ポスター発表

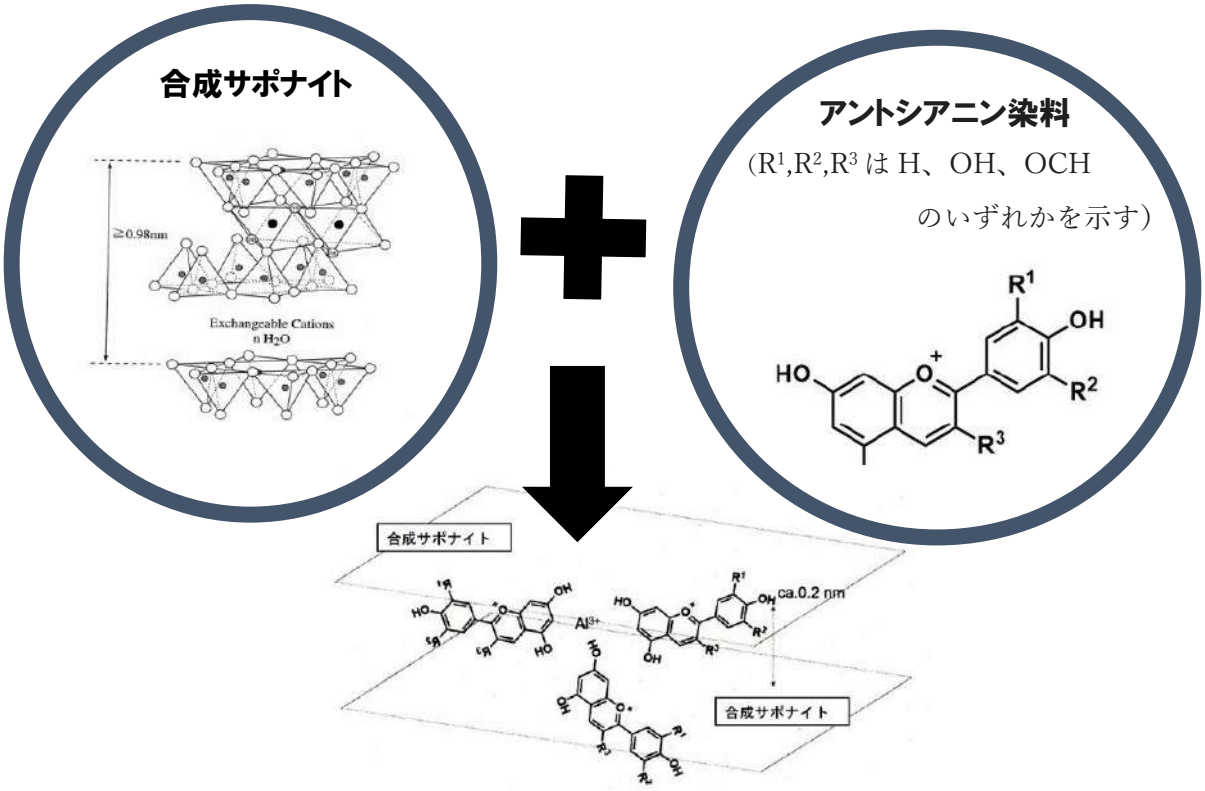
—Poster Presentation—

紫キャベツからのアントシアニン色素の定着の検討
～合成サポナイトとの複合化～

国立愛媛大学附属高等学校
井上櫻子・児玉ひなの
指導教員：菅琢哉

研究概要

アントシアンはブドウや紫キャベツなど、植物界において広く存在する色素である。紫キャベツなどは、新鮮さが重要なため、古くなったものは大量に廃棄されている。その再利用方法について研究を行った。アントシアニン色素はただ抽出するだけでは、すぐに色落ちしてしまう。色素を安定化させるために、エタノールで抽出したアントシアニン色素液に様々な金属イオンを加えて、錯体を合成し、色の変化の経過を観察した。また、アントシアニン色素液、アルミニウムイオンを配位させた錯体を合成サポナイトという粘土鉱物に吸着させ、色素の固体吸着時の色の変化、色素の定着具合を観察した。またアントシアニン、そのアルミニウムイオン錯体、これらを合成サポナイトに吸着させたものを UV 測定やそれを物質特有の回析パターンから物質を構成している成分の面間隔を知る XRD 測定を行い、構造の分析を行った。アントシアニン抽出液の活用方法としてハンカチなどに媒染剤を用いての染色を試みた結果、きれいなハンカチを作成することができた。これにより、多量に廃棄される紫キャベツの再利用方法の一つとして、食品ロス問題解決の糸口となることもわかった。



合成サポナイトに吸着されたアントシアニンアルミニウム錯体分子の吸着状態の予想図

1.　背景と目的

日本では、年間 2,531 万トンの食品廃棄物が出されているが、そのうちの 600 万トンはまだ食べられるのに廃棄される食品である。その中でも紫キャベツは飲食店などにおいて、サラダやコールスローに用いられる。新鮮さが重要となるために鮮度が落ちると廃棄される量も多くなる。そこで私たちは食品ロス問題解決に向けて、紫キャベツを再利用する方法の検討を行い、紫キャベツから抽出できる色素の利用に注目して研究を行った。

2.　方法

・紫キャベツ(60g)を細かく刻み、お茶パックに入れる。それをエタノール(200mL)が入ったビーカーに入れ沸騰後５分間加熱する。

・加熱後の抽出液から 20mL ずつ２つのビーカーに分けて、硝酸アルミニウム水溶液 4mL、2mol/L 酢酸水溶液 4mL を加え、色の変化を観察した。

・上記で作成したもので UV 測定を行った。

・アントシアニン溶液で作成した 3 種類の溶液をそれぞれ 10mL ずつを合成サポナイト(1g)と混ぜ色素を吸着させた。

・上記で作成したもので XRD 測定を行う（XRD 測定とは、物質特有の回析パターンから物質を構成している成分の面間隔を知る方法）。

・クエン酸と重曹の飽和溶液を用意し、作成した色素液とクエン酸（または重曹）を布に色が定着するまで交互につけ、バットに置き放置する。

・より色が鮮やかだった硫酸アルミニウム水溶液を使ってハンカチを同じ要領で行う。

3.　結果

(1)　色素抽出

表１．アントシアニン色素の抽出後の日数経過にともなう色の変化

	直後	３日後
加熱後		

抽出後、加熱のものと未加熱のものと比較すると、

・加熱後のものは色が鮮やかになる

・加熱後のものは時間が経っても紫色の色が落ちず安定する

(2)　イオンによる変化と UV 測定

表２．アントシアニン溶液に添加物を加えた時の色素変化

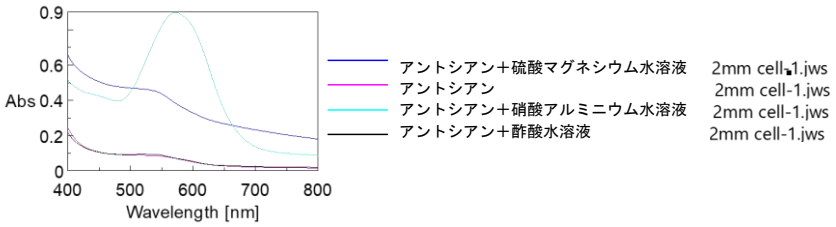
	変化前	変化後
アントシアン ＋硝酸アルミニウム		
アントシアン ＋酢酸水溶液		

・アルミ二ウムイオンを加えると、濃青色になった

・酢酸を加えると鮮やかで透明度のありそうな濃いピンク色になった

・UV 測定の結果からアントシアニンができていることが分かった。（図１）

図１．アントシアニン溶液と錯体の UV 測定結果



＜測定条件＞
２ｍｍ　セル
エタノールでベースライン

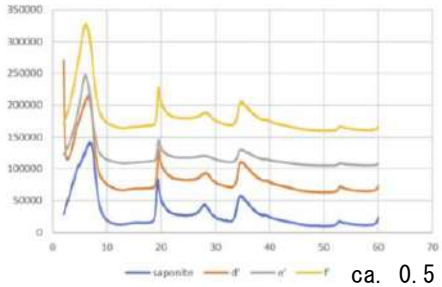
(3) 合成サポナイトと吸着と XRD 測定

表３．アントシアニン溶液と合成サポナイトの吸着の様子

	吸着前	吸着後
アントシアン ＋硝酸アルミニウム ＋合成サポナイト		
アントシアン ＋酢酸 ＋合成サポナイト		

・吸着前と吸着後の色の変化はない。
・吸着させた直後は色がそれぞれ異なっている。
・XRD 測定の結果は以下の図２の通り。

図２　XRD の測定結果



青 合成サポナイトのみ
d` アントシアン＋合成サポナイト（１g）
e’ アントシアン＋Al(NO₃)＋合成サポナイト（1g）
f’ アントシアン＋CH₃COOH＋合成サポナイト（１g）

ca. 0.5 nm

(4) 色素染め

表 4. 染色直後の布の様子

	クエン酸	重曹
アントシアン ＋硝酸アルミニウム		
アントシアン＋酢酸		

表５．染色３日後の布の様子

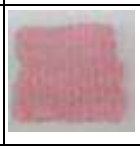
	クエン酸	重曹
アントシアン ＋硝酸アルミニウム		
アントシアン ＋酢酸		

表６．タオル染色の様子

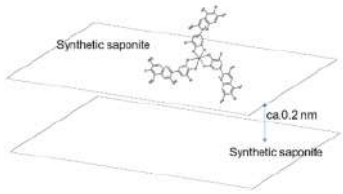
アントシアン ＋硝酸アルミニウム	直後	３日後	アントシアン ＋硝酸アルミニウム	直後	３日後
クエン酸			重曹		

重曹につけた布は元の溶液からも 3 日経った後も色が大きく変化したがクエン酸につけた布はあまり変化がない。タオル生地では重曹で作成したタオルは３日経つと色が抜けてしまった。

4. 考察とまとめ、今後の課題

今回の研究結果より、アントシアンは加熱することによって紫色の色素が安定すること、アルミニウムイオンや酢酸の影響で色素が安定することがわかった。また、アルミニウムイオンをアントシアンに加えた錯体について、色素吸着させた合成サポナイトとその際に残ったろ液について、XRD 測定、UV 測定の結果、アントシアニンは図３のような構造で表面に吸着していることがわかった。合成サポナイトの層間に、アルミニウムイオンが入り込んでいると考えられる。

図３．予想される合成サポナイトに吸着されているアントシアニン分子の吸着状態



また XRD 測定の結果、合成サポナイトは 0.2 ㎜程度しか層間が広がっていなかった。
これらの測定結果から合わせて考えると、アントシアニンの OH のところで６配位している可能性があることが推測される。また、草木染を行う方法では本来の目的であるアントシアン色素の活用方法を見つけることができた。ハンカチの生地やタオル生地では媒染剤としてクエン酸を使って作成した布のほうが時間が経っても色が抜けないため、実用化に向いていることがわかった。廃棄する紫キャベツからアントシアニン色素を抽出し、ハンカチやタオルを染めて再利用する方法を見つけることができたため、食品ロス問題の解決策として、期待できることがわかった。今後は、媒染剤として重曹を使って染めたタオルでも時間が経っても色が抜けないような方法を探し、さらなるアントシアニンの活用方法を探りたい。

４．補足

本研究の一部は、論文として以下に掲載予定である。

S.Inoue,H,Kodama et al.,Clay Science 25,2021,10.11362/jcssjclayscience.MS-21-8, in press

５．謝辞

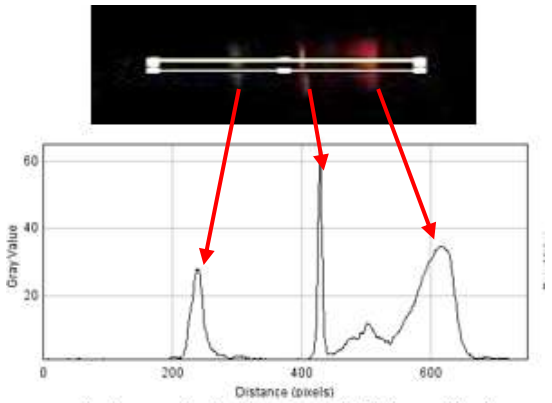
本研究をすすめるにあたり、適切な指導を賜った愛媛大学附属高校の菅琢哉先生に感謝いたします。また、愛媛大学大学院理工学研究科佐藤久子教授には大学でしかできない測定や研究に必要なデータの提供、助言などをしていただき、感謝いたします。

アセチレンの爆発後に見える赤い炎は何か？

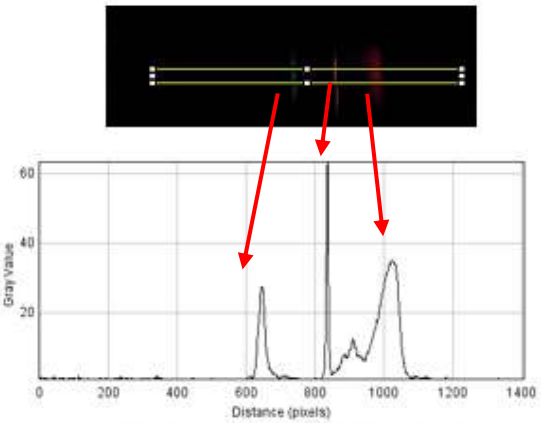
大阪府立高津高等学校
津田　歩風　　竹本　月乃　　細田　実桜子　　山口　空輝
平安　陸斗　　福井　達也　　西村　心
指導教員：藤村　直哉　　唐谷　ゆふ

研究概要

アセチレンと空気の混合気体の燃焼実験を行っている際、空気を十分に加えると、青白い炎とともに爆発音が鳴り、大きな爆発を起こすことが確認できた。その際、その燃焼の様子をビデオで撮影したところ、赤色の炎が青白い炎の後でわずかな時間差で燃焼していくことが下図のように見られ、この現象に興味を持った。そこで、アセチレンの爆発後に赤い炎が見える原因を研究した。研究方法は、USB 分光器と簡易分光器を使用してスペクトルを測定し比較するものである。その結果、アセチレンの赤い炎は Ca の炎色反応であることが分かった。



Caの炎色反応(バーナー)「簡易分光器」



」　アセチレンの赤い炎「簡易分光器」

1. 研究背景・目的

アセチレンと空気を１：７の割合で混合し燃焼させたとき、青白い炎とともに爆発音が鳴り、大きな爆発が起きる。その様子を動画で撮影し、スロー再生したところ、青白い炎が見えた後、僅かな時間差で赤い炎が確認できた。アセチレンバーナーの炎が青白い炎になることから、爆発のときに見られた青白い炎の正体は、アセチレンの燃焼によるものだと考えられる。しかし、赤い炎の正体については不明である。そこで、赤い炎の正体について調べることにし、２つの仮説を立てた。1 つ目（仮説１）は、高温の燃焼ガス（二酸化炭素や水蒸気など）が赤い光を放出しているという仮説である。燃焼ガスが光を出すことによってエネルギーが放出され続け、エネルギーが減少することによって、青白い色の炎から赤色の炎へ変化していくというものである。その仮説を、分光学がご専門の先生にお聞きしたところ、空気中に微量に含まれる Na の炎色反応が出ているのだろうとご助言をいただいた。そこで 2 つ目（仮説２）として、赤い炎の正体は燃焼気体中に含まれている炎色反応であるという仮説を立てた。Na の炎色反応というご助言だったが、Na の炎色反応にしては色味に少し違和感を感じたので、アセチレン生成の際の副生成物である $Ca(OH)_2$ による Ca の炎色反応ではないかと考えた。実験に用いたアセチレンは、カーバイド CaC_2 と水を反応させ、発生した気体を水上置換で捕集しているため、アセチレンガス中にも微量の Ca^{2+} 含まれており、これによってカルシウムの橙赤色の炎色反応が生じていると考えた。

これらの仮説を検証するため、USB 分光器と DVD 分光器とデジカメを組み合わせた簡易分光器によって、バーナーで見られるカルシウムの炎色反応と爆発時のスペクトルを測定して比較した。

2. 研究方法

2-1. USB 分光器によるスペクトル測定

（１）ガスバーナー上の炎の Ca の炎色反応のスペクトル

自作のアトマイザー（霧吹き）（図 2）を使用して、塩化カルシウム水溶液のミストをガスバーナーの空気口にチューブで導き、その際に生じたガスバーナー上の炎の Ca の炎色反応のスペクトルを USB 分光器[1)] で測定した。

図２　自作のアトマイザー（霧吹き）

（２）アセチレン爆発時の炎のスペクトル測定

CaC_2 を水と反応させ、発生した気体（アセチレン）を、水上置換で試験管に 1／8 捕集した。試験管内に残っている水を空気に置き換え、アセチレンと空気の割合を 1 : 7 にした試験管（水を少し残し）内で気体を十分に混合させて点火し、爆発時の炎のスペクトルを USB 分光器[1)] で測定することを試みた。

2-2　簡易分光器によるスペクトル測定

アセチレンの爆発時の瞬間のスペクトルを USB 分光器を用いて記録することができなかったためデジタルカメラのレンズ部分に簡易分光器（図 3、図 4）[3] を取り付け、分光スペクトルを撮影し、アメリカ国立衛生研究所 NIH で開発された画像処理ソフトウェア ImageJ を利用して、分光された炎の赤い炎の一部分を切り取りグラフ化した。

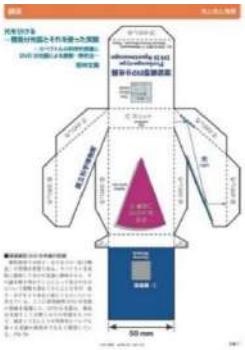


図 3　簡易分光器の型紙

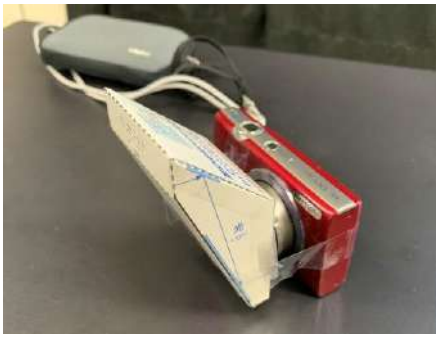


図 4　簡易分光器を接続したデジタルカメラ

（1）ガスバーナー上の炎の Ca の炎色反応

2-1（1）と同じ方法で作った Ca の炎色反応を簡易分光器で撮影し、画像処理してスペクトルチャートを作成した。

（2）アセチレン爆発時の炎のスペクトル測定

2-1（2）と同じ方法で作ったアセチレン爆発時の炎を簡易分光器で撮影し、画像処理してスペクトルチャートを作成した。

3.　結果

3-1　USB 分光器を用いたバーナー上の炎の Ca の炎色反応のスペクトル

Ca の炎色反応をグラフ化したところ図 5 のようなグラフが見られた。

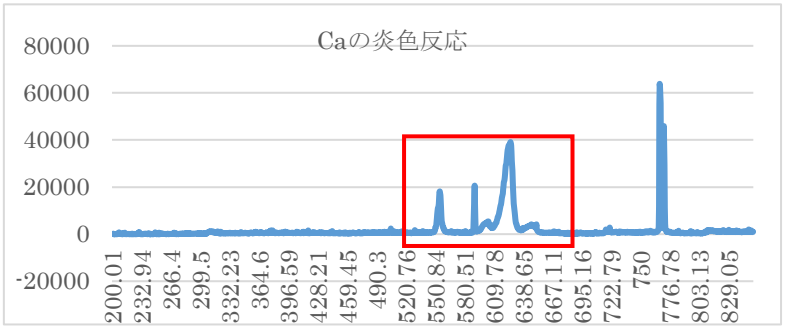


図 5.　Ca の炎色を USB 分光器で測定したスペクトル

3-2　簡易分光器によるスペクトル

バーナー上の Ca の炎色反応のスペクトル（図 6）をグラフ化したところ図 7 のようなグラフが見られた。また、アセチレンの爆発時に出る赤い炎のスペクトル（図 8）をグラフ化したところ図 9 のようなグラフが見られた。横軸はピクセル数で波長に対応している。

図 6　Ca の炎色反応をデジタルカメラで撮影した写真

図 8　アセチレンの赤い炎をデジタルカメラで撮影した写真

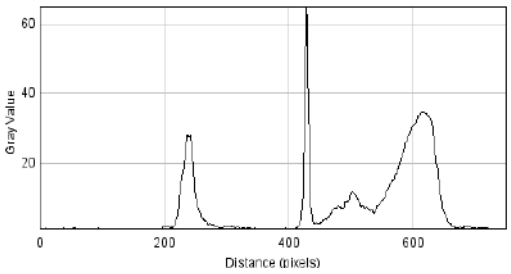


図 7　図 6 を ImageJ でグラフ化したスペクトル

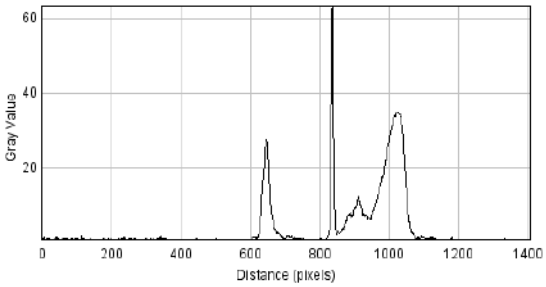


図 9　図 8 を ImageJ でグラフ化したスペクトル

4. 考察

図 5 のグラフには Ca に特徴的な 550nm、590nm、620nm の 3 本の輝線スペクトルが現れている。アセチレンの爆発時の分光スペクトルは、USB 分光器では取得することができなかった。図 7 より 3 本の輝線スペクトルがあるので図 5 と照らし合わせるとほとんど同じグラフの形が見られ、簡易分光器で正確に Ca に特有の輝線スペクトルを観測できていることがわかる。また、図 9 にも同様の 3 本の輝線スペクトルがあるので、図 7 と照らし合わせるとほとんど同じグラフの形が見られ、仮説 2 のようにアセチレンの赤い炎は Ca の炎色反応だと考えられる。また、アセチレンガスを入れた試験管内の気体をイオン交換水で洗浄すると炎の赤色は薄くなることから高温の燃焼ガスが赤色の光を出しているという仮説 1 は正しくないと考えられる。

5. 結論

アセチレンが爆発した後に発生する赤色の炎は、アセチレンが発生した時と同時に発生する $Ca(OH)_2$ の Ca^{2+}がアセチレンを爆発させた後の炎色反応であったことが分かった。

6. 参考文献

1）吉村洋介(2021)　入門化学実験：最初の実験　炎色反応
http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/ubung/yyosuke/introexp/expx/introexpcom_x_flame.htm
2）板倉聖宣・湯沢光男(2008)　光のスペクトルと原子　仮説社
3）若林文高(2017)　化学と思考 65 巻 2 号　76－79　光を分ける―簡易分光器とそれを使った実験－スペクトルの科学的意義と DVD 分光器による観察・解析法―

7. 謝辞

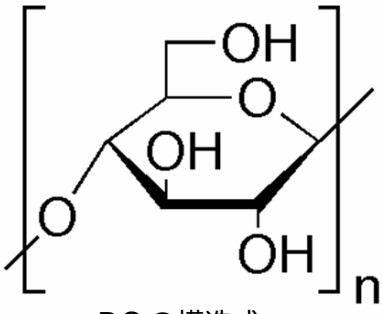
本研究の実施にあたり島津製作所の皆様に有益なご助言をいただきました。心より感謝申し上げます。

バクテリアセルロースを用いたストローの開発と評価

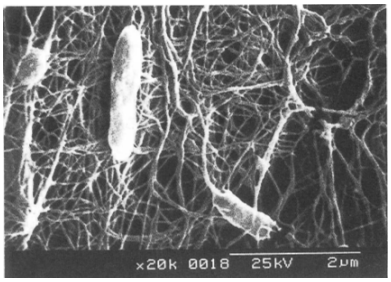
福島県立福島高等学校　（スーパーサイエンス部）
村田美咲・氏家陽菜・本間瑛心・野里彩乃
指導教員：髙橋昌弘

研究概要

バクテリアセルロース（BC）は、繊維の細さが植物性セルロースの 100 分の 1 程度で、生分解性・耐水性に優れており、成分上人体への影響がないという特徴がある。そのため、BC から作製するストローは環境へ影響を与えないといえる。我々は、BC を恒温槽内で培養して膜を作成後、オーブンで乾燥させ、らせん状に巻き、ストローを作成することに成功した。その後、BC ストローを含む材質の異なるストローを純水に浸し質量変化率を比較する評価と、pH の異なる液体に BC ストローを浸し質量変化率を比較する評価の二つの耐水性評価と、BC ストローと紙ストローの切り取り片を使用した引っ張り強度の測定によるストローの強度評価を行い、使用想定時間である 60 分以内であれば問題なく使用できるということを見出した。



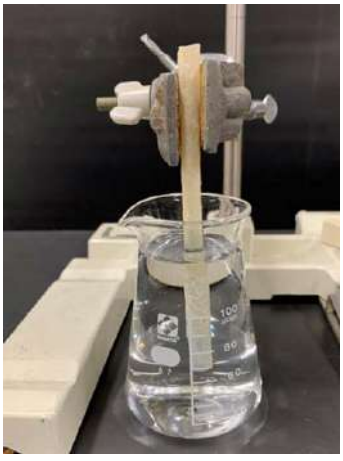
BC の構造式



BC の繊維

←強度評価

耐水性評価→



1. 研究背景と目的

今日、世界中で大量のプラスチックゴミが排出され、海洋の生態系に深刻な影響を及ぼしている。この問題の解決のため、紙ストローの導入が進められているが、耐水性・使用感が不十分である上に原料である紙の消費量増加につながり、森林伐採の増加が懸念される。

そこで我々は、酢酸菌が生成する木材を一切用いないセルロース繊維であるバクテリアセルロース（BC）に着目した。BC は生分解性に優れ、成分上人体に影響しないという特性を持つ。また、植物性セルロースの約 100 分の 1 の細かさという緻密な構造を持つため、耐水性にも優れている。

加えて、BC の一種である酢こんにゃくは、静置発酵法という酢の製造過程で廃棄されてしまうものであるが、この伝統的な製造法を守る酢店が東北で唯一福島県にのみ存在する。大手メーカーの台頭によりこれらの酢店が減少する中、我々は酢こんにゃくを用いて BC ストローを作製することで伝統的な造酢産業への新たな付加価値の提案ができるのではないかと考え、本研究を始めた。

本研究は、BC を用いた環境に影響を与えない低コストのストローの作製を通して、世界のプラスチックゴミ削減への貢献、伝統的な造酢産業への新たな付加価値の提案を目的とする。

2. 実験

実験１　BC 膜を用いたストローの作製

【実験方法】

①酢こんにゃくをバットに移し、30℃に設定した恒温槽で 10 日間放置、BC 膜を作製した。

②作製した BC 膜を水で洗い、4 日間、炭酸水素ナトリウム水溶液にして中和した。

③膜を水溶液から取り出し、水で洗った後、60℃設定の電気コンベクションオーブンで 2 時間乾燥させた。

④BC 膜を細長く切り、螺旋状のストローの形状とした。

⑤水分が完全に抜け切るまで加熱乾燥させた。

【結果】酢こんにゃく由来の BC を原料としたストローの作製に初めて成功した。

実験２　BC ストローの耐水性評価（１）

この実験では（質量変化）≒（ストローの吸水率）として各ストローの耐水性を評価した。

【実験方法】

①各ストローを純水に 60 分間浸し、質量と形状の変化を観察した。その際、経過時間ごと（10 秒、5 分、10 分、20 分、30 分、40 分、50 分、60 分）のストローの形状の変化も観察した。

②60 分経過後、実際にストローが使用可能かどうか試飲を行った。

【使用想定条件】一般的な冷たい飲料を想定し、氷なしで使用想定時間 60 分とした。

【比較対象】 BC ストロー　プラスチックストロー　紙ストローA ・B(コーティング除去)

【結果】

・図１のグラフより、実験開始 10 秒(0.167min)時点でBC ストローと紙ストローB において急激な質量の増加がみられた。

・浸水開始 5 分以降の質量変化率はどのストローでも似た傾向がみられた。

・いずれのストローも浸水 60 分後においても正常に使用可能だった。

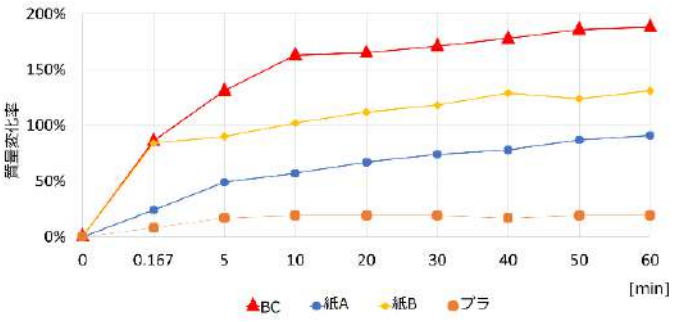


図 1:各ストローにおける時間と質量変化率

実験３　BC ストローの耐水性評価（２）

【実験方法】

①性質の異なる 7 種類の液体を用意し、BC ストローの始めの質量を測定した。

②実験２と同様に各飲料に BC ストローを浸し、経過時間ごと（実験２と同様）に質量を測定した。

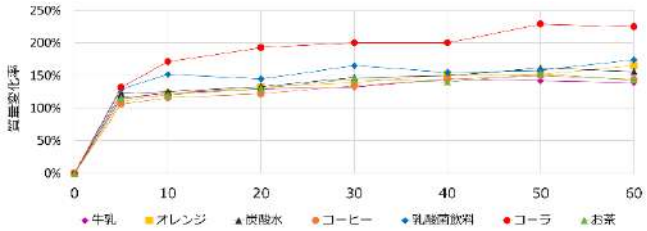


図２：各飲料の質量変化率

【比較対象】

コーラ：pH2　乳酸菌飲料：pH3　オレンジジュース：pH4　炭酸水：pH5　お茶：pH6
コーヒー：pH7　牛乳：pH7

【結果】

・図２のグラフより、コーラと乳酸菌飲料の質量変化率が他の飲料に比べて大きくなっていることがわかった。

・経過時間ごとでは、pH が減少するにつれて、質量変化率は大きくなる傾向が見られた。

・これらのことから、コーラと乳酸菌飲料の質量変化率が大きかった原因は pH に関係があると仮定し、実験４を行うことにした。

実験４　BC ストローの耐水性評価（３）

【実験方法】

①1.0 ㎝×3.0 ㎝に切り取った BC の質量を測定した後、塩酸を用いて pH を 2～7 に調整した溶液に 60 分浸した。

②塩化コバルト紙が変色しない状態まで、表面をオーブンで加熱乾燥させた。

③再度 BC の質量を測定した。

【結果】実験前後での質量変化率を求めたところ、pH4 付近で最大となった。

実験５　引張強度の測定による BC の強度評価

引張強度：一定の大きさのサンプルに張力を加え、破断する時点の最大負荷のこと。本実験では紙と BC の素材としての強度を測定し、ストローの強度として 1 つの指標を示す。

【実験方法】

①紙ストローと BC ストローをシート状に切り開き、1.0 ㎝×3.0 ㎝に切り揃え、それぞれの中央部分 1.0 ㎝を両側から 0.3 ㎝ずつ切り取って、中央が凹のサンプルを作製した（図３）。

②①で作製したサンプルの一部を除き、一定時間（20 分、40 分、60 分）純水に全体を浸した。

③各サンプル、クランプを用いて、4 つの動滑車を組み合わせた実験装置（図３）に設置した。

④デジタルフォースゲージを用いて、サンプルを垂直に引っ張り、破れた際の力を測定した。

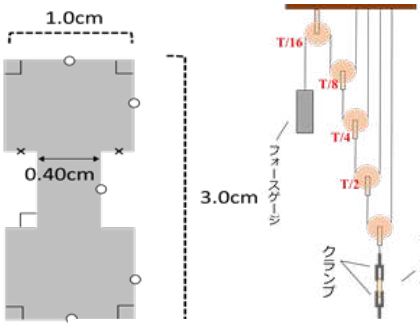


図３：BC の強度評価

【結果】サンプルの引張強度の導出に関し、次のように文字を定義した。

なお本実験では滑車及び糸に働く重力、摩擦を無視し、サンプルは十分に軽いものと仮定した。

g［m/s^2］：重力加速度　　F［N］：実際にサンプルに加わる力

F'［N］：フォースゲージを引く力　　T［N］：引張強度

m［kg］：クランプの質量

力のつり合いより、式（ⅰ），（ⅱ）が成り立つ。

$F=2*4F'$　・・・（ⅰ）　　$F=mg+T$　・・・（ⅱ）

したがって、式(iii)が成り立つ。$T=2*4F-mg$　・・・(iii)
式(iii)をもとに、g=9.80m/s^2, m=0.233kg として、一定時間における紙と BC の引張強度を測定し、強度を評価した。
浸水 0 分時点では、紙の方が引張強度に優れていたが、浸水時間の増加に伴い、その強度は著しく低下した。BC は、急激な引張強度の減少は見られず、その強度は 60 分後も実験開始時とほとんど変化しなかったことから、長時間の浸水に対しても BC の強度は保障されると考えられる。実験５の後、デジタルノギスを用いて、サンプルとして使用した BC 及び紙の実験前の厚さを測定した。なお、測定した 3 回の平均値は以下の通りであった。
紙：0.423(mm)　　BC：0.136(mm)

3. 考察

・実験２の結果より、浸水開始 10 秒における質量の増加は、BC ストローの表面の凹凸に水が付着したことが原因だと考えられる。
・実験４では、水素イオンが多い条件下では、BC の分子間水素結合が切断されやすく、そこに水が侵入しやすくなり質量の増加につながったと仮定した。実験３の結果とある程度の関連性が見られたので、IR スペクトルによる BC の構造解析などの他の手法も用いて、今後も研究を進めていく。その際に加熱乾燥の均一化を行い、より正確な実験結果を得られるようにしていきたい。
・実験５より、BC が紙の約 3 分の 1 の厚さでありながら、急激に強度が減少しなかったのは、BC 特有の緻密な構造により、植物性セルロースに比べて強度が高まるためだと考えられる。

4. 結論と今後の展望

・BC ストローは使用想定時間内であれば、正常に使用可能な耐水性を持っていることがわかった。
・pH と BC ストローの質量変化率には関連性が見られた。
・BC は紙の約 3 分の 1 の厚さでありながら、浸水後も引張強度の大幅な減少が見られなかった。
・成分解析をはじめとする、耐水性・強度以外の面での BC ストローの性能評価を行う。
・IR スペクトルを用いた BC の構造的変化の解析や、衛生面からの安全性の評価を行う。

5. 参考文献

１）伝統的なお酢産業再興作戦～日本独自の発酵産業の文化的・科学的価値～小山絵凪
（愛媛大付属高校）
２）山中茂　　「微生物がつくる超微細セルロース利用研究の最近の進歩」
繊維学会誌 52(3), p115-118, 1996
３）吉永 文弘, 外内 尚人, 渡辺 乙比古　「バクテリアセルロース研究の新展開」
化学と生物, 1997 年 35 巻 11 号 p. 772-779

植物乳液の防虫効果と効果的な利用法について

島根県立浜田高等学校　　坂手　遥

指導教員：福満　　晋

研究概要

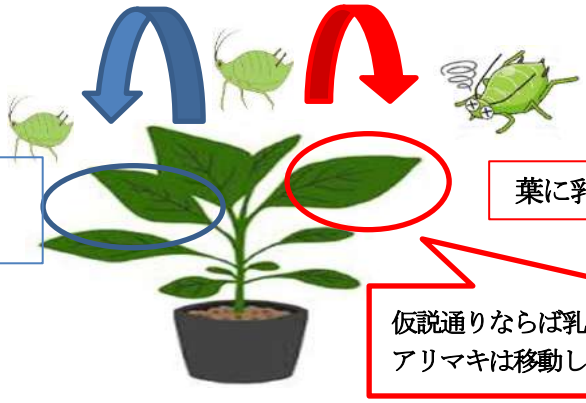
仮説１　植物乳液には葉を食べる昆虫に対して何らかの影響を及ぼす物質が含まれている。

キャベツ(アブラナ科)には虫がつきやすいが、レタス(キク科)に虫がついているのを見たことがない。この２つの野菜の違いは乳液である。レタスは茎の部分を傷つけると、白い乳液を出す。同じように乳液をもつイチジク(クワ科)、クワ（クワ科）、ノゲシ(キク科)、ハツユキソウ(トウダイグサ科)も葉には虫が付きにくい。乳液のなかには昆虫に対して何らかの影響を及ぼす物質が含まれていると考えられる。

仮説２　植物乳液を使って野菜につく害虫を撃退することができる。

植物乳液を扱った研究は少なく、その成分についても詳細にはわかっていない。トウダイグサ以外の植物の乳液はヒトに対してさほど有害ではないが、その成分は昆虫に対しては撃退を期待できると考えられる。

検証方法①　植物の葉に乳液を吹きつけた葉と、乳液を吹きつけない葉でアリマキの移動を比較する。

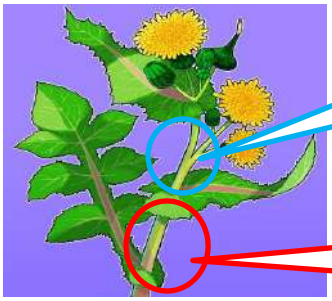


葉にエタノールのみを
吹きつける

葉に乳液＋エタノールを吹き付ける

仮説通りならば乳液を吹きつけたピーマンの葉には
アリマキは移動しない

検証方法②　植物の茎にいるアリマキに乳液を吹きつけ、除去できるかどうかを確かめる。
除去できた場合、何日間そのままの状態が保てるかを確かめる。



アリマキにエタノールのみを吹き付ける
→アリマキを追い払えるか
→何日間除去した状態を保てるか

アリマキに乳液＋エタノールを吹き付ける
→アリマキを追い払えるか
→何日間除去した状態を保てるか

検証方法③　植物乳液には昆虫に何らかの影響を及ぼす共通もしくは独自の物質が含まれるかをガスクロマトグラフィーで調べる。またその化学物質がなんであるかを特定する。

イチジク(クワ科)

クワ（クワ科）

レタス(キク科)

ハツユキソウ(トウダイグサ科)

１．背景と目的

植物の中には葉や茎を傷つけると白い乳液をだすものがある。イチジク(クワ科)、クワ（クワ科)、レタス(キク科)、ノゲシ(キク科)、ハツユキソウ(トウダイグサ科)などの植物が身のまわりにはある。乳液は動物から食べられるのを防ぐために有毒な成分や皮膚に炎症を起こさせる成分を含んでいる。これらの植物の葉は昆虫に食べられているのをあまり見ない。また植物乳液はゴムノキやクワなど人間生活に関係するもの以外はほとんど研究されていない。野菜や観葉植物などから昆虫を追い払うためや昆虫から食べられるのを防ぐためにこの植物乳液を安全な農薬として使えないかを研究してみたい。

２．実験方法

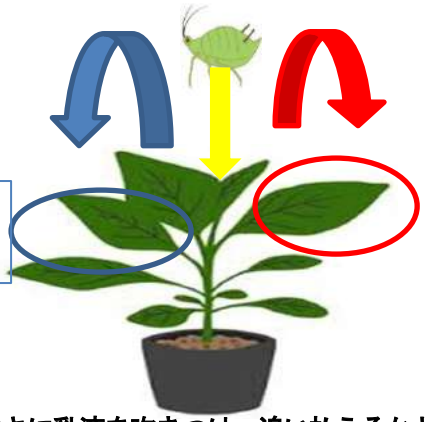
(1) 実験１　植物乳液の採取

①エタノール5.0mLに各植物の乳液を10滴採取し加える。
②乳液のエタノール溶液を霧吹きに入れる。

(2) 実験２　植物の葉に乳液を吹きつけた葉と、乳液を吹きつけない葉でアリマキの移動した数を比較する。

①植物はアリマキが好むナスとピーマンを使う。
②天候や風などの条件を一定にするために、屋内の人工気象器の中で行った。
③葉の表と裏に乳液のエタノール溶液を葉に霧吹きを使って充分に吹きつける。
④比較対象としてエタノールのみを反対側の葉に霧吹きを使って充分に吹きつける。
⑤２つの葉の中間の葉にアリマキを葉の大きいナスは２０匹、葉の小さいピーマンは１０匹置く。
⑥５時間後にそれぞれの葉の移動したアリマキの数を数える。

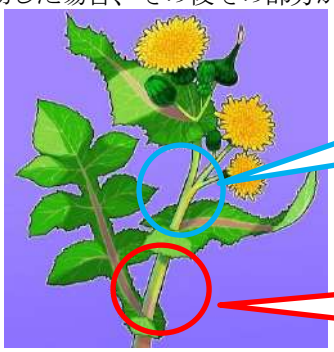
葉にエタノールのみを吹きつける
→　移動したアリマキの数を数える



葉に乳液＋エタノールを吹き付ける
→　移動したアリマキの数を数える

(3) 実験３　植物の茎にいるアリマキに乳液を吹きつけ、追い払えるかどうかを確かめる。
除去できた場合、何日間そのままの状態が保てるかを確かめる。

① 植物は茎にアリマキが付着しているノゲシを使う。
② 体育館の軒下の雨や風が当たりにくい場所で行った。
③ アリマキが付着している茎の下部に乳液のエタノール溶液を霧吹きを使って充分に吹きつける。
④ アリマキが付着している茎の上部にエタノールのみを霧吹きを使って充分に吹きつける。
⑤ １日後にその部分からアリマキが移動したかどうかを確認する。
⑥ アリマキが移動した場合、その後その部分が何日間そのままの状態を保てるかを確認する。



アリマキにエタノールのみを吹き付ける
→アリマキを追い払えるか
→何日間除去した状態を保てるか

アリマキに乳液＋エタノールを吹き付ける
→アリマキを追い払えるか
→何日間除去した状態を保てるか

(4) 実験４　ガスクロマトグラフィーをつかい、各植物乳液に含まれる共通な成分と、独自に含まれる成分を調べる。またその成分がどんな化学物質かも調べる。

３. 実験結果と考察

(1) 実験1の結果

イチジク、クワ、トウダイグサは若い葉の葉柄を切断すると断面から乳液を採取できた。１滴ごとに採取ができる。イチジク乳液のみ強いにおいがあり、クワ乳液とトウダイグサ乳液は無臭だった。イチジク乳液のにおいはイチジクの果実のにおいと同じである。レタスは茎の部分を薄く剥ぐと維管束の部分から乳液があふれてくる。これを駒込ピペットを使って採取した。レタスの乳液はイチジク、クワ、トウダイグサの乳液に比べてうすい。レタス乳液はレタスのさわやかなにおいがする。

(2) 実験2の結果　アリマキの移動数は次のようになった。

ナス

イチジク乳	エタノールのみを吹きつけた葉に移動	移動しない他の場所に移動	乳液＋エタノールを吹きつけた葉に移動
１回目	15	4	1
２回目	14	5	1
３回目	14	4	2
４回目	15	3	2
５回目	16	3	1
平均	14.8	3.8	1.4
	74%	19%	7%

ナス

クワ乳液	エタノールのみを吹きつけた葉に移動	移動しない他の場所に移動	乳液＋エタノールを吹きつけた葉に移動
１回目	12	6	2
２回目	13	4	3
３回目	12	6	2
４回目	14	5	1
５回目	13	5	2
平均	12.8	5.2	2.0
	64%	26%	10%

ナス

レタス乳液	エタノールのみを吹きつけた葉に移動	移動しない他の場所に移動	乳液＋エタノールを吹きつけた葉に移動
１回目	12	5	3
２回目	10	6	4
３回目	15	3	2
４回目	12	5	3
５回目	14	4	2
平均	12.6	4.6	2.8
	63%	23%	14%

ナス

トウダイグサ乳液	エタノールのみを吹きつけた葉に移動	移動しない他の場所に移動	乳液＋エタノールを吹きつけた葉に移動
１回目	18	2	0
２回目	17	3	0
３回目	18	2	0
４回目	17	3	0
５回目	18	2	0
平均	17.6	2.4	0.0
	88%	12%	0%

ピーマン

イチジク乳	エタノールのみを吹きつけた葉に移動	移動しない他の場所に移動	乳液＋エタノールを吹きつけた葉に移動
１回目			
２回目	8	1	0
３回目	7	2	1
４回目	7	2	1
５回目	7	2	2
平均	7.3	1.8	1.0
	73%	18%	10%

ピーマン

クワ乳液	エタノールのみを吹きつけた葉に移動	移動しない他の場所に移動	乳液＋エタノールを吹きつけた葉に移動
１回目			
２回目	7	2	1
３回目	5	3	2
４回目	7	2	1
５回目	7	2	1
平均	6.5	2.3	1.3
	65%	23%	13%

ピーマン

レタス乳液	エタノールのみを吹きつけた葉に移動	移動しない他の場所に移動	乳液＋エタノールを吹きつけた葉に移動
１回目			
２回目	8	1	1
３回目	7	2	1
４回目	6	2	2
５回目	5	3	2
平均	6.5	2.0	1.5
	65%	20%	15%

ピーマン

トウダイグサ乳液	エタノールのみを吹きつけた葉に移動	移動しない他の場所に移動	乳液＋エタノールを吹きつけた葉に移動
１回目			
２回目	7	3	0
３回目	8	2	0
４回目	7	3	0
５回目	8	2	0
平均	7.5	2.5	0.0
	75%	25%	0%

実験2の考察

どの植物乳液もアリマキの移動を妨げることができた。トウダイグサ（ハツユキソウ）が最も効果が大きかった。次においが最も強かったイチジクの効果が大きかった。

(3) 実験3の結果

どの乳液でも塗布した部分からは１日後にはアリマキはいなくなった。エタノールのみを塗布した部分のアリマキはそのままだった。レタス乳液とクワ乳液は３日後、イチジク乳液は５日後、トウダイグサ乳液は７日後に塗布した場所に戻ってきた。

イチジク乳液　　１日後　　５日後

乳液を塗布した部分にアリマキはいない　　アリマキが戻ってきた

実験3の考察

乳液に含まれる匂いの成分を嫌うのか、有毒な成分を嫌うのかは不明であるが、乳液のエタノール溶液を塗布した部分のアリマキはいなくなった。レタス乳液とクワ乳液は塗布３日後、イチジク乳液は塗布５日後アリマキが戻ってきた。トウダイグサ乳液は塗布７日後になってもアリマキは戻ってこない。アリマキを妨げる効果が大きいのはトウダイグサ乳液、イチジク乳液、クワ乳液とレタス乳液の順番であった。この順番は実験２の結果と同じだった。

(4)実験４の結果　GC-MS の測定を行った。溶媒は酢酸エチル、2～68 分、カラム温度は 100℃→280℃(9℃昇温/分)で測定を行った。

トウダイグサ乳液からはα-コパエン：分子式$C_{15}H_{24}$、カリオフィレン：分子式$C_{15}H_{24}$、ムウロレン：分子式$C_{15}H_{24}$などの炭化水素が検出された。

イチジク乳液からはカリオフィレン：分子式$C_{15}H_{24}$、パルミチン酸：示性式$C_{15}H_{31}COOH$、乳酸：分子式$C_3H_6O_3$が検出された。クワ乳液からは乳酸：分子式$C_3H_6O_3$が検出された。

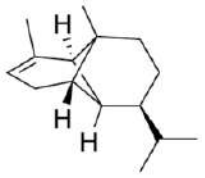
レタス乳液からは酢酸エチル：示性式$CH_3COOC_2H_5$、ジメチルエーテル：示性式CH_3OCH_3，酢酸：示性式CH_3COOH、乳酸：分子式$C_3H_6O_3$が検出された。

実験４の考察

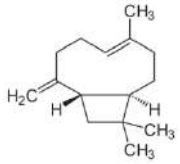
今回実験に使った乳液はその見た目の特徴と含まれている成分から、①トウダイグサ乳液(トウダイグサ科)、②イチジク乳液(クワ科)・クワ乳液(クワ科)、③レタス乳液(キク科)の３つのグループに分けることができる。

① トウダイグサ乳液に含まれる毒素は炭化水素系のテルペン類であるといわれている。今回はα-コパエン：分子式$C_{15}H_{24}$、カリオフィレン：分子式$C_{15}H_{24}$、ムウロレン：分子式$C_{15}H_{24}$などの炭化水素が検出された。最も多くのテルペン類を含んでいる。テルペン類は主に植物などによって作り出される生体物質であり、植物にとっては昆虫などの外敵から自分を守るために使われる。植物の精油の中に多く含まれ松の木に含まれるテルビン油やオレンジの皮に含まれるオレンジオイルなどがよく知られている。

トウダイグサ乳液のエタノール溶液は今回使った濃度では手についてもかぶれることはなかった。３つのグループのなかで乳液の濃度は一番濃かった。



コパエン



カリオフィレン

ムウロレン

② イチジクとクワはクワ科の植物である。イチジク乳液とクワ乳液は濃度などの見た目は同じであった。乳液にはテルペン類のカリオフィレン：分子式$C_{15}H_{24}$や、パルミチン酸：示性式$C_{15}H_{31}COOH$、乳酸：分子式$C_3H_6O_3$などの酸が含まれていた。このイチジク乳液とクワ乳液は実験２と実験３において同じような結果が得られている。

③ レタス乳液には分子量が小さく、揮発性があり、香りが強い酢酸エチル：示性式$CH_3COOC_2H_5$、ジメチルエーテル：示性式CH_3OCH_3，酢酸：示性式CH_3COOH、乳酸：分子式$C_3H_6O_3$などが含まれていた。３つのグループのなかで乳液の濃度は一番うすかった。

考察　乳液の中に含まれるテルペン類の種類と量が多いほど、アリマキを追い払ったり、除去する効果が大きくなることがわかった。

４．今後の課題

植物乳液については研究者も論文も少なくわかっていないことが多い。今後は今回わかったテルペン類の化学物質を使いアリマキを追い払ったり、除去する事ができるかを研究したい。

謝辞

乳液のガスクロマトグラフィーの分析にご助力をいただいた島根産業技術センター浜田技術センター　松林和彦専門研究員、大阪市立大学 大学院理学研究科物質分子系専攻分子変換学研究室　中山　淳講師にこの場を借りてお礼を申し上げます。ありがとうございました。

参考文献

１）　農業生物資源研究所・食品総合研究所　ﾌﾟﾚｽﾘﾘｰｽ「ｸﾜは乳液で昆虫から身を守る　-植物の乳液に農薬・医薬の宝庫としての可能性-」2006 年 1 月 23 日

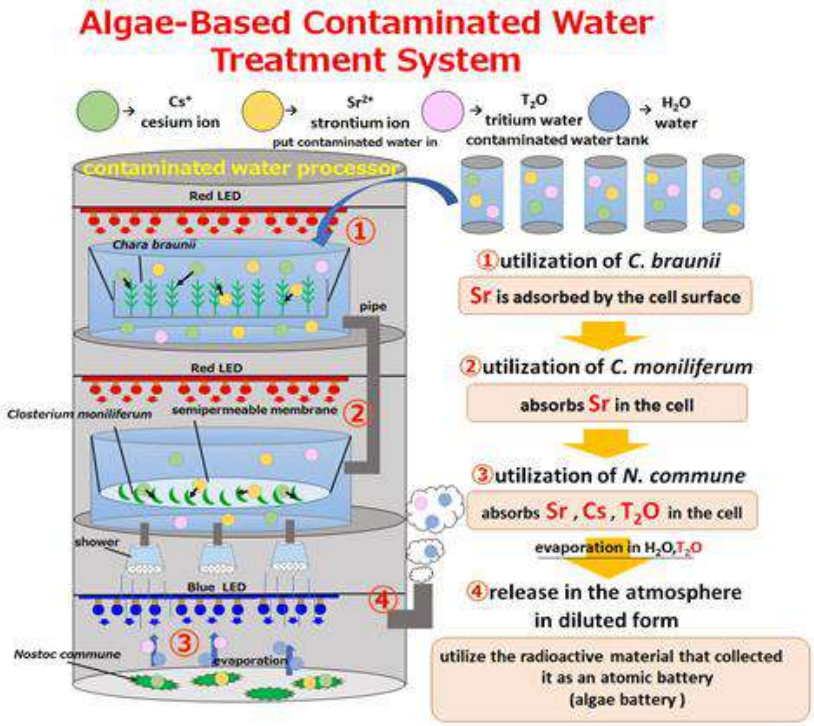
２）Sakihito Kitajima, Kaeko Kamei, Shigeru Taketani, Masamitsu Yamaguchi, Fumiko Kawai, Aino Komatsu, Yoshihiro Inukai, Two chitinase-like proteins abundantly accumulated in latex of mulberry show insecticidal activity. BMC Biochemistry, 2010, 11:6

Future Treatment System of Radioactive Wastewater in Fukushima using Indigenous Algae
-- For Protecting our Oceans from the Pollution --

Fukushima seikei high school Miki Kamimura
Fukushima higashi high school Chihiro Endo
Supervisors : Mr. Go Yamamoto / Dr. Lillian Yoneda

Abstract

The accident at the Fukushima Daiichi nuclear power plant 10 years ago still caused evacuation of 36 thousand people and generated a large amount of radioactively contaminated water that possibly cause adverse impact on marine ecosystem. My seniors conducted a survey of microorganisms in the vicinity of my high school, and found a green alga *Closterium moniliferum,* submerged plant, *Chara brunii,* and a cyanobacterium *Nostoc commune*. I took over the research from the predecessors and have attempted to develop a treatment system using these indigenous plants for the treatment of radioactively contaminated water, with the final goal of proposing a novel alternative to a current approach: discharge of treated water into the ocean. To achieve the final goal, the objectives of this study, I investigate the influence of irradiation time and the amount of *N. commune* on the evaporation of water. the water evaporation was found to be enhanced by the presence of *N. commune* and continuous irradiation of blue LED. Based on these research results, we propose a polluted water treatment system combining these three aquatic plants.



1. Background and motivation

It has been 10 years since the tsunami caused by Great East Japan Earthquake hit Fukushima Daiichi Nuclear Plant to cause the disaster including nuclear meltdowns and three hydrogen explosions. About 140 tons of tanks near Fukushima contaminated water per day have been generated from rainwater and groundwater Over 1000 tanks constructed near the plant will become completely full by the spring of 2023

Fig1 Satellite image of storage Daiichi Nuclear Power Plant (Google Earth)

On April 13, 2021, the government officially announced to discharge contaminated water into the sea after treatment in 2023, which might cause potential effect on coastal ecosystem surely cause reputational damage on fisheries. 10 years ago, just after the earthquake and nuclear power plant accidents, my seniors started a microbiology survey at Chaya-marsh near my high school with a thought that microorganisms might be susceptible to radiation. One of the microorganisms found in the survey was *Closterium moniliferum*. Another microorganism found during the survey was *Chara braunii*, **More recently, our research group focused on one of the terrestrial cyanobacteria, the stinging *Nostoc commune* We found a literature showing that *N. commune* was able to absorb and accumulate Sr and Cs in both cells and extracellular substrates. In addition, this cyanobacterium can absorb water 30 times as heavy as its own weight. Therefore, we thought that we can utilize this unique property of this bacteria to treat tritium that remains at the site of the nuclear power plant.**

2 .Experimental

2.1 Enhancement of water decrease by using *N. commune* under blue LED irradiation

(1) Methods

Experimental setup used to investigate the influence of the amount of *N. commune* on daily water loss was shown in **Fig. 2.**

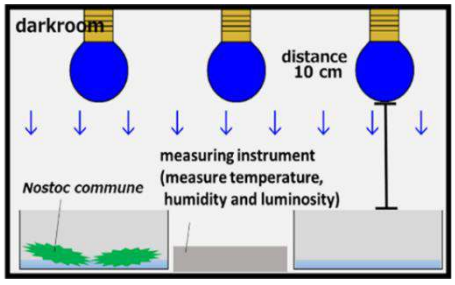


Fig. 2 Experimental setup used to investigate the enhancement of water decrease by using *N. commune* under

0.1 g of dried *N. commune* and 3 g of an aqueous solution containing 0.1 mM of $SrCl_2$ and CsCl were weighted in each container, and blue LEDs were irradiated 12 h per day. To avoid

complete drying, 3 g of the solution was added in each container every day after measuring the weight of the container.

(2) Results and discussion

Daily water loss (measured by the change in overall weight of each container) during 28 days experiment with and without *N. commune* is shown in **Fig. 3**. Throughout 28 days experiment, the experimental system with *N. commune* showed higher daily water loss than the system without *N. commune*. This experimental data showed that water loss can be enhanced by adding *N. commune*, although responsible mechanisms were unknown at this stage.

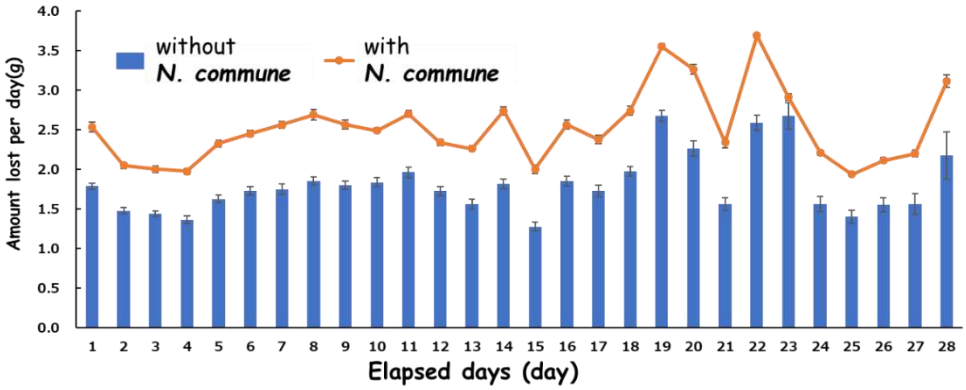


Fig. 3 Water loss during 28 days experiment with and without *N. commune*.

2.2 Comparison of the amount of water decrease by changing the amount of *N. commune*

(1) Methods

The *N. commune* samples were prepared with and without a stainless net to avoid the floating of the *N. commune* over the water surface. When *N. commune* was completely submerged in water, it was expected that the amount of water disappeared per day would increase with the increase in the dry weight of *the N. commune,* and the relationship between the dry weight of the *N. commune* and the amount of water loss was examined. Experimental procedures are described below. Experimental setup used to investigate the influence of the amount of *N. commune* was shown in **Fig. 4**. I weighed 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, and 0.5 g of dried *N. commune* in each container, added 30 g of purified water, and placed a stainless steel net on top of flakes of *N. commune*. Blue LEDs were continuously irradiated at a distance of 10 cm. The weight of the whole container was measured every day for five days.

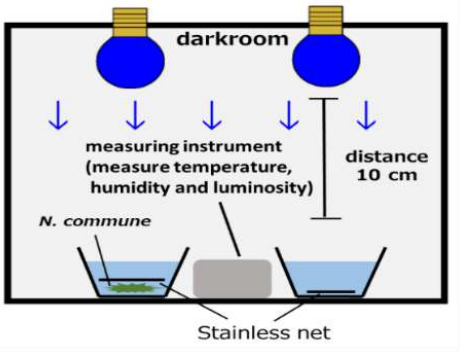


Fig. 4 Experimental setup used to investigate the influence of the amount of *N. commune*

(2) Results and discussion

The average decrease of water in five day with different addition of *N. commune* is shown in **Fig. 4**. As can be seen from **Fig. 5**, the amount of water decrease was the lowest (11.6 g) when *N. commune* was not added. However, the amount of water decrease increased by adding *N. commune*. This result was surprising because higher water decrease was expected for larger amount of dry weight of *N. commune*. However, it was found that the water loss for the 0.5 g was not the highest and no statistically significant difference in water loss on day 5 for 0.3, 0.4, and 0.5 g. Considering blue LED rights were located on top of container, this may be possibly because, in the samples of 0.2 g or more, *N. commune* spread by absorbing water covered the water surface and as a result, *N. commune* in the bottom of the container did not receive sufficient irradiation, and consequently the effects of blue LED (photosynthesis and/or heating) was not proportional to the amount of *N. commune* added in the container.

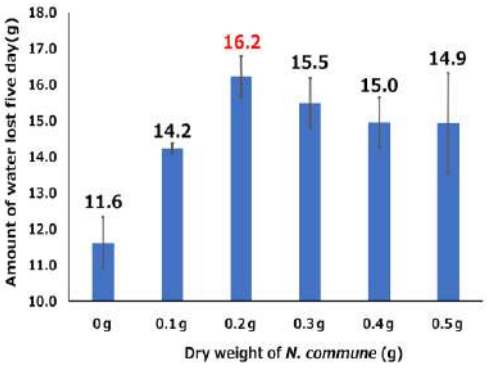


Fig. 5 Relationship between amount of lost in five days and the amount of dry *N. commune*

2.3 Effect of irradiation time of blue LED on water loss

(1) Methods

I irradiated *N. commune* with blue LED for 12 h and added the mixed solution (0.1 mM $SrCl_2$, 0.1 mM CsCl) every day to confirm the loss of water stably occurs. After 4 weeks, the blue LED was changed from 12 h irradiation per day to 24-hour continuous irradiation, and the weight of the whole container was measured every day for another 28 days, and 3 g of the mixed solution was added every day after the measurement.

(2) Results and discussion

When comparing the samples with and without *N. commune*, the amount of water lost per day was higher in all samples with *N. commune* than without. Although the reason is not clear, it is reasonable to conclude that continuous irradiation *N. commune* for 24 h enhances the water loss **(Fig. 6)**.

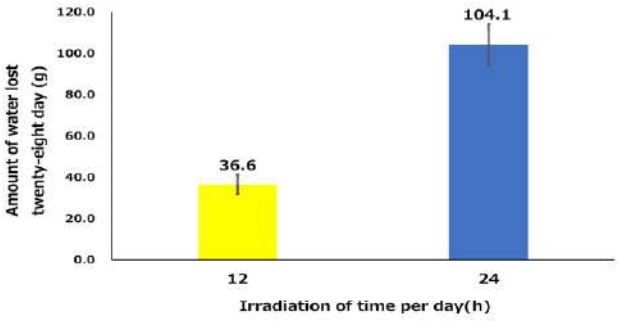


Fig 6 Difference in the amount of loss by *N. commune* in changing the irradiation time per day.

The color of the *N. commune* gradually changed from the initial dark black to a light brown (**Fig. 7**). Optical microscopy revealed that the cell clusters of spherical cells connected in a bead-like pattern observed in the initial stage gradually broke apart, and sparse spherical bead-like cells were observed (**Fig. 7**). Therefore, it seems the condition of the *N. commune* may not have significant impact on the loss of water. We observed that the amount of water loss increased by adding *N. commune* to the water and irradiating with blue LED, but could not fully elucidate the mechanism of this phenomenon in this study. However, It is important to mention that I performed the experiments with black-colored sponges, but I found the water loss was much higher with *N. commune*. Therefore, it is clear that this enhancement of water loss for is unique this organism.

Fig. 7 Pictures of *N. commune* before experiment (left picture) and after 56 days experiment (middle and right pictures)

3. Future view

Based on the research I took over from predecessors, I would like to reduce the volume of ALPS treated water on the site of the nuclear power plant using our future contaminated water treatment system with various algae.

I confirmed that continuous irradiation of blue LED was effective as an ideal condition for the disappearance of water in terrestrial cyanobacteria, *Nostoc commune* used in the third stage. In this stage, all of the radioactive material had to be recovered and partly tritiated water had to be reduced, so *N. commune*, which can absorb and decrease water efficiently, was considered to be suitable. However, radioactive materials collected by the *N. commune* must be further managed in a safe manner. It is not an immediate solution, but if there is enough storage space, I think it is important to reduce the volume and attenuate it sufficiently by allowing *N. commune* to absorb it.

4. Reference

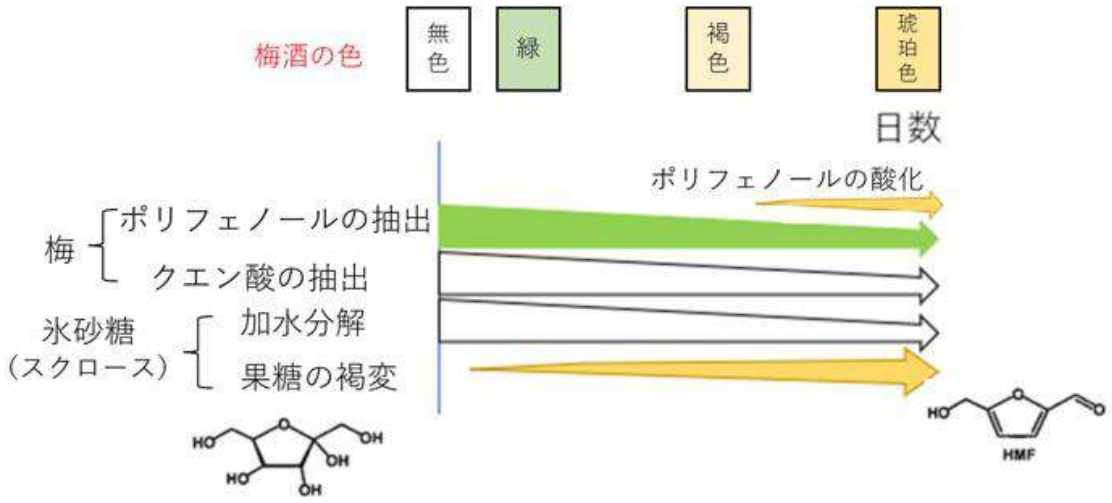
1) Sasaki Y, Funaki H, Iri S, Dohi T, Hagiwara H. Fate of radiocesium in freshwater aquatic plants and algae in the vicinity of the Fukushima Daiichi nuclear power plant. *Limnology*. 17(2016) 111-116.

梅酒が琥珀色になる理由

玉川学園高等部
松井了子
指導教員：木内美紀子

研究概要

日本独自のリキュールである梅酒は、梅・氷砂糖・ホワイトリキュールを漬け込み、熟成させることで作られる。熟成中にリキュールの色が無色透明から琥珀色に変化することは一般的に知られているが、このように梅酒の色が変化する原因について様々な報告がある。そこで私は、梅酒の色が琥珀色へと変化する要因とその化学反応を調べることにした。その結果、梅酒の色が変化する反応は大きく分けて２段階あることが分かった。一段階目の比較的短時間で起こる反応は、梅のポリフェノール（PP）の抽出で、時間経過によって上昇する PP 濃度の測定により確認できた。二段階目の長時間かかる反応として、抽出された PP の酸化と、酸性条件における果糖の褐変が考えられた。梅中に含まれるクエン酸によって梅酒は pH3 程度の酸性条件が保たれるが、この条件下ではスクロースの加水分解及び分解によって生成される果糖の褐変反応が進行する。以上の反応が梅酒内で発生し、梅酒の色が無色から緑、さらに琥珀色へ変化していることが判った。



１．　背景と目的

梅酒は古くから作成されてきた伝統的なリキュールであり、梅酒の成分や生成方法の検討については数多くの論文で取り上げられている。一方で、梅酒の色の変化の原因を記載している文献は数が少ない上に、検証実験を行っていない文献がほとんどである。また梅酒の変色の原因に触れている文献の中にも、アミノ - カルボニル反応と考察しているものもあれば、糖の褐変によるものだと主張しているものも見られる。そこで私は、梅酒の変色はどのような化学反応によって起こるのか、経過観察によって仮説を立て、検証を行った。

２．　実験方法と結果

実験１．経時変化の観察

【方法】梅酒の変色の速度や変色に関わる要因調べるために、梅酒熟成中の吸光度(450nm)、pH、ポリフェノール濃度を分光光度計や pH メーターを使用して、測定を行った。

【結果】梅酒の吸光度、ポリフェノール濃度は時間経過とともに増加傾向がみられた。
一方、pH は１日後に急激な低下がみられ、その後ほとんど変化しなかった。

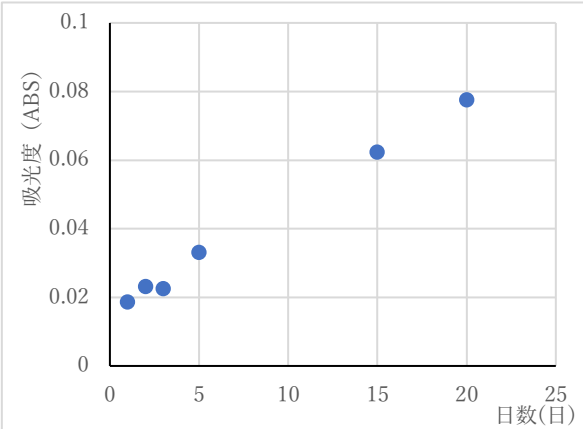


図1 時間経過による吸光度(450nm)の変化

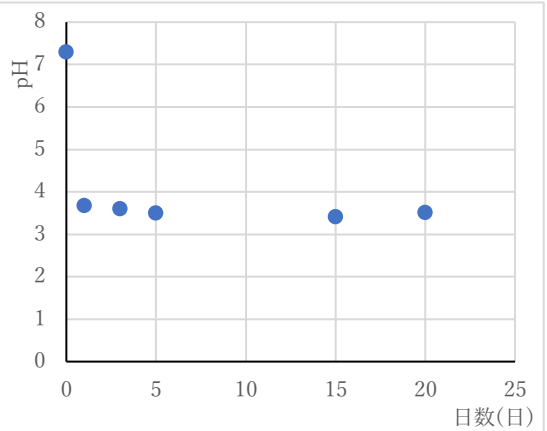
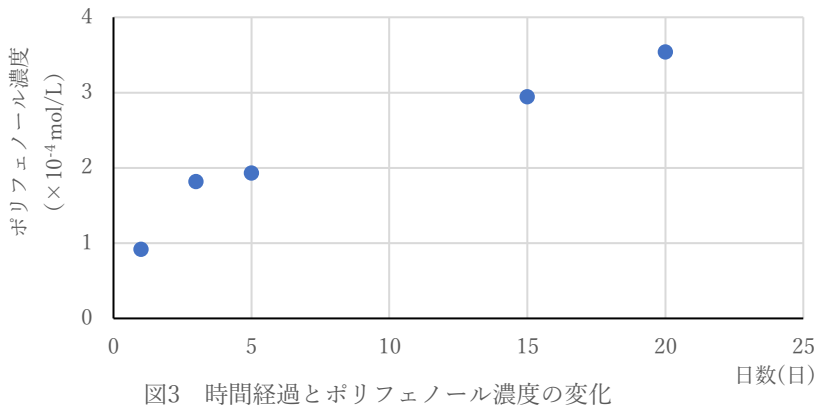


図2　時間経過によるpHの変化

参考	10 か月後(ABS)	4 年後(ABS)	10 か月後(pH)	4 年後(pH)
	0.1254	0.2249	3.68	3.82



10か月後
4.22×10^{-4} mol/L

4 年後
4.958×10^{-4} mol/L

図3　時間経過とポリフェノール濃度の変化

実験２． 抽出されたポリフェノールは酸化されるか

【方法】梅のすりつぶし液に気体を封入して変色するか、また梅に酸化酵素が含まれるかをカテコール水溶液に梅（または梅酒）を添加して検証を行った。

【結果】表１　各気体による色の変化

放置前				10 日後			
空気	O_2	N_2	CO_2	空気	O_2	N_2	CO_2
				微褐色	微褐色	変化なし	変化なし

表 2 時間経過によるカテコールの色の変化

放置前			2 日後		
水	梅	梅酒	水	梅	梅酒
無色	黄色	無色	微赤	黄色	無色

10 日間放置した梅のすりつぶし液は、酸素を封入したものが少しだけ褐色に、次に空気を封入したものがごくわずかに褐変した（表 2)。水を添加したカテコールは変色したにも関わらず、梅と梅酒を添加したカテコールは 2 日経過しても変色しなかった（表 3)。

実験３．氷砂糖は梅酒中で加水分解されるのか

【方法】梅酒を作成するときに加えた氷砂糖がフルクトースとグルコースに分解されているかフェーリング液の還元反応によって検証を行った。

【結果】表３　フェーリング反応の様子

加熱前		加熱後	
水	梅酒	水	梅酒

漬け始めてから３日後の梅酒はフェーリング反応を起こした。この結果から氷砂糖はフルクトースとグルコースに分解されていることが確かめられ、梅酒中にケトースがあることが判明した。

実験４．酸とケトースによる褐変反応の検証

【方法】フルクトース水溶液に塩酸（1.0mol/L または 2.0mol/L）を添加して放置した。

【結果】フルクトースとスクロースのみが反応し、グルコースは反応しなかった。

表４　酸による褐変の様子

放置条件	80℃・５分		50℃・２日間
酸の濃度	2.0mol/L	1.0mol/L	1.0mol/L
加熱後	Suc　Glc　Fru 褐色◎　無色　褐色◎	Suc　Glc　Fru 褐色○　無色　褐色○	Suc　Glc　Fru 褐色△　無色　褐色○

３．　まとめと考察、今後の課題

実験１では、吸光度とポリフェノール濃度が時間経過に伴って上昇したことから、時間経過によってポリフェノールの抽出が進み、褐変度が増していると考えられる。また 1～5 日後の梅酒は黄緑色をしているが、時間経過とともに琥珀色に近づいていった。このことから無色から黄緑色になるポリフェノールの抽出、黄緑色から琥珀色になる化学反応が起こっているのではないかと考察できる。

実験 2 では空気と酸素を封入し、10 日間放置した梅のすりつぶし液のみがわずかに褐変したことから、梅のポリフェノールは酸化されにくいが、長時間かけて酸化されて褐色になると考察できる。また、水を添加したカテコールは変色したにも関わらず、梅と梅酒を添加したカテコールは 2 日経過しても、全く変色しなかった。これは、梅に含まれているビタミンＣがカテコールの酸化を阻害したと考えられる。この実験ではポリフェノール酸化酵素の有無は確かめられなかったが、すりつぶし液がわずかに変色したこととカテコールの酸化が阻害されたことを踏まえると梅のポリフェノールは酸化されにくく、酸化に長時間かかると考えられる。

pH については、0 日後から 1 日後までの間で急激に下がったが、その後は大きな変化は見られなかった。このことから、漬けてから 1 日間で梅に含まれる有機酸がほぼ抽出され、その後は pH が変化しなかったと考えられる。pH の急激な低下から、梅酒が琥珀色に変色する原因の化学反応は酸性条件で促進されると考え、酸性条件で促進される非酵素的褐変反応を調べたところ、pH3 以下ではとくにケトースが不安定で分解して褐変するとの報告があった〔1〕。そこで、実験 3 と 4 ではスクロースを加水分解して出来たフルクトースが分解されて褐変するのではないかと考え、実験した。その結果、実験 3 で氷砂糖がフルクトースとグルコースに分解されていることが確かめられ、漬け始めて 3 日後からこの反応が起き始めることが分かった。これにより、梅酒は酸性条件かつケトースを含むことが分かり、ケトースによる褐変反応は起こり得ることが分かった。実験 4 では、フルクトースは酸性条件で褐変することも確かめられた。これはフルクトースなどのケトースが酸に不安定なことにより、ケトース自身が脱水反応を起こし、褐色物質を生成する中間体の HMF に変化すると考えられる。ケトースではないスクロースもこの反応を起こしたが、これはスクロースの加水分解でフルクトースが生成すると同時に同反応が進行したためだと考えられる。

以上から、梅酒の色が変化する反応は大きく分けて２段階あることが分かった。最初に起こるのがポリフェノールの抽出で、これにより梅酒は緑色になり、次に起こるのがポリフェノールの酸化と酸性条件におけるフルクトースの褐変で、これにより梅酒は琥珀色になる。

今後はより梅酒に近い条件下で実験を行って、梅酒内でフルクトースから褐変物質が生成されることを証明したい。

４．　参考文献

〔1〕木村　進「食品の変色の化学」p298 ,320,331-332

カルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC-Na）溶液中での光による銀コロイドの生成

富山県立富山中部高等学校　（スーパーサイエンス部）
横山愛子・森山和・藤田陽大・本郷巧望
指導教員：浮田直美

研究概要

Ag^{+}を含むカルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC-Na)水溶液が蛍光灯や日光の下で褐色に呈色したことから，光照射により銀コロイドが生成したと考え，この反応を引き起こす光の波長について調べた。銀コロイドが安定して生成する濃度(1.3g/L CMC-Na, 0.002mol/L $AgNO_3$）の混合溶液に白熱電球，白・赤・橙・緑・青色 LED, UV-A, UV-B, UV-C の光を照射した。その結果，波長 460nm 前後の青色光の短時間照射で赤褐色の銀コロイドが生成したことがわかった。溶液の吸光度スペクトルは，銀ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴に起因する吸収波長 420nm 付近にピークがあり，赤色波長領域にかけてなだらかな吸収があった。SEM(走査電子顕微鏡）と TEM（透過電子顕微鏡）による銀コロイド粒子の観察から，大きな粒子の粒径は数μmで板状，厚さは 100nm 以下で，板状粒子が合体した形も散在していた。波長 420nm の光照射では 420nm にシャープな吸収ピークをもつ透明度の高い黄色溶液になった。

１．背景と目的

教会などのステンドグラスの赤や黄色の色は，混ざっている数十 nm の大きさの金や銀のナノ粒子が緑や青の光を吸収して，ナノ粒子表面の電子が集団運動を引き起こす表面プラズモン共鳴（LSPR）が起きることに起因することが知られている[(1)]。ある日，実験室内でカルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC-Na)(図 1)の水溶液に少量の $AgNO_3$ 水溶液を加えると，溶液の色が徐々に赤褐色に変化した。太陽光の射す場所でこの変化は短時間で生じたので，光による銀ナノコロイド生成が起きたと考えた。どの波長の光を照射すると銀イオンの還元による安定な銀ナノコロイド粒子の生成が起きるのか調べた。

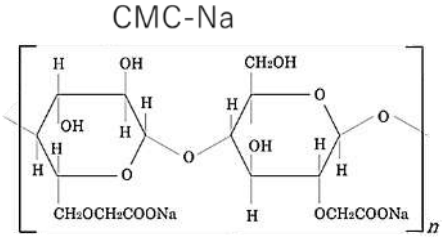


図１　CMC-Na の構造

２．実験方法・結果・考察

〈方法〉

① 試験管に濃度 1.3g/L の CMC-Na 水溶液を 5mL 入れ，0.1mol/L の硝酸銀水溶液を 2 滴加える。Ag^+は約 0.002mol/L になっている。

② 各光源の光を，暗い部屋に置いた暗箱内に入れた①の試験管に照射する。光照射後，ただちにアルミホイルで試験管を覆う。

[実験 1]　発光波長の異なる 5 種類の電球の光照射

どの波長の光が銀コロイド生成に寄与したのか調べるために，LED 光源を用いて調べた。

〈方法〉 5 種類の電球※をクリップ式スタンドライトにそれぞれとりつけ，簡易暗箱内で①の試験管に光を照射した。紫外可視分光光度計ですべての溶液の吸収波長を調べた。

※白熱電球(57W ホワイトシリカ;旭光電機工業)，白色 LED 電球(10W 昼光色タイプ;パナソニック)，赤・緑・青 LED 電球(7W ビームテック)

〈結果〉 図２参照

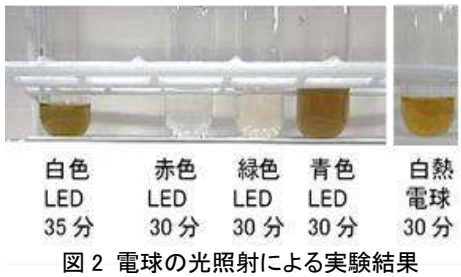


図 2 電球の光照射による実験結果

・白色 LED 電球：薄い赤褐色に変化し，Ag が析出して少し濁った。

・赤色 LED 電球：ほぼ無色透明だった。

・緑色 LED 電球：薄い赤褐色が認められた。

・青色 LED 電球：赤褐色になり，少し濁った。

・白熱電球：赤褐色になり，少し濁った。水温は 42.6℃に上昇した。

図 3 は各溶液の紫外可視領域の吸光度である。

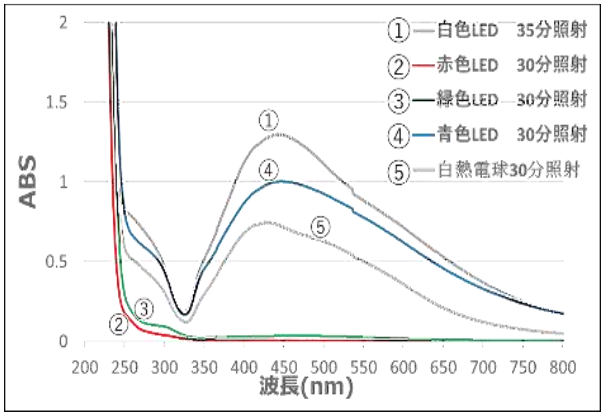


図 3　実験 1 の各水溶液の紫外可視領域の吸

〈考察〉

○銀ナノコロイドを生成する光の波長

赤色 LED 電球以外のすべての電球の光で，溶液が褐色に変化した。青色～緑色の波長の光によって銀コロイド生成反応が起きたと考えられる。白色 LED 電球の発光スペクトルは白熱電球や太陽光と同じように，可視光領域が連続光に近くなっており，コロイド生成反応が進んだと考えられる。

○生成された銀ナノコロイド溶液の吸収波長

-溶液の褐色の色はどの波長の光の吸収により生じるのか-

白色 LED 電球，青色 LED 電球，白熱電球の照射光による銀コロイド溶液は 400～450nm 付近に吸収ピークがあった(図３)。ピーク波長は，銀ナノ粒子の局在プラズモン共鳴に起因する波長 420nm[(2)]に近かった。長波長側に吸収領域が広がっており，大きな粒子径の銀コロイド生成が起きたと考えられる[(3)]。

[実験２] LED 光源装置による局所的光照射

4 波長 LED 光源装置(ケニス)は，赤色(620nm)，橙色(590nm)，緑色(530nm)，青色(470nm)の LED 光源が交互に配置されている小型装置で，図 4 のように試験管を光源装置に固定して暗箱に入れた。

〈方法〉赤色 90 分，橙色 90 分，緑色 121 分，青色 82 分，青色 10 分，それぞれの LED 光を単色で照射した。

図 4　4 波長 LED スペクトル光源装置での実験方法

[実験３] UV-A，UV-B，UV-C ランプの光照射

大型暗箱上部に設置した UV-A，UV-B，UV-C の紫外線ランプ(三共電気)の光を 10 分間照射した。

〈実験２，３の結果と考察〉

470nm LED 光の局所的照射や 254nm UV-C で銀コロイドが生成された(表 1)。LED 光源装置と試験管はテープで固定し，接するように設置したので，光源の当たる部分の照度は高く，470nm 青色 LED ならば短い時間でも銀コロイドは生成できたと考えられる。一方，UV-A は青色光よりもエネルギーが高いが，溶液は無色のままだった。UV-A よりもエネルギーが低い 470nm 青色光で銀コロイド生成が進行するのは，銀の局在プラズモン共鳴波長 420nm に近い波長であることが起因しており，還元された銀微粒子が銀の微結晶核に集まってコロイド粒子の大きさに成長できるのではないかと考えられる。

表 1　LED 光源装置と UV ランプの光照射後の反応溶液

光照射後の溶液	光源の種類 ピーク波長	照射時間	照射後の溶液
	赤色LED 620nm	90分	無色溶液のまま
	橙色LED 590nm	90分	無色溶液のまま
	緑色LED 530nm	121分	ほぼ濁りなし，全体的に赤褐色
	青色LED 470nm	82分	白い濁り，薄く黄みがかった沈殿物
	青色LED 470nm	10分	薄く赤褐色，底部から5mmに濁りあり
	UV-Aランプ 360nm	10分	無色溶液のまま
	UV-Bランプ 306nm	10分	非常に薄い赤褐色溶液
	UV-Cランプ 253.7nm	10分	薄い赤褐色溶液

[実験４] SEM(走査電子顕微鏡) と TEM（透過電子顕微鏡）による銀コロイド粒子の観察

※図 5～図 7 は左;SEM，中央;TEM，右;電子線回折

〈試料①〉青色 LED 電球で 10 分間照射した溶液中の銀コロイド粒子

・銀コロイド粒子の粒径は，大きいものは数μm で板状，厚さは 100nm 以下であった。

・生成した銀コロイド粒子は，平面的に大きくなった板状の結晶が複数接合した形をしていた。

・大きなコロイド粒子の電子線回折の角度がすべて 60° の 6 回対称であったことから，{111}面に沿った銀の結晶も確認された。CMC-Na には Ag の{111}面に対する保護作用があると考えられる。

図 5　試料①の観察画像

次に,溶液を撹拌しながら光を照射することで,銀コロイドの大きさを制御できないか実験した。

〈試料②〉 ロータリーエバポレーターで溶液容器を回転させて(156 回転/分)白色 LED 電球を照射した溶液

銀コロイド粒子は比較的細かい粒子であったが,崩れた形をしていた。光照射時間が長いと結晶は大きく成長した。電子線回折結果から表面が {111} 面の六角形の板状結晶が合わさっている可能性がある (図 6,図 7)。数は少なかったが, 六角形の形の板状結晶も確認できた(図 7)。

図 6　撹拌しながら白色 LED 電球 30 分間照射

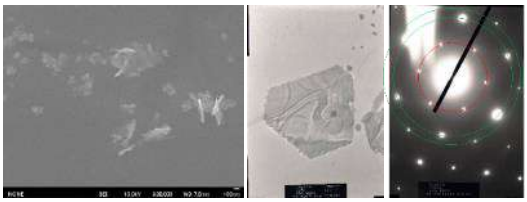


図 7　撹拌しながら白色 LED 電球 70 分間照射

[実験５]波長 420nm の高出力光源による光照射

〈方法〉 プラズモン吸収に起因する波長と同じ 420nm の光を暗箱内で短時間照射し, 吸光度を測定した。

〈結果と考察〉 コロイド溶液は透明度が高い黄色の色になった。吸光度スペクトルは 420nm 前後にピークがあり, 吸収波長幅が狭く, 長波長側の吸収は低かった(図 8)。溶液の SEM と TEM の観察結果では,粒子はかなり小さく, 結晶化した大きなものは少なかった。

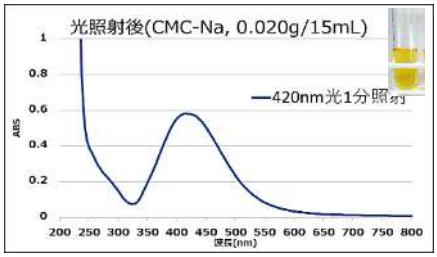


図 8　420nm の光を照射した溶液

これまでの研究で, ポリアクリル酸ナトリウム溶液に銀イオンを加えて青色光を照射しても銀コロイド溶液にはならなかった。ポリアクリル酸ナトリウムには銀の結晶成長を妨げる作用があるのではないかと考え, 質量比が CMC-Na：ポリアクリル酸ナトリウム= 30：1 の溶液に硝酸銀を加え, 420nm の光を照射すると薄い色の溶液になり, この溶液を TEM で観察すると, 小さい粒の集合のようにも, 壊れたようにも見える小さなサイズの粒子が観察された。

３．結論

Ag^+を含む CMC-Na 濃度がある程度高い水溶液に波長 420nm 前後の青色光を含む光を照射すると, CMC-Na が保護コロイドおよび還元剤として作用し, 黄色から褐色の銀ナノコロイド溶液が短時間で生成する。溶液の色は, 400～500nm 付近の青色から緑色の波長の光を吸収することによるが,ピーク波長は銀ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴に起因する吸収波長 420nm である。また, この銀コロイドは, 主に球状でなく平面板やそれらが組み合わさった形になっている。

４．今後の課題と展望

420nm の光を照射して生成した銀コロイドに, 波長の長い光をさらに照射すると, 粒子径が大きくなるか調べたい。また, ポリアクリル酸ナトリウムと銀コロイド生成との関係を調べたい。

５．謝辞

本研究にあたり富山大学 研究推進機構 水素同位体科学研究センター 赤丸悟士先生には,銀コロイド溶液の SEM や TEM による観察と撮影をしていただき, 多くのデータ解析と TEM 操作のご指導を賜りました。深く感謝申し上げます。

６．参考文献

(1) 寺西利治「ナノコロイド 合成・物性・機能」近代科学社(2014)
(2) 小林敏勝：“金・銀ナノ粒子の調製と色彩”J. Soc. Inorganic Materials, Japan 11, 371-376 (2004)
(3) コスモ・バイオ株式会社　商品情報：“スタンダード銀ナノ粒子”

オゾンとラジカル連鎖反応の研究

～塩化ナトリウム水溶液との反応について～

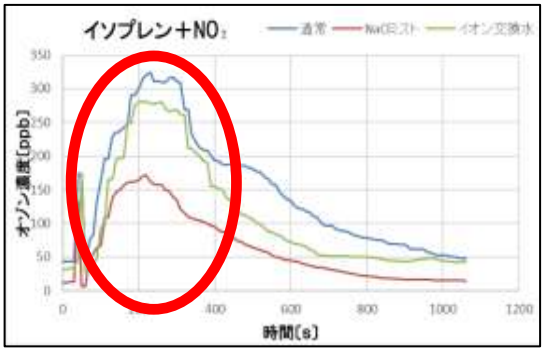
大阪府立高津高等学校(科学部)
山澤　一颯　　柚木　平蔵　　福井　達也　　山口　空輝　　平安　陸斗
指導教員：唐谷　ゆふ　　藤村　直哉

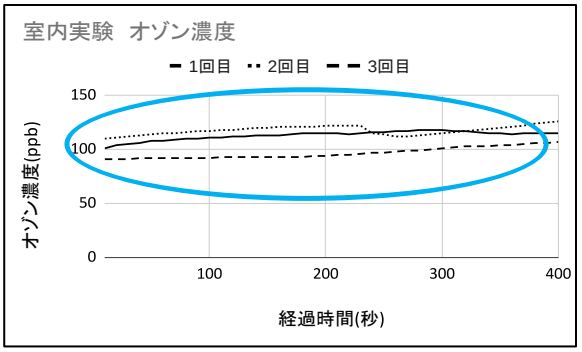
研究概要

地表(対流圏)オゾンは、光化学スモッグの主成分であり、人体に悪影響を及ぼすものである。近年、大気中の揮発性炭化水素(VOC)と、OH ラジカルのよって起こるラジカル連鎖反応によって、オゾン濃度が大きく増加することが分かっている。高津高校科学部は、イソプレンやトルエンなどの揮発性炭化水素と NO_2 や Cl_2 などのラジカル源を用いて、夏期の太陽光照射下に簡単なビニール製の温室でラジカル連鎖反応を再現する実験を行ない、オゾン濃度が上昇することを確認した。しかし、このオゾン濃度は、大都市に近い海上では微量の Cl_2 が発生しているにもかかわらず、海上のオゾン濃度は比較的低いことが報告されている。そこで、太陽光下でのラジカル連鎖反応に塩化ナトリウム水溶液のミストを加える実験を行うと、オゾン濃度の低下が確認できた。そのため、NaCl がオゾンと直接反応しオゾン濃度を下げていると考えた。

今回、そのことを検証するため、ラジカル連鎖反応が起こらない条件下（VOC およびラジカル源のない条件下）で、オゾンランプで発生させたオゾンに、塩化ナトリウムミストのみを添加する実験を行なった。その結果、オゾン濃度は低下しなかった。以前の研究結果（太陽光照射下でラジカル連鎖反応に塩化ナトリウムミストを加えた実験においてオゾン濃度が低下したこと）と比較し、今回の結果により、NaCl は、ラジカル連鎖反応に影響を与えることで、オゾンの発生を抑制していると考えられる。

NaCl ミストはラジカル連鎖反応に影響を及ぼして
オゾン濃度を低下させている





ラジカル連鎖反応に NaCl ミストを加えると、オゾン濃度が低下

オゾンと NaCl ミストだけでは変化が起こらない

1.背景と目的

高津高校科学部では、2 年前からオゾンの上昇に関する研究を行なっている。1 年目では、ビニールで製作した小型の温室(チャンバー)を十分な紫外線のある屋外に設置し、ラジカル連鎖反応を再現できるかの実験を行なった。その結果、微量のオゾンの存在下で、VOC（揮発性炭化水素）とラジカル源の 2 つを加えたとき、オゾン濃度が大幅に上昇することを確認した(イソプレンと NO_2(図 1)、トルエンと Cl_2（図 2））。

