

蒸気圧の測定研究Ⅱ

兵庫県立柏原高等学校 理科部
2年 大槻紗也 荻野亜美 小西博都 吉見美空

1. 動機と目的

我々は、教科書にもある溶液の沸点上昇度と質量モル濃度の関係から、希薄溶液としての濃度の限界を調べる研究を行ってきた¹⁾。沸点を直接測るのは困難であったので、蒸気圧を測定し、それより溶媒や溶液の沸点を求める。そして溶液の沸点上昇度と濃度の関係を調べることで、「薄い」と「濃い」の境界が分かるはずである。これを仮説として、蒸気圧の測定研究を行った。今回は、溶媒として水およびヘキサンを用いた研究についてその成果を発表する。

2. 蒸気圧の測定原理と方法

(1) 原理

蒸気圧とは、気液平衡になったときの蒸気の圧力である。すなわち密閉した容器に溶媒(溶液)のみを入れ、蒸発によって容器内の圧力が一定で変化しなくなったところが気液平衡で、このときの圧力が蒸気圧である。沸点を求めるのが目的なので、高温部分(沸点付近)の蒸気圧を主に測定することにした。

(2) 測定装置の改良

気液平衡での蒸気の温度とそのときの圧力(蒸気圧)を測定するためには、容器全体が同じ温度である必要がある。そこで、測定容器(フラスコ)を水に浸して測定した。また測定容器の中には蒸気のみがあることが必要なので、その密閉性も重要である。

我々は、昨年のものを改良して図1のような装置をつくった。蒸気の入るフラスコのAの温度計には、昨年とは異なり棒状の温度センサーをゴム栓に差しこんだ。B、Cは昨年と同じで、Bには脱気用のコックを、Cには圧力センサー(イーゼンクス ナリカ製)をシリコンチューブで接続した。

次に、装置に施した4点の改良点について述べる。

- ① フラスコ内の温度計Aを0.01℃の高い精度で測定ができる白金温度計(CENTER376 佐藤商事)に変更した。またこの温度計はセンサーが太く、ゴム

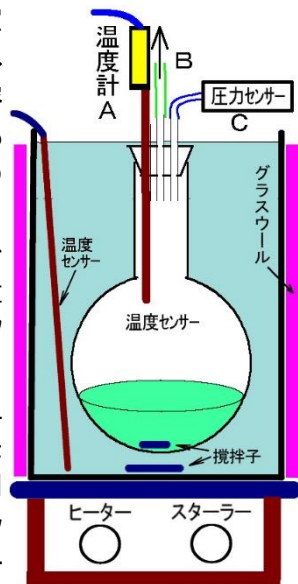


図1

栓に突き刺すことで容器の密閉性もよくなった。

- ② コックBをガラスコックに変更した。グリスを塗ると以前のテフロン製より密閉性は非常に高くなった。
- ③ ビーカーをトルビーカーに変更した。昨年の装置では、フラスコの首が水面から少し出ているので外部との熱交換があった。フラスコ全体を水中に浸すことにより蒸気温度を一定にできると考えた。
- ④ ビーカーの外側をグラスウール(断熱材)で隙間なく巻き、測定時には水面にサランラップで蓋をした。これにより、ビーカー内の温度を一定に保つとともに蒸発による温度低下を最小に抑えることが期待される。

純水で測定したところ、沸騰したビーカーの水(100℃)に浸けたフラスコ内の温度が99.5℃を超えるまでになった。昨年よりはるかに高い蒸気温度が達成できたことで、改良した効果があったと判断した。

(3) 実際の測定手順

まずトルビーカーに入れた水をヒーターで加熱する(水は熱水を入れると時間の節約になる)。これに図1のように溶液(溶媒)の入ったフラスコを浸し、攪拌しながらアスピレーターで3回を目安に減圧し空気を抜き蒸気のみにする。ビーカーの水温とフラスコ内の温度を観察し、熱平衡になったことを見計らいヒーターのスイッチを切る。ゆっくり温度が下がるにつれフラスコ内温度0.25℃ごとに、そのときの圧力を測定する。ゆっくり温度を下げるのは、準平衡を保ちながらフラスコ内の温度と圧力を測定するためである。

3 蒸気圧の測定結果と考察

溶媒の蒸気圧は、任意の温度での値は文献値に見当たらず、アントワン式²⁾を用いて求めた。これで実用上、十分であると考えられる。溶媒として水およびヘキサンを、溶質には水ではグルコース、ヘキサンではナフタレンを選んだ。次に結果と考察を述べる。

(1) 水-グルコース

① 水の蒸気圧と沸点

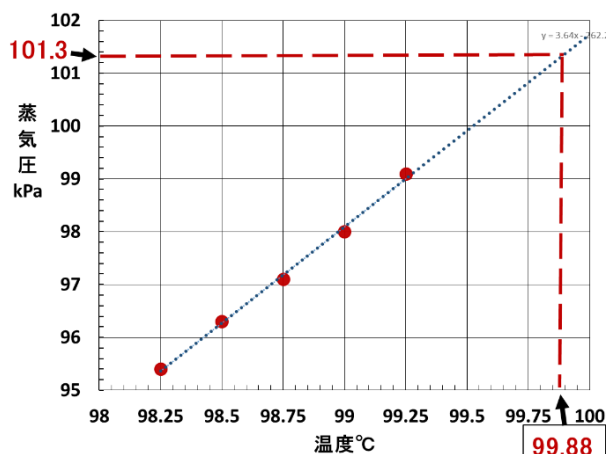
まず溶媒として純水の蒸気圧を測定した(下表)。得られた値は、アントワン式の値より0.2~0.5kPa大

温度/℃	99.25	99	98.75	98.5	98.25	98	97.75
圧力/kPa	測定	99.1	98.0	97.1	96.3	95.4	94.5
	文献	98.6	97.8	96.9	96.0	95.1	94.3
	差	-0.5	-0.2	-0.2	-0.3	-0.3	-0.2

きいが、10回以上測定した平均なのでセンサー特有のものと考えられる。標準偏差は0.2kPa程度である。

次に、得られた蒸気圧の値から沸点を求めた。すなわち図2に示すように、沸点付近の98.25℃から99.25℃までの5つの測定点を取り、それを直線に近似した。この直線において圧力が101.3kPaのときの温度が沸点である。これにより水の沸点を99.88℃とした。この方法は、今後の沸点の決定にも用いた。

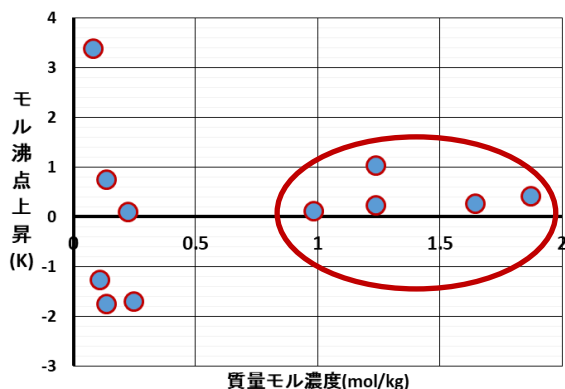
図 2



② グルコース水溶液の沸点上昇度

水の沸点が決まったので、次に水溶液について蒸気圧を測定した。純水にグルコースを溶かし、濃度を変えて蒸気圧を測定し、沸点を求めた。溶液の沸点が求まると、水の沸点(99.88°C)との差である沸点上昇度 Δt がわかる。次に Δt とそのときの質量モル濃度から、1mol/kg あたりの沸点上昇度(モル沸点上昇、以下 K_b と表記)を求めた。得られた濃度と K_b との関係を図3に示す。これを見ると1mol/kg より濃い溶液

