

保存料ソルビン酸の定量

兵庫県立神戸高等学校 自然科学研究会化学班
2年 延本美優, 不老美月

1. 動機

日本では、多くの加工食品に保存料ソルビン酸やソルビン酸カリウムが添加されている。それらは、カビや細菌の増殖を抑える。生物の生育を阻害する物質を食べると私たちの体にも影響があるかもしれない。これらのことから、身近な食品、かまぼこ(B社)に含まれるソルビン酸の定量を行うことにした。

2. 食品からの抽出法¹⁾

- ① 5 mm 角に刻んだかまぼこ 10 g に 25 mL の純水を加え、60 °C で 20 分間湯煎した。
- ② ①の上澄みを取り、検液とした。

3. 比色定量

3-1. 実験方法

- ・試薬 A…0.0017 mol/L の二クロム酸カリウム水溶液と、0.15 mol/L の硫酸の 1 : 1 混合水溶液
 - ・試薬 B…2-チオバルビツール酸 0.50 g と水 20 mL の混合溶液に、1.0 mol/L の水酸化ナトリウム 10 mL を加え、2-チオバルビツール酸が溶解したのち、1.0 mol/L の塩酸を 11 mL 加え、最後に水を加えて 100 ml にした溶液
- ① 検液 2.0 mL を試験管にとり、試薬 A を 2.0 mL 加え 5 分間 60 °C で湯煎した。
 - ② 試薬 B を加えてさらに 10 分間湯煎した。
 - ③ 5 分間水で冷却し、分光光度計で波長 532 nm の吸光度を調べた。

3-2. 結果・考察

532 nm で吸光度 2.95 だった。検量線を利用するとソルビン酸はかまぼこ 10 g あたりに 0.78 mg 含まれているという結果が得られた。ただ、実際にどれだけ添加されているのか、正確に定量できているのか気になり、製造会社に尋ねた。すると、10 g 中に含まれるソルビン酸量は以下のように大きな差があるとわかった。

実験で得られた値 実際に添加されている値
0.78 mg 7 ~14 mg

実験方法を見直し、抽出に原因があると考えた。そこで仮説 1~4 を立て、実験をした。

4. 抽出中に揮発が起こっていないか確かめる

仮説 1 文献にソルビン酸は、揮発性があると記述されている。抽出中にソルビン酸が揮発し減っているのではないか。

4-1. 実験方法

純水と 0.01 g/L のソルビン酸カリウム水溶液を

用意し、60 °C で 20 分加熱して、加熱前後の 254 nm における吸光度を調べた。

4-2. 結果

表 1 加熱前後の 254 nm における吸光度 (ABS)

	純水	ソルビン酸カリウム水溶液
加熱前	0.00	1.72
加熱後	0.01	1.74

4-3. 考察

加熱前後の吸光度の差はほぼなかった。抽出中は揮発しないとわかった。

5. かまぼこの大きさを変える

仮説 2 かまぼこを刻む大きさが抽出に影響があるのではないか。

5-1. 実験方法

かまぼこを、すりつぶしたもの(約 1 mm 角)、5 mm 角に切ったもの、10 mm 角に切ったものを用意し、2、3 の方法で抽出し比色定量した。

5-2. 結果

表 2 大きさを変えたときの 532 nm の吸光度

	吸光度 (ABS)
純水	0.00
すりつぶし	5.23
5 mm 角	5.87
10 mm 角	5.66

5-3. 考察

かまぼこ 1 かけらあたりの体積が大きすぎるとさいころ型なので中心部分のソルビン酸が抽出できない、またソルビン酸がかまぼこの表面に付着すると仮定すると、すりつぶしは表面積が大きいので抽出量が小さくなる、と考えた。

5 mm 角が最適だと分かったので、引き続き 5 mm 角に刻んだかまぼこを使うことにした。

6. 繰り返し抽出する

仮説 3 文献 1) に記載の温水による抽出法を繰り返し行えば、食品中のソルビン酸量を正確に測定できるのではないか。

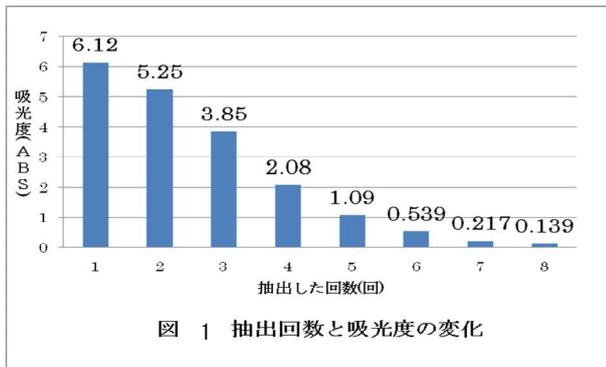
6-1. 実験方法

- ① 2 で記載の通りに抽出した。
- ② 3 に記載の通りに比色定量を行った。
- ③ ① で使用したかまぼこを取り出し、再度 2 の通りに抽出を行った。
- ④ ③ を繰り返した。予備実験の結果から 7 回の抽出でほぼ吸光度が 0 となったため、7 回抽出を行うことにした。

6-2. 結果

図 1 の吸光度は 6 回実験を行い、平均をとったものである。かまぼこ 10 g 中のソルビン酸量は合計で、5.03 mg となった。

2 回目以降の抽出液でも、呈色が見られた。繰り返し抽出を行うと、吸光度が次第に低くなった。これらの結果から、抽出率を求めてみた。表 3



は1回の抽出で得られたかまぼこ 10 g 中のソルビン酸量…①、抽出を 7 回繰り返して得られたかまぼこ 10 g 中のソルビン酸総量…②として、①/②を求めたものである。a、b、c はそれぞれ、同一日に製造されたかまぼこである。

表 3 ソルビン酸の抽出率 [①/②の値]

実験	①/②
1 (a)	0.288
2 (a)	0.302
3 (b)	0.335
4 (b)	0.353
5 (c)	0.311
6 (c)	0.311
平均	0.317
標準偏差	0.0212

6-3. 考察

実験結果から、食品中のソルビン酸をすべて抽出するためには、抽出作業を 7 回程度繰り返せばよいことがわかった。同一日のかまぼこにおいては、特に (c) で①/②の値がほぼ等しいことから、一定の比率 (0.317) で抽出されると考えられる。

7. かまぼこ製作

仮説 4 ソルビン酸を加えたかまぼこを自作し、抽出、比色定量すれば加工後のソルビン酸量が測定できるのではないかと。

7-1. かまぼこの製作方法

- ① 鯛の切り身を小さく切り、氷水に入れた。それを 40 回かき混ぜて、水を捨てた。これを 5 回繰り返した。
- ② 鯛を布に取り、絞って水気を取った。
- ③ ミキサーに②の鯛と塩、みりん、卵白を入れて、1 分間すりつぶした。
- ④ ③をすり鉢でペースト状になるまですりつぶした。
- ⑤ 鯛 100 g に対し 140 mg のソルビン酸カリウムを入れて練ったものとソルビン酸カリウムを入れていないものを用意した。
- ⑥ ⑤をそれぞれラップでくるみ、15 分間蒸した。

7-2. 実験方法

6-1 と同様の方法で抽出し、比色定量を行った。

7-3. 結果

表 4 はソルビン酸を加えずに自作したかまぼこ

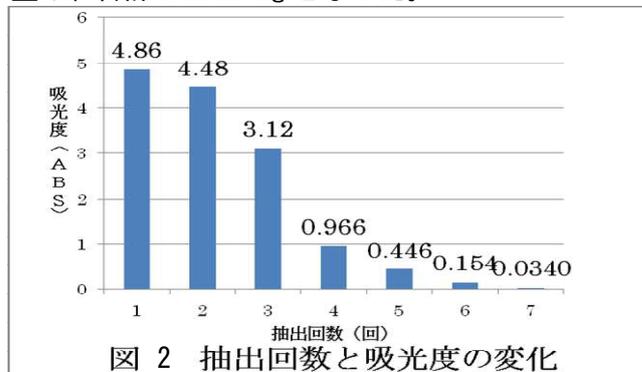
における結果である。

表 4 ソルビン酸無添加かまぼこ抽出液の吸光度

抽出	吸光度 (ABS) 532 nm
1 回目	0.328
2 回目	0.181
3 回目	0.120
4 回目	0.0950
5 回目	0.0690
6 回目	0.0680
7 回目	0.0885

比色定量した際に、発色していた。そこで、ソルビン酸を加えたかまぼこの抽出液で定量を行うとき、表 5 の吸光度の値を基準とした。

図 2 の吸光度はソルビン酸を加えて自作したかまぼこ抽出液で 4 回実験を行い、平均をとったものである。かまぼこ 10 g 中のソルビン酸カリウム量は、合計で 3.69 mg となった。



7-4. 考察

ソルビン酸を加えていないかまぼこが比色定量時に呈色したようにみえたのは、鯛の身の色素であると考えられる。

市販のかまぼこと比べて抽出量が小さかったのは、市販のものと自作したものと蒸し時間の差、すり身の大きさの違いが由来しているのではないかと考えられる。

8. 今後の課題

- ・かまぼこを蒸す過程でどのくらいのソルビン酸が揮発しているのかを、水蒸気蒸留を利用して調べ、正確な定量ができていないか検証する。
- ・ソルビン酸抽出率が一定であることから、1 回抽出をするだけで、添加されている全ソルビン酸量を推定することができる。この方法で短時間で定量を行えるようにする。