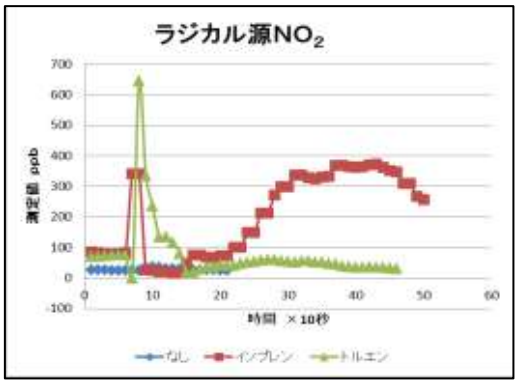


図 1 イソプレンと NO_2

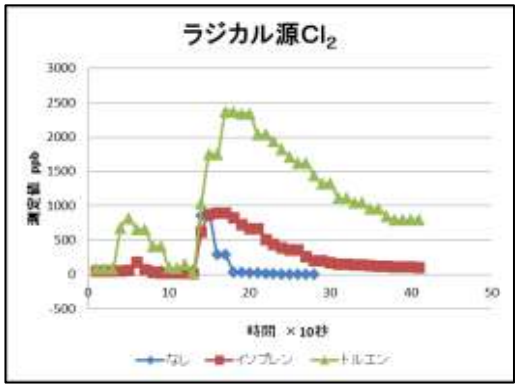


図 2 トルエンと Cl_2

次に、海上のオゾン濃度に疑問を持ち研究を行なった。都市近郊の海上では微量の Cl_2 が発生するため、私たちの 1 年目の研究結果に基づくと、海上のオゾン濃度は高くなるかも知れないと予想される。 しかし、海上のオゾン濃度は一般的に陸地より低いと報告されている。そこで、海上の大気中に含まれる海塩に着目し、海塩がオゾン濃度を低下させているのではないかと考えた。これを確かめるため、太陽光照射下でのイソプレンと NO_2 を用いたラジカル連鎖反応系に NaCl ミストを加える実験を行なった。その結果、NaCl ミストを加えるとオゾン濃度の値が低くなることが分かった（図 3）。

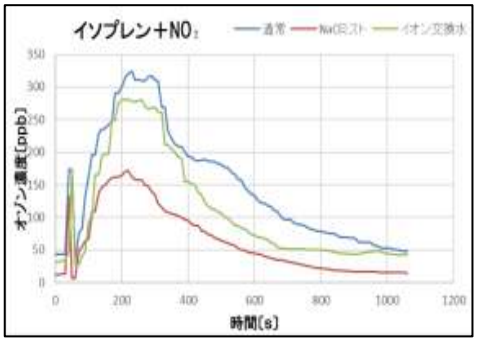


図 3 塩化ナトリウム水溶液による
オゾン濃度の低下

NaCl ミストを加えた際にオゾン濃度が低下した理由として、

$$O_3+NaCl \rightarrow O_2+NaClO$$

このような反応が起き、オゾンが塩化ナトリウムによって破壊されていると仮説を立てた。それを検証するためには、ラジカル連鎖反応が起こらない条件で実験を行う必要がある。そのため、室内において、オゾンランプで発生させたオゾンと塩化ナトリウムミストのみをチャンバー内に加え、オゾン濃度を測定する実験を行なった。

２.研究方法

実験は以下の写真のような装置（図４）を用いて行った。

２－１　実験装置

図４チャンバーとオゾン測定器

塩化ビニールパイプで骨組みを作り，透明なビニールシートを貼った45cm×45cm×130cm のチャンバー（容積 0.263m）を使用した。内部には気体を循環させるための小型ファンを設置した。また，大気水準のオゾン環境を作るため，オゾンランプ（セン特殊光源（株)SL5DH）を用いた紫外線オゾン発生器を用い、この装置からエアーポンプによって、チャンバー内に微量のオゾンを含む空気を導入した。オゾン濃度測定器は一般的に公的な測定局で用いられている紫外線吸収オゾン計（ダイレック Model115 大気環境用）を用いた。さらに、微量のミストを導入するために、写真（図５）のような超音波式加湿器に、装置を取り付け、発生したミストをチャンバンー内に導入した。

図５ ミスト導入用の加湿器

２－２ラジカル連鎖反応の起きない条件下での実験

太陽光の当たらない室内、太陽光のあたる屋外での実験は共に、チャンバーにオゾンランプを付け、オゾン濃度の値が安定したら塩化ナトリウムミストを入れる加湿器（図５）の電源を入れ、ミストをチャンバー内に導入した。その後、前述のオゾン計でオゾン濃度の推移を記録した。

太陽光のあたる屋外における実験も同様にオゾン濃度の値が安定したら塩化ナトリウムミストを入れる加湿器の電源を入れ、ミストをチャンバー内に導入した。その後、前述のオゾン計でオゾン濃度の推移を記録した。

３.結果

室内実験について、図６のグラフより、全ての実験において、加湿器の電源を入れて塩化ナトリウムミストを導入してから時間が経過した後も、オゾン濃度はほぼ一定の値を保ち、低下していないことがわかった。屋外での実験についても図７に見られるようにオゾン濃度の低下は見られず、太陽光による影響も無いものと考えられる。

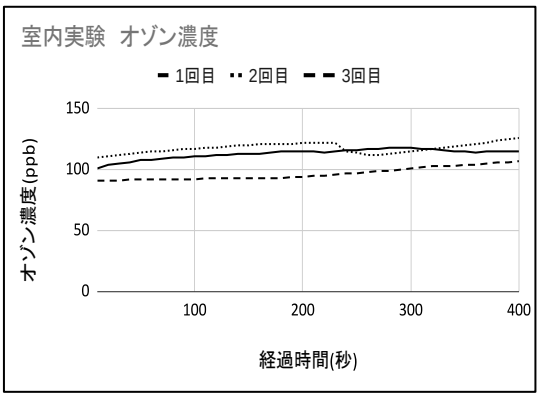


図 6 室内実験のオゾン濃度の増減

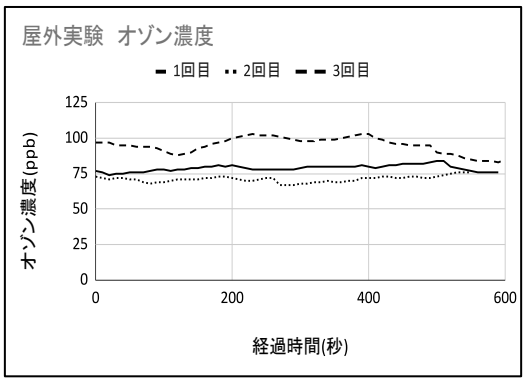


図 7 屋外実験のオゾン濃度の増減

4. 考察

海洋で一般に大気中のオゾンが低くなる理由として、我々が立てた仮説は、オゾンと塩化ナトリウムが

$$O_3 + NaCl \rightarrow O_2 + NaClO$$

このような反応を起こし、オゾンが塩化ナトリウムによって破壊されているので、オゾン濃度が低下したと考えた。しかし、今回のラジカル連鎖反応を生じない条件下での結果から、オゾンと塩化ナトリウム水溶液ミストのみでは、オゾン濃度が低下しないことが分かった。一方ラジカル連鎖反応を生じる条件下（紫外線と VOC および NO_2 などラジカル源存在する条件）では、塩化ナトリウム水溶液のミストを加えることによりオゾン濃度が大きく減少する（図３）。このことから、塩化ナトリウム水溶液のミストは、発生したオゾンと反応することでオゾンを減少させているのではなく、オゾンが生成する仕組み（ラジカル連鎖反応）に関与して、オゾンの生成を抑制していると考えられる。

5. 結論・課題

今後の課題として、塩化ナトリウムはラジカル連鎖反応（図８）のどの部分に影響を与えているのか仮説を立て、その検証を行っていきたい。

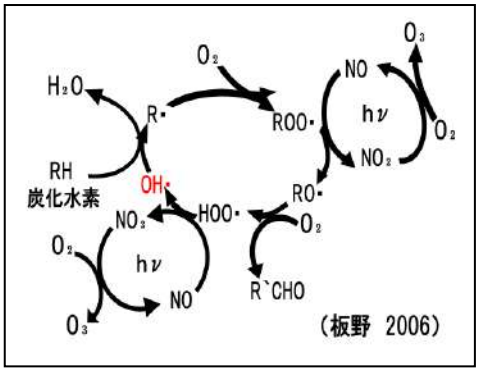


図８オゾン生成のラジカル連鎖反応

6. 参考文献

1）秋本肇ほか編 対流圏大気の化学と地球環境 学会出版センター, 2002

2）秋本肇著 朝倉化学大系 8 大気反応化学 朝倉書店, 2014

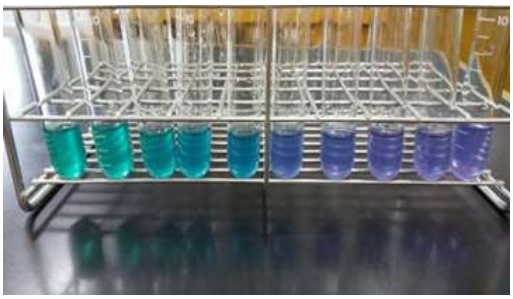
水中におけるアントシアニン系色素の発色について

～水溶液中の水素イオンと水酸化物イオンの挙動～

千葉立薬園台高等学校化学部
吉村春菜
指導教員：古賀直子

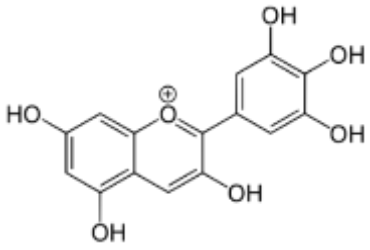
研究概要

リンドウの色素であるゲンチオデルフィンは、デルフィニジン母核にグルコース３分子とコーヒー酸２分子をもつ多アシル化アントシアニンである。デルフィニジンに糖や有機酸が修飾した構造で発色するため、ゲンチオデルフィンもデルフィニジンと同様に不安定で中性下では無色となる。本研究では、酵素を失活させるためにマイクロウエーブを用いた後、水と反応させると中性付近でも青色を呈することがわかった。また、極性の高い（アルコール系）試薬を加えると、配糖体を取り除くことができ、さらに花びらを脱色ろ過後、水を加えると青色の水溶液を得ることができた。この色素は、ゲンチオデルフィンに結合している糖や有機酸がアルコールによって修飾が取り外され、アントシアニンの骨格であるデルフィニジンに変化したと推察される。

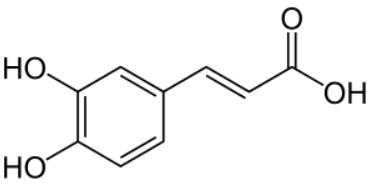


青色染料としての提案

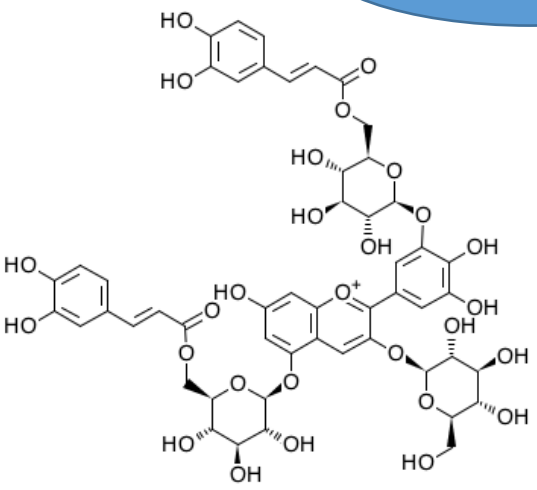
リンドウの色素



デルフィニジン



コーヒー酸



ゲンチオデルフィン　Gentiodelphin
デルフィニジンを母核とした多アシル化アントシアニン

１．研究の目的と背景

薬用植物の一種であるリンドウ（*Gentiana scabra var.buergeri*）は、本校の校章になっている。本校周辺は、江戸時代に薬園が開かれていたことから地名が薬園台とつけられ、そこでリンドウが栽培されていたというのが校章の由来である。リンドウはゲンチオデルフィンという青色系アントシアニンを含んでいる。このゲンチオデルフィンを染料にできないかと考え、研究をはじめた。実験の結果、ゲンチオデルフィンの抽出は、すぐに退色したり、抽出液が薄かったりと考えていたよりも染料とすることが難しかった。そこで、アントシアニンに関して記述された多くの文献の中から、構造と液性に着目して色素抽出の研究を行った。文献によると、アントシアニンの発色は大きく３つの構造があるとされ、それぞれ、pH4～6 つまり弱酸性～中性付近で生じる紫色のシアニジン、非常に不安定な（簡単に水和して無色になる）青色のデルフィニジン、強酸性溶液中で安定な赤色を呈するペラルゴニジンである。強酸性下であればアントシアニンは安定する。そのため、メタノールを塩酸酸性にして抽出をするのが常法とされる。しかし、この方法では抽出液は青色ではなく赤色になる。リンドウの花で染色する際も、酸性下にして着色することが一般的である。（図 1）

ゲンチオデルフィンは、デルフィニジンに糖や有機酸が修飾した構造で発色するため、ゲンチオデルフィンもデルフィニジンと同様に不安定である。前述の通り、強酸性下では赤色を呈する。そこで、リンドウの花本来の色である青色を抽出する方法を見つけることを目的とし、実験を行った。

図１　デルフィニジンを塩酸酸性にして抽出

２．アントシアニン

アントシアニンの構造は、花や果実の色をつくり出す発色団であるアントシアニジンに、糖が結合した配糖体の形をつくる。植物によって糖の種類が異なり、多種の発色が見られる。アントシアニジンを構成している色は大きく 3 つあり、シアニジン（紫色）、ペラルゴニジン（赤色）、デルフィニジン（青色）がある。この色素系の中心はシアニジンで水酸基が結合するとデルフィニジンに、水酸基が外れるとペラルゴニジンに変化する。

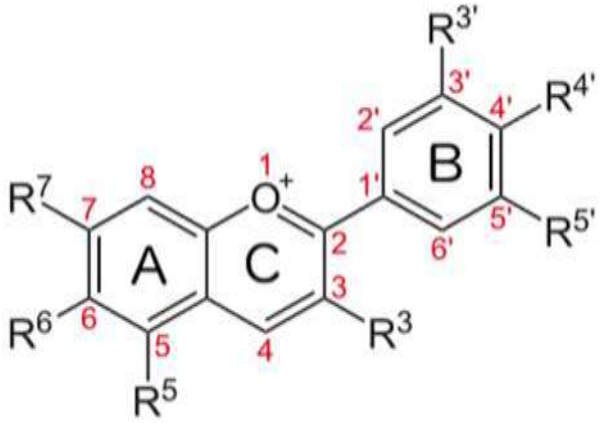


図２　アントシアニジンの基本構造

アントシアニン系の色素が酸性や塩基性で赤、紫、青と変化するのはアントシアニジンの構造が pH により変化するためである。アントシアニジンの基本構造はフラバンの形をとる。フラバンとは、ベンゼン環（A と B）が 3 つの炭素で結合した有機化合物の総称である。R3’、R4’、R5’、R3’、R5’、R6’、R7’部分に水酸基－OH または、プロトン H^+が結合し、色が変化する。

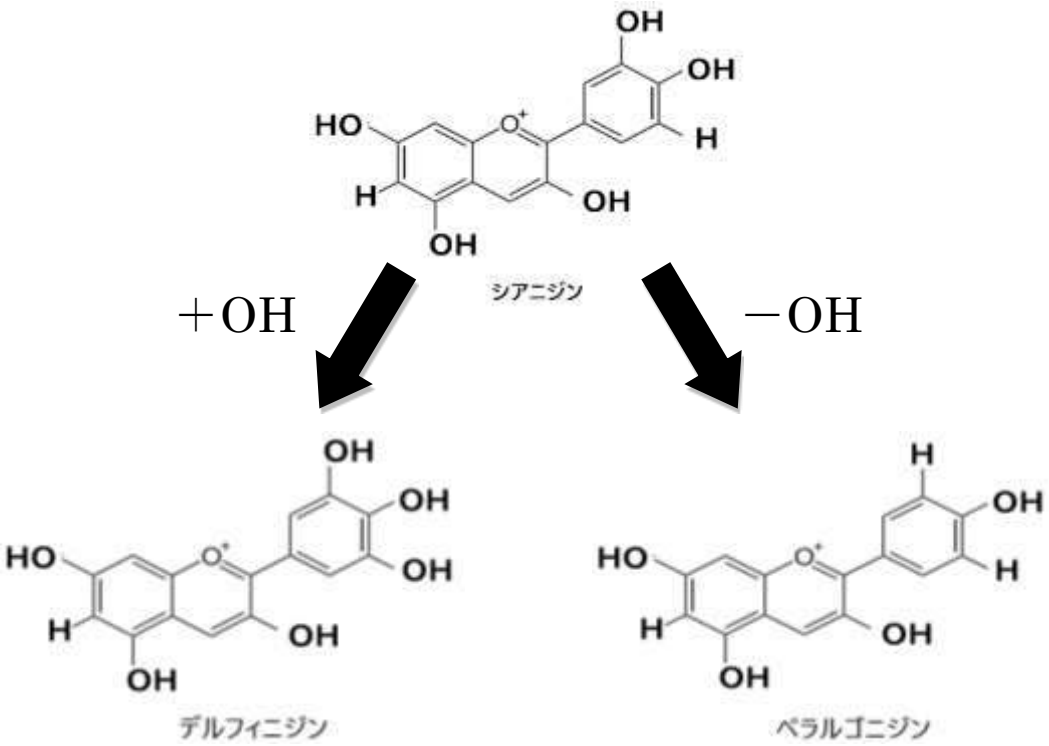


図３　シアニジンからの変化

シアニジン、デルフィニジン、ペラルゴニジンの 3 つのアントシアニジンは、B 環の R3’、R4’、R5’の部分に結合する水酸基によって決まる。R3’の部分にある水酸基が外れると酸性になり赤色のペラルゴニジンに、B 環の R5’の部分に水酸基が結合すると塩基性になり青色のデルフィニジンになることが知られている。（図３）

この３種類はアントシアニンの基本骨格であり、この基本骨格にメチル基や糖、有機酸が修飾されることで、多様な色を呈している。花が青色になる過程は、これまでに次の３種類があげられている。(吉田ら,1995)　一つめは金属錯体型アントシアニン、二つめは多アシル化アントシアニン、三つめに非化学量論的金属錯体である。リンドウの青色花弁色素であるゲンチオデルフィンは、デルフィニジン母核にグルコース３分子とコーヒー酸２分子をもつ多アシル化アントシアニンである。(後藤ら,1962)　アシル化は有機化合物中の水素原子をアシル基 RCO-で置換する反応である。リンドウの場合は、デルフィニジン骨格に高度に修飾された、ゲンチオデルフィンが花弁に蓄積することで青い花になる。

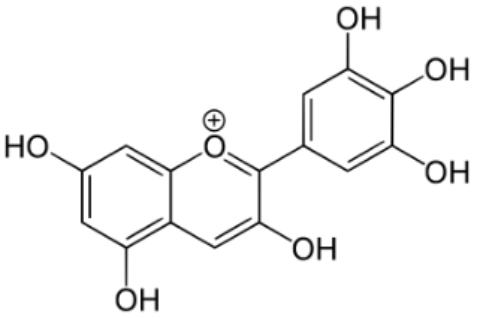


図４　デルフィニジン（母核）
Delphinidin

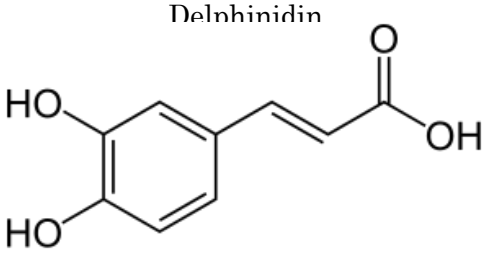


図５　コーヒー酸　Café acid

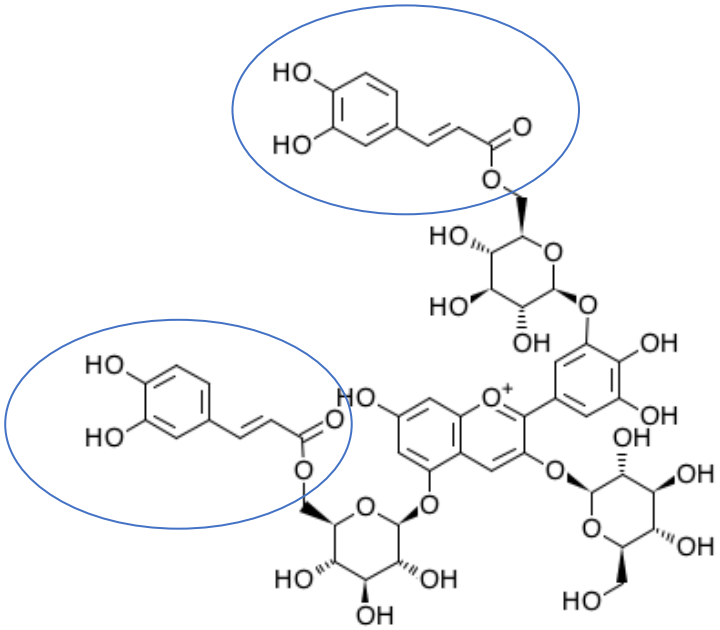


図６　ゲンチオデルフィン　Gentiodelphin
青円内はコーヒー酸

３．実験と結果

実験１

文献により、アルコール系試薬が適しているのではないかと仮定し、デルフィニジンを抽出するのに適した溶媒を検討した。実験方法は、リンドウを色の濃い部分をハサミで切り取り（写真１：①)、花を開いて、花びら以外を取り除いた。(写真１：②) その後、リンドウ 5g に対して 10ml の溶媒を入れて、すり潰した。(写真１：③) 溶媒には、お湯、水、エタノール 50%、70%、99%、酢酸（CH_3COOH)、アンモニア（NH_3）を使用した。

①　　②　　③

写真１　実験１の実験方法

その結果、お湯、エタノール 70%、酢酸、アンモニアを溶媒とした時濃く色が出た。(写真 2 : 左) しかし、24 時間後見ると全ての抽出液が退色していた。また、ゼリーのような沈殿ができていた。(写真 3) さらに、結果が良かったお湯、エタノール 70%、酢酸、アンモニアをリンドウ 10g に対し 30ml で再現してみると、色はまったく違ったものになり、同じ結果を得ることができなかった。(写真 2 : 右)

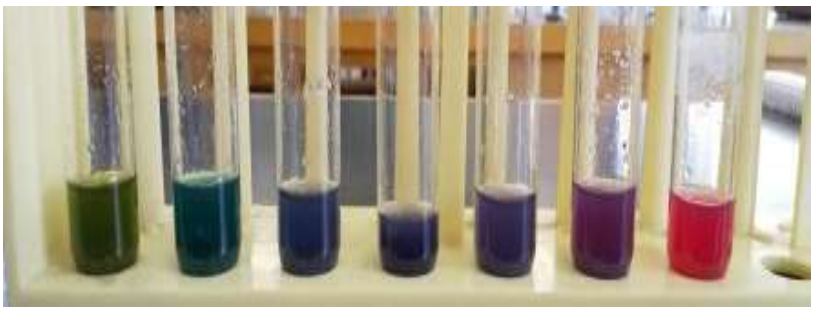
写真 2　左：抽出液の発色、右：再現した際の抽出液の発色
ラベル紫：お湯、緑：水、赤：エタノール 50%、黄：エタノール 70%、
橙：エタノール 99%、青：酢酸、白：アンモニア

写真 3　ゼリー状の沈殿（30g の花弁を使用した結果）

実験 2

実験 1 より抽出液が退色したため、この退色を花弁内の酵素の反応によるものとして推察し、加熱をして酵素を失活させた。実験は、リンドウの青い部分を細かく切り、5g をマイクロウエーブで 700W、30 秒で処理した。その後、メタノール 80%、エタノール 20%に入れ、できた抽出液が退色しないか観察した。メタノール 80%、エタノール 20%を溶媒としたのは、予備実験でメタノール 80%、エタノール 20%が花の色を脱色させるのに適していることが確認されたためである。

実験の結果、12 時間たっても青色のまま変化しなかった。マイクロウエーブを利用したことで、アントシアニンが他の物質に変化した可能性があるので、身近な指示薬として知られている紫キャベツと比較して pH による発色の変化を見た。(写真 4) 色の変化が紫キャベツとリンドウで同じだったため、加熱によりアントシアニンが変化しないことが確認できた。実験結果から、リンドウをマイクロウエーブで処理することは適していることがわかった。



塩基性　①　②　③　④　⑤　⑥　⑦　酸性

写真 4　上段リンドウ、下段紫キャベツの抽出液と pH の関係及び色素の比較
①pH12.5 付近、②pH11.5 付近、③pH8.5 付近、④pH7.0 付近、⑤pH3.5 付近、
⑥pH2.5 付近、⑦pH1.5 付近

実験 3

実験 1 の結果より、抽出液に沈殿物がみられたため、その沈殿をアントシアニンに結合している糖だと仮定し、沈殿の正体と取り除く方法を検討した。リンドウの青い部分を 5g 切り取り、細かく刻んでマイクロウエーブで 700W、30 秒の処理をした。エタノールとメタノールの混合液を抽出液として 45 分間静置した。その後ろ過し、沈殿物のフェーリング反応をみた。

写真 5　フェーリング反応

結果は、フェーリング液には少量ではあるが赤色沈殿がみられた。(写真 5) したがって、実験 1 でみられた沈殿物は糖であり、アルコール系試薬で抽出したろ液には糖が含まれていることがわかった。この実験により、糖を取り除くにはアルコール系の試薬を使用するのが良いことがわかった。しかし、

アントシアニジンは配糖体の形で存在しているため、青色素もみられなくなった。このとき、ろ過した際の色落ちした花びらが青色になっていた。。

実験 4

実験 3 の結果より、ろ過後の脱色していたはずの花びらの色が青くなったので、花びらが空気中の物質と反応したと仮定し、反応した物質を検討した。リンドウの花びら 5 g を細かく切り、マイクロウエーブで 700W、30 秒で処理した。エタノールとメタノールの混合液を抽出液として、45 分間静置し、ろ過した。窒素、酸素、二酸化炭素を入れた袋にそれぞれ花びらを入れ、24 時間静置し、花びらを観察した。その結果は、花びらの色に変化はなく、脱色したリンドウは窒素、酸素、二酸化炭素とは反応しないことがわかった。

実験 5

実験 4 の結果より、脱色したリンドウは空気中の窒素、酸素、二酸化炭素とは青色に反応しないことから、空気中の水と反応したと仮定し、反応した物質が水であるか検討した。リンドウの花びら 10g を細かく切り、マイクロウエーブで 700W、60 秒で処理した。エタノールを抽出液とした。45 分間静置。ろ過し、脱色した花びらに水を入れ観察した。(写真 6)　24 時間放置し、抽出液の吸光度を分光光度計(ERMA INC, AE-450N)で測定した。

写真 6　脱色した花びら（左）に水を入れ、24 時間静置すると青色に変化した（右）

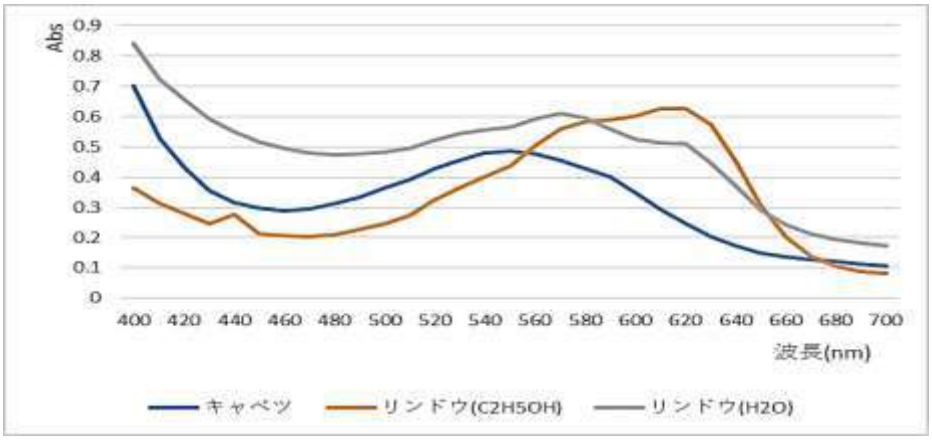


図 7　リンドウをエタノールと水で抽出した場合の吸光度のグラフ

その結果、脱色したリンドウと反応した物質は水であることがわかった。さらに、リンドウの花びらをアルコールで脱色した後、水で抽出すると青色を呈することがわかった。(写真 7) また、実験は

3 回以上行ったが同様の結果を得ることができた。吸光度を測定した結果、アントシアニンの波長である 520~540nm とは少しずれていた。（図 7）

実験 6

実験 5 から、リンドウの花びらをアルコールで脱色した後、水で抽出すると青色を呈することがわかった。水は溶液中でごくわずかではあるが、電離 $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ をしている。このときの溶液の pH は塩基性を示したことから、OH^- は液中に残り、H^+ は構造に使われた。（図 5）H^+ は電子を得るために還元をし、O と結合したことで構造は安定したため青色を呈したのではないかと仮定し、水で抽出すると青色を呈する理由を解明した。実験 3 の色素抽出方法でリンドウの花びらの量を変えて抽出液をつくった。その後、抽出液に 0.01mol/L 塩酸 HCl 水溶液と 0.01mol/L 水酸化ナトリウム NaOH 水溶液をそれぞれ 1ml から 5ml まで加えた。H^+、OH^- の量的な関係と pH の変化による吸光度を測定した。

❑吸光度

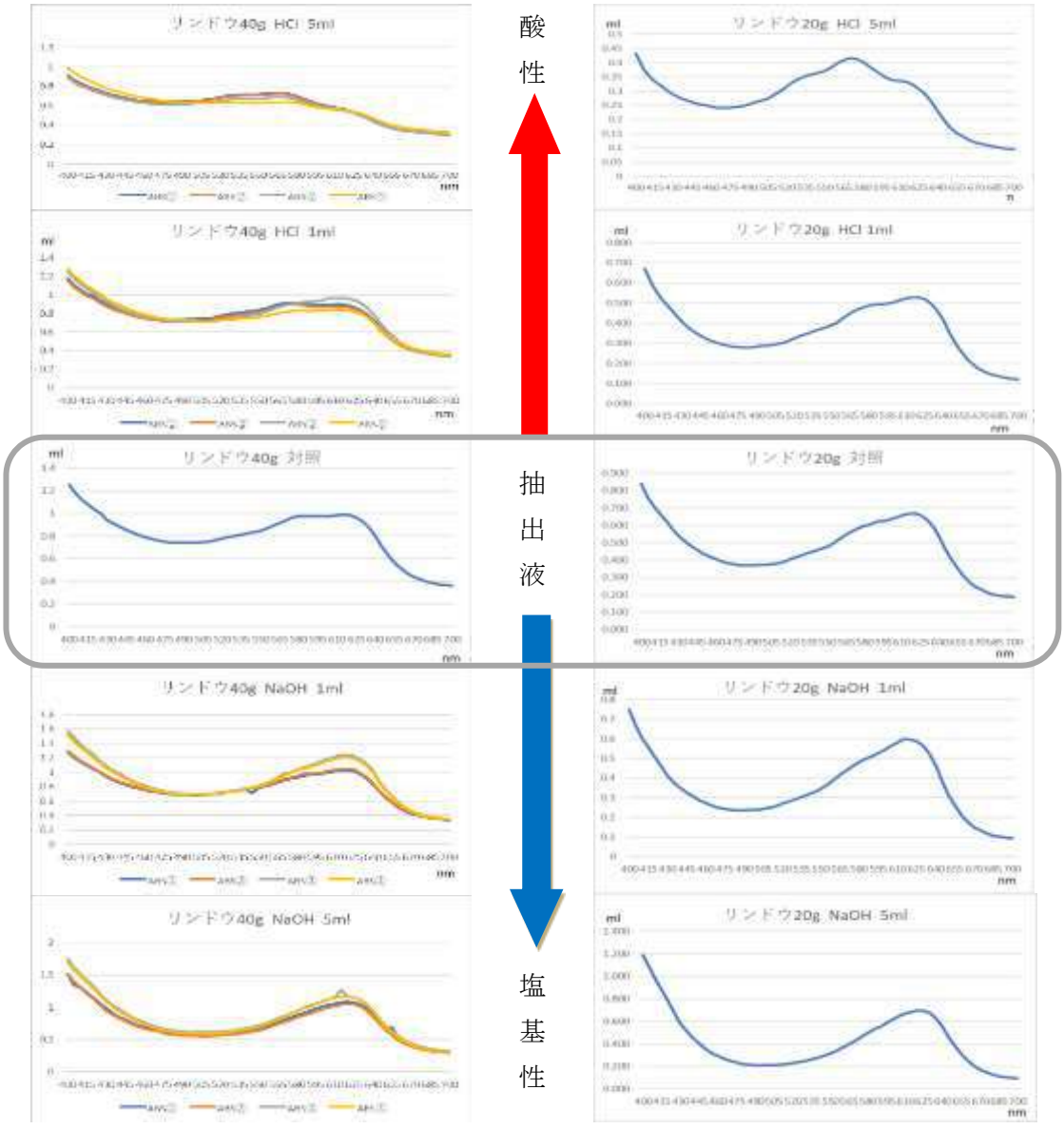


図 8　H^+、OH^- の量的な関係と pH の変化による吸光度のグラフ

❑比色

塩基性 ⟷ 酸性　　塩基性 ⟷ 酸性

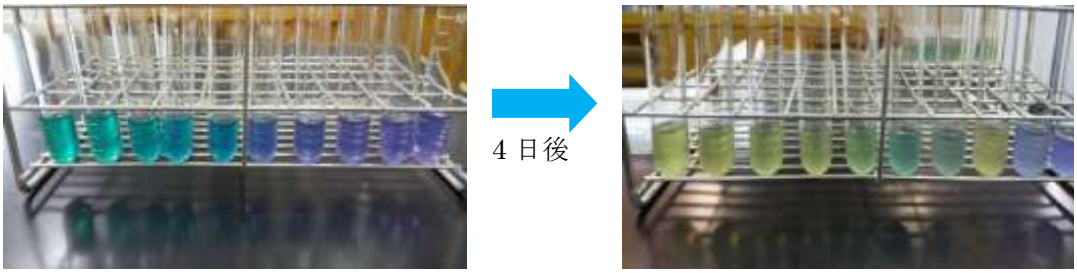


写真 6　pH の変化による色の変化

その結果、塩酸を加える量を増加させると、波長が波長域の低い方へとピークが変化した。また水酸化ナトリウムは加える量を変えても全て 615~620nm の波長域でピークが見られた。抽出液は塩基性を示した。4 日後、色が退色した。

実験 2 により、マイクロウエーブによる熱処理によりデルフィニジン骨格は変化しないと結論づけたが、その骨格に修飾された糖や有機酸は構造変化している可能性が判明した。マイクロウエーブでの熱処理がデルフィニジン骨格から糖や有機酸を外し、マイクロウエーブはアルコールと同じ働きをすると仮定し、実験 4 の抽出方法がアルコールでの処理をせずとも成立するのかを検討した。リンドウの花びら 5 g を細かく切り、マイクロウエーブで 700 w、30 秒処理した。その後、水を入れ観察した。48 時間放置し、抽出液の吸光度を分光光度計で測定した。比較として、実験 5 の抽出方法も用意した。だだし、2 つは水を入れる時間を一致させた。その結果、アルコールで糖や有機酸を外さずに、マイクロウエーブの働きだけでも青色を呈することができた。

写真 10　右：アルコール処理あり　左：水のみ

分光光度計で測定した結果、波長のピークはメタノール抽出液と水の抽出液で異なっている。

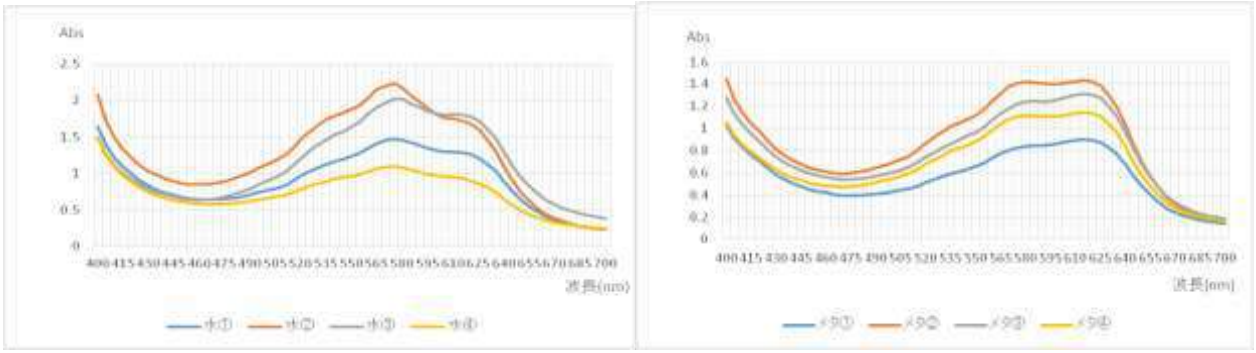


図 9　アルコール処理あり(右)、水のみ(左)の抽出液の吸光度

抽出液は青色を呈したことから、少なくともマイクロウエーブはアルコールと同じようにゲンチオデルフィンに修飾されている糖や有機酸の結合を外すことがわかった。

４．考察

結果から、抽出液は H^+ や OH^- によって平衡状態をつくっていることがわかった。アントシアニン系の色素は pH が変化することでその構造が変わり、色が発色することが知られているが、本実験の抽出液も塩酸や水酸化ナトリウムを加えることで同様の現象が起こった。アントシアニン系の色素は塩基性で青色に呈色する。本実験の抽出液も青色を呈し、pH を測ってみると、9.00 付近であった。このことから、抽出液はリンドウの花由来のアントシアニン系の色と判断できる。またヒトの眼での色の判断と pH との関係をみると、色の変化は pH 試験紙では測れない、水素イオン H^+ の濃度で起こっていることがわかった。

A　　B

写真 13　比色　A　抽出液、B　抽出液＋二酸化炭素

溶液中で不安定なデルフィニジンはアルコールで一度色を落とし、ろ過をして水を入れることで青色の抽出液が得られることがわかった。アルコールを入れると、デルフィニジン骨格に修飾された糖や有機酸が外れ構造上色として成り立たなくなるため、無色になる。また、ろ過した液体は pH による色の変化が確認できたので、糖だけでなくアントシアニンも溶けだしていることがわかった。ろ過後の脱色した花びらに水を入れると、追加実験 1 での仮説では、デルフィニジンの構造の一部が酸素 O と結合して青色を呈したのではないかとしたが、結果から発色しているのがデルフィニジンだとすると発色するためには糖と結合して配糖体の形でないと色の発現はみられないため、仮説は成り立たないと結論した。

さらに、追加実験 2 よりアルコールでの処理を施さなくても抽出液は青色を呈したことから、マイクロウエーブでの熱処理はデルフィニジン骨格から糖や有機酸を外し、マイクロウエーブはアルコールと同じ働きをすると考えられる。そして、水を入れることで糖や有機酸が外れた部分に水酸基が置換し、デルフィニジン骨格となったため青色を発色したと思われる。この抽出方法は実験 5 の抽出方法よりも安全かつ環境にやさしいので、実用化が期待できる。

５．まとめと今後の展望

リンドウの花びらから青色の抽出液を得れる方法を発見した。今後は、リンドウの花びらをアルコールで脱色した後、水で抽出すると青色を呈する理由や水だけで抽出する際との構造変化の違いをより詳しく解明するべく研究を続けていきたい。今回発見した抽出方法また、本来の目的である、リンドウの花の色で染色する実験も進めていきたい。

６．参考文献

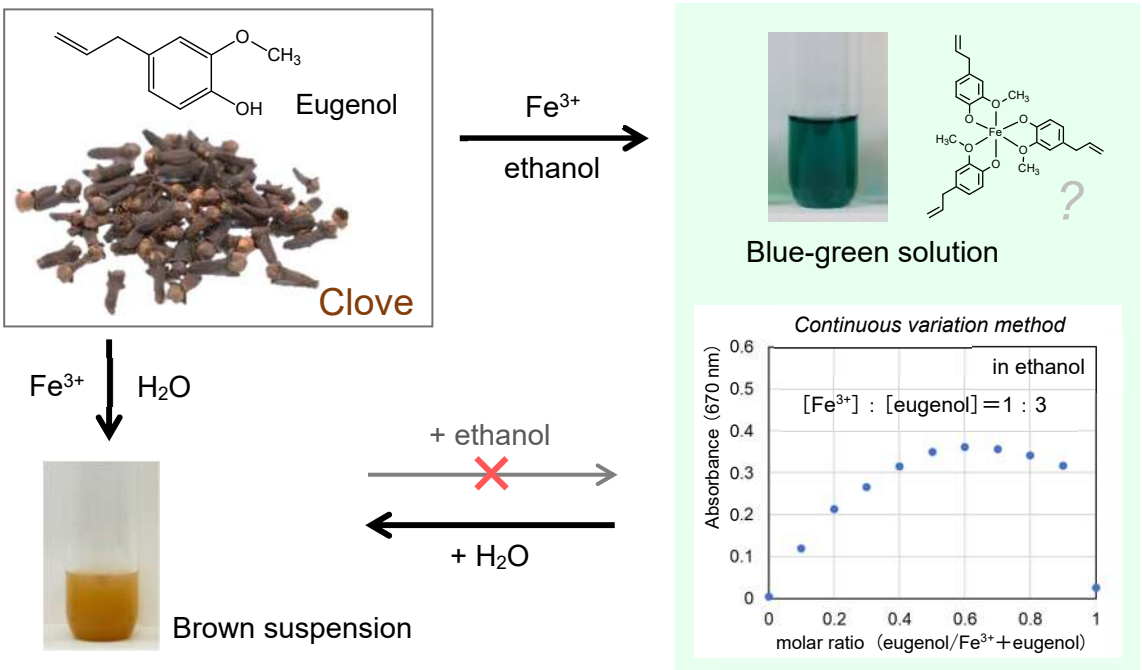
・キリヤ化学ホームページ
・名古屋大学大学院吉田研究室ホームページ
・箕輪直子「草木染め大全」
・齊藤規夫「花の色とアントシアニンの化学」蛋白質核酸酵素 Vol.47No.3、2002
・津田孝範「植物色素アントシアニンのサイエンス」一般財団法人食品分析開発センター
・中嶋一郎・山崎真巳・斉藤和希「アントシアニン生合成の生化学」蛋白質核酸酵素 Vol.47No.3、2002
・後藤俊夫、近藤忠雄「花の色―アントシアニンの色と安定性」化学と生物 Vol22,№12
・農研機構ホームページ　花き研究所「青色」　http://www.naro.affrc.go.jp/
・斉藤規夫「花をつけないシダ植物で花の起源を探る」季刊誌「生命誌」通巻 14 号
・吉田久美「アサガオの花はなぜ青くなるのか？」季刊誌「生命誌」通巻 14 号

香辛料クローブに含まれるオイゲノールの性質

奈良女子大学附属中等教育学校
上山　遥香
指導教員：松浦　紀之

研究概要

香辛料クローブに含まれる精油成分オイゲノールを抽出し，その性質を確かめた。得られたオイゲノールを水に溶かして塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると褐色に懸濁し，一般的なフェノール類の特徴である青紫色の呈色反応は見られなかった。一方，オイゲノールのエタノール溶液に塩化鉄(Ⅲ)のエタノール溶液を加えると青緑色を呈したことから，オイゲノールはエタノール中で鉄(Ⅲ)イオンと安定な錯体を形成することが分かった。連続変化法による測定の結果，エタノール中で生じた錯体は，3 分子のオイゲノールが Fe^{3+}にキレート配位した無電荷の構造 FeL_3（L^-：オイゲノールのアニオン）と考えられる。



１．研究目的

香辛料として用いられる丁子（クローブ）は，フトモモ科の樹木チョウジノキの香りのよい花蕾であり，成分としてオイゲノールが含まれる（図１）[1-2]。そこで，クローブからオイゲノールを取り出して，その性質を確認する実験を行った。

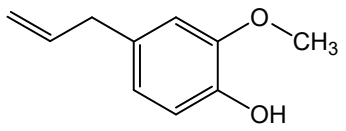


図１．オイゲノールの構造

２．実験操作

試薬は，市販のものをそのまま用いた。溶液の吸収スペクトル測定は，分光光度計 Shimadzu UVmini1240 を用いた。溶液の pH 測定は，pH メーターHORIBA B-711 を用いた。

実験１．クローブ中に含まれる成分の分離

50 mL フラスコに粉末クローブ [3] 1.0 g とヘキサン 15 mL を入れ，栓をして室温で 30 分攪拌した。ヘキサンで湿潤させたシリカゲル（Silica gel 60，70-230 mesh）をクロマト管に充填し，抽出液をシリカゲル上部に吸着させてからヘキサンで展開した。展開溶媒をトルエンに代えて，集めたトルエン流出液をロータリーエバポレーターで濃縮すると，淡黄色の液体が得られた（収量 0.170 g）。

実験２．クローブ抽出物と塩化鉄(Ⅲ)との反応

クローブから抽出した淡黄色液体，および，市販のオイゲノールをそれぞれ 5.0 mL の純水に入れ，これに 0.10 moL/L の塩化鉄(Ⅲ)水溶液を 0.10 mL 加えて，色の変化を観察した。

実験３．連続変化法による鉄(Ⅲ)－オイゲノール錯体の分光学的組成決定

2.0×10^{-2} mol/L の塩化鉄(Ⅲ)のエタノール溶液と同濃度のオイゲノールのエタノール溶液とを割合を変えて混合し，30 分後に分光光度計を用いて 670 nm の吸光度を測定した。

３．結果と考察

実験１．クローブ中に含まれる成分の分離

化学の授業では混合物から純物質を取り出す方法について，分液ろうとによる抽出やクロマトグラフィーによる分離などを学んだ。さらに，植物から精油成分を取り出す方法には，水蒸気蒸留もある。そこで，オイゲノールの化学的性質や操作の手軽さから，文献を参考に実験した [4]。

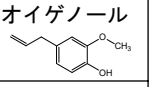
クローブから得られた淡黄色液体と市販のオイゲノールは，いずれも甘い香りだった。薄層クロマトグラフィー（Silica gel 60，展開溶媒トルエン）により淡黄色液体の成分を調べた結果，R_f＝0.40 に無色のスポットが 1 つ現れ，これは市販のオイゲノールと一致した。淡黄色液体のトルエン溶液に，臭素のクロロホルム溶液を少量加えると，赤褐色の臭素の色が消えたことから，構造中に不飽和結合が含まれることが分かる。これらの結果より，得られた溶液はオイゲノールであると考えた [5]。

実験２．クローブ抽出物と塩化鉄(Ⅲ)の反応

一般に，水に溶かしたフェノール類に塩化鉄(Ⅲ) $FeCl_3$ 水溶液 [6]を加えると，青紫色に呈色する [7]。天然物から抽出されるフェノール類，例えば，ポリフェノールの一種である没食子酸やタンニン酸と鉄(Ⅲ)イオン Fe^{3+}との反応では濃青～黒色を呈色し，これは万年筆のブルーブラックインク，お歯黒，柿渋染めに利用されている。そこで，クローブから抽出したオイゲノールでも同様の呈色反応が起こると予想した。

得られた淡黄色液体と市販のオイゲノールをそれぞれ水に溶かし[8]，これに $FeCl_3$ 水溶液を加えた。すると，これらは青紫色に呈色せず，どちらも褐色に懸濁した。一方，淡黄色液体と市販のオイゲノールをそれぞれエタノールに溶かし，$FeCl_3$ のエタノール溶液を加えると，いずれも青緑色の溶液となった[9]（表１）。これより，水溶液中では Fe^{3+} に配位している水分子あるいは水酸化物イオンとオイゲノールとの間で配位子交換が起こらないが，エタノール中では配位子交換が起こり，Fe^{3+} にオイゲノールが配位したと考えた。割合を変えた水－エタノール混合溶媒中では，水の割合が 5%以上で退色し始め，60%以上では完全に退色し褐色に懸濁した。この褐色物質を取り出し，エタノールを加えても溶解しなかった。

表１．フェノール類と $FeCl_3$ との反応

物質 / 操作	フェノール	オイゲノール 
水中で $FeCl_3$ を加える	青紫色溶液	褐色懸濁
エタノール中で $FeCl_3$ を加える	変化なし	青緑色溶液

一般にエタノールはフェノール類の呈色の阻害物質になると言われている[10]。なぜ，オイゲノールはエタノール溶液中で呈色するのだろうか。

文献によると，一般にカルボン酸やフェノール類の金属錯体の安定度定数は，溶媒の誘電率の低下とともに増大するとある[11]。これより，水中よりエタノール中の方が Fe^{3+} に対するフェノール類の配位が安定と考えられる[12-13]。エタノール中でのオイゲノール錯体の生成（呈色）は，この一般論と合致し，むしろフェノールの方が特異であるように思える。

そこで，オイゲノールが水溶液中で Fe^{3+} 呈色反応が起こらない理由について，考察した。

(1) オイゲノールの水に対する溶解度が小さいため：オイゲノールの水に対する溶解度は，フェノールに比べとても小さい[8]。水中でのフェノールの Fe^{3+} 呈色反応は，フェノールが水に溶けてフェノキシドイオン $C_6H_5O^-$ となり，これが Fe^{3+} に配位することで起こる。オイゲノールは水に溶けにくいため，Fe^{3+} の呈色限界以下の濃度の脱プロトン化したオイゲノールしか存在しないのではないか。しかし，水溶液中でオイゲノールが配位していないなら，褐色に懸濁せずに溶液のままであるはずだ（比較実験より，この褐色物質は水酸化鉄(Ⅲ) $Fe(OH)_3$ ではない）。なお，フェノールとオイゲノールの酸解離定数 pK_a は同程度である（フェノール pK_a＝9.8，オイゲノール pK_a＝9.89）。これより，溶液中の錯体の安定性は，配位子の立体効果に依存することも考えられる。

(2) 電子供与性のメトキシ基の存在のため：オイゲノールは電子供与性の強いメトキシ基－OCH_3 を持つため，他のフェノール類より酸化されやすい[14]。酸化剤である $FeCl_3$ によりオイゲノールが酸化され，安定な錯体が形成されないのではないか。

実験３．連続変化法による鉄(Ⅲ)－オイゲノール錯体の分光学的組成決定

Fe^{3+} にオイゲノールが配位することで生じた化学種(鉄(Ⅲ)－オイゲノール錯体)は，どのような構造をしているのだろうか。

そこで，連続変化法により Fe^{3+} に配位しているオイゲノールの割合を求めることにした[15]。連続変化法は，溶液中の金属イオンと配位子の濃度の和を一定にして，こ

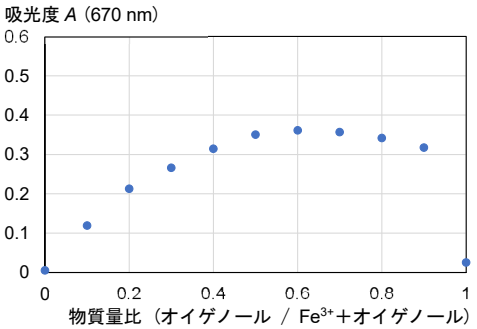


図２．Fe^{3+} とオイゲノールの混合比と吸光度の関係(エタノール中)[17]

れらの混合比を変えて吸光度を測定し，その吸光度変化から錯体の成分比を求めるものである。

実験の結果，[Fe^{3+}]：[オイゲノール]＝1：3 のとき，吸光度が最大となることが分かった[16]（図２）。Fe^{3+}の錯体は，6 配位八面体構造をとる。ベンゼン環に結合した－OCH_3 の酸素原子には非共有電子対があるため，金属イオンに配位することができる。一般に単座配位より多座配位の方が，生成した錯体の安定度が高い。これらより，エタノール中で生じた錯体は，3 分子のオイゲノールが Fe^{3+}にキレート配位した無電荷の構造 FeL_3（L^-：オイゲノールのアニオン）と考えられる[18]。

４．まとめ・今後の展望

香辛料として用いられるクローブ粉末から，オイゲノールの淡黄色液体を取り出すことができた。オイゲノールは一般的なフェノール類とは異なり，水溶液中で Fe^{3+}による呈色反応は起こらずに，エタノール中で青緑色を呈した。理由は検討中であるが，おそらく，メトキシ基のためにオイゲノールが酸化されやすく，安定な錯体が形成されないと予想した。連続変化法による実験の結果，3 分子のオイゲノールが Fe^{3+}にキレート配位した構造 FeL_3（L^-：オイゲノールのアニオン）と考えられる。現在，Fe^{3+}に配位したフェノール類の酸化還元電位の測定を行っているところである。本研究の成果より，エタノール中でオイゲノールが Fe^{3+}と敏感に反応する性質を利用することで，アルコールセンサーなどへの活用が期待できる。

参考文献・注釈

1) 木村清三，香料化学増補版，共立全書, 1969, pp.59-60.
2) 黒柳正典，人の暮らしを変えた植物の化学戦略，菊地書館, 2020, pp.99-100.
3) 粉末クローブは，市販のクローブパウター（エスビー食品）を用いた。
4) 長谷川正，臼井豊和，化学と教育 1992, *40*, 118.
5) ソックスレー抽出法でも粉末クローブからオイゲノールを取り出すことができた。
6) 用いた塩化鉄(Ⅲ)は，六水和物（$FeCl_3$・$6H_2O$）である。
7) Edward F. Wesp, Wallace R. Erode, J. Am. Chem. Soc. 1934, *56*, 1037.
8) 水に対する溶解度：オイゲノール 2.43 g/L (25°C)，フェノール 8.3 g/100 mL (20°C)
9) 青緑色のエタノール溶液を密閉容器で，室温で 3 カ月放置しても色の変化はなかった。
10) 長谷川正，臼井豊和，化学と教育 1992, *40*, 780.
11) 大滝仁志，電気化学 1973, *41*, 674.
12) 第十七改正日本薬局方(平成 28 年 3 月)では，丁子の確認試験として次のように規定している。「精油含量で得た精油とキシレンとの混液 0.1 mL をとり，エタノール(95)2 mL を加えて振り混ぜた後，塩化鉄(Ⅲ)溶液 1～2 滴加えるとき，液は緑色～青色を呈する」
13) オイゲノールの $FeCl_3$ による呈色反応は，低級アルコールであるメタノール，エタノール，プロパノール，ブタノール，ペンタノールでも確認できた。
14) Ilhami Gülçin, Journal of Medicinal Food 2011, *14*, 975.
15) 柴田村治，錯体化学入門第 3 版，共立出版, 1979, p.70.
16) 経時変化測定より，10 分後には平衡状態に達していた。
17) 図２は 2 本の直線にならず，ゆるやかな曲線を描いた。当量点付近で吸光度が低く観察されたことから，当量点付近では，FeL_3 が解離していることが分かる。
18) オイゲノールの単座配位，エタノールやオイゲノール架橋の二核・多核錯体などの可能性もある。

明和に微隕石はあるのか

愛知県立明和高等学校（ＳＳＨ部）
江下昌輝・辻村侑真・足立天音・山口輝大・渡邊裕帆
指導教員　中村謙之・山田哲也

研究概要

微隕石とは大きさ2.00㎜以下の粒子で、飛来率は１年間に５０㎡あたり２個程度である。微隕石は、大気圏を通るあいだに摩擦熱によって溶融するため表面には摩擦痕があり、なめらかである。磁性体の場合、色は黒っぽく、マグネシウムとケイ素が地球の石より多く含まれていることが多い。また地球の石には含まれていないニッケルも含まれていることが多い。これらのことより、密度は地球の石より圧倒的に大きい。

我々は先輩方が３年間行ってきた微隕石の研究を引き継ぎ、密度、色、形、組成に着目した分離方法について研究した。密度が大きいという特徴を利用し、サンプルを水に入れたときの沈む速さの比較をしたり、比重を2.8にした重液（ポリタングステン酸ナトリウム）に沈むかどうかを調べたりすることで分離をした。また、色や形についての特徴から、超音波洗浄機でサンプルについたゴミや重液を洗浄しサンプルの色ごとに分けた後、顕微鏡でそれらを見て、微隕石の特徴に合うかどうかを調べた。その結果、１４個の微隕石と思われるサンプルが見つかった。それらを名古屋大学宇宙地球環境研究所で電子顕微鏡を使い定性分析やより細かく表面を観察してもらい組成を確認したところ、微隕石の可能性があるものが見つかったが、断定することはできなかった。しかし、昨年度までの課題であった重液がサンプルに付着し、観察や組成の分析の際に障害となる問題を解決することができた。

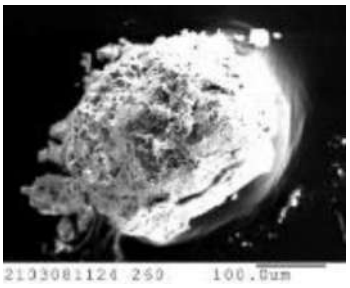


図１　前回の電子顕微鏡写真

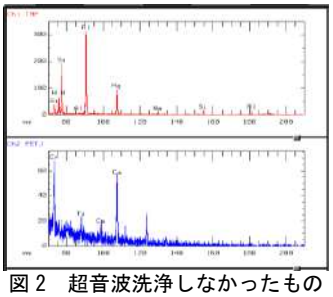


図２　超音波洗浄しなかったもの

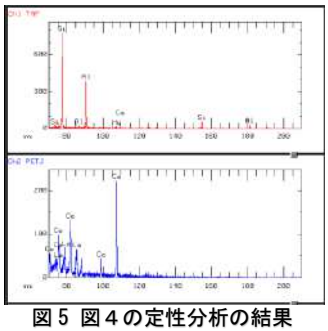


図５　図４の定性分析の結果

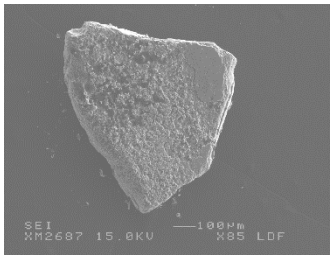


図３　今回の電子顕微鏡写真
長径 0.59 ㎜

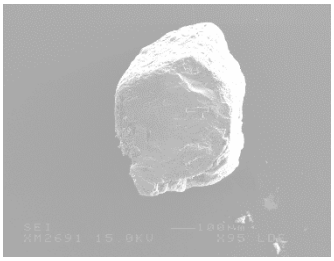


図４　今回の電子顕微鏡写真
長径 0.75 ㎜

図６　名古屋大学の電子顕微鏡（CHIME）

１．研究の背景と目的

近年、微隕石が人間の活動のある場所でも発見され、『人が住んでいる場所で微隕石を見つけるのは不可能である』（１９６０年代の NASA の調査より）という従来の考え方が覆された。

そこで、人間の活動が盛んである都市部に位置する明和高校でも微隕石を見つけることが可能なのかに興味を持ち、前年までの研究を基により正確に、そして効率的に集める方法を考えた。そして、前年までの分離方法では効率が悪かったところがあり、多くの数を調べられなかったことが分かったため今回はより効率的に分離できる順序や方法を考えた。

また、去年の研究ではサンプルに重液が付着してしまい、表面を観察できなかったり、定性分析ができなかったりしたため、今回はそれを改善することも目的とする。

２．研究経過と内容

Ⅰ．微隕石の分離方法の遷移

本研究までの微隕石の分離方法の遷移を図 7 にまとめた。これらの分離を行った理由などは後の「３．方法」にて述べる。また、分離方法に改良が加えられているものもあるが、ここでは便宜上同じものとして扱っている。

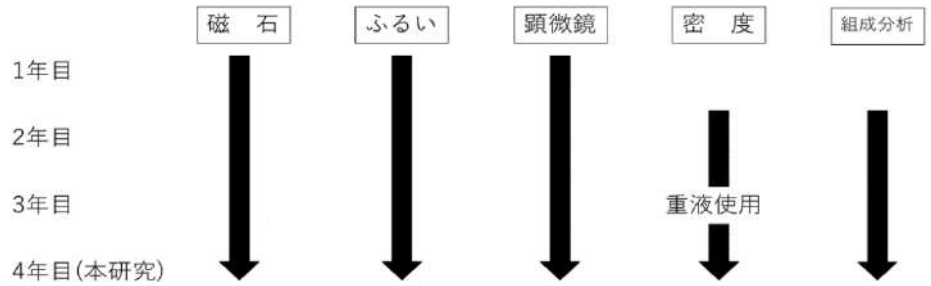


図 7 分離方法の遷移

Ⅱ．前年までの研究経過

１年目では、ふるいを用い、採取したサンプルの大きさを～0.25 ㎜、0.25～0.50 ㎜、0.50～1.00 ㎜、1.00～2.00 ㎜、2.00～4.00 ㎜、4.00 ㎜～の六通りに分類し、さらにそれらに磁石を近づけ磁性体と非磁性体に分類した。最後にそれらを双眼実体顕微鏡と「微隕石探索図鑑」を用いて、微隕石らしいものを抽出した所で終了してしまった。

２年目では、高倍率下において快適な観察を実現するため LED 反射式光源の作成を行った。また、サンプルの密度の違いによる分離方法の研究が進められた。この年から、カメラを用いた顕微鏡観察、並びに名古屋大学宇宙地球環境研究所の協力のもと行う CHIME（図５）という装置による組成分析が行われた。しかし、見つけることができなかった。

３年目では、密度による分離方法の研究が進展し、新たに水による分離と重液による分離が手順に追加された。研究は２年目までに採取されたサンプルを用い、磁石による分離、水による分離、顕微鏡による分類、重液による分離、名古屋大学宇宙地球環境研究所協力による電子顕微鏡での観察と定性分析の順で行われた。だが、サンプルに重液が付着し、それらが乾いてしまったため正確に組成分析ができず、断定できなかった。

これら３年間の研究により明和高校の敷地で、数個の微隕石候補を見つけることができた。しかし様々な要因により、それらを断定することはできなかった。

３．方法（これまでの研究で用いた方法を含む。）

明和高校の部活棟の屋上（約１００m²）でサンプルの採取を行った。

・分離方法

I. **ふるいによる分離**：ふるいにかけ、～0.25 ㎜、0.25～0.50 ㎜、0.50～1.00 ㎜、1.00～2.00 ㎜、2.00 ㎜～にサンプルを分け、0.25～0.50 ㎜と 0.50～1.00 ㎜のものを抽出する。

II. **磁石による分離**：サンプルが磁石に直接くっつくのを防ぐため、薄いビニールをネオジム磁石とサンプルの間に敷き、サンプルを磁性体と非磁性体に分離する。

III. **水による密度の分離**：まだ候補が多く重液による分離では少量ずつしかできないため、まず水による分離を行った。図８の装置（ペットボトルで自作したもの）を水で満たし、サンプルを投入する。半数が下の層に到達したら図８の装置の結合部分を押さえ、水の流れを止める。サンプルを上の層にあるものと下の層にあるものに分け、下の層のサンプルを次のIVの作業で使用する。

IV. **重液による密度の分離**：表１より、黒雲母、石英、長石のような鉱石や、さまざまな種類の土をはじくために、サンプルを重液(比重２．８）のなかに投入した。端に付着したり、重液の強い表面張力によって浮いてしまったりするのを防ぐため、スターラーを使用して重液による分離を行った。また、サンプルに付着している重液が固まってしまうのを防ぐため、分離後すぐにサンプルを水にいれた。

図９　超音波洗浄機

V. **超音波洗浄機による色の分離**：サンプルに付着した重液を落とすため、超音波洗浄機(図９)による洗浄を行った。同時に汚れが落ち、色が明らかになったため微隕石は黒色が多いという特徴から黒色とそれ以外で分離した。

VI. **顕微鏡での観察**：図 10 のような微隕石によくみられる摩擦痕や磁鉄鉱（マグネタイト・リム)、鉱物によくみられる劈開面の有無を基準にして、光学顕微鏡、双眼実体顕微鏡で観察を行った。また、微隕石の候補が飛んでいってしまうのを防ぐためサンプルはプレパラートに両面テープを貼ったものにのせて観察を行った。光学顕微鏡では、高倍率でサンプルを観察しようとすると下からの光では、サンプルに光がとおらず、うまく表面を観察できないため上からサンプルを照らせる自作の LED ライト(図 11)を使った。また、ミクロメーターを使って微隕石の大きさを測り、微隕石である可能性が低い 0.1 ㎜や 0.2 ㎜のものは候補から外した。

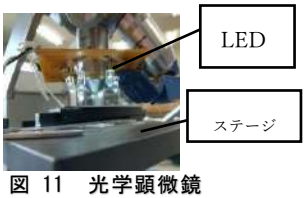


図 11　光学顕微鏡

表１　鉱物の密度

鉱物名	密度 ρ_s(g/cm³)	土質名	密度 ρ_s(g/cm³)
石英	2.6～2.7	豊浦砂	2.64
長石	2.5～2.8	沖積砂質土	2.6 ～2.8
雲母	2.7～3.2	沖積粘性土	2.50～2.75
角閃石	2.9～3.5	洪積砂質土	2.6 ～2.8
輝石	2.8～3.7	洪積粘性土	2.50～2.75
磁鉄鉱	5.1～5.2	泥炭（ピート）	1.4 ～2.3

図８　Ⅲで用いた装置

図 10　微隕石の例

前年までの研究から改善したところ:今回の研究では、前回の課題点を改善するため、Ⅴの工程を追加した。また、前年までの研究ではⅢ→Ⅵ→Ⅰの順で研究を行ったが、Ⅵの工程でサンプルの数が大量となり、Ⅵを行うには時間がかかりすぎてしまうため、今回は重液による分離を行いある程度数を減らしてから行うことで効率化を図った。

４．結果

上記の分離方法によって、分離された微隕石候補１４個を電子顕微鏡で調べたところ、微隕石の可能性があるものが見つかったが断定することは出来なかった。また、調べた中には黒雲母やモナズ石、磁鉄鉱だと考えられるものもあった。さらに、図１,２のように前回の研究では、重液(W)が残っていたが今回は図３,４,５から分かるように、もう一つの目的だったサンプルに重液が付着してしまう問題は超音波洗浄機を使うことで解決することができた。

５．まとめと考察

微隕石の候補の中でも、図４が最も微隕石である可能性があると考えられる。その理由としては、表面に劈開面がなく、なめらかであったことや、マグネシウムやケイ素が含まれていること、マグネタイト・リムがあることが挙げられる。しかし、組成にニッケルが含まれていることや、表面にはっきりとした摩擦痕がなければ微隕石だと断定することはできず、今回定性分析した中にはそのような特徴をもつ物がなく微隕石だと断定することはできなかった。また、黒雲母やモナズ石、磁鉄鉱が微隕石の候補に残ってしまう理由としては、それらの鉱物は密度が大きく重液でうまく除けなかったことや顕微鏡で観察した時に一部の面しか観察できておらず劈開面などを観察できてなかったことなどが挙げられる。

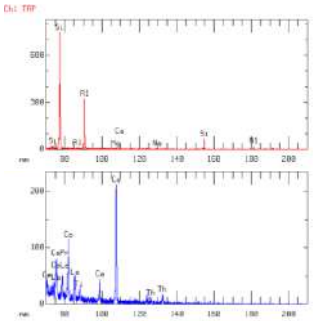


図 12 図３の定性分析

図 12 のように様々な物質が含まれている候補が多く、候補のなかには混合物が多かったと考えられる。そのため、なめらかな面を顕微鏡で観察したところ、ほかの鉱物と合体した面を見てしまい、その結果、誤った判断を下したのかもしれない。

６．今後の課題

・磁性体と非磁性体の分離に多くの時間を要したため、短縮できるような方法を考える。
・重液の工程で使用後に十分に回収出来なかったので、重液の回収率を上げていきたい。
・水による分離に明確な基準がないため基準を作って、他の方法を考察していきたい。
・光学顕微鏡でサンプルのいろいろな角度から面を見る方法を考える。
・今回顕微鏡での観察で両面テープを使ったが、サンプルを移動させるときに両面テープの粘着によって破損してしまうことがあったので、程よくサンプルを固定できる物を考える。

７．参考文献

ヨン・ラーセン「微隕石探索図鑑　あなたの身近の美しい宇宙のかけら」(創元社　2018)
土質試験の方法と解説　５８頁（地盤工学会　2004）

８．謝辞

微隕石の定性分析をしてくださった、名古屋大学宇宙地球環境研究所の加藤丈典准教授、また指導してくださった中村高校の井階先生に感謝申し上げます。

【41】納豆電池の試作と性能向上

徳島県富岡東高等学校
秋守菜々穂・阿瀬川諒・河田詩優
指導教員：渡邊敏夫

研究概要

酵母は糖を燃料とし､分解する際に電子が発生することがわかっている。そこで納豆菌を代用し、酵母と同様に電流が発生するのかを調べた。仕組みとしては、メディエーターとして色素を用いることで色素が電子を受け取り､その電子を負極で離すことで電流が流れ、燃料電池として機能すると考えられる。そこで私たちは、納豆と最も相性のいい色素及び燃料の組み合わせを調べ、性能向上を図った。

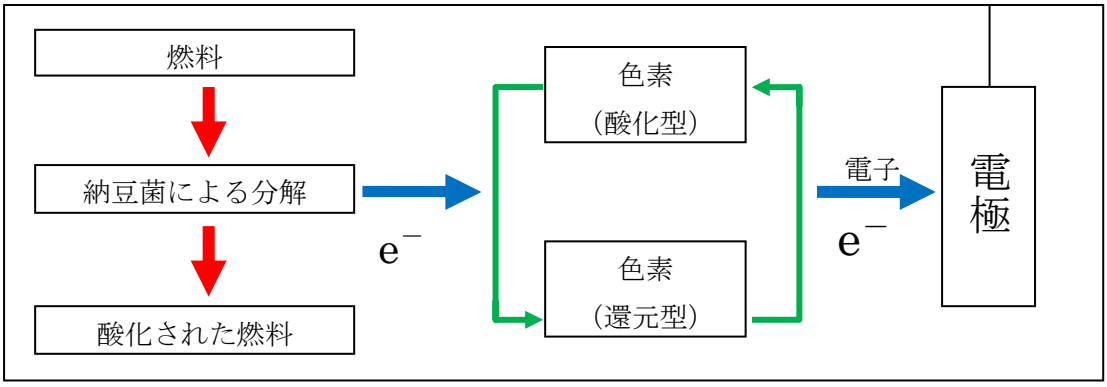


図 1：納豆燃料電池の発電の模式図（負極側）

納豆菌によって燃料が分解される際に発生する電子をメディエーターである色素が受け取り、その電子を電極で離すことで電流が流れる。

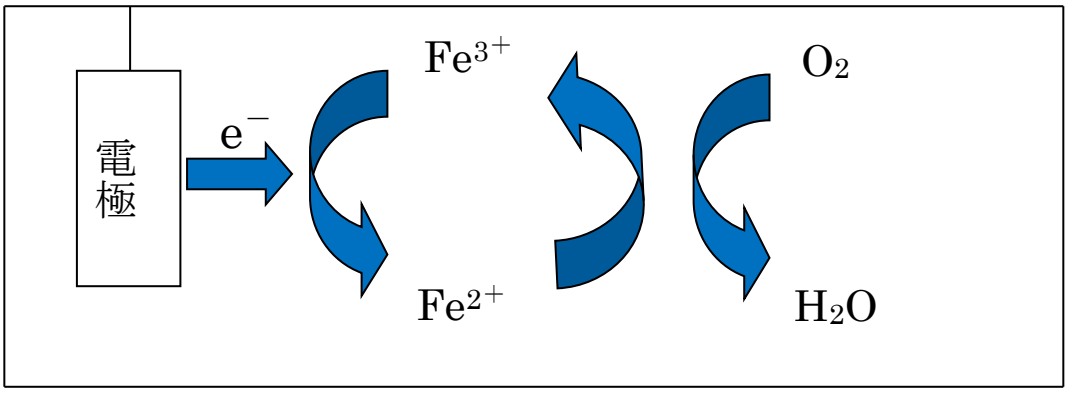


図 2：納豆燃料電池の発電の仕組み（正極側）

１．　背景と目的

現在の燃料電池は、触媒として白金等の希少金属を使用しており、非常に高価である。そこで私たちは、糖やタンパク質を燃料とする電池として納豆電池ができるかどうか調べることにした。納豆電池は、市販の納豆と色素を電子伝達物質(メディエーター)として使用すれば、安価で手軽な燃料電池を作成できる可能性がある。

そこで、納豆燃料電池に使用するメディエーター(色素)や燃料を変更し性能向上を図った。

２．　実験方法

◆用いた試薬・材料・器具

(色素)　ニュートラルレッド(以降 NR と表記),　インジゴカルミン
トルイジンブルー,　サフラニン 0,　メチレンブルー(以降 MB と表記)

(試薬)　ヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウム,　リン酸二ナトリウム
リン酸二水素ナトリウム

(燃料)　グルコース，スクロース，フルクトース，グルタミン酸ナトリウム，成分無調整豆乳，きな粉上澄み液

(膜)　陽イオン交換膜セレミオン,　透析膜

◆準備(標準条件)

①電極として、親水化処理(0.5mol/L 硝酸に浸し、30 分間加熱する)をしたカーボンフェルト(厚さ 3mm　3.75cm²)を用意する。

②下の図 3 のような装置を組み立てる。

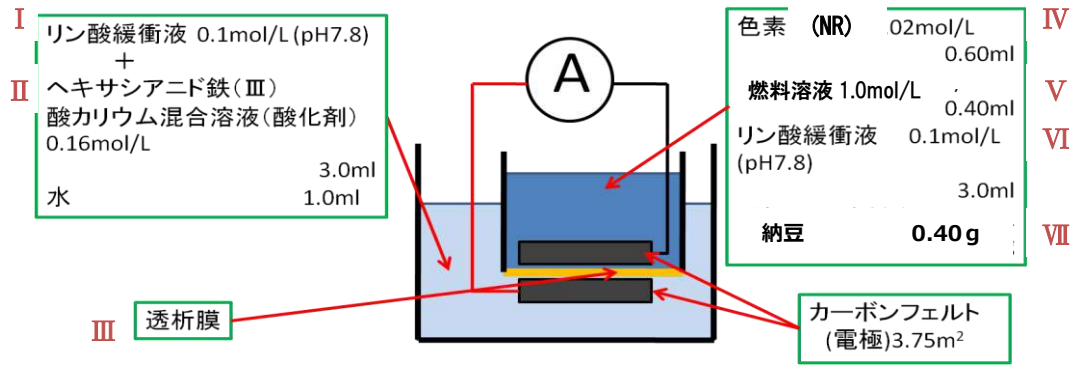


図 3：実験で使用する装置の模式図(標準条件)

③実験は 3 回行い、その平均と標準偏差を表す。

◆実験 1：納豆菌の性能

図 3 の(Ⅶ)に 50 分間蒸した大豆を粉末状にした物と、40 分間 120℃で加熱して殺菌した物を加えて、納豆菌が本当に働いているかどうかを調べた。

◆実験 2：色素の種類と性能

図 3 の(Ⅳ)に 5 種類の色素（NR, インジゴカルミン, サフラニン 0, トルイジンブルー, MB）を加え、電流値を測定し、適した色素について調べる。燃料は豆乳で統一する。

◆実験 3：燃料の種類と性能

図 3 の(Ⅴ)に 5 種類の燃料(グルコース，スクロース，フルクトース，豆乳，グルタミン酸ナトリウム，きな粉上澄み液)を加えて、適した燃料について調べる。色素は NR で統一する。　＊きな粉上澄み液は飽和溶液、豆乳は市販のものを使用。

◆実験 4：透析膜から陽イオン交換膜に代える

図 3 の(Ⅲ)で隔膜として使用している透析膜を陽イオン交換膜に代えて実験を行う。

3．　結果・考察

実験 1：納豆菌の性能（種菌、粉末納豆等 0.40 g 使用時）

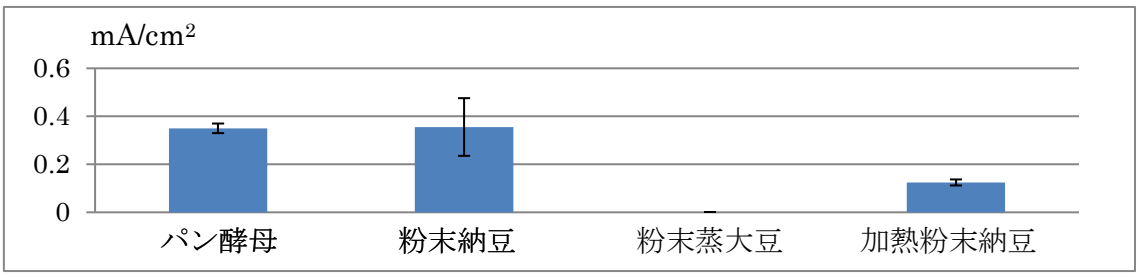


図 4：納豆の状態及びパン酵母(色素：メチレンブルー、燃料：グルコース)の電流値比較

考察　図 4 から粉末蒸し大豆は電流は流れず、、粉末納豆の方が加熱粉末納豆より電流密度の値が出たことから、納豆菌が触媒として働いていることが分かった。また、納豆電池は以前実験したパン酵母とほぼ同じ電流値であることが分かった。

◆実験 2：色素の種類と性能

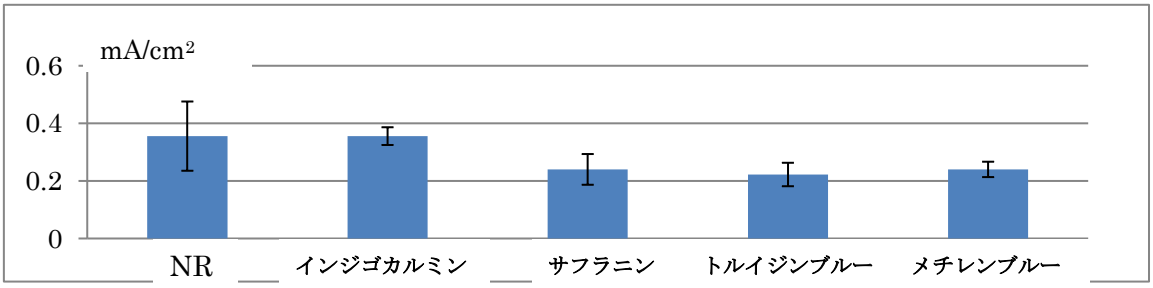


図 5：色素の種類による電流密度

考察　図 5 より、NR とインジゴカルミンは、他の 3 つより大きな電流密度が得られた。

◆実験 3：燃料の種類と性能

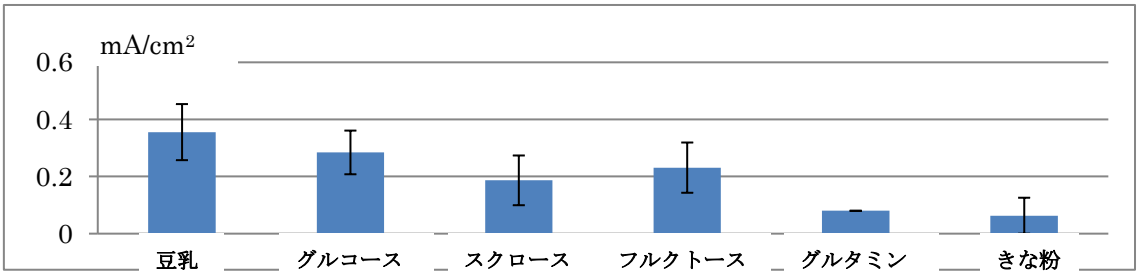


図 6：燃料の種類による電流密度

考察　図６から分かるように、豆乳、グルコースが全体的に大きな電流密度が得られた.。納豆菌がこれらの燃料に対して大きい反応を示したからだと考えられる。

◆実験４：透析膜から陽イオン交換膜に代える

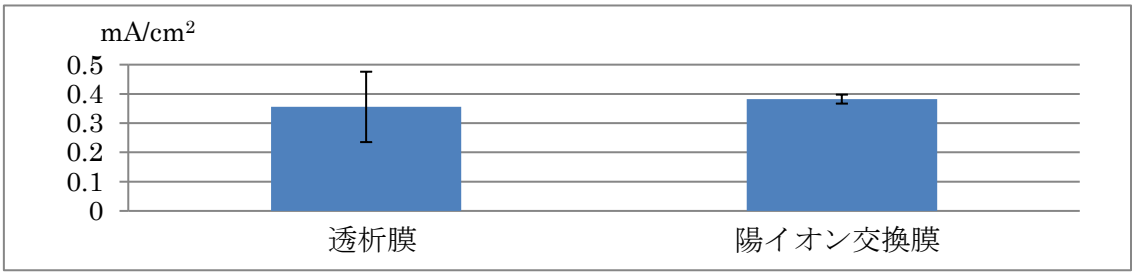


図７：隔膜の違いによる電流密度

考察　図 7 から分かるように、透析膜、陽イオン交換膜を隔膜として使用したとき、電流密度にほぼ差はなかった。実験自体が短時間で、イオンの移動による影響が少なかったと思われる。

４．　結論

実験１より、電流値は小さいが、納豆電池は可能である。また納豆菌が少ないものは電流値が小さいため、納豆菌が電流を取り出すときにはたらいていると考えられる。実験 2 より、色素によって電流密度の値が変化することより、納豆菌と相性がよい色素は NR とインジゴカルミンであることが分かる。実験 3 より、燃料が豆乳のとき電流密度が大きかったことから、燃料としては豆乳がよく、そのタンパク質の分解反応によるものと思われる。実験４より、短時間では陽イオン交換膜の効果は透析膜とあまり変わらなかったことが分かる。

５．　今後の課題

より多くの実験をすることで、誤差を減らしより正確な値を取りたい。また、納豆菌の活発に働く温度は４０度前後であるので、その温度まで温めて、さらに最適条件を調べることで、より大きな電流値が得られるものにしていきたい。

6.　謝辞

今回の研究において、多くの助言をくださった大阪市立大学 工学部 化学バイオ工学科 東雅之教授に深く感謝申し上げます。

7.　参考文献

１）第６３回日本学生科学賞徳島審査（富岡東高校，大西一碧，岩佐太陽，青田萌，北谷亜里)

２）「酸化還元色素を介した糖類の酸化による発電」（筑波大，反町洋祐）（2010）

青から始まる交通信号反応を実現しよう！

千葉県立大原高等学校
岡　みずき
指導教員：両角　治徳

研究概要

化学反応によって色が変わる水溶液を見たときに、とても心が動かされた。その中でも特に、インジゴカルミンを利用した交通信号反応は、容器を振ることで緑・赤・黄と次々に色を変え、私を驚かせた。先行研究[1)]の論文を読むと、大気中の酸素による酸化反応と、グルコースによる還元反応の絶妙なバランスによって生じる呈色変化であると知り、実際に溶液を調製して呈色を再現することができた。しかし、インジゴカルミンは、食紅（青色２号）や内視鏡検査の染色に用いられるなど「青色」の色素として知られているが、交通信号反応は、「緑色」から始まる。私はこのことに疑問を感じ、青色から始まる交通信号反応を実現したいと考え研究を始めた。

本研究により、pHとグルコース濃度を調整することで、青から始まる交通信号反応が実現できることを確認した。さらに、呈色変化の速度を遅くすることによって、各色の中間色を目視確認できることも発見した。

１．　背景と目的

インジゴカルミン（以下　IC）を利用した交通信号反応は、容器を振ることで緑・赤・黄と次々に色を変る。これは、大気中の酸素による酸化反応と、グルコース（以下　Glc）による還元反応によって生じる呈色変化である。しかし、ICは、「青色」の色素であるが、交通信号反応は、「緑色」から始まる。私はこのことに疑問を感じ、青色から始まる交通信号反応を実現したいと考え研究を始めた。

２．　実験方法と結果

先行研究は、ペットボトル等の密閉容器を実験者が手で振り、呈色変化を目で確認する方法で行われていた。この場合、データの再現性に乏しい。そこで、本研究は、以下のような工夫をし、詳細かつ再現性のあるデータの収集・解析を行った。（**図1**）

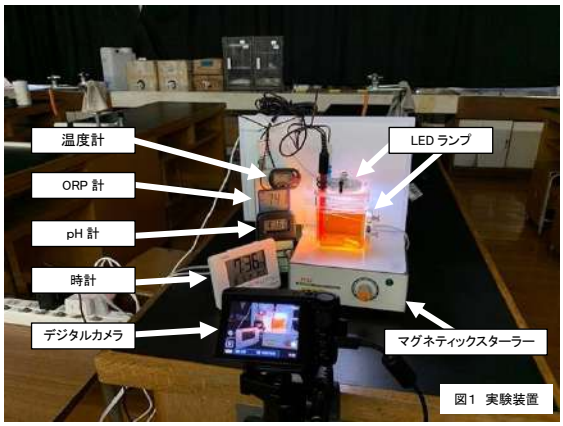


図1　実験装置

① マグネティックスターラーを用いた。
② 計測用のプローブを一体化させた。
③ 呈色をデジタルカメラ撮影した。
④ 部屋を暗くし、LEDライト。
⑤ 呈色は、RGBデータで確認した。

実験A　NaOH、Glc、ICの濃度とORP、pHの関係を調べた。

実験A−1　NaOHaq濃度とORP、pHの関係を調べた。

実験A−2　Glcaq濃度とORP、pHの関係を調べた。

実験A−3　ICaq濃度とORP、pHの関係を調べた。

実験結果

実験A−1　　ORPは、極端に小さく（還元向き）に変化した。（**図2**）
ごく少量で、pHは、約 12〜13 付近に変化し、その後安定した。

実験A−2　　ORPは、わずかに小さくなった。pHは、ほとんど変化がなかった。（**図3**）

実験A−3　　ORP・pHともに、ほとんど変化がなかった。（**図4**）

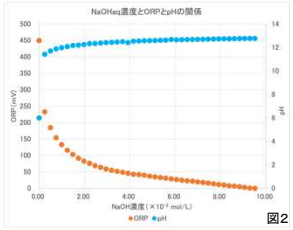


図2

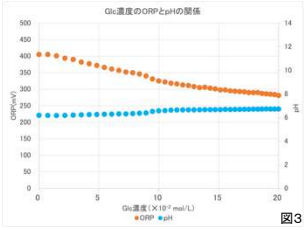


図3

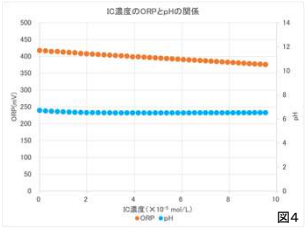


図4

実験Ｂ　２種類の薬品の相互作用をORPとpHを用いて調べた。

実験Ｂ−１　GlcaqにNaOHaqを加えながら、ORPとpHの変化を調べた。

実験結果（**図5,6**）

- Glcが存在することで、ORPが小さく（還元向き）に変化した。
- Glcaqの濃度が大きいほど、pHは小さくなった。

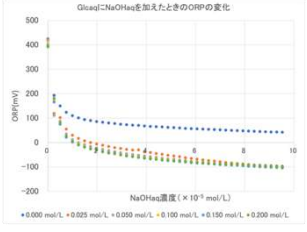


図5

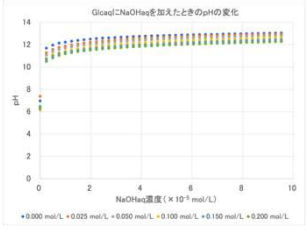


図6

実験Ｂ－２　ICaqにNaOHaqを加えながら、ORPとpHの変化を調べた。

実験結果（**図7,8**）

- ICの濃度が 1.0×10^{-5} mol/L より大きくなると、ORPが小さくなる傾向があった。
- pHは、変化がなかった。

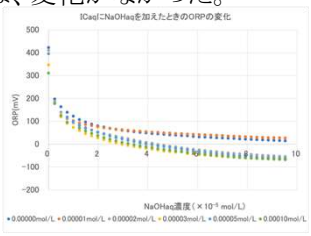


図7

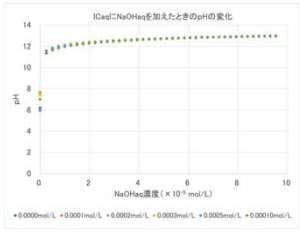


図8

実験Ｂ－３　ICaqにGlcaqを加えながら、ORPとpHの変化を調べた。

実験結果（**図9,10**）

- ORPは、大きな変化はないが、毎回再現性のない実験誤差が生じた。
- Glcの濃度が大きくなると、pHが、微妙に小さくなる傾向があった。

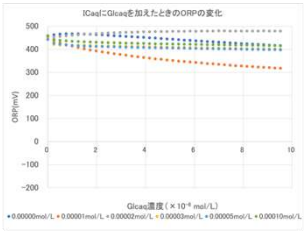


図9

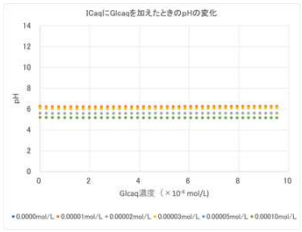


図10

実験A・Bの考察

- おおよそ pH12.0 で、青色から緑色への呈色変化が始まり、pH12.5 を超えると、緑色に呈色すると予想した。
- Glcの濃度が極端に小さいと還元力が小さく、青色または緑色のまま変化せず、濃度が極端に大きいと還元力が大きく、黄色のまま変化しないと予想した。

実験C　ICが緑色に呈色変化をするpHの範囲を調べた。

実験結果（**図11・12**）

- NaOHの濃度が大きくなるにつれて、pHが大きく、ORPが小さく変化した。
- RGB値から
  - pH10.8～18.5　濃青色：値が小さくB（青色）が大きく測定された。
  - pH18.5～12.0　緑青色：R（赤色）が小さくなり始めた。
  - pH12.0～12.2　青緑色：G（緑色）とBが逆転し始めた。
  - pH12.2～　　緑　色：Gが優位となり、Rの信号強度が 0 になった。

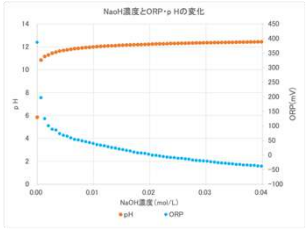


図11

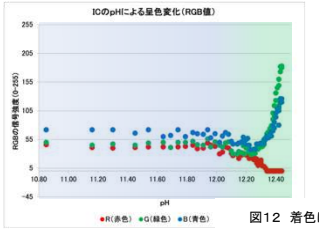


図12　着色はイメージ

実験Cの考察

- 青色に保つためには、水溶液を pH12.0 以下に調製すればよいと予想した。

実験D　Glcaqの還元力がICの酸化力よりもわずかに大きくなる濃度を調べた。

実験結果（**図13**）

- Glcの濃度 0.10～0.12 mol/L の間でORPが大きく変化した。

図13

実験Dの考察

○ Glcaq濃度を 0.10～0.12 mol/L の間で調製することで、交通信号反応の呈色変化を穏やかに抑え、確実に観察できると予測した。

実験E　青から始まる交通信号反応を確認する。

使用薬品

ICaq0.002mol/L を 3.00 mL【実験環境下で呈色変化を観察できる濃度】
Glcaq　　5.94 g【水溶液が 0.11 mol/L になる質量】
NaOHaq　　2.0 mol/L を 6.00 mL

実験方法

① アクリル容器に水を 300 mL 入れ撮影と撹拌を開始した。
② ORPとpHが安定するまで撹拌し、液温、ORP、pHを測定した。
③ 0.002 mol/L ICaqを 3.00 mL 加え、液温、ORP、pHを測定した。
④ 2.00 mol/L NaOHaqを 6.00 mL 加え、液温、ORP、pHを測定した。
⑤ 粉状のGlcを 5.94 g 加え、液温、ORP、pHを測定した。
⑥ 撹拌を止めて、呈色変化を確認した。

実験結果。(**図14**)

○ 青色から始まり、中間色の観察も可能な「交通信号反応」を確認した。

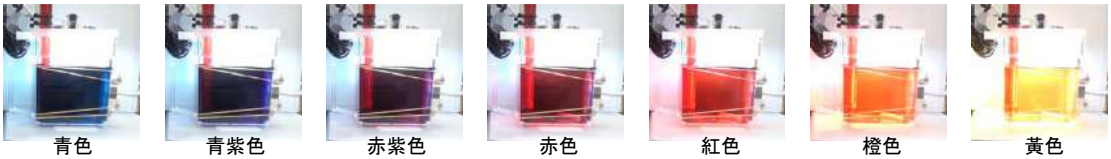


図14

3．　研究の結論

青色から始まる交通信号反応を以下の条件で実現することができた。

○ pH(NaOHaq濃度)
- ICを緑色に呈色変化させる一番の原因は、pHである。Glcの還元力やICの酸化力、触媒力も関係しているため、水溶液はpH12 よりもやや大きい値となるように調製する必要がある。

○ Glcaq濃度
- ICを還元し呈色変化を進ませ、溶液全体のpHを変化させる役割がある。濃度を大きくすると還元力が大きくなり呈色変化が早くなる。本研究では、0.10～0.12 mol/L が最適と結論づけた。

○ ICaq濃度
- ICは、呈色する役割だけでなく、還元されることで空気中の酸素をGlcをグルコン酸イオンに変える触媒の役割もあるが、本研究では、目視確認のため、0.00002 mol/L が適当と結論づけた。