図 3



(囲み部分)では、 K_b はばらついているが平均で0.41Kと文献値 0.52K にかなり近い値となった。しかし濃度が 0.4mol/kg より小さい溶液では K_b の値は大きくばらついていた。これは水の K_b が 0.52K と小さいため、薄い溶液では蒸気圧降下が小さくなり沸点上昇度に誤差が生じたためと考えられる。逆に濃度が大きくなると K_b の誤差は小さくなる傾向になる。しかし濃度が 2mol/kg 近くになっても K_b が大きくなることはなく、希薄溶液としての性質を有しているように見える。

(2) ヘキサン-ナフタレン

水では K_b が小さいため、低濃度のときの測定値のばらつきが大きかった。そこで K_b が大きい溶媒を使えばより精度の高い測定が可能だと考え、溶媒としてヘキサンを選んだ。その理由は K_b が 2.78K と大きく³⁾と、有機溶媒としては圧力センサーの筐体(プラスチック製)への影響が小さいためである。

ここで実験装置にも少し変更を加えた。それはチューブをシリコンからフッ素ゴムに変えたことである。ヘキサンによりシリコンチューブが柔らかく膨張して継ぎ目からヘキサンが漏れたからである。またヘキサンはガラスコックのグリスを溶かしてしまうので、脱気後は図1のゴム管 B をクリップではさんで止めた。これでも密閉性は十分であることを確認した。

測定は水のとおり同様に、まずヘキサンの蒸気圧から沸点を求め、68.66°Cと決定した。次にナフタレンの濃度を変えて蒸気圧を測定し、それぞれ K_b を求めた。しかしその値は文献値より小さな 0.9 程度であった。この原因としてナフタレンの蒸発(昇華)が考えられた。そこでナフタレンの昇華圧を測定することにした。300mL フラスコにナフタレン 3.3g を入れ減圧して、図1の状態での70°Cのときの圧力を測定した。これにより、空気の分圧を差し引くとナフタレンの昇華圧が 1.6kPa であることが分かった。これを先の測定値に補正することで、ヘキサンの K_b を得た(図4)。

図 4

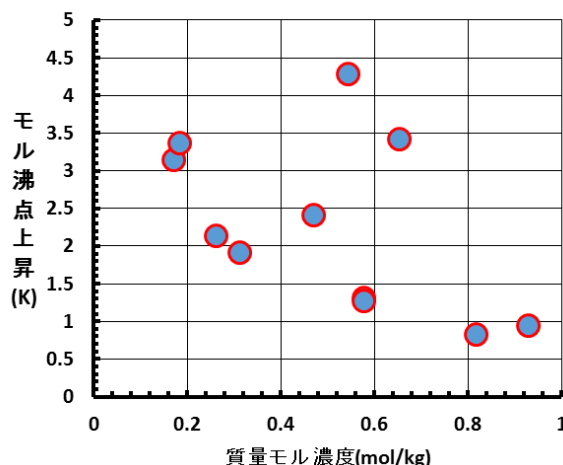


図4よりヘキサンでも明らかに沸点上昇は見られることが分かり、平均すると K_b は 2.3K となり文献値(2.78K)に近い。しかしその値のばらつきは大きく、希薄でなくなる時点の見極めはできない。ただ1mol/kg 程度までは希薄溶液として扱えると思われる。今後、実験回数も含め、まだまだ検討が必要である。

4. 今後の課題

蒸気圧の測定方法はほぼ確立できたといえる。だが、測定結果はまだ満足のいくものではない。ヘキサンでは、ナフタレンではなく昇華性・昇華圧が小さい無極性の溶質の検索も必要である。さらに工夫と改良を重ね、実験回数を増やし、溶液の「濃い」と「薄い」の境界を探りたい。

参考文献

- 1) 第41回兵庫県総合文化祭自然科学部門論文集
- 2) <http://www.dbst.com/calculation.html>
- 3) 数研出版編集部、フォトサイエンス化学図録、数研出版(2012)

化学

酵母の発酵による糖の定量

—酵母の発酵を用いたジュースの糖濃度測定—

兵庫県立北摂三田高等学校 理化部

2年 谷内勇太

1年 富田蒼、西岡巧生、山口道也、森西律翔、
鳥越滉人、田中慧、時任由樹、西浦守玲

1. 目的

この研究では、各種の糖水溶液とジュースにおける、酵母による発酵速度を比較することでジュースの糖濃度を測定することを目的としている。昨年までの研究により酵母の発酵速度には溶液の pH 値の影響があるのではないかと推測された。そのため、実験により pH 値の影響を調べ、この結果を踏まえたうえで酵母の発酵を用いてジュースの糖濃度を測定できるか検証する。

2. 方法

【研究手順】

- ①各糖・ジュースを用いた発酵実験を行う*'
(一定 CO₂発生量当たりの時間測定)
*' 予備実験として異なる pH 値で同濃度・同種類の糖を用いた場合の発酵速度の比較を行う。
その後、その結果を踏まえて下記の溶液 B の pH 値を設定して発酵実験を行う。
- ②発酵速度が実験終盤には一定になることから、実験結果より発酵速度が一定となった時の発酵速度を求める。
- ③昨年までの研究で下記溶液 B の糖濃度によって発酵速度が異なることが分かっているので、上記の発酵速度を各糖とジュースを用いて発酵させた場合を糖濃度ごとに比較する。

【実験手順】



- ①写真のように実験器具を設置する。
- ②酵母を少量のスクロースを加えて純水で溶かした溶液 A と、糖を純水で溶かした糖水溶液に塩酸または水酸化ナトリウム水溶液を加えて各 pH 値にした溶液 B を作り、各液を設定温度にする。溶液 A は実験に使用する前に設定温度を保ったまま 20 分間置く。
- ③溶液 A、B をサンプル瓶に入れて混ぜ、設定温度を保ったままスターラーで攪拌し、発生した CO₂ の体積が 20ml になるまで一定 CO₂ 発生量ごとに時間を記録する。

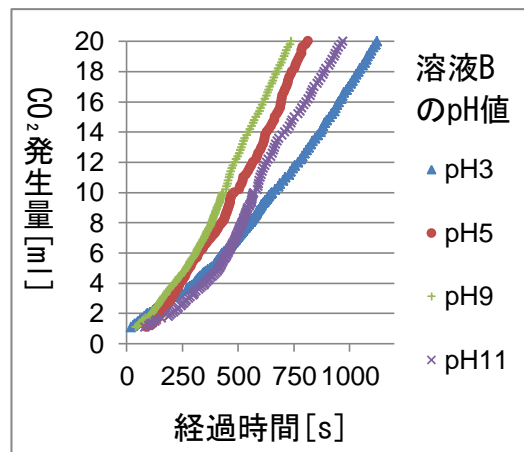
【実験条件】

- ・設定温度 41°C ・スターラーの回転数 500rpm
- ・溶液 A : 純水 11.3ml、スクロース 0.080g
酵母 1.332g
- ・溶液 B : {純水、糖、塩酸(水酸化ナトリウム水溶液)} またはジュース
溶液 B は液量が 14.0ml でそれぞれの糖の濃度・pH 値となるように純水・糖・塩酸(水酸化ナトリウム水溶液)の量を設定する。
溶液 B の糖濃度 4.7%、6.2%
ジュースを用いる場合はジュース 14.0ml を溶液 B とする。
用いたジュース アクエリアス、ポカリスエット

