

分光光度計を用いた卵殻膜による水溶液中溶質の吸着解析

石川県立金沢泉丘高等学校理数科

沖野 諒 北野 宏史 小林 実瑚都 高田 理玖 藤本 笑美

要旨

有害物質の吸着剤として、表面に微細な網目構造を持つ鶏卵の卵殻膜に注目する。卵殻膜の吸着能力を評価するため、インク溶液 50 mL に卵殻膜を投入し水中で溶質を吸着する実験を行う。吸着前後の溶液の吸光度を計測、比較することで溶液の濃度変化を捉える。この際、吸着時間、卵殻膜の質量の二点をそれぞれ変更することによる吸着量の変化を調べ、定式化を試みる。また、インク分子を吸着したあとの卵殻膜の様子を調べ、卵殻膜が物質を吸着するメカニズムについて考察する。

1. 研究背景・目的

今日までに、ホルムアルデヒドやアスベストなどの人体に有害な物質が防腐剤や建材として公共施設や一般住宅で活用されてきた。ホルムアルデヒドはシックハウス症候群の主な原因物質として有名であり、法規制の対象である。アスベストによる中皮腫の健康被害は使用禁止後の現在も続いている。また、発展途上国では急速な工業化による公害が懸念されており、実際にその被害が多く発生している。しかし、これらの問題を安価に解決する方法は現在、実用化されていない。そこで我々は、この問題を解決するために卵殻膜に注目した。

卵はその手軽さと栄養価の高さから世界中で人気の食材であり、入手が容易である一方で、卵殻膜の有効活用はあまり進んでいない。

卵殻膜とは主にコラーゲンでできた厚さ約 50 μm の、卵殻の内側に張り付いている膜であり、大きさ数 μm から数 10 μm の緻密な網目構造を持つ。我々は、この特徴的な構造を利用して化学物質を吸着する構造を開発し、有害物質に起因する健康被害に対処するだけでなく、卵殻膜の価値も高め、廃棄物を減らすことができる考えた。米子工業高等専門学校の先行研究によると、卵殻膜を含む石膏ボードによって空気中のホルムアルデヒドや煙を吸着し、濃度を大幅に減少させることが可能である。先行研究では空気中で吸着実験をしていたが、今回の我々の実験では濃度測定の手間も考慮し、水中での卵殻膜の物質吸着能力を測定することとした。

2. 研究手法

2-1. 共通の手順

精製水と赤色インク原液の体積比を 1000:1

として赤色インク液を調整し、赤色インク液 50 mL に卵殻膜をはがさずに卵殻を浸した。事前に予備実験を行い、卵殻を除いた場合と除かなかった場合で結果に差が無かったことから卵殻をはがさずに使用し、実験の効率化に努めた。なお、赤色インクの主成分はナフタレンジスルホン酸であった。ナフタレンジスルホン酸は分子量 288.3 で、水中では電離し陰イオンとして存在する。

2-2. 実験 A

2-1 の溶液を静置し、7 時間までは 30 分ごとに、その後は 16 時間後、21 時間後、24 時間後に回収した。投入する卵殻膜の質量は一律で 6.5 g (誤差 ± 0.05 g) とした。液体の蒸発による濃度変化や異物の混入を防ぐためビーカーはパラフィン紙で密閉した。実験中の温度変動による影響をなくすため、また、卵殻膜の腐敗による性質の変化を防ぐため、ビーカーは冷蔵庫(庫内温度約 5 $^{\circ}\text{C}$)で保管した。

2-3. 実験 B

2-1 において投入する卵殻膜の質量を、1.0 g、2.0 g、3.0 g、4.0 g、8.0 g、10.0 g、15.0 g、20.0 g に変えて行った。コントロールとして卵殻膜を加えないものも用意した。卵殻膜を浸す時間は 48 時間とした。パラフィン紙や冷蔵庫などの処理も実験 A と同様に行った。

2-4. 計測

実験 A、B の両方において、分光光度計 (SHIMAZU 製 UVmini-1