

大阪府立大手前高等学校

2011 年度
サイエンス探究
研究報告書

目次

生物分野

1. 細胞融合
倉橋聡司 小林純也 中原純也 新居田泰大 三木康平
2. 酵母菌によるアルコール発酵
板井拓也 田中悠貴 林宏樹 松浦昂紀 葭原啓太
3. ～魅力的～タテジマフジツボ
篠崎佑介 園山拓 高石実里 田北祐幹 多田隼人
4. カビ PAN!!
窪村有紗 河内山彩夏 佐藤加奈子 中島静香 松本涼
5. モジホコリカビ
上野弘樹 岡橋啓太郎 勝浦知也 小林希実 土居将之

化学分野

1. 身の回りのものを用いた腐敗の抑制
岩井酉樹
2. 身近な物質を使用した切り花延命剤の開発
中川幸大 内藤翔太 西川亮
3. 重水
池田拓矢 角田惟緒 木公誠也 橋本涼平 山下勇紀
4. 水の浄化
田中冬樹 日弁和輝 吉武倫太郎
5. 植物染料による染色
荒木麻里 磯谷愛理 田中はつみ 坂東優香
6. 金と王水の関係
岡崎修平 狩場友治 中原聡志 和田有丞
7. 燃料電池の電解質溶液による性能への影響
今井啓登 前田拓也
8. すいしつちょうさ
藤原怜子 三宅綾香
9. プールの塩素
梶原千裕 小林智美
10. 各種プラスチックの合成
岡田優衣 川原崎聡子 田中真理 前川麻里子 松尾彩華 萬代由莉恵

11. 合成香料の劣化の研究

片岡優佳 清水里奈 富田依利 謝瀟葦

物理・情報分野

1. 熱効率

伊藤琢斗 金治正樹 村田翔平

2. 白色溶液による光の散乱

木下貴之 楠川裕志 芝本優平 藤川侑

3. 強磁性体における自発的対称性の破れのモデル化

近藤裕也

4. コンピュータによる表情の認識

江頭健人 大仲浩徳 田邊舟 谷大蔵 長澤雄二

5. CPU を創ろう

石井洋晶 内田尚見 大島香織 黒島大樹 坡山直樹

数学分野

1. 数のスパイラル -spiral of numbers-

野島伝太 室谷岳寛

細胞融合

倉橋聡司 小林純也 中原純也 新居田泰大 三木康平

1. 緒言

現在、植物の品種改良には遺伝子の存在は欠かせない。巷でよく聞く遺伝子組み換え食品などというのは、その代表例である。しかし、現在はほとんど聞かないが、一昔前、研究者たちの興味を一心に集めていた植物の品種改良法がある。それこそが「細胞融合」である。こちらは遺伝子に関する研究とは一味違う。植物細胞にある操作をして、プレパラートの上で引っ付けるだけで文字通り細胞が融合してしまうのである。かつての研究者たちは融合した細胞を培養、新たな植物体作りに励んでいた。ジャガイモとトマトを融合させたポマトがその例である。しかし、彼らは行き詰った。彼らの研究において、彼らが目指した理想の植物体はできなかったのである。そしてこの細胞融合は、数年前に研究され尽くし、そしてほとんど終わったかに見えた。しかし私たちはこの研究を終わらせなかった。過去の賢人たちができなかった細胞融合による究極の植物体の誕生。それが我々の目標となったのである。我々はアロエとニンジンの細胞融合による新植物「キャロエ」の創造を最終目標とした。無謀な挑戦であることはわかっていたが、この実験を試みることにした。実験の方針としてはまず植物はそのままではもちろん融合しないので、植物細胞を「プロトプラスト」という状態にすることからはじめた。プロトプラストとは、植物細胞から細胞壁を取り除いた状態のものを言う。我々は酵素として用いるセルラーゼ・ペクチナーゼ etc...の濃度や、植物体として用いる部分の体積、温度などなどさまざまな比較をおこない、最も効率的かつ多量にプロトプラストを得る方法を研究した。ニンジンとアロエを植物として選んだ理由は、これらのプロトプラストの収量がほかの植物と比べて多いからである。次に、我々は融合した細胞の培養をする実験を試みた。学校内の限られた設備の範囲で可能であるのかはなはだ疑問であったが我々はめげずにさまざまなアプローチを試みた。

高校生がする実験としては細胞を融合させるまでで終わるのが普通である。しかし、融合した細胞の培養、および植物体への夢まで膨らませたのが我々の実験の大きな特徴である。結果はどうであれ、新たな植物体「キャロエ」へとひた走った記録をしっかりと見ていただけると、幸いである。

2. 実験手順

① プロトプラストの形成

1. ニンジンの形成層、アロエの葉肉を包丁で2mm角、1mm角に切り、2.0gずつ量りとり。
2. セルラーゼ（キシダ化学株式会社、特級）2.0g マンニトール（キシダ化学株式会社、特級）11g ペクチナーゼ（キシダ化学株式会社、特級）0.20g 11%塩化カルシウム（キシダ化学株式会社、第一級）0.50mlを蒸留水60mlに溶解させて、これを希釈1倍の酵素液とする。
3. 1で切ったニンジン、アロエを酵素液10mlとともにツンベルク管に入れる。この時比較として2倍希釈、4倍希釈した酵素液も用意した。
4. ツンベルク管をアスピレーターを用いて7回減圧沸騰させた。
5. その後、ツンベルク管を振とう器に入れ毎分40回振とうを3時間継続した。
6. 顕微鏡を用いてプロトプラストの形成を調べた。

② 融合

ツンベルク管内の溶液を再混濁し、取り出したニンジンとアロエのプロトプラストを含む液をポリエチレングリコール（キシダ化学株式会社、特級）40mol/Lを(fig.1)のように配置し、ピペットの先端でゆ

っくり混合すると細胞融合が起こる。

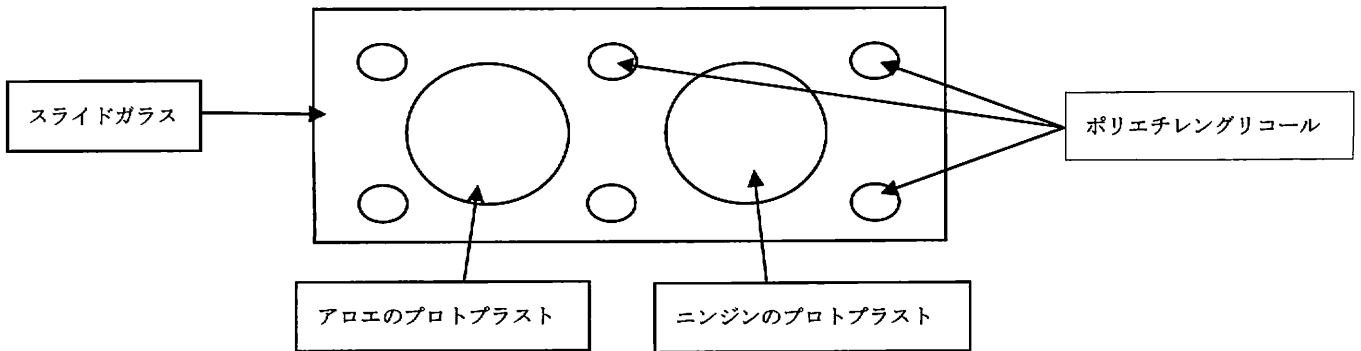


fig.1 : 操作手順

③ 培養

融合したプロトプラストをシャーレの液体培地に移す。液体培地は MS 培地 (キシダ化学株式会社) を用いた。これを濡らした脱脂綿で包み 25℃の暗所に数日間放置した。その後明所に移動し経過を観察した。

*すべての作業を徹底した滅菌のもとで行う。

3. 考察

プロトプラストの形成に関する比較実験の結果は以下のとおりである。

表：比較実験の結果

	ニンジン 2mm	ニンジン 1mm	アロエ 2mm	アロエ 1mm
希釈 1 倍	++	+	+++	+
希釈 2 倍	+	+	+	+
希釈 4 倍	+	+	+	+

これらより、酵素液は希釈 1 倍が最もプロトプラストの収量がよく、これは我々の予想通りであった。また、fig.2 は我々が作成したアロエのプロトプラストの写真である。

実験植物の切り方に関して我々は表面積の多いものの方がいい結果を残すと予想していたが、予想に反し 2mm のほうがよい結果を得られた。その理由として、植物細胞は約 50~100 μ m と比較的大きいため 1mm 角に切るときに細胞を壊してしまったということが考えられる。

融合実験は成功を収めた。

培養実験に関しては研究期間中に培養に成功することができなかつたので、結果は得られなかつた。また培養の際の培地内の植物ホルモン (サイトカイニン・オーキシン) の比率を比較研究したが培養に成功できなかつたので結果は得られなかつた。

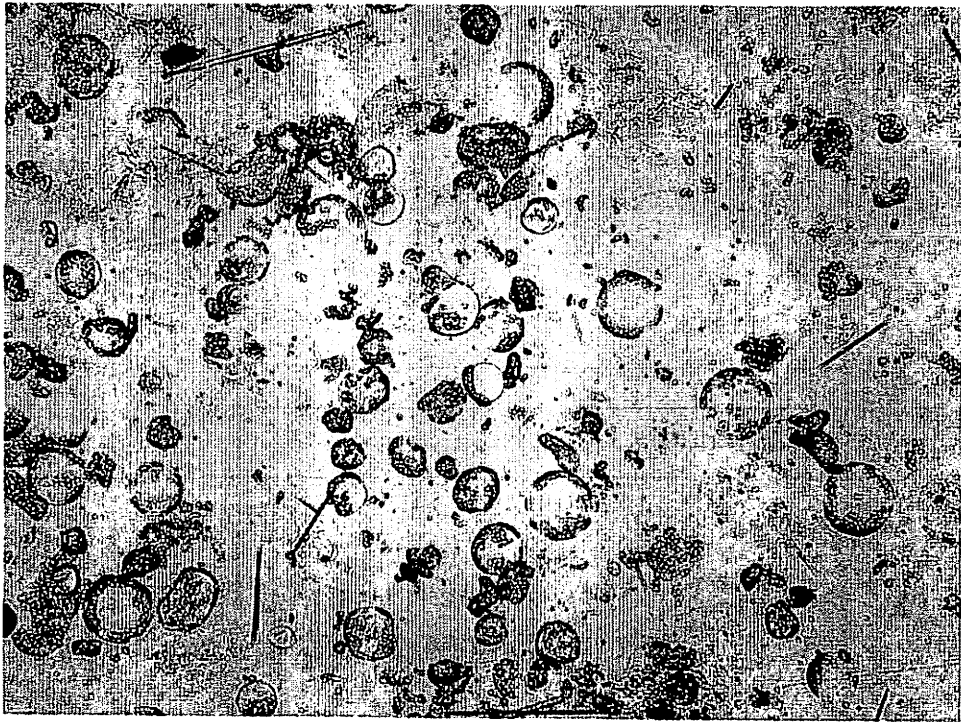


fig.2 : アロエのプロトプラスト

4. 結論

我々はニンジンとアロエのプロトプラストを作り、それらを融合し、培養することでキャロエの作成を試みてきた。

まず我々は酵素液の濃度や材料植物の切り方を変えることでプロトプラストの効率的な作成方法を解明した。切り方に関して、我々は表面積の大きいものの方がプロトプラストがたくさんできると予想した。しかし、結果としては我々の予想に反し、ニンジン、アロエともに1mm角よりも2mm角のほうがプロトプラストが多く形成された。酵素液の濃度に関して、我々の予想通り、1倍希釈のものを用いたときが最もよくプロトプラストができた。

次の段階として、我々はニンジンとアロエのプロトプラストの融合をし、その融合した細胞を培養し、経過を観察した。

1回目の培養実験では、液体培地にカビが生えてしまった。原因は滅菌不足であるということが明らかであったため、2回目の培養実験では徹底的な滅菌を行い、実験に臨んだ。しかし、その努力むなしくまたしても培地にカビが生えてしまった。

結局我々はキャロエの作成という夢を果たすことができなかった。

5. 参考文献

培養細胞実験ハンドブック (羊土舎) 2009(平成21)年1月1日第2版
高等学校 生物実習書 大阪府高等学校生物教育研究会編 平成15年4月1日初版
(安井博司先生ご執筆部分)

6. 謝辞

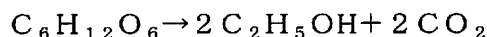
研究に際して助言、また協力して下さった安井博司先生、中根将行先生をはじめ、生物科の先生の方々へこの場を借りて感謝の意を示します。

酵母菌によるアルコール発酵

板井 拓也 田中 悠貴 林 宏樹 松浦 昂紀 葭原 啓太

1. 緒言

アルコール発酵とは酵母菌によって糖類がエタノールと二酸化炭素に分解される反応であり、酒の醸造に使われている。グルコースのアルコール発酵は次の式で表される。



また酒税法では酒類とは、アルコール分 1%以上の飲料とされ、薄めてアルコール分 1%以上の飲料とすることができるもの（酢やエタノール製剤用のアルコールは除かれる）、または、溶解してアルコール分 1%以上の飲料とすることができる粉末状のものを含むもの、とされる。

そこで我々の当初の実験の目的は酒税法に引っかけられないアルコール濃度が 1%未満で 1%に近いものを作ることだったが、アルコール濃度を計測することが困難であることが分かり断念した。そこで我々は酒の醸造には時間がとてもかかることからアルコール発酵をどうすれば速くすることができるかを研究の目的とした。またアルコール発酵の速度を計測する方法としてエタノールとともに生成される二酸化炭素の体積を測定することにした。

実験① 糖の種類によるアルコール発酵速度の違いを調べる実験

2. 実験手順

この実験ではスクロース(一級・キシダ社製)、フルクトース(特級・キシダ社製)、マルトース(一級・キシダ社製)、グルコース(一級・片山化学社製)、ガラクトース(特級・キシダ)の糖と、ドライイースト(オリエンタル酵母工業株式会社)を用いた。各糖 2.00g が入った 100mL ビーカー(SHIBATA 社製)に 40℃の蒸留水 50mL とドライイースト 0.5g を加えたものを作り、それを 50mL ピストン(テルモ株式会社製 テルモシリンジ)に 10mL とり、注射器を 40℃の恒温水槽 (ADVANTEC 社製 TBA081BA) につけて二酸化炭素の発生量を 2分おきに調べ、これを 54 分後まで続けた。

3. 結果

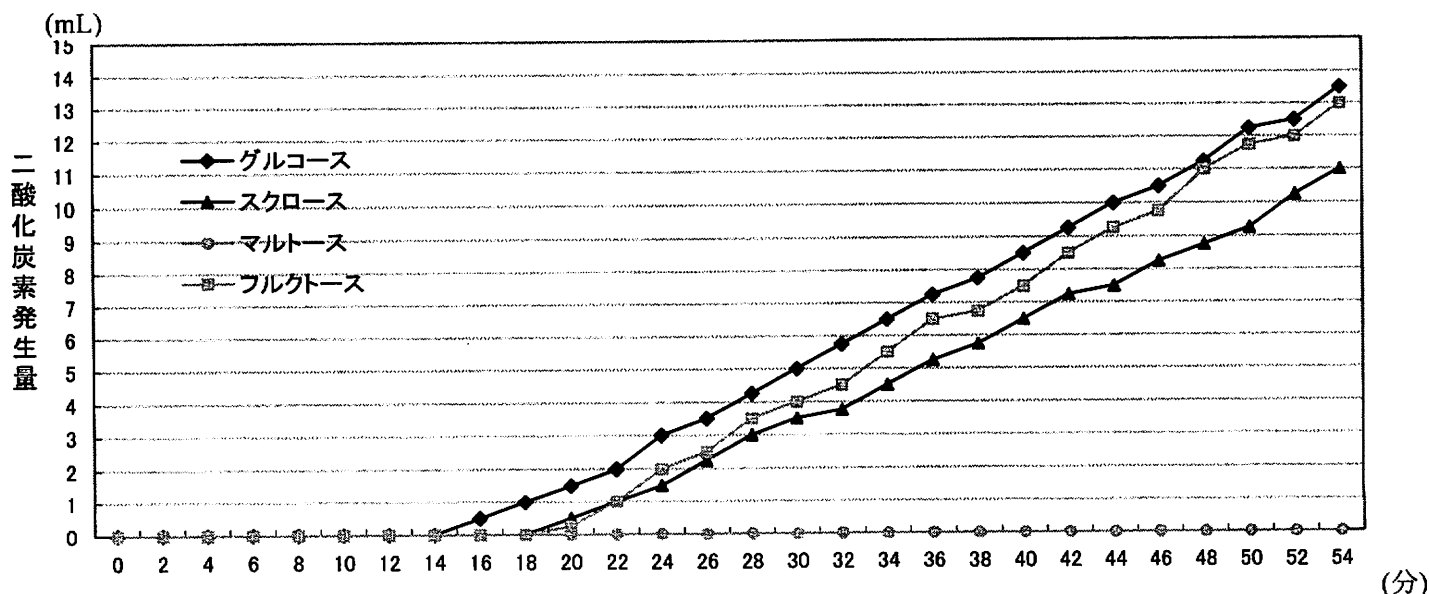


図1 糖の種類とアルコール発酵速度

グルコースが最も二酸化炭素発生量が多く、フルクトースはそれよりわずかに少なかった。スクロースはフルクトースよりも少なかった。マルトースは全く二酸化炭素が発生しなかった。

4. 考察

スクロースがグルコースとフルクトースより二酸化炭素発生量が少ないのはグルコースやフルクトースが単糖類なのに対し、スクロースが二糖類であることを考えると、スクロース内の結合を切ってから酵母菌に分解されるので分解速度が遅くなったためと考えられる。またスクロースと同じ二糖類であるマルトースが分解されなかったのは、使用したドライイーストにはスクロース内の結合を切る物質はあったがマルトース内の結合を切断する物質がなかったためと考えられる。

実験② 果物がもつ酵母菌と糖の種類の違いにより、発酵に変化があるかを調べた実験

2. 実験手順

果物は、ミカン（愛媛産）・マンゴー（フィリピン産）・リンゴ（青森産）・カキ（岡山産）・ラフランス（山形産）・グレープフルーツ（アメリカ産）（ミカン・カキ以外はスーパーで購入）の6種類を用いた。それぞれ、皮と実に分け、粉砕機（ケニス社製 FM-1）にかけ、次の4つの水溶液を作った。

① 皮の汁+グルコース 0.01mol ② 皮の汁 ③ 皮の汁+実の汁 ④ 実の汁+イースト 0.1g。
これら4つの水溶液を、ピストンに 5mL ずつ取り、35℃の下で放置し、1時間後と3日後の二酸化炭素の発生量を調べた。

3. 結果

下のグラフは、3日後の気体の発生量を測定したグラフである。

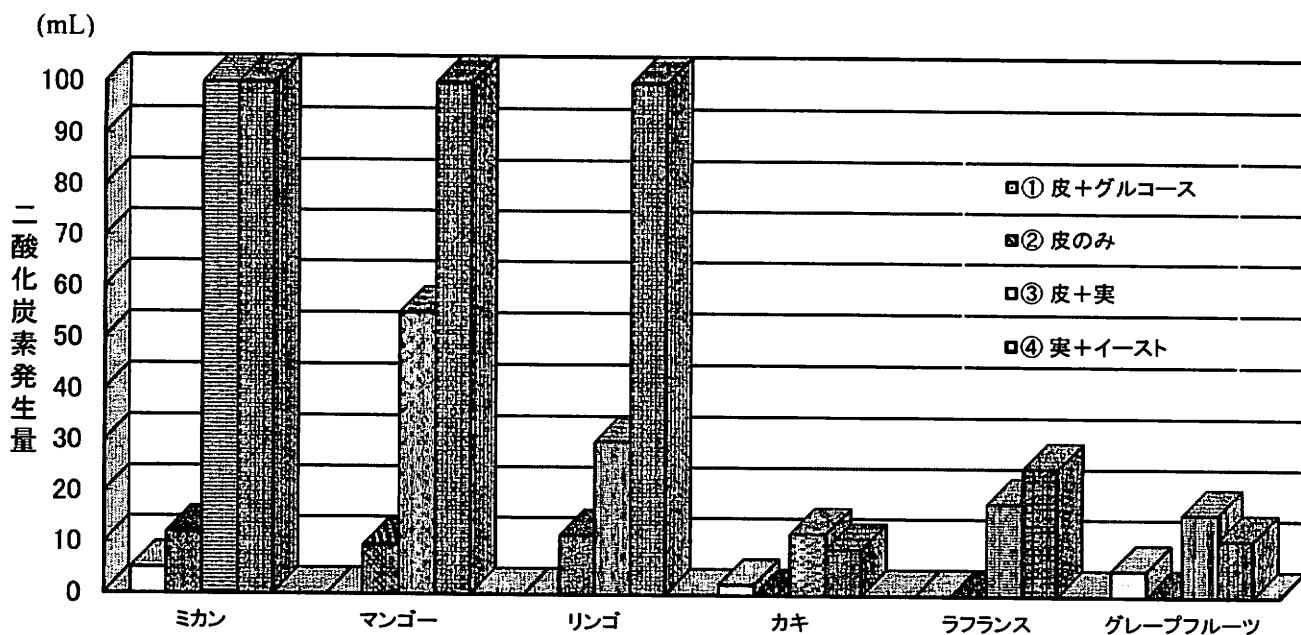


図2 各種果実の部位と二酸化炭素発生量

4. 考察

果物の皮にある酵母菌は、皮+実で二酸化炭素が発生しているので、皮に酵母菌がいることがわかった。しかし、皮+グルコースではあまり二酸化炭素が発生していないので、実にあるグルコース以外の糖を多く利用していると考えられる。

実験③ 武庫川女子大学の松井徳光教授の実験で、キノコにアルコール発酵促進作用があるということを知り、それを参考にしてみた実験

2. 実験手順

キノコは生のシイタケ(国産)のものを使用し、グルコースとドライイーストは、実験①と同じものを使用した。まず生のシイタケを粉砕機にかける。4つのビーカーA,B,C,Dを用意しグルコース 2.0 g、ドライイースト 0.5 g、シイタケ 1.0 g、蒸留水 (40℃) 50mL の分量で、以下の懸濁液を調合する。

A: ドライイースト+シイタケ+グルコース+蒸留水

B: ドライイースト+グルコース+蒸留水

C: ドライイースト+シイタケ+蒸留水

D: シイタケ+グルコース+蒸留水

A、B、C、Dそれぞれを2本のピストンに10mLずつとり、計8本のピストンを40℃の恒温水槽に入れて実験①と同様に2分おきに二酸化炭素の発生量を調べ、今回は50分までこれを続けた。

3. 結果

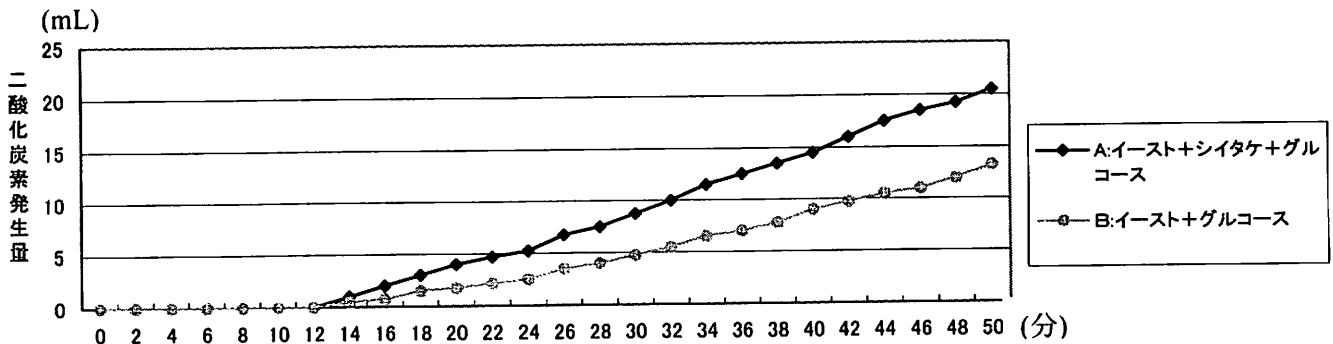


図3 シイタケの有無による二酸化炭素発生量の変化

4. 考察

CとDには二酸化炭素の発生は見られなかった。またグラフの48分後の値からわかるようにBよりAの方が二酸化炭素発生量が多くなった。このことから短時間ではシイタケにある物質が酵母菌によって分解されず、また糖を分解することなくアルコール発酵を促進することがわかった。

しかし、それ自身は糖を分解し、アルコール発酵を行うことはできない。

実験④ 海藻のアルコール発酵促進作用を調べる実験

2. 実験手順

実験③でキノコにアルコール発酵促進効果があるとわかったので、他の物質でこの効果を示すものとして、キノコ同様に進化のレベルが低い海藻にもあるのではないかと考え、行った実験である。この実験で用いたスクロースとドライイーストは実験①のものと同じもので、コンブは国産の乾燥したコンブである。まず4つビーカーを用意し、ドライイースト 0.75g とスクロース 5.0g を入れたものをA、コンブ 2.0g(乾燥した状態)とスクロース 5.0g を入れたものをB、ドライイースト 0.75g とコンブ 2.0g 入れたものをC、ドライイースト 0.75g とスクロース 5.0g とコンブ 2.0g を入れたものをDとし、それぞれに蒸留水 50mL を入れよく混ぜる。混ぜた後それぞれを注射器に 5.0mL 2本ずつにとる。そして用意した計8本の注射器を40℃の恒温水槽に入れ、80分後に二酸化炭素の発生量を調べた。

3. 結果

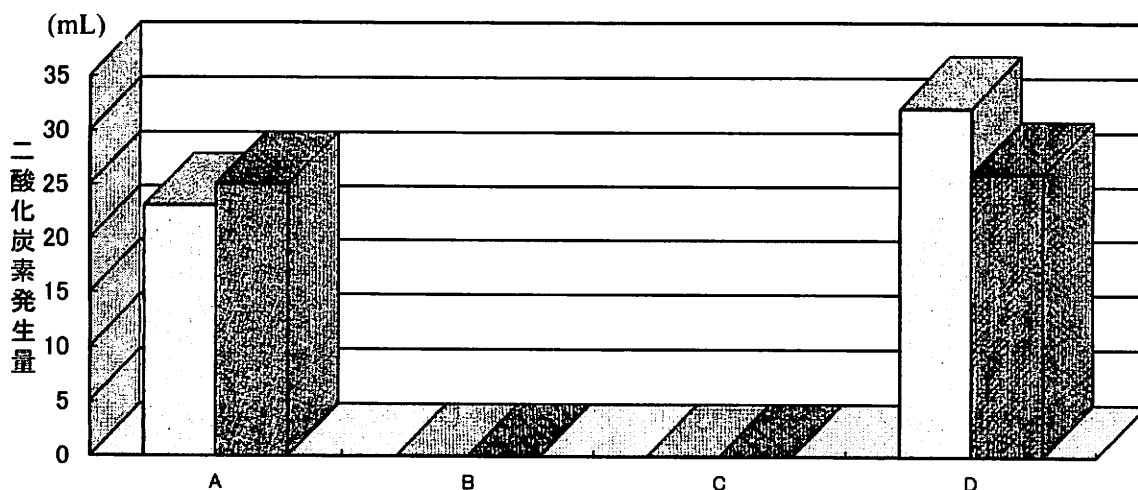


図4 コンブによるアルコール発酵の促進

4. 考察

BとCには二酸化炭素の発生が見られなかった。またDとAでは平均すると、約4.5mLの二酸化炭素の発生量の差があり、もとの液の量が5.0mLであるのでDはAより二酸化炭素の発生量が多くなったといえる。このことから海藻はキノコ同様に短時間では海藻にある物質が酵母菌によって分解されず、またスクロースを分解せず酵母菌のアルコール発酵を促進する作用が見られた。ただし図4のグラフから分かるようにDの中でもAと同じくらいしか二酸化炭素の発生量がないものとAよりもかなり多くの発生量を示すものがあり、この差はなぜ生じたかは不明である。

実験⑤ 海藻の種類の違いを調べる実験

2. 実験手順

この実験は実験④で見られたコンブのアルコール発酵促進作用が、他の海藻でも見られるかどうかを調べるために行った実験である。この実験ではコンブ、ヒジキ、ワカメ、アオサ、アオノリの5種類の海藻を用い、スクロースとドライイーストは実験①と同じものであり、コンブは実験③と同じものであり他の海藻は国産の乾燥したものである。

まず乾燥した海藻を粉砕機で細かくする。細かくしたそれぞれの海藻 2.0g にスクロース 5.0g とドライイースト 0.75g と 40℃の蒸留水 50mL を加え、よく混ぜたものを用意しこれを(ア)とする。また、海藻を入れずにスクロースとドライイーストと蒸留水を同じ分量入れたものを(ア)のコントロールとして用意する。また細かくした海藻を 30mL の蒸留水で戻しそれをしぼって得た液 10mL に(ア)と同じくスクロース 5.0g とドライイースト 0.75g と 40℃の蒸留水 50mL を加えたものを用意し、これを(イ)とする。また、海藻を搾って得た液の代わりに蒸留水 10mL にスクロースとドライイーストと蒸留水を同じ分量入れたものを用意し、これを(イ)のコントロールとする。そしてそれぞれの海藻とコントロールの(ア)、(イ)をピストンに 10mL ずつとって 40℃の恒温水槽に入れ、5分ごとに二酸化炭素の発生量を調べ、これを 30 分後まで続けた。

3. 結果

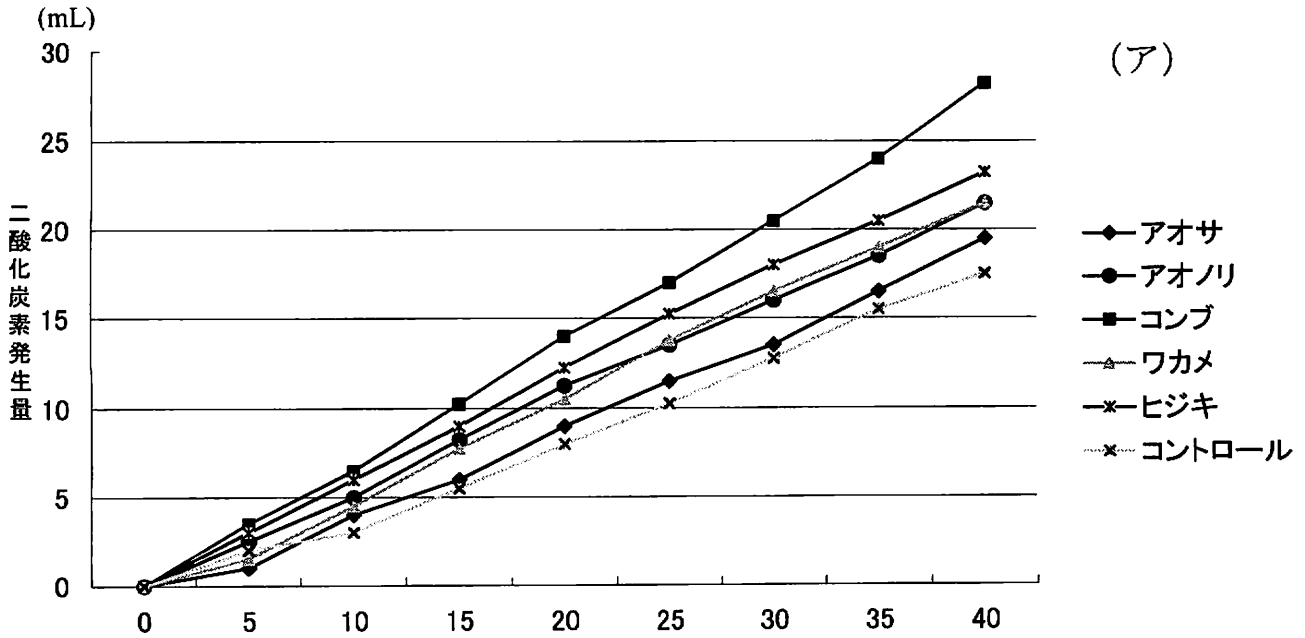


図5 各種海藻(粉末)によるアルコール発酵の促進 (分)

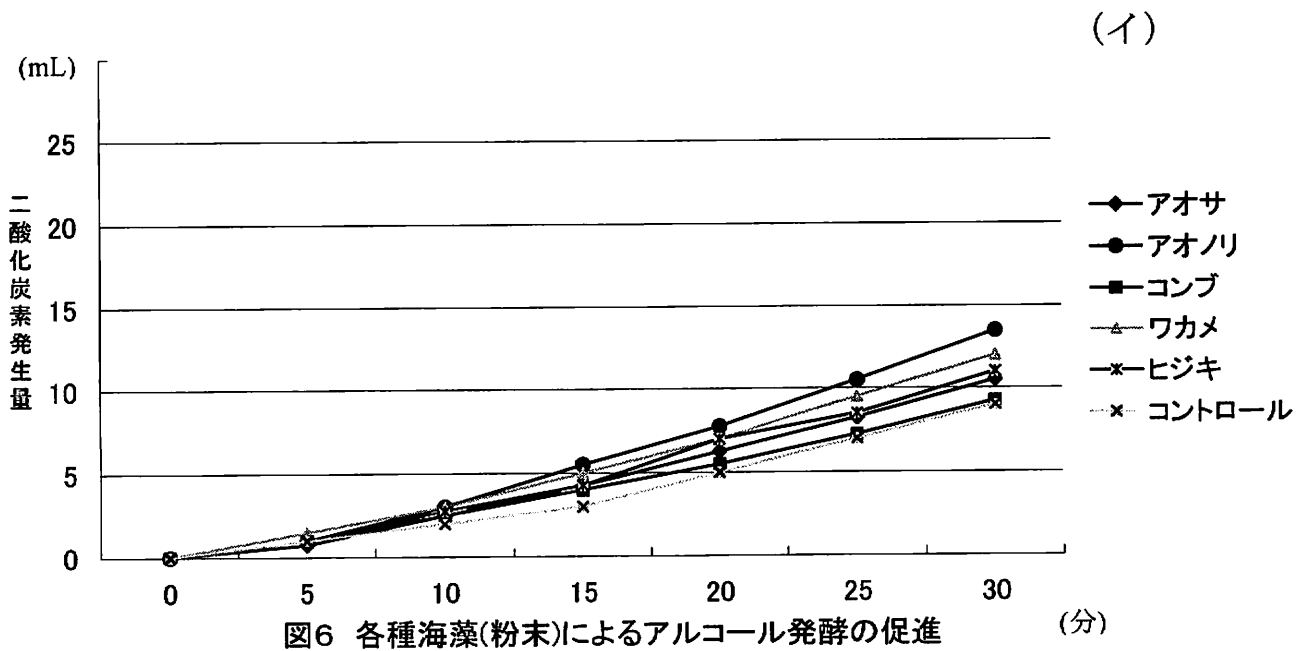


図6 各種海藻(粉末)によるアルコール発酵の促進 (分)

4. 考察

(イ)のコンブ以外はコントロールより二酸化炭素発生量が多く、(ア)ではコンブがコントロールより二酸化炭素発生量が多いので、実験で用いた全ての海藻にはアルコール発酵促進作用あると考えられる。(ア)ではコンブが二酸化炭素の発生量が最も多く、アオサが最も少なかった。また(イ)ではアオノリが二酸化炭素発生量が最も多く、コンブが最も少なかった。また、(ア)と(イ)の差を比べるとコンブにおける差が他の海藻よりも大きくなっていった。

このことからコンブは他の海藻とアルコール発酵を促進する物質が異なる可能性がある。

実験⑥ 動物に生息する酵母菌が、普通のイーストが発酵しなかったガラクトースを発酵することができるかどうかを調べた実験。

2. 実験手順

動物は、ダンゴムシ(大阪城公園で採集)・ミミズ(釣具店で購入)・アカムシ(ミミズに同じ)を用いた。それぞれ水道水でよく洗い、ダンゴムシは乳鉢・乳棒で粉碎し、ミミズ・アカムシは粉碎機にかけた。その液体にマクロライド系の抗生物質 クラリスロンマイシン(大正製薬製)を、1錠砕いて入れる。(ダンゴムシには入れるのを忘れていた) それを蒸留水で適度に薄め、10mL 注射器(トップ社製)に 1mL 取り、35℃の環境に保管し、数日後に二酸化炭素の発生量を調べた。また、アカムシとミミズの実験で糖を入れていないものをコントロールとした。

また、実験前と実験後の糖度の変化も測定。(ATAGO 社製 糖度計を使用)

3. 結果

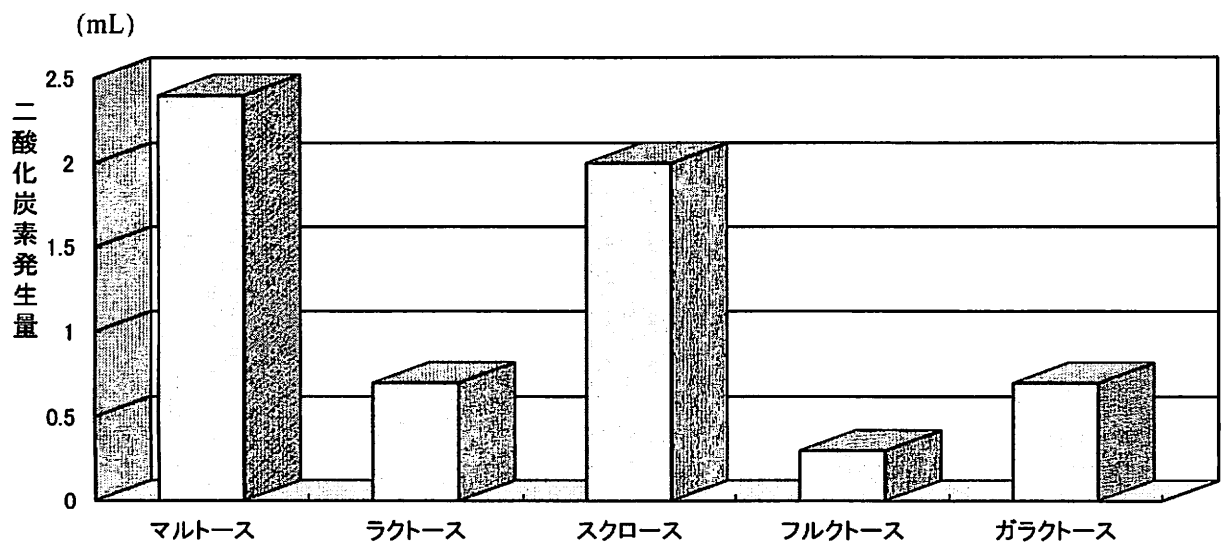


図7 ダンゴムシ(しぼり汁)による各種糖の分解

また、ダンゴムシの実験では、糖度の変化はほとんど見られなかった。

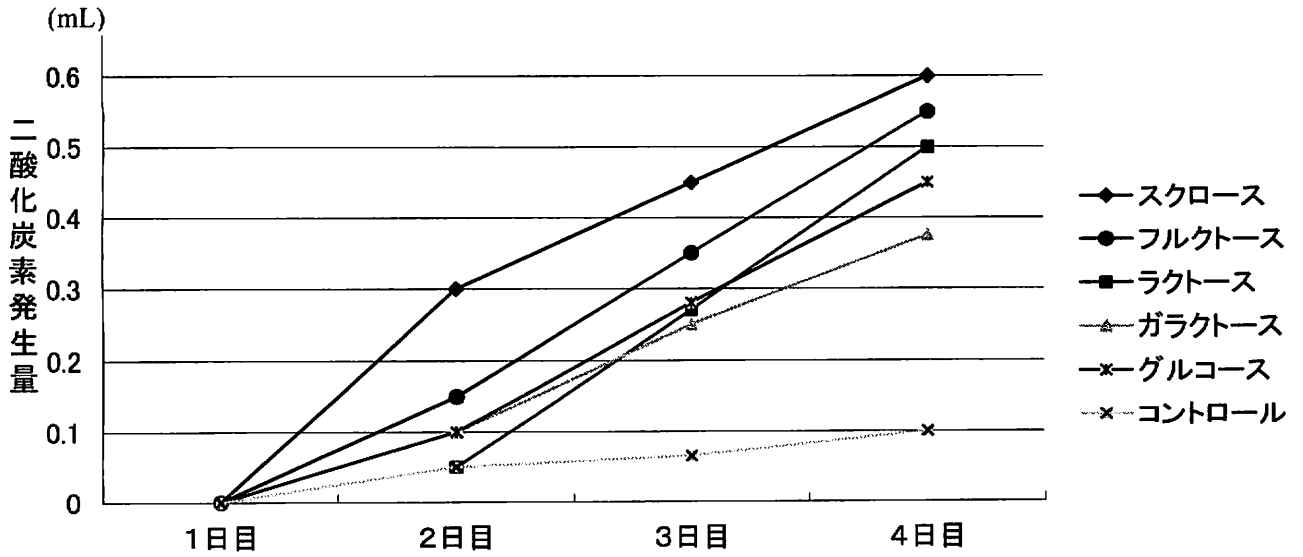


図8 アカムシ(しぼり汁)による各種糖類の分解

また、アカムシの実験では、糖度の変化はほとんど見られなかった。

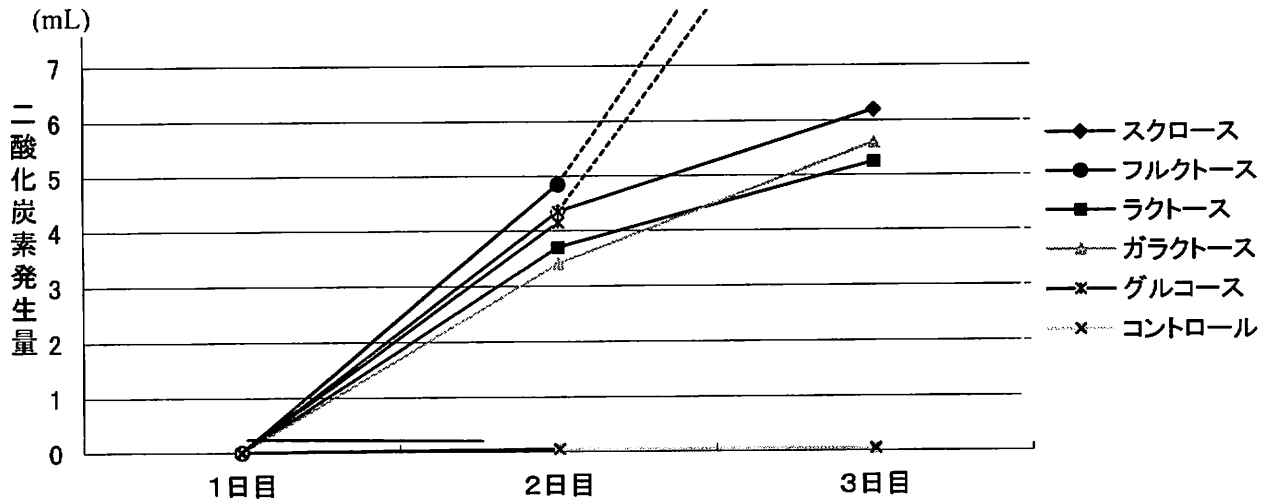


図9 ミズ(しぼり汁)による各種糖類の分解

※ グルコースとフルクトースは3日目の測定時に、二酸化炭素が発生しすぎたために、ピストンが外れしまったため、点線で表した。

表 1 実験前と実験後での糖度の変化

糖の種類	糖度 (%)	
	実験前	実験後
グルコース	9.3	8.5
スクロース	9.0	6.7
フルクトース	8.9	測定不能
ガラクトース	9.5	6.9
ラクトース	9.3	7.2
コントロール	0.5	0.3

コントロール以外では、いずれも糖度が減少しており、各糖が分解されたことを示している。

※ フルクトースは、測定時に液が少なすぎたため、測定できなかった。

4. 考察

注射器内の残りの液を顕微鏡で観察すると、酵母菌以外の大量の細菌が確認できた。

マクロライド系の抗生物質 クラリスロマイシンはグラム陽性菌を殺すが、グラム陰性菌は殺すことができない。よって、大量の細菌はグラム陰性菌だと思われる。

実験⑦ ミミズに生息する酵母菌がガラクトースを直接分解したかを確認する実験

2. 実験手順

実験⑥で余ったビーカー内のガラクトース入りのミミズ汁(ミミズを粉碎機にかけたものを、蒸留水で薄めた液体)に、ミミズにいる酵母菌と思われるものが、図 10 のように沈殿していた。

その沈殿を顕微鏡で観察すると、図 11 のように、酵母菌の存在が確認できた。そこで、その沈殿をほかの物質ができるだけ入らないようにスポイトで取り、ガラクトースだけを入れた寒天培地で培養した。

3. 結果

数日後、寒天培地の表面を顕微鏡で観察したところ、酵母菌の繁殖は見られなかった。



図 10 沈殿した酵母菌

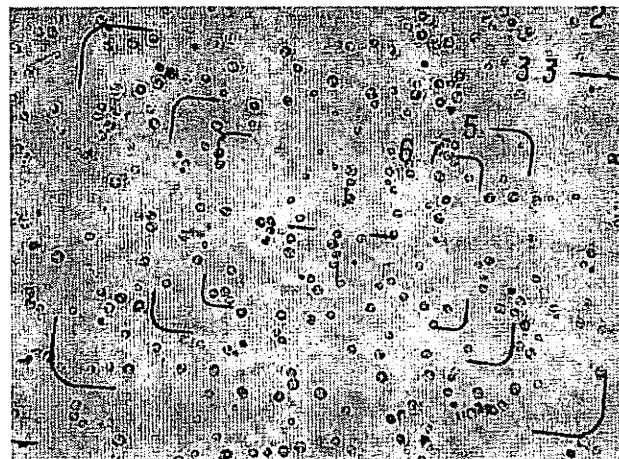


図 11 沈殿の顕微鏡像

4. 考察

この酵母菌はガラクトースをアルコール発酵の基質として直接利用することはできない。しかし、アルコール発酵が起こったのは、ミミズにいた細菌がガラクトースをグルコースに分解し、それを酵母菌がアルコール発酵に利用したと考えられる。

5. 結論

アルコール発酵を速くするためには糖類を単糖類にし、キノコや海藻を加えればよいということがわかった。今後の課題としては、海藻の量をできるだけ正確に一致させる方法を考えること、キノコや海藻に脱水素酵素があるかどうか、コンブで(ア)と(イ)に差が生じた理由を調べることなどが挙げられる。また、ガラクトースをグルコースに分解した細菌については、まだ調べていない。

6. 参考文献

- ・武庫川女子大学 研究室訪問 松井 徳光 教授エッセイ
http://www.mukogawa-u.ac.jp/lab/matsui_essay03.html
- ・増補四訂版 サイエンスビュー 生物総合資料 実教出版
- ・スクエア 最新図説化学 二訂版 第一学習社

7. 謝辞

本研究を進めるにあたって、積極的なご指導をいただいた喜多村滋先生、高木三和子先生、実験道具を貸していただいた化学科の先生方ならびに、たくさんの助言をいただいた生物科の先生方にこの場を借りて、心から感謝いたします。

～魅力的～タテジマフジツボ

篠崎佑介 園山拓 高石実里 田北祐幹 多田隼人

1. 緒言

フジツボというと「あの港にいる貝みたいなやつ」というイメージを持つ人もいるだろう。しかし、フジツボというのはれっきとした甲殻類の一種である。私たちは「フジツボ-魅惑の足まねき (著:倉谷うらら) (岩波科学ライブラリー)」という本を読み、この一見何の変哲もない、どこか不思議で魅力的な生物に興味を持った。特に我々が興味深く思ったのは、フジツボの付着の過程についてである。そこで私たちはフジツボを自分たちで育て、材質の違いによるフジツボの付着の違いについて調べたいと思い、まず飼育を始めた。なお、本報告書においてフジツボとは一般に無柄目のものを指す。

成体のフジツボは一か所に固着すると一部の例外的な種類のものを除いて一生動くことはない。蔓脚と呼ばれるものを動かし、「足まねき」を行って海水中のプランクトンや酸素を取り入れる。フジツボの殻は海水中のカルシウムイオンをとりいれて成長する。一般的に雌雄同体であるが自家受精することはほとんどなく、体長の約 8 倍まで伸びる生殖器を用いて卵の熟した他個体と交尾を行う。

受精が起こり、親個体の殻中で受精卵が孵化してノープリウス幼生になり海中へ出る。ノープリウス I～VI 期を経て栄養を蓄えると変態してキプリス幼生となる。キプリス幼生は一切の栄養を取らない。ノープリウス期にたくわえた栄養をつかい (これは油細胞と呼ばれる)、油細胞が尽きるまでより条件のよい付着場所を探す (後述 4)。

今回使用したフジツボは、2010 年 10 月 10 日に大阪府泉南市で、また、2011 年 4 月 3 日に兵庫県芦屋市で採取したものである。前者はほぼ全てタテジマフジツボ *Amphibalanus amphitrite* Darwin であり、後者はヨーロッパフジツボ *Balanus improvisus* Darwin やアメリカフジツボ *Balanus eburneus* Gould が多数を占めている (この両者が同一物についていることは比較的珍しいとされる)。タテジマフジツボのみの水槽 I と多種のフジツボの水槽 II に分けて飼育し、餌としてはアルテミアサリーナ *Artemia salina* (以下アルテミアとする) の乾燥卵 (THE GLATE SALT LAKE 産 販売元:日本動物薬品株式会社) を 1L ビーカーに 1g 加えて 24 時間エアレーションを入れて孵化させたものを 2 日に 1 回、また、キートセロスグラシリス *Chaetoceros gracilis* (以下キートセロスとする) の濃縮溶液 (WBD 株式会社環境バイオ研究所) を適宜与えた。また、生殖産卵を促すための刺激として、半日間フジツボを水槽から出し、その後戻すという作業を行った。ノープリウス幼生をフジツボに食べられてしまう、餌が足りずに餓死してしまう、などの失敗もあったが、最終的には、無事にノープリウス幼生をキプリス幼生まで成長させることができた (後述 3)。

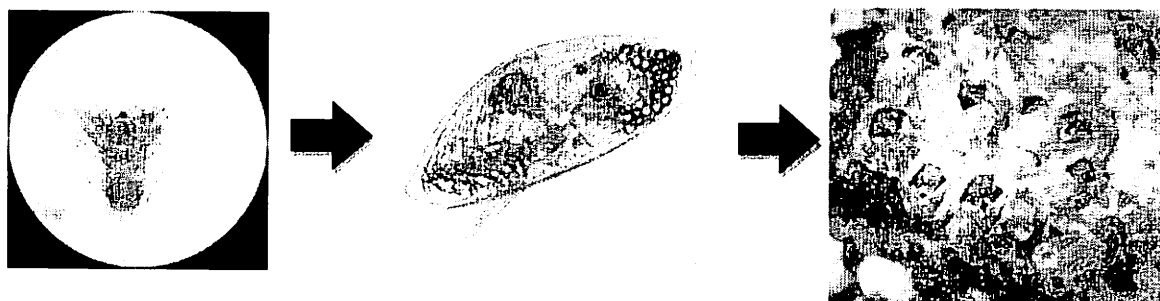


Fig.1 フジツボの変態

2. ヘモグロビンの検出実験

アルテミアを餌として育てる中で、その成長過程などを記録するようにした。アルテミアの死骸は通常の場合無色ないし局所的に薄い赤色であるが、あるときアルテミアを育てていたビーカー内のアルテミアの死骸がピンク色を強く呈していることに気づき、その原因となっている物質が何なのかを調べることにした。

ピンク色の物質の正体は、最初はマンガンではないかと考え、同様の状況を再現した実験や、酸化マンガ(IV)などを使用した状況再現なども行ったが、ピンク色は観察されなかったため、マンガニオンが原因ではないという結論に至った。アルテミアはヘモシアニンではなくヘモグロビンを持っているという報告があるが、エリトロクルオリンの可能性もある。いずれにせよ鉄イオンが含まれているためにその鉄イオンが反応してピンク色を呈したのではないかと考え、以下の実験を行った。

(i)実験手順

人工海水粉末にふくまれる金属イオンが反応した可能性を除外するために、人工海水(TetraMarinSalt Pro テトラ社製)と食塩水をいれた2つのビーカーを用意し、そこにアルテミアサリーナの乾燥卵を1g入れ、24時間エアレーションを入れて孵化させて(孵化効率80%)適量を蒸留水で洗浄した。試料を蒸発皿に乗せて燃焼させた後、ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム水溶液を滴下するケースと、試料を粉碎し、沸騰させた後、ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム水溶液を滴下するケースの2つに分け、塩水の2パターンと合わせた計4パターンで実験した(Fig.2)。また、死骸は通常ピンク色の色素が残ることはないが、死骸がピンク色を示していたので、生きたままの状態と死んだ状態とで違いがあるのかも調べるために生・死の状態に分けても実験をした。

鉄イオンが含まれているならば濃青色沈殿が見られると予想される。

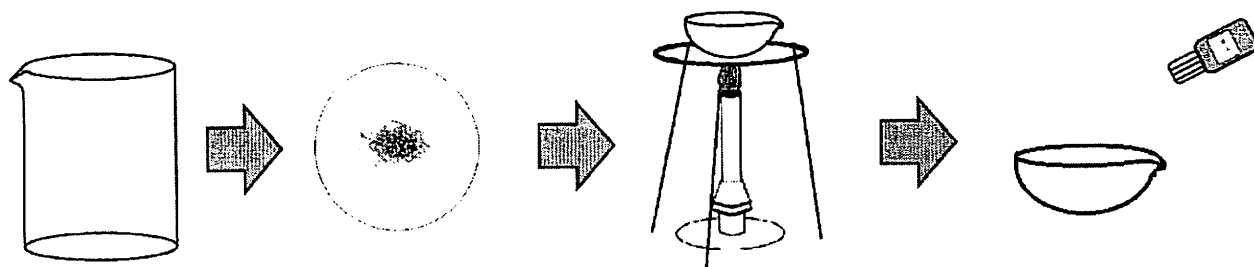


Fig.2 アルテミアサリーナの鉄イオン検出実験

(ii)実験結果

すべてのケースにおいて濃青色沈殿は見られなかった。

(iii)考察

結果として、アルテミアのビーカーがピンク色になった謎については解明できなかった。原因としては、鉄分を検出するのに試料が十分ではなかったというのが考えられる。また、マンガンでもなく鉄イオンでもない物質がピンク色をしていたという可能性もある。実際は死骸がピンク色になっていたが、生きたものと死骸に色の違いがあるのかについても解明することはできなかったが、アルテミアに含まれる鉄イオンが原因であれば、生きたままでも死骸のようにピンク色を呈すると考えられる。

(iv)結論

アルテミアのピーカーがピンク色になったのは、マンガンでも鉄イオンでもないことがわかった。今回の実験では時間の都合上、マンガンイオンと鉄イオンだけしか調べることができなかったが、銅イオンなどの他の金属イオンが含まれていることも考えられる。分光光度計による酸素媒介物質の同定も行えばよかったが、時間の都合上断念した。

3. フジツボの産卵と幼生

タテジマフジツボ（以下フジツボ）は、海の潮の満ち引きがある場所に生息している。半日～1日毎に水槽からフジツボが付着している岩を出し入れし、生息地の環境に似せることでフジツボの産卵を促した。

ここで、フジツボを飼育している2つの水槽の環境を Table1 にまとめる。水槽Ⅰは飼育に適した環境を人工的に作り、水槽Ⅱは可能な限り手を加えず、自然に近い環境を残したものである。水槽Ⅰではヒーターを用いて25度から30度に保っているが、これはタテジマフジツボが主に産卵する春や秋の気温に合わせて生殖産卵を促す目的で行っているものである。

	水槽Ⅰ	水槽Ⅱ
フジツボ	タテジマフジツボ	アメリカフジツボ、ヨーロッパフジツボ
水質	人工海水を使用	主に自然の海水を使用
水温	ヒーター(イーヴィ・サーモ 300、マイクロセーフ・パワーヒーター200 EVERES 社製)を使用して常に 25 度から 30 度までの間に固定	放置
エサ	アルテミア	左記のものに加えて、水中の微生物
掃除	ポンプ(POWER FILTER MASTER 600 DX ニッソー社製)とフィルター(コトブキ工業株式会社製)を使用して、水槽内を清潔に保つ	放置し水中に可能な限り自然界の生物を残す
水替え	1か月に1～2回、3分の1程度	海水が蒸発した分は人工海水を追加し、過度の掃除で生態系をかく乱しないよう配慮する

Table1 フジツボの飼育環境

産卵を促すために刺激を与えたものの、実験初期は水槽にフジツボの付着した岩を戻す際に注意が足りなかったため、水槽Ⅰではポンプのスイッチを切り忘れ、フジツボが産卵を行っていてもポンプで幼生が濾過されてしまい幼生の採取ができなかった可能性がある。水槽Ⅱでは幼生が水中の生物に捕食されてしまった可能性が考えられる。

前述の失敗を活かして、産卵を確認する前にはポンプのスイッチを切っておく、また、人工海水で満たした別の容器を用意し、陸にあげておいたフジツボをその中に置き半日～1日後に幼生が生まれているか確認する、等の工夫をしたところ、水槽Ⅰのタテジマフジツボからノープリウス幼生が容器上部に確認された（後に水槽Ⅱでも確認されたが、ごく少量であった）。ノープリウス幼生は光走性を持つ

で、ライトをあててスポイトで吸い取り 1L ビーカーに移して、キートセロスを用いて飼育した。うまく飼育できずに 2 回ほど全滅してしまったが、最終的にはキブリス幼生まで育てることができた。

4. フジツボの付着

キブリス幼生は、成体の出す微小な arthropodin と呼ばれるタンパク質を感知したとき（つまり周辺に他個体が群生しているとき）や、ほかのキブリス幼生が残した「足跡」が残った岩など、付着候補地を見つけると、その周辺を二つの触角を駆使して歩き回り探索活動を行う。（この際、微小な「足跡」を残す。）その場所が付着生活に適さないと判断した場合は他の候補地を探す、適すと判断した場合は付着する。付着はキブリス幼生のセメント腺から接着剤の役目を果たすセメント状の物質が分泌されることによって行われ、成体へと変態する。ここでいう付着に適している場所とは、キブリス幼生が考慮に入れる様々な条件（海流、他個体の分布、プランクトン量、付着物質など）を満たしている場所のことである。しかし、キブリス幼生はノープリウス幼生とは違って口がないため、ノープリウス幼生の間に体内にため込んだ栄養（これを油細胞という）が尽きるまでに適当な場所に付着しなければならない。油細胞は 10 日前後で使い果たしてしまう。そのため、体内の油細胞が尽きてくると上に挙げた様々な条件のうち、満たしていないものがある場所でも構わず付着する傾向にあるとの報告がある。

そこで私たちはキブリス幼生が付着する際に考慮していると考えられることを予測し、それに対する 3 つの実験を行った。

① キブリス幼生の材質（金属類・ゴム・アクリル）の違いによる付着実験

目的：付着しやすい材質の調査

② キブリス幼生と後期ノープリウス幼生の 1L ビーカー（海水中の水の流れ、光条件、餌条件を常に一定に保つ）内における付着実験

目的：上記に示した条件（酸素量、他個体の分布）の調査

③ キブリス幼生と後期ノープリウス幼生の 200mL ビーカー（海水中の光条件、餌条件を常に一定に保ち、微弱なエアレーションを入れる）内における付着実験

目的：②に加えて、水の流れをつくることによる付着分布変化の調査

5. (=①) 材質の違いによる付着実験

【i】実験方法

容器に海水と銅・鉄・亜鉛・ステンレス・ブリキ・ゴム・アクリル板とキブリス幼生（24 匹）を入れ、キブリス幼生がどの材質に最も付着しやすいのかを調べた（Fig.3）。

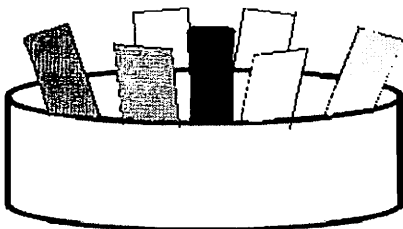


Fig.3 材質の違いによる付着実験

【ii】結果

キブリス幼生はどの材質のものにも付着せずに死んでしまった。

【iii】考察

どの材質のものも海水中に入れたため、鉄や銅の錆が著しく、キブリス幼生の動きが阻害されてしま

い、付着するところにまで至らなかった。

また、金属類から多量のイオンが溶け出したことによるキブリス幼生の動きの阻害も原因の一つであると考えられる。

【iv】 結論

キブリス幼生は付着する場の材質に好みがあるのかと考え、実験を行ったが、予想以上に鉄・銅が錆びてしまったため、思うような結果が得られなかった。海水中での金属の錆びやすさを考慮にあまりいれていなかったことは詰めが甘かった点である。

また、金属類で実験を行うと、錆びてしまったり大量のイオンが海水中に溶け出してしまったりするので、金属類以外の材質のもの（例えば、今回の実験で用いたゴムやアクリル板以外にプラスチックやラップなど）だけでこのような付着実験を行うのもよかったのではないかと考えられる。

6. (=②) 1L ビーカーを用いた付着実験

【i】 実験方法

キブリス幼生は様々な条件（海流、酸素量、他個体の分布、プランクトン量）において適当な付着場所を探すため、水の流れ、光条件、餌条件がそれぞれ海水中どの場所でも均等となるような 1L ビーカーを用意し、キブリス幼生がどのような場所に付着しやすいのかを調べた。

ビーカーにキブリス幼生および後期ノープリウス幼生を入れ、成体のフジツボが観察された後で、ビーカーの周りをラップで覆い、付着したキブリス幼生（成体のフジツボ）と同大の点をラップの上からマジックでうった。

【ii】 結果

Fig4 のような結果が得られた。Fig.4 は実験に使用したラップを取り外して引き伸ばし、一団体ずつに座標軸を取り、エクセルで作成したものである。丸で囲んだ 5 つの点は、他団体より比較的に大きかったため、初期段階で付着したと思われるものである。

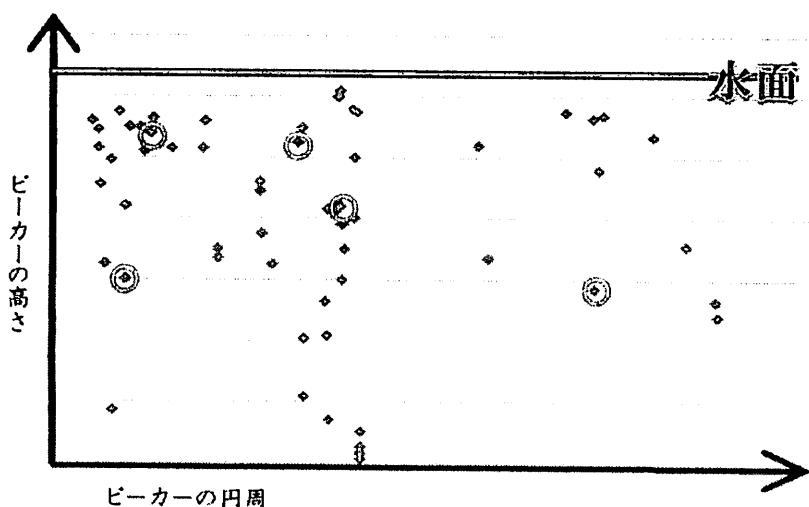


Fig.4 キブリス幼生の 1L ビーカーへの付着分布

【iii】 考察

ビーカー上部に過半数のキブリス幼生が付着し、底への付着が少ないため、酸素条件が良い場所に付

着しやすい傾向があると思われる。また、若干ではあるが、他個体分布の多い場所に付着しているため、これは将来の生殖のためであると考えられる。

【iv】結論

キプリス幼生は付着する際に酸素条件を考慮に入れるため、Fig.4 よりそのことが確かめられたと考える。しかし、全体的に付着の分布状況にばらつきがあり、過半数の個体がビーカー上部に付着しているとはいえ、下部にも付着している個体は複数存在する。これらの原因は現段階では突き止めることができない。

Fig.4 は付着のはっきりした分布を示していないので、同内容の実験を数回行い、より正確な分布図を作成すべきであったが、キプリス幼生が得られたのが実験後期であったことと、キプリス幼生はすぐにできないために、ここまでが限界であった。

7. (=③) 微弱なエアレーションを入れた付着実験

【i】実験手順

6. と同じく餌条件、光条件を一定にし、6. では一定にしておいた水の流れを微弱にしたエアレーションを入れることで、適度な流れをつくり、キプリス幼生がどのような場所に付着しやすいのかを調べた。

【ii】結果

エアレーションノズル：ビーカー側面=28：3 の割合でエアレーションノズルに数多くのキプリス幼生が付着した。

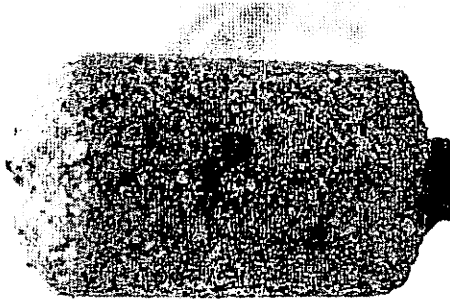


Fig.5 エアレーションノズルに付着したフジツボ

【iii】考察

ビーカー側面の7倍以上もの個体がエアレーションノズルに付着したため、酸素条件に加えて適度な水の流れがある方が付着しやすいと考えられる。

また、材質の違いという点において、キプリス幼生はビーカー側面よりもエアレーションノズルの材質の方を好んだとも考えられる。

【iv】結論

ビーカー内のキプリス幼生はビーカー側面よりエアレーションノズルにかなり多く付着したため、付着には水の流れが影響していることが分かったが、キプリス幼生が本当にビーカー側面よりもエアレーションノズルの材質の方を好んだかどうかは不明である。よって対照実験として電源を切ったエアレーションノズルを入れた実験も行うべきであった。

また、①の結論で述べた金属類以外の材質のものの中にエアレーションノズルを含めて実験を行うと

興味深い結果が得られそうであるが、都合上ここまでで断念せざるを得なかった。

8. 参考文献

フジツボ-魅惑の足まねき (著:倉谷うらら) (岩波科学ライブラリー)

フジツボ類の最新学 (編:日本付着生物学会) (恒星社厚生閣)

9. 謝辞

本研究を進めるにあたって、無知な高校生を相手にメールで対応して下さるとともに、フジツボ研究者の方々まで紹介して下さった秋田県立大学の岡野桂樹教授、会社の訪問までさせていただき、たくさんの助言をくださった株式会社セシルリサーチ代表取締役の山下桂司氏ならびに社員の皆様方に厚くお礼申し上げます。また、熱心かつ丁寧なご指導をいただいた本校生物科の佃先生、たくさん相談にのってくださり、同時にたくさんご迷惑をかけたであろう高木先生、ならびに助言をいただいた生物科の先生方に心から感謝いたします。

かび PAN!!