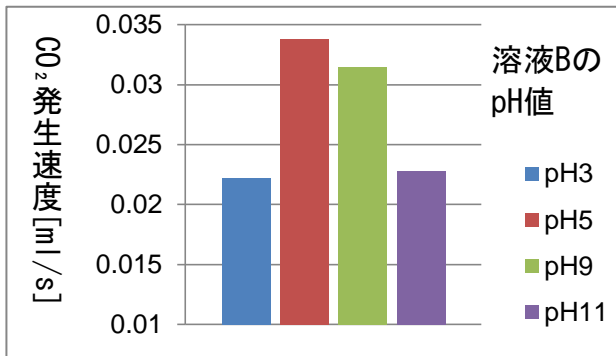
3. 結果・考察

(すべての棒グラフにおいて左の棒グラフから上の凡例項目に順に対応している。)

【予備実験の結果・考察】



グラフ
凡例

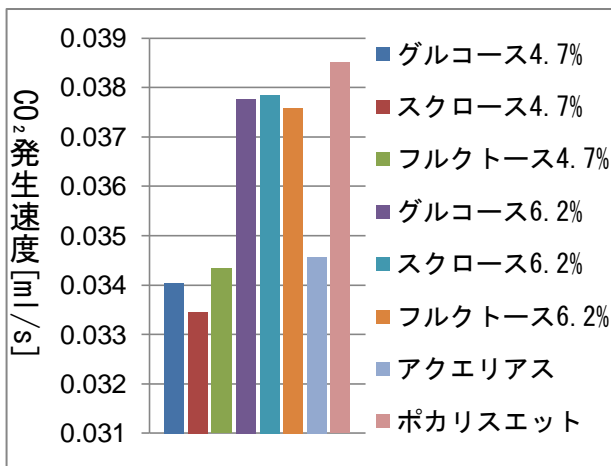


グラフ I-2

グラフ I-1 はグルコース 6.2%の溶液 B を用いたときの pH 値ごとの時間変化による CO₂発生量の変化を、グラフ I-2 はその発酵速度を示している。同濃度・同種類の糖を用いているがグラフ I-1、I-2 のように pH 値によって CO₂発生速度が違っていた。このことから発酵速度は溶液 B の糖濃度だけではなく pH 値の影響があることが分かった。よって、糖を用いた場合とジュースを用いた場合の発酵速度を比較してジュースの糖濃度を求めるには用いる溶液 B の pH 値を糖とジュースで合わせなくてはならないと考え、ジュースの pH 値はどちらも 3.5 であったため、その後の比較実験では溶液 B の pH 値をジュースの pH 値に合わせて 3.5 とした。

【実験結果と考察】

ジュースの糖濃度はラベルの表示より求め、アクエリアスの糖濃度は 4.7%、ポカリスエットの糖濃度は 6.2%であった。

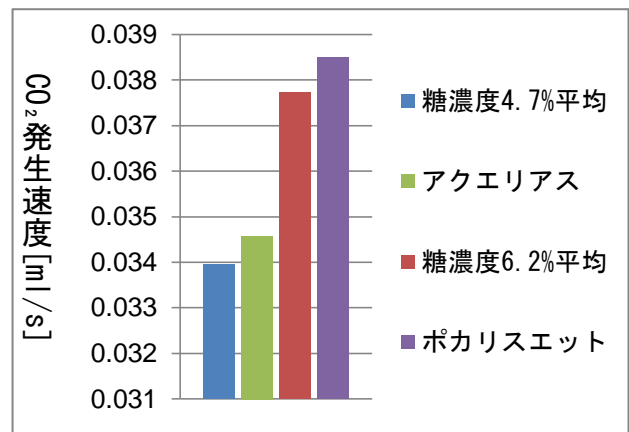


グラフ II

発酵速度 (=CO₂発生速度) が一定となった時の発酵速度はグラフ II のようになった。

ここで、糖濃度 4.7%、6.2%での発酵速度の平均、アクエリアス、ポカリスエットでの発酵速度をまとめるとグラフ III のようになった。

このように、アクエリアスの糖濃度が 4.7%、ポカリスエットの糖濃度が 6.2%であることから、同じ糖濃度ではほとんど発酵速度は同じとなった。このことと、昨年までの研究で分かった、糖濃度によって発酵速度が異なることから、溶液 B の pH 値が同じであれば、酵母を、ジュースを用いて発酵させた場合の発酵速度と糖を用いて発酵させた場合の発酵速度を比較することによってそのジュースの糖濃度を求めることができると考えた。



グラフ III

4. 反省・課題

今回の研究では、用いたジュースの種類と、糖濃度の条件の種類がそれぞれ 2 種類のみであったため、今後は実験条件の数を増やして、より研究の結果の信憑性を高めていく必要があると考える。

また、今回はそれぞれの実験ごとに 1 種類の糖しか用いていなかったが、実際のジュースには複数種の糖が含まれているため、複数種の糖を混合して作った溶液 B を用いた場合の結果も調べる必要があると考える。

化学

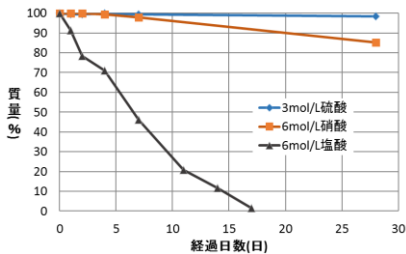
金属アルミニウムの塩基性での反応 III

兵庫県立明石北高等学校 化学部
 2年長谷川 数正
 1年河村 航希, 中村 直暉
 森 夏規, 山崎 一至

1. 動機及び目的

一昨年、昨年と、金属アルミニウムについて実験を行い、教科書の「アルミニウムは酸とも強塩基とも反応する。濃硝酸とは不動態を作る。」とは異なり、実際には、「酸は塩酸以外は反応性が小さい。塩基は種類によらず弱塩基とも反応する。」ことを実験結果とともに報告してきた。その中で、酸については、28日間の長期実験を行い、アルミニウム粒の質量減少から25°Cでは硫酸・硝酸は非常にゆっくり溶解することを報告した。

しかし、塩基性については、24時間後の質量減少は報告したが、長期実験の結果を示すことが



同じ[H⁺]の酸による長期実験

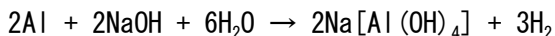
できなかつた。その理由は、右の写

真に示すように、2~3日後から試験管壁やアルミニウム粒表面が白くなってしまい、アルミニウム粒の質量減少=反応とは言えなくなってしまったからである。そこで、塩基性で長時間おくと試験管壁やアルミニウム粒表面が白くなる(以下、白色固体と呼ぶ)現象について実験を行なうこととした。

