

視認性を重視したサイエンス教材の開発 (2)¹⁾

－オゾンの発生と性質に関する実験－

三品佳子*・加藤慎也**・村松 隆***

Development of Science Teaching Materials in Consideration of High Visibility.
- Experiments on Generation and Characteristics of Ozone -

Yoshiko MISHINA, Shinya KATO and Takashi MURAMATSU

要旨：オゾンに関するサイエンス教材を検討した。オゾンは強い酸化力と毒性をもった物質である。学校における環境教育の実験教材として、オゾンの扱い方を工夫しオゾンの性質を視認するための手順をクロロフィルのオゾン分解を例として考察した。

キーワード：環境科学実験 オゾン分解 クロロフィル

1. はじめに

著者らは、物質の性質と変化を視覚的かつ定量的に把握し、物質の現象変化と原理・法則を一体的に扱う実験教材（「視認性を重視したサイエンス教材」と呼ぶ）を検討している。環境事象とその変化、環境における物質の形態と動態について、推論や疑問を検証・解決する道筋を学習者自ら考察・工夫し、物質究明の仕方を多様に学びとることを意図したものである。前報¹⁾では、環境に関わりのある物質として、二酸化炭素を取り上げ、二酸化炭素の反応や動的過程を直接目で確かめ、原理・法則に合わせて解釈と検証ができるサイエンス教材の構築について述べた。

本研究では、このような教材研究の一環として、環境学習の中でよく取り上げられるオゾンについて²⁾、強い酸化力に基づく性質を視認するための実験法をクロロフィルの酸化実験を例として検討した。

2. 実験装置

オゾン (O₃) は、特有の刺激臭のある気体で、強い酸化力を有し、浄水場での水処理システムなどで水の殺菌、脱臭、脱色などに使われている。オゾンを発生

させるには様々な方法があるが、著者らの研究では、簡易な方法として、紫外線照射法（低圧水銀灯使用）や放電法（テスラーコイルを使った無声放電）を利用している（図1）。

図1のAとBに示した装置は、いずれも環境教育

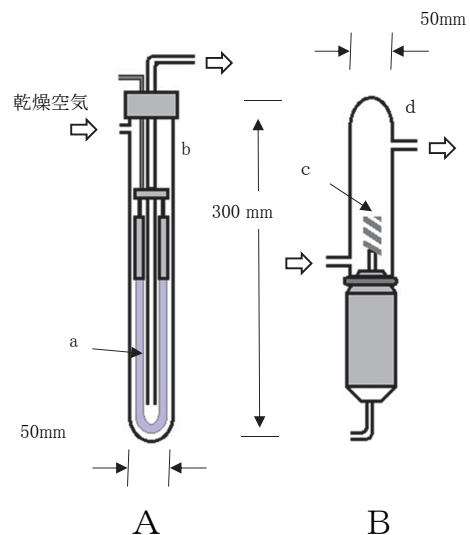


図1. オゾン発生装置 (⇒: 空気の流れ)
A: 低圧水銀ランプ (32W UVL-32LP、リコー)
a: 光源ランプ、b: 外筒石英管
B: テスラーコイル (放電 1-4cm、東京高周波電気炉)
c: 放電コイル、d: 硝子製外筒管

* 宮城教育大学理科教育講座, ** 宮城教育大学教職大学院, *** 宮城教育大学環境教育実践研究センター

や教材研究(小・中学校授業, 大学講義)の演示実験として, 太陽光(紫外線)や雷光による大気オゾン生成などの解説に利用している。外筒管内に導入する空気は, 外気の湿度が高い場合は塩化カルシウム管で乾燥させる。外筒管内への空気の導入は, アスピレーター(水流ポンプ)を用い(図2), 空気を吸引しながら紫外線照射あるいは放電し, 気流中にオゾンを発生させる。オゾンの生成は, ヨウ化物イオンのオゾン酸化で生成するヨウ素(1式)のでんぷん反応(青色)で確認することができる。