窪村有紗 河内山彩夏 佐藤加奈子 中島静香 松本涼

1. 緒言

カビの生えにくいパンを作ることを目的とし、周囲の環境がカビの発生、成長に及ぼす影響を調べる。

2. 実験手順

① 温度と光の有無

2社の食パン（無添加である Pasco の「超熟」、添加物として醸造酢、乳化剤、ビタミン C を含むヤマザキの「超芳醇」）を用意し、それらを 5×5 cm に切り、卓上乾熱滅菌機(SAKURA HES-150)で滅菌した。それらを半日放置して空気中に存在するカビの胞子をパンにつけた。それらに蒸留水 5mL をかけてシャーレ(iwaki 20×90)に移し、以下の環境下に 1 週間放置し、観察した。

[条件] 75℃ 45℃ 35℃ 25℃ 15℃ 5℃ -18℃ 光(有) 光(中) 光(無)

また、この環境に保つために人工気象器(日本医科器械製作所,LH-100-RD)、卓上型人工気象器(日本医科器械製作所,LH-55-RD)、ヒーター式インキュベータ(三洋電機株式会社,MIR-162)、冷蔵庫(三洋電機株式会社 SRD-40C)、を使用した。

尚、5℃とは冷蔵庫の温度、-18℃とは冷凍庫の温度であり、光(無)とはアルミホイル(大和物産株式会社)でシャーレを覆い、いっさい光を当てないようにしたもので、光(中)はアルミホイルにいくつかの穴を開け、シャーレの一部にのみ光が当たるようにしたものである。

② 乳酸発酵

実験①の 35℃と 25℃の結果で、パンの一部が液状化しているものがいくつかあった。我々はそれらを乳酸発酵が起こったものと推測した。LA 培地に乳酸発酵が行われたと考えられる実験①のパンを入れ、25℃で 1 週間放置し、LA 培地の色の変化を見た。

尚、LA 培地は 1 L の蒸留水に電子天秤(ザルトリウス株式会社)で LA 培地の粉末 (プリマハム株式会社,LA 培地,P1111-5) 51.8 g を量りとり、加熱溶解後、滅菌したものをを用いた。

③ pH

酢酸 (1 級,キシダ化学株式会社)、水酸化ナトリウム(特級,和協化学工業株式会社)を用いて pH を調節した以下のデンプン培地に、実験で採取した黒カビ(*cladosporium sp.*)を蒸留水に混合させたもの(以下、「黒カビ混合液」とする)を 1.5mL かけ、25℃に保った環境下で 1 週間保存した。

[条件] デンプン培地の pH 3.68 4.96 7.10 8.16 9.23 11.6

尚、デンプン培地は蒸留水 1 L に potato dextrose agar for micro biology (Merck,1.10130.0500)を 39g 加えて作り、自動式高圧蒸気滅菌機(テガ三洋工業株式会社)で滅菌したものである。以下、実験で使用するデンプン培地はこれと同じものとする。

④ アルコール

エタノール(ユーアイ化成株式会社)をそれぞれ 1.0mL 3.0mL 5.0mL 用意し、それらをデンプン培地に入れた。その上から実験で採取した黒カビ混合液を 1.5mL かけ、25℃に保った環境下で 1 週

間保存した。

⑤ 酸性、塩基性物質の殺菌作用

既に黒カビの生えたデンプン培地に酢酸、または水酸化ナトリウムを含ませた 1.5×1.5cm のろ紙(Toyo Roshi Kaisya,Ltd)を入れ、25℃の環境下で 1 週間放置した。

⑥ カビの発生を抑制する食品

カビの抑制に効果があると思われた以下の食品 22 種をデンプン培地に図 1 のように 3 点ないし 4 点埋め込んだ。その上から実験で採取した黒カビ混合液を 1.5mL かけ、25℃に保った環境下で 1 週間保存した。

[食品の種類] タクアン、ポンカン (実)、ポンカン (皮)、ショウガ、ワサビ、カラシ、緑茶、梅 (ハチミツ漬)、梅 (酢漬)、砂糖、食塩、ローズマリー、ナツメグ、山椒、丁字、ターメリック、クミン、シナモン、バジル、ペパーミント、タイム、コリアンダー

尚、粉末状の食品に関しては、少量の蒸留水に溶かし、ペースト状にした後に埋め込んだ。

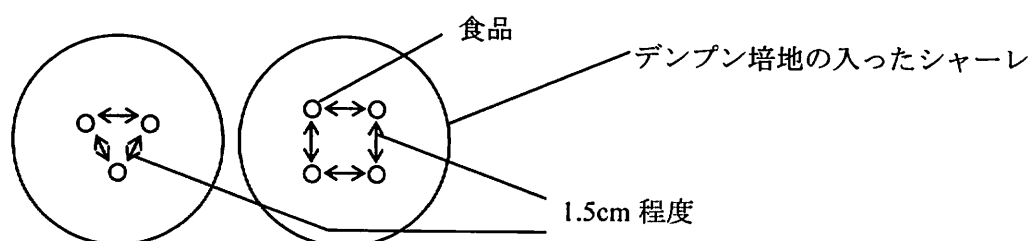


図 1 デンプン培地上の食品の位置

⑦ カビの抑制成分の特定 I

実験⑥において特にカビを抑制する効果がみられた食品のカビ抑制成分を特定するために、エーテルで抽出し、疎水性物質と親水性物質に分けた。その後、それらをシャーレに埋め込み、その上から実験で採取した黒カビ混合液を 1.5mL かけ、25℃に保った環境下で 1 週間保存した。

また、揮発性物質の効果を調べるために、蒸留水に溶かした食品をろ紙に含ませた後、培地に触れないようにシャーレ内の蓋に貼り付け、その上から実験で採取した黒カビ混合液を 1.5mL かけ、25℃に保った環境下で 1 週間保存した。

また、チューブ入りの製品を使用したワサビ、カラシについては、生のワサビ、カラシとの違いを調べるために、それぞれをデンプン培地に植え込み、その上から実験で採取した黒カビ混合液を 1.5mL かけ、25℃に保った環境下で 1 週間保存した。

⑧ カビの抑制成分の特定 II

さらに、実験⑦において、疎水性物質と揮発性物質がカビの抑制に効果がみられた食品であるシナモン、ワサビについて、抑制成分が疎水性物質なのか、揮発性物質なのか、それとも両方の性質を持つ物質なのかを調べた。また、エーテルにも水にも溶けなかった沈殿物に含まれているのかも調べた。

まずエーテルで抽出し、疎水性物質をろ過し、沈殿物を取りだした。沈殿物の 1 つは、ガスバーナー(株式会社 京都瓦斯器具)で熱し、揮発性物質を除去しておいた。ろ液は、熱水(60℃程度)

で湯煎し、揮発性物質を除去しておいた。

その後、沈殿物、沈殿物を熱したもの、ろ液を湯煎したものをそれぞれデンプン培地に埋め込み、その上から実験で採取した黒カビ混合液を 1.5mL かけ、25℃に保った環境下で 1 週間保存した。

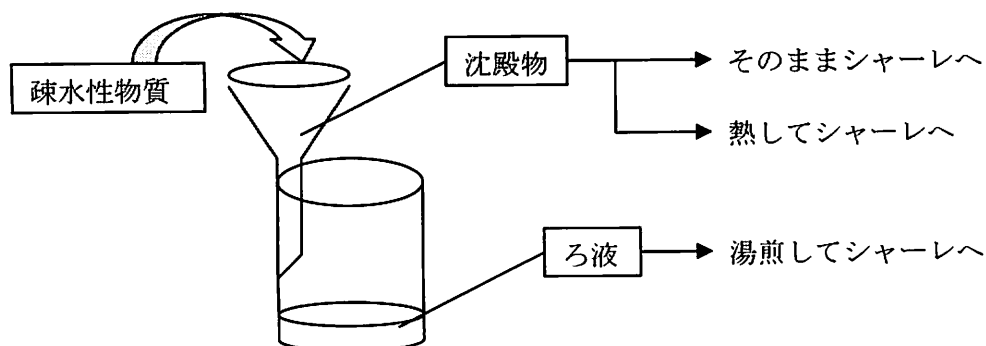


図 2 疎水性物質の分離

⑨ パンを制作しての実験

実際にこれまでの実験で特に効果のあったシナモン、ワサビ、カラシを以下 3 つの条件でパンに加えて実験した。

- A) 各食品をパン生地に練りこんだもの—3 種類
- B) 蒸留水に溶かした食品を焼く直前のパン生地に乗せて焼いたもの—3 種類
- C) 蒸留水に溶かした食品を焼いたパンにのせたもの—3 種類

対照として何も混ぜず、乗せていないものも用意し、計 10 種類のパンを制作した。

焼き上げたパンを幅約 1cm の輪切りにし、密閉容器に約 2 日間黒カビとともに保存し、カビの胞子を付着させた。その後、蓋をしたシャーレに入れて 1 週間観察した。

尚、乾燥を防ぐためにすべてのシャーレに水を含ませたろ紙を入れておいた。

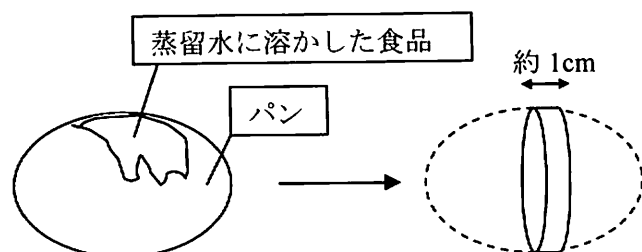


図 3 食品を乗せたパンの輪切りの仕方

また、揮発性物質の効果を調べるために、何も混ぜない普通のパンを制作し、幅約 1cm の輪切りにし、密閉容器に約 2 日間黒かびとともに保存し、カビの胞子を付着させた後、蓋をしたシャーレに入れた。そして、これまでの実験で揮発性物質に効果のみられた食品であるワサビ、シナモン、エタノールについて、ワサビ、シナモンは蒸留水に溶かした後、エタノールはそのままろ紙に含ませてパンに触れないようにシャーレの蓋に貼り付け、25℃に保った環境下で、1 週間観察した。

尚、エタノールのみは観察のたびにろ紙に継ぎ足した。

3. 結果と考察

① 温度と光の有無

75℃—生えなかった。

45℃—黒いカビ（デジタル顕微鏡(050079380000)による観察より *cladosporium* sp.と判明。以下黒カビとはこれをさす）が多く分布。

35℃—黒カビが多く分布。

25℃—黒カビが少しみられた。

15℃—赤いカビが多くみられた。

5℃—生えなかった。

-18℃—生えなかった。

光の有無—カビの発生への影響は見られなかった。

無添加の食パンと添加物ありの食パンにおいてもカビの発生に相違は見られなかった。

以上の結果から、カビの生えやすい温度は 15℃～45℃の範囲であり、それ以上、またはそれ以下であるとカビは死滅、または生育が抑制され、生えないと思われる。また、光、市販の食パンに含まれる添加物はカビに対して影響がないものと思われる。

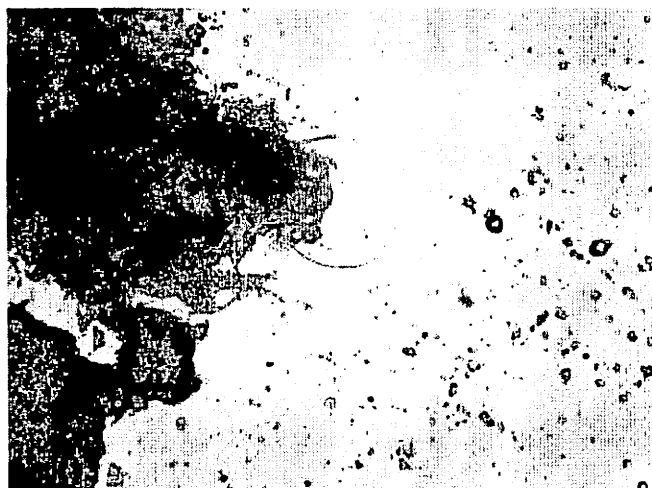


図 4 デジタル顕微鏡で見た黒カビ(×400)

② 乳酸発酵

25℃、35℃のパンにおいて乳酸発酵が行われた。

この結果から、本論からは少し外れるが、乳酸菌の至適温度は 25℃～35℃であると思われる。乳酸発酵がおきたパンにもカビは生えていたので、乳酸発酵はカビに対して影響がないものと思われる。

③ pH

pH 3.68 4.96 7.10 8.16 9.23 11.6 の 6 種類の培地全てにおいてカビはほぼ等しく生えており、あまり変化は見られなかった。

この結果から、pH はカビの抑制には影響がないものと思われる。

④ アルコール

エタノールのいきわたった範囲では、カビは発生しなかった。

この結果から、アルコールには防カビ効果があると思われる。

⑤ 酸性、塩基性物質の殺菌作用

どのシャーレもカビは生えたままで、酢酸、水酸化ナトリウムによる酸、塩基はすでに生えたカビに対し、どちらも効果は見られなかった。

この結果から、酸、塩基には殺菌作用はないものと思われる。

⑥ カビの発生を抑制する食品

ワサビ、シナモンのシャーレではカビは全域にわたって生えなかった。ナツメグ、丁字、クミン、カラシのシャーレでは、それらを置いた周りはカビが生えなかったが、少し離れるとカビは生えていた。山椒、生姜のシャーレではそれらを置いたところだけ、カビが生えなかった。

以上の結果から、ワサビ、シナモンは非常に防カビ効果大きいと思われる。ナツメグ、丁字、クミン、カラシは狭い範囲で防カビ効果があると思われる。山椒、生姜はそれらの直下のみ防カビ効果があると思われる。

⑦ カビの抑制成分の特定 I

ワサビの疎水性物質、揮発性物質、シナモンの疎水性物質、揮発性物質、カラシの疎水性物質のシャーレでは、一切カビが生えなかった。

この結果から、防カビ作用がある物質は親水性ではないことが分かる。

⑧ カビの抑制成分の特定 II

シナモンに含まれるカビを抑制する物質が疎水性かつ揮発性物質であるのか、調べようとしたが、ワサビは揮発性物質を抜くときに熱水につけたところ、すべてが蒸発してしまったためワサビは観察不可であった。シナモンについては、はっきりとした結果は得られなかった。

また、チューブ入りの製品と生のものの違い(ワサビ、カラシの場合)は見られなかった。

⑨ パンを制作しての実験

カビの発生を抑制する効果の大小は、次のような方法で判定した。シャーレにパンを入れた日の翌日を観察 1 日目とし、初めてカビが生えるまでの日数が長い程、効果が大きいとする。

ただし、1、2 日目は休日であったため観察ができず、観察結果はない。

生地に食品を混ぜ込んだもの(表では”混”と表記)は、シナモンのみにカビの発生を抑制する効果がみられた。焼く前に食品をのせてから焼いたもの(表では”前”と表記)については、全体的にカビの発生の抑制にあまり効果はみられなかった。食品をのせてから焼いたもの(表では”後”と表記)は、全体的にカビを抑制する効果がみられたが、特にワサビ、カラシに効果があった。揮発性物質では、エタノールが特にカビを抑制する効果があり、1 週間たってもカビは発生しなかった。

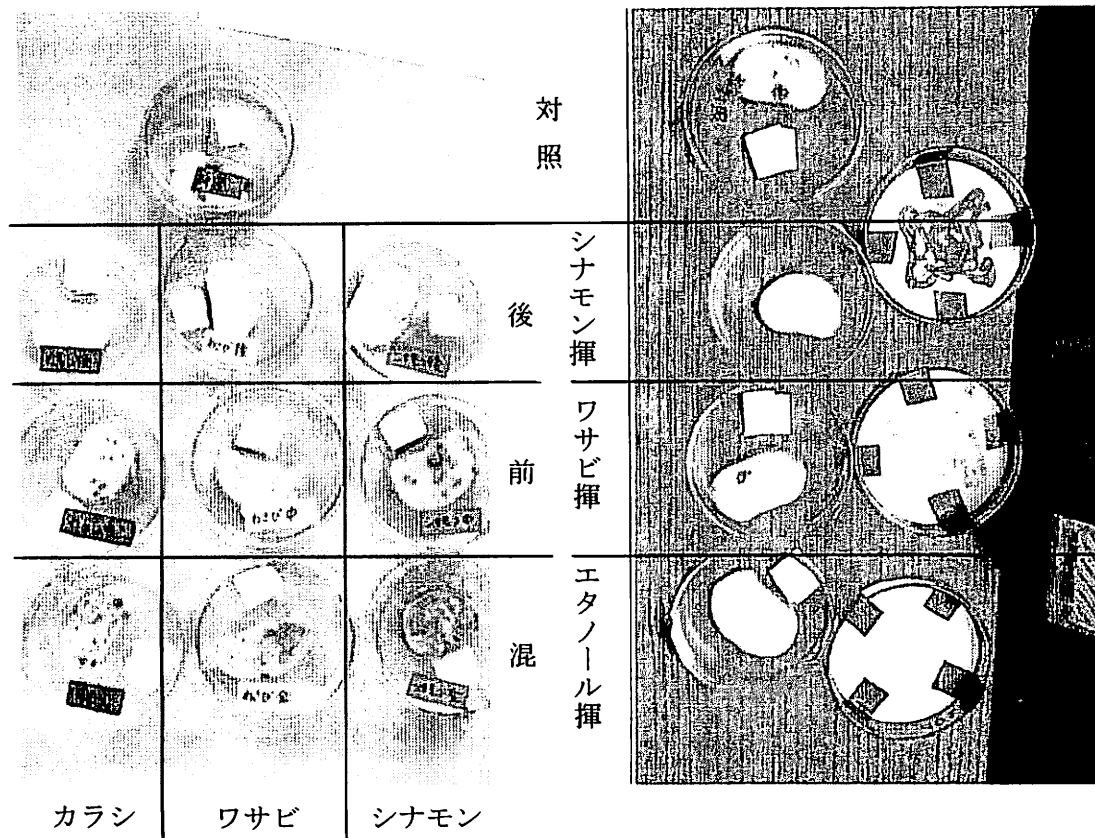


図 5 観察 3 日目 (「ワサビ揮」「カラシ混・前」「シナモン前」「対照」でカビが生えた)

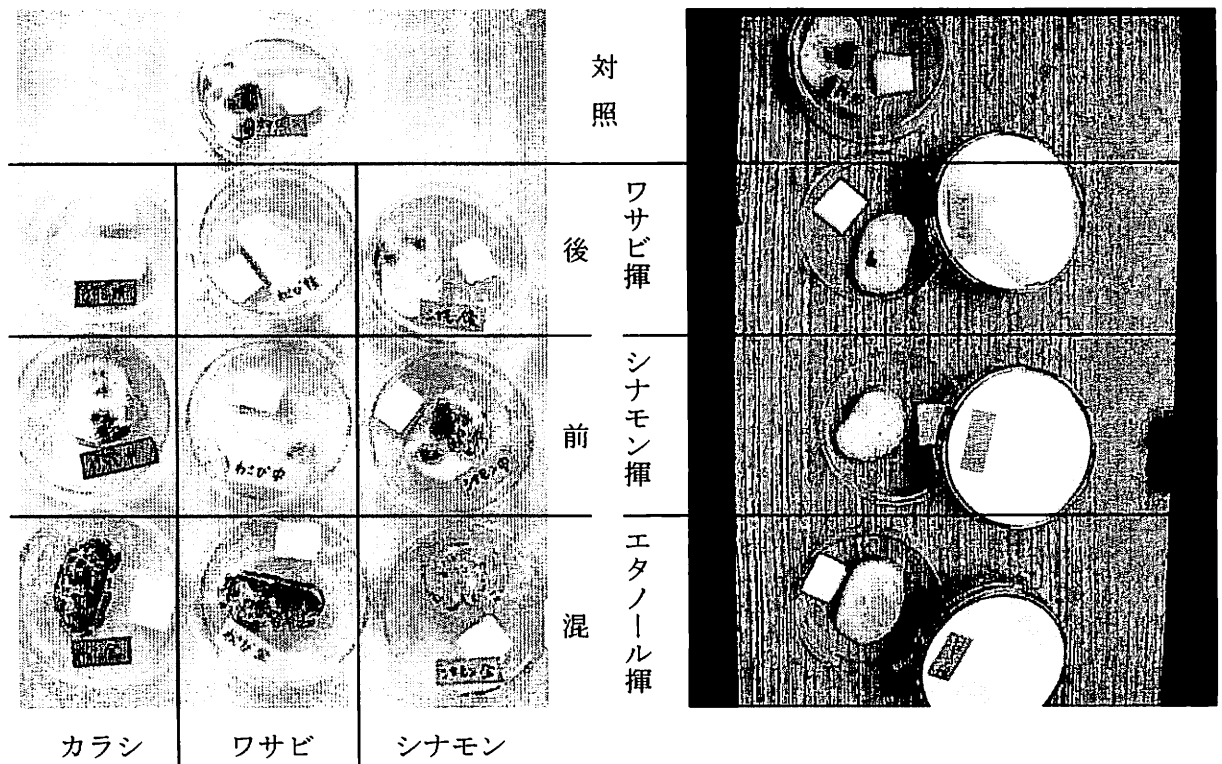


図 6 観察 4 日目 (「ワサビ前」「シナモン後・揮」でカビが生えた)

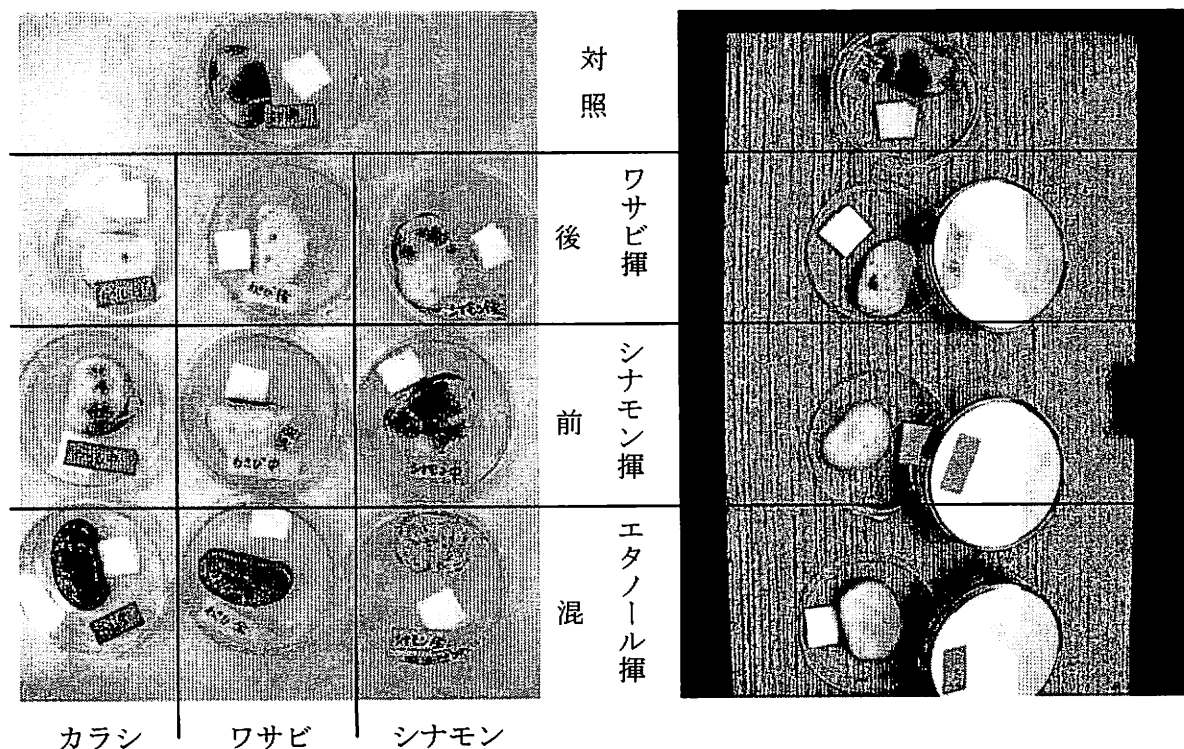


図 7 観察 5 日目 (「シナモン混」「ワサビ後」「カラシ後」でカビが生えた)

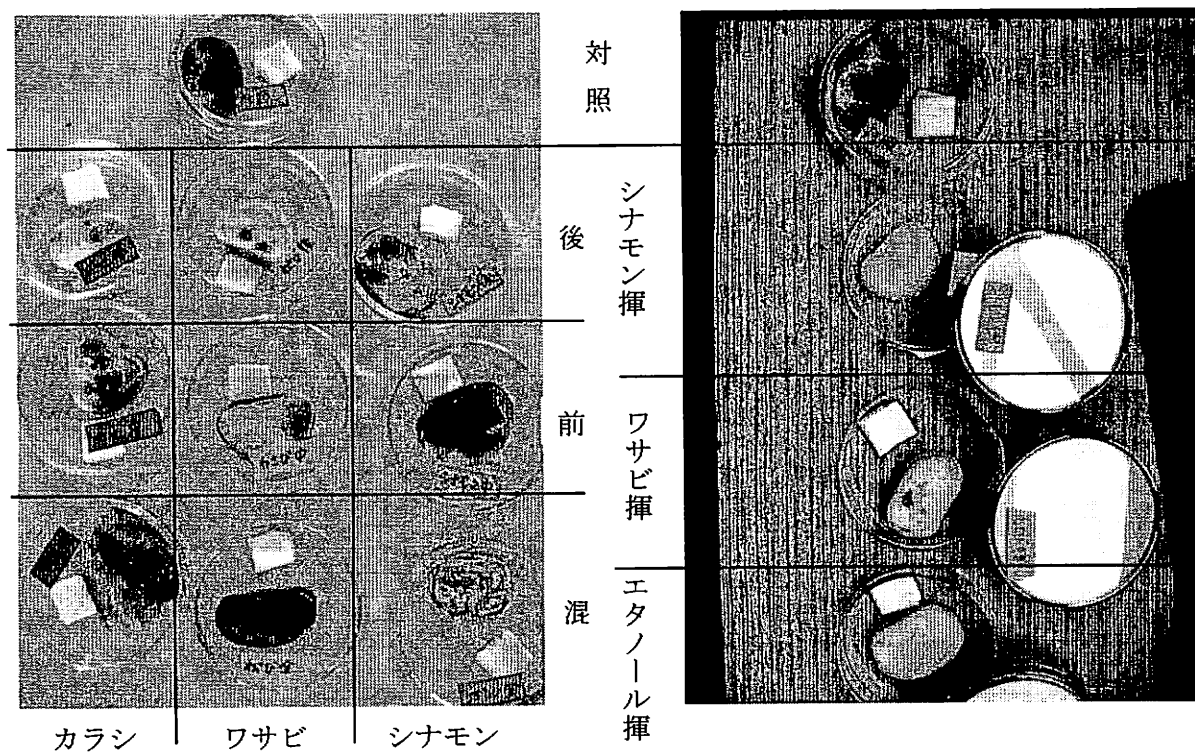


図 8 観察 6 日目 (「ワサビ揮」でカビが生えた)

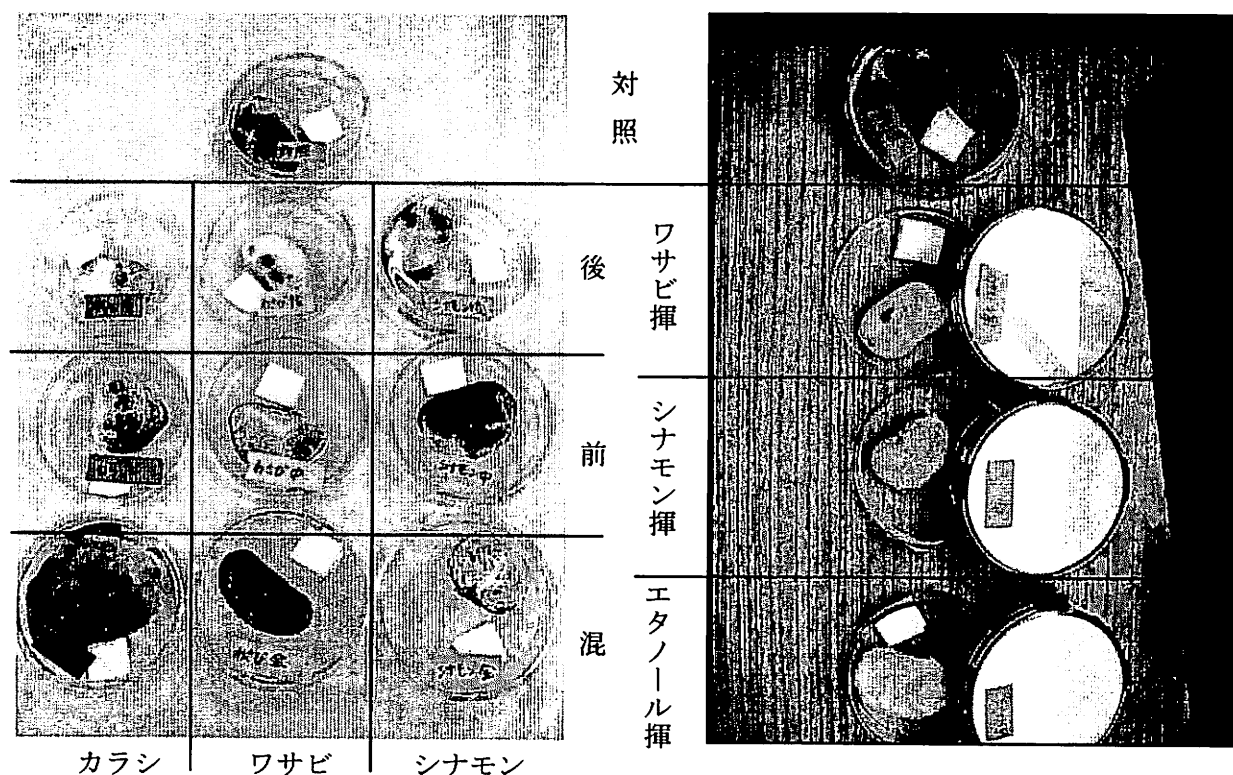


図9 観察7日目 (「エタノール」のみカビが生えていない)

表1 カビ胞子を付着させた後、カビが生えるまでの日数

効果		3日目	4日目	5日目	6日目	7日目
○	シナモン混			→	→	→
×	ワサビ混	→	→	→	→	→
×	カラシ混	→	→	→	→	→
×	シナモン前	→	→	→	→	→
△	ワサビ前		→	→	→	→
×	カラシ前	→	→	→	→	→
△	シナモン後		→	→	→	→
○	ワサビ後			→	→	→
○	カラシ後			→	→	→
△	シナモン揮		→	→	→	→
○	ワサビ揮				→	→
◎	エタノール					
—	対照	→	→	→	→	→

観察3日目の時点でカビの発生が確認されたものは効果なし(×)、4日目にカビの発生が確認されたものはやや効果あり(△)、5、6日目にカビの発生が確認されたものは効果あり(○)、1週間以上カビが発生しなかったものは非常に効果あり(◎)とする。

4. 結論

実験⑨において、それまでの実験とカビの発生時期、程度に差が見られたのは、パンを焼いた際の熱による揮発性物質の消失やパンに含まれる物質によるカビの発生の促進が考えられる。

また、揮発性物質の実験においてエタノールのみがすべて揮発してしまっているように見えたので観察のたびにろ紙に継ぎ足したが、ほかの物質も同じ条件で実験していたら結果が変わっていた可能性がある。

そして、シナモンを生地に混ぜ込んだものと、生地に乗せてから焼いたものにおいて差異が見られたのは、生地に乗せてから焼いたものは、表面にしかシナモンがなかったため、シナモンがカビを抑制する範囲が狭かったことや、単にシナモンの量が少なかったことによるものではないかと考えられる。

実験⑦から、ワサビ、カラシ、シナモンのカビを抑制する成分は疎水性物質であり、さらにワサビ、シナモンのカビを抑制する成分は揮発性物質である。

また、実験⑨より、シナモンのカビを抑制する物質はパンを焼いた温度(180℃)よりも沸点が高く、ワサビ、カラシのカビを抑制する物質の沸点はそれよりも低いものと考えられる。

これらのことから、ワサビ、カラシのカビを抑制する成分はからし油に含まれる辛味成分であるアリルイソチオシアネート(沸点 148~154℃)であり、シナモンのカビを抑制する成分はシナムアルデヒド(沸点 251℃)であると推測できる。

実験⑨のシナモン揮においてのみ、すべてのパンに同じ胞子をつけたのにも関わらず図 10 のように黒カビではなく白いカビが生えてきた。このカビが何であるのか、何故シナモン揮にだけ生えてきたのかは分からなかった。

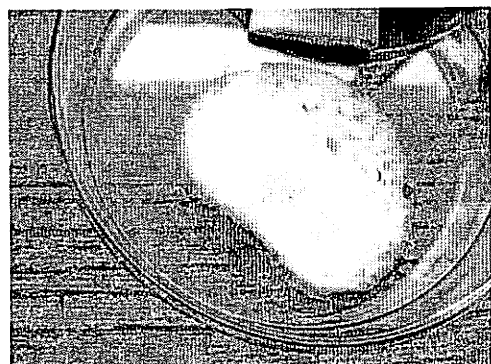


図 10 「シナモン揮」条件におけるパン上の白いカビ

今回の実験では初めに空気中のカビを採取した後は黒カビに限って実験してきたが、実際にパンに生えるのは黒カビだけでない。今回の実験で分かったカビを抑制する物質がほかのカビにおいても有効であるのか、調べたい。

5. 参考文献

- ・ 抗菌研究所—環境と省力化とアメニティーの追求 <http://koukin.tele.jp>
- ・ はじめてでもおいしい村上祥子の決定版かんたんパン 株式会社セブン&アイ出版

6. 謝辞

実験に協力してくださった、喜多村滋先生、高木三和子先生、中根将行先生、中道武司先生、西口都紀子先生、金井ゆき先生、ありがとうございました。

モジホコリカビ

上野弘樹 岡橋啓太郎 勝浦知也 小林希実 土居将之

1. 緒言

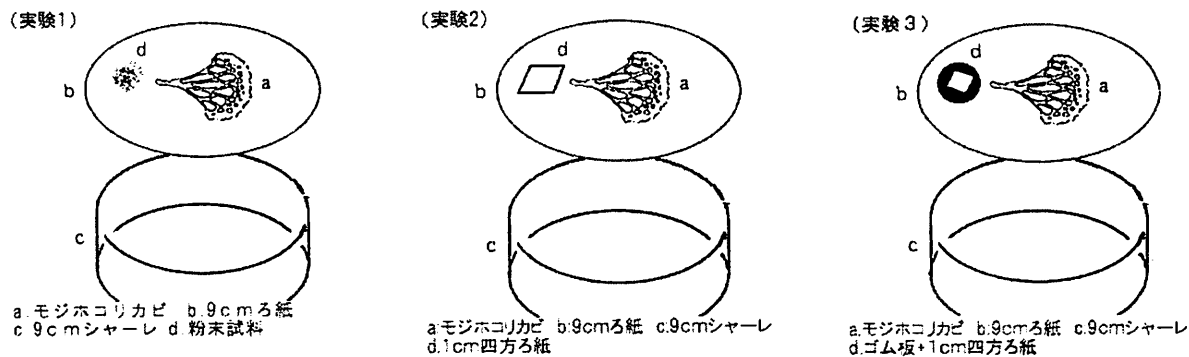
粘菌は、近年、中垣俊之氏（公立ほこだて未来大学教授）が研究し、イグ・ノーベル賞を受賞したことも有名で、注目されている。粘菌は単細胞生物であり、核分裂と細胞の成長を繰り返して大きくなる。また環境の変化に応じて変形体や子実体になるが、特にアメーバ状になって移動する真性粘菌の変形体について様々な研究がなされている。

私たちはその粘菌、中でも真性粘菌の一種であるモジホコリカビを対象として研究した。前述した中垣氏の研究では粘菌が迷路の最短距離を示すということが明らかになったが、それ以外に変形体の動きに関してほかに性質はないのかと疑問に思った。そこで主に粘菌の変形体の走性について、調べることにした。変形体は薄く膜状に広がって餌を探索するが、餌としてオートミールを最も好むとされる。そこで種実類を好むのか嫌うのか、つまり種実類に対してどのように動くのか、その走性を調べる実験を行った。またゾウリムシが電気に対して走性を示すことから、粘菌が電気に対してどのような走性を示すのかについても調べた。

2. 実験手順

[実験 A] これまで行ってきた実験で確認したモジホコリカビの種実類に対する正の走性に関して、主に種実類のどの部分どの成分に走性を示すのかを確認するため、最も走性が顕著に見られたナッツの女王ともいわれるピスタチオを用いて、次のような手順で二段階の実験を行った。

- ① 塩分などの添加物の影響を排除するため、市販の無添加のピスタチオ（LOHAS ピスタチオ 生・無添加）の殻から実を取り出したのち、表面の茶色い薄皮を削り、ピスタチオグリーンの実と分けてそれぞれを乳鉢ですりつぶした。薄皮は粉末上になるまで、実の部分は含まれる油分、水分によってペースト状になるまですりつぶしをおこなった。以下、これらを皮（粉）、実（ペ）と記す。
- ②（実験 1）としてモジホコリカビを培養している別々のシャーレ（ろ紙上で培養、実験前にオートミールを餌として使用）に皮（粉）、実（ペ）、オートミールを一カ所にかためて配置し、24 時間後に観察した。
- ③ 次に（実験 2）として、ピスタチオの水溶性成分に対してのモジホコリカビの走性を観察するため、すり鉢に入れた皮（粉）、実（ペ）、をそれぞれに蒸留水を加えてかき混ぜた後、沈殿物をろ紙でろ過して皮（水）、実（水）とした。これらと蒸留水（対照実験用）を 1cm 四方のろ紙にしみ込ませ、それをモジホコリカビを培養しているシャーレ（同上の条件）に入れ 24 時間後に観察した。
- ④ ③（実験 2）における、試料のろ紙全体への拡散を考慮し、（実験 3）として円形のゴム板の上に 1cm 四方の同上三つの試料をしみ込ましたろ紙をおいて、24 時間後に観察した。



[実験 B] 濃度 0.1g/L の食塩水を全体にしみわたらせたろ紙をシャーレの底にしき、中心に約 5mm 四方のモジホコリカビをおき、これを四つ用意した。そして単一型電池（三菱電機, LR20GH）を四個用意し、Fig.1 のように、二個を直列につないだもの、一個つないだものを二つ、そして対象実験用に電池をセットせずに電池ボックスのみをつないだもの、の三種類計四つの装置を作成し、15 時間程室温暗所で放置し、観察した。

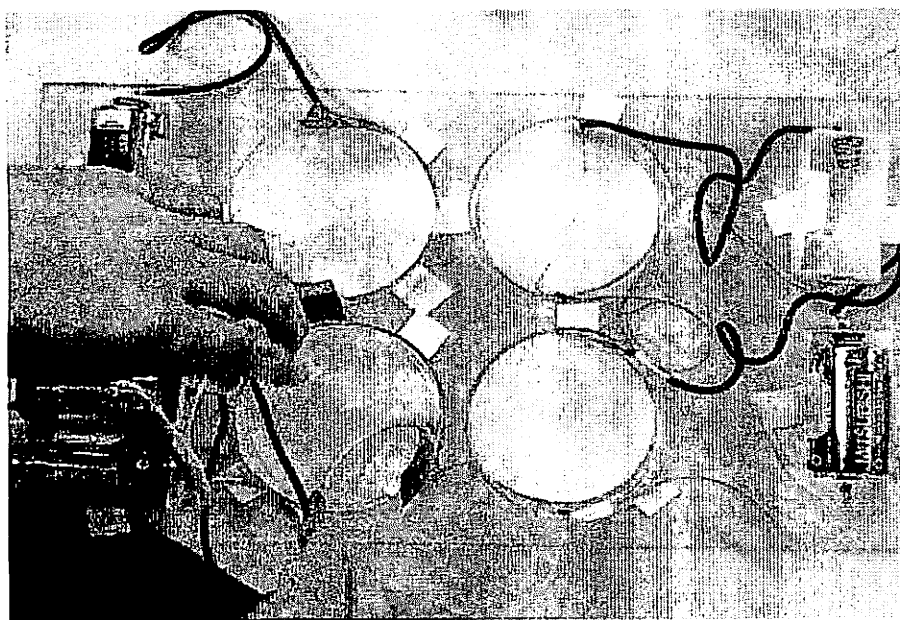


Fig.1 モジホコリカビの電気走性の実験セット

3. 実験結果

[実験 A] 粘菌の移動した方向と、三種類のろ紙を置いた場所とに関係性は見られなかった。

[実験 B] 次の Fig.2 である。Fig.3 は電池を二つないだものを拡大したものである。電池を二個接続したものは、モジホコリカビがすべて陽極側によった。また、電池一個のものは二つ用意したが、どちらも少しだけ移動していた。しかし、二つとも明らかに半分より陽極側によった。そして電池をセットしなかったものは全く移動していなかった。

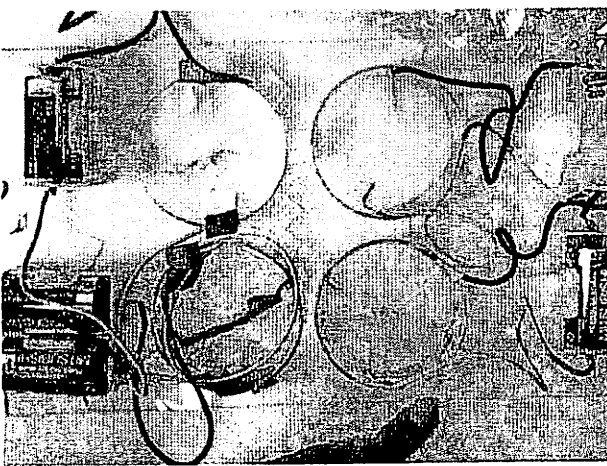


Fig.2



Fig.3

4. 考察

【実験 A】 結果を踏まえて、ろ紙にしみこませた成分がシャーレ内にもともとしいていたろ紙に拡散したためではないかと私たちは考え、溶液の拡散を防ぐためにゴム板を切ってシャーレに入れその上にろ紙をのせた。すると、試料の種類にかかわらず明らかに粘菌はゴム板から遠ざかった。後日、大きめのゴム板の上に粘菌とオートミールをのせ水をかけて様子を見ると、粘菌はほとんど動かなかった。

【実験 B】 しかし、電極部に鉄を用いていたために錆が生じてしまい、正確さが欠けてしまった。そこで、電極の先に炭素棒を付けて実験した所、モジホコリカビは全く移動しなかった。このことより、鉄電極に由来する鉄イオンに反応していただけなのはと推測できるが、この推測は

- ・さびは両極と両極から等距離の位置に生じていた。
- ・モジホコリカビが移動しなかったものでもさびは生じていた。

という二つの点と矛盾している。

5. 結論

【実験 A】 粘菌は種実類に対し走性を示すが、どの成分に走性を示すのかは不明であるが、ゴムの何らかの物質が粘菌に悪影響を及ぼすことが分かった。拡散を防ぐためにゴム板を用いたが、それが原因でピスタチオの成分を調べるところには至らなかった。ガラス板などの別のものを置いて実験すれば解明できたかもしれない。本格的に実験に移行した時期が遅かったため、実験回数が足りなかった。これからの課題は、ピスタチオのどの成分に走性を示すのか調べることである。

【実験 B】 鉄電極と炭素電極の実験の違いのうち、さび以外の何らかの要因がモジホコリカビの移動に関わった。

6. 参考文献

粘菌 その驚くべき知性 (PHP サイエンス・ワールド新書) 著：中垣俊之

7. 謝辞

佃先生をはじめ高木先生、中根先生、および生物科の先生方、助言またご指導いただき本当にありがとうございました。

身の回りのものを用いた食品の腐敗の抑制

岩井西樹

1. 緒言

この世界にあるものはすべてが朽ち果ててしまう。食品に限定していうと腐敗してしまう。最近では食品を製造・加工する段階で食品添加物を加え腐敗を防いでいるが、我々が購入してから保存したいと思う時に食品添加物は簡単に利用できるものではない。そこで我々の身の回りのものを用いて腐敗を防ぐことができないかを調べることにした。

腐敗させる食品として実験 1、2 ではバナナ、それ以降ではブドウを用いた。バナナは腐敗しているのが見た目で見分けやすく、また一つの房にいくつもの実が付いているため同一鮮度の実を得ることができるため選んだ。また腐敗速度の関係から途中でバナナをブドウに切り替えた。ブドウは腐敗するのが早いのでデータがとりやすく、こちらも一つの房にたくさんの実が付いているため同一鮮度の実を得やすいためである。

また食品における腐敗とは微生物などの影響によって食品中の有機物が分解されることなので腐敗したか否かの基準が極めてあいまいである。そのため今回の実験では視覚的に腐敗を判断する他にも糖度計や細菌検出紙を用いて腐敗の数値化を試みた。

また今回腐敗を抑制する食品はインターネット上で噂程度に語られていたもの（炭、グレープフルーツ、ワサビ、梅干し、蜂蜜、食酢、玄米茶葉、ワサビ）をピックアップし、実際に用いた。

2. 実験手順

実験 1：糖度計を用いた腐敗の測定実験

同じ房から大きさなどの条件が近いバナナ（フィリピン産）を 4 本選び皮をむきそれぞれ 1 本ずつ 1500mL のポリエチレンの密閉容器（大創産業製）に保存を防ぐであろうものと一緒に入れた。

A:バナナのみ

B:バナナと竹炭 2 切れ（大創産業製）

C:バナナとグレープフルーツ半個（アメリカ産）

D:バナナとグレープフルーツの皮半分

E:バナナのみ

F:バナナと竹炭 2 切れ

G バナナと梅干し（国産）2 個

H:バナナと梅干し 4 個

これらを密閉容器に入れ屋外に 6、7 週間放置し、毎週蓋をあけてバナナの 1 部を切り取りすりつぶし、糖度計（小清水 wz - 1110）で糖度を測定した。

糖度の測定：すりつぶした対象物を糖度計のプレートの上において上からカバーをかぶせる。糖度計を覗き込み数値を読み取る。尚、実験の都合で E, F, G, H は A, B, C, D の放置開始から 1 週間後より放置を開始した。

実験 2：果物の腐敗速度調査

2000mL のポリエチレン容器（meets 製）にそれぞれゴールデンマンゴー（国産）、ブドウ（国産）、キウ

イ (アメリカ産)、ネーブルオレンジ (アメリカ産) を入れた。ブドウ以外は半分に切ってその半分を、ブドウは房からちぎって 1 房分を入れた。それを密閉し屋外に放置して、毎日蓋をあけて写真を撮って観察した。

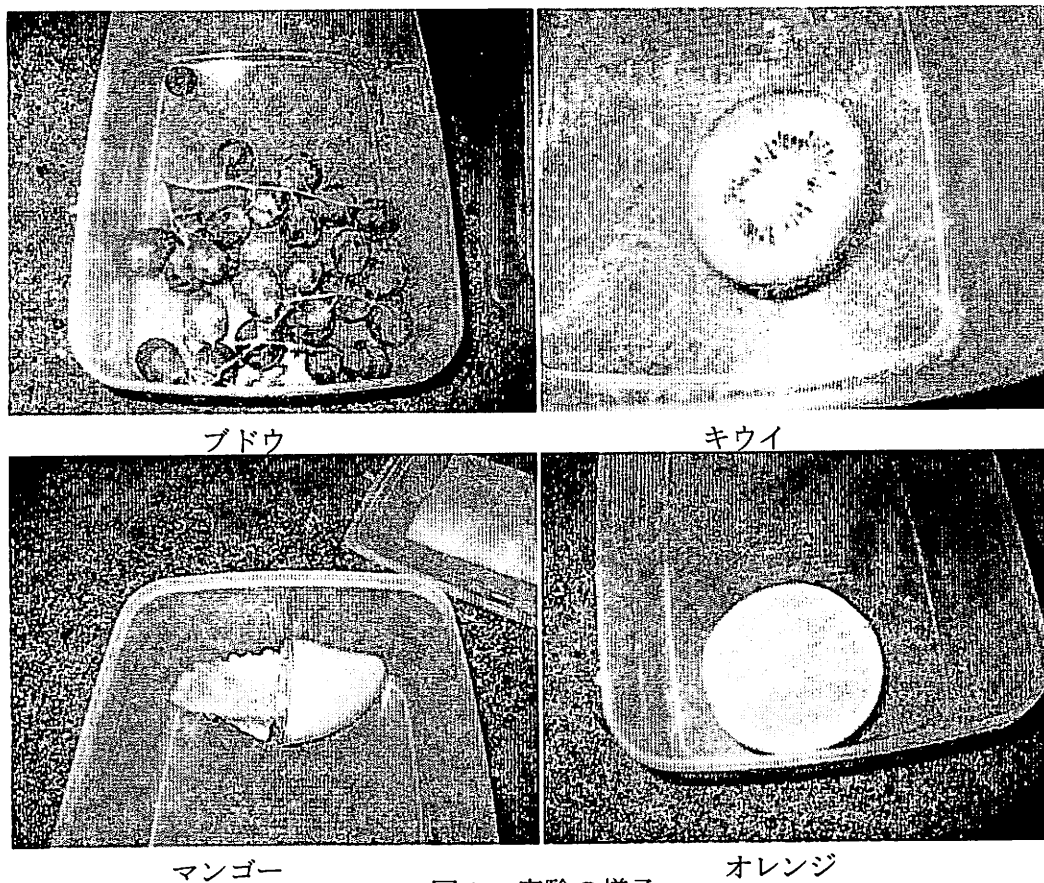


図 1 : 実験の様子

実験 3 : ブドウを用いた腐敗の測定 1

2500mL の密閉容器 (大創産業製) に

- A : ブドウのみ (5 粒)
- B : ブドウと玄米茶葉小さじ 2 杯 (多田製茶)
- C : ブドウと蜂蜜小さじ 2 杯 (加藤美蜂園本舗 GT サクラ印ハチミツミニハニー)
- D : ブドウと本わさび小さじ 2 杯 (エスビー食品)
- E : ブドウと竹炭 2 切れ
- F : ブドウと納豆 1 パック
- G : ブドウと食酢小さじ 2 杯 (ミツカン穀物酢)

を容器に直接入れて密閉し屋外に放置して、毎日写真を撮り観察を行った。

実験 4 : ブドウを用いた腐敗の測定 2

実験 4 と同じ手順で行い、屋内に放置し、観察した。

実験 5 : ブドウを用いた腐敗の測定 3

1300mL の密閉容器 (大創産業製) に

- A : ブドウのみ (6 粒)
- B : ブドウと玄米茶葉(6.5g)

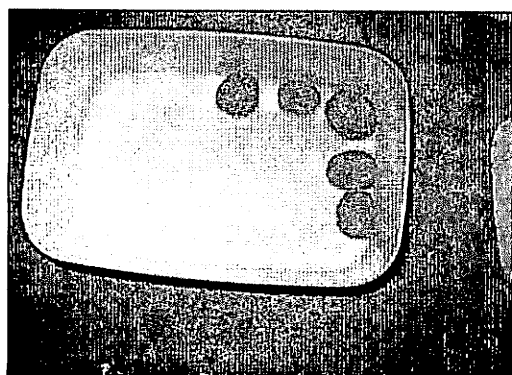
C : ブドウと蜂蜜(15g)

D : ブドウと竹炭 2 切れ (43g)

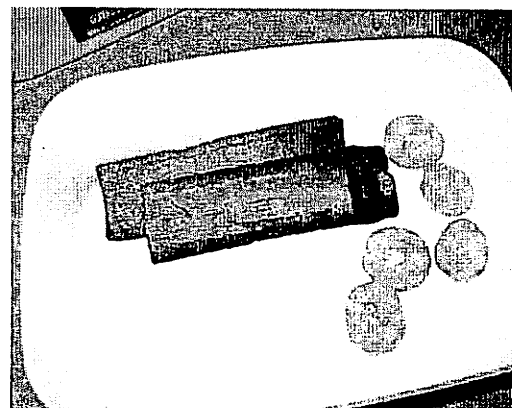
E : ブドウと食酢(12g)

F : ブドウとワサビ(6.5g)

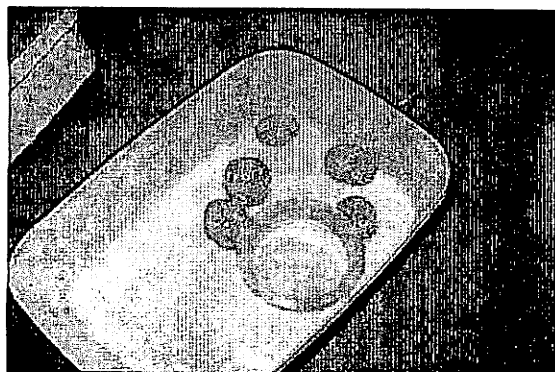
を入れる。ただし、これまでとは異なり、蜂蜜、食酢、ワサビなどはぶどうに直接触れあわないように蓋のない小型の容器(大創産業製)にいれて容器に同封した。それぞれを密閉して屋外に放置した。この時容器の上に重りを置いた。また、気温の都合で途中から屋内で実験を行った。



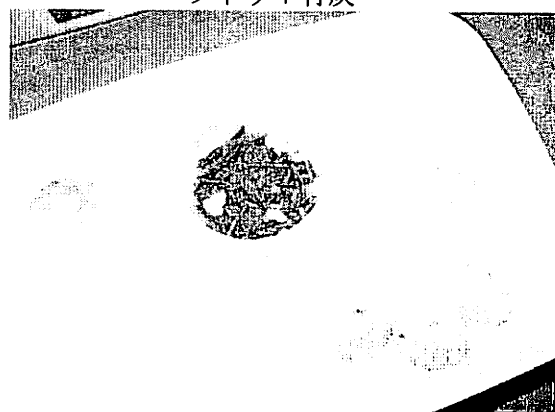
ブドウのみ



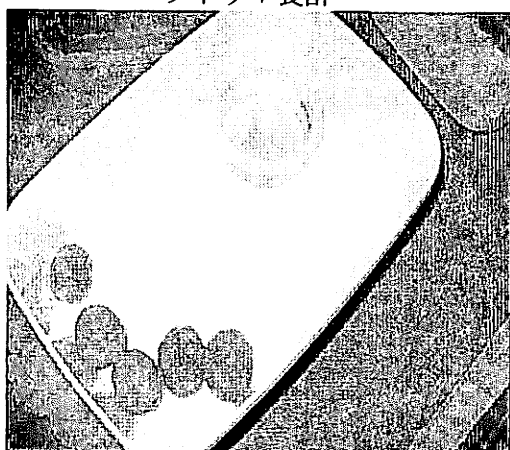
ブドウ+竹炭



ブドウ+食酢



ブドウ+玄米茶葉



ブドウ+蜂蜜



ブドウ+ワサビ

図 2 : 実験の様子

実験 6 : 酸素濃度の違いによる腐敗の速度の変化

密閉容器(大創産業製)内にブドウを入れその中でエタノールを燃やした。エタノールの質量を変えることで容器内の酸素濃度を調節しそのまま放置してブドウの変化をみる。エタノールの質量

は事前に酸素の気体検知管（ガステック製）を購入して燃焼させたエタノールの質量と酸素濃度の減少量の関係を調べ、エタノールの質量を酸素濃度代わりの指標として用いることにした。

実験 7：細菌検出紙を用いた腐敗の数値化

ぶどうを皮ごとすりつぶして 5 つのシャーレに 22g ずつに分けた。その 5 つのシャーレを A, B, C, D, E と名付けて A にワサビ 2g、B に食酢 2g を直接加えてよく混ぜ、5 つのシャーレの中のおどろに細菌を付着させるために蓋をせずに 1 日放置した。1 日後 C にワサビ 2g、D に食酢 2g を加えてよく混ぜ、5 つのシャーレに蓋をして 25℃ の温室に入れて一週間放置する。1 週間後細菌検出紙（サンコリ）を用いて細菌数を測定した。

細菌検出紙の使用法：用紙の切り取り線より上の部分をもって対象の溶液に浸し、切り取り線を切り取って袋の中に入れ、30℃ で 24 時間放置する。24 時間後細菌検出紙に表れた斑点の数を数えて細菌数を測定する。

3. 実験結果

実験 1：

表 1：バナナの糖度の変化（単位は％）

容器\日程	初日	1 週間後	2 週間後	3 週間後	4 週間後	5 週間後	6 週間後	7 週間後
A	23.5	22.5	23.5	22.0	20.5	22.5	22.0	20.5
B	20.5	28.5	22.5	23.5	19.8	22.5	23.5	20.0
C	24.0	23.5	22.0	23.5	21.3	22.0	23.5	21.5
D	23.5	23.5	23.5	18.5	16.5	23.5	18.5	16.5
E	23.5	23.5	24.5	22.8	23.5	24.5	22.5	×
F	23.5	24.5	23.5	23.3	24.5	23.5	23.5	×
G	22.5	24.5	20.5	23.3	24.5	20.5	23.5	×
H	24.5	27.0	24.5	22.5	24.5	24.5	22.5	×

×は 1 週間後から開始して同時に終わったため E～H は 6 週間しか測定できていないことを示す。

実験 2：24 日経過した段階でブドウにカビが生え、それ以外の果物には変化はなかった。

実験 3：カビが生える前に風によって容器が飛ばされてふたが開き鳥に食べられたためデータは取れなかった。

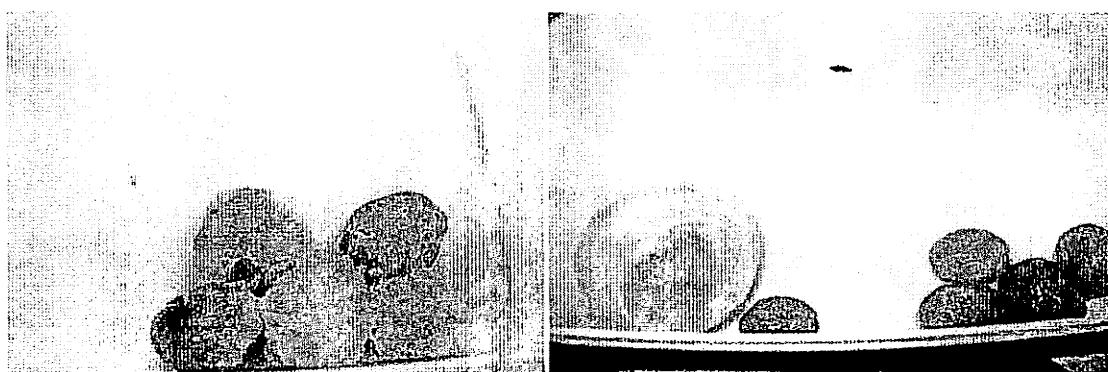
実験 4：納豆を入れたものに初めにカビが生え、そのあと年末年始期間に他のものにも全てカビが生えた。

実験 5 :

表 2 : ブドウの変化の様子

日程/容器	容器 A	容器 B	容器 C	容器 D	容器 E	容器 F
1~11 日目	変化なし					
12 日目	気温が低すぎるため屋内へと容器を移動					
13 日目	変化なし					
14 日目	カビ発生	カビ発生	カビ発生	カビ発生	変化なし	変化なし
15~17 日目	カビ増大	カビ増大	カビ増大	カビ増大	変化なし	変化なし
18 日目	カビ増大	カビ増大	カビ増大	カビ増大	カビ発生	変化なし
19 日目~	カビ増大	カビ増大	カビ増大	カビ増大	カビ増大	変化なし