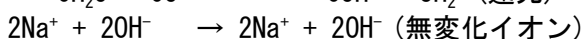
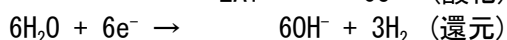
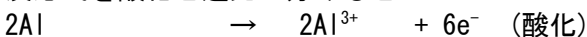


仮説 塩基性で長時間アルミニウムを入れておくとアルミニウム表面やガラス壁に付着する白色固体は、水酸化アルミニウム Al(OH)₃ である。

教科書では、アルミニウムと塩基(NaOH)との反応は、以下の化学反応式で示されている。



しかし、Na[Al(OH)₄]は水溶性であるので、この反応式では沈殿は生じない。上記反応式の 2Na[Al(OH)₄] を 2Na⁺ + 2Al³⁺ + 8OH⁻ として上記の反応式を酸化と還元に分けると



となる。この反応式において、酸化されたアルミニウムから電子を受け取って還元されているのは

水である。アルミニウムは塩基(NaOH)と反応していない。単純にアルミニウムと水の反応は、常温では起こらないが 2Al + 6H₂O → 2Al(OH)₃ + 3H₂ と書ける。そこで、塩基性下で水酸化アルミニウムが生じているのではないかと考えた。

2. 実験方法

昨年同様、純度 99.9% の試薬のアルミニウム粒を用い、ニッパで 0.1~0.2g に切断して用いた。研磨しなくても反応は始



まるので、表面の研磨はしていない。また、常温での反応として実験するため、昨年同様に 25°C の恒温水槽を用いた。

アンモニアは揮発性があるので、試験管での長時間実験ではゴム栓を用いた。

3. 結果と考察

実験 I

どのような条件のときに試験管が白くなるのかを調べるため、濃度を変えた水酸化ナトリウム水溶液とアンモニア水を用い、7日間放置して、変化を調べた。液量は 20mL、アルミニウム粒は約 0.15g のものを用いた。

水酸化ナトリウム水溶液

mol/L	6.0	3.0	2.0	1.0	0.50
変化	アルミニウム粒は溶けきつた。試験管壁は透明。				粒は残ったが透明
mol/L	0.20	0.10	0.050	0.020	0.010
反応	アルミニウム粒表面・試験管壁ともに白くなった。				

アンモニア水(濃アンモニア水 15mol/L)

mol/L	15	10	5.0	4.0
反応	粒は残ったが透明	アルミニウム粒表面・試験管壁ともに白くなった。		
mol/L	3.0	2.0	1.0	0.50
反応	アルミニウム粒表面・試験管壁ともに白くなった。			

水酸化ナトリウム水溶液は高濃度ではアルミニウム粒がすべて溶解し、濃度が小さいと白くなった。アンモニア水は、濃アンモニア水以外ですべて白くなった。白色固体が生じるのは水酸化物イオン濃度が比較的小さいときである。

実験 II

試験管内壁に付着した白色固体はかなり硬く、葉さじでこすってもなかなかとれない。しかし、白色固体を集めないと、白色固体が水酸化アルミニウムであるという仮説を確認する実験ができない。

そこで、削り取るのに力が入る試験管の外壁に白色固体を付着させればよいと考え、ビーカーに試験管を詰めて並べ、ビーカーと試験管のすきまに塩



基溶液を満たし、小さく切断したアルミニウム粒をビーカーの底に入れた。試験管が浮かないように、試験管内には水を入れた。さらに、平面ガラスで白色固体が付着する表面積を広げるため、顕微鏡用のスライドガラスを試験管のすきまに入れて、恒温槽内で長時間(10日程度)放置した。ビーカーは300mL、アルミニウム粒は合計で約3g分を用いた。濃度は、試験管への付着が比較的多かった濃度として、NaOHは0.10mol/Lを、NH₃水は2.0mol/Lを用いた。その結果、試験管外壁、スライドガラス表面、ビーカー内壁に白色固体が付着した。よく水洗いし、乾燥後、



NaOH水溶液の11日後

スパーテル(金属製へら)で表面の白色固体を削りとり、NaOHでは1回の実験で合計1~1.5gの白色粉末を得た。アンモニア水は付着量が約0.05gとかなり少なかったため、以降はNaOHで白色粉末を作って実験を繰り返した。



実験Ⅲ

水酸化アルミニウムの用途を調べると、200~350℃で $2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ の反応で分解して水を生じるため、不燃紙(自己消火する紙)の充填に用いられている。そこで、白色固体が高温でこの反応が起こるかどうかが、ルツボに乾燥した粉末を入れて加熱した。100%反応の理論値は $2\text{Al}(\text{OH})_3$ (式量156) \rightarrow Al_2O_3 (式量102)で65.4%への質量減少である。実験は白色固体と試薬の水酸化アルミニウムで同条件で行った。

Ⅲ-1 バーナーとマッフル炉で10分加熱

	理論値	白色固体	試薬 Al(OH) ₃
%	65.4	66.9	67.0

Ⅲ-2 電気炉(800℃)で4時間加熱

	理論値	白色固体	試薬 Al(OH) ₃
%	65.4	69.3	69.9

実験Ⅳ

教科書には、「水酸化アルミニウムは酸にも強塩基にも反応して溶ける」との記述があるが、実際に

塩酸や水酸化ナトリウム水溶液に白色固体を入れてもほとんど変化が見られない。試薬の水酸化アルミニウムでも同じである。そこで、siyaku.comの水酸化アルミニウムの性質概要を確認すると、「水に溶けにくく、濃塩酸や濃硝酸、水酸化ナトリウム溶液に溶解する(加熱溶解)」とある。そこで、水酸化ナトリウム水溶液、塩酸各10mLに白色固体と試薬の水酸化アルミニウムを0.050gを入れ、60℃の湯浴と25℃の恒温槽とで変化を確認した。60℃で溶け終わるまでの時間

	6mol/L NaOH	6mol/L HCl	濃塩酸
白色固体	31分	91分	19分
試薬 Al(OH) ₃	17分	71分	17分

25℃・6mol/L NaOH, 6mol/L HCl, 濃塩酸とも2日後でもどちらもすべて溶け残った。

考察

実験Ⅲ・実験Ⅳの結果より、白色固体と試薬の水酸化アルミニウムはほぼ同じ性質といえるので、白色固体は水酸化アルミニウムであるという仮説は正しいと考えている。また、実験ⅠでNaOHの高濃度(0.50mol/L以上)では白色固体が生じず、また、薄い溶液でも、白色固体が生じ始めるのは2~3日後であることから、アルミニウムの塩基性での反応は以下のものであると考えている。

- ・まず、アルミニウムは塩基性で溶ける。
 $2\text{Al} + 2\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3\text{H}_2 \cdots \textcircled{1}$
- ・次に、OH⁻が多量にあるときは溶けてしまうが、OH⁻が少なくアルミニウムが残っているときは、
 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{OH}^- \cdots \textcircled{2}$
 の反応により白色のAl(OH)₃がガラス壁等に付着する。
- ・付着するAl(OH)₃は①→②で増え続ける。