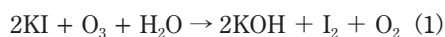


図3は, オゾンの性質を調べる(視認)するための実験装置(教卓演示用)を示したものである。実験で

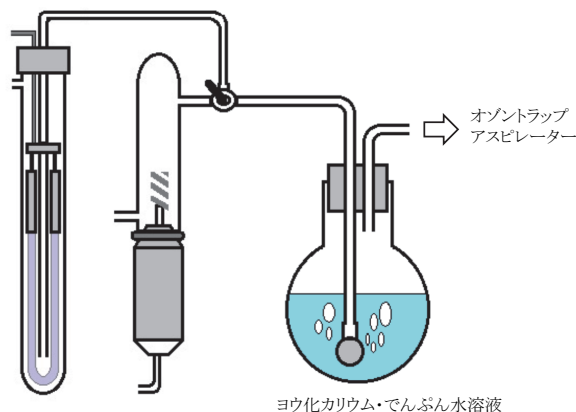


図2. オゾンの確認
5%ヨウ化カリウム水溶液 100mL (1g 可溶性でんぷん含) 使用
オゾントラップ: 3段階トラップ(図3・C)

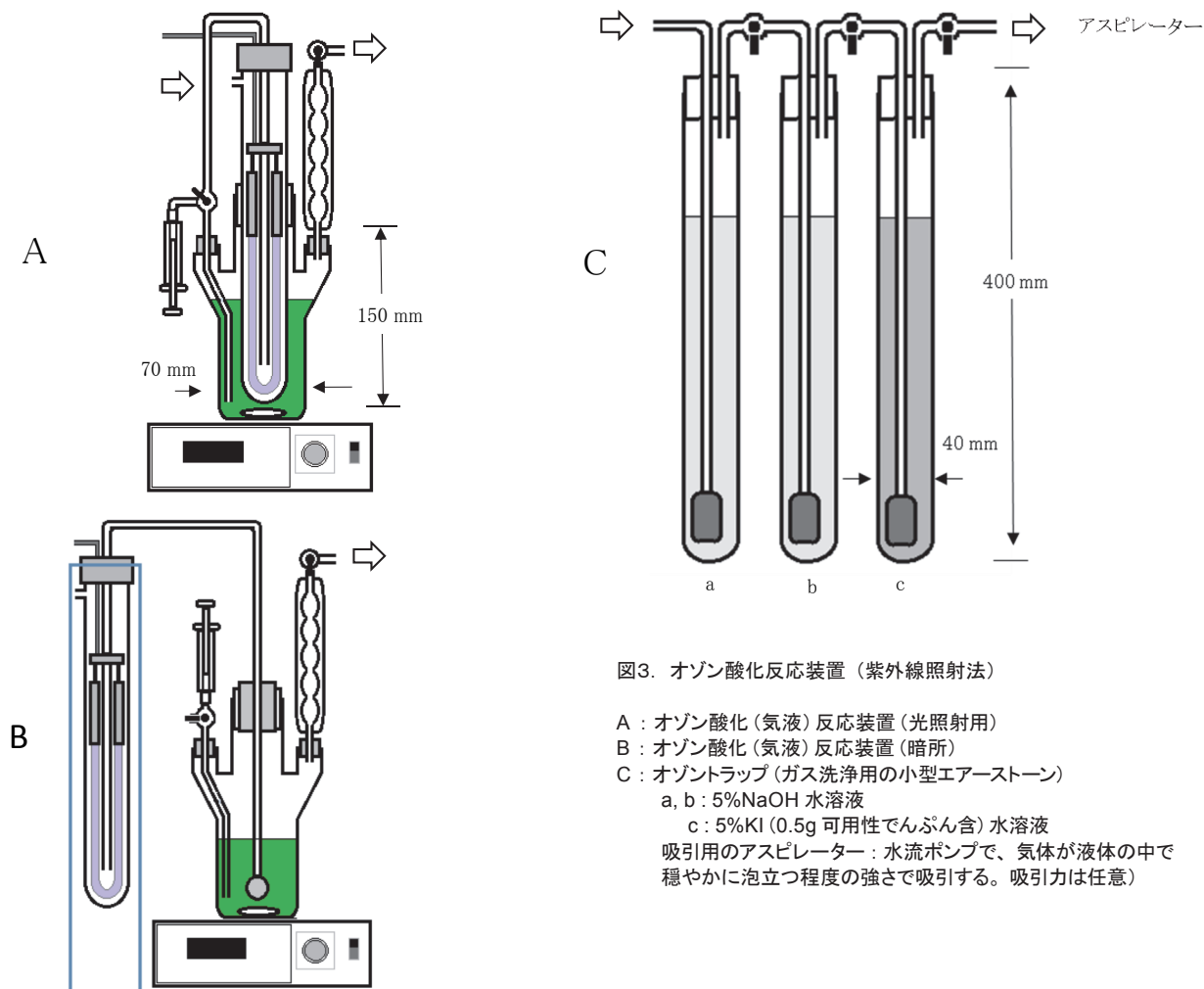


図3. オゾン酸化反応装置(紫外線照射法)

- A: オゾン酸化(気液)反応装置(光照射用)
 - B: オゾン酸化(気液)反応装置(暗所)
 - C: オゾントラップ(ガス洗浄用の小型エアーストーン)
 - a, b: 5%NaOH 水溶液
 - c: 5%KI (0.5g 可用性でんぷん含) 水溶液
- 吸引用のアスピレーター: 水流ポンプで, 気体が液体の中で穏やかに泡立つ程度の強さで吸引する。吸引力は任意)

は以下のことに注意が必要である。

- 1) 低圧水銀灯 (32W) は、紫外領域から近紫外領域 (254nm ~ 360nm 付近) にかけて、強い光を発する。水銀灯が点灯している間は、光源の光が目に入らないよう、発光部分をアルミホイール等で囲み込むなどの安全対策が必要である。
- 2) オゾンは、空気中の酸素分子の光励起によって生成する。湿度があまり高くない通常の条件であれば、外気 (空気) をそのまま紫外ランプに導入してもよいが、外気が高湿度の場合は、予め空気導入部に塩化カルシウム管 (脱水用) を装着しておく。
- 3) 酸化反応は、少量のオゾンを含む空気を試料溶液にバブリング (連続的な吹込・泡立) させて行う。オゾンガスと溶質との不均一な反応であり、アスピレーターの吸引量が反応効率に依存することになる。溶質の酸化の様子をうまく視認できるようにアスピレーターの吸引量を少な目にする。