11. 参考文献

- 1) 増尾清著、消費者にできる食品簡易テスト、誠文堂新光社 (1980) (P. 30, 31)
- 2) 伊達洋司・堺敬一著、食品衛生学実験訂正版、アイ・ケイコーポレーション (2003) (P. 14, 16, 17)
- 3) 増田邦義 他、食品衛生学食べ物と健康第 3 版、講談社 (2011) (P. 114)
- 4) 白石淳・小林秀光著、食品衛生学第 2 版、化学同人 (2007) (P. 126)
- 5) <http://ws-plan.com/gyokairui/kamaboko.html> (2016/7/28)

マグネシウムの燃焼の不思議

兵庫県立須磨東高等学校 サイエンス部
2年 岩原巨輝

【目的・動機】

火は水の中に入ると消える。しかし、燃焼中のマグネシウムリボン（以下 Mg と記す）は熱湯の中でも燃焼し続けた。この現象の要因と思われることについて実験をし、結果をまとめる。



図1：実験風景

[実験 I] Mg が水中で燃焼を続けるのに必要な水の温度を調べる

<方法>

コニカルビーカーに水道水 250 mL を入れ、ガスバーナーで加熱する。温度計で水の温度を測定し、一定の温度ごとに、空気中で着火した Mg を水の中に入れ、Mg が燃焼を続けるかどうか調べる。一定の温度で5回ずつ測定する。

<予想>

水が沸騰するときに発生する気泡が Mg を水中での燃焼させる要因になっていると思うので、水が気泡を発生し始める 80 °C を境に、Mg は燃焼し続けるか、続けないかに違いが出ると考えた。

<結果>

表1：水温による Mg の燃焼の有無
(単位は°C、誤差は±1°C)

40	×	45	×	50	△	55	△	60	○
65	○	70	○	75	○	80	○	85	○
90	○	95	○	100	○				

○: 毎回燃焼した (5回中5回)

△: ときどき燃焼した (5回中4回以下1回以上)

×: 何度やっても燃焼しなかった (5回中0回)

<考察>

表1より、Mg が水中で燃焼し続けるには、およそ 60 °C 以上の水が必要であることがわかった。水が沸騰しているときに発生する気泡は水中での燃焼の要因になっていなかった。一方で、水の温度

が約 50 °C のときに水蒸気を発していたことから、空気中で燃焼している Mg と水蒸気が反応してから水の中に入れる必要があるとも考えられる。



図2：Mg が水中で気体を発生するようす

水中に Mg を入れ温度を上げていくと、図2のように、Mg から多量の気体が発生した。したがって、Mg を水中でも燃焼を続けさせるためには、燃焼反応だけでなく、Mg と熱水との反応で生じる水素が必要であると考えられる。

[実験 II] Mg の水中での燃焼に Mg の形が関係するか調べる

<方法>

Mg の形を直線や円形などにし、燃焼させて水の中に入れる。形によって Mg が燃焼するかどうか調べる。水は 60 °C 以上に加熱したものを用いる。

<予想>

円形のほうが熱を伝えやすく、直線では伝わりにくいと思うので、熱がよく伝わる円形のときのみ Mg は水中でも燃焼し続けると考えた。



図3：Mg の形 (左から直線, 円形, 四角形)

<結果>

表2：Mg の形による燃焼の有無

直線	円形	四角形
○	○	○

○：燃焼し続けた

<考察>

表2より、Mg はどの形でも水中で燃焼し続けた。また、円形の Mg の円の内径に依らず燃焼し続けた。よって、Mg の形には依存しないと考えられる。

[実験 III] Mg の空気中での燃焼の速さと水中での燃焼の速さを比較する

<方法>

10 cm, 20 cm, 30 cm の3種類に切った Mg を空気中と水中とでそれぞれ燃焼させ完全燃焼するまでの時間を比べる。Mg の長さや燃焼に要した時間から Mg の燃焼の速さを求める。水は 60 °C 以上に

加熱したものを用いる。

<予想>

空气中より水中の方が速く燃焼すると考えた。

	10 cm	20 cm	30 cm
空气中	15.624	27.326	42.496
水中	4.4767	8.7533	13.393

<結果>

表3 : Mg の長さ と 燃焼時間 の関係 [s]

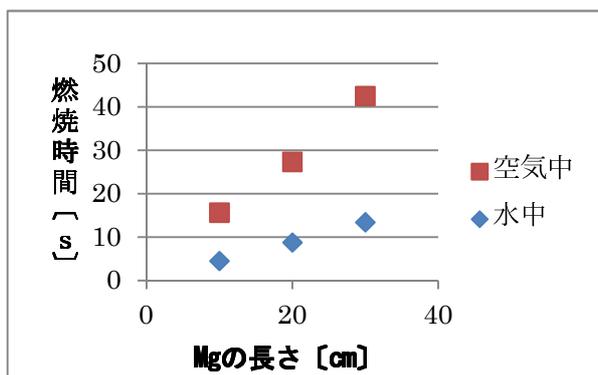


図4 : Mg の長さ と 燃焼時間 の関係

表4 : Mg の長さ と 燃焼の速さ [cm/s]

	10 cm	20 cm	30 cm	平均
空气中	0.6400	0.7319	0.7990	0.7236
水中	2.234	2.285	2.240	2.253

<考察>

空气中での燃焼は炎の燃え上がり方によって完全燃焼するまでの時間に大きな違いがあったため、Mg の長さによってデータにばらつきが見られた。しかしながら、平均して考えると、図3のように空气中での燃焼の速さにも水中での燃焼の速さにも比例関係が見られた。表4より、燃焼は空气中よりも水中の方が3倍ほど速かったことから、水中では水との反応によって生じた水素が関与していると考えられる。

[実験Ⅳ] Mg (円形) の反応の速さを調べる。

<方法>

Mg を試験管に巻き、円形になるように固定し、Mg が円形になったら、Mg を試験管から外して着火する。隣り合ったMgの間隔に違いを作り、燃焼の速さに変化があるか調べる。

<予想>

実験Ⅲにおいて、Mg が長いほど燃焼するのに時間がかかったので、Mg の間隔が長いほど燃焼するのに時間がかかると考えた。

<結果>

表5・表6において、Mg の高さとは円柱のようになったMgの高さを意味する。

表5 : Mg 10 cm の間隔変化による燃焼時間の変化

Mg の高さ [cm]	1.7	3.1	4.4
Mg の間隔 [cm]	1.0	2.0	3.0
燃焼時間 [s]	2.873	6.557	6.577
燃焼の速さ [cm/s]	3.484	1.503	1.502

表6 : Mg 20 cm の間隔変化による燃焼時間の変化

Mg の高さ [cm]	4.3	6.8	9.3
Mg の間隔 [cm]	1.0	2.0	3.0
燃焼時間 [s]	6.173	8.703	9.410
燃焼の速さ [cm/s]	3.241	2.298	2.125

30 cm のときはMg の間の長さに関係なく燃焼中に炎が高く上がり、水中で燃焼する前にMg が完全燃焼してしまったため、燃焼の速さは計測不可。

<考察>

表5・表6でMgの高さが同じぐらいのものどうしを比べると燃焼時間に大きな違いはないことから、Mgの燃焼はMg自体の長さにはあまり関係がないと考えられる。10 cmでも20 cmでもMgの間隔が1.0 cmと2.0 cmとで燃焼時間が大きく異なり、実験Ⅲの結果と今回の実験結果を比較すると、円形でも直線型のMgよりも燃焼が速いときと遅いときがあり、円形のMgの間隔が1.0 cmと2.0 cmのときを境にして燃焼の速さに差が見られた。

【 全体のまとめ 】

Mg の表面が黒くなっているものは反応しにくかったので、金属光沢が見えていることが前提で以下の結論に至った。Mg の水中での燃焼は、60 °C以上の比較的高温の水と、Mg と水蒸気との反応が必要だと考えられる。また、Mg の形状の条件等は関係なく燃焼する。空气中よりも水中の方がMgの燃焼が速かった。円形のMgについて、Mgのらせんの間隔が長いときは直線型よりも燃焼に時間がかかり、Mgのらせんの間隔が短いときは燃焼するMgの長さと同じでも直線型より速く燃焼した。

【 今後の課題 】

発生した水素がどのように反応するのか、水素の他にMgの水中での燃焼に関与していることは何なのかなどを調べていきたい。実験結果の要因も不明な点が多いので、調べたいと思う。

【 参考文献 】

三訂版スクエア最新図説化学 第一学習社
佐野博敏・花房昭静 監修

糖類を定性的かつ簡単に判別できるか

兵庫県立宝塚北高等学校 化学部
2年 水田千尋 新谷美波

1. 動機と目的

身近な物質である糖類については様々な種類があるが、その判別法については教科書等にはほとんど記載がない。そこで糖類を判別する方法を調べたところHPLCやTLC等のクロマトグラフィーによって判別できることがわかったが、これらは高価な実験機器や、毒性の高い試薬を用いるため、気軽に行えない。そこで、一般的な理科室にあるものや容易に入手できるものを用いてできるだけ定性的かつ簡単、安全な糖類の判別方法を考えることにした。

2. 実験と結果および考察

本研究では薬品庫にあたり、比較的入手が容易だったりする以下の9種類の糖類を判別することとし、文中では()内の様に表記する。

多糖：デンプン(Amy), セルロース(Cel)

二糖：スクロース(ScI), トレハロース(Tre),
マルトース(Mal), ラクトース(Lac)