反応容器全体で見ると、①+②×2により、
 $2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2$ となり、OH⁻は反応式の中に出てこないことから、水酸化イオンOH⁻は反応を助ける触媒と考えられる。

今回の実験から、昨年、教科書の「アルミニウムは強塩基と反応する」の記述は「弱塩基とも反応する」のが正しいと報告したが、それも誤りで、「アルミニウムは塩基性で水と反応する」とするのが正しいのではないかと考えている。

4. 今後の課題

常温の25℃で実験を続けてきたが、温度を変えるとどうなるかなどさらに実験を進めていきたい。

参考文献

- 40・41 回兵庫県総合文化祭自然科学部門論文集
- 理化学辞典第5版(岩波書店 1998)
- 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)
- tomo-e.co.jp(巴工業株式会社)
- siyaku.com(富士フイルム和光純薬株式会社)

化学

様々な化学物質による除菌効果の検証

兵庫県立加古川東高等学校 自然科学部化学班
2年 石岡晃大, 坂本泰新, 佐藤玲桜,
土岐雄人, 縄間涼祐, 藤本ほのか,
松田萌夏, 萬代咲稀
1年 大西千陽, 古藤千寛

1. 動機及び目的

我々は昨年、二酸化塩素分子についての除菌効果の検証を行った。そのときに二酸化塩素分子を使用した製品の効果を調べたが二酸化塩素分子のみの効果かどうかはわからなかった。それを受けて今年には二酸化塩素分子以外にも除菌効果のある $I_2 \cdot KI$ 、 C_2H_5OH 、 $NaClO_2$ を使用して安価で安全な除菌方法の確立をすべく研究をした。

2. 方法

○使用した薬品

$NaClO_2$ (0.050mol/L), $I_2 \cdot KI$ (0.050mol/L)
 C_2H_5OH , H_2O (蒸留水)

○実験器具

マイクロピペット, ビーカー, ガラス棒,
デジタル温湿度計

※ビーカー, ガラス棒, マイクロピペット
のチップはオートクレーブで滅菌済み

(実験 1)

菌を集めるために蓋を開けた寒天培地を教室に置き、7 時間後に蓋を閉めた。 $NaClO_2$ 、 $I_2 \cdot KI$ 、 C_2H_5OH (0.050mol/L)、 H_2O をマイクロピペットで 0.40mL とり、それぞれ 3 個の培地につけ、蓋をしめた。

合計 12 個の寒天培地を逆さまにして、72 時間培養させた。

(実験 2)

実験 1 と同様に菌を集め、蒸留水以外の 3 種類の溶液 (C_2H_5OH の濃度は 70%) 2 種類ずつをビーカーに 1:1 になるように入れ、ガラス棒で混ぜた。それらの溶液 0.4mL をマイクロピペットでとり、それぞれ 2 個の培地につけた。また、3 種類の溶液を 1:1:1 で混ぜ合わせ、同様に培地につけた。

合計 12 個の寒天培地を逆さまにして、96 時間培養させた。

(実験 3)

実験 2 の結果を踏まえ、 C_2H_5OH (濃度は 70%) と $I_2 \cdot KI$ の混合溶液の体積比を変えた液体 0.4 mL をマイクロピペットでとり、それぞれ 2 個の培地につけ、蓋をしめた。

合計 16 個の寒天培地を逆さまにして、72 時間培養させた。

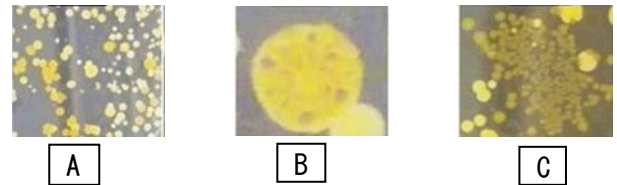
なお、(実験 2) と (実験 3) においては、参考程度ではあるが、培地の数をそれぞれ 1 個にして (実験 1) と同様の実験も行った。

また、コロニーは、目視可能なおおよそ円形のものとして 1 個のコロニーとした。コロニー同士の一部または全部の重なりの場合は複数個あるとはカウントせず、一個のコロニーとみなして数えた。

3. 結果と考察

(実験 1) ~ (実験 3) において、図 1 のようなコロニーが観察された。表 1~3 はそれぞれに見られたコロニーの数を調べたものである。なお、表 2, 3 におけるコロニーの数は、コロニー A, B, C の数を合計したものである。

図 1 観察されたコロニー

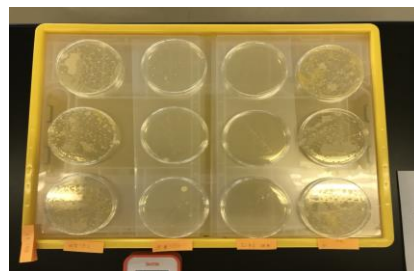


<実験 1>

表 1 コロニーの数

薬品名		A	B	C	その他
C_2H_5OH	①	284	26	0	0
	②	270	0	300	0
	③	245	22	0	1
$NaClO_2$	①	59	0	0	0
	②	46	0	0	0
	③	35	0	0	0
$I_2 \cdot KI$	①	0	0	0	0
	②	0	0	0	0
	③	0	0	0	0
H_2O	①	335	0	0	0
	②	235	7	95	1
	③	327	0	0	0

図 2 培地の様子 (左から C_2H_5OH , $NaClO_2$, $I_2 \cdot KI$, H_2O)



<実験 2>

表 2 コロニーの数

薬品名		コロニーの数
C ₂ H ₅ OH		18
NaClO ₂		97
I ₂ ・KI		0
H ₂ O		164
混合		コロニーの数
C ₂ H ₅ OH × NaClO ₂	①	126
	②	138
NaClO ₂ × I ₂ ・KI	①	46
	②	15
I ₂ ・KI × C ₂ H ₅ OH	①	0
	②	0
C ₂ H ₅ OH × NaClO ₂ × I ₂ ・KI	①	18
	②	2

<実験 3>

表 3 コロニーの数

	体積比		コロニー
C ₂ H ₅ OH : I ₂ ・KI 混合液	5 : 1	①	1
		②	1
	5 : 2	①	0
		②	1
	5 : 3	①	0
		②	0
	5 : 4	①	0
		②	1
	1 : 1	①	2
		②	1
C ₂ H ₅ OH		①	2
		②	0
I ₂ ・KI		①	0
		②	0
H ₂ O		①	7
		②	5

図 3 培地の様子(実験 2)

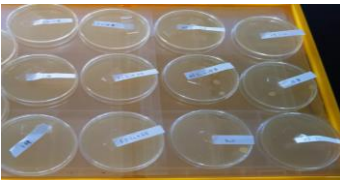
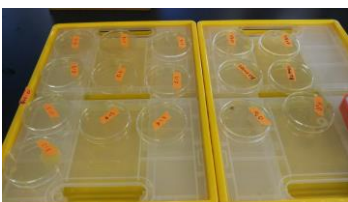


図 4 培地の様子(実験 3)



