル酸エステルなどの可塑剤が加えられる。

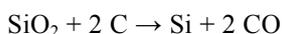
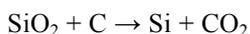
#### 4.5 サランラップと塩素

1872年にF. Baumannが塩化ビニリデン( $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ )を発見した。この重合物の加工は容易ではなかったが、戦時中は火薬などの防湿用フィルムとして利用されていたという。戦後、Dow Chemical社がこのフィルムを民生用に応用する検討をしていたところ、同社の二人の技術者がレタスをポリ塩化ビニリデンフィルムで包んでピクニックに行き重宝した。これがきっかけとなり食品の保湿や保管用としての用途が注目され、ひろく販売されるに至った。食品用に使うことに気付いたこの二人の技術者の妻、サラ(Sarah)とアン(Ann)の名前にちなんでサランラップ(登録商品名)と名付けられたという。わが国ではクレラップという登録商品名でも市販されている。

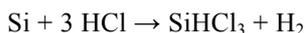
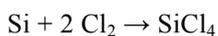
塩化ビニリデン( $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ )には二重結合があるので、 $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ だけでも重合できるが、重合物の性質を制御するために、二重結合を持つ他のモノマーと共重合させる場合が多い。例えば  $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$  と塩化ビニル( $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ )との共重合である。 $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$  を50%以上含む樹脂がポリ塩化ビニリデンと呼ばれる。ポリ塩化ビニリデンは、無色透明、熱安定性、自己粘着性、ガスバリア性、防湿性、適度な弾性、難燃性、耐水性、耐薬品性など、実に多様な特長を有している。

#### 4.6 高純度シリコンの製造には塩素

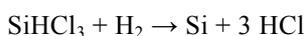
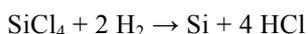
IT産業の核心材料である超高純度シリコンの原料は珪砂( $\text{SiO}_2$ が主成分)である。まず、電気炉内で珪砂と木炭を加熱して珪砂を還元し、金属シリコン(Si)を得る。その純度は99%程度である。



このSiを $\text{Cl}_2$ またはHClと反応させて $\text{SiCl}_4$ や $\text{SiHCl}_3$ とし、蒸留して高純度化する。高純度化するために蒸留可能な $\text{SiCl}_4$ や $\text{SiHCl}_3$ に変換するのである。



更にそれらを水素で還元して超高純度シリコンを得る。



なお、この超高純度シリコンを単結晶化しないとIC用の半導体として利用することができないので、チョクラルスキー法などで単結晶化し、それをスライス・研磨してシ

リコンウェハーにする。つぎにシリコンウェハー表面の半導体特性の精密加工、回路設計をしたのちに切断し、数ミリの角の集積回路素子(シリコンチップ)に仕上げる。

#### 4.7 塩素化合物の処理、リサイクル

ダイオキシン類の発生が社会的に大きく取りあげられた時代があった。ダイオキシン類(Dioxins and dioxin-like compounds)は、ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン(PCDD)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDF)、ダイオキシン様ポリ塩化ビフェニル(DL-PCB)の総称であり、これらは類似した毒性を示す。

ダイオキシン類は主に塩素を含む有機化合物が低温燃焼すると発生することがあり、ダイオキシン類を環境に排出しないことが何よりも大切である。近年わが国における現在のダイオキシン類の排出量は大幅に減少している。ハロゲン化有機化合物は可燃性溶剤と共にできる限り高温(800℃以上)で焼却し、その際のスクラバーの洗浄液にはNaOH水溶液を使用することが必要である。要するに、ダイオキシン類の排出を抑えるには、分別回収、高温焼却、排ガスのアルカリ処理が重要である。また、塩ビ製品はリサイクルが進み、回収・洗浄・粉砕された塩ビの一部は外国に輸出されている。

環境省はダイオキシン類に関して、大気(一般環境、発生源周辺、沿道)、公共用水域・水質(河川、湖沼、海域、底質)、地下水質、土壌(一般環境把握調査、発生源周辺把握調査)等を調査し、「ダイオキシン類に係る環境調査結果」としてまとめ、同省のホームページに載せている。

#### 5. まとめ

一大基幹産業であるソーダ工業においては、NaClを構成する $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ とを切り離し、NaとClを含むそれぞれの化合物にして使用する。製品の分子構造に含まれるCl或いはNaは、主役として製品の性質に寄与することもあれば、脇役あるいは黒子として働く場合もある。塩は既にわたし達の生活の中に深くとけ込み、豊かで快適な生活を創出している。

Cl原子を構造中に含む有機高分子を低温焼成した場合に発生し得るダイオキシン類は、分別回収の普及や高温焼成処理によって大幅に減少した。NaCl由来の製品に限らず、リサイクルや高度な処理技術の普及は

持続性社会構築を保証するものであり、定着しつつあるこの流れが一層確実なものになることを期待したい。

なお、塩の工業用途はソーダ工業に限らない。ボイラー用の水は、ボイラー内壁に沈着物をつくる原因となるカルシウムイオン( $\text{Ca}^{2+}$ )やマグネシウムイオン( $\text{Mg}^{2+}$ )を除去するため、イオン交換樹脂を使って軟水化されている。そのイオン交換樹脂の再生には塩水が使用される。このようにソーダ工業以外の工業分野での塩の利用も興味深いのが本講演では割愛する。

## 質疑応答



合田 康秀 日本塩工業会技術部会長

【合田】高須先生、どうもありがとうございました。塩が化けて塩素とナトリウムになって、非常に世の中の役に立っているということについて、歴史を交えてお話いただきました。何かご質問がございましたら、挙手をお願いします。如何でしょうか？

どなたもご質問がないようですので、私から質問させていただきます。

日本塩工業会では、需要全体の10%ぐらいしかございませんが、食用の塩を扱っております。ソーダ工業では、たぶん単価の問題だとは思いますが、天日塩を使用していると聞いています。純度が一番重要だとは思いますが、ソーダ工業として使う塩は食品用の塩とどのような点が違うのでしょうか？また、ソーダ工業では、どのような物質が不純物として扱われるのでしょうか？先生のご専門ではないとは思いますが、分かりましたら教えてくださいたいと思います。

【高須】まず、天日製塩ということで、いろいろなゴミが混在するので、ゴミを除去しなければなりません。それは比較的簡単です。それから、金属イオンとして多く含まれていやなのは、カルシウムイオンとマグネシウムイオンです。これらが混在していると電解時に膜に沈着するため、それを避けるために、それらを除去するプロセスがあります。また、その他のイオンも除去する工程があります。食用にする分にはマグネシウムはおいしいとか、不純物の効用もありますが、電解用には極めて高純度が要求されます。

要旨集22ページの図9の右上の方に高濃度塩水と記載されていますが、これはこうしたプロセスを経た高濃度・高純度な塩水ということです。

【合田】ありがとうございました。時間が来てしまいましたので、このへんで終了したいと思います。高須先生に最後の感謝を込めて拍手をお願いします。どうもありがとうございました。