4．　まとめと考察、今後の課題

本研究によって、「青から始まる交通信号反応」に必要な条件を知ることができた。現在、各物質の存在比や理論的な説明ができるように研究を進めている。

また、交通信号反応におけるICの分解[3)4)]の原因を特定し、繰り返しの回数を増したいと考えている。

5．　文献

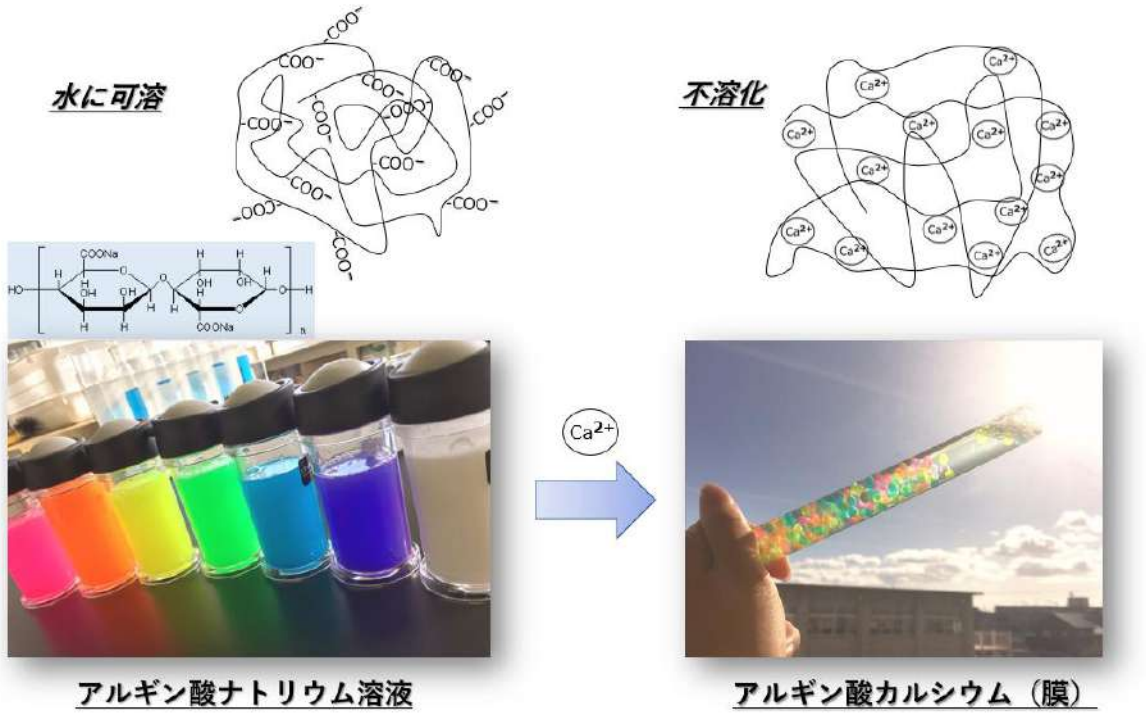
1) 木村朋恵,インジゴカルミンを用いる酸化還元反応と化学教材への応用,横浜国立大学教育学部紀要,2018
2) 高木春光,交通信号反応で酸化還元を見せる(実験の広場−5 分間デモ実験),化学と教育(56,10),496,2008
3) 越智沙也香,インジゴカルミンの破壊要因と視覚的定量化(中・高ポスター発表),日本理科教育学会,536,2014
4) 戸谷義明,信号反応におけるインジゴカルミンの分解要因の調査,愛知教育大学研究報告,自然科学編 (65), 37, 2016

機能性を有する人工いくらに関する基礎研究

愛知県立岡崎工科高等学校　（科学技術部）
壁谷宗汰・小早川泰輝・齋藤拓矢・竪本悠吾・山田允紀・永田真那斗
指導教員：馬場昭充

研究概要

化学実験で有名な「人工いくら」の原料としてお馴染みの“アルギン酸ナトリウム”。このアルギン酸ナトリウムを用いて、機能性を有する人工いくらやカラフルな人工いくらの作製を試みた。バタフライピー色素を人工いくらの中に閉じ込め、そのいくらを pH の異なる水溶液中に浸すことで様々な色に変化を起こすことが確認された。外的環境の変化がトリガーとなり化学的変化を起こす、いわゆるドラッグデリバリーシステム（Drug Delivery System ； DDS ）の原理をモチーフにした人工いくらを作製できることが示された。また、還元剤であるアスコルビン酸を閉じ込めた人工いくらの作製にも成功した。さらに、いくらの膜形成に関与する陽イオンの種類に関する新規な知見が得られた。



1. 背景と目的

本校の科学技術部では、地域の小学生や中学生向けの科学実験ショーを定期的に開催させていただいている。いくつかある簡単な科学実験の中に「人工いくら」というものがあり、とても人気のプログラムである。食紅で橙色に着色したアルギン酸ナトリウム水溶液を、塩化カルシウム水溶液の中にスポイトで滴下すると、瞬時に球体が形成される。見た目は本物のいくらと区別がつかない。小学生や中学生に科学の魅力を伝えるツールとして、この「人工いくら」は有効である。食品添加物など口に入れても安全な試薬を用いて、且つ簡単に実験が行えることも大変都合がよい。

この「人工いくら」をただ作って楽しむだけでなく、科学的な観点から原理を追究したり、付加価値を持たせるようなアイデアを話し合ったりする中で、「機能性」というキーワードが挙げられた。ドラッグデリバリーシステム（DDS）の原理のように外的環境の変化で人工いくらが化学変化を起こしたり、還元性を有する試薬がいくらの中に入っていたり、新規性のある「人工いくら」の作製に挑戦した。また、膜形成時の条件の違いが与える影響についても明らかにしたいと考えた。そこで、本研究では以下に示す3つのことを目的として研究活動を進めた。

(1) 外的環境で色変化を起こす人工いくらの作製
(2) アスコルビン酸を含む人工いくらの作製
(3) いくらの膜形成に与える陽イオンの影響を明らかにする。

2. 原理

アルギン酸は、コンブ、ワカメに代表される褐藻類に特有な天然多糖類である。含有量は感想藻体の 30～60％を占め、いわばコンブやワカメの主成分で天然の食物繊維である。藻体中でのアルギン酸は、海中に含まれる様々なミネラルと塩を形成し、ゆるやかなゼリー状態で細胞間隙を満たしている。波に揉まれ海水中を揺らめきながら生長する海藻のしなやかさは、このアルギン酸がもつ独特な物性によるものと言われている。

アルギン酸のカルボキシ基の水素がナトリウムに置換されている化合物を「アルギン酸ナトリウム」という。Na はイオン化しやすく、アルギン酸ナトリウムは水中で電離し溶解する。そこへ 2 価の陽イオンである Ca イオンが反応すると、プラスとマイナスの電荷が相互作用により電荷を失い不溶化する。多糖類である構造は会合体を形成し、弾力のある膜になる。これが人工いくらの原理である。

3. 方法

3-1. 外的環境で色変化を起こす人工いくらの作製

本研究では、pH によって色変化を起こすアントシアニンに着目し、最近 SNS で注目を浴びている「バタフライピー」を用いて実験を行うこととした。バタフライピーとは、マメ科の植物でアントシアニンを含む青色の鮮やかな花を咲かせ、チョウマメとも呼ばれる。花のしぼり汁を使ってお菓子にしたり、花茶として青いハーブティーなどが作られる。ハーブの葉っぱから色素を抽出してもよいが、今回は濃度のばらつきを防ぐ目的で市販の『バタフライピーソーダ[アサヒ]』を用いた。

バタフライピー飲料を用いて、1％の濃度になるようアルギン酸ナトリウムを溶解させた。その液を1％塩化カルシウム水溶液の中へ滴下して人工いくらを作製した。

まず、作製した青色の人工いくらに、レモン汁を10滴滴下して色変化の様子を観察した。また、pHの異なる4種類の水溶液を調製した。クエン酸を用いてpH2.6、炭酸ナトリウムを用いてpH9.5の水溶液を調製した。pHの測定にはpHメータを用い、電極の校正液(緩衝液)も実験に用いた(pH4.01およびpH6.86)。それぞれの水溶液に、青色の人工いくらを各10粒ずつ添加し15分静置して観察した。

Fig.1 バタフライピー飲料といくら作製の様子

Fig.2 pHの異なる水溶液4種と人工いくら試料

3-2. アスコルビン酸を含む人工いくらの作製

1%アルギン酸ナトリウム水溶液にアスコルビン酸粉末を混ぜたものを、1%塩化カルシウム水溶液に滴下し、人工いくらの形成を行った。実験に用いたアスコルビン酸は、薬局等で購入できるサプリメント『ビタミンC(ハードカプセル)[DHC]』を用いた。

Fig.3 アスコルビン酸(ビタミンC)

Fig.4 アルギン酸ナトリウムに溶解後

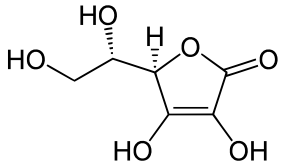


Fig.5 アスコルビン酸の構造式

3-3. いくらの膜形成に与える陽イオンの影響

1%アルギン酸ナトリウム水溶液を以下に示す各種水溶液に滴下させて、いくらの膜形成の有無を検証した。膜形成の様子が分かりやすいようにアルギン酸ナトリウム水溶液は緑色に着色をした。検証には、硝酸カリウム水溶液、塩化マグネシウム水溶液、塩化カルシウム水溶液、硝酸バリウム水溶液、硝酸銅(Ⅱ)水溶液、塩化鉄(Ⅲ)水溶液を用いた。

4. 結果

4-1. 外的環境で色変化を起こす人工いくらの作製

バタフライピー色素を含んだ青色の人工いくらが調製できた(Fig.6参照)。レモン汁を滴下した人工いくらは5分後にはピンク色に完全に変色した(Fig.7 参照)。また、pHの異なる水溶液に浸した青色人工いくらは、それぞれのpHによって異なる色に変化した(Fig.8 参照)。人口いくらの外観は、pH2.6では『ピンク色』、pH4.01では『紫色』、pH6.86では『青色』、pH9.5では『緑色』のように見えた。さらに、pH9.5の水溶液に浸漬させていたいくらの膜強度は弱く、1日後には膜が破壊されて液状になっていた。

4-2. アスコルビン酸を含む人工いくらの作製

Fig.9 に示すように、アスコルビン酸を含む黄色い人工いくらを作製することができた。膜を触るとネチネチして粘着性がみられた。作製した人工いくらを純水中に浸水させ続けていると、黄色い色が抜

け出て、無色透明の球体となった。

4-3. いくらの膜形成に与える陽イオンの影響

検証結果を Table1 に示す。1価のイオンは会合体が形成されなかった。また、2 価以上のイオンでは、マグネシウムイオン以外すべての条件で会合体が形成され、人工いくらが作製できた。作製したいくらを指で触ると、鉄イオンで作製したものは脆く崩れた。

Fig.7 色変化

(左;blank,右;レモン汁滴下後)

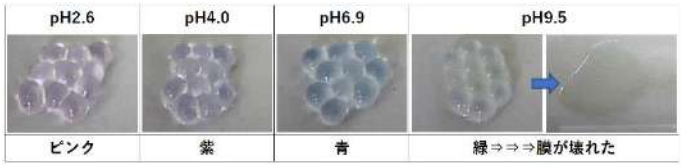


Fig.8 バタフライピー色素

人工いくらの色変化

Fig.9 アスコルビン酸

人工いくら

Table1 いくらの膜形成に与える陽イオンの影響

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7
陽イオン	p.w.	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}
価数	-	1	2	2	2	2	3
膜形成	×	×	×	○	○	○	○
膜の脆さ	ー	ー	ー	○	○	○	×

5. まとめと考察、今後の課題

外的環境の変化(pH の違い)によって人工いくらが化学変化して、色変化を起こすことが確認された。このことは、いくらの膜が生体膜同様に半透膜であることが考えられる。各種イオンが出入りすることによってバタフライピーの色が変化したのであろう。pH9.5 の条件では、膜が壊れるという現象が確認できた。しきい値のようなものがあり、それがトリガーとなって膜が崩壊したのであれば DDS への応用展開も期待できる。

また、アスコルビン酸をいくらの中に入れることができたが、現状では保持できない。アスコルビン酸を還元剤ととらえ、いくらの状態で還元能を発揮できるような仕掛けを見つけていきたい。最後に、膜形成に与える陽イオンの影響であるが、2価以上であれば会合体を形成すると予想していたが、マグネシウムイオンだけ例外であった。原因は解明中であるが、まだまだ人工いくらは奥が深いと考えさせられる結果であった。今後の課題としては、より具体的に DDS 分野に対して人工いくらが応用できるように研究を進めていきたい。

6. 参考文献

・アルギン酸・アルギン酸ナトリウムなら株式会社キミカ (kimica.jp)

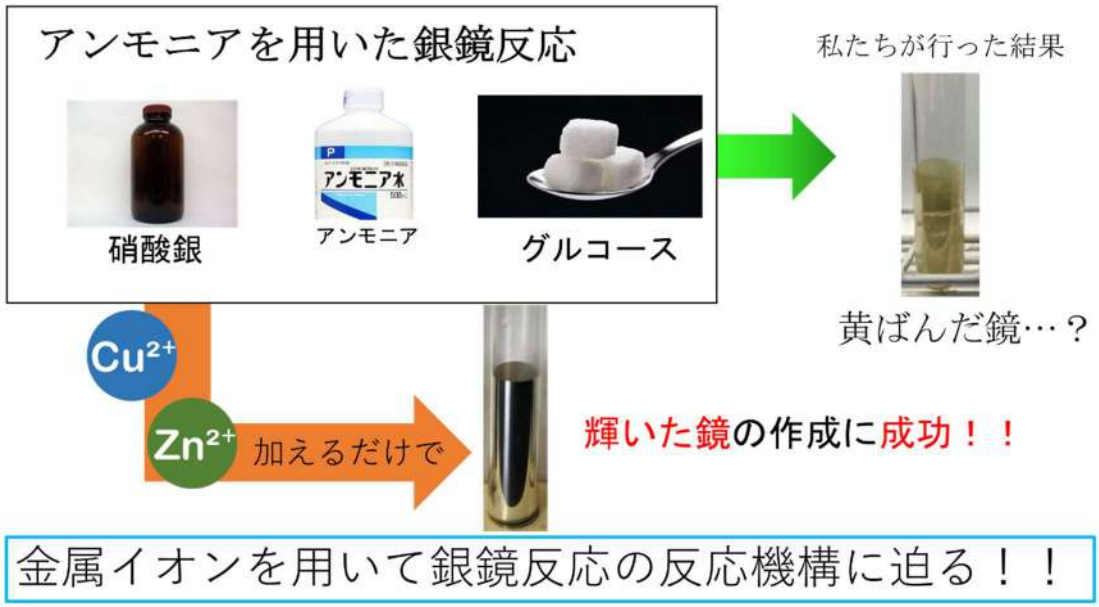
アンモニアを用いた銀鏡反応の反応機構の究明

愛媛県立松山中央高等学校（化学部）
岡野翔太・中田悠仁・井上愛翔・窪田遥・細川勧司・竹内暉喜
指導教員：下田愛

研究概要

私たちは、高校の授業で使用している実験ノート[1)]に記載されていたグルコースを還元剤とする銀鏡反応の実験を行った。しかし、手順通りに進めたが、結果は資料集にあるような綺麗な銀鏡にはならなかった。そこで私たちは、銀鏡反応の成功率を上げることを目的とし研究を行った。その過程で、アンモニア性硝酸銀水溶液を生成する際の NH_3 の滴下量によって銀鏡のできに差が出ることに気付き、NH_3 と錯イオンを形成する金属イオン Cu^{2+}、Zn^{2+}を加えることによって、銀鏡生成に違いが出るのではないかと考え金属イオンに着目して銀鏡生成の最適条件を検討することにした。

その結果、NH_3と錯イオンを形成する金属イオン Cu^{2+}と Zn^{2+}を加えると、綺麗な銀鏡がほぼ確実に生成することを発見し、溶液中の金属イオンの挙動について研究を行った。そこで、銀鏡が生成する際の Ag^+の挙動は、$[Ag(NH_3)_2]^+ + e^- \rightarrow Ag + 2NH_3$ の反応ではなく、$Ag(NH_3)^+ + e^- \rightarrow Ag + NH_3$ が起こることによって、銀鏡が生成しているのではないかという新たな仮説を考えた。



１．研究目的

本研究では、実験ノートに記載されている実験方法をもとに、銀鏡反応において以下の３つの要素に焦点を当て、銀鏡反応の成功率を上げるために必要な条件について検討した。

（１） NH_3の滴下量の検討

（２） NH_3と錯イオンを形成する金属イオンの影響

（３） NH_3と錯イオンを形成する金属イオンの溶液中の状態についての検証

２．実験方法

（１）NH_3の滴下量の検討

アンモニアの量によって銀鏡生成に違いが出るのかを確認するため、0.10 mol/L $AgNO_3$ 3.0 mL に2.0 mol/L NH_3 0.16 mL を加え、これを０滴とし、駒込ピペットで2.0 mol/L NH_3を１滴～４滴まで１滴ずつ増やした溶液を調整し、反応させた。（図１）。

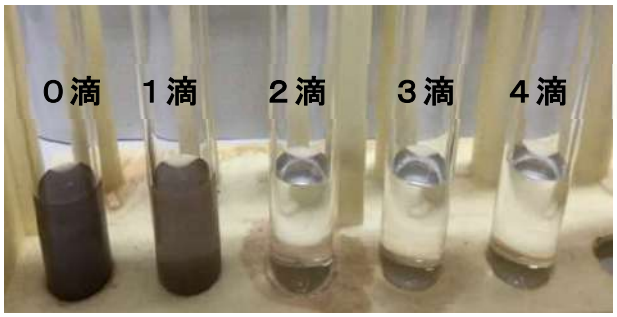


図１　反応前のアンモニア性硝酸銀水溶液

（２）NH_3と錯イオンを形成する金属イオンの影響

（１）より、NH_3 １滴の滴下量が銀鏡反応の生成に影響することが分かったため、（１）の操作を駒込ピペットからマイクロピペットに変更し、2.0 mol/L NH_3 310 μL に固定した。ここに、0.010mol/L $CuSO_4$・$ZnSO_4$・Na_2SO_4・$FeSO_4$・KNO_3・$MgSO_4$・$MnSO_4$・$Ca(NO_3)_2$の６つを加え、銀鏡の生成に違いがあるか比較した。

（３）NH_3と錯イオンを形成する金属イオンの溶液中の状態についての検証

（２）より、NH_3と錯イオンを形成する金属イオンの有無により、銀鏡の生成に違いが見られたことから、溶液中に存在している金属イオンが、銀鏡反応にどのような影響を及ぼしているか調べるため、以下の２点について実験を行った。

ア　銀鏡生成時間の影響

（２）で用いた金属イオンを加えた時と、金属イオンを入れていない時の銀鏡反応の反応時間を測定した。

イ　電気伝導度の変化

金属イオンが銀鏡反応の前にどのような状態で存在しているかを確認するために、（２）の操作で、グルコースを加えず、0.010mol/L $CuSO_4$、$ZnSO_4$、Na_2SO_4を 20 μL、40 μL、60 μL、80 μL 加えた時の電気伝導度を測定した。

３．結果と考察

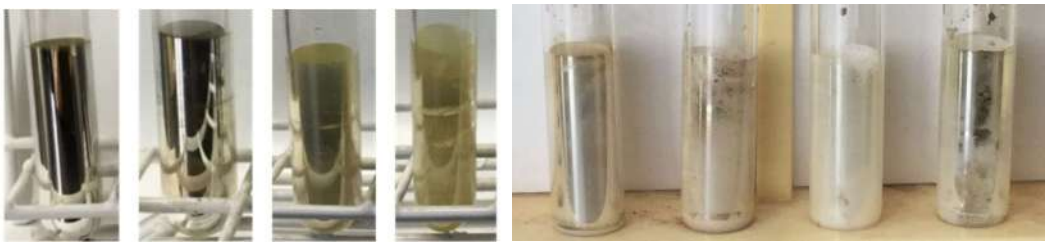
（１）NH_3の滴下量の検討

NH_3を 0 滴・3 滴・4 滴加えた場合に比べ、１滴・2 滴では資料集にあるようなきれいな銀鏡が生成した。このことから、溶液中の NH_3の量が銀鏡の生成に大きく影響しており、NH_3が少量でも多すぎても綺麗な銀鏡生成に至らないことが分かった。

（２）NH_3と錯イオンを形成する金属の影響

結果を図２に示す。$CuSO_4$、$ZnSO_4$を用いると綺麗な銀鏡が生成し、Na_2SO_4・FeSO

$_4$・KNO_3・$MgSO_4$・$MnSO_4$・$Ca(NO_3)_2$では綺麗な銀鏡が生成しなかった。このことから、NH_3と錯イオンを形成するCu^{2+}、Zn^{2+}を滴下することで銀鏡反応がほぼ確実に成功することを明らかにした。



$CuSO_4$　$ZnSO_4$　Na_2SO_4　$FeSO_4$　KNO_3　$MgSO_4$　**$MnSO_4$**　**$Ca(NO_3)_2$**

図２　金属イオンによる銀鏡生成の違い

群馬県立中之条高等学校では[2)]、溶液中に他の金属イオンが存在すれば、ガラス表面に金属イオンが引き付けられ銀鏡の生成を阻害するとの報告がある。しかし、今回の実験ではNH_3と錯イオンを形成するCu^{2+}、Zn^{2+}を加えた溶液では阻害するどころか、綺麗な銀鏡が生成した。つまり、溶液中ではCu^{2+}とZn^{2+}はガラス表面ではなく溶液中に存在していたと考えられる。

（３）NH_3と錯イオンを形成する金属イオンの溶液中の状態についての検証

ア　銀鏡生成時間の影響

綺麗な銀鏡が生成した$CuSO_4$と$ZnSO_4$を加えた条件では、金属イオンを加えない場合と比べて、銀鏡生成時の反応開始時間と終了時間が遅くなった。また、$CuSO_4$と$ZnSO_4$を比較すると、$ZnSO_4$の方が銀鏡生成開始時間が早く、銀鏡生成時間は短くなっている。これについて、NH_3を配位子とする錯イオンの平衡定数[3)]による違いではないかと考えられる。平衡定数は、Zn^{2+}が$K=1.1\times10^9$、Cu^{2+}が$K=8.1\times10^{12}$であり、Cu^{2+}のほうが大きいため、溶液中でNH_3を離しにくく、Zn^{2+}の方が小さいので、NH_3を離しやすいため、実験結果に表れたものと推測される。

イ　電気伝導度の変化

実験の結果を図３に示す。金属イオンを加えていない０μLの時の電気伝導度に差があるが、Na_2SO_4は実験開始から下がり続けているのに対し、$CuSO_4$、$ZnSO_4$は一部上昇がみられる。

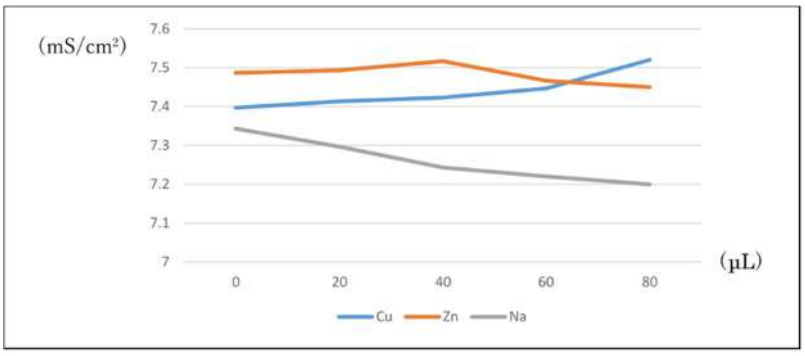


図３　金属イオンを加えた溶液の電気伝導度の変化

Na_2SO_4の電気伝導度が下がっている理由は、金属イオンを加えても他のイオンとの相互作用がなく、溶液中のイオン量に変化がないからであると考える。

しかしながら、$CuSO_4$と$ZnSO_4$は電気伝導度が上昇したことから、溶液内のイオン量が増加している。この溶液中には$AgNO_3$とNH_3、$CuSO_4$と$ZnSO_4$が存在しているが、イオン量が増加するためには、アンモニアの電離平衡によるイオン量の増加が考えられる。

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$$

イオン量が増えるためには平衡が右に移動し、NH_4^+とOH^-が生じたと考えられる。つまり、溶液中のNH_3が増加したことによって、平衡が右に移動し、イオン量が増えたと考えられる。NH_3がどこから増加してきたかと考えると、平衡定数より、一番にNH_3を離すのはAg^+である。つまり、電気伝導度が上昇した理由は、$[Ag(NH_3)_2]^+$がNH_3を１分子離し、$Ag(NH_3)^+$となったためではないかと考えた。以上のことから、銀鏡反応におけるAg^+の挙動について以下のような仮説を考えた。

①$AgNO_3$にNH_3を加えた時、銀はAg_2Oの沈殿がなくなる際には、ほとんどのAg^+は$[Ag(NH_3)_2]^+$となって溶液中に存在する。

②溶液を湯浴につけると、徐々に系中からNH_3が少なくなるため、徐々に$[Ag(NH_3)_2]^+$がNH_3を１分子離し、$Ag(NH_3)^+$となる。

③$Ag(NH_3)^+ + e^- \rightarrow Ag + NH_3$が起こり、銀鏡が生成する。

④反応が進むと溶液中のNH_3が増え、$[Ag(NH_3)_2]^+$となり銀鏡の生成が止まる。

4　結論

本研究の結果から、Cu^{2+}とZn^{2+}を含む溶液を加えることで綺麗な銀鏡が生成することを発見した。またCu^{2+}とZn^{2+}はガラス壁面には存在しておらず、NH_3を配位子とした錯イオンとして溶液中に存在している。さらに、Cu^{2+}とZn^{2+}を加えた時の銀鏡生成の時間、電気伝導度から、銀鏡が生成する際のAg^+の挙動は、$[Ag(NH_3)_2]^+ + e^- \rightarrow Ag + 2NH_3$の反応ではなく、$Ag(NH_3)^+ + e^- \rightarrow Ag + NH_3$が起こることによって、銀鏡が生成しているのではないかという新たな仮説を考えた。今後、さらに実験項目を増やし、仮説の立証とさらなる反応のメカニズムについて検証していきたい。

5　参考文献

１）化学基礎・化学実験ノート P97，愛媛県高等学校教育研究会理科部会化学部門

２）「銀鏡反応に関する研究 Part４～疎水コロイド粒子の電気二重層をヒントに考察した銀鏡形成の新たなメカニズム～」，群馬県立中之条高校化学部，第６１回日本学生科学賞　中央予備審査

３）定量分析化学，R.A.デイ，Jr･A.L.アンダーウッド共著/鳥居泰男・康智三共訳

H_2O_2分解反応における触媒質量と攪拌が速度定数に及ぼす影響

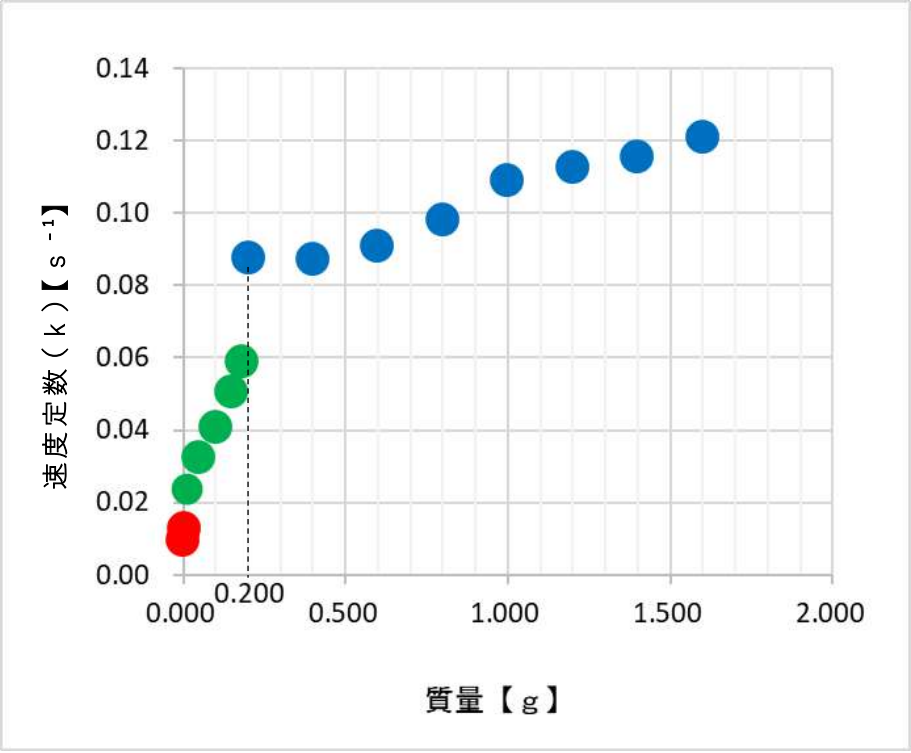
福岡県立小倉高等学校　科学部
2年　佐々木詩真　石村舞　本田桃子
1年　田原丈　三井康太郎　森一真
指導教員：池田好夫

研究概要

空気電池の正極で発生するH_2O_2を分解する触媒反応を研究することは、電池の性能向上にとって重要であり、その触媒作用機構を調べることは大きな意義がある。

高校の教科書では、H_2O_2分解反応においてMnO_2触媒添加質量や攪拌は反応速度定数（ｋ）に影響しないと記されている。そこで本研究では、触媒添加量と攪拌が反応速度定数へ及ぼす影響を詳細に検討し、H_2O_2分解反応は触媒添加量や攪拌に影響されることを見出した。

その結果、以下に示すように、0.200ｇ未満では速度定数は、加えた触媒の質量に比例することが分かった。また、マグネティックスターラーの回転数を変える実験では、0.200ｇでは回転数によらず反応の速さは一定になった。これは、0.200ｇで触媒の表面積は飽和していることが示唆され、0.200ｇで最大触媒添加効果が得られることが分かった。



MnO_2触媒の添加量とH_2O_2分解に対する反応の速度定数（ｋ）との関係

１.研究概要

私達はこれまで身近な材料でできる空気電池の性能を高めるため、放電反応の中間体として生成するH_2O_2の触媒による分解反応について調べてきた。[※2]これまでの研究では、H_2O_2の分解反応は１次反応であり、触媒の種類と反応速度に関係があることを明らかにした。本実験では、H_2O_2分解反応におけるMnO_2触媒の添加質量および攪拌速度が反応速度定数（ｋ）に及ぼす影響を調べることにより、触媒の作用機構を検討し、至適触媒添加効果を得るための指針を得ることを目的とした。

２.実験

実験条件

温度　30℃

5.0%　H_2O_2 10mL 補正有

0.90mol/L NaOHaq 50mL

触媒　MnO_2

質量　0.0010～1.60ｇ…①

（攪拌速度　0～1500rpm…②）

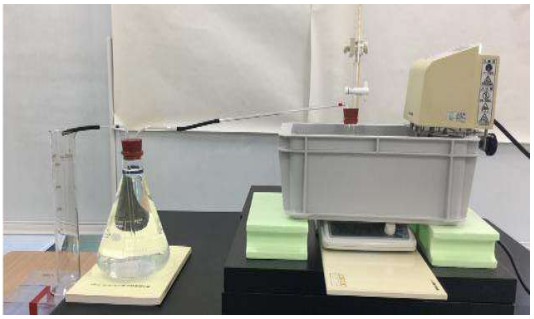


Fig.1 H_2O_2分解速度の実験装置と条件

Fig.1に実験条件と実験装置の概略を示す。実験①では触媒MnO_2の質量のみを変化させ、他は一定条件とした。過酸化水素の分解で生じる酸素の発生量を正確に測定するため、酸素の体積を水の体積に置き換え、動画撮影を利用し、時間を測定した。実験②ではこの条件に加えて攪拌速度を変化させた。触媒が作用した際のH_2O_2の分解反応は(1)式となる。

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2 \qquad \cdots (1)$$

反応式(1)が１次反応なら、$[H_2O_2]$は$(1-Vt/V\infty)$に比例し、速度は次の(2)式で表せる。

$$dV/dt = k(1-Vt/V\infty) \qquad \cdots (2)$$

但し、$V\infty$を理論発生酸素量(mL)、Vtを時間(t)での酸素発生量(mL)、ｋを速度定数とする。(2)式を積分して、(3)式を導くことができる。

$$-\ln(1-Vt/V\infty) = kt \qquad \cdots (3)$$

$-\ln(1-Vt/V\infty)$と時間(t)の関係から、速度定数**k**が求まる。

３.結果

実験①より、Fig.2に、MnO_2触媒の質量と反応進行度の対数値との関係を示した。両辺に直線関係が得られることがわかる。この傾きを求め、Fig.3Aに、MnO_2触媒を0.0010～1.60ｇまで変化させた時の反応速度定数(k)を示す。なお、触媒の質量が0.010ｇ以下の部分についてはFig.3Bに拡大した。触媒質量当たりの速度定数ｋ´は、触媒の質量が0.010ｇ未満ではｋ´＝1.0　$s^{-1}g^{-1}$、　0.010ｇ以上0.20ｇ未満では、ｋ´＝0.20　$s^{-1}g^{-1}$で表せ、触媒の添加質量と比例する関係が見られた。また、

0.20ｇ以上ではｋ´＝0.050s^{-1}で表せ、触媒の添加質量に関係なく一定となった。

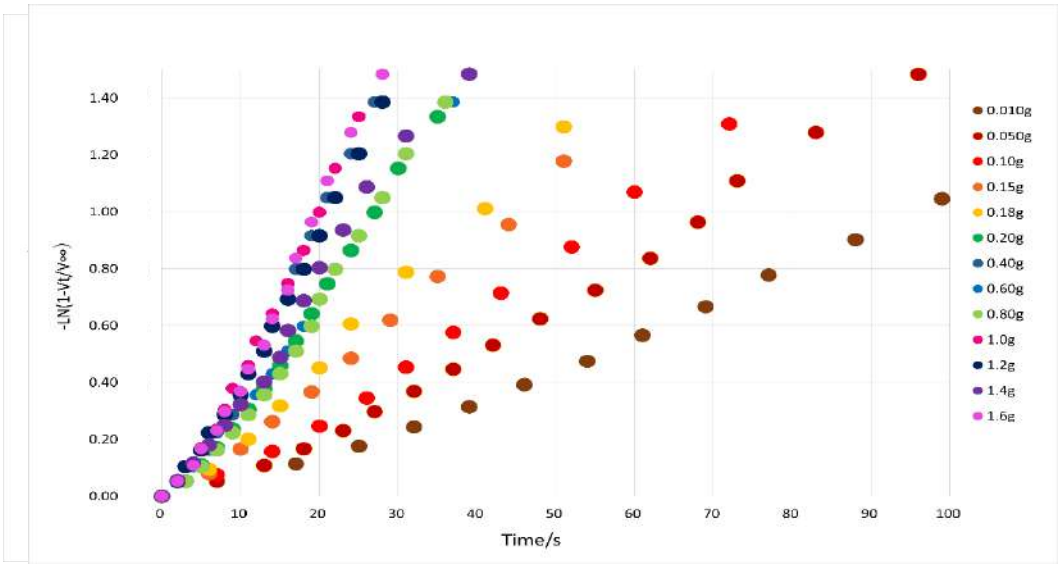


Fig.2 添加したMnO_2触媒の質量と反応進行度の対数値との関係

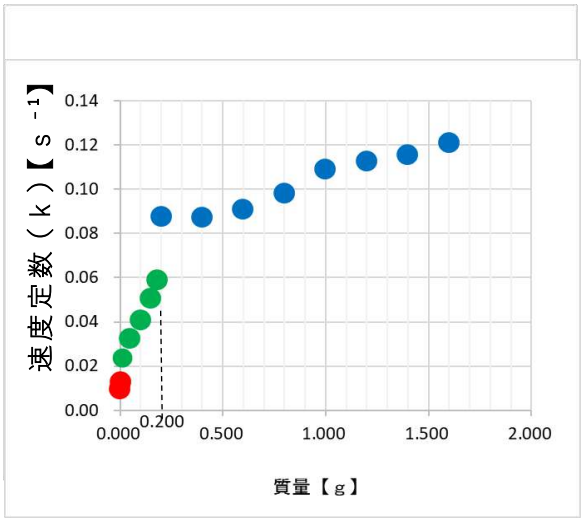


Fig.3A MnO_2触媒の質量に対する反応速度定数ｋの関係

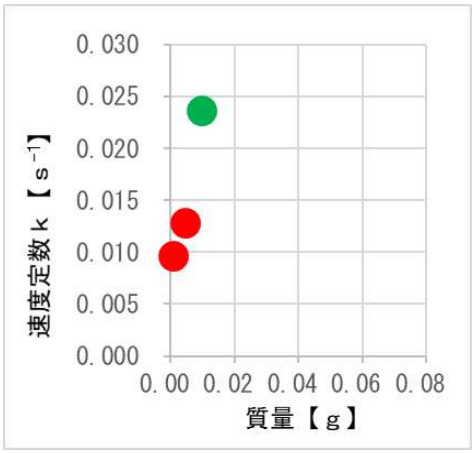
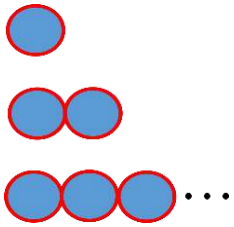


Fig.3B MnO_2触媒の質量に対する反応速度定数ｋの関係 0～0.010ｇの拡大図

４.考察

MnO_2触媒の添加量によって反応速度定数（ｋ）が変化する理由をFig.4のように考察した。触媒の量が少ない0.010ｇ未満のときは、反応は、Fig.4の（a）の赤で示したように表面積に比例すると考えられる。しかし、MnO_2の触媒量が増え、0.010ｇ以上0.20ｇ未満になると、Fig.4の(b)のように触媒が凝集して層を形成し、触媒として働く有効な表面積は触媒の量が増加するにつれて相対的に減少する。0.20ｇ以上では、過酸化水素の分解に有効な表面積が触媒量を増やしても、表面積の増加が鈍り、飽和したのではないかと考えている。これを確かめるため、マグネティックスターラーの回転速度を変え同様な実験②を行った。

(a)　0.010ｇ未満
(Fig.3A 赤ﾌﾟﾛｯﾄ)



(b) 0.010ｇ以上 0.20ｇ未満
(Fig.3A 緑ﾌﾟﾛｯﾄ)

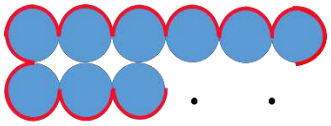


Fig.4　MnO_2触媒の質量と表面積の関係

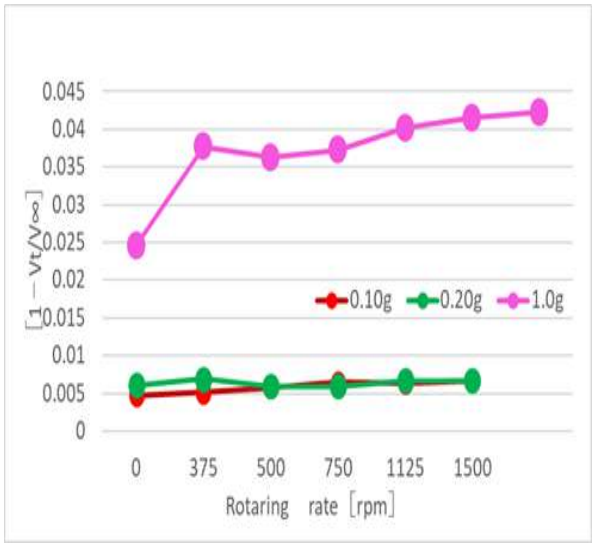


Fig.5 MnO_2触媒の攪拌速度と反応進行度

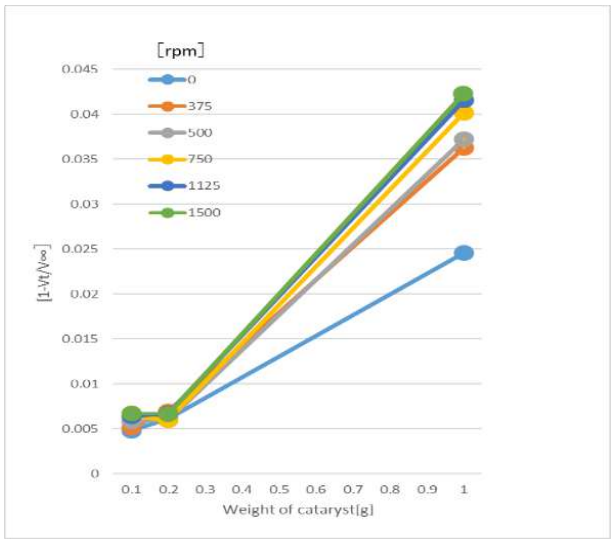


Fig.6 MnO_2触媒の各質量における反応進行度

Fig.5 に MnO_2触媒 0.10、0.20、1.0ｇを加えたときの攪拌速度と反応進行度の関係を、Fig.6 に触媒添加質量と反応進行度の関係を表した。これより、0.20ｇでは回転数によらず反応の速さは一定になった。0.10ｇと 1.0ｇでは、回転数が大きくなるにつれて、反応の速さは大きくなった。このことより、0.20ｇで触媒の表面積が Fig.4 のモデルのようになることを示唆しているものと考えている。

５.結論

5.0%過酸化水素の分解反応では、触媒質量当たりの速度定数をｋ´とすると、ｋ´＝1.0[$s^{-1}g^{-1}$]MnO_2による触媒以上となった。触媒は 0.20ｇまで加えたときに大きな添加効果が見られ、それ以上では、飽和した。これは、H_2O_2の分解が触媒の表面で進行するため、触媒量が多くなると凝集により有効な表面が減少することが原因と考えている。

６.参考文献

・※1　第 53 回化学関連支部合同九州大会予稿集 2016 斉藤文音他
・※2　教科書：東京書籍　改訂　化学　ｐ134

ステンレス板の強度に関する研究

愛媛県立今治北高等学校（3 年生　化学班）
井上大雅・宮下敬人・青野明悟・上田夢・近藤涼
指導教員：矢野裕房

1. 研究概要

私たちはステンレス板の強度に関する研究を行った。ステンレスは英語で stain（汚れ） less とその名の通り、錆びないと言われるほど強力な金属であるが、ステンレス製の水筒には清涼飲料水や果汁ドリンクと言った酸の飲み物など、一般に入れてはいけないものがあり、過去にはステンレスボトルに入れた清涼飲料水を飲んで金属中毒になったという事故例もあったようである。このような背景からステンレスを腐食させる要因を探るため、ステンレス板を用いて様々な溶液でどれくらいの濃度や時間で腐食が起こるのかを研究した。まず、身の回りの溶液（蒸留水、お茶、清涼飲料水、お酢、牛乳、野菜ジュース、食塩水）で腐食が起こるのか、また、ステンレス板に傷をつけて同様の実験を行った。次に、酸として塩酸・硝酸・硫酸・酢酸、塩基としてアンモニア水を用い、濃度を変化させて腐食の様子を観察した。ステンレス板には「もらい錆び」という現象も起こるので、どういう条件で「もらい錆び」が起こるのかについても実験した。

2. 背景と目的

過去の金属中毒の事故例から、ステンレスボトルを腐食させる原因を探るため、ステンレス板を用いて様々な溶液でどれぐらいの濃度や時間で腐食が起こるのか気になり研究を行った。

3. 方法

1ｃｍ角に切ったステンレス板を様々な溶液に入れ、ステンレス板の腐食が見られるか１日ごと一週間観察する。

4. 結果・考察

（常温 30℃で実験を行った。〇…腐食した　△…やや腐食した　×…腐食しなかった）

表１　身の回りの溶液でのステンレス板の腐食

身の回りの溶液									
	蒸留水	ポカリ	お茶	食酢	牛乳	野菜ジ	食塩水 3%	食塩水 5%	食塩水 10%
1日目	×	×	×	×	×	×	×	×	×
3日目	×	×	×	×	×	×	×	×	×
7日目	×	×	×	×	×	×	×	×	×

身の回りの溶液では、ステンレス板の腐食反応が見られなかった。インターネットによると、基本的には、金属製の水筒であっても内部にコーティングが施されている製品では、スポーツドリンクを入れたからといって、金属が溶け出すことはほぼないと言われている。

表２　酸の溶液でのステンレス板の腐食

酸の溶液									
	塩酸 0.1mol/L	塩酸 6.0mol/L	塩酸 12mol/L	硝酸 0.1mol/L	硝酸 6.0mol/L	硝酸 14mol/L	硫酸 0.1mol/L	硫酸 6.0mol/L	硫酸 18mol/L
1日目	×	〇	〇	×	×	×	×	×	×
3日目	×	〇	〇	×	×	×	×	×	×
7日目	×	〇	〇	×	×	×	×	×	×

塩酸の 6mol/L・12mol/L では、ステンレス板を入れた瞬間から反応し、数時間後には溶液の色が濃い緑色に変化していき、ステンレス板はほぼ溶液中に溶けていった。また、同じ濃度の酸性の溶液でも、塩化物イオンの有無でステンレス板の腐食の様子が変わることがわかった。塩酸以外の溶液でステンレス板の腐食が起こらなかった理由は、表面に不動態皮膜というううすい皮膜があり、不動態皮膜の皮膜が破れると、ステンレス板中のクロムと大気中（あるいは溶存）の酸素とが反応し、不動態皮膜を瞬時に形成するため、何度でも不動態皮膜は再生し、錆を発生させないということがわかった。

図１　７日後の塩酸 12mol/L の腐食の様子

表３　塩酸[mol/L]での金属の腐食

塩酸の濃度[mol/L]					
	1.0	2.0	3.0	4.0	6.0
1日目	×	△	△	○	○
3日目	×	○	○	○	○
7日目	×	○	○	○	○

表４・図３において、濃度が大きく、2.0mol/L 以上の塩酸ではステンレス板が腐食し、濃度が大きいほど、腐食するまでの時間が早くなることがわかった。

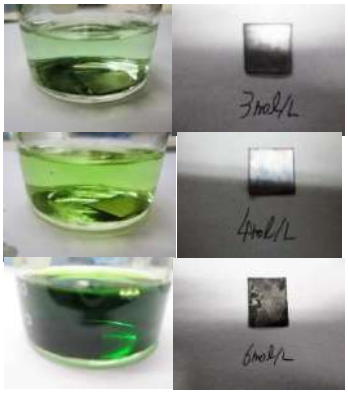


図２　７日後の各濃度における腐食の様子

表４　溶液＋鉄釘でのステンレス板の腐食

溶液+鉄釘				
	塩酸 6.0mol/L	硫酸 6.0mol/L	酢酸 6.0mol/L	アンモニア 6.0mol/L
1日目	×	×	×	×
3日目	×	×	×	×
7日目	×	×	×	×

図３　７日後の塩酸＋鉄釘の溶液の様子

表２において、塩酸の溶液以外でステンレス板の腐食が見られなかったので、表３のような溶液に表面をやすりで削った鉄釘を入れて、ステンレス板にもらい錆びが起こるか実験をおこなった。表２の塩酸の 6.0mol/L では、ステンレス板の腐食反応が起こったが、鉄釘を入れた場合、鉄釘では腐食が起こり、ステンレス板では腐食は起こらなかった。図２のように塩酸はステンレス板より電子が放出されやすく酸化されやすい鉄釘と反応し、また、表面を削ったので、主に鉄釘から生じた錆の赤褐色となった。

表５　レモン汁＋日光でのステンレス板の様子

	釘あり	釘なし
ステンレス板	もらい錆	変化なし
ステンレス板キズ	もらい錆	変化なし

図４　10 日後のレモン汁＋日光でのステンレス板の様子

表５・図４のように、釘なしでステンレス板をレモン汁につけると、ステンレス板自体に変化はなかったが、レモン汁の粘り気が強くなった。だが、釘ありでステンレス板をレモン汁につける

と、ステンレス板にもらい錆が生じ、黒い粉末が発生した。この黒い粉末の正体を探るために、次のような実験を行った。

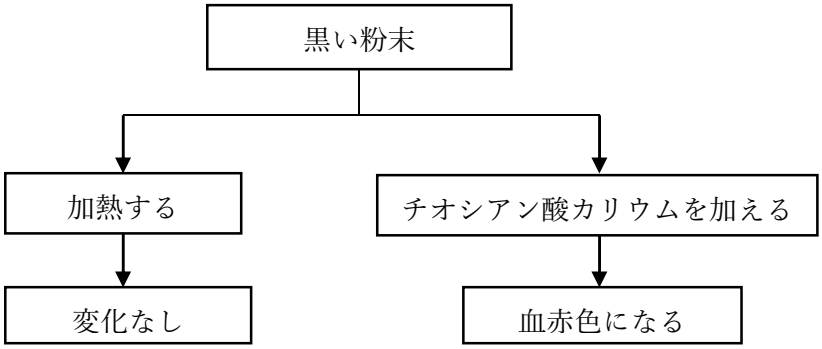


図５　黒い粉末の分析系統図

図５・６のように、黒い粉末を加熱すると、何も変化がなかったことから、黒い粉末に炭素が含まれないことがわかった。だが、チオシアン酸カリウム水溶液を加えると、溶液の色が血赤色に変わったことから、黒い粉末には鉄が含まれていることがわかった。このことから、ステンレスに釘を接触させ、レモン汁につけて日光に当てると、釘もステンレスも錆び、黒色の酸化鉄が生じたことがわかった。

図６　黒い粉末の分析

5. まとめと今後の課題

ステンレスは、表面に不動態皮膜があり、身の回りの溶液や酸や塩基の溶液では腐食が起こらなかった。しかし、濃度の大きい 2.0mol/L 以上の塩酸では塩化物イオンによって不動態皮膜を破り、そのまま腐食が進行した。もらい錆びについては、ステンレス板の表面に錆びがついたが、削ると錆がとれ、ステンレス板自体は錆びていなかった。ステンレス板以外でもアルミニウムや真鍮製の製品でも同様の条件で腐食させる液体やその濃度や時間について調べていきたい。

6. 参考文献

1. ステンレスの耐食性と腐食現象について－ステンレス協会
https://www.susjis.info/faq/taishoku.html
2. 条件によってはすぐ錆びる!？ステンレス容器が錆びる原因と対策｜日東金属工業株式会社
http://www.trc-center.imr.tohoku.ac.jp/_userdata/mono56_2.pdf

群馬の農業副産物こんにゃく飛粉・キャベツパウダーを与えたカイコ・シルクに関する研究

樹徳高等学校(理科部)
諏訪せりか・岡浜未怜・金井茉結花・淺田峻也・新井優里菜・荒木優花・
新井結月・星野華那斗・小野里咲良・亀井英奈・嵯峨春日菜・長澤香澄・
石井園乃・石井萌絵・阿部理瑛・山本貴裕
指導教諭：広井勉・丹羽良之

【研究概要】

群馬の農業副産物こんにゃく飛粉(とびこ)20%配合人工飼料をカイコに与えると生糸の強度が向上することが分かっている。こんにゃく飛粉とは、蒟蒻を製造する際にこんにゃく芋から生産されるグルコマンナン・デンプン・セルロースなど多糖類等を多く含む粉末のことである。本研究において、生糸表面を覆っている親水性アミノ酸を多く含むセリシンタンパクの溶解性が低下し、耐熱性が向上することが示唆された。また、群馬の農業副産物キャベツパウダー10 %配合人工飼料を新型コロナウイルスワクチン(スパイクタンパク)生産用のカイコ f38 系統に与えると、繭重量(サナギ含む)が最も向上することが分かった。キャベツパウダーとは、ストレス軽減物質GABA やその他栄養素を多く含み、キャベツの芯を凍結乾燥させた粉末のことである。将来的には低コストで安定的な新型コロナウイルスワクチンの増産につながるかもしれない。

【概念図】

【背景と目的】

本校理科部では、将来的に地元地域である群馬県の養蚕業や桐生市の絹産業の発展に貢献したいと考えており、農業副産物であるこんにゃく飛粉(以下、飛粉)をカイコに与える研究を行ってきた。飛粉をカイコに与えると生糸の強度が向上することが分かっている。

群馬県はこんにゃく芋以外にキャベツの生産量が多いことが知られている。その生産量は年間約 27 万トンにもなり、農業副産物としてキャベツの芯が約 1.35 万トン生じる。計算上、年間最大約 1,080 トンものキャベツパウダーを生産することが可能である。キャベツパウダーは、ストレス軽減物質 GABA やその他栄養素が豊富に含まれることで注目されている。また、カイコ・シルクの研究は、本来の繊維分野のみならずカイコを用いた創薬(昆虫工場)の研究も盛んに行われるようになってきた。世界中がコロナ禍である現在において、九州大学で進められている遺伝子組換えカイコを利用した新型コロナウイルスワクチンに関する研究は、特に期待されている(参考資料)。

Ⅰ.こんにゃく飛粉をカイコに与える生糸の強度が向上する理由

本研究では、飛粉を与えると生糸の強度が向上する理由を調べるために以下の実験を行った。

実験①　煮繭(繭を煮る工程)の温度を 75℃, および 90℃に設定し、生糸の強度を測定し、その差を調べる。

実験②　セリシンリッチのカイコ g33 系統に飛粉を与え、生糸の強度を測定し、その差を調べる。

Ⅱ.キャベツパウダーがカイコの成育に与える影響

実験③　群馬オリジナル蚕品種ぐんま 200 にキャベツパウダーを与え、その成育を観察する。

実験④　新型コロナウイルスワクチンの生産用に研究されているカイコ f38 系統にキャベツパウダーを与え、その成育を観察する。

【実験方法】

Ⅰ.こんにゃく飛粉をカイコに与える生糸の強度が向上する理由

実験①　煮繭(繭を煮る工程)の温度を 75℃, および 90℃に設定し、生糸の強度を測定し、その差を調べる。

実験には群馬県蚕糸技術センターから入手した群馬オリジナル蚕品種ぐんま 200 を用いた。絹糸腺が最も発達する 5 齢 5 日目より前の 3 日目から飛粉 20%配合人工飼料を適量与え、理科室で飼育した。自動化した上州座繰り器で生糸を紡ぎ、自作した引張試験機で強度を測定した。

実験②　セリシンリッチのカイコ g33 系統に飛粉を与え、生糸の強度を測定し、その差を調べる。

飛粉のセリシン層への影響を調べるためにセリシン含有率の高いカイコ g33 系統で実験を行った。カイコ g33 系統の卵は、文部科学省主催のナショナルバイオリソースプロジェクト (National BioResource Project, NBRP)から入手した。本研究の前に、アルカリ精練法でカイコ g33 系統のセリシン含有率を調べたところ、一般的な蚕品種の生糸のセリシン含有率は 20～25%であるが、

カイコ g33 系統のセリシン含有率は 38.7%ととても高かった。その他、肉色繭・内層黄繭・黄血(※幼虫体液が濃黄色であり腹肢も黄色に見える)などの特徴をもっている。カイコ g33 系統を卵からふ化させ、約 1 ヶ月間理科室で飼育した。その他、実験①と同様に行った。

Ⅱ.キャベツパウダーがカイコの成育に与える影響

実験③　群馬オリジナル蚕品種ぐんま 200 にキャベツパウダーを与え、その成育を観察する。

群馬オリジナル蚕品種ぐんま 200 を用いた。絹糸腺が最も発達する 5 齢 5 日目より前の 3 日目からキャベツパウダーを 0%～12%になるように適量配合した人工飼料を与え、理科室で飼育した。キャベツパウダーは株式会社みまつ食品から提供されたものを用いた。その他、実験Ⅰと同様に実験を行った。

実験④　新型コロナウイルスワクチンの生産用に研究されているカイコ f38 系統にキャベツパウダーを与え、その成育を観察する。

遺伝子組換えカイコ f38 系統は新型コロナウイルスのスパイクタンパクを最も多く発現することが分かっている。遺伝子組換えする前のカイコ f38 系統を卵からふ化させ、約 1 ヶ月間理科室で飼育した。カイコ f38 系統の卵は、文部科学省主催のナショナルバイオリソースプロジェクトから入手した。絹糸腺が最も発達する 5 齢 5 日目より前の 3 日目からキャベツパウダー配合人工飼料を適量与えた。その他、実験Ⅰと同様に実験を行った。

【結果および考察】

Ⅰ.こんにゃく飛粉をカイコに与える生糸の強度が向上する理由

実験①　煮繭(繭を煮る工程)の温度を 75℃, および 90℃に設定し、生糸の強度を測定し、その差を調べる。

煮繭 75℃の低温処理において、飛粉 0%のときの生糸の強度が 3.61 gF/d に対して、飛粉 20%のときは 4.17 gF/d となり 1.16 倍に向上した。また煮繭 90℃の高温処理において、飛粉 0%のときの生糸の強度は 3.29 gF/d に対して、飛粉 20%のときは 3.55 gF/d となり、その差は小さくなった。煮繭 90℃の条件においては、生糸の強度が低下し、飛粉の優位性が小さくなることが分かった。これは煮繭 90℃の高温条件では飛粉配合に関係なく、セリシンタンパク自体が変性したことなどが考えられる。

実験②　セリシンリッチのカイコ g33 系統に飛粉を与え、生糸の強度を測定し、その差を調べる。

煮繭 75℃の低温処理において、飛粉 0%のときの生糸の強度は 3.31 gF/d になり、飛粉 20%のときは 3.76 gF/d となり、1.14 倍に向上した。カイコの品種が異なっても実験①のときと同様の傾向を示した。ただし、予想していたより強度の差は大きくなかった。これは飛粉を与えたことで生糸表面のセリシン層は強くなったが、それ以上にフィブロイン繊維自体が弱くなってしまった可能性がある(飛粉を与えるとフィブロイン繊維の強度が低下することは 2018 年の高校化学グランドコンテストで報告)。また、写真ではわかりにくいが、飛粉を与えた生糸を観察すると黄色

であった(写真)。一方、飛粉 0%の生糸を観察すると白色であった。一般的に生糸の色素はセリシン層に着色することが知られている。この観察結果と実験①の結果から飛粉が生糸表面のセリシン層に関与している可能性が示唆された。飛粉を与えると生糸の溶解性が低下し、耐熱性が向上したことが考えられる。これはセリシンタンパクに多く含まれる親水性アミノ酸に飛粉の成分が結合したり、セリシンタンパク自体が密になり結晶化したりしたことなどが考えられる。

写真：飛粉を与えた g33 系統の黄色の生糸

Ⅱ.キャベツパウダーがカイコの成育に与える影響

実験③　群馬オリジナル蚕品種ぐんま 200 にキャベツパウダーを与え、その成育を観察する。

キャベツパウダーを与えると 10%条件が最も繭重量(サナギを含む)が向上し、繭の縦の長さ、横の長さも大きくなる傾向があった。

実験④　新型コロナウイルスワクチンの生産用に研究されているカイコ f38 系統にキャベツパウダーを与え、その成育を観察する。

キャベツパウダー4%～10%と配合量が増加するにつれ、個体差はあるものの繭重量(サナギを含む)が向上する傾向があった。キャベツパウダー0%のときの繭重量 0.91g に対して、キャベツパウダー10%配合人工飼料をカイコに与えるとその繭重量は 1.01g と向上し、サナギが大きくなることが分かった。新型コロナウイルスワクチンはサナギを遺伝子組換えすることで生産される。遺伝子組換えしたサナギを粉末にしたあとに錠剤とし、経口用の新型コロナウイルスワクチンとして生産されることが期待される。将来的に新型コロナウイルスワクチンの増産につながるかもしれない。

【今後の展望】

飛粉のどの成分が生糸のセリシン層の溶解性に影響しているか調べる。また、新型コロナウイルスワクチンの生産用に研究されているカイコ f38 系統の繭重量(サナギ含む)が向上する理由を調べる。具体的にはキャベツパウダーのどの成分がカイコの成長に影響しているか調べる。将来的には低コストで安定的な新型コロナウイルスワクチンの増産に貢献できるかもしれない。

【参考資料】

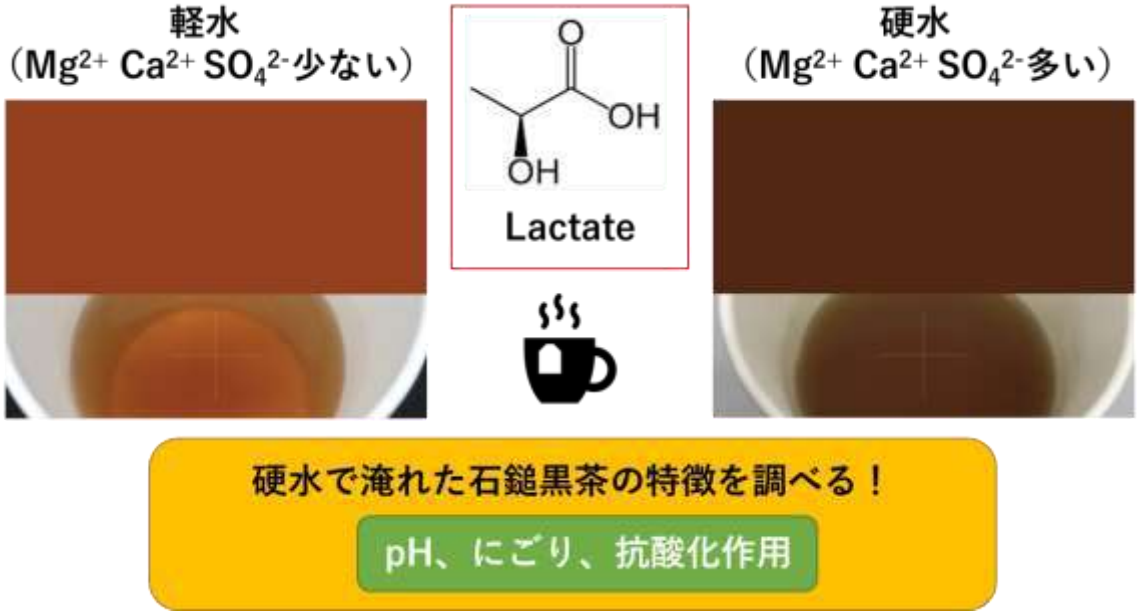
Fujita R, Hino M, Ebihara T, Nagasato T, Masuda A, Lee JM, Fujii T, Mon H, Kakino K, Nagai R, Tanaka M, Tonooka Y, Moriyama T, Kusakabe T., Efficient production of recombinant SARS-CoV-2 spike protein using the baculovirus-silkworm system.、Biochem Biophys Res Commun、2020、529(2)、257-262

石鎚黒茶の飲みやすさと抗酸化作用に対する水の硬度の影響

新居浜工業高等専門学校 生物応用化学科
辻本翔大・直林大生・新延亜利紗・菊池悠太
指導教員：橋本千尋

研究概要

石鎚黒茶は、好気および嫌気条件の微生物による二段階発酵を行う貴重な後発酵茶であり、最近ではその高い健康機能効果（抗アレルギー、スギ花粉症緩和、IgE 産生抑制、脂肪蓄積抑制）に注目が集まっている。石鎚黒茶をより美味しく飲用するには、その特徴でもある酸味が難点であるが、石鎚黒茶を淹れるときに使用する水の硬度（Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}）を高くすると酸味が抑えられ飲みやすくなることがわかった。実際に水の硬度を高くすると、石鎚黒茶の抽出液の pH は 4 から 5 へ増加し、それに加えて抽出液の水色は赤味が弱くなり、にごり（凝集物）が多くなる傾向を示した。石鎚黒茶の抽出液に含まれる有機酸は主に乳酸であり、その濃度は硬度によらずほぼ 4-5 mM と一定であった。硬度が高くなると 4 mM の乳酸水溶液の pH も増加したことから、硬水による石鎚黒茶の pH 上昇は、乳酸イオンの塩基性に起因する可能性が高い。石鎚黒茶の抗酸化作用は、硬水・軽水ともに確認されたが、硬水よりも軽水の方がやや高かった。



１．　背景と目的

Camellia sinensis の葉から作られるお茶は、その製法により、不発酵茶（緑茶）、半発酵茶（烏龍茶）、発酵茶（紅茶）、後発酵茶（プーアル茶）と大きく４つに分類される。半発酵茶と発酵茶は、茶葉の内在酵素によりカテキン等を酸化させるが、後発酵茶は微生物による発酵を行い、好気的発酵茶（プーアル茶）、嫌気的発酵茶、さらに好気的発酵と嫌気的発酵を組み合わせる二段階発酵茶の３つに分類される。後発酵茶の生産量は少なく、日本では、好気的発酵のバタバタ茶（富山県）、嫌気的発酵の阿波番茶（徳島県）、二段階発酵の碁石茶（高知県）と石鎚黒茶（愛媛県）の 4 種のみが存在している。石鎚黒茶は、糸状菌により好気発酵させた後、乳酸菌により嫌気発酵され、最近ではその健康機能効果（抗アレルギー、スギ花粉症緩和、IgE 産生抑制、脂肪蓄積抑制）が明らかになっている[(1)]。抗酸化作用の研究では、日本の４種の後発酵茶のうち、もっとも抗酸化作用が大きいのが石鎚黒茶であることが報告されている[(2)]。石鎚黒茶には、独特な香りと酸味があり、より美味しく飲用するには酸味が難点であるが、私たちは通常使用される軟水ではなく、硬水で石鎚黒茶を淹れることにより酸味が抑えられ飲みやすさが向上することを体感した。本報告では、水の硬度が石鎚黒茶に与える影響を検討する。酸味を抑えた美味しい飲み方と健康効果が両立するとすれば、石鎚黒茶の付加価値の向上に貢献できると期待される。

２．　方法

表 1. 硬水と軟水のイオン濃度

Water hardness	Concentration /ppm				
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^{-}	NO_3^{-}	SO_4^{2-}
Hard	469	64.6	8.11	26.8	1303
Soft	1.7	0.71	2.76	0.66	4.50

石鎚黒茶（さつき会）の茶葉 2.0 g に対し、約 90℃の硬水率 0～100 vol%の軟水（四万十の水）／硬水（Contrex）混合水 100 mL で 1 分抽出した抽出液について、カメラ撮影、にごり（5C ろ紙によるろ物）の重量測定、pH 測定、有機酸成分の HPLC 測定（RSpakKC-81, Shodex, RSpak KC-G, Shodex, 0.45 μm filter）を行った。軽水と硬水のイオン濃度は原子吸光とイオンクロマトグラフにより表 1 のようであった。水色の画像解析にはアプリ「色しらべ」を用いた。抗酸化作用については、1.2×10^{-5} M フルオレセイン（FL）および 0.1 M 2,2’-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩

図 1.　石鎚黒茶の抽出液の水色と硬水率の関係

（AAPH）の混合水溶液 250 mL に抽出液 0～1.5 mL を含ませ、FL 由来の 494 nm の吸光度の時間変化を測定する方法を用いた[2]。AAPH から発生するフリーラジカルにより FL は壊れていくが、そこに抗酸化作用をもつ物質が存在していれば、FL の消費速度は遅くなることが予測される。

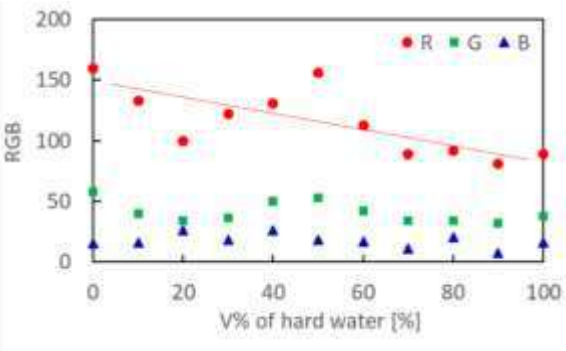


図 2. 水色の RGB 値と硬水率の関係

３． 結果

硬水率を変えた石鎚黒茶の抽出液の水色は図 1 のようになり、硬水率が高くなるにつれ RGB 値の R(赤色)値が減少し（図 2）、HSL 値の L(輝度)値が減少した。抽出液の赤色は、ポリフェノールの一種で抗アレルギー効果等の健康効果を示す水溶性のテアブラウンが要因の一つとして考えられるが、テアブラウンの化学組成はまだよくわかっていない。また、硬水率が高くなるにつれ、にごり（ろ物）の重量は増加し（図 3）、抽出液の pH は 4 から 5 に増加した（図 4）。これは私たちが抽出液を試飲したときの感想「硬水率が高くなるにつれお茶の酸味が抑えられ飲みやすくなるが、渋みや苦みが強くなり、全体としては硬水率 50%程度が一番飲みやい。」と一致している。

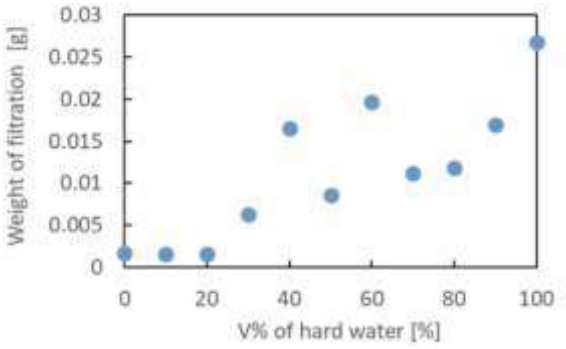


図 3. にごり（ろ物）重量と硬水率の関係

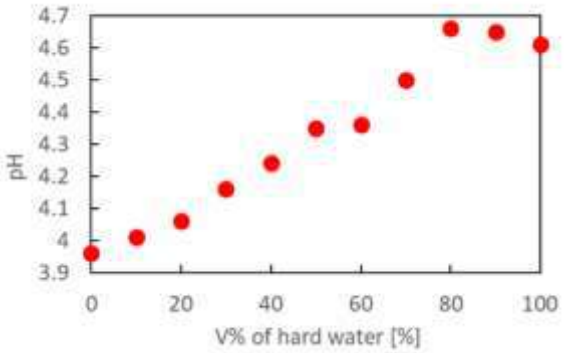


図 4. pH と硬水率の関係

HPLC 測定によれば、石鎚黒茶の抽出液に含まれる主な有機酸は乳酸であり、その濃度は硬度によらず約 4-5 mM であった（図 5）。そこで 4 mM の乳酸水溶液の硬水率を変えて pH を測定したところ、石鎚黒茶と同様に硬水率が高くなるにつれ pH が増加した（図 6）。従って、

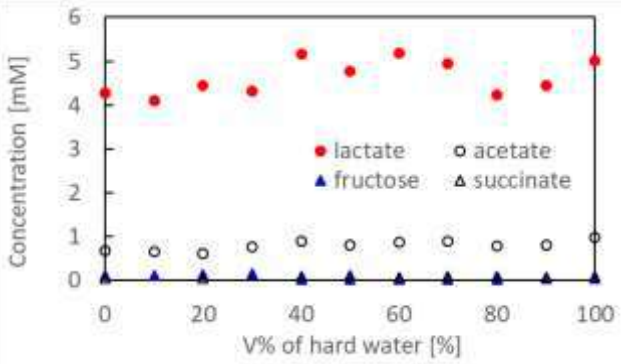


図 5. 有機酸濃度と硬水率の関係

石鎚黒茶の硬水による pH 増加は乳酸イオンの塩基性に起因する可能性が高いと考えられる。

抗酸化作用については、フリーラジカルにより壊れる FL の吸光度 A_t を初期値 A_0 に対する時間変化として図 7 のようにプロットしたところ、石鎚黒茶の抽出液の量が多くなると FL の消費速度は硬水軽水ともに遅くなり、石鎚黒茶に抗酸化作用があることがわかった。軽水と硬水で比較すると、軽水の方が FL の消費速度が遅くなっており、抗酸化作用がやや高いといえる。

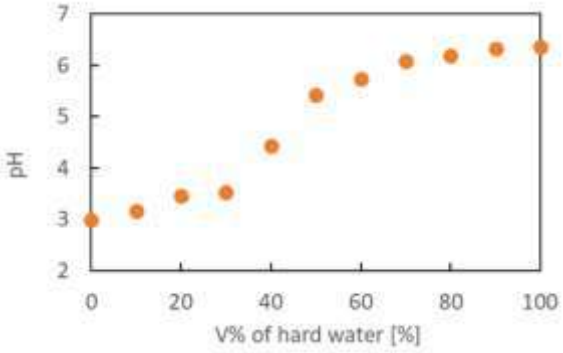


図 6. 乳酸水溶液の pH と硬水率の関係

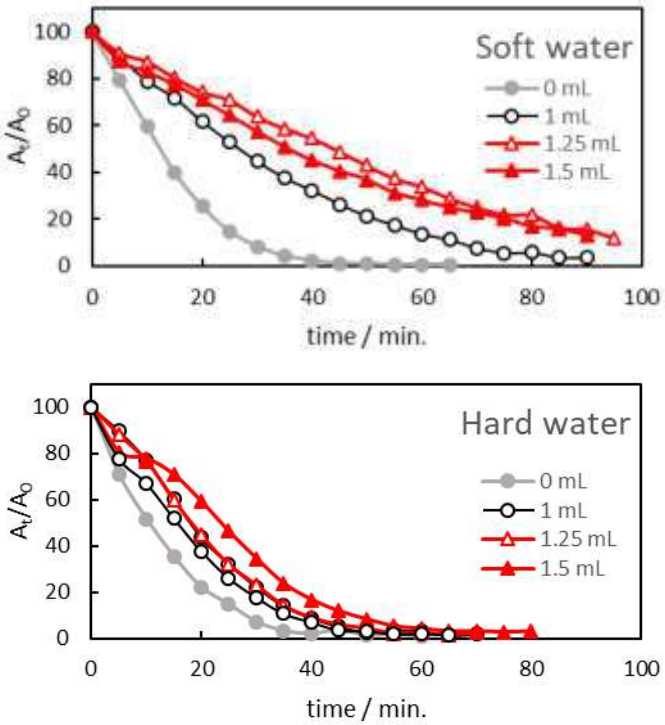


図 7. 抽出液 0～1.5mL における FL の消費過程

４． まとめと考察、今後の課題

硬水率が高くなると石鎚黒茶の抽出液の pH は高くなり飲みやすくなるが、抗酸化作用はやや低下することがわかった。硬水抽出では、抗酸化作用をもつテアブラウンの抽出量が減り、赤味が弱くなると解釈できるかもしれない。今後の課題としては、硬度が高くなることによる pH 上昇やにごりの増加、抗酸化作用の低下について具体的なイオン種が果たす役割、また、抗酸化作用を調べる別の方法や抗酸化作用以外の健康効果に対する硬度の影響を明らかにすることが挙げられる。

５． 文献

(1) 石鎚黒茶振興協議会（愛媛県東予地方局産業経済部産業振興課）「石鎚黒茶産地化支援事業報告書 (概要版)」平成 30 年 3 月

(2) Masanori Horie, Kazuhiro Nara, Sakiko Sugino, Aya Umeno, Yasukazu Yoshida, 'Comparison of antioxidant activities among four kinds of Japanese traditional fermented tea' *Food Sci Nutr*. 2017;5:639–645.

地下水と身近な水に含まれる炭酸水素イオンの測定

愛知県立明和高等学校
平原諒太郎・小崎律・伊藤亜優美・木下真緒
指導教員：山田哲也　大岩真也

研究概要

私達は,井戸水の中に含まれる物質によって水脈の特定ができることに興味を持った。そこで、水質の指標となるヘキサダイアグラム(注 1)を構成する成分のうち、炭酸水素イオンに着目して滴定を行った。炭酸水素イオンに着目した理由は、比較的簡単に滴定が可能であり、地下水質の分類の指標の一つにも含まれるからである。

硫酸を用いた酸塩基滴定の結果、名古屋市内を流れる地下水では、深さ 15m の七尾天神社の井戸水に含まれる炭酸水素イオンが 47.6mg/L、深さ約 20m の清水わくわく水（湧き水）が 37.8 mg/L となった。このことから、深さがほぼ同じでも地下水に含まれる炭酸水素イオン量は違うため、深さとは関係性がなく、この 2 種の地下水は深さではなく、水脈が異なると考えられる。

また、市販の天然水についても、炭酸水素イオンの含有量をはかり、特に含有量が多かった contrex、evian、霧島、結、立山（これらは商品名）については、ラベルの栄養成分表示から、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、ナトリウムイオンとの関係について考察した。その結果、地下水の停滞性や循環性などの特徴があると考えられることが分かった。

注１：Na^+ + K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Cl^-、HCO_3^-、SO_4^{2-} + NO_3^-の濃度を六角形のレーダーチャートのような形で示す図

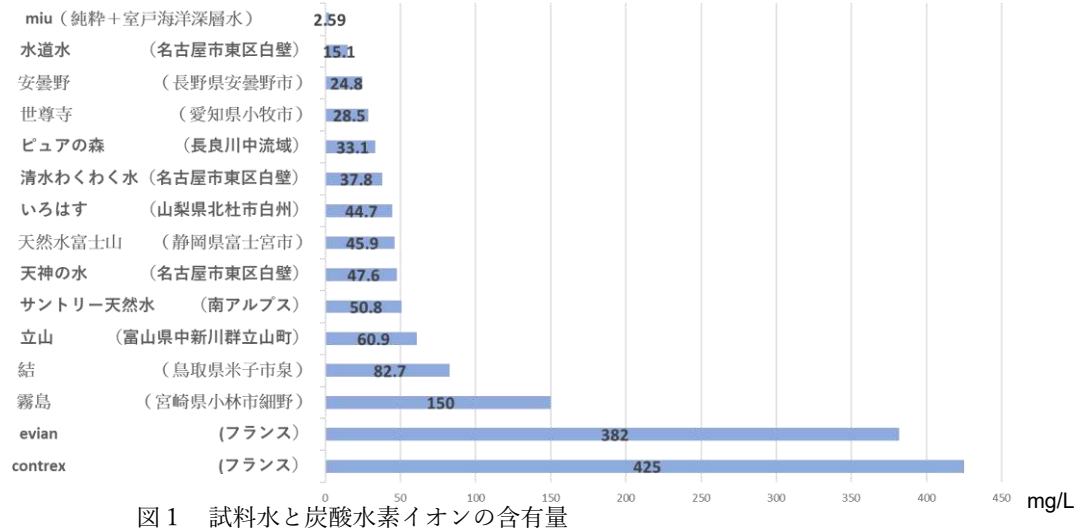


図１　試料水と炭酸水素イオンの含有量

表１　地下水の分類

・カルシウム-重炭酸型	炭酸水素イオンが含まれ、カルシウムが多い。 循環性地下水で認められ、日本の地下水ではよく見られる。
・ナトリウム-重炭酸型	炭酸水素イオンが含まれ、ナトリウムが多い。 停滞性地下水で認められる。
・ナトリウム-非重炭酸型	炭酸水素イオンがあまり含まれず、ナトリウムが多い。 海水が混入した地下水でよく認められる。

※重炭酸イオン＝炭酸水素イオン

１．はじめに

学校周辺の水脈を調べるために、近くにある七尾天神社の井戸水に注目したことから、井戸水や湧き水のような地下水、市販されている天然水に興味を持った。

この研究では炭酸水素イオンの量を酸塩基滴定で正確に求め、これを目安として、地下水や天然水を分類し、その水脈、取水地の関係を調べる手がかりを得ることを目的にした。

２．基礎知識

水中の炭酸物質は、炭酸、炭酸水素イオン、炭酸イオンの３種類がある。これらの炭酸物質は炭酸が水中で電離する時に

$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$ と $HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$ の２つの可逆反応が起こることで、平衡状態となり存在している。そのため、ｐＨの変化で緩衝作用により炭酸物質の存在率が変化する。炭酸水素イオンの存在率がほぼ０となるのは、ｐＨ=4.８のところである。

$$Ka_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$Ka_1 = 4.5 \times 10^{-7}$ mol/L　　pKa1＝6.４

$$Ka_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

$Ka_2 = 4.70 \times 10^{-11}$ mol/L　　pKa2＝10.2

＊Ka_1 Ka_2 は電離定数

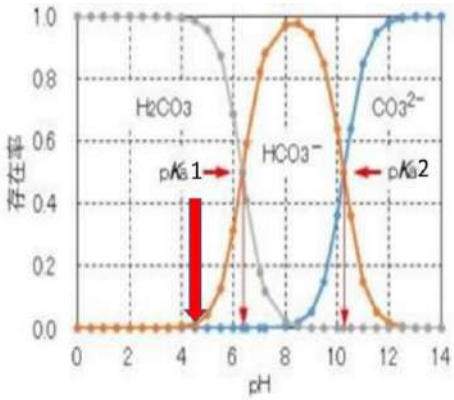


図２　ｐＨと炭酸物質の存在比

３．炭酸水素イオンの定量

0.0100 mol/L シュウ酸標準液の調整

↓ フェノールフタレインを用いて滴定

約 0.5mol/L 水酸化ナトリウム水溶液の濃度(mol/L)の決定

↓ フェノールフタレインを用いて滴定

約 1mol/L 硫酸の正確な濃度の決定（正確に 10 倍に薄めた硫酸の滴定）

↓ 硫酸を正確に 100 倍に希釈して、ｐＨセンサーを用いて pH=4.8 まで滴定する（図３参照）

試料水中の炭酸水素イオンの滴定

＊滴定に用いた硫酸は、1.06×10^{-2} mol/L，1.13×10^{-2} mol/L であった。

＊試料水中に炭酸水素イオンが多量に含まれる場合は、適宜試料を希釈して滴定した。

＊滴定値から次ページの式①②より、炭酸水素イオンの濃度(mg/L)を計算する。

図３　滴定の様子

硫酸を加えると、試料水中では炭酸水素イオンと下記のように反応する。

$$H_2SO_4 + 2\,HCO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + 2H_2CO_3$$
$$\rightarrow SO_4^{2-} + 2CO_2 + 2H_2O$$

この反応で炭酸水素イオンが硫酸とすべて反応し、なくなるときの pH が 4.8 となる。

・炭酸水素イオンの濃度 X(mol/L)を求める式

$$2 \times (1.06\times10^{-2}) \times \frac{\text{硫酸の滴下量（mL）}}{} = 1 \times X \times 100 \quad \cdots①$$

炭酸水素イオンと硫酸について、価数×濃度×体積が釣り合うことを利用している。

・単位の換算

$$X\,(\text{mol/L}) \times \frac{61.0(\text{g})}{1(\text{mol})} \times \frac{1000(\text{mg})}{1(\text{g})} = \text{炭酸水素イオンの mg/L} \quad \cdots②$$

４．結果

表２　水の名前と各種値

水の名前	測定回数	硫酸の滴下量(mL)	HCO_3^-の量(mg/L)	標準誤差	備考
miu	5	0.18	2.48	±0.0400	粗製海水塩化マグネシウム(注２)
水道水	10	1.17	15.1	±0	
安曇野	10	1.92	24.8	±0.00337	軟水
世尊寺	9	2.20	28.5	±0.0121	＊生徒が取水
ピュアの森	10	2.56	33.1	±0.00927	軟水
清水わくわく水	8	2.93	37.8	±0.0602	＊生徒が取水 水脈の深さ地下20m
いろはす	10	3.46	44.7	±0.003	
天然水富士山	10	3.55	45.9	±0.0114	
天神の水	10	3.68	47.6	±0.0170	＊生徒が取水 水脈の深さ地下15m
サントリー天然水	5	3.93	50.8	±0.0475	
立山	4	4.42	60.9	±0.0632	
結	5	6.00	82.7	±0.0623	
霧島	9	11.58	150.0	±0.0648	水脈の深さ地下120m
evian	10	27.70	382.0	±0.0781	
contrex	10	30.28	425.0	±0.397	

注２：海水から塩化ナトリウムを除いた物質

５．考察

（１）天神の水と清水わくわく水について

同じ名古屋市東区内で取水した天神の水と清水わくわく水では、炭酸水素イオンの量が天神の水 47.6mg、清水わくわく水 37.8mg と約 10mg の差があるが、水脈の深さは５m しか違わない。このことから、炭酸水素イオンの含有量の変化には、水脈の深さよりも地質の影響が大きく、天神の水と清水わくわく水では水脈が異なっていると考えられる。

（２）炭酸水素イオンに対する陽イオン量について

市販の天然水について、イオン量の比の値を求め考察を行った。

〈陽イオンの量と炭酸水素イオンの量の比の値を求める式〉

比の値 ＝ 炭酸水素イオンの値 ÷ 栄養成分表示の陽イオンの値

表３ 市販の天然水の比の値

		比の値		
水の名前	HCO_3^-(mg/L)	Na	Ca	Mg
miu	2.48	62.0	0.414	0.131
安曇野	24.8	3.59	2.07	2.25
ピュアの森	33.1	9.73	3.89	22.0
いろはす	44.7	4.07	6.21	19.4
立山	60.9	5.08	8.70	30.5
結	82.7	6.56	9.19	13.6
霧島	150	5.76	4.99	8.81
evian	382	54.6	4.77	14.7
contrex	425		0.908	5.70

表４ 炭酸水素イオンの量が多い水の各陽イオンの値と型の分類

	Na(mg/L)	Ca(mg/L)	Mg(mg/L)	水の型
立山	12	7	2	ナトリウム重炭酸型
結	12.6	9	6.1	ナトリウム重炭酸型
霧島	26	30	17	カルシウム重炭酸型
evian	7	80	26	カルシウム重炭酸型
contrex	不明	468	74.5	カルシウム重炭酸型

表３より、各陽イオンの比の値にはばらつきが見られるため、各陽イオンの量と炭酸水素イオンの量にあまり関係性は見られない。ただし、軟水の安曇野とピュアの森、contrex、地下水ではない miu を除いた水で、カルシウムイオンの比の値を見ると、比の値の差が４程度であり、ナトリウムイオンやマグネシウムイオンに比べてカルシウムイオンの方が炭酸水素イオンとの関係が深いとみられる。

（３）水の型について

ラベルの栄養成分表示と表４のカルシウムイオン量(mg/L)の値をもとに、環境科学調査センターの基準（表１参照）に分類すると、contrex、evian、霧島はカルシウム重炭酸型で循環性があり、結、立山はナトリウム重炭酸型で停滞性があると考えられる。

また、miu については、表２より炭酸水素イオンがほとんど含まれない。このことから、海水が混入する地下水で、表１にあるナトリウム非重炭酸型に相当するのではないかと考えられる。

６．展望

・採取した天然水について、キレート滴定を利用し、陽イオンの正確な値を求め、水の型を決定したい。

・名古屋市環境科学調査センターの測定結果と本校の滴定結果とを合わせて、学校周辺の地層をもとに水脈のつながりなどを調べる。

〈参考資料〉

・和歌山大学　水土環境実験実習Ⅰ　（配布資料）

・「地理情報システムを利用したヒ素による地下水汚染の実態解析とその起源推定」、山守英朋、他（環境科学調査センター）

・「原子力バックエンド研究、日本列島の非火山地域における深層地下水水質と地質との関係について」、尾山洋一、他

・毎日新聞　2008 年 3 月 20 日（金）　朝刊

・「水浄化フォーラム　―科学と技術―」　（図２）

〈謝辞〉

地層により地下水の水脈が異なること、炭酸水素イオンに注目することを教示していただいた名古屋市環境科学調査センター研究員の森健次さんに感謝申し上げます。

スズ系ハロゲン化ペロブスカイト太陽電池の研究

大阪桐蔭高等学校（理科研究部）
肥田　誠史
指導教諭：有馬実　木下光一　中島哲人

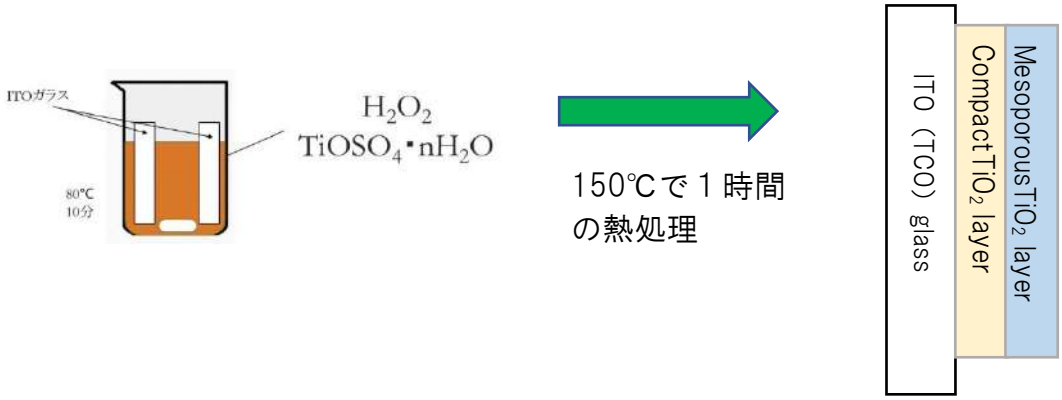
研究概要

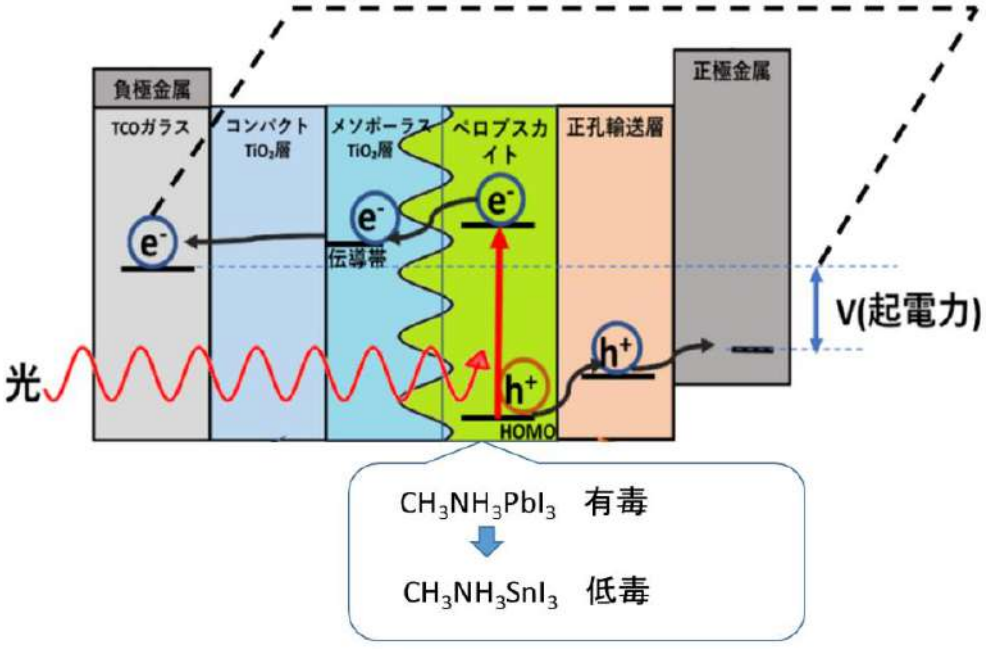
近年、世界ではペロブスカイト型太陽電池が日本で開発されたということもあり、注目されている。しかし、そこに鉛が使われていて、毒性があることが問題視されている。そこで、毒性の少ない物質で作る方法を考えると、安全に使えるのではないかと考えた。

ペロブスカイト層に今まで使っていた $CH_3NH_3PbI_3$ から $CH_3NH_3SnI_3$ へと鉛フリーに変えると安全にすることができる。

導電性ガラス ITO に酸化チタンを付けたものに、自作のグローブボックスの中、アルゴンガス中でペロブスカイト層及び、正孔輸送層の塗布から加熱処理させる所から光照射まで行うことで、酸化されずに変化することなくすすめることができるようにした。

今後の課題として現在正孔輸送層材料として使っている Spiro-MeOTAD は高価であるため銅フタロシアニンを使うことで安価でかつ安全なものの作成を行っていきたい。





１．はじめに

普段私たちの生活で利用されている太陽電池には様々な問題がある。例えば、シリコン型太陽電池は高価であり、色素増感型太陽電池は液漏れするなどの問題がある。

しかし、2009 年に桐蔭横浜大学の宮坂力教授が開発したペロブスカイト型太陽電池はそれらの問題を解決することができる(文献1)。薄い膜を使うため単位面積当たりのコストが安い上、シリコン型太陽電池に迫る 16%を超える効率だからである。現在研究が進んでいるペロブスカイト型太陽電池は、ペロブスカイト材料を用いる。また、正孔輸送材料として、Spiro-MeOTAD などを使用する。ペロブスカイト型太陽電池が起電力をもつ原理は、表面積の大きなメソポーラス TiO_2 層を用いてペロブスカイト光吸収体の体積を増やし、光による電子励起を増やす。光生成された電子はメソポーラス TiO_2 層に注入され、最終的に集電体の電極に達する。一方で、正孔は有機半導体内(本実験では Spiro-MeOTAD)を移動し正極金属の Au に到達することで、起電力を生じる。

２．研究目的

スズ系ハロゲン化のペロブスカイト材料として $CH_3NH_3SnI_3$を用いることで、鉛型ペロブスカイト太陽電池より毒性を少なくする(文献2，3，4)。

３．実験方法

＜試薬類＞

過酸化水素、硫酸チタニル、ヨウ化メチルアンモニウム、ヨウ化スズ(Ⅱ)、ジメチルホルムアミド、Spiro-MeOTAD {2,2',7,7'-テトラキス(N,N-ジ-p-メトキシフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレン}、クロロベンゼン、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、4-t-ブチルピリジン、アルゴンガス（10L 型)、金箔

＜器具＞

水浴、マグネチックスターラー、撹拌子、電気炉(城田 GT-2)、ワニロクリップ、テスター、ホットプレート（AS ONE EHP-170N)、マイクロピペット、簡易グローブボックス、真空ポンプ、赤外線温度計、酸素濃度計（堀場 DO METER OM-12)、メンディングテープ、蒸着装置（JFC-11100E)、プラスチック容器、ジャッキ、フレキシブルスタンド、タングステンランプ（600W)、電流計、電圧計

＜実験方法＞

（１） 緻密ブロッキング層・メソポーラス TiO_2層の化学溶液析出法による作製（文献 5)

① 硫酸チタニル 0.280 g に水 49 mL と過酸化水素 0.170 g を加えた。$TiOSO_4 \rightarrow TiO^{2+} + SO_4^{2-}$

② ①で作製した溶液中に ITO ガラスを浸し、溶液を撹拌しながら 10 分間放置した（写真１)。

（溶液中：80℃での反応　過酸化物の生成

$TiO^{2+} + H_2O_2 \rightarrow TiO_2^{2+} + H_2O$

（溶液中：ガラスの表面に水酸化物として沈着）

$TiO_2^{2+} + H_2O \rightarrow TiO(OH)_2$

③ ②の ITO ガラスを 150℃の電気炉で 1 時間加熱した。

$TiO(OH)_2 \rightarrow TiO_2 + H_2O$

④ ②、③の工程を 2 回行った

写真1-1:直後

写真 1-2:3 分後

写真 1-3:10分後

（2）ペロブスカイトの作製

① ヨウ化メチルアンモニウム 0.0227 g とヨウ化スズ（Ⅱ）0.0242 g をモル比 3:1 でジメチルホルムアミド 2.00 mL に溶解した。

② 簡易グローブボックスにホットプレートを入れ、酸素濃度計で確認しながらアルゴンガス雰囲気にした。100 ℃にして、①を 50.0 μL 塗布した（写真２）。アニールによる溶媒と過剰のヨウ化物の昇華除去を 30 分間行った。

写真2:アルゴンガス中でのホットプレートによる加熱処理

（3）正孔輸送層の作製

Spiro-MeOTAD を 0.031 g、クロロベンゼン 2.5 mL に溶かした（0.010 mol/L）。さらに、正孔移動度の増幅のために、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを 21.5 mg (0.030 mol/L)、4-t-ブチルピリジンを 54 mg(0.16 mol/L)加えた。

アルゴンガス中で、70℃で塗布し、5 分間加熱した。

（4）金蒸着

メンディングテープで保護し、正孔輸送層の上に、蒸着装置（写真３）で、10 mA で５分間、金を蒸着した（写真４）。

写真3-1:蒸着装置　　写真 3-2:蒸着中　　写真4:金蒸着後の様子

（5）電流－電圧曲線の測定方法

負極の導電性ガラス部分をワニロクリップではさみ、テスターのマイナスに接続した。正極の金蒸着部分をワニロクリップではさみ、テスターのプラスに接続した。

測定部分をガラス板を張り付けたプラスチック容器に入れ、アルゴンガスで置換した。

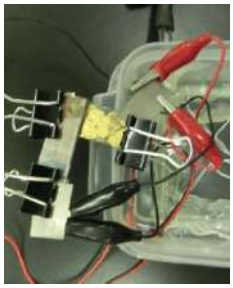


写真5:接続　　写真6:プラスチック中をアルゴンガスで置換

650 W タングステンランプからの光を照射し、起電力（開放電圧）を測定した。さらに抵抗（1K～10 Ω）に接続し、直流と電圧を同時に測定した。

写真７：光照射と測定の様子

４．実験結果と考察

（１）ペロブスカイト層を厚くすると、起電力が得られなかった。

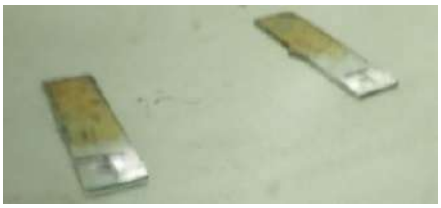


写真８　厚く塗った場合

（２）ペロブスカイト層を薄く塗ると、起電力が 3.7 mV 得られた。

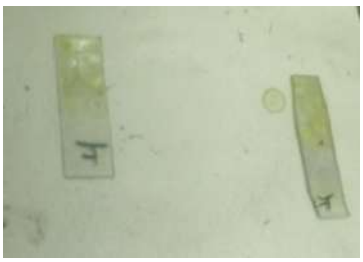


写真9　薄く塗った場合

５．謝辞

京都大学化学研究所の若宮淳志教授に、スズ系ハロゲン化のペロブスカイト型太陽電池の作成時に問題点（ズズ（Ⅱ）は空気中で酸化されやすく、アルゴン雰囲気中で行うことや、試薬の純度について）について教えていただき、感謝申し上げます（文献３、４）。

６．参考文献

[1] Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N. & Snaith, H. J., *Science* 338, 643–647 (2012), Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites.