<考察>

実験 1 ではモル濃度を統一してそれぞれ一種類ずつ実験を行った。そのため C₂H₅OH は除菌に適する濃度(一般的に 70~80%)よりも低い濃度であったことにより、除菌効果があまりなかった。加えて、それぞれ除菌できなかった菌のコロニーの種類や数の違いから溶液を混合させることで除菌効果が高まるかを実験 2 で観察した。NaClO₂ を混ぜるとそれぞれの溶液一種類のときより菌のコロニーの数が多く、これは実験中に何らかの反応が起こったのではないかと考察した。

実験 2 の結果から C₂H₅OH のみの培地はコロニーがあったが、C₂H₅OH と I₂・KI の混合液にはコロニーがなかったことが分かった。

これより実験 3 では C₂H₅OH に I₂・KI をかける割合を変えて、C₂H₅OH に I₂・KI をどれほど混合させると高い除菌効果が得られるか検証した結果、体積比によってコロニーの数にばらつきがみられた。実験 1、2 でコロニーの発生を抑えていた KI・I₂ 液の混合した割合を大きくすることで段階的に除菌効果を検証したが、KI・I₂ 液の割合とコロニーの数に正の相関がみられなかったことから、C₂H₅OH と KI・I₂ でも反応がおり、除菌効果を打ち消しあっている可能性が考えられる。実験に用いた C₂H₅OH と KI・I₂ 混合液は加熱を行ってはいないためヨードホルム反応は起こらず、別の反応が関係している可能性がある。

4. 反省と課題

今後は C₂H₅OH と I₂・KI がどのように反応しているのか、研究を続けていきたい。

NaClO₂ が他の液と混合することで除菌の効果を打ち消しあったメカニズムについて調べたい。

今回の実験では検証に用いた培地の数が少なく、信頼のあるデータが得られなかった。データの数を増やし、用いる液による菌の繁殖具合について比較したい。

繁殖した菌の種類が特定できず、菌と実験に用いた液との相性を観察できなかった。また、コロニーの数からそれぞれの液の除菌効果を調べたが、コロニーの大きさがそれぞれ異なっていたことから、菌の種類と発生したコロニーの大きさ、場所を観察し、画像解析で比較することで除菌効果を検証したい。

5. 参考文献

日本食品洗浄剤衛生協会

<http://shokusen.jp>(2018年7月18日)

化学

紫キャベツで紫外線予防?!

兵庫県立神戸高等学校
自然科学研究会化学班
2年氏田彩花

1. 動機及び目的

紫キャベツに含まれる青紫色の色素はアントシアニンと言われる。アントシアニンは植物の花または果皮などに含まれる色素である。酸性では赤色、中性では紫色、塩基性では緑色に変化する。そのため酸・塩基指示薬としても知られている。

紫キャベツ等の植物は日光を浴びると紫外線を防御するため、アントシアニンを細胞内に作り出すと言われている。紫キャベツの紫外線吸収物質（アントシアニンなど）を調べることにより、私たちの皮膚を紫外線から守る化粧品などに応用できるのではないかと考え、研究することにした。

[仮説]

1) 紫キャベツの葉には、紫外線を吸収する物質が存在する。

そうであれば、紫キャベツの成分を抽出し、分離することで紫外線を吸収する物質を単離、同定できるのではないかと考えた。

2) 日光に当てた紫キャベツの方が、紫外線を吸収する物質が多い。

そうであれば、紫キャベツの葉の中で、内側の葉にはアントシアニンが少なく、外側の葉ほどアントシアニンの含量（濃度）が高いだろう。また直射日光を当てた葉と日光を当てなかった葉を比べると、日光に当てた方が多くのアントシアニンを含んでいるだろう。もし、そうであれば、このことを利用して、より多くの紫外線吸収物質を得ることができるとも考えられる。

※蛍光を示す仕組みは次の通りである。

物質に光を照射した時に、その物質が光エネルギーを吸収し、一部は熱エネルギーに変換され一部が吸収した光より長い波長の光として放出される。この現象を蛍光という。

つまり、紫外線を照射して、蛍光を発したということは、紫外線を吸収している証拠である。

2. 方法と結果

2-1. 紫キャベツの抽出条件の検討

抽出部分、抽出溶媒、抽出時間を検討した。様々な条件で実験を行なった結果、以下の抽出

条件を用いることにした。

表 1. 抽出条件

抽出部分	最も外側の葉
抽出溶媒	エタノール
抽出時間	1～3日

市販の紫キャベツの葉 5.0 g に対し、エタノール 15 mL を加えた。紫キャベツの葉はゴム手袋をした手で約 2 cm 角にちぎり、褐色ガラス瓶に入れ、冷蔵庫内に静置し、1～3 日間抽出。抽出後は葉を取り除き、抽出液だけを冷蔵庫で保存した。

2-2. 紫キャベツの紫外線吸収物質の分離

紫外線吸収物質の分離には、薄層クロマトグラフィー (Thin Layer Chromatography、以下 TLC と略す) を用いた。

表 2. TLC 条件

薄層板	シリカゲル 60 Å 蛍光剤入り (Whatman)
展開溶媒	ブタノール/酢酸/水 (4:1:1)
検出方法	紫外線 (365 nm) 照射

2-2-1. 紫外線吸収物質の存在確認

紫キャベツの色素は 2-1. の抽出条件を用い、表 2 の TLC 条件を用いて分離した。

紫外線を当てると、8 つスポットがあらわれた。そのうち、Rf 値が 0.13、0.19、0.21 のスポットが青白色の蛍光を示し、紫外線吸収物質の存在が確認できた (図 1)。

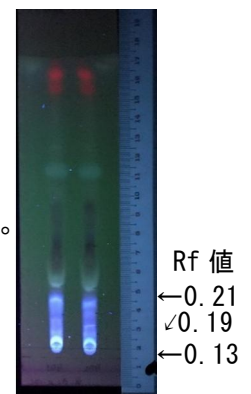


図 1

2-2-2. 紫外線吸収物質の分離

紫外線吸収物質の存在が確認できたので、次は TLC 板に大量にスポットし、表 2 の TLC 条件で分離を試みた。

その結果、2-2-1 と同じ Rf 値 0.13、0.19、0.21 のスポットが得られた (図 2)。各々スポット A、B、C とした。

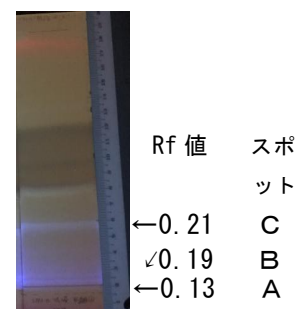




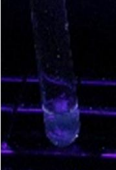
図 2

2-2-3. 紫外線吸収物質の単離

青白色の蛍光を示したスポット A、B、C の単離を試みた。

2-2-2 の TLC 板に紫外線 (365 nm) を照射し、青白色蛍光を示すスポットの部分 TLC 板からシリカゲルごとかきとった。その粉末にエタノールを加え、抽出した。その後、グラスフィルターを用い真空吸引ろ過をし、表 3 に示すように 3 つのスポット A、B、C を単離することができた。