結局容器 F のブドウにはカビが生えなかった。



何も入れなかったもの
 図 3 : 実験結果
 ワサビを入れたもの

実験 6 : エタノールを燃やすと密閉容器が溶けて変形してしまったり、酸素濃度を上手く測定できず実験をすることができなかった。

実験 7 : すべての細菌検出紙に斑点は現れず、細菌は検出できなかった。また、細菌検出紙の色が変色していたのだが、Aに浸した細菌検出紙のみ変色がなかった。

4. 考察

実験 1・実験 2 : 上記の表 1 より、糖度に変化はあるもののその変化は系統的でなく、誤差の範囲でしかないのではないかと考えられる。バナナにおける糖度は、腐敗以外にも熟成などさまざまな事象と関係を持って変化しているため、一概に腐敗の指標にしがたいため今後の実験で糖度を用いて腐敗を測定するのは難しいと考えた。

実験 3 : ブドウは腐るのが早く、今回の実験の材料に適していると考えた。

実験 4 : 屋外で実験する際は重りを乗せた方がよいと考えた。

実験 5：一週間ほど観察できない期間ができ、その間にカビが生えたので正確なデータは得られなかったが、納豆は明らかに逆効果であることがわかった。

実験 6：上記の表 2 より食酢とワサビに効果があることが分かった。食酢は揮発した酢酸により、殺菌されたため、腐敗が遅れたと考えられる。またワサビではアリルイソチオシアネートという揮発性の辛み成分の殺菌効果によってカビが全く生えなかったと考えられる。

前半総合：腐敗の速度を糖度で測定するのはできなかったが、視覚的な判断でワサビや食酢が腐敗を抑制することが分かった。だが、これらは化学物質による効果であり、これが本当にその物質によるものかを検証できないため、化学物質以外の要因で腐敗速度を遅くするものを探さなければならないと考えた。また腐敗をどのようにして数値化するのも検討しなければならないと考えた。

実験 7：ブドウ中にはもともと酵母菌が存在するため酵母菌の繁殖によって細菌の繁殖が妨げられ、細菌検出紙に斑点が現れなかったと考えられる。また、変色は酵母菌の影響によって起こったと考えられ、A の検出紙ではワサビのアリルイソチオシアネートが酵母菌を殺傷してしまったために変色しなかったと考えられる。

5. 結論

ワサビや食酢には腐敗を抑制する効果がある。食酢の腐敗抑制要因の酢酸も、ワサビの腐敗抑制要因のアリルイソチオシアネートも揮発性を持つので食品に直接触れさせなくても同じ容器に入れておくだけで効果が出る。また食酢よりもワサビの方が効果が強い。糖度を用いた腐敗の数値化はできなかったが、細菌検出紙を用いた実験では今後数値化できる可能性がある。今回は酵母を含むブドウを用いて実験したため失敗したが、今後機会があれば肉汁などの酵母を含まないもので実験をしてみたい。また、液体クロマトグラフィーなどを用いたアリルイソチオシアネートの抽出を行い、更に実験を深めるのも今後の課題として残っている。

6. 参考文献

中央法規 藤井建夫 微生物制御の基礎知識 食品衛生のための 90 のポイント

7. 謝辞

福野勝久先生、藤原宏枝先生を始めとした化学科の先生方並びに生物科の喜多村先生のおかげでここまで実験をすることができました。ありがとうございました。

身近な物質を使用した切り花延命剤の開発

中川 幸大 内藤 翔太 西川 亮

1. 緒言

1-1 切り花延命剤の現状

現在、切り花延命剤には2つの種類がある。生産者が切り花にするため花を切断した直後に使う前処理剤と、消費者が花の観賞時間を延ばすために使う後処理剤である。

前処理剤には植物老化ホルモンであるエチレンの生成・活性を阻害する STS (チオ硫酸銀錯塩) が含まれている。硝酸銀とチオ硫酸ナトリウム五水和物がある割合で混合すると STS が生成し、カーネーションなどのエチレンによるホルモン作用を受けやすい植物には特に絶大な効果を発揮する。後処理剤にはエネルギー源の補給を目的とした糖をはじめ、茎の腐敗や細菌・化学物質が詰まることにより水揚げできなくなり、植物内の水分が不足してしまうのを防ぐ硫酸アルミニウムや硝酸銀を含んだ抗菌剤が含まれている。しかし STS や硝酸銀には重金属である銀が含まれていることから環境に有害である。日本では STS の使用を制限しようとはしていないが、オランダをはじめとするヨーロッパ諸国では STS の使用を制限する方向にある。

環境に無害でありエチレンの生成・活性を阻害する物質としては AVG (アミノエトキシビニルグリシン、図 1) や AIB (α -アミノイソ酪酸、図 2)、AOA (アミノオキシ酢酸、図 3)、AITC (アリルイソチオシアネート、図 4) などが発見されているが、高価であったりして普及には至っていない。

そこで私たちは、環境に無害でかつ身近に存在し、高価でない物質を使用して新たな切り花延命剤を開発できないかと考え、この研究を行った。

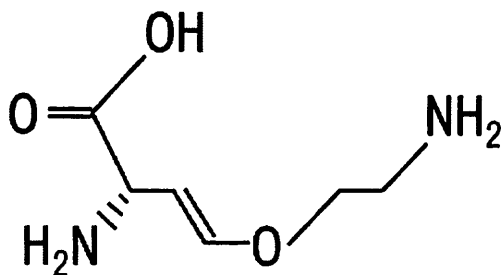


図 1 AVG の構造式

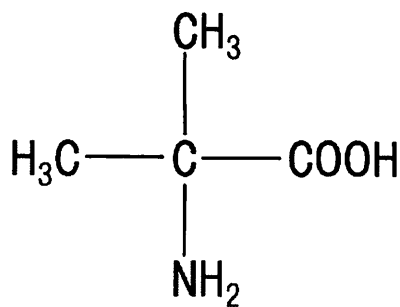


図 2 AIB の構造式

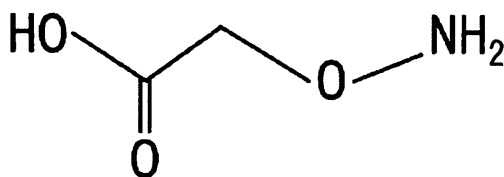


図 3 AOA の構造式

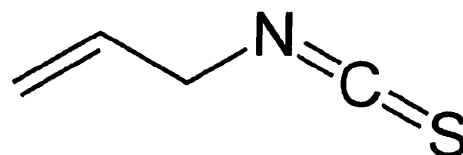


図 4 AITC の構造式

1-2 重金属を含まない生け花長持ち剤の検討

・スクロース<C₁₂H₂₂O₁₁>

茎が切断された後は、植物の栄養分である糖を残っている葉のみで光合成を行い生成するため不足しがちであり、また開花にも多くの糖が必要とされる。そこで最も身近である砂糖の主成分であるスクロースを用い、糖の補充を行う。

・塩化ナトリウム<NaCl>、クエン酸一水和物<C₆H₈O₇・H₂O>、酢酸<CH₃COOH>

生け水の中で細菌が増殖して道管に詰まることにより水揚げができなくなってしまうので、浸透圧の効果や pH 調整を用いて抗菌・殺菌を行う。

・ミョウバン（硫酸アルミニウムカリウム十二水和物）<AlK(SO₄)₂・12H₂O>

生け水や茎の腐敗防止剤として効果が期待できる。

・硫酸銅（Ⅱ）五水和物<CuSO₄・5H₂O>

「生け水に 10 円玉を入れておくと花が長持ちする」という通説を利用し、銅（Ⅱ）イオンによる殺菌を行う。しかし重金属を含んでいるため、濃度に留意する必要がある。

・ワサビ

ワサビの辛み成分は AITC でありエチレンの作用を阻害することができるため、切り花延命剤としての効果が期待できる。

2. 実験手順

2-1 使用した物質および実験器具など

○物質

- ・スクロース（キシダ化学株式会社、試薬 1 級、F46939Y）
- ・塩化ナトリウム（キシダ化学株式会社、試薬 1 級、3524）
- ・クエン酸一水和物（キシダ化学株式会社、試薬 1 級、D1430412）
- ・酢酸（キシダ化学株式会社、試薬 1 級、D98147R）
- ・硫酸アルミニウムカリウム十二水和物（片山化学工業株式会社、試薬 KC1 級、0171）
- ・硫酸銅（Ⅱ）（三栄化工株式会社、試薬 1 級、240511）
- ・ワサビ<おろしわさび生>（万城食品株式会社）
- ・美ーターナル STS <有効成分：STS・水揚げ促進剤・ミネラル剤>
(フロリストコロナ株式会社、鉢物用、A2929)
- ・フレッシュフラワーフード <有効成分：ブドウ糖・硝酸マグネシウム・腐敗防止剤>
(パーク・コーポレーション株式会社)

○実験器具など

- ・電子てんびん<ELECTRONIC BALANCE> (島津製作所、type BL-6205、No.D433102422)
- ・試験管 (10 mm×200 mm)
- ・ビーカー (100mL、300mL、500mL)
- ・メスシリンダー (100cm³)
- ・PALAFILM “M” (LABORATORY FILM、IL60631)
- ・ろうと
- ・ろ紙 (QUALITATIVE ADVANTEC、FILTER PAPER)
- ・ガラス棒
- ・駒込ピペット (10mL)
- ・カーネーション (花屋で一般に売られていて、蕾もしくは少し咲いているもの)

2-2 実験概要

第1段階 各物質の最適濃度の測定

生け花延命剤としての効果が期待される上記の物質の質量パーセント濃度 1.0%、0.10%、0.010%水溶液を作製し、どの濃度で一番切り花が長持ちするかを測定した。

また比較物質として、STS 水溶液と美ターナル STS 溶液を使用した。

※「二酸化炭素の抜けた炭酸飲料に生け花を挿すと長持ちする」という通説を利用し、スクロースについては炭酸飲料の糖濃度に近い 10%水溶液を特別に作製した。

<実験手順>

- ① 各物質 1.0g を電子てんびんではかり取りビーカーに入れ、蒸留水を加えて 100g にし質量パーセント濃度 1.0%の溶液を作製した。0.10%水溶液を作製するときは、1.0%の溶液を 10 倍に希釈した。0.010%、0.0010%水溶液を作成する場合も希釈した。また、10%水溶液を作成する場合は、物質 10g を電子てんびんではかり取りビーカーにいれ、蒸留水を入れて 100g にし作製した。ワサビについてはどの濃度においても完全に溶けなかったため、よくかき混ぜてからろ過し沈殿を取り除いた。
- ② 作製した水溶液 80cm³ を 100cm³メスシリンダーではかり取り、試験管に注いだ。また対照実験として、蒸留水 80cm³ を入れた試験管も用意した。
- ③ 切り口が斜めになるようにして茎を切断し、カーネーションの長さをそろえた。ほとんどの水溶液が無色のため、試験管に溶液名・濃度・花を挿した日の記したラベルを貼りすぐに何の水溶液か分かるようにした。
- ④ 試験管にカーネーションを挿した。図 5 のように試験管を立てて同じ環境下におき、毎日観察および写真を撮って記録した。
- ⑤ 実験中に溶液が著しく減少した時に補充できるよう多めに溶液を作製しておき、パラフィルムで封をして保管した。補充するときはこの溶液を使用した。
- ⑥ 図 6 のように、観賞用として適さないと判断した花を「枯れた」とし、その判断した日付を記録した。

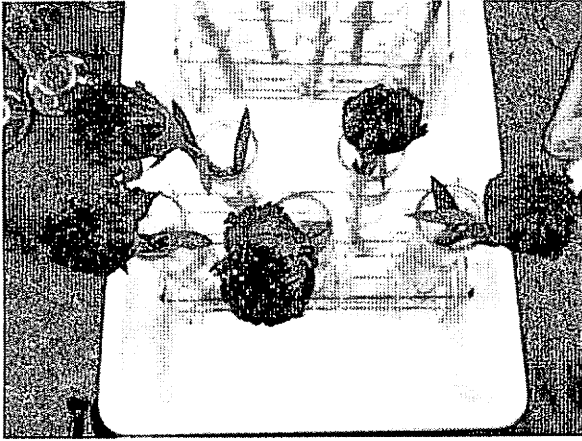


図 5 実験開始時の花の様子

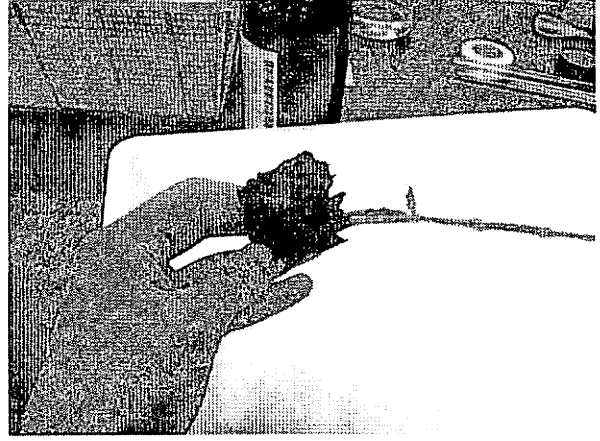


図 6 「枯れた」と判断した花

第 2 段階 各物質を混合させた場合の効果の測定

第 1 段階の結果をふまえ、延命率が特に大きかったいくつかの物質で、複数の物質を混合することによって化学反応が起きず、また同じ効果を持つ物質を使用しないことに注意しながら混合物を作製し実験を進めた。実験手順は第 1 段階と同じである。

今回は、混合する物質の濃度をすべて同じにした。最初に考案した溶液はミョウバンと塩化ナトリウムとスクロース（以下、この配合を「3種」とする。）0.010%、0.10%、1.0%ずつの水溶液であったが、この溶液では延命剤としての効果が見られなかったため、クエン酸と 3 種 1.0% ずつの水溶液、クエン酸とスクロース 1.0% ずつの水溶液をのちに追加して実験を進めた。

3. 実験結果

初めに、各水溶液の効果を比較するため「延命率」というパラメータを定義した。

対照実験として使用した蒸留水に花を挿してから枯れるまでの日数を 1 とし、相対的に各物質の効果を算出できるようにした。計算式は以下のとおりである。

$$\text{延命率} = \frac{\text{花を特定の溶液に挿してから枯れるまでの日数}}{\text{花を蒸留水に挿してから枯れるまでの日数}}$$

第 1 段階の結果を図 7 に示す。延命率はそれぞれスクロース 0.01% と 1.0%・ミョウバン 0.01% 水溶液で 3.1、塩化ナトリウム 0.010% 水溶液・ミョウバン 1.0% 水溶液で 2.4 と、高い数値を示した。

比較物質である STS や美ターナル STS の水溶液の延命率は他の薬品をはるかに上回ったが、最初無色であった水溶液が実験終了時には褐色に変化し、わずかに沈殿も発生していた。

さらにスクロース水溶液に挿した花の茎にカビと思われるものが発生し、クエン酸や酢酸水溶液では花卉の色が薄くなる現象が見られた。

また塩化ナトリウム 1.0% 水溶液、クエン酸 0.10%・0.010% 水溶液については実験時に調製を誤り、実験時間と購入した花の本数の都合から結果を出すことができなかった。

ワサビについては挿した次の日に花が萎んでいたため、逆効果として延命率は 0.0 と表記した。

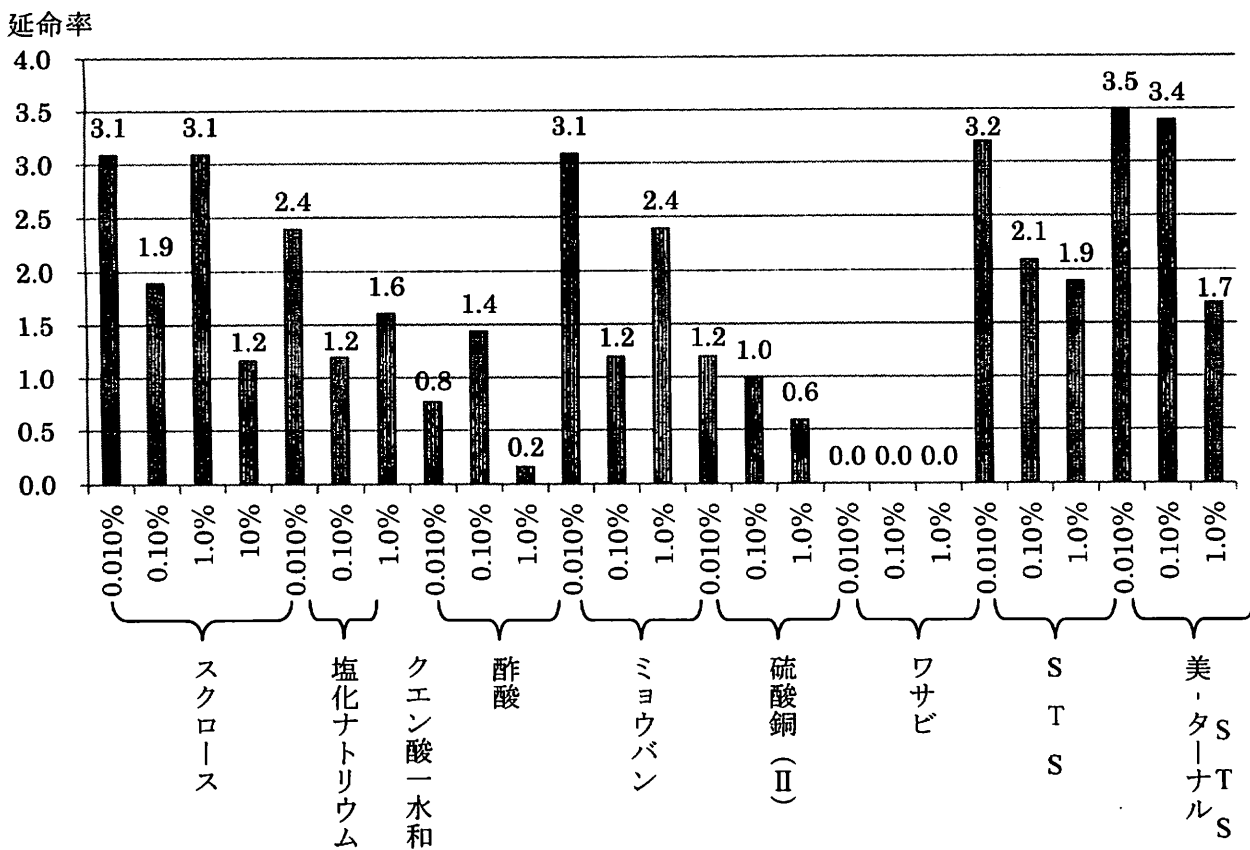


図 7 各物質の濃度別延命率の測定結果

第 2 段階の結果を図 8 に示す。実験手順でも触れたが、3 種を含んだ水溶液では延命率があまり高い値を示さなかった。またスクロース 1.0%とクエン酸 1.0%の混合物の水溶液では、美ターナル STS やフレッシュフラワーフードには至らなかったが、高い延命率を示した。

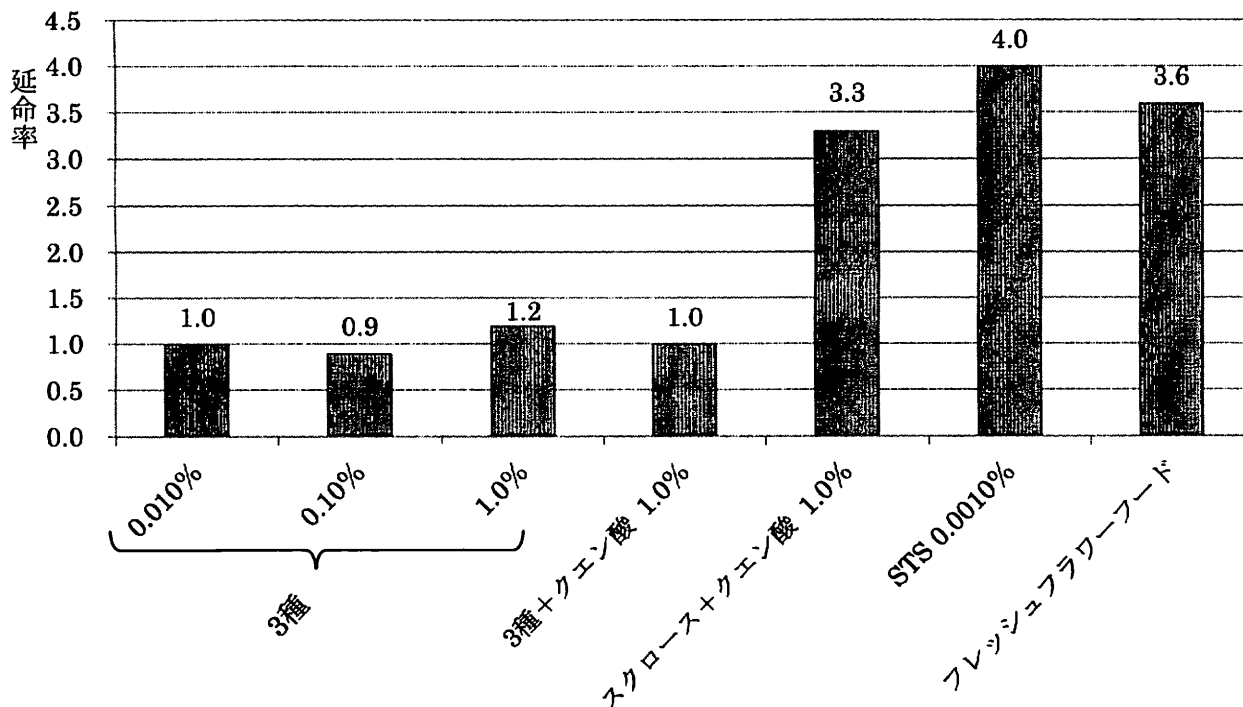


図 8 各物質の混合による延命率の測定結果

4. 考察

第 1 段階の結果から、ミョウバンやスクロースの水溶液には濃度の相関関係が表れなかった。これはカーネーションの個体差によるものか、各物質の最適濃度がこれ以外にあるからだと考えられる。

酢酸やクエン酸水溶液に挿した花の花弁の色が薄くなった現象は酸性水溶液による脱色と考えられる。また、STS を含んだ水溶液の変色・沈殿の変化は日光による錯塩の分解反応だと考えられる。

第 2 段階の結果で、3 種の水溶液に効果が現れなかったのは植物に対する浸透圧の影響を考慮しなかったことや、3 種水溶液中に存在するイオン (K^+ 、 Na^+ 、 Al^{3+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-}) によって沈殿は発生しないが様々なイオンが混入することにより各物質固有の効果が薄れてしまうことが原因ではないかと考えられる。

5. 結論

各物質においては、ミョウバン 0.010%、スクロース 0.010%、1.0% は切り花延命剤の物質としての有効性を証明できた。さらに混合物については、ミョウバンと塩化ナトリウムとスクロースを混合させると効果は上がり、スクロースとクエン酸を混ぜ合わせると高い効果を示すことが判明した。

よって延命率が高く、違う効果を持つと考えられる薬品を混合すれば延命率は必ず上がるという理論は成り立たないことが判明した。しかし、混合によって延命率が少しでも伸びる配合が存在するのは確かである。

6. 参考文献

・ 宇田明、山中正仁、福島啓一郎、小山佳彦

STS 溶液の濃度と処理時間がカーネーション切り花の Ag の吸収と分布および品質保持期間に及ぼす影響

・ 黒島学、市村一雄、生方雅男 / デルフィニウム切り花における STS 処理後の花持ちの延長と銀含量

・ 小野崎隆 / カーネーションの萎ちよう細菌病抵抗性育種と薬剤および交雑育種による花持ち性の向上

・ SSH 課題研究報告書「切り花を長持ちさせるには？」 / 秋田県立大館鳳鳴高等学校

<https://ssh.jst.go.jp/research/show/325>

・ 生け花を長持ちさせる方法 / <http://www7a.biglobe.ne.jp/~hengarden/qa/qa-hanamoti.htm>

・ 光合成の測定 / 光合成産物量の測定 / <http://www.photosynthesis.jp/sokutei.html>

7. 謝辞

私たちの研究に携わり助言して下さった、大手前高等学校化学科 長谷川 恵 先生をはじめ、発表会の時に助言して下さった各大学の先生方に感謝申し上げます。

重水

池田拓矢 角田惟緒 木公誠也 橋本涼平 山下勇紀

1. 緒言

重水とは、質量数 1 の水素原子の同位体である質量数 2 の水素原子で構成された水分子を多く含んでおり、通常の水よりも比重が大きい(比重 1.1)水のことをいう。通常の水には約 0.015%含まれている。通常の水は $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ であるが、重水は水素の同位体である重水素(デューテリウム: D, ^2H) や三重水素(トリチウム: T, ^3H)、酸素の同位体 ^{17}O や ^{18}O などを多く含む。狭義には化学式 D_2O 、すなわち重水素 2 つと質量数 16 の酸素によりなる水のことを言い、単に「重水」と言った場合はこれを指すことが多い。別名に酸化重水素(deuterium oxide, Water-d2)などがある。自然界では、 D_2O としての重水はほとんど存在せず、重水は DHO の分子式として存在する。

重水と通常の水の物理的性質の違いを以下の表 1 に示す。

表 1 重水(D_2O)と通常の水(H_2O)の物理的性質

性質	単位または条件	D_2O (重水)	H_2O (通常の水)
融点	°C	3.82	0.0
沸点	°C	101.4	100.0
密度	20 °C, g/mL	1.1056	0.9982
最大密度となる温度	°C	11.6	4.0
粘性	20 °C, centipoise	1.25	1.005
表面張力	25 °C, dyn·cm	71.93	71.97
融解熱	k J/mol	6.363	6.031
蒸発熱	k J/mol	45.629	44.163

表 1 に示したすべての性質について、重水は通常の水と数値が異なっていることがわかる。質量数 2 の水素原子は、質量数 1 の水素原子に中性子が 1 個加わっただけの原子レベルでの違いであるにも関わらず、物理的性質に表 1 のような差が出るのは驚きである。

そこで私たちは、この性質の違いを利用して、重水が植物にどのような影響を与えるのかについて疑問に思い、後述する 3 つの実験を行った。

2. 実験手順

・実験①

種子の発芽実験として、重水と純水の混合液(重水濃度 0%・25%・50%・75%・100%)をそれぞれ脱脂綿に含ませ、その上にアブラナとハツカダイコンの種子を 3 つずつのせて、発芽とその後の成長を観察した。

・使用した器具

シャーレ

ハツカダイコンの種子(大創産業)

アブラナの種子(大創産業)

脱脂綿

重水(MERCK)

純水

・実験②

校内で採集したクロガネモチの枝(葉あり)2本をそれぞれ重水のみと純水のみ 10mL メスシリンダー 2本に 1本ずつ挿した。液面からの蒸発を防ぐためにメスシリンダーの口にパラフィルムを密着させ、日当たりのよい気温 10℃前後の場所に置いた。その後、液の減少量と葉の様子を観察した。

・使用した器具

メスシリンダー(10mL)

パラフィルム (PECHINEY)

重水 (MERCK)

純水

・実験③

ハツカダイコンの種子 150 粒を、重水につける期間を 0 日、7 日、14 日、21 日間に分け、その後に純水につけて、成長の速さを観察した。

・使用した器具

シャーレ

脱脂綿

重水 (MERCK)

純水

3. 実験結果

・実験①

アブラナもハツカダイコンもともに、重水と純水が混ざった混合液下で重水の濃度が高くなるにつれて発芽する本数や、伸び方、その後の成長のスピードはすべて減少した。

そして、図 1 と図 2 は実験①の結果を表したものである。重水 100%のものは 10 日後の時点で種子に全く変化が見られず、種子が死んだのかどうかを確認するために、重水 0%純水のもとへ移動させた。

予備として設けた 80%、90%のものも 100%と同様に発芽がみられず、このことからアブラナとハツカダイコンが発芽する限界の重水の濃度は 70%~80%程度であると思われる。また 100%から 0%に移動させたものでは、発芽が確認できた。

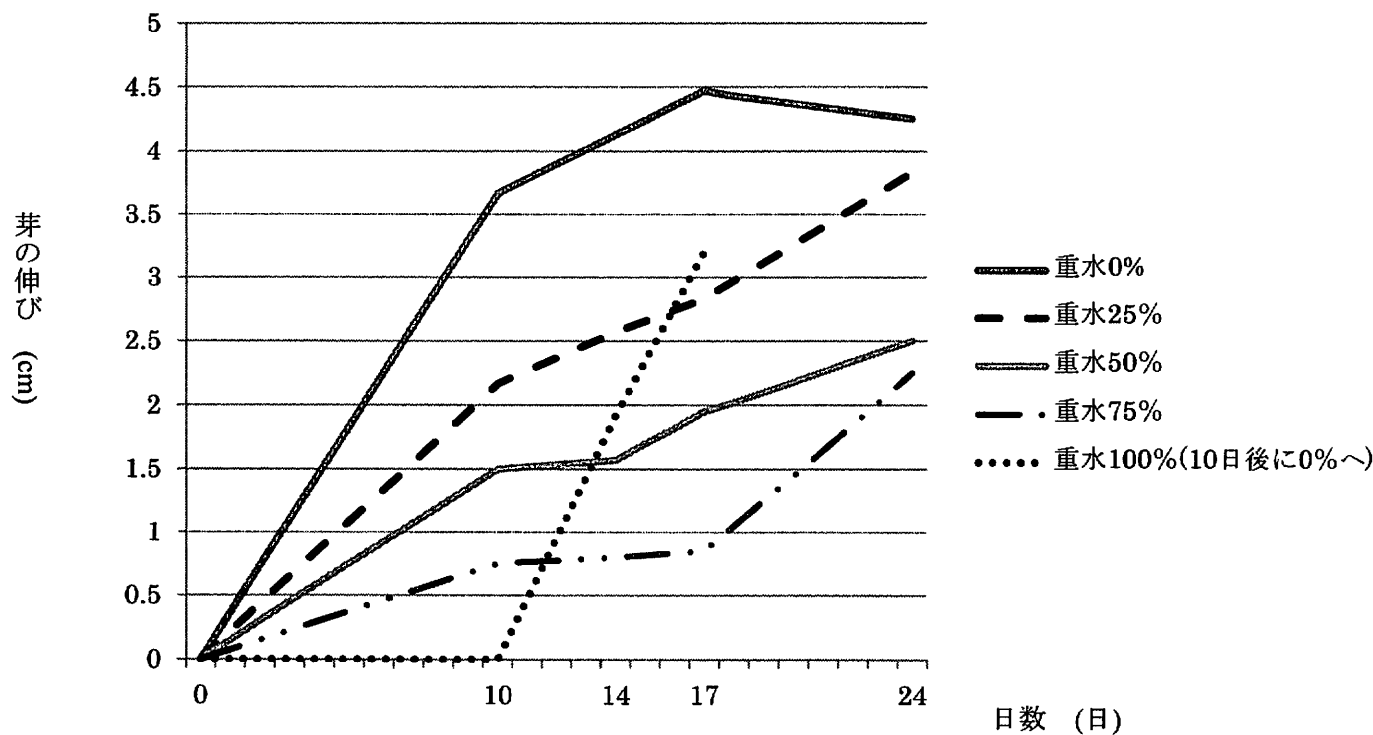


図 1 (ハツカダイコン)

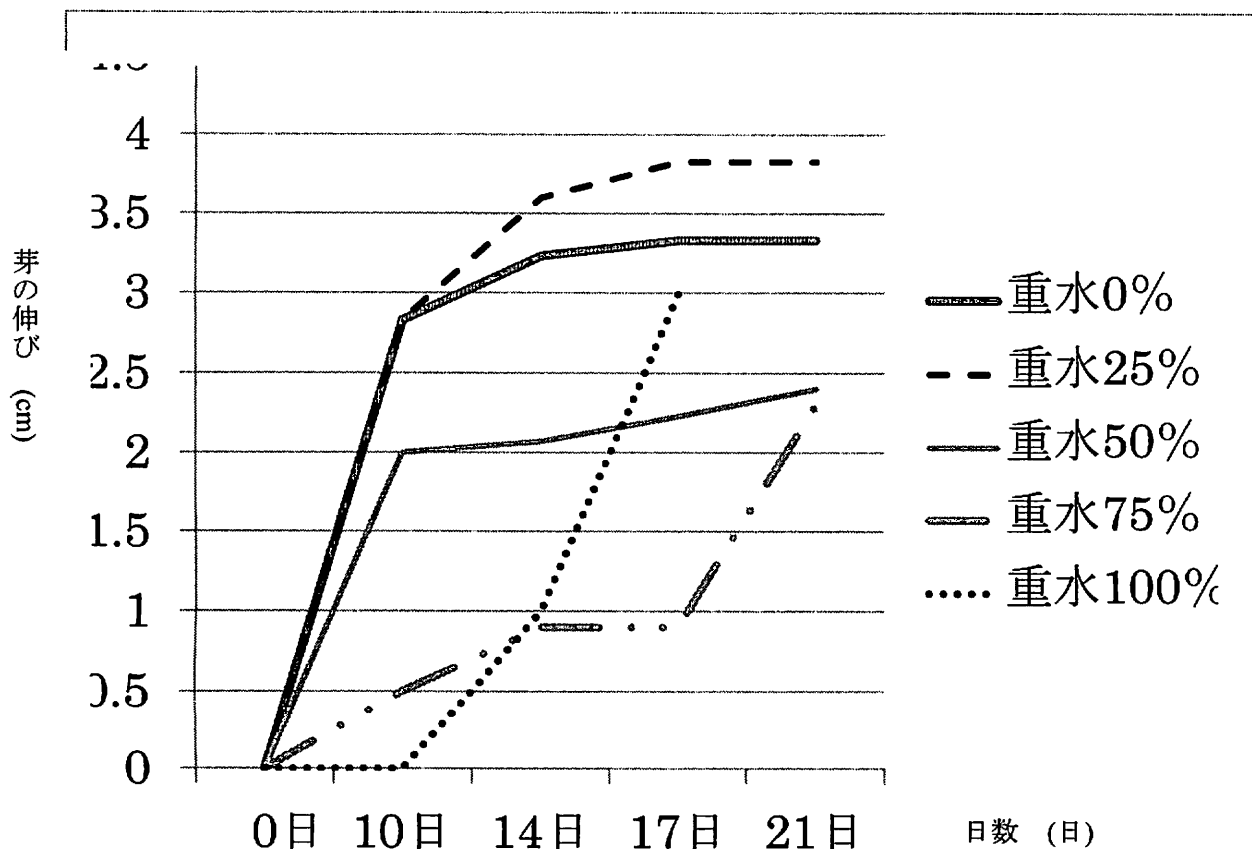


図 2 (アブラナ)

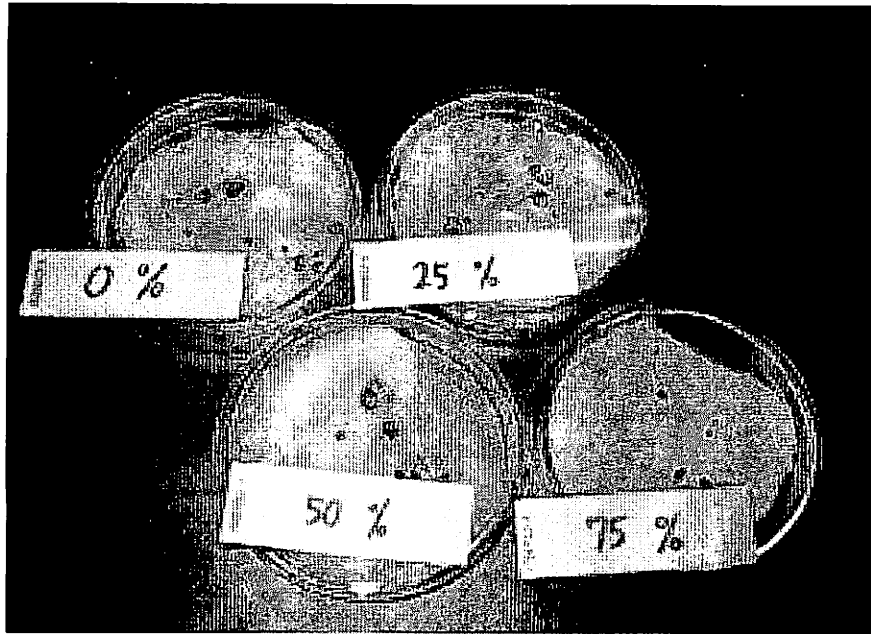


図 3. 実験①の写真

・実験②

純水に挿したクロガネモチも重水に挿したクロガネモチも、どちらもほぼ同じ体積の水を吸っていた。また純水に挿したものの葉が萎れて、重水に挿したものの葉が萎れなかった。

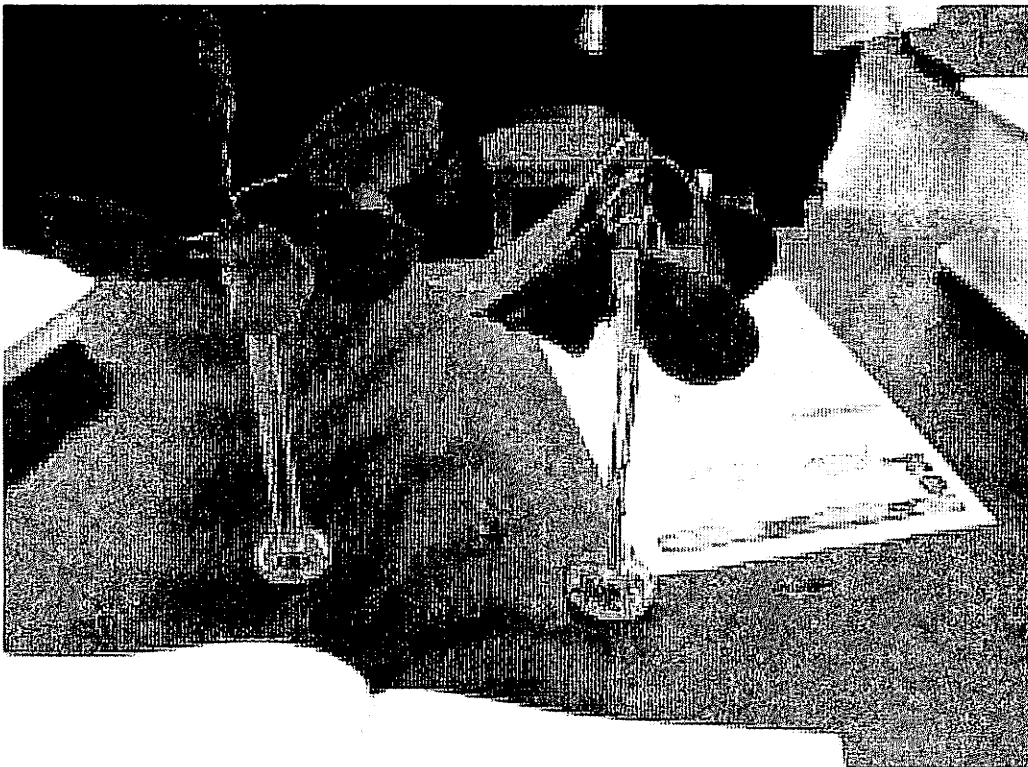


図 4. 実験②の写真

左: 重水 右: 純水

・実験③

0日、7日、14日、21日、と重水を含む脱脂綿につけておいた期間が長ければ長いほど種子の成長のスピードは遅くなる。図5は縦軸が長さ、横軸がそれぞれをおいた日数を表す、実験③の結果である。

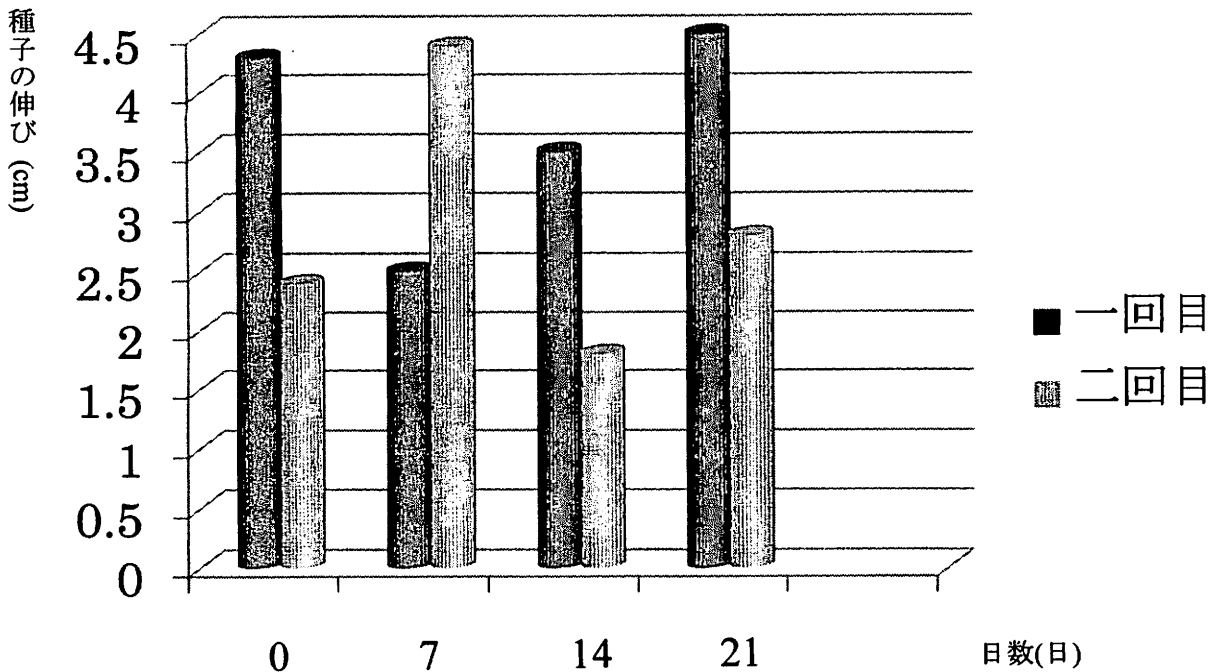


図5 実験③の結果

4. 考察

実験①では、重水の濃度が高いほどハツカダイコンとアブラナの長さが短くなったことから重水によって植物は発芽しにくくなると考えられる。また、発芽しなかった種子を純水下に移すと発芽したため、重水は種子を死なせたわけではないことが分かる。

実験②では、重水と純水の減少量が同じであったのでクロガネモチは重水も純水と同様に吸収していることが分かる。

実験③では、重水を含む脱脂綿につけておいた期間が長ければ長いほど種子の成長のスピードは遅くなったため重水は発芽だけでなく発芽後の成長にも悪影響を与えていたことが分かる。

5. 結論

今回の実験によって、重水が植物に与える影響が分かった。その内容は下の通りである。

- ・重水は植物に何らかの影響を与えて発芽を妨げる。また、それは濃度が高いほど顕著にみられる。
- ・重水は種子を死滅させるわけではなく、発芽の際に必要な種子の休眠状態の解除ができないだけであると思われる。
- ・植物は純水と同様に重水も吸収できる。
- ・重水下に種子をおいておくと、純水下に移したときに成長が遅くなった。

- ・重水下に種子をおいておくと、純水下に移したときに成長が遅くなった。しかし種子の中には、著しく成長が速くなるものもあると考えられる。

今回の実験では、予算の都合により重水の量に限りがあったため、アメンボやメダカなどの比較的小さな水中動物への重水の影響を調べられなかった。機会があれば、植物だけでなく動物でも同様の実験を行いたい。また、実験②で重水につけた枝だけが萎れた原因についても調べたい。

6. 参考文献

CON-PRO.NET 水の話

(<http://www.con-pro.net/readings/water/doc0006.html>)

7. 謝辞

私たちが担当してくださった國津宗幸先生、および他の SSH の先生方に心よりお礼申し上げます。

水の浄化

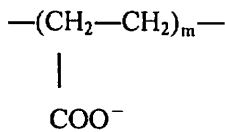
田中冬樹 日弁和輝 吉武倫太郎

1. 緒言

現在我が国では、河川から水を取り入れ浄水場で浄化して飲料可能に適した水を水道水として各家庭に送り出している。浄水場では①凝集・ろ過、②消毒、③検査の三段階に分けて浄化が行われる。

具体的にはまず①の凝集・ろ過では、適当な凝集剤を水に加えて水中の汚れを沈殿させた後、ろ過して、比較的きれいな水を得る。この凝集剤は有機系凝集剤と無機系凝集剤の二種類に分けられる。有機系凝集剤はエビヤカニなどの甲殻類の甲殻からつくる天然系高分子系と、合成高分子系に分けられる。これらの有機系凝集剤は、水中の浮遊粒子と結合または吸着(ここでは液体中の物質がその液体と接触する他の固体や液体との間において液体内部と異なる濃度で平衡に達する現象)しやすく、少量の添加で著しく凝集を促進する。主な有機系凝集剤には、陰イオン(アニオン)系、陽イオン(カチオン)系の二つがある。これら有機系凝集剤の凝集機能は吸着活性基であるカルボキシル基とアミド基による粒子への吸着と粒子間の架橋(橋を架けるように鎖式高分子の分子間で化学結合を形成させること)によるもので、無数の活性基によって数多くの粒子を架橋する。

陰イオン系の凝集剤の官能基の例



陽イオン系の凝集剤の官能基の例

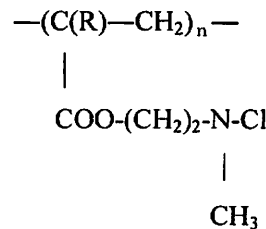


図 1.陽イオン、陰イオン系の有機系凝集剤の官能基の例

これに対して、無機系凝集剤は金属を原料とする。現在はポリ塩化鉄やポリ硫酸第二鉄(通称ポリ鉄)が凝集剤として浄水場で用いられている。その凝集機能は、水に浮遊している粒子のうち 0.001~1 μm の大きさのコロイド粒子として分散しているものは、表面が負に帯電していて相互に反発しあっているために、凝集剤としてアルミニウムイオン、鉄(III)イオンなどの正電荷の大きい多価陽イオンを加えて、ファンデルワールス力による粒子の接触を起こし、両粒子を凝結させるというものである。

②の消毒では、伝染病の発生を防ぐための消毒を行う。日本では主に塩素系消毒剤が使用されている。以下の表は塩素系消毒剤の利点、欠点を示したものである。

表 1.塩素系消毒剤の種類と利点、欠点

消毒剤	利点	欠点
液化塩素	二次汚染を防ぐことができる	毒性が強い 取り扱いが難しい
次亜塩素酸 ナトリウム	危険性がない 取り扱いが容易である	長期間の貯蔵で有効塩素濃 度が減少する
次亜塩素酸 カルシウム	塩素の有効成分が高い 貯蔵による塩素の低下が 少ない	注入時溶解する必要がある 発火する恐れがある
クロラミン	トリハロメタンを生成し ない 残留効果が高い 塩素臭を残さない	消毒効果が小さい

消毒は塩素を使わなくてもできるが、塩素系消毒剤による消毒は効果が確実で、残留性があり、制御が容易である、価格が安い、という理由からよく利用されている。残留性という点に疑問を持つかもしれないが「蛇口まで安全な水を運ぶ」という理由から残留性は必要である。しかしこの残留性によって、水に含まれているフミン質という有機物と塩素が反応して発がん性があるトリハロメタンが生成される。

海外では塩素消毒以外の消毒方法も用いられている。オゾンや二酸化塩素がそれである。それらの特徴を下に示す。

表 2.非塩素系消毒剤の種類と利点、欠点

消毒方法	利点	欠点
オゾン	塩素よりも酸化力がある トリハロメタンを生成し ない	残留性がない
二酸化塩素	塩素より強い酸化力があ る	化学的に不安定 貯蔵が困難

③の検査では、①、②で浄化、消毒が完璧に行われたか確かめる。日本では厚生労働省が定め、2004年から施行された新しい水道水の水質基準は50項目におよぶ。

今回私たちは、実験室にある化学薬品を用いて、河川やため池などから水を採取して、それをいかに効率よく浄化できるか実験してみた。最初に大阪城の外堀、内堀で採水器(ケニス株式会社)を使って採水すると、予想外に水はきれいであった。大阪城の堀の水は以前、先に述べた有機系凝集剤の一種であるポリグルタミン酸で浄化されたようで比較的きれいであったと推測できる。採取した水がきれいだと浄化の効果が視覚的に分かりづらいので採取場所を東大阪市の鴨高田神社の池に変えた。その水が緑色で藻のようなものが浮いているので一目で浄化できたか判断できる汚さであった。



図 2.大阪城外堀の写真

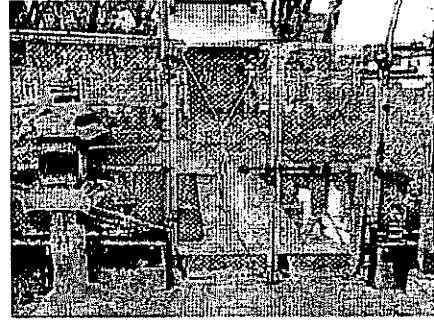


図 3.鴨高田神社の池の写真

2. 実験

①凝集・ろ過

実験室のミョウバン、硝酸鉄(Ⅲ)を利用することにした。

i. 採取した試料水 150mL を 200mL ビーカーに加え、水酸化ナトリウム(片山化学工業株式会社、1 級)の希薄溶液で弱塩基性(pH8.0~9.0)に調整した後、0.1mol/L ミョウバン(小林作商店、一般)水溶液を 5mL 加え試料水中の汚れが沈殿したら、ろ過する。

ii. i と同様に新たに試料水 150mL を 200mL ビーカーに加え、水酸化ナトリウムの希薄溶液で弱塩基性に調整した後、0.1mol/L 硝酸鉄(Ⅲ)(キシダ化学工業株式会社、一般)を 5mL 加え試料水中の汚れが沈殿したら、ろ過する。

iii. i、ii で得られたろ液の中に、活性炭素(破碎炭)(キシダ化学工業株式会社)を加え水中に残っている微細な汚れを吸着する。

②消毒

①の実験を終えた二種類の水(i の方法で汚れを凝集したものと ii の方法で汚れを凝集したもの)に高度さらし粉(次亜塩素酸カルシウム)(キシダ化学工業株式会社) 0.01g/L 水溶液 1mL をそれぞれ加えて消毒する。さらに消毒が完璧に行われたなら少なくとも酸素を必要とする好気性細菌もないはずであると仮定し、ハンディ型デジタル溶存酸素計(中村理科工業株式会社)で消毒まで終えた水と、凝集は行ったが未消毒の水の二種類を放置して溶存酸素量(DO)の推移も測定する。

③検査

厚生労働省の定めた水道水の水質基準項目は 50 もあるので、その中から COD(化学的酸素要求量)、DO(溶存酸素量)、 NO_2^- (亜硝酸イオン)、 NO_3^- (硝酸イオン)、 PO_4^{3-} (リン酸イオン)、 Cl^- (塩化物イオン)、pH、の 7 種類を選んでパックテスト(株式会社共立理化学研究所)を用いて測定。

3. 実験結果

①凝集・ろ過

i では、ミョウバンから遊離したアルミニウムイオン(Al^{3+})が試料水中の水酸化物イオン(OH^-)と反応して水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)の白色ゲル状物質が生じ、周りの水中の汚れも巻き込んでいって、結果、きれいな水が得られる。反応式; $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$

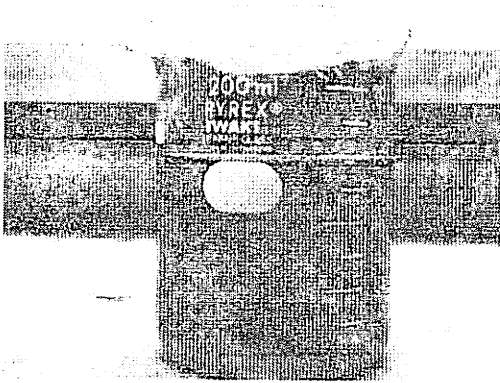


図 4. 試料水。水中には藻のようなものが浮遊しており緑色に濁っている。

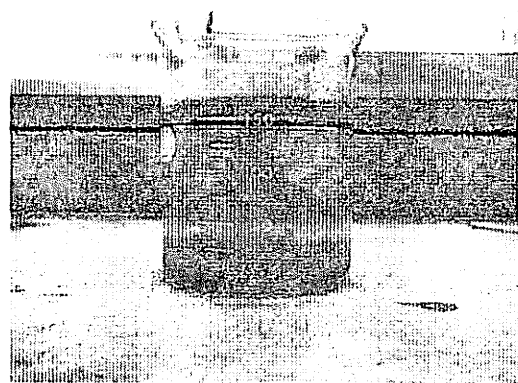


図 5. ミョウバン水溶液を加えると水酸化アルミニウムが汚れを絡め取りながら沈殿し、ビーカー上層にはきれいな水が得られた。

また ii では、硝酸鉄(Ⅲ)から遊離した鉄イオン(Fe^{3+})が試料水中の水酸化物イオン(OH^-)と反応して水酸化鉄(Ⅲ)($\text{Fe}(\text{OH})_3$)の褐色ゲル状物質が沈殿していく際、周りの水中の汚れも巻き込んでいって、結果、きれいな水が得られる。反応式 ; $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$

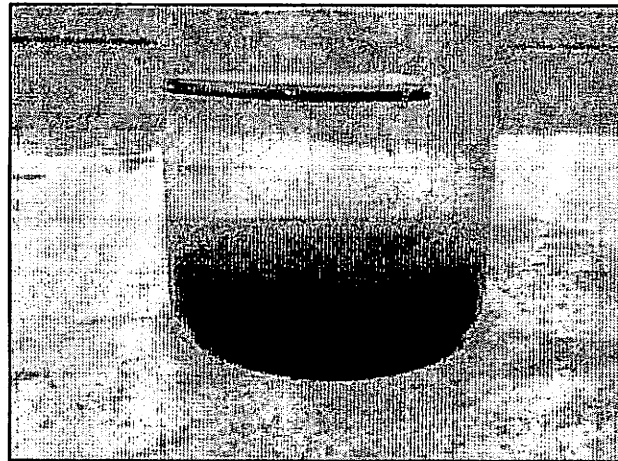


図 6. 試料水に硝酸鉄(Ⅲ)水溶液を加えると、水酸化鉄(Ⅲ)が沈殿してきれいな水が得られた。

iii では i、ii で得られた二種類の水の中に含まれる更に小さな汚れを活性炭で吸着したが、見た目には吸着する前とはあまり変化がなかった。

②消毒

消毒済みの水と未消毒の水の溶存酸素量(DO)を検査した結果は以下の表 3、4 のようになった。

表 3.水酸化アルミニウムで凝集し、消毒した水の溶存酸素量の変化(20℃、冷暗所で放置、単位は mg/L)

放置期間	1 週間	2 週間	3 週間	4 週間
消毒前	9.18	9.11	9.05	9.01
消毒後	9.17	9.16	9.16	9.16

表 4. 水酸化鉄(Ⅲ) で凝集し、消毒した水の溶存酸素量の変化(20℃、冷暗所で放置、単位は mg/L)

放置期間	1 週間	2 週間	3 週間	4 週間
消毒前	9.19	9.13	9.05	9.01
消毒後	9.19	9.19	9.19	9.18

この二つの表より消毒後は溶存酸素量の値には大きな変化がまったく見られないので、少なくとも好気性細菌はいなくなったと考えられる。

③検査

検査した結果は表 5、6 のようになった。

表 5.水酸化アルミニウムで凝集し、消毒した水の各種パケットの結果(単位は mg/L)

	COD	DO	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	pH	Cl ⁻
基準値	200 以下	なし	10 以下	10 以下	なし	7.5 以下	200 以下
実験前	49.7	9.2	0.2	1.5	1.5	6.9	0.1
消毒後	10	9.2	0.2	0.2	1.5	7.4	19

表 6. 水酸化鉄(Ⅲ) で凝集し、消毒した水の各種パケットの結果(単位は mg/L)

	COD	DO	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	pH	Cl ⁻
基準値	200 以下	なし	10 以下	10 以下	なし	7.5 以下	200 以下
実験前	48.9	9.2	0.3	1.7	1.6	6.9	0.2
消毒後	12	9.2	0.3	0.3	1.5	7.1	19

COD の値に注目すると実験前と比べて消毒後は大幅に減少している。しかしどちらも凝集後、吸着後にパケットを行うことができなかつたので、どの段階で COD が減少したかわからない。また Cl⁻の値に注目すると浄化前に比べて明らかに増加している。

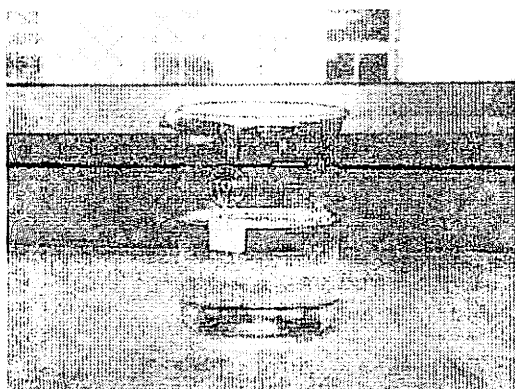


図 7.全実験終了した水酸化アルミニウムで凝集した試料水

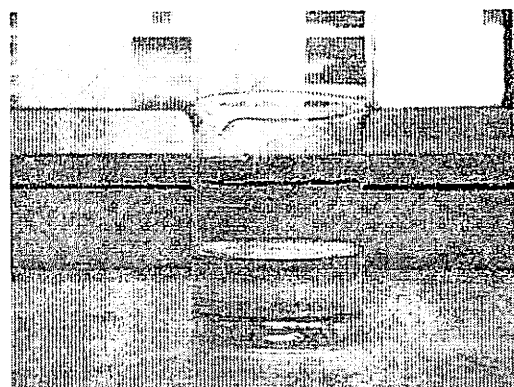


図 8. 全実験終了した水酸化鉄(Ⅲ)で凝集した試料水

以上の結果から飲むことに適した水にまで浄化できたと推測できる。

4. 考察

実験①の i、ii では実験室にあったミョウバン、硝酸鉄(Ⅲ)を用いて、汚れを凝集した。無機系凝集剤は金属イオンを水中の陰イオンと反応させて沈殿させるので、ミョウバン、硝酸鉄(Ⅲ)だけでなく、他の金属イオンも凝集剤として用いられるのでは、と考えられる。またミョウバン、硝酸鉄(Ⅲ)のどちらを用いても浄化能力にはあまり差がないと思われる。

iii について活性炭には「マクロポア」と「ミクロポア」と呼ばれる 2 種類の非常に細かい穴（細孔）があり、図 10 のように「マクロポア」に吸着物などの粒子が進入し、更に細かい粒子ものは「ミクロポア」まで進入し細孔に取り込むことによってきれいな水を得られる。

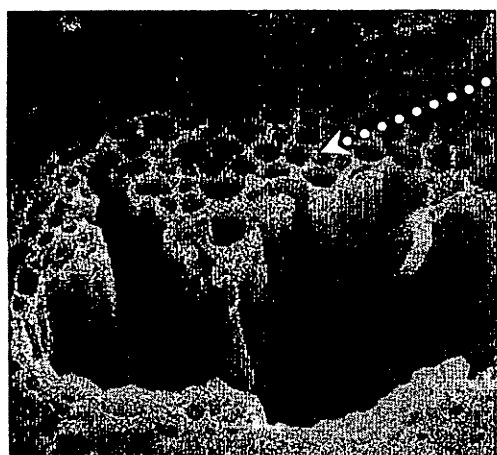


図 9.ヤシ殻活性炭の表面の電子顕微鏡写真。微細なマクロポアがたくさん空いている。

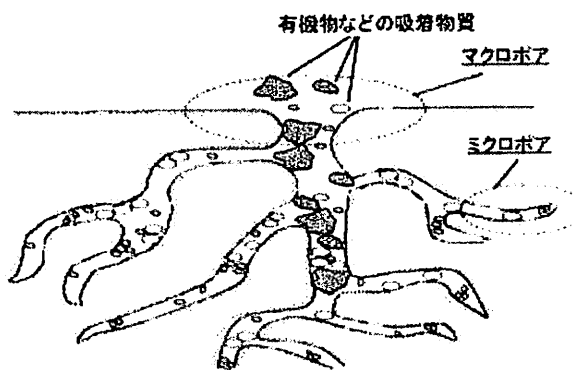


図 10.活性炭吸着の様子

実験②で高度さらし粉を用いて消毒し、溶存酸素量を測定して好気性細菌の有無を調べた。しかし酸素を用いない嫌気性細菌がまだ存在している可能性があるので完璧に消毒できたと断定できない。

実験③の検査で COD の値が急激に減少したのは凝集によって試料水中の有機物系の汚れが取り除かれたからと考えられる。また今回、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 Cl^- は試料水中には多く含まれていなかったのだからと推定される。

5. 結論

実験室にある化学薬品を使えば汚れた水も浄化できるとわかったが、多くの課題点も見つかった。まず凝集について今回はあらかじめ試料水を塩基性に調整していたが、これをしなくてもよい凝集剤を使えば、手間がはぶけ、誤って強塩基性にしてしまう恐れもなくなる。また凝集してからろ過し終えるまでの過程で最も時間がかかった。試料水すべてをろ過するのではなく、沈殿した後、上澄み水だけをとってろ過する、または凝集剤をより早く反応するものに変えるなどが考えられる。

次に消毒だが、完璧に消毒できたかわからないのが一番問題である。嫌気性細菌の有無を実験室レベルで行える方法を見つけなければいけない。また消毒剤も今回は試料水が少量なので、どれだけ加えたかわかるように高度さらし粉を水溶液にして用いたが、わざわざ水溶液にして消毒するのは時間がかかる。効率よく消毒できる手段を発見する必要がある。

最後に検査についてだが、どの過程でどのイオンもしくは汚れを落とすことができるか逐一検査する必要があった。また今回検査した 7 項目のうち、基準を上まっていた項目があれば、それに対してどのような対策を講じるべきか調べていく必要がある。

6. 謝辞

化学科の國津宗幸先生、他の SSH の先生方、長い間私たちの研究を支えてくださりありがとうございました。

7. 参考文献

水の分析, 第 5 版, 日本分析化学会北海道支部 編, 化学同人
水質調査法, 第 3 版, 半谷高久, 小倉紀雄著 丸善株式会社

植物染料による染色

荒木麻里 磯谷愛理 田中はつみ 坂東優香

1. 緒言

古代から染料として様々な動物、植物から得られる天然色素が用いられてきた。植物由来の染料が種類としては最も多く、アカネ、アイ、ウコン、ベニバナなどが古代から知られている。

染料とは、色をもつ物質（色素）のうち、繊維に対して染着力を有する物質のことをいい、布や革などに染料を吸着、結合させることを染色という。染料の分子と繊維の分子が親和性を持っていれば、繊維は染色される。親和性は主に、分子の持つ電気的な引力や、分子同士の引力に基づく力に起因する。このような親和性があるかないかで、同じ染料で同じ条件で染色しても、繊維の種類によって染まったり、染まらなかったり、濃さが違ったりする。また、親和性が弱い場合でも、媒染剤を用いることで染色できる場合がある。媒染剤とは、主に天然繊維を染色する時に使用される金属イオンであり、媒染とは、媒染剤を用いて染料を繊維に定着させることである。繊維や色素に含まれる酸素原子や窒素原子と金属イオンが配位結合し、金属錯体を形成することによって、色の定着がおこる。

そこで、私達は植物染料から得られる色素の中で、特に身近に感じられた「ケルセチン」、「インディゴ」に興味を持ち様々な種類の繊維の布を用いて実際に染色し、さらに染色の耐性を調べた。