単糖：グルコース(Glc), フルクトース(Fru),
ガラクトース(Gal)

仮説1 多糖は常温の水に溶けにくいことを利用して二糖や単糖と見分けることができる。

実験1 糖の結晶を0.3gとり、常温(27°C)の水10mLに溶解するか観察し、溶解しないものは加熱し溶解するかを観察した後、ヨウ素液を滴下した。

結果1 二糖と単糖は常温で完全に溶解し、多糖は常温ではほとんど溶解しなかった。またAmyは約80°Cに加温すると完全に溶解しヨウ素液を加えると青紫色に呈色したが、Celはほとんど溶解せず、ヨウ素液を加えても呈色しなかった。

考察1 常温の水でほとんど溶解せず、高温の水で溶解するものはAmyであり、ほとんど溶解しないものがCelである。またヨウ素液を加えれば確実に判別できる。

多糖は比較的簡単に判別できたため、以降は二糖と単糖の判別方法について検討することとした。ScIとTre以外の糖は還元性をもつことが知られているので還元性の違いから判別できないかと考えた。

仮説2 還元性の有無で一部の糖類を判別できる。

実験2 各糖の水溶液に硫酸酸性のKMnO₄水溶液、中性のKMnO₄水溶液、アンモニア性硝酸銀水溶液、フェーリング液、ベネジクト液を加え、加熱した後の様子を観察した。

結果2 以下のような反応性を示した。

表1. 各溶液の糖と反応性

	ScI	Tre	Mal	Lac	Glc	Fru	Gal
硫酸酸性KMnO ₄ 水溶液	○	○	○	○	○	○	○
中性KMnO ₄ 水溶液	○	△	○	○	○	○	○
アンモニア性硝酸銀水溶液	△	△	○	○	○	○	○
フェーリング液	×	×	○	○	○	○	○
ベネジクト液	×	×	○	○	○	○	○

○反応した △わずかに反応した ×反応しなかった

考察2 KMnO₄等の強力な酸化剤の場合、還元性のない糖でも酸化される。よって、糖の還元性の有無についてはフェーリング液もしくはベネジクト液を用いるのが望ましい。

仮説3 糖を加熱するとカラメル化が起こることが知られている。これにより、各糖のカラメル化の様子の違いから糖を判別できる。

実験3 各糖をアルミカップに1gずつとり、ホットプレートで常温から200°Cまで加熱した。加熱温度は放射温度計を用いて測定した。

結果3 図1のように、Lac、Treはほとんど融解せず、Treは色の変化がほとんど起こらなかった。残りの糖は比較的すぐに融解・カラメル化が起こりGlc、Gal、Malは黄～褐色になった。FruとScIは茶褐～黒色までカラメル化が進行した。しかしカラメル化の開始温度は大きなブレがあった。



図1. 各糖のカラメル化

考察3 カラメル化の開始温度では判定が難しいが、カラメル化の進行の速さや色から比較することで判別できる。融解しにくく色の変化がほとんどないものはTreであり、ほとんど融解せず、若干カラメル化が起こり、褐色に変化するものがLacである。比較的すぐに融解しカラメル化が起こるものがFru、ScI、Glc、Gal、Malであり、カラメル色の違いからその種類を推定できる。

ここまでで判別できないGlcとGalについて考えると、その構造の違いは4位の炭素に結合する-Hと-OHの位置関係だけである。これらは化学的手法で判別するのは難しいため物質の立体構造の影響を受けやすい生物学的手法を用いて判別できないかと考えた。その中でグルコース効果という現象を知り、各糖の代謝経路等から酵母は糖により発酵速度が大きく違うのではないかと考えた。

仮説4 パン酵母による糖の発酵速度の違いを用いて糖を見分けることができる。

実験4 2種類のパン酵母と9種類の糖類を用いて2.5%酵母/2.5%糖混合液20mLをキューネ発酵管に入れ、30分間の二酸化炭素発生量を測定した。

結果4 どちらのパン酵母でもGlcとFru, Sclのみ1mL以上の二酸化炭素が発生した。

考察4 パン酵母に加えたとき発酵が起こるのはGlcとFru, Sclの3種類である。

この段階でもGalとMalについては判別には至らない。そこでファントホッフの法則より二糖と単糖では同じパーセント濃度でも浸透圧が異なることを利用して判別できないかを考え、先ほどと同様に生物学的手法を用いて調べられないかと考えた。文献を調べるとユキノシタの葉の裏側の細胞の浸透圧は8~12%Scl水溶液と等張である。ファントホッフの式から同じ濃度の水溶液では単糖は二糖の約1.9倍の浸透圧を持つことから6~8%の単糖の水溶液では原形質分離を起こすのではないかと考えた。

仮説5 7%の糖水溶液を用い原形質分離を観察すれば二糖の水溶液ではほとんど原形質分離を起こさないが単糖の水溶液ではほとんど原形質分離が起こる。

実験5 ユキノシタの葉の裏側の表皮細胞を各糖の溶液に浸し、顕微鏡で原形質分離率を調べた。

結果5 二糖の水溶液ではほとんど原形質分離が起こらず単糖の水溶液では原形質分離が起こった。

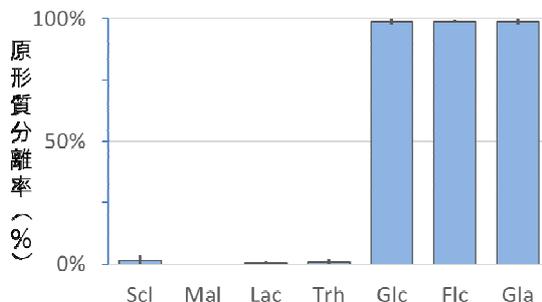


図2. 各糖の7%水溶液における原形質分離率

考察5 7%の糖水溶液を用いてユキノシタの原形質分離を観察すれば二糖の場合はほとんど原形質分離が起きず、単糖の水溶液では原形質分離が起こる。これにより、二糖と単糖は判別できる。

はっきりと見分けることが難しいGlcとFruについて更に文献で調べると融点について違いが見られ、Glc(無水)は146°C、Fruが102~104°Cで融解することが分かった。しかし、実験3より直接加熱するとカラメル化が起こり、温度を測定するのが難しい。そこで沸点上昇を利用して緩やかに加熱することで判別できないかと考えた。

仮説6 沸騰した飽和NaCl水溶液で加熱するとFruの結晶は融解するが、Glcの結晶は融解しない。

実験6 各糖の結晶を試験管に入れ、飽和NaCl水溶液中で加熱し、糖の結晶の様子を観察した。また、水溶液の温度を測定した。

結果6 Fruは緩やかに融解したがGlcは融解しなかった。また水溶液は108°Cまで上昇した。

考察6 Fruは飽和NaCl水溶液中で加熱すると、融解するのでGlcと見分けることができる。

以上の結果から9種類の糖類は、以下の手順で判別できると考え、実際に行い判別できた。

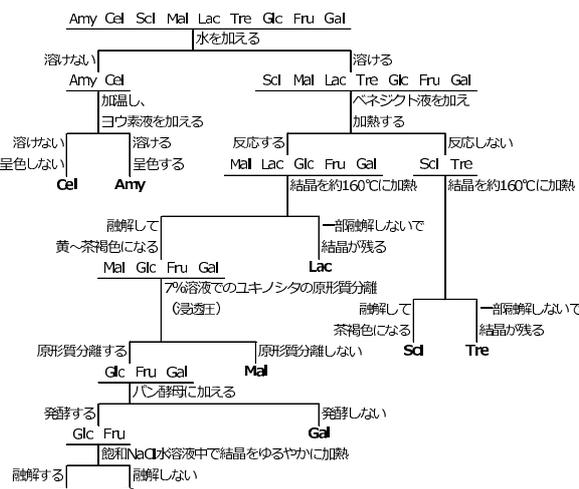


図3. 定性的かつ簡単な糖類の判別手順

3. まとめ

一般的な高校の理科室にあるものを用いて糖類を判別することができる。

4. 今後の課題

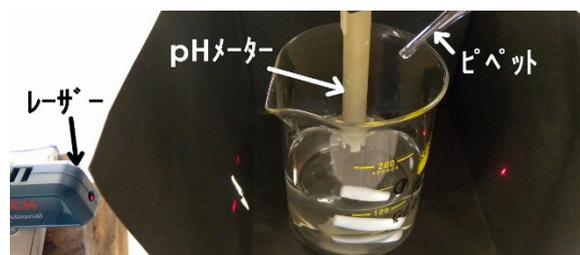
今回の方法では純粋な結晶の判別を目的としたため、混合物中に含まれる糖類の判別はできない。今後は混合物中に含まれる糖類の判別方法について調べていく予定である。

5. 参考文献

- 1) 井口洋夫 他「化学」実教出版, 2012年
- 2) 増田達男 他「改訂版フォトサイエンス化学図録」数研出版, 2013年
- 3) 山崎光廣, 宮崎博, 佐藤宗衛「薄層クロマトグラフィーによる糖質の分離挙動と食品試料への応用」分析化学 37(11), 1988年
- 4) 大井裕子 他「加熱速度や加熱温度がカラメルソースの色・味に及ぼす影響」家政学雑誌 Vol. 36 No. 2, 1985年
- 5) 嶋田正和 他「生物」数研出版, 2012年
- 6) 数研出版編集部「フォトサイエンス生物図録」数研出版, 2012年
- 7) Donald Voet, Judith G. Voet 著, 田宮信雄 他訳「ヴォート生化学(上)第2版」東京化学同人, 1996年
- 8) 今堀和友, 小川民夫「生化学辞典(第4版)」東京化学同人, 2007年