- 4) 反応容器から出てくるガスには、未反応のオゾンが含まれているため、オゾントラップ (図3・C) を使ってオゾンを除去する。本実験の場合は、内径36mm 長さ約200mm の3本の大型のガラス管を用意し、その内部にオゾントラップ剤の入った溶液を入れ、バブリングによってオゾン除去している。図3・Cのa,bの2本は5% NaOH水溶液、cの1本は5% KI (でんぷんを含む) 溶液) で、オゾンはおよそ2本のNaOH水溶液で除去される。3本目のKI溶液は、ヨウ化物イオンの酸化によりヨウ素でんぷんの青色発色が起こらないことを確認する目的で装備している。
- 5) 図3・Aに示した装置は、光化学的なオゾン酸化、オゾン酸化に光が触媒の役割を有するような場合に用いられる。一方、図3・Bに示した装置は、暗所における着色物質のオゾン酸化に伴う色調変化 (速度論的扱) に利用する (視認法により追跡が可能である)。目的に応じて、装置の組合せを変えたり、取り外し・追加を行うなどの工夫を想定し装置が組み立てられている。

3. 植物色素のオゾン酸化

3-1. 試料の調整

植物に対するオゾンの影響を調べる目的で、シロツメクサの葉に含まれる植物色素のオゾン分解を行った。シロツメクサの葉に含まれる代表的な植物色素は、クロロフィルa、クロロフィルb、 β -カロチン、ルテインがあり、特にクロロフィルは四季を通して最も多く含まれる。

オゾン酸化反応のための試料溶液の調整を次のように行なった。

- 1) シロツメクサの葉2gを小型ミキサーで約20秒間細断し、これにメタノール200mLを加えた。葉に含まれる色素をメタノールで溶出しろ過する。
- 2) ろ液に無水 Na_2SO_4 を加え約1時間放置し、その後上澄み (透き通った緑色のメタノール溶液) を試料溶液とした。