「ケルセチン」

ダイズやタマネギの褐色薄皮に多く含まれるポリフェノール系色素の一種である。

ケルセチンの構造式を Fig.1 に示す。

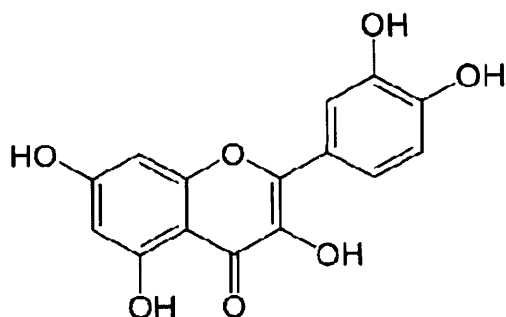


Fig.1 ケルセチンの構造式

「インディゴ」

天然染料アイの色素成分で青色固体。ジーンズの染料として有名である。

インディゴの構造式を Fig.2 に示す。

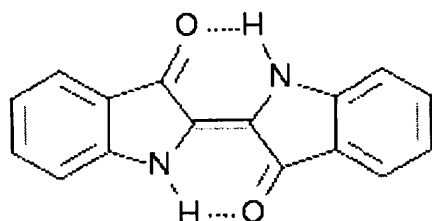


Fig.2 インディゴの構造式

2. 実験手順

実験 1 ケルセチンによる染色

ビーカーに水 300g, タマネギの皮 30g を入れ, 煮沸する。この溶液をろ過し, タマネギの皮を取り除いた溶液に, 布 30g (約 8 cm×6 cm) を入れる。20 分間静置した後, 布を取り出して 5%の媒染剤に浸した。使用した媒染剤を表 1, 布の分類と種類を表 2 に示す。

表 1 使用した媒染剤

塩化スズ(IV)	キシダ化学株式会社, 特級	硝酸鉄(III)	キシダ化学株式会社, 1級
塩化鉄(II)	キシダ化学株式会社, 1級	塩化銅(II)	キシダ化学株式会社, 1級
硫酸鉄(II)	三栄化学株式会社, 1級	硫酸銅(II)	キシダ化学株式会社, 1級
炭酸カリウム	キシダ化学株式会社, 1級	硝酸銅(II)	キシダ化学株式会社, 1級
ミョウバン	三栄化学株式会社, 1級	塩化アルミニウム	キシダ化学株式会社, 1級
二クロム酸カリウム	キシダ化学株式会社, 1級	硫酸アルミニウム	米山薬品工業株式会社
塩化鉄(III)	キシダ化学株式会社, 1級	硝酸アルミニウム	キシダ化学株式会社, 1級
硫酸鉄(III)	キシダ化学株式会社, 1級	塩化スズ(II)	キシダ化学株式会社, 1級

表 2 布の分類と種類

天然繊維	植物繊維	綿 麻
	動物繊維	毛 絹
化学繊維	再生繊維	レーヨン キュプラ
	半合成繊維	アセテート
	合成繊維	ナイロン アクリル ポリエステル

(i) 媒染実験

媒染剤に, 塩化スズ(IV), 塩化鉄(II), 硫酸銅(II), 炭酸カリウム, ミョウバン, ニクロム酸カリウムを用いて, 布全 10 種類を媒染した。

(ii) 一方のイオンを固定した実験

媒染剤の一方のイオンを固定し, 金属イオンは鉄(III)イオン, 銅(II)イオン, アルミニウムイオンを, 陰イオンは塩化物イオン, 硫酸イオン, 硝酸イオンを用いて, 綿を媒染した。

(iii) 金属イオンの価数を変えた実験

媒染剤の陰イオンを塩化物イオンで固定し, 金属イオンに鉄(II)イオンと鉄(III)イオン, スズ(II)イオンとスズ(IV)イオンを用いて, 綿を媒染した。

実験 2 インディゴによる染色

ビーカーに水 600g を入れ, 60℃まで温めた後, インディゴ 0.2g, 水酸化ナトリウム 6 粒を加える。溶液が沸騰してきたら, ハイドロサルファイトを大きじ 2 杯加え, 溶液を還元する。布を入れて, 20 分間

静置した後、取り出して水洗いし、空気に触れさせる。この操作を 5 回繰り返した。

実験 3 耐性実験

- (i) ケルセチンをミョウバンで媒染した布 6 種類（天然繊維と再生繊維）を用いた実験
- (ii) ケルセチンを硫酸鉄（Ⅱ）で媒染した布 6 種類（天然繊維と再生繊維）を用いた実験
- (iii) インディゴで染色した布 10 種類（天然繊維と化学繊維）を用いた実験

染色の耐性を調べるため、日常生活からイメージして、次の A～E の操作をそれぞれの布について、3 回ずつ行い、実験後の色落ちの度合いを調べた。

- A 洗濯のみ B 洗濯→紫外線 C 洗濯→アイロン
D 洗濯→紫外線→アイロン E そのまま

なお、紫外線については、ブラックライトによる紫外線を 2 日間当てた。

3. 実験結果

実験 1 ケルセチンによる染色

いずれの場合でも、ケルセチンだけで染めた時点では薄橙色になった。

以下の結果は、媒染後のものである。

(i) 媒染実験

媒染後の布の色を表 3 に、綿の媒染実験結果を Fig.3 に示す。

表 3 媒染後の布の色

		塩化スズ(Ⅳ)	塩化鉄(Ⅱ)	硫酸銅(Ⅱ)	炭酸カルウム	ミョウバン	ニクロム酸カルウム
天然 繊維	綿	濃黄色	カーキ色	暗黄色	薄橙色	黄色	黄土色
	麻						
	毛						
	絹						
化学 繊維	再生 繊維	レーヨン	山吹色	橙色	濃黄色		
		キュプラ					
	合成 繊維	アセテート	あまり染まらなかった				
		ナイロン					
		アクリル					
	ポリエステル						

天然繊維、再生繊維は媒染剤によって様々な色に染まった。

半合成繊維、合成繊維はあまり染まらなかった。



Fig.3 綿の媒染実験結果

(ii) 一方のイオンを固定した実験

この実験で得られた結果を表 4 に示す。

表 4 一方のイオンを固定した実験結果

	塩化物イオン	硫酸イオン	硝酸イオン
鉄(Ⅲ)イオン	カーキ色	カーキ色	カーキ色
銅(Ⅱ)イオン	黄土色	黄土色	黄土色
アルミニウムイオン	黄色	黄色	黄色

陰イオンの種類に関わらず、金属イオンが鉄(Ⅲ)イオンの時はカーキ色に、銅(Ⅱ)イオンの時は黄土色、アルミニウムイオンの時は黄色に染まった。

(iii) 金属イオンの価数を変えた実験

この実験で得られた結果を表 5 に示す。

表 5 金属イオンの価数を変えた実験の布の色

溶液	塩化鉄(Ⅱ)	塩化鉄(Ⅲ)	塩化スズ(Ⅱ)	塩化スズ(Ⅳ)
色	カーキ色	カーキ色	濃黄色	薄黄色

同じ金属イオンでは、色は同じで、濃さ程度の違いしか見られなかった。

実験 2 インディゴによる染色

インディゴによる染色後の布の色を表 6 に示す。

表 6 インディゴによる染色後の布の色

布	色	布	色
綿	薄水色	アセテート	薄青色
麻	薄水色	ナイロン	青色
毛	水色	アクリル	薄青色
絹	水色	ポリエステル	青色
レーヨン	水色		
キュプラ	水色		

染色後、溶液から取り出した直後は緑色であったが、徐々に青色へと変化した。天然繊維、再生繊維よりも、半合成繊維、合成繊維の方が染まりやすかった。

実験 3 耐性実験

この実験の結果を表 6, レーヨンの耐性実験の結果を Fig.4 に示す。

(i) ケルセチン (ミョウバンで媒染) の耐性実験

表 6 ケルセチン (ミョウバンで媒染) の耐性実験の結果

	A	B	C	D	E
綿	○	◎	○	◎	×
麻	○	◎	○	◎	×
毛	×	×	×	△	×
絹	×	×	×	△	×
レーヨン	○	◎	○	◎	×
キュプラ	○	◎	○	◎	×

A:洗濯のみ B:洗濯→紫外線 C:洗濯→アイロン D:洗濯→紫外線→アイロン E:そのまま

色あせの度合い ◎ ○ △ ×

高い ←————→ 低い

毛, 絹は色落ちしにくかった。

洗濯、紫外線による影響は見られたが、アイロンによる影響は見られなかった。

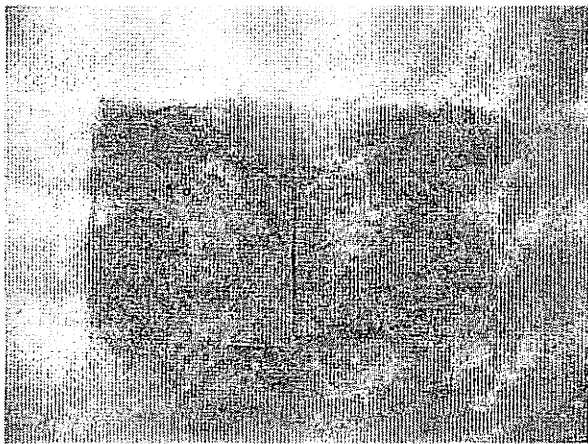


Fig.4 レーヨンの耐性実験結果 E (左) B (右)

(ii) ケルセチン (硫酸鉄 (II) で媒染) の耐性実験

あまり変化が見られなかった。

(iii) インディゴの耐性実験

インディゴの耐性実験の結果を表 7 に, 綿の耐性実験の結果を Fig.5 に, ナイロンの耐性実験の結果を Fig.6 に示す。

表7 インディゴの耐性実験の結果

	A	B	C	D	E
綿	○	○	○	○	×
麻	○	○	○	○	×
毛	△	△	○	△	×
絹	○	○	○	○	×
レーヨン	○	○	○	○	×
キュプラ	○	○	○	○	×
アセテート	○	○	○	○	×
ナイロン	◎	◎	◎	◎	×
アクリル	○	○	○	○	×
ポリエステル	○	○	○	○	×

A:洗濯のみ B:洗濯→紫外線 C:洗濯→アイロン D:洗濯→紫外線→アイロン E:そのまま
色あせの度合い ◎ ○ △ ×

高い ←————→ 低い

ナイロンの色落ちが、他に比べて大きかった。

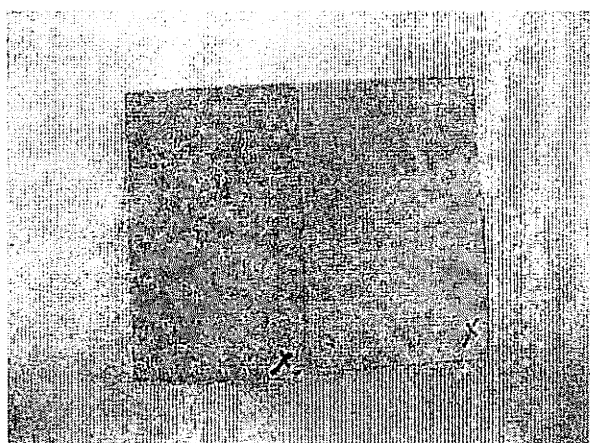


Fig.5 綿の耐性実験結果 E (左) A (右)

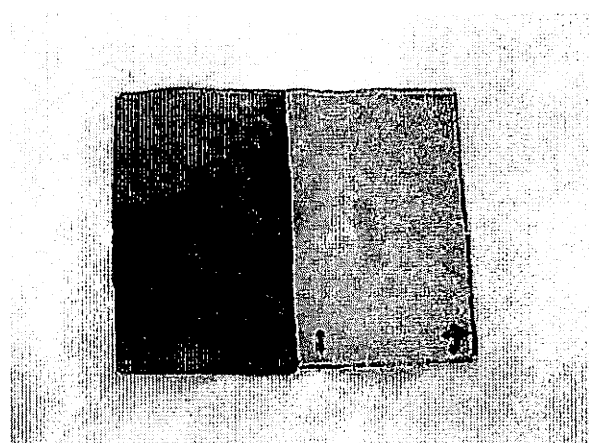


Fig.6 ナイロンの耐性実験結果 E (左) A (右)

4. 考察

実験 1 ケルセチンによる染色

(i) 媒染実験

天然繊維、再生繊維は染まりやすく、半合成繊維と合成繊維は染まりにくいのは、ヒドロキシ基などの官能基が天然繊維に多く存在し、半合成繊維、合成繊維には存在しないからだと考えられる。

(ii) 一方のイオンを固定した実験

布の色は、媒染剤の金属の種類によって決定される。これは、形成される金属錯体によって色が決定されるからだと考えられる。

(iii) 金属イオンの価数を変えた実験

金属イオンの価数の違いによる影響は小さいと考えられる。

実験 2 インディゴによる染色

- ・取り出した布が、緑色から青色へと変化するのは、空気酸化により、ロイコ体からインディゴに戻るためだと考えられる。
- ・化学繊維も染色されたのは、媒染剤を用いる染色（媒染法）とは異なった過程（建染法）で染色されたためだと考えられる。

実験 3 耐性実験

(i) ケルセチン(ミョウバンで媒染)の耐性実験

- ・毛、絹の色落ちが見られなかったのは、毛、絹のポリペプチド鎖の側鎖に、ポリフェノールが結合しやすいからだと考えられる
- ・紫外線や熱によって、何らかの化学変化があったと考えられる。

(iii) インディゴの耐性実験

- ・色落ちの原因が主に洗濯であるという結果は、日常生活においてジーンズが洗濯で色落ちするという事実と矛盾しない。

5. 結論

- ・媒染剤を用いて布を染色した時、色は、金属の種類によって決定され、価数の影響は小さい。
- ・ケルセチンによる染色では、天然繊維、再生繊維は染まりやすく、インディゴによる染色では、半合成繊維、合成繊維が染まりやすい。
- ・色落ちの原因は、主に洗濯である。

6. 参考文献

“染料.” ウィキペディア.

<http://ja.wikipedia.org/wiki/%E6%9F%93%E6%96%99#.E5.A4.A9.E7.84.B6.E6.9F.93.E6.96.99> (参照 2011-07-28).

“ケルセチン.” ウィキペディア.

<http://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%82%AF%E3%82%A7%E3%83%AB%E3%82%BB%E3%83%81%E3%83%B3> (参照 2011-07-28).

“インディゴ.” ウィキペディア.

<http://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%82%A4%E3%83%B3%E3%83%87%E3%82%A3%E3%82%B4> (参照 2011-07-28).

佐野博敏他. スクエア 最新図説化学. 二訂版, 第一学習社, 305p.

増井幸夫・神崎夏子. 植物染めのサイエンス. 裳華房, 2007, 139p.

木村光雄・道明美保子. 自然を染める. 木魂社, 2007, 149p.

木村允・橘熊野. 現場で役立つプラスチック・繊維材料のきほん, コロナ社, 2010, 167p.

7. 謝辞

実験を手伝ってくださった長谷川恵先生をはじめとする大阪府立大手前高等学校化学科教員の皆様
に心より感謝申し上げます。大変ありがとうございました。

金と王水の関係

岡崎修平 狩場友治 中原聡志 和田有丞

1. 緒言

金は元素記号 Au、原子番号 79 の金属で鉱山から単体が得られるほどイオン化傾向が小さく、硝酸や熱濃硫酸などの酸化力のある酸に対しても溶けないことで有名である。その金を溶かすために濃硝酸と濃塩酸を体積比 1 : 3 で混合した王水と呼ばれる溶液を用いると習った。今回我々はこの 1 : 3 という比率に対して興味を持ち、この濃硝酸と濃塩酸の比率を 1 : 3 から別の比率に変えた場合その溶ける速さに変化があるのかを調べた。

2. 実験手順

濃硝酸 (SAT 一級、含量 60%、片山化学工業株式会社) と濃塩酸 (一級、含量 35%、OSAKA キンダ化学株式会社) をピペットを用いてビーカー内に体積比 1:1、1:3、1:9、3:1 で混合し、調整後の混合液を別のピペットを用いて 1.0mL ずつ取ったものを試験管に各 1 本ずつ用意する。それぞれに金箔 (Purity99.9%、体積 0.002mm×109mm×109mm) を一枚ずつ投入し、金箔が視認できなくなるまでの時間をストップウォッチを用いて計測する。

体積比と溶け切るまでの時間 (表 1)

体積比	1:1	1:3	1:9	3:1
時間(s)	47	115	267	18

(注 1: 表中の「体積比」とは、 $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ である)

3. 考察

濃硝酸と濃塩酸の比率と溶ける速さの関係は $1:3 < 1:1 < 3:1$ となったことから、従来から言われてきた王水の調整比率である 1:3 は速く溶かすためのものではないことが分かった。実験した比率の範囲では、硝酸が多いほうが金が速く溶けた。ここから、王水の調整においてその速さを遅らせる物質が発生したのではないかと考えた。王水を調整するとき起こる反応は

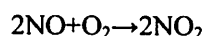


であり、生成した水によって有効成分の濃度が減少しその結果反応が遅くなっているのを片方を多く加えればその反応を最小限に出来るだろうと考えた。

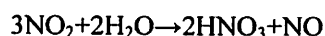
次に濃硝酸と濃塩酸のどちらを多く加える方が速く溶けるのかを考えた。その際、王水に金が溶ける反応である



の中の一酸化窒素 NO に注目した。この一酸化窒素は空気酸化によって



で表わされる反応をして二酸化窒素 NO_2 発生させる。そしてこの二酸化窒素は水に溶けて



で表わされる反応をして再び硝酸を生成させる。ここから、金を最も速く溶かすためには濃硝酸か濃塩酸のどちらかを多く加えればよく、おそらくそれは金を溶かした後再び発生する濃硝酸を少なくす

るのがいいだろうと考え次の実験を行った。

4. 実験手順

濃硝酸 1 滴に濃塩酸を加え体積を 1mL にしたものと、濃塩酸 1 滴に濃硝酸を加え体積を 1mL にしたものを各 1 本ずつ用意する。それぞれに金箔を一枚ずつ投入し、金箔が視認できなくなるまでの時間を計測する。

5. 実験結果

体積比と溶け切るまでの時間 (表 2)

体積比	1:多	多:1
時間(s)	測定不能	48

(注 1: 表中の「体積比」とは、 $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ である)

注 2: 表中の「多」とは、実験②における体積比を表したものである

注 3: 測定不能とは、30min 経過した時点で溶けきっていないかったため、溶けきらないと判断したものである。)

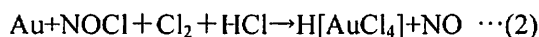
6. 考察

塩酸多量に硝酸数滴の場合はほとんど溶けなかったことから、次の二つの仮説を考えた。一つ目は濃硝酸を加えてからすぐに密封出来なかったために発生した一酸化窒素が空気酸化をする前に試験管外に出てしまったため硝酸がなくなってしまった。二つ目は金を溶かすためには一度塩酸を酸化させる必要があり、そのために硝酸が必要なのではないかというものである。この内二つ目の仮説がより有力であろうと考えたがそれを実証する時間がなく、またどのような実験を行えばいいのかわからなかった。

次に王水の体積比 1:3 の由来について考えた。王水を溶かしたときには



で表わされる反応が起きる。その王水に金を溶かすと



で表わされる反応が起こる。そしてこの二つの式を合わせると



で表わされる反応になる。ここから最も無駄なく王水を調整するときには(1)の式から濃硝酸と濃塩酸がモル比で 1:3 が最もよく、そこに金を溶かした時に最も効率がよいのは(3)の式よりモル比で 1:4 であると分かった。

そしてこのモル比は体積比ではどうなるのかを考えた。今回我々は質量パーセント濃度が 60% の濃硝酸と 35% の濃塩酸を使用した。その濃度でのモル濃度はそれぞれ 13.1mol/L、11.3mol/L であり、密度はそれぞれ 1.38g/mL、1.18g/mL であった。ここから、それぞれの体積比を計算すると、モル比が 1:3 のときは体積比 1:3.48 となった。ここから、学校などでよく言われる体積比 1:3 というのは最も無駄なく王水を調整するために必要なモル比 1:3 を体積比で表した値を概数で表わしたものであり金を最も無駄なく溶かすにはさらに濃塩酸を加え体積比で 2:9 ぐらいが最もよいと分かった。ちなみに文献によると金と同じくイオン化傾向がとても小さい白金を無駄なく溶かすためにはモル比で 1:5 が必要であり、それぞれの金属によって最もよい濃硝酸と濃塩酸の割合は異なるようである。

7. 結論

王水について知られている濃硝酸：濃塩酸=1:3 という体積比は、王水を調製する際の最も無駄のない比率であり、金を最も速く溶かす体積比ではないことがわかった。実験結果の範囲では、濃硝酸：濃塩酸=3:1 が最も速く溶け、1:9 が最も遅く溶けた。よって硝酸の割合を大きくしたほうが速く溶けることがわかった。ただし極端に割合を大きくしすぎると溶ける速さが遅くなった。計算結果から、金を溶かす際の最も無駄のない濃硝酸と濃塩酸のモル比で 1:4 であり、1:3 というのは最も無駄なく王水をするために必要なモル比 1:3 を体積比で表した値を四捨五入し、有効数字一桁で表わしたものであると分かった。

今回の研究全体の反省点は、濃硝酸と濃塩酸の体積比を細かく調べる時間が無かったこととである。今後は、最も速く金が溶ける濃硝酸と濃塩酸の体積比を調べたい。また、甲南大学の松井淳教授から(1)式の反応で時間が経つにつれ水が生成し、平衡が左に移動するため塩化ニトロシルの生成量が少なくなり、その結果溶ける速さが遅くなるのではないかというご指南をいただいたので、その点についても調べたい。

8. 参考文献

「Wikipedia」

<http://ja.wikipedia.org/wiki/%E7%8E%8B%E6%B0%B4>

「王水の比率」

<http://sci.la.coocan.jp/fchem/log/rika/8489.html>

9. 謝辞

私たちの研究に積極的なご指導を頂いた理科の先生方、ありがとうございました。高校生の間にこのような貴重な体験をできたことは今後、大きな財産となると思います。この体験を大学に入った後も活かせるように頑張っていきたいと思っています。

燃料電池の電解質溶液による性能への影響

今井啓登 前田拓也

1. 緒言

燃料電池とは、水素と酸素が水になる化学反応によって放出されるエネルギーを電気エネルギーとして取り出し利用する装置である。そのエネルギー効率は高く、クリーンなことから将来の主要なエネルギー変換システムとして期待されており、自動車や家庭用電源、モバイル用にと実用化が進んでいる。しかし、現在の燃料電池が抱える問題は少なくなく、触媒が高価なことや燃料の水素が地球上に水素分子の形では存在していないことなどがあげられる。

燃料電池の起電力は使用する触媒や電極、電解質溶液、反応する物質によって変化する。私たちはコスト削減のため、安価な触媒を用いて高い起電力を得られないかを研究しようとしたが、考えられる触媒の種類が限られ、安価な触媒でも高校生が研究するには十分に値が張る。そこで私たちは種類が多く応用性がある電解質溶液に着目し、その違いが燃料電池の起電力にどのように影響するのかを検証した。

2. 実験手順

まず、電極の触媒として Pd メッキ金網を作成する。ステンレス金網(ケニス株式会社 #100 120 mm × 120 mm) を HCl (キシダ化学株式会社, 一級) 4.0 mol/L と L(+)-アスコルビン酸 (キシダ化学株式会社, 特級) 1% が含まれた水に 15 分間浸し、酸化被膜を取り除いた。その後、液から取り出し蒸留水で軽く洗ってから、陰極にその金網、陽極に炭素棒を接続し、PdCl₂ (キシダ株式会社, 特級) 0.1 g と HCl (キシダ化学株式会社, 一級) 1.0 mol を水に溶かして 200 g とした溶液を 3~4 分間電気分解した。次に、タッパー (ダイソーで購入) に水素供給用の穴をあけ、そこに内径 4 mm × 外径 6 mm のポリプロピレン管 (ナリカサイボックス) を通した。タッパーのふたには酸素供給用に 10×10 cm² の穴をあけた。ふたとタッパーの間に Pd でメッキした金網、クッキングペーパー、メッキした金網の順に挟み、ふたをしっかりと閉めた。起電力を測定する際にはマルチテスターの Xplorer-GLX (島津理化) を使用した。また、Zn (三津和化学薬品株式会社, 純度 99.9%) 50 g と H₂SO₄ (キシダ化学株式会社, 特級) 75 mL を三角フラスコ内で反応させ、ゴム管でタッパーに接続したポリプロピレン管とつないだものを水素供給装置とした。水素供給し始めると同時に時間測定を開始した。

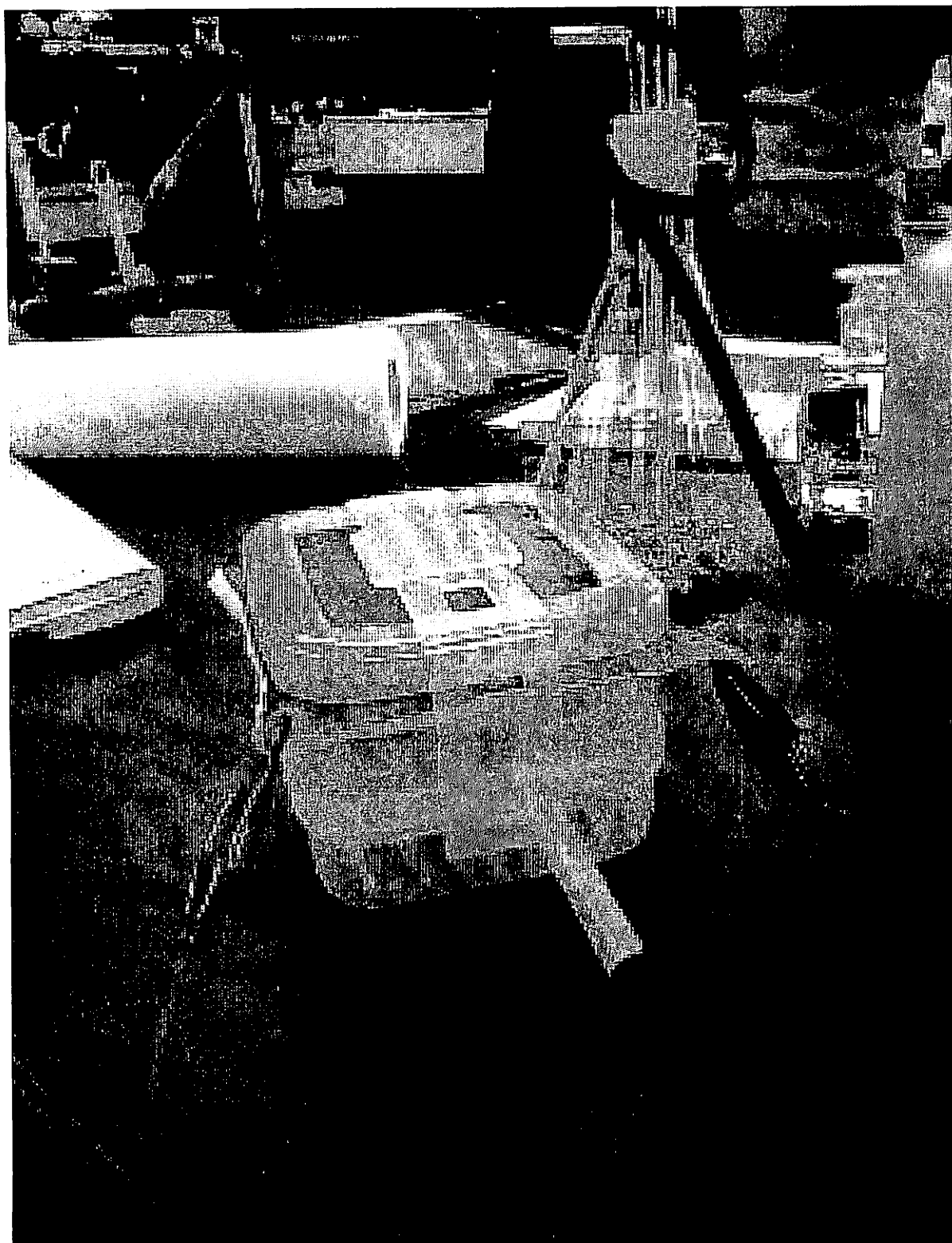


図 1 作成した燃料電池の装置

【実験 1】

クッキングペーパーにかける水溶液 10 mL の溶質を NaOH (片山化学株式会社, 一級), KOH (片山化学株式会社, 一級), Na_2CO_3 (キシダ化学株式会社, 一級), HCl (キシダ化学株式会社, 一級), CH_3COOH (キシダ化学株式会社, 一級) の 5 種類に変えて電解質水溶液の種類が起電力にどのような影響を及ぼすのかを調べた。なお、pH は下の表のようであった。

電解質	NaOH	KOH	Na_2CO_3	CH_3COOH	HCl
pH	11.7	11.7	11.6	3.0	2.3

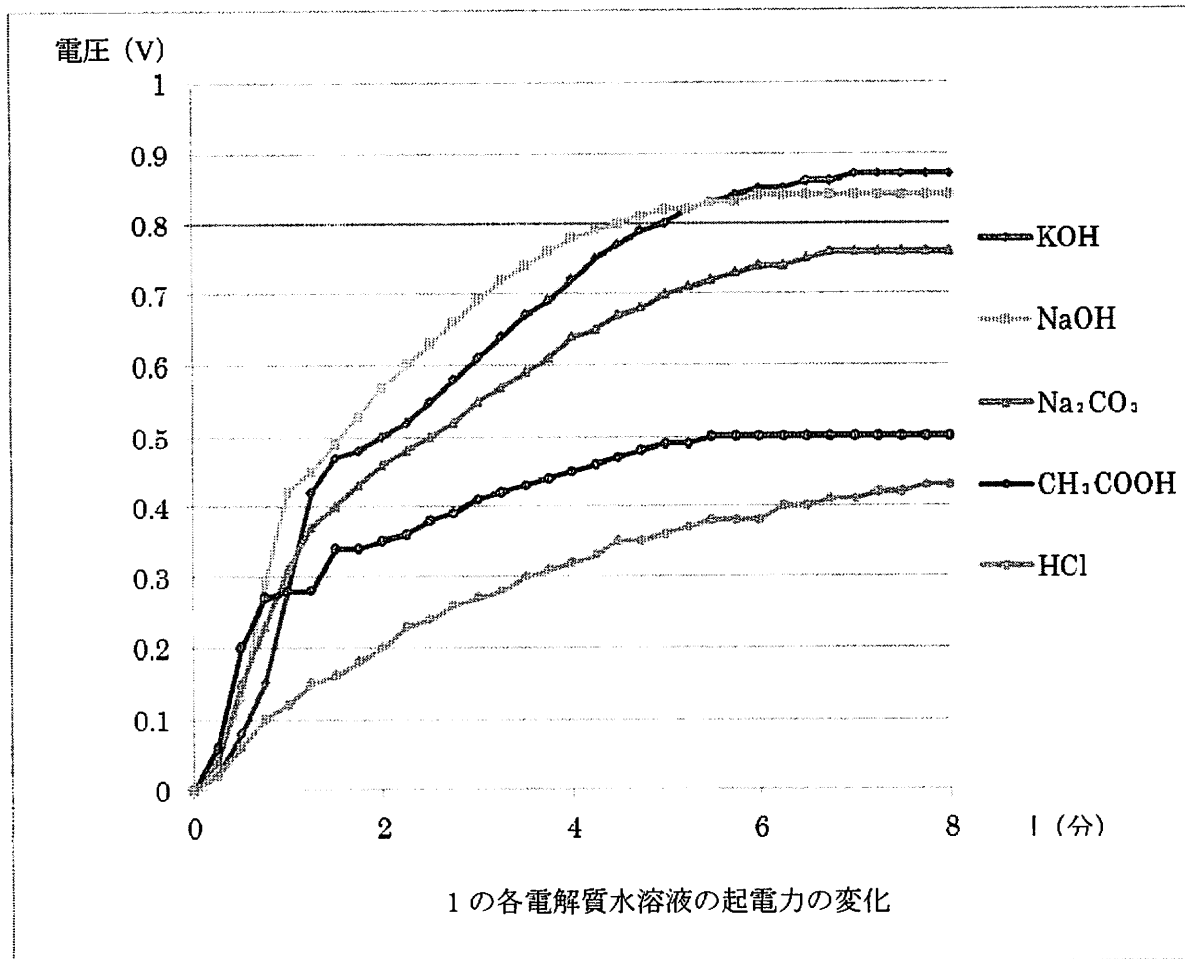
表 1 電解質溶液ごとの pH

【実験 2】

後述する実験 1 の結果で pH と起電力との間に関係があることがわかったので、金網上で pH を変化させる、つまり、電解質溶液を中和するとどうなるかを検証した。「KOH(0.5 mol/L 20 mL)」、「KOH(1.5 mol/L 20 mL)」、「 H_2SO_4 (1.5 mol/L 20 mL)」、「KOH(1.5 mol/L 10 mL)で 3 分反応させた後 H_2SO_4 (0.5 mol/L 10 mL)で KOH を一部中和」の 4 種類を実験して、起電力への影響の検証を試みた。

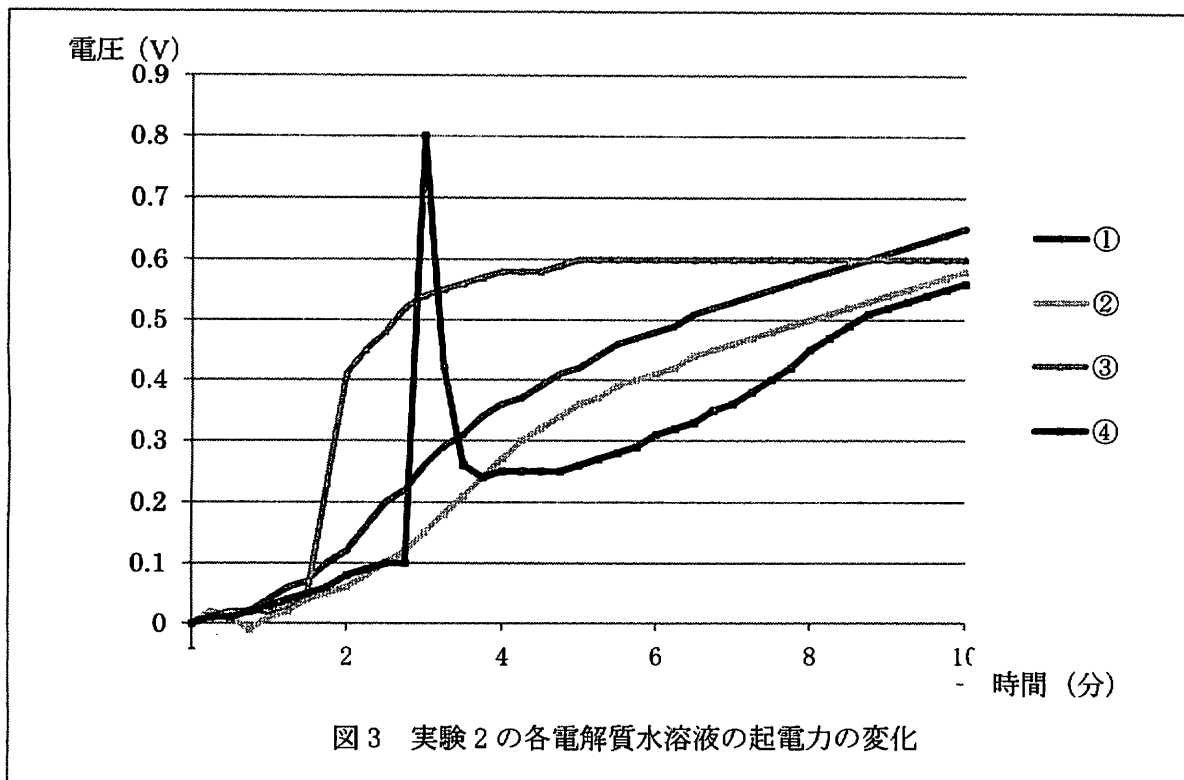
3. 実験結果

【実験 1】



上のグラフは縦軸に起電力、横軸に時間をとり実験 1 の結果を表したものである。グラフより KOH, NaOH, Na_2CO_3 , CH_3COOH , HCl の順番で最大起電力が大きくなる、言い換えれば、pH が大きい溶液のほうが最大起電力は高いという結果になった。

【実験 2】



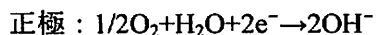
グラフは「①KOH(0.5 mol/L 20 mL)」、「②KOH(1.5 mol/L 20 mL)」、「③H₂SO₄(1.5 mol/L 20 mL)」、「④KOH(1.5 mol/L 10 mL)で 3 分反応させた後 H₂SO₄(0.5 mol/L 10 mL)で KOH を一部中和」における起電力の変化である。縦軸、横軸は実験①のグラフと同様である。中和した瞬間、起電力が急上昇したが、すぐに低下した。また、③の H₂SO₄ のグラフの起電力が高くなった。

4. 考察

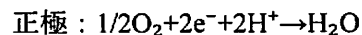
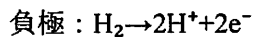
実験 1

反応式は電解質溶液の液性によって異なり、その式は以下ようになる。

[塩基性]



[酸性]



塩基性下で起電力が大きくなったのは電解質溶液中に OH⁻が多いため、負極反応が進みやすく、酸性下で起電力が小さくなったのは電解質溶液中に H⁺が多いため、負極反応が起こりにくかったからではないかと考えられる。

実験 2

中和した瞬間に起電力が急上昇したのは中和が起こった時に発生する中和熱，イオン数の変化，イオンの粒子運動の変化などが関係しているのではないかと考えられる。また、③ H_2SO_4 について pH が小さいのに起電力が大きくなったことは実験 1 の結果と矛盾している。これについて調べてみたところ、pH が 7 から離れているほど起電力が大きくなることが分かった。実験 1 の HCl の実験において「HCl が Pd メッキ金網を侵した」，「実験自体になにか不具合があった」などが考えられる。

5. 結論

pH が 7 から離れているほど、起電力は大きくなる。また、中和すると起電力が急上昇する理由については調べても分からなかった。今後機会があればこのことを究明したい。

6. 参考文献

野曾原友行 高効率・簡易燃料電池の開発

7. 謝辞

ご協力していただいた、福野勝久先生、藤原宏枝先生をはじめとする大阪府立大手前高等学校化学科教員の皆様にこの場を借りて厚く御礼申し上げます。

すいしつちょうさ

藤原怜子 三宅綾香

1. 緒言

私たちは、水質調査の項目について調べたところ、特に水の硬度や成分について興味を持った。

水の硬度とは、水中に含まれる金属イオンの量を表す指標であり、硬度には全硬度・Ca 硬度・Mg 硬度の 3 種類がある。全硬度とは水に含まれるカルシウムイオンやマグネシウムイオンの濃度のこと、Ca 硬度とは水に含まれるカルシウムイオンの濃度、Mg 硬度とは水に含まれるマグネシウムイオンの濃度のことである。これまでの研究によると、湧き水の硬度は、その採水地の地質と関係が深いことが指摘されている。たとえば、岩田進午(1985)は、林の土に蒸留水を加えて静置すると、カルシウム、カリウム、ケイ素、アルミニウムなどが水中に溶出すると述べた。また、丹羽萌子(2011)は、風化した花こう岩を通り抜けた蒸留水にカルシウムイオンが溶け出すことを報告し、花こう岩地帯に湧く湧き水の Ca 硬度は高くなると予想した。

そこで本研究では、湧き水の硬度と採水地周辺の地質の関連性を考察することを目標として、近畿地方の湧き水について、その硬度をキレート滴定 (EDTA 滴定) を用いて測定した。

2. 実験手順

本研究では、硬度の測定はすべてキレート滴定 (EDTA 滴定) を用いて行った。

a) 用いた試薬とその調整

・0.01M-EDTA 標準溶液：エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水和物 (キシダ化学, 特級) 約 0.9g を蒸留水に溶かし、250mL としてよく振り混ぜる。

・5%硫化ナトリウム溶液：硫化ナトリウム九水和物 (キシダ化学, 特級) を適量とり、5%溶液になるように調整する。

・BT 指示薬：エリオクロムブラック T (キシダ化学, 特級)

・NN 指示薬：2-ヒドロキシ-1-(2'-ヒドロキシ-4'-スルホ-1'-ナフチルアゾ)-3-ナフトエ酸 (キシダ化学, 100 倍希釈粉末)

・pH10 緩衝液：塩化アンモニウム (キシダ化学, 特級) 7g と濃アンモニア水 (28%, キシダ化学, 特級) 57g に純水を加え、100mL とする。

・pH12 緩衝液：水酸化ナトリウム (片山化学工業株式会社, 1 級) 5g を純水に溶解し、100mL とする。

b) 操作

◇全硬度の測定

試料水 10mL に pH10 緩衝液 1mL と硫化ナトリウム溶液 0.4mL を加えて、BT 指示薬 2, 3 滴を滴下する。そして、ビュレットを用いて溶液の色が赤紫色から青色になるまで EDTA 標準溶液を加え、その時の EDTA 標準溶液の滴下量を測定する。3 回滴定を繰り返し、測定値の平均を求め、その値を A(mL) とする。

◇Ca 硬度の測定

試料水 10mL に pH12 緩衝液 1mL と硫化ナトリウム溶液 0.4mL を加えて、NN 指示薬 2, 3 滴を滴下する。そして、ビュレットを用いて溶液の色が赤紫色から青色になるまで EDTA 標準溶液を加え、その時

の EDTA 標準溶液の滴下量を測定する。3 回滴定を繰り返し、測定値の平均を求め、その値を B(mL) とする。

c) 硬度の算出方法

b) で得られた測定値 A, B を以下の式に代入し、硬度を算出する。

$$\diamond \text{全硬度}(\text{CaCO}_3\text{ppm}) = 1.00 \times A \times 1000/10$$

$$\diamond \text{Ca 硬度}(\text{Ca ppm}) = 0.40 \times B \times 1000/10$$

$$\diamond \text{Mg 硬度}(\text{Mg ppm}) = 0.24 \times (A - B) \times 1000/10$$

3. 実験

2 で述べた手順で実験 1~4 の測定を行った。

a) 実験 1：市販のミネラルウォーターの硬度測定

キレート滴定の実験結果の信頼性を確かめるため、あらかじめ硬度が表記されている市販のミネラルウォーターの硬度を測定し、測定結果とラベルに記載されている硬度を比較した。硬度を測定したミネラルウォーターを表 1 に示す。

表 1 硬度を測定したミネラルウォーター

名称	沖縄県東村の天然水	volvic	evian
販売会社	株式会社沖縄ポッカ コーポレーション	キリンビバレッジ 株式会社	伊藤園・伊藤忠ミネラル ウォーターズ株式会社

b) 実験 2：土からの金属イオンの溶出の検証

湧き水に含まれている金属イオンは土から溶け出したものであるという仮説を検証するために、学校のグラウンドの土に蒸留水を加えてかくはんし、その上澄み液の硬度を測定した。測定は、かくはん直後と、かくはん後約 3 週間放置した後の 2 回に分けて行った。

c) 実験 3：近畿地方の湧き水の硬度

近畿地方の湧き水を採取し、硬度を測定した。なお、採水時に天候なども記録した。

d) 実験 4：降水の影響の検証

実験 3 の採水時に、一部の地点で天候が悪く、降水が硬度に影響するかもしれないと予想した。そこで、試料に雨水が混入することによって、試料水の硬度が下がるかどうかを検証するために、次の実験を行った。

まず、雨水を酸性雨分取器「レインゴーランドⅡ」(HORIBA)によって採取した。採取した雨水はあらかじめ、全硬度パックテスト(株式会社 共立理化学研究所)と Ca 硬度パックテスト(共立理化学研究所)を行い、雨水にはほとんどイオンが含まれていないことを確認した。

次に雨水と水道水の体積比が 1 : 1 になるように調整した試料の硬度を測定し、水道水の硬度の測定値と比較した。

4. 実験結果

a) 実験 1：市販のミネラルウォーターの硬度測定

表 2 に、市販のミネラルウォーターの硬度の測定値およびラベルに表記された硬度を示す。

表 2 市販のミネラルウォーターの測定結果

	沖縄東村の 天然水	volvic	evian
全硬度(CaCO ₃ ppm)	90	66.8	322
ラベルに表記された 全硬度(CaCO ₃ ppm)	90	60	304
Ca 硬度(Ca ppm)	20.8	12.7	82.4
ラベルに表記された Ca 硬度(Ca ppm)	16	11.6	80

表 2 より、ラベルに記載された硬度と測定結果がほぼ一致していることがわかる。

b) 実験 2：土からの金属イオンの溶出の検証

表 3 に上澄み液の測定結果を示す。

表 3 上澄み液の測定結果

	かくはん直後	3 週間放置
全硬度 (CaCO ₃ ppm)	70	104
Ca 硬度 (Ca ppm)	24	18
Mg 硬度 (Mg ppm)	2.4	14.2

表 3 より、上澄み液中に Ca, Mg などの金属イオンが含まれていることがわかった。
また、全硬度, Mg 硬度は 3 週間後は値が上昇したが、Ca 硬度は低下した。

c) 実験 3：近畿地方の湧き水の硬度

湧き水の採水は京都市・大阪市・神戸市の計 6 か所で行った。採水した湧き水の名称と所在地を表 4 に、測定結果と採水時の天候を表 5 に示す。

表 4 実験で使用した湧き水

記号	A	B	C	D	E	F
名称	化粧水	祇園神水	御手洗社の 神水	愛染めの霊水	清浄水	布引の水
所在	京都市下京区 四条京町家	京都市東山区 八坂神社	京都市左京区 下鴨神社	大阪市天王寺区 愛染堂勝鬘院	大阪市 阿倍野区 安倍晴明 神社	神戸市北区 神戸クアハ ウス

表 5 測定結果と採水時の天候

名称	化粧水	祇園神水	御手洗社の神水	愛染めの霊水	清浄水	布引の水
所在地	京都市			大阪市		神戸市
天気	くもり	雨	雨→くもり	晴れ	晴れ	晴れ
全硬度 (CaCO ₃ ppm)	60.0	32.5	51.6	42.0	50.0	115
Ca 硬度 (Ca ppm)	17.2	6.00	14.0	12.4	16.8	33.2
Mg 硬度 (Mg ppm)	4.08	4.20	3.98	2.64	1.92	7.68

d) 実験 4 : 降水の影響の検証

表 6 に、実験 4 の結果を示す。

表 6 滴定結果

	水道水のみ	雨水+水道水
全硬度 (CaCO ₃ ppm)	53.0	34.7
Ca 硬度 (Ca ppm)	14.8	7.48
Mg 硬度 (Mg ppm)	3.84	3.84

表 6 より、水道水に雨水を混ぜることによって、硬度が下がることが分かる。

5. 考察

a) 実験 1

表 3 の、測定結果とラベルに記載されていた硬度がほぼ一致していることから、正しく滴定が行われており、測定値の信頼性が高いことが確認された。

b) 実験 2

蒸留水に金属イオンは含まれておらず、表 4 の、上澄み液から金属イオンが検出されたのは、グラウンドの土から金属イオンが溶け出したからだと考えられる。このことから、湧き水に含まれる金属イオンは土から溶け出したものであろうと考えられる。

また、3 週間後に Ca 硬度が低下したのは、実験時にビーカーにかけた食品用ラップの密閉が十分ではなく、ビーカー内に空気中の二酸化炭素が入り込み、上澄み液中のカルシウムイオンと反応して炭酸カルシウムを形成して沈殿したことによると考えられる。すなわち、Ca 硬度は大気の影響を受ける。

c) 実験 3

本研究の目標である硬度と採水地の地質を考察するため、採水地の周辺の地質について調べた。調査には産業技術総合研究所地質調査総合センター(編)(2010)20 万分の 1 日本シームレス地質図データベース(2010 年 11 月 11 日版)を使用した。図 1~3 は、採水地周辺の地質図を上記データベースより引用したものである。図中には、採水地を表 4 に示した A~F の記号と★で示した。また、図中の凡例は表 7 のとおりである。

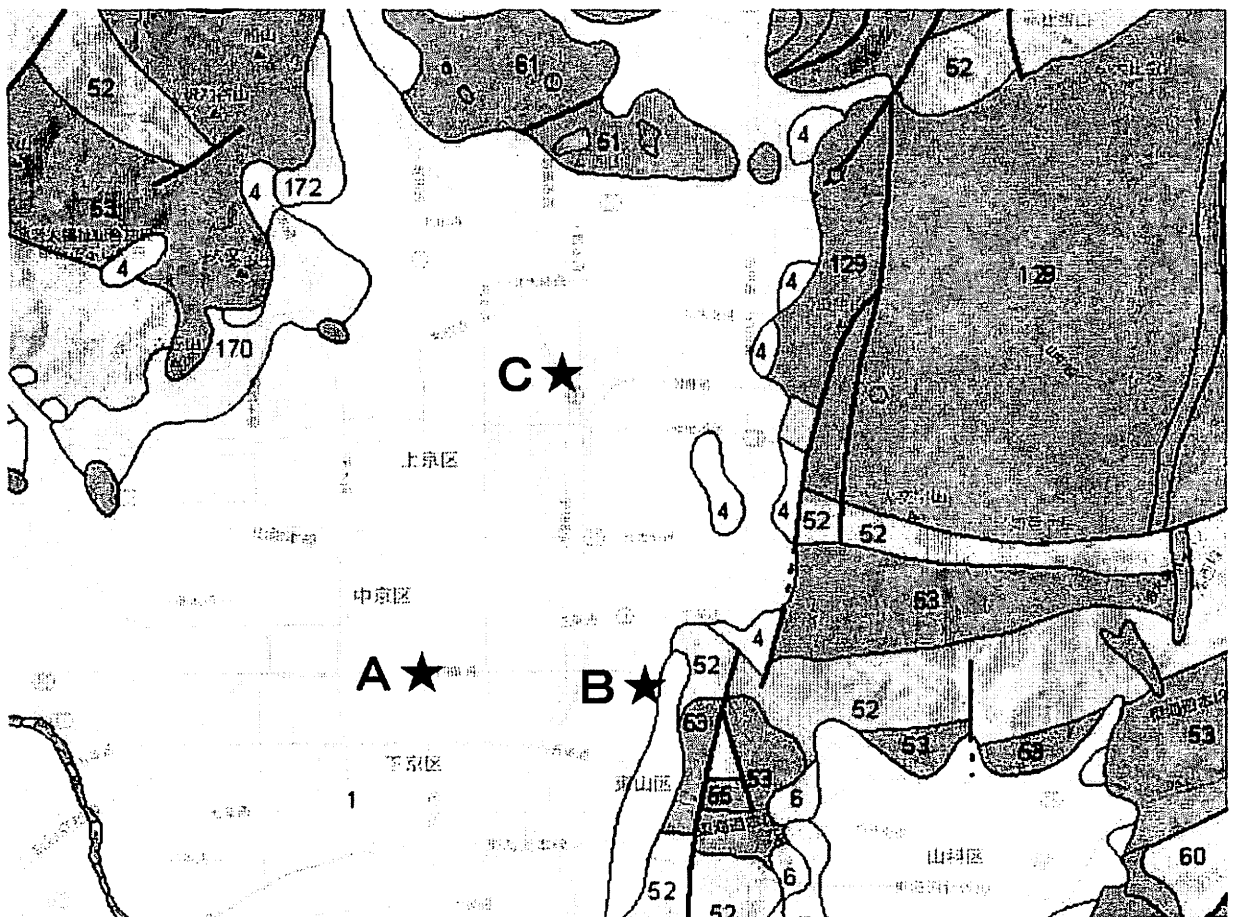


図 1 京都市の採水地周辺の地質(20 万分の 1 日本シームレス地質図データベースによる)

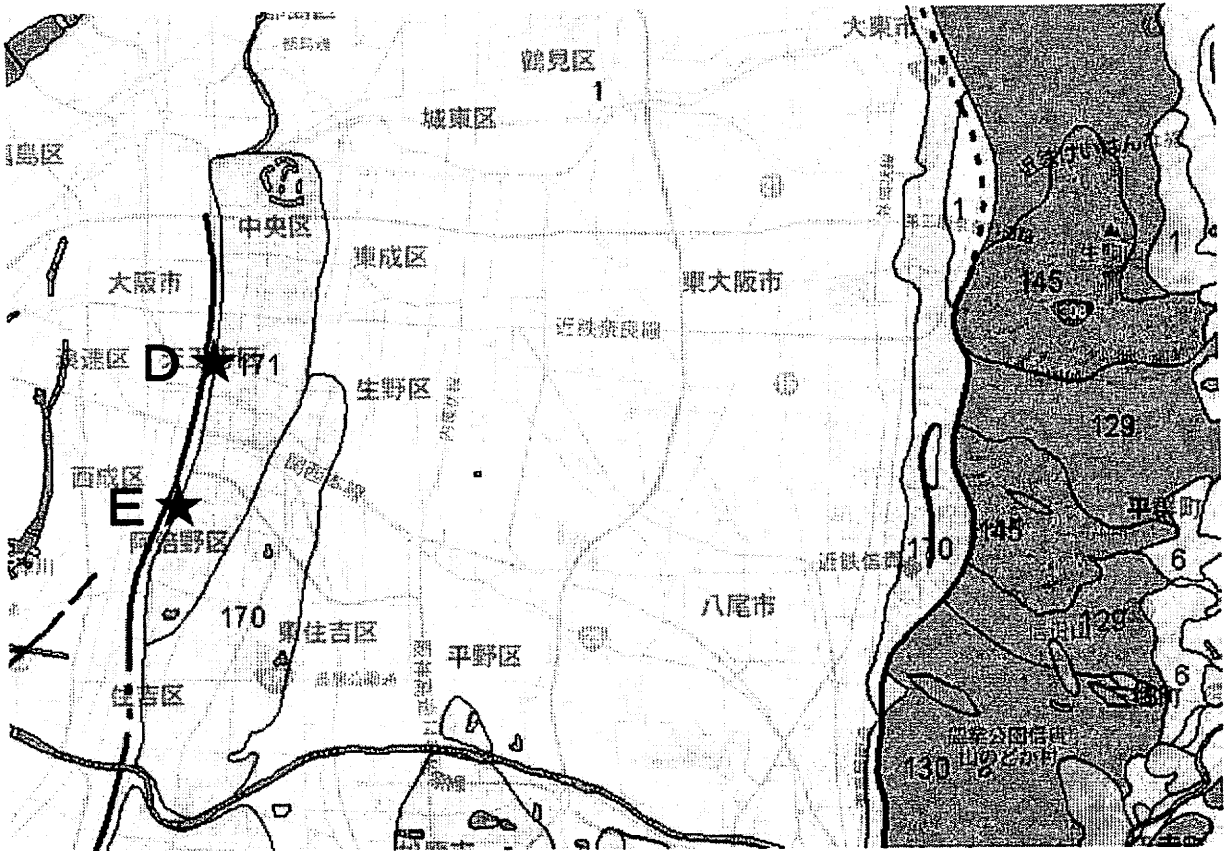


図 2 大阪市の採水地周辺の地質(20 万分の 1 日本シームレス地質図データベースによる)

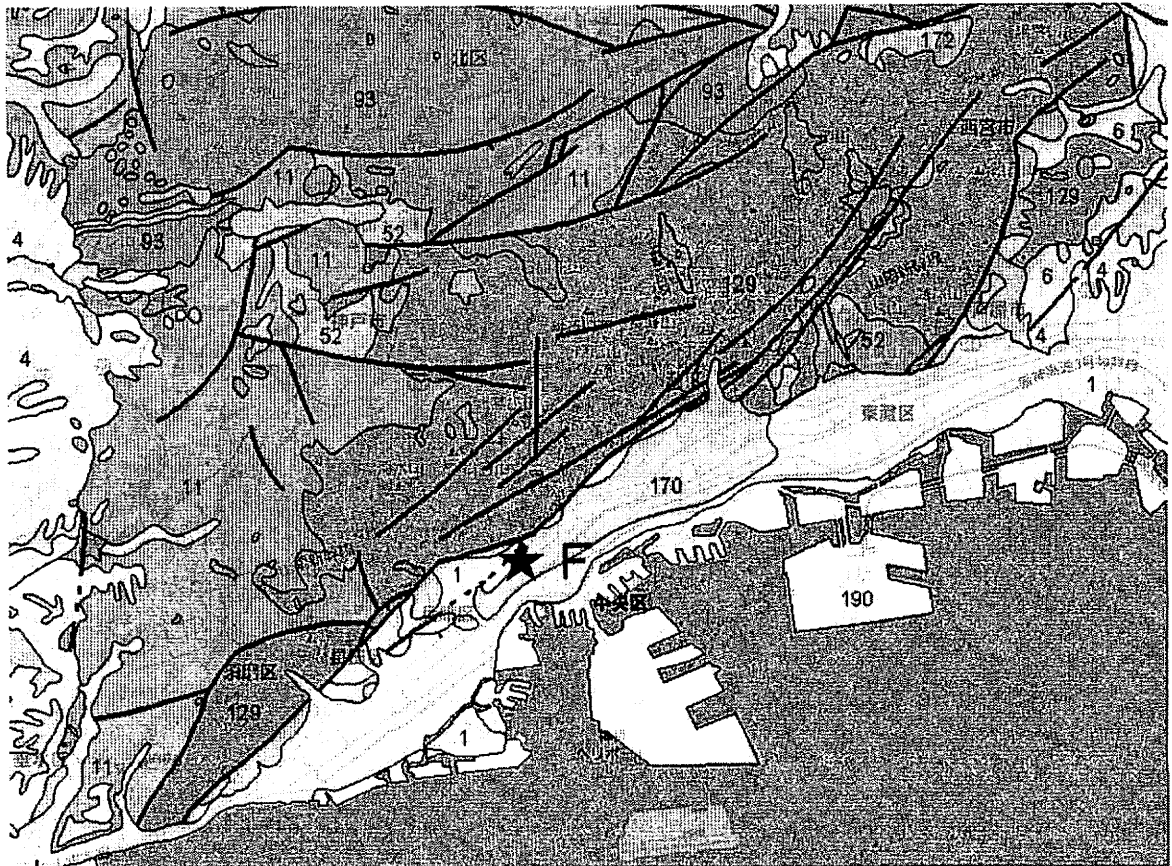


図 3 神戸市の採水地周辺の地質(20 万分の 1 日本シームレス地質図データベースによる)

表 7 図 1～3 の凡例

図中の番号	地質
4,6,11	海成または非海成堆積岩類
51,55	玄武岩(ブロック*)
52,60	堆積岩類(付加コンプレックスの基質**)
53,61	チャート(ブロック)
93	非アルカリ珪長質火山岩類
103	非アルカリ苦鉄質火山岩類
129,130	珪長質深成岩類(領家花こう岩類)
144,145	苦鉄質深成岩類(領家)
170,171,172	段丘堆積物

注)* : プレートによって運ばれてきた岩体 ** : 海溝に直接たまった堆積物

図 1～3 で調べた結果を測定結果とあわせてまとめると表 8 のようになる。

表 8 測定結果と採水地周辺の地質、採水時の天候

記号	A	B	C	D	E	F
名称	化粧水	祇園神水	御手洗社の神水	愛染めの霊水	清浄水	布引の水
所在地	京都市			大阪市		神戸市
地質	花こう岩, 玄武岩, チャート, 海底堆積物			花こう岩, 海底堆積物		花こう岩, 苦鉄質岩
天気	くもり	雨	雨→くもり	晴れ	晴れ	晴れ
全硬度 (CaCO ₃ ppm)	60.0	32.5	51.6	42.0	50.0	115
Ca 硬度 (Ca ppm)	17.2	6.00	14.0	12.4	16.8	33.2
Mg 硬度 (Mg ppm)	4.08	4.20	3.98	2.64	1.92	7.68

表 5 より、布引の水の硬度が高かったのは、布引の水の採水地が花こう岩・苦鉄質岩などからなる六甲山に近いことから、これらの岩石からより多くの金属イオンが溶け出したのではないかと考えられる。

大阪市の湧き水に比べて京都市のもの Mg 硬度が高いのは、京都市北部に鉄、マグネシウムを含む鉱物に富む玄武岩が分布していることが影響していると考えられる。

d) 実験 4

実験 3 で、採水中に天候がよくなかった京都市の 3 か所について湧き水サーベイ関西(2006～2009)による値と比較したところ、下に示した表 9 のように、全硬度の値が大きく異なった。

表 9 京都市の湧き水の滴定結果と文献との比較

記号	A	B	C
名称	化粧水	祇園神水	御手洗社の神水
所在地	京都市		
天気	くもり	雨	雨→くもり
全硬度 (CaCO ₃ ppm)	60.0	32.5	51.6
文献*：全硬度 (CaCO ₃ ppm)	50.0	60.0	80.0

*湧き水サーベイ関西(2006～2009)による値

これより、雨水が水の硬度に影響を及ぼすのではないかとの仮説をたて、それを確かめるために実験 4 を行った。表 6 より、水道水のみ硬度よりも雨水を混ぜた蒸留水の硬度のほうが低いことから、硬度は雨水の混入によって低くなることが分かった。

e) 湧き水の硬度測定用の試料の採水について

実験 2 より、Ca 硬度は大気中の二酸化炭素の影響を受ける。また実験 4 より、湧き水の硬度は雨水の影響を受ける。したがって硬度測定に用いる湧き水は、雨水の影響のない晴天の日に採水し、測定を行うまで密閉して保管しておくべきである。

6. 結論

この研究によって以下の点が明らかになった。

- ・湧き水の金属イオンは土および岩石から溶け出したものであり、採水地が、金属イオンを多く含む花こう岩質・苦鉄質岩質の山に近いほうが硬度は高くなる。
- ・京都市の湧き水の Mg 硬度が高いのは、周辺に分布する玄武岩からマグネシウムイオンが溶け出したからだと考えられる。
- ・湧き水の硬度は降水の影響を受けやすく薄まることによって低くなる。また大気中の二酸化炭素の影響も受ける。したがって、硬度測定に用いる湧き水は、雨水の影響のない晴天の日に採水し、測定を行うまで密閉して保管しておくべきである。

今後の課題

実験 2 に関しては、保存時の密閉方法を見直し改めて硬度の測定を行い、硬度の時間変化を考えたい。

7. 参考文献

- ・湧き水サーベイ関西. 湧き水めぐり 1. (関西地学の旅). 東方出版. 2006,207p
- ・湧き水サーベイ関西. 湧き水めぐり 2. (関西地学の旅). 東方出版. 2007,228p
- ・湧き水サーベイ関西. 湧き水めぐり 3. (関西地学の旅). 東方出版. 2009,194p
- ・岩田道午. 土のはなし (科学全書 17). 大月書店. 1985,200p
- ・丹羽萌子. 風化のメカニズムを探る. 大阪府立大手前高等学校 2010 年度サイエンス探求研究

報告書. 2011,p76-83

- ・ 20 万分の 1 日本シームレス地質図データベース (2010 年 11 月 11 日版). 産業技術総合研究所地質調査総合センター(編)

<http://riodb02.ibase.aist.go.jp/db084/index.html>

- ・ 高校農業 農業実験. 岐阜県教育委員会. 2005

http://gakuen.gifu-net.ed.jp/~contents/kou_nougyou/jikken/index.html

8. 謝辞

本研究を進めるにあたり、井上純子先生には様々なご指摘, アドバイスをいただきました。

また、化学科の先生方には協力をしていただきました。

心よりお礼を申し上げます。

プールの塩素

梶原千裕 小林智美

1. 緒言

一般に塩素には漂白作用があることが知られている。私たちは長年水泳をやってきた中で、髪の毛の色が脱色されていることに気付いた。そこで、プールの殺菌消毒用に使われている塩素で髪の毛の色が抜けているのではないかと考え、塩素について研究することとした。