水酸化物の溶解度積測定とその応用への試み —チンダル現象による溶解度積の測定研究Ⅲ—

兵庫県立柏原高等学校 理科部
2年 西田尚大 森田つかさ 林博斗
能勢明日香 竹内涼華



それぞれのイオン濃度を求め K_{sp} を計算する。この方法の利点は、調製した溶液を用いて NaOH 溶液や HCl でチンダル現象を出したり消したりでき、測定値の再現性が容易に確認できることである。

工夫や留意したことは以下の通りである。

- ・pH メーターは、測定精度 0.01 のものを用いた。
- ・チンダル現象がうすく確認できたら、すぐに HCl を加えることにした。これは放置してからや、沈殿が濃くなってからでは HCl を加えてもチンダル現象がなかなか消えなかったためである。これは放置により粒子が成長し、溶けにくくなるためと考えられる。
- ・HCl はチンダル現象が消えてもさらに少量加え、さらに酸性にした。粒子を完全に溶かすため、これにより再度行う測定での値の再現性がよくなった。
- ・チンダル現象の有無の確認には、目だけでなくデジタルカメラも用いた。これで個人差が解消できた。

1. 動機と目的

—昨年、我々は「沈殿はコロイド粒子を経由して生じる」という仮説を立て、コロイド特有の現象であるチンダル現象を指示薬代わりにして溶解度積(以下 K_{sp} と表記)を測定する方法を報告した¹⁾。これは溶解度積を直接測るという点で画期的であったが、得られた値の多くは文献値より大きかった。この主な原因として溶液の過飽和が考えられた。そこで昨年過飽和の回避のため、溶液を希釈して「チンダル現象が見えなくなったところが飽和である」とする仮説を立て、これに基づく改良法が最も有効であることを見いだした²⁾。今回、この改良法を用いて、以前から注目していた水酸化物の K_{sp} 測定に取り組んだ。

アルカリ金属、アルカリ土類金属以外の金属の水酸化物は、弱塩基に分類される。難溶性のこれらの K_{sp} の文献値は非常に小さく、我々の測定方法の有用性を実証する面白みがあると考えたからである。

また強塩基の水溶液は pH も大きい、弱塩基ではどうなのか。さらに、コロイド生成の反応 $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$ は、塩 FeCl_3 を煮沸すると、もとの酸と塩基に完全に分解する不思議な反応である。そこで、我々は「酸性溶液中でも沈殿する塩基がある」という仮説を立てた。これは文献値からも予想できるが、まずは主な水酸化物の K_{sp} を測定し、仮説の検証に取り組んだ。そして、この研究成果が中和滴定に応用できないかを検討した。

2. 理論と方法

難溶性の塩 MA は溶解平衡 $\text{MA} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{A}^-$ において、それぞれのイオン濃度の積が常に一定になる。この値が溶解度積 K_{sp} で、 $K_{sp} = [\text{M}^+][\text{A}^-]$ で表される。難溶性の水酸化物 $\text{M}(\text{OH})_n$ でも同様で溶解平衡 $\text{M}(\text{OH})_n \rightleftharpoons \text{M}^{n+} + n\text{OH}^-$ において $K_{sp} = [\text{M}^{n+}][\text{OH}^-]^n$ で表される。よって K_{sp} を測定するには、飽和したときのイオン濃度、すなわち金属イオン濃度と水酸化物イオン濃度 (pH) が分かればよい。

測定は図の装置で以下のように行った。まず濃度 10^{-3}M 程度の塩の水溶液 (mol/L を M と表記) に、pH メーターを浸し、攪拌しながらピペット(ビュレット)で NaOH 溶液を滴下し、水酸化物のチンダル現象を確認する。次にこの溶液に HCl を滴下し、チンダル現象が見えなくなったときの pH と溶液量を測定し、それ

3. 水酸化物の溶解度積 K_{sp} の測定

水酸化物としては、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ を選んだ。測定は、納得のいくまで複数回行った。下表に pH と K_{sp} の測定値と文献値をあげた。次に、個々の化合物について考察を述べる。

水酸化物	pH	K_{sp} 測定値	K_{sp} 文献値 ³⁾⁴⁾
① $\text{Mg}(\text{OH})_2$	9.83	$1.0 \times 10^{-11} \text{ M}^3$	$3.98 \times 10^{-11} \text{ M}^3$
② $\text{Cu}(\text{OH})_2$	5.43	$6.0 \times 10^{-21} \text{ M}^3$	$6.31 \times 10^{-19} \text{ M}^3$
③ $\text{Fe}(\text{OH})_3$	1.97	$1.2 \times 10^{-39} \text{ M}^4$	$2.5 \times 10^{-39} \text{ M}^4$
④ $\text{Al}(\text{OH})_3$	3.95	$1.6 \times 10^{-33} \text{ M}^4$	$2.51 \times 10^{-32} \text{ M}^4$
水温 25~29°C、文献は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のみ 4)、他は文献 3)			

① 水酸化マグネシウム $\text{Mg}(\text{OH})_2$

数多く実験し、測定法が確立できた物質である。 MgSO_4 溶液を用いて、チンダル現象が見え始める pH は 10.5 付近で、消える pH はほぼ 9.8~9.9 であった。得られた K_{sp} 値は文献値の 1/4 と近い値であった。Mg は 2 族なので、予想通りアルカリ性を示した。

② 水酸化銅(Ⅱ) $\text{Cu}(\text{OH})_2$

CuSO_4 溶液を用いた。pH が 0.1 異なると K_{sp} が大きく異なるので、精度の高い pH 測定の必要性を感じた物質だった。チンダル現象は、pH 5.7 付近で淡く見え始め、数分すると明瞭になってくる。こんな場合もチンダル現象が見え始めたら、すぐに HCl を滴下することでデータの再現性がよくなった。測定値は文献値より小さいが文献により値もさまざまであった。再現性のある我々の値の信頼性は高いと考えている。

③ 水酸化鉄(Ⅲ)Fe(OH)₃

まず 10⁻³M の FeCl₃ 溶液の pH を測ると 2.9 と、かなり強い酸性だった。これに 0.1M NaOH 溶液を1滴加えると、チンダル現象だけでなく濁りまで生じた。このときの pH は加える前後でほとんど変化がなかった。それで、沈殿を溶かすために HCl を加えていった。しかし、pH1.5 以下になり目では濁りが見えなくなっているのに、チンダル現象は消えなかった。そこでそのまま1日以上攪拌したところ、ようやくチンダル現象が消えた。そしてこの溶液にNaOH 溶液を滴下していくとpH2.6~2.7 でチンダル現象が見え、この後直ちに HCl を滴下していくと、ほぼpH1.9~2.0 でチンダル現象が消えた。このチンダル現象が消えた溶液で繰り返し同じ操作をしてもほぼ同じ結果が得られた。

最初に出た沈殿が HCl でなかなか消えなかったのは、元の FeCl₃ 溶液がすでに Fe(OH)₃ が過飽和で、最初に NaOH 溶液で生じた沈殿が大きく成長したため、HCl で溶けるのに時間を要したためと考えた。

また、FeCl₃ 溶液がすでに Fe(OH)₃ 過飽和であるのならば、測定に用いた薄い溶液でも煮沸でコロイドが生成するはずである。そこで 10⁻³M FeCl₃ 溶液を煮沸したところ、予想通り溶液の色が赤褐色になりチンダル現象が見られた。この溶液も酸性にした後、同様の操作で K_{sp} を誤差範囲内で求めることができた。

結果より、我々の仮説の通り Fe(OH)₃ は塩基でありながら pH2 という大変強い酸性中で沈殿することがわかった。意外に思えるが、このことが煮沸だけで水酸化物コロイドができるという「不思議な」反応を引き起こしている要因になっていると考えられ、我々の疑問の解答が得られたように思う。

④ 水酸化アルミニウムAl(OH)₃

ミョウバン AlK(SO₄)₂ 溶液を用いた。方法が確立できていたので、再現性のよい結果が得られた。

<測定全体を通して>

得られた K_{sp} 値は、文献値の数倍から 100 倍ほど異なるものであった。しかし、文献値にもばらつきがあること、我々の測定データの再現性がよいことから、信頼性の高い値を得ることができたと考えている。改めて、チンダル現象が消えたところで溶液の飽和を判断する方法の有用性が確認できた。

結果より飽和溶液の pH は Mg(OH)₂ では弱塩基性だが Cu(OH)₂ や Al(OH)₃ では弱酸性、Fe(OH)₃ に至っては強酸性となる。これは、水酸化物=塩基=塩基性という認識を変えるもので、「酸性溶液中でも沈殿する塩基がある」という仮説が検証できた。沈殿は物質により出方や溶け方に個性があり、面白かった。

4. 中和滴定への応用

水酸化物の沈殿する pH は金属の種類により異なることがわかった。このことを利用してチンダル現象

を中和滴定での終点の確認に用いることを考えた。

実験の原理を述べる。酸の一定量に、塩を加えた混合溶液に塩基を滴下する。すると溶液中で酸塩基の中和反応が起こり、その終了と同時に水酸化物のチンダル現象が見える。これが終点である。この研究は、NaOH 溶液を塩の溶液に加えると、ほぼ同じ pH でチンダル現象が見えていたことがヒントになった。塩にはチンダル現象が見える pH より Al(OH)₃、Cu(OH)₂ が適当だと考えた。