[2] Feng Hao,Constantinos C.Stoumpos,Duyen Hanh Cao,P.H Chang,Mercouri G.Kanatzidis, *Nature Photonics*,8（6）、489−494,（2014） Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells

[3] Tomoya Nakamura, Taketo Handa, Richard Murdey, Yoshihiko Kanemitsu, and Atsushi Wakamiya, *Applied Electronic Materials 2* (12), 3794-3804(2020) Materials Chemistry Approach for Efficient Lead-Free Tin Halide Perovskite Solar Cells

[4] Tomoya Nakamura, Shinya Yakumaru, Minh Anh Truong, Kyusun Kim, Jiewei Liu, Shuaifeng Hu, Kento Otsuka, Ruito Hashimoto, Richard Murdey, Takahiro Sasamori, Hyung Do Kim, Hideo Ohkita, Taketo Handa, Yoshihiko Kanemitsu & Atsushi Wakamiya、*Nature Communications*, 11, Article number: 3008 (2020) Sn(IV)-free tin perovskite films realized by in situ Sn(0) nanoparticle treatment of the precursor solution

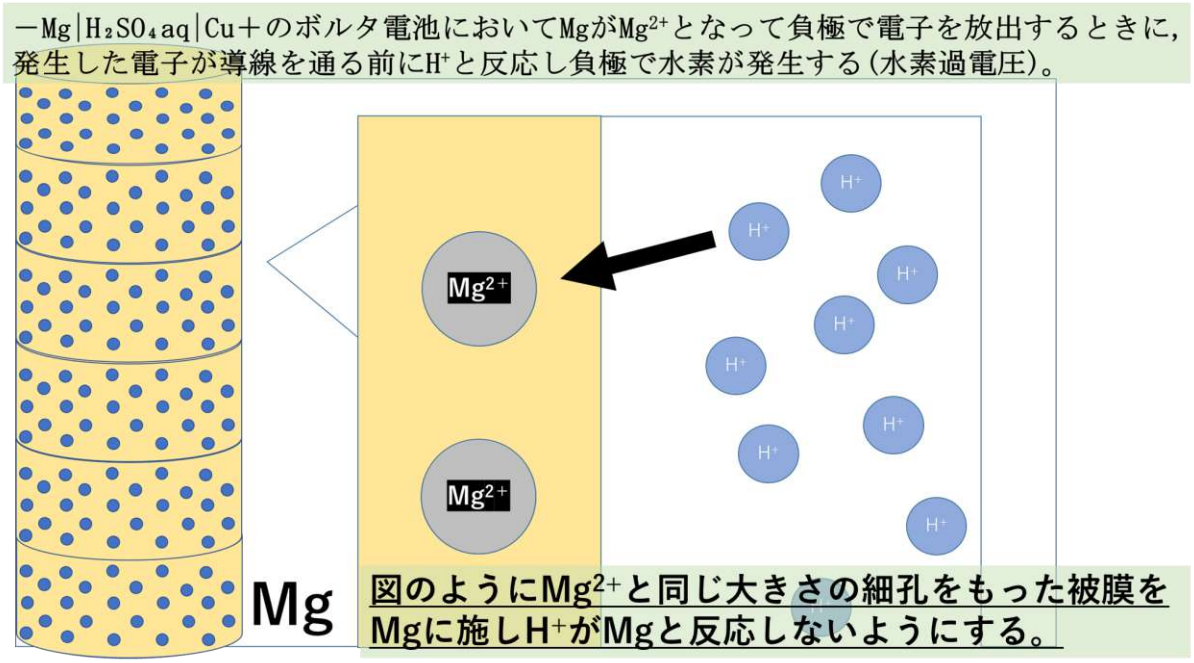
[5] Takayuki Kuwabara, Hirokazu Sugiyama, Mitsuhiro Kuzuba, Takahiro Yamaguchi, Kohshin Takahashi, *Organic Electronics*, 11, 1136-1140(2010) Inverted bulk-heterojunction organic solar cell using chemical bath deposited titanium oxide as electron collection layer

Ｍｇ一次電池について

大阪府立四條畷高等学校　（探究ラボ）
伊藤壮輝・上川拓斗・大木駿介・中村暉・大石悠誠・林優那・守田恭輔
指導教員：三好達夫

研究概要

電池の電極に求められる性質として、(ア)電気導電性（イ)電極活物質と電解質に対する化学的安定性（ウ)化学当量が小さいことの 3 点があげられる。マグネシウム金属は、現在使用されている電池に多く使われている負極材の亜鉛金属と比べて、上記(ウ)の化学当量の値が小さく、同量から亜鉛金属より多くの電気を得ることができる。しかし、マグネシウム金属は溶液との反応性がより高いために、電池として性能低下に繋がる電解液との副反応を極力抑制することも電極電位の高いマグネシウム金属を用いた場合、電池の負極材の選定には避けられない開発ポイントとされる。実験では、マグネシウム金属と希硫酸の反応に関する基礎研究として、「ボルタ電池の電池式：(－)Ｚｎ|H_2SO_4ａｑ|Ｃｕ(＋)」における負極の活物質をＺｎからＭｇへと材料変更した際の水素過電圧を抑制することを目的として、前処理としてマグネシウム金属へのめっきを試みた。



１．背景と目的

電池は私たちの身の回りのさまざまなものに使われている。私たちは電池についての学びを深めるためＭｇを負極に用いた一次電池の長寿命化をテーマに研究を行っている。電極に求められる性質として(ア)電気導電性（イ)電極活物質と電解質に対する化学的安定性（ウ)化学当量が小さいことの３点が挙げられる[1]。Ｍｇは現在使用されている電池に多く使われている負極、Ｚｎと比べて上記(ウ)の化学当量の値が小さく海水中には塩素、ナトリウムの次に多く存在する元素である。このため資源としての希少性は低く同量からＺｎより多くの電気を得ることができる。しかし、Ｍｇは熱水との反応に代表されるように溶液との反応性が高く上記(イ)の電極活物質と電解質に対する化学的安定性という条件に反すると考えられる※1。そこで、Ｍｇの電池使用に向けてＭｇと電解液との反応を極力抑えられるような加工をＭｇに施すことを試みる実験も行った。今回は、電池式(－)Ｍｇ|H_2SO_4 *aq*|Ｃｕ(＋)のボルタ電池を基本に実験を行った。負極の活物質をＺｎからＭｇへと材料変更した際の水素過電圧を抑制することを目的として、前処理としてマグネシウム金属へのめっきを試みた。

２．実験方法

２－１．使用した試薬

亜鉛金属：Ｚｎ、マグネシウム金属：Ｍｇ、希硫酸：H_2SO_4 *aq*、

硫酸銅(Ⅱ)水溶液　：$CuSO_4$ *aq*

２－２．評価

①電池の放電特性

ボルタ電池の現行設計である負極の活物質であるＺｎをＭｇに置き換えて電池を組み、その放電特性の対照実験を行った。

電池式：(－)Ｚｎ|H_2SO_4 *aq*|Ｃｕ(＋)のボルタ電池と(－)Ｍｇ|H_2SO_4 *aq*|Ｃｕ(＋)の実験を行った。いずれも希硫酸H_2SO_4 *aq*の濃度は１．０ｍｏｌ/Ｌとした。

②電池の持続時間と電解液濃度との関係

(－)Ｍｇ|H_2SO_4 *aq*|Ｃｕ(＋)の持続時間と希硫酸H_2SO_4ａｑのモル濃度の関係を調べた。モル濃度を５．０、４．０、３．０、２．０、１．０、０．５０、０．２５、０．０５０[ｍｏｌ/Ｌ]へと徐々にモル濃度を変えて、プロペラをつなげたボルタ電池を作製し、それぞれの持続時間(プロペラの回転が止まるまでの時間)を測定した。

③双眼実体顕微鏡を用いた銅めっき後のマグネシウム金属の観察

マグネシウムリボンを沸騰した硫酸銅(Ⅱ) 水溶液に入れ、その表面を顕微鏡で観察した。

３．実験結果と考察

①電池の放電特性

本実験の結果をＦｉｇ．１に示す。

Ｆｉｇ.１よりＺｎよりＭｇを使用した電池の設計の場合持続時間が長く、電圧も高かった。

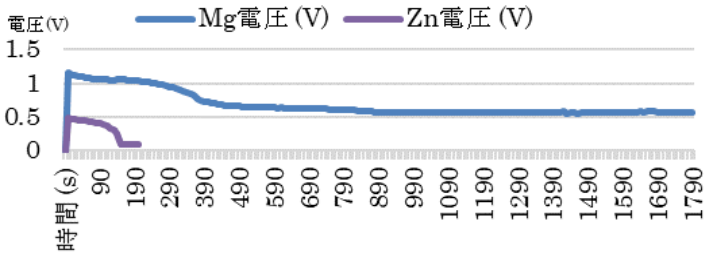


Fig.1　ボルタ電池駆動時の負極にＭｇとＺｎを用いたの放電特性

②電池の持続時間と電解液濃度との関係

本実験の結果をＦｉｇ．２に示す。

Ｆｉｇ．２より０．２５ｍｏｌ／Ｌの条件のときが最もプロペラの回転時間が長いことがわかった。

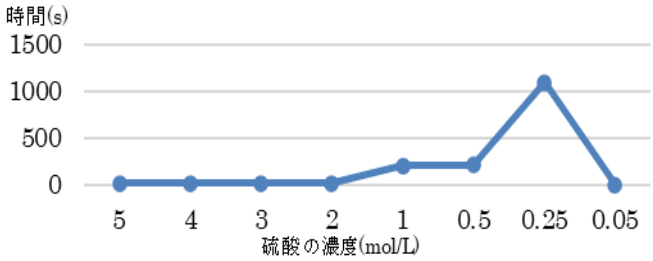


Fig.2　持続時間と電解液濃度との関係

③双眼実体顕微鏡を用いた銅めっき後のマグネシウム金属の観察

本実験の結果をＦｉｇ．３に示す。より全体的に緑色と黒色のようになった。金属樹のようなものが見られた。緑色は硫酸銅(Ⅱ)水溶液の色、黒色の金属樹は銅が金属樹のように広がりながら析出し、酸化して酸化銅(Ⅱ)になった色であると考えられる。めっきの方法はめっきの色が銅色になるように改良しなければならない。また､銅めっきをしたMgを負極材としたボルタ電池で電圧、電流、持続時間を測定した。結果をＴａｂｌｅ１に示す。この結果よりめっきをした方が持続時間は短かった。

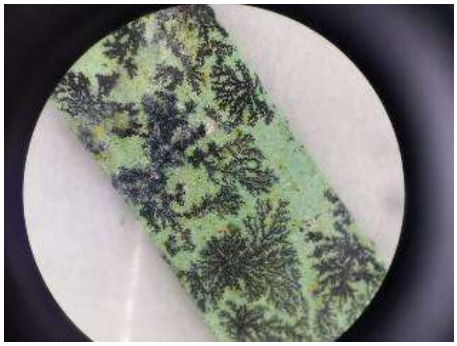


Fig.3　銅めっき後のＭｇ金属表面(倍率 20 倍)

Table 1 Ｍｇ表面にめっきをした場合の評価

	持続時間	最高電圧(V)
メッキなし	18 分 20 秒	1.047
メッキあり	17 分 38 秒	1.100

４．今後の課題

めっきが銅色になるようにめっき溶液の濃度を変えたり、他のめっき溶液を用いたりする等して可能性の検証を進める。実験１の放電特性のデータについてはＦｅやＡｌを加えたデータとする予定である。また、一次電池に隔膜として使用されている合成樹脂やビニロンをＭｇ表面に付加するなど検討する。最終的には、現在使用されているマンガン乾電池などの一次電池の様式を模倣し、Ｍｇを負極に用いた電池を作製する予定である。

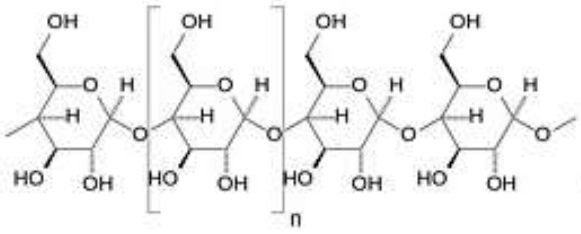
５．参考文献

［１］清水 洋隆，（２０１０），「電池基礎のきそ」，ｐ１９，日刊工業新聞社

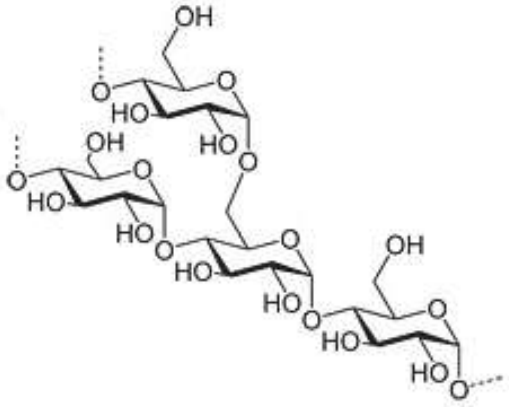
お米の中から溶け出すアミロース量と浸す時間の関係
～ご飯をおいしく炊く工夫～

高槻高等学校
上坂 綾奈　　川村 美貴　　白井 菜々　　那須 由佳子
指導教員：石川　裕載

研究概要
米を水に浸すと、糖が水に溶け出し、その穴に水が入ることで米が水を吸収する。そのため水を多く含むと、ふっくらしたお米が炊ける。お米に含まれる水の量は、米から水にしみ出すアミロースの濃度の変化で調べることができる。我々は水に浸す最適な時間や温度を調べるために、ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液を用いて、青紫色の呈色した溶液をクロマトグラフィーや、遠心分離器などを使用して、呈色した溶液の透明度を上げ、ヨウ素滴定反応や、分光高度計で透過度を測定し、溶け出したアミロースの濃度を調べた。またお米のうまみ成分である主要なタンパク質（グルテリン、プロラミン、グロブリンなど）の含有量も、紫外線の吸光度から調べた。



アミロース



アミロペクチン

https://www.zojirushi.co.jp/syohin/kodawari/takumae03.html

１．　背景と目的

米は私たちの食生活に欠かせないものである。一般的に米を炊く前に吸水させるとふっくら炊けると言われている。それは米の中のアミロースが水に溶け出して水分子が米の中に取り込まれる仕組みである。その水温と吸水速度の関係により冬は 60 分、夏は 30 分米を水につけると良いという俗説に着目し、アミロースの水に溶け出す時間と濃度の関係性を分光光度計、ヨウ素滴定で調べることにした。また、タンパク質が多く残っているほど旨味があるため、溶け出した水溶液のタンパク質の含有量も調査した。

２．　方法

実験１

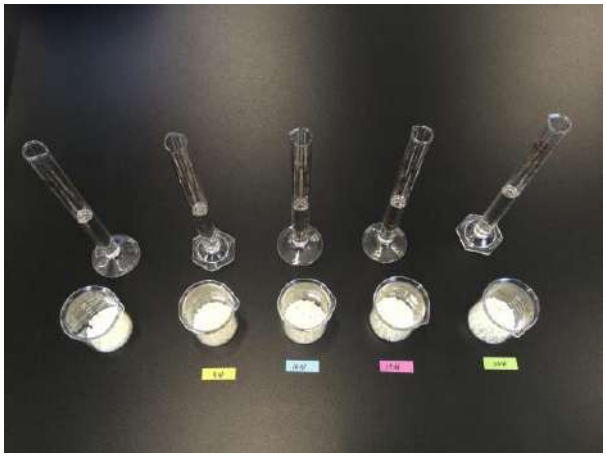
① 一定の十分量の水に、一定量のお米を時間を変えて浸す（5 分～2 時間）
② ①のビーカーから水溶液を取り出す。
③ 遠心分離機やクロマトグラフィーを用い時間をおいて上澄み溶液を取り出す。
④ ③の上澄み溶液にヨウ素液を加える。
⑤ ④の溶液を酸化還元滴定し、アミロースの濃度を調べる。
⑥ また分光光度計を用い、④の溶液の透過度を調べる。

実験 2

浸す時間を変えた水溶液を紫外線吸光度で調べる。

実験 1 の①と同じ条件で、一定の十分量の水に、一定量のお米を時間を変えて浸す（5 分～2 時間）水溶液を紫外線吸光度（280nm）で測定した。

現段階で上記実験内容を行えていないため、結果を得られていないが、事前実験の写真である。



３．　今後の課題

コメの優劣があっても、水の加減によって、旨味を変えることができるのではないかと仮説を立てた。例えば、もち米はアミロースに比べてアミロペクチンの含有量が多く粘性が高いのに対し、タイ米はアミロペクチンに比べてアミロースの含有量が多く粘性が少ないことからタイ米に比べてもち米の方が吸収する水の量が多いのではないかと予想できる。水の加減によってタイ米をうるち米に近づける条件を見つける。また、温度による吸収する水の量の違いも予想できる。さらに水を吸収する前と後でそれぞれ表面を顕微鏡で見てみると新たな結果が得られると考えることができる。
デンプンの量とタンパク質の量から、旨味みを評価していく。

４．　文献

(1) 「スミス基礎有機化学」、化学同人、194 項.
(2) 杉本まさこ、第 16 回高校化学グランドコンテスト、2019、要旨集, 5-7.・・・・
(3) 住吉たかし、化学とグラコン、**2019**、*49*、123.

５．　謝辞

本研究では、大阪市立大学の板崎真澄先生に実験方法のアドバイスを頂きました。ここに感謝の意を表します。

恵那の川にはマイクロプラスチックはあるのか？

岐阜県立恵那高等学校　（科学部）
神尾羽菜・高木優杏・平野映理・水野山吹子
指導教員：桑原勇介

研究概要

近年、世界中で海洋マイクロプラスチックが問題視されている。河川からの流入も一つの原因であるため、私たちが住む恵那市の川で調べることにした。川でのプラスチック採取と周辺に落ちているプラスチック集めを行った。また、魚が川に漂うマイクロプラスチックを誤飲しているのではないかと考え、魚が誤飲することを確認したうえで、魚の胃の内容物を調べた。採れたものがプラスチックだと断定しきれないことが課題だが、川周辺に劣化したプラスチックがあることから、マイクロプラスチックがないとは言い切れない。今後は採る位置、日にちを変えてサンプリングをしたり、採れたものを鉱物顕微鏡を用いてプラスチックかどうかをより詳しく調べたりして、より精密な結果を得たいと考えている。

１．　背景と目的

近年国際的にも問題になっているマイクロプラスチックに興味を持ち、海につながる地元の川にはマイクロプラスチックがあるのかを調べようと考えた。またそこに住む魚の体内にマイクロプラスチックがあるかどうかを調べることにした。

２．　方法

まず事前調査で、製品としてよく使われているプラスチックの性質調査を行った。次に実験１として網目が 5 ㎜以下の網を川底と平行になるように 10 分間保ち、採れたものから目視でプラスチックを探し顕微鏡で観察した。また、阿木川の河川敷などに捨てられていたプラスチックを拾った。実験２では PS と PET を 5 ㎜以下のマイクロプラスチックになるように細かくし、蛍光塗料を塗り、マイクロプラスチックを沈めた水槽に阿木川で捕ってきた小魚を入れた。その後、魚の内臓を取り出しブラックライトを照らして観察した。最後に、実験３として包丁で魚をさばき、取り出した胃内容物のタンパク質部分のみを溶かすために水酸化ナトリウム NaOH 3mol/L に入れた。

３．　結果・考察

実験１で採集したものはプラスチックではなかったが阿木川の河川敷に捨てられていたプラスチックは劣化していた。よって劣化したものの破片が川に入り込んでいれば恵那の川にもマイクロプラスチックはあると考えられる。実験２では、魚の内臓がブラックライトで照らすとすべて光ったことから 7 匹すべての小魚がマイクロプラスチックを誤飲したと考えられる。よって小魚は呼吸または餌を食べる際にマイクロプラスチックを誤って誤飲してしまったと考えられる。実験３では、残った物質を顕微鏡で観察すると、比較するために砕いたマイクロビーズ（PS）と形状が似ている物質が見つかった。しかし目視で確認しただけであるためプラスチックだとは断定できない。

４．　今後の課題

今後は、実験 2 を採る位置、日にちを変え、回数を増やして行いたい。また、川周辺のゴミの劣化具合からどれくらいマイクロプラスチックとして川に流れこんでいるかを調べたい。さらに、採集したものがプラスチックかどうかを調べるために鉱物顕微鏡を用いるなどの方法を試す。

5．　参考文献

・マイクロプラスチック調査方法　環境省
http://www.env.go.jp/water/marine_litter/H26okiai_2.pdf

・河川のマイクロプラスチック研究をしませんか　東京理科大学　二瓶 泰雄 1・片岡 智哉 2
https://committees.jsce.or.jp/hydraulic02/system/files/niheiyasuo_2018.pdf

・よくわかる最新プラスチックの仕組みとはたらき[第 3 版]
桑嶋　幹　　木原　伸浩　　工藤保広

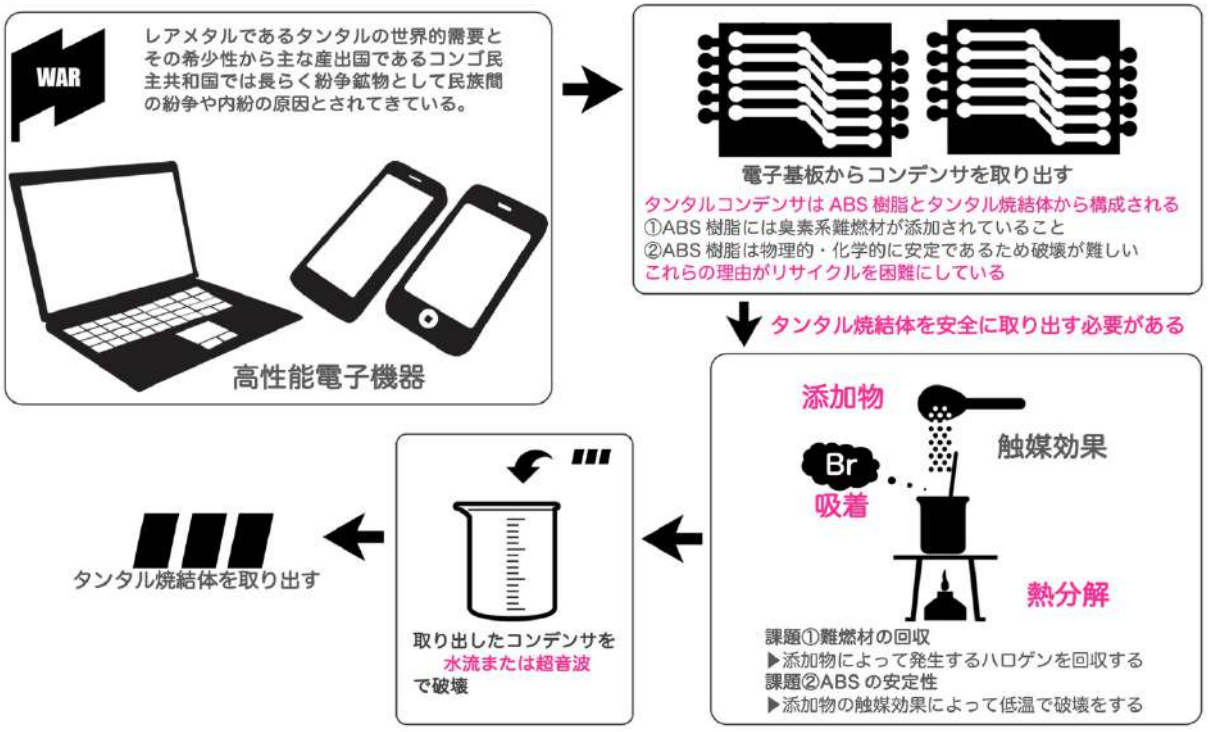
熱分解によるタンタルコンデンサのリサイクル

東京都立科学技術高等学校
清水　梨穏
指導教員：森田　直之

研究概要

タンタルはレアメタルと呼ばれ、地球上の存在量が希であるか、技術的、経済的な理由で抽出困難な金属のうち、安定供給の確保が政策的に重要なものとされている。タンタルは、電子機器のコンデンサに使用される。今後、携帯電話やパソコンをはじめ需要は伸びていくと考えられており、その確保が求められる。また、タンタルの主な産出国であるコンゴ民主共和国では、紛争の原因とされてきた。2013 年に紛争は解決したものとされているが、コンゴ民主共和国のムクウェゲ医師は 2016 年 10 月に東京大学で講演した際、**「私たちは、消費者として、私たちが買う商品の中にどのようなものが使われ、どのようなところから来ているのかを確認する責務があります。それが、人権侵害を経て作られたものでないかどうかを、販売する人に尋ねて確認して買うことが必要です」**と呼びかけている。

日本では、都市鉱山といわれるほど、大量の使用済み電気製品がレアメタルを含んだ状態で廃棄されている。そのため、電気機器や電子部品に含まれるレアメタルなどの資源を効率的に分離・回収する新たな技術の開発が望まれている。そのため、本研究では、タンタルコンデンサからタンタル焼結体の回収を試みた。



1. 背景と目的

タンタルコンデンサはスマートフォンに代表される高性能電子機器には不可欠なデバイスであり、電子機器の小型化に伴いタンタルコンデンサの需要は年々伸びている。タンタルはレアメタルと呼ばれ、地球上の存在量が希であるか、技術的、経済的な理由で抽出困難な金属のうち、安定供給の確保が政策的に重要なものの一つとされている。日本では、「都市鉱山」と呼ばれるほど、大量の使用済み電化製品がレアメタルを含んだ状態で廃棄されている。そのため、電化製品や電子部品に含まれるレアメタルなどの資源を効率的に分離・回収する新たな技術の開発が望まれている。しかし、タンタルコンデンサ（図 1 参照）に使われているモールド樹脂である ABS 樹脂の物理的・化学的な安定性を担保するため、ハロゲン系難燃剤が添加されている。さらに人体に重篤な影響を及ぼすわけではないが、難燃剤の添加物としてアンチモンも添加されている。このような背景からリサイクルが困難とされている。

世界的にタンタルコンデンサの外側を覆っているモールド樹脂を比較的穏和な条件で破壊し、樹脂中に納められたタンタル焼結体を回収することが求められている。本研究ではタンタルコンデンサに添加物を添加し熱分解をすることでモールド樹脂を比較的容易に破壊し、タンタルコンデンサからタンタル焼結体を回収することを試みた。先行研究では、ハイドロタルサイトはプラスチックの熱分解を促進し、有毒ガスを回収するとの報告がされている。

このことから、添加する添加物として、先行研究からプラスチック熱分解で使用されている合成ハイドロタルサイト（$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$）を添加物とし、熱分解する際にハイドロタルサイトを添加してタンタル焼結体の回収を試みた。

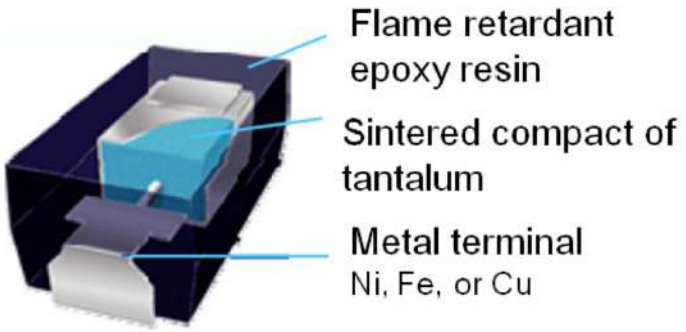


図 1　タンタルコンデンサの構造

（NEC TOKIN HP より転載）

2. 実験方法

金属反応器に試料（タンタルコンデンサ（TC）2g とハイドロタルサイト（HT）所定量の混合試料）を入れ（図 2 参照）、60 分間で反応器から酸素を除去するため、50mL/分の流量で窒素ガスを流し、窒素置換を行った。実験条件を表 1 に示す。

表 1　実験条件

条件	試料	添加率
I	TC	―
II	TC + HT	1 : 1
III	TC + HT	2 : 1
IV	TC + HT	4 : 1
V	TC + HT	10 : 1
VI	TC + NaOH	1 : 1
VII	TC + 海砂	1 : 1

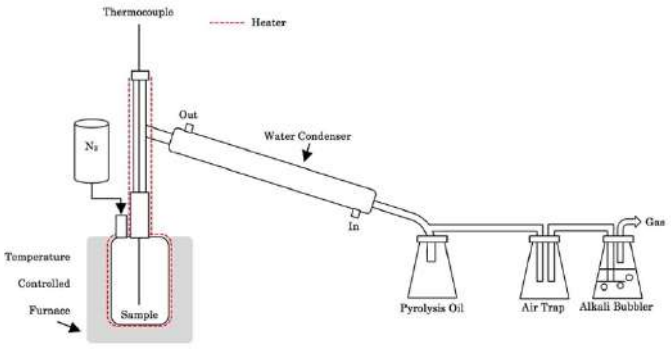


図 2 実験装置図

窒素置換後、熱分解実験を行った。金属反応器の試料部分を分解温度として測定し、5℃/分で 550℃まで上昇させた。冷却管を通過したガスは凝縮されて液体となったものは生成油として回収容器で回収した。非凝縮性ガスは、アルカリ性水溶液のバブリングを介してガスパックに集めた。熱分解後、熱分解生成物（残渣およびガス）の分

析を行った。残渣についてはエネルギー分散型 X 線分析装置（EDS, S2RANGER, BRUKER）による表面観察を行った。ガス成分についてはガスクロマトグラフ（SHIMAZU GC-2014）で定性・定量分析を行った。実験後のアルカリ水溶液はイオンクロマトグラフィー装置（PIA-1000,Simazu）でハロゲンの定性・定量分析をした。また､熱分解後､回収したタンンタル焼結体を蒸留水 100 に対して 3 の割合で混合し、スターラーで撹拌してタンタル焼結体を回収した（図 3 および表 2 参照)。

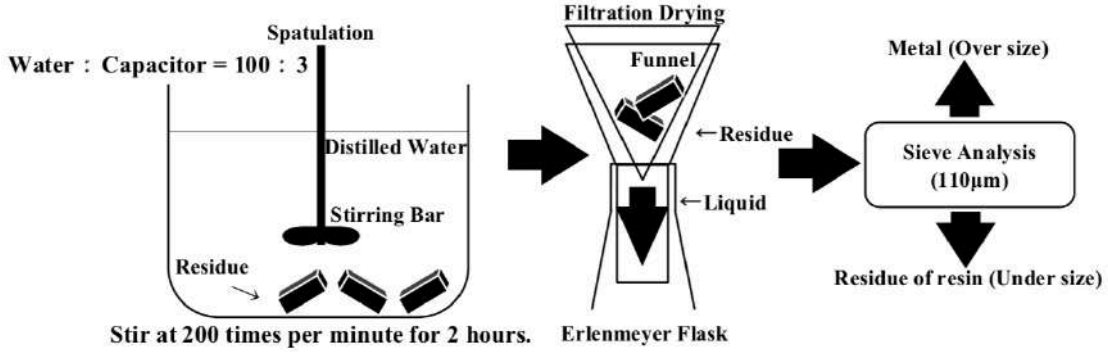


図 3 スターラーでのタンタルコンデンサの破壊

3. 実験結果

A. 熱分解後のタンタルコンデンサとモールド樹脂の破壊

ハイドロタルサイトを添加した条件では、条件 III が顕著にモールド樹脂の破壊ができ、容易にタンタル焼結体を回収することができた。しかし、添加率によっては、破壊が十分でないものもあり、このことから、最適添加率があることが推察できる（表 2 参照)。

表 2　熱分解後とモールド樹脂破壊後のタンタルコンデンサ

条件	熱分解後	破壊後	条件	熱分解後	破壊後
I			V		
II			VI		
III			VII		
IV					

B. EDS による残渣の表面観察

熱分解後の HT の EDS による表面観察の結果、臭素を検出したことから残渣に臭素を回収させることができたと推察できる（図 4 参照)。熱分解で生成されたガスはすべての条件で 1L 以下であり、定性・定量分析の結果、水素が検出された。また、HT を添加した全ての条件でアルカリ水溶液からは臭素は検出されなかった。さらに生成油は全ての条件で生成されなかった。

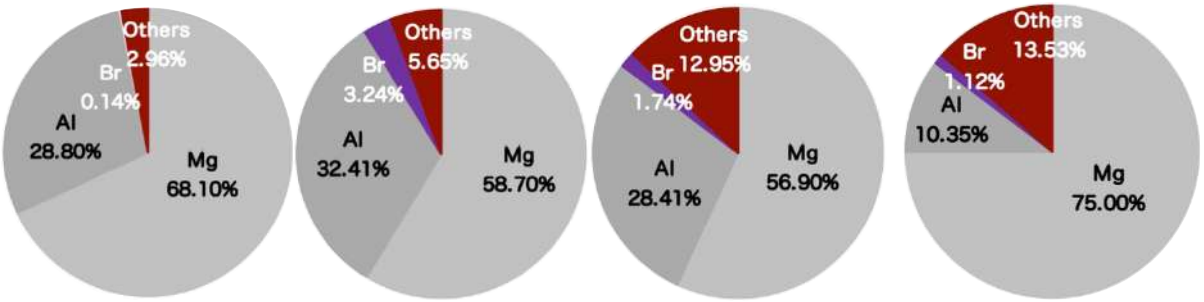


図 4(a)条件 II　(b)条件 III　(c)条件 IV　(d)条件 V

4. 考察

A. タンタルコンデンサの分解について

ハイドロタルサイトを添加した条件ではモールド樹脂が破壊されたが、容易に破壊できないものもあった。これは、ハイドロタルサイトの触媒能の影響であると考えられるが、最適添加率が存在していることを示唆した。

B. 残渣

ハイドロタルサイトを添加して熱分解した条件では、残渣から臭素が検出された。また、ガスとして臭素ガスは検出しなかった。これは塩基性であるハイドロタルサイトに酸性であるハロゲンが酸塩基反応によって中和反応が起きたために回収できたものと推察できる。ハイドロタルサイトはイオン交換能があるが、その場合、表面ではなく内部に回収されるため EDS 分析では検出できないものと推察できる。

5. 結論

レアメタルであるタンタルを多く含むタンタルコンデンサを容易にリサイクルするためにケミカルリサイクルとして熱分解処理を行なったが、ハイドロタルサイトをタンタルコンデンサに対して 0.5 の割合で添加することで十分に熱分解できることができた。

6. 今後の課題

今回の実験でハイドロタルサイトを添加することで比較的低温で熱分解できることは推察できたが、最適添加率、最適温度についてはパラメーターがあり、これらをさらに検証していく。また、塩基性の強いハイドロタルサイトもあることから、Mg-Al の構成比の違いによるハイドロタルサイトでも同様の検証を行う。

7. 参考文献

[1] Salbidegoitia JA, González-Marcos MP, González-Velasco JR, Bhaskar T, Kamo T. Effect of Coexisting Materials on Steam Gasification of E-Waste. India (ISFR India) 2013.

[2] Mineta K, Okabe T. Development of a Recycling Process for Tantalum from Capacitor Scraps. J. Physics and Chemistry of Solids, vol. 66, no. 2-4 2005;318-321.

8. 謝辞

本研究を行うにあたり、協和化学工業株式会社（香川県坂出市）の皆さんから研究用ハイドロタルサイトの提供をしていただきました。この場を借りて御礼申し上げます。

ABS 樹脂の添加物による熱分解の影響と効果

東京都立科学技術高等学校
飯田　杏鈴
指導教員：森田　直之

研究概要

産業革命以降、私たちの生活にプラスチックは必要不可欠な材料となっている。特に工業製品に使用されるエンジニアリングプラスチックである ABS（アクリロブタジエンスチレン）樹脂は、その物理的・化学的安定性から家電製品や自動車部品などを主な用途としている。また、ABS 樹脂は熱を持ちやすい製品に使用されることからハロゲン系難燃剤（主に臭素化合物）が添加されている。このプラスチックを通常の処理でリサイクルしようとすると添加された臭素化合物がダイオキシンとなるため、容易にリサイクルができない。また、難燃剤の添加量を低減させるためにアンチモンが添加されている。アンチモンは人体に甚大な被害をもたらす物質ではないものの、呼吸器系への影響が報告されているため安全に回収することが望まれる。

EU 諸国では、すでに ABS 樹脂に関して使用制限がなされるなど、多目的汎用性の高い ABS 樹脂であるが取り巻く環境は決して安泰ではない。近年、ケミカルリサイクルとして注目されている熱分解による処理であるが、熱分解処理を施すことで、ABS 樹脂は油に戻すことができる。しかし、添加された臭素系難燃剤が得られる生成油に含まれてしまうため、リサイクル生成油として再使用することが困難であるとされている。

本研究では、ABS 樹脂に触媒効果と吸着効果で近年、注目されているハイドロタルサイトを添加して熱分解を行い、得られる生成油および生成ガスなどにどのような影響を及ぼすかを検証した。

1. 背景と目的

エンジニアリングプラスチックとして工業製品、特に家電製品や自動車に用いられている ABS（アクリロニトリルブタジエンスチレン）樹脂は、物理的・化学的に非常に安定であるため、汎用性も高く需要も高いため大量生産、大量消費される。しかし、同時に廃棄された電気・電子廃棄物（WEEE）は大量であり、リサイクルが望まれる。工業製品に使用されることから、樹脂には臭素系難燃剤（代表例：テトラブロモビスフェノール A）が添加されている。また、難燃化法定基準を満たすために難燃剤の効果を高めるためにアンチモンも添加されている。アンチモンは人体への甚大な影響はないが呼吸器系への影響は懸念される。また、ABS 樹脂をそのまま処理すると添加された難燃剤は臭素系ダイオキシンに変化してしまうため、特別な処理が必要となる。

本研究では以上の課題から添加物を添加して、熱分解によってリサイクルすることを目的とする。熱分解はケミカルリサイクルの一種であり、近年、原料に戻す技術であることから注目されている。本研究では、添加物によって生成する臭素ガスを回収しながら安全にリサイクルを行うことを試みる（図 1 参照）。

先行研究では、ハイドロタルサイトはポリスチレンの熱分解を促進し、ハロゲンなどの有毒ガスを回収するとの報告がされている。ハイドロタルサイトはもともと医薬品などの安定剤であったが、アルカリ性を示すことから触媒として、陰イオン吸着剤として注目されている。このことから、添加する添加物として、先行研究からハイドロタルサイト（$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$）を添加物として熱分解を行い、その影響と効果について検証する。

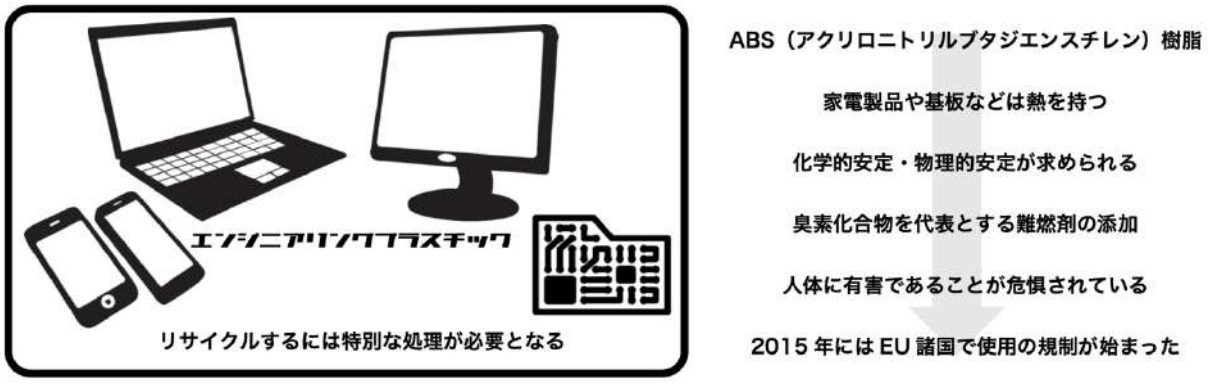


図 1　研究計画のイメージ

2. 実験方法

金属反応器に試料（ABS 樹脂 10g とハイドロタルサイト（HT）所定量の混合試料）を入れ（図 2 参照）、60 分間で反応器から酸素を除去するため、50mL/分の流量で窒素ガスを流し、窒素置換を行った。実験条件を表 1 に示す。

表 1　実験条件

条件	試料	添加率
I	ABS	—
II	ABS + HT	2：1
III	ABS + HT	5：1
IV	ABS + NaOH	2：1
V	ABS + 海砂	2：1

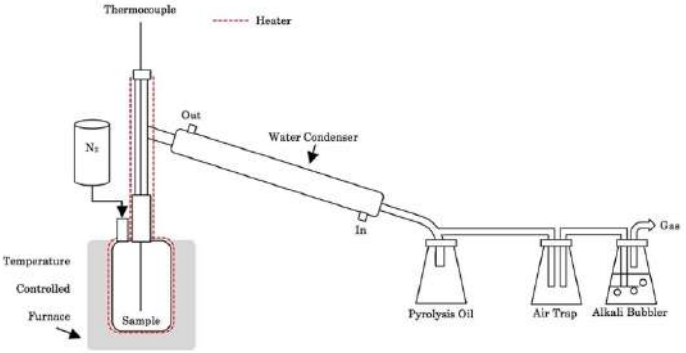


図 2 実験装置図

窒素置換後、5℃/分で 550℃まで上昇させた。その際、金属反応器の試料部分を分解温度として測定し、冷却管を通過したガスは凝縮されて液体となったものは生成油として回収した。非凝縮性ガスは、アルカリ性水溶液のバブリングを介してガスパックに集めた。熱分解後、熱分解生成物（残渣およびガス）の分析を行った。

3. 実験結果

A. 生成油

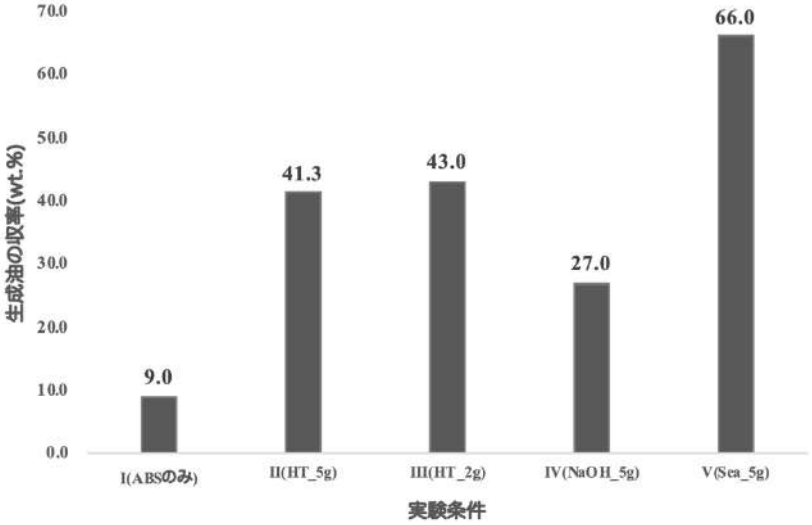


図 3 生成油の収率

B.残渣の EDS による表面観察

残渣である熱分解後のハイドロタルサイトについてはエネルギー分散型 X 線分析装置（EDS, S2RANGER, BRUKER）による表面観察を行った。

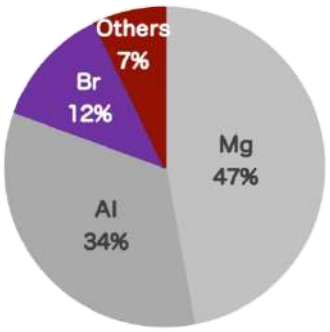
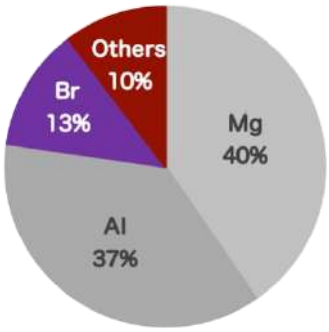


図 4(a)条件 II



(b)条件 III

C.生成ガス

生成したガスは、ガスクロマトグラフ（SHIMAZU GC-2014）で定性・定量分析を行った。熱分解で生成されたガスはすべての条件で 1L 以下であり、定性・定量分析の結果、水素が検出された。さらに、アルカリ水溶液はイオンクロマトグラフィー装置（PIA-1000,Simazu）でハロゲンの定性・定量分析をした。

表 2　アルカリ溶液の IC 分析

条件	I	II	III	IV	V
Br の検出	+	−	−	+	+

4. 考察

ABS 樹脂の熱分解でハイドロタルサイトを添加することによって収率を大幅に上昇させることができた。これはハイドロタルサイトの持つ触媒能の効果によるものと推察される。ここで、海砂を添加した条件では、砂の高い熱伝導性から収率は上昇するが、イオンクロマトグラフの結果から生成油に臭素化合物が移動していることが推察できる。

EDS 分析の結果からハイドロタルサイトは臭素を残渣として回収する可能性を示唆した。これは塩基性のハイドロタルサイトと酸性のハロゲンが酸塩基による中和反応が起きたために回収できたものと推察できる。

5. 結論

ABS 樹脂の熱分解においてハイドロタルサイトを添加した場合、収率を上昇させることができた。また、EDS 分析からハイドロタルサイトは生成する難燃剤である臭素化合物を残渣として回収することができることを示唆できた。

6. 今後の課題

今回の実験で ABS 樹脂の熱分解で生成油の収率を上昇させながら、難燃剤である臭素化合物を回収できていると推察できるが、生成油の定性分析を行なっていないため引き続き検証する。また、ハイドロタルサイトの添加率によって収率に変化が観察できたため、最適添加率があるものと考えられるので検証する。さらに、今回、海砂の分解力が示せた。この条件にハイドロタルサイトを添加することで、どのような影響と効果があるのかを検証する。

7. 参考文献

[1] Salbidegoitia JA, González-Marcos MP, González-Velasco JR, Bhaskar T, Kamo T. Effect of Coexisting Materials on Steam Gasification of E-Waste. India (ISFR India) 2013.

[2] Mineta K, Okabe T. Development of a Recycling Process for Tantalum from Capacitor Scraps. J. Physics and Chemistry of Solids, vol. 66, no. 2-4 2005;318-321.

8. 謝辞

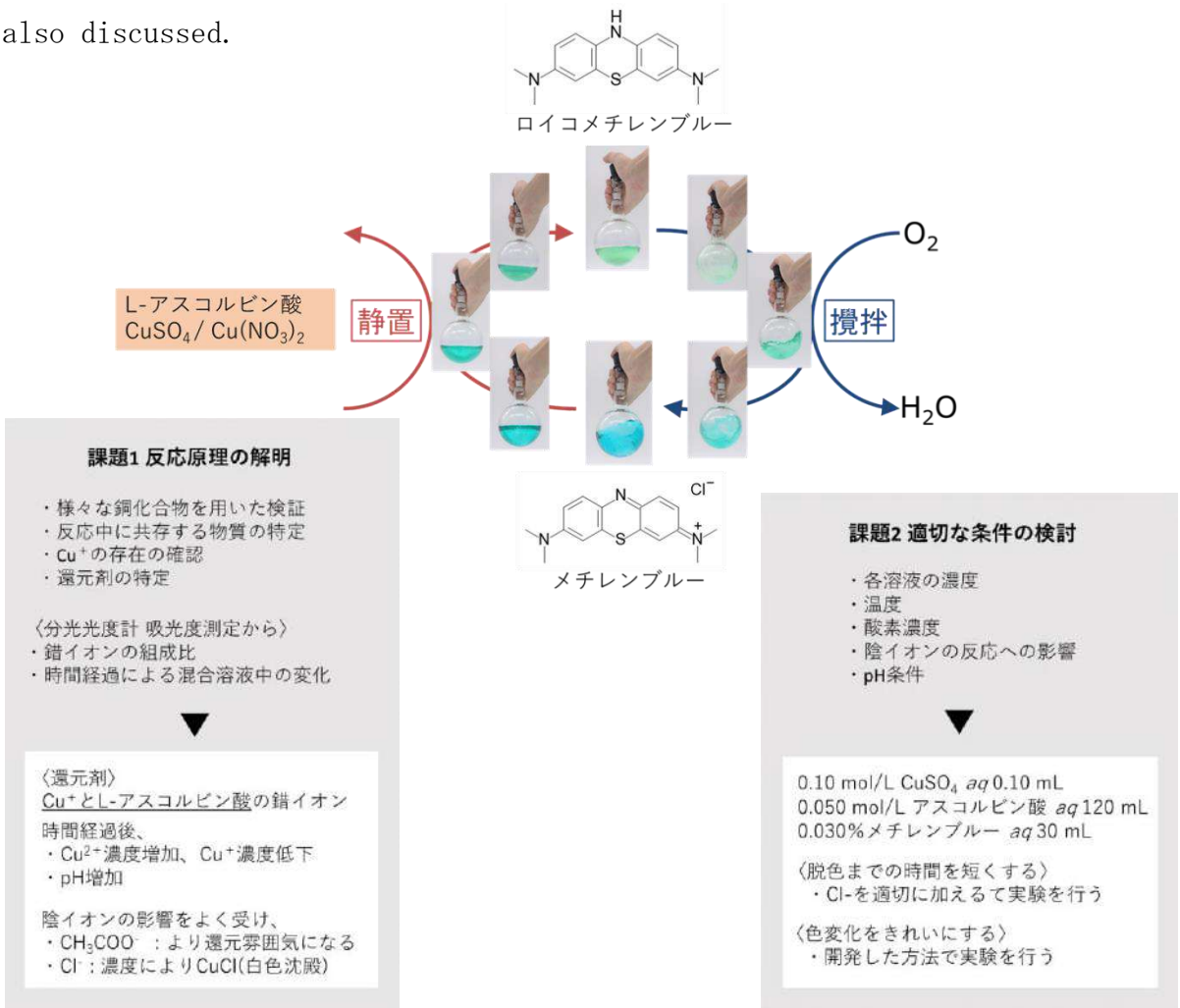
本研究を行うにあたり、協和化学工業株式会社（香川県坂出市）の皆さんから研究用ハイドロタルサイトの提供をしていただきました。この場を借りて御礼申し上げます。

銅イオンを用いた青いフラスコの実験

東京都立小石川中等教育学校
三田倫太朗
指導教員：加藤優太

Abstract

There is a chemistry experiment called the blue bottle experiment that uses the redox reaction of methylene blue. This is an experiment which turns colorless when left to stand becomes blue when stirred, but the experiment becomes impossible to be repeated after D-glucose (reducing agent) and NaOH (catalyst) react as time passes and turns yellow. $CuSO_4$ and L-ascorbic acid have been proposed as new reducing agents that do not discolor [2], but their principles and methods have not been shown in detail. Therefore, we conducted this study with the aim of clarifying these principles and establishing appropriate chemical magic operations. Methods using NaCl and $NaHCO_3$ have also been proposed [2], and the effects of negative ions on these methods were also discussed.



1. 背景と目的

青いフラスコの実験として知られる化学マジックがある。メチレンブルーの酸化還元反応を利用した化学マジックで、振ると青色になり、放置しておくと透明に戻る。この実験は繰り返し行うことができ、撹拌後の脱色までの時間をコントロールする方法は一昨年度報告をした[5]。しかし、溶液調製から数時間が経過すると還元剤として用いた D-グルコースと NaOH が反応してしまい、黄色く変色して実験ができなくなってしまう問題点があった。

$CuSO_4$ と L-アスコルビン酸を還元剤に用いた、劣化しない青いフラスコの実験ができることが提案されている[2]。この実験は従来方法と類似した色変化を観察できるが、反応の原理や実験条件の検討が不十分で、変色時間をコントロールすることが難しい。そこで、反応の原理を探ること、適切な実験条件を見つけること、陰イオンがこの反応に及ぼす影響を調べることを目的として研究を行った。

2. 課題 1 反応原理の解明

実験 1 様々な銅化合物を用いた検証

$CuSO_4$ と L-アスコルビン酸を還元剤として用いる方法が提案されている。銅イオンが反応にかかわっていると考え、$CuSO_4$ の代わりに他銅化合物を還元剤として用いた場合について調べた。

結果　　表 1 様々な銅化合物を用いた実験の様子

	L-アスコルビン酸 aq 120 mL		メチレンブルー aq 30 mL		実験の様子
		(mol/L)		(%)	
$CuSO_4$	0.1 mol/L 0.1 mL	0.05		0.03	繰り返し実験が可能
$Cu(NO_3)_2$					繰り返し実験が可能
$Cu(CH_3COO)_2$					Cu 沈殿を確認, 繰り返し実験不可能
$CuCl_2$					青色の沈殿確認, 繰り返し実験不可能

考察

$CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$ と L-アスコルビン酸を用いた場合に繰り返し実験ができること、Cl^-や CH_3COO^- が含まれると実験が不可能なことが分かった。

CH_3COO^-は、アルデヒドに構造が近似するため、より還元雰囲気になることと Cu イオンが一価なことから Cu 単体が析出したと考えた。また、$CuCl_2$ を用いた場合について、Cl^-と L-アスコルビン酸が錯体を作ること[3]や溶解度が極小である CuCl を形成することが関与していると考えた。

実験 2 反応中に共存する物質の特定

$CuSO_4$ と L-アスコルビン酸の混合溶液を静置したとき、褐色の析出物を確認した。この析出物は銅であると仮説を立て、検証した。

操作

褐色析出物を取り出し、以下の操作を行った。

(1) 3.0 mol/L H_2SO_4 *aq* を適量加えた(①)。

(2) ①に 30% H_2O_2 *aq* を適量加えた(②)。

(3) ②を 50℃程度のお湯にさらしたのちに 6 mol/L NH_3 *aq* を加えた(③)。

結果

褐色析出物は、①は不溶、②では溶けた。③にて$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$の青色を確認した。

考察

褐色析出物は銅であると確認できた。溶液中で、L-アスコルビン酸により Cu^{2+}が還元されて Cu が析出したと考え、Cu^{+}の存在を実験 3 で検証することにした。

実験 3 $CuSO_4$と L-アスコルビン酸の混合溶液中に Cu^{+}が存在するかを確認した

操作

(1)0.1 mol/L CuSO4 aq 1 mL、0.1 mol/L L-アスコルビン酸 aq 1 mL、6 mol/L NaOH aq 適量を加え、これを遠心分離し、そこで得た沈殿を加熱した(①)。

(2)試薬の CuCl 0.099 g を 6 mol/L NaOH aq 2 mL に加え、熱した(②)。

結果

①と②のどちらでも、NaOH を加えた際に黄色沈殿を得て、加熱した際に赤褐色になった。

考察

黄色沈殿は CuOH、赤褐色沈殿は Cu_2O だと考えられ、Cu^{+}の存在を確認した。

実験 4 反応中の還元剤の特定

Cu^{2+} *aq* ($CuSO_4$),Cu^{+} *aq* (CuCl),L-アスコルビン酸 *aq* をそれぞれメチレンブルー aq に加えた際に、くりかえし実験をすることはできなかった。Cu^{2+}($CuSO_4$), Cu^{+}(CuCl), L-アスコルビン酸のそれぞれの混合溶液を調製し、それぞれでくりかえし実験をすることができるかどうかを確かめた。

結果

$CuSO_4$と L-アスコルビン酸や、CuCl と L-アスコルビン酸の混合溶液を用いた際にくりかえし実験が可能だった。

考察

CuCl と L-アスコルビン酸の混合溶液でくりかえし実験が可能だった。さらに、Cu^{+}と L-アスコルビン酸の混合溶液を調製した際に溶液が無色だったため、Cu^{2+}ではなく、Cu^{+}と L-アスコルビン酸の錯イオンが還元剤として働いていると考えた。

実験 5 混合溶液調整後、時間経過による吸光スペクトルの変化の測定

分光光度計を用いて、錯イオンの組成比を調べた。

組成を変えて調製した各条件の混合溶液の吸光スペクトルを測定し、スペクトル変化が飽和する点をみつけた。時間経過によりどのようなイオン比で共存するかを確認し、形成している錯イオンの構造や反応の詳細を考察した。

考察

$CuSO_4$ と L-アスコルビン酸の混合溶液は、時間経過とともにほぼすべての銅イオンが 2 価となることが分かった。これは、酸素によって常に酸化されるため、ある時点以降はL-アスコルビン酸による還元雰囲気ではなくなり、Cu^+が少なくなるためだと考えられる。また、容器中の酸素が減少し、共存していたCu^{2+}が L-アスコルビン酸の酸化を触媒した[4]可能性も考えられる。

3. 課題 2 この反応を用いた適切な実験条件の検討

まず $CuSO_4$,$Cu(NO_3)_2$ と L-アスコルビン酸を用いる実験条件を検討し、その後提案されている方法で実験を行った。各水溶液の濃度や温度、酸素濃度と脱色までの時間の関係を調べた[6]。

4. 結論

Cu^+と L-アスコルビン酸の錯イオンがメチレンブルーを還元することが分かった。この混合溶液は時間経過とともにCu^{2+}濃度が高く、Cu^+濃度が低くなり、また pH も調製後下がる。

0.10 mol/L $CuSO_4$ *aq* 0.10 mL、0.050 mol/L アスコルビン酸 *aq* 120 mL、0.030%メチレンブルー *aq* 30 mL を用いるとよく、脱色までの時間は、$CuSO_4$ の濃度を変化させることで調整できる。また、より早く脱色させたい場合は Cl^-を適切に加えることで調整できる。しかし、Cl^-の濃度により着色時の青色が薄くなったり、CuCl の白色沈殿を確認したりするため、よりきれいに実験を行う場合は $CuSO_4$ と L-アスコルビン酸のみを還元剤として用いるほうがいいと考える。

5. 文献

[1] 向井知大・大場茂, 青いフラスコの実験におけるメチレンブルーの脱色と分解, 慶應義塾大学日吉紀要自然科学(The Hiyoshi review of the natural science)No.48(2010,9),p.11-30

[2] Whitney E. Wellman and Mark E. Noble, Greening the blue bottle, Journal of Chemical Education, Vol.80 No.5 May 2003, JChemEd.chem.wise.edu, p537-540

[3] 松原凱男ほか,「銅(I)イオンとアスコルビン酸を触媒とする塩化アリル類のヒドロキシル化反応」,日本化学会誌,1991,(11),p1521-1525

[4] ALBERT O. DEKKER and ROSCOE G. DICKINSON, Oxidation of Ascorbic Acid by Oxygen with Cupric ion as Catalyst, contribution from the gates and crellin laboratories of chemistry, California institute of technology, No.766, vol.62, p.2165-p2171, Aug.,1940

[5] 三田倫太朗, 予測通りに変われ！！‘’青いフラスコの実験‘’の条件検討, 第63回日本学生科学賞, 2020.05.14

[6] 三田倫太朗, 劣化しない化学マジックの開発 銅イオンを用いた繰り返し反応について, 第64回日本学生科学賞, 2021.05.14

酸化チタンと次亜塩素酸ナトリウムの反応

東京都立戸山高等学校　（SSH 化学）
本澤雅妃
指導教員：大島輝義

研究概要

洗濯の際、日焼け止め成分の酸化チタンと漂白剤に含まれる次亜塩素酸ナトリウムが反応し、赤紫色の三塩化チタンが生成されるという現象に興味を持った。そこで、布の状態の違いが、三塩化チタンの生成にどのような影響を与えるのかを調べるために、「SPF 値（日焼け止めの働きの強さを表す単位）の大きいものほど酸化チタンを多く含んでいるため、その分反応が起きやすい」という仮説を立て、実験を行った。SPF が 50 と 35 のものを用い、汗に見立てた塩化ナトリウム溶液・光の有無で条件を変え、行った。光なしの場合、塩化ナトリウム溶液なしのもので反応が大きく、このことから、光なしの場合、塩化ナトリウム溶液が反応に対し負の触媒のような働きをしているのではないかと考えた。また、光ありの場合、SPF の低いものにおいて反応が大きく、光が物質に何らかの影響を与えたと考えた。

布

日焼け止め（酸化チタン）

漂白剤：次亜塩素酸ナトリウム

⇓

三塩化チタン（赤紫色）

⇓

布（衣服）がピンク色に染まる

１．　背景と目的

日焼け止めに含まれる酸化チタンは、漂白剤の塩素と反応し赤紫色の三塩化チタンを発生させる。そのため、洗濯時などに衣服がピンク色に染まってしまうことがある。そこで私は、布の状態を変えることで、三塩化チタンの生成にどのような影響がもたらされるのか、また、その後の三塩化チタンと酸素の結びつき具合について調べることにした。

２．　方法

① 4㎝四方のガーゼにSPF50 と35の日焼け止めを5g含ませた(それぞれ2枚)

② 汗に見立てた0.4%の塩化ナトリウム溶液0.5mlをそれぞれのSPF値のガーゼの２枚のうち1枚に含ませた

③ それらのガーゼ全てをハイター（次亜塩素酸ナトリウム）に浸し 1 時間放置してその後観察した

・ ①～③を、ガーゼに光を当てた場合でも行った、

④ 上記を行った後、ビーカーからガーゼを取り出し、ピンク色が消えるまでの時間を光なし・光ありで分けて測った

３．　結果

光を当てた場合塩化ナトリウムのないものほど反応が大きくピンク色がより濃く出たのに対し、光を当てなかった場合、塩化ナトリウムの有無に関わらずSPFの低いものの方がピンク色が濃く出た。また、ハイターから取り出し乾かした際、光なしの場合、ピンク色が完全に消えるのに 24 時間以上かかったのに対し、光を当てたものの方は6時間ほどで消えた。

４．　まとめと考察、今後の課題

これらの結果から、塩化ナトリウム溶液はこの反応において負の触媒としての働きを持っており、その働きは光を当てることによって失われるのではないかと考えた。また乾かし始めた後、光をあてたものは早くピンク色が消えたため、この現象において光には、三塩化チタンと酸素を結び付きやすくする働きがあると考えた。今後、光の波長を変えて実験を行っていきたい。

５．　文献

(1)武田徳司、生活用品の化学が一番わかる、2015

(2)日焼け止めが漂白剤でシャツが赤ピンクに!化学反応式は？、

https://www.koregashiritai.com、2020

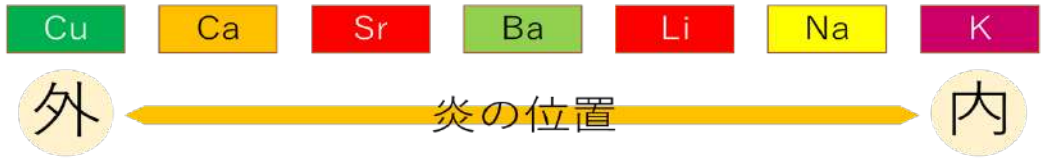
炎色反応の規則性

奈良県立奈良高等学校（化学部）
出口嘉伸・石井貴人・丸谷咲葵・髙岸万記・廉明徳・
吉井柊人・竹中結希・吉中誠也・上田優人
指導教員：金田義亮・古谷昌広

研究概要

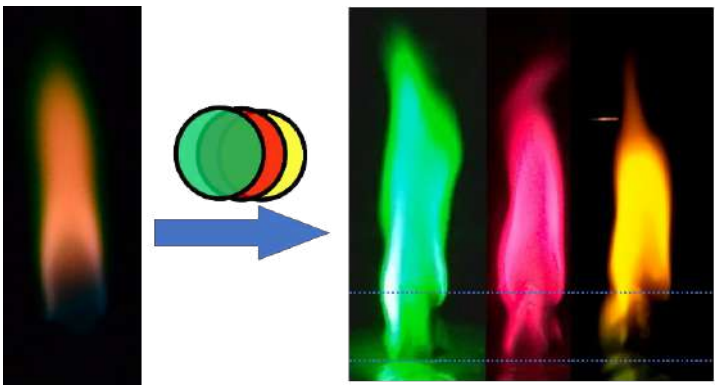
昨年度までの研究では、炎の色の順には規則性があることが分かったが、規則性に合わない組合せもあった。これに対し加法混色によるものだという仮説を立てた。この仮説に対しては、方法１に示すように、バンドパスフィルターを用いて観察することで検証した。その結果に基づき、複数の金属塩の炎色反応では、それぞれの色の光が広がりをもって分布しており、その位置や重なり方によって見える色が変化するのではないかと考察した。そして、これを説明する仮説として『炎位置依存仮説』および『元素依存仮説』の２つを考え、方法２・３によって検証した。その結果、方法２では炎位置依存仮説を支持する結果となったため、この仮説が正しい可能性が示唆された。一方、方法３ではろうそくが不安定で結論が出せなかったため、さらなる改良が必要である。

炎の色の順の規則



レインボーキャンドル

バンドパスフィルターを用いた観察

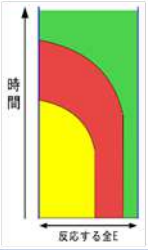


①炎位置依存仮説

元素によって、炎のどの位置で光が出やすいかが決まっている。 → 内側で出やすい元素は中に、外側で出やすい元素は外の方に現れる。

②元素依存仮説

元素によって、エネルギーの受け取りやすさが決まっている。 → 受け取りやすい順に下から現れる。



１．　背景と目的

私たちの先輩は、レインボーキャンドルを見て、複数の金属塩の炎色反応の色の並ぶ順に興味を持ち、研究を始めた。その結果、色の順に規則性があることを発見したが、その規則に合わないものもあった。それについては、様々な対照実験から、加法混色によるものだという仮説を考えた。今回の研究では、その仮説を検証すること、そして色の順が何によって決定されるのかを究明することを目的とした。

２．　方法１

＜２－１：実験方法＞

① ＮａＣｌ、ＬｉＣｌ、$CuCl_2$の金属塩粉末をそれぞれ取り、１つの乳鉢に入れ、乳棒ですりつぶしながら混ぜた。

② 湯煎して融解させたトリオキサンに①を加え、ガラス棒でかき混ぜて溶解させた。

③ ②を細長い形状に固めた。

④ ③を燃やし、バンドパスフィルター（540nm、590nm、670nm）を用いて観察した。

＜２－２：実験結果＞

Ｃｕ、Ｌｉ、Ｎａの順に大きい炎となった。このことから、現れていた黄色は加法混色によるもので、Ｃｕの緑色とＬｉの赤色が混じったものであることが分かった。よって、加法混色によるものだという仮説は正しく、炎の色の順の規則性は三種類の炎色反応においても成り立つと考えられる。

＜２－３：考察＞

この結果から、複数の金属塩の炎色反応では、それぞれの色の光が出る位置は、このように、ピークのある広がりを持っていると考えられる。そして、その位置の違いや重なりによって色の違いや中間色が現れるのであると考えられる。これを私たちはピーク論と名付け、それを説明するため２つの仮説を立てた。

第一の仮説は、炎位置依存仮説である。これは、元素によって、炎のどの位置で光が出やすいかが決まっており、内側で出やすい元素は中に、外側で出やすい元素は外の方に現れるというものである。

第二の仮説は、元素依存仮説である。これは、元素によって、エネルギーの受け取りやすさが決まっており、受け取りやすい元素から順に下から現れるというものである。

これらの仮説を検証するために、方法２、３を行った。

３．　方法２

＜３－１：実験方法＞

複数の金属塩の水溶液を白金線につけてガスバーナーの様々な位置に入れ、その色を肉眼で観察した。

＜３－２：実験結果＞

Ｃｕ、Ｓｒ、Ｎａの混合液では、どの位置でも最初にＮａの黄色の発光が観察された。その発光が終わった後、炎の上部ではＣｕの緑色のみが、中部と下部ではＳｒの赤色が観察された。Ｃａ、Ｋの混合液では、どの位置でも最初にＣａのオレンジ色が観察され、その後、上部では炎色反応が観察されず、中部と下部にＫの赤紫色が観察された。

４．　方法３

＜４－１：実験方法＞

ＣｕＣｌ$_2$、ＳｒＣｌ$_2$、ＮａＣｌ粉末の物質量の比率を変えたロウソクを＜２－１：実験方法＞と同様に作製した。そして、＜３－１：実験方法＞と同様に観察した。

＜４－２：実験結果＞

ろうそくやタイミングによって炎の大きさや明るさが異なるため、変化しているかはわからなかった。原因としてろうそくの不均一さが挙げられる。解決策としては、白金線で実験を行う・均一なろうそくをつくるといったことが挙げられる。

５．　まとめと考察、今後の課題

昨年度までの研究では、炎の色の順には規則性があることがわかったが、色の順の規則性に合わない組合せもあった。これに対して加法混色、つまり色が混じったことによるものだという仮説を立てたが、検証はされていなかった。今回の研究では、これを、方法１に示したように、バンドパスフィルターを用いて観察することで検証した。その結果，この仮説は正しいとの結論に至った。

さらに、方法１の結果に基づき、複数の金属塩の炎色反応では、それぞれの色の光が広がりをもって分布していて、その位置や重なり方によって見える色が変化するのではないかと考察した。そして、これを説明する仮説として、炎位置依存仮説および元素依存仮説の２つを考案し、方法２・３によりどちらが正しいのか確かめた。その結果、方法２では炎位置依存仮説を支持する結果となり、方法３はろうそくが不安定でわからないという結果になった。したがって、確実ではないものの、炎位置依存仮説が正しい可能性が高い、もしくは一部正しいと考えられる。

今後の課題としては、

・ピーク論を説明する他の仮説を考えること
・なぜ白金線の場合にＮａ、Ｃａが最初に反応する理由を調べること
・より均質なろうそくを作ること
・炎の中での位置を決定するものが何か探求すること

などが挙げられる。

６．　文献

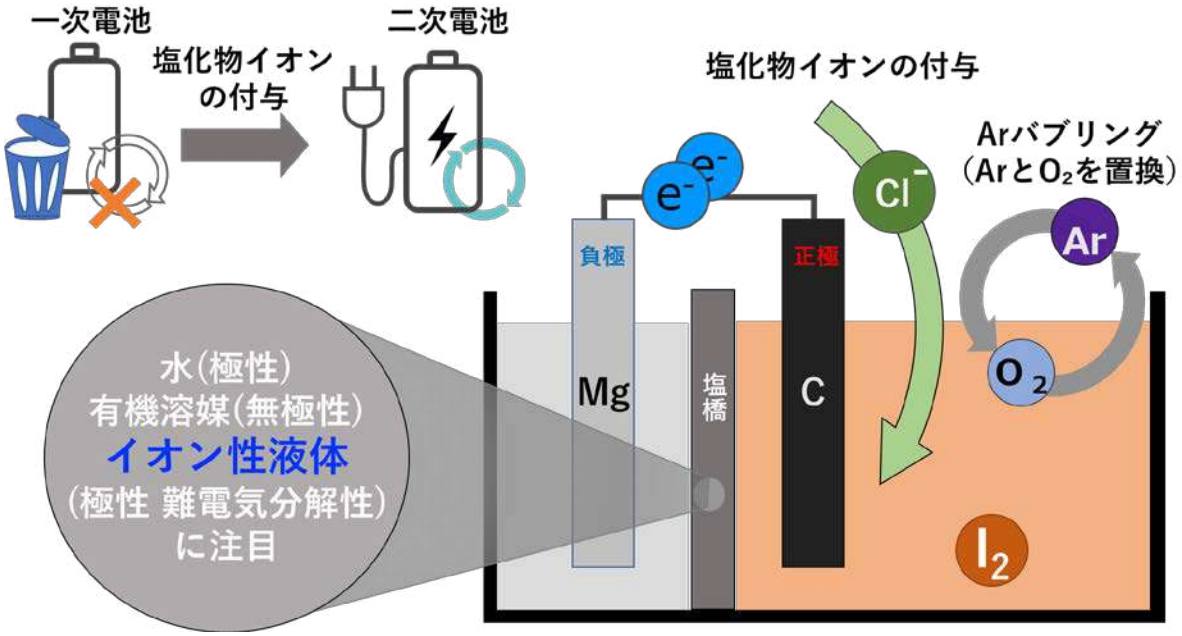
・　『化学と教育　65 巻（2017 年）3 号』より『炎色反応に関わる様々な課題』（深野　哲也）
・　レインボーキャンドルオフィシャルサイト http://www.rainbowcandle.co.jp/
・　『化学と教育　お答えします』（綿抜　邦彦）
・　ディプロマプログラム化学資料集

Mg 二次電池の開発研究

福島県立福島高等学校　（スーパーサイエンス部）
岡部和・松本大和・松田汐良・飯塚遥生
指導教員：髙橋昌弘

研究概要

近年、デジタル化によるスマートフォンやパソコンの普及によるリチウムイオン電池の使用量の増加に伴い、発火事故が増加している（文献 1)。このような事故はリチウムの反応性の大きさによっておこることが多い。さらに、リチウムは高価な物質であるため、電池も高価なものとなる。そこで我々は安価で安全な物質である、マグネシウムとヨウ素を用いて電池を作成した。先行研究でこの電池は 1.67V の電圧が計測された。しかし、1000Ω の抵抗で電圧（以降、端子電圧）が 0.67V、電流値が計測不可能であり、内部抵抗が大きいことが課題であった。さらに、一次電池であるため充電ができないことも課題であった。本研究ではまず、新たな物質を電池に付与し、二次電池化して、充電可能にすることを試みた。次に、溶媒同士を隔てる塩橋に注目し、塩橋の構成物質を変え、内部抵抗を小さくすることで端子電圧の値と電流値を大きくすることを試みた。



１．背景と目的

現在普及しているリチウムイオンバッテリーは、リチウム(Li)を使うことで高い電圧と高いエネルギー密度を実現している。その利点を生かし、スマートフォンやノートパソコン、電気自動車など身近なものに利用されている。しかし、このリチウムは反応性が非常に高いためバッテリーの発火事故が後を絶たない（文献 1）。また、近年ではリチウムの枯渇も危惧されている。そこで我々はリチウムイオン電池の代替となる新たな二次電池を提案することを考え、マグネシウム(Mg)とヨウ素(I_2)という二つの物質に着目した。まず、Mg は Li に比べて反応性が低いため安全性が高い。さらに、海水中に３番目に多く含まれている元素であり、Li の約 1700 倍の埋蔵量があるため資源の枯渇の心配が少ない。また I_2 についても、海藻に含まれており、地下資源の乏しい国でも採取することができる。このようなことから、我々は Mg と I_2 を用いてリチウムイオン電池の代替となる二次電池を開発することを目標に研究を始めた。

２．研究方法

私たちは先行研究から次のような一次電池を作成した。負極にマグネシウム、正極に炭素を用いた。正極溶媒には炭酸ジエチルと炭酸エチレンを等しい体積比で混ぜた混合溶液（以降、混合液 A とする）（40mL）にヨウ化カリウム（2.0g）とヨウ素（1.5g）を溶かした溶液を用いた。負極溶媒には混合液 A（10mL）にヨウ化カリウム（0.50g）を加えた溶液を用いた。塩橋には混合液 A（2.5mL）にヨウ化カリウム（0.12g）とゲル化剤（N-カルボベンゾキシ-L-イソロイシルアミノオクタデカン）（0.10g）を加えた溶液を加熱しゲル化させたものを使用した。この電池は起電力が 1.67V、端子電圧が 0.67V、電流の値が計測不可能、と内部抵抗が非常に大きいことが課題であった。

実験①　アルゴンバブリング

起電力と端子電圧に差が見られることから溶媒中にある酸素が内部抵抗となっていると仮定し、その酸素の除去を試みた。アルゴンを正極溶媒、負極溶媒、ゲル化させる前の塩橋の溶液にそれぞれ、20 分、5 分、5 分の時間でバブリングした。さらに、アルゴン下で実験をするためにグローブボックス内で実験を行った。その後、電圧値、端子電圧値、電流値を測定した。

実験②　塩化物イオンの付与

前述した一次電池に塩素を付与することで充電が行えるようになるのではないかと考えた。

その理論式は「4.まとめと考察」に記述がある。

そこで以下の(a)、(b)、(c)の方法で付与した。

(a)塩化マグネシウム・六水和物を溶解させる。

正極溶媒に塩化マグネシウム・六水和物（1.0g）を溶かした。

(b)塩化マグネシウム無水物を溶解させる。

正極溶媒に塩化マグネシウム無水物（1.0g）を溶かした。

(c)塩素バブリングをする。

正極溶媒に次亜塩素酸カルシウム（0.70g）と濃塩酸（6.0mol/L、1.0mL）から発生させた塩素をバブリングした。

(a)、(b)、(c)はそれぞれ放電を一日行った後、３V で充電を行った。
実験③　塩橋の検討
塩橋が内部抵抗の主な要因であると考え、以下、（a）（b）の２通りの塩橋を作成した。
(a) 混合液 A（2.5mL）にゲル化剤(0.10g)と塩化カリウム(0.12g)を加えた。
(b)塩化カリウム水溶液（2.5mL）に寒天材（1.7g）を加えた。

３．結果

実験①
起電力が 1.67V、端子電圧が 1.23V で、電流は 1.2mA であった。
従来電池は酸化被膜が形成されたのに対して酸化被膜は形成されなかった。
実験②(a)
起電力が 1.75V、端子電圧が 0.91V で、電流は 2.8mA であった。また、1 日放電させて充電を試みたが、電圧は回復しなかった。
実験②(b)
起電力が 1.43V、端子電圧が 0.81V で、電流は 0.50mA であった。また、1 日放電させて充電を試みたが、電圧は回復しなかった。
実験②(c)
起電力が 1.70V、端子電圧が 0.89V で、電流は 2.5mA であった。また、1 日放電させ、電圧を計測すると 0.74V から 0.77V に回復した。
実験③（a)
起電力が 1.67V、端子電圧が 0.67V で、電流は測定できなかった。
実験③（b)
起電力が 1.70V、端子伝圧が 1.50V で、電流は 1.5mA であった。
しかし、1 日後に短絡現象が起こった。

４．まとめと考察、今後の課題

結果からアルゴンをバブリングし、溶液中に存在する空気を除去することによって端子電圧や電流の値を上げることができた。これは Mg に酸化被膜が作られなく、反応性が向上したためと考えた。また、塩素を付与し、塩化物イオンという新たな陰イオンを電池の溶媒に付与した。このことにより、塩化物イオンが電子を放出し、充電反応が起こったと考えられる。起こったと思われる反応は以下の通りである。

放電について

負極：$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$

正極：$2e^- + I_3^- \rightarrow 3I^-$

充電について

正極：$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$

負極：$2e^- + Mg^{2+} \rightarrow Mg$

放電ではマグネシウムがイオン化し電子を放出する。放出された電子は三ヨウ化物イオンが受け取り回路が成立する。
充電では、まずヨウ化物イオンと塩素が反応して、ヨウ素と塩化物イオンが生成される。その塩化物イオンが電子を放出しマグネシウムイオンが電子を受け取る。一見逆反応が起きてないように見えるが、$I_2 + I^- \rightleftarrows I_3^-$の反応が起こっており、つり合いが取れていて、逆反応が起きている。そのためこれは充電といえる。

塩橋については実験③の（a）では粘性の影響で内部抵抗が増加したと考えられる。一方実験③（b）で水塩橋を作成したが、1 日後に短絡が起こった。それは自身の起電力によって水が電気分解し、そこの水がなくなった隙間を溶媒が通るようになってしまい短絡が起きたと考えられる。

今後の展望として主に 2 つ挙げられる。1 つ目は充電可能回数の特定だ。たった 1 回の充電では意味がないため、充電可能回数を調べていくつもりだ。2 つ目には、塩橋の改良があげられる。そこで、我々はイオン液体を用いた塩橋を考えている。イオン液体を用いた塩橋はイオン電導性にも優れており、塩橋としての作成も進んでいる（文献 2)。そこで我々は文献 3 を参照して、イオン液体に、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートを使用する予定だ。そしてゲル化剤として、ラスパラギニル-L-フェニルアラニンメチルエステル(アスパルテーム)(100g)を 3,7-ジメチル-1 オクタノール(59.2g)でエステル化し、加熱して制作する予定だ。イオン液体を用いた塩橋によって更なる端子電圧、電流値の向上を図っている。

５．文献

1. 平成 30 年における製品事故の発生状況及び課題　平成 31 年 3 月 4 日経済産業省産業保安グループ製品安全課
2. ポテンショメトリーにおける イオン液体塩橋の意義と意味　 垣内隆
3. K. Hanabusa, H. Fukui, M. Suzuki, H. Shirai, *Langmuir* 2005, 21, 10383-10390.
“Specialist Gelator for Ionic Liquids”　英謙二

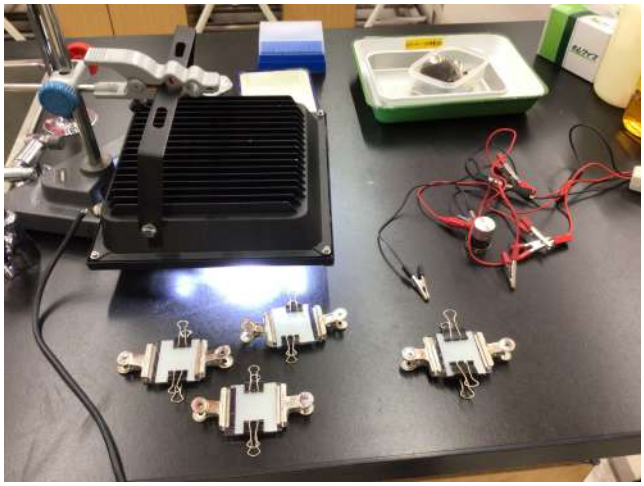
細菌から調製した天然色素による色素増感太陽電池の高性能化

私立三田国際学園高等学校（化学部）
高橋綾恩ローサー

研究概要

自然の力を使ってエネルギーを作り出す研究は昔から行われていた。太陽光や熱、風力などエネルギー現象から得られるエネルギーによって世界の自然は守られてきた。しかし、自然を使ってエネルギーを作っていても電源として安定している自然エネルギーはまだ存在しない。それに加え、自然エネルギーを用いた電池は費用が高く、あまり環境によくない有限エネルギーを使用した電池の性能にも劣る。自然エネルギーの中で注目を集めている太陽電池も値段が高く、あまり家庭で使用する事は現実的ではない。そこで私は環境に優しく、値段も安い太陽電池について調べた結果、色素増感太陽電池に着目した。色素の力を使って太陽の光を吸収し、その光をエネルギーに変える色素増感太陽電池は非常に安価であり、環境にも優しいので、今後の未来のエネルギー源になる可能性もある、今回の研究目的はこの色素の力を環境に害を犯さないように向上させる事である。

ビオラセインを吸着したDSSC



DSSCを測定している様子

1. 背景

世界のエネルギー消費量は年々増加しているため、再生可能なエネルギー源である太陽光による発電が注目されている。色素増感太陽電池(DSSC, Dye Sensitized Solar Cell)は、色素が光を吸収して電力に変える仕組みの太陽電池である。現在、DSSCは主にルテニウム錯体が色素として使用されているが，毒性[1]が高く，また非常に高価であることから，安価で無毒色素を用いたDSSCの高性能化が現在の課題となっている。先行研究ではルテニウム錯体の代わりに、メルブロミン色素を用いているが、より環境に優しい色素によるDSSCの発電を目標として、本研究では、細菌によって生産される青紫色の天然色素であるビオラセインを使用し、その性能をメルブロミン色素と比較した。

2. 研究方法

DSSCは一般的に用いられている方法[2]で作製し、増感剤は先行研究で使用されているメルブロミン色素と今回の研究材料であるビオラセイン色素を使用した。

ビオラセインの抽出：本校ではビオラセインを研究対象としている実験が行われている。ビオラセインの作製は一般的な有機化合物の抽出法で行った[3]。

DSSCの性能評価：50W LED投光器(5000 lm)を光源とし、測定器としてEasySense2を用いて、作製したDSSCの発電量を測定した。光を当てた後の最大の電流、電圧の値を本研究における発電量と定義した。

3. 実験結果・考察

メルブロミンとビオラセインの最大吸光波長はそれぞれ517 nm, 577 nmであり、光源のLED投光器は550 nmの波長を多く含む[3]-[5]。これを用いて、ビオラセインを増感剤として使用すれば、高性能でより安全性の高いDSSCを作製することができると考えた。DSSCの発電量は電圧だけで比較してみたが、ビオラセインの値の方が低かった（表1)。これを各増感剤の吸光度ならびにモル濃度と比較すると、吸光度の大きさと電圧値には1 : 1の対応が見られるものの、モル濃度との関係性においては、ビオラセインの方がより効率的に発電している傾向がみられた(表2)。

表1: 実験結果

増感剤	電圧 [mV]
メルブロミン	425
ビオラセイン	83

表2: 色素吸光度

増感剤	ε (L/mol·cm) [6], [7]	セルの長さ(cm)	溶質のモル濃度 (mol/L)	吸光度
メルブロミン	1.4×10^{6}	0.05	6.6×10^{-5}	2.9
ビオラセイン	1.7×10^{4}	0.05	5.4×10^{-6}	0.45

4. 今後の展望

ビオラセインを使用したDSSCの発電量はモル濃度との関係性を考えると、メルブロミンを用いて調製したものよりも効率的である傾向がみられた。しかし、今回の実験ではメルブロミンを使用するDSSCの作製方法で行っており、色素を固定する増粘剤との組み合わせによって発電量に影響を与える可能性も考えられる。今後はより具体的なデータを出すために、それぞれの色素が一番性能を発揮できるDSSCの作製方法を導き出し、それを用いてビオラセインを使用したDSSCの発電量を向上させていく。

5. 参考文献

[1]高純度化学研究所,安全データシート, RuCl3・XH2O; RUH01XAG; 2016

[2]伊藤広樹,"色素増感太陽電池の構造解析: 分析機器操作研修."(2016)

[3]赤瀬光一. "遺伝子組換え大腸菌からのヴィオラセインの抽出と精製."

[4]Sirimanne, An Enhancement of Photoproperties of Solid-state TiO_2|dye| CuI Type Cellsby Coupling Mercurochrome with Natural Juice Extracted from Pomegranate Fruits, 2005

[5] Jeffery, Chi-Chuen Lo Numerical Prediction and Experimental Validation of

Multiple Phosphor White LED Spectrum,2016
[6]Regina Vasconcellos Antônio, Genetic analysis of Violacein biosynthesis by chromobacterium violaceum;2004
[7]Kohjiro Hara, Highly efficient photon-to-electron conversion with mercurochrome-sensitized nanoporous oxide semiconductor solar cells;2000

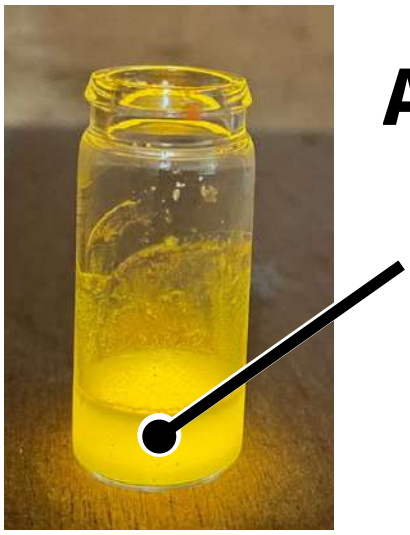
水系溶媒でのケミカルライトの検討

東京都立小石川中等教育学校　（化学研究会）
一瀬陽日
指導教員：加藤優太

研究概要

Peroxyoxalate Chemiluminescence (PO-CL) used in light sticks has been applied to detection and quantification of trace amounts of various substances. In this study, we aim at developing a new reaction system that uses water as a solvent.

We researched how to quantify luminescence and the relationship between the concentration of reactants and the amount of luminescence. We also studied why luminescence of PO-CL decreases in aqueous solvent. It turned out that Bis(2,5-dioxopyrrolidin-1-yl)oxalate has the ability to produce luminescence in aqueous solution.