図4に試料溶液 (シロツメクサ混合色素溶液) の可視吸収スペクトル (A) と蛍光スペクトル (B) を示す。

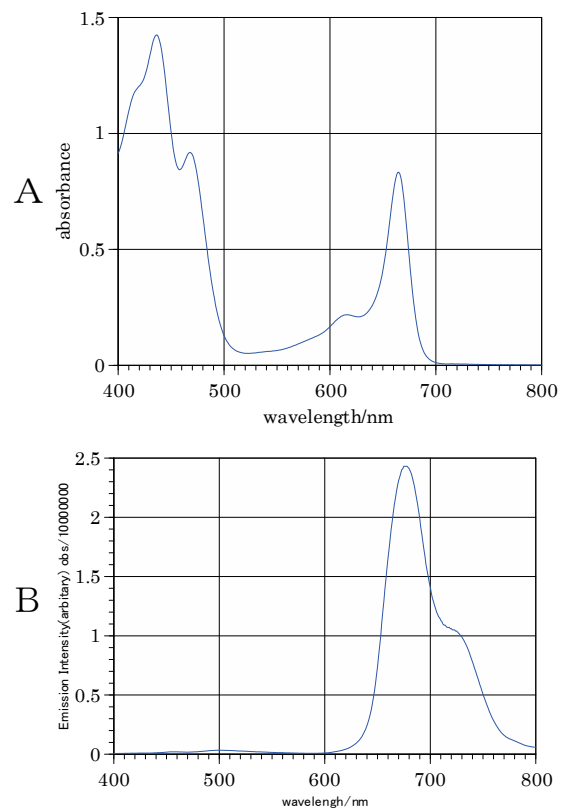


図4. シロツメクサ混合色素溶液 (メタノール) の可視吸収スペクトルと蛍光スペクトル
A: 可視吸収スペクトル
B: 蛍光スペクトル (Ex. 390nm)

試料溶液は、クロロフィルに由来する 665nm (λ_{\max}) の吸収(緑色)と 676nm の赤色蛍光(Emission λ_{\max})を示す。そこで、 $\lambda_{\max}=665\text{nm}$ の吸収強度をモニターし、オゾンによる色素の分解の進行を調べた。

3-2. 酸化に伴う吸収スペクトル変化

3-1 で調整した緑色のメタノール溶液について、図3に示す反応装置を用いてオゾン酸化を行い、分解過程を可視吸収スペクトル測定で追跡した。図5・Aは、

図3に示す装置のBとCを接続し、暗所でオゾン酸化の進行の様子を測定したものである。一方、図5・Bは、図3に示す装置のAとCを接続し、光照射下でのオゾン酸化の進行の様子を測定したものである。いずれの場合も、反応の経過は、反応装置部に取り付けた注射器で反応溶液を定期的に5mLずつ吸い取り、可視吸収スペクトルの測定を行った。