実験は HCl と NaOH の中和をモデルにした。ビーカーに約 0.1M HCl を 10.0mL とり、次に純水約 40mL と塩(ミョウバン、CuSO₄)の溶液を加える。これにレーザー光を当て攪拌しながら 0.1M NaOH 溶液をビュレットから滴下し、チンダル現象が確認できたときの滴下量と pH を測定した。留意点は、チンダル現象を見やすくするために照明から離れたところで測定すること、ゆっくり滴下することである。塩の量と NaOH 滴下量、pH を下表に示す。

塩	塩の量	0.5 g	1.0 g	2.0 g	3.0 g
① Al ³⁺ 0.0681M	滴下量	9.03mL	8.96mL	9.10mL	9.10mL
	pH	4.24	4.10	4.12	4.04
② Cu ²⁺ 0.100M	滴下量	9.08mL	9.00mL		
	pH	4.77	5.22		
PP(指示薬)	滴下量	9.00mL	PP;フェノールフタレイン		

表の結果よりフェノールフタレインの場合が「正しい」滴下量だとすると、塩の溶液量が 0.5g であっても、チンダル現象で中和滴定の終点を確認できることがわかる。さらに CuSO₄ の方は 0.25g まで少なくしても、十分に終点を確認できた。なお、チンダル現象の見やすさから、塩は CuSO₄ の方が適当であると思われる。今後もさらに研究を進めていきたい。

ただ、本法はフェノールフタレインが指示薬の場合に比べ、滴下速度や部屋の明るさ、チンダル現象の見やすさや慣れなど、制約も多いのが課題である。

5. まとめと今後の課題

水酸化物の K_{sp} の高精度測定に成功した。また水酸化物が酸性でも沈殿することも確認した。さらに、チンダル現象が中和滴定に応用できることを見いだした。

今後は、他の水酸化物だけでなく、硫化物などのもっと小さな K_{sp} の測定にも挑戦したい。また、中和滴定における測定法の確立を図りたい。

参考文献

- 1)第 38 回兵庫県総合文化祭自然科学部門論文集
- 2)第 39 回兵庫県総合文化祭自然科学部門論文集
- 3)スクエア最新図説化学, 第一学習社(2015)
- 4)理科年表, 丸善(2006)

発酵による糖分の定量

兵庫県立北摂三田高等学校 理化部
2年 山花弘明
1年 西出悠悟 林桃郷

1. 目的

水溶液に溶けている溶質の定量を行うに当たり、様々な器具や手法がある。例えば、光学的強度や電気、磁気などを利用した物理量の測定や、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)やガスクロマトグラフィー(GC)を利用した成分分析を含めた定量法が知られている。そこで、本研究では新たな定量分析法として、生物を利用した定量分析を考案した。

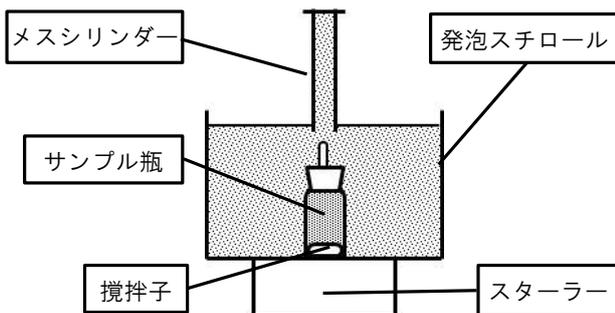
定量をするにあたり、教科書にも出ている酵母の発酵実験を利用して、グルコース等で検量線を求め、そこから未知濃度の溶液の濃度を算出することにした。

2. 器具と手法

(1) 器具

図のような装置を組み立てた。

サンプル瓶に発酵液を入れ、湯を張り温度が一定となるよう水銀温度計で温度を管理した。



(2) 手法

発酵温度の決定

溶質の定量を行うにあたり、まず、発酵の最適温度を決定するため、温度変化における酵母の発酵速度を実験した。まず、酵母と基質(砂糖;スクロース)をそれぞれ 5%、溶液全体を 20 mL となるように温水を計りとり、温水を 2 分割にした。次にビーカーに酵母と温水を入れよく溶かした。もう一方のビーカーには基質(砂糖)と温水を入れよく溶かした。

この酵母液と砂糖水をサンプル瓶に入れた後、栓をしてよく攪拌し恒温槽に入れて攪拌しながら二酸化炭素の発生量を時間とともに記録した。二酸化炭素発生量が 20 mL になるまで実験を行った。

発酵時における酵母濃度の決定

全量を 20 mL、発酵温度を 41 °Cとし、酵母濃度を変化させて実験を行った。基本的な手法は発酵温度決定時と同様にして行った。酵母濃度が低いと発酵時間が長いため、適当な時間で切り上げた。

発酵時における基質濃度の変化

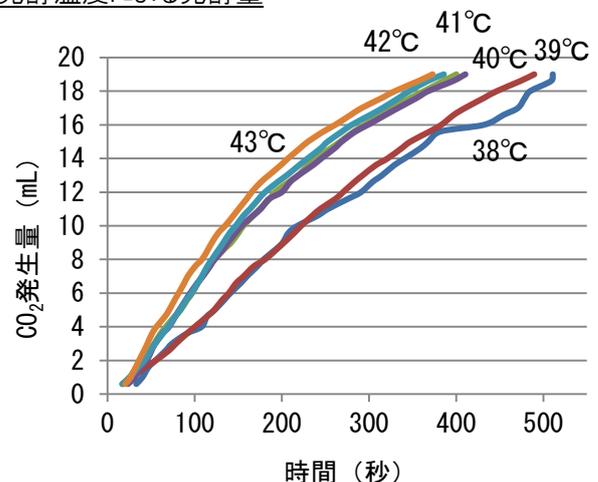
発酵温度 41°C、酵母濃度を 2.5 %として基質濃度を 1 %から 10 %まで変化させた。基質の変化に伴い、全量が 20 mL となるように 41°Cの水を調節しこれまでと同様に実験を行った。

各種ジュースを用いた実験

発酵温度 41°C、酵母濃度 2.5 %、全量が 20 mL となるようにジュースを取り 41°Cまで温めた。次に酵母をジュースに入れて栓をし、攪拌させた後、スターラーで攪拌しながら二酸化炭素発生量を測定した。実験を行ったジュースはオレンジジュース(果糖ブドウ糖液、砂糖)、午後の紅茶ストレート(100 mL あたり炭水化物 4 g、果糖ブドウ糖液糖、砂糖)、乳酸菌清涼飲料ヨーグルト味の 3 種類を用いて実験を行った。

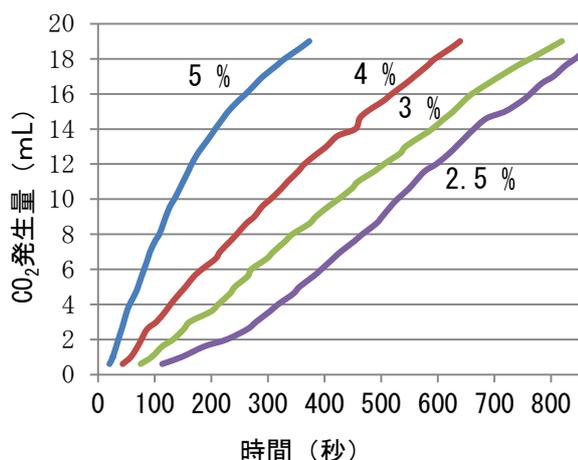
3. 結果と考察

発酵温度による発酵量



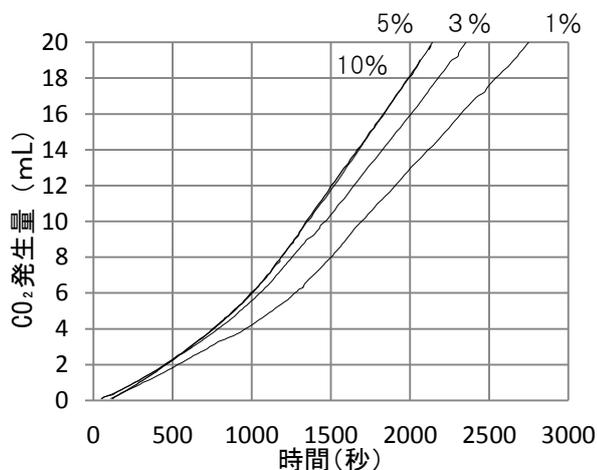
発酵温度が高くなればなるほど発酵する速度が速くなっていることがわかる。本実験では 40 °C~43 °C ではほぼ同等の結果であり、40°Cを下回ると急激に低下することが見られた。また、43 °Cまで測定をしたが、温度を上げるとまださらに早くなると予測される。しかしながら、発酵する際の操作で 41 °Cを超えると湯に手を入れるのが大変になるため、今後 41 °Cで実験をすることにした。

酵母濃度による発酵量



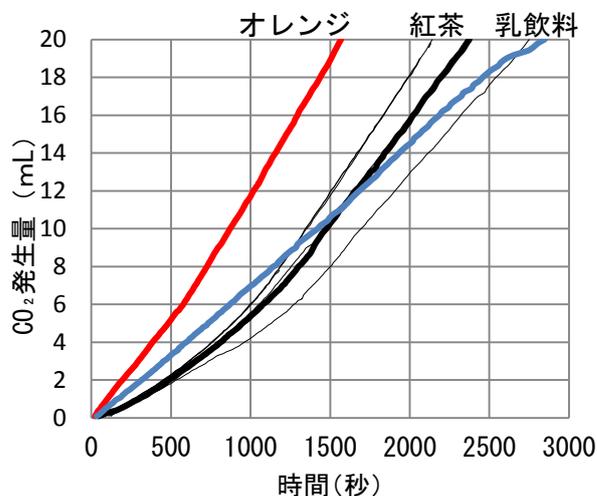
酵母濃度を高くすることにより発酵速度は速くなることがわかる。しかし、5%などの高い濃度ではサンプル瓶から内容物があふれ出すほど発酵が速かったため、酵母濃度は 2.5 %として実験をすることにした。