まず、大手前高校のプールの殺菌消毒用に使われている、ハイクロン（主成分：次亜塩素酸カルシウム 日曹）の他に、台所用品の殺菌消毒に使用されている、ハイター（主成分：次亜塩素酸ナトリウム 花王）を用意し、それぞれの性質を調べる実験を行った。

実験によって、残留塩素濃度は深さ・液面の表面積・温度によって変化する、つまりプールの残留塩素濃度は水深や天候に左右されること、ハイクロンよりハイターのほうが脱色作用は強いことが分かった。

次に、塩素剤に対して、プールに塩素を入れすぎた場合に使用する、脱塩素剤の存在を知った私たちは、この脱塩素剤を利用して布や髪の毛に対する塩素の影響をできるだけ少なくしようと考えた。

脱塩素剤は主に、亜硫酸ナトリウム・チオ硫酸ナトリウムが挙げられるが、今回はチオ硫酸ナトリウム（三栄化工，1級）を使用した。

まず、チオ硫酸ナトリウムの脱塩素作用の有無について実験し、脱塩素作用があることを確認したのち、布や髪の毛を利用した実験を行った。

せっかくプールに塩素剤を入れて、殺菌したにもかかわらず、脱塩素剤で塩素を抜くというのは意味がないので、塩素溶液はそのまま、塩素に漂白されるもの（布や髪の毛）自体に脱塩素剤を使用し、塩素の影響を少なくしようと考えた。

チオ硫酸ナトリウムで、塩素の漂白作用を緩和させることができたが、普段の生活で入手しにくく、人体に全く悪影響がないとは言い難いため、他の脱塩素剤を探し、アスコルビン酸にも脱塩素作用があることが分かった。

ビタミンCとして有名で、レモンなどに多く含まれる、アスコルビン酸であれば、身近なもので、人体にも悪影響を及ぼさないことから、アスコルビン酸を利用して実験を行うこととした。

2. 実験手順

実験 1 塩素溶液の濃度測定実験

大手前高校のプールをメジャーで測定した容積と、投入するハイクロンの数から、溶媒と溶質の比率を調べた。その上でプールの遊離残留塩素適正值である、0.4~1.0mg/Lの範囲の溶液を精製するという本実験を行った。

(i) ハイター溶液の濃度測定

300mLのビーカーに、300mLの蒸留水、1mLのハイターを入れ、残留塩素濃度を校正した残留塩素計（TANITA EW-520）で測定した。また、この操作を3回繰り返した。

(ii) ハイクロン（主成分 次亜塩素酸カルシウム）溶液の濃度測定

水槽に蒸留水2L、ハイクロン1mgを入れ、(i)と同様に残留塩素濃度を測定した。

※以下、ハイター溶液・ハイクロン溶液と記載しているものはプールの遊離残留塩素適正值である、0.4

～1.0mg/L の濃度に精製した溶液であり、同一の実験では等しい濃度の溶液を使用している。

実験 2 容器の開放時と密閉時の濃度変化の実験

150mL ペットボトル 4 本のうち、2 本にハイター溶液を、もう 2 本にハイクロン溶液を注ぎ入れ、密封する。

500mL ビーカーには一方にハイター 400mL、もう一方にハイクロン 400mL を入れる。こちらは密封しない。

直射日光の当たらない部屋に放置し、1 日後・1 週間後に残留塩素濃度を測定し、変化を調べた。

実験 3 深さの差による濃度変化の実験

300mL のビーカー 4 本にハイター溶液 300mL・100mL、ハイクロン溶液 300mL・100mL をビーカーに入れる。

密閉せずに、直射日光の当たらない部屋で放置し、1 日後・4 日後に残留塩素濃度を測定し、変化を調べた。

実験 4 表面積の差による濃度変化の実験

1L のメスフラスコ、1L ビーカーにそれぞれ 250mL ずつハイター溶液を入れる。同様に別のメスフラスコ、ビーカーに 250mL ずつハイクロン溶液を入れる。

密閉せずに、直射日光の当たらない部屋で放置したのち、4 日後に残留塩素濃度を測定し、変化を調べた。

実験 5 温度の差による濃度変化の実験

300mL のビーカー 4 つのうち、2 つにハイター溶液（以下①②とする）、もう 2 つにハイクロン溶液（以下③④とする）を 300mL 入れ、①③は常温（15℃）に保ち、②④は WATER BATH (SHIMADZU 社 SBW-65) を使用し、水温を 30℃ に保った。

1 時間ごとに残留塩素濃度を測定し、変化を調べた。

実験 6 布のつけおき実験

150mL ペットボトル 7 本、綿 100% の赤布を約 2 cm 角に切ったものを 7 つ用意し、残留塩素濃度 0.40mg/L、4.30mg/L、8.60mg/L のハイター溶液、0.53mg/L、5.30mg/L、10.6mg/L のハイクロン溶液、蒸留水をペットボトルに入れ、それぞれに赤布を 1 枚ずつ入れる。

密封し直射日光の当たらない部屋に 10 日間放置したのち、赤布を取り出し、目視で色の変化を調べた。

実験 7 髪の毛つけおき実験①

実験 6 と同様に 150mL ペットボトル 7 本に、残留塩素濃度 0.73mg/L、7.30mg/L、14.6mg/L のハイター溶液、0.83mg/L、8.30mg/L、16.2mg/L のハイクロン溶液、蒸留水をペットボトルに入れ、ハイター溶液・ハイクロン溶液・蒸留水の入ったペットボトル 7 本それぞれに同一人物の髪の毛を入れる。

密閉し直射日光の当たらない部屋に 1 ヶ月間放置したのち、髪の毛を取り出し、顕微鏡で変化を観察した。

実験 8 布のつけおき実験②

150mL ペットボトル 4 本、坂東ほか「植物染料による染色(2011)」による、インディゴで染色した青布を 1 cm 角に切ったものを 4 つ用意し、0.92mg/L のハイター溶液、またこれを約 10 倍濃くしたハイター溶液、0.41mg/L のハイクロン溶液、またこれを約 10 倍濃くしたハイクロン溶液それぞれに布を 1 枚ずつ入れる。

密閉し直射日光の当たらない部屋に約 3 ヶ月間放置したのち、青布を取り出し、目視で色の変化を調べた。

実験 9 脱塩素作用の実験

(i) ハイクロン溶液 300mL の入った溶液を用意し、チオ硫酸ナトリウム溶液(飽和)を入れ、よくかき混ぜたのち、残留塩素濃度を測定し、変化を調べる。

(ii) (i) と同様に、ハイクロン溶液を用意し、残留塩素に反応し、赤紫色にて呈色する DPD 試薬を入れ、溶液を赤紫色に呈色させたのち、アスコルビン酸(キシダ化学、特級)を 0.04mg 入れ、色の変化を観察した。

実験 10 脱塩素剤(チオ硫酸ナトリウム)の実験①

実験 6・実験 8 で使用したのと同様の赤布と青布を 1 cm 角に切り、それぞれ 4 枚ずつ用意する。そのうち赤布 2 枚・青布 2 枚をチオ硫酸ナトリウム溶液(飽和)に 5 分間つけおく。…(この操作を操作 1 とする)

ハイター溶液・ハイクロン溶液の入った 150mL ペットボトルを 4 本用意し、このうちハイター溶液 1 本・ハイクロン溶液 1 本に(操作 1)を行った赤布・青布を 1 枚ずつ入れ、残りのペットボトルには、(操作 1)を行っていない布を入れる。

密封し直射日光の当たらない部屋に一日間放置したのち、布を取り出し、色の変化を調べた。

実験 11 脱塩素剤(アスコルビン酸)の実験

(操作 1) のチオ硫酸ナトリウムをアスコルビン酸に変え、それ以外は実験 10 と同様の条件で実験を行った。

実験 12 脱塩素剤(チオ硫酸ナトリウム)の実験②

2L のハイクロン溶液の入った水槽に、3 cm 角に切った青布を 3 枚入れ、5 分間放置したのち、青布を取り出し、そのまま自然乾燥させるもの・水道水で 3 分間洗浄してから自然乾燥させるもの・チオ硫酸ナトリウムで 3 分間洗浄してから自然乾燥させるものの 3 つに分け、同様の操作を 4 回繰り返した。最後の自然乾燥が完了したのち、色の変化をもとの布と比較した。

3. 実験結果

実験 1 塩素溶液の濃度測定実験

(i) ハイター溶液の濃度測定

一回目 0.43mg/L 二回目 0.46mg/L 三回目 0.48mg/L となり、残留塩素適正值に近づけることが出来た。

(ii) ハイクロン溶液の濃度測定

一回目 0.42mg/L 二回目 0.42mg/L 三回目 0.48mg/L となり、残留塩素適正值の近づけることが出来た。

実験 2 容器の開放時と密閉時の濃度変化の実験

実験結果を下の表 1 に示す。ハイクロン溶液を開放していたものと密閉してしたものとは、密閉していたもののほうが残留塩素濃度の減少が少ない。ハイターでは、開放していたものの残留塩素濃度が 1 日後には上昇し、密閉していたものは、わずかに減少していた。

<表 1>時間の経過に伴う濃度変化

	実験開始日	1日後	6日後	
ハイクロン ●400mL	0.42	0.48 増	0 減	
○500mL	0.42	0.52 増	0.39 減	
ハイター ●400mL	0.54	2.00over 増		?
○150mL	0.54	0.44 減		
○150mL	0.54	0.4 減		
○150mL	0.54		0.41 減	
○150mL	0.54		0.36 減	

●...開放 ○...密閉(単位 mg/L)

実験 3 深さの差による濃度変化の実験

実験結果を表 2 に示す。ハイクロン溶液では、水深の浅い 100mL のほうが 300mL のときよりも、残留塩素濃度の減少が早かった。ハイター溶液では、どちらも残留塩素濃度が増加した。

<表 2>水深に伴う濃度変化

	実験開始日	1日後	4日後
ハイクロン ●300ml	0.51	0.42	0.29
●100ml	0.51	0.36	0
ハイター ●300ml	0.42	2.00over	2.00over
●100ml	0.42	2.00over	2.00over

(単位 mg/L)

実験 4 表面積の差による濃度変化の実験

実験結果を表 3 に示す。ハイクロン溶液では、空気と接している表面積が大きい方は残留塩素濃度が減少したが、表面積の小さい方は減少しなかった。ハイター溶液では残留塩素濃度は両方とも増加した。

<表 3> 空気と接する表面積に対する濃度変化

	表面積	実験開始日	4日後
ハイクロン ●250ml	大	0.43	0
●250ml	小	0.43	0.49
ハイター ●250ml	大	0.51	2.00over
●250ml	小	0.51	0.88

(単位 mg/L)

実験 5 温度の差による濃度変化の実験

実験結果を下の表 4 に示す。ハイクロン溶液では、水温が 15℃ のときも 30℃ のときも残留塩素濃度にあまり違いが見られなかった。しかし、ハイター溶液のほうでは、水温が 15℃ のときも 30℃ のときも、時間が経つにつれて、次第に残留塩素濃度が上昇した。

<表 4> 温度の差による濃度変化の実験

	9:45	~11:10	~12:30	~14:10	~15:20	水温
ハイクロン ●300ml	0.63	0.79	0.69	0.69	0.7	15.0℃
ハイター ●300ml	0.58	0.8	0.88	1.36	1.74	
ハイクロン ●300ml	0.63	0.64	0.56	0.72	0.67	30.0℃
ハイター ●300ml	0.58	1.88	2.00over	2.00over	2.00over	

(単位は mg/L)

実験 6 布のつけおき実験①

ハイクロン溶液に浸けた布は、0.53mg/L のハイクロン溶液に浸けていた布は少し色の抜け方は小さかったが、すべての布に脱色がみられた。ハイターでもすべての布に脱色が見られたが、特に 5.30mg/L のものと 10.6mg/L のものでは、布は真っ白になっていた。濃度が濃くなればなるほど、色の抜け方が大きくなった。

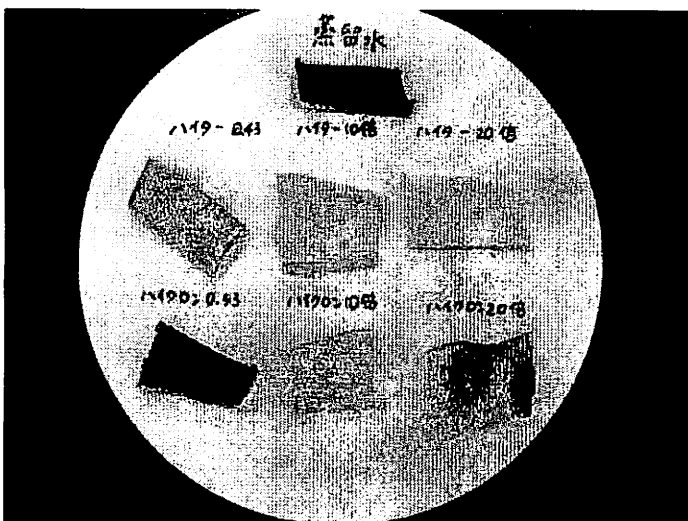


図 1 ハイター、ハイクロン溶液に浸けておいた布の写真

実験 7 髪の毛のつけおき実験

7.90mg/L と 14.6mg/L のハイター溶液に浸けた髪の毛は、溶けてなくなっていた。8.30mg/L と 16.3mg/L のハイクロン溶液に浸けておいた髪の毛は、真っ白になってちぢれていた。残っていた 0.73mg/L のハ

イター溶液に浸けておいた髪の毛と、0.83mg/L のハイクロン溶液に浸けておいた髪の毛を顕微鏡で見ると、あまり変化は分からなかった。しかし、見たところ色は茶色で、実験前より細くなっているように感じた。

実験 8 布のつけおき実験②

ハイター溶液に浸けていた布は両方とも、真っ白になっていた。0.41mg/L のハイクロン溶液にはあまり脱色が見られず、濃度を濃くしたハイクロン溶液に浸けた布は、真っ白になり茶色くなっている部分が見られた。また、白い沈殿物が確認された。この沈殿物をシャーレに移し、希塩酸を加えて沈殿を溶かしたのち、その溶液を白金線につけて炎色反応による色の変化を調べた。すると、橙色を示したことにより、カルシウム化合物であることが分かった。

実験 9 脱塩素作用の実験

(i) チオ硫酸ナトリウムを加えた後、残留塩素濃度を続けて 3 回測ると、1 回目 0.16mg/L, 2 回目 0.04mg/L, 3 回目 0.06mg/L であり、残留塩素は減少した。これよりチオ硫酸ナトリウムの脱塩素作用が確認された。

(ii) アスコルビン酸を入れて 1 回振ると、すぐに無色になった。これよりアスコルビン酸の脱塩素作用が確認された。

実験 10 脱塩素剤(チオ硫酸ナトリウム)の実験①

ハイター溶液に浸けた布は両方とも脱色されていた。ハイクロン溶液に浸けた布は、チオ硫酸ナトリウムに浸けなかった布は脱色されたが、チオ硫酸ナトリウムに浸けたものはあまり脱色されていなかった。

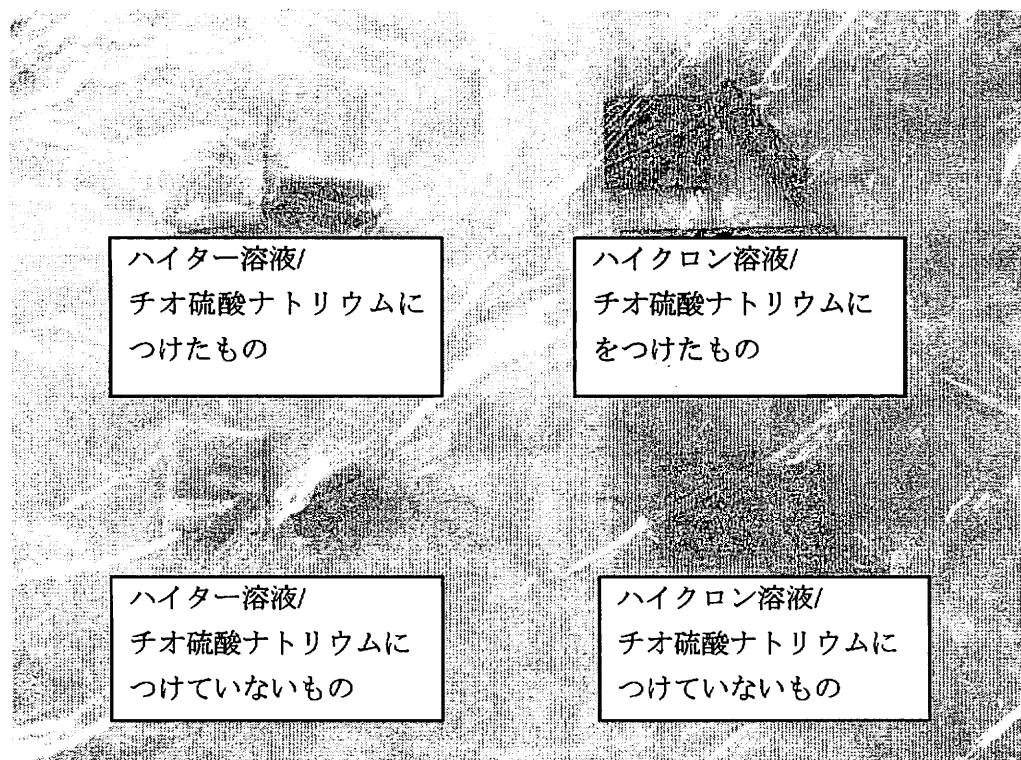


図 2 実験 10 の結果の写真

実験 1 1 脱塩素剤（アスコルビン酸）の実験

ハイターにつけておいた赤布の色を比べると、アスコルビン酸につけておいたほうがより脱色されているように見える。ハイクロンにつけておいた布を比べると、アスコルビン酸に浸けておいたものがピンク色になっていた。青い布のほうはすべて脱色されていた。

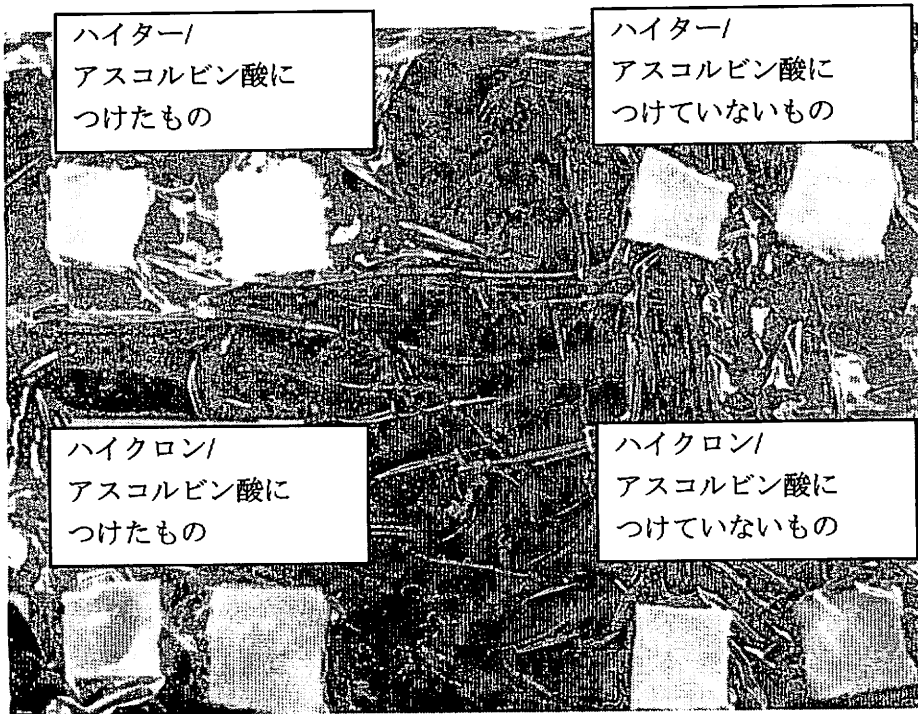


図 3 実験 1 1 の結果の写真

実験 1 2 脱塩素剤（チオ硫酸ナトリウム）の実験②

そのまま自然乾燥させたものが一番脱色されていて、チオ硫酸ナトリウムで洗浄したものは脱色の度合いが弱くなっていた。

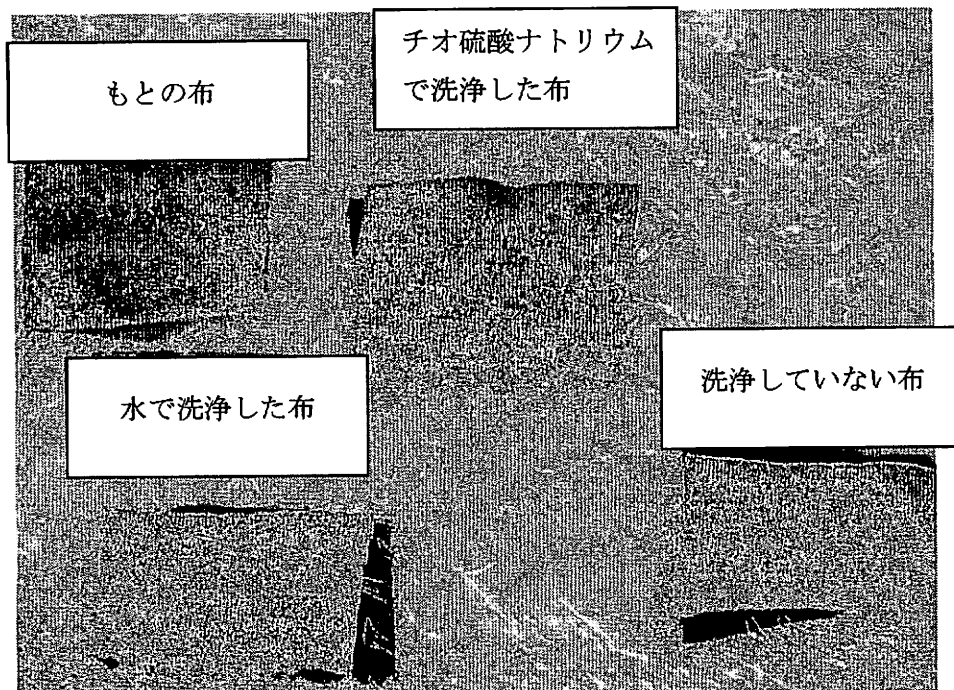


図 4 実験 1 2 の結果の写真

4. 考察

ハイターは時間が経つと、徐々に残留塩素濃度が増加することが分かった。液体の製品であるため、すぐには塩素が抜けないように工夫がなされているからだと考えられる。

ハイクロン溶液は、空気に触れている表面積が大きく、深さが浅いほど塩素は抜けやすかった。温度が上がると塩素の溶解度は減少し、塩素が揮発しやすくなるため、残留塩素濃度は減少すると仮定した。しかし、残留塩素濃度は減少しなかった。これは、水が蒸発したか、測る時間が短かったからだと考えられる。

実験 6 でハイターがハイクロン溶液よりも布を脱色していたのは、ハイクロンはプールの殺菌用であるため、布の漂白に使われるハイターよりも、脱色作用は弱いからだと考えた。

実験 7 では、濃度の大きいハイクロン溶液、ハイター溶液につけておいた髪の毛は溶けてしまった。これは、タンパク質である髪の毛が、強塩基であるハイクロン、ハイターにより分解されてしまったためであると考えられる。ハイターとハイクロンは人体のタンパク質に確実に影響を及ぼし、取扱いに十分に気をつける必要があると分かった。溶け残った髪の毛の変化は、今回の実験では顕微鏡の倍率が低いいため分からなかった。

脱塩素剤の実験①で、チオ硫酸ナトリウムにつけておいた布はあまり脱色されなかった。これにより、脱色作用のあまり強くないハイクロン溶液であれば、布にチオ硫酸ナトリウムが付着し、布に対する塩素の影響を緩和できることが分かった。アスコルビン酸につけていた赤布が、ピンク色になっていたことから、アスコルビン酸の脱塩素作用が働いたと予想できるが、他の布は脱色されてしまっていて、塩素の影響を緩和することができていない。アスコルビン酸の量が少なかったからだと考えられる。

脱塩素剤の実験②では、競泳水着が練習を重ねるごとに色が薄くなっていくことから仮定した通り、すべての布の色が薄くなっていた。しかし、脱塩素作用のあるチオ硫酸ナトリウムで洗浄することが一番布に対する塩素の影響を緩和できた。

5. 結論

今回、私たちは髪の毛に対する塩素の影響を緩和させることを目標に実験を行ってきた。まず、髪の毛のかわりに布を用い、布に対して 2 種類の脱塩素剤を利用し実験を行ったところ、塩素の脱色作用が緩和できた。そして、人体に悪影響を及ぼさない脱塩素剤として有用であると考えたのはレモンなどにも含まれる、アスコルビン酸であったが、研究時間が短かったため、直接髪の毛に対する影響を調べることはできなかった。

今後の目標はアスコルビン酸の濃度・溶液の温度なども考慮し、アスコルビン酸の脱塩素作用を最大限に引き出すことで実際に髪の毛に対する塩素の影響を緩和させることである。そして、私たちのような、塩素で髪の毛が脱色されることにより悩んでいる人たちを救うきっかけになればと思っている。

6. 参考文献

「植物染料による染色」 荒木麻里 磯谷愛理 田中はつみ 坂東優香

7. 謝辞

私たちの研究の担当をして下さった筒井先生，様々な助言を下された，板口先生，井上先生，長谷川先生，國津先生に心より感謝いたします。また，布の提供をして下さった「植物染料による染色」班の方々，髪の毛の提供をして下さった藤原怜子さん，坂東優香さんには大いなる感謝を申し上げます。

各種プラスチックの合成

岡田優衣 川原崎聡子 田中真理 前川麻里子 松尾彩華 萬代由莉恵

1. 緒言

私たちは、身の回りにあふれているプラスチックに興味を持ち、自分たちでプラスチックを合成してみることにした。しかし、実験を開始した当初、高分子に関して無知であったため、初めは 6,6-ナイロンの合成やポリスチレンの合成といった実験で練習を行った。

練習段階を終えた後、尿素樹脂とポリ乳酸を液体と固体の蓄光剤を用いて光らせる実験、カビを用いてポリ乳酸の生分解性を検証する実験、納豆からプラスチックを得る実験の 3 つの実験を行った。

2. 実験手順

1-1. 硬化剤を使わない尿素樹脂の合成

i) ホルマリン 5mL(キシダ化学、一級)を駒込ピペットではかりとり、試験管に入れる。

尿素(キシダ化学、一級)を 10g はかりとり、ホルマリンを入れた試験管に入れ、ゴム栓をしてよく振り混ぜる。

ii) 同量のホルマリンに対し、尿素的量を 2.5g、3g、4g に変えて同様の実験を行う。

このとき、試験管内で固まるのを防ぐため、溶液をアルミカップに流してから希硫酸を加えた。

1-2. 硬化剤を使う尿素樹脂の合成

i) ホルマリン 20mL を駒込ピペットではかりとり、試験管に入れる。尿素 5g と酢酸アンモニウム 1.5g(キシダ化学、一級)を試験管に入れ、沸騰石を 2、3 粒加える。ガスバーナーで約 10 分加熱して、少し粘り気が出てきたら、蒸発皿に流し込んで冷却する。

ii) 酢酸アンモニウムの量を 1g、0.5g に変えて同様の実験を行う。

1-3. 尿素樹脂の着色

1-2. i) と同様の手順で酢酸アンモニウムを 0.5g にして実験を行い、加熱前に食紅(食用色素赤色 102 号、紅不二化学工業)を加える。うまく固まらなかったのが蒸発皿に移したあと、ガスバーナーで直接加熱した。

1-4. 光る尿素樹脂の合成

ホルマリン 20mL に酢酸アンモニウム 0.5g と蓄光剤(水性蛍光ペイントブルー、シンロイヒ)0.45g を混ぜ、ガスバーナーで約 30 分加熱する。

また、酢酸アンモニウムを 0.5g から 1.0g に増量して再度実験を行った。

2-1. ポリ乳酸の合成

i) 乳酸(キシダ化学、特級)20mL をアルミカップに入れる。

ii) 230℃に設定したホットプレートで 2 時間加熱する。

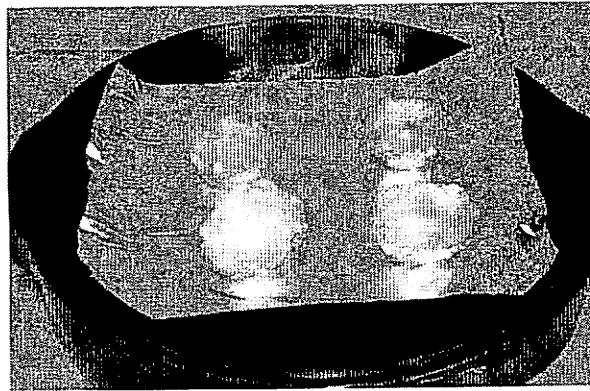


図1 ドラフト内でホットプレートを用い
加熱中の乳酸（刺激臭の白煙を伴う）

2-2. 光るポリ乳酸

- i) 乳酸 20mL を駒込ピペットではかりとり、アルミカップに入れる。
- ii) 蓄光剤(水性蛍光ペイントブルー、シンロイヒ)と粉末の蓄光剤(ケニス)をそれぞれ別のアルミカップに加えてガラス棒で混ぜる。
*このとき、粉末の蓄光剤はガラス棒ではよく混ざらなかったので、液体を試験管に入れて振り混ぜた。
- iii) 230℃に設定したホットプレートで2時間加熱する。
*乳酸のみで行ったときは、230℃で2時間加熱すると固まったが、蓄光剤を混ぜると、2時間加熱しても完全に固まらず、さらに1時間、230℃で加熱した。

2-3. ポリ乳酸の生分解性の確認

- i) アルミホイルで大きめのカップを作り、2-1と同様の手順で薄いポリ乳酸を作る。
できたものから硬さの異なる4つを選び、硬い順にA、B、C、Dとする。
- ii) i)で合成した4種類のポリ乳酸をアルミホイルごと適当な大きさに切り、シャーレに入れて、表面に軽く傷をつけ、水で溶いたカビ(*Cladosporium* sp)を塗る。
対照実験として、アルミホイルのみのも、アルミホイルにカビを塗ったもの、寒天にカビを塗ったものの3種類を用意する。
- iii) 計7種類のシャーレの中に、水を含ませた脱脂綿を入れてふたを閉め、25℃で約2週間放置する。

3-1. 納豆から高分子化合物を抽出する

- i) 水に炭酸水素ナトリウム(キシダ化学、特級)を加え、飽和させる。
- ii) 作成した炭酸水素ナトリウム飽和水溶液 70mL に納豆(おかめ納豆、タカノフーズ)半パックを加え、70℃で5分程度湯せんする。
- iii) 湯せんした溶液を吸引ろ過する。
- iv) ろ液にクエン酸(キシダ化学、特級)を加え、pH3~4に調整する。
- v) 溶液に塩化ナトリウム(キシダ化学、1級)を加え、飽和させる。
- vi) エタノール(キシダ化学、1級)に静かに流し込み、ガラス棒に生成物(抽出化合物)を巻き取る。
- vii) vi)で得られた抽出化合物を乾燥させたものを水に溶かす。
- viii) アルミホイルで作った型に流し込み、自然乾燥させる。

3-2. 抽出化合物の確認

使用した納豆、湯せん後・ろ過後・クエン酸を加えた後・塩化ナトリウムを加えた後のそれぞれの溶液、生成物の溶液をビウレット反応で、加水分解した溶液をフェーリング反応で調べる。

3. 実験結果

1-1. 硬化剤を使わない尿素樹脂の合成

- i) 白い固体が得られた。しかし、試験管内で固まってしまったため、取り出すことができなかった。
- ii)

表 a 尿素の量を変えた結果

尿素の質量	溶解性	固まり方
2.5g	すぐに溶けた	底の方から白くなり、ゆっくりと固まった。
3.0g	しばらく振ると溶けた	白くなっていき、少し膨らんでから固まった。
4.0g	溶けきれなかった	泡が出てきて、表面に凹凸ができて固まった。

1-2. 硬化剤を使う尿素樹脂の合成

透明の尿素樹脂が得られた。

指で触ると少し軟らかく、完全には固まっていなかったが、数日たつと固まった。

表 b 酢酸アンモニウムの量を変えた結果

酢酸アンモニウムの質量	結果
1.0g	約 6 分加熱すると粘り気が出てきた。試験管の底が焦げてきたが液は固まらなかった。
0.5g	約 8 分加熱してもさらさらだった。約 10 分加熱すると焦げつかず、粘り気が出てうまく固まった。

1-3. 尿素樹脂の着色

色が均一な尿素樹脂が得られたが、加熱前よりも色が濃くなった。

ガスバーナーで直接加熱するとさらに色が濃くなり、表面が凹凸になった。



図 2 着色した尿素樹脂

1-4. 光る尿素樹脂の合成

蓄光剤とホルマリンが分離してしまい、加熱しても固まらなかった。

酢酸アンモニウムを 1.0g に増量したものでは、表面に薄い膜ができたが、加熱しても固まらなかった。蓄光剤の塊が浮いていた。

2-1. ポリ乳酸の合成

無色から黄色、褐色のポリ乳酸を得られた。また、色が濃いものほど硬いプラスチックになった。

2-2. 光るポリ乳酸の合成

粉末の蓄光剤を用いた方は、蓄光剤は溶けきらなかったが、蓄光剤が乳酸に上手く分散したので、生成物を暗所で見ると均一にきれいな黄緑色に光らせることができた。(図 3)

液体の水性蓄光剤を用いた方は、混ぜた直後は蓄光剤と乳酸が均一に混ざっていたが、加熱するうちに乳酸と蓄光剤がどんどん分離していき、生成物は乳酸と蓄光剤が完全に分離してしまったので、均一にきれいに光らせることができなかった。

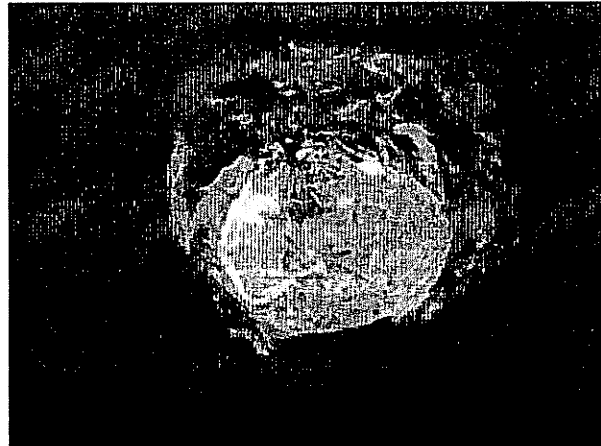


図 3 粉末の蓄光剤を混ぜて光らせたポリ乳酸（露出時間 8 秒）

2-3. ポリ乳酸の生分解性の確認

実験の結果を表 c に示す。これは実験開始から 16 日後までのシャーレ内部の様子を表したものである。実験開始時と比べて変化がないところは横線で表している。

表 c シャーレ内部の様子

経過 日数	アルミ のみ	アルミ +カビ	寒天	A (硬い)	B (やや硬い)	C (軟らかい)	D (ほぼ液体)
開始時	—	—	—	—	—	—	—
4 日	—	—	一面にカビ	—	—	—	—
7 日	—	—	一面にカビ	—	—	刺激臭	刺激臭
9 日	—	—	一面にカビ	—	刺激臭	刺激臭	刺激臭
16 日	—	—	一面にカビ	—	刺激臭	刺激臭	刺激臭

3-1. 納豆から高分子化合物を抽出する

白く粘性の高い抽出化合物が得られた。(図 4)抽出化合物は、時間がたつと乾燥してもろい固体になった。われやすくもろいため、うまく固まらなかった。

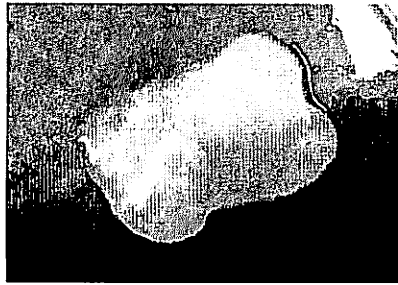


図 4 納豆から得られた抽出化合物

3-2. 抽出化合物の確認

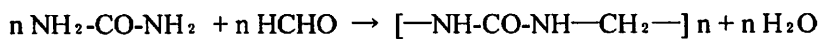
表 d 抽出化合物の確認

	使用した 納豆	湯せん後 の溶液	ろ過後の 溶液	クエン酸 を加えた 溶液	塩化ナトリ ウムを加え た溶液	生成物
ビウレット反応	+	+	+	+	+	+
フェーリング反応	+	+	+	+	+	-

ビウレット反応は常に陽性であったが、フェーリング反応は生成物（の加水分解生成物）のみ陰性であった。

4. 考察

1-1～1-2. 尿素樹脂合成法



尿素が溶けきっていない状態で硫酸を加えて脱水すると、発生した熱が溶けきらなかった尿素に何らかの影響をおよぼし、膨張して表面が凹凸になると考えられる。

1-3～1-4.

尿素樹脂に色素や蓄光剤を混ぜると、固まりにくくなる。色素を混ぜた尿素樹脂の合成は成功したが、蓄光剤を混ぜた尿素樹脂は合成できなかった。

1-4 については、酢酸アンモニウムの量を増やすと薄い膜ができ、蓄光剤が溶けきらなかったことから、酢酸アンモニウムの量をさらに増やし、蓄光剤の量を減らせば固まったのではないかと考えられるが、時間が足りなかったため、調べることができなかった。

2-3. ポリ乳酸の生分解性の確認

B、C、D のポリ乳酸から刺激臭が確認されたことから、目に見える変化はないが、カビがポリ乳酸を分解して酢酸ができたと考えられる。

また、A には変化がなく、B よりも C、D のポリ乳酸の方が変化が早かったことから、硬いものよりも軟らかいものの方が分解が早く進むと考えられる。

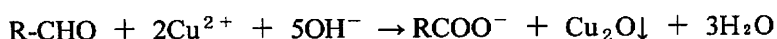
3-2. 抽出化合物の確認

表 d のように、ビウレット反応が陽性であったことから、抽出化合物はペプチド結合を有すると考えられる。

フェーリング反応とは、アルデヒドや糖類の還元性に由来する化学反応の一つである。

フェーリング A 液(硫酸銅(II)五水和物水溶液)とフェーリング B 液(酒石酸ナトリウムカリウム四水和物と水酸化ナトリウムの水溶液)を等量で混合し、還元性物質を加えて加熱すると、酸化銅(I) Cu_2O の赤色沈殿を生じる。

この反応は次のイオン式で表せる。(塩基性下の反応)



ビウレット反応とはタンパク質、ペプチドの呈色反応の一つである。

タンパク質水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えた後、硫酸銅(II)水溶液を少量加えると、赤紫色を呈する反応である。

ビウレット($\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$)がこの反応を示すことから命名された。

2 個のペプチド結合中の $-\text{CO}-\text{NH}-$ が Cu^{2+} に配位結合するために呈色する。

5. 結論

1. 尿素樹脂

本校の生徒実験の実験書では、酢酸アンモニウムを用いない。調べると、初めから酢酸アンモニウムを加えるもの(文献①)、最終段階で加えるもの(文献②)等様々であったので、条件を変えて実験を行った結果、私たちの使用した薬品では、加熱前にホルマリン 20mL に対して酢酸アンモニウム 0.5g の割合で加えて実験を行うのが最適と考えられる。

2-1. ポリ乳酸の合成

文献通りうまく作ることができた。しかしホットプレートの場所によって全く固まらないものができることもあったので、加熱の仕方を工夫して成功率をさらに高めたい。

2-2. 光るポリ乳酸

粉末の蓄光剤の方だけが、うまく光らせることができた。水性液体蓄光剤と乳酸が分離してしまったのはなぜかを調べたい。

2-3. ポリ乳酸の生分解性の確認

今回はポリ乳酸が分解されていることを臭いから推測したが、はっきりと数値で示すことはできなかった。結果を数値化するために、蓄光剤を入れたポリ乳酸で実験し、分解により放出された蓄光剤の量で分解の度合いを表す方法などを試したい。

3. 納豆から高分子化合物を抽出する

文献④によると、この抽出化合物はポリグルタミン酸で、私たちの実験結果と一致する。今回得られた抽出化合物はごく少量であった。今後、大量に得ることに挑戦したい。

6. 参考文献

- ①化学Ⅱ実験書 大阪府高等学校理化教育研究会 1995年7月
- ②実験で学ぶ化学の世界3 日本化学会 丸善株式会社 H8.3. 26 発刊

③納豆から生分解性プラスチックの成分を取り出す

<http://www.aichi-c.ed.jp/contents/rika/koutou/kagaku/ka6/natto/natto.htm>

④デジタル理科室

<http://rika.el.tym.ed.jp/cms/53165b66/751f520689e3602730e930b930c130c330af/30ea4e739178>

7. 謝辞

高分子について私たちに一から教えて下さり、多くの助言を下された板口先生、並びに化学科の先生方、また、カビを提供して下さった喜多村先生、本当にありがとうございました。そして、中間発表の際、御講評をくださった大学の先生方のおかげでその後の実験を円滑に進めることができました。心よりお礼申し上げます。

合成香料の劣化の研究

片岡優佳 清水里奈 謝瀟葦 富田依利

1. 諸言

世の中に存在する数々の香料の中で、年月が経っても劣化しないものは存在しない。私たちは香料に興味を抱き、できるだけ劣化しにくい香料を作ることを目的に、研究を始めた。

香料の成分を単純にするために芳香性のあるエステルを合成し、それを香料とみなして、様々な方法で劣化させてみることによって研究を進めた。

実験対象となるエステルは、カルボン酸とアルコールが反応する際に脱水し、縮合反応により得られる。私たちはエステルを、いろいろな酸とアルコールの種類を組み合わせることで、様々な香りのエステルを準備した。

また私たちは、実験初期段階において、エステルが生成する際に起こる脱水の逆反応、即ち、加水分解によって香料の劣化が進行すると仮定した。

劣化の定義は、香りの変化、香料の含有成分の変化、色の変化を 3 本柱とし、これらの項目のうち一つでも実験前の試料との間に変化が見られた場合、劣化が生じたと見なすこととする。

上記の仮定より、劣化の原因が加水分解だけであるならば、酸を塩基で中和することにより劣化の度合いを検証できると考え、劣化の進行度合いの検証に中和滴定を用いた。しかし、検証時のエステルの採取方法に不備があり、正しい酸の量を検証できなかったため、また、中和滴定では実験の精度に限界があるため、吸光度計を使用した劣化の進行度合いの検証方法に切りかえた。

吸光度とは分光法において、ある物質を光が通った際に、光の強度がどの程度弱まるかを示す無次元量である。試料をガラスセルに入れ、そのセルを吸光度計に入れて、吸光度を測定する。私たちは、劣化前と劣化後の試料が示す吸光度の波形の変化を、劣化の進行と見なした。

2. 実験手順

実験 1 合成香料を作る

- 1 銅製の鍋に水 500mL を入れて約 60 度にガスバーナーで加熱する。
- 2 三角フラスコ(100mL)に、カルボン酸(20mL)、アルコール(20mL)、触媒として濃硫酸(5mL)を入れる。
- 3 2 で作った試料を混ぜながら、芳香臭がするまで約 15 分湯せんする。
- 4 蒸留水 100mL を入れたビーカー(200mL)に加熱した試料を注ぐ。
→よく振り混ぜると試料が二層に分かれる。
- 5 触媒として用いた濃硫酸を中和するため泡が出なくなるまで、炭酸ナトリウムを入れる。
- 6 上層のエーテル層を駒込ピペットで採取する。

表 1：合成した酸とアルコール一覧表

アルコール 酸	エタノール	アミルアルコール	ヘキサノール
酢酸	×	バナナ	ジャスミン
酪酸	グレープ	梨	×
サリチル酸	×	パイナップル	×
デカン酸	ポンド	ゴムが溶けたにおい	×

×…作っていない

※ 濃硫酸(1級 キシダ化学株式会社)、酢酸(1級 キシダ化学株式会社)、酪酸(1級 キシダ化学株式会社)、サリチル酸(1級 キシダ化学株式会社)、デカン酸(1級 キシダ化学株式会社)、エタノール(1級 キシダ化学株式会社)、アミルアルコール(1級 米山薬品工業株式会社)、ヘキサノール(1級 キシダ化学株式会社)を使用

実験 2 酸の検出(予備実験)

酢酸アミルを 60 度の温水に 25 分間つけて劣化させ、水酸化ナトリウム水溶液(0.001 mol/L)で中和滴定を行う。

実験 3 紫外線による劣化(中和滴定)

酢酸アミル(自作の合成香料：T、既製品：G)を 3 つずつ用意し、それぞれの試料に $\lambda = 254\text{nm}$ の紫外線を 12 時間、18 時間、24 時間当て、水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定を行う。

比較のため、同温、暗所に同時間設置した T と G も、同様に中和滴定を行う。

実験 4 紫外線によって劣化させる(吸光光度計)

ガラス瓶、アルミホイルで包んだガラス瓶の 2 種類の瓶に、それぞれ試料を入れ、それらの瓶を、紫外線を 6 時間当てる瓶、12 時間当てる瓶、18 時間当てる瓶の 3 種類に分け、紫外線を当てて、吸光光度計で測定する。

実験 5 紫外線による劣化を防ぐ方法を探る。

褐色瓶、日焼け止め薬を塗ったガラス瓶、ガラス瓶、アルミホイルで包んだガラス瓶の 4 種類の瓶に、それぞれに試料を入れ、それらの瓶を、紫外線を 6 時間当てる瓶、12 時間当てる瓶、18 時間当てる瓶の 3 種類に分け、紫外線を当てて、吸光光度計で測定する。

実験 6

3 つの 20mL のガラス瓶に、試料を 10mL 入れ、それぞれのガラス瓶を、0℃の氷水に 25 分間、60℃の温水に 25 分間、0℃の氷水と 60℃の温水に 5 分ごとに入れ替えて、合計 25 分間つけておき、それらの試料を吸光光度計で測定する。

実験 7 酸化防止剤の使用

3つの20mLのガラス瓶に、10mLの試料を入れ、酸化防止剤としてアスコルビン酸（特級 キシダ化学株式会社）を溶かしたものをさらに入れ、上記実験4同様の実験を行い、吸光光度計で測定した。

3. 実験結果

実験結果1

表1に示す香りになった。

表1：合成した酸とアルコール一覧

アルコール 酸	エタノール	アミルアルコール	ヘキサノール
酢酸	×	バナナ	ジャスミン
酪酸	グレープ	梨	×
サリチル酸	×	パイナップル	×
デカン酸	ボンド	ゴムが溶けたにおい	×

×…作っていない

実験結果2、実験結果3

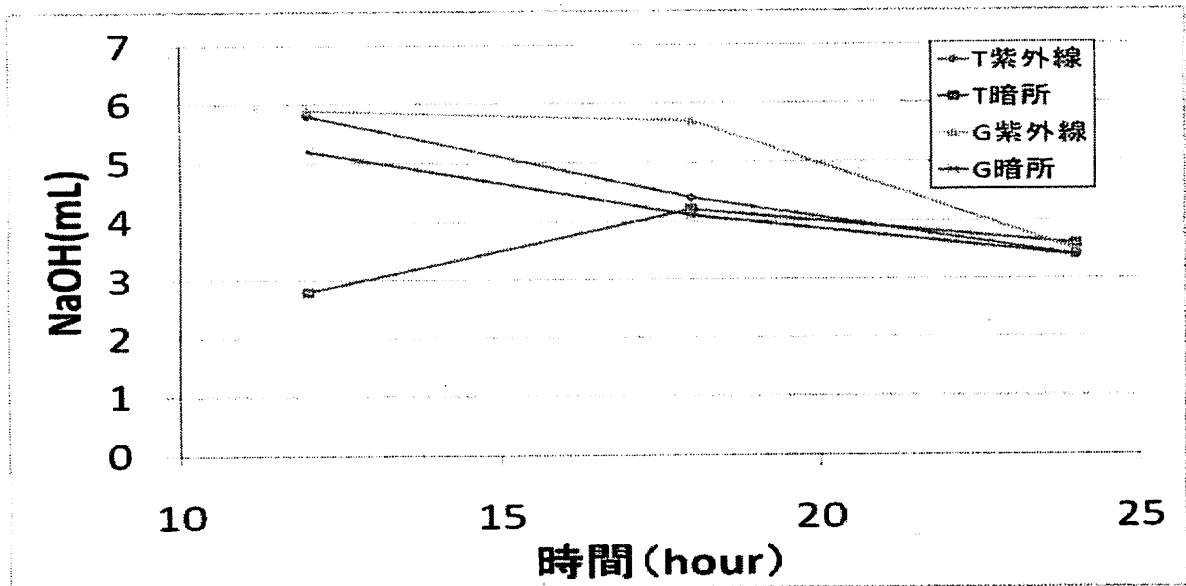


図1 紫外線に当たった時間と中和滴定に用いた水酸化ナトリウム水溶液の量

中和滴定の際に要した水酸化ナトリウムの量は劣化させる前の試料よりも、少なくなった。

実験結果4

以下、図15の氷水のグラフを基準とする。

図2～9のガラス瓶、アルミホイルで包んだガラス瓶に入れた試料の2つのグラフ（図）は、グラフの丸で囲んだところで、ほかのグラフと比べて異なる波形を示した。

※グラフのタイトルは、試料を入れた容器の説明、紫外線を当たった時間、実験室の状態、温度の順に示してある。

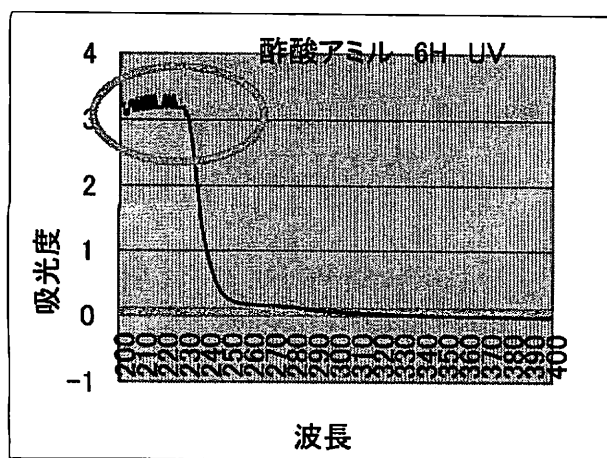


図2 酢酸アミル 紫外線6時間

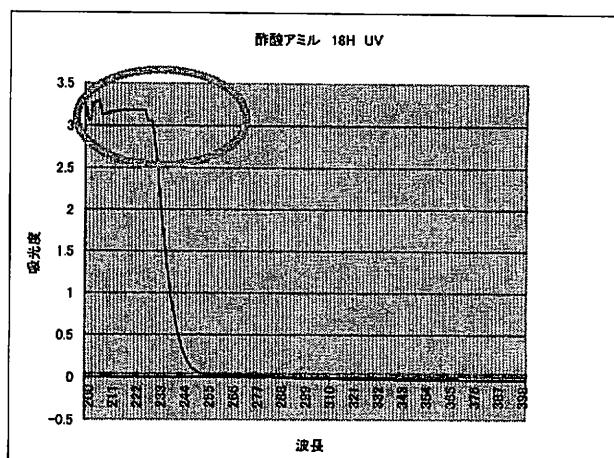


図3 酢酸アミル 紫外線18時間

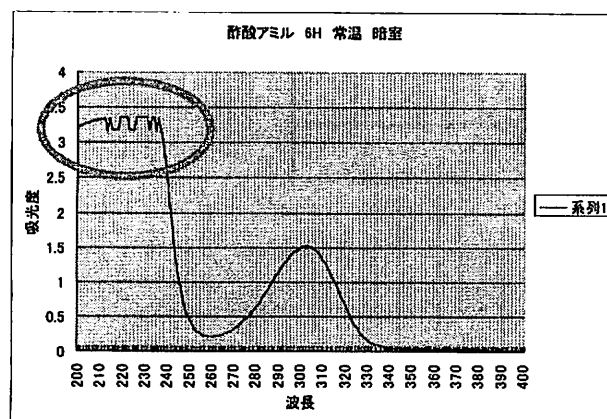


図4 酢酸アミル 暗室6時間

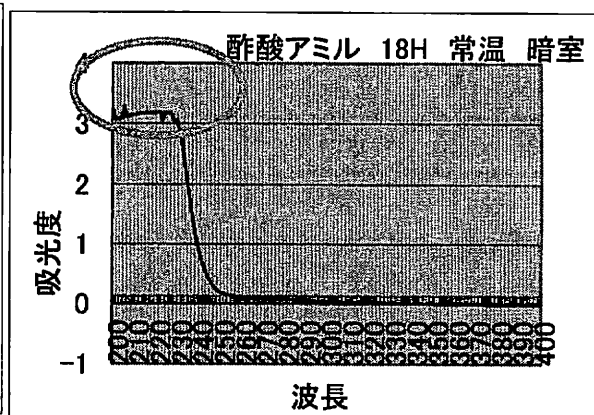


図5 酢酸アミル 暗室18時間

実験結果5

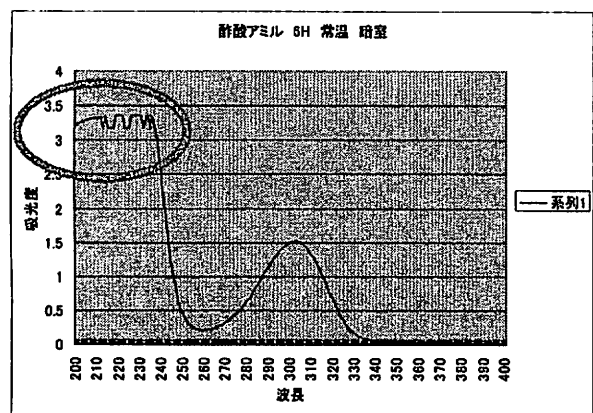


図6 酢酸アミル 暗室6時間

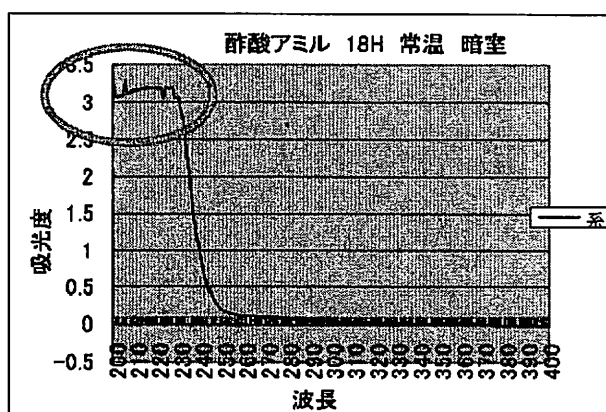


図7 酢酸アミル 暗室18時間

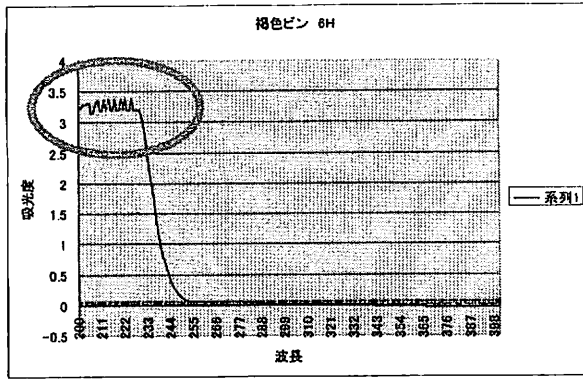


図8 酢酸アミル 褐色瓶 6時間

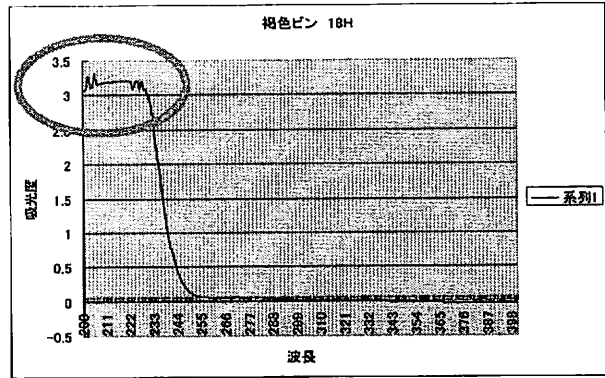


図9 酢酸アミル 褐色瓶 18時間

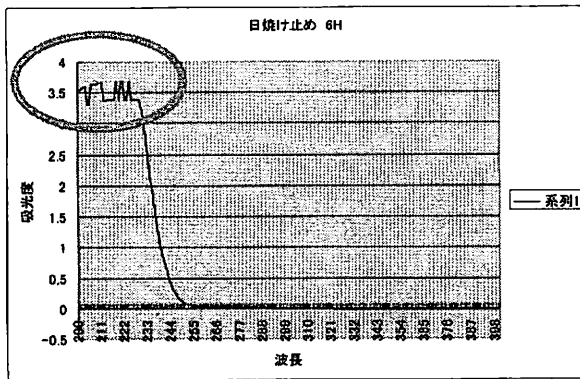


図10 酢酸アミル 日焼け止め薬 6時間

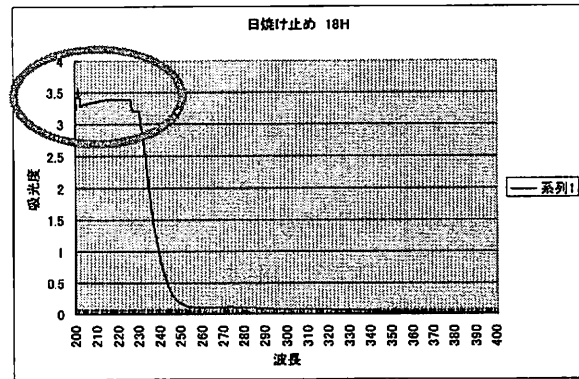


図11 酢酸アミル 日焼け止め薬 18時間

褐色瓶、日焼け止め薬を塗ったガラス瓶のグラフの波形は、アルミホイルに包んだガラス瓶のグラフと似通っていた。

実験結果6

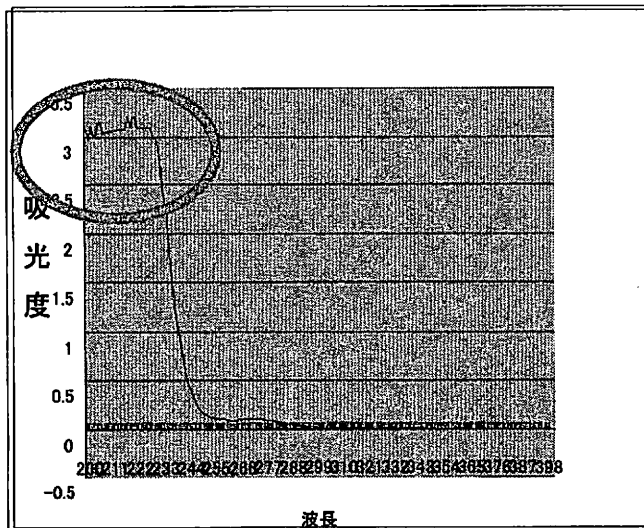


図12 氷水 25分間

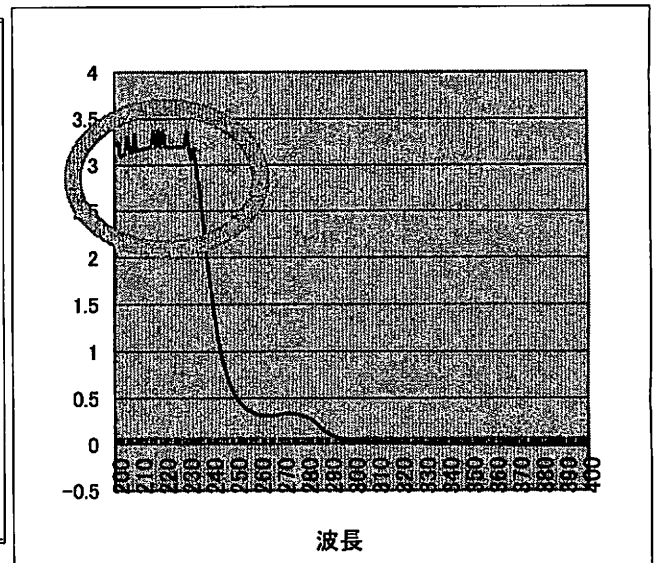


図13 高温 25分間

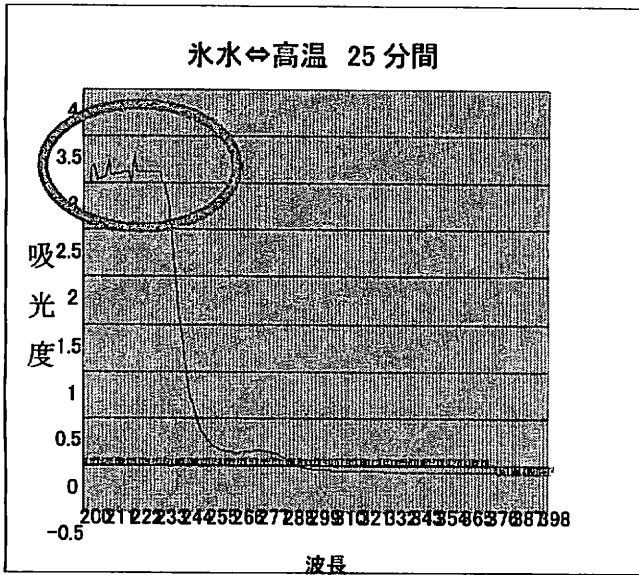


図 14 氷水⇔高温 25 分間

丸で囲んだ波形から、最も劣化しにくいと仮定した、0℃の氷水につけた試料を基準とすると、氷水と温水の交互につけたものより、温水につけておいたものの方が違いが大きいことが分かる。また、香りをかいでみると、温水につけておいた試料だけが実験前と比べて、酸味の強い香りとなっていた。