図5のAとBから、反応開始後数分間で、溶液の緑色の退色が観測された。クロロフィルがオゾンにより素早く分解されることが分かる。

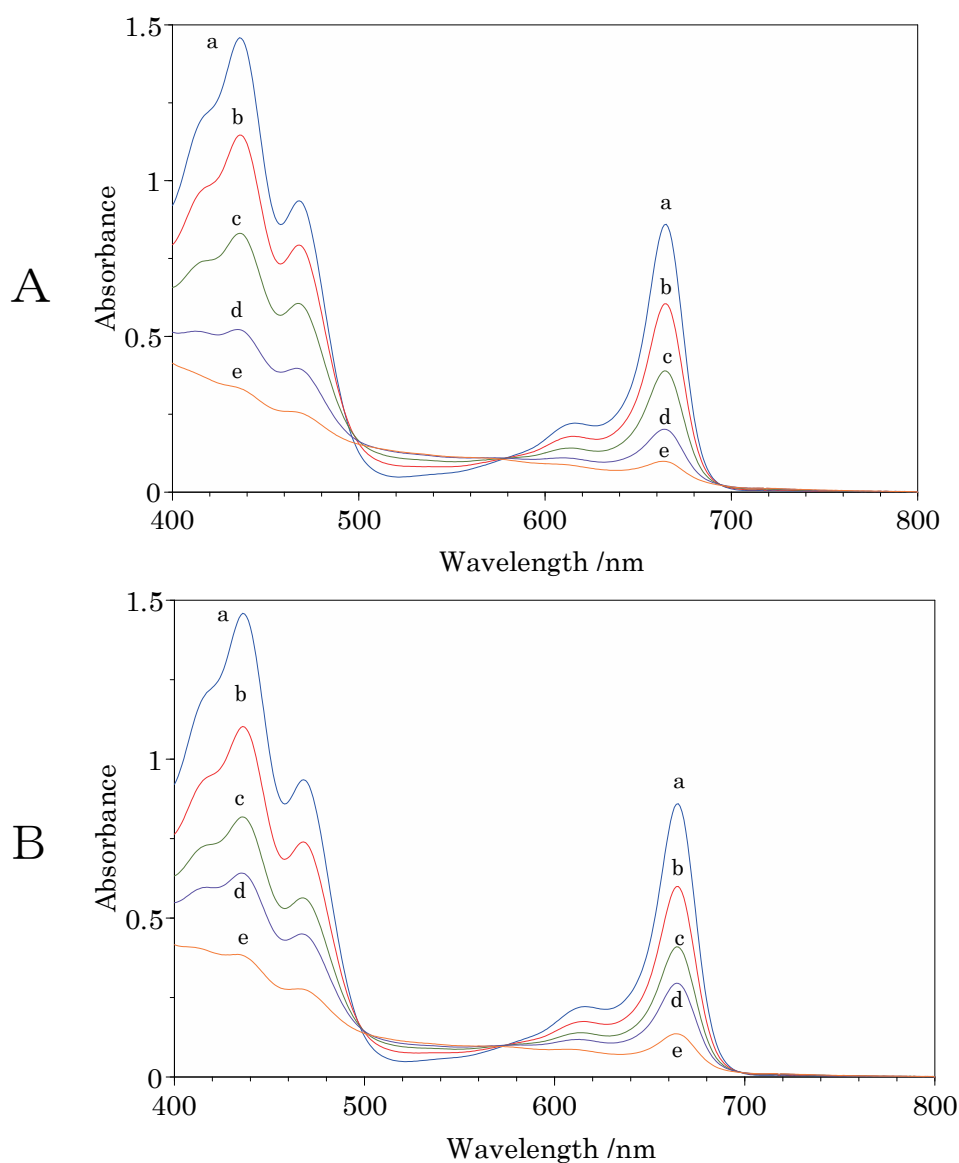


図5. 植物色素(クロロフィル)のオゾン酸化に伴う可視吸収スペクトル変化

試料: シロツメクサ葉(2g/200mL CH₃OH)、

A: 暗所におけるオゾン酸化反応(装置: 図3B+C)、

B: 光照射時のオゾン酸化反応(装置: 図3A+C)

オゾンのパブリング: a: 開始前、b:0.5分後、c: 1分後、d:1.5分後、e:2分後

クロロフィルのオゾン酸化については、クロロフィルの中心環骨であるポルフィリン環（環式のテトラピロール環（可視吸収の原因））がオゾンにより開裂し、緑色が退色していくことによる。図5のAとBを比較して分かるように、退色の時間変化がよく類似しており、オゾン分解に及ぼす光効果は観測されていない。しかし、クロロフィルは植物光合成に不可欠な可視感光化合物であり、紫外線で分解しやすい物質である。クロロフィルのメタノール溶液を図3・Aの反応容器に入れ、オゾンを導入しない条件で、溶液への紫外線照射を行い、その時間変化を追跡した（図6）。図6から分かるように、照射時間経過に伴い溶液の緑色が徐々に退色していく。図6に示す光によるクロロフィル分解の時間経過と、図5・Aに示す暗所でのオゾン酸化の時間経過を比べると、溶液色（緑）が十分退色するまで、紫外線照射の場合は30分以上（図6e）かかるが、暗所オゾン酸化の場合は数分（せいぜい5分以内の実験）で無色化する（図5e）。クロロフィルのオゾン酸化は光分解よりはるかに素早く起こることが確かめられた。