基質濃度の変化における発酵量



この結果を検量線として未知の濃度を求めるものとする。ただし、この結果はスクロースでの値のため、グルコース等、別の糖で実験する必要がある。

砂糖濃度5%と 10%のグラフが重なっているのは、今回の実験の酵母濃度はすべて同じにしているため、5%ですでに酵母の量に対する基質の量が十分に多くなり、今回の酵母濃度で起こる発酵の最高速度に達しているからだと考えられる。



グラフを作成すると、紅茶のグラフが3%のグラフとほぼ一致した。このことから、紅茶の基質濃度が3%であることがわかった。

4. 反省と課題

今回の研究報告では砂糖(スクロース)を用いて検量線として未知濃度の定量を行った。しかし、実際のジュース等は果糖(フルクトース)やブドウ糖(グルコース)等沢山の糖が混じっている。したがって、このような糖の混合であるジュースの定量を行う際には様々な糖の検量線が必要になるため、今後それらで検量線を出していきたい。

また、ジュースを用いたが、人工甘味料では発酵が起こらないとされる。今回の実験ではジュースで発酵が起こったが、人工甘味料が本当に影響を与えないのかは確かめられていないため、含まれている人工甘味料が多いジュースと少ないジュースを用いて発酵させ、その影響についても調べる必要がある。

また、高い基質濃度で行った実験の測定値が重なっているため、酵母濃度を高くし、実験を行いたい。

5. 参考文献

- 数研出版 生物教科書
- 数研出版 生物図録

金属アルミニウムの酸性・塩基性での反応

兵庫県立明石北高等学校 化学部
2年 池田梨紗, 清川裕喜, 堀彩華
1年 井高秀人, 米原望, 吉田善葵
岩川竜太, 藤井真子

1. 動機及び目的

教科書にある「アルミニウムは両性金属で酸とも強塩基とも反応する」「濃硝酸では不動態となる」に興味を持ち、実験を始めた。いろいろな酸・塩基の濃度(pH)を変えてアルミニウムとの反応を確認することにより、アルミニウムが反応するpHの範囲を求められるのではと考えた。

仮説 アルミニウムの酸・強塩基との反応はpHによって決まり、反応限界pHがある。

教科書「酸とも強塩基とも反応」からのイメージ



2. 方法

実験は、25°Cの恒温水槽でアルミニウム箔を用い、30分後までにアルミニウム表面から気体発生が見られるかどうかで判定した。



25°Cにした理由

- ① 室温に近く、比較的反応速度が大きい。
- ② 電離定数は25°Cで与えられるため、モル濃度からpHを計算できる。

アルミニウム箔にした理由

- ① 普通に入手できる試薬のアルミニウムは、粉末と粒状しかない。アルミニウム箔だと、気体が付着すると浮いてきて、反応が見やすい。
- ② 水酸化ナトリウム水溶液に少量溶かしたが、固形物は残らなかったため、純度の高いアルミニウムと考えてよいと判断した。

30分後にした理由

塩酸では10~20分後に反応が始まるものが多く、最低20分は必要で、30分後で統一することで反応の比較ができる。

3. 結果と考察

(以下の表において、◎激しく反応 ○反応 △わずかに反応 △×ごくわずかに反応 ×反応なし
pHは計算による理論値)

①塩基性での反応条件

まず、水酸化ナトリウム水溶液で反応が起こる限界を調べた。

水酸化ナトリウム NaOH 水溶液

mol/L	1.0	0.10	0.010	0.0075	0.0050	0.0025
pH	14.0	13.0	12.0	11.9	11.7	11.4
反応	◎	○	○	○	○	×

pH=11.5付近であることがわかったので、そこを反応限界と仮定し、pHが11.5程度以上になる以下の塩基、塩を用いて実験を行った。

水酸化カルシウム Ca(OH)₂水溶液(飽和 0.020mol/L)

mol/L	0.010	0.0050	0.0020	0.0010	0.00050
pH	12.3	12.0	11.6	11.3	11.0
反応	○	○	○	△	×

アンモニア NH₃水

mol/L	1.0	0.50	0.25	0.10	0.050
pH	11.7	11.5	11.4	11.2	11.0
反応	○	○	△	△	×

炭酸ナトリウム Na₂CO₃ 水溶液

mol/L	0.50	0.25	0.10	0.050	0.025
pH	11.8	11.6	11.4	11.3	11.1
反応	○	○	○	△	×

塩基性での反応条件まとめ

pH	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃	Na ₂ CO ₃
12.5	—	—	—	—
12.0	○	○	—	—
11.5	×	○	○	○
11.0	—	×	×	×

この結果から、NaOHと他の塩基、塩で少し差はあるが、pHが約11.3~11.5以上のとき反応するといえ、塩基性では、**仮説**の「反応限界pHがある」はほぼ正しいと考えている。しかし、教科書の「強塩基」ではなく、アンモニア(弱塩基)や炭酸ナトリウム(塩)でも充分反応する結果になった。

②酸性での反応条件

まず、塩酸で反応が起こる限界を調べた。

塩酸 HCl

mol/L	1.0	0.75	0.50	0.25
pH	0	0.12	0.30	0.60
反応	○	○	△	×

pH=0.3 付近であることがわかったが、かなり強い酸性なので、反応限界を仮定せず、以下の酸、塩を用いて実験を行った。

硝酸 HNO₃ 濃硝酸(14mol/L)から実験した。

mol/L	14	7.0	3.0	2.0	1.0
pH	—	—	-0.48	-0.30	0
反応	×	×	×	×	×
mol/L	0.50	0.25	0.10		
pH	0.30	0.60	1.0		
反応	×	×	×		

硫酸 H₂SO₄ 濃硫酸(18mol/L)から実験した。

mol/L	18	12	9.0	6.0	3.0
pH	—	—	—	—	-0.78
反応	×	△×	△×	×	×
mol/L	2.0	1.0	0.50	0.25	0.10
pH	-0.60	-0.30	0	0.30	0.70
反応	×	×	×	×	×

リン酸 H₃PO₄ 水溶液

mol/L	6.0	3.0	2.0	1.0
pH	0.68	0.83	0.92	1.1
反応	△	△×	△×	×

濃いリン酸にはわずかに反応したが、反応は塩酸よりかなり弱かった。

硫酸水素ナトリウム NaHSO₄ 水溶液

mol/L	3.0	2.0	1.0	0.50	0.25
pH	-0.48	-0.30	0	0.30	0.60
反応	×	×	×	×	×

酢酸 CH₃COOH 水溶液

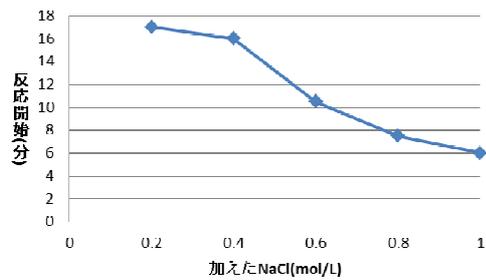
mol/L	12	6.0	3.0	2.0	1.0
pH	1.7	1.9	2.0	2.1	2.3
反応	×	×	×	×	×

この結果から、酸性においては、仮説の「酸と反応し、反応限界 pH がある」は誤りで、かなり濃い硫酸とリン酸が弱い反応を示した以外は、反応したのは塩酸のみという結果となった。

そこで、水素イオンが非常に多くても塩酸以外が反応しないのは塩化物イオンの影響ではないかと考え、以下 A, B の実験を行った(25°Cは同じ)。

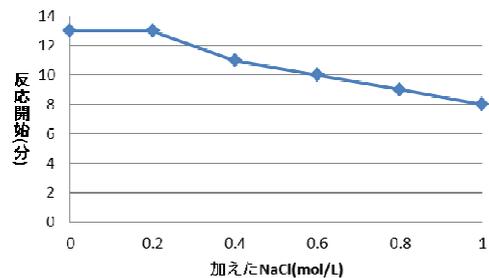
実験 A

30分では反応しない 2mol/L 硫酸に塩化ナトリウム(固体)を加えていき、30分以内で反応が始まるか、反応が始まる時間を測定した。



実験 B

30分で反応する最低濃度に近い 1mol/L 塩酸に塩化ナトリウム(固体)を加えていき、反応が始まるまでの時間を測定した。



実験 A, B いずれも Cl⁻濃度が大きいほど反応開始時間が短く、反応も激しくなった。この結果から、塩化物イオンが反応に関係しているといえる。

酸性での反応条件まとめ

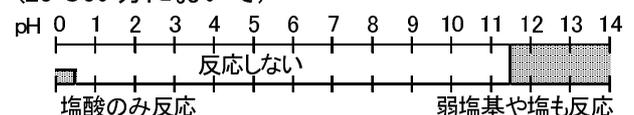
教科書には「濃硝酸では不動態となる」との記述があり、濃硝酸が特別のように思ったが、今回の実験で、硝酸・硫酸・酢酸など多くの酸が全濃度でほぼ反応せず、塩酸でも濃度が小さいと反応開始に時間がかかることから、「不動態となる」のではなく、「元々不動態」であり、塩化物イオンがその酸化皮膜を壊すのではと考えている。