実験結果 7

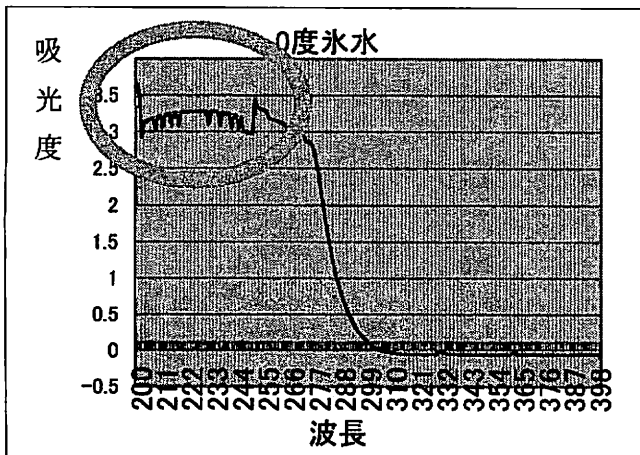


図 15 氷水 25 分間

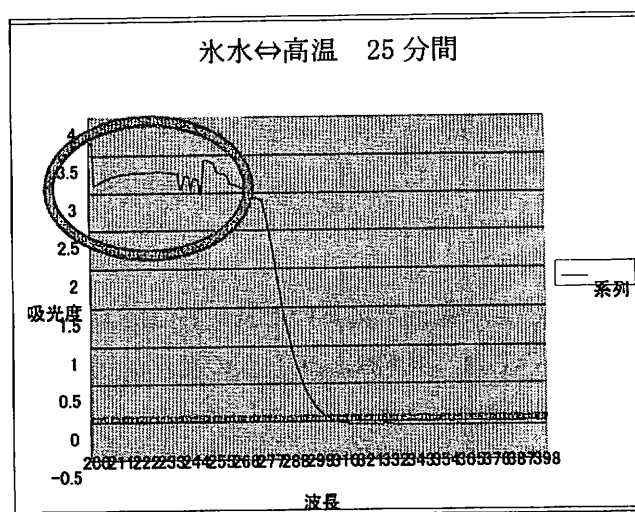


図 16 氷水⇄高温 25 分間

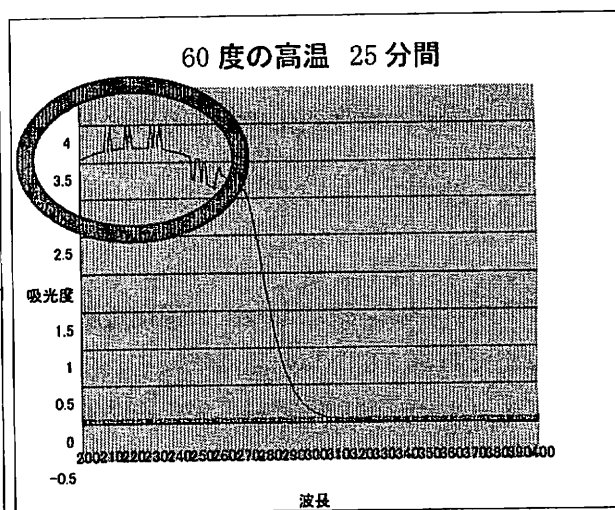


図 17 高温 25 分間

丸で囲んだ波形から、0°Cの氷水につけておいた試料を基準とすると、残りの2つのものには違いが見られる。つまり、試料には、何らかの化学変化が起きたということが分かった。

4. 考察

考察1

酸とアルコールの組み合わせを変えるだけで、様々な香りになることがわかった。

考察2

香料が劣化すると酸が検出されることがわかった。

考察3

紫外線に当てた試料と、同時間、同温度で暗室に保存した試料では異なる波形を示したことから、香料は紫外線により劣化に関する何らかの影響を受けることがわかる。また、紫外線を24時間当てたものより、18時間当てたものの方が多くの水酸化ナトリウム水溶液を必要としたことにより、紫外線による香料の劣化にはピークの時間があるのではないかと考えられる。

考察4

紫外線の影響を受け、試料は劣化することが分かった。

特に6時間のグラフに大きな違いが見られたため、中和滴定の実験と同様に、紫外線における劣化は、ピークの時間があると思われる。

また日焼け止め薬や褐色瓶は紫外線を遮断するのに大変効果的であることが分かった。さらに、紫外線を遮断することによって、香料の劣化を防ぐことができることが明らかになった。

考察5

長時間連続して60度の温水につけた試料は波形に最も著しい変化があらわれたことから、長時間温水につけると最も劣化することがわかった。よって、これらのことより、香料の劣化を防ぐには、紫外線を遮断することと、低温の場所に保存することが効果的だと分かる。

考察 6

試料は高温に保ち続けたもののほうがより劣化しやすいことが分かり、文献にあった、『香料は高温下に置かれるより、温度変化の起こりやすい所に置かれた方が劣化しやすい』という記述に反する結果となった。

考察 7

もし、アスコルビン酸によって、劣化が防げるのならば、どの条件下においた試料も似たような波形を示すはずである。しかし今回はそれぞれの波形に違いがみられ、試料には何らかの変化が起きた。つまり、アスコルビン酸では試料の劣化を防ぐことはできないということが明らかになった。

このことから、この試料の劣化は、酸化だけではない、もしくは、酸化以外の化学反応も試料の劣化に関わっていると考えられる。即ち、私達が実験初期段階で仮定した、エステルが生成する際に起こる脱水の逆反応、即ち、加水分解によって香料の劣化が進行するという仮説は誤っていたということが分かる。

5. 結論

今回の実験で、香料の劣化におけるメカニズムを解明することは難しいが、劣化の主な原因として紫外線や温度変化が関係するということを明確にでき、試料を褐色瓶や日焼け止め薬を塗ったガラス瓶に入れて紫外線をカットすることで、香料をより劣化しにくいということがわかった。

また香料の劣化におけるメカニズムを解明するのは難しく、劣化の原因となるものは紫外線や温度変化の他にも様々あり、私達が実験初期段階で仮定した、エステルが生成する際に起こる脱水の逆反応、即ち、加水分解によって香料の劣化が進行するという仮説は誤っていたということが分かった。

6. 参考文献

<http://www.ne.jp/home/ichiya/science/chem/ester.html>

<http://plaza.rakuten.co.jp/cerestia/2009>

<http://www.azaban.com/howto/04.htm>

<http://www.e-kousui.net/info/kousui.html>

<http://www.chem-station.com/yukitopics/kaori.htm>

<http://www.chem.niihama-nct.ac.jp/events/2009/jikken2.html>

<http://www.azaban.com/dc2/perfume-stories/how-to-store02.html>

7. 謝辞

私達の担当をしてくださった筒井先生、数々の助言をくださった福野先生、板口先生、井上先生、長谷川先生、実験を進める際サポートしてくださった山口先生に心よりお礼申し上げます。

熱効率

伊藤琢斗 金治正樹 村田翔平

1. 緒言

我々は、エネルギー問題がクローズアップされている現代においてエンジンの熱効率が低いことを知り、熱効率を上げることを目標に研究を開始した。研究には外燃機関のスターリングエンジンを用いた。外燃機関は外部から熱を与えて作動させる機関なので、熱源を選ばないという点で汎用性に応えられエコロジーである。スターリングエンジンには加熱部と冷却部があり、両者の温度差が大きいほど、大きなエネルギーを取り出せることが知られている。我々は温度差以外の条件を変えて仕事量を増やす、つまり熱効率を上げる研究をした。

2. 実験手順

スターリングエンジンの構造は、図1・図2のようになっている。図1のようにディスプレイサピストンを低温部にもっていくと、高温部の空気があたためられ膨張しメインピストンを押す。次に図2のようにディスプレイサピストンを高温部にもっていくと、あたためられる空気が無くなり空気が収縮する。するとメインピストンが引かれる。これにクランク（クランクとは、メインピストンが押されるとディスプレイサピストンを高温部に戻す働きをする。また、メインピストンが引かれるとディスプレイサピストンを低温部に戻す働きをする。）を取り付けディスプレイサピストンとメインピストンの力だけで自動で回転するようにしたものがスターリングエンジンである。

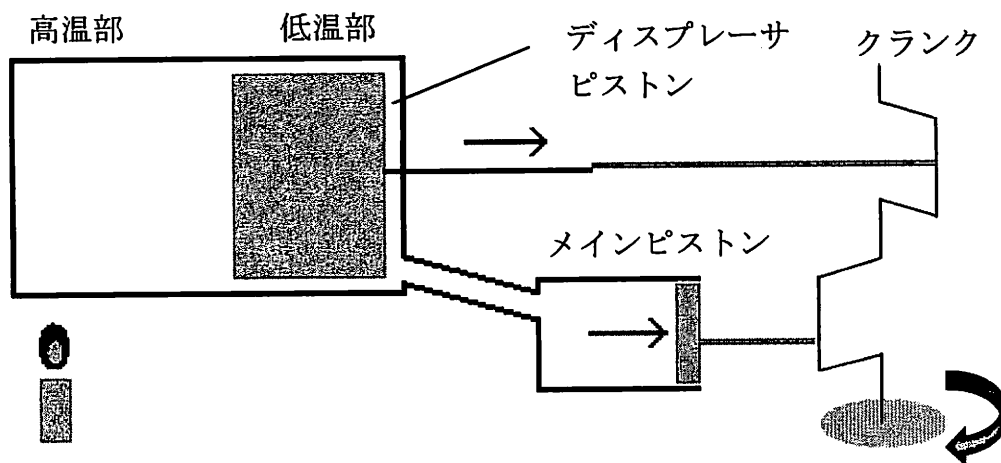


図1 スターリングエンジンの構造 ディスプレーサピストンが低温部にある時

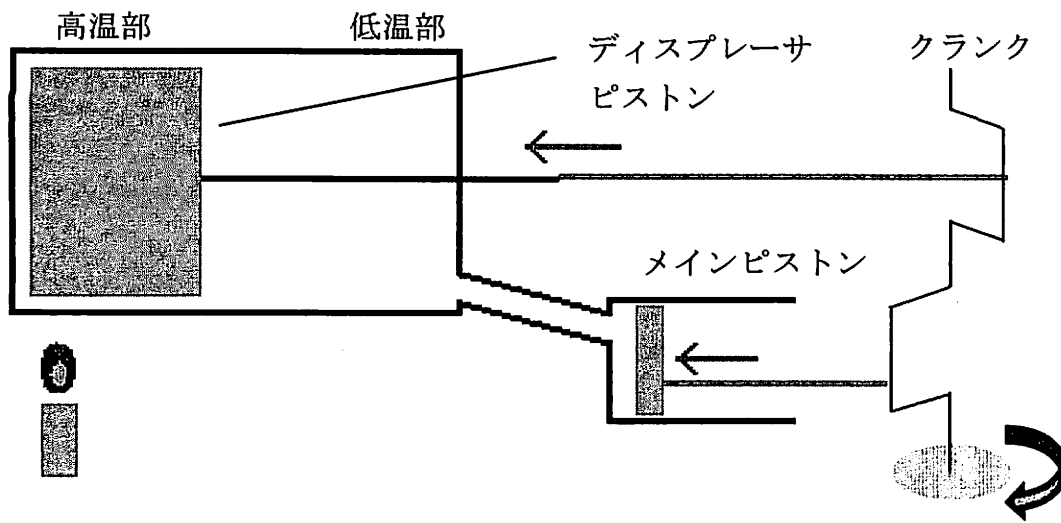


図 2 スターリングエンジンの構造 ディスプレーサピストンが高温部にある時

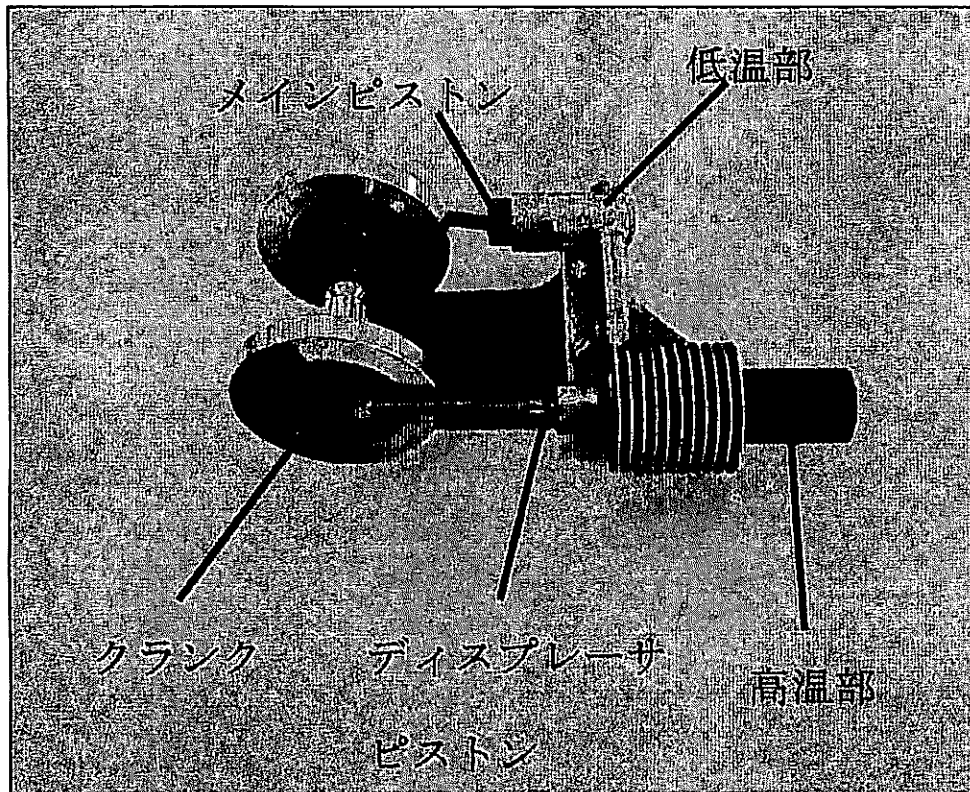


図 3 図 1・図 2 と実験で使用したスターリングエンジンの対応

温度差を変化させること以外にも熱効率を上げる方法があるのではないかと考え、冷却部の温度と加熱部の温度差を固定して実験した。

我々の実験での平均温度を次の式 (1) で定義する。

$$\text{平均温度} = (\text{冷却部の温度} + \text{加熱部の温度}) \div 2 \quad \dots (1)$$

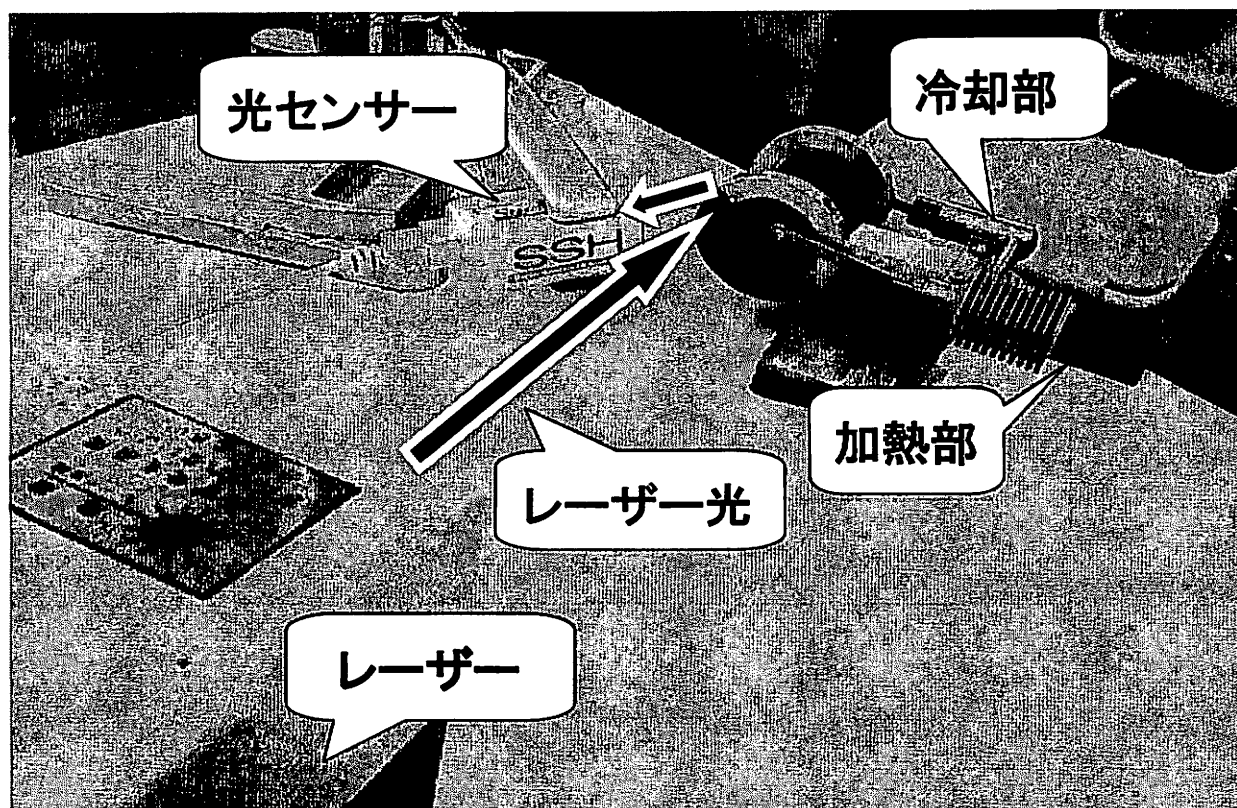


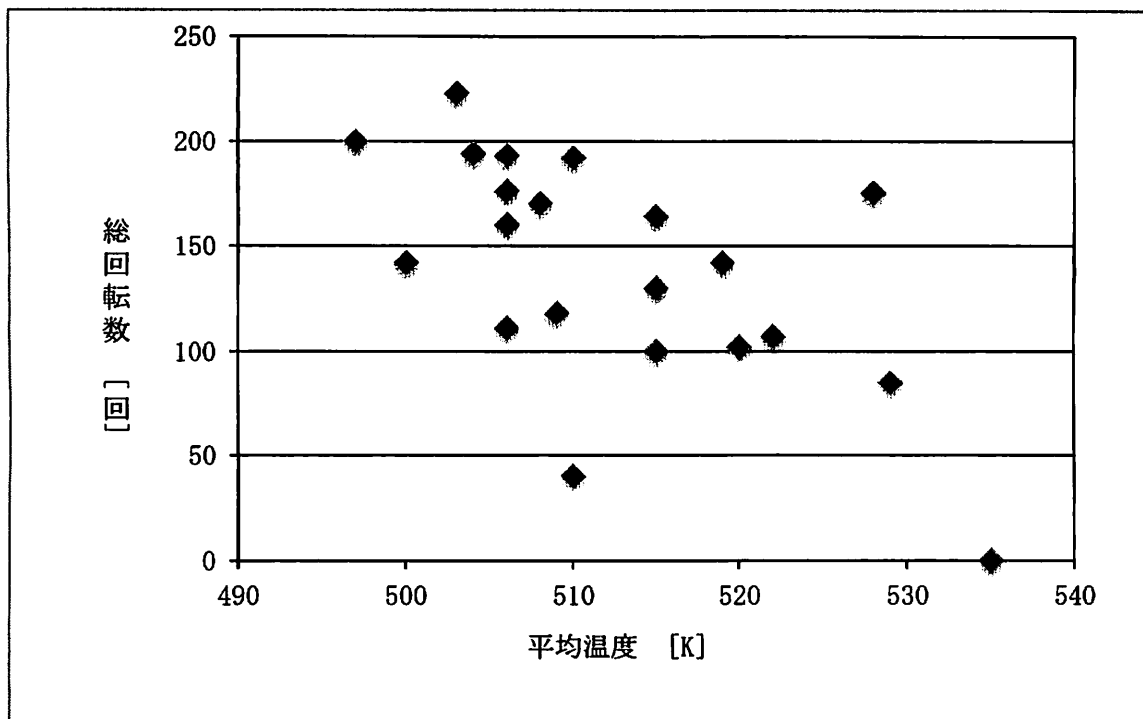
図 4 車輪の総回転数を計測する方法の簡易図

加熱部はアルコールランプで加熱し、その炎の温度をイージーセンサー温度計（イージーセンサー温度計は、対象物に熱電対をあて、そこからデータをパソコンに取り込み温度を表示するソフトである。）で測定した。冷却部は常温または氷水で冷却した状態にして、その温度をイージーセンサー温度計で測定した。我々の実験では、加熱をやめてからエンジンの車輪の回転が止まるまでの総回転数を測定した。スターリングエンジンのした仕事を測定する際に、モーターなどに取り付けて水の温度を上げ、その温度の変化から仕事を測定するという方法も考えたが、モーターなどに取り付けてしまうと摩擦が増えてしまいエンジンの本来の仕事を求めることができない。そこで、直接車輪に触れないレーザー光で総回転数を求めるという方法をとった。

測定方法は図 3 のように車輪の半分を黒く塗り、レーザー光（島津製作所 He-Na Gas LASER GLG2044）を車輪に当て、その反射光を光センサーで測定して黒く塗った部分と黒く塗っていない部分の反射光量の変化の回数から測定した。

3. 実験結果

下のグラフ 1 は加熱部と冷却部の温度差を 400K に固定して、加熱部と冷却部の平均温度を変化させた時の平均温度と車輪の総回転数との関係である。



グラフ 1 加熱を止めてから車輪が停止するまでの総回転数と平均温度との関係

グラフ 1 から、車輪の総回転数と加熱部と冷却部との平均温度の間には負の相関がみられる。また、平均温度が 535K 付近で総回転数が 0 になっているのは、400K の温度差がついた時点でエンジンを動かそうとしても、エンジンの車輪が自力で回転運動をしなかったことを示している。平均温度 540K 以上でも数回実験を行ったが、車輪は回転しなかった。

4. 考察・結論

結果の考察の前に、今回の実験で測定した総回転数と熱効率との関係について考察する。

$$\text{熱効率 } e = (\text{1 秒あたりの仕事 } W) / (\text{1 秒あたりに加えた熱量 } Q) \quad \dots(2)$$

Q はガスバーナーで同じように加熱したので、一定とする。そのため、式(2)より e は W に比例しているといえる。

まず、W と 1 秒あたりの回転数 n の関係について考える。車輪の摩擦力を f、車輪の回転速度を v、車輪の半径を r、角速度を ω とする。この時、f は一定とすると、次の式(3)が示せる。

$$\begin{aligned} W &= f \cdot v \\ &= f \cdot r\omega \\ &= fr \cdot \omega \\ &= fr \cdot 2\pi n \\ &= 2\pi fr \cdot n \quad \dots\dots(3) \end{aligned}$$

ここで、 π , f , r は一定なので、式(3)より W は n に比例する。

n と総回転数 N の関係について考える。加熱をやめた時点での運動エネルギーを K とすると、

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{2}mv^2 \\ &= \frac{1}{2}m(2\pi rn)^2 \\ &= 2\pi^2mr^2n^2 \dots\dots(4) \end{aligned}$$

式(4)より K は n^2 に比例する。一方、止まった時点での運動エネルギーは 0 なので、車輪が摩擦力に抗してした仕事は加熱をやめた時点での運動エネルギーに等しい。

$$\begin{aligned} K &= f \cdot 2\pi N \\ &= 2\pi f \cdot N \end{aligned}$$

これより K は N に比例する。

よって、(4),(5)より N は n^2 に比例する。

これと(2), (3)より N は e^2 に比例する。

この結果から加熱をやめてからの総回転数が多ければ多いほど、熱効率が低いといえる。

このことをふまえて実験結果の相関関係を見てみると、熱効率と加熱部と冷却部の平均温度の間には負の相関があるといえる。つまり、平均温度が低ければ低いほど熱効率は高くなる。

5. 参考文献

web 科学工作館 <http://members.jcom.home.ne.jp/kobysh/stirling/stirlingIntro.html>

6. 謝辞

大手前高校

文田 憲行 先生

蜂須賀 豊 先生

今西 さやか 先生

他多くの先生方

大阪市立大学大学院 理化学研究科

糸山 浩 先生

中尾 憲一 先生

神田 展行 先生

萩尾 彰一 先生

他多くの先生方

我々の研究への多大なるご協力、ご提言に心から感謝を申し上げます。

白色溶液による光の散乱

木下貴之 楠川裕志 芝本優平 藤川侑

1. 緒言

日常、空の色は昼の「青空」、朝や夕方日の出、日の入りで見られる「赤の空」がある。空は酸素や窒素の分子による散乱する。したがって、昼の空は波長の短い「青」の光が散乱されて青く見え、朝や夕方の空は波長の短い「青」の光が地球に届く前に散乱され、波長の長い「赤」の光が散乱する。また、私たちは太陽光や白色光には赤や青以外にも橙・黄・緑・紫の色の波長が含まれている。波長が短い順に並べると「紫・青・緑・黄・橙・赤」となる。以上のことから波長の短い「青」と波長の長い「赤」の間の「緑・黄」の色も「青」が十分に散乱してから「緑」が散乱し始める。「緑」が十分に散乱してから「黄」が散乱し始める。と、考えた。

そのように考えると青空の次に緑空、緑空の次に黄空・・・という状態が出来るのではないかと考えた。そこで、私たちは煙を使用しどのように光が散乱するのか、そして、カルピスウォーターを使用し実際に「緑」の空、緑空は出来るのか以下の実験手順で実験を行った。

2. 実験手順

実験は煙とカルピスの2種類で行った。

① 煙を使用した場合

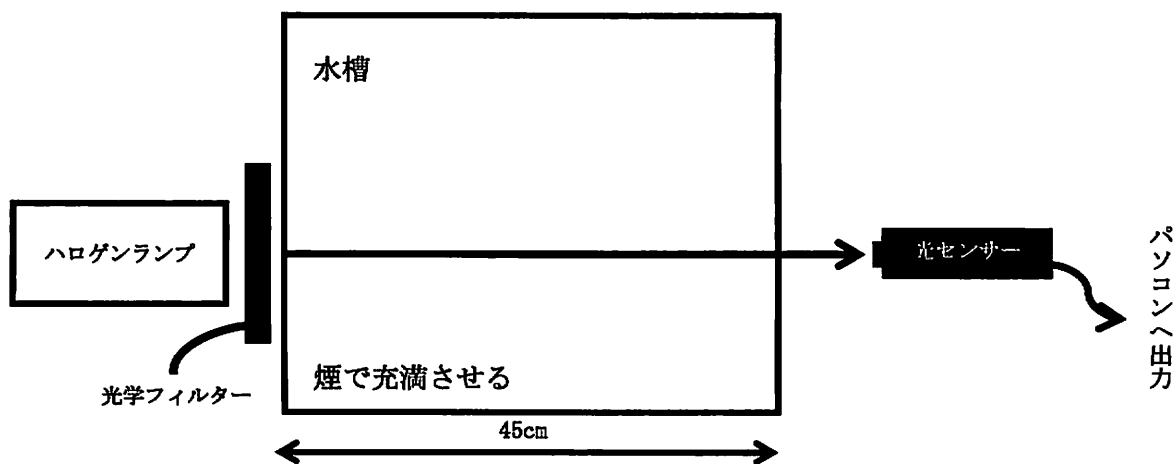


図1 煙を使用しての実験

煙を使用するとどのような現象が起こるか実験を行った。図1のようにハロゲンランプ(板倉理化学器械製作所,LR-30N)・イージーセンスソフトウェア version 2.8 (株式会社ナリカ)をインストールしたパソコンに接続している高速光センサー(株式会社ナリカ,E31-6990-04)・横幅45cmの水槽を設置する。

フォグリキッド(株式会社サウンドハウス,FLG-1)をスモークマシン(ケニス株式会社,SMV1)に入れて、煙を作成しスモークマシンを用いて水槽の内部を煙で充満させる。

水槽の直前に光学フィルター(エヌエスライティング株式会社,赤…R60,橙…O56,黄…Y52,緑…G530,青…B390)を設置し、光学フィルターを透過し煙を通過したときの光量を測定した。

またそれぞれの光学フィルターを設置する直前に煙を通過した光量も測定した。

光学フィルター 5 枚（赤・橙・黄・緑・青）はそれぞれの特性は表 1 に示す。

表 1 光学フィルターの特性

フィルターの色	透過する波長	透過率
赤(R60)	650nm 付近～	90%
橙(O56)	590nm 付近～	90%
黄(Y52)	550nm 付近～	90%
緑(G530)	470nm 付近～580nm 付近	20%
青(B390)	360nm 付近～500nm 付近	80%

表 1 が示すように光学フィルターの色は光の色ではない。例えば黄色の光学フィルターは黄色の光だけを透過するのではなく、赤や橙の光も透過する。

測定した光量を比較するが、測定値のままの値ではフィルターごとに透過率が違い、それぞれの測定値が比較できない。そこで、透過率を同じにするため緑・青の光学フィルターで測定した光量の測定値を次の式(1)・(2)に代入する。

$$\text{緑の光学フィルター} \cdots \text{測定値} \times \frac{90}{20} \cdots (1)$$

$$\text{青の光学フィルター} \cdots \text{測定値} \times \frac{90}{80} \cdots (2)$$

と、計算しそれぞれを比較する。

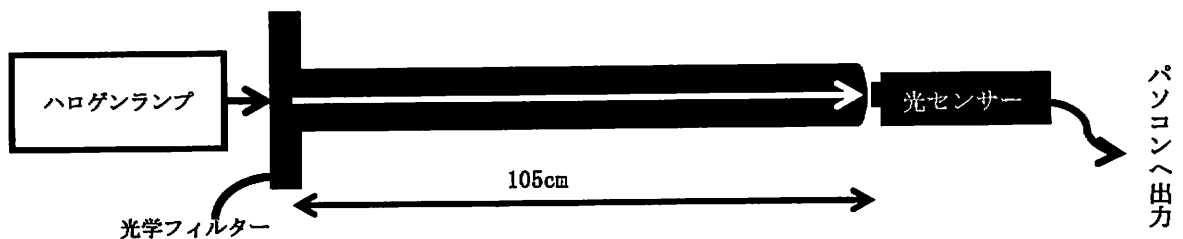


図 2 円筒を使用しての実験

次に、図 2 のように長さ 105cm の円筒を水槽の代わりに設置し、円筒の内部に Fog Machine・Fogリキッドを使用し煙で満たした。フィルターを透過した光が周りに漏れないようにするため黒の画用紙で円筒を巻いた。ハロゲンランプ側の円筒の口にフィルターを設置し、ハロゲンランプと反対側の円筒の口に高速光センサーを設置し、水槽のときと同じように光量を測定した。そして、緑と青の光学フィルターを通して行った測定値については式(1)・(2)で計算した。

② カルピスウォーターを使用した場合

煙での実験では煙が時間が経つと徐々に液化され、同じ状況を作ることができなかつたため、同じ状況下で実験を行うには水に溶質を溶かし水溶液にして実験すればよいのではないかと考え、水にカルピスウォーターを溶かして実験を行った。

尚、カルピスウォーターでは実際の空に存在する粒子とは違うが、もし緑の散乱を見ることが出来たならば、そこから空に今後発展できないかと考えた。カルピスウォーターを実験に使

った理由は安価で容易に手に入れやすく、白色であり私たちに身近なもので実験が行えると考えたからである。

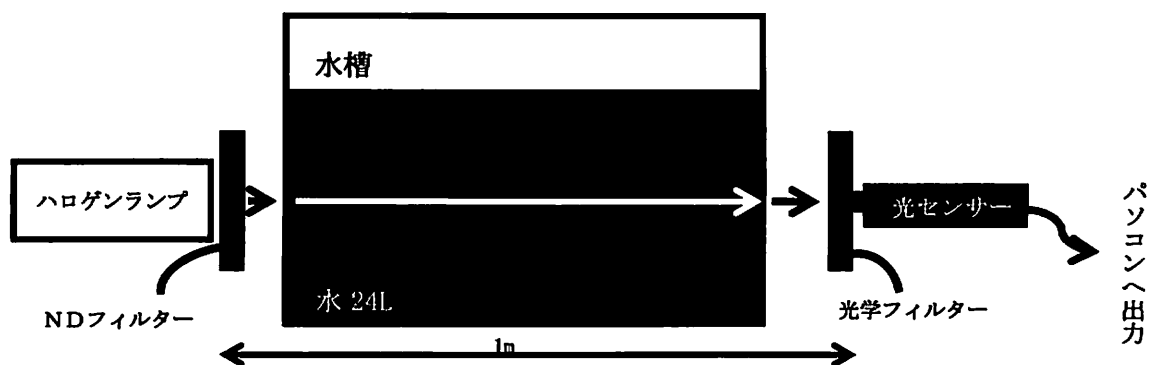


図3 カルピスウォーターを使用していない実験（カルピスウォーターを溶かす前）

図3のようにハロゲンランプ、水槽、高速光センサーを設置する。

水槽には水 24 L を入れ、高速光センサーの直前に光学フィルター 5 枚をそれぞれ設置し、水を通過し光学フィルターを透過した光量と、光学フィルターを設置せずに水だけを通過した光量を測定した。煙のときはハロゲンランプの直後に光学フィルターを設置していたが、カルピスウォーターでの実験は高速光センサーの直前に設置した。その理由は、まず高速光センサーでそのまま測定すると、測定値の限界地をこえてしまうので、ハロゲンランプと水槽の間の光路に 400nm 付近～700nm 付近の波長の光をおよそ 50%弱める、吸収型固定式NDフィルター（シグマ光機株式会社、AND-50S-40）を設置するためである。なお、ハロゲンランプと水槽の間の距離は煙を用いて実験した時と同じ距離にしたため、フィルターが 1 枚しか置けるスペースが無かったため吸収型固定式NDフィルターを手前に設置することにした。なお、吸収型固定式NDフィルターはカルピスウォーターを溶かしていないとき（水のみとき）とカルピスウォーターの溶質量が小さいときに使用した。

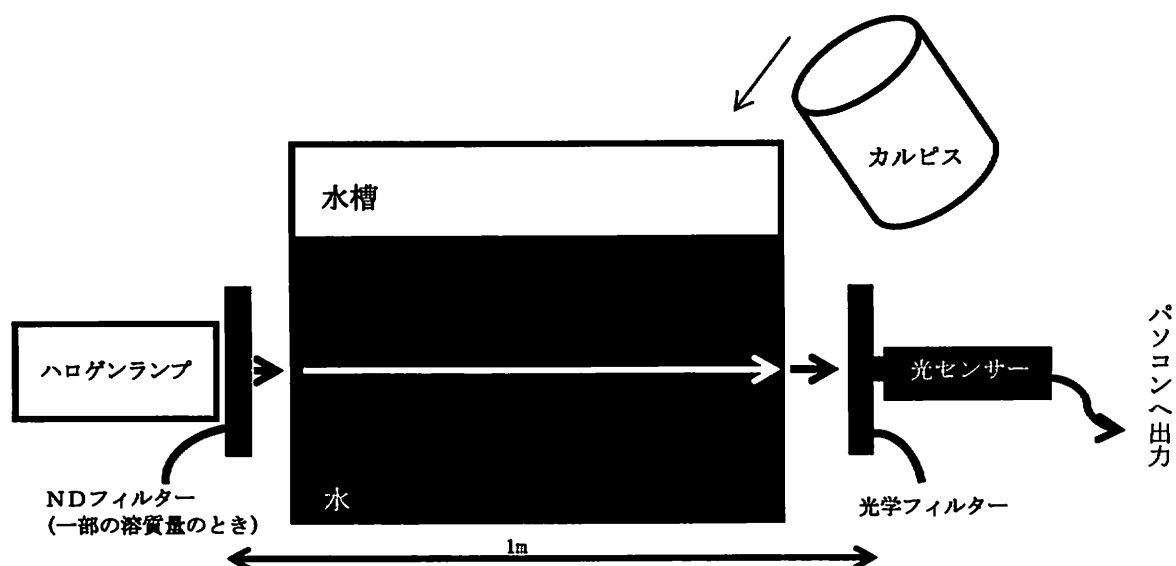


図4 カルピスウォーターを使用している実験

次に図 4 のように水 24L にカルピスを 50mL,100mL,120mL, …以降 20mL 単位で 600mL になるまで繰り返し加え、各溶質量のときに白色溶液を通過した光量と、白色溶液を通過し光学フィルターを透過した光量を測定した。

各フィルターの透過率が赤・黄・橙の光学フィルターが 90%、緑の光学フィルターが 20%、青の光学フィルターが 80%なので各測定値の値を 100%にするために次の式(3)～(5)を用いた。

$$\text{赤・橙・黄の光学フィルター} \cdots \text{測定値} \times \frac{100}{90} \cdots (3)$$

$$\text{緑の光学フィルター} \cdots \text{測定値} \times \frac{100}{20} \cdots (4)$$

$$\text{青の光学フィルター} \cdots \text{測定値} \times \frac{100}{80} \cdots (5)$$

そして、上記の透過率を 100%にして計算した値と光学フィルター無しで測定した値との割合を計算する。

$$\text{赤・橙・黄の光学フィルター} \cdots \frac{\text{式(3)}}{\text{白色溶液を透過した光量}} \times 100 \cdots (6)$$

$$\text{緑の光学フィルター} \cdots \frac{\text{式(4)}}{\text{白色溶液を透過した光量}} \times 100 \cdots (7)$$

$$\text{青の光学フィルター} \cdots \frac{\text{式(5)}}{\text{白色溶液を透過した光量}} \times 100 \cdots (8)$$

3. 実験結果

① 煙を使用した場合

(1) 水槽、円筒での実験は各 2 回ずつ行い、表 2 に示す。※は光学フィルター設置せず測定したことを示す。光は光源の直後に光学フィルターを設置したことを示す。

円はハロゲンランプ側の円筒の口に光学フィルターを設置したことを示す。

表 2 水槽または円筒で煙を使用したときに測定した光量(lx)

	水槽				円筒			
	※	光	※	光	※	円	※	円
赤のフィルター	13	6	18	8	34	12	194	62
橙のフィルター	14	8	20	12	26	12	134	66
黄のフィルター	12	9	17	12	30	22	163	97
緑のフィルター	11	3	15	3	22	3	118	7
青のフィルター	13	6	18	8	18	2	89	7

次に、式(1)、(2)に代入し緑・青の光学フィルターで測定した値を透過率 90%に統一し、光学フィルターで測定した直後の光学フィルターを設置せずに測定した値(※)をそれぞれ「黄」と同じになるように比で計算する。そして、光学フィルターを設置しなかったときの光量に対する、光学フィルターを設置した時の光量の割合を出す。計算結果を表 3 に示す。但し、表 6 の 1 回目の緑のフィルターでは 100%を超えており、これは光が漏れていたと考えられる。

表 3 光学フィルターを設置しなかったときの光量に対する、
光学フィルターを設置した時の光量の割合(%)

	水槽		円筒	
	1 回目	2 回目	1 回目	2 回目
赤のフィルター	46.17	44.47	35.33	31.96
橙のフィルター	57.17	60.00	46.00	49.26
黄のフィルター	75.00	70.59	73.33	59.51
緑のフィルター	112.5	90.00	61.67	26.81
青のフィルター	51.92	50.00	12.37	8.83

② カルピスウォーターで実験した場合（以下、溶質量の単位は mL）

(1) 水のみ(カルピスウォーターを溶かしていないとき)の測定値を以下の表 4 に示す。

表 4 水のみ (溶質量 0mL) で測定した光量(lx) (3 回とも吸収型固定式NDフィルターを使用)

	水のみ (溶質量 0mL)		
フィルター無し	232	358	365
赤のフィルター	87	114	114
橙のフィルター	130	186	189
黄のフィルター	169	249	260
緑のフィルター	10	17	17
青のフィルター	13	18	20

(2) カルピスウォーターを 50mL,100mL,120mL・・・600mL と溶かしたときの測定値を以下の表 5 に示す。※は吸収型固定式NDフィルターを使用。

表 5-1 カルピスウォーターで実験したときの測定した光量(lx)

	50mL			100mL			120mL			140mL			
フィルター無し	347	743	813	261	606	633	255	595	623	257	235	659	670
赤のフィルター	115	252	263	95	215	222	95	212	224	93	89	230	234
橙のフィルター	194	433	447	157	359	372	152	355	374	150	146	377	383
黄のフィルター	262	554	590	206	461	474	200	451	471	197	190	494	503
緑のフィルター	16	35	37	10	27	28	10	27	28	10	9	29	30
青のフィルター	17	42	43	12	25	28	12	25	25	12	12	28	28
備考	※			※			※			※	※		

表 5-2 カルピスウォーターで実験したときの測定した光量(lx)

	160mL				180mL				200mL				220mL			
フィルター無し	239	229	611	634	579	566	569	584	512	502	513	536	499	492	477	482
赤のフィルター	88	85	219	221	212	210	211	214	197	194	194	200	195	191	185	186
橙のフィルター	141	139	361	367	344	341	342	345	313	309	311	321	308	305	294	298
黄のフィルター	184	180	417	481	446	444	437	449	402	396	394	416	393	389	376	379
緑のフィルター	8	7	27	27	20	19	26	26	16	15	22	24	14	14	20	20
青のフィルター	11	11	26	25	25	24	22	22	21	21	19	19	20	20	15	19
備考	※	※														

表 5-3 カルピスウォーターで実験したときの測定した光量(lx)

	240				260				280			300				
フィルター無し	444	438	422	426	377	374	376	380	266	326	325	290	290	295	37	39
赤のフィルター	180	178	170	173	159	158	159	157	112	137	138	129	129	130	21	21
橙のフィルター	283	280	261	270	246	242	243	243	172	212	211	195	195	196	30	32
黄のフィルター	356	354	335	339	306	304	307	307	215	267	266	242	238	242	33	35
緑のフィルター	12	12	19	19	9	9	17	15	6	12	15	6	11	11	3	3
青のフィルター	18	18	11	12	15	15	10	9	10	8	9	12	7	6	1	2
備考															※	※

表 5-4 カルピスウォーターで実験したときの測定した光量(lx)

	320		340		360		380		400		420		440		460	
フィルター無し	36	37	31	32	474	476	432	429	542	541	425	426	352	347	254	460
赤のフィルター	20	20	17	19	265	264	245	224	308	304	246	245	204	205	152	252
橙のフィルター	27	28	23	25	365	370	331	331	422	421	334	332	276	275	201	149
黄のフィルター	29	32	28	28	422	426	381	381	482	479	380	378	312	311	225	200
緑のフィルター	3	2	2	3	10	13	10	9	13	13	10	10	8	7	6	229
青のフィルター	2	1	0	1	5	6	4	5	6	5	4	4	4	5	3	6
備考	※	※	※	※												

表 5-5 カルピスウォーターで実験したときの測定した光量(lx)

	480		500		520		540		560		580		600	
フィルター無し	264	276	245	244	181	177	155	153	130	132	122	120	103	105
赤のフィルター	160	167	150	149	110	110	98	96	80	82	78	76	68	67
橙のフィルター	215	220	197	195	141	142	124	122	102	105	98	97	85	85
黄のフィルター	240	246	220	218	159	160	137	134	113	117	109	107	95	93
緑のフィルター	7	7	5	5	4	4	3	3	3	3	3	3	3	2
青のフィルター	5	4	3	3	3	3	2	2	2	2	2	2	1	1

(3)表 4 及び表 5 で測定した値を式(3)~(5)に代入し、そして式(6)~(8)に代入した計算の値を以下の表 6 に示す。

表 6-1 白色溶液を通過した光量に対する、白色溶液を通過し光学フィルターを透過した光量の割合(%)

溶質量	水のみ			50			100			120		
赤のフィルター	41.6	35.8	34.7	36.8	35.9	35.9	43.6	43.6	43.6	43.6	39.6	40.0
橙のフィルター	62.3	57.7	57.5	62.1	64.8	61.1	70.3	70.3	70.3	70.3	66.3	66.7
黄のフィルター	80.4	77.3	79.2	83.9	82.9	80.6	92.4	92.4	92.4	92.4	84.2	84
緑のフィルター	21.6	23.7	23.3	24.5	37.0	22.8	25.3	25.3	25.3	25.3	22.7	22.5
青のフィルター	7.0	6.3	6.9	5.8	7.1	6.6	4.3	4.3	4.3	4.3	5.3	5.0

表 6-2 白色溶液を通過した光量に対する、白色溶液を通過し光学フィルターを透過した光量の割合(%)

	140			160			180					
赤のフィルター	43.6	42.1	38.8	38.8	40.9	41.2	39.8	38.7	40.7	41.2	41.2	40.7
橙のフィルター	70.3	69.0	63.6	63.5	65.6	67.4	65.7	64.3	66.0	66.9	66.8	65.6
黄のフィルター	92.4	89.3	83.3	83.4	85.5	87.3	84.9	84.3	85.6	87.2	85.3	85.4
緑のフィルター	25.3	25.5	22	22.4	23.0	24.0	22.1	21.3	21.6	21.2	22.9	22.3
青のフィルター	4.3	4.3	45.3	5.2	4.2	3.8	5.3	4.9	4.3	4.2	4.8	4.71

表 6-3 白色溶液を通過した光量に対する、白色溶液を通過し光学フィルターを透過した光量の割合(%)

	200				220				240			
赤のフィルター	42.8	42.9	42.0	41.5	43.4	43.1	43.1	42.8	45.1	45.2	44.8	45.1
橙のフィルター	67.9	68.4	67.4	66.5	65.6	68.9	68.5	68.7	70.8	71.0	68.7	70.4
黄のフィルター	87.2	87.7	85.3	86.2	87.5	87.9	87.6	87.4	89.1	89.8	88.2	88.4
緑のフィルター	20.5	20.9	21.4	22.4	20.0	20.3	21.0	20.8	20.3	20.6	22.5	20.8
青のフィルター	3.9	3.7	4.6	4.4	3.5	3.6	3.9	3.9	3.4	3.4	3.3	3.5

表 6-4 白色溶液を通過した光量に対する、白色溶液を通過し光学フィルターを透過した光量の割合(%)

	260				280				300			
赤のフィルター	46.9	46.9	47.0	45.9	46.8	46.7	47.2	49.4	49.4	49.3	63.1	59.8
橙のフィルター	72.5	71.9	71.8	71.1	71.9	72.3	72.1	74.7	74.7	74.0	90.1	91.2
黄のフィルター	90.2	90.3	90.7	89.8	89.8	91	90.9	92.7	91.2	90.3	99.1	99.7
緑のフィルター	19.9	20.0	22.6	19.7	11.3	18.4	23.1	20.7	19.0	18.8	40.5	38.5
青のフィルター	3.0	3.0	3.3	3.0	4.7	3.3	3.5	2.6	3.02	2.6	3.4	5.7

表 6-5 白色溶液を通過した光量に対する、白色溶液を通過し光学フィルターを透過した光量の割合(%)

	320		340		360		380		400		420	
赤のフィルター	61.7	60.1	60.9	66.0	62.1	61.6	63.0	58.0	63.1	62.4	64.3	63.9
橙のフィルター	83.3	84.1	82.4	86.8	85.6	86.4	85.1	85.7	86.5	86.5	87.3	86.6
黄のフィルター	89.5	96.1	100.4	97.2	98.9	99.4	98.0	98.7	98.8	98.4	99.4	98.6
緑のフィルター	41.7	27.0	32.3	10.6	10.6	13.7	11.6	10.5	12.0	12.0	11.8	11.7
青のフィルター	6.9	3.4	0	1.3	1.3	1.6	1.2	1.5	1.4	1.2	1.2	1.2

表 6-6 白色溶液を通過した光量に対する、白色溶液を通過し光学フィルターを透過した光量の割合(%)

	440		460		480		500		520		540	
赤のフィルター	64.4	65.6	66.5	65.7	67.3	67.2	68.0	67.9	67.5	69.1	70.3	69.7
橙のフィルター	87.1	88.1	87.9	88.2	90.5	88.6	89.3	88.8	86.6	89.1	88.9	88.6
黄のフィルター	98.5	99.6	98.4	101.0	101.0	99.0	99.8	99.3	97.6	100.4	100.4	97.3
緑のフィルター	11.4	10.1	15.8	11.9	13.3	12.7	10.2	10.3	11.1	11.3	11.3	9.8
青のフィルター	1.4	1.4	1.5	2.0	2.4	1.8	1.5	1.5	2.1	2.1	2.1	1.6

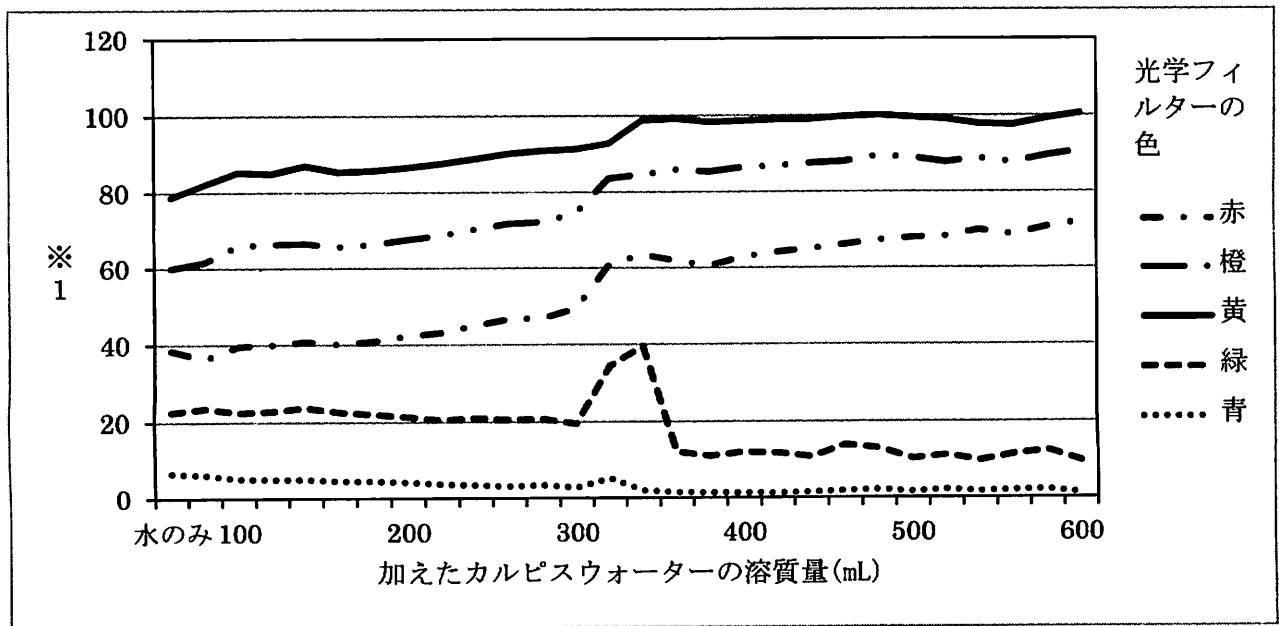
表 6-7 白色溶液を通過した光量に対する、白色溶液を通過し光学フィルターを透過した光量の割合(%)

	560		580		600	
赤のフィルター	68.4	69.0	71.0	70.4	73.4	70.9
橙のフィルター	87.2	88.4	89.3	89.8	91.7	90.0
黄のフィルター	96.6	98.5	99.3	99.1	102.5	98.4
緑のフィルター	11.5	11.4	12.3	12.5	9.7	9.5
青のフィルター	1.9	1.9	2.1	2.1	1.2	1.2

(4) 最後に、求めた白色溶液を通過した光量に対する、白色溶液を通過し光学フィルターを透過した光量の割合の各溶質量の平均を出しグラフ化した。但し、50ml の 1 回目と 280ml の 1 回目は数回同じ溶質量で実験を行い比較したときその値だけが大きく外れていたため明らかに測定を失敗したものと考えられるので除外して平均を求めた。

失敗の理由にはハロゲンランプと光学フィルター、高速光センサーを一直線上になるように設置していたが、光学フィルターの交換するとき少しずらしてしまい、一直線上でなかったと思われる。

グラフ 1 光学フィルターが透過した光量の割合 (%)



※1 …白色溶液を通過した光量に対する、白色溶液を通過し光学フィルターを透過した光量の割合(%)

4. 考察

①の煙で実験した時、表 4、表 5 から「赤・橙・黄」の光学フィルターを使用したときの光学フィルターを設置しなかったときの光量に対する光学フィルターを設置した時の光量の割合は、横幅 45cm の水槽より長さ 105cm の円筒のときの方が光量の割合が大きくなっている。一方、「緑・青」の光学フィルターを使用した時は、横幅 45cm の水槽より長さ 105cm の円筒のときの方が光量の割合が小さくなっている。波長が短いほど煙を通過する距離が長くなっただけより散乱されていることがわかった。

②のカルピスウォーターで実験した時、まず 300ml,320ml,340ml 付近で急激にどの光学フィルターの時にも急激に増加しているが、その理由は不明である。

グラフより、加えたカルピスウォーターの溶質量が増加するに従い、白色溶液を通過した光量に対する白色溶液を通過し光学フィルターを透過した光量の割合は、「赤・橙・黄の光学フィルター」を透過した時が増加し、「緑・青の光学フィルター」を透過したときは減少している。このことから緑・青の光量の割合が同時に減少している。このことから、緑色だけの散乱はおこらないことが分かった。

また、人間の目の網膜は光の三原色「赤・緑・青」の三色から色を判断している。「赤・緑」だと「黄」、「緑・青」だと「薄い青」、「青・赤」だと「紫」、三色全て重なると「白」となる。

このことから、実際の昼の空の色は「緑・青」の光量の割合が同時に減少していることから緑にならず、純粹に青だけの光の散乱による濃い青い色でなく、緑が混ざった薄い青い色であることがわかった。また、例え「青」の光量の割合が十分に減少し「緑」の光量の割合が残っていたとしても、「赤・橙・黄」の光量の割合が増加していることから、夕焼けのような「赤・橙・黄」の色に見えることもわかった。

5. 結論

カルピスウォーターの実験では青と緑の波長の光が同時に散乱されていることから、緑の空を私たちは見る事が出来ないことがわかった。尚、300ml~340ml での測定ではどの光学フィルターの光量も急激に増加するが、その原因については研究し得なかった。

6. 参考文献

基礎物理学選書 23 光学 石黒浩三著（裳華房）
 高等学校物理 I（啓林館）
 フォトサイエンス 物理図録（数研出版）

7. 謝辞

大阪府立大手前高等学校
 蜂須賀 豊先生
 今西 さやか先生
 文田 憲行先生
 他、多くの先生方
 大阪市立大学大学院 理学研究科 数物系専攻
 糸山 浩先生
 神田 展行先生
 中尾 憲一先生
 荻尾 彰一先生

多大なるご協力、またたくさんのご意見や、ご助言をいただき誠にありがとうございました。

強磁性体における自発的対称性の破れのモデル化

近藤裕也

1. 緒言

「プログラミング」と自発的対称性の破れの磁石における性質の両方に興味を持ち、性質をシミュレーションで示せるかを研究した。

強磁性体の例として本研究では鉄を考えた。鉄は高温では磁化しないが、低温になると磁化するという性質をもっている。鉄は小磁石から構成されていると考える。この小磁石はそれぞれ磁極をいずれかの方向に向ける。温度が低いと小磁石が自発的に同じ方向を向いた状態になり、磁石の性質が現れるようになる。この状態を「自発的対称性が破れた状態」といい、鉄が磁化したことを意味する。鉄の温度が、キュリー温度以下になると鉄は磁化する。このように、ある温度を境に状態が変わることを相転移という。本研究では、鉄内の小磁石間が相互作用するモデルをエクセルVBAを用いて作成し、作成したモデルで鉄の磁化と相転移を説明することを目指した。

2. 実験手順

本研究は、自然界における強磁性体の性質に近いモデルを作り出せるかどうかを重要と考えた。そこで、鉄が外部から受ける熱が絶対温度無限大から絶対零度まで一定時間毎で下げていった場合のみを考える。その場合の小磁石の動きによって鉄が磁化したか判断し、モデルが実際の鉄の磁化の性質を示しているか判断した。

鉄原子における自発的対称性の破れの“周囲の小磁石の極の向きに合わせて小磁石が向きを変える”という性質を次のように考える。

エクセルの画面は平面なので、二次元のモデルを考える。100×100のセルを鉄の塊とみて、セル一つ一つを小磁石と考える。この研究では、鉄の内部における現象を考察するため、境界（表面）の影響のない状態を考えることにする。境界のないモデルを作るため、100×100のセルの上端と下端、左端と右端を繋がっているものとした。鉄原子の状態を上がN極、下がS極のときの2つの状態のみを考え、それぞれエクセル上では「1」、「0」とする。(図1)

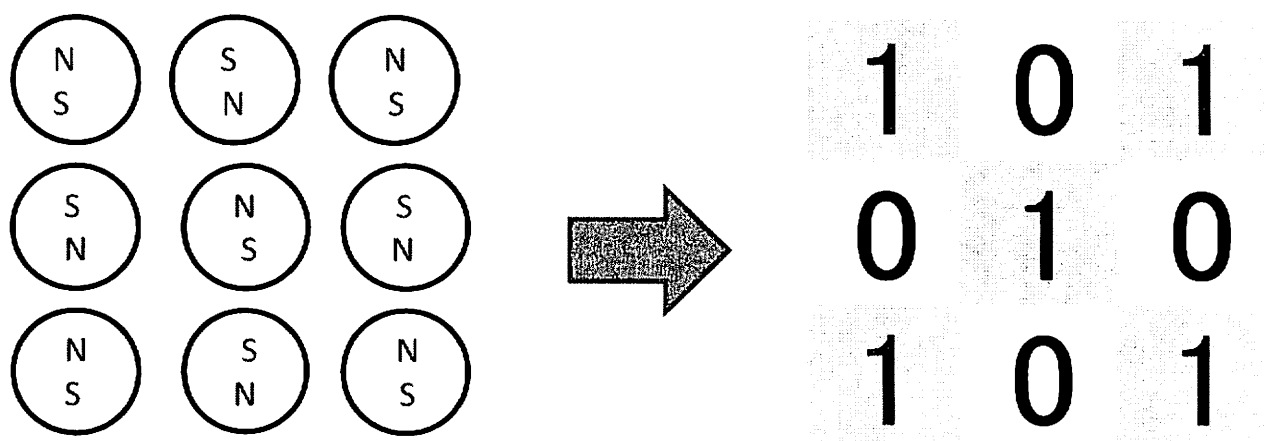


図1. 磁極の向きと「1」、「0」の対応

極の向きを変えるため、周囲 8 つのセルのうち「1」、「0」のうちの多数派にそのセルが変わるようにする。以上を操作①とする。(図 2)

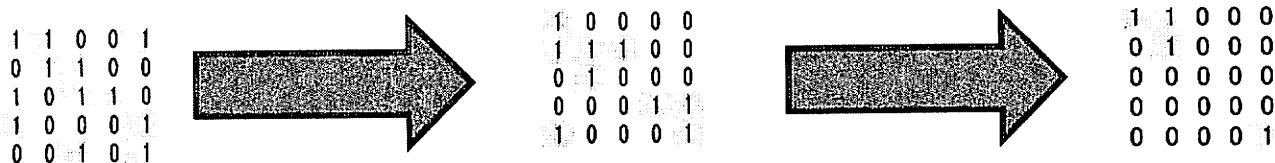


図 2 操作①

また、「極の向きが外部からの熱によって攪乱される」という性質を次のように考える。

鉄の小磁石の磁極の向きを表しているシートとは別に、0～1の小数をランダムに発生させ、小数がある値以上なら「1」、ある値未満なら「0」と変換し、任意の割合で「0」と「1」がランダムに並ぶシートを用意する。例えば、「0」を70%、「1」を30%の割合で残したければ、0.7以上を「1」、0.7未満を「0」とすればよい。鉄の小磁石の磁極の向きを表しているシートに対し、上でつくったシートを「加算」する。ここでいう「加算」は、 $0+0=0$ 、 $0+1=1$ 、 $1+0=1$ については通常の加算であるが、 $1+1=0$ とする点だけ、通常の加算とは異なっている。つまり、「0」が「加算」されても、磁極の向きが反転しないが(0→0、1→1)、「1」が「加算」されると、磁極の向きが反転する(0→1、1→0)。上でつくったシートの「1」の割合だけ、磁極の向きが反転することになる。この割合を「熱揺らぎ」と見なすことにする。温度が高いほど、磁極やランダムに反転する割合が高いと考えることができ、「熱揺らぎ」50%は絶対温度無限大、0%は絶対零度を表すと考えることにする。以上を操作②とする。この操作②を行った後に、周囲の8つのセルのうち「1」、「0」の多数派にそのセルが変わる捜査①を行う。操作②と捜査①のセットが1回の作用(図3)となる。

シミュレーションの初期状態として自発的対称性が保たれていることを示すために、 100×100 のセルに0～1の数をランダムに発生させ、0.5で四捨五入し「0」、「1」をほぼ同等数発生させた。

相転移が起こっているかどうかを確かめるために、30回ごとに「熱揺らぎ」を50%～0%まで5%ずつ下げていった。この操作は鉄の温度が高温から低温に段階的に降下させていくことに相当する。「熱揺らぎ」を50%から0%まで下げていくのに必要な操作回数は $30 \times 11 = 330$ 回である。



図 3 1回の作用

尚、作用1回ごとに新しいシートを作成し、そこにシートの作用後の値を書き入れた。計330回の作用の結果から、視覚的に相転移がどこで起こっているかどうか調べた。以上の動作をするプログラムを作成し、実験を行った。

3. 実験結果

初期状態として設定した 100×100 セルの図 4 である。黒色が「1」白色が「0」である。

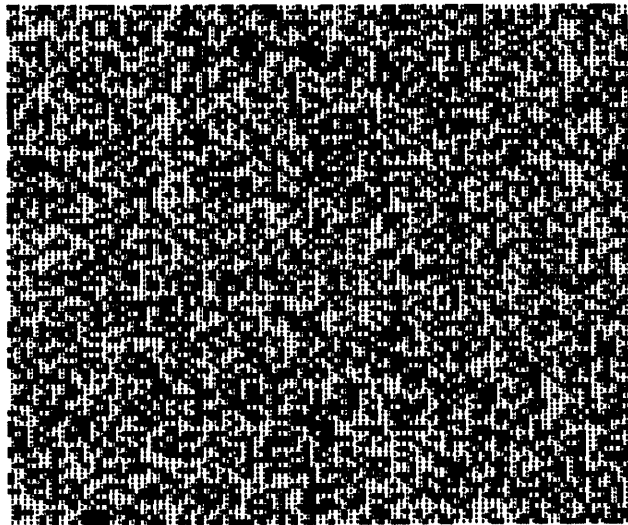


図 4. 初期状態 (温度 ∞)

次に、330回目のシートの図を示す。

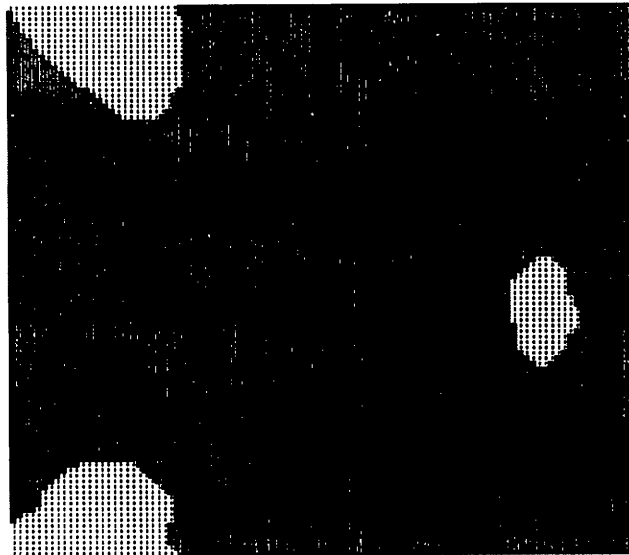


図 5. 330回目 (絶対零度) のシート

図 5 から分るとおり図 4 に比べ「1」の大きな塊ができており、磁化していることが見て取れる。しかし、図 4 から図 5 に至る過程の各シートを見てもどのシートから塊が生じ始めているか明確には分からず、視覚的に相転移が起こっている場所を判断するのは困難だった。そこで、シミュレーションの「熱揺らぎ」が 25%~45% のところで「熱揺らぎ」を一定の状態にし、そのまま 330 回まで作用させ、最終的な状態を見ることにした。以下が各「熱揺らぎ」での 330 回目の図 6~10 である。