表 3. 各スポットの蛍光の様子

スポット	A	B	C
			
Rf 値	0.13	0.19	0.21
蛍光	最も強い	強い	弱い

2-3. 日光を当てて紫外線吸収物質を増やせるか

紫キャベツの抽出条件の検討の際に、昨年行った純水での抽出実験において、紫キャベツの様々な部位の差異を調べた。その結果、最も外側の葉が他の部位より吸光度が高かった。このことから、日光によく当たっている部分のほうが紫外線を多く吸収している、つまりアントシアニン濃度が高いと考えられる。

そこで、よりたくさんアントシアニンを得るために、直射日光に当てると紫外線吸収物質が増加するのではないかと考え、以下の実験を行った。

直射日光に当てた紫キャベツの葉 3 枚と日陰で放置した紫キャベツの葉をそれぞれ 2-1 の抽出条件でエタノール抽出し、吸光度を測定した。日光には 3 時間 15 分当て続けた。結果は以下のグラフに示す。

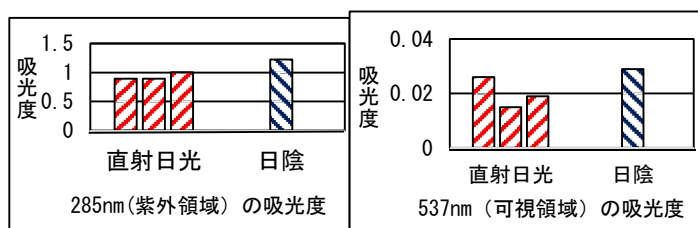


図 3. 日光照射による紫外線吸収物質の吸光度の比較

結果は、日陰に放置した紫キャベツの方が日光に当てた紫キャベツの葉より紫外線吸収物質の吸光度が高かった。

3. 考察

3-1. 紫外線吸収物質の存在について

紫キャベツの葉には、紫外線を吸収する物質が存在すると仮説を立て、2-2. の実験を行った。

その結果、紫外線照射で蛍光を発したことから、紫キャベツに紫外線吸収物質が存在することが明らかにできた。また、TLC を使って、紫外線を吸収する物質 3 種の存在を確認した。さらに、エタノールで抽出、単離することができた。

3-2. 日光照射の影響について

日光に当てた紫キャベツの方が、紫外線を吸収する物質が多くなると仮説を立て、2-3. の実験を行った。

図 3 の結果は予想に反して、日光に当てた紫キャベツの葉は、日陰に放置した紫キャベツより紫外線吸収物質の吸光度が低かった。

なぜ、この結果となったのか、次の仮説を立てた。

1) 日光に当てていた間に紫外線吸収物質を合成していたが、紫外線による分解の速度の方が大きかった。この場合、日光に当てたあと、しばらく時間をおくと、紫外線吸収物質の合成が進み、増えるかもしれない。または、日光に当てる時間をもっと短時間にすると、紫外線吸収物質が増えるかもしれない。

2) 日光に当てても紫外線吸収物質は増えないのかもしれない。この場合は、日光に当てる時間を変えても、日光に当てた後の時間を変えても紫外線吸収物質は増えているだろう。

3) 使用した紫キャベツの葉が古くなっていて、代謝速度が小さくなっていったかもしれない。今後、できるだけ新鮮な葉を使って実験を試みたい。

4. 反省と課題

1) 2-3. で使用した紫キャベツの葉は日光に当てた葉と日陰に放置した葉を別々の葉で実験し吸光度を測定した。そのため、紫キャベツの個体差によって紫外線吸収物質量が違っていた可能性がある。今後、紫キャベツの試料数を増やし、日光照射時間などの実験条件を検討する。

2) 紫外線吸収物質が、直射日光下で分解してしまわないか、紫外線強度と照射時間とをデータロガーを使って、どのような経時変化をするかを調べて、化粧品などに応用できるか検討する。

参考文献

大沢 良子、桑野 和民、関山 教子、津久井 亜紀男、三田村 敏男、赤キャベツのアントシアニン色素について、東京家政学院大学紀要 16、31-35、(1976)

化学

糖のカラメル化と還元性には関係があるのか

兵庫県立宝塚北高等学校 化学部
2年 高津舞衣 丸田裕介

1. はじめに

近年、食品に対する安全志向が高まり、食品添加物などの危険性を懸念する人が増加している。糖のカラメル化産物に対しても危険性を懸念する情報がインターネット上で多数みられるが、その中には科学的に考えにくいものもある。しかしカラメル化については身近な反応にも関わらず、詳しい反応経路は解明されていないため危険性を完全に否定できない。これまで私たちはカラメル化についてスクロースを加熱するとグルコースとフルクトースに分解されること、グルコースとフルクトースのカラメルは同じ色でも構成成分の組成が異なることなど¹⁾を報告した。今回は、特に糖のカラメル化の初期反応を糖類の構造の違いに注目した研究について報告する。

2. カラメルの調製と TLC の方法について

(1) 使用した糖 (以下 [] 内の様に略記する。)

二糖 スクロース[Suc], マルトース[Mal]
トレハロース[Tre], ラクトース[Lac]
単糖 グルコース[Glc], フルクトース[Fru]
マンノース[Man], ガラクトース[Gal]

糖アルコール
ソルビトール[Sor], キシリトール[Xyl]

(2) カラメルの作製

各糖の結晶 0.50g をアルミホイルにのせ、ホットプレートで常温から 260°C まで加熱し、加熱前[前], 全体的に変色した時[中], 色が変わらなくなった時[後], に分けてそれぞれで回収した(図 1)。また全体的に変色するまでの時間を測定し、Glc の時間を基準として比較した(図 3;カラメル)。



図 1 Glc と Fru の加熱時の変化

(3) 糖溶液及びカラメル溶液の調整

(2) で作製したカラメル化産物を 10mL の水, CH₃OH, C₂H₅OH のいずれかに入れ、一晩静置した。

(4) 薄層クロマトグラフィー法[TLC]

TLC Silica gel 60 F₂₅₄ (Merck 社) で、展開溶媒 CH₃OH : CHCl₃ = 1 : 9 で分離した。検出は 254nm の吸収の有無を確認後、フェーリング液やジフェニルアミン・アニリン試薬[DPA] (ジフェニルアミン/アニリン/アセトン/リン酸²⁾) をスプレーで吹き付けた後、ホットプレートで加熱した。

3. 実験と結果

実験 1 各糖のカラメル化

私達の先輩は以前、糖によりカラメル化の色が異なることを報告した³⁾。そこで 10 種類の糖類の加熱産物の違いを調べるため各糖のカラメル水溶液を TLC により分離した。その結果、糖アルコール以外のすべてのカラメル化産物で 254nm の吸収を持つスポット X が観察された(図 2)。

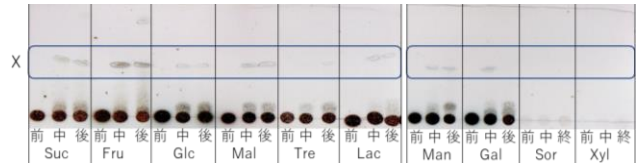


図 2 カラメル化産物の TLC (DPA 検出)