したがって、酸性での反応条件は、水素イオンと塩化物イオン(※)が共存することと考えられる。(※今回結果を示したイオンの範囲において)

③全体のまとめ

今回の実験結果

(25°C30分において)



4. 反省と課題

反応ありなしの判定が難しく、複数の目で確認し、基準がずれないようにした。他に反応の可能性がないか、さらに実験を進めていきたい。

5. 参考文献

- 1) 理化学辞典第5版(岩波書店 1998)
- 2) 高校化学教科書(啓林館・実教出版・数研出版・第一学習社・東京書籍)

濡れ性を利用した防汚瓦の開発

兵庫県立加古川東高等学校 自然科学部 地学班
水膜チーム
2年神崎 彩乃, 筒井 雄太
1年入江 夏音, 茅野 由奈, 梶下 結月

1. キーワード：濡れ性, 水膜

「濡れ性」とは固体面と液体面の引き合う性質のことである。濡れ性の大きさは、固体面と液体面のなす角度である接触角に依存する¹⁾。

「水膜」とは濡れ性の大きい面に水が付着し膜状に広がったものである。濡れ性の大きい面では、汚れが付着しても水をかけると、汚れと面の間に水が入り込み、汚れを落とすことができる。

2. 研究の動機

私たちの地元である加古川市には大きな工場地帯があり、そこから排出されるばいじんなどの汚れは、付近の住宅の屋根や壁などを汚している。そこで、工場地帯付近の加古川市尾上町で現地調査を行った結果、屋根や壁にばいじんが多く付着しており、業者による専門的な掃除が必要であることが分かった。そこで私たちは、ばいじんが付きにくい屋根の開発をしようと考え、以前の部活動の研究で注目した濡れ性を利用して、ばいじんを落とす方法を考えていたところ、濡れ性の大きい物質は水により汚れとの間に水膜ができ、汚れを落とす効果があることを知った²⁾。そこで、水膜の原理を応用した家の屋根瓦の開発を行うことにした。

3. 光触媒の加工を施した疑似瓦の作成

まず、水膜を利用して瓦の汚れを落とすために、瓦の加工に最適な、接触角が小さく、濡れ性の大きい物質であるシリカ、光触媒の性質を持つ酸化チタンに着目した。光触媒とは、紫外線の力を利用して、それ自身は変化せずに化学反応を促進する物質であり、主な性質に、有機物を酸化して分解すること、光照射によって表面が超親水性になることがあげられる³⁾⁴⁾。私たちは、光触媒を利用すると、瓦の表面の濡れ性を大きくすることができ、かつ雨が降らない時でも汚れを分解することができるのではないかと考えた。

そこで、酸化チタンとシリカを様々な方法で加工してどの加工方法が一番有用か調べることにした。実際の瓦に加工するのは困難であるため、陶器用の粘土で作成した疑似瓦に加工することにした。疑似瓦は、(株)島津理化製の電気マッフル炉MPN-200を用いて実際の瓦と同様1000°Cで10時間焼成し、縦14cm、横7.5cm、厚さ5mmの大きさに作成した。

比較した種類

- (ア)【S1~S5】シリカを加工したもの
粉状になるまですりつぶし粘土に混ぜ込んだ
- (イ)【T1~T5】粉状の酸化チタンを加工したものを粘土に混ぜ込んだ
- (ウ)【P】液体の酸化チタンを加工したものを焼いた粘土に吹き付けてコーティングした

(エ)【N】何も加工していないもの
※SとTは粘土130gに対し、物質を1~5gの5段階に分けて混ぜた(SとTの数字はg数を示す)

4. 比較実験

A 降雨実験

降雨による汚れの落ち具合を比較する

B 耐久実験

加工することで、疑似瓦自体がもろくなることはないのか調べる

この二つの実験を行い、どの加工方法が有用か調べた。

実験方法 降雨実験

文献調査⁵⁾より、瓦に付着する汚れが空気中の泥や少量の油であるということが分かった。そこで、泥と油を5:2で混ぜ合わせ、人工的に汚れを作成した。泥は、粒径420 μ m以下のものを用いた。

ア~エの疑似瓦の表面の中心25cm²に、人工的に作成した汚れを均等に広がるように塗り付け、校舎の屋上で陶器瓦の最小勾配である22°⁶⁾に傾けて設置し、降雨による汚れの落ち方を観察した。今回は3回実験を行った。降水量は2.5mm(60分間)、8.5mm(10分間)、9.0mm(50分間)であった⁷⁾。

また、今回は輝度を測定して汚れの落ち方を見た。輝度とは明るさの指標の一つだが、明度とは違い人が感じる色の明るさに最も近くなるように作られたもので、値が大きいほど明るいことを示す⁸⁾。降雨実験時の疑似瓦の画像の汚れのRGB値を計測し、

$0.298912 \times r + 0.586611 \times g + 0.114478 \times b$
(r :red g :green b :blueを表す)の輝度の式に代入して、輝度を測定した⁸⁾。この方法で、実験前と実験後に輝度の測定を行い、その差を求め、差の値が大きいほど汚れが落ちたと判定した。

実験方法 耐久実験

万力の上部に1つ、下部に4つのねじを取り付けて、瓦を挟んでハンドルを回し、瓦を割った。瓦を割る前後でハンドルの長さを測り、その差の値が小さいほどもろい、大きいほど強固であるとした。この基準で各種類10枚ずつ測定して平均を取った。

結果 降雨実験

酸化チタンのコーティングが一番汚れを落とした(図1)。

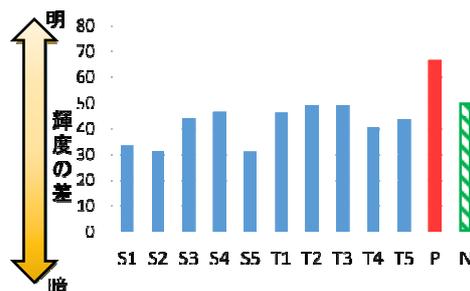


図1 輝度の差(三回の実験の平均値)

結果 耐久実験

加工した各種疑似瓦と何も加工していない瓦と比較すると、加工した疑似瓦の方が耐久度が大きくなり、シリカや酸化チタンを混ぜ込む量が多いほど、耐久度が大きくなった(図2)。



図2 耐久実験 結果

考察

降雨実験より、液状の酸化チタンをコーティングすることが一番有用であるといえる。

耐久実験より、加工することで疑似瓦がもろくなることはなく、むしろ耐久度が大きくなった。

5. 表面粗さの測定実験

次に私たちは表面の粗さによって濡れ性が変化するということを知り、今回の降雨実験で瓦の汚れが落ちたのは、加工した物質の影響ではなく表面粗さの影響で面の濡れ性が大きくなり汚れが落ちた可能性があると考え、表面粗さを測定することにしました。測定した瓦の種類は

- (ア) 【N】何も加工していないもの
 - (イ) 【P】液体の酸化チタンを加工したもの
 - (ウ) 【S5】シリカを加工したもの
 - (エ) 【T5】粉状の酸化チタンを加工したもの
- の4種類を測定した。ウとエは一番混ぜ込む量が多い5gのものを用いた。

実験方法 表面粗さの測定実験

大阪市立大学の表面粗さの測定器(レーザー顕微鏡 Keyence 社製 VK-8700)で測定を依頼した。瓦の断面図を読み取り、表面の凹凸の高さの最小値、最大値、平均値を求めることによって粗さを測定した。

結果 表面粗さの測定実験

どの種類の瓦も表面粗さの大きな差は特に見られなかった(図3)。

画像全体の粗さ計測

	Rp (最大値)	Rv (最大谷深)	Rz (最大と最小の差)	Ra (高さの絶対値の平均)
加工なし	81.86	100.11	181.97	9.49
"	131.89	98.63	230.52	16.36
TiO ₂ でコーティング	81.45	77.43	158.87	10.59
"	71.83	75.37	147.20	9.09
S5	92.46	70.92	163.38	11.63
"	82.14	133.52	215.65	13.74
T5	97.12	146.96	244.08	12.52
"	86.73	107.11	193.85	11.93

単位はすべて μm

図3 表面粗さ 測定値

考察 表面粗さの測定実験

疑似瓦に物質を加工することによる、表面粗さの変化が見られないにも関わらず、降雨実験による汚れの落ち方には各種の加工で差があるため、濡れ性の大きさに表面粗さの影響は無いと考えられる。

6. まとめ

濡れ性の大きい物質を疑似瓦に加工することで、汚れを落とすことができ、また液体の酸化チタンをコーティングする方法の防汚効果が一番高かった。汚れを落とすことができたのは、加工による表面粗さの変化の影響ではなく、加工した物質の影響で濡れ性が大きくなったためであることが確かめられた。

耐久実験から、加工することで疑似瓦自体がもろくなったとはいえないことが分かったが、数値にはばらつきが見られた。

7. 今後の課題

- ・加古川市内工場地帯周辺の家、屋根に付くばいじんを、防汚瓦を使用することで落とすことができないのか、実験を行う。
- ・液状の酸化チタンをコーティングした瓦と釉薬瓦の2種類で降雨実験を行い、防汚性を比較する。