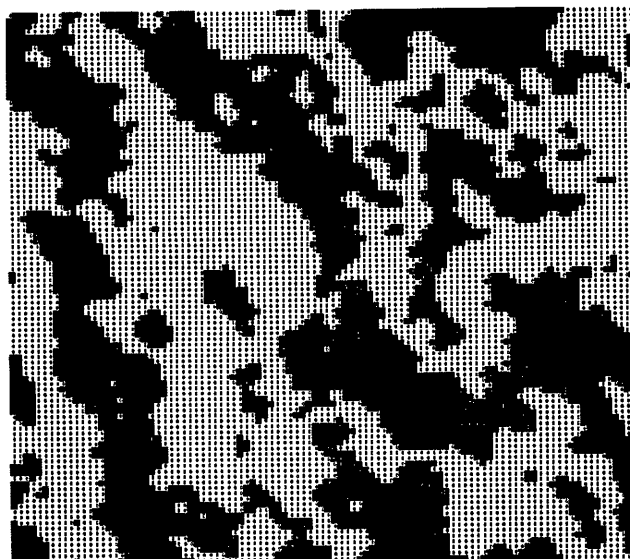


図 6. 熱揺らぎ 45%まで冷却

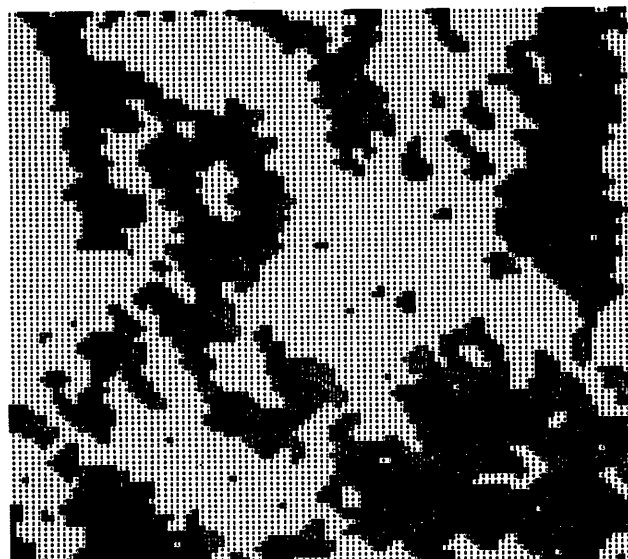


図 7. 熱揺らぎ 40%まで冷却

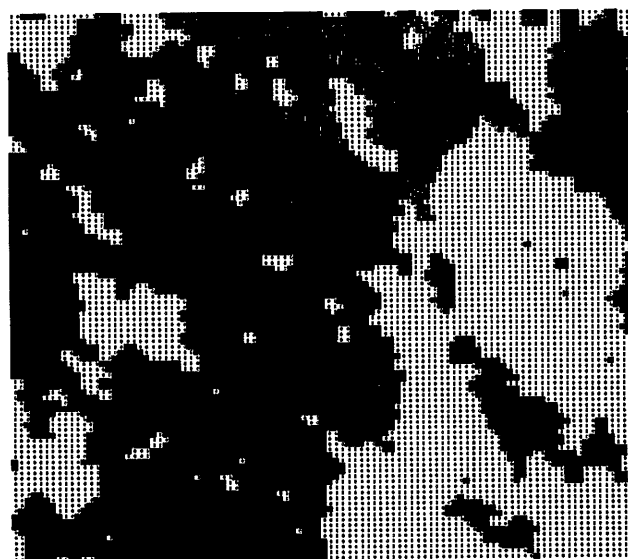


図 8. 熱揺らぎ 35%まで冷却

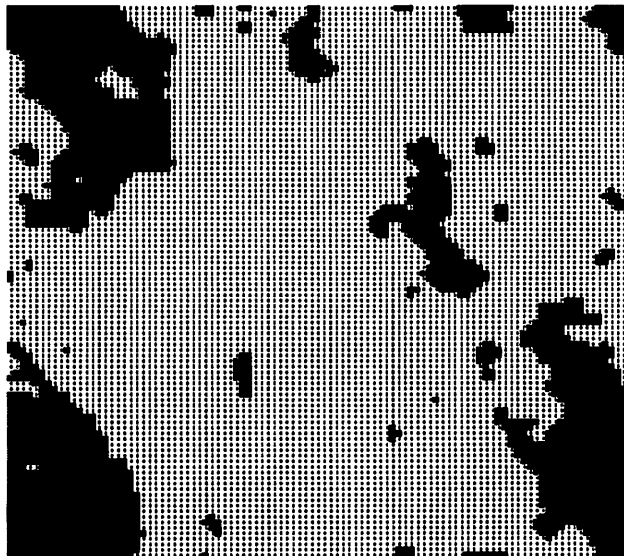


図 9. 熱揺らぎ 30%まで冷却



図 10. 熱揺らぎ 25%まで冷却

4. 考察

実験結果よりどの熱揺らぎで相転移が起きているかを調べるために、いくつかの数値的指標を作成した。

指標① 反転数

100×100の合計10000個のセルのうち、前のシートとどれだけのセルの状態が反転した数を反転数と呼ぶことにする。以下の図11が熱揺らぎ0%、及び25%～45%のときの各シートで、その反転数を、縦軸を反転した個数、横軸を作用の回数としてグラフにしたものが表1である。

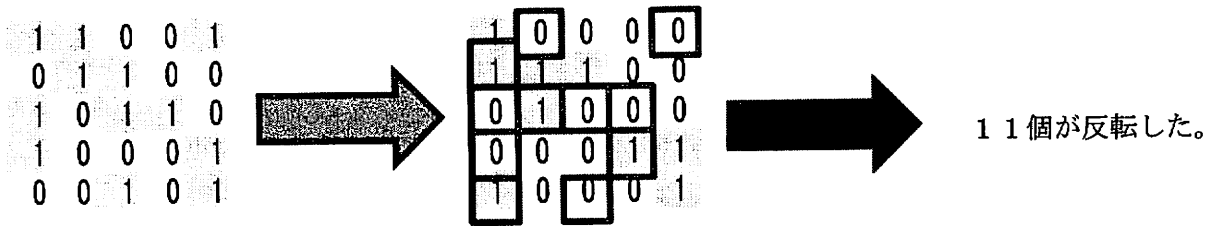


図 1 1. 反転数の例 図なら 11 個

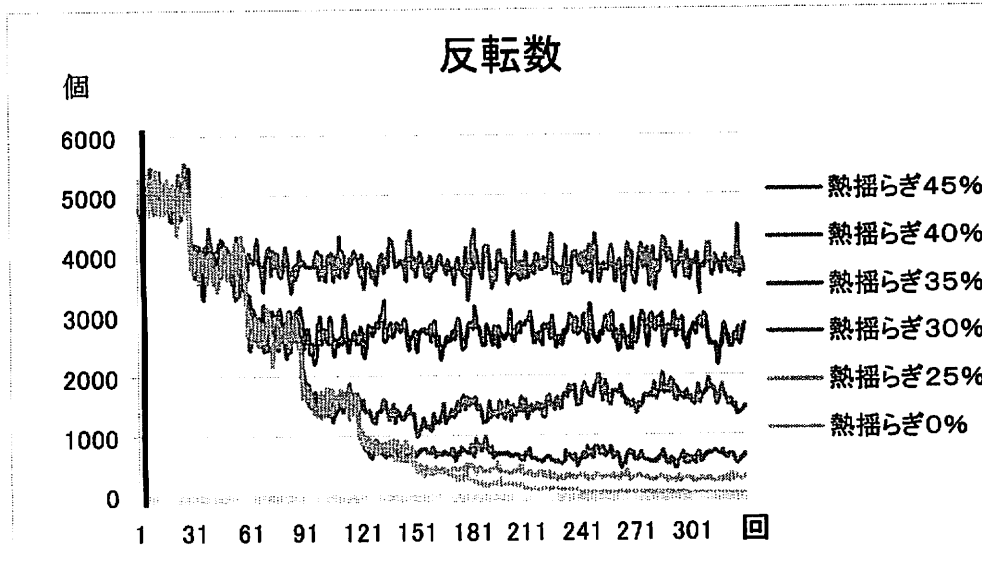


表 1. 反転数のグラフ 上から熱揺らぎ 4 5 % ~ 2 5 %、0 %

図より、2 5 % と 3 0 % の 3 3 0 回 の と き の グ ラ フ 間 の 距 離 と 3 0 % と 3 5 % の と き の 距 離 を 比 べ る と 大 き く 違 っ て お り、3 5 % と 4 0 %、4 0 % と 4 5 % の 3 3 0 回 の グ ラ フ 間 の 距 離 は 3 0 % と 3 5 % の と き と ほ と ん ど 変 わ ら な い の で、変 化 率 が 一 定 で あ る と い え る の で 3 0 % か ら 3 5 % の 間 で 大 き な 変 化 が 始 ま っ て い る と い え る。

指標② 内点数

「1」、「0」の 3 × 3 の 塊 が 1 0 0 × 1 0 0 個 の セ ル 中 に い く つ あ る か、そ の 個 数 を 示 す 指 標。

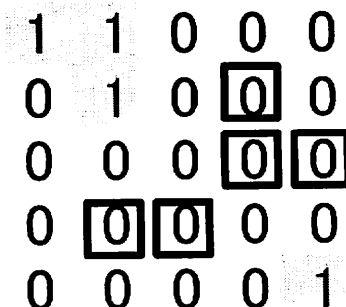


図 1 2. 内点数の例 図なら 5 個

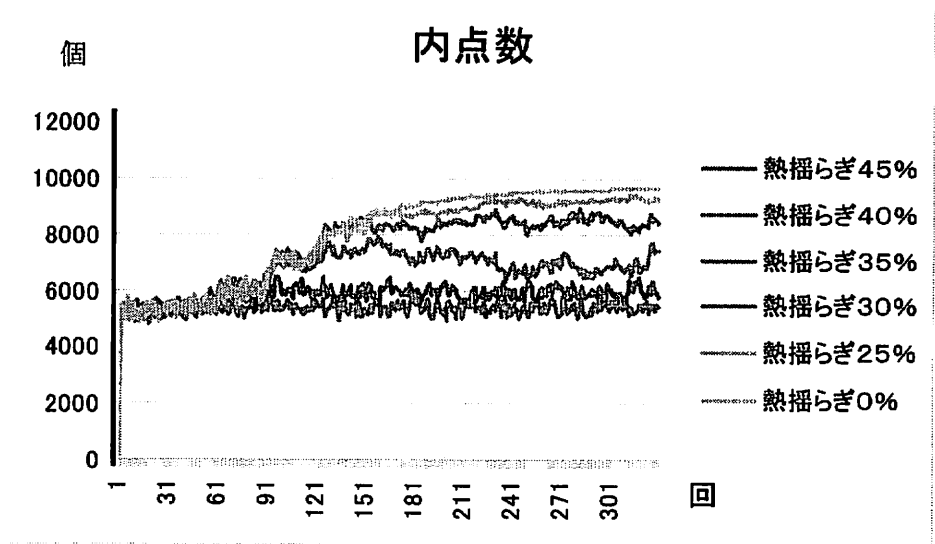


表 2. 内点数のグラフ 上から熱揺らぎ 0%、25%~45%

表 3 よりグラフ間の距離を各割合で比べてみると 30%と 35%、35%と 40%の間の距離がほかに比べて大きい。よって 35%前後で大きな変化が始まっていると言える。

指標③ 換算面積

指標②の内点数では 3×3 の塊の個数を調べることはできないが、シートの固まっている部分のみの面積を算出しようとしても「固まっている」という基準を決められない、熱揺らぎが大きくなればなるほど算出が難しくなるという理由から面積を求めることは困難である。

そこで、指標②で求めた内点数と同じ内点数をもつ正方形領域に図を対応させ、その正方形領域の面積を算出した。

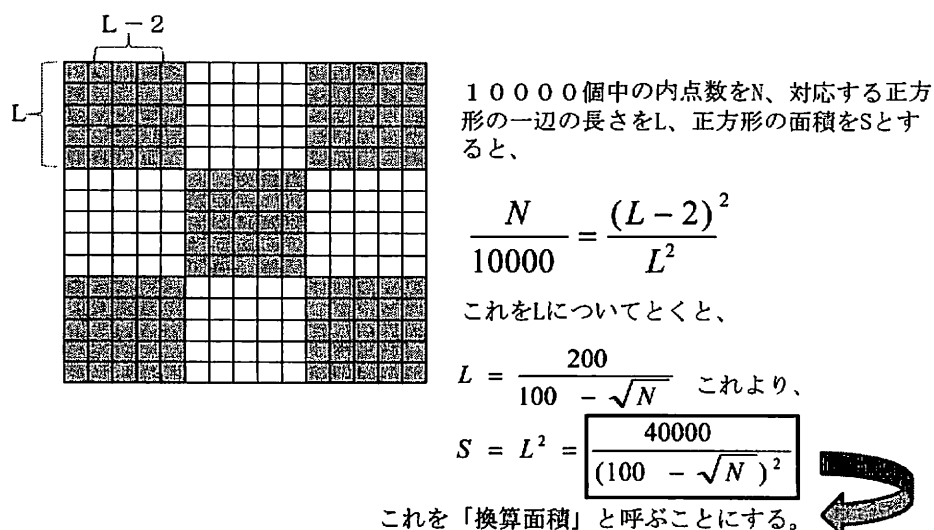


図 13. 換算面積の算出方法

表 3 が熱揺らぎ 25%～45%のときの各シートでの換算面積をグラフにしたものである。

換算面積

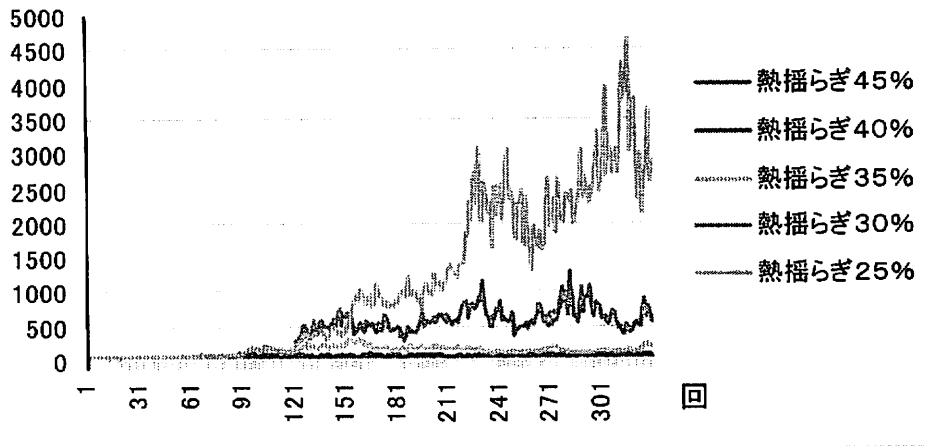


表 3. 換算面積のグラフ 上から熱揺らぎ 25%～45%

表 3 の 330 回目のときのグラフ間の距離を比べると、45%と40%のときはグラフがほとんど重なっているのに対して、熱揺らぎ 35%から値が大きくなり始めている。

ここで、3つの指標の330回目の値を縦軸としてグラフにして比べてみた。

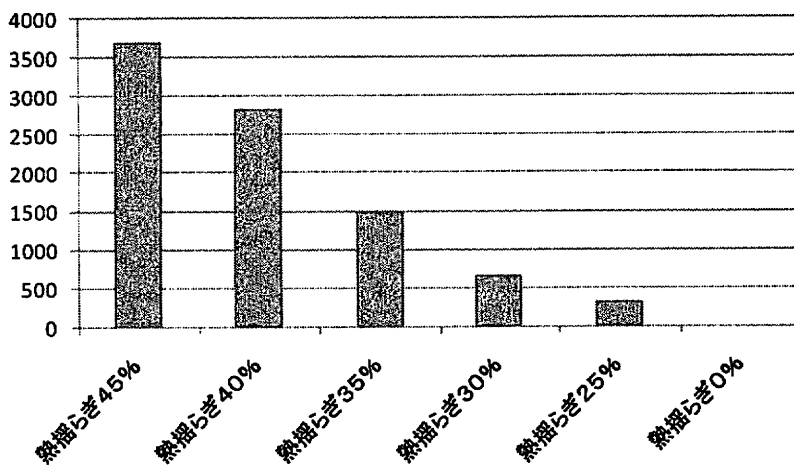


表 4. 330回目の熱揺らぎ0%、25%～45%の反転数のグラフ

表 4 の値が 40%から 35%、30%から 25%・・・というように 35%を境に2分の1ずつになっている。よって 35%前後から大きな変化が見て取れる。

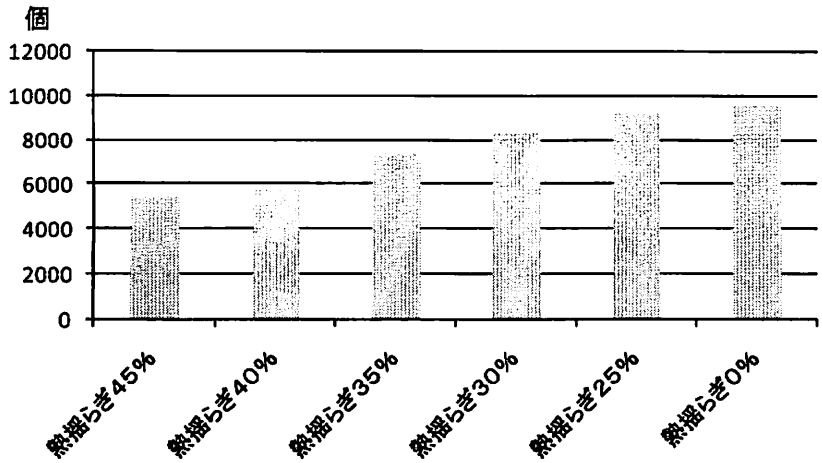


表 5. 330 回目の熱揺らぎ 0%、25%～45% の内点数のグラフ

内点数は熱揺らぎが大きくなればなるほど 10000 に収束するため変化が表 5 ではわかりにくかった。

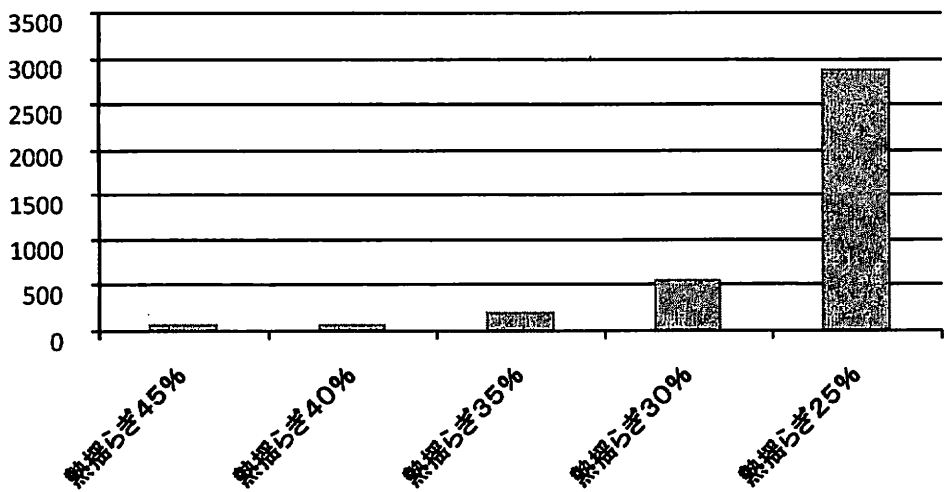


表 6. 330 回目の熱揺らぎ 25%～45% の換算面積のグラフ

面積に対応させた換算面積では 45% から 40% への値の変化が約 1 倍 (ほとんど変化していない) であることに対し、その後は、40% から 35% への値の変化は約 3 倍、35% から 30% への値の変化は約 3 倍、さらに、30% から 25% への値の変化は約 5 倍と、35% を境に爆発的に変化していることが見て取れた。これからも、熱揺らぎ 35% 前後から大きな変化が始まっていることが分かる。

5. 結論

隣り合う小磁石の向きが揃う性質を持ち、熱による攪乱の要素を加えたモデルの作成、作成したモデルを用いた高温では強磁性体は磁化しないが、低温では磁化する性質の説明をすることができた。また、作成したモデルで「熱揺らぎ」35% 前後から状態が大きく変化することがわかった。

課題としては、「熱揺らぎ」35% 前後から大きく状態が変化するという考察に留まり、明確な相

転移が起こる境目＝キュリー温度を求められなかったこと、大阪市立大学の先生方から助言いただいた 1 次元、3 次元モデルの作成やエクセルのセルを三角形や六角形と考えるモデルの作成ができなかったことがあげられる。しかし、当初の目標はおおむね達成できたので、今後も機会があれば、前述の反省点を中心に研究を進めてゆきたい。

6. 参考文献

Excel97 パワーアップガイド 新保剛平 著 技術評論社
 かんたんプログラミング Excel VBA 2000 応用編 大村あつし 著 技術評論社

7. 資料

以下がエクセル VBA で作成したプログラムである。

```
Dim d As Variant
Dim e As Variant
Dim Org As Variant
Dim Wnoise As Variant
Dim workTemp As Variant
Dim NextPage As Variant
Dim IndFluidity(335) As Integer '流動性指数
Dim IntPointNum(335) As Integer '内点の個数

Sub syoKi()
'sheet2 に初期状態を設定
Dim i As Integer
Dim j As Integer

Sheets("sheet2").Select
  Range("A1:CV100").Select
  Selection.FormulaR1C1 = "=if(RAND()>0.5,1,0)"
  Range("A1:CV100").Select
  Range("A2").Activate
  Selection.Copy
  Selection.PasteSpecial Paste:=xlPasteValues

For i = 1 To 100
  For j = 1 To 100

    If Cells(i, j) > 0.5 Then
      Cells(i, j) = 1
    Else
```

```
        Cells(i, j) = 0
    End If
Next
'Next
End Sub

Sub main()
'メインのプログラム
Dim i As Integer
Dim j As Integer

Dim ct As Integer
Dim shikiiti As Single

syoKi
For ct = 2 To 331
Sheets(ct).Select
'データを保存
If ct = 2 Then
    e = Range("A1:cv100")
End If

Select Case ct
    Case Is < 31
        shikiiti = 0.5
    Case Is < 61
        shikiiti = 0.55
    Case Is < 91
        shikiiti = 0.6
    Case Is < 121
        shikiiti = 0.65
    Case Is < 151
        shikiiti = 0.7
    Case Is < 181
        shikiiti = 0.75
    Case Is < 211
        shikiiti = 0.8
    Case Is < 241
        shikiiti = 0.85
```

```

Case Is < 271
    shikiiti = 0.9
Case Is < 301
    shikiiti = 0.95
Case Is < 331
    shikiiti = 1

```

```
End Select
```

```

rannsuu shikiiti
Sheets(ct + 1).Select
addNetu
sayou
'MsgBox ct
Next

```

```

CountFluidity
countInteriorPoint
End Sub
Sub addNetu()
Dim i As Integer
Dim j As Integer

```

```

For i = 1 To 100
    For j = 1 To 100
        e(i, j) = bool(e(i, j), Wnoise(i, j))
    Next
Next

```

```

Range("A1:cv100") = e
End Sub

```

```
Sub rannsuu(border As Single)
```

'sheet1 に乱数を発生させ、引数を border で受け取り、それより大きかったら 1、小さければ 0 とする。
'それを global 変数 Wnoise に収める。

```

Dim i As Integer
Dim j As Integer

```

```

Sheets("sheet1").Select
    Range("A1:CV100").Select

```

```
Selection.FormulaR1C1 = "=if(RAND(>" & border & ",1,0)"  
Range("A1:CV100").Select  
Range("A2").Activate  
Selection.Copy  
Selection.PasteSpecial Paste:=xIPasteValues
```

```
'For i = 1 To 100  
'  For j = 1 To 100  
'    If Cells(i, j) > border Then  
'      Cells(i, j) = 1  
'    Else  
'      Cells(i, j) = 0  
'    End If  
'  Next  
Next  
Wnoise = Range("A1:cv100")  
End Sub
```

Sub sayou()

'回りのセルと作用させる。境界なし

Dim i As Integer

Dim j As Integer

Dim a As Integer

Dim b As Integer

workTemp = e

For i = 1 To 100

For j = 1 To 100

If i = 1 And j = 1 Then

a = workTemp(1, 2) + workTemp(2, 1) + workTemp(2, 2) + workTemp(100, 2) + workTemp(100,
1) + workTemp(100, 100) + workTemp(1, 100) + workTemp(2, 100)

If a > 4 Then

b = 1

Elseif a = 4 Then

b = workTemp(i, j)

Else

b = 0

End If

Elseif i = 1 And 100 > j And j > 1 Then

a = workTemp(1, j - 1) + workTemp(1, j + 1) + workTemp(2, j - 1) + workTemp(2, j) +
workTemp(2, j + 1) + workTemp(100, j - 1) + workTemp(100, j) + workTemp(100, j + 1)

If a > 4 Then

b = 1

Elseif a = 4 Then

b = workTemp(i, j)

Else

b = 0

End If

Elseif 100 > i And i > 1 And j = 1 Then

a = workTemp(i - 1, 1) + workTemp(i + 1, 1) + workTemp(i - 1, 2) + workTemp(i, 2) +
workTemp(i + 1, 2) + workTemp(i - 1, 100) + workTemp(i, 100) + workTemp(i + 1, 100)

If a > 4 Then

b = 1

Elseif a = 4 Then

b = workTemp(i, j)

Else

b = 0

End If

Elseif i = 100 And j = 100 Then

a = workTemp(99, 99) + workTemp(99, 100) + workTemp(100, 99) + workTemp(1, 99) +
workTemp(1, 100) + workTemp(1, 1) + workTemp(100, 1) + workTemp(100, 2)

If a > 4 Then

b = 1

Elseif a = 4 Then

b = workTemp(i, j)

Else

b = 0

End If

Elseif i = 1 And j = 100 Then

a = workTemp(1, 99) + workTemp(2, 99) + workTemp(2, 100) + workTemp(99, 100) +
workTemp(100, 100) + workTemp(100, 1) + workTemp(1, 1) + workTemp(2, 1)

If a > 4 Then

b = 1

```
ElseIf a = 4 Then
    b = workTemp(i, j)
Else
    b = 0
End If
```

```
ElseIf i = 100 And j = 1 Then
    a = workTemp(99, 1) + workTemp(99, 2) + workTemp(100, 2) + workTemp(99, 100) +
workTemp(100, 100) + workTemp(1, 100) + workTemp(1, 1) + workTemp(1, 2)
    If a > 4 Then
        b = 1
    ElseIf a = 4 Then
        b = workTemp(i, j)
    Else
        b = 0
    End If
```

```
ElseIf i = 100 And 100 > j And j > 1 Then
    a = workTemp(100, j - 1) + workTemp(100, j + 1) + workTemp(99, j - 1) + workTemp(99, j) +
workTemp(99, j + 1) + workTemp(1, j - 1) + workTemp(1, j) + workTemp(1, j + 1)
    If a > 4 Then
        b = 1
    ElseIf a = 4 Then
        b = workTemp(i, j)
    Else
        b = 0
    End If
```

```
ElseIf 100 > i And i > 1 And j = 100 Then
    a = workTemp(i - 1, 100) + workTemp(i + 1, 100) + workTemp(i - 1, 99) + workTemp(i, 99) +
workTemp(i + 1, 99) + workTemp(i - 1, 1) + workTemp(i, 1) + workTemp(i + 1, 1)
    If a > 4 Then
        b = 1
    ElseIf a = 4 Then
        b = workTemp(i, j)
    Else
        b = 0
    End If
```

```

ElseIf 1 < i And i < 100 And 1 < j And j < 100 Then
  a = workTemp(i - 1, j - 1) + workTemp(i - 1, j) + workTemp(i - 1, j + 1) + workTemp(i, j - 1) + workTemp(i, j + 1) + workTemp(i + 1, j - 1) + workTemp(i + 1, j) + workTemp(i + 1, j + 1)
  If a > 4 Then
    b = 1
  ElseIf a = 4 Then
    b = workTemp(i, j)
  Else
    b = 0
  End If
End If
workTemp(i, j) = b
Next
Next
e = workTemp
Range("A1:cv100") = e
'e(i,j)のデータを書き入れる。
End Sub

```

```
Sub CountFluidity()
```

```
'流動性を調べる
```

```
Dim i As Integer
```

```
Dim j As Integer
```

```
For ct = 2 To 331
```

```
  Sheets(ct).Select
```

```
'データを保存
```

```
  Org = Range("A1:cv100")
```

```
  IndFluidity(ct) = 0
```

```
  Sheets(ct + 1).Select
```

```
  workTemp = Range("A1:cv100")
```

```
  For i = 1 To 100
```

```
    For j = 1 To 100
```

```
      IndFluidity(ct) = IndFluidity(ct) + bool(workTemp(i, j), Org(i, j))
```

```
    Next
```

```
  Next
```

```
Next
```

```
Sheets("340 集計").Select
```

```
For ct = 2 To 331
```

```
Cells(ct, 2) = IndFluidity(ct)
```

```
Next
```

```
End Sub
```

```
Sub countInteriorPoint()
```

```
'内点の個数を調べる
```

```
Dim i As Integer
```

```
Dim j As Integer
```

```
For ct = 2 To 331
```

```
Sheets(ct).Select
```

```
IntPointNum(ct) = 0
```

```
workTemp = Range("A1:cv100")
```

```
For i = 1 To 100
```

```
For j = 1 To 100
```

```
If i = 1 And j = 1 Then
```

```
a = workTemp(1, 2) + workTemp(2, 1) + workTemp(2, 2) + workTemp(100, 2) +  
workTemp(100, 1) + workTemp(100, 100) + workTemp(1, 100) + workTemp(2, 100)
```

```
If workTemp(i, j) = 1 And a = 8 Then
```

```
b = 1
```

```
ElseIf workTemp(i, j) = 0 And a = 0 Then
```

```
b = 1
```

```
Else
```

```
b = 0
```

```
End If
```

```
ElseIf i = 1 And 100 > j And j > 1 Then
```

```
a = workTemp(1, j - 1) + workTemp(1, j + 1) + workTemp(2, j - 1) + workTemp(2, j) +  
workTemp(2, j + 1) + workTemp(100, j - 1) + workTemp(100, j) + workTemp(100, j + 1)
```

```
If workTemp(i, j) = 1 And a = 8 Then
```

```
b = 1
```

```
ElseIf workTemp(i, j) = 0 And a = 0 Then
```

```
b = 1
```

```
Else
```

```
b = 0
```

```
End If
```

ElseIf 100 > i And i > 1 And j = 1 Then

a = workTemp(i - 1, 1) + workTemp(i + 1, 1) + workTemp(i - 1, 2) + workTemp(i, 2) +
workTemp(i + 1, 2) + workTemp(i - 1, 100) + workTemp(i, 100) + workTemp(i + 1, 100)

If workTemp(i, j) = 1 And a = 8 Then

b = 1

ElseIf workTemp(i, j) = 0 And a = 0 Then

b = 1

Else

b = 0

End If

ElseIf i = 100 And j = 100 Then

a = workTemp(99, 99) + workTemp(99, 100) + workTemp(100, 99) + workTemp(1, 99) +
workTemp(1, 100) + workTemp(1, 1) + workTemp(100, 1) + workTemp(100, 2)

If workTemp(i, j) = 1 And a = 8 Then

b = 1

ElseIf workTemp(i, j) = 0 And a = 0 Then

b = 1

Else

b = 0

End If

ElseIf i = 1 And j = 100 Then

a = workTemp(1, 99) + workTemp(2, 99) + workTemp(2, 100) + workTemp(99, 100) +
workTemp(100, 100) + workTemp(100, 1) + workTemp(1, 1) + workTemp(2, 1)

If workTemp(i, j) = 1 And a = 8 Then

b = 1

ElseIf workTemp(i, j) = 0 And a = 0 Then

b = 1

Else

b = 0

End If

ElseIf i = 100 And j = 1 Then

a = workTemp(99, 1) + workTemp(99, 2) + workTemp(100, 2) + workTemp(99, 100) +
workTemp(100, 100) + workTemp(1, 100) + workTemp(1, 1) + workTemp(1, 2)

If workTemp(i, j) = 1 And a = 8 Then

b = 1

ElseIf workTemp(i, j) = 0 And a = 0 Then

b = 1

Else

b = 0

End If

ElseIf i = 100 And 100 > j And j > 1 Then

a = workTemp(100, j - 1) + workTemp(100, j + 1) + workTemp(99, j - 1) + workTemp(99, j) +
workTemp(99, j + 1) + workTemp(1, j - 1) + workTemp(1, j) + workTemp(1, j + 1)

If workTemp(i, j) = 1 And a = 8 Then

b = 1

ElseIf workTemp(i, j) = 0 And a = 0 Then

b = 1

Else

b = 0

End If

ElseIf 100 > i And i > 1 And j = 100 Then

a = workTemp(i - 1, 100) + workTemp(i + 1, 100) + workTemp(i - 1, 99) + workTemp(i, 99) +
workTemp(i + 1, 99) + workTemp(i - 1, 1) + workTemp(i, 1) + workTemp(i + 1, 1)

If workTemp(i, j) = 1 And a = 8 Then

b = 1

ElseIf workTemp(i, j) = 0 And a = 0 Then

b = 1

Else

b = 0

End If

ElseIf 1 < i And i < 100 And 1 < j And j < 100 Then

a = workTemp(i - 1, j - 1) + workTemp(i - 1, j) + workTemp(i - 1, j + 1) + workTemp(i, j - 1)
+ workTemp(i, j + 1) + workTemp(i + 1, j - 1) + workTemp(i + 1, j) + workTemp(i + 1, j + 1)

If workTemp(i, j) = 1 And a = 8 Then

b = 1

ElseIf workTemp(i, j) = 0 And a = 0 Then

b = 1

Else

b = 0

End If

End If

IntPointNum(ct) = IntPointNum(ct) + b

Next

Next

Next

Sheets("340 集計").Select

For ct = 2 To 331

Cells(ct, 4) = IntPointNum(ct)

Next

End Sub

8. 謝辞

大阪市立大学大学院 理学研究科 数物系専攻

糸山 浩 先生

神田 展行 先生

中尾 憲一 先生

荻尾 彰一 先生

大阪府立大手前高等学校

今西 さやか 先生

植田 隆巳 先生

蜂須賀 豊 先生

文田 憲行 先生 他多くの方々

様々なお助言ありがとうございました。

コンピュータによる表情の認識

江頭健人 大仲浩徳 田邊舟 谷大蔵 長澤雄二

1. 緒言

近年の情報工学の進歩は、私たちの生活を大きく変化させた。

かつては膨大な時間を要していた情報伝達だが、今では世界中のニュースがリアルタイムで手に入るようになり、最近では東日本大震災において被災者の間で twitter での情報交換が多く行われた。この情報工学のうち私たちがよく目にするもの 1 つとして画像解析が挙げられる。私たちがよく知っている活用例は、デジタルカメラやスマートフォンなどだが、画像解析の応用範囲は自動車・医療・宇宙工学など実に幅広く、私たちの生活にはなくてはならないものとなっている。

今回私たちはこの画像解析のうち、最も馴染みがあると思われる顔認識技術に注目した。

現在のデジタルカメラへの応用例としては『顔の存在を認識する』もしくは『笑顔に反応してシャッターをきる』などの機能がある。しかし人間の表情は、単に笑顔だけではない。時間や場所、状況により複雑な感情が混ざり合った結果、多種多様な表情がでる。この複雑な表情を検出し、そこからその人間の感情を読み取ることができれば、デジタルカメラだけでなく、心理学や医療など多くの分野への応用が可能になる。

私たちはそのような技術に一步でも近づけようと今回の研究に取り組んだ。まず画像解析を行うために、準備段階として一般的に普及しているフリーのプログラミングソフト『Microsoft Visual C++』を用いて専用のプログラムを作成した。なお画像解析には統計処理をとらない、多くの顔サンプルのデータを必要とする。今回は本学科の生徒に協力をしてもらい、数百枚のサンプルを取得した。

2. 実験手順

顔の目、口、眉の位置が表情にかかわっていると考え、まず静止画の中から顔を検出しそれぞれのパーツを座標化するプログラムを作成することにした。

(1) 顔の検出

顔の領域を決定するために肌色検出を行った。肌色検出では RGB 表色系である入力画像を YCbCr 表色系に変換して使用する。YCbCr 形式とは、1 つの色を Y (輝度)、Cb (青の色差)、Cr (赤の色差) の 3 つ要素で表すものである。RGB 表色系では同じ人物でも光の当たり方が変われば違う値を示すのに対し、YCbCr 表色系では輝度と色差を別に考えることができるので肌色を検出するのに都合がよい。次に RGB 表色系から YCbCr 表色系に変換する式(1),(2),(3)を示す。

$$\begin{cases} Y = 0.29900 \times R + 0.58700 \times G + 0.11400 \times B & \dots (1) \\ Cb = -0.16874 \times R - 0.33126 \times G + 0.50000 \times B + 128 & \dots (2) \\ Cr = 0.50000 \times R - 0.41869 \times G - 0.08131 \times B + 128 & \dots (3) \end{cases}$$

また、今回定めた肌色の範囲は次の式(4),(5)である。

$$\begin{cases} 108.0 < Cb < 127.0 & \dots (4) \\ 133.0 < Cr < 155.0 & \dots (5) \end{cases}$$

これにより図 1 から図 2 のように二値化できる。そして入力画像の中の最大の肌色領域を顔の領域とする。この顔領域をもとに顔のパーツの抽出を行う。



図 1. 原画像

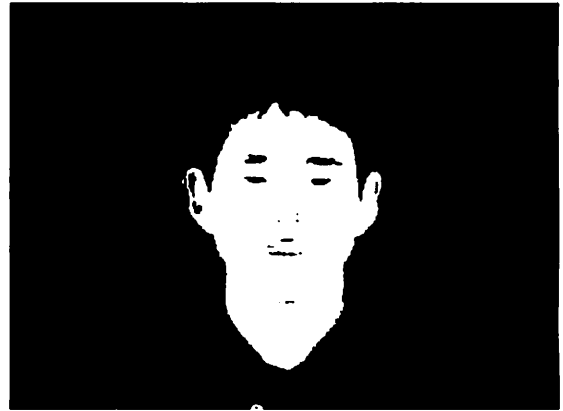


図 2. 二値化画像

(2) 目の検出

目を検出するときには、「目には黒と白しかない」、「虹彩は円である」という二つの条件を利用して行う。RGB 表色系では黒(0,0,0)、白(255,255,255)であり、YCbCr 表色系で表すと黒色、白色はどちらも(y,128,128)で表すことができる(ただし y は任意)。したがって、抽出する領域を次の式(6),(7)

$$\begin{cases} 118.0 < Cb < 138.0 \cdots (6) \\ 118.0 < Cr < 138.0 \cdots (7) \end{cases}$$

と定めて目の領域の候補を決める。そして候補の中から円を見つけることで目の位置を決定するためにハフ変換を行う。ハフ変換によって画像の中から円を見つけることができる。

ハフ変換を行うためには画像の細線化が必要とされる。そのためにエッジ検出を行う。エッジ検出とは画像の輝度の違いによって線を引く作業である。そして細線化された画像からハフ変換を利用し円である虹彩を見つける。こうして左右の目を抽出する。

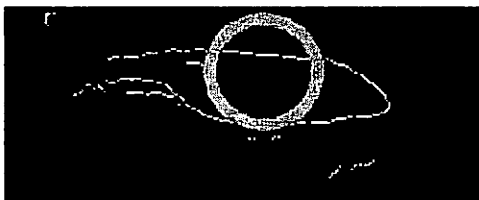


図 3. 細線化と虹彩の検出



図 4. 右眉の二値化画像

(3) 眉の検出

一般的な顔のパーツの構成を考えると眉は目のすぐ上にあるので眉の領域が推測される。眉は黒色であるので、その領域の中から次の式(8),(9)の範囲のうち面積が大きい部分を眉とした。

$$\begin{cases} 110.0 < Cb < 145.0 \cdots (8) \\ 110.0 < Cr < 145.0 \cdots (9) \end{cases}$$

しかし、この方法では前髪が眉にかかっている人の場合眉を発見できない。

(4) 口の検出

口の位置も眉の位置と同様に、目の位置から推測することができる。口はその部分の中で赤い

領域であるので RGB 表色系を用いて次の式(10),(11),(12)のように定めた。

$$\begin{cases} R > 10 \cdots (10) \\ G \div R < 0.50 \cdots (11) \\ B \div R < 0.72 \cdots (12) \end{cases}$$

ここで G,B を R で割っているのは輝度による影響を少なくするためである。

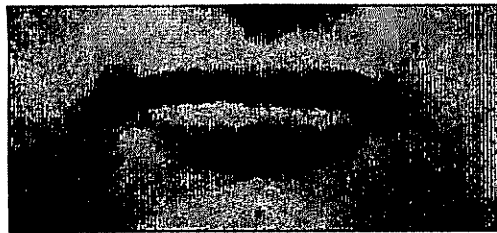


図 5. 口 原画像



図 6. 口 二値化画像

(5) 特徴点の決定

以上の過程により顔のパーツの抽出を行うことができたので、表情を区別するための特徴点を定めた。特徴点は図 7 に示される 22 個の点である。

目は上、下、右、左の 4 点、口は上、下、右、左の 4 点、眉はその領域を 4 等分した両端を含む 5 点。この特徴点を表情の認識に用いることにした。

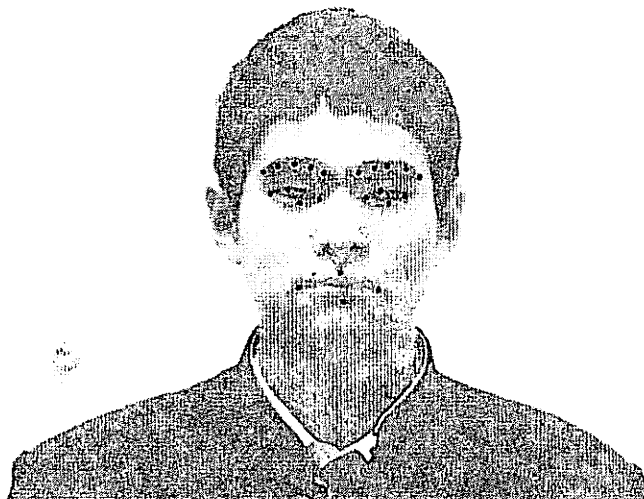


図 7. 特徴点

3. 実験結果

実験手順で示した方法で 17 人分の無表情、笑い、悲しみ、怒り、驚きの表情の顔サンプルのデータの特徴点の座標を表計算ソフトに入力し、値を様々なグラフに表した。

まず、無～驚の 17 人分のデータを平均し、(目の縦幅÷目の横幅)をとり、これを目の開き具合とし、また、(口の縦幅÷口の横幅)をとり、これを口の開き具合とした。これらを図 8 に示した。

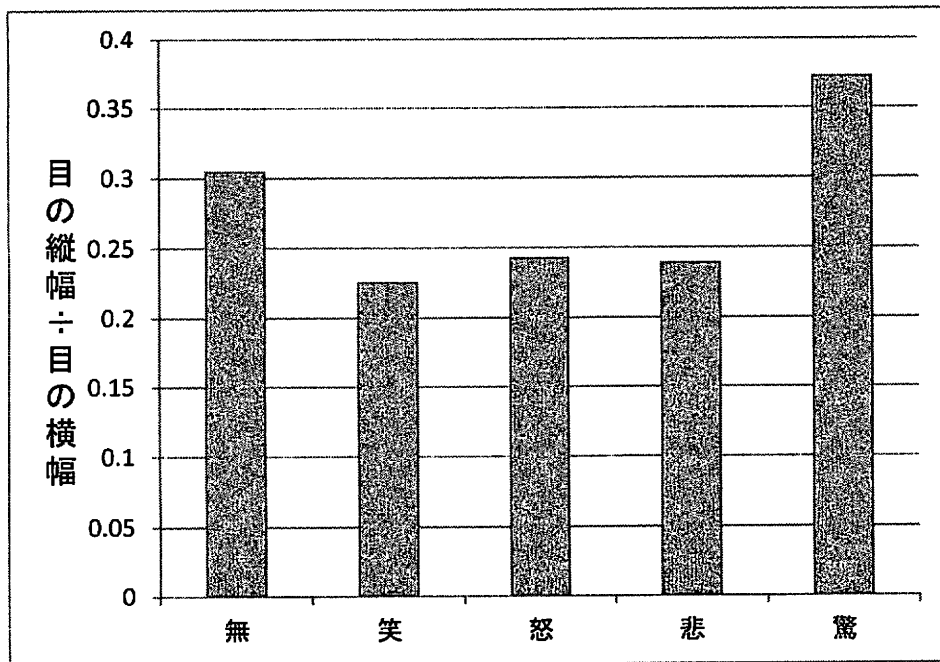


図 8 目の開き具合

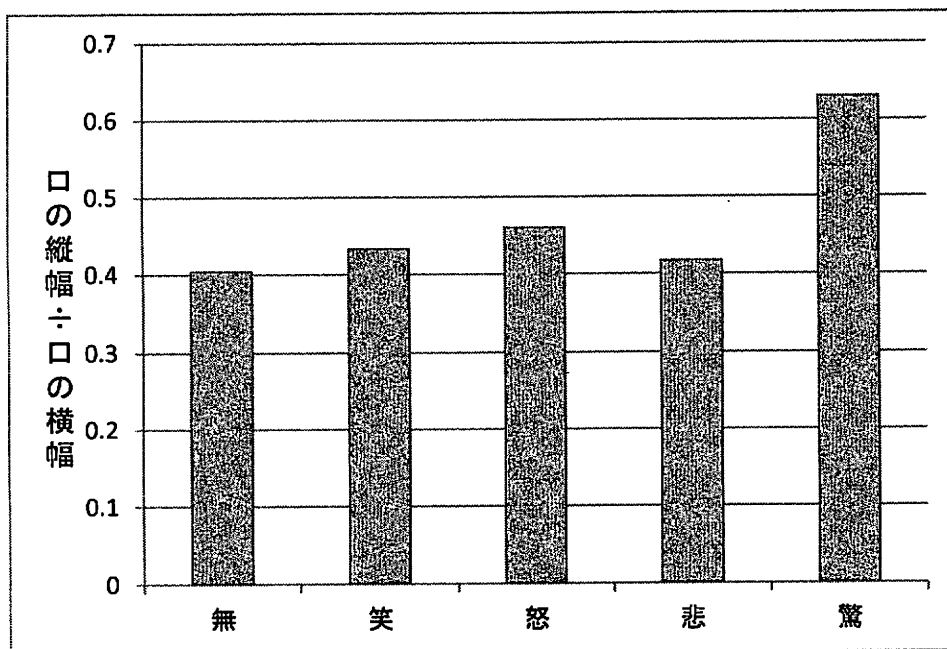


図 9 口の開き具合

図 8 より、『笑い』、『怒り』、『悲しみ』が目・口共に近い値を示し、似た傾向が見られた。また、図 8,9 より、『驚き』は『無表情』と比較して、目・口の値が共に大きいことがわかった。次に、縦軸に(目の縦幅 ÷ 目の横幅)、横軸に(口の縦幅 ÷ 口の横幅)の値をとったものを図 10 に、図 10 の点の存在範囲を円で囲んだものを図 11 に示す。

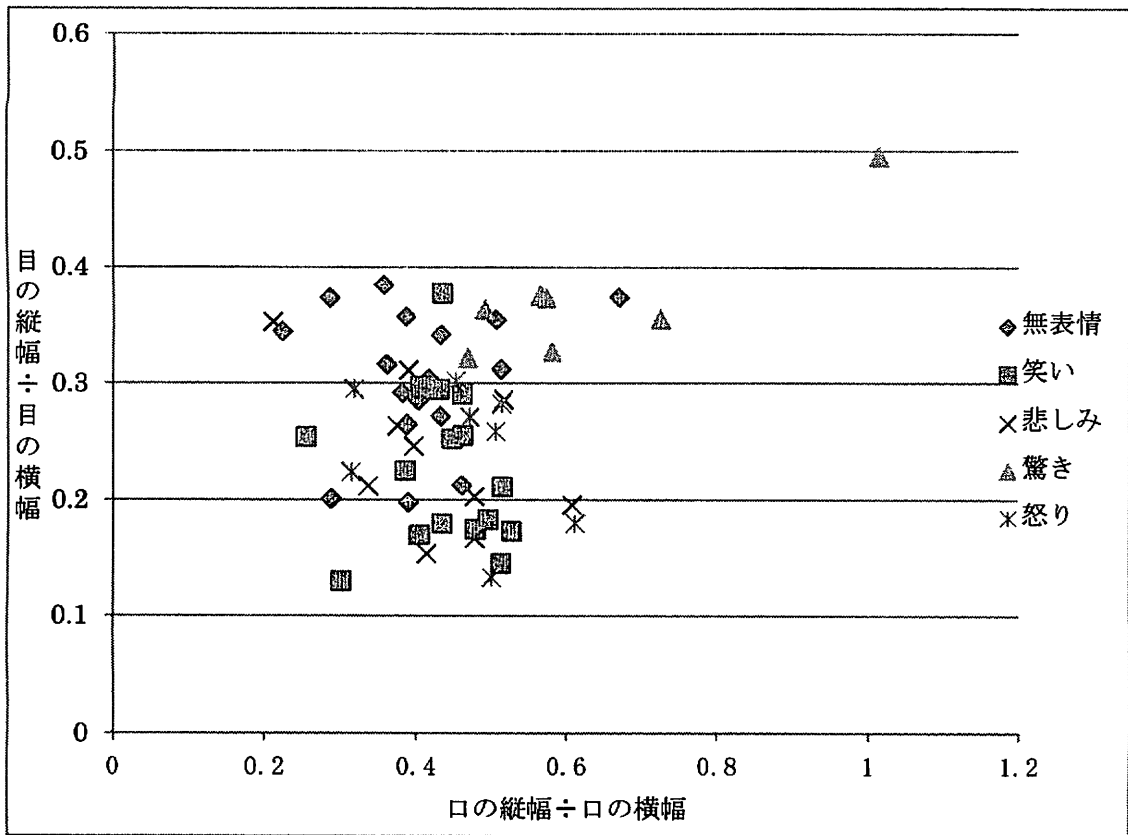


図 10 目と口の比

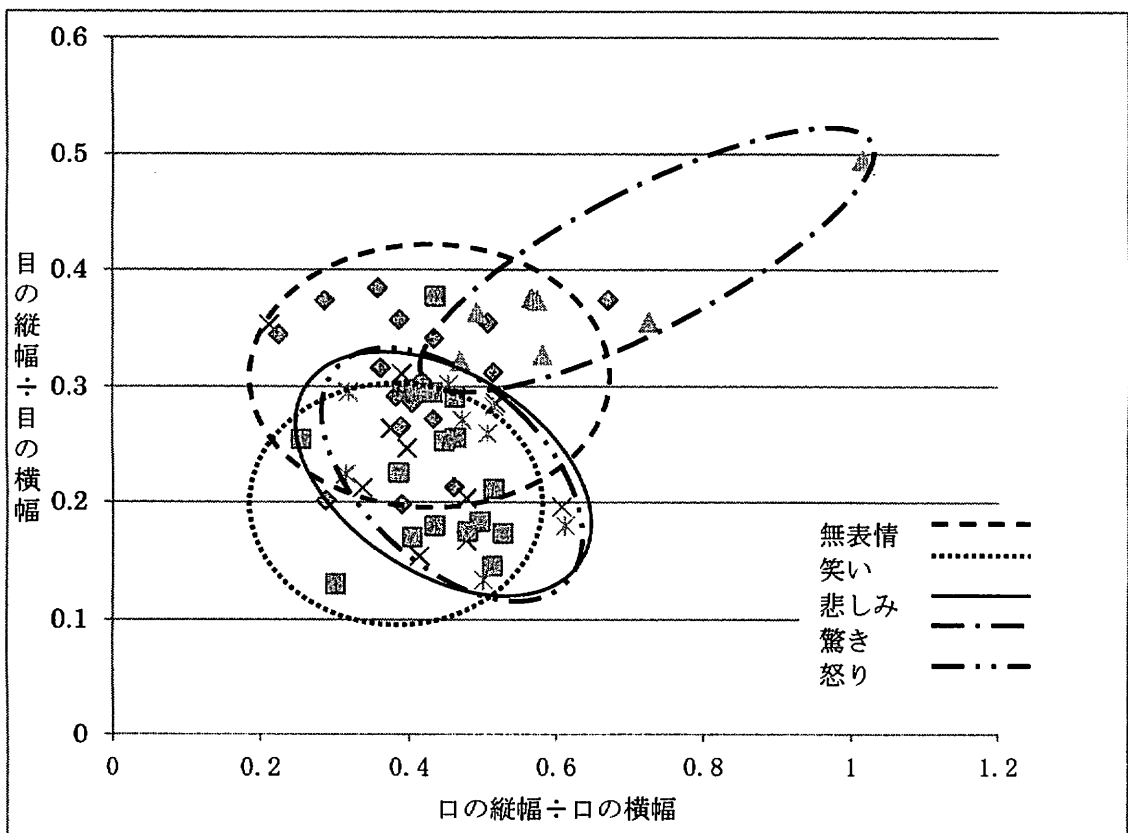


図 11 図 10 の各表情の点の存在範囲

図 11 から、『驚き』の点が右上に偏っていることがわかる。また、『悲しみ』と『怒り』、『無表情』と

『笑い』の点の存在範囲の多くが互いに重なっており、似た傾向にあることがわかる。

そこで次に、『無表情』と『笑い』を判別するための方法として単なる目と口の比だけではなく、縦軸はそのまま横軸に(口の縦方向の中央から下端までの距離÷口の縦方向の中央から上端までの距離)をとってグラフ化した。それが図 12 である。また、図 13 に各表情の点の存在範囲を円で囲んで示す。

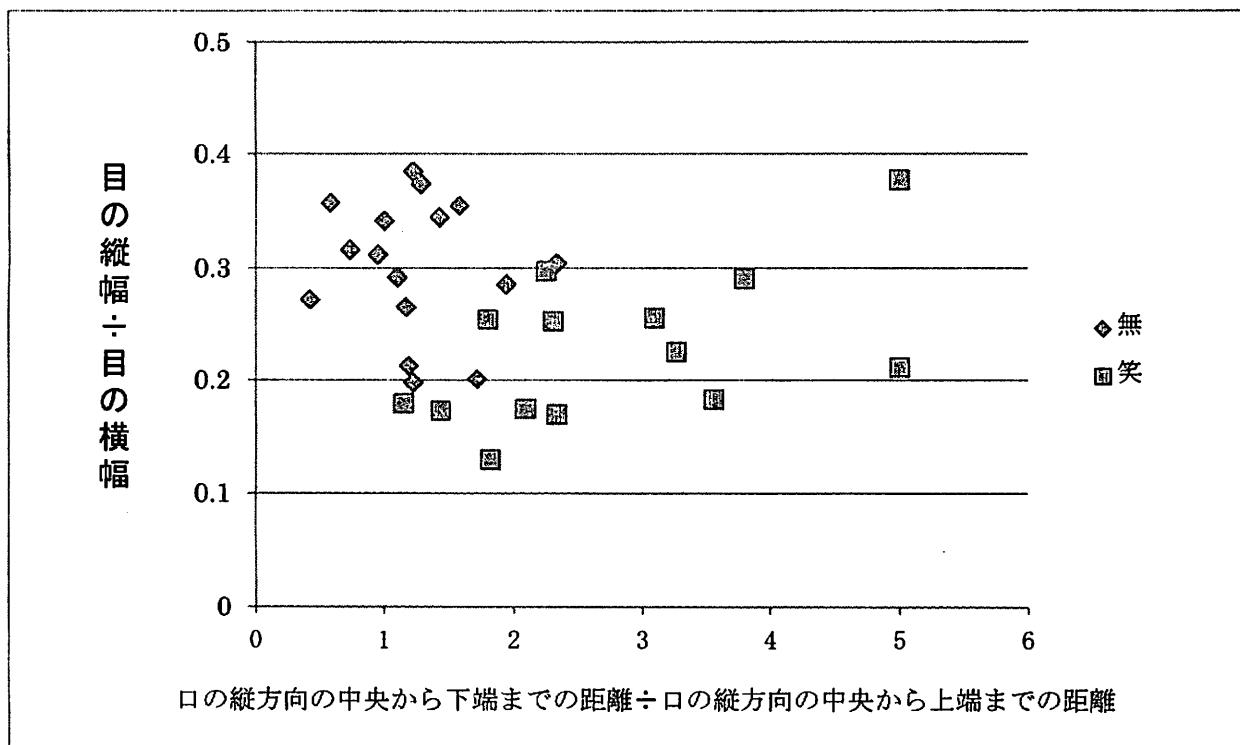


図 12 『無表情』と『笑い』の詳細比較

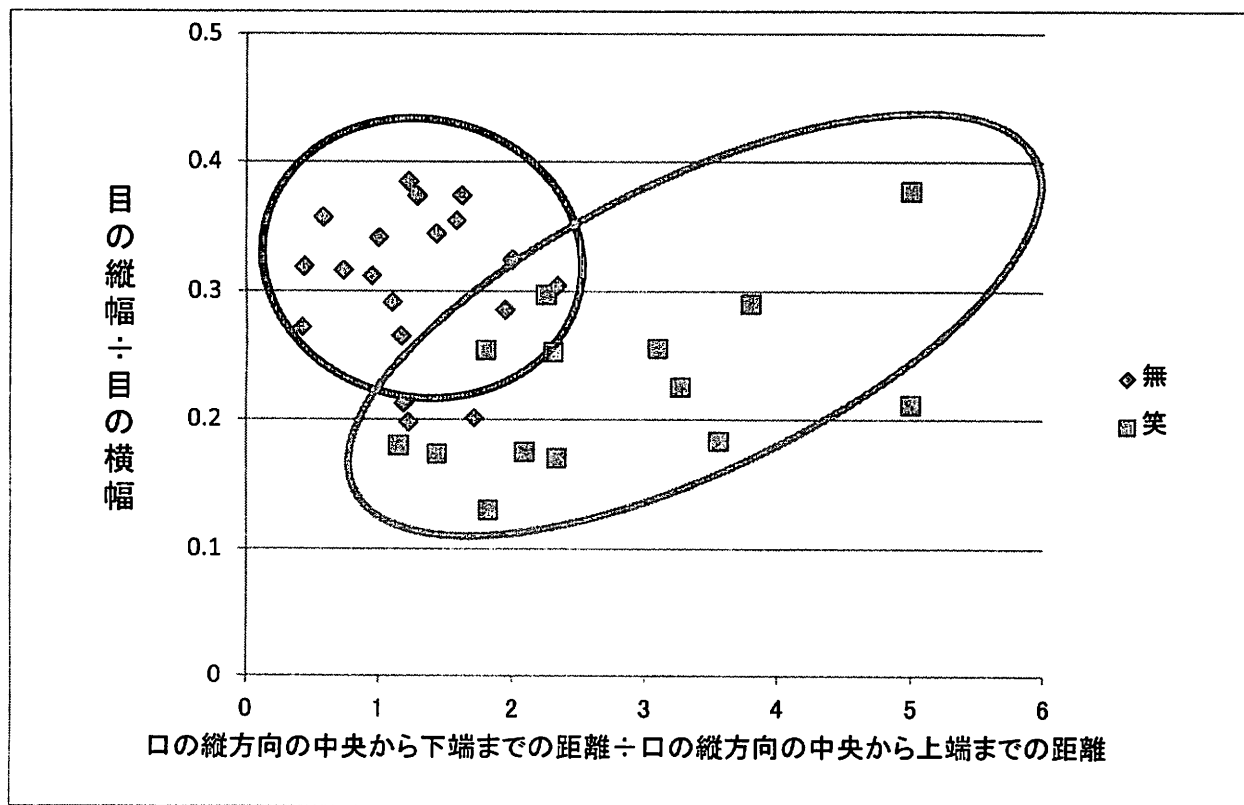


図 13 図 12 の各表情の点の存在範囲

これらの実験結果から、『笑い』の点が『無表情』の点に比べて横軸の正の方向に広く分布しているのがわかる。このように、口の開き具合をより精査することで、『無表情』と『笑い』を明確に判別することができた。

次に、目と口のデータだけでは、『悲しみ』と『怒り』をうまく判別できなかったため、眉のデータを追加し、縦軸に(眉尻間の長さ÷眉間の長さ)、横軸に(両目の {目の縦幅÷目の横幅} の平均)の値をとったものを図 14、縦軸に(眉と目の距離÷目の間の距離)、横軸に(眉尻間の長さ÷眉間の長さ)をとったものを図 15 とした。