同じ Glc 2 分子からなる糖のうち還元性がある Mal は Glc とほとんど同じタイミングでカラメル化が起こる。還元性がない Tre は他の糖に比べて変色が遅かったが、カラメル化産物はベネジクト反応を示した。また糖アルコールである Sor, Xyl については速やかに融解したが、1 時間以上加熱しても変色しなかった。(そのため図 2 で Sor, Xyl については、すべて融解したとき[中], 1 時間以上加熱した後[終]とした。)

実験 2 各糖による還元反応の起こりやすさ

単糖及び糖アルコールの水溶液 0.50mL に 1M 硫酸 0.50mL, 水 0.50mL を加えた後、2.0x10⁻²M KMnO₄aq 0.50mL を加えてよく振り、色の変化を動画で撮影し、赤紫色から無色になるまでの時間を測定した(図 3;KMnO₄)。その結果、カラメル化の起こりやすさと反応の起こりやすさに関係は見られなかった。これは塩基性にするため希硫酸を Na₂CO₃ 水溶液に変えた条件でも同様であった。

実験 3 各糖の濃硫酸による脱水のされやすさ

単糖及び糖アルコールの結晶 0.25g に濃硫酸 0.50mL を加えてその変化の様子を動画撮影した。その結果、カラメル化の起こりやすさや色と脱水反応の速さの関係が一致した(図 3;濃硫酸)。

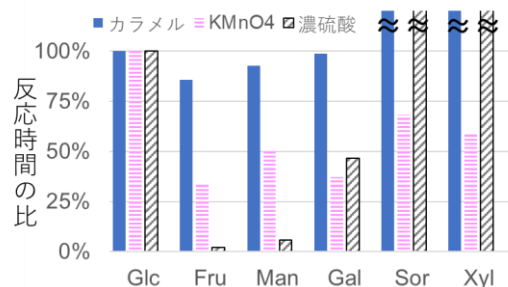


図 3 各反応にかかった時間(Glc を 100%とする)

実験 4 5-Hydroxymethylfurfural [HMF]の分離

共通のスポット X は紫外に吸光を持つことなどを参考に文献から HMF ではないかと考えた。そこで Suc, Glc, Fru 1.0g 及び Glc 0.5g と Fru 0.5g

を混合したものを(2)と同様に作製したカラメル化産物に、10mLのCHCl₃を加え一晩置いた。その後、上清を取り除き、10mLのCH₃OHを加え一晩置いた。その上清を回収し溶媒をすべて蒸発させたのち、1mLのCH₃OHに溶解させシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにかけた。その後CH₃OH:CHCl₃=1:19の条件で溶出したものを乾燥させ甲南大学甲元教授に依頼し¹H-NMRの測定していただいた。その結果、どのサンプルにもHMFが含まれていることが分かった。

実験5 単糖のカラメル化産物の比較

単糖と糖アルコールのカラメル化産物のC₂H₅OH抽出液1.5μLをTLCで分離し検出した(図4)。またスポットXの強度をImageJで測定し、実験4で得た粗精製物(*)と比較した(図5)。

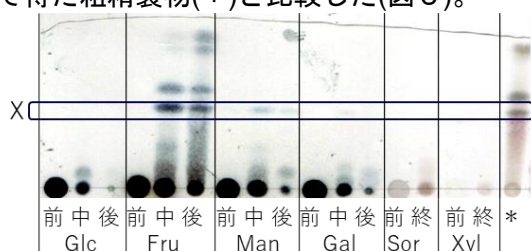


図4 カラメル-C₂H₅OH抽出物のTLC(DPA)

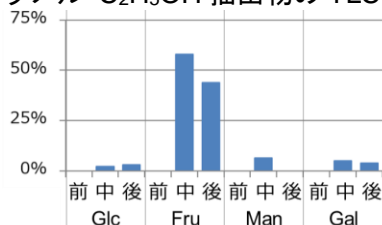


図5 各糖のC₂H₅OH抽出物中のXの存在比

4. 考察

【1】糖のカラメル化にはアルデヒド基もしくはヒドロキシケトン基が重要である

還元性を持つMalよりも還元性を持たないTreは他の糖に比べて変色が遅かったことや、Treのカラメル化産物はSuc同様¹⁾、還元性を持つことからカラメル化には還元性が重要であると考えた。さらに、アルデヒド基を持たない糖アルコールが長時間加熱しても褐色にならなかったことから還元性の強い官能基が必要であると考えられる。

【2】糖のカラメル化の起こりやすさと還元反応の起こりやすさには関係がない

そこで還元反応とカラメル化の起こりやすさに注目した。カラメル化産物は酸性であるが、酸性下での各糖の還元反応の起こりやすさとカラメル化の速さや色については関係性が見いだせなかった。文献によるとFruを加熱すると脱水反応によりHMFが生成することと、HMFのアルデヒド基は1位の炭素原子に由来する^{4,5)}とある。そのため濃硫酸による脱水反応の速さとカラメル化の起こりやすさと色には強い関連性が見られたと考えら

れる。これらのことからカラメル化の起こりやすさは脱水反応の起こりやすさに依存し、この脱水反応には間接的に還元性を持つ部位が関与している可能性が高い。これはケトース(Fru)がアルドース(Glc, Man, Gal)よりも強く脱水反応が起こることからも示唆される。

【3】HMFが生じる速度がカラメル化の起こりやすさと色に影響している

ケトースとアルドースで共通しているスポットがXだけであったことからいずれの糖のカラメル化もX以降は共通経路を辿る可能性が高い。実験4からXはHMFと推定される。またアルドースについてはこのスポットXの量と全体的に変色するまでの進行速度はほぼ一致している。

HMF自身は黄色で酸化されると褐色になることが知られている。FruはHMFの生成速度がアルドースに比べ大きいため、すぐに褐色化しそれ以降の高分子化も早いと考えられる。またアルドースの中でもManは他に比べると褐色化が早いこれも他に比べると変色時のHMFの量が多いことから説明できる(図5)。これはQuintasらの提唱するカラメル化経路⁴⁾とも矛盾しない。

以上のことから、「カラメル化には還元性を持つ部位が必須だが、還元反応の起こりやすさは関係がない」及び「各糖のカラメルの変色にかかる時間は脱水反応とそれによるHMFのできやすさによる」ということが分かった。また、これらの反応はわずかな立体構造の違いによるものであると考えられる。

5. 今後の課題

HMF前後の反応経路をより詳しく調べるためにそれらの精製方法の検討と構造解析を行いたい。

6. 参考文献

- 1) 福岡美海, 高津舞衣「スクロースのカラメル化はどのようにすすむのか」, 2018 信州総文祭 自然科学部門論文集(2018)
- 2) 長谷川成子「薄層クロマトグラフィーによる3種の糖質分析に関する研究」東海学園大学(1970)
- 3) 水田千尋, 新谷美波「糖類を定性的かつ簡単に判別できるか」(化学と生物 Vol. 56 No. 2), 日本農芸化学会(2018)
- 4) Mafalda Quintas 他, 「Multiresponse modelling of the caramelisation reaction」, Innovative Food Science & Emerging Technologies(2007)
- 5) 中野政弘, 津坂伸幸「新版 食品の化学」大日本図書(1975)

7. 謝辞

本研究を進めるにあたり県立神戸高校と甲南大学甲元一也教授よりご支援いただきました。