4. さいごに

視認性を重視したサイエンス教材の開発研究の一環で、オゾンの発生と性質に関する実験方法として、学校での教卓演示用実験としての利用について解説した。視認性を重視する教材開発の立場から、オゾンを扱った教材の特徴を次のようにまとめられる。

- 1) オゾン発生は、専用の発生装置を用いるのではなく、光照射実験に使われる一般的な低圧水銀灯（32W）や、真空硝子封管のもれ（ピンホール）検査に使用するテスラーコイルを利用している。実験で使用する気流中のオゾン量は、使用する低圧水銀灯とテスラーコイル（出力W）の使用基準を満たす範囲内の量である。³⁾
- 2) 教卓演示の実験時間はおよそ30分程度で、その間のオゾン発生量は少量である。反応後に残った過剰分のオゾンは、アルカリトラップによりほぼ完全に除去でき、実験の安全性は保たれている。
- 3) 実験装置は、視認・視覚観察のねらいに応じて選択できる。実験パーツ〔オゾン発生装置、空気乾燥装置、反応容器（暗反応と明反応）、溶媒（種類と量）、溶液の抽出器、恒温槽（温度変化用）、オゾン

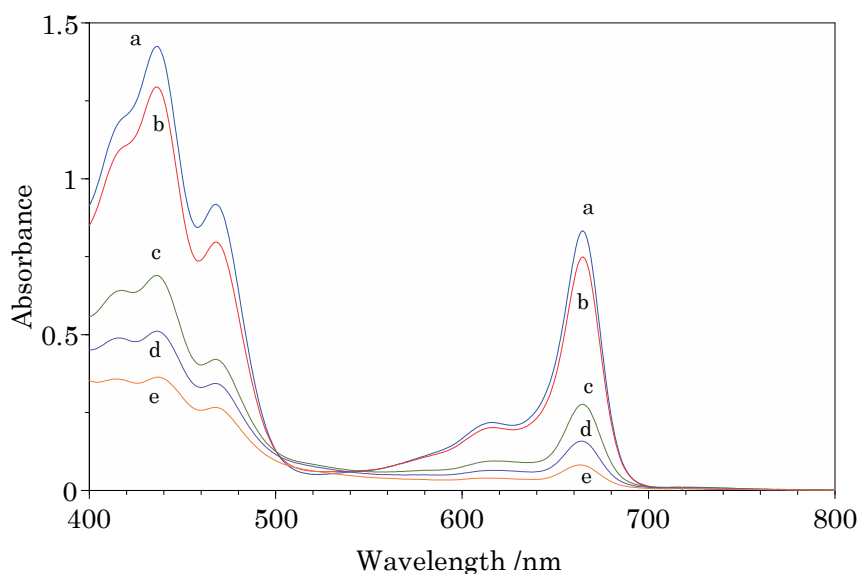


図6. クロロフィルの光分解
窒素ガス置換後のメタノール溶液への紫外線照射で観測される可視吸収スペクトル
光照射装置：図3A、a: 光照射前、b: 光照射 8 分後、c: 光照射 14 分後、
d: 光照射 25 分後、e: 光照射 35 分後

の除去装置]の組合せによって、ねらい・目的に合致した実験装置を組み立てられる。学習者の試行・検証に学習者自身の工夫を生かせる体験型実験教材となっている。

脚注

- 1) この研究は環境教育及び環境科学実験教材の開発の一環で行ったものである。シリーズの研究として、三品佳子・加藤慎也・村松隆，2015，視認性を重視したサイエンス教材の開発(1)－二酸化炭素の発生と性質に関する実験，宮城教育大学環境教育研究紀要，第17巻，pp.73-80.
- 2) オゾンを用いた環境学習用の実験教材・学習教材例として次のようなものがある。松原静郎，グリーンケミストリーに関する学習教材・実験教材，2004，国立教育政策研究所研究成果アーカイブ。岩田久道・後藤顕一・新実験化学研究会，2011，魅せる化学の実験授業－高等学校化学基礎編－，東洋館出版社。
- 3) オゾン濃度のガイドライン：a) 高濃度オゾン利用研究専門委員会（経済産業省），2005，オゾン利用に関する安全管理基準。b) 日本産業衛生学会，2015，許容濃度の勧告，産業衛生学雑誌（産衛誌），57，pp.146-217.