Aqueous Solution

Bis(2,5-dioxopyrrolidin-1-yl)oxalate

【1. 背景と目的】

ケミカルライト(サイリウム)は、化学発光の一つである PO-CL(Peroxyoxalate Chemiluminescence)を利用した発光体である。PO-CL は一般用途だけでなく、生体物質の定量などの研究用途にも用いられる。本研究では、研究用途において有用で、かつ環境にも優しい水を溶媒としたケミカルライトの創成を目指す。

【2. 方法】

発光量を定量的に測定するための装置を作成した。ブランクテストを行い、計測値が常に 0 lx になることを確認した。この装置の精度が十分であると判断したため、以後はこの装置を計測に用いた。

【3. 結果と考察】

3-1-1. 反応物の検討

測定装置と化学発光学習教材「ルミキット」を用いて反応物の濃度・種類と発光量の関係を調べた。その結果、以下の条件で発光に最適であると結論付けた。

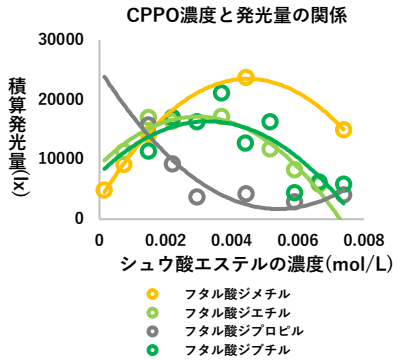
シュウ酸エステル…0.004 mol/L CPPO

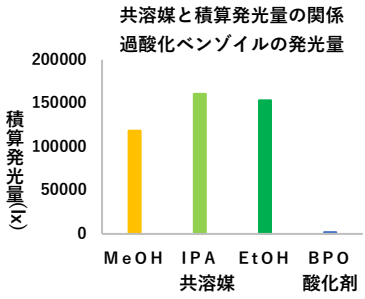
酸化剤…過酸化水素

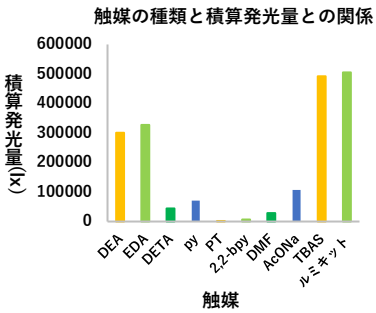
触媒…0.0027 mol/L TBAS

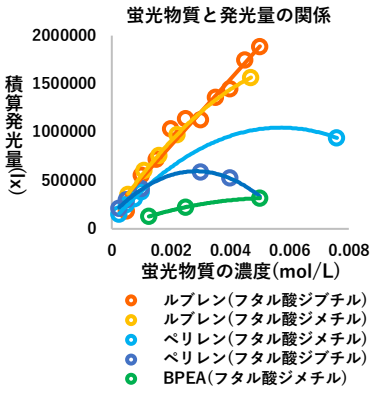
蛍光物質…ルブレン 0.009 mol/L 以上、ペリレン 0.000125 mol/L

溶媒…フタル酸ジメチル/tert-ブチルアルコールの 4:1 混合溶液



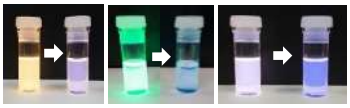






3-1-2. ケミカルライトの応用

これまでの成果をもとに、ケミカルライトの新たな見せ方を考案した。酸化分解しやすい蛍光色素と分解されにくい蛍光物質を用いることで、**時間経過により発光色が変わる発光体を作成できた。**また、界面活性剤、水、高吸水性ポリマーを通常のケミカルライトに加えることで**固体の発光体を作成することができた。**



ルブレン＋ルミキット　クマリン 7＋ルミキット　エオシン Y＋ルミキット

3-2-1. PO-CL の水系溶媒での発光量減少の原因

水系溶媒でのケミカルライトを実現するために、PO-CL が水溶液中で発光量が少なくなる原因について検証した。その結果、以下のことが分かった。

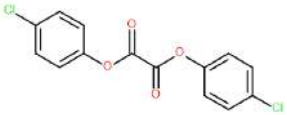
- **系中の少量の水は発光量を与えない。**
- **DMSO は発光量を減少させる。**
- **シュウ酸エステルの分解反応や触媒活性の変化、電子移動反応の再配向エネルギーは発光量減少の原因でない。**
- **反応中間体は極性溶媒中で分解しやすい。**

以上より、反応中間体の分解が発光量減少の原因であると結論付けた。

3-2-2. シュウ酸エステルの合成

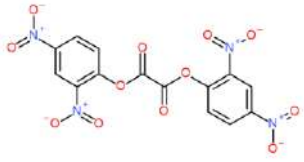
いくつかの既存のシュウ酸エステルの合成を行い、合成法と精製法を精査した。
また、得られた知見を基にシュウ酸エステルの開発を行った。
合成したシュウ酸エステルと、その収量は以下の通りである。

Bis(4-chlorophenyl) oxalate



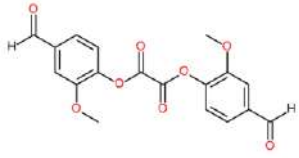
収量：0.8724 g
収率：55.9%

Bis(2,4-dinitrophenyl) oxalate



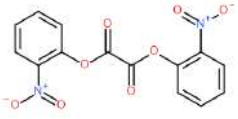
収量：0.6949 g
収率：32.9%

Bis(4-formyl-2-methoxy-phenyl) oxalate
Divanillyl oxalate



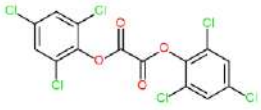
収量：0.7136 g
収率：36.6%

Bis(2-nitrophenyl) oxalate



収量：0.6131 g
収率：36.9%

Bis(2,4,6-trichloro-phenyl) oxalate

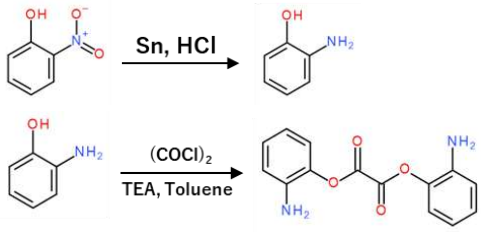


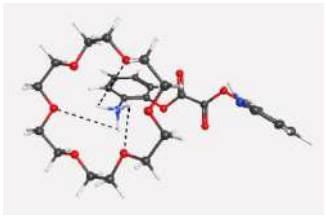
収量：0.8584 g
収率：38.2%

3-2-3. シュウ酸エステルの開発

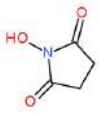
これらの結果から、新たなシュウ酸エステルを考案し、合成・発光能の測定を試みた。
2-2-1 より、水系溶媒でも発光量を維持したケミカルライトを実現するには、シュウ酸エステルのエステル結合付近を溶媒から守ることが必要であると分かった。このことから、クラウンエーテルを用いた、エステル結合付近に大きな立体障害があるシュウ酸エステルを考案した。
クラウンエーテルは、アミノ基を包接することが知られている。アミノ基を持つシュウ酸エステルならば、クラウンエーテルによって立体障害を持たせられると考えた。

2-aminophenol を 2-nitrophenol の還元によって合成した。2-アミノフェノールを塩化オキサリルと反応させ、Bis(2-aminophenyl)oxalate を合成した。発光量を測定した結果、この物質は発光能を示さなかった。また、同じ系にクラウンエーテルを加えた場合の発光量も測定し、発光しないことが分かった。
発光しない現認については検討中であるが、Bis(2-aminophenyl)oxalate の合成に原因があると考えている。

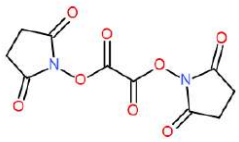




また、水溶性化合物の修飾 N-Hydroxysuccinimide が利用されていることを知り、Bis(2,5-dioxopyrrolidin-1-yl) oxalate を合成した。発光量を測定し、水系溶媒中で発光能を有することが分かった。



N-Hydroxysuccinimide



Bis(2,5-dioxopyrrolidin-1-yl) oxalate

Bis(2,5-dioxopyrrolidin-1-yl) oxalate を使用したときの積算発光量は、THF/水の 1:1 混合溶媒中で 65074 lx であった。これは、化学発光学習教材「ルミキット」の積算発光量の 13%であり、水系溶媒でのケミカルライトとしては良好な値であると考える。

【4. 結論】

ケミカルライトの反応において、反応物の濃度と発光量との関係を調べた。水系溶媒中で発光量が減少する原因を実験から考察し、中間体の分解が原因であると結論付けた。この結果をもとに新たなシュウ酸エステルを合成し、水系溶媒中で発光能を持つシュウ酸エステルを開発した。

【5. 参考文献】

・栗原誠、長谷川隆、河嶌拓治 (2002)、「分析化学における化学発光法」、BUNSEKI KAGAKU、Vol.51, No.4, p205-233

寒天中で渦を巻く沈殿生成反応の研究

駒場東邦高等学校　化学部
志村聡磨・久保田耀木・棚沢創太・大島泰樹・水野蓮人
指導教員：横山幸久・田中弘美

研究概要

リーゼガング現象とは、反応すると沈殿をつくる 2 種類の試薬のうち一方を寒天の中に溶かして固め、もう一方を溶液にして寒天と接触させると、寒天中に周期的な模様が生じるという現象である。

今回私たちは、その中でも「渦を巻く沈殿反応」という研究を行った。この実験は、シャーレに塩化アルミニウムを溶かした寒天を注いで固め、その上から水酸化ナトリウム水溶液を接触させると、らせん状の模様が生じる現象である。一般的な反応条件では、10 分ほどでシャーレ全体が渦巻きで埋め尽くされ、20 分ほどたつと渦巻きどうしが融合し始め、40 分には成長が停止した。

また、水酸化ナトリウム水溶液濃度と模様の関係を調べた。塩基濃度を 1.0，2.0，3.0 mol/L の 3 種類とし、黒画用紙の上に置いたシャーレの様子をタイムラプス撮影し、画像解析ソフト GIMP を用い、渦を形成する線が占める割合を調査した。

この結果から、以下のことが判明した。(1)水酸化ナトリウム濃度が大きいほど、水酸化アルミニウムの沈殿を多く生じ、渦巻き模様の占める割合は大きい、(2)水酸化ナトリウム濃度が小さいほど、塩基を早く消費し、模様の占める割合が極大になる時間は早い、(3)模様の占める割合が極大になる時間付近では、模様の大きさは異なるが、増加速度は概ね一定である、(4)水酸化アルミニウムが$[Al(OH)_4]^-$として再溶解するため、模様は消失し、最終的には、寒天に渦巻き状の窪みが残って、寒天は白変する。

今後は寒天濃度を変化させたり、障害物を置くなどして調査を継続したい。

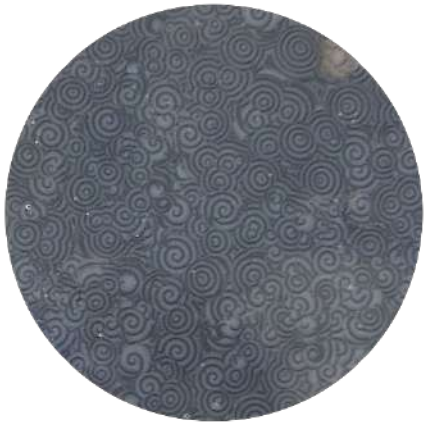


写真　渦を巻くリーゼガング現象

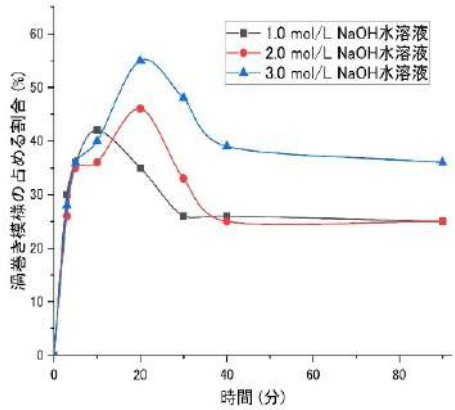


図　渦巻き模様の占める割合の変化

１．はじめに

リーゼガング現象は、発見から 100 年以上が経過しているものの、層のでき方が非線的で複雑なため、現在も研究が続けられている。今まで私達が研究してきたものは以下の３つのタイプに分けられる。

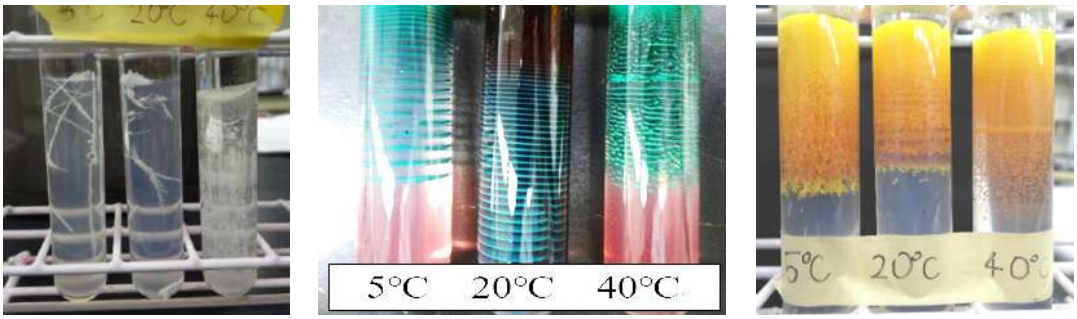


写真１　種々のリーゼガング現象（左から塩化鉛（Ⅱ），塩化コバルト（Ⅱ），ヨウ化鉛（Ⅱ）系）

今回私達は、リーゼガング現象のうちでも、「渦を巻く沈殿反応」という研究を行った。この実験は、シャーレに塩化アルミニウムを溶かした寒天を注いで固め、その上から水酸化ナトリウム水溶液を接触させると、らせん状の模様が生じる現象である。

２．実験計画

２－１．水酸化アルミニウム系リーゼガングリングの作成

リーゼガングリングは次のような手順で作成した。

① 90 ℃の熱水 100 mL に寒天（Aldrich）1.0 g 熱しながら溶かし、そこに塩化アルミニウム水和物 6.5 g を加えて 10 分かくはんし、シャーレに注いだ。

② ゲルの上に、静かに水酸化ナトリウム水溶液を注ぎ、ビデオカメラで 30 分撮影した。水溶液ナトリウム水溶液は、1.0，2.0，3.0 mol/L の 3 種類で比較した。

２－２．模様の観察

水酸化ナトリウム水溶液の 1.0，2.0，3.0 mol/L の 3 種類それぞれで、タイムラプス撮影機能で、一定時間ごとにシャーレの様子を撮影した。撮影に際しては、黒画用紙を敷いて、渦が観察しやすいようにした。

続いて、画像解析ソフト GIMP で層の渦巻きの黒い部分が占める面積をピクセル表示させ、シャーレに占める割合を計算した。なお、グラフの縦軸は渦巻きの占める割合（数字が大きいほど渦巻きが多い)、横軸は時間を表している。

３．実験結果と考察

３－１．渦巻きの形状の変化の背景

寒天に水酸化ナトリウム水溶液を加えるとらせん模様が生じる。このとき、水酸化アルミニウムの沈殿がゲル中に形成される。

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3$$

続いて、過剰な水酸化物イオンは沈殿を再溶解させる。

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$$

また、水酸化物イオンは寒天下部に拡散するとともに、アルミニウムイオンも寒天表面に移動する。したがって、水時間とともにらせん模様が変化し、最終的に模様が消失し、寒天には、渦巻きの跡がくぼんだ形で固定されると考えられている。

３－２．実験結果の一例

水溶液ナトリウム水溶液濃度 2.0 mol/L のとき、写真２のような結果が得られた。

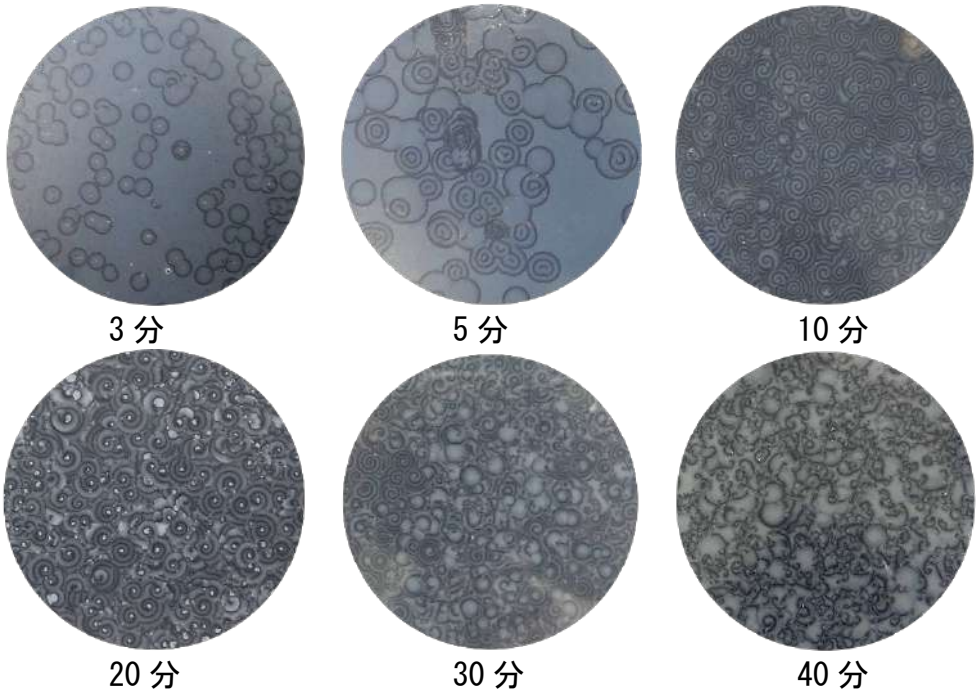


写真２　渦の成長の様子（ビデオ撮影から）

このとき、丸い核の発生（3 分）、渦巻きの成長（5 分）、渦で埋め尽くされる（10 分）、核の部分から渦の消失（20 分）、渦巻きが消え始める（25 分）、模様の固定（40 分）のような変化をたどる。なお、反応後に溶液を抜いて 1 週間放置すると、渦のあったところが窪んで白くなった寒天が得られる。

また、タイムラプス撮影により、渦巻きのでき方についても調査した。図１のような変化が複数回繰り返され、徐々に大きくなっていくと考えられる。

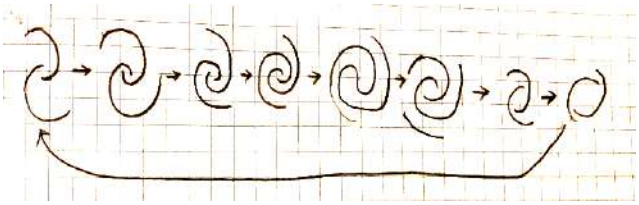


図１　渦の成長の様子（ビデオ撮影から）

３－３．水酸化ナトリウム水溶液の濃度が異なる場合の比較

さらに、水酸化ナトリウム水溶液濃度と模様の様子を調べた。渦巻きの大きさは濃度が低いほど小さいことがわかった。この反応は水酸化ナトリウムが寒天の中で水平かつ下向きに広がるもので、濃度が小さいときに渦巻きの大きさが小さいのは、アルミニウムイオンの周辺に水酸化物イオンが十分存在しなかったからと考えた。

表１　水酸化ナトリウム水溶液の濃度と模様

NaOH 水溶液濃度	1.0 mol/L	2.0 mol/L	3.0 mol/L
渦巻きの数	多い	中程度	少ない
渦巻きの大きさ	小さい	中程度	大きい

３－４．渦巻きの占める割合の時間変化

また、水酸化ナトリウム水溶液濃度と模様の関係を調べた。塩基濃度を 1.0，2.0，3.0 mol/L の 3 種類とし、黒画用紙の上に置いたシャーレの様子をタイムラプス撮影し、画像解析ソフト GIMP を用い、渦を形成する線が占める割合を調査した。

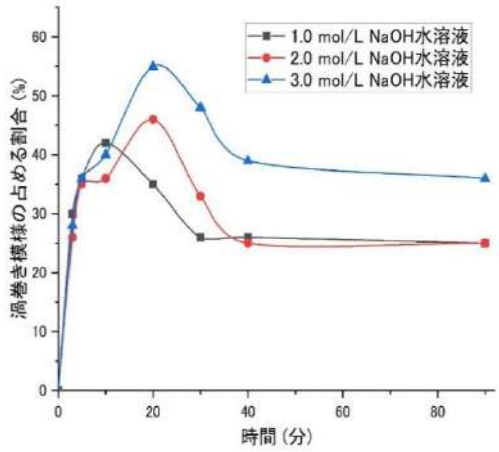


図2　NaOH 水溶液の濃度による渦巻きの割合の経時変化

この結果から、以下のことが判明した。

(1)　水酸化ナトリウム濃度が大きいほど、水酸化アルミニウムの沈殿を多く生じ、渦巻き模様の占める割合は大きい。これは、濃度が大きいほど沈殿を生じやすく、また、寒天内部からアルミニウムイオンが移動しやすいからだと考えられる。

(2)　水酸化ナトリウム濃度が小さいほど、塩基を早く消費し、模様の占める割合が極大になる時間は早い。

(3)　模様の占める割合が極大になる時間付近では、模様の大きさは異なるが、増加速度は概ね一定である。このことは、グラフのピークの位置と、その直前の数分間の傾きが、どれもほぼ等しいということから判断した。

(4)　水酸化アルミニウムが$[Al(OH)_4]^-$として再溶解するため、模様は消失し、最終的には、寒天に渦巻き状の窪みが残って、寒天は白変する。

４．まとめと今後の予定

渦を巻くリーゼガング現象に関心を持ち、調査を行った。渦巻き模様は水酸化ナトリウム水溶液を注いだ 3 分後には確認でき、10～15 分かけて増加し、シャーレを埋め作る。やがて渦巻きがなくなっていき、徐々に表面が白くなってゆく。

渦巻き模様は連続的に変化するため、その割合の変化を、画像解析ソフトで分析する方法を考案した。その結果、よい再現性がみられ、経時変化の説明を行った。

新型コロナウイルス対応で、寒天を作成し、1 条件で 5 回撮影するのに 2 週間を要した。今後は、寒天濃度を変化させたり、障害物を置くなどして調査を継続したい。

参考文献

1)　大和田岬希・志村聡磨・久保田耀木，リーゼガング現象で生じた縞模様を取り出す，駒場東邦化学部，高校化学グランドコンテスト予稿集(2019)

2）片岡弘，渦を巻く沈殿反応，化学と教育，2017 年 6 月号 p. 282-283

塩の溶解熱を利用した水で冷えるプラスチックの開発

沖縄県立球陽高等学校
仲松日菜子
指導教員：中村元紀

研究概要

私は、瞬間冷却材に使われている硝酸アンモニウムに着目し、屋外で簡単に冷たい水を提供できる装置の開発に取り組んできた。各種塩の冷却効果を調べたところ、アンモニウムイオンと硝酸イオンの組み合わせが、最も高い冷却効果を示すことがわかっている。本研究では、硝酸アンモニウムと似た構造をポリマーに取り入れた「水を入れると冷えるプラスチック」の開発を目標とし、炭素部位を持つアミン硝酸塩の冷却性能評価およびポリマーの合成検討を行った。合成したアミン硝酸塩の冷却効果を評価したところ、溶解度の向上を伴ったアニリン硝酸塩が最も冷却を示すことが分かった。そこで、アニリンにポリマー化部位が付いているアミノスチレンに着目し、ポリマー化後、硝酸塩にする反応を試みた。

1. 背景と目的

私は、瞬間冷却材の中に、硝酸アンモニウムと水だけが入っていたことに興味を持ち、電気を使わずに屋外でも簡単に冷たい水を提供できる装置の開発に取り組んできた。各種の塩が水に溶けるときの冷却熱を調べたところ、アンモニウムイオン（NH_4^+）と硝酸イオン（NO_3^-）の組み合わせである硝酸アンモニウムが最も高い冷却効果を示すことが明らかになった。硝酸アンモニウムと似た構造をポリマーに付けることで、「水を入れると冷えるプラスチック」が開発できると考えて取り組むことにした。本研究では１）モノマーとなるアミンの硝酸塩合成、２）合成したアミン硝酸塩の冷却性能評価、３）硝酸イオンを持つポリマーの合成検討の順で取り組むこととした。

2. 方法と結果と考察

まず、アミンの硝酸塩の合成を行った。検討を行った結果、アニリン（ジエチルエーテル溶媒）、ベンジルアミン（冷却した THF 溶媒）、ヘキサメチレンジアミン（メタノール溶媒）、ジエチルアミン（ジクロロメタン溶媒）、トリエチルアミン（ジクロロメタン溶媒）を各種溶媒中で硝酸を加え、硝酸塩を合成したところ、アニリン硝酸塩を最も高い収率（61.0%）で得ることができた。

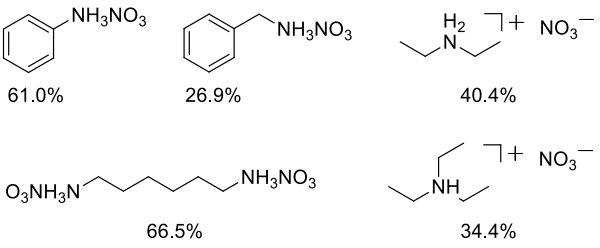


図 1. 合成したアミン硝酸塩の収率

次にアミン硝酸塩を水に溶かした時の温度変化を測定した。壁面が二重構造となっているダブルウォールガラスコップに化合物１ｇと水 10 ml を加え、発砲スチロールを用いて蓋をした後、スターラーと回転子を用いて撹拌した。測定開始時からの温度変化を図２に示す。アニリン硝酸塩が最も低い温度変化を示しており、2.8 ℃の冷却を測定することができた。硝酸塩にする前のアニリンは水には全く溶けなかったが、硝酸塩とすることで水によく溶けることも確認している。

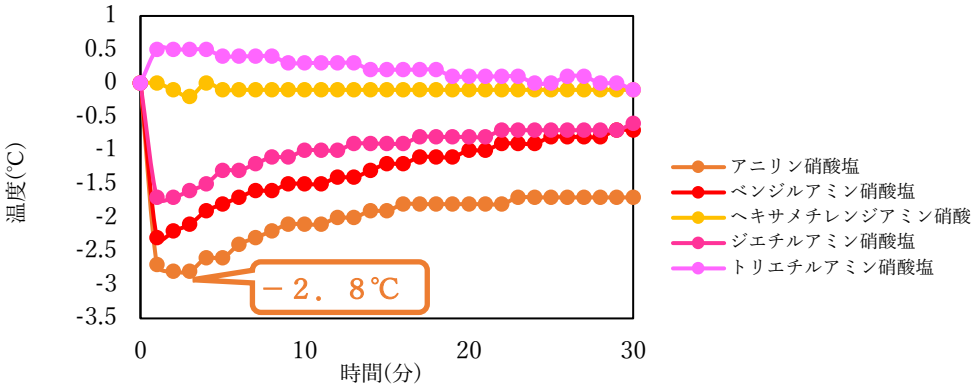


図 2. 塩を水に溶かした時の温度変化

収率、冷却効果共に、アニリン硝酸塩が最適であると判断したため、この部位をもつポリマーの合成検討を行った。１）重合を行った後、硝酸塩にする、２）硝酸塩にした後、重合させるの二つの方法が考えられるが、ここでは１つ目の方法を試みることにした。重合の手法として、ブチルリチウムを使う方法が見つけたため[(1)]、試験的にスチレン３ｇにブチルリチウム 10 滴を加えたところ、爆発的に反応して赤茶色のポリスチレンを得ることができた。次に、トルエン溶媒中、アミノスチレン 0.5ｇにブチルリチウム 0.1ｇを加えたところ、赤褐色の溶液ができた。温めて溶媒除去を行ったが、全て蒸発したため、ポリマーはできていないと判断した。これはブチルリチウムが NH_2 部分と反応してしまったためと考えている。

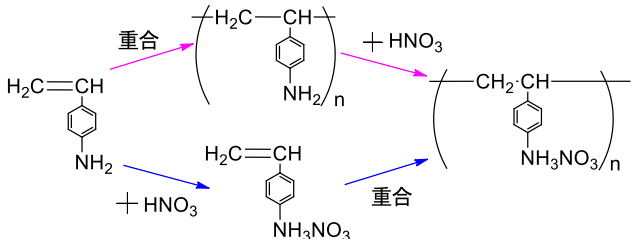


図 3. ポリマーの合成戦略

3. まとめと今後の課題

これまでの結果によって、水には溶解しないアミンを硝酸塩とすることで、水への溶解度が劇的に改善し、溶解した時に冷却効果を示すことを明らかにできた。中でもアニリン硝酸塩は、収率、冷却効果共に最も良い結果を示した。この結果をもとに、ポリマーの合成を、重合、硝酸塩化の順番で試みたが、ブチルリチウムを用いる方法では作ることができなかった。今後は、硝酸塩化させることで、NH_2 部分をなくし、その後、ブチルリチウムを用いてポリマー化する方法を試みる。得られたものは、高い冷却効果が期待できるので、繰り返し使うことのできる「水を入れると冷えるプラスチック」が作れると信じている。

4. 文献

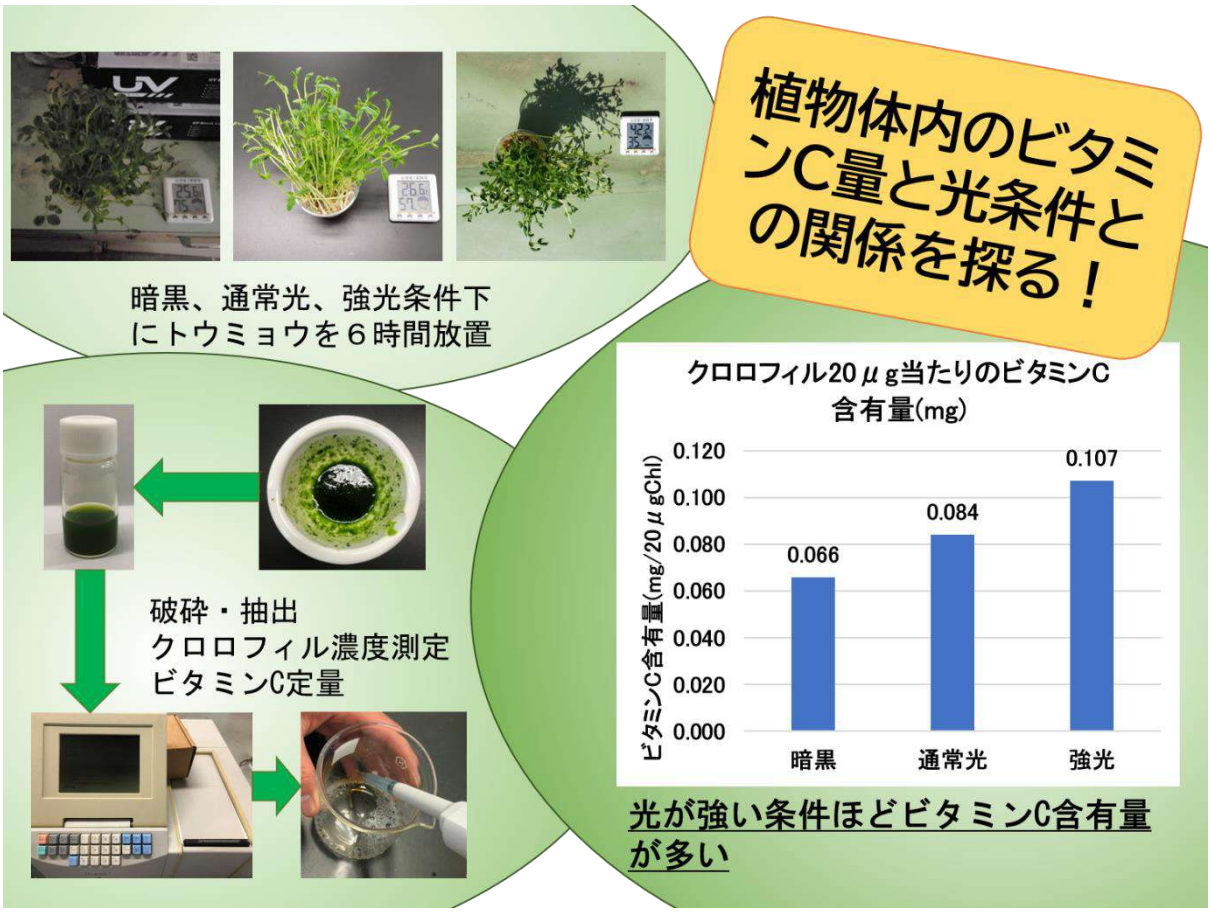
(1) 平尾明，中浜精一，有機合成化学，47(5)，448-456（1989）.

異なる光条件下におけるトウミョウに含まれるアスコルビン酸量に関する研究

愛媛県立松山南高等学校　（ビタミンＣ班）
河瀬茉結・黒田耕生・澤原仁愛・冨田晃宏
指導教員：目見田拓

研究概要

アスコルビン酸(ビタミンC、以下AsA)はヒトにとって必須の化合物であり、毛細血管・歯・軟骨などを正常に保つ働きや日焼けを防ぐ働き、ストレスやかぜなどの病気に対する抵抗力を強める働きを持っている。AsA が不足すると倦怠感や疲労感を引き起こし、欠乏に至るとコラーゲンの不足から壊血病を引き起こすことが知られている。また、伊藤ら[1)]によって、植物と同様の酸素発生型光合成を行うシアノバクテリアに含まれる AsA 量が、光条件によって変わることが示唆された。そこで私たちは、高等植物においても光条件によって AsA 量が変化するのではないかと考え、植物体内の AsA 量と光条件との関係を明らかにすることを今研究の目的とした。AsA が強力な還元剤であることから、ヨウ素デンプン反応を用いて AsA を定量した。その結果、強光条件の植物の AsA 含有量が通常光、暗黒条件の植物の AsA 含有量よりも多いことが分かった。



1. 背景と目的

アスコルビン酸(ビタミン C、以下 AsA)はヒトにとって必須の化合物であり、毛細血管・歯・軟骨などを正常に保つ働きや日焼けを防ぐ働き、ストレスやかぜなどの病気に対する抵抗力を強める働きを持っている。AsA が不足すると倦怠感や疲労感を引き起こし、欠乏に至るとコラーゲンの不足から壊血病を引き起こすことが知られている。

ヒトを含む動物は光合成を行うことができないため、食事から生活に必要なエネルギーを取り込む必要がある。それに対し、植物のような光合成生物は、図 1 に示したように、葉緑体にあるチラコイド膜で水と光を使って電子伝達反応を行う。この反応では光エネルギーが化学エネルギーに変換され、この化学エネルギーを用いることで、ATP といったエネルギーを合成することができるのである。そして、このエネルギーを用いて二酸化炭素を糖に変える炭酸固定反応を行っている。森村ら[3]によると、光合成電子伝達反応によって生じた酸素の一部は、代謝過程において活性酸素と呼ばれる反応性の高い気体へと変化する。本来、活性酸素は免疫を高める効果を持つ気体であるが、過剰に発生した活性酸素は動植物の細胞に損傷を与えてしまい、その有害性が指摘されている。この活性酸素の過剰発生防ぐために活性酸素を除去する役割を担うのが抗酸化酵素と呼ばれる物質で、各組織内に存在している。

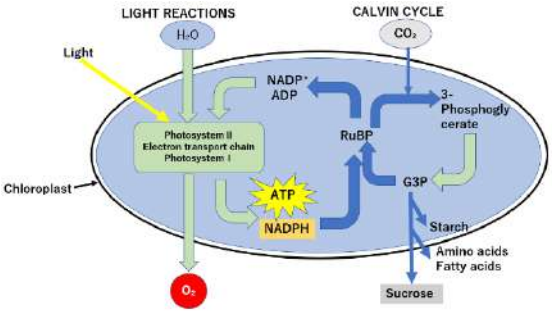


図 1. 植物の葉緑体内における光エネルギー変換反応(光合成電子伝達系)と CO_2 の固定反応[2]

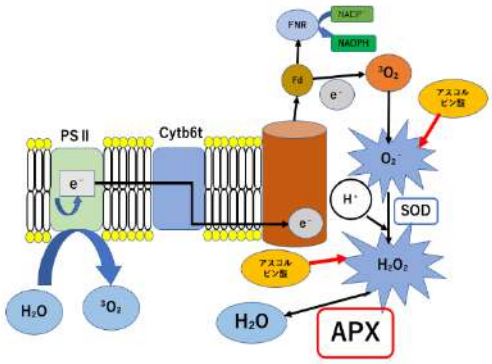


図 2. 電子伝達系における AsA のはたらき[1]

その酵素の一つにアスコルビン酸ペルオキシダーゼ(APX)とよばれる酵素があり、植物は電子伝達反応においてこの APX を用い、AsA から過酸化物へ電子を渡すことで活性酸素を除去している(図 2)。

これらのことから、光条件と植物体内の AsA 量とには密接な関係があると考えた。

また、伊藤ら[1]によって、異なる光条件下で培養したシアノバクテリアに含まれる AsA 定量結果から、AsA 合成に光が関与していることが示唆された。

以上のことから、私たちはシアノバクテリア同様の光合成を行う植物においても AsA 合成に光が関与しているのではないかと考えるに至った。そこで私たちは、植物体内の AsA 量と光条件との関係を見つけることを研究の目的とした。

2. 方法

トウミョウの葉を 1 ㎝角に千切り、乳鉢を使い、10mL の抽出溶媒(pH=7.0,0.1mol/L リン酸緩衝液:10%NaCl 水溶液=1:1)を徐々に加えながら破砕し、トウミョウ破砕液を得た。そして、細胞片を除去するために、破砕液のろ過を行い、ろ液を、室温(25℃)、5590g で 5 分間遠心分離(VMS VS-100N)して、その上澄み液を別の容器に移して AsA 抽出液とした。その後、200 μL の AsA 抽出液に、最終濃度が 80%になるように 800 μL のメタノールを加えて、ボルテックスミキサーで 20 秒ほど撹拌して色素を抽出した後、室温(25℃)、5590g で 5 分間遠心分離(VMS VS-100N)した。分光光度計(Hitachi U2001)を使って、遠心分離後の上澄み液の波長 665nm の吸光度を測定し、下記の計算式でクロロフィル濃度(単位は mgChl/mL)を見積もった。

$$[Chl] = \frac{665nmの吸光度}{79.95} \times 希釈率$$

1000 μL の AsA 抽出液と 1000 μL のデンプン溶液を混合した溶液に、マイクロピペットを使って、ヨウ素溶液を滴下し、酸化還元滴定により、AsA 抽出液の AsA 定量を行った。

終点の判断については、先行研究によって示されたヨウ素でんぷん反応の青色の波長である 582nm の波長に注目し、この波長における吸光度の変化から求めた。これによって、より定量的な実験を行うことが可能になった。

滴下したヨウ素溶液の量から、それぞれの AsA 抽出液に含まれる AsA 量を算出するために、検量線を作成した。その結果を図 3 に示した。近似曲線を求めると下記の直線①の式が与えられた。

直線①: $y = 3.6965x$

こうして、ヨウ素の滴下量から AsA 含有量を算出することが可能になった。

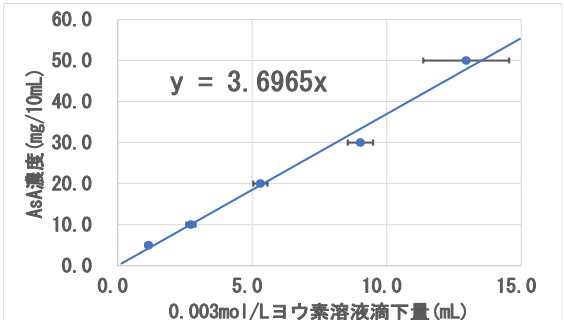


図 3. AsA 検量線

3. 結果

次に、トウミョウに含まれる AsA 量を調べるために、ヨウ素溶液を 1.0ml 滴下するごとに資料溶液の 582nm の吸光度の値を測定した。582nm の波長は先行研究によってヨウ素でんぷん反応の青色の波長であることが示されている。

私たちは、吸光度の値が 0.45 を超えたところを終点と定め、この時に滴下したヨウ素の量を図 4 から得た。終点までに滴下したヨウ素溶液の量は暗黒条件下では 0.178mL、通常光条件下では 0.228mL、強光

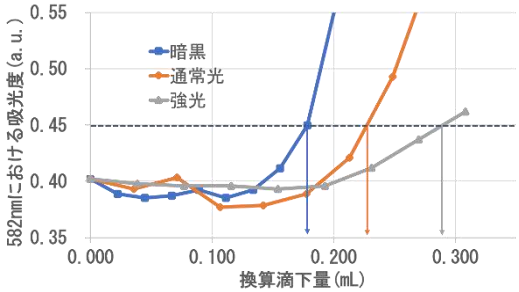


図 4. 582nm の波長における吸光度変化とヨウ素液滴下量の関係(滴下量は 20 μgChl 当たりの 0.0030mol/L のヨウ素溶液の滴下量に換算している。)

条件下では 0.290mL であった。

滴下したヨウ素溶液の量から、図 3 の検量線を用いに含まれる AsA 量を算出した。直線①により求めた AsA 量を表1にまとめた。表1には、通常光条件下における AsA 量を 100 とした時の相対的な AsA 量も示した。

表 1. 各光条件におけるヨウ素溶液滴下量と AsA 量の関係

光条件	ヨウ素換算滴下量	AsA量 /mL	相対値
暗黒	0.178 mL	0.066 mg	78%
通常光	0.228 mL	0.084 mg	100%
強光	0.290 mL	0.107 mg	127%

4. 考察、まとめ

本研究では、暗黒条件下に置くことで、トウミョウ中の AsA 量が減少し、強光条件下に置くことでトウミョウの AsA 含有量が増加した。

まず、AsA は図 5 に示すような経路から合成されることが知られている [4]。この経路で葉出発点は光合成産物である D－グルコースから合成されたものである。したがって、光合成が行われなければ、AsA 合成の出発点となる物質が作られないことが分かる。また、田畑ら [5]によって、AsA は活性酸素の除去に加え、細胞壁の形成や細胞分裂・伸長などに使われることが示された。すると、活性酸素の発生がない暗黒条件下でも AsA は細胞壁の形成や細胞分裂・伸長などに使われることが分かる。以上より、暗黒条件下では通常光条件下よりも AsA 量が減少すると考えられる。

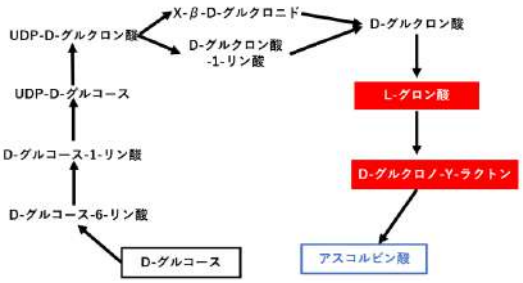


図 5. 植物の AsA 合成経路の概略 [4]

伊藤ら [1]によると、強光条件では通常光条件に比べて多くの活性酸素が発生する。故に、活性酸素除去のために通常光条件よりも AsA 生成量が大きくなり、結果的に強光条件下に置いたトウミョウのほうが通常光条件下に置いたトウミョウよりも AsA 含有量が多くなると考えられる。

以上のことから、本研究では、光は光合成生物の AsA 生合成のスイッチとして働くために AsA 含有量を増やすことが明らかになった。AsA の生合成経路はまだまだ不明な点が多いが、これらの生合成に関わる遺伝子発現には光がスイッチになっている可能性が考えられる。

5. 文献

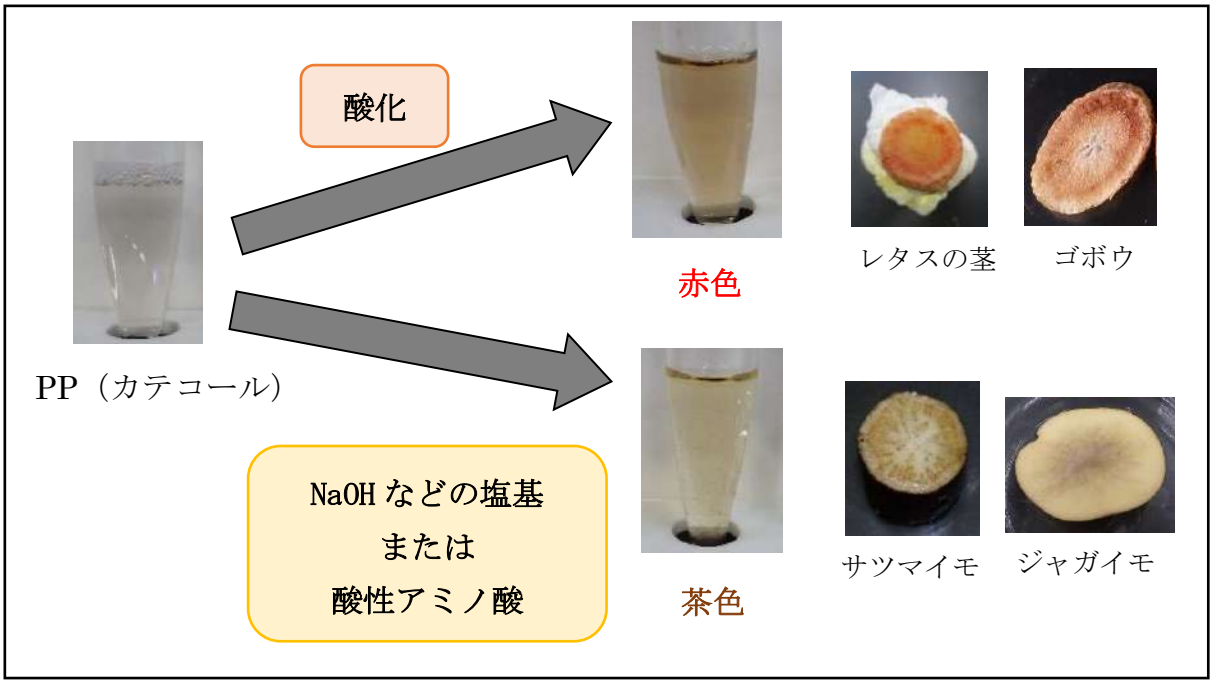
1. 伊藤祐希、藤原諒「異なる光条件下におけるシアノバクテリアに含まれるアスコルビン酸量に関する研究」(2019)
2. Buchanan, B.B., Gruissem, W., &Jones, R. L. (2000). Biochemistry & molecular biology of plants (Vol. 40). Rockville, MD: American Society of Plant Physiologists.
3. 森村洋子「植物はなぜビタミン C を多量に合成するのか」(2017)
4. 小山昌子、松浦能行「光合成生物におけるアスコルビン酸生合成研究の新展開」(2011)
5. TABATA K. Generation and properties of ascorbic acid-deficient transgenic tobacco cells expressing antisense RNA for L-galactono-1, 4-lactone dehydrogenase. Plant J. (2001) vol.27, p.139-148.

なぜ野菜切断面の変色の色は野菜の種類によって異なるのか？

玉川学園高等部
長谷川楓果
指導教員：木内美紀子

研究概要

野菜の切断面が、レタスやゴボウのように赤色になるものと、リンゴやジャガイモのように茶色になるものがあることに興味をもった。切断面の変色は、ポリフェノール（PP）の酸化によるものであるが、その他の条件の違いによって変色の色が異なるのではないかと考え、検証した。まず、PP の酸化とは別にメイラード反応が起きる場合に、茶色になりやすくなるのではないかと考え、検証した。その結果、野菜の pH や常温で放置することを考えると、保存中の野菜でメイラード反応は起きないことが分かった。次に、PP の酸化にアミノ酸が関係しているのではないかと考え、検証した。PP（カテコール）に様々なアミノ酸を添加したり、酸塩基を添加して pH を変えたりして放置した。その結果、添加するアミノ酸の種類や pH によってカテコールの変色の色が変わった。カテコール水溶液を放置すると赤色になるが、酸性アミノ酸または塩基性物質を添加して放置すると茶色に変色する傾向が見られた。



＜目的＞

私は今まで、野菜切断面の変色原因について研究を行ってきた。いずれも、ポリフェノール（PP）が酸化されるためであることがわかった。一方で、赤色に変色する野菜と茶色に変色する野菜があることに興味を持った。この原因を探るとともに、野菜の変色メカニズムを解明しようと思い、本研究を始めた。

【実験 1　PP とアミノ酸は別の反応をしているのか
～野菜切断面でメイラード反応は起こるのか～】

PP の酸化とは別にメイラード反応が起きる場合に、茶色になりやすくなるのではないかと考え、検証した。メイラード反応は、糖とアミノ酸の存在下、アルカリ性条件で加熱すると起こるのが一般的である (1)。野菜中に糖とアミノ酸は存在するが、pH と温度が野菜を放置する条件と一致していない。そこで、pH と温度を野菜が放置されるときの条件に揃え、メイラード反応は起きるのかを確かめた。

方法：①1.0%フルクトース水溶液（糖）と、1.2%グリシン水溶液（アミノ酸）を混合した (2)。

② ①の混合液に、pH5 と pH6 に調整した塩酸と、pH10 の飽和炭酸ナトリウム水溶液を添加して pH を調整したのち、90℃で 30 分加熱した（表 1）。

③ ①の混合液に、飽和炭酸ナトリウム水溶液を添加して塩基性にしたのち、温度を変えて放置した（表 2）。

結果：　表 1　pH の影響

	pH5	pH6	pH7	pH10
30 分後				
	変色なし			変色○

表 2　放置温度の影響（※90℃のみ 30 分後の様子）

	4℃	室温	40℃	90℃※
6 週間後				
	変色×	変色×	変色△	変色○

考察：野菜の pH は主に 5～7 であるが、その pH ではメイラード反応は起こらなかった。また、一般的に野菜が保存される温度である冷蔵庫の温度（4℃程度）や室温でも検証を行ったが、こちらも反応しなかった。これらの結果から、保存中の野菜では、メイラード反応は起こらないと考えられる。よって、PP とアミノ酸はそれぞれ別の反応を起こしているわけではなく、互いに関与していると推測される。

【実験 2　PP の酸化にアミノ酸は関係しているのか】

PP の酸化にアミノ酸が関係しているのではないかと考え、検証した。PP としてカテコールを

用いて、様々なアミノ酸を添加したり、酸塩基を添加して pH を変えたりして放置し、観察した。

方法：①飽和カテコール水溶液に、野菜に含まれるアミノ酸[3]を加え、酸素封入後、室温で放置した。

②変色した試料の色を測定するために、それぞれの RGB 値をペイント 3D で読み取り、HSV 値の H の値を求めた[4]。HSV 値の H は、色を色相で表したものである。

＜H の値の計算方法[4]＞

R が最大値の場合　色相 H＝60×((G－B)÷(MAX－MIN))

G が最大値の場合　色相 H＝60×((B－R)÷(MAX－MIN))+120

R が最大値の場合　色相 H＝60×((R－G)÷(MAX－MIN))+240

3 つとも同じ値の場合　色相 H＝0

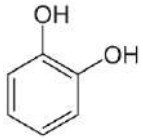


図 1　カテコール

結果：　表 3　6 日後における RGB 値と H 値

添加したアミノ酸	control (カテコールのみ)	アルギニン	アスパラギン酸	グルタミン酸
6 日後				
R	143	31	191	163
G	126	20	187	145
B	110	16	162	99
H	29.1	16	51.7	43.1
H から判断した色	**赤色**	**赤色**	**茶色**	**茶色**

考察：PP にアミノ酸を加えると、赤色に変色するものと茶色に変色するものがあった。H 値は値が小さいほど赤色に近いことを示すため、何も添加していないカテコールのみの場合と塩基性アミノ酸であるアルギニンを加えたものが赤色に変色したこと、酸性アミノ酸であるアスパラギン酸・グルタミン酸を加えたものが茶色に変色したことがわかる。このことから、添加するアミノ酸によって変色の色が異なることが分かった。これは、pH による影響ではないかと考えて、実験 3 で検証した。

【実験 3　PP の酸化は pH が関係しているのか】

方法：①カテコール水溶液に酸性の水溶液（塩酸、酢酸）や塩基性の水溶液（アンモニア水、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム）を加えて、酸素を封入後、室温で放置した。

②7 日後の色を、実験 2 と同様に RGB 値から HSV 値の H の値を求め、判断した。

結果：　表 4　酸・塩基によるカテコールの変色への影響

添加物	HCl	CH_3COOH	H_2O	NH_3	KOH	NaOH
7 日後						
R	131	123	120	136	122	96
G	120	110	101	128	106	80
B	114	100	88	115	82	59
H	21	26	24	37	36	34
色	**赤色**	**赤色**	**赤色**	**茶色**	**茶色**	**茶色**

考察：カテコールに酸（HCl・CH_3COOH）を加えたものは赤色に、塩基（NH_3・KOH・NaOH）を加えたものは茶色に変色した。この結果から、実験 2 のアミノ酸の pH と色の関係とは逆の現象が起きていることがわかった。アミノ酸が PP の酸化に及ぼす影響と、酸塩基が PP の酸化に及ぼす影響は、原因が違うのだと考えられる。論文を調べると、カテコールは酸性条件下では酸素と反応しにくいという報告がある[5]。そのため、pH が低いと反応が進行しにくく赤色に見え、pH が高いと PP の酸化が促進され茶色になると考えられる。また、別の文献では、加熱状態だとカテコールから生じたキノンがアミノ酸と反応すると考察されている[6]。今回の実験では加熱はしていない、また、アミノ酸の違いによる影響については考察されていないため、カテコールとアミノ酸の反応については、更に検討していきたい。

＜結論＞

野菜の変色には、PP とアミノ酸が直接関係している。PP（カテコール）は酸化されると赤くなるが、酸性アミノ酸もしくは塩基性の物質が存在すると茶色に変色する傾向が見られた。pH による影響と、アミノ酸による影響は別の理由だと考えられるため、今後は、そのメカニズムを解明していきたい。

＜参考文献＞

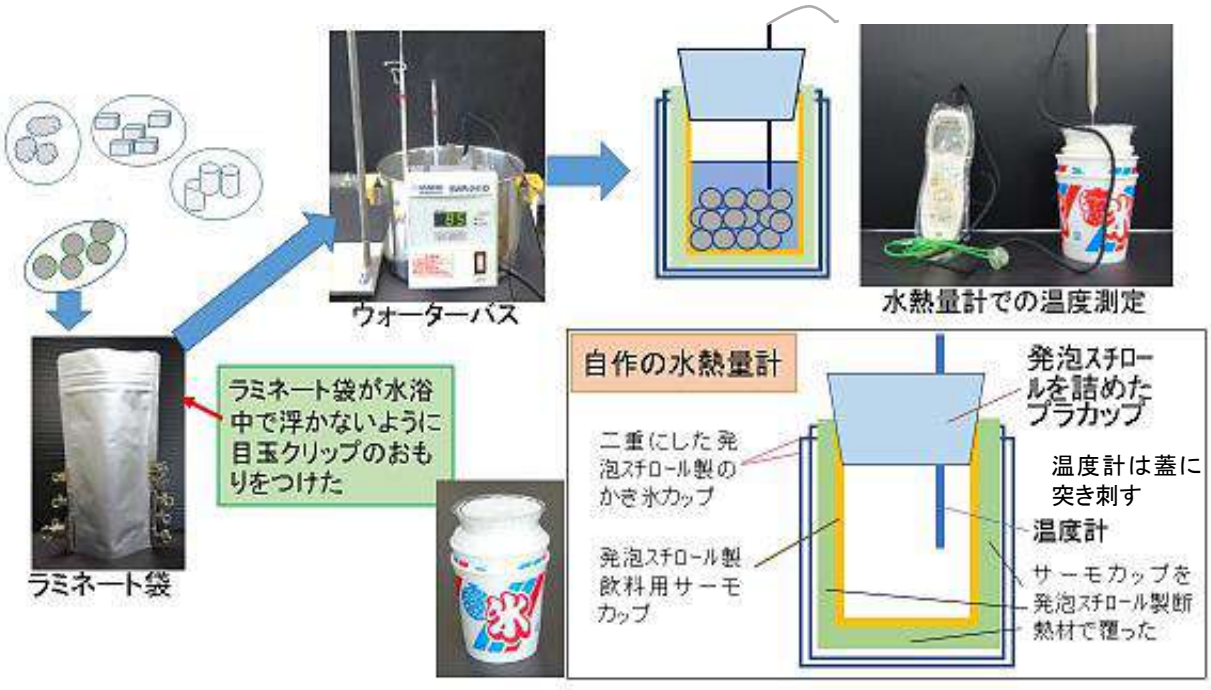
（1）木村進・中林敏郎・加藤博通「食品の変色の化学」第 4 章　（2）兵庫県立宝塚北高等学校 化学部「ホットケーキはなぜ褐色なのか～スクロースのメイラード反応とカラメル化反応に関する研究～」
（3）文部科学省「食品成分データベース」https://fooddb.mext.go.jp/　（4）PEKO STEP「RBG と HSV・HSB の相互変換ツールと変換計算式」https://www.peko-step.com/tool/hsvrgb.html
（5）大村浩久・尊田民喜・井上浩輔「リンゴ酵素―カテコール系による褐変に対する pH の影響」
（6）三谷璋子「ポリフェノール化合物の加熱による褐変反応について（第 1 報）」

さまざまな種類と形状の金属の比熱をアルミのラミネート袋を用いて測定する方法

富山県立富山中部高等学校（スーパーサイエンス部）
西保秀一・横山愛子・森山和・曽我部景虎
指導教員：浮田直美

研究概要

水熱量計を用いた比熱測定を行うとき，試料の質量が小さいと水温の変化も小さく，誤差が大きくなる。そこで，細かな金属の測定方法として，一つの袋に数多く入れて質量を増やし，まとめて温めることで比熱が測定できないかと考えた。そこで，アルミのラミネート袋に様々な形状の金属を複数個入れて，高温のウォーターバス内にその袋を浸ける加熱方法を試みた。この方法だと加熱中の試料に水が付着せず，袋内の金属は短時間で一定の高い温度になった。水熱量計は身近な発泡スチロール材料を用いて作製した。測定したアルミニウム，スズ，銅，チタン，銀，ケイ素の比熱の値は文献値にかなり近い値が得られた。さらに，ラミネート袋に付着した水が水熱量計に混入しないように，二重にしたラミネート袋の内側に試料を入れ，内側の袋をすばやく取り出す方法も試みた。温水と反応する金属マグネシウムは氷-NaCl の寒剤中で−17℃に冷却し，水熱量計の水温を下げる方法でその比熱を測定できた。



２．実験方法・結果・考察

Ⅰ　水熱量計の作製とその保温性

○作製に用いた材料
・発泡スチロール製サーモカップ
・発泡スチロール製かき氷用カップ
・発泡スチロールを詰めた PET カップ容器
・水道管凍結防止用断熱材

発泡スチロールで覆った水熱量計を作製した(graphical abstract の図)。室温下で 53.2℃の水が，20 分後に 3.9℃しか低下しなかったので，保温性は高いと言える(図 1)。

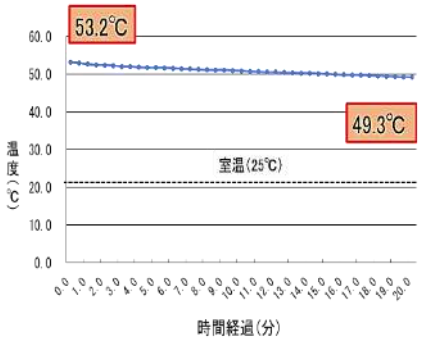


図 1 水熱量計内の水の温度変化

Ⅱ　さまざまな形状の金属の比熱測定

○比熱を測定した試料
・アルミニウム　①粒状;和光純薬,②片状 20mm×10mm;半井化学薬品,③水熱量計用分銅,80g)
・スズ(箸置き「花ばな」錫 100%;能作)　・銅(水熱量計用分銅,80g)　・鉄(水熱量計用分銅,80g)
・チタン(球状;ケニス)　・銀(板状 10×10mm;ケニス)　・ニッケル(板状;ケニス)15×45mm
・ケイ素(塊状;片山化学工業)　・マグネシウム(板状，ケニス株式会社)15×45mm
・ステンレス球　材質 SUS304　サイズ 1/2 インチ

○使用した材料と機器
・ラミジップⓇ スタンドタイプ AL-10，AL-8　PET/AL/PE 製 (生産日本社)
・ウォーターバス (SANSYO SWR-241D)　・電子天秤：最小表示 0.01g
・防水型デジタル温度計セーフティサーモ SN3000：水熱量計内の水温測定用
・防滴型温度計 CT-280WR：ラミネート袋内の金属の温度測定用

［実験 1］加熱による比熱の測定

Al(状粒・片状・分銅)，Sn，Cu，Fe，Ti，Ag，Ni の 7 種類の金属と Si の比熱を測定した。

〈方法〉
① 水温変化が 2℃以上になるように，既知の比熱データを基に，試料の質量や水の量を決める。
② 質量を量った試料をラミネート袋に入れ，ウォーターバス(約 90℃)で温める。
③ 室温よりも低い温度に冷やしたイオン交換水の質量を量り，水熱量計に入れる。
④ 温度が一定になったラミネート袋内の試料を水熱量計にすばやく入れ，ガラス棒で混ぜてふたをして，水温を 30 秒ごとに測定する（6～25 分間)。

〈結果〉

例として，分銅 Fe と粒状 Al の実験における水熱量計内の水の温度変化を図２に示した。熱伝導率〔W/(m・K)〕が 226～237 と高い Al では水熱量計に入れるとすぐに最高温度に達した。一方，Fe の熱伝導率は 72～80.4 と低いので，ある程度時間が経過すると最高温度に達した。自作水熱量計の保温性は高く，どの金属でも上昇した水温はほぼ一定であったので，一定値となった温度を用いて比熱を計算した(表１)。測定値は定圧モル比熱にも換算した。物質の原子量は理科年表の値[(3)]を使用し，水の比熱は 4182〔J/(kg・K)〕として計算した。

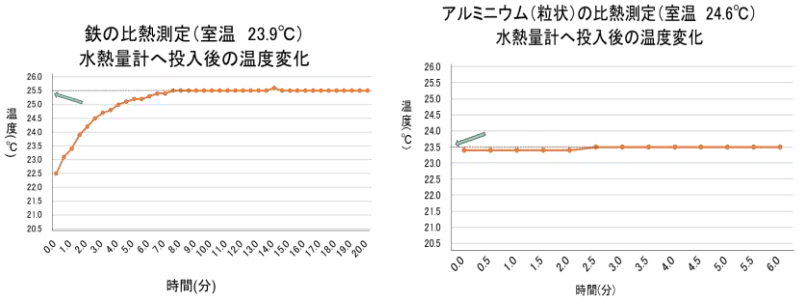


図２　鉄とアルミニウムの実験における水熱量計内の水の温度変化

〈考察〉

片状 Al，板状 Ni，腐食が進みやすい Fe 以外の 6 種類の元素の単体の比熱は文献値(1)にかなり近い値になった。また，常温付近における多くの固体金属の定積モル比熱(定圧モル比熱とほぼ同じ値)は，3R=25〔J/(mol・K)〕に近い値であるという Dulong-Petit の法則(2)も確かめられた。

表1　実験1の結果から算出された比熱　単位〔J/(kg･K)〕

比熱	Al		Sn	Cu	Fe	Ti	Ag	Ni	Si
文献値(1)		900	226	385	461	528	234	440	678
測定値	粒状(多数個)	880	230	390	420	520	240	480	680
	片状(複数枚)	1100							
	分銅(1個)	880							

定圧モル比熱〔J/(mol･K)〕	24	27	25	23	26	26	28	19

[実験 2] 冷却による比熱の測定 -アルミニウム(粒状)を用いた実験-

加熱に適さない金属も測定できるように，食塩と氷を混合した寒剤(約－20℃)を用いて冷却した固体が温まる時の温度変化から比熱を測定する方法を考えた。極低温だと金属の比熱は小さくなるが，－20℃ならば室温での比熱の値と大きな違いはないと考えて計算を行った。

〈方法〉

① アルミニウム(粒状)の質量を量り，ラミネート袋に入れ，-18℃の冷凍庫で冷やす。
② クーラーボックス真ん中にラミネート袋を入れる缶を設置する。
③ 氷と食塩を混ぜて寒剤を作り(-20℃)，クーラーボックス全体に流し込む。缶の中には寒剤の液体（-20℃）だけを入れる
④ クーラーボックス内の液体の寒剤の入った缶に，冷却したアルミニウムの入ったラミネート袋を入れ，低温を保つ
⑤ アルミニウム(粒状)の温度が安定したら，量りとったイオン交換水の入っている水熱量計にすばやく入れ，ガラス棒でかき混ぜる
⑥ 温度変化を 30 秒ごとに測定する（測定時間 6 分）

図 3　寒剤での冷却

〈結果〉

アルミニウム(粒状)の比熱は970〔J/(kg・K)〕と求められ，文献値900〔J/(kg・K)〕からのずれは，加熱実験よりも大きかった。

〈考察〉

加熱，冷却どちらの方法でも，ラミネート袋から金属を投入する際，ラミネート袋に付着した水や寒剤溶液が水熱量計へ混入することも誤差の要因の一つになる。実験２では寒剤溶液に多量の Cl^- が含まれるので，熱量計の中にどれだけ Cl^- が混入したか，沈殿滴定のモール法(4)で定量した。その結果，ラミネート袋に付着した寒剤溶液約 0.76mL が熱量計の水に混入し，1.5%程度の誤差が生じると算出された。実験２の文献値との差は，寒剤溶液の混入だけでは説明できないが，この付着溶液混入による誤差を無くそうと考えた。アルミニウムのラミネート袋は熱伝導性が高いので二重にしてもすぐに温まるので二重にして，水がついていない内側の袋に入れた金属を熱量計に投入することで，測定誤差が減るのではないかと考え，再度粒状アルミニウムの実験を行った。かき混ぜは，ガラス棒ではなく水が付着しにくい撥水性のあるテフロン棒を用いた。

[実験 3]　二重のラミネート袋を用いた加熱による測定 -アルミニウム(粒状)を用いた実験-

粒状アルミニウムは二重にしたラミネート袋の内側の袋に入れ(図４)，この二重袋をウォーターバスで加熱した。内側のラミネート袋の両サイドにタコ糸を通し，内側の袋を素早く取り出せるようにした。

図 4　二重にしたラミネート袋

〈結果〉

アルミニウム(粒状)の比熱は文献値に近い 888〔J/(kg・K)〕になった。

［実験４］冷却によるマグネシウムの比熱測定

〈方法〉

マグネシウムはイオン化傾向が大きい金属なので，90℃にして水熱量計に入れると，水と化学反応する可能性が高い。また，金属の腐食を進める Cl^- も水熱量計に混入させたくない。そこで，二重のラミネート袋の内側の袋に板状マグネシウムを入れ，実験２の冷却方法で比熱を測定した。

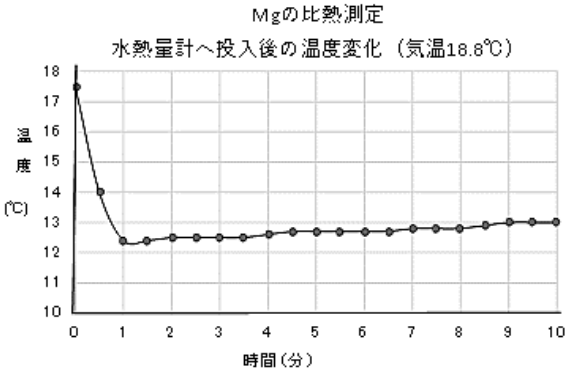


図 5 Mg の実験における水熱量計内の水の温度変化

〈結果〉

室温は18.8℃だったので熱量計の水温が，0.063［K/min］の割合で上昇した(図５)。時刻0分に外挿した水温は12.3℃になるので，この値を用いると，マグネシウムの定圧モル比熱は24.5〔J/(mol・K)〕と計算され，文献値[3] 24.8〔J/(mol・K)〕に近い数値となった。この方法でマグネシウムの比熱を計測することができた。

［実験５］二重のラミネート袋を用いた比熱測定の精度-アルミニウムとステンレスの比熱測定-

アルミニウムは熱伝導率の高い金属なので，水熱量計に投入する時に外部に奪われる熱による誤差が生じやすい。そこで，本実験の精度を評価するために，熱伝導率が Al よりも小さく，錆びにくく，水中に投入しやすい球状のステンレス球を用いた比熱測定を複数回行った。測定方法は実験 3 の二重ラミネート袋を用いた加熱方法で行い，アルミニウム粒での結果と比較した。

表 2　実験精度の比較

金属	Al	ステンレス (SUS304)
熱伝導率 〔W/(m・K)〕	226～237	16

アルミニウム(円柱粒)

文献値[1] 〔J/(kg・K)〕	1回目	2回目	3回目
900	899	944	966

ステンレス球

文献値[5] 〔J/(kg・K)〕	1回目	2回目	3回目	4回目
500	511	496	506	513

	アルミニウム粒	ステンレス球
精度	3.6%	1.5%
確度	4.0%	1.3%

・精度は測定値のばらつき
・確度は文献値との差

〈結果と考察〉

ステンレス球の結果から，熱伝導率の低い金属であれば，実験３の二重ラミネート袋と自作水熱量計を用いることで，精度・確度の良い比熱測定が可能である。

３．結論

固体物質の比熱の測定において，その物質がさまざまな形状だったり，複数個だったりしても，アルミのラミネート袋の中に試料を入れ，すばやく水熱量計に投入することで，文献値に近い比熱の値をだすことができる。また，二重のラミネート袋にすると，ラミネート袋に付着した溶液の水熱量計への混入を防げる。高温での比熱測定が難しい金属は，アルミのラミネート袋に入れた金属を低温の溶液槽で冷やして，水熱量計の温度低下を測定することで比熱測定が可能である。

４．今後の課題と展望

本実験方法で，まだ測定していない金属，合金，半導体などの比熱を測定していく予定である。

５．参考文献

(1) 八光電機ホームページ 各種物質の性質
(2)「Dulong-Petit の法則」http://www.nucleng.kyotou.ac.jp/people/ikuji/edu/matsci/dulong.html
(3)「理科年表2020」国立天文台編　丸善
(4) ｻｲｴﾝｽﾋﾞｭｰ 化学総合資料 四訂版 実教出版
(5) ステンレスとは　「他の材料との比較」　ステンレス協会
http://www.jssa.gr.jp/contents/about_stainless/key_properties/comparison/

Ce を使った BR 振動反応の初期誘導時間の研究

大阪桐蔭高等学校 （理科研究部）
小西勇瑠、櫻本直彰、大西直樹
指導教員：有馬実・木下光一・中島哲人

研究概要

BR 反応は一般的に Mn(II)が使われることが多いが、今回は Ce を使った BR 振動反応の初期誘導時間の変化を考察しました。この研究は 5 種類(KIO_3、H_2SO_4、H_2O_2、マロン酸、硝酸セリウム(Ⅲ)の試薬のみを使い、その試薬を入れた時から反応が起きるまでの時間(初期誘導時間)がそれぞれの濃度を変えると初期誘導時間も変化したのでその変化は試薬とどのような関係があるのかを考え、下記のように試薬の濃度をそれぞれ変えて調べました。

その結果、試薬の濃度を変化させると初期誘導時間の逆数が KIO_3 と H_2O_2 の濃度に比例することがわかり、マロン酸の濃度を変えても変化しなかったと分かりました。

また、この振動反応の初期誘導時間は KIO_3 の中に不純物として微量に KI が含まれておりその濃度によっても変化するのだろうとも考えました。そうすると、KIO_3 の濃度を薄めると KIO_3 中に含まれる KI の濃度まで薄まるので初期誘導時間は長くなりました。

今後の課題として、KIO_3 の試薬の純度と初期誘導時間の関係を調べたいです。

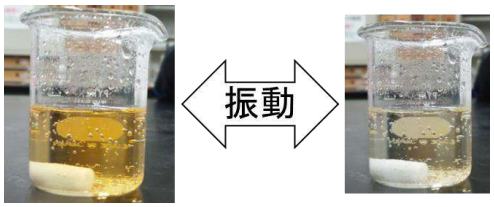


写真１　振動の様子

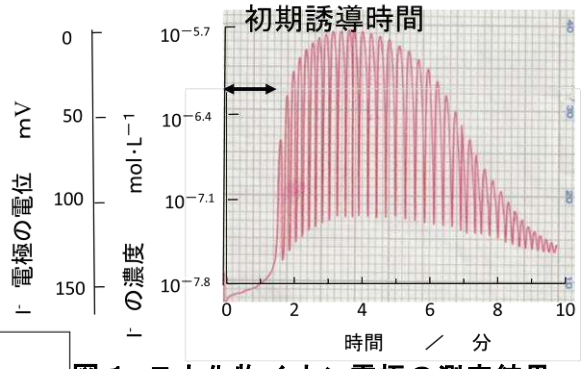


図１　ヨウ化物イオン電極の測定結果

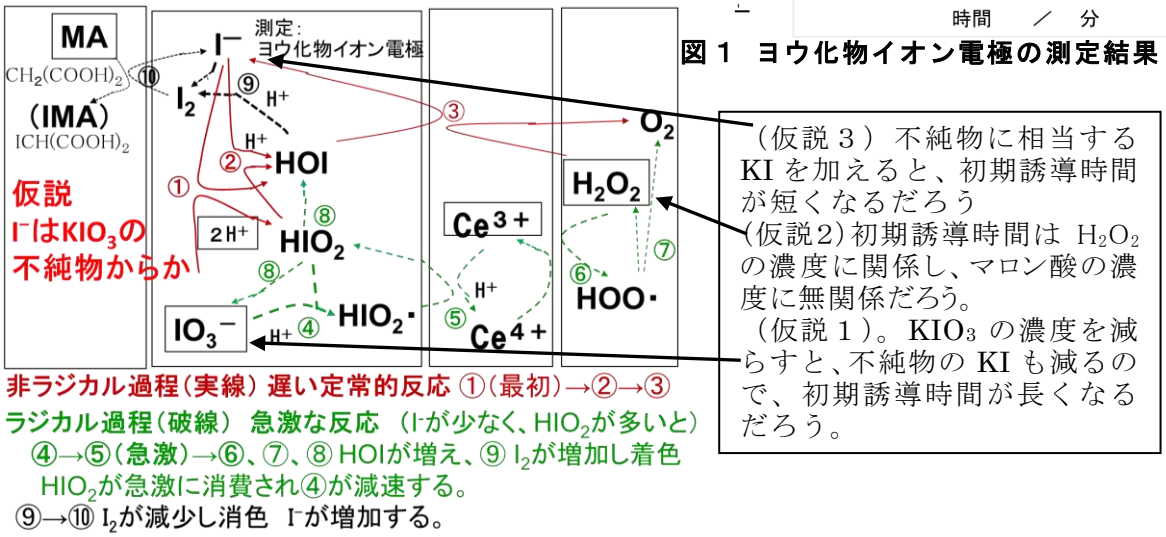


図２　Ce を使った BR 振動の反応機構（反応は文献１より）

１．背景と反応機構　振動反応には、臭素酸塩を用いた BZ(Belousov-Zhabotinsky）反応とヨウ素酸塩を用いた BR（Briggs-Rauscher）振動反応が有名である。[1)]　BR 反応では Mn（Ⅱ）が使われることが多いが、Ce(Ⅲ)も使用できることがわかっている。[2)]

全体の化学反応式 $IO_3^- + 2H_2O_2 + CH_2(COOH)_2 + H^+ \rightarrow ICH(COOH)_2 + 2O_2 + 3H_2O$

1）$IO_3^- + 2H_2O_2 + H^+ \rightarrow HIO + 2O_2 + 2H_2O$

非ラジカル過程：遅い反応　I^-が多い場合

$IO_3^- + I^- + 2H^+ \rightarrow HIO_2 + HIO$　…①

$HIO_2 + I^- + H^+ \rightarrow 2HIO$　…②

$2HIO + 2H_2O_2 \rightarrow 2I^- + 2O_2 + 2H^+ + 2H_2O$　**…③**

ラジカル過程：速い反応　I^-が少ない場合

$IO_3^- + \underline{HIO_2} + H^+ \rightarrow 2IO_2\cdot + H_2O$　…④

$IO_2\cdot + 2Ce^{3+} + 2H^+ \rightarrow \underline{HIO_2} + 2Ce^{4+}$　…⑤

$Ce^{4+} + H_2O_2 \rightarrow Ce^{3+} + H^+ + HOO\cdot$　…⑥

$2HOO\cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2$ …⑦　$2HIO_2 \rightarrow IO_3^- + HIO + H^+$…⑧

2）$HIO + CH_2(COOH)_2 \rightarrow ICH(COOH)_2 + H_2O$

$I^- + HIO + H^+ \rightarrow I_2 + H_2O$　…⑨褐色

$I_2 + CH_2(COOH)_2 \rightarrow ICH(COOH)_2 + H^+ + I^-$　…⑩無色

なぜ振動するのか、非常に複雑である。I^-イオンが多いと、定常的な非ラジカル過程（図の実線①, ②, ③）が支配的である。①②の反応により I^-がしだいに少なく、HIO_2 が多くなると、ラジカル過程（図の破線④,⑤,⑥,⑦,⑧）が支配的になる。④と⑤の反応により急激に $HIO_2\cdot$、HIO_2 の濃度が増加する。結果的に⑧の反応により HIO が、さらに⑨の反応により I_2 の濃度が増加し、溶液が褐色になる。ただし、HIO_2 が急激に消費され、④の反応が減速する。

I_2はマロン酸で還元（⑩）され、I_2の色が消え、I^-が多くなり、HIO_2が少なくなると、再び非ラジカル過程が支配的になる。ラジカル過程の支配が間欠的に起こるために、溶液の I_2 の着色消色が振動する。

２．研究目的　概念図（最初のページ図2）の□で囲んだ5種類（マロン酸 MA、ヨウ素酸カリウム、硫酸、硝酸セリウム（Ⅲ）、過酸化水素）しか試薬として加えない。BR 振動反応は、非ラジカル過程の①（$IO_3^- + I^- + 2H^+ \rightarrow HIO_2 + HOI$）から始まっている。KI はどこからきたのか疑問に思った。ヨウ素酸カリウムの試薬の中に、不純物として微量に KI が含まれていたため、①の反応が起きるのだろうと仮説を立てた。

この振動反応はすぐに起きない。振動が起きるまでの時間を初期誘導時間という。初期誘導時間が不純物として微量に含まれている KI の濃度に関係するのではと考えた。

（仮説1）KIO_3 の濃度を減らすと、不純物の KI も減るので、初期誘導時間が長くなるだろう。

（仮説2）初期誘導時間は⑥の反応の H_2O_2 の濃度に関係し、⑩の反応のマロン酸の濃度に無関係だろう。

（仮説3）不純物に相当する KI を加えると①の反応が起こり、初期誘導時間が短くなるだろう。

３．研究方法

＜試薬＞　ヨウ素酸カリウム、硫酸、過酸化水素、マロン酸、硝酸セリウム（Ⅲ）、ヨウ化カリウム

＜器具＞　50mL ビーカー、マグネチックスターラー、撹拌子、ヨウ化物イオン I^-選択性電極（8004-10C 堀場製作所）、ORP（酸化還元電位）電極（9300-10D 堀場製作所　外側端子の Ag／AgCl を比較電極として使用）、ペンレコーダー（日本電子科学　U-228-1P-500）、テスター、

＜実験方法＞**A 液**　0.075mol/L KIO_3　1.61 g を純水に溶かし、全量 100 mL

B 液　0.50 mol/L 硫酸　純水に濃硫酸 2.78 mL、全量 100 mL

C 液　5.0 mol/L H_2O_2　35%　密度 1.13 g/mL　43.2 mL を純水に溶かし、全量 100 mL

E 液　0.20 mol/L マロン酸　 2.08 g を純水に溶かし全量 100 mL

F 液　0.040mol/L 硝酸セリウム(Ⅲ)六水和物 $CeH_{12}N_3O_{15}$ 0.868 g を純水に溶かし全量 50 mL

ビーカーに A 液、B 液、C 液、E 液、F 液の順に4 mLずつ加え、スターラーで撹拌し I^-濃度の変化を記録する。混合後の濃度は 0.015 mol/L KIO_3、0.10 mol/L H_2SO_4、1.0 mol/L H_2O_2、0.040 mol/L $C_3H_4O_4$、0.0080 mol/L Ce^{3+}である。

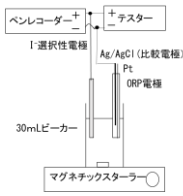


図3　測定の様子

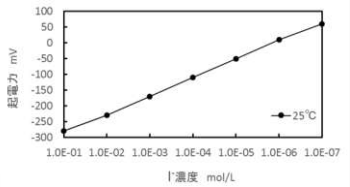


図4　ヨウ化物イオン選択性電極の検量特性

4．結果と考察

研究１：振動反応の初期誘導時間と KIO_3 の濃度変化

＜測定結果＞予想通り、KIO_3 の濃度を小さくすると初期誘導時間が長くなった。

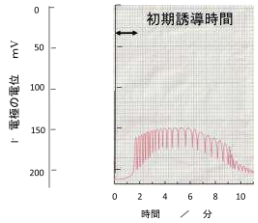


図5　KIO_3　7.5×10^{-3} mol/L

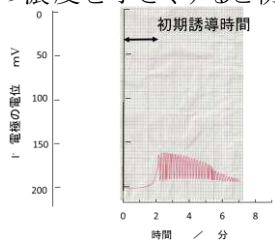


図6　KIO_3　4.7×10^{-3} mol/L

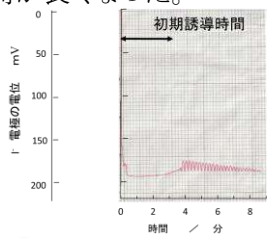


図 7 KIO_3　3.8×10^{-3} mol/L

＜考察＞初期誘導時間の逆数が KIO_3 の濃度に比例した。

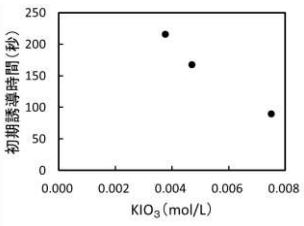


図 8　KIO_3 の濃度と初期誘導時間

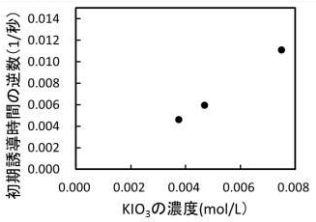
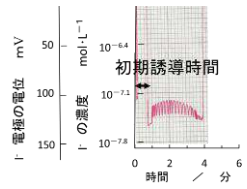


図 9　KIO_3 の濃度と初期誘導時間の逆数

研究２：振動反応の初期誘導時間と H_2O_2 及びマロン酸の濃度変化

＜H_2O_2 の濃度変化＞＜測定結果＞H_2O_2 の濃度を小さくすると、初期誘導時間が長くなった。



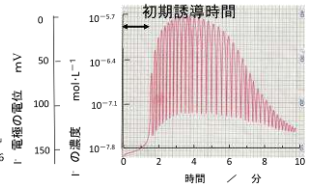


図 10 H_2O_2 1.0 mol/L　図 11 H_2O_2 0.50 mol/L

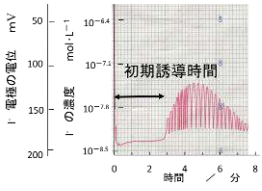


図 12 H_2O_2 0.25 mol/L

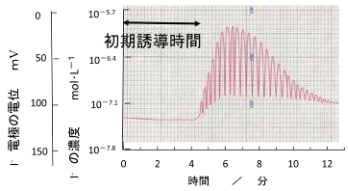


図 13 H_2O_2 0.19 mol/L

＜考察＞初期誘導時間の逆数が H_2O_2 の濃度に比例した。

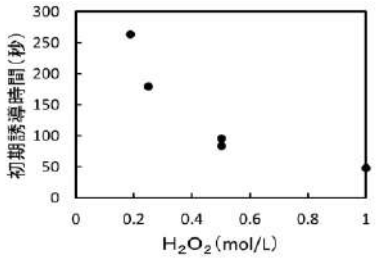


図 14　H_2O_2 の濃度と初期誘導時間

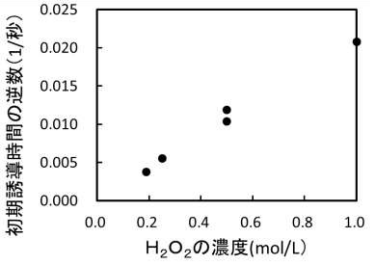
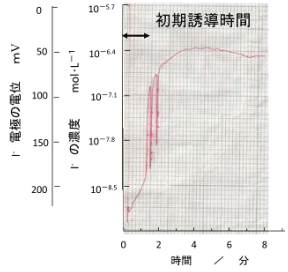


図 15　H_2O_2 の濃度と初期誘導時間の逆数

＜マロン酸の濃度変化＞

マロン酸の濃度を変化させても、ほとんど初期誘導時間は変化しなかった。



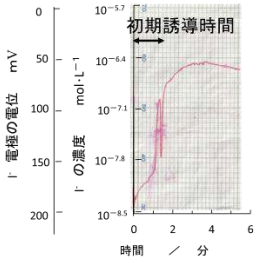


図16 マロン酸 0.0020mol/L　　図 17 マロン酸 0.0010mol/L

研究３：KI の添加と初期誘導時間

不純物としての KI を加えると、誘導時間は短くなった。

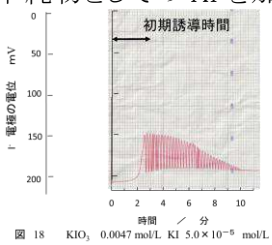


図 18　KIO_3 0.0047 mol/L KI 5.0×10^{-5} mol/L

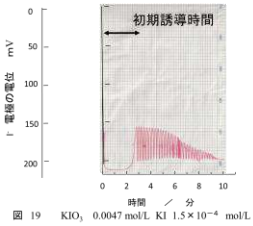


図 19　KIO_3 0.0047 mol/L KI 1.5×10^{-4} mol/L

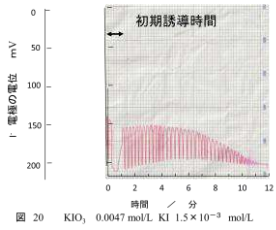


図 20　KIO_3 0.0047 mol/L KI 1.5×10^{-3} mol/L

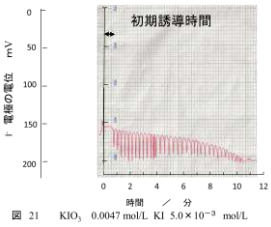
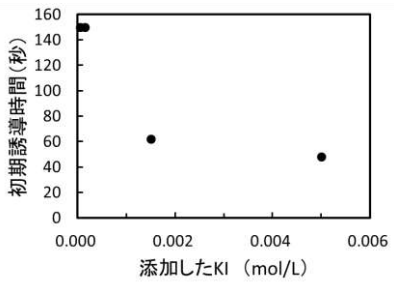


図 21　KIO_3 0.0047 mol/L KI 5.0×10^{-3} mol/L

図 18　KI 5.0×10^{-5} mol/L　図 19　1.5×10^{-4} mol/L　図 20　1.5×10^{-3} mol/L　図 21　5.0×10^{-3} mol/L



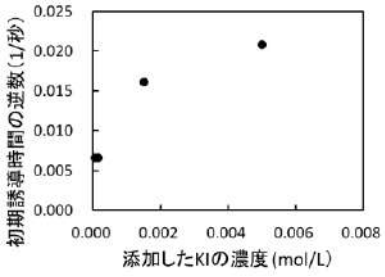


図 22　添加した KI の濃度と初期誘導時間　　図 23　添加した KI の濃度と初期誘導時間の逆数

この結果から、KIO_3試薬から 0.015mol/L 濃度の溶液を作った時、KI が 1.5×10^{-4} mol/L 以上含まれていると考えられる。

５．結論

Ce を使った BR 振動において、初期誘導時間の逆数が KIO_3 と H_2O_2 の濃度に比例した。マロン酸の濃度を変えても変化しなかった。KI を添加すると、初期誘導時間が短くなった。これらの実験結果から、最初に加える KIO_3 の試薬に不純物として KI がわずかに含まれていて、KIO_3 の濃度を減らすと、不純物の KI も減るので、初期誘導時間が長くなったと考えられる。

H_2O_2 は反応③に関係していて、濃度が減ると I^- の生成が遅くなるので、初期誘導時間が長くなったと考えられる。

６．参考文献

1) B. Z. Shakhashiri 著　池本勲 訳, 教師のための化学実験　ケミカルデモンストレーション　6 振動反応と時計反応,　丸善, 1998, pp. 18-27.