8. 謝辞

大阪市立大学大学院工学研究科米谷紀嗣教授、佐藤絵理子講師には、大変有益なアドバイスをいただき、また瓦の表面の粗さの測定や接触角の測定などもしていただいた。謝辞を申し上げます。

9. 参考文献

- 1) ブロシャール・ヴィアーレ ケレ 共著 奥村剛 訳、「表面張力の物理学—しずく、あわ、みずたま、さざなみの世界—」(吉岡書店、2008年)
- 2) "光触媒チタンコート". Murphy's Japan. <http://www.pwcjapan.com/top.htm>, (参照 2016-04-15)
- 3) 辻賢司「特殊機能コーティングの新展開<<普及版>>」(シーエムシー出版、2012)
- 4) 鈴木哲「すごいぞ!身の回りの表面化学—ツルツル、ピカピカ、ザラザラの不思議」(講談社、2015)
- 5) 株式会社LIXIL「外壁につく汚れの種類」
- 6) LIVING DESIGN CENTER OZONE. "屋根材の種類と選び方". <http://www.ozone.co.jp/housing/knowledge/plan/exterior/roof.html>, (参照 2015-09-30).
- 7) 日本気象協会. "兵庫県姫路のアメダス履歴". [tenki.jp/www.tenki.jp/lite/amedas/6/31/](http://www.tenki.jp/lite/amedas/6/31/) (参照 2015-11-15, 2016-06-22, 2016-07-14)
- 8) "HSB 値と輝度の求め方—CG know-how & Tips" <https://ofo.jp/osakana/cgtips/hsb.phtml> (参照 2016-07-02)

水とアルコールの混合による体積に関する研究

兵庫県立豊岡高等学校 生物・自然科学部

3年 大津樹 菅村健也

2年 岸田葉奈 原田聖也 倉田瑞希

1年 南條拓希 足立梨乃 佛生祐哉

野田直希 奥西辰覇

1. 動機及び目的

水とアルコールを混合すると、その体積はそれぞれの体積の和よりも減少することを授業で知った。この理由について、大きなアルコール分子の隙間に水の分子が入り込むという説明¹⁾と、水素結合によって部分的に隙間の大きな構造となっている水分子の空孔にアルコール分子が入り込むためという説明²⁾の2とおりが報告されている。

本研究では、様々なアルコールと水とを混合し、混合後の体積を比較することで、それぞれの説明を検証した。

2. 実験と結果

【実験1】水とエタノールの体積比を変えた混合

(方法)

室温において水を入れたメスシリンダーに、別のメスシリンダーで測りとったエタノールを静かに加え、混合後の体積を測定した。これをガラス棒で十分に攪拌した後、再び体積を測定した。混合前の水とアルコールの体積をそれぞれ表1のように変えて実験した。

(結果)

両者を静かに混合した直後、その体積はいずれの場合も約99~100mLであった。十分に攪拌した後の体積は表1ようになった。

最も体積減少量が大きかったのはエタノールと水の体積比を6:4の時であった。混合時に多量の気泡が観察された。

エタノール/水 (mL / mL)	混合後の体積 (mL)	減少量 (mL)
10/90	99.0	1.0
20/80	98.0	2.0
30/70	97.0	3.0
40/60	97.0	3.0
50/50	96.9	3.1
60/40	96.5	3.5
70/30	97.0	3.0
80/20	97.0	3.0
10/90	97.6	2.4

【実験2】水と種々のアルコールとの混合。

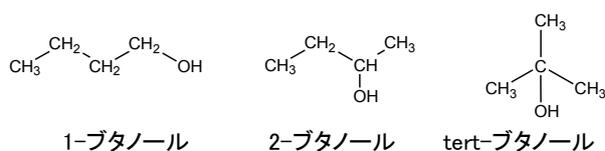
(方法)

水50mLと種々の有機化合物50mLを実験1と同様の手順でそれぞれ混合した。

(結果)

アルコール	混合後の体積 (mL)	
メタノール	96.0	多量の気泡
エタノール	96.9	多量の気泡
1-プロパノール	97.0	多量の気泡
2-プロパノール	96.0	多量の気泡
1-ブタノール	99.0	二層に分離
2-ブタノール	99.0	二層に分離
tert-ブタノール	97.0	多量の気泡

メタノール、2-プロパノールは攪拌後の体積減少が大きく、1-ブタノール(溶解度 7.7g/100mL 水)や、2-ブタノールはごく一部しか水に溶けなかった。疎水性の部分が大きいため、溶解性が著しく低下した。3種類の炭素数が4つのアルコールについて、分子式がC₄H₁₀Oと同じだが、tert-ブタノールのみ水とよく混和する。tert-ブタノールはアルキル基の部分が球形になっており、他のブタノールに比べて密に詰まりやすく、周りを水分子が取り囲みやすいため、よく溶けたのではないかと考えた。tert-ブチル基は電子供与性が他より大きいため、比較的大きな疎水基を持っていることも水に溶けやすい原因なのかもしれない。



3. 考察

上平らは、エタノールが水に溶けることの説明として、液体の水分子の一部は水素結合によってネットワークを形成しており、アルコールが水和する際には、アルコールの水酸基と、水素結合をしている水分子の一つを入れかえ、疎水基は水が作るネットワークの空孔の中に入ると報告している²⁾(図1)。

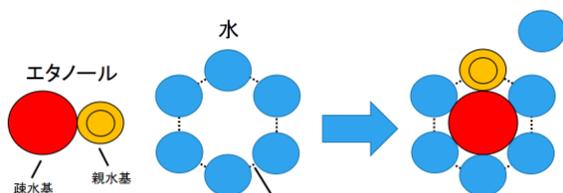


図1 水分子のネットワークに入り込むエタノール分子の概念図(文献2を一部改編の上転載)

ここで、3種類の C_4H_9OH について、それぞれが、水クラスターの中に納まるかを検討してみた。液体の水はそれぞれの温度によって実に様々な会合状態にあり、その状態は時々刻々変わっている^{3),4)}。(図2)

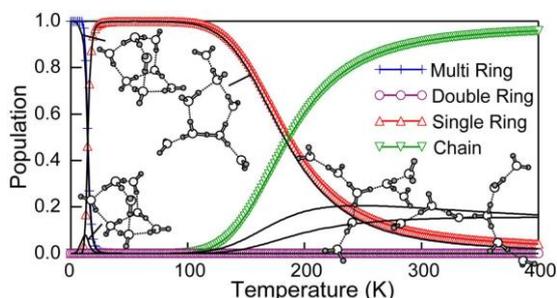


図2 様々な温度における水の会合状態³⁾

室温付近で1分子の水に4分子が会合している Single Ring の状態で、リングの空隙にそれぞれの C_4H_9OH がはまるかを、共有結合半径の値^{5),6)}を用いて計算した。

次に、立体空間で電子を自由に扱えるソフト『Avogadro』を使い水クラスターの空隙にそれぞれのアルコールが収まるかどうかをシミュレーションした。

tert-ブタノールでは、共有結合半径を用いた計算、ソフトを用いた計算ともに、疎水基が水クラスターの空隙内に収まる結果となった。図1のモデル²⁾は *tert*-ブタノールでもいえると考えられる。1-ブタノールと 2-ブタノールは、4つの炭素がジグザグに最も長くなった配座のとき、計算結果とソフトでの結果ともに、疎水基は水クラスター内に収まりきらなかった。アルコールの疎水基のまわりを完全に水が取り囲むことができないため、溶解性が著しく低下したと考えられる。1-ブタノールと2-ブタノールの両端の炭素原子が最も近づく配座(丸まった構造)のときは、疎水基が水クラスター内からはみ出すか、疎水基が水分子に非常に近い状態になることが分かった。

よって、疎水基の炭素数は同じでも、異性体によって溶解度が異なるのは、アルキル基の電子供与性だけではなく、アルキル基の形が大きく影響

すると考えられる。

4. 結論

液体の水分子は様々な会合状態を取っており、それは時々刻々変化している。アルコールが水に溶解する際は、大きな分子であるアルコールの隙間に水分子が入り込むと同時に、会合した水によってできた空隙にアルコール分子が入り込むことによっておこると考えられる。アルコール分子が空隙に収まった際に、もともとそこにあった空気が追い出されるため、多量の気泡が出たのではないかと考えられる。なお、酢酸とエタノールの混合では体積は減少したが、このような発泡はみられなかった。酢酸やエタノールには水のようなクラスター構造がないため、閉じ込められている空気が少ないためではないかと考えられる。

4. 反省と課題

シミュレーションや計算の結果を実証する実験データを得ることができなかった点が反省である。混合の際出てくる気泡が何かを今後調べていきたい。

参考文献

- 1) 桑子研・竹田淳一郎著 科学検定 講談社
- 2) 上平恒 水とはなにか 講談社(2009)
- 3) 化学反応経路自動検索プログラム
http://grrm.chem.tohoku.ac.jp/GRRM/category/GRRM_T5.html(2016年10月6日閲覧)
- 4) Cowan, M. L.; Bruner, B. D.; Huse, N.; Dwyer, J. R.; Chugh, B.; Nibbering, E. T. J.; Elsaesser, T.; Miller, R. J. D. (2005). "Ultrafast memory loss and energy redistribution in the hydrogen bond network of liquid H₂O". *Nature* 434: 199–202
- 5) 日本化学会編『化学便覧 基礎編』改訂5版(2004・丸善)』
- 6) 長倉三郎、他(編)、『結合角』、『岩波理化学辞典』、第5版 CD-ROM版、岩波書店、1998年