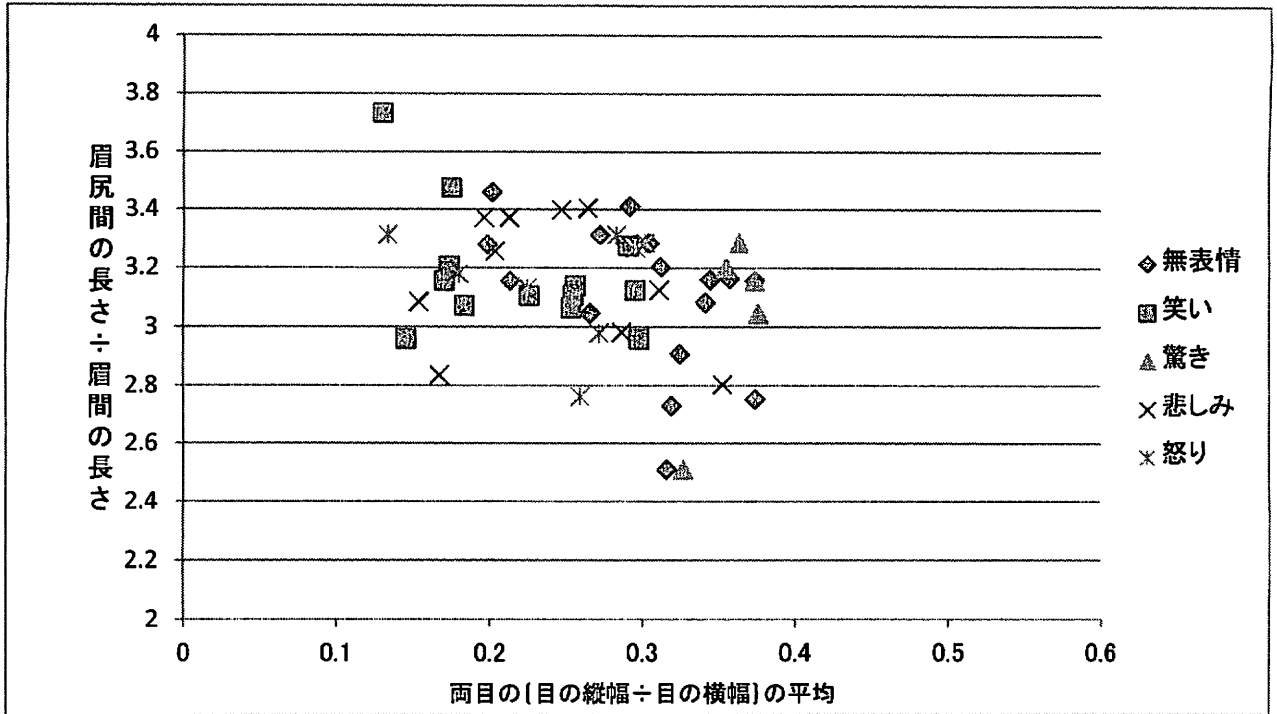


図 14 目の比と眉間

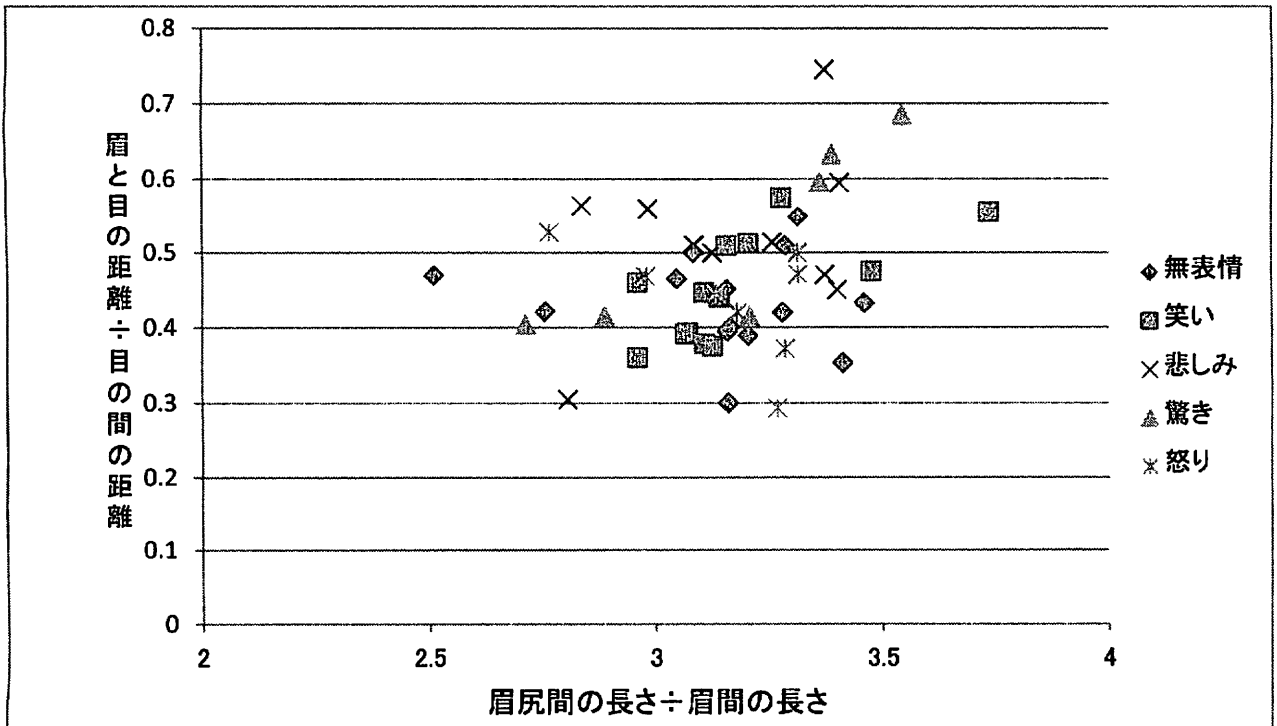


図 15 眉間と眉目間の距離

結果としては、各表情間にあまり差異が見られず、『悲しみ』と『怒り』をうまく判別することが出来なかった。

4. 考察

眼の開き具合について。『驚き』以外の表情では、『無表情』の時より目が細くなる。『驚き』では目は大きくなる。縦軸に目の縦の長さ÷横の長さ、横軸に口の縦の長さ÷横の長さを取り、集めた表情のデータをもとに座標をとると、『笑い』と『怒り』の点の分布域は互いに重なっているが、『笑い』の分布域が大きく下に伸びており、『笑い』は目が細くなることが分かる。『驚き』は、目、口ともに大きく開き、特に口は縦長に開くと考えられる。『怒り』、『悲しみ』は分布域の多くが互いに重なっているため、目と口だけでは判別しにくいので似た表情ではないかと考えられる。また、目の縦の長さ÷横の長さを縦軸に、口の上下の距離÷口の中央から上までの距離を横軸にとった時、『笑い』は正方向に大きく伸びていることから、口角が上がっていることが分かる。

5. 結論

自作のプログラムを用いて、撮影した顔写真から目・眉・口の特徴点を座標化し、各表情の特徴をグラフより確認することができた。

これにより、怒りと悲しみ、無表情と笑顔の関係を推測することができた。

6. 参考文献

石立 喬 “ハフ (Hough) 変換を用いて、直線と円弧を検出する”

叶 冠峰 “顔動画像からの特徴点抽出を用いた表情認識”

Bill Green “Canny Edge Detection Tutorial”

7. 謝辞

大阪府立大手前高等学校

蜂須賀豊先生、今西さやか先生、文田憲行先生、岡広之先生、他、多くの先生方

大阪市立大学大学院 理学研究科

糸山浩先生、神田展行先生、中尾憲一先生、萩尾彰一先生

多大なるご協力、またたくさんのご意見やご指導ありがとうございました。

CPUを創ろう

石井洋晶 内田尚見 大島香織 黒島大樹 坡山直樹

1. 緒言

前回の先輩の方々が研究した「CPUを創ろう」では、OR、ANDといった最も単純なICを用いて、単純な演算のできるCPU回路を作成していたが、今回私たちはそれを引き継いでさらに発展させ、74hc161,74hc153といった、単体でより複雑な操作ができる高度なICを用いた。まず基本的なデジタル回路の仕組みを理解し、簡単な計算ができるCPU（一号機）の試作をした後に、私たちはゲームに応用することのできるオリジナルCPUを作ることを考えた。私たちは、ゲームの動作を実現するためのプログラムを考え、プログラムに必要な命令セットをきめ、命令を実行するためのCPU回路を設計し製作した。

2. 実験手順

私たちは、計算をするだけのCPUでは面白みがなく、なにかゲームができるものを作れないかと考え、ルーレットを製作することにした。私たちが考案するルーレットは、直線上に並べられたLEDを単純なパターンで順に点滅させ、ある特定のLEDを当たりとして、そのLEDが光った瞬間にスイッチを押すことができるかどうかを競うゲームである。その瞬間にぴったりスイッチを押すことができれば成功表示が、それができなければ失敗表示が点灯する。この仕様を動作させるのに必要な機能は、ルーレットランプのループの仕組み、成功表示・失敗表示の仕組みであり、それを実現させるためのプログラムと命令セットを考えた。

2-1. 仕様を実現するための仕組み

2-1-1. ループの仕組み

LEDを16個ならべ、左から0~15番の番号をつける。CPUでの扱える値は二進数のみであり、15は二進数では“1111”と4桁で表わす事ができるので、今回のCPUのうちで扱う値はすべて4桁で行う。何らかの部分に“0000”(十進数だと0、以下すべて括弧内の数字は十進数)が入力されたなら0番を、“0001”(1)なら1番を、“0010”(2)なら2番をと、入力を十進数で表した値に対応した番号のLEDを点灯させるようにする。はじめ、入力する値は“0000”になるようにし、入力に1ずつ加えるようにする。“0000”に1を加えると“0001”、また加えると“0010”・・・(このときLEDは0番、1番、2番・・・と順に点滅していく)そして入力する値が“1111”(15)になり、ここにさらに1が加えられたときに、“0000”(0)にもどし、点灯するLEDは15番の後に、また0番に戻るようにする。これを用いてLEDがループする仕組みを作った。

2-1-2. ○か×の判定

先ほどのLEDを点灯させる入力の値をX、当たりと決めたLEDの番号を α とする。LEDの番号は最大で15なので、Xや α も4桁でよい。スイッチを押したときに、まず①： $X - \alpha = Y$ が行なわれ、次に②： $Y + 15 = Z$ が連続して行なわれるようにする。②のときに $Y + 15$ の値が“1111”(15)を超えるとキャリー(繰り上がりの信号)が発生する。キャリーが発生すると×を表示し、出ないと○を表示するようにしておく。この時、重要なのはZの値ではなく、 $Y + 15$ の式において繰り上がりが発生する

かどうかである。①と②の式によって次の二つの分岐を作り出す。

$X = \alpha$ つまり $Y = 0$ のとき②式でキャリーは発生しないので○が表示される。

$X \neq \alpha$ つまり $Y \neq 0$ のとき②式でキャリーが発生するので×が表示される。

例を示すと、当たりの LED の番号を 7 として、 X の値が 7 のときにスイッチを押すと①： $7 - 7 = Y$ より、 Y の値は 0 となる。次に②： $0 + 15 = Z$ が計算され、15 を超えなかったのでキャリーは発生せず、○が表示される。 X の値が 7 以外の値、たとえば 9 のとき、①： $9 - 7 = Y$ より Y の値は 2 となり、次に②： $2 + 15 = Z$ が計算され、15 を超えたのでキャリーは発生し、×が表示される。ちなみに、 X の値が 7 より小さい場合、例えば 5 だと、①： $5 - 7 = Y$ より Y は -2 となる筈だが、回路の都合で負の値を表現することはできず、計算どおりでない異常な値（この場合は 1110、すなわち 14）が Y に代入されるが、①式において Y が負の値になる計算の場合、 Y は必ず 0 以外の何らかの値になるので、②式において $Y + 15$ が計算された時に繰り上がりが起こって×が表示されるため、結果として $X \neq \alpha$ の場合は×が表示されるという先述の分岐にそぐわせることができる。また、○が表示された時は処理を停止し、×が表示されたときは再びルーレットを動かしてスイッチを押すところから始めるようにする。

2-2. どのような処理が必要か

2-2-1. ループについての処理

足し算の処理と、4桁の値を保存する機関が必要である。その機関の出力を読み出し、ルーレットの LED の内、どれを点灯させるかを定める回路に入力させる。値を保存する機関はこの場合一つでもよいが、後述の○か×かの判定で計算を行った時に保存されている値が変動して、ルーレットの点灯している番号も変えてしまう可能性があるため、1ずつ足す計算と○・×の判定の計算の際に値の一時的な保存場所として用いるものと、ルーレットの何番の LED を点灯させるかを指示するため、ルーレットの回路に入力するものの二つの保存機関を用意して、1ずつ足す計算の際に前者の値を読みとって後者に入力させることでルーレットの動作を行わせる。また、ルーレットの動作を繰り返すようにして、スイッチが押されると繰り返しを終了して○か×かの判定に移るようにする。二つの保存機関について、図 1 と図 2 にまとめたのでそちらも参照して頂きたい。

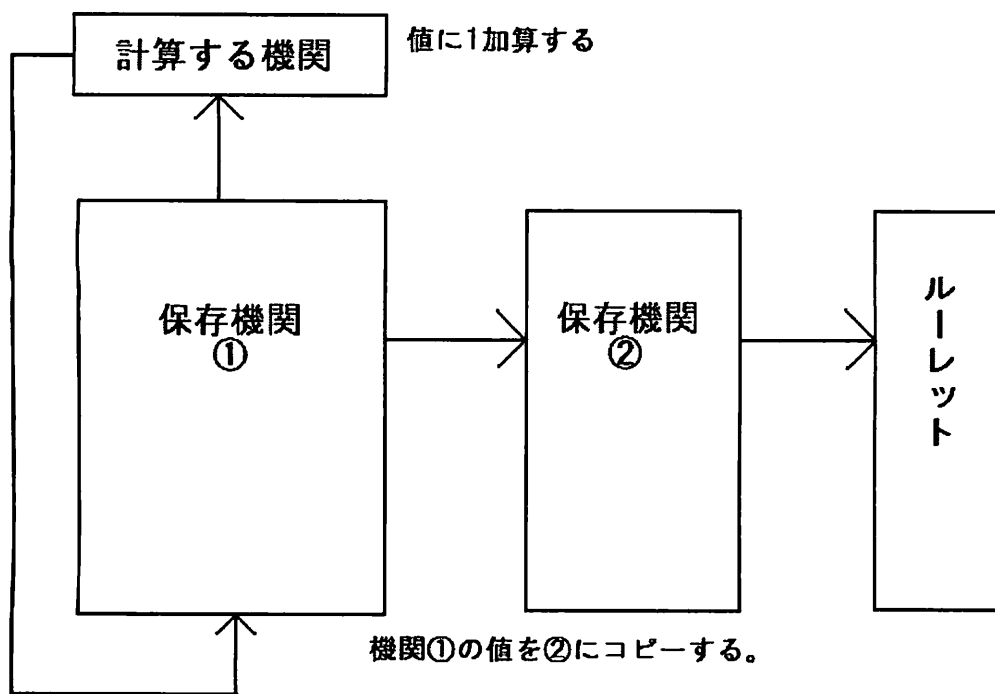
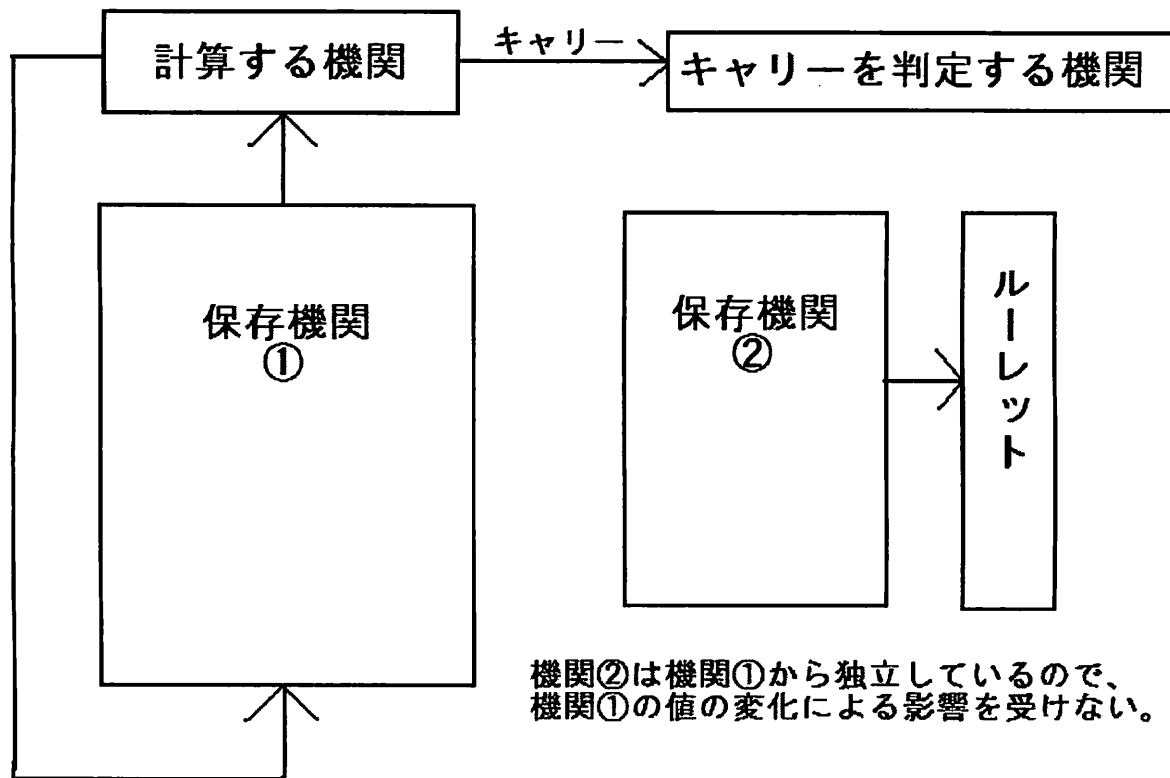


図 1

① : $X - \alpha = Y$
 ② : $Y + 15 = Z$

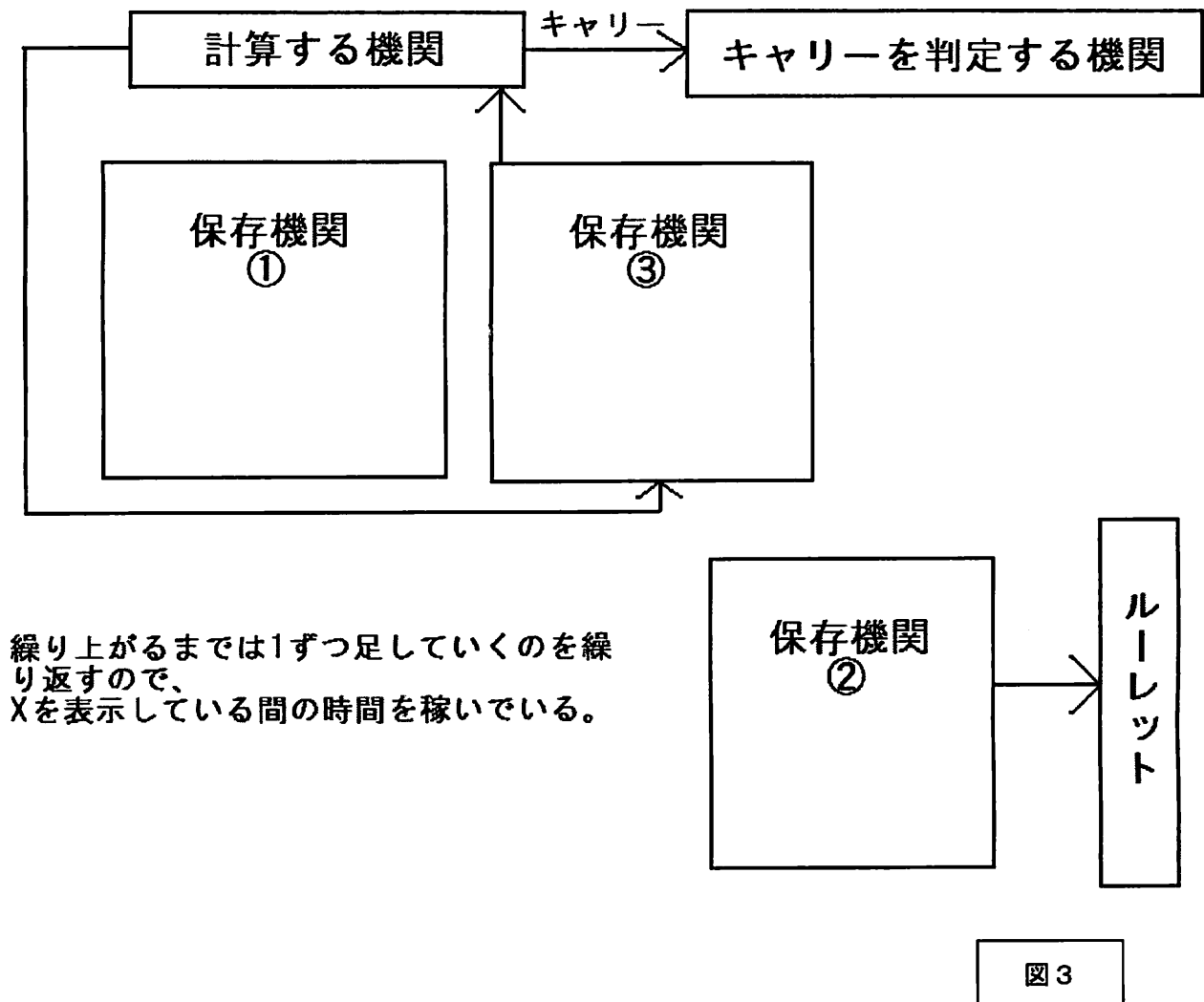


機関②は機関①から独立しているので、機関①の値の変化による影響を受けない。

図 2

2-2-2. ○か×かの判定についての処理

先ほど記述した計算した値を保存しておく機関に対して、足し算と引き算の処理が必要である。○と×をそれぞれ表示させる処理と、キャリーの有無を判断して○・×のどちらを実行するかの処理も必要である。さらに、×を表示した後一定時間待つからルーレットを動かす処理に戻るために、もう一つ別の値を保存する機関を用意し、そこに1を足す処理を繰り返してキャリーが出れば繰り返いを終了し、始めのルーレットを動かす処理に戻るようにする。1を足す処理自体に意味はないものの、CPU では一つの処理を行うごとに一定の時間がかかるため、これによって一定時間 CPU の動作を止めることができる。もう一つの保存機関についても、図3にまとめた。



2-3. どのような命令セットとプログラムを用意すればよいか

2-3-1. ループについての命令

保存する機関を、回路の都合上 A と C とし、ルーレットの番号についての計算を行う方を A、ルーレットの点灯の指示を行う方を C とする。A に任意の値を足して A に保存する命令と、A の値を C にコピーさせる命令を用意する。ルーレットの点灯させる番号については、後述の回路の設計上 C から常に値を読み取って点灯する仕組みにできたので、ルーレットに直接送る命令が無くとも C の値をそのまま反映させて変化させることができる。CPU は与えられている順の一つずつ命令を処理していく

ので、ルーレットの動作の繰り返しは一連の命令を順番にこなした後に、指示した部分の命令に飛ぶという命令（ジャンプ命令）を用いて、始めの命令に戻るようにし、途中でスイッチが押されていていれば指示したところにジャンプする命令を用いて、その一連の命令からまた別の命令に飛ぶようにする。命令を処理する順番として、ルーレットを見ながら目当ての位置の LED が光るのよりも少し早めに押せばぴったり止まるようにするため、A の値 + 1、A の値を C にコピー、スイッチの判定の順に処理されるようにし、A + 1 からとスイッチ判定の命令ができるまでの間隔を出来るだけ離すようにした。処理の流れを図 4 に示す。

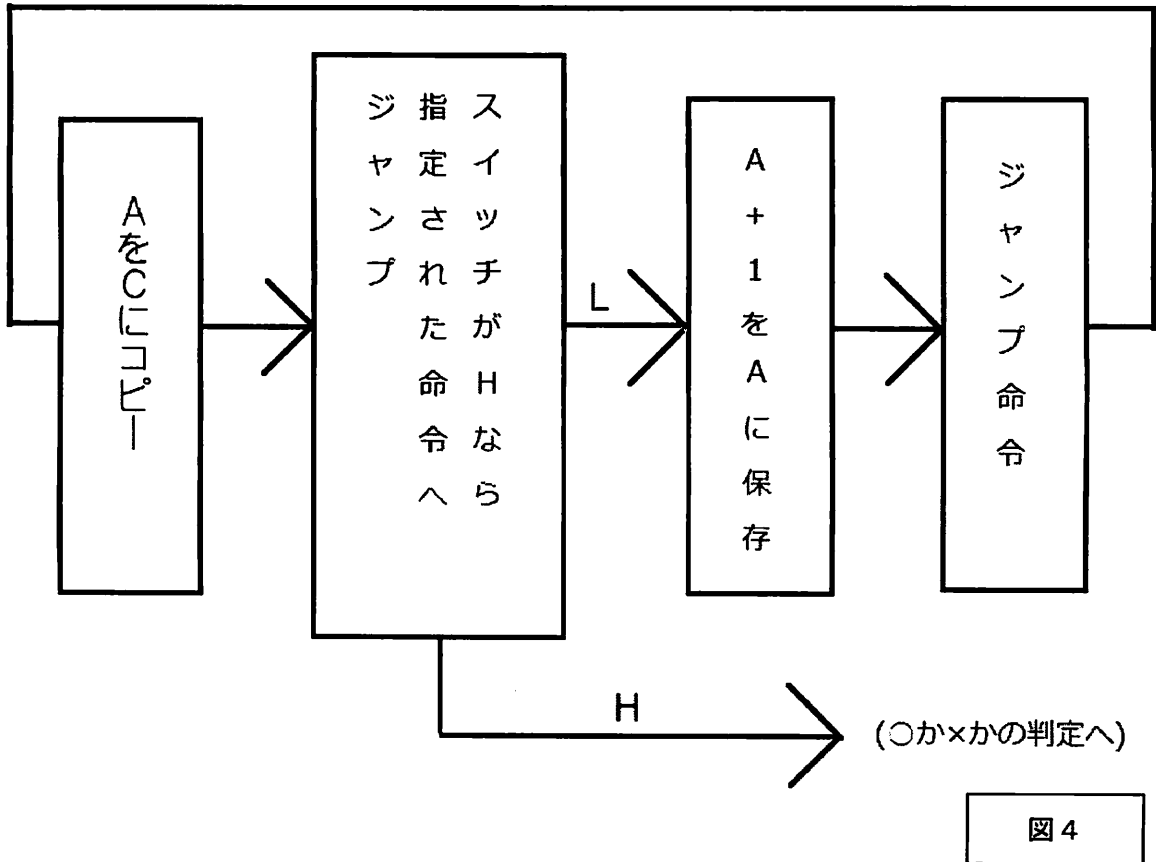


図 4

2-3-2. ○か×かの判定についての命令

A から任意の値を引いて A に保存する命令、A から任意の値を足して保存する命令と、その後にキャリーが発生していれば指示したところにジャンプする命令を用意して、また別の命令に飛ぶようにする。キャリーが発生していなければ、別の命令には飛ばずにすぐ次の命令に移るので、そこで○を表示する命令（×の場合も含めて、これらは一度点灯させると点いた状態のままである）を実行して、ジャンプ命令をその命令自身に指定して、CPU の処理を停止させる。キャリーが発生して飛んだ先では、×を表示する命令を実行し、B に任意の値を足して B に保存する命令を用いて B に足して、ジャンプ命令でそれを繰り返し、キャリーが出ればそこから抜け出すようにする。処理の流れを図 5 に示す。

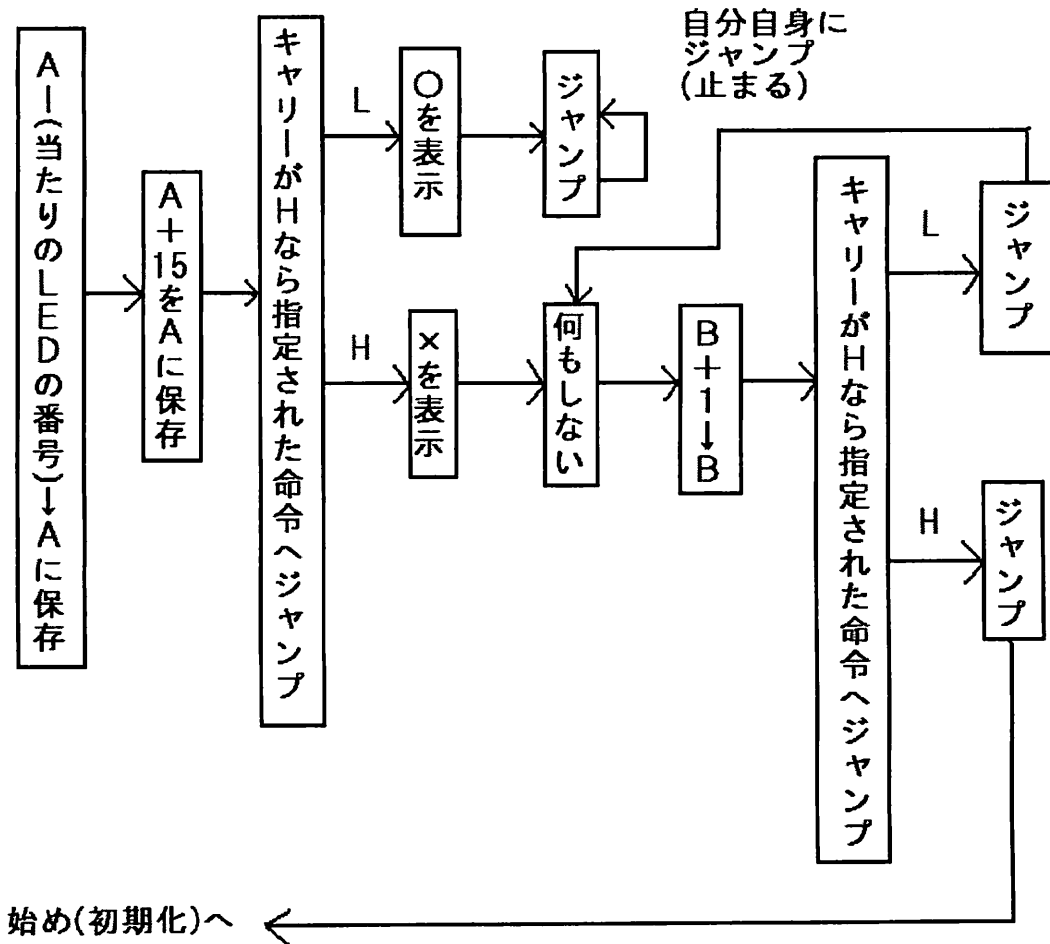


図 5

2-3-3. 命令の一覧とプログラム

今回作成した命令セットを以下に示す。下記の表で、Op (オペレーションコード) とは CPU でどの処理を実行するかを指示するために命令に割り当てた番号であり、Im (イミディエイトデータ) とは先ほどの説明において、計算での「任意の値」やジャンプ命令での「指示したところ」にあたる、こちらで入力する値である。Op と Im が一つずつ揃って、一つの命令である。また、H は電気信号があること、L は電気信号がないことを表す。さらに今までに挙げた命令の他に、処理の始めにプログラムカウンタという後述の機関以外をすべてリセットする (出力されている電気信号をすべて無くす。O、×も含む) 命令と、何もしないという命令を加えた。リセットの命令は処理の始めの各機関の初期化に用い、何もしないという命令は、×を表示した後の停止する時間を引き延ばすために用いた。

表 1. 命令セット

Op	命令の内容
0000	すべてリセット (プログラムカウンタ以外)
0001	何もしない
0010	$A + I_m \rightarrow A$
0011	$A - I_m \rightarrow A$
0100	$B + I_m \rightarrow B$
0101	$A \rightarrow C$
0110	○を出力
0111	×を出力
1000	I_m の値にジャンプ
1001	キャリーが H なら I_m の値にジャンプ (L なら何もしない)
1010	スイッチが H なら I_m の値にジャンプ (L なら何もしない)

また、CPU が処理する命令の一連の流れである、プログラムを以下に示す。プログラムはメモリという後述の機関に格納されており、一連の流れとして格納するために、メモリには命令を格納している順番がある。メモリの中の何番に格納されているかを表す番号がアドレスである。ジャンプ命令で指定されたアドレスの命令に飛ばない限り、プログラムはアドレスが 0000 のところから始まって、番号が若い順に処理されていく。下記の表には、それぞれのアドレスに格納した命令 (Op、 I_m の値) も記しているが、 I_m の値を必要としない命令においては、 I_m を無表記とした。また、ルーレットの当たりの LED の番号を 7 とした。

表 2. プログラム

	アドレス	Op	Im	実行する命令
初期化	0000	0000	-	すべてリセット (プログラムカウンタ以外)
ルーレットを動かす (スイッチが押されて たら次へ)	0001	0101	-	A→C
	0010	1010	0101	スイッチが H なら 0101 へジャンプ
	0011	0010	0001	A+1→A
	0100	1000	0001	0001 へジャンプ
○か×かの判定	0101	0011	0111	A-7→A
	0110	0010	1111	A+15→A
	0111	1001	1010	キャリーが H なら 1010 へジャンプ
○を表示して 処理を停止する	1000	0110	-	○を表示する
	1001	1000	1001	1001 へ
×を表示して 一時停止の後に 最初に戻る	1010	0111	-	×を表示
	1011	0001	-	何もしない
	1100	0100	0001	B+1→B
	1101	1001	1111	キャリーが H なら 1111 へジャンプ
	1110	1000	1011	1011 へジャンプ
	1111	1000	0000	0000 へ

3. CPU の設計・製作

3-1. CPU の全体説明

CPU の主要な機関を順に説明する。

3-1-1. プログラムカウンタ

何らかの値を差し示す機関であり、クロックという一定時間で電気信号を発信する回路に従い、0 から始まって一ずつ自身の値を増やして、プログラムのうちの何番目の命令を実行するかについて指示を出す。ここに違う値を読み込ませることで、ジャンプ命令を実行している。IC は 74HC161 を用いており、この IC は 4 桁までの値の保存や、1 ずつ保存している値を増やすカウント機能があるため、後者の機能を用いている。また、値は 4 桁であり、入力されている値を読み込むか、現在の値を保持するかは IC の定められた箇所に電気信号が入力されているかどうかで判断される。また別の箇所に入力すれば、値を 0 にする (リセットする) ことができる。

3-1-2. メモリ

プログラムを格納している機関。プログラムカウンタの値に従って該当する何番目かの命令 (Op、Im の値) を読み出し、どのような命令を処理するかについて指示を出す。IC は 74HC154 を用いており、この IC は 4 桁の入力に従って 16 の内の一か所を L (電気信号なし) に、それ以外を H (電気信号あり) にしており、メモリのアドレス数はこの IC で扱える最大数の 16 にしてある。

3-1-3. 命令デコーダ (コントローラ)

メモリの Op の値に応じて、それぞれの機関に命令の通りに動作するように指示を出す。IC は AND,OR などの論理回路を用いている。

3-1-4. レジスタ

計算した値を保存しておく機関。「保存する機関 A、B、C」はこれに当たる。IC は 74HC161 の前者の機能を用いており、入力されている値を読み込むかどうかの判断もできる。

3-1-5. ALU

送られてきた値を演算する機関。この回路では足し算、引き算を行うことができる。IC は 74HC283 を用いており、この IC は 4 桁どうしの値の足し算が可能である。これに論理回路を組み合わせることで、引き算も可能にしている。どちらの計算を行うかは、命令デコーダが指示を出している。

3-2. CPU の細部の機関

CPU の核となる機関ではないが、今回の CPU に必要不可欠な部分について紹介する。

3-2-1. データセレクト

レジスタの値と、メモリから送られてきた Im の値のうち、どれを選んで ALU に送るかの操作をしている。今回の CPU では、データセレクトを二か所用意し、ひとつでレジスタ A と B、もうひとつで Im と何も無し (値 0) を選ぶようにしている。レジスタ C の値を計算することは無いので、データセレクトには通していない。用いた IC は 74HC153 で、4 つの 1 桁の信号から一つのみを選んで出力している。4 入力、1 出力のセットが IC 一つあたりに 2 セット含まれているので、4 桁の値を送るための今回のデータセクターか所あたりには 2 つの IC が必要である。

3-2-2. キャリー

足し算の際に繰り上がりが発生すると、ALU の IC からキャリー信号が出力される。キャリーが出ているかどうかはその後の処理で命令デコーダの判断に必要となるため、いったん保存して、命令デコーダに送っている。用いている IC は 74HC74 であり、4 桁の値を保存できる 74HC161 とほとんど機能は同じで、1 桁の値のみ保存することができる。

3-2-3. O、×の LED

指示が送られたときに O (または×) を点灯し、そのまま点灯し続けるようにする。IC はキャリーと同じ 74HC74 を用いた。

3-3. 全体の処理の流れ

- ① クロックの信号に応じて、プログラムカウンタの値が変化する。
- ② プログラムカウンタの値に応じたメモリのアドレスの部分が読みだされる。
- ③ メモリから読みだされた Op は命令デコーダへ。
- ④ 命令デコーダが Op に従って各機関に制御信号を送る。
- ⑤ ひとつおりの処理を終え、そして①へ

3-4. 命令デコーダの真理値表、回路図とCPUの外観

以下に示す。

表 3. 命令デコーダの真理値表

	A	B	C	○	×	0→加算 1→減算	データセクタ① 0→A 1→C	データセクタ② 0→lm 1→値0	プログラムカウンタ (ロード) 0→ロード 1→カウントアップ	リセット 0→リセット 1→なし
0000	-	-	-	-	-	-	-	-	1	0
0001	1	1	1	0	0	-	-	-	1	1
0010	0	1	1	0	0	0	0	0	1	1
0011	0	1	1	0	0	1	0	0	1	1
0100	1	0	1	0	0	0	1	0	1	1
0101	1	1	0	0	0	0	0	1	1	1
0110	1	1	1	1	0	-	-	-	1	1
0111	1	1	1	0	1	-	-	-	1	1
1000	1	1	1	0	0	-	-	-	0	1
1001	1	1	1	0	0	-	-	-	△1	1
1010	1	1	1	0	0	-	-	-	△2	1

△1・・・キャリーH→0, L→1

△2・・・スイッチ H→0, L→1

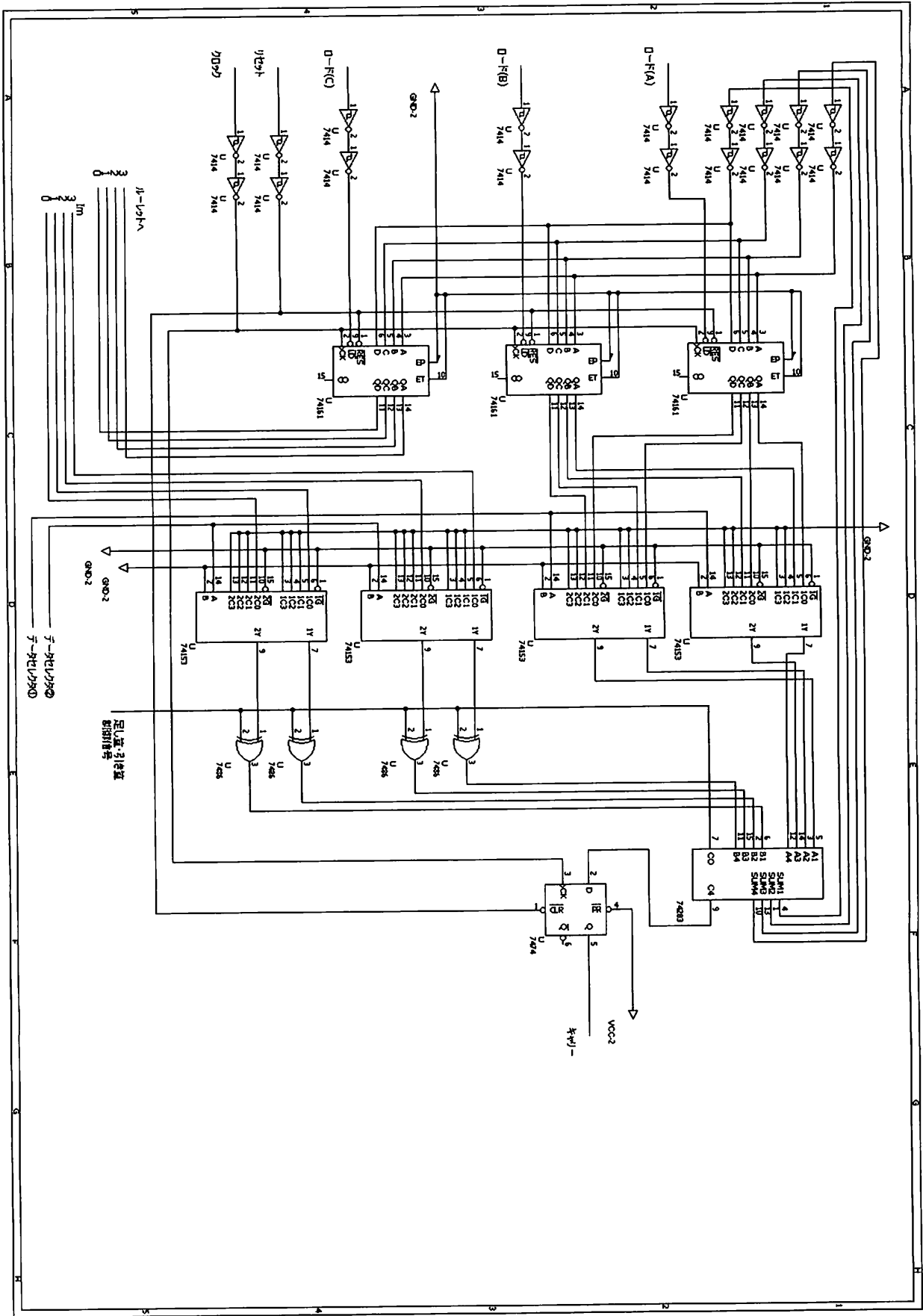


図 7. 回路図 : レジスタ・データセクタ・ALU

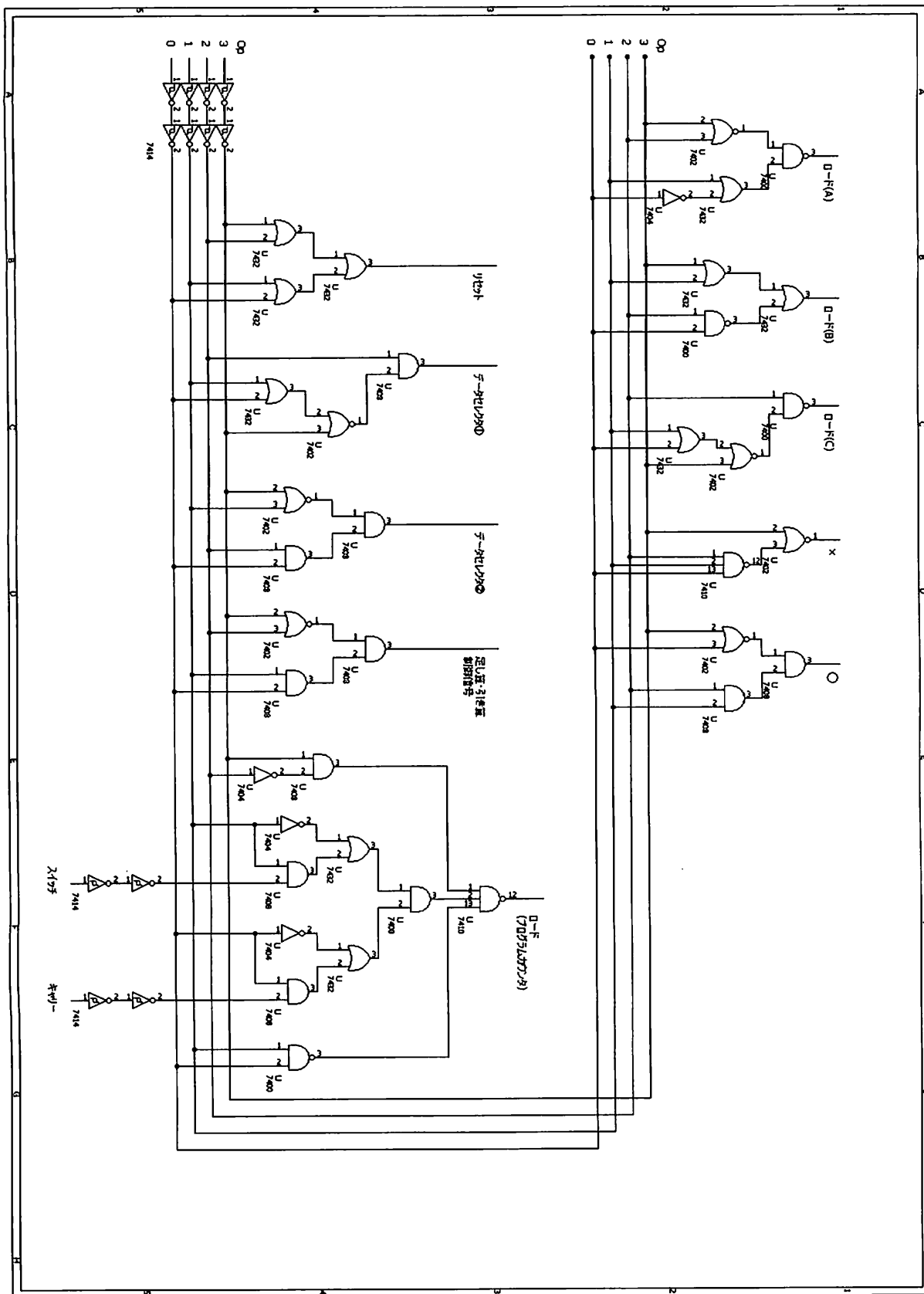


図 8. 回路図 : 命令デコーダ

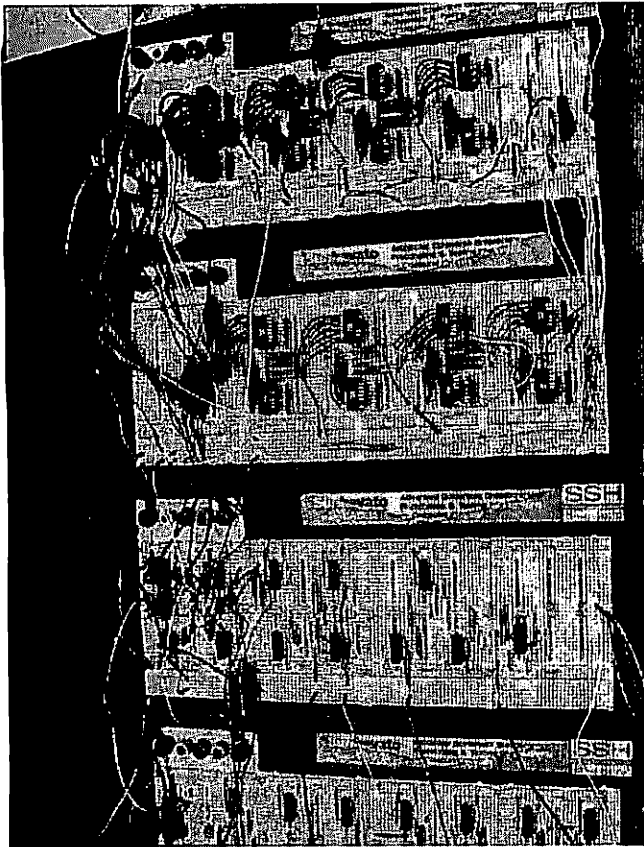


図 10 : 上からメモリ①②、デコーダ①②

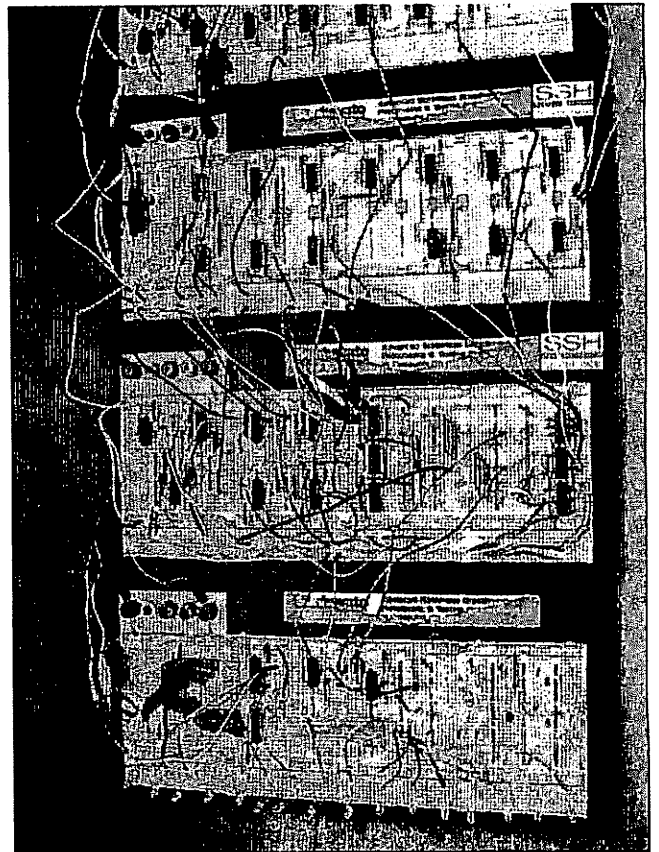


図 11 : 上からデコーダ②、レジスタ,
データセクタ, ALU ルーレット, O.

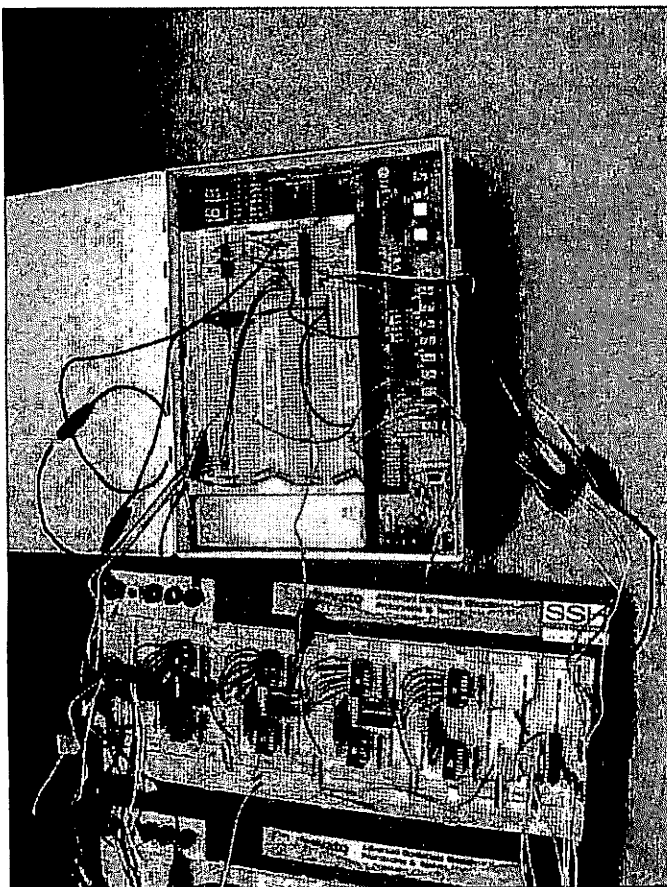


図 12 : プログラムカウンタ
メモリ①

4. 結論

本研究において、以下の成果が得られた。

- ・設計した通りの CPU を作成し、正常に動作させることができた。
- ・演算機能を応用し、CPU においてルーレットランプの点滅や、当たり判定を実行することに成功した。
- ・1号機 CPU の製作を通じて、CPU の各機関のはたらきを理解することができ、さらに複雑な命令を実行できる 2号機 CPU の製作に取り組むことができた。

5. 参考文献

「CPU の創りかた」 渡波 郁 著

6. 謝辞

文田憲行先生、今西さやか先生、蜂須賀豊先生
ありがとうございました。

数のスパイラル -spiral of numbers-

野島伝太 室谷岳寛

1. 緒言

任意の自然数の各位の 2 乗の和をとるという操作を繰り返すと、ある決まったループに入るということに気づき、他の指数、あるいは他の基数ではどうなるのかということに興味を持ち、研究を始めた。

k 進法で自然数 n の各位の l 乗の和を $f(n)$ とすると、

$$f(n) = \sum_{i=1}^{\infty} \left(\left[\frac{n}{k^{i-1}} \right] - k \left[\frac{n}{k^i} \right] \right)^l$$

と定義できる (ただし、 $[x]$ で x を超えない最大の整数を表す)

10 進法の 2 乗、3 乗、4 乗、3、5、7 進法の 2、3 乗、また、8 進法の 2 乗の場合を調べたが、いずれにおいても任意の自然数は有限回の操作によってループに入り、それぞれ複数の種類のループが存在した。

例 (10 進法 2 乗の場合)

2 種類のループが存在し、任意の自然数は有限回の操作によって 2 種類のいずれかのループに入る。

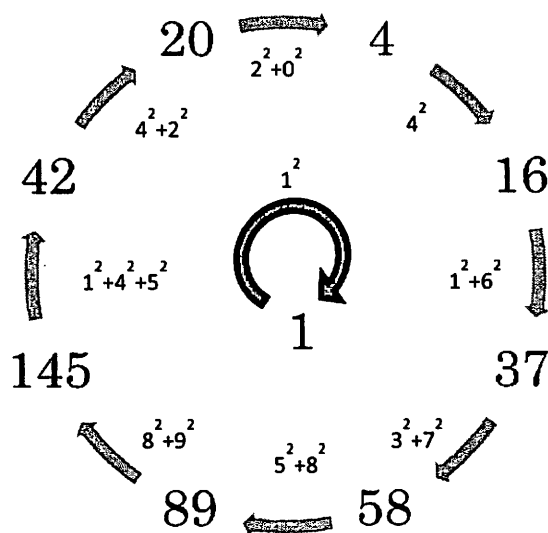


Fig.1 10 進法において、自然数の各位の数の 2 乗の和をとるという操作を施し続けたときに任意の自然数が入るループ

なお、この問題についての過去の研究としては、H.Steinhaus *One Hundred Problems in Elementary Mathematics* Dover Publ. 1979 に、10 進法 2 乗の場合に、すべての自然数が上の図の 2 種類のループのいずれかに入ることの証明が記載されている。

2. 具体的なループ

10 進法 2 乗において生じるループは、先に示した 2 種類である。

10 進法 3 乗の場合には、ループは 9 種類になる。10 進法 3 乗の場合、自然数 N について、

$$N^3 \equiv N \pmod{3}$$

$$(N \text{ の各位の数の和}) \equiv N \pmod{3}$$

が成り立つため、自然数に何度操作を施しても、その数を 3 で割った余りは変わらない。つまり、

$$f(N) \equiv N \pmod{3}$$

が成立する。したがって、自然数を 3 で割った余りによって、その自然数が入るループの種類が決まる。

また、10 進法 3 乗の場合には、1 つの数で構成されるループが 1 以外にも存在する。

$$1^3 + 5^3 + 3^3 = 153 \quad 3^3 + 7^3 + 0^3 = 370$$

$$3^3 + 7^3 + 1^3 = 371 \quad 4^3 + 0^3 + 7^3 = 407$$

ちなみに、3 で割り切れる数で構成されるループは 153 しかないため、3 で割り切れる数に操作を施し続けると、必ず 153 に収束する。

このように 1 以外で、1 つの数で構成されるループは 10 進法 4 乗の場合にも存在する。

$$1^4 + 6^4 + 3^4 + 4^4 = 1634 \quad 8^4 + 2^4 + 0^4 + 8^4 = 8208$$

$$9^4 + 4^4 + 7^4 + 4^4 = 9474$$

その他、3、5、7 進法の 2、3 乗、また、8 進法の 2 乗の場合にも、1 以外で、1 つの数で構成されるループが存在した。

3. 任意の基数・指数で任意の自然数がループに入ることの証明

任意の基数、指数において、すべての自然数がループに入ることは、以下の命題と同値である。

ただし、 $f^{(p)}(n)$ を以下のように帰納的に定義する。

$$f^{(p+1)}(n) = f(f^{(p)}(n)) \quad , \quad f^{(1)}(n) = f(n)$$

定理 1. 自然数 n に対して、 n の各位の l 乗の和を $f(n)$ とする。(ただし、 l は自然数)。

任意の自然数 n について、

$$f^{(p)}(n) = f^{(p+q)}(n)$$

を満たす自然数 p, q が存在する。

〔証明〕

k 進法で考える。 k 進法において、1桁の自然数のうち、最大のものは、 $k-1$ である。

したがって、任意の n について、

$$f(n) \leq (k-1)^l \cdot (n \text{ の桁数})$$

が成り立つ。ゆえに、

$$f(n) \leq (k-1)^l (\lceil \log_k n \rceil + 1)$$

また、

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{(k-1)^l (\log_k x + 1)}{x} = 0$$

で、ある正の実数より大きな x について、常に

$$(k-1)^l (\log_k x + 1) < x$$

が成り立つ。この不等式を満たす最小の自然数を c とする。

$n \geq c$ を満たす n について、

$$(k-1)^l(\log_k n + 1) < n$$

が成り立ち、

$$f(n) \leq (k-1)^l([\log_k n] + 1) \leq (k-1)^l(\log_k n + 1) < n$$

つまり、 $n \geq c$ のとき、

$$f(n) < n \quad \dots \textcircled{1}$$

また、 $n < c$ のとき、

$$f(n) \leq (k-1)^l([\log_k n] + 1) \leq (k-1)^l([\log_k c] + 1) < c$$

ゆえに、 $n < c$ のとき、

$$f(n) < c \quad \dots \textcircled{2}$$

①、②より、任意の自然数 n は、有限回の操作によって、 c より小さい自然数になり、

c より小さい自然数は、何度操作を施しても c より小さいままだから、

$$f^{(p)}(n) = f^{(p+q)}$$

を満たす自然数 p, q が必ず存在する。

以上で上記の命題は示された。

4. c の値

2. の証明における①と②、つまり、

$$\begin{cases} n \geq c \text{ のとき、} f(n) < n \\ n < c \text{ のとき、} f(n) < c \end{cases}$$

を満たす、最小の自然数 c を、 c_0 とする。 c_0 未満の自然数に操作を繰り返すことで、その基数、指数におけるすべての種類のループを確認できる。ただし、 c_0 は c の定義（不等式 $(k-1)^l(\log_k x + 1) < x$ の最小の自然数解）を満たすとは限らない。

c_0 は、以下の 2 つの条件を満たす。

- ・ $n \geq c_0$ のとき、常に $f(n) < n$
- ・ $n < c_0$ のとき、 $f(n)$ の最大値は $c_0 - 1$

ここで、私たちは、 c_0 が下の等式を満たすと予想した。

$$c_0 = (k-1)^l(c_0 \text{ の桁数} - 1) + \{(c_0 \text{ の最高位の数}) - 1\}^l + 1$$

すなわち、

$$c_0 = (k-1)^l[\log_k c_0] + \left(\left\lfloor \frac{c_0}{k^{\lceil \log_k c_0 \rceil}} \right\rfloor - 1 \right)^l + 1$$

この方程式の解は一つではないため、 c_0 は、解のうち、最大のものと予想した。

定理2. k 進法 l 乗において、以下の2つの条件を満たす自然数を c_0 とする。

$$\begin{cases} n \geq c_0 \text{ のとき、常に } f(n) < n \\ n < c_0 \text{ のとき、 } f(n) \text{ の最大値は } c_0 - 1 \end{cases}$$

c_0 は、以下の方程式(*)の最大の解である。

$$x = (k-1)^l [\log_k x] + \left(\left[\frac{x}{k^l [\log_k x]} \right] - 1 \right)^l + 1 \quad \dots (*)$$

〔証明〕

(I) 「 c_0 は方程式(*)の解である」の証明

c_0 を $(m+1)$ 桁の自然数とし、以下のように表す。

$$c_0 = \sum_{i=0}^m a_i \cdot k^i$$

ただし、 a_i は $0 \leq a_i \leq k-1$ を満たす整数で、 $a_m \neq 0$

c_0 より小さい自然数 n で、 $f(n)$ を最大にするような数は、次の $n = \alpha$ 、 β の2通りが考えられる。

(ア) $n = \alpha$

・ $a_m \neq 1$ のとき、最高位の数が $a_m - 1$ で、残りの m 桁がすべて $k-1$ となる数

・ $a_m = 1$ のとき、すべての桁が $k-1$ となる m 桁の数

いずれの場合も、

$$\begin{aligned} \alpha &= (a_m - 1) \cdot k^m + \sum_{i=0}^{m-1} (k-1) \cdot k^i \\ f(\alpha) &= (a_m - 1)^l + m(k-1)^l \end{aligned}$$

と表せる。

(イ) $n = \beta$

最高位の数が c_0 と同じ、つまり a_m である数の中で、条件を満たしうるのは、最高位より下の m 桁のうち、 $m-1$ 桁は $k-1$ で、1桁のみ $k-2$ となっている数である。

つまり、

$$\begin{aligned} \beta &= a_m \cdot k^m + \sum_{i=1}^{m-1} (k-1) \cdot k^i + (k-2) \\ f(\beta) &= a_m^l + (m-1)(k-1)^l + (k-2)^l \end{aligned}$$

ここで β の下 m 桁をすべて $k-1$ としてしまうと、 $\beta \geq c_0$ となり、 β が c_0 よりも小さな自然数であるという設定に反する。また、上記の β についても c_0 より小さいとは限らないが、 $\beta < c_0$ を満たしうる最大の整数で、かつ、最高位の数が a_m である数の中で $f(n)$ を最大にする整数であり、 $f(\alpha) \geq f(\beta)$ となることをこれから証明するので、上記の β が c_0 より小さいかどうかは問題ではなく、この設定で十分である。

(ア)、(イ)より、

$$f(\alpha) - f(\beta)$$

$$\begin{aligned}
 &= (a_m - 1)^l + m(k - 1)^l - a_m^l - (m - 1)(k - 1)^l - (k - 2)^l \\
 &= (k - 1)^l - (k - 2)^l - a_m^l + (a_m - 1)^l \\
 &= \sum_{i=0}^{l-1} (k - 1)^{(l-1)-i} (k - 2)^i - \sum_{i=0}^{l-1} a_m^{(l-1)-i} (a_m - 1)^i \\
 &\geq 0
 \end{aligned}$$

(なぜならば、 $a_m \leq k - 1$)

よって、 c_0 より小さい自然数 n で、 $f(n)$ を最大にするような数は、 $n = \alpha$

ここで、 c_0 の定義より、

$$c_0 - 1 = f(\alpha)$$

が成り立つ。したがって、

$$c_0 = m(k - 1)^l + (a_m - 1)^l + 1$$

ここで、 $a_m = (c_0 \text{の最高位の数}) = \left\lfloor \frac{c_0}{k^{\lfloor \log_k c_0 \rfloor}} \right\rfloor$, $m = (c_0 \text{の桁数}) - 1 = \lfloor \log_k c_0 \rfloor$

これを代入して、 $c_0 = (k - 1)^{\lfloor \log_k c_0 \rfloor} + \left(\left\lfloor \frac{c_0}{k^{\lfloor \log_k c_0 \rfloor}} \right\rfloor - 1 \right)^l + 1$

したがって、自然数 c_0 は、方程式 $x = (k - 1)^{\lfloor \log_k x \rfloor} + \left(\left\lfloor \frac{x}{k^{\lfloor \log_k x \rfloor}} \right\rfloor - 1 \right)^l + 1$ の解である。

以上で (I) の命題は示された。

(II) 「 c_0 は方程式(*)の最大の解である」の証明

c_1 を方程式の解のうち最大のもの、 c_2 を最大でないものとする。

(I) の証明より、 $\alpha_1 < c_1$ なる α_1 が存在して、 $f(\alpha_1) = c_1 - 1$ となる。

方程式の解は、その桁数と最高位の数字のみによって定まるので、区間 (α_1, c_1) には c_2 は存在しない。したがって、 $\alpha_1 \geq c_2$ が成立する。

ところが、 $f(\alpha_1) > \alpha_1$ となるため、この c_2 は、条件「 $n \geq c_2$ のとき、常に $f(n) < n$ 」を満たさない。よって、 c_0 としての必要条件を満たしうるのは c_1 のみであり、自然数の中で、必要条件を満たす自然数は必ずただ1つ存在するから、 c_1 は c_0 と一致する。

以上で、(II) の命題は示された。

5. 今後の課題

今後の課題としては、主に次の2点がある。

- どの数が、どの種類のループに入るのかという法則性を発見する
- k 進法 l 乗におけるループの種類数を k, l の式で表す

これからは、この2点に特に力を入れて研究を続けていきたい。

6. 参考文献

高木貞治 『初等整数論講義 第2版』 共立出版、1971年

河田直樹 『高校・大学生のための 整数の理論と演習』 現代数学社、2008年

ジョセフ・H・シルヴァーマン 『はじめての数論 原著第3版』 ビアソン・エデュケーション、2007年

H.Steinhaus *One Hundred Problems in Elementary Mathematics* Dover Publ. 1979

7. 謝辞

この研究をするにあたって、研究を見守り、適切な助言を与えてくださった
大阪府立大手前高等学校数学科 植田隆巳 先生、岡広之 先生
4.の(ii)の証明に関して助言を下さった
広島大学理学研究科 木村俊一教授
に、心からお礼申し上げます。

平成 23 年度 大阪府立大手前高等学校 サイエンス探究 研究報告書

平成 24 年(2012 年)3 月 1 日 初版第 1 刷

発行 大阪府立大手前高等学校
大阪府大阪市中央区大手前 2-1-11

電話 06(6941)0051

FAX 06(6941)3163

<http://www.osaka-c.ed.jp/otemae>

本書の無断複写・複製を禁ずる