2) S. D. Furrow, R. Cervellati, E. Greco, *Z, Naturforsch.* (2012) **67b**, 89-97. A Study of the Cerium-catalyzed Briggs-Rauscher Oscillating Reaction

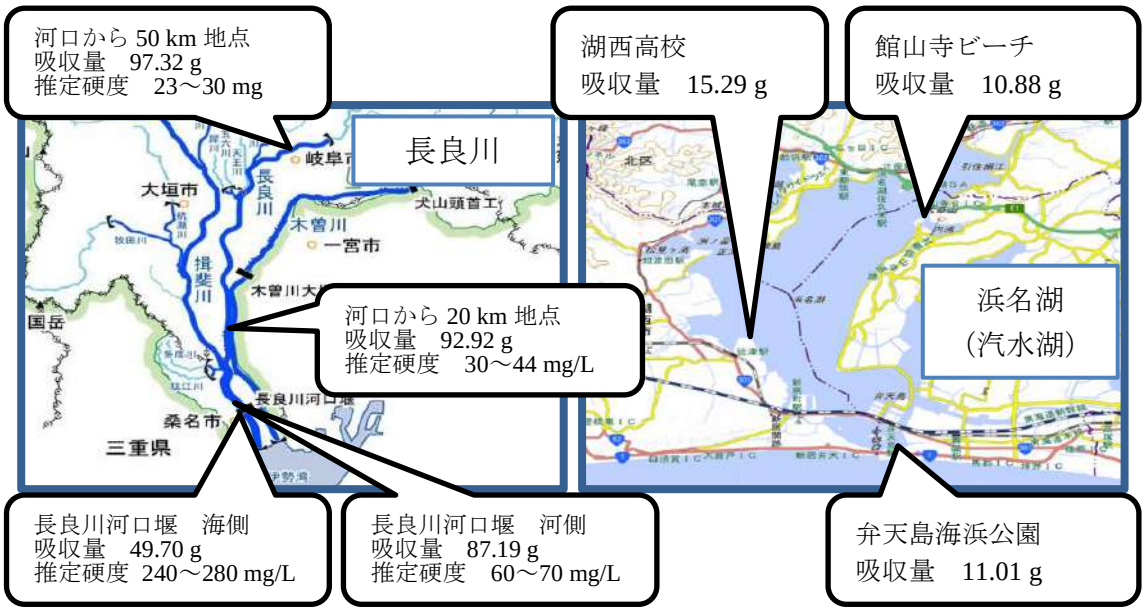
高吸水性ポリマーの吸水の仕組みを利用した水溶液の硬度測定

岐阜県立岐阜高等学校（自然科学部化学班）
熊谷柚芭・長井咲千・松永紗良
指導教員：日比野良平

研究概要

私たちは高吸水性ポリマー（Super Absorbent Polymer:SAP）についての研究を行った。SAP は水に浸すと SAP 内部とのイオン濃度の差により浸透圧が生じ、多量の水分を吸収・保持できる。これまでの研究では、陽イオンの種類が水の吸収量や吸収後の質量に影響を与えていることが分かった。このことを利用して、一定濃度の未知溶液に SAP を浸し吸収量を測定することで、溶液に含まれる陽イオンの同定が可能であることも分かった。この方法は簡易的でありかつ安価で短時間で行えるという利点がある。

陽イオンのなかでもとくに Mg^{2+}と Ca^{2+}の 2 つは河川水や湖沼水中に多く含まれており、この 2 つの陽イオンの質量/体積を表す指標が硬度である。今回の研究では、SAP を河川水等に浸し、質量を量ることで硬度を測定する方法を見いだした。長良川の河口部分や汽水湖である浜名湖では、海水に含まれるミネラルの影響により、測定できなかったが、淡水では実際の硬度に近い数値が導き出された。この方法では質量を量るだけで硬度の測定が可能であり、大がかりな装置や電源の確保が難しい地域でも水質検査ができ、飲料水確保に役立てられると考える。



SAP による淡水の硬度測定が可能

※「日本の川　中部の一級河川　木曽川・長良川・揖斐川　流域図・位置図」（国土交通省）
https://www.mlit.go.jp/river/toukei_chousa/kasen/jiten/nihon_kawa/0509_kiso/0509_kiso_00.html
及び地理院地図 Vector を加工して作成

１．背景と目的

高吸水性ポリマー (Super Absorbent Polymer:SAP)はデンプンやポリビニルアルコールを主鎖とし、これにポリアクリル酸ナトリウム（Fig.1）を側鎖としてつないだものである。水の吸収力が非常に強いが、電解質水溶液に入れると純水と比べて吸収量が著しく低下し、また電解質を変えると吸収量に差がでる[1]。これまでの研究[2]から、含まれる電解質やその濃度による吸収量の差を利用して、一定濃度の未知溶液に含まれる陽イオンの同定が可能であることが分かった。

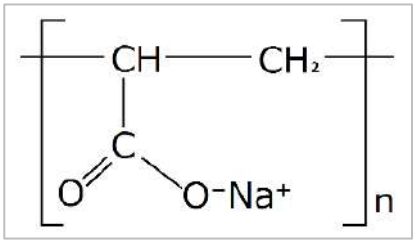


Fig.1 ポリアクリル酸ナトリウム

陽イオンの中でも特に Mg^{2+}と Ca^{2+}の 2 つは河川水や湖沼水中に多く含まれており、この 2 つの陽イオンの質量/体積を表す指標が硬度である。今回の研究では、私たちが研究した SAP の性質を生かして、硬度を測定できるのではないかと考え、実験・考察を行った。

２．SAP の吸収量の測定方法

SAP の吸収量を測定するために以下の方法を用いた。

SAP(ポリアクリル酸ナトリウム・ケニス株式会社「超吸水性樹脂」・粒径 150~750 μm)の粉末をティーバッグに入れ、目的とする溶液に浸す。充分に吸水させた後、膨潤した SAP をティーバッグと一緒に取り出し、2 分間吊るして未吸収の水滴を落とした後、初めの 1 分間は 10 秒、その後は 30 秒間隔で計 5 分間質量を測定する。グラフを外挿し(多項式近似・2 次)、切片を質量値とすることで、ティーバッグを溶液から取り出し吊るしておいた 2 分間の水の蒸発量が補正できる(Fig.2)。以後の実験ではこの方法を用いて質量を測定した。

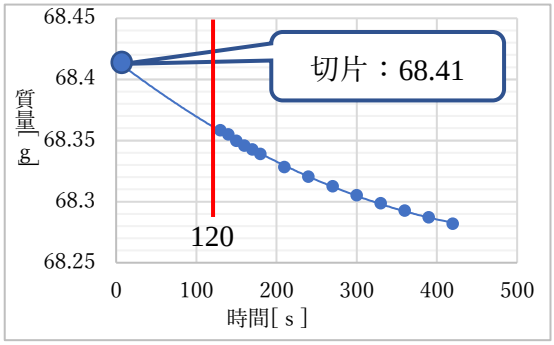


Fig.2　0.100 mol/L NaCl 水溶液におけるティーバッグの質量変化

３．SAP を用いた硬度測定

身の回りにある混合溶液、河川水（淡水）の中に含まれる陽イオンの同定を試みた。淡水に含まれる陽イオンは主に Mg^{2+}と Ca^{2+}であり、そのほかの 1 価や 2 価の陽イオンの濃度と大きな差があるため、実際に吸収量に影響を与えるのは、Mg^{2+}と Ca^{2+}のみだと予想した。そして、この 2 つの陽イオンの質量/体積を表す指標である硬度を SAP の吸収量から求めることを実験の目標とした。

３－１．方法

高濃度のイオンは吸収量が抑制される[2]ため、吸収量に大きく影響を与える濃度を求めることを目的として、市販のミネラルウォーター「Contrex」（硬度約 1475 mg/L・ネスレ日本株式会社・Mg^{2+}モル濃度 3.1×10^{-3} mol/L・Ca^{2+}モル濃度 1.2×10^{-2} mol/L・Mg^{2+}:Ca^{2+}＝1:4）を希釈し、実験を行った。

実験では、Contrex を純水で希釈し、硬度を調節したものに SAP を 0.250 g 浸し、吸収量を測定した。今までの実験では SAP1.00 g を浸し、実験を行っていたが、Contrex を希釈するのに伴い、今まで以上に低濃度の溶液を扱うことになり、電子天秤の秤量の 120 g を超えてしまうた

め、今後の実験では比較しやすくするために 0.25 g を浸し、実験を行っていく。

今回は基準として硬度約 1500 mg/L の Contrex を使用するが、そもそも硬度とは①の式で求められる水質を表す指標の 1 つである。硬度は、地殻物質に影響を受けるため、採水する河川の流域の地域によって異なる。市販されているいくつかのナチュラルウォーターの硬度を Table.1 に示した。

（カルシウム量[mg/L]×2.5）＋（マグネシウム量[mg/L]×4.1）・・・①

Table.1 ナチュラルウォーターの採水地と硬度[mg/L]

商品名	採水地	硬度
Contrex	フランス	1,475
GEROLSTEINER	ドイツ	1,310
富士山雪解けの天然水	山梨県南都留郡山中湖町	72
南アルプスの天然水	山梨県北杜市白州町	30

Table.1 より、ヨーロッパの水の硬度は全体的に高く、日本の水の硬度は低いことがわかる。今後の実験では、日本の河川水を使うことが考えられるため、この 5 つの中で最も硬度が低い南アルプスの天然水の硬度を日本の河川水の硬度とみなし、実験を行った。その結果、硬度が小さくなるにつれて吸収量は多くなっていることが分かった。また、安定して吸収量の変化がみられるため、濃度が低くなっても硬度の推定は十分に可能だと考えられる。

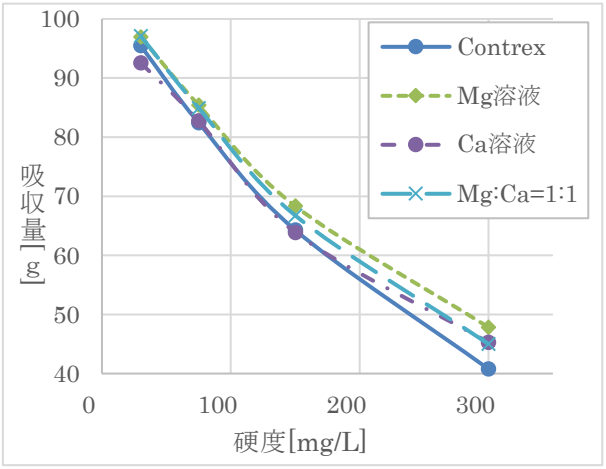


Fig.3　各溶液ごとの硬度(30~300 mg/L)と吸収量

Contrex の Mg^{2+}と Ca^{2+}のモル比は 1:4 であった。組成比を変化させると吸収量の曲線がどのように変化するのか調べることを目的とし、モル比が 1:0、0:1、1:1 になるように調製した溶液をつくり、実験を行った。実験では、硬度が 1500 mg/L になるように調製した混合溶液を使用し、SAP を 0.250 g 浸し、1 時間後に質量を測定した。

３－２．結果

Fig.3 より、4 種の溶液の曲線に差が少ないが、高濃度になるほど Mg^{2+}の特異な吸収量が顕著となり、モル比による曲線の変化が大きくなっていることが分かる。しかし、日本のような硬度が低い河川水の硬度の測定は十分に可能だと言える。ここで、Fig.3 を用いて未知溶液(淡水)の硬度を測定する方法を説明する。

① 未知溶液を 300 mL 汲み取り、SAP 0.250 g 浸し、1 時間後質量を測定する。
② 質量が 10 g に満たなかった場合、溶液を希釈して①を繰り返す。
③ その値を Fig.3 と比較する。

以上の方法を用いて長良川及び諏訪湖、琵琶湖、浜名湖の各地点における硬度を測定した。その結果を Table.2,3,4 に示す。また、淡水についてはキレート滴定で硬度を求めた結果も示す。

河口から 50 km 地点では、硬度が 30 mg/L と推定された。長良川の硬度はおよそ 27 mg/L~

Table.2 長良川各地点の推定硬度[mg/L]及びキレート滴定による硬度[mg/L]

採集場所	吸収量[g]	推定硬度	キレート滴定による硬度
河口から 50 km 地点	97.32	約 23~30	25
河口から 20 km 地点	92.92	約 30~44	36
河口堰　河側	87.19	約 60~70	42
河口堰　海側	49.70	約 240~280	116

32 mg/L であり、かなり正確に測定ができていると言える。また、長良川河口堰（塩水の遡上を防止し、農業・工業用水の確保を目的としている）の海側と河側では吸収量、推定される硬度に大きな差が出ており、ミネラル分が多い海水の影響を受け、吸収量が大幅に減少した。このことを確かめるため、淡水湖である諏訪湖と琵琶湖、および汽水湖である浜名湖の水の硬度測定を行った。浜名湖では海から遠ざかるほど正確に硬度が測定できると考えた。

Table.3 諏訪湖、琵琶湖の推定硬度[mg/L]及びキレート滴定による硬度[mg/L]

採集場所	吸収量[g]	推定硬度	キレート滴定による硬度
諏訪湖	87.22	約 53~78	54
琵琶湖	92.17	約 32~47	38

Table.4 浜名湖の各地点における吸収量

採集場所	吸収量[g]	推定硬度
舘山寺ビーチ 河口から 10 ㎞地点	10.88	測定不可
湖西高校　河口から 6.4 ㎞地点	15.29	測定不可
弁天島海浜公園　外洋	11.01	測定不可

汽水湖である浜名湖は全体的に塩分濃度が高く[3]、吸収量が非常に小さくなってしまった。SAP を用いた硬度測定では、塩水の影響を受けるため、海水の硬度の測定は難しいと考えられる。

４．まとめと考察、今後の課題

SAP の吸収量は、Na^+の影響が少ない淡水では Mg^{2+}と Ca^{2+}の溶液中の量に影響を受けることが分かった。また、Mg^{2+}と Ca^{2+}のモル比は吸収量に大きな影響を与えず、特に低濃度の場合は吸収量に殆ど変化が見られなかった。これを踏まえ、吸収量-硬度グラフを作成し、未知の河川水に SAP を浸し、測定した質量をグラフと比較することで、従来の方法よりも簡易的に硬度の測定ができる。今後は、Na^+の影響が吸収量に現れると推測される海水についても陽イオンの測定が可能になるように実験を進め、SAP を用いた陽イオンのより汎用的な測定を目指したい。

５．文献

[1] 野村幸司、東亜合成研究年報 TREND2002 第 5 号、2002、P.28
[2] 榊原和眞、白井良明、 第 16 回高校化学グランドコンテスト、2019、要旨集，p.34
[3] 鈴木邦弘、松山創　静岡水技研研報（49)、2016、p.19

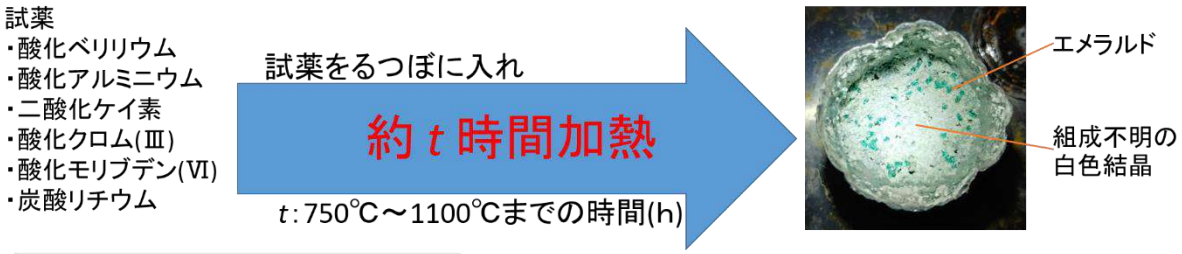
本研究は NPO 法人 研究実験施設・環境安全教育研究会（REHSE)「高校生による環境安全とリスクに関する自主研究活動支援事業」の助成を受けております。

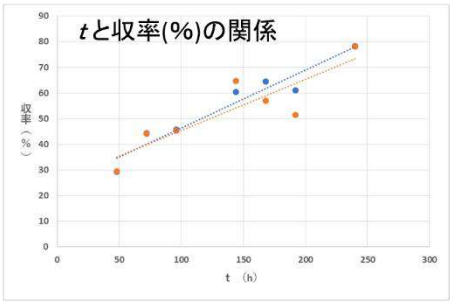
エメラルド単結晶の合成量及びその大きさに関する研究

長野県諏訪清陵高等学校（化学部）
向井颯良・清水陽司・池口壮藍
指導教員：市原一模

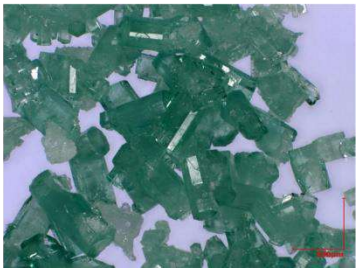
研究概要

我々は昨年度フラックス法を用いてエメラルドを生成する実験を行ったが，生成したエメラルドと思われる緑色結晶は収率が低く，大きさも小さかった。また組成不明の白色結晶が多く生成した。この緑色結晶と白色結晶を分析したところ，緑色結晶はエメラルドであり，白色結晶は結晶形態も構成元素もエメラルドとは異なっていた。そこで我々はエメラルドの収率を上げ，大きな結晶を得るために，「①一定時間 t を長くする。」「②種結晶を入れる。」という二つの仮説で実験を行った。結果は一定時間 t が長くなるにつれおおむねエメラルドの収率は上がったが，種結晶の有無に関しては変化が見られなかった。そこで我々は，白金線をかご状に編みその中に種結晶を入れ実験を行った。結果は白金化後の質量は増加するものの，種結晶の大きさにあまり変化は見られなかった。





生成したエメラルド



1　緒言

先行研究[1)]でフラックス法を用いたエメラルド単結晶の合成に成功した。結晶は小さく，収率も低かった。また，緑色結晶だけでなく，白色結晶が多く生成していた。そこで，本研究では，「収率を上げるにはどうすればよいのか」,「結晶を大きくするにはどうすればよいのか」，の二つの観点について検討を行った。また，緑色結晶と白色結晶の組成の分析を行った。

2 仮説

「収率を上げるにはどうすればよいのか」,「結晶を大きくするためにはどうすればよいのか」という二つの観点から考え，二つの仮説を考えた。

❶時間をかける

先行研究では，1,100℃まで連続的に電気炉(光洋サーモシステム株式会社製，KBF894F2)内の温度を上昇させていた。本研究では，750℃までは先行研究と同じ速さで上昇させたのち，750℃から 1,100℃までは先行研究と比べて緩やかに上昇させた。そうすることにより，結晶が成長する時間が長くなり，結晶成長が緩やかに起こると予測される。それによって収率が上がり，多くの結晶を得られるのではないかと考えた。

❷種結晶を入れる

食塩水の中に塩の結晶を入れて放置しておくと，より大きな塩の結晶を得ることができる。それと同様に，試薬を入れたるつぼの中に種結晶をいれることで，種結晶の周りに結晶が新たに生成し，より大きな結晶を得ることができるのではないか，と考えた。

3　実験方法

使った試薬は表 1 のとおりである。エメラルドの原料となる酸化ベリリウムと酸化アルミニウム，二酸化ケイ素はエメラルドの組成($Be_3Al_2Si_6O_{18}$)と一致させるため，物質量の比が Be ： Al ： Si = 3.0 ： 2.0 ： 6.0 になるように用意した。また，フラックスとして用いた酸化モリブデン(Ⅵ)と，酸化モリブデン(Ⅵ)の凝固点降下を引き起こし，実験後に白金るつぼの内容物が剥がれやすくなるように用いた炭酸リチウムは，エメラルド以外の生成物の混入をなるべく防ぐため，物質量の比が Li ： Mo = 1.0 ： 4.0 となるように用意した。

表 1 試薬

物質名	使用量(g)	使用量(mol)
酸化ベリリウム	0.90	0.0360
酸化アルミニウム	1.22	0.0120
二酸化ケイ素	4.33	0.0720
酸化クロム	0.06	0.000390
炭酸リチウム	3.69	0.0490
酸化モリブデン	28.79	0.200
合計	38.99	

電気炉は約 10℃/分で約 2 時間かけて 750℃にした後，一定時間　t　時間(以下　t　とする)で 1,100℃に達するように設定した。その後，電気炉を停止し自然冷却した(図 3)。

試料は以下の三つの条件で同時に電気炉に入れ，各時間についてそれぞれ最低 2 回実験を行った。

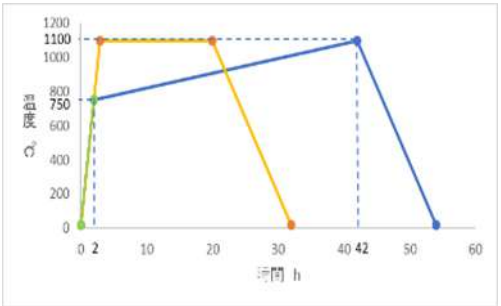


図 1　一定時間　t　= 40 のとき

橙線：先行研究での温度の上昇のさせ方

青線：本研究での温度の上昇のさせ方

(a)種結晶を入れなかった。
(b)試料上部に縦約 1.5㎜ の種結晶を一粒置いた。
(c)直径 0.1㎜ の白金線をかご状に編みその中に(b)と同様の種結晶を入れた。1 回目に白金かごの周りに得られた結晶を種結晶として 2 回目の実験を行った(t = 168, t = 192)。

5　結果

生成した緑色結晶を光学顕微鏡で観察を行った(図 2)。また，生成した結晶を，日本電子株式会社製の走査電子顕微鏡 JCM－6000PLUS を用いて観察を行ったところ六角柱状の結晶が確認された(図 3)。生成した緑色結晶と白色結晶の組成を XRD と EPMA で分析した(表 2)(表 3)。XRD は，株式会社リガク製の MiniFlexⅡ，EPMA は日本電子株式会社製の JED-2300 (S) を使用した。

実験(a)(b)で得られた結晶の質量と収率は表 4 と表 5 の通りである。収率は生成した緑色結晶の質量と，今回の実験条件における理論値 6.44g から求めたものである。

実験（ｃ）では，t＝168 と t＝192 の二つの条件下で行った。表 6 は，上段から，未使用の白金かごを用いて実験を行った後の白金かごの質量増加分，既に 1 回同じ t の実験で使用した白金かごを使って実験を行った時の白金かごの 1 回目からの質量増加分，2 回目の実験後の白金かごの周りに生成した緑色結晶の大きさを示している。

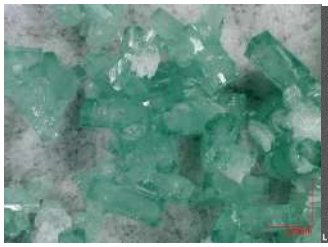


図 2　生成した緑色結晶
（ t = 240，種結晶有）

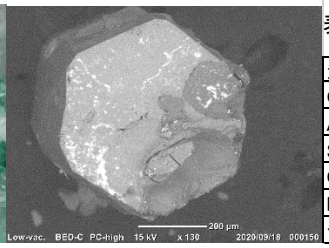


図 3　電子顕微鏡で撮影した
エメラルド単結晶

表2　緑色結晶の分析結果

元素	質量(%)	原子数(%)
O	53.37	66.91
Al	12.11	9.01
Si	32.81	23.43
Cr	1.7	0.66
Mo	0	0
合計	100	100

表3　白色結晶の分析結果

元素	質量(%)	原子数(%)
O	61.62	75.25
Al	2.51	1.82
Si	31.78	22.1
Cr	0	0
Mo	4.1	0.83
合計	100	100

表 4　実験(a)　種結晶無での t と収率の関係

	一定時間 t（h）						
	48	72	96	144	168	192	240
緑結晶(g)	1.88	2.85	2.95	3.89	4.15	3.94	5.05
収率(%)	29.2	44.3	45.8	60.4	64.4	61.1	78.4
白結晶(g)	1.60	1.20	1.89	1.39	1.00	1.36	0.50
収率(%)	24.8	18.6	29.3	21.6	15.5	21.1	7.76
収率(%)	54.0	62.9	75.1	82.0	80.0	82.2	86.1
大きさ縦	1.1	1.2	1.4	2.1	1.3	1.7	1.2
(㎜)　横	0.4	0.5	0.4	0.8	0.6	0.9	0.4

表 5　実験(b)　種結晶有での t と収率の関係

	一定時間 t（h）						
	48	72	96	144	168	192	240
緑結晶(g)	1.89	2.84	2.92	4.16	3.67	3.31	5.03
収率(%)	29.3	44.1	45.3	64.6	56.9	51.4	78.1
白結晶(g)	2.74	1.16	1.64	1.10	1.43	1.62	0.64
収率(%)	42.5	18.0	25.5	17.1	22.2	25.1	9.93
収率(%)	71.8	62.1	70.8	81.6	79.1	76.5	88.0
大きさ縦	1.3	1.7	1.7	1.3	1.1	1.6	1.5
(㎜)　横	2.0	0.9	0.6	0.5	0.4	0.7	2.2

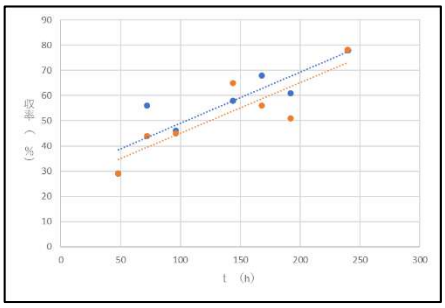


図 6　一定時間 t と収率の関係

横軸には一定時間 t，縦軸には収率(%)，
また，青丸は実験(a)の結果，橙丸は実験(b)の結果，
青点線，橙点線はそれぞれの近似曲線を示してい

6　考察

6-1　結晶の組成について

生成した緑色結晶の組成は，酸素，アルミニウム，ケイ素の比がエメラルドの組成式とおおよそ一致した(表 2)。また，結晶を電子顕微鏡で観察したところ，エメラルドの結晶構造である六方晶系であった(図 5)。したがって，緑色結晶はエメラルドであることが確認された。

生成した白色結晶の組成は，酸素，アルミニウム，ケイ素の比率がエメラルドの組成式と異なるうえ，フラックスであるモリブデンが残っていた(表 3)。また，結晶を電子顕微鏡で観察したところ，六方晶系とは異なる結晶構造であった。したがって，白色結晶はエメラルドとは異なる物質であることが確認された。

6-2 収率について

実験(a)，実験(b)ともに，一定時間　t　と収率の間には正の相関がある(図 6)。したがって，仮説①は正しいと考えられる。

6-3 結晶の大きさについて

種結晶の有無と結晶の大きさについては相関が見られないことがわかる(表 4，表 5)。種結晶を一粒試料の上に置くだけでは，種結晶の周りに新たな結晶が生成するのには不十分であったと考えられる。

一方，実験（ｃ）については，　t = 168，　t = 192 ともに，実験を重ねるにつれて白金かごの質量の増加がみられた(表 6)。しかし，白金かご内部に入れた種結晶の周りに結晶が新たに生成するというような現象は見られず，白金かごの周りに実験（ａ），実験（ｂ）のときに生成した緑色結晶と同じくらいの大きさの結晶が生成していた。種結晶の周りに新たな結晶が生成するスペースがなかったためと考えられる。仮説②については今後の検討課題である。

7 今後の展望

・実験（b）で用いる種結晶に，これまでの実験で生成した緑色結晶よりも大きな天然のエメラルドを用いて実験を行いたい。

・実験（ｃ）で用いる白金かごの形状をさらに工夫して実験を行いたい。

・生成したエメラルドの中でも緑色が濃いものと薄いものがあった。この違いについて今後研究していきたい。

8 謝辞

元素分析を行っていただいた公立諏訪東京理科大学の内海重宣教授，エメラルドの写真を撮影していただいたセイコーエプソン株式会社分析ＣＡＥセンター様，また，本校化学科の市原一模先生と百瀬幸代先生，木曽青峰高校の江崎奈緒美先生には多くの指導と助言をいただいた。感謝申し上げる。

9 参考文献

(1)公益財団法人諏訪圏学校理科教育振興基金，理化研究抄録令和元年度，2～5(2020)

(2)大石修治，宍戸統悦，手嶋勝弥，フラックス結晶成長のはなし，日刊工業新聞社(2010)．

(3)巣山和人，化学と教育，52(3)，150～151 (2004)．

(4)大石修治，住吉義博，化学と教育，43(8)，531～534(1995)．

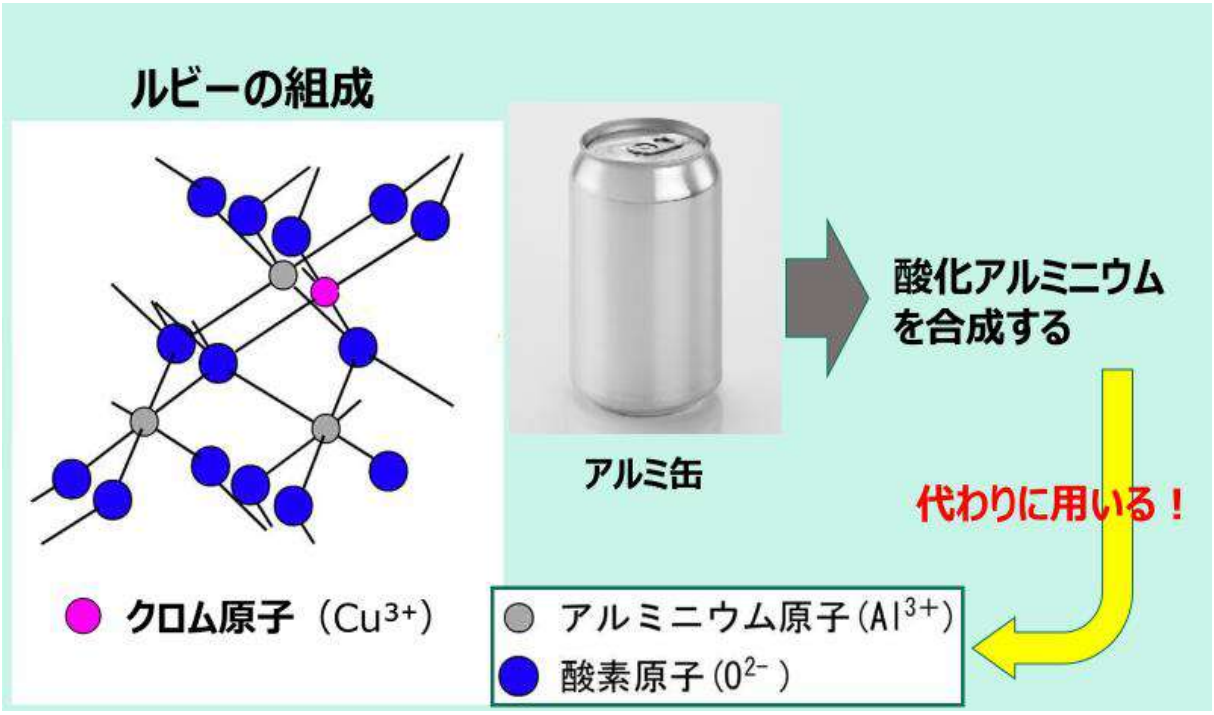
(5)潮真澄，住吉義博，フラックス法によるエメラルド単結晶の合成，日本化学会誌，1648～1655(1972)

アルミ缶を原料とした人工宝石の合成

福島県立福島高等学校
溝井敬大
指導教員：佐藤琢磨

研究概要

近年の鉱物資源の枯渇を解消する一手段として、ルビーが酸化アルミニウムの結晶であることに着目し、身近な資源ごみであるアルミ缶からルビーを人工的に合成することを目指した。先行研究ではフラックス法とベルヌーイ法を用いてアルミ缶を原料とした Al_2O_3 で実験を行ったが、どちらも合成できなかった。純粋な Al_2O_3 では合成できたことから、失敗の原因はアルミ缶を原料とした Al_2O_3 に含まれる不純物にあると考えた。今年度は不純物の特定と除去、アーク放電の発生条件の特定、アルミ缶を原料とした Al_2O_3 からのルビーの合成を目的に実験を行った。結果は、5 回のろ過で鉄を取り除き、ベルヌーイ法で合成した物質はブラックライトで蛍光反応を示すものの白色に近いものであった。また、フラックス法で合成した物質は赤色でブラックライトによる蛍光反応が見られたが、白金線に付着した物質は透明な結晶であり、結晶の大きさも小さかった。



1. 背景と目的

現在、鉱物資源の工業的需要が高まっている一方で、資源の枯渇が世界的な問題となっている。資源の少ない日本の状況を考え合わせても、資源を再生・活用することが、発展を続ける社会の需要に応えながら、地球環境保全を実現するために必要であると考えた。ルビーは酸化アルミニウムと数%のクロムで構成される赤色の結晶であり、ダイヤモンドに次ぐモース硬度 9 という硬さから、工業的にはトラックボールや時計の軸受などに利用されている。また、アルミ缶は約 99%がアルミニウムである。これらに着目し、アルミ缶から精製した酸化アルミニウムを原料としてルビーを合成できるのではないかと考えた。

2. 実験

1. 不純物の特定と除去

今回はアルミ缶の胴部分である Al-Mn 合金を用いたため、比較的多く含まれている鉄に着目して実験を行った。(表 1)

表1：アルミ缶に含まれる不純物.

金属	ボディ部分Al-Mn合金（アルミマンガン合金）（%）
Si	0.6
Fe	0.7
Cu	0.05~0.25
Mn	0.8~1.3
Mg	0.8~1.3
Cr	0
Zn	0.25以下
Ti	0
合計	0.15以下
Al	残部

実験手順

① アルミ缶を NaOH 水溶液に溶かし、溶液が透明になるまで吸引ろ過する。

② 吸引ろ過した残渣を HCl 水溶液に溶かし、$K_4[Fe(CN)_6]$、KSCN を加え、ろ過の回数ごとに反応を調べる。

結果

ろ過の回数が増えるにつれて、試薬が徐々に反応しなくなっていった。(図 1)

また、5 回目には試薬が完全に反応しなかったことから、5 回のろ過で鉄は取り除くことが出来たと考えられる。

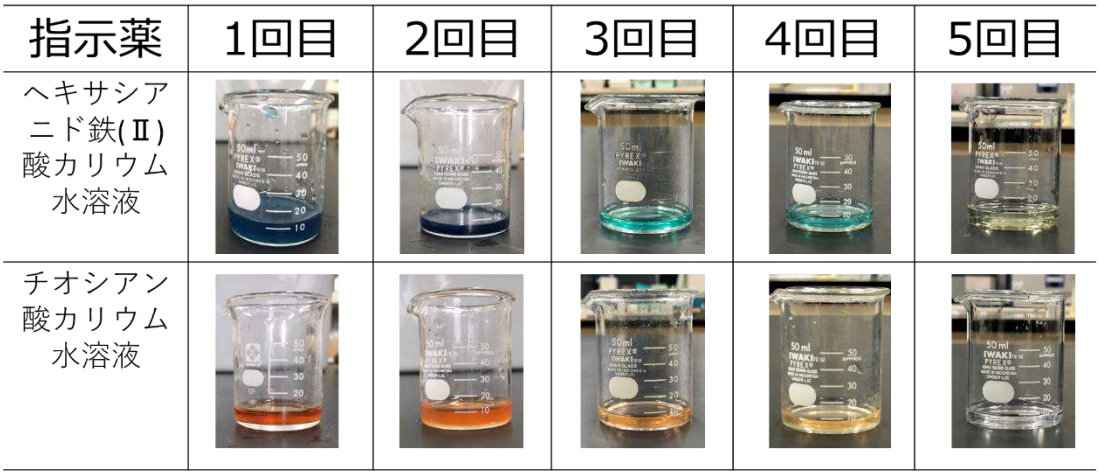


図1 濾過の回数と試薬の反応の変化.

2. ベルヌーイ法での合成

実験 1 で鉄を取り除いた Al_2O_3 を原料に、ベルヌーイ法でルビーを合成した。

図2 試料.

実験手順

①アルミ缶原料の Al_2O_3 と Cr_2O_3 を 100：1 の割合で混合する。
②アルミホイルに①を包み、先端をねじって電子レンジで加熱する。（図 2）

結果

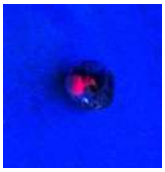
	上から見た写真	横から見た写真	ブラックライトの反応
純粋な Al_2O_3			
アルミ缶原料の鉄を取り除いた Al_2O_3			

図3 合成した物質の比較.

写真から、ブラックライトを当てた際は、どちらの物質でもルビーと同様の反応である桃色の蛍光反応が確認できたが、アルミ缶原料の Al_2O_3 から合成した物質の色は純粋な Al_2O_3 から合成した物質と比べ白色に近いものだった。（図 3）

3. フラックス法での合成

実験 1 で鉄を取り除いた Al_2O_3 を原料に、フラックス法を用いてルビーを合成した。

実験手順

①Al_2O_3 (4.00g) と Cr_2O_3 (0.38g) を混合した。
②①の粉末 (1.00g) と Na_3AlF_6 (4.00g) を混合した。
③るつぼに入れ、白金線を入れて電気炉で加熱した。（図 4）

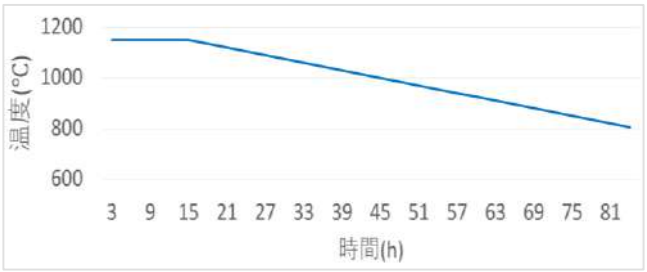


図4 加熱時間と温度.

結果

純粋な Al_2O_3、アルミ缶原料の鉄を取り除いた Al_2O_3 どちらの粉末でもブラックライトを当てた際の蛍光反応が確認できた。白金線を顕微鏡で観察したところ、いずれの粉末でも透明な微結晶が線の表面に付着するのを確認した。（図 5）

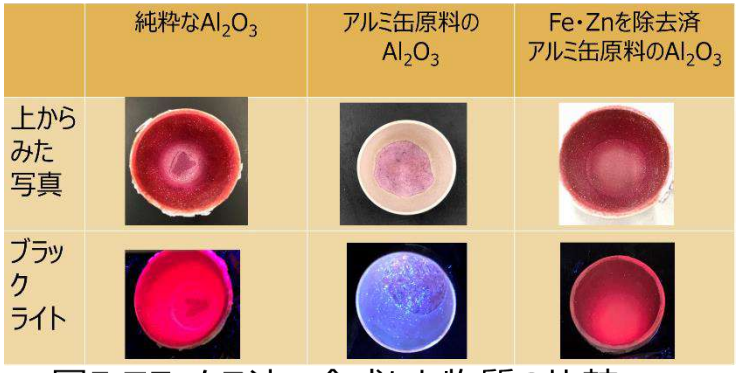


図5 フラックス法で合成した物質の比較.

3. 考察

今回の実験で鉄を取り除き、フラックス法とベルヌーイ法の 2 つの方法でアルミ缶を原料とした Al_2O_3 でルビーと思われる物質の合成を確認した。これは鉄を取り除くことで Al_2O_3 の純度が上がり、合成できたと考えられる。しかし、ベルヌーイ法で合成したアルミ缶原料の Al_2O_3 から合成した物質のほとんどが桃色の固体ではなく、白色に近かった。これは合成した物質が多結晶であるか、ほかの不純物としてアルミ缶に含まれる物質の影響があると考える。また、フラックス法で白金線に付着した物質が微結晶であったのは白金線の太さが細すぎたためだと考える。

4. 今後の展望

アルミ缶原料の Al_2O_3 からベルヌーイ法で合成した物質がブラックライトでは反応したものの白色に近かったことから、ルビーであるかどうかをブラックライト以外の方法で確認する。また、ルビーの合成できる最適な条件を、単結晶合成に重要な冷却時間を含めて検討する。また、鉄以外の不純物を除去する方法を検討し、より純粋な Al_2O_3 生成を検討する。

フラックス法の実験について参考文献から、実験で使う白金線の太さを太くすることで、白金線に付着する結晶を現行よりも大きな種結晶を合成する。また、合成した物質が透明であったことから Cr_2O_3 の割合を増やし、実験を行う。

5. 参考文献

① 「電子レンジで宝石を作ろう」平松優太ほか(兵庫県立明石高校)
② 「アルミニウム 3000 系(Al-Mn 系:アルミマンガン合金)の種類と特性
③ 「ルビーとブルーサファイアの合成」吉川里奈ほか（岐阜県立恵那高等学校)
④ 「ルビー結晶のフラックス育成」　大石修治　近藤人資
⑤ 「ルビーの合成」
https://school.gifu-net.ed.jp/ena-hs/ssh/H23ssh/sc3/31135.pdf

マイクロプラスチックの調査と赤外線による素材の簡易判定法の開発

大阪桐蔭高等学校 （理科研究部）
砥石梨央、岡崎可奈、莫嘉遥
指導教員：有馬実・木下光一・中島哲人

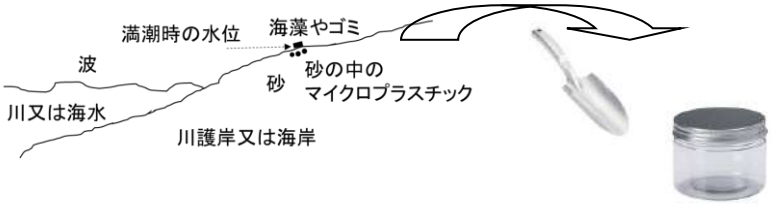
研究概要

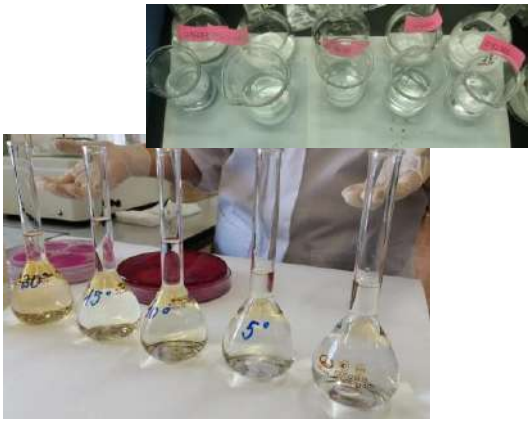
現在、廃棄プラスチックによる環境への影響が注目されている。大量のプラスチックが海に流出し続け、海洋生物の命を脅かしていることやマイクロプラスチックによる海洋汚染が世界的に問題となっている。

そこで、私たちは次のように、研究を開始した。

まず、大阪の河川や大阪湾に打ち上げられているマイクロプラスチックを採取し、エタノールと水を混合して密度を変えた溶液を使って密度を測定した。しかし、密度 0.91g/cm^3 付近ではポリプロピレンか低密度ポリエチレンか判別できないので、赤外線の吸収の差を利用して、半値幅の狭いナローバンドパスフィルターを使い簡易に判定する方法を開発した。また、赤外線の透過率の比を調べることによって素材の厚みが異なっていても簡易に判定することができることが分かった。

マイクロプラスチックの採取

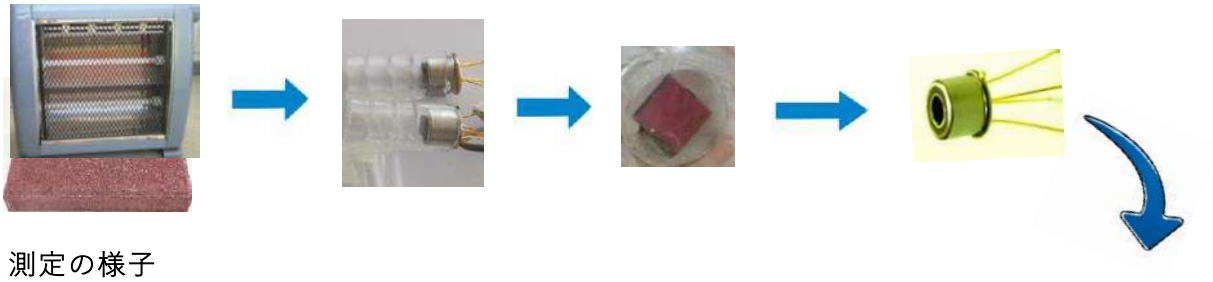




標準溶液を用いた密度測定

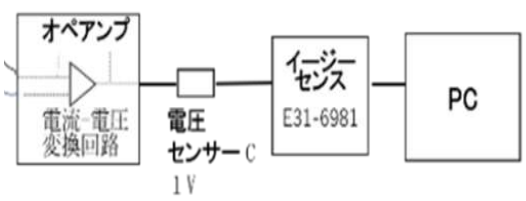
赤外線による素材の判定

光源：赤外線ストーブ　試料台　バンドパスフィルター　赤外線センサー



測定の様子

電流－電圧変換回路　電圧センサー
イージーセンス　パソコン



1. はじめに

廃棄プラスチックの環境への影響が注目されている(文献1)。大量のプラスチックが海に流出し続け、5mm 以下のマイクロプラスチックは、環境中に存在する微小な粒子で、特に海洋汚染が深刻な問題になっている。河川でも、東京理科大学の二瓶泰雄教授らの調査によれば、最大 5.5 個/m^3、最小 0.017 個/m^3、平均値 0.63 個/m^3、中央値 0.22 個/m^3 が採取されている(文献2)。

そこで、大阪でも、河川や大阪湾でマイクロプラスチックが採取されるか調査を開始した。文献1に紹介されている、海岸などの砂浜で、潮の満ち引きにより、砂に取り残されたマイクロプラスチックを調べることにした。素材の判定を、エタノールと水を混合して密度を変えた溶液を作り、浮くか沈むかで密度を調べた。密度 0.91 g/cm^3 付近ではポリプロピレンか低密度ポリエチレンか判別できないので、赤外線の吸収の差を利用して、半値幅の狭いナローバンドパスフィルターを使い簡易に判定する方法を開発することにした。

2. 研究目的

(1)大阪の河川・大阪湾でのマイクロプラスチックの採取と密度測定
(2)プラスチックの素材の赤外線による簡易判定法の開発
(3)サンプルの赤外線による素材の簡易判定

3. 研究材料と研究方法

＜器具＞スコップ、タライ、ピンセット、エタノール、赤外線ストーブ(森田電工　MS-809P)、バンドパスフィルターNB-7230-180　7.23　μm(1383　cm^{-1})、BP6820-100　6.82　μm(1463　cm^{-1})、BP8550-100　8.55 μm(1170　cm^{-1})、サーモバイル赤外線センサーMIR−1001(SSC　株)、アクリルパイプ、オペアンプ(電流-電圧変換回路)、電圧センサーC(1V)、イージーセンス(E31-6981)、ポリプロピレン製シート(ファイル用)PP、ポリエチレン袋　PE、ポリスチレン製弁当の蓋　PS、アクリル(0.2　mm　板)PMMA、ポリエチレンテレフタラート　(ボトル)　PTE、ポリ塩化ビニル(0.5mm シート)PVC、青色ストロー、アイロン

＜実験方法＞　(1)採取と密度測定　大阪の河川岸の波消しブロックの手前の石と砂がある場所、および大阪湾の海水浴場で、干潮満潮の影響で、マイクロプラスチックが取り残されたと思われる部分の 15×15 cm 区画深さ 5 cm の 1.1 L の砂をタライに採取した。採取物は、河川水を注ぎながら撹拌し、水に浮き上がったすべての浮遊物をピンセットで瓶に入れた。エタノールと水を混合し、密度 0.87 g/cm^3 から 0.98 g/cm^3 までの標準溶液を作り、密度を測定した。

(2)赤外線を使った簡易判定法　　市販の電気ストーブで赤外線を発生させた。 アクリルパイプ(外径 10 mm 内径 8 mm)で試料が置けるように、1 mm 幅の溝を 3 か所刻んだ。途中に 7.23、6.82、8.55 μm のバンドパスフィルターをサーモパイル赤外線センサーの前に取り付けた。センサーの電圧変化を増幅装置(オペアンプ)、電圧センサー、イージーセンスを使ってパソコンで記録測定した。

4. 結果と考察

研究1:大阪の河川・大阪湾でのマイクロプラスチックの採取と密度測定

＜採取地点＞　河川:1箇所(新淀川の護岸、波消ブロックに溜まった砂)
大阪湾:5箇所(海水浴場の砂浜、満潮時に打ち寄せられた場所:ゴミなど

図1　大阪の河川・大阪湾の採取地点

＜採取例＞炬口海水浴場
密度

写真1:0.91g/cm^3

写真2:0.93 g/cm^3

写真3:0.94 g/cm^3

写真4:0.955 g/cm^3 (1mm 方眼紙)

＜結果＞　表1　各地点で採取したマイクロプラスチックの密度

採取場所	砂の採取体積	マイクロプラスチックの総数	採取体積当たりの総数	密度					
				0.90以下	0.91	0.93	0.94	0.955	0.967
	L	個	個/L	g/cm^3	g/cm^3	g/cm^3	g/cm^3	g/cm^3	g/cm^3
新淀川1	1.1	4	3.6					白2 緑2	
新淀川2	1.1	5	4.5				白1 緑1	白2 緑1	
須磨	3.4	8	2.4		白1 青1		緑 2	白1 緑 1 青2	
浦県民	3.4	4	1.2						白 4
炬口	3.4	14	4.1		青 1	緑1 青1紫1	白 1 緑 2	緑5 青2	
淡輪1	3.4	8	2.4		白3 緑1		緑 2	緑 2	
淡輪2	3.4	7	2.1		白1 緑1	白 2	赤 1		白1 緑1
二色	3.4	5	1.5		白 1		緑 3		緑 1
密度による分類の総数　55					10	5	13	20	7
密度による分類(%)					18	82			
素材について				発泡スチロール	低密度ポリエチレン、ポリプロピレン	高密度ポリエチレン			

＜考察＞

河川の護岸の砂からも、海水浴場からもマイクロプラスチックが採取された。大阪湾では、淡路島東側の炬口海水浴場で単位体積当たり最も多く採取された。密度測定では、0.91g/cm^3 のマイクロプラスチックは低密度ポリエチレン PE かポリプロピレン PP か判別できなかった。

研究2:プラスチックの素材の赤外線による簡易判定法の開発

＜原理＞PP 、PE、 PS、PMMA、 PET、PVC について、赤外線吸収スペクトル(図2)の 6.82 μm (1463 cm^{-1} ↑)、7.23 μm(1383 cm^{-1}⇑)、8.55 μm(1170 cm^{-1}↑)の透過率(T%)の差異を使って判定ができるだろう。

表2　各素材の注目波長の赤外線の透過率(T%)

波長 / カイザー	(6.82 μm) 1463 cm^{-1}	(7.23 μm) 1383cm^{-1}	(8.55 μm) 1170 cm^{-1}	密度 g/cm^3
PP	75	63	90	0.91
PE	81	100	100	0.91~0.965
PS	20	38	44	0.96-1.04
PMMA	80	85	40	1.17 ～1.20
PET	88	90	87	1.34
PVC	93	97	96	1.35～1.55

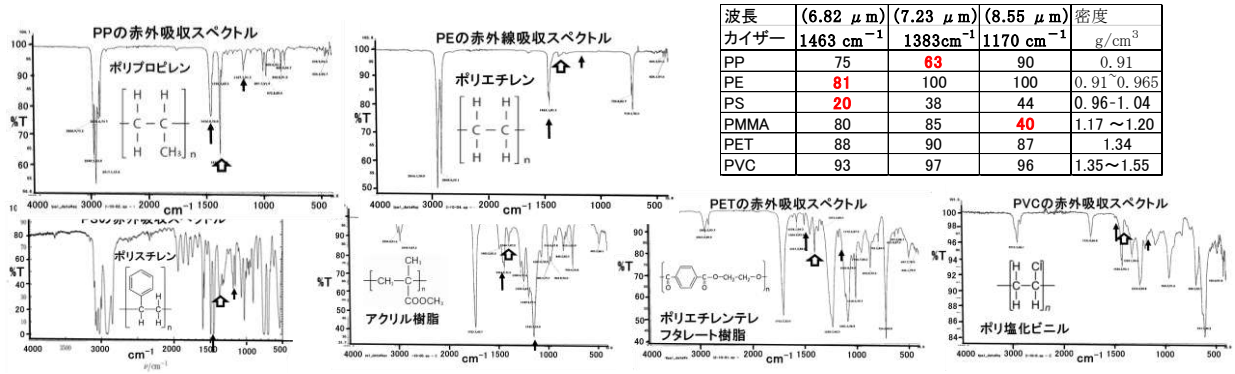
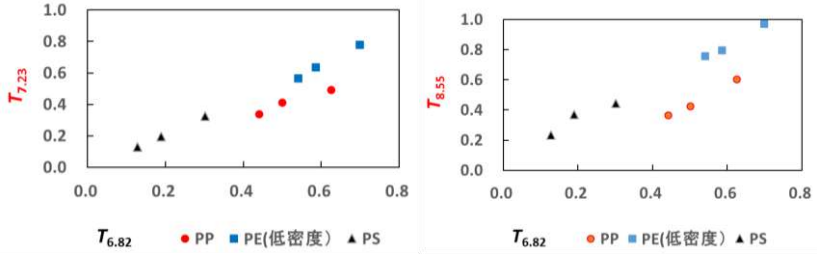


図2　PP、PE、PS、PMMA、PET、PVCの赤外線吸収スペクトル(文献3より)

＜2－1＞　バンドパスフィルターを使った透過率の測定結果

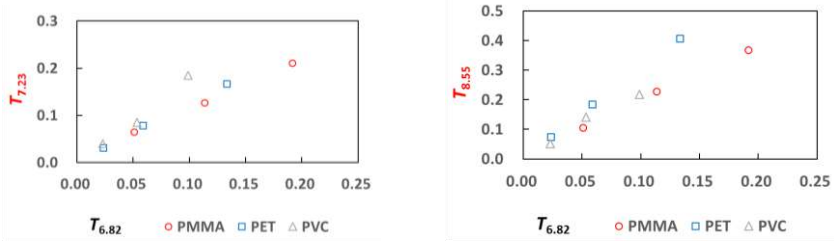
PP(シート)、PE(薄膜)、PS(弁当の蓋)の透過率



右側　1枚
中央　2枚
左側　3枚

図3　素材(PP、PE、PS)による透過率の関係(6.82 μmと7.23 μm)、 図4(6.82 μmと8.55 μm)

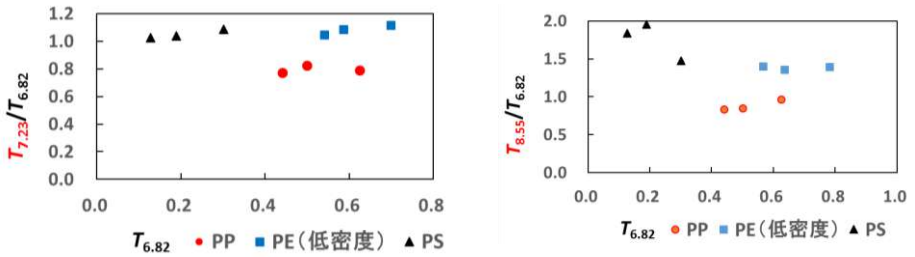
PMMA(シート)、PET(ボトル)、PVC(シートの蓋)の透過率



右側　１枚
中央　２枚
左側　３枚

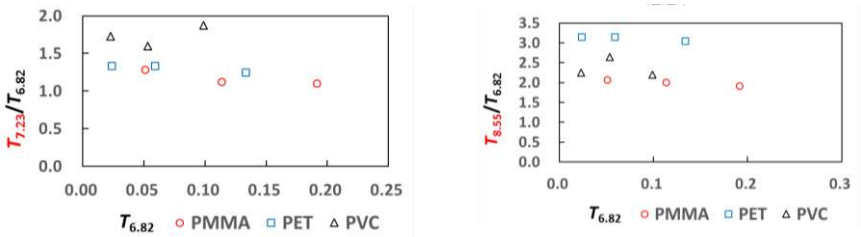
図５　素材(PMMA、PET、PVC)による透過率の関係(6.82 μm と 7.23 μm)、 図６ (6.82 μm と 8.55 μm)

＜２－２＞　透過率の比 $T_{7.23}/T_{6.82}$ と $T_{8.55}/T_{6.82}$



右側　１枚
中央　２枚
左側　３枚

図７　素材(PP、PE、PS)による透過率(6.82 μm)と透過率の比 $T_{7.23}/T_{6.82}$ の関係、図８ $T_{8.55}/T_{6.82}$



右側　１枚
中央　２枚
左側　３枚

図 9 素材(PMMA、PET、PVC)による透過率(6.82 μm)と透過率の比 $T_{7.23}/T_{6.82}$ の関係、図 10 $T_{8.55}/T_{6.82}$

＜考察＞素材が厚くなると透過率が減少する。ただし、測定した透過率の比 $T_{7.23}/T_{6.82}$、$T_{8.55}/T_{6.82}$ は、素材の厚さに関係なく、各素材によってほぼ一定になることがわかった。

研究３:サンプルの赤外線による素材の判定簡易判定

青ストローをアイロンで加熱し薄膜化して、透過率を測定した。

透過率 $T_{7.23\ ストロー}=0.371$　$T_{6.82\ ストロー}=0.627$　$T_{8.55\ ストロー}=0.500$

写真５　上左:ストローの破片　上中央:薄膜化　下:ストロー

＜考察＞

$T_{7.23\ ストロー}/T_{6.82\ ストロー}=0.704$、$T_{8.55\ ストロー}/T_{6.82\ ストロー}=0.948$ の結果が得られた。少し青色に着色したストローでも、透過率の比(図７～10)からポリプロピレンであることが確認できた。

５. まとめ

大阪の新淀川の川岸、大阪湾の海水浴場に波で打ち揚げられた場所の砂を調べた結果、マイクロプラスチックを採取できた。

赤外線の電気ストーブ、サーモパイル赤外線センサー、バンドパスフィルター6.82 μm(1463 cm^{-1})、7.23 μm (1383cm^{-1})、8.55 μm (1170 cm^{-1})で透過率の比を調べることによって、素材の厚さが異なっていても、簡易に判定できることがわかった。今後採取したマイクロプラスチックを薄膜化して素材の判定をしたい。

６. 参考文献1)磯辺篤彦「海洋プラスチックごみ問題の真実　マイクロプラスチックの実態と未来予測」化学同人(2020)

2) 工藤功貴、片岡智哉、二瓶泰雄、日向博文、島崎穂波、馬場大樹、土木学会論文集 B1(水工学)2017 年 73 巻 4 号 p. I_1225-I_1230「日本国内における河川水中のマイクロプラスチック汚染の実態とその調査手法の基礎的検討」

３) KTR ニュース＞第 59 回「プラスチックの見分け方（赤外分析)」について２ https://www.kaji-tr.com/news/news59.htm（2021 年 8 月 31 日閲覧）

ヨウ素デンプン反応の沈殿物（ナノカプセル）と防カビ効果

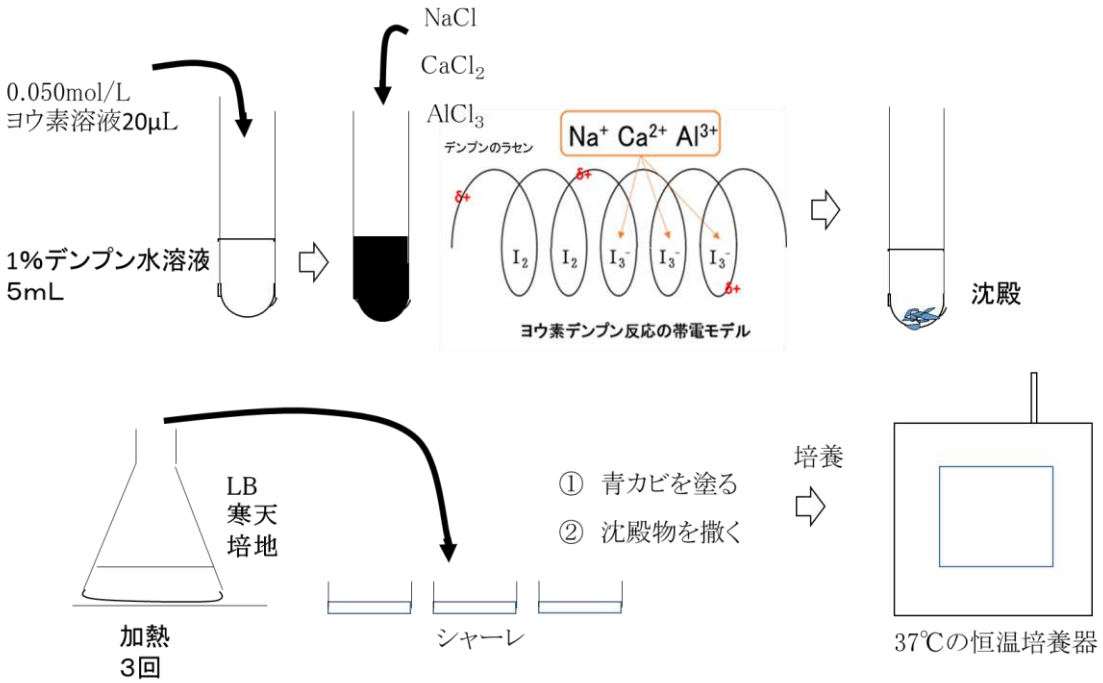
大阪桐蔭高等学校 理科研究部
池本和月・石原彩愛・瀬口裕香
指導教員：有馬実・木下光一・中島哲人

研究概要

ヨウ素は殺菌作用があり、医療に用いられるが、昇華性があり取り扱いに注意が必要であると知られている。もし、ヨウ素を手軽に扱える状態になれば、医学のさらなる進歩に繋がると考えた。そういう訳で、今回はヨウ素溶液、ポピドンヨードと、ヨウ素デンプン反応によって得られた沈殿物(ナノカプセル) の三つに対して殺菌効果がどの程度あるかを、アオカビを使って確かめた。

その結果ヨウ素溶液、ポピドンヨードと同様に沈殿物(ナノカプセル) も殺菌効果があることが分かった

Covid-19 の蔓延が収まらない今、医療の現場でこの手軽に扱える沈殿物(ナノカプセル)を活用することにより、医療の現場における効率的な殺菌効果に貢献できると期待される。今後、沈殿物(ナノカプセル)を大量生産する方法も考えたい。



１．はじめに

デンプン水溶液にヨウ素溶液を加えると、デンプンのラセン構造にヨウ素が取り込まれ、青紫色になる（ヨウ素デンプン反応）。デンプンのラセンは$C_6H_{10}O_5$が６個で一巻１回転していて$(C_6H_{10}O_5)_6$、ヨウ素I_2や三ヨウ化物イオンI_3^-がラセン一巻の中に１個入っている（文献１）。この溶液に電解質を加えると沈殿する（文献２，３）。この場合の沈殿はデンプンが親水コロイドであることから塩析によるものか、沈殿に必要な電解質の量などから凝析によるかの議論がある。

沈殿物はヨウ素のナノカプセル構造$[(C_6H_{10}O_5)_6+I_2$ 又は $I_3^-]_n$で、長期間安定である。ヨウ素は殺菌作用があり、医療（covid-19など）に用いられているが、昇華性で取り扱いに注意がいる。取り扱いが簡単なヨウ素デンプン反応の沈殿物について、防カビ効果がどの程度あるか調べた。

２．研究目的

（１）　ヨウ素デンプン反応の沈殿はなぜ起きるか。

（２）　ヨウ素デンプン反応の沈殿物（ナノカプセル）による防カビ効果の程度を比較する。

３．研究方法

試薬 デンプン粉末(可溶性)、塩化ナトリウム、塩化カルシウム二水和物、塩化アルミニウム六水和物、トリプトファン、イーストエキス、寒天、ポピドンヨード(イソジンうがい薬)、ヨウ素、ヨウ化カリウム、青カビ(ブルーチーズ)

写真1　チーズの青カビ

器具 試験管、ゴム栓、ガスコンロ、ビーカー、ガラス棒、マイクロピペット、シャーレ、パスチュールピペット、遠心分離機、電気定温乾燥機、デシケーター、乳鉢、乳棒、コンラージ棒、恒温培養器（インキュベーター）

<u>ヨウ素-デンプンの沈殿</u>

はじめにデンプン水溶液を作製する。ビーカーにデンプン粉末を入れ、濃度が1.0 %になるように蒸留水を入れる。ガラス棒で攪拌しながら、ガスコンロで十分に熱し、溶液が透明になったら攪拌を止める。

<u>沈殿の分離</u>

上澄み液をパスツールピペットで取り除き、沈殿物をパスツールピペットでエッペンドルフチューブ(1.5 mL)に入れる。(ただし、この時に、イオン交換水で丁寧に洗う。)2 個用意して、同じ高さにする。エッペンドルフチューブを遠心分離機に対角線上になるように入れる。15000 回転で 20 分間遠心分離し、パスツールピペットで上澄みを取り除き、チューブ用ラックに立て、40℃にした乾燥機に入れ、1 日放置する。取り出し、乾燥剤を入れたデシケーターで放冷する。

<u>LB 寒天培地の作成と防カビ効果</u>

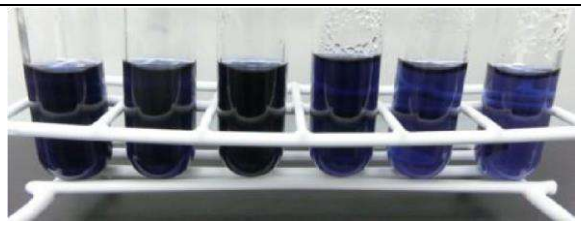
300 mL の三角フラスコに、トリプトファン 1.0 g とイーストエキス 0.50 g と NaCl 1.0 g、寒天 1.5 g を入れてイオン交換水 100 mL を加えて混ぜる。5.0 mol/L NaOH (20 μL)入れる。加熱し、吹きこぼれないように注意しながら、3回加熱を繰り返す。直径 10 cm のシャーレに入れ、冷えて固まったら、コンラージ棒で青カビを縦横にまんべんなく塗る。中央にポピドンヨードを染み込ませたろ紙(量によって大きさを変える)をのせる。蓋をして、周りをビニールテープで止め、37℃の恒温培養器で1日間放置する。

４．結果と考察

研究１．ヨウ素デンプン反応の沈殿はなぜ起きるか

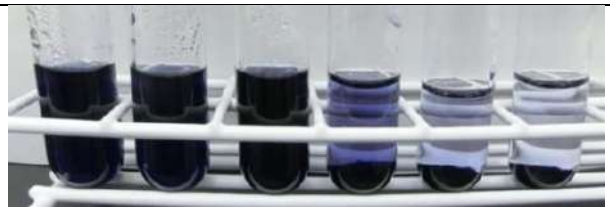
（１）塩化ナトリウム 試験管に 1%デンプン水溶液を 5.0 mL 入れて、0.050mol/L ヨウ素溶液 20 μL を入れてしっかり混ぜる。NaCl が 0.0010、0.0040、0.010、0.040、0.10、0.20 mol/L になるように(水 5 mL に NaCl 0.058g 溶かした溶液)0.025 mL、0.10 mL、0.25 mL、NaCl 固体 0.012 g、0.029 g、0.058 g)を入れ

混ぜる。長期間観察するためにゴム栓をして、室温で一か月放置する。

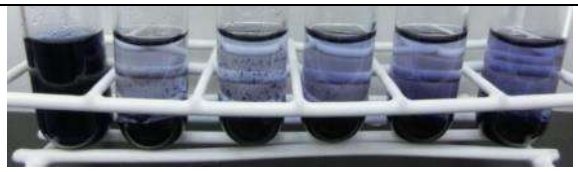
写真2 NaCl を加えた様子						
濃度 mol/L	0.0010	0.0040	0.010	0.040	0.10	0.20
沈殿の様子	×	×	×	×	＊	＊

沈殿生成の様子判定の記号
×：沈殿なし。
＊：かすかに沈殿。
○：ほとんど沈殿するが、一部上澄みに色が残って完全に沈殿していない。
●:完全に沈殿した状態。

（２）塩化カルシウム 同様に実験した。$CaCl_2$が 0.0010、0.0040、0.010、0.040、0.10、0.20 mol/L になるように $CaCl_2 \cdot 2H_2O$（水 5 mL に $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 0.147g 溶かした溶液 0.025 mL、0.10 mL、0.25 mL、$CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 固体 0.029 g、0.074 g、0.147 g)を入れてしっかり混ぜた。

写真3 $CaCl_2$を加えた様子						
濃度 mol/L	0.0010	0.0040	0.010	0.040	0.10	0.20
沈殿の様子	×	×	＊	○	●	●

（３）塩化アルミニウム 同様に実験した。$AlCl_3$が 0.0010、0.0040、0.010、0.040、0.10、0.20 mol/L になるように $AlCl_3 \cdot 6H_2O$(水 5 mL に $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 0.241g 溶かした溶液 0.025 mL、0.10 mL、0.25 mL、$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 固体 0.048 g、0.121 g、0.241g)を入れてしっかり混ぜた。

写真4 $AlCl_3$を加えた様子						
濃度 mol/L	0.0010	0.0040	0.010	0.040	0.10	0.20
沈殿の様子	×	●	●	●	●	●

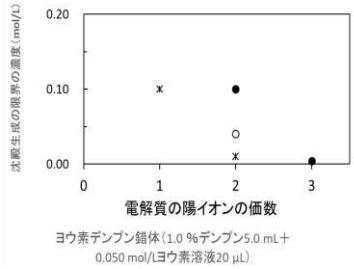


図１　電解質の陽イオンの価数と沈殿生成の限界濃度

＜考察＞電解質の価数による沈殿の起きやすさから、陽イオンの価数が大きい方が、沈殿が非常に起きやすいことから、この沈殿は凝析によるもので、ヨウ素デンプンは負（－）に帯電していると推測される。

凝析に必要な電解質の濃度（凝析価）は、反対符号の価数の 6 乗に反比例するシュルツ・ハーディの法則（経験則）が知られている。２価と３価を比べると、実験値 0. 04/0. 004 は 10 に対し理論値 $(3/2)^6$は約 11 でほぼ一致する。

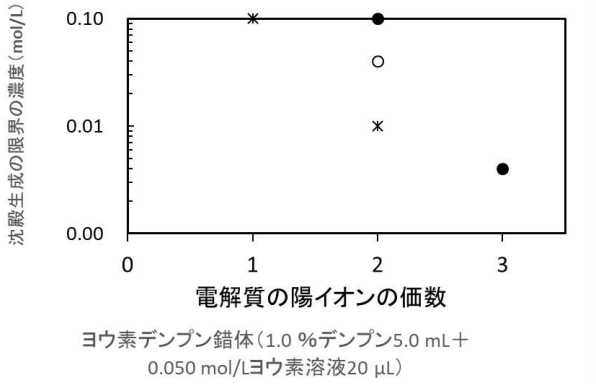


図２　電解質の陽イオンの価数と沈殿生成の限界濃度（対数目盛）

研究２．ヨウ素デンプン反応の沈殿物（ナノカプセル）による防カビ効果の比較

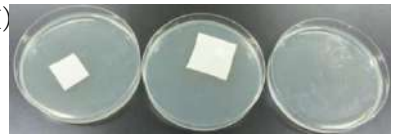
（１）ポピドンヨード（イソジン）

0.30 mL（有効ヨウ素 30 mg）　ろ紙は 2 cm 角

ポピドンヨードで防カビ効果があった。

写真５ 培養結果（左：ポピドンヨード 右：無し）

（２）0.05 mol/L ヨウ素溶液（0.050 mol/L I_2＋0.15 mol/L KI）



0.20 mL：ろ紙は 2 cm 角（有効ヨウ素 2.6 mg）

0.30 mL：ろ紙は 3 cm 角（有効ヨウ素 3.9 mg）

写真６ 培養結果（左:ヨウ素溶液 0.20 mL 中央 0.30 mL 右:無し）

ヨウ素溶液でも防カビ効果があった。

（３）ヨウ素デンプンの沈殿物（ナノカプセル）

沈殿物を遠心分離し、40℃で乾燥させた(写真７)。取り出すとフレーク状(写真８)。乳鉢で粉末に(写真９)。室温で長期間安定であった。

写真７(左)分離・乾燥　写真８(中央)フレーク状　写真９（右)粉末状

フレーク状

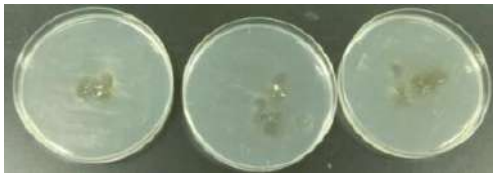


写真 10　培養前（フレーク状）　写真 11 培養結果 30 mg(有効ヨウ素 3 mg) 40 mg(4 mg) 50 mg(5 mg)

粉末

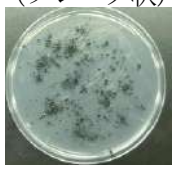


写真 12　培養前（粉末）　写真 13 培養結果 20 mg(有効ヨウ素 2 mg) 50 mg(5 mg) 90 mg(9 mg)

フレーク状(写真 11)よりも、粉末にして散布すると（写真 13)、少ない量で防腐効果があることがわかった。

５．まとめ

ヨウ素デンプン反応の溶液は青紫の溶液であるが、電解質を加えると沈殿が生じる。NaCl、$CaCl_2$、$AlCl_3$を加えた結果、沈殿に必要な電解質の濃度が陽イオンの価数の６乗に反比例したことから、ヨウ素デンプン反応したものは負（－）に帯電していて、凝析によるものであることがわかった。沈殿を分離したものは 40℃の乾燥機に入れてもヨウ素が昇華しなかった。

青カビを入れて培養した結果、ポピドンヨード（イソジン）やヨウ素溶液を加えると防カビ効果があった。青カビの培養時に、ヨウ素デンプン反応の沈殿物（ナノカプセル）を粉末にして加えると、防カビ効果が高いことがわかった。

沈殿物はナノカプセル構造$[(C_6H_{10}O_5)_6{+}I_2$ 又は $I_3^-]_n$で、長期間安定である。デンプン自身は安全な食品で、いろいろな物質（固体と液体も）の防腐効果が期待される。

６．参考文献

１）田仲二朗、化学教育、28(3)，257-263（1980)、「ヨウ素-デンプン反応の色」

２）http://www.higashi-h.tym.ed.jp/course/kadai25/yousodenpun.pdf
（2021.9.1 閲覧）富山東高校 “ヨウ素デンプン反応”

３）鄭路子、高崎萌寧、第 15 回高校化学グランドコンテスト要旨集、p.79(2018)

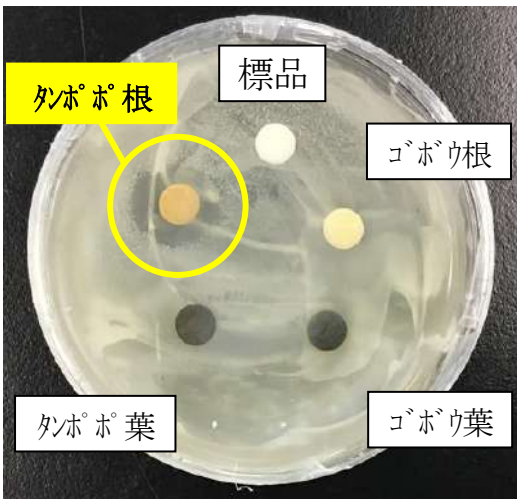
植物に含まれる生理活性成分の検索

成田高等学校（自然科学部・天然物研究班）
○洲巻結衣・大木美澄・佐藤里香
指導教員：鳩谷友一郎

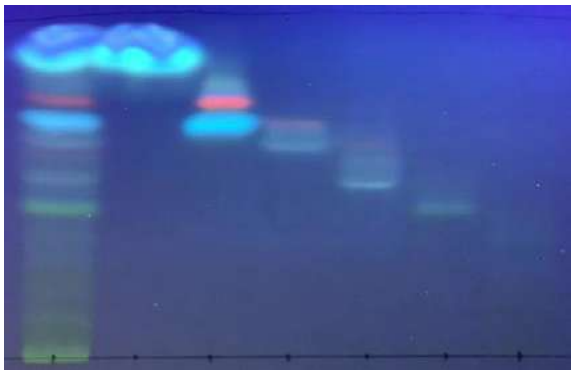
研究概要

私たちはこれまでの研究で，植物に含まれる物質を TLC で分離・精製するための実験条件を確立した。そこで今回は，新規性の高い植物の成分を分析し，抗真菌活性試験にかけて生理活性成分を特定し，食品や嗜好品としての付加価値の向上につなげたいと考えた。大浦牛蒡（おおうらごぼう）は千葉県の匝瑳地区大浦に限って栽培され，成田山新勝寺の精進料理の材料としてのみ利用され市場には流通していないことから研究対象として興味深く※1，また同じキク科のセイヨウタンポポについても同様に調べた※2。

大浦牛蒡，セイヨウタンポポの地上部（葉・茎）と地下部（根）をアセトン抽出し，水ージクロロメタン分配してジクロロメタン可溶部を得た。ジクロロメタン可溶部の抗真菌活性試験においてタンポポ根に明確な阻止円が確認できた。そこで，タンポポ根の各スポット（A～F）を TLC のかきとりにより精製し抗真菌活性試験を行ったが，今回は明確な阻止円が観察できなかった。今後はタンポポ根の抗真菌活性成分を特定し，その汎用性や新規性について検証したい。



UV.366nm



タンポポ根のジクロロメタン可溶部に
阻止円（抗菌活性）が確認できた！

タンポポの根に含まれる成分を
A～Fの各成分に分離・精製し，
① 活性成分を特定する！
② その成分の新規性や
汎用性を調べる！

新規の植物に含まれる抗菌活性物質を特定し，
食品や嗜好品としての付加価値を高める！

1．背景と目的

近年，社会的な健康志向から食品に含まれる健康成分が注目されている。しかし，すべての食品成分は混合物として存在しており，相互作用も複雑である。ところで，私たちは高校の授業で，混合物から抽出やクロマトグラフィーなどの技術を用いて純物質を取り出せることを学んだ。私たちは，これまでに身近な食品や植物体に含まれる物質を，抽出とクロマトグラフィーを用いて純粋に分離・精製する実験に取り組み，その実験条件を確立した。そこで，この条件を用いて誰も調べたことのない新しい植物成分の分離・精製を行い，ここで得た成分を簡易的な抗真菌活性試験にかけることで，活性を示す物質の特定を試みた。これによって，植物に含まれる新しい生理活性成分の発見や，品種間の相互関係の解明につながると考えた。また，新しい植物成分の生理活性を発見することができれば，食品や嗜好品としての付加価値を高めることができると考えた。

2．方　法

⑴　これまでに行った基礎研究

1）TLC 分析に用いる展開溶媒の検討

展開溶媒⑦（Hx : CH_2Cl_2 : Acetone ＝ 1 : 1 : 0.2）で分析したところ各スポットの分解能が著しく向上した。このため，これ以降の TLC 分析には展開溶媒⑦を用いることにした。

2）ジクロロメタン可溶部に含まれる物質の経時的変化の観察

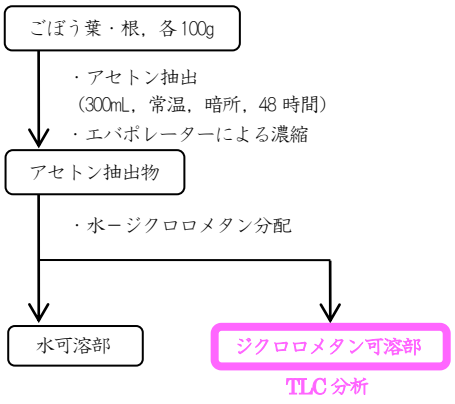
TLC 分析やかきとり実験を行った後のサンプルに含まれるシリカゲルの微粒子を，遠心分離機で除去すると，成分の経時的な極性変化を抑えることができた。このため，これ以降の実験では遠心分離機でシリカゲルをすばやく除去するように心掛けた。

⑵　新規植物の成分検索

1）大浦牛蒡の成分検索

大浦牛蒡（おおうらごぼう）は千葉県の匝瑳地区大浦に限って栽培され，太さ 30 ㎝，長さ 1m にもおよぶ特別品種の大ごぼうであり，「かつごぼう」「おばけごぼう」の俗称もある。毎年 12 月に成田山新勝寺へ納めることでも知られ，新勝寺の精進料理の材料としてのみ利用され市場には流通していない※1。私たちは大浦牛蒡保存組合の方々に直接連絡を取って大浦牛蒡の葉と茎，および可食部を手に入れた。そこで，各部位のアセトン抽出を行い，これらに含まれる物質の分析を行うことにした。大浦牛蒡の地上部（葉，茎）と地下部（根，可食部）を分け，それぞれ細かく切って冷暗所で自然乾燥させた。また比較対照として，市販ごぼう地下部，乾燥ほうれんそうを用意した。それぞれをアセトン抽出し※2，水・ジクロロメタン分配を行ってジクロロメタン可溶部を得た（図 1）。

図 1　ジクロロメタン可溶部の作製



2）セイヨウタンポポの成分検索

慶應大学先端生命科学研究所特任助教のガリポン・ジョゼフィーヌ氏に「ゴボウと近縁のタンポポの成分について検索すると面白いのではないか。」とアドバイスをいただいた。さっそく本校通学路で頻繁に目にするセイヨウタンポポを採取し，地上部（葉，茎）と地下部（根）に分け，冷暗所で自然乾燥させた。それぞれアセトン抽出し，水ージクロロメタン分配を行ってジクロロメタン可溶部を得た。

3）大浦牛蒡・セイヨウタンポポのジクロロメタン可溶部の TLC 分析

溶媒⑦を用いて，大浦牛蒡およびセイヨウタンポポのジクロロメタン可溶部の TLC 分析を行った。

⑶ 酵母菌を用いた簡易的な抗真菌活性試験

1）大浦牛蒡およびタンポポのジクロロメタン可溶部の抗真菌活性試験

各抽出液に対して，酵母菌を用いた簡易的な抗真菌活性試験を行った。実験は帝京大学医真菌研究センターの石島早苗先生と安部茂先生が公表されている『安全で簡易な抗真菌活性の測定法マニュアル』[※3]を参考にした。電子レンジで簡易滅菌水を作成し，グルコースとドライイーストを加えて一次発酵させた。この懸濁液を無菌条件下でクロラムフェニコール添加のポテトデキストロース培地に塗布した。これにジクロロメタン可溶部を浸みこませたペーパーディスクを乗せて，40～45℃の条件で 24 時間培養し，阻止円の有無を観察した。

2）セイヨウタンポポ根のジクロロメタン可溶部に含まれる物質の精製と抗真菌活性試験

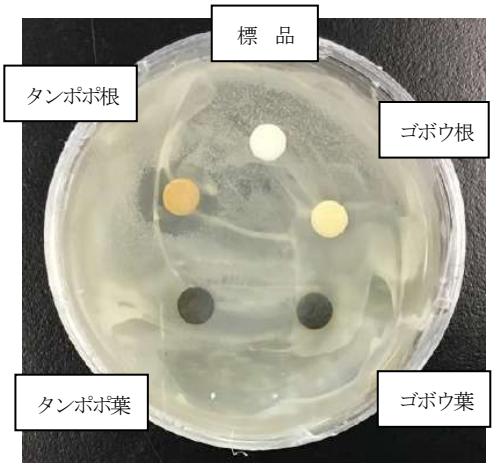
セイヨウタンポポのジクロロメタン可溶部を TLC プレートに吸着させ溶媒⑦で展開した。A～F のスポットを別々にかき取ってジクロロメタンを加えてかくはんし，遠心分離機でシリカゲルを取り除いて，A～F をそれぞれ単一に含むジクロロメタン溶液を得た。A～F の各成分について，⑶の 1）と同様の方法で抗真菌活性試験を行った。

3．結果

⑴ 大浦牛蒡・セイヨウタンポポのジクロロメタン可溶部の抗真菌活性試験

大浦牛蒡およびセイヨウタンポポの地上部・根のジクロロメタン可溶部について，抗真菌活性試験を行った。また，標品としてドルマイシン軟膏（ゼリヤ新薬工業）0.1g をイオン交換水 5mL に溶かしたものを用いた。ドルマイシンにはバシトラシンが含まれており，酵母菌などのグラム陽性細菌の繁殖を抑制すると考えた。抗真菌活性試験の結果，標品のドルマイシン希釈液に広く阻止円らしきものが確認できたのに加え，タンポポ根に明確な阻止円が確認できた（図 2）。

図 2　ジクロロメタン可溶部の抗真菌活性試験

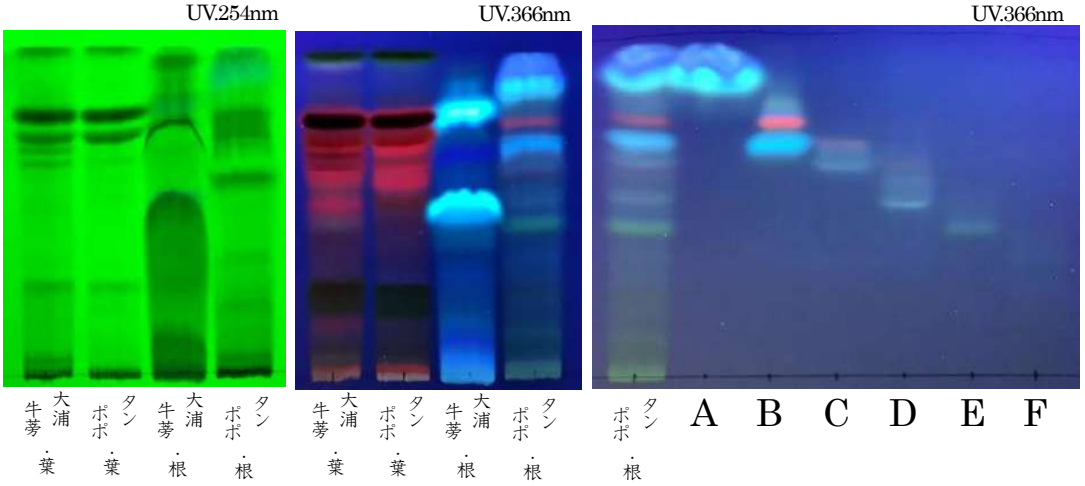


⑵ 大浦牛蒡・セイヨウタンポポのジクロロメタン可溶部の TLC 分析とかきとりによる精製

大浦牛蒡およびセイヨウタンポポの地上部および根のジクロロメタン可溶部について溶媒⑦による

TLC 分析を行った。また，セイヨウタンポポ根のどのスポットに抗真菌活性があるかを確認するため，物理的にかきとり可能な 6 か所（A～F）を任意に定め，かきとりによる精製を行った（図 3）。

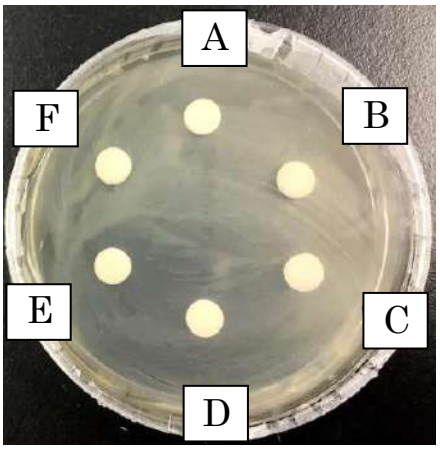
図 3　TLC 分析とかきとりによる精製



4）A～F の抗真菌活性試験

D，E 付近において酵母菌の繁殖が抑制されているように見えたが，明確な阻止円は確認できなかった（図 7）。

図 7　A～F の抗真菌活性試験



4．まとめと考察・今後の課題

今回の実験では，タンポポ根のジクロロメタン可溶部に見られた抗真菌活性を示す成分を特定することができなかった。失敗の原因として，A～F の濃度がうすくなってしまい活性の閾値に至らなかったことや，A～F のうちいくつかの成分が協調して一定の活性を示している可能性を考えた。今後はカラムクロマトグラフィーを用いて抽出物の大量精製を行い，タンポポ根の抗真菌活性成分を特定したい。そして，タンポポ根の抗真菌活性成分が酵母菌以外の様々な菌に対しても効果を発揮するかどうかを調べることで，抗菌活性の汎用性を検証したい。更に，活性成分がセイヨウタンポポだけに含まれる成分かどうかを，様々な植物の抽出成分と比較し確認することで，抗菌活性成分の新規性を検証したい。

謝辞として，抽出溶媒にアセトンが適当であることをご教示くださった東京農業大学の高市真一先生，タンポポ抽出物の検索をアドバイスくださった慶應義塾大学のガリポン・ジョゼフィーヌ先生，そして今後の実験の方向性についてご指南くださった大阪市立大学の藤井律子先生に感謝申し上げます。

5．参考文献

※1　『大浦牛蒡』八日市場市史編さん委員会

※2　『光合成研究法』北海道大学低温科学研究所・日本光合成研究会 共編

※3　『安全で簡易な抗真菌活性の測定法マニュアル』石島早苗・安部茂（帝京大学医真菌研究センター）

環境にやさしいプラスチックの作製を目指して
-アルギン酸ナトリウムを用いた紐と膜の作製-

愛知県立明和高等学校 SSH 部化学班
伊藤蘭奈・小林哲・田端遥・恒川陽菜乃・長谷川稜祐
指導教員：山田哲也　大岩慎也

研究概要

環境にやさしいプラスチックの材料として昆布中に含まれる物質であるアルギン酸に注目し、それを用いた紐及び膜の作製とそれらの強度や pH 耐久性及び昆布からの抽出を行った。アルギン酸ナトリウム（以降 Na-Alg と表記）と塩化カルシウムの架橋を利用して作製した紐の強度は Na-Alg 濃度、また低濃度時には塩化カルシウム濃度に依存し、乾燥方法や２溶液の接触方法にも関連があると考えられる。紐作成時の条件をもとに透明な膜を作製したところ膜の厚さはある程度調整可能であり、膜の厚さと膜の強度に正の相関が確認された。また、膜は塩酸や水酸化ナトリウム水溶液などで調整したpH 2.3-11.3 の水溶液にある程度の耐性を示した。最後に、実際に昆布から抽出した Na-Alg は茶褐色をしていたことや、これを用いて作製した紐が試薬から作製したものより低強度であったことから抽出物は不純物を含むと考えられる。

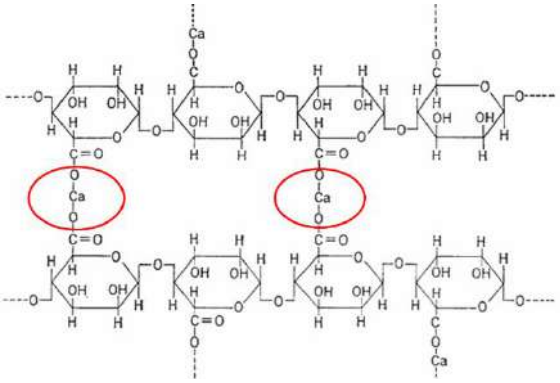


図１：Na-Alg の Ca^{2+}による架橋

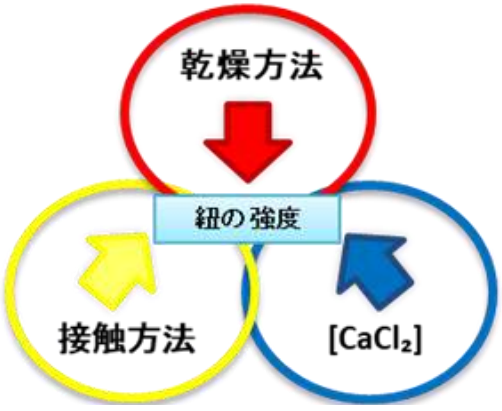


図２：紐の強度とその要因（影響が大きいものから赤＞黄＞青）

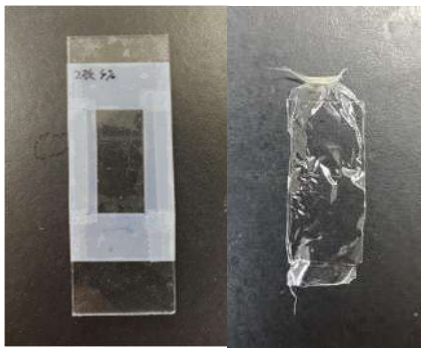


図３：膜の作製に用いたスライドガラス（スコッチテープが重ねて貼ってある）と作製した膜

図４：抽出物から作製した紐

１．　はじめに

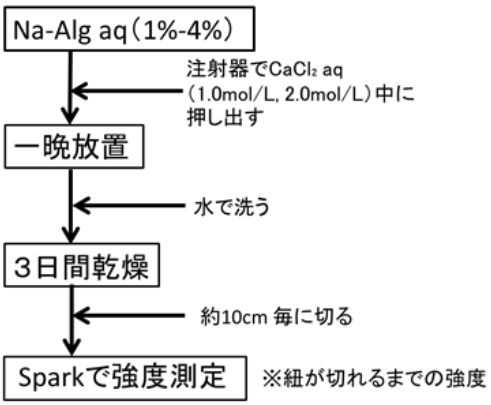
現在、石油由来のプラスチックごみが大量に廃棄され、環境に大きな影響を与えるといわれている。この状況を改善し社会に貢献するためにプラスチックの代わりになる素材の作製を試みた。そこで私たちはアルギン酸ナトリウムに注目し、それを用いた膜や紐の作製とその強度や pH 耐久性を調べる実験（実験Ⅰ～Ⅲ）、また昆布からの抽出実験（実験Ⅳ）を試みた。

２．　基礎知識…アルギン酸ナトリウムの架橋

アルギン酸ナトリウム（以後 Na-Alg）は海藻中に含まれている糖質であり、カルシウムイオンと架橋構造をつくりゲル化する。天然物である海藻から作った紐や膜は廃棄・燃焼してもカーボンニュートラルより大気中の二酸化炭素量は増えないと考えられる。

３．実験Ⅰ：紐の作製、紐強度の Na-Alg aq 濃度依存

＜実験方法＞



（使用試薬）アルギン酸ナトリウム（ｄｐ３０００）
米山薬品

図 5:Spark を用いた紐の強度の計測（実験Ⅰ）

図 6:Na-Alg 試薬で作製した紐

＜結果・考察＞

・$CaCl_2$ aq が 1mol/L, 2mol/L の時、どちらも右上がりのグラフとなるため、紐の強度は Na-Alg 濃度に依存するといえる。

・$CaCl_2$ aq が 1mol/L と 2mol/L の時、Na-Alg 濃度が等しい場合、$CaCl_2$ aq 濃度によらず紐の強度がほぼ同じであるため、Ca^{2+} が余っている状態であると考えられる。

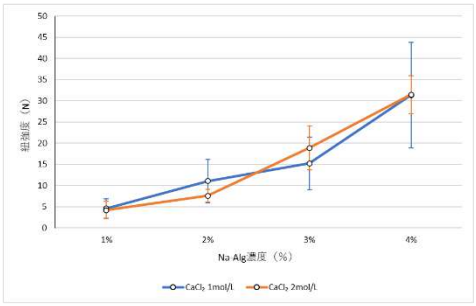


図 7:紐強度の Na-Alg 濃度依存
（以降、上下点は標準偏差によるエラーバー）

４．実験Ⅱ：$CaCl_2$ aq 低濃度時の紐強度

＜実験方法＞

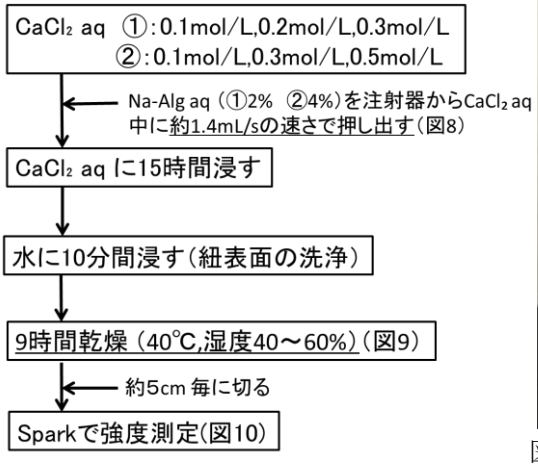


図 8:注入に用いた器具

図 9:恒温槽での乾燥

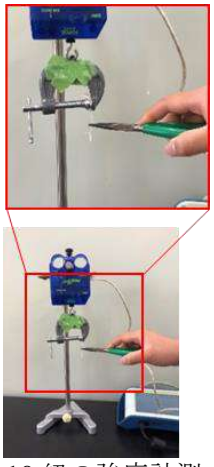


図 10:紐の強度計測（実験Ⅱ）

実験Ⅱでは実験Ⅰの手順のいくつかの点を改良した。一つ目に、紐を押し出す速さを一定にした（図 8)。二つ目に、紐の乾燥時の湿度、温度の条件をそろえた（図 9)。三つ目に、紐の強度の計測方法を変えた（図 10)。これらの改良によって紐の測定ごとの誤差を減らすことができると考えられる。

＜結果・考察＞

・Na-Alg aq が 2%,4%の時、どちらも右上がりになるため紐の強度は低濃度において $CaCl_2$ 濃度に依存しているといえる。

・紐強度(N)は、計測方法と紐の作製方法の違いから、実験Ⅰと Ⅱで単純に比較できないが、乾燥、接触方法を調整し、$CaCl_2$ aq を低濃度にした実験Ⅱの紐の方が、強い。紐作製について図 2 のような関連があるものと考えられる。

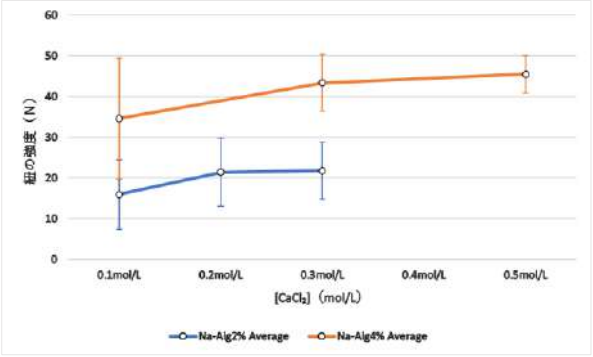
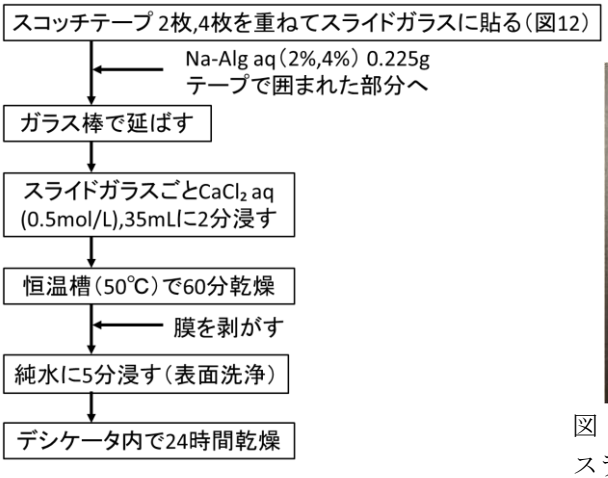


図 11:紐強度の $CaCl_2$ 濃度依存

5．実験Ⅲ：Na-Alg を用いた透明な膜の作製

＜実験方法＞



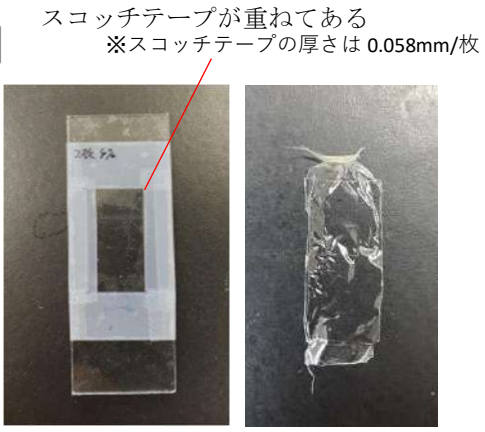


図 12:実験に用いたスライドガラス　図 13:作成した膜

図 14:膜の強度の計測（膜は 10 ㎜四方）

図 15:ノギスによる厚さの計測（20 枚重ね）

実験①：重ねたテープの枚数による膜の変化

テープの枚数を変えて膜を作製し、膜の強度及び膜を２０枚重ねたものの厚さをノギスで測った。

実験②：膜のｐＨ耐久性

作製した膜を食酢（pH2.3)、石鹸水（pH11.3)、塩酸（pH2.0)、水酸化ナトリウム水溶液（pH11.3）に浸して状態の変化を観察した。

＜結果・考察＞

・透明な膜を作ることができた。

・スコッチテープの枚数が 2 枚の時よりも 4 枚の時のほうが膜の厚さが厚くなっているため、スコッチテープの枚数による膜の厚さの調節が可能であると考えられる。

・膜は厚いほど強度が大きくなると考えられる。

・作成した膜をそれぞれの溶液に浸したところ、食酢、塩酸、水酸化ナトリウムでは大きな変化は見られなかったが、石鹸水ではボロボロになった。

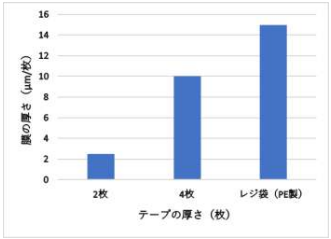


図 16:：テープと膜の厚さ

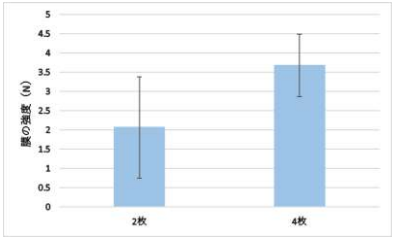


図 17:テープの厚さによる強度比較

・ 透明な膜を作るためには膜を厚くしすぎたり $CaCl_2$ aq の濃度を高くしすぎたりすると透明でなくなることから図 18 の関係が考えられる。

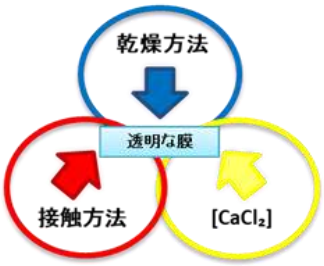


図 18:透明な膜の作製とその要因
（赤＞黄＞青で重要）

6．実験Ⅳ：昆布から Na-Alg の抽出と紐の作製

＜実験方法＞

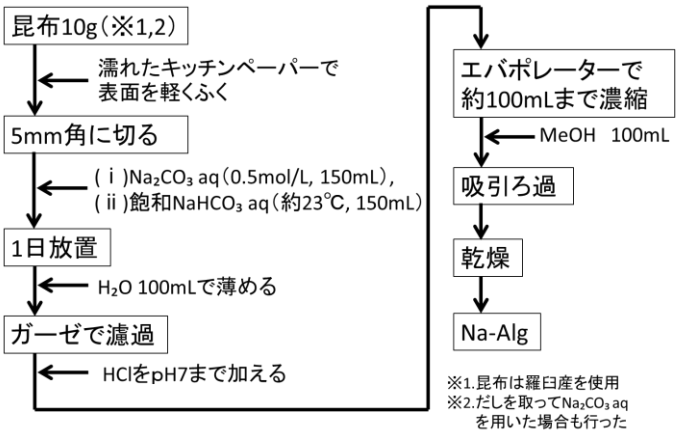


図 19:抽出物の水溶液を $CaCl_2$ aq に滴下

図 20:だしを取った昆布からの抽出物で作製した紐

＜結果・考察＞

・どの抽出物からも人工イクラを作製できた（図 19）ため、Na-Alg を抽出することが出来たと考えられる。
・紐の強度は昆布からの抽出物よりも試薬のほうが大きく、試薬に比べて茶褐色であるため、抽出物には不純物が含まれていると考えられる。
・同条件のだしを取らなかった場合に比べて紐の色が薄いことや強度が大きいことからからだしを取ることによって抽出物に含まれる不純物を減らせたと考えられる。

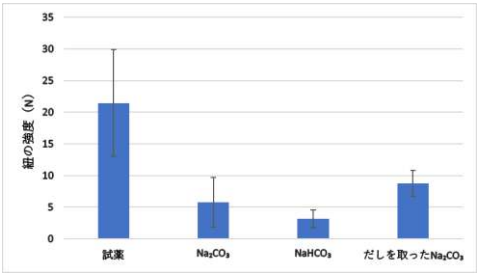


図 21:試薬と抽出物それぞれで作った紐の強度比較

7．結論

・Na-Alg を用いて作った作製物の強度は用いる Na-Alg aq 濃度に依存し、$CaCl_2$ aq 濃度(0.5mol/L 以下)、乾燥方法（温度,湿度,日数)、注入速度の影響を受けると考えられる。
・不純物を含むものの昆布から Na-Alg を抽出することが出来た。
・今回作成した透明な膜は厚さを調節することが可能で、ｐH2.3-11.3 の範囲の酸、塩基に対してもある程度の耐性を持つことが分かった。

8．展望

・不純物を取り除き、より純度の高い Na-Alg の抽出方法を確立する。
・作製した紐、膜の生分解性を検証する。
・今回の方法を生かし、さらに大きな膜の作製方法を考案する。
・膜のイオン透過性を調査し、イオン交換膜としての利用を考える。

9．参考文献

・「海藻・柑橘類を素材とした天然高分子の教材化」
水島耕成　他，化学と教育 ， 39，p78（1991）．
・「植物由来プラスチック 」木村俊範　化学と教育 ， 58，p392（2010）．
・「カゴメコンブアルギン酸の性質に及ぼす抽出条件の影響」
西出英一　他，日本大學農獣医學部學術研究報告 ，49,p133-136（1992.3）．

加熱した酢酸水溶液における鉄イオンの溶出量とその価数について

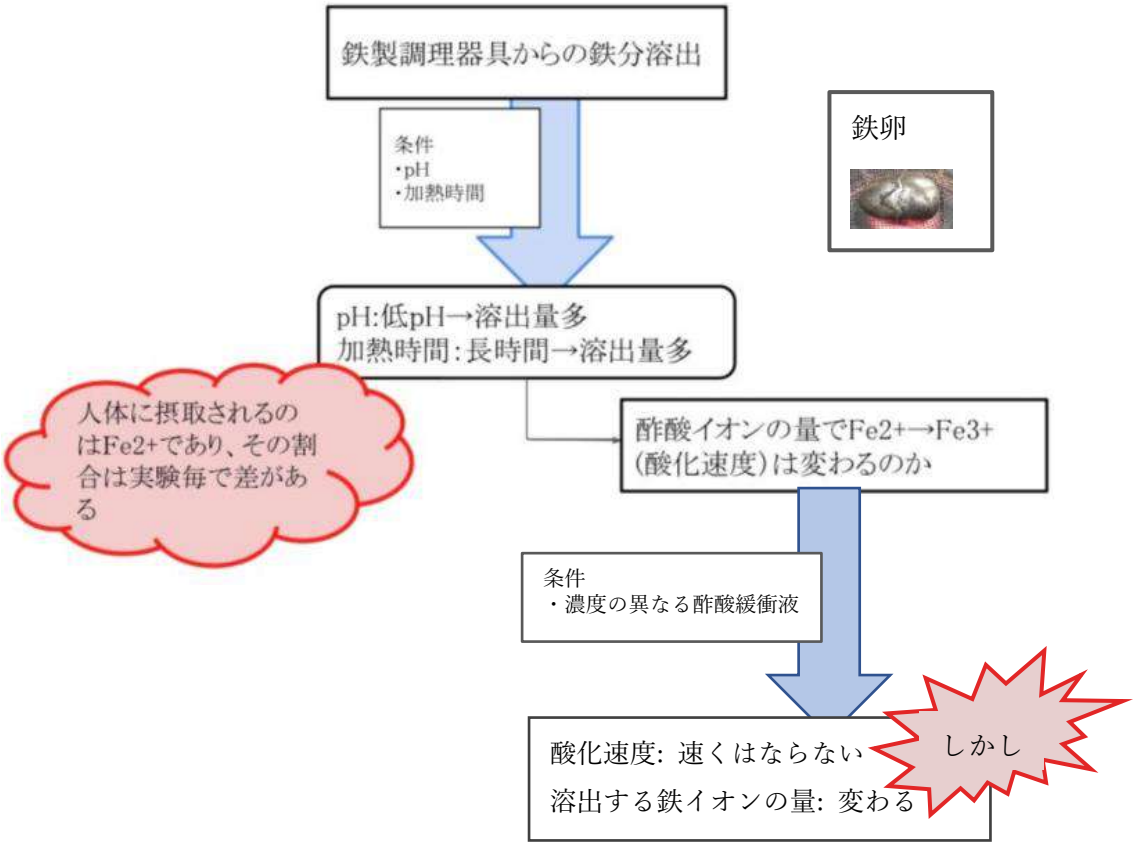
大阪府立千里高等学校（理科研究部）
安田悠世，川合咲穂
指導教員：西澤淳夫

研究概要

私たちは、鉄製調理器具から料理中に鉄イオンを溶出させ、その料理を食べて鉄分の摂取を行うことを目的として、鉄卵という楕円球状の鉄塊を用いて、加熱した酢酸水溶液における鉄イオンの溶出量とその価数について研究した。

私たちはまず、鉄イオンの溶媒(以下、溶媒)と加熱時間の 2 つの条件を定めて、鉄イオンの溶出量と溶出した鉄イオンに対する溶出した Fe^{2+}の割合(以下、Fe^{2+}の割合)を、o-フェナントロリンを用いて比色分析した。次に、酢酸緩衝液を用いて pH を一定にし、酢酸イオンの濃度における鉄イオンの溶出量と Fe^{2+}の割合の変化を調べた。

これらの研究で、鉄から鉄イオンを多く溶け出させるには、酸性の液体、特に酢酸を長時間加熱すればよいことが分かった。



1.　研究背景と目的

鉄イオンは鉄分として人体に必須の栄養素であるが、現在日本人は鉄分摂取量が少なく、多くの人が鉄分不足に陥っている。鉄分を摂取するする一つの方法として、鉄製調理器具から料理中に鉄イオンが溶け出すため、それをそのまま食べるというものが知られている。しかし、鉄製調理器具から鉄イオンがどのような条件でどれくらい溶出するかに関する研究は少ない。私たちはそれについて研究することにした。

2.　実験方法と実験手順

鉄イオンは価数によって人体への吸収率が異なり、Fe^{2+}は吸収されやすいが Fe^{3+}はほとんど吸収されない[1)]。だから、Fe^{2+}の割合が大きいほど、鉄分摂取の効率が良い。

Fe^{2+}は o-フェナントロリンと反応し、赤橙色(510nm に吸光)を示すため、その吸光度からランベルト・ベールの法則を用いて Fe^{2+}の濃度を求めることができる[2)]。また、塩酸ヒドロキシルアミンは Fe^{3+}を Fe^{2+}に還元するため、その試薬を入れれば Fe^{2+}と Fe^{3+}の濃度を、入れなければ Fe^{2+}のみの濃度をそれぞれ求められ、そこから Fe^{2+}の割合を算出できる[3)]。実験①では、実際に料理において変動する加熱時間(５分, 10 分)、溶媒(酢酸水溶液 1.00×10^{-3}mol/L, イオン交換水)の 2 つの条件を定めて溶出量と Fe^{2+}の割合を測定した。

実験手順は以下の通りである。

I.　ビーカー内に溶媒を 200ｍＬ入れ、ガスバーナーで加熱して沸騰させた。

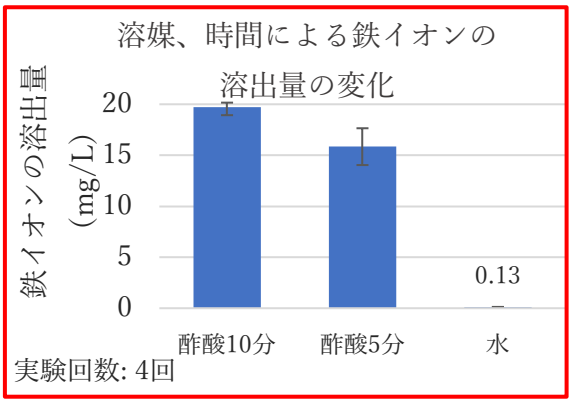
II.　沸騰後、紙やすりでやすりがけをした鉄卵をビーカーに入れ、そこから規定時間加熱し溶液の一部を取り出した。

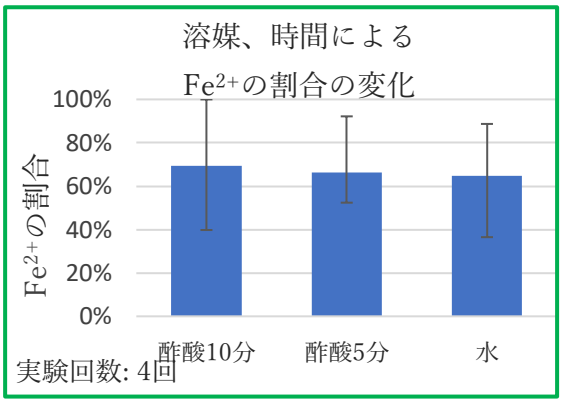
III. 取り出したものを水冷して数 mL を 2 つのメスフラスコに入れ、それぞれにクエン酸緩衝液を 20.0ｍＬ、一方にのみ還元剤を 2.00ｍＬ、そしてそれぞれに o-フェナントロリン溶液を 2.00ｍＬ、この順に入れて 50.0mL にした。

IV.　紫外可視分光光度計を使用して吸光度を測定し、鉄イオンの濃度を求めた。

3.　実験①の結果と結果への疑問

実験①の結果を以下に示す。（左:グラフ 1，右:グラフ 2）





グラフ１より、イオン交換水での実験では、鉄イオンはほとんど溶出しなかった。ま

た、加熱時間が長い方が、短い方よりも多く溶出した。グラフ 2 より、加熱時間、溶媒に関わらず Fe^{2+}の割合の平均値は 7 割程度だった。全体として、鉄イオンの溶出量の誤差範囲は狭かったが、Fe^{2+}の割合の誤差範囲は非常に大きかった。

私たちは以前、この Fe^{2+}の割合の誤差範囲が大きい原因は、鉄卵が十分にやすりがけされていないからだと考え、純粋な鉄粉を用いて同じような実験を行った。しかし、その実験でも Fe^{2+}の割合の誤差は大きいままだった。

今までの実験では、溶液をガスバーナーで加熱していたため、火力の違いから蒸発した水の質量に最大 30 g ほどの違いがあった。また、酢酸水溶液が沸騰するとき、一部の酢酸分子も空気中に放出され、そのときに溶液中の他の酢酸分子が電離して、酢酸イオンと水素イオンの濃度が増加することが考えられる。水素イオンは Fe^{2+}の酸化を促進する[4]が、実験後の溶液の pH と Fe^{2+}の割合には強い相関がなかった。さらに参考文献より、水溶液中のある種のアニオンは Fe^{2+}の酸化を促進する[4]。そこで、酢酸イオンにも Fe^{2+}の酸化を促進する性質があり、実験①の Fe^{2+}の割合の誤差が大きい原因は溶液中の酢酸イオンの量がビーカーごとに異なるためと仮説を立て、実験①の溶媒を酢酸ナトリウム緩衝液(1.00×10^{-1}, 1.00×10^{-2}, 1.00×10^{-3}mol/L)に変え、加熱時間を 5 分にして実験②を行った。

4. 実験②の結果と考察

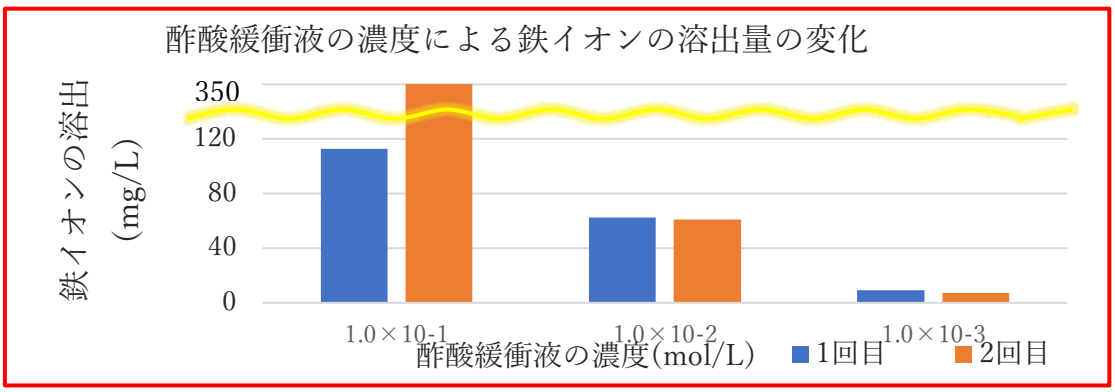
o-フェナントロリンによる鉄の定量の際は、薬品を加えた後、長くとも 30 分放置すればすべての鉄がキレートをつくる[5]が、一回目の実験②では 7 日間放置したため、薬品を加えた直後と 7 日後では下に示すように明らかな発色の差が出てしまった。

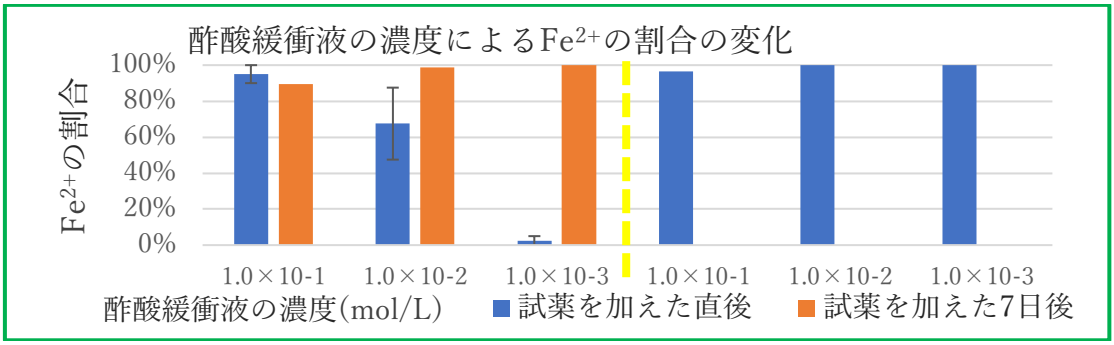
(左:試薬を加えた直後，右:試薬を加えた 7 日後)

(二枚の写真ともに左から 1.00×10^{-1}, 1.00×10^{-1}, 1.00×10^{-1}mol/L の濃度の組)

実験②の結果を以下のグラフに示す。グラフ 2 の黄色の点線の左側が 1 回目の、右側が 2 回目の実験である。1 回目の試薬を加えた直後の正確な数値は分からないため、目視によりおそらくこれくらいの数値だろうという範囲に誤差範囲をつけた。

(上:グラフ 1，下:グラフ 2)





グラフ１より、鉄イオンの溶出量は、2 回目の 1.00×10^{-1} の実験で外れ値が出たが、それ以外は高濃度ほど溶出量が増え、精度の高い比例関係が見られた。各水溶液の濃度の pH の差は 0.2 程度で、実験①で使用した同じ濃度での酢酸水溶液の pH の差よりも十分に小さかった。このような関係がみられたのは水素イオンだけでなく酢酸イオンにも、溶液中の鉄を溶かす作用があったためだと私たちは考察した。しかしこの実験だけでは断言できないので、他のイオンと比較して検討する必要がある。グラフ２より、一回目の試薬を加えた直後のグラフを見れば、高濃度ほど Fe^{2+}の割合が高くなった。しかし、二回目の実験では Fe^{2+}の割合は 100%付近で濃度に関わらず常に一定であるという結果を得た。

一回目と二回目の Fe^{2+}の割合の実験結果の差が甚だしいが、どちらにせよ溶液中の酢酸イオンが Fe^{2+}の酸化を促進するという仮説は間違っていることになる。実験①の Fe^{2+}の割合の誤差範囲が大きい原因は、酢酸イオンではない何かであることが実験②からわかる。また、実験①の 1 回目の 1.0×10^{-3} の結果では、Fe^{2+}の割合が非常に低くなったが、これが料理中におこると鉄分摂取がはかどらなくなるので原因の追究と対策が必須である。

5. 結論と今後の研究の予定

鉄から鉄分を多く溶出させるためには、実験①より、酸性の溶液中で、長時間、加熱を続ければよいことがわかった。また、実験②より、酢酸イオン自体にも鉄を溶かす性質があるので、同じ pH でもお酢などの酢酸を含む酸性の溶液を使用する方が、より多くの鉄分を摂取できる可能性があることがわかった。

今後は今回に引き続き、実験①の Fe^{2+}の割合の誤差が大きいことについて、新たな仮説を立て実験をしたい。また、あえて鉄卵の表面を鉄製調理器具のように黒錆をつけた状態にし、実験①で酢酸水溶液の濃度をさらに小さくして、味に影響を及ぼさない程度の酢酸でも鉄の溶出量の増加が図れるかの研究も行いたい。

6. 謝辞

今回のコンテスト応募にあたり、大阪市立大学の板崎先生、袖山先生に、お忙しい中研究サポートにて考察の助言を頂きました。この場を借りてお礼を申し上げます。

7. 参考文献

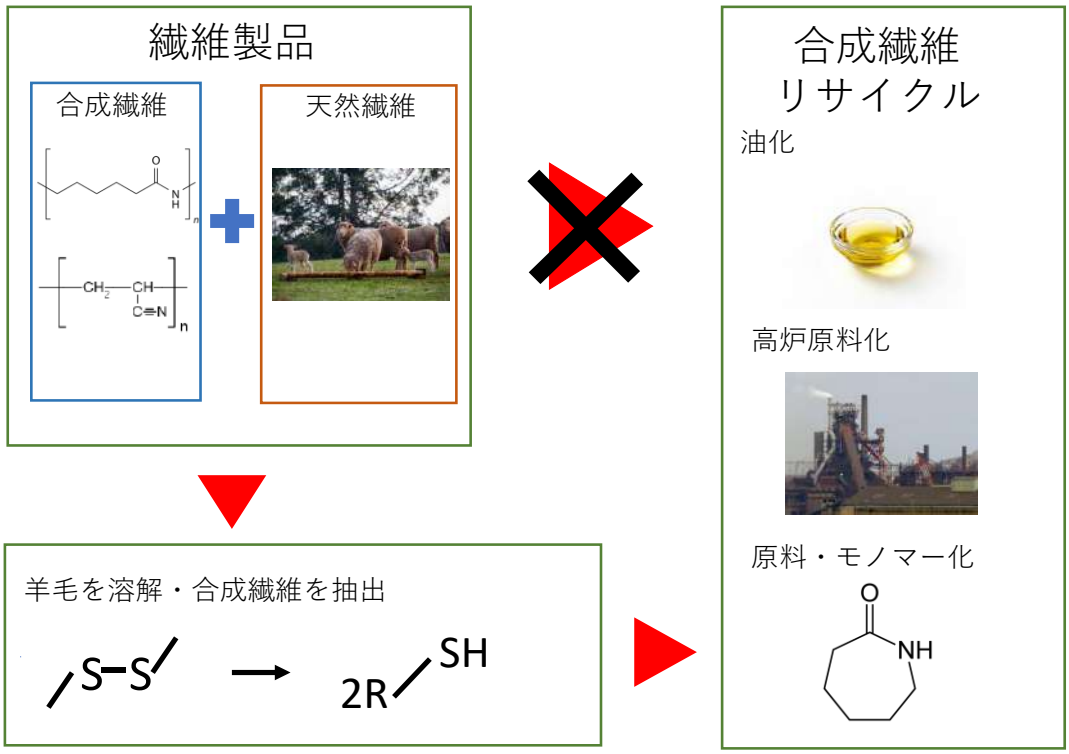
1) Menega Ganasen 氏ら Communications Biology 2018
2) 釜谷美則氏 入門講座“はかる”ための基礎知識 吸光光度法「ぶんせき」第 4 号 2008
3) 藤田修三氏ら 食品学実験書 第二版 2006
4) 田村紘基氏ら 水溶液中における第一鉄イオンの空気酸化反応 1972
5) 吉村洋介氏 フェナントロリン吸光光度法による鉄の定量 2013

混紡繊維リサイクルのための合成繊維分離方法の確立

愛知県立一宮高等学校
小川真之祐・長谷川凛・堀田理公・小倉健生
指導教員:井澤充

研究概要

現在繊維用品のごみ排出量は増加傾向にあり, 2030 年には一年あたりのごみ排出量は世界全体で 1 億 5700 万 t になると予想されている.[1]これらのごみのうち 60%前後は埋め立て処理されている. [1]その一因として繊維用品には複数種類の繊維や着色料等が混在していることがあげられる. そこで我々は, 不要繊維用品のリサイクルを目的とした合成繊維抽出方法の確立を目標とした. 本研究では, 天然繊維である獣毛を溶解できる信大法溶液[3]を用いた羊毛の溶解量測定及び信大法溶液によるアクリルニトリルやナイロンの劣化の有無の確認を試みた. 結果, 羊毛の溶解を確認することができ, その量は溶液 10ml あたりに 0.73g だと分かった.また,目視でのナイロンの劣化は確認されなかったが, アクリルニトリルでは変色が見られた.



1. 背景と目的

服飾業界のごみ排出量は年々増えており 2030 年には世界全体で一年あたり 1 億 5700 万 t にもなると予想されている.また,布や衣服など繊維用品は廃棄されている 20%程度しか再利用,再生利用されていない(Fig.1).[1]繊維用品の中には,他のプラスチック製品と同様に比較的再生利用がしやすいと考えられる合成繊維も含まれるが,再生利用がされていない一因として,混紡や着色などにより多くの種類の不純物が混ざっているからというものがある.

我々は,繊維用品に使われている物質を分離することで再生利用を促すことができるのではないかと考えた. 先行研究では綿/ポリエステル混紡繊維の分離法に関して研究が進んでいたが,[2]獣毛とそれとともによく混紡されるアクリルニトリル,ナイロンについてのものが見つからなかった.獣毛はケラチンというたんぱく質を主成分としており化学的な分解がしづらいという問題がある.ここで, 藤井敏弘氏の研究で開発された信大法溶液は,ケラチン中でも分解のしにくいジスルフィド結合を断ち切り可溶化させることができる.[3]

本研究では,信大法溶液の溶解性能及び合成繊維の劣化の有無を評価し,信大法溶液による獣毛/アクリルニトリル.ナイロンの混紡繊維リサイクルへの応用可能性を調べた.

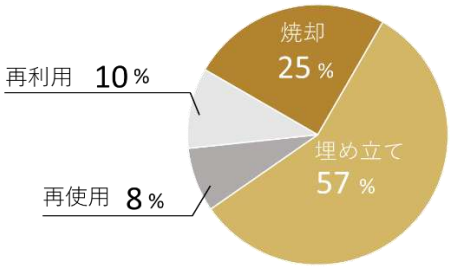


Fig.1 全世界の不要な繊維用品の処理法[1]

2. 実験 1 羊毛の溶解性能測定

2.1 実験方法

2.1.1 羊毛の溶解

信大法溶液(2.6M チオ尿素,5.0M 尿素,25mM Tris-HCl(pH8.0),溶液 100ml に対し 5ml2-メルカプトエタノール)10ml と羊毛 0.50g を攪拌しながら,液温を 80°C 程度に保ち 24 時間湯煎した.

2.1.2 溶解量測定

0.050M ヨウ素溶液 100ml に対し 2.5g ヨウ化カリウムを溶かし, これを標準溶液 A とした.50ml の溶液 A と 2.1.1 で使用した羊毛が溶けた信大法溶液を 20 倍に希釈した溶液 5.0ml を混ぜ, これを溶液 B とした.また, 50ml の溶液 A と 50 倍に希釈した信大法溶液 5.0ml を混ぜ, これを溶液 C とした(Table.1).

溶液 A,B,C それぞれ 10ml ずつを 0.10M チオ硫酸ナトリウムで滴定した.

2.2 結果と考察

チオ硫酸ナトリウムの滴下量は Table.1 のようになった.

Table.1 滴下量

	溶液 A	溶液 B	溶液 C
滴下量(ml)	9.83(0.152)	7.29(0.098)	8.23(0.080)

データの表記は平均(標準偏差)

ここで, 信大法溶液は, 羊毛を還元し, ジスルフィド結合を切断することで, 可溶化させている. そのため, 羊毛が一定の物質量還元されたとき溶解する羊毛の質量がそれに比例すると仮定した. この場合, 信大法溶液中の還元剤の消費量が溶解した羊毛の質量に比例すると考えられる. そのため, 実験 1 でのチオ硫酸ナトリウム溶液の滴下量から以下の計算式を用いて溶解可能量を測定できる.

$$\frac{(a-1.1c)*5*100*0.5}{(a-1.1c)*5*100-(a-1.1b)*5*40}=(\text{羊毛溶解可能量})$$

ここで, a, b, cはそれぞれ溶液 A,B,C のチオ硫酸ナトリウム溶液滴下量(ml)を表す.

信大法溶液大法溶液 10ml に対する羊毛の溶解可能量は 0.73g だった.
追加実験として羊毛を 1.0g 溶解させようと試みたところ溶け残りが出て,その量は 0.2g 程度だったため今回の結果はある程度妥当なものだと考えられる.

3. 実験 2 信大法溶液による合成繊維の劣化評価

3.1 実験方法

信大法溶液による合成繊維の劣化の有無を評価した.

アクリルニトリルとナイロン 0.20g ずつを信大法溶液 10ml に加え実験 1 と同様の条件を与えたのち, 資料を取り出し自然乾燥させ合成繊維の劣化を目視で確認した.

3.2 結果と考察

ナイロンを試料として行ったときには, 目視での変化を確認できなかったが, アクリルニトリルを試料としたときには, 黄色に変色していた(Fig.2,3).そのため,信大法溶液による合成繊維への劣化はナイロンでは小さいが,アクリルニトリルでは大きいと考えられる.また,アクリルニトリルでは実験後の信大法溶液には白い固体が見られた(Fig.4).この固体は,信大法溶液だけを湯煎した時には見られなかったため,アクリルの変色と何らかの関係があると考えられる.

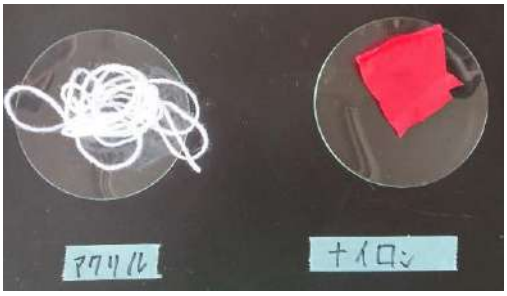


Fig.2 実験前の合成繊維

Fig.3 実験後の合成繊維

Fig.4 アクリルニトリルでの実験後の信大法溶液

4. 結論

本研究では, 信大法溶液 10ml に対する羊毛の溶解可能量は 0.73g ということを明らかにした.また,信大法溶液によるナイロンの劣化は見られなかったため、混紡繊維リサイクルにおける信大法溶液を用いた分離方法の有用性を示せた.ただし,アクリルニトリルでは劣化が激しく,実験後の信大法溶液中に白い固体状の物体が見られたため,これらを考慮する必要がある.

5. 今後の展望

(1)再度同様の実験を行い再現性を確認する.

(2)実際に羊毛/ナイロン混紡繊維を用いてナイロンの分離を試みる.

(3)合成繊維の劣化の定量的な実験方法を検討する.

(4)アクリルニトリルで実験を行ったときに見られた白い固体が何であるかを明らかにする.

(5)化学的な分離を行うと廃液などの問題が出てしまうため,物理的な分離など他のアプローチについても検討する.

(6)再生利用が進まない要因には,繊維製品における染料の存在があるため,その分解方法,また繊維と違い表示義務がないためその鑑別方法についても検討する.

6. 参考文献

(1) Boger S, Chalmer C, Eder-Hansen J, Jäger K, Kristensen L, Schwarz S, Seara J, Tärneberg S, Theelen G & Tochtermann T (2017).Pulse of the Fashion Industry. *Global Fashion Agenda*.

(2) Ouchi A, Toida T, Kumaresan S, Ando W & Kato J (2010). A new methodology to recycle polyester from fabric blends with cellulose. *Cellulose*, *17*(1). https://doi.org/10.1007/s10570-009-9358-1

(3) Fujii T & Ikezoe N (2003). Protein extraction from wool and a convenient procedure for the coated fibers. *Kobunshi Ronbunshu*, *60*(7). https://doi.org/10.1295/koron.60.354

食品廃棄物からデンプンを取り出す

大阪府立四條畷高等学校
明石悠汰・貞広晴香・冨田優希・堀翔
指導教員：川口貴士

研究概要

今日、世界中の海で海洋プラスチックごみが増加しており、環境に悪影響を与えている。また食品廃棄物の再利用率の低さが問題となっている。2020 年、大阪大学がバイオマス資源であるデンプンとセルロースを原料として海洋で生分解性を示す高強度プラスチックを開発した。私たちは食品廃棄物に含まれるデンプンをこのプラスチックの原料として利用することで、海洋プラスチックのみならず食品廃棄物の再利用率の問題も同時に解決できると考え、食品廃棄物からデンプンを取り出す手法および取り出したデンプンの定量化について研究を行った。試料には炊いた白米 1.0 g を使用した。本研究では、エタノールを用いて試料から単糖類を除去した後、加熱により糊化させた。次に、塩酸を用いてデンプンを抽出し、水酸化ナトリウム水溶液を加えて中和することでデンプンを得た。(図 1)また吸光度の測定から、炊いた白米 1.0 g から約 0.322 g のデンプンを取り出せたことが分かった。(図 2)

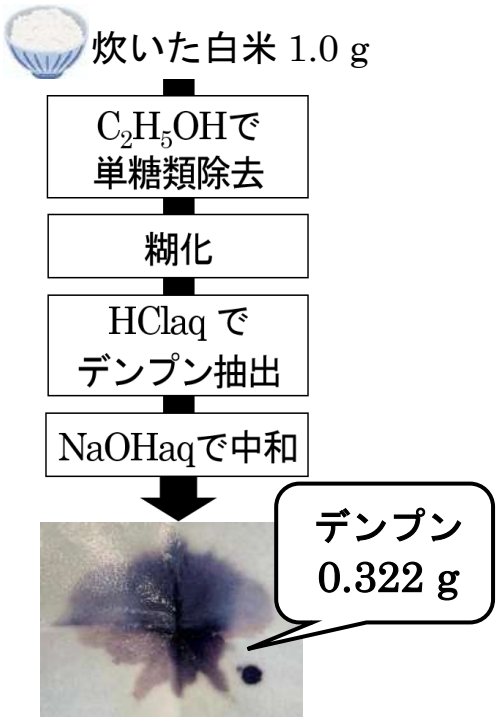
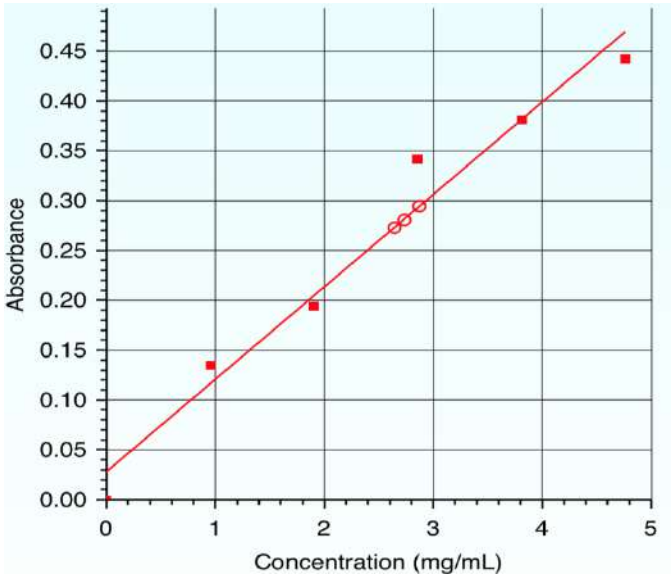


図 1. 実験手法のフローチャート



■…各濃度におけるデンプン水溶液の吸光度
—…デンプン濃度と吸光度の関係を示す検量線
○…本実験で得られたデンプン水溶液の吸光度

図 2. 本実験で得られたデンプン水溶液の吸光度

１．　背景と意義

今日、世界中の海で海洋プラスチックごみが増加しており、環境に悪影響を与えている [1]。2020 年、大阪大学がバイオマス資源であるデンプンとセルロースを原料として海洋で生分解性を示す高強度プラスチックの開発に成功した [2]。また日本では食品廃棄物の再利用率の低さが問題となっている [3]。そこで私たちは食品廃棄物に含まれるデンプンをこの生分解性プラスチックの原料として利用できるのではないかと考え、食品廃棄物からデンプンを取り出す手法について研究を行った。本研究で私たちが参考にした文献 [4]は飼料中のデンプン定量が目的である。なおこの文献は過塩素酸を使用しており、操作時間が長く、デンプンを過塩素酸から取り出す手法が記載されていなかった。

２．　目的

本研究の目的は、操作を必要最低限なものにするための検証、過塩素酸を塩酸に置き換えた際の有効性の確認、取り出したデンプンの定量化の 3 点である。

３．　手法

考案した手法は以下の通りである。また本研究で使用する試料はすべて炊いた白米である。

① 試料 1.0 g に 80%のエタノール 25 mL を加え、試験管を逆流冷却器に繋いだ。
② 約 82～90℃の湯浴中で 30 分間放置し、その後エタノールを除去した。
③ 蒸留水 10 ㎖ を加え、時々攪拌しながら約 90℃の湯浴中でデンプンの糊化を行った。
④ 試料に 11.5 mol/L の濃塩酸 10 mL を加え、時々攪拌しながら常温で 15 分間放置しデンプンの抽出を行った後、遠心分離を行って上澄み液と残渣に分けた。
⑤ ④で生じた残渣に 6.0 mol/L の塩酸 20 mL を加え、時々攪拌しながら常温で 15 分間放置した後、濾過を行って上澄み液と残渣に分けた。
⑥ 6.0 mol/L の水酸化ナトリウムを加えて中和を行った。

※④, ⑤の塩酸の濃度は、参考文献 [5]をもとに設定した。

(ⅰ)操作の必要性の検証方法

参考文献 [4]では②の操作を計 3 回行っていたので、②の操作を 1 回行ったものと 2 回行ったものを用意し、操作後のエタノールにフェーリング液を加え単糖類の有無を調べた。

(ⅱ)塩酸で置き換えた際の有効性の確認方法

④, ⑤の操作で生じた残渣にヨウ素溶液を加えてデンプンの有無を調べた。また⑥で生じた残渣を取り出す際には遠心分離の代わりに濾過を行った。

（iii）デンプンの定量方法

⑥の操作で生じた溶液のデンプン濃度を吸光度より求めて、取り出したデンプンの定量化を行った。吸光度の測定方法は参考文献 [6]をもとにした。

吸光度の測定方法は以下の通りである。

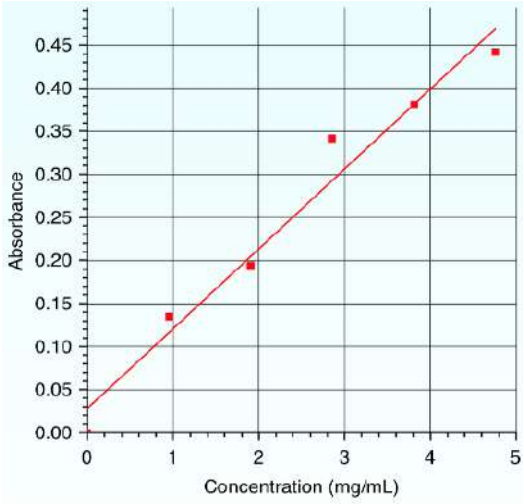
A) 精製水 100 mL に対して 6.0 mol/L 塩酸を 0.30 mL 添加した塩酸水溶液を調製した。

B) デンプン水溶液を加熱しデンプンの糊化を行った。

C) デンプン水溶液 1.0 mL に塩酸水溶液 6.0 mL、0.1%ヨウ素溶液 1.0 mL を加え攪拌した。

D) 吸光度計（PAS-110-YU, ヤマト化学株式会社）で 575-660 nm（最大感度波長 615 nm）における吸光度を測定した。

またデンプン濃度と吸光度の関係を示す検量線を作成するために、デンプン水溶液（1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 g/L）で吸光度を測定した。吸光度を測定した結果を図 3 に示した。デンプン濃度と吸光度に高い相関がみられ、検量線として十分に使用可能であると考えられた。また副生成物である塩化ナトリウムとグルコースが吸光度の測定に影響を及ぼすのかを確認するために、塩化ナトリウム水溶液（50, 100, 150, 200, 260 g/L）とグルコース水溶液（0.1, 1.0, 10 g/L）で吸光度を測定した。その結果、溶液の濃度と吸光度に相関がみられなかった。



■…各濃度における吸光度

—…デンプン濃度と吸光度の関係

図 3. デンプン濃度と吸光度との関係

4. 結果

（ⅰ）操作の必要性の検証結果

②の操作を 1 回行ったエタノールはフェーリング反応を示した。操作を 2 回行ったエタノールはフェーリング反応を示さなかった。

（ⅱ）塩酸で置き換えた際の有効性の確認結果

④で生じた残渣はヨウ素デンプン反応を示した。⑤で生じた残渣はヨウ素デンプン反応を示さなかった。

（iii）デンプンの定量結果

※④で生じた上澄み液に⑥を行った後、糊化したものを溶液④

⑤で生じた上澄み液に⑥を行った後、糊化したものを溶液⑤とする。

溶液の体積とデンプン濃度を測定しデンプンの定量を行うと、溶液④はデンプン 0.204 g、溶液⑤はデンプン 0.118 g を含んでいた。再現性を向上させるために、①～⑥の操作を計 3 回行った。(iii)の結果は 3 回の実験で得た測定値を平均したものである。

５．　考察

(ⅰ)より②の操作を 1 回行うことで十分に単糖類を取り除くことができたと考えられる。(ⅱ)より塩酸を使用した場合でもデンプンを抽出することができたと分かった。また④, ⑤の操作をそれぞれ 1 回ずつ行うことでデンプンを十分に抽出することができたと考えられる。(iii)より溶液のデンプン濃度と体積から取り出したデンプンの質量を求めると、手法全体を通して試料 1.0 g から約 0.322 g のデンプンを取り出せたことが分かった。試料中に含まれるデンプンの量は、日本食品標準成分表 2020 年版, 文部科学省より試料 1.0 g あたりにデンプンが 0.345 g 含まれると推定できる。この値を参考にすると、試料中に含まれるデンプンの約 93.3%を取り出せたと言える。

本研究では、エタノールを用いて試料から単糖類を除去した後、加熱により糊化させた。次に、塩酸を用いてデンプンを抽出し、水酸化ナトリウム水溶液を加えて中和することでデンプンを得た。また吸光度の測定から、炊いた白米 1.0 g から約 0.322 g のデンプンを取り出せたことが分かった。

６．　参考文献

[1] Jambeck, J.R., Andrady, A., Geyer, R., Narayan, R., Perryman, M., Siegler, T., Wilcox, C., Lavender Law, K., (2015). Plastic waste inputs from land into the ocean, Science, 347, p. 768-771.

[2] 大阪大学(2020).デンプンとセルロースから高強度・高耐水性の海洋生分解性プラスチックを開発. https://resou.osaka-u.ac.jp/ja/research/2020/20200305_01

[3] 農林水産省(2019)平成 30 年度食品廃棄物等の年間発生量及び食品循環資源の再生利用実施率 .https://www.maff.go.jp/j/shokusan/recycle/syokuhin/attach/pdf/kouhyou-12.pdf

[4] 阿部 亮, 堀井 聡(1976)「とうもろこしサイレージおよび乳牛用配合飼料中のでんぷん定量法の検討」畜産試験場研究報告, (30), 27-32.

[5] 村山 登, 吉野 実, 大島 正男, 塚原 貞雄, 川原崎裕司 (1954)「水稲の生態に伴う炭水化物の集積過程に関する研究」農業技術研究報告, 123-129

[6] 鈴木 利和, 江口 香織, 一家 崇志, 森田 明雄 (2013)「チャ樹体内デンプンの簡易分析法の検討」日本作物学会紀事, 63-68

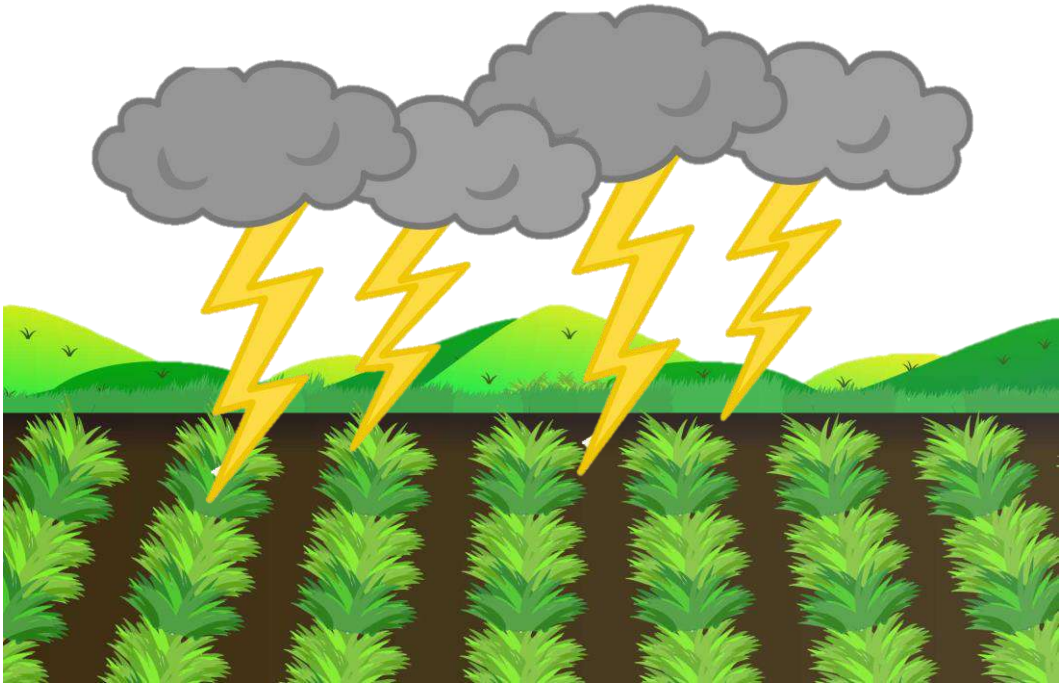
プラズマを利用した滅菌効果について

常翔学園高等学校
生島和弥・近藤颯音・後藤結愛
指導教員：長田昭義・眞銅雅子・勝浦英吾

研究概要

本研究では対象を植物にして実験を行った。植物を滅菌させる方法としては主にオートクレーブ、フィルター滅菌、紫外線による滅菌、プラズマを利用した滅菌などがある。その中で、大気中で発生できる DBD（誘電体バリア放電）プラズマを照射して滅菌する方法を利用した。プラズマを利用するメリットとしては、大気中で発生できる他に有毒な薬剤を使用せず、人にも環境にも安全に短時間で滅菌でき、エアーレーション（空気にさらすこと）の必要がないなど多くある。プラズマの何が滅菌に関与している可能性があると考えられるものは、粒子エネルギー・熱エネルギー・オゾンの効果がある。

滅菌効果があるのは様々な研究で明らかにされているが、プラズマの何が植物に関与して滅菌させているのか明らかではないため、本研究では身近な野菜の種子に対して実験を繰り返し、プラズマを利用した滅菌の実現を目指した。



1. 緒言

植物種子をプラズマで滅菌し長期間保存することで、清浄な環境での植物育成ができる（種子についた菌を育成環境に持ち込まない）種子は世界中で輸出入されているので、ある土地で発生している種子の病気を他の土地に持ち込まないようにするなどを実現する技術を開発することを目指す。

2. 方法

①ベビーリーフの種子（小林種苗会社、ルロログリーン）を天秤ではかりとりプラスチック製のシャーレに入れた。

②プラズマ照射用アクチュエータ（PA）は、円形アクリル（内径 36 ㎜、外形 40 ㎜、長さ 30 ㎜）の内側に 4 本と 8 本の矩形銅電極（4 本 PA、8 本 PA）を作製した。

③プラスチック製の密閉容器の中に②と①を入れ、プラズマを発生させた。このとき、プラズマと種子は 1mm 離して照射した。

④種子を容器から取り出し、精製水 10g といっしょにプラスチックバッグに入れてすりつぶした。すりつぶした溶液を原液（濃度 1）とし、これを精製水で希釈して濃度を 1/10 と 1/100 とした試液を用意した。

⑤④の試液をそれぞれ 1g マイクロピペットで計りとり、微生物検出培地（MC-Media Pad　一般生菌用）に塗って、恒温装置内に入れて 36℃で 48 時間培養した。

⑥培養完了後に培地上に赤いスポット（点）として出現したコロニーを数えた。

照射実験では、プラズマ照射は 3 つの方法で実験した。ベビーリーフの種の質量とプラズマの照射時間を変化させ、種をすりつぶしてできた液体を蒸留水で 1/10 と 1/100 に希釈し、対照実験を繰り返すことでその傾向を調べた。

照射実験１～３の条件

実験 1	2.0g の種	照射時間 15 分
実験 2	0.2g の種	照射時間 5 分
実験 3	0.2g の種	照射時間 15 分

3．結果

合計と 1 マスにおける平均とコロニー密度を計算した。

実験 1　2.0g の種　15 分プラズマ照射

希釈した濃度	1/10	1/100
プラズマ有 8 本 PA	4.27 個/マス	2.6 個/マス
	64 個/g	39 個/g
プラズマ無	4.68 個/マス	3.12 個/マス
	58.2 個/g	39 個/g

実験 2　0.2g の種　5 分プラズマ照射

希釈した濃度	1/10	1/100
プラズマ有 8 本 PA	2.28 個/マス	1.88 個/マス
	285 個/g	230 個/g
プラズマ有 4 本 PA	2.2 個/マス	0.6 個/マス
	275 個/g	75 個/g
プラズマ無	1.2 個/マス	0.44 個/マス
	150 個/g	55 個/g

実験 3　0.2g の種　15 分プラズマ照射

希釈した濃度	1/10	1/100
プラズマ有 8 本 PA	2.12 個/マス	1.36 個/マス
	265 個/g	170 個/g
プラズマ有 4 本 PA	1.72 個/マス	0.96 個/マス
	215 個/g	120 個/g
プラズマ無	1.6 個/マス	0.84 個/マス
	200 個/g	105 個/g

4. 考察

増加量よりも減少量に注目して、実験 1 より計測した数値から種子 2g に 15 分照射したことで、濃度が 1/10、1/100 どちらも合計とコロニー密度は増加したが、1 マスにおける菌の量は少なくなった。加えて、1/100 のプラズマ有無と 1/10 プラズマ無のコロニー密度が等しい。

実験 1 でプラズマを照射したことによる効果がはっきりとは見られなかった。理由として、種子の量が多く重なっていたためプラズマが十分に全てにあたっていなかったものと考え、実験 2 では種子の量を減らした。計測した数値から 0.2g に 5 分照射したことで、濃度が 1/10、1/100 どちらもプラズマにあてることで合計・コロニー密度・1 マスにおける菌の量は増加した。8 本 PA の合計は急激に増えた。4 本 PA から 8 本 PA にすると合計・コロニー密度・1 マスにおける菌の量が増加した。

実験 1 と実験 1 より 2g から 0.2g、照射時間を 15 分から 5 分に条件を変えると、プラズマ無からプラズマ有での合計・コロニー密度・1 マスにおける菌の量の大きさの差が大きくなり、以下のことが分かった。

- 15 分から 5 分にしたら滅菌効果が減った。
- 4 本 PA と 8 本 PA では、4 本の方が滅菌効果が高かった。
- 同じ照射時間の実験で、0.2g よりも 2g の方がプラズマ無→プラズマ 8 本に連れての菌の増加量が小さい。

実験 2 と実験 3 より、計測した数値から照射時間を 5 分から 15 分に増やすことで菌の量が多くなる。照射時間を 5 分から 15 分に変えたことで、菌のプラズマ無→プラズマ 4 本→プラズマ 8 本になるにつれての増加量は小さくなる。

3 つの実験から照射時間を 5 分から 15 分に条件を変えた時よりも、0.2g から 2g に変えた時の方が増加量は大きい。

学校でとれた夏みかんに含まれるリモネンの抽出とその活用

愛知県立明和高校（SSH 部化学班）
大橋海里　加藤優奈　中山満喜
指導教員：山田哲也　大岩真也

研究概要

校庭に植えられているみかんの木から採れる夏みかんの有効利用として、夏みかんからリモネンの抽出を試みた。夏みかんの果皮を約 2.5kg 集め、ミキサーで砕き、ヘキサンで抽出、抽出液をエバポレーターでヘキサンがほぼなくなるまで濃縮（抽出物 約 28g）した。この抽出物を減圧蒸留して、約 20g のリモネン（精製物）を得た。リモネン臭があることと、発泡スチロール、ポリスチレン容器を溶解することを確認した後、^{1}H NMR と GC-MS で成分確認を行った結果*1、精製物が確かにリモネンであり、純度約 95%であることが確認できた。

次に、その活用法を考案するため以下の簡易実験を行った。

１）環境への影響……カイワレダイコンの発芽を観察

２）抗菌作用……市販の培地（ぺたんチェック 10、ぺたんチェック 25　栄研化学）を用いてコロニーの生成を確認

３）洗浄作用……油性ペンを用いて油汚れを落とす様子を観察

４）忌避性……ダンゴムシの動きの観察

この結果、カイワレダイコンの発芽への影響はほとんどなく、抗菌効果、洗浄作用、忌避性の 3 つの効果が確認でき、活用法を工夫すれば身近な場面で役立てることができることが分かった。

＊１：大阪市立大学理学部　有機反応化学研究室　臼杵克之助　先生　による

図１ 学校のみかんの木

図２　環境への影響

図３　洗浄作用

図４　忌避性（左上：リモネン無、右下：リモネン有）

１　背景と目的

私達の活動場所、化学実験室の南側には、みかんの木が 2 本ある。毎年、春先になると、多くの果実をつけるが、酸味が強いので、ほとんどが廃棄される。そこで、私達はその果実の皮からリモネンを抽出し、身近な場面で活用できないか調べることにした。

〈研究目的〉みかんの果皮からリモネンを抽出・精製するとともに、リモネンの性質を、環境への影響、抗菌作用、洗浄作用、忌避性の４つの観点から、独自の簡易実験で調べ、身近な場面で活用することを目的とした。

２　リモネンについての基礎知識

・概要……無色からうすい黄色の透明液体で特異臭を示す。オレンジ油、レモン油、マンダリン油、ライム油、ベルガモット油、カラウェー油、ウィキョウ油その他広く植物界に存在する。モノテルペン炭化水素の一つ。香料原料となる。

・物理的性質……沸点：約 176℃
水に不溶，エタノール，アセトンに易溶

・化学的性質……空気と光を避けておけば比較的安定であるが、さもないと酸化されやすい。

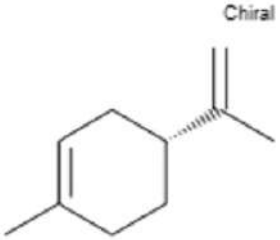


図５　リモネンの構造式

３　実験方法と結果

〈実験 1〉リモネンの抽出・精製

夏みかんの果皮をミキサーで約 3～5mm に粉砕し、みかん果皮 100g に対して 200mL の比率でヘキサンを加えて攪拌し、ろ過後、ろ液をエバポレーターで濃縮して粗抽出物を得た。その後、粗抽出物を約 500hPa で減圧蒸留し、リモネン精製物を得た。収率は 1.1%だった。また、大学に協力を依頼し、学校で抽出・精製したリモネンと試薬(R)-(+)-Limonene(和光純薬製)を ^{1}H NMR,GC-MS で、分析し比較したところ、学校で得られた精製物は確かにリモネンで、純度 95.6%であることが判明した。

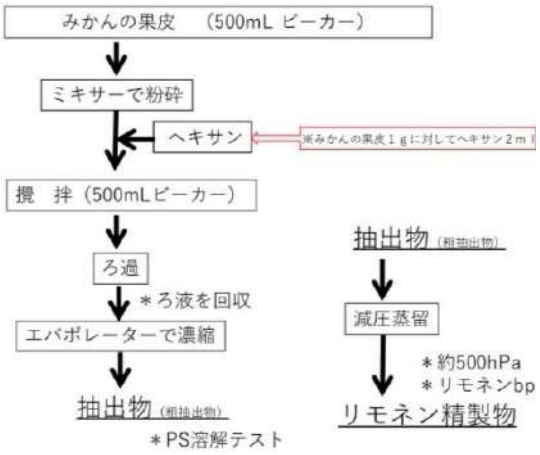


図６　リモネンの抽出・精製方法

〈実験 2〉リモネンの環境への影響

サンプル管に①水道水 3mL、②水道水 3mL＋リモネン 2 滴、③水道水 3mL＋食器用洗剤２滴をしみこませた脱脂綿を敷き、その上にそれぞれカイワレダイコンの種子を２つ置いた。２日目以降毎日 10 滴ずつ水道水を加えた。結果は表１のようになった。

表１　リモネンの環境への影響（かいわれ大根の発芽への影響）

	9 日後のカイワレダイコンの長さ（平均）	発芽までの時間
① 水道水	46.5㎜	3 日
② 水道水＋リモネン	33.5㎜	2 日
③ 水道水＋食器用洗剤	6.0㎜	3.5 日

リモネンを入れたものは食器用洗剤を入れたものより発芽が早く、大きく成長した。つまり、リモネンは食器用洗剤と比べて、カイワレダイコンの発芽に与える影響がほとんどないことがわかった（図２参照）。

〈実験 3-1〉 リモネンの抗菌作用

寒天培地に①泥水、②泥水＋リモネンを塗布し 37℃に設定した恒温槽で 9 日間菌を培養し、5 ㎜×5 ㎜のマス（ぺたんチェックの 1/4 のマス目）を基準にして菌が繁殖したコロニー部分のマスを数えた。結果、①は合計 21 マス、②は合計 12 マスに菌が繁殖した。リモネンを塗ったほうが菌の繁殖を抑えられたといえる。しかし、この結果はリモネンの油としての性質によるものの可能性があったため、①、②を③泥水＋菜種油、④泥水＋リモネンに変更して再度実験した。結果、③は合計 112 マス、④は合計 27 マスに菌が繁殖した。リモネンを塗ったほうが菌の繁殖を抑えられたといえる。

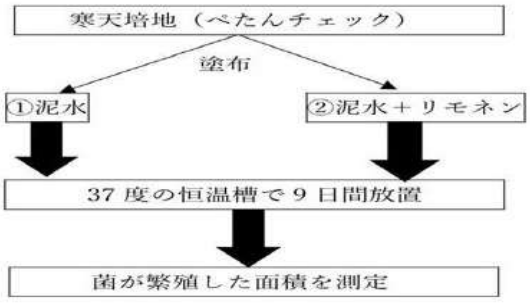


図７　泥水に対する抗菌効果を見る実験手順

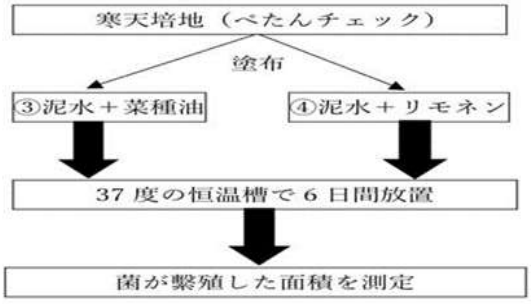


図８　菜種油比較（抗菌効果）

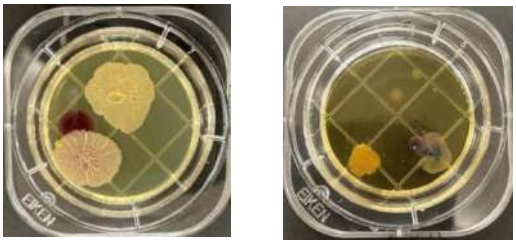


図９　ぺたんチェック 10 による（1 マス：10 ㎜×10 ㎜）
①泥水のコロニー　②泥水＋リモネンのコロニー

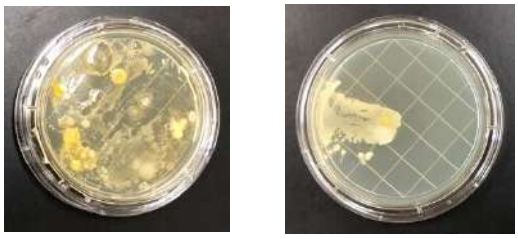


図 10　ぺたんチェック 25 による（10 ㎜×10 ㎜）
③泥水＋菜種油のコロニー　④泥水＋リモネンのコロニー

〈実験 3-2〉 リモネンの洗浄作用

ポリ塩化ビニル板に黒の油性ペンで線を引いたものを 2 つ用意し、①水道水、②リモネンを垂らし、5 分間放置した。その後、ティッシュで擦り、線のにじみを比較した。擦る強さを一定にするため、ティッシュを付けた鉛筆をスタンドで固定し、その鉛筆の下でポリ塩化ビニル板を手前に引いた。その結果、図 12 のように①は全くにじまなかったが、②はにじみ油性ペンが薄くなった。

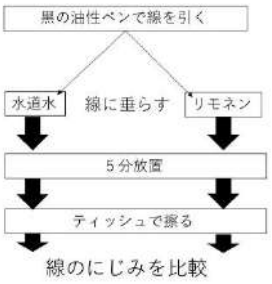
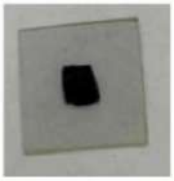


図 11 油性ペンに対するリモネンの洗浄効果を調べる実験手順

図 12 油性ペンをティッシュで拭いた様子



① 水道水

②リモネン

〈実験 3-3〉リモネンの忌避性

リモネンの忌避性を調べるために、輪切りにしたキュウリ（ダンゴムシの好物）を 8 枚用意し、うち 4 枚にリモネンに浸し、35 ㎝×35 ㎝の箱に①リモネンを浸したキュウリ、②キュウリを箱の対角に置き、その中に約 20 匹の放ち、1 時間後のダンゴムシの位置（分布）を観察した。

結果は、表 2 のようになった。

表２　リモネンの忌避性（ダンゴムシの動き）

	１回目	２回目	３回目	４回目	５回目
① リモネン有	2(匹)	3(匹)	2(匹)	0(匹)	1(匹)
② リモネン無	7(匹)	6(匹)	11(匹)	15(匹)	9(匹)
全体の数	20(匹)	20(匹)	22(匹)	20(匹)	20(匹)

リモネンを垂らしたキュウリにはダンゴムシがあまり寄り付かなかったが、何もしていないキュウリには全体の 3 割以上のダンゴムシが群がっていた。（図４参照）

４　考察

・学校で抽出・精製した結果、収率は悪かったが、純度の高いリモネンが得られた。

・リモネンが環境へ与える負担は小さいと考えられる。

・リモネンには洗浄作用、抗菌作用、忌避性があり、身近な場面でも活用できると考えられる。

５　今後の展望

・リモネンの抽出・精製の収率を上げたい。

・実験方法を工夫してより正確な結果を求めたい。

〈参考文献〉

・「高校化学におけるリモネンを用いた実験条件の検討」山本祥子 他，日本科学教育学会研究報告，32，(2017).

・「オレンジ皮からリモネンを取り出す」横田知美，化学と教育，48，P256（2000).

・「化学の不思議さや面白さが体感できる　柑橘類の果皮を用いた教材化の試み」村山順子 他，化学と教育，54，P664（2006).

〈謝辞〉

精製物の純度を測定してくださった大阪市立大学理学部 有機反応化学研究室 臼杵克之助 先生に感謝申し上げます。

安全な銀鏡反応の研究－アンモニアを使わないアルカリ度の低い－

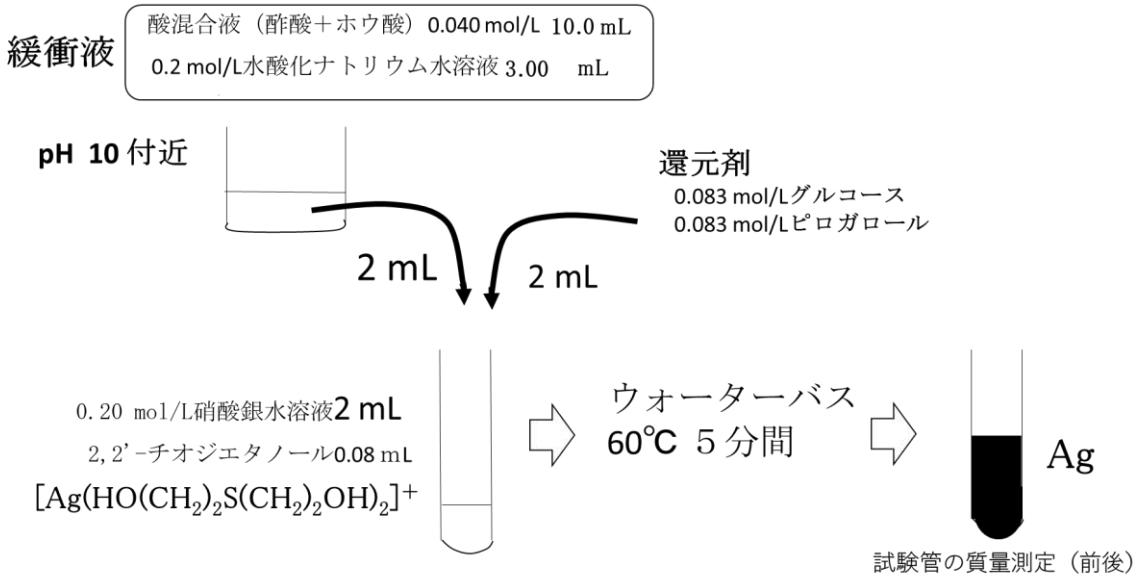
大阪桐蔭高等学校（理科研究部）
安達　晃
指導教員:有馬実・木下光一・中島哲人

研究概要

銀鏡反応とは、トレンス試薬によってアルデヒド基（ホルミル基）をもつ化合物が酸化されカルボン酸塩となり、還元された銀が析出する化学反応である。実験室ではアルデヒド基（ホルミル基）の有無判定に使われ、工業的にも銀メッキの手法として利用されている。

従来、硝酸銀水溶液とアンモニア水を反応させ、アンモニア性硝酸銀水溶液を作り、還元剤を加えることで銀の析出をしていたが、硝酸銀とアンモニアとの反応で爆発性の雷銀が生成されてしまう可能性があり、過去に学校で負傷者が出る事故も起きている。

そこで、私はこの欠点を改良すべくアンモニアを使わないアルカリ度の低い安全な銀鏡反応の研究に取り組んだ。ここでは、アンモニアの代わりに 2,2’-チオジエタノールを硝酸銀水溶液に加えて錯イオンを作り、緩衝液と還元剤を混ぜて銀の還元を目指した。



１．背景と目的

還元性を示すアルデヒド基（ホルミル基）の検出に、有機化学の分野の高校の教科書では、代表的な反応として、銀鏡反応とフェーリング液の還元が紹介されている。銀鏡反応は、これまで、アンモニア性硝酸銀水溶液のジアンミン銀イオン$[Ag(NH_3)_2]^+$を用いる。しかし、銀鏡反応させる時、事前に、アンモニア性硝酸銀水溶液と水酸化ナトリウムのアルカリ水溶液を混ぜたトレンス試薬を作っておくと非常に危険である。爆発性の雷銀 Ag_3N ができる恐れがあり、過去に事故も起こっているので、液の取り扱いに細心の注意を要する（文献１）。

アンモニアを使わない 2,2'-チオジエタノール $HO(CH_2)_2S(CH_2)_2OH$ で、銀イオンと錯体を作り、銀鏡反応を成功している。（文献２）

$[Ag(HO(CH_2)_2S(CH_2)_2OH)_2]^+$

さらに改善し、危険な 0.10 mol/L の NaOH 水溶液(pH 13)を使わないで、より安全な pH の低い条件（pH 10　ブリストン-ロビンソンの広域緩衝液の変形;酢酸＋ホウ酸＋水酸化ナトリウム HO^-の濃度が 1000 倍以上低い）で実験できるようにする。

２．研究方法

＜試薬＞

硝酸銀、2,2'-チオジエタノール、酢酸、ホウ酸、水酸化ナトリウム、グルコース、アスコルビン酸、没食子酸、ピロガロール、タンニン酸、亜ジチオン酸ナトリウム、フルクトース、シュウ酸二水和物、シュウ酸水素カリウム

＜器具＞

試験管、ｐＨメーター、電子天秤（A&D HR200 最小表示 0.1mg)、電気定温乾燥機、デシケーター、マイクロピペット、ウォーターバス

＜実験方法＞

①　事前に試験管の質量を測定する。

②　緩衝液はブリトン-ロビンソンの広域緩衝液の変形を用いた。A 液として酸混合液（酢酸＋ホウ酸）0.040 mol/L(CH_3COOH 、H_3BO_3)、B 液として 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を用い、混合割合を変えて、ｐＨを調整した。

③　0.20 mol/L 硝酸銀水溶液 2 mL (4.0×10^{-4} mol) に 2,2'-チオジエタノール 0.08 mL(8.0×10^{-4} mol)を加え、1:2 で配位した錯イオン$[Ag(HO(CH_2)_2S(CH_2)_2OH)_2]^+$を作る。この試験管に緩衝液 2 mL と 1.5%グルコース 2mL（又は他のアルデヒド基を持つ化合物）を混ぜる。試験管の温度は、ウォーターバスを使い 60℃で、５分間入れた。

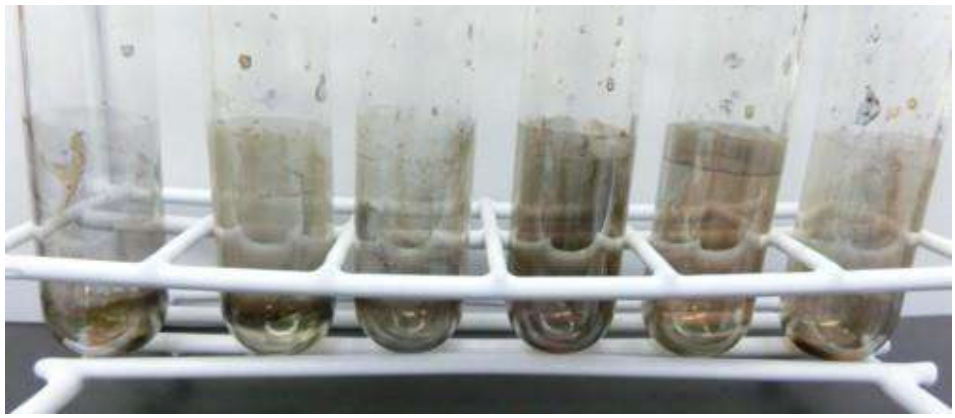
④　実験後に試験管内を純水で洗い、120℃の定温乾燥機に入れ取り出す。乾燥剤を入れたデシケーターで放冷後、質量を測定し、銀の析出量を求める。

写真1　60℃5 分間加温の様子

３．結果と考察

研究１：緩衝液の pH と銀の析出

グルコース(1.5％　0.083 mol/L)

A 液 mL	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
B 液 mL	2.50	3.00	3.25	3.50	3.75	4.00
pH	9.39	9.74	10.04	10.21	10.72	11.34
写真2 銀の析出の様子						

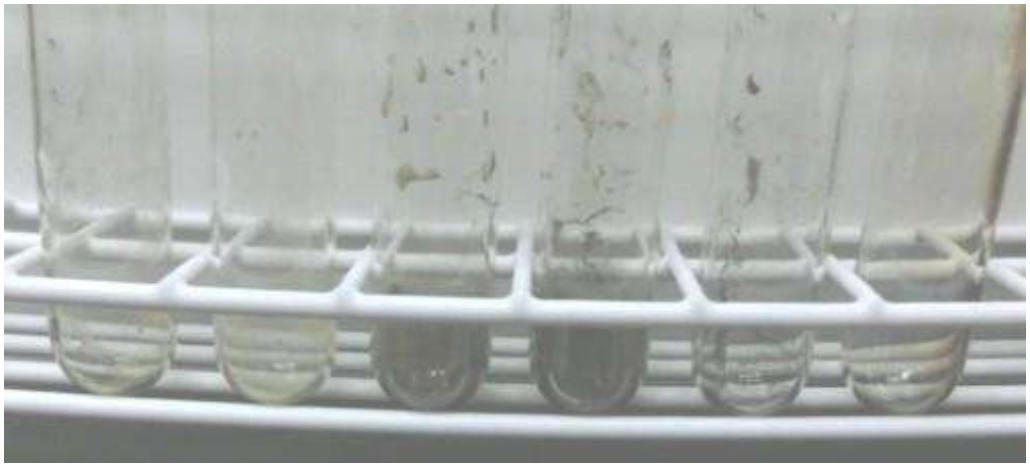
＜考察＞

緩衝液のｐＨが１０付近で、銀が析出することがわかった。

研究２：還元剤と銀の析出

A 液 10.0 mL、B 液 3.00 mL　pH 9.60

還元剤は 0.083 mol/L

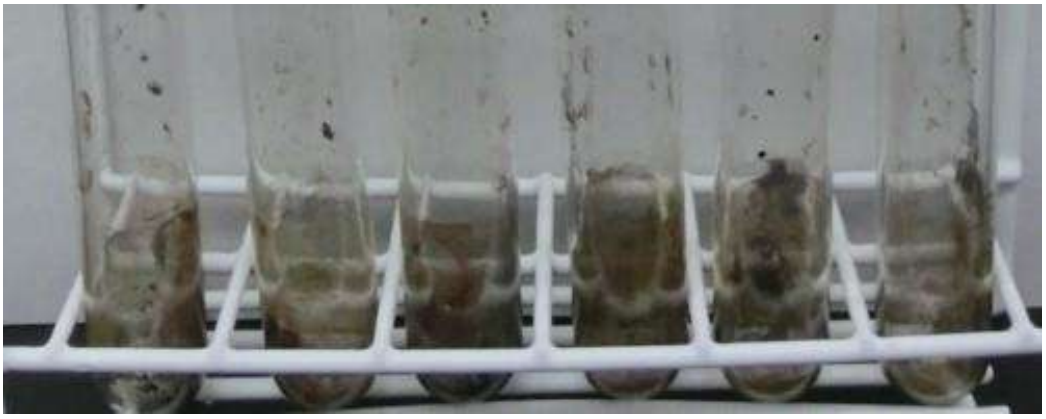
還元剤	アスコルビン酸	没食子酸	ピロガロール	亜ジチオン酸ナトリウム	フルクトース	シュウ酸水素カリウム
写真3 銀の析出の様子						

＜考察＞

還元剤として、グルコースの代わりに、ピロガロールや亜ジチオン酸ナトリウムを使うと、ｐH 9.6 で銀が析出することがわかった。

研究３：ピロガロールと銀の析出

ピロガロール(0.083 mol/L)

A 液 mL	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
B 液 mL	2.50	3.00	3.25	3.50	3.75	4.00
pH	9.40	9.73	10.11	10.42	10.73	11.23
写真4 銀の析出の様子						

＜考察＞

ピロガロールを用いると、ｐH が 10 付近で銀が析出することがわかった。

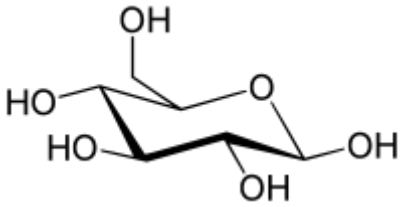


図1 グルコースの構造式

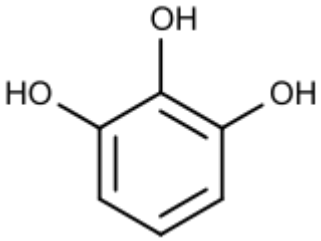


図2 ピロガロールの構造式

４．参考文献

１）難波 定夫 （兵庫県星陵高等学校）銀鏡反応実験の事故防止
(昭和 40 年度全国理化教育大会岡山大会化学部門 化学教育関係研究発表の講演要旨)（1965）

２）中島哲人，平成２４年度東レ理科教育賞受賞作品集（東レ科学振興会)「アンモニアを使わない安全な銀鏡反応」pp. 35-38（2012）

染色によるマイクロプラスチックの識別に関する研究

～PVC，PE，PET の識別～

大阪府立高津高等学校
西村　心
指導教員：唐谷ゆふ　藤村直哉

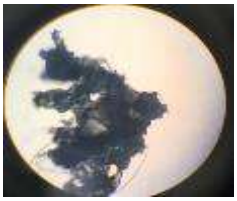
研究概要

昨今、マイクロプラスチックによる海洋汚染が深刻な社会問題となっている。この問題の解決にはプラスチックの種類を識別し、適切に対処することが求められているが、現在、安価にかつ短時間でプラスチックを識別する方法は少ない。高津高校科学部は「複数の種類の染料によって異なる繊維を染め分け、識別できる」という研究を参考に、マイクロプラスチックについても同様に、染色によって染め分け、識別が可能なのではないかというアプローチで PP（ポリプロピレン）、PS(ポリスチレン)、PE(ポリエチレン)、PVC(ポリ塩化ビニル)、PET(ポリエチレンテレフタラート)、ABS 樹脂の染色実験を行った。その結果、塩基性条件下のオレンジⅡで PVC の染色による識別が可能となった。次に、塩基性条件下でのメチレンブルーで PE と PET を染色することができた。しかし、これら２つは同一条件下での同一染料で染色されるため、PE と PET を識別するためには、別条件での染色が必要となる。そのため、今回は PE と PET を識別のため、ローダミン B を用いて各プラスチックの染色実験を行った。その結果、酸性条件下で PE が染まり、PET が染まらなかった。これらのことから先行研究と併せる主要な海洋マイクロプラスチックのうち３種類が識別できるようになった。

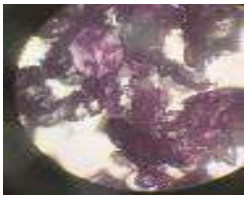
染料	条件	PP	PS	PVC	PE	ABS	PET
オレンジⅡ	酸性	×	×	×	×	×	×
	中性	×	×	×	×	×	×
	塩基性	×	×	○＊①	×	×	×
コンゴーレッド	酸性	×	×	×	×	×	×
	中性	×	△	△	×	×	×
	塩基性	×	×	△	×	×	△
メチレンブルー	酸性	×	×	△	×	×	×
	中性	×	×	×	×	×	×
	塩基性	△	×	×	○*②	×	○
ローダミン B	酸性	×	×	△	○*③	×	×
	中性	×	×	×	○	×	△
	塩基性	×	×	×	△	×	×

○：染まった、△：やや染まった、×：染まらなかった

PVC（塩基性*①）



PE（塩基性*②）



PE(酸性*③)

1. 研究背景・目的

昨今、マクロプラスチックによる海洋汚染が深刻な社会問題となっている。この問題の解決にはプラスチックの種類を識別し、適切に対処することが求められているが、現在、安価にかつ短時間でプラスチックを識別する方法は少ない。高津高校科学部は「複数の種類の染料によって異なる繊維を染め分け、識別できる」という研究を参考に、マイクロプラスチックについても同様に、染色によって染め分け、識別が可能なのではないかというアプローチで PP(ポリプロピレン)、PS(ポリスチレン)、PE(ポリエチレン)、PVC（ポリ塩化ビニル)、PET（ポリエチレンテレフタラート)、ABS 樹脂の染色実験を行った。その結果、塩基性条件下のオレンジⅡで PVC の染色による識別が可能となった。次に、塩基性条件下でのメチレンブルーで PE と PET を染色することができた（表１参照)。しかし、これら２つは同一条件下での同一染料で染色されるため、PE と PET を識別するためには、別条件での染色が必要となる。そのため、今回は PE と PET の識別のため、新たな染料で、各プラスチックの染色実験を行い、プラスチックの識別を試みた。

表１；オレンジⅡ、コンゴーレッド、メチレンブルーによる染色結果

染料	条件	PP	PS	PVC	PE	ABS	PET
オレンジⅡ	酸性	×	×	×	×	×	×
	中性	×	×	×	×	×	×
	塩基性	×	×	○	×	×	×
コンゴーレッド	酸性	×	×	×	×	×	×
	中性	×	△	△	×	×	×
	塩基性	×	×	△	×	×	△
メチレンブルー	酸性	×	×	△	×	×	×
	中性	×	×	×	×	×	×
	塩基性	△	×	×	○	×	○

○：染まった、△：やや染まった、×：染まらなかった

2. 研究方法

今回の実験では上記６種類のプラスチックを使用した。又、染料は新たに、ローダミン B を使用した。６種類のプラスチックはおろし金を用いて細かくした後、すり鉢で粉末状にした。染料（ローダミン B）0.10g に、10ml の精製水、５％の酢酸、５％炭酸ナトリウム水溶液をそれぞれ加え、溶解させ、酸性、中性、塩基性それぞれの条件のローダミン B 染色液を作成した。粉末状のプラスチック６種をシャーレに乗せ、各条件の染料溶液を滴下し、５分間放置し染色を試みた。その後、水道水で洗浄し、顕微鏡で染色の様子を観察した。

3. 結果

結果は下記（表２）の通りとなった。

表２；ローダミンＢによる染色結果

染料	条件	PP	PS	PVC	PE	ABS	PET
ローダミンＢ	酸性	×	×	△	○	×	×
	中性	×	×	×	○	×	△
	塩基性	×	×	×	△	×	×

○：染まった、△：やや染まった、×：染まらなかった

PE は酸性条件下でのローダミンＢに染まった(図１)。PET は酸性条件下でのローダミンＢには染まらなかった。

図１　酸性条件下の PE

4. 考察

ローダミンＢの酸性条件下では、ローダミンＢの分子中のカルボキシ基は電離していないため（図３）色素全体の電荷は小さく、主にベンゼン環とのファンデルワールス力によってPE（図４）と結合したと考えられる。

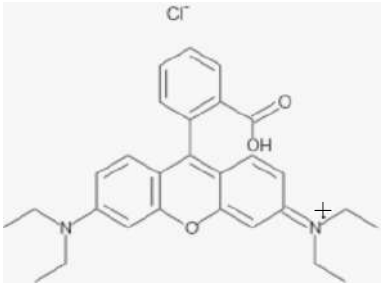


図３　　ローダミンＢ

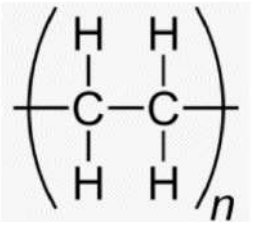


図４　PE

5. 結論・課題

塩基性条件下でのメチレンブルーで染色されたのは PE、PET の２種類であったが、酸性条件下でのローダミン B で染色されたのは 2 種類のうち PE のみだったことにより、PE と PET を見分けることができる（表３参照)。これによって先行研究と併せて主要な海洋マイクロプラスチックのうち重要な 3 種類が識別できるようになった。

PP、PS などのほかの主要な海洋マイクロプラスチックの識別についても追加で検討していきたい。

表３；表１と表２を合わせたもの

染料	条件	PP	PS	PVC	PE	ABS	PET
オレンジⅡ	酸性	×	×	×	×	×	×
	中性	×	×	×	×	×	×
	塩基性	×	×	○	×	×	×
コンゴーレッド	酸性	×	×	×	×	×	×
	中性	×	△	△	×	×	×
	塩基性	×	×	△	×	×	△
メチレンブルー	酸性	×	×	△	×	×	×
	中性	×	×	×	×	×	×
	塩基性	△	×	×	○	×	○
ローダミン B	酸性	×	×	△	○	×	×
	中性	×	×	×	○	×	△
	塩基性	×	×	×	△	×	×

6. 参考文献

（１） 西崎由美子　増田朋絵　大野友豊(2012)「染色法による繊維の鑑別～サルトン系色素による絹と羊毛の染め分け～」、『第９回高校化学グランドコンテスト要旨集』、p42~45（大阪府立千里高等学校）

（２） 「染料の違いによる繊維の識別法」
＜https://www.snet.ed.jp/center/shiryo/uploads/dyestuffs.pdf>

（３） 西向虹大　中谷良太　川下凛太朗　霜山佳一　近藤秀人(2016)「染色によるプラスチックの識別に関する研究」、『第１６回高校化学グランドコンテスト要旨集』PP097（大阪府立高津高等学校）

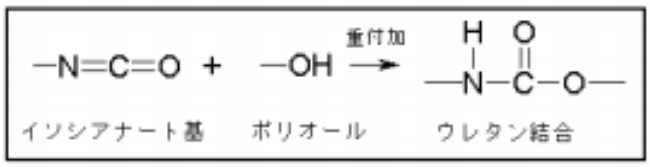
発泡ポリウレタンフォームの合成
～もこもこコントロール～

高槻高等学校
秋山大樹・清岡心音・古和田有咲・高桑桃花
指導教員：石川裕載

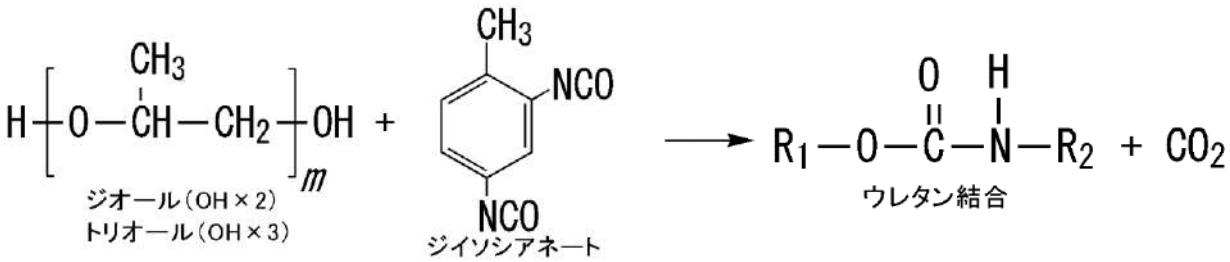
研究概要

発泡ポリウレタン（ウレタンフォーム）は、イソシアネート基と水酸基を有する化合物の付加反応により生成される。モノマーの種類や比率を変えることで、発泡後の硬さや形状を変えることができる。

我々は、イソシアネート基をもつジイソシアネートと呼ばれる化合物に、2 つの水酸基をもつジオールを付加反応させた場合と、3 つの水酸基をもつトリオールを縮合させた場合を比較し、発泡ポリウレタンの発泡の様子の違いを調べた。また、発泡剤として用いられる水の量を変えることで、発泡の状態の変化も検討した。



http://www.huckleborn.ne.jp/products/sagyo.htm



１．　背景と目的

発泡ポリウレタンは、断熱材やソファ、自動車のバンパー、また現在のコロナ禍で欠かせない存在となっているウレタンマスクなどに使われている。

今回、発泡ポリウレタンの、用途によって変わる硬さに着目し、その製法で用いられる水酸基を 2 つの場合と 3 つの場合でその変化を調べた。また、発生する二酸化炭素の量によって硬さや形状が変わることから、発泡剤に用いられる水の量を変化させることで、硬さや発泡の度合いを変えることができるのではないかと考え、実験を行った。

発泡ポリウレタンの硬さや発泡の度合いを自らコントロールすることができれば、発泡ポリウレタンの応用性は増し、ますます発泡ポリウレタンが世の中に普及していくことになるだろう。

２．　方法

実験 1　ジオールとトリオールでの発泡ポリウレタンの違い

① 紙コップにポリプロピレングリコール（ジオール型）を 5.0g、水を 0.20mL、ジアミノプロパンを 10mg、エチルヘキサンスズを 70mg 加えてよくかき混ぜる。

② ドラフト内で①の紙コップにジイソシアネートを 2.1mL 加えて速やかに割り箸で激しく撹拌する。

③ 同様に、ポリプロピレングリコール（トリオール型）5.0g を用いて、生成するポリウレタンの違いを観察する。

実験 2　水の添加量による発泡ポリウレタンの違い

実験 1 の水の量を 0mL、0.10mL、0.30mL、0.40mL に変えて、それぞれで同様の実験を行い、生成するポリウレタンの違いを観察する。

なお、実験 1,2 ともに、実体顕微鏡で形状を観察し、弾力性を調べた。

３．　結果

現段階で上記実験内容を行えていないため、実験１・実験２の結果を得られていないが、事前実験としてポリウレタンを生成した時のものが以下の写真である。

４．　まとめと考察、今後の課題

実験１　ジオールとトリオールでの発泡ポリウレタンの違い

水酸基が２つであるジオールに対し、トリオールは水酸基を３つ有するため、反応時にジイソシアネートとの反応性がより増すだろうと考えられる。そのため、トリオールを用いた方が、より密で強度が強く、反発力の大きな発泡ポリウレタンが生成されるのではないかと考える。

実験２　水の添加量による発泡ポリウレタンの違い

水は本実験において発泡剤の役割を果たしている。ジイソシアネートとの反応で二酸化炭素を発生させ、発泡が起こる。水の量が多いほど、二酸化炭素はより多く発生し、発泡の度合いが大きくなると考えられるが、ジイソシアネートの量が一定の時、ジイソシアネートと反応できる水の量には限界があり、ある一定量の水を加えるとそれ以上発泡ポリウレタンに変化は現れないのではないかと考える。

実験上の注意事項

その対照実験を行う際に、変更する 1 つの条件のみが結果に影響を与えるように、他の条件を同じにしなければならない。これを厳密に行うことが課題である。具体的には、発泡ポリウレタンの生成過程では、攪拌速度も結果に影響を与えると考えられ、実験ごとに攪拌速度を一定にする必要がある。人力では速度を一定にすることは極めて難しいため、速度の調整が可能な泡立て器のような機械を用いて攪拌することを検討中である。

５．　文献

(1)「高分子合成の実験法」大津隆行、木下雅悦　共著

(2)「第 5 版実験化学講座 26 高分子化学」日本化学会　編

６．　謝辞

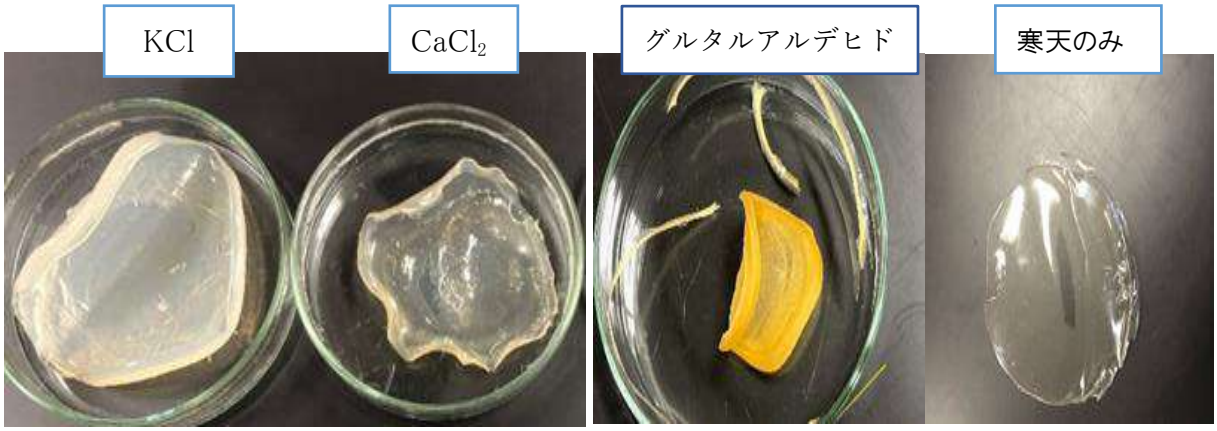
本研究では、大阪市立大学の佐藤絵理子先生に実験方法のアドバイスを頂きました。ここに感謝の意を表します。

寒天プラスチックの作成

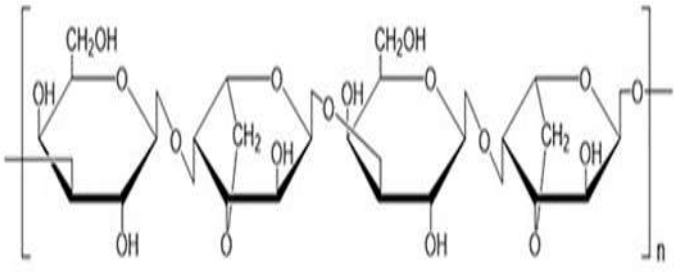
岐阜県立恵那高等学校（科学部）
谷口碧海・小倉大知・勝野塁・手鹿宏輝
指導教員：桑原勇介

研究概要

プラスチックは石油から作られるため、いずれ枯渇する。また近年プラスチックゴミなど国際的な環境問題として取り上げられることもあり、恵那の特産品である寒天を使って環境にやさしいプラスチックの代替品を作成しようと考えた。しかし、寒天ゲルを乾燥させて作成した寒天プラスチックは水に弱いという欠点がある。寒天プラスチックに耐水性をもたせるために、寒天ゲルに添加物を加えて耐水性を持たせようと考え、塩化カルシウム、塩化カリウム、グルタルアルデヒドを添加したところ、塩化カリウムには耐水性が見られなかったが、塩化カルシウム、グルタルアルデヒドを添加したものに耐水性が見られた。



寒天の主成分(アガロース)



$$\text{吸水率} = \frac{\text{吸水重量} - \text{乾燥重量}}{\text{乾燥重量}} \times 100$$

作成した寒天プラスチックに添加物を加え、吸水率の違いを調べる！！

１．　背景と目的

寒天を乾燥させるとプラスチックのような強度をもつことは過去の研究から知っていた。しかし、寒天の主成分であるアガロースにはヒドロキシ基が含まれていて親水性であるために、プラスチックの代替品とするためには大きな欠点である。その欠点を改善するために、金属イオンを添加したり、ヒドロキシ基をアセタール化することで吸水率を調べ、寒天プラスチックに耐水性を持たせる方法を探る。

２．　方法

(1) 純水 100 g に対して寒天 3.00g と、それぞれ塩化カルシウム 1.00g、塩化カリウム 1.00g、2160 μL のグルタルアルデヒドと 600 μL の塩酸を添加する。

(2) (1)をガスバーナーで加熱し液体が透明になるまで溶かす。

(3) シャーレに(2)を流し入れ、高温乾燥器(50℃)で乾燥させた。

(4) できた寒天プラスチックの乾燥重量を量る。その後 48 時間水に浸し、吸水重量を量り、吸水率を求める。なお、吸水率は以下の式で求める。

$$吸水率 = \frac{吸水重量 - 乾燥重量}{乾燥重量} \times 100 \qquad \cdots①$$

添加物に塩化カルシウムや塩化カリウムを選んだ理由は構造破壊イオンであるカリウムイオンを添加することで寒天プラスチックの性質が変化するのではないかと考え、また寒天と同じ褐藻に含まれる、多糖類の一種であるアルギン酸ナトリウムはカルシウムイオンを添加するとゲル化する性質があることから寒天の場合であってもゲル化を助けるのではないかと考えたため。また、アセタール化にグルタルアルデヒドを用いた理由として、ホルムアルデヒドよりも水素間の距離が大きいグルタルアルデヒド用いることでアセタール化が起こりやすいのではないかと考えたため。

３．　結果

表 寒天プラスチックの吸水率

	吸水重量[g]	乾燥重量[g]	吸水率[%]
$CaCl_2$	4.98	1.59	213
KCl	12.48	2.39	422

	吸水重量[g]	乾燥重量[g]	吸水率[%]
グルタルアルデヒド	8.27	3.16	161
寒天のみ	4.20	1.10	281

塩化カルシウム、塩化カリウムを加えたものは無添加のものと比べて厚みが大きくなった。また、無添加のものと比べて、塩化カルシウムを加えたものは吸水率が小さくなり、塩化カリウムを加えたものは吸水率が大きくなった。グルタルアルデヒドを添加したものは吸水率が最も小さくなったが変色が見られた。

４．　まとめと考察、今後の課題

最も厚くなった塩化カルシウムを加えたものは、無添加のものと比べてより収縮していたことから寒天プラスチックの密度が増加し、水分子を含む隙間が小さくなったため、吸水率が小さくなったのではないかと考えられ、一方、塩化カリウムを加えたものは体積が大きく、寒天の分子間により多くの水分子を含む隙間があったために、吸水率が大きくなったと考えられる。グルタルアルデヒドを添加したものは、アセタール化することで、親水性のヒドロキシ基が架橋され、吸水率を下げ、耐水性をもたせることができた。しかし、吸水率をさげることはできたが、どの方法もプラスチックとしての耐久度、耐水性を保持することは難しく、更なる改善が必要だと考えられる。そのため今後は、構造内にヒドロキシ基をもつアガロースを多価アルコールとみなして、エステル化を行うことで耐水性を持たせたい。

５．　参考文献

・寒天ゲルとジェランガムゲルの力学特性および塩味強度に及ぼす塩化カリウムと塩化カルシウムの影響　　森髙 初恵，島田 淳子
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jjsse/9/2/9_108/_html/-char/ja

・寒天プラスチックの製造方法　　村松大地
https://astamuse.com/ja/published/JP/No/2019031584

・寒天を原料とした素材の開発 兵庫県立加古川東高等学校
https://www.hyogo-c.ed.jp/~kakohigashi-hs/pdf/h29/kadai/71-3-HP.pdf

・多糖類.com
https://www.tatourui.com/about/type/09_agar.html

血栓の生成を防ぐ人工血管の作製

常翔学園高等学校
芦田悠香・穴山結花・橋本真琴
指導教員：外波弘之・勝浦英吾

研究概要

人工血管は動脈瘤や狭窄などの、血管の病変を治療するために用いられる。しかし、人工血管の挿入は身体に異物反応を起こし血栓を生成してしまう恐れがある。そのため患者は副作用(寒気、発熱、鼻炎、気管支喘息などの)を起こす薬を飲まなければならない。

そこで本研究では、血栓の生成を防ぐ人工血管の開発を目標とする。人工血管の開発のため、エレクトロスピニング法というファイバーシートの作製法に注目した（図 1)。エレクトロスピニング法では、多気孔質のファイバーシートを様々な物質から作製することが可能である。

しかし、エレクトロスピニング法は少しの気温や湿度の変化にも大きく影響を受けるため、同時間・電圧をかけても、同じ厚みのファイバーシートを作製することは困難である。そこでファイバーシートの照度と厚みの関係を明らかにし、電子顕微鏡を使用せずに厚みが分かるようにした。

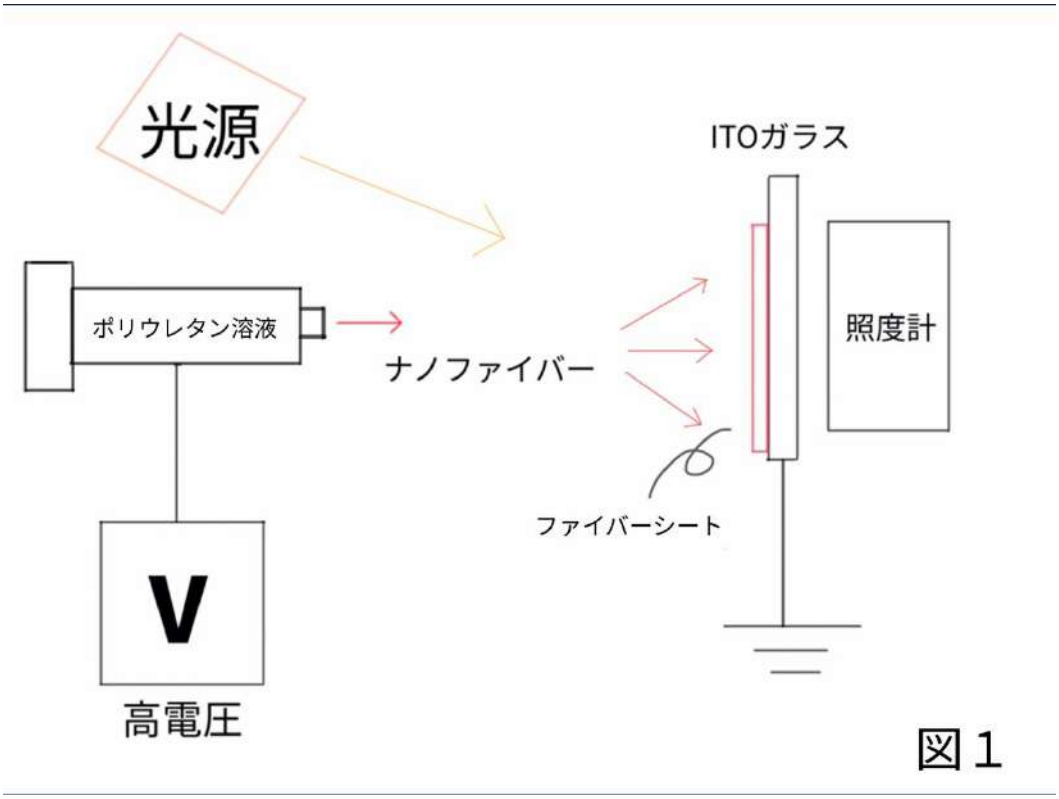


図 1

1. 背景と目的

人工血管は、病的な血管に取って代わる人工的に作られた血管である。しかし、人工血管を体内に挿入することによって、血栓生成を促してしまう。そこで本研究では、血栓の生成を防ぐ人工血管を作製するためにファイバーシートのポリウレタン（PU）の濃度・照度の組み合わせと完成時のファイバーシートの厚みを明らかにすることを目的とする。

2. 方法

本研究では、PU 溶液を用いて、エレクトロスピニング法でファイバーシートを作製した。その際、3 種類の異なる濃度の PU 溶液についてエレクトロスピニングを行い、各照度におけるシートの厚みを電子顕微鏡で測定し、照度と厚みの関係を明らかにした。エレクトロスピニング法とは、PU に高電圧をかけ、ナノファイバーを発射させる方法である。その後、作製したファイバーシートの厚みを測定し、PU 溶液の濃度とファイバーシートの照度の関係を調べた。

2－1　調べる PU 溶液の濃度と作製するファイバーシートの照度

PU 溶液の濃度：15%、20%、30%　　＊実験開始時の照度を 400lx とする

2－2　厚みの測定

2-1 で作製したファイバーシートの厚みを電子顕微鏡で測定し、濃度と照度の関係を調べた。

3. 結果

3－1 と 2－2 で得られた結果の平均値を表 1 および図 2 にそれぞれ示す。

表 1　2－2 の実験結果

照度／濃度	15%	20%	30%
50lx		47.295	34.668
100lx		43.873	19.145
200lx	5.455	20.998	24.247

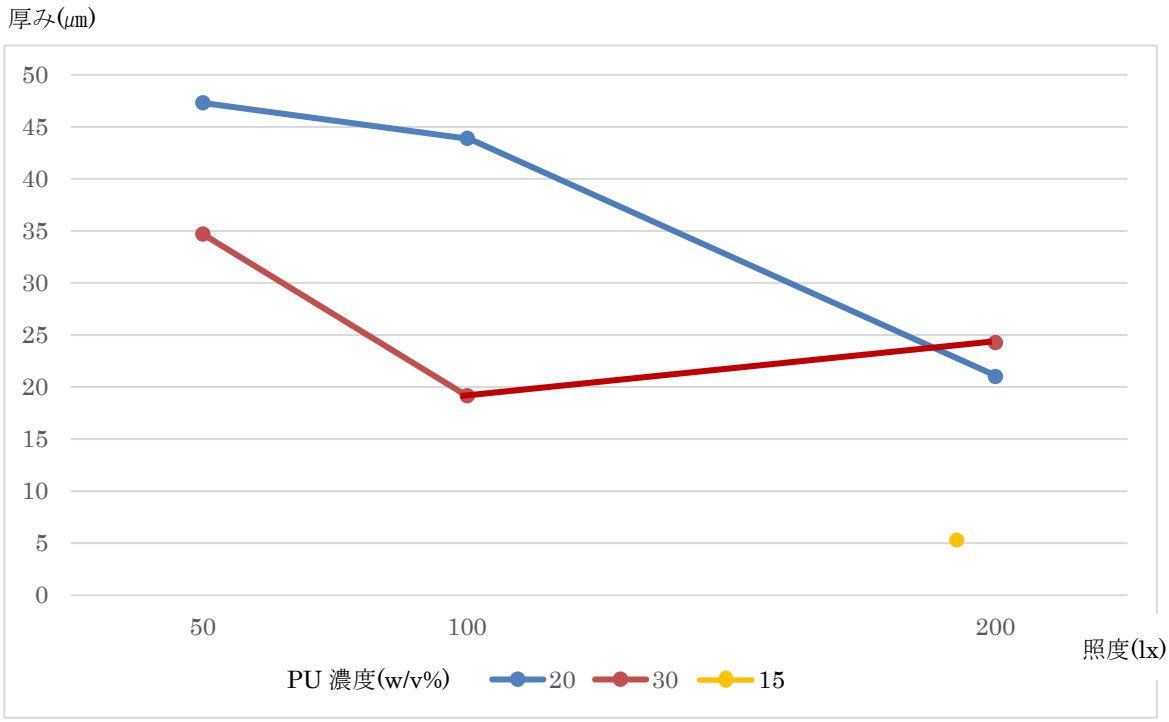


図 2　2－2 の実験結果

以上の結果より、照度が下がるにつれて、ファイバーシートの厚みが増加する傾向があることが分かった。

4. 考察

本研究では、15%、20%、30%の 3 種類の PU 濃度・照度の要素と、それによってできるファイバーシートの厚みの関係を求め、電子顕微鏡の使用なしでファイバーシートの厚みの調整を試みた。しかし、実験時の温度・湿度・風量などの少しの環境の変化で液体の発射方向が変わってしまい結果に不安定さが残った。

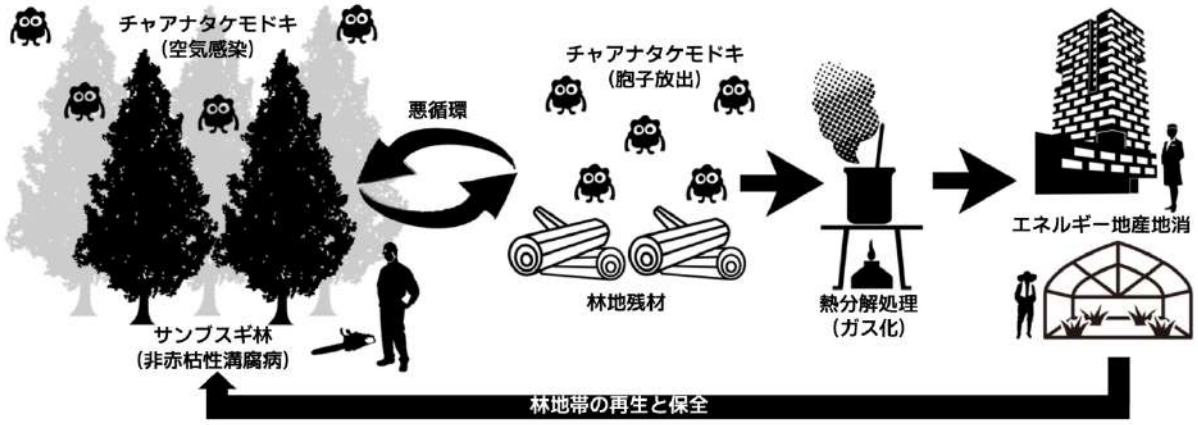
以上より、さらに研究結果の制度を高めるために実験を重ねていきたい。

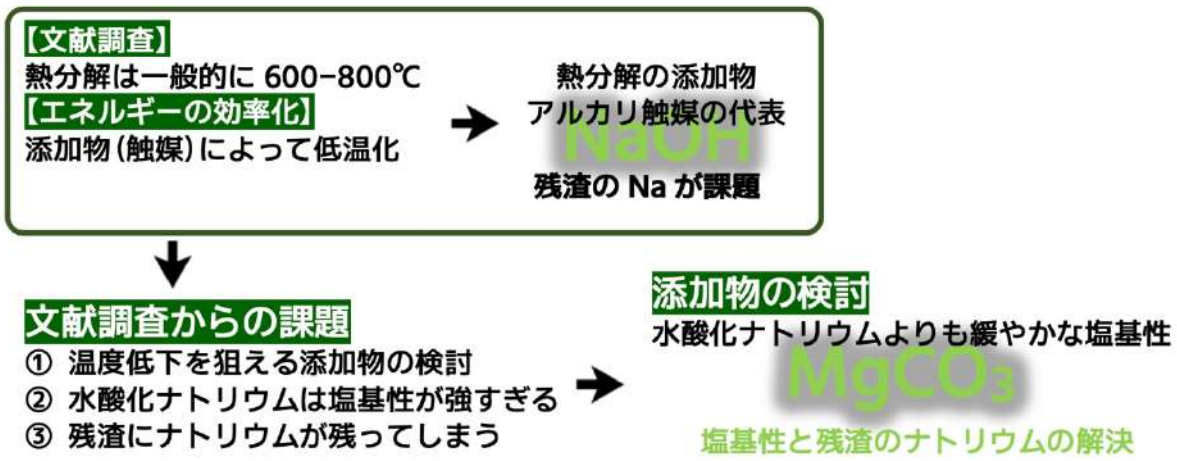
未利用杉材の添加物によるガス化の影響と効果

東京都立科学技術高等学校
花澤　龍章・中村　航
指導教員：森田　直之

研究概要

千葉県東部に位置する山武市では江戸時代からサンブスギという杉（挿し木在来品種）が生産されてきた。サンブスギは白色腐朽菌の一種であるチャアナタケモドキを原因とする非赤枯性溝腐病が蔓延している。サンブスギ林の 85%が感染しているとの報告もあり、対策は急務である。感染すると材の中央付近が湾曲してしまい木材としての価値を著しく低下させている。また、この病気に罹患していることが判明するのには 20 年近くかかってしまう。一部では間伐などの森林管理はされているものの、材としての価値が低いため、市場には出されず、林地残材として放置されているのが現状である。本研究では、サンブスギの林地残材を熱分解しガス化し、エネルギーへの転換を図る。





1. 背景と目的

日本は国土の約 70%が森林で覆われた、森林大国である。その一方で近年の木材自給率は 30%程度に留まってしまっている。また、大都市近郊である千葉県東部に位置する山武市では、江戸時代から栽培されてきた完満な淡紅色スギ品種であるサンブスギが二段林という方法で生産されている（図 1 参照）。サンブスギは花粉を出さない優良品種であるが、サンブスギの約 85%以上は白色腐朽菌の一種であるチャアナタケモドキに由来する非赤枯性溝腐病に罹患しているとの報告もある。この病気にかかると幹部が腐朽、変形し真っ直ぐ育たなくなってしまう（図 2 参照）ことから、建築材としての利用価値が低下してしまう。これらのことが原因となり、森林管理は一部行われているものの、伐採されたサンブスギは林地に放置され未利用資源となっている（図 3 参照)。この林地残材には、チャアナタケモドキがそのまま残っており、林地残材から胞子を放出している。この胞子がさらに感染を拡大させる根本原因となっており、林地残材の処理は急務といえる。本研究では、未利用資源となった林地残材のサンブスギをチップ化し、熱分解によってガス化し、エネルギー転用を試みる。サンブスギの林地残材に新たな価値を見出すことで林地残材の処理が加速するのではないかと期待している。

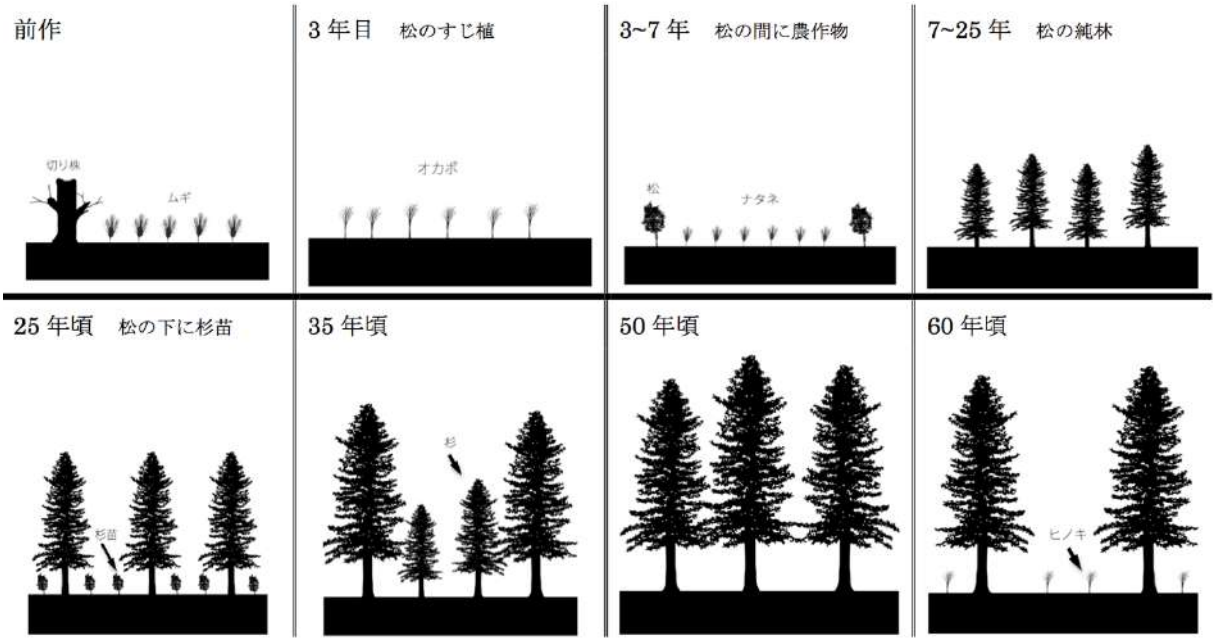


図 1 サンブスギの二段林造林法の模式図

図 2 非赤枯性溝腐病のサンブスギ

図 3 林地残材の様子

2. 実験方法

本研究では添加物として、炭酸マグネシウムを添加した。一般的に熱分解における添加物として、アルカリ触媒として水酸化ナトリウムが添加されることが多い。しかし、残渣にナトリウムが残ってしまうことや塩基性が強いことが課題として指摘されることがある。本研究では、水酸化ナトリウムより塩基性が低く、残渣にナトリウムが残らないアルカリ触媒の代替として、海水由来の炭酸マグネシウムを添加する。混合試料を金属反応器に入れて（図 4 参照）、60 分間の窒素置換後、10℃/分で 450℃まで昇温させ、熱分解を行った。熱分解終了後、自然冷却し、ガス、残渣、アルカリ溶液を回収した。

試料：サンブスギチップ（千葉県山武市）20 g に対して、炭酸マグネシウム（協和化学工業）を所定量添加して熱分解を行う（表 1 参照）。

表 1 実験条件

条件	試料	添加物の添加量
I	サンブスギ	—
II	サンブスギ＋$MgCO_3$	1.0g
III	サンブスギ＋$MgCO_3$	2.5g
IV	サンブスギ＋$MgCO_3$	5g
V	サンブスギ＋$MgCO_3$	10g
VI	サンブスギ＋NaOH	10g
VII	サンブスギ＋海砂	10g

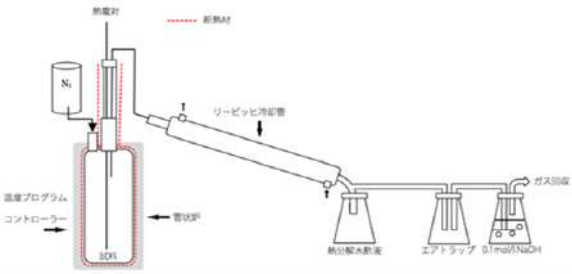


図 4 実験装置図

3. 実験結果

熱分解後に回収したガスをガスクロマグラフ装置（Shimazu GC-2014）で定性・定量分析した結果を以下に示す。本研究では、可燃性ガスとしてメタンに注目した。また、カーボンオフセットの観点から二酸化炭素についても追跡した。

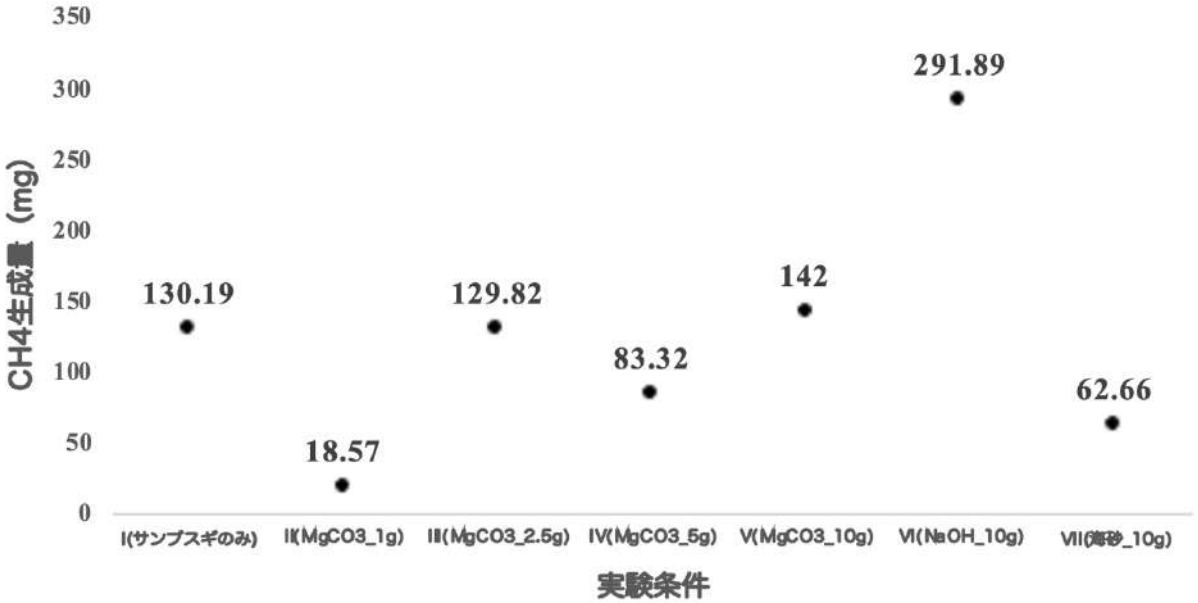


図 5 メタン生成量

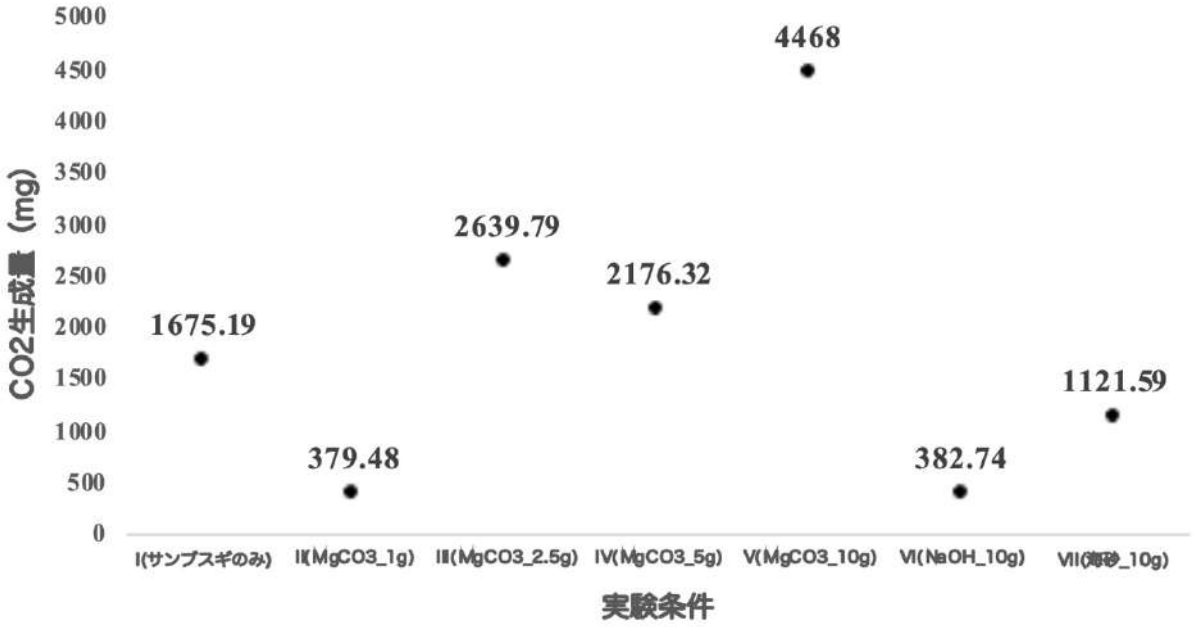


図 6 二酸化炭素生成量

4. 考察

アルカリ触媒(NaOH)の代替として、$MgCO_3$ を用いたが、何も加えていない条件よりは可燃性ガスを得ることができたが、NaOH を添加した条件ほどメタンガスの生成を得ることはできなかった（図 5 参照)。これはアルカリ性の強弱の影響と推察できる。

生成した二酸化炭素（図 6 参照）の多くはサンブスギと $MgCO_3$ 由来と考えられるが、使用した $MgCO_3$ は海水由来であるため、カーボンニュートラルの観点から排出量は 0 と捉えている。

5. 結論

アルカリ触媒の代替として $MgCO_3$ を用いたが、通常の NaOH ほどの効果を得ることができなかった。二酸化炭素の生成量はバイオマス由来のものであるため、特に問題はないと考えられる。

6. 今後の課題

今回、添加した炭酸マグネシウムは水酸化ナトリウムよりも弱塩基ではあるが、ガス生成量に変化が見られたため、分解時間、添加量について継続して検証していく。

7. 参考文献

M. Nakayasu, N. Morita, Y. Kawabata, T. Wajima and H. Nakagome, “Effect of Additives in the Thermal Decomposition of the Japanese Cedar”, International Journal of Food Engineering, Vol. 2, No.2, pp.103-107, 2016.

8. 謝辞

本研究を行うにあたり、山武の森再生協議会のみなさんからサンブスギの試料を提供していただき、また、協和化学工業株式会社のみなさんから研究用炭酸マグネシウムを提供していただきました。この場を借りて御礼申し上げます。

世界を救う日本の甘酒
～飢餓ゼロを目指して～

東京都立科学技術高校
金子美佐
指導教員：鈴木　憲征

研究概要

現在、飢餓が世界的な問題となっている。また、近年では地球温暖化に加え新型コロナウイルスの影響により飢餓人口が増加している。飢餓を救うためには栄養価が豊富なものを摂取するべきだと考えた。そこで、日本古来からある甘酒に注目した。飢餓が起きている地域でよく食べられている米（タイ米）を利用し実際に甘酒を作り、その味と香りについて日本の米で作った甘酒と比較検討を行った。味覚は主観が入らないように味認識装置（TS-5000Z：インテリジェントセンサーテクノロジー）を用いて比較を行った結果大きな差は見受けられなかった。しかし香りについて官能試験を行ったところ不快なにおいがした。そこでガスクロマトグラフ質量分析計（GCMS-QP2020NX:島津製作所）を用いて原料であるタイ米と日本米について分析を行ったところ不快な匂いの成分の一つであるヘキサナールが検出された。

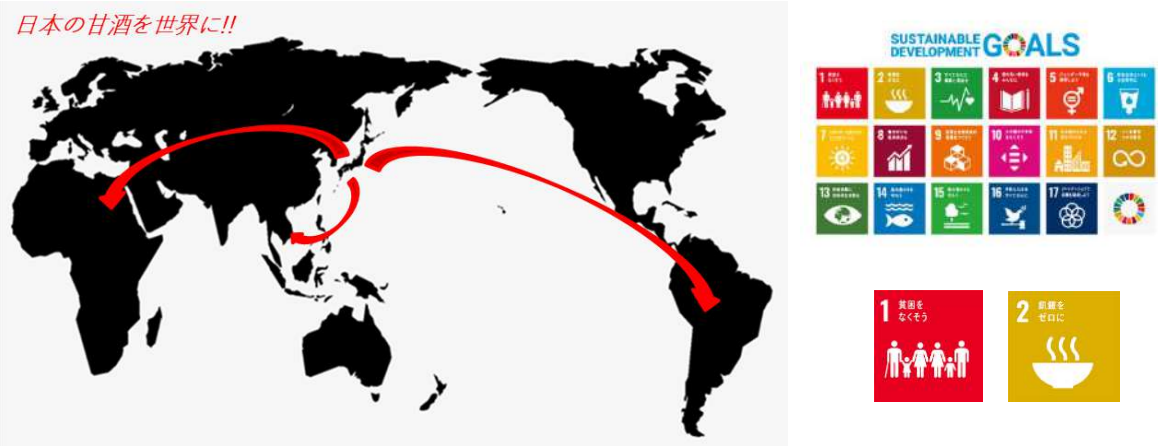


図 1　目標イメージ図と持続可能な開発目標「SDGs」「1 貧困をなくそう」「2 飢餓をゼロに」

1．背景と目的

現在、飢餓が世界的な問題となっている。また、近年では人口の増加や地球温暖化に加え新型コロナウイルスの影響により飢餓人口が増加している。(2021 年 7 月 12 日現在)世界の飢餓人口は世界人口の約 1 割にあたる 8 億 1100 万人お

り、国連サミットで採択された持続可能な開発目標 SDGs の 17 の目標の一つとなっている。

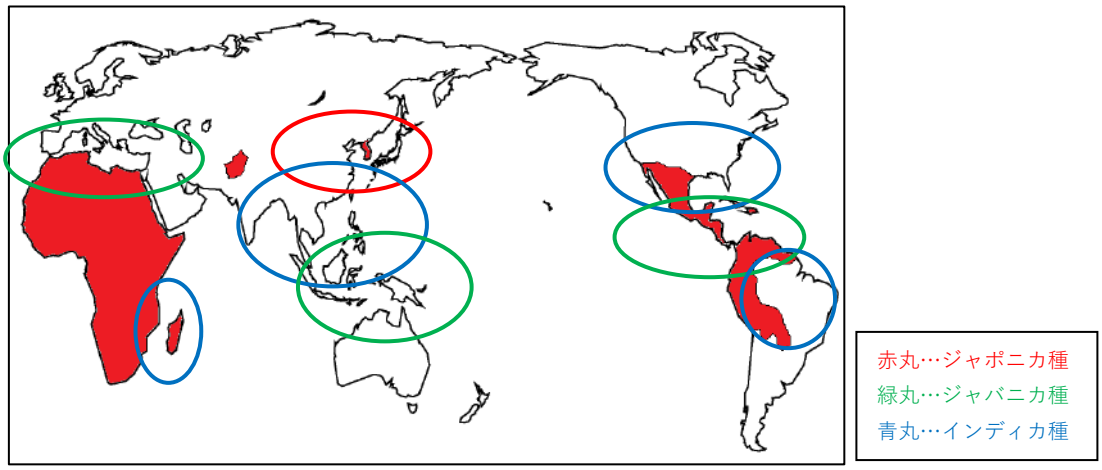


図　2　飢餓地域と米の生産（2021 年 7 月 12 日現在）

そこで飢餓を減らすため栄養豊富なものを摂取するべきだと考え、日本で古くから親しまれている甘酒に注目した。甘酒は日本最古の歴史書「日本書紀」に「289 年頃、吉野の民である国栖人が応神天皇に醴酒を捧げて国栖奏を奏で、酒宴を行った」と記載されている。（「醴酒」というのは現在の甘酒のルーツと言われている。）古代から中世まで朝廷のあった関西では醴酒は夏の飲み物として親しまれていた。また甘酒は「飲む点滴」と言われるほど栄養価が高い飲み物のため、甘酒を現地の米で作ることで飢餓を減らし栄養状態の改善ができるのではないかと考えた。飢餓が起きている地域でよく食べられている米（タイ米）を利用し実際に甘酒を作り、その味と匂いについて日本の米で作った甘酒と比較検討した。

２．研究方法

日本米と飢餓が多い地域で作られているインディカ米（以下：タイ米）の二種類の米を使い甘酒を作り、タイ米・日本米ではどのくらい味の違いがあるのか比較対象として市販の甘酒を含め味認識装置（TS-5000Z：インテリジェントセンサーテクノロジー）用いて比較した。また実際に作った甘酒の官能試験を行ったところ不快な匂いがしたため、その原因物質を確認するためにガスクロマトグラフ質量分析計（GCMS-QP2020NX:島津製作所）を用いて原料である米（日本米、タイ米）を測定した。

準備

甘酒の作り方

① 麹 1:ご飯 1:水 3 の割合になるようにした。

② 麹 50g(今回は米麹を使用) ご飯(温めて)50ｇ お湯（60℃）150ml を三角フラスコに入れ、さらに麹を入れてよくかき混ぜた。

③60℃にセットした恒温器に入れて 24 時間保温した。

実験 1　味認識装置を使用した味覚比較

実験方法

タイ米、日本米、市販の甘酒を遠心分離器(3000 rpm: 5 min)にかけて上澄み液を採取し、上澄み液（原液）と 8 倍に希釈したサンプルを作りそれぞれ味認識装置で測定した。

実験結果

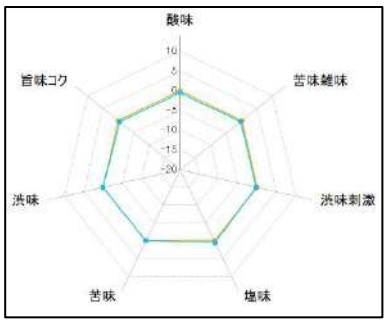
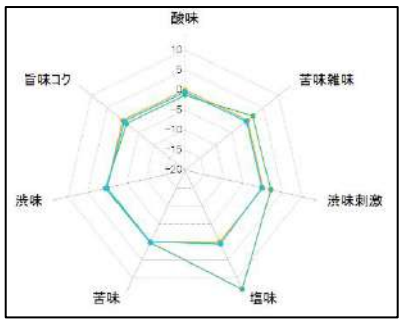


図 3 タイ米と日本米の味覚の比較



凡例(図３・４)橙：タイ米　青：日本米　緑：市販品

図 4 タイ米と日本米と市販品の味覚の比較

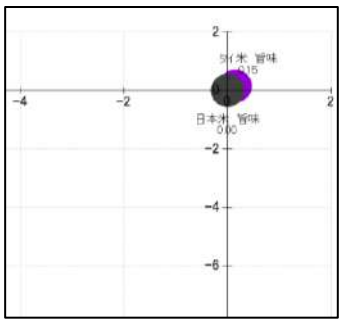


図 5 タイ米と日本米の旨味の比較

結果

タイ米と日本米で作った甘酒の味は大きな違いはなかった。市販品の甘酒は自作のタイ米及び日本米で作った甘酒と比較して塩味、苦味雑味、渋味刺激で高い傾向があった。

実験 2　ガスクロマトグラフ質量分析計を用いた不快な匂いの原因物質の分析

実験方法

タイ米、日本米をそれぞれ 1ｇ秤取り純水 1 mL 加えサンプルビンに入れ、ガスクロマトグラフ質量分析計で分析を行った。

分析条件	
本体：GCMS-QP2020NX	注入モード：スプリット
ヘッドスペース：AOC-6000	オーブン：50℃(５min)-10℃/min-200℃(５min)
カラム：DB-WAX（30m×0.25mmID×0.25μm）	測定モード:スキャン(45～500m/ｚ)

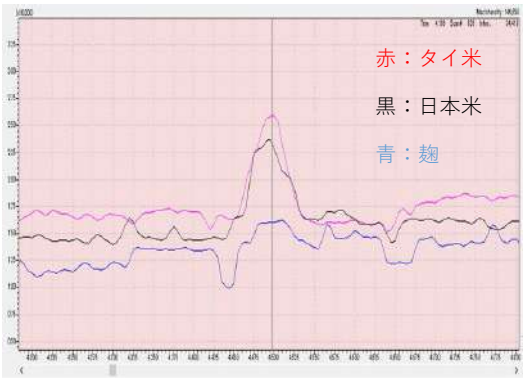


図 6 タイ米と日本米のクロマトグラム

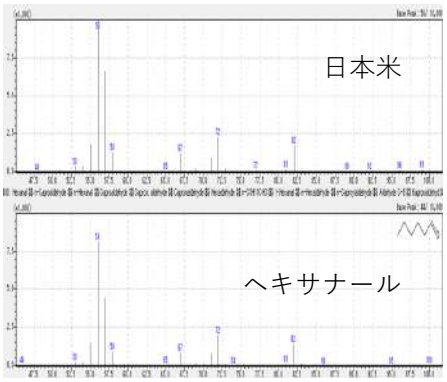


図 7 日本米中のヘキサナールのマススペクトル

結果

官能試験では、日本米の方がタイ米より不快な匂いが強く感じられた。ガスクロマトグラフ質量分析計で測定しところ、タイ米・日本米からヘキサナールが検出された。

3. 考察とまとめ

米の品種を変えても甘酒の味に大きな差が見られなかったことから、味は麹の種類による影響があるのではないかと考えられる。また匂いでは、不快な匂いの物質ヘキサナールが検出された。官能試験では日本米・タイ米共に不快な匂いが感じられたことから匂いは米由来の影響があると考えられる。

4. 今後の課題

今後は、タイ米及び日本米で自作した甘酒の匂いについて調査を行っていく。また、米の品種や麹の違いで甘酒の味や匂いがどのように違いがあるかについて調査を行っていきたい。さらに甘酒の栄養価について調査を行っていく。最終的には日本で作られている市販品の甘酒と同じように美味しく飲め栄養価の高い甘酒を作ることを目標に研究を進めている。

5. 参考文献

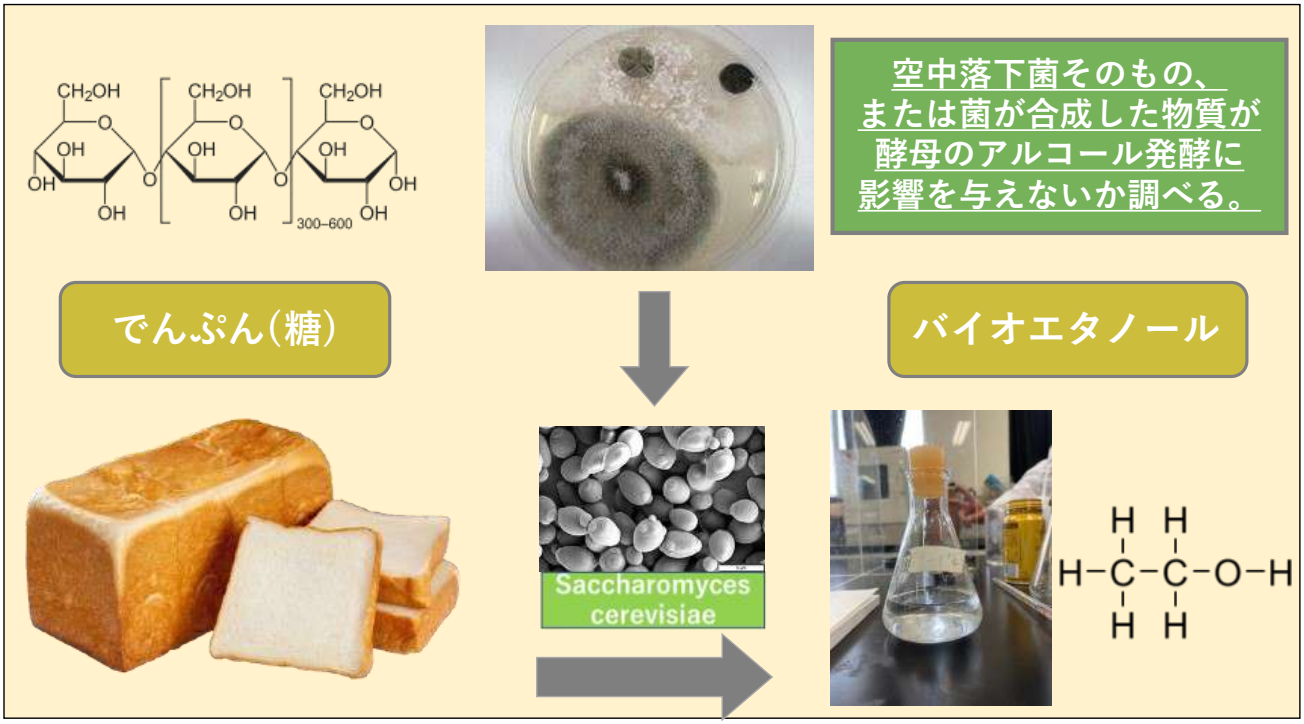
・無料の世界地図イラストフリー素材フリー素材 illust image
（https://illustimage.com/?dl=553）
・JAPAN SDGs Action Platform：外務省
・ハンガーマップ：World Food Programme
・島津製作所 Solutions Navigator（https://solutions.shimadzu.co.jp/）
・甘酒 Lab（https://www.morinaga.co.jp/company/rd/amazake_labo/）

酵母のアルコール発酵にカビが与える影響について

東京都立戸山高等学校
長尾慶仁
指導教員：大島輝義

研究概要

バイオエタノールとは、バイオマスを発酵させて作られ、現在は食糧問題を助長するという点から、セルロース系原料による生産が主に研究されている液体燃料のことである。現時点で、生ごみを使ってバイオエタノールを生成する研究や、酵母の代わりにカビを使ってバイオエタノールを生成する研究は行われているが空中落下菌自体、またはそれが作る物質がバイオエタノール生産にどのような影響を及ぼすのかという研究は見当たらなかった。そこで、その影響を明らかにするために「菌が酵母の使うはずの糖を使ってしまいエタノールの生成量が減ってしまう」という仮説を立て、空中落下菌が繁殖したパンと繁殖していないパン、市販のパン発酵用イースト使ってバイオエタノールを作り、その生成量を比べる実験を行った。現在、実験を行っており、データが十分に集まっていない。



１．　背景と目的

エネルギー問題、食糧廃棄に関する問題について興味があり、それについて調べているうちに、送電ロス、コージェネレーション、バイオエタノールなどの単語を知った。両者の緩和に貢献するには、各家庭で食べられなくなってしまった食料を使ってバイオエタノールを作り、それを発電の燃料としてその家庭で消費するということが良いのではないかという考えにたどり着いた。そこで空中落下菌が繁殖したものを原料としてバイオエタノールを作る際、繁殖していないものと比べて生成量に差異が見られるのだろうかという疑問が湧いた。現時点で、生ごみを用いたバイオエタノール製造に関する研究[1)]は見つけられたが、アルコール発酵にカビが与える影響に関する研究は見つけられなかった。

そこで本研究では空中落下菌が繁殖したパンと繁殖していないパンを用いてエタノール生成量に差異はみられるのか調べることを目的とした。

２．　方法

まずは空中落下菌の種を特定せずに行った。

① (i)カビの生えていないパンのエタノール生成量を確かめるために空中落下菌の繁殖していないパン 25g と胃薬*10 錠、純水 100ml、市販のイースト 3g を用意する

(ii)カビの生えているパンのエタノールエタノール生成量を確かめるために空中落下菌の繁殖していないパン 25g、繁殖しているパン 3g と胃薬 10 錠、純水 100ml を用意する。

*10 錠あたり糖化力 2000~2400[2)]の糖化酵素が含まれている

② 容器内でこれらを混ぜ合わせ、その後 40℃に設定したウォーターバスで 10 分間加温した後、ふたを閉めて密閉して 47 時間静置する。

③ 47 時間後、開封してろ過、蒸留をしたのち試料液のエタノール濃度をエタノール濃度計で測り、メスシリンダーを使って試料液の量を量ってエタノールの量を計算で求め、記録する。

３．　結果

現時点ではまだデータを得られていないが理論値として、パン 25g のうち半分の

12.5g が酵母の扱える糖だったとして、およそ 8.5g のエタノールが得られる計算となっている。実験を続けデータを収集していくつもりである。

４．　まとめと考察、今後の課題

実験の条件についてまだ詰められていない部分が多く、特に発酵の段階で改善点や考え直す必要のある点が多くあると考えている。

40℃で加温すると死滅してしまう菌がいるためもう少し低温で加温した場合についても、実験する必要が、また、容器の密閉がうまくいかず、内圧の高まりにより内容物が出てしまうことがあるので対策を考える必要がある。また、変化が見られた場合、どのカビによってその変化が起こっているのかについて調べるために菌の単離をして対照実験を行っていくつもりである。

５．　文献

(1) 本多宏明,大西章博,藤本尚志,鈴木昌治;生ごみの固体発酵法によるバイオエタノール製造技術の開発,環境技術,2008 年,37 巻,3 号,p.207-215, https://www.jstage.jst.go.jp/article/jriet/37/3/37_3_207/_pdf/-char/ja(参照 2021-8-31)

(2)蓑輪佳子,守安貴子,岸本清子,門井秀郎,坂本美穂,濱野朋子,永山敏廣;市販胃腸薬の消化力試験に及ぼす粉砕法の影響,研究年報,2010,61 号,p.173-177, http://www.tokyo-eiken.go.jp/files/archive/issue/kenkyunenpo/nenpo61/01-18.pdf(参照 2021-8-31)

【42】窒素を含む炭素電極の酸素還元触媒作用

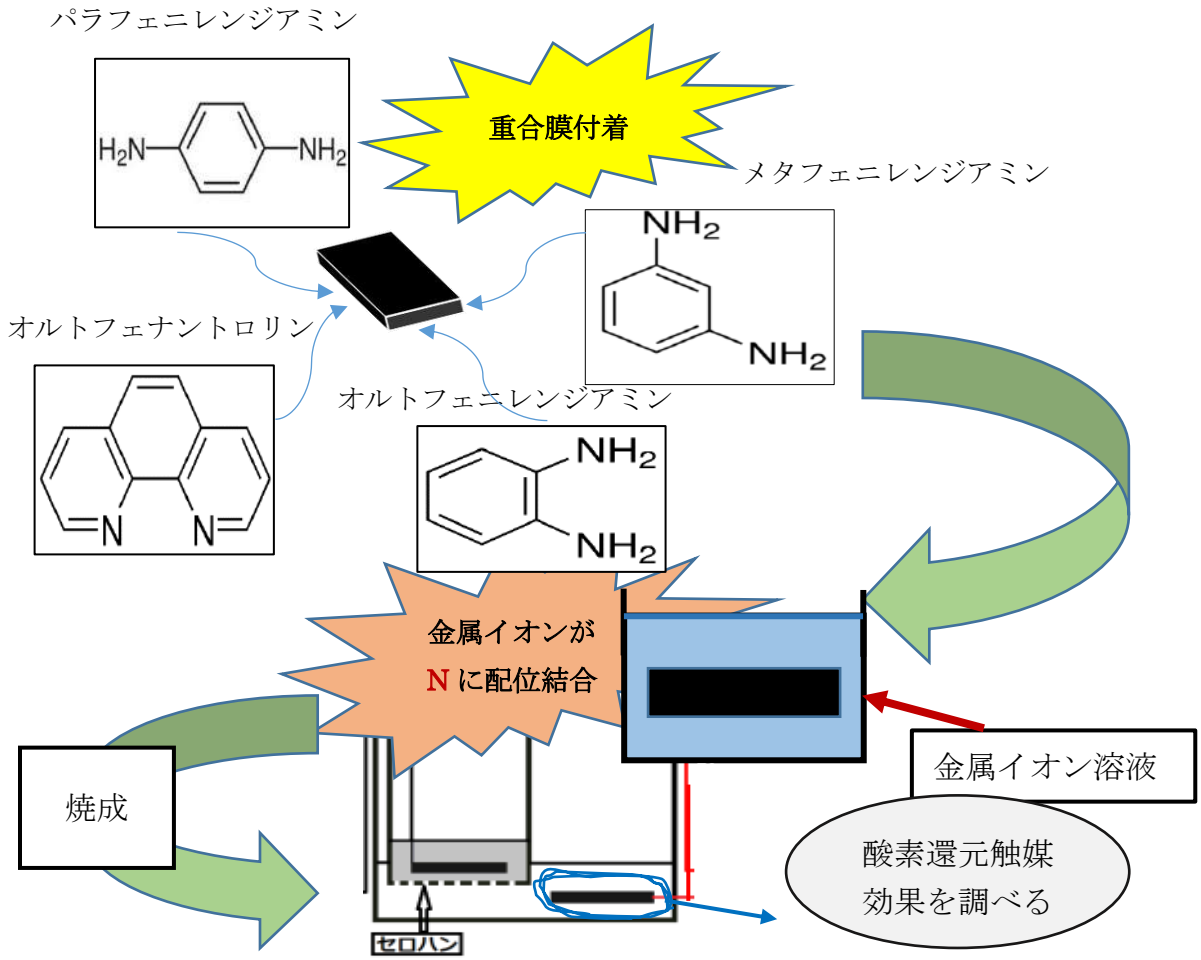
徳島県立富岡東高等学校　化学研究部
2 年　西野亮太　秦野悠翔　指導教員：渡邊敏夫

研究概要

私たちは、糖燃料電池の正極側の酸素還元触媒作用の向上について調べた。文献から、窒素を含む炭素電極に触媒作用があることを知ったので、はじめに電解重合により、カーボンフェルト（正極）にパラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン膜を付着させた。次に、電解重合膜のついた電極に金属イオンを付着させ、さらにその電極を焼成させ、燃料電池の正極として用いたときの触媒効果を調べた。そして昨年実験したオルトフェニレンジアミン、オルトフェナントロリンと比較し、電極として高い性能を示すものを調べた。結果として、オルトフェナントロリンに酢酸銅(Ⅱ)を付着させたとき最も高い電流密度が得られた。

その値は、一般的な燃料電池で用いられるパラジウムをメッキした電極と比較しても大きいものであった。

概要図



１．背景

窒素を含む炭素電極に酸素還元触媒作用があることが報告されている。私たちは、これまでポリピロール膜を電解重合膜として調べた。そして昨年は構造の似たオルトフェニレンジアミン、オルトフェナントロリンで実験した。今回の実験では、同様に構造の似たパラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミンではその効果はどうなるか調べようと考えた。

２．実験と方法

◆実験１　パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミンを電解重合により、正極側の電極に付着させて電流密度を調べ、一般的な燃料電池で用いられるパラジウムをメッキした電極と比較する。また、重合膜の生成は、導電性ガラスを使用し、目視で不溶性の膜の存在により確認した。

電極作成方法

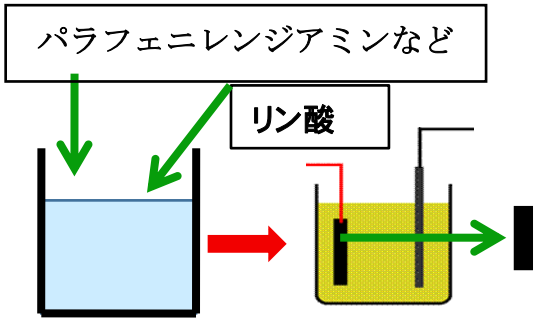


図１　電極作成方法

実験装置

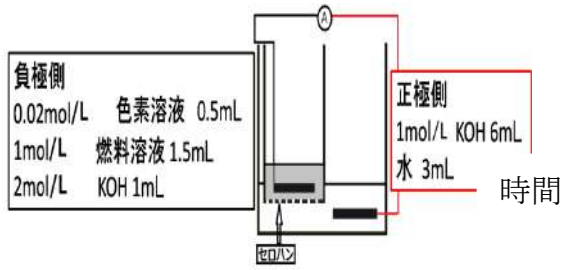


図２　実験装置

◆実験２　パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン膜を付けた電極に各種金属イオンに付着させ、さらに電極を焼成させ、燃料電池の正極として用いたときの電流密度を調べた。そして、昨年実験したオルトフェナントロリン、フェニレンジアミンと比較する。

金属イオン：酢酸銅(Ⅱ)・酢酸ニッケル・酢酸コバルト・硫酸鉄(Ⅱ)・塩化鉄(Ⅲ)

◆実験３　電極を焼成させることの効果を調べる。方法としてメタフェニレンジアミン膜を付けた電極を酸素の不足した状態で１時間焼成させたものと、焼成してないものを比較する。

◆実験４　実験２にて電流密度の最も高かった電極について酸素還元触媒反応を調べる。測定方法としてリニアスイープボルタンメトリーを使用。

3．結果

◆実験 1

図 3　膜を付けたときの電流密度

パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン膜をつけた電極は、一般的な燃料電池に用いられるパラジウムをメッキした電極と比較すると得られた電流密度は小さかった。

◆実験 2

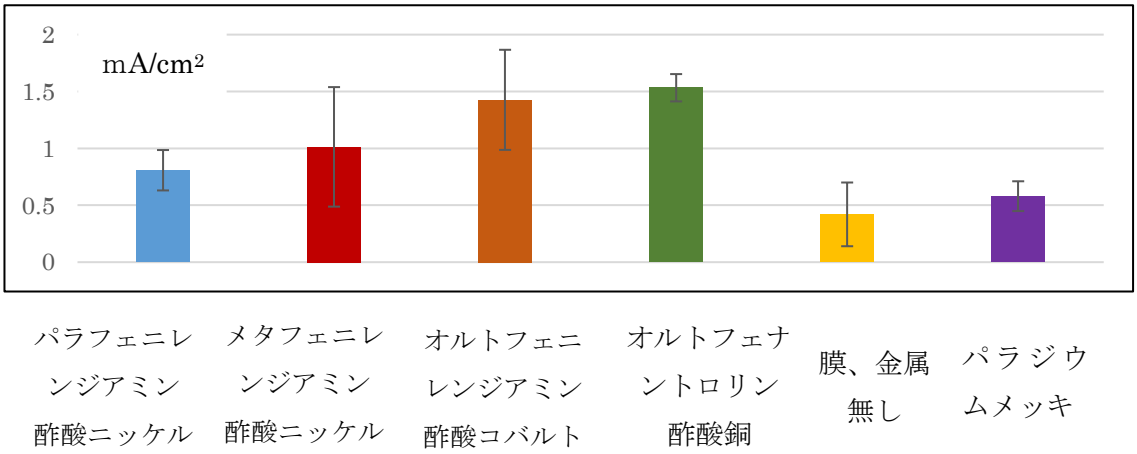
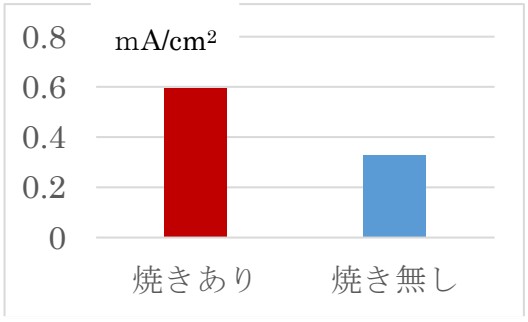


図 4　各種重合膜と各種金属イオンの高い電流密度が得られた組み合わせ

最も電流密度の高かった重合膜と金属イオンの組み合わせは、オルトフェナントロリンと酢酸銅であった。また、フェニレンジアミンだけで比較するとオルトフェニレンジアミンが最も電流密度が高かった。

◆実験 3



酸素の不足した状態で焼成した電極の方が高い電流密度を得られた。これは、電極全体が炭化され電流が流れやすくなったからである。

図 5 電極を焼成させることの効果　（メタフェニレンジアミン―金属無し）

◆実験 4

＊青色が窒素、赤色が酸素を吹き込んだときの様子。

＊窒素と酸素の差が大きいほど酸素還元触媒作用が大きい。

開始電池　800mV　　終了電位　800mV 掃引速度 50.0mV/s 参照電極 Ag/AgCl 電極

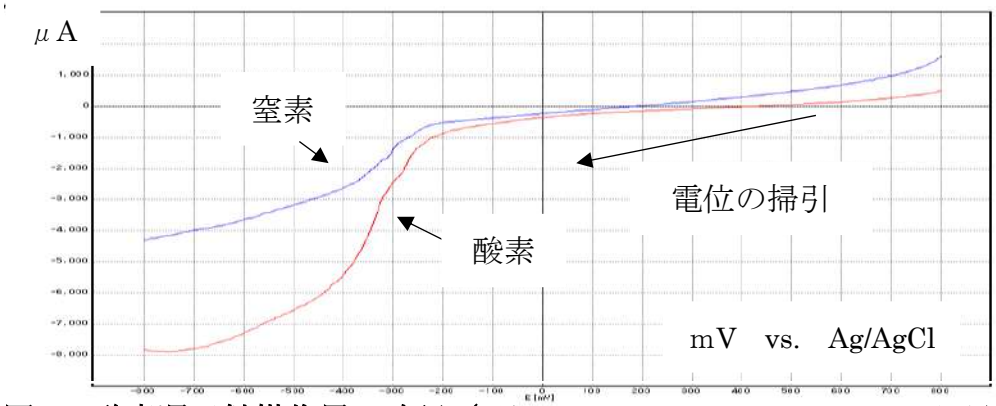


図 7　酸素還元触媒作用の確認（電極：オルトフェナントロリン一酢酸銅(Ⅱ)）

図 7 より触媒作用を確認することができた。

4．まとめと考察

昨年からの研究より、重合膜にオルトフェナントロリン、金属イオンに酢酸銅(Ⅱ)を用いたときに、燃料電池として最も高い性能を示した。また、フェニレンジアミンで比べたときオルトフェニレンジアミンの電流密度が高かったのは、錯イオンと配位結合しやすい構造を取るからだと考えた。

5．今後の課題

・金属イオンの種類を増やす。

・電解重合膜として、同じく窒素を含む構造をもつチオフェンを用いて実験する。

6．謝辞

本実験を進めるにあたり、多大なご指導を頂いた奈良工業高等専門学校物質化学工学科の山田裕久先生に厚く御礼申し上げます。

7．参考文献

1)大阪工大,金籐,導電性高分子が触媒するバイオ燃料　電池の作成と発電特性

2)筑波大学,反町洋祐,酸化還元色素を介した糖類の酸化による発電(2010)

芯切りの必要ない和ろうそくをつくる

兵庫県立宝塚北高等学校
大西千晴・千葉大幹・正生空良・正置湧大
（指導教員）：木村智志

研究概要

芯切りの必要ない和ろうそくをつくるために、和ろうそくのどの部分が、芯が黒く残る原因になっているのかを調べた。まず、和ろうそくの材料である、ハゼ蝋と、和ろうそくの芯であり和紙にイ草を巻いた灯心、灯心から分けて取り出したイ草と和紙、そして、洋ろうそくの材料である、パラフィンと、綿糸、これらの材料を用意した。その後、ハゼ蝋と、灯心、イ草、和紙、綿糸、の芯のろうそくと、パラフィンと、灯心、イ草、和紙、綿糸、の芯のろうそくをつくり、火をつけた。火をつけた後のろうそくの芯の様子を観察し、どのろうそくだと芯が黒くなって残るのか調べた。芯が残るろうそくとは、黒く残った部分が、時間が経つと次第に大きくなったものである。このとき、ろうそくの蝋が気化するスピードのほうが早く、炭になった芯が、蝋の中から現れて、芯の黒い部分が大きくなっている。実験の結果、芯にイ草が入っているろうそくは、芯が残った。

↑図１　左が和ろうそく、右が洋ろうそくを燃やしている様子
和ろうそくの芯は時間が経つと、和ろうそく自体は短くなるが、だんだん　黒く残る部分が大きくなる。

1，背景と目的

世界では電気のない時代、ろうそくによって灯りをつくってきた。それが日本にも伝わり、今なお和ろうそくと呼ばれ、伝統工芸品として残っている。当時の世界のろうそくは地域毎に特色あるろうそくがつくられてきた。日本ではハゼノキの実からつくられるハゼ蝋と、和紙にイ草を巻いてつくられる灯心を用いて和ろうそくがつくられてきた。しかし、和ろうそくは現在、近年できたパラフィンと綿糸を用いてつくられる洋ろうそくによってほとんど姿を消してしまった。その理由に芯切りが面倒だとある。和ろうそくは火を点けると、灯心が黒く炭になって残ってしまう。この芯が黒く残ったままだと炎が大きくなり、また芯が倒れやすく、危険な状態になってしまう。安全に和ろうそくを使うためには燃え残った芯を切り、短くする作業が必要となる。この芯を切り取る作業のことを芯切りと呼ぶ。洋ろうそくには必要ない芯切りという作業が和ろうそくでは必要であるので、多くの人が洋ろうそくを使うようになり、和ろうそくをつくるお店は全国で 20 軒ほどとなっている。さらには、どこのお店でも和ろうそくだけで経営するのは難しく、絵をかいた和ろうそくや、パラフィンを混ぜた蝋を用いたろうそくをつくるなど、様々な取り組みを行っている。そんな中、兵庫県に唯一ある和ろうそく店である松本商店さんから私たちのところに、芯切りの必要ない和ろうそくをつくってほしいというお願いが来た。そこで私たちは、和ろうそくという日本の伝統が消えかかっていることを知り、和ろうそくが活気を取り戻す手伝いができないかと思い、芯切りの必要ない和ろうそくをつくることとした。今回の研究では、今後の開発を効率良く行うために和ろうそくの芯が黒く残る原因を調べることにした。

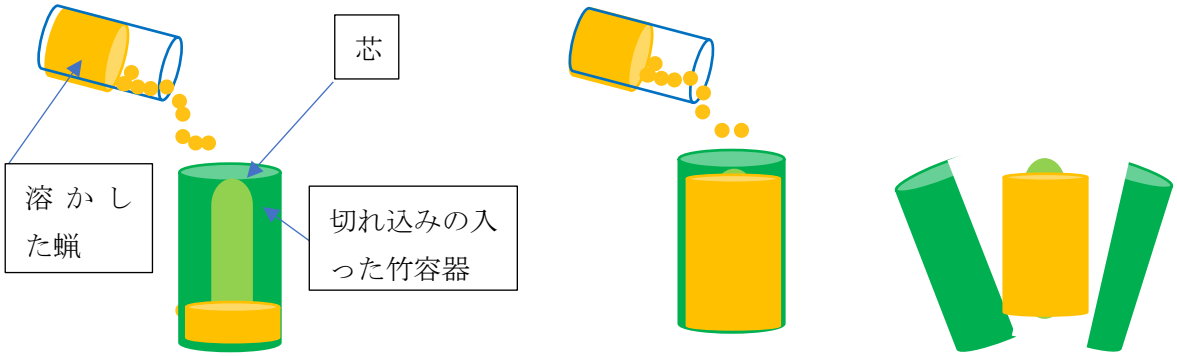
2，方法

ハゼ蝋、パラフィン、灯心、綿糸、切れ込みをいれた竹容器を用意した。ハゼ蝋と灯心は松本商店さんで実際に使われているものをいただき、パラフィンは販売されている洋ろうそくから綿糸を取り出して用意した。また、和紙にイ草が巻かれてある灯心から和紙とイ草を分けて、和紙とイ草をろうそくの芯として使えるように用意した。竹容器で底面の円の直径が約 3cm の円柱のろうそくができた。まず、用意したハゼ蝋とパラフィンをそれぞれ別々に温めて溶かし、竹容器に少しだけ注いだ。注いだ蝋が固まる前に芯を差し、蝋が固まるのを待った。その後、芯の先の部分まで蝋を流し、その蝋が固まるのを待った。そして、竹容器の切れ込みから竹を割り、ろうそくを取り出した。この作業を、全てのろうそくをつくる時で同様に行い、完成したろうそくに火をつけて燃える様子を観察した。

1，温めて溶かした蝋を容器に
少し流し込み　、
蝋が固まる前に芯を差す。

2，1 で蝋が固まったら
芯が埋まるまで
蝋を流し込む。

3，蝋が固まったら、
容器を割りろうそくを
取り出す。



↑図 2　作業の一連の流れ

3，結果

つくったろうそくに火をつけた時の芯の黒く残った部分の長さは次の表のようになった。

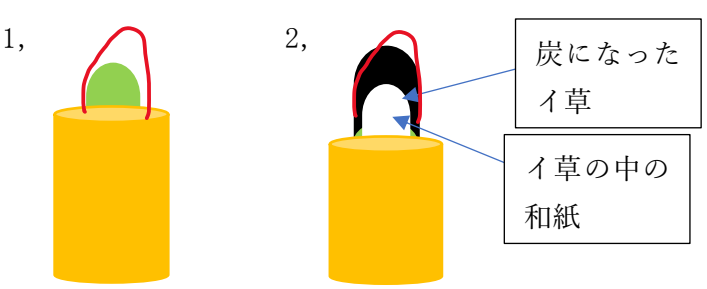
	ハゼ蝋	パラフィン
灯心	約 5cm	約 3cm
イ草	約 3cm	約 3cm
和紙	約 2cm	約 1.5cm
綿糸	約 1.5cm	約 1.5cm

↑表 1　つくったろうそくに火をつけた時の黒く残った部分の長さ

この表の中の数値は、それぞれのろうそくに火をつけたときの、残った芯の長さの最大値を表しており、決してその値の長さの芯がずっと残っていたわけではない。表中の結果ではどれもろうそくの芯が燃え切らずに残っているように見えるが、全てのろうそくは火が燃え続けるために、1.5～2cm ほど芯が残るようになっている。つまり、芯が黒く残っているのは、芯にイ草が用いられているろうそくである。ここで、芯が黒く残る原因がイ草にあることが分かった。また、ハゼ蝋に比べ、パラフィンをろうそくの蝋に用いた方が、黒く残った芯が小さくなっていた。それぞれのろうそくに火をつけたときの様子として、パラフィンのろうそくのほうがハゼ蝋のろうそくより早くなくなった。パラフィンのろうそくは 1 時間ほどでなくなったのに対し、ハゼ蝋のろうそくは 2～3 時間ろうそくがなくなるのにかかった。また、パラフィンのろうそくのほうが、大量の煤が出た。つまり、ろうそくの芯は煤を空気中に放出することで、短くなっているといえる。

4，考察

まず、イ草のどこにろうそくの芯が黒く残る原因があるか考える。イ草、和紙、綿糸、この 3 つの中で、イ草だけが異なるものについて考えた。ここで私たちはイ草だけが蝋の吸い上げが弱いことに着目した。実験中、和紙と綿糸は溶かした蝋を吸い上げる様子が確認できたが、イ草ではその様子はほとんど見られなかったからである。また、ろうそくに火をつけてからしばらくすると、イ草だけの芯のろうそくからは、溶けた蝋がどんどん流れていった。それに対し、灯心のろうそくからはあまり流れなかった。このとき、イ草の先にはほとんど蝋が届かず、ろうそくについた火でなく、イ草自身だけが燃えていると考えられる。ゆえに炎の温度はさほど上がらず、芯の熱分解がすすみにくくなり、イ草が黒く残っている。イ草の先に蝋が届いていないと考えた根拠は、和ろうそくが燃えているとき、芯の黒い部分が大きくなるが、炎がそれにつれてどんどん大きくなるわけでないからである。このとき、芯の先でなく、燃えて短くなった和紙にだけ炎がついたのでないかと考えた（図 3）。また、イ草がゆっくりと燃えてなくなるのと同時に、蝋は熱でどんどんと気化するので、黒く残った芯がどんどんと現れ、芯切りが必要になっていると考えられる。



左図の 1 から 2 までは時間経ち、芯も黒く残って大きくなっているが、炎の大きさはほとんど変わっていない。このことから、炭になったイ草に火はついておらず、イ草の中で短くなった和紙だけが燃えていると考えられる。また、炎が突然大きくなるとき、イ草が蝋を吸い上げたか、イ草がだんだん短くなって、蝋を吸い上げた和紙が先のほうに現れたからだと考えられる。

↑図 3　イ草の先に蝋が届いていないと考えた根拠

5, まとめ

・和ろうそくの芯が黒く残るのはイ草に最も原因がある。この理由は、イ草の蝋の吸い上げが弱いことを用いると説明できた。

・イ草はあまり蝋を吸い上げず、十分に炎が当たらないことでなかなか小さくならず、どんどん黒く残るうえに、和紙が蝋を吸い上げることで、蝋は気化して減っていくことで、黒く残ったイ草が表に現れ、芯切りが必要になってしまう。

6, 課題と今後の展望

今回の研究の結果からでは、和ろうそくの芯が黒く残る原因がイ草にあることが分かったが、そうなった仕組みがはっきりしていないことが課題である。今後、ろうそくの芯の蝋の吸い上げに着目して、例えば、蝋を固めないで液体のまま芯を差し、火をつけたとき、イ草だけの芯や灯心に火はつくのか、また、蝋の量を増やして、和紙が吸い上げてもなくならないようにしたらイ草は隠れるのかなどを調べて、芯切りが必要な理由を追及する。

7, 謝辞

西宮市の和ろうそく店の松本商店さん、グランドコンテスト研究サポートに大坂市立大学の板崎真澄先生にお世話になりました。この場を借りてお礼申し上げます。ありがとうございました。

8, 参考文献

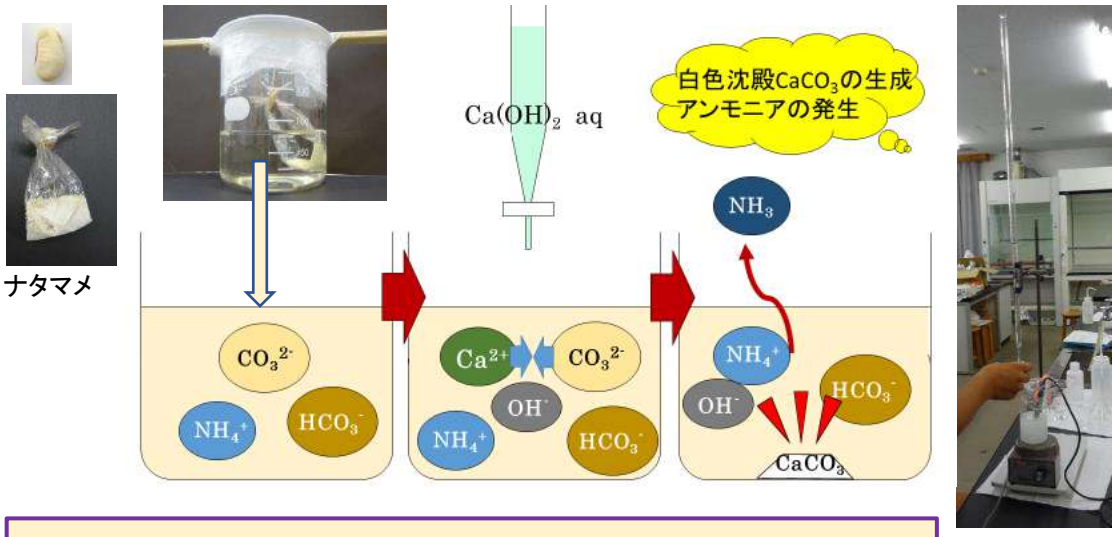
［1］「和ろうそくを化学する」
https://www.jst.go.jp/cpse/jissen/pdf/houkoku/SG150119_002.pdf（2021,8,18 閲覧）
［2］佐藤研治　燃焼化学　火炎の科学と物理―物質と燃焼の基礎知識　東邦大学
https://www.mnc.toho-u.ac.jp/v-lab/combustion/comb01/basic03.html（2021,8,18 閲覧）
［3］和蝋燭の化学・実験　和蝋燭の温度測定　松井本和蝋燭工房
http://www.mis.ne.jp/~matsui-1/honoonoshikumi/honoonoshikumi.html（2021,8,18 閲覧）
［4］和蝋燭の化学・実験　和蝋燭の炎の仕組み　松井本和蝋燭工房
http://www.mis.ne.jp/~matsui-1/honoonoshikumi/honoonoshikumi.html（2021,8,18 閲覧）

ナタマメ粉末の未精製ウレアーゼによる尿素加水分解溶液の pH 緩衝作用

富山県立富山中部高等学校　（スーパーサイエンス部）
本郷巧望・中田隆誠・中瀬結衣
指導教員：浮田直美

研究概要

これまで，ナタマメやダイズ植物体の各部位に含まれるウレアーゼの熱安定性について調べてきたが，酵素活性の有無の判定は反応溶液の pH を測定することで行ってきた。その時に，多くの尿素-ウレアーゼ反応溶液は pH が 9.6 前後で一定の値であることに気がつき，pH 緩衝溶液になっているのではないかと考えた。未精製ウレアーゼとして白ナタマメ種子粉末をセロハン膜に入れ，1.6 mol/L の高濃度尿素水溶液中につるしておくことで，高分子の酵素ウレアーゼを含まず，基質の尿素がほぼ分解している pH 緩衝液が得られた。この反応溶液とこの溶液を 10 倍希釈した溶液に，それぞれ強塩基性の飽和水酸化カルシウム水溶液（石灰水）を多量に加えていくと，希釈していない高濃度溶液の pH は若干下がり，希釈した反応溶液の pH は若干上がったが，水酸化カルシウムを加える前の pH を保ち，ほぼ一定であった。水酸化カルシウムを加えると炭酸カルシウムの生成やアンモニアの発生，イオンや分子の平衡移動により pH が一定になると考えられる。



尿素とウレアーゼの反応溶液に飽和水酸化カルシウム水溶液を多量に加えていっても pH は 9.2～9.6 に保たれる

１．背景と目的

ウレアーゼは尿素をアンモニアと二酸化炭素に加水分解する酵素で，ナタマメやダイズの未精製種子に高いウレアーゼ活性があることは知られているが，これまでの研究で，種子は乾燥状態であれば 100℃の高温でも完全には失活しないことや，葉，茎，莢などの通常廃棄してしまう部分にもウレアーゼが含まれており，植物全体を酵素供給体として利用できることがわかった。実験を行っている中で，尿素とこれら未精製ウレアーゼとの反応液は pH が 9.6 前後から変化しなかったので，pH 緩衝液になっているのではないかと考えた。近年，ウレアーゼによる尿素加水分解で生じた炭酸イオンと塩化カルシウムのカルシウムイオンを反応させ，生じる炭酸カルシウムにより土の強度を向上させる研究が進められている[(1)]。塩化カルシウムは水に溶けやすいが，カルシウム源として用いると，塩化物イオン Cl^-が供給され除去するのが難しい。そこで，水酸化カルシウムを用いて炭酸カルシウムを沈殿させることを考えた。ナタマメ粉末(未精製ウレアーゼ)と尿素との反応液に強塩基性の水酸化カルシウム水溶液を滴下していき，pH の変化を調べた。

$$(NH_2)_2CO + H_2O \xrightarrow{\text{ウレアーゼ}} 2NH_3 + CO_2 \quad \cdots(1) \quad \text{不可逆反応}$$
$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^- \quad \cdots(2) \quad \text{可逆反応}$$
$$CO_2 + H_2O \leftrightarrows HCO_3^- + H^+ \quad \cdots(3) \quad \text{可逆反応}$$

図 1　ウレアーゼによる尿素加水分解反応と溶液中に主に含まれるイオンと分子

２．実験方法・結果・考察

[実験 1] 反応液に飽和 Ca(OH)$_2$ 水溶液(石灰水)を加えた時の pH 変化

【実験 1-1】 ウレアーゼ反応液（濃度の濃い溶液）の pH 変化

〈方法〉

① セロハン膜を水に浸けて密着している膜を開き，円筒状にして乾燥する。
② ①に白ナタマメ種子粉末 1.00g を入れ，両端を縛る。
③ 1.6mol/L 尿素溶液に②のマメ粉末パックを室温で 2 日間浸けて置く。
　容器上部はパラフィルムで密閉する。…尿素分解反応溶液の調製
④ ①のセロハン外側の反応液だけをビーカーにとり，マグネティックスターラーで撹拌しながら飽和 Ca(OH)$_2$ 水溶液を 0.50mL ずつビュレットから滴下し，pH 計(PH/ORP 計 PH-02,株式会社カスタム)で pH を測定する。

pH 測定に用いた反応液は，セロハン膜内でウレアーゼと尿素を反応させながら透析した外側の溶液なので，分子量の大きなウレアーゼは含まれていない。また，逆滴定で求めた反応液中の総アンモニア濃度から，少なくとも尿素の約 90%が加水分解されたと算出され，尿素濃度も低い。

〈結果〉

〔１回目〕　酵素反応期間：2020 年 11/3～11/5,
反応液(pH9.73)80mL；Ca(OH)$_2$ aq(pH 12.6)140mL
※1 日目に測定した溶液をパラフィルムで密閉して室温で一晩置き，翌日も引き続き測定した

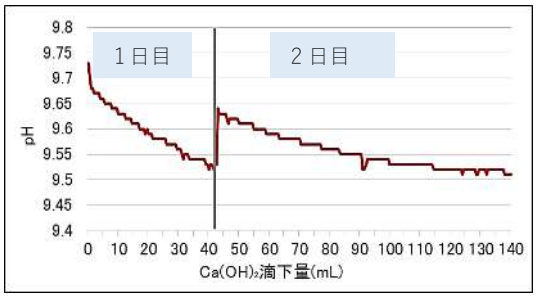


図 2　飽和 Ca(OH)$_2$ aq の滴下量と pH の変化（1 回目）

〔２回目〕酵素反応期間：2021 年 4/17～4/19
反応液(pH9.68) 50mL；Ca(OH)2(pH 12.17)100mL

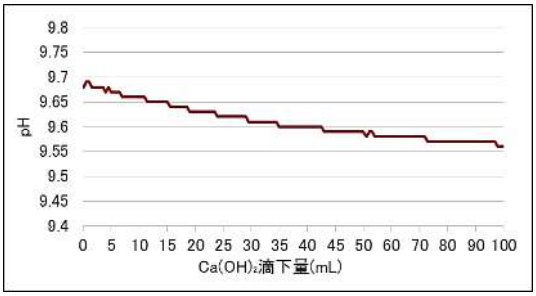


図 3　飽和 Ca(OH)$_2$ aq の滴下量と pH の変化（2 回目）

強塩基の飽和 $Ca(OH)_2$ 水溶液を加え続けているにも関わらず，pH は上昇せずむしろ下がっていった。一晩置いておくと pH は少し上昇したが，飽和 $Ca(OH)_2$ 水溶液を再び滴下していくと，pH は下がっていった(図２)。最終的には 9.56～9.57 で一定になった(図２，３)。

【実験１-2】10 倍希釈したウレアーゼ反応液（濃度の薄い溶液）の pH 変化

〈方法〉

① ウレアーゼ反応液(濃度の濃い溶液)を水で 10 倍希釈する（濃度の薄い反応溶液）

② ①の薄い反応液 80mL をビーカーにとり，マグネティックスターラーで撹拌しながら飽和 $Ca(OH)_2$ 水溶液を 0.50mL ずつビュレットから滴下し，pH 計で pH を測定する。

〈結果〉

濃いウレアーゼ反応液の場合とは異なり，$Ca(OH)_2$ 水溶液の滴下とともに pH は上がっていったが，その変化は小さく，pH は 9.2～9.3 を示した(図４)。濃度の濃いウレアーゼ溶液と同様に，濃度の薄いウレアーゼ溶液でも pH 緩衝作用があるとわかった。

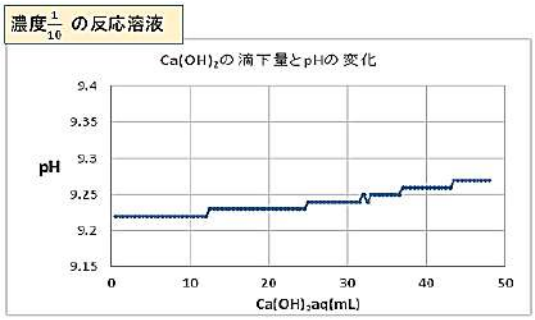


図 4　飽和 $Ca(OH)_2$ aq の滴下量と pH の変化

〈考察〉

ウレアーゼ反応液の濃度によらず，$Ca(OH)_2$ aq を滴下した時に pH 変化が小さく，ほぼ一定でなのはなぜだろうか。

表 1　ウレアーゼ反応液中の分子やイオンの電離定数(2)

$(NH_2)_2CO+H_2O \rightarrow 2NH_3+CO_2$…①ウレアーゼによる尿素の加水分解
$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$ …②　$K_b = 1.8\times10^{-5}$ mol/L
$CO_2+H_2O \rightleftarrows (H_2CO_3) \rightleftarrows HCO_3^- + H^+$ …③　$K_{a_1}=4.2\times10^{-7}$ mol/L
$HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H^+$ …④　$K_{a_2}=4.8\times10^{-11}$ mol/L
$Ca^{2+}+CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3$ …⑤　溶解度積 $K_{sp}=4.8\times10^{-9}$ (mol/L)^2

pH9.8 の尿素とウレアーゼの反応液中では，CO_2 の大部分は HCO_3^- になっている。この反応液に $Ca(OH)_2$ が加わると，OH^- 濃度が高まるので式表 1 ②式の平衡が左に移動し，NH_4^+ から NH_3 が発生する。同時に④式の平衡が右に移動し CO_3^{2-} が生じ，⑤式の反応が進み $CaCO_3$ が沈殿する。これら多成分の複数の平衡が移動することから，pH9.6 近くで緩衝作用が起きたと考えられる。

次に，CO_2 で飽和した炭酸水 50mL に飽和 $Ca(OH)_2$ 水溶液を滴下して，pH 変化の様子をウレアーゼ反応液と比較した（表 2)。

表 2　炭酸水に石灰水を加えた時の pH 変化

石灰水 (mL)	0	10	20	30	40	50	60
pH	4.17	6.15	6.94	7.55	8.15	11.14	12.07

石灰水を 30mL 加えて pH が 7.55 になった時，$CaCO_3$ と推察される白い濁りが生じた。石灰水を 50mL 以上加えると強塩基性になった。そこで，60mL の石灰水を加えた後にウレアーゼ反応液 10mL を加えた。pH は 12.07 からウレアーゼ反応液の pH に近い 9.45 に下がったので，ウレアーゼ反応液の緩衝作用が強いことが確かめられた。炭酸水に pH 緩衝作用がなかったことから，ウレアーゼ反応液の pH 緩衝作用は酸としての NH_4^+ の寄与が大きかったのではないかと考えられる。

［実験２］反応液に $CaCl_2$ 水溶液を加えた時の pH 変化

【実験 2-1】ウレアーゼ反応液(濃度の濃い溶液)の pH 変化

〈方法〉

ウレアーゼ反応液 10mL をビーカーに入れ，0.10mol/L $CaCl_2$aq を 1mL ずつマイクロピペットで滴下して，それぞれの溶液の pH 変化を測定する。

〈結果〉

$CaCl_2$ 水溶液を加えると徐々に pH が下がったが（図 5)，時間

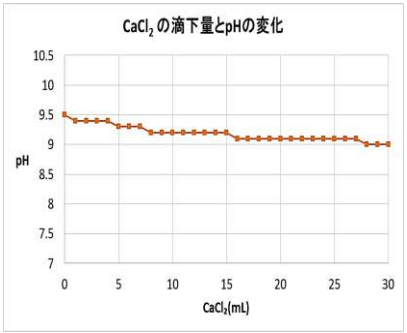


図 5　$CaCl_2$ aq の滴下量と pH の変化

が経つと $CaCl_2$ を 30mL 滴下した溶液の pH は 9.0 から 9.2 に再び上昇した。

【実験 2-2】10 倍希釈したウレアーゼ反応液（濃度の薄い溶液）の pH 変化

〈方法〉

① ウレアーゼ反応液（濃度の濃い溶液）を水で 10 倍希釈する（濃度の薄い反応溶液の調製）。

② ①の薄い反応液 10mL をビーカーに入れ，0.10mol/L $CaCl_2$aq を 1mL ずつマイクロピペットで滴下してそれぞれの溶液の pH 変化を測定する。

〈結果〉

1/10 濃度のウレアーゼ反応液に $CaCl_2$ を 30mL 滴下した溶液の pH は 7.2～7.4 で一定になった。$CaCl_2$aq を 30mL 滴下した後，さらに $CaCl_2$aq を 22.9mL 加えると，pH は 7.2 になった。この溶液にさらに強酸である 0.2mol/L の HClaq を 10mL 加えると pH は 6.6 に少し下がったが，液性はほぼ中性に保たれた。

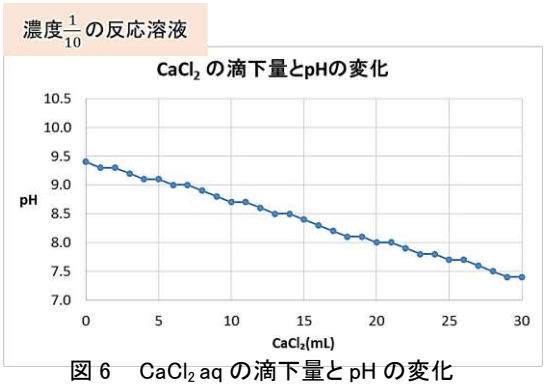


図 6　$CaCl_2$ aq の滴下量と pH の変化

〈考察〉

濃度の異なるウレアーゼ反応液に，$CaCl_2$ を加えたそれぞれの pH で，いずれも複数の成分が平衡状態になっていると考えられる。

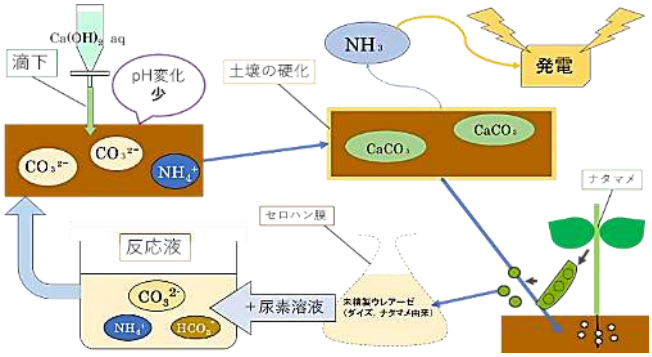
濃度の異なるどちらの反応液も，$CaCl_2$ が加わった平衡状態になった後も pH 緩衝作用を示した。10 倍希釈したウレアーゼ反応液は希釈していない反応液に比べると，pH 変化は大きかったので（図６），10 倍希釈したウレアーゼ反応液と $CaCl_2$ 水溶液をいろいろな割合で混ぜることで，異なる pH の pH 緩衝液を作ることができる可能性がある。

３．結論

ナタマメの未精製ウレアーゼと尿素を反応させた溶液は，pH9.6 前後で一定値になり，強塩基性の飽和 $Ca(OH)_2$ 水溶液を多量に加えても pH は上昇しない。ウレアーゼと尿素の反応溶液が強い pH 緩衝作用を持つことは NH_4^+ と HCO_3^-，CO_3^{2-} の存在に起因する

４．今後の課題と展望

ナタマメやダイズの未精製ウレアーゼと尿素を反応させた溶液に石灰水を加え，生じる炭酸カルシウムが地盤を固化させる効果があるか確かめたい。同時に生じるアンモニアをアンモニア燃料電池(3)などへ活用する方法も探っていきたい。



５．参考文献

(1) 安原英明, Neupane, D., 木下尚樹, 林和幸, 海野寿康：生体触媒を活用した炭酸カルシウム結晶析出による地盤固化効果の検討, 土木学会論文集 C(地圏工学), Vol. 70, No. 2, 290-300, 2014

(2) 尾上薫, 松本真和, 鹿田洋平, 布留川夕子:多成分水溶液系の平衡論を考慮した炭酸カルシウムの反応晶析, J. Soc. Inorg. Mater. Japan 10, 3-11 (2003)

(3) 京都大学, ノリタケカンパニー, 三井化学, トクヤマ, 日本触媒, 豊田自動織機：「アンモニア燃料電池」SIP 委託研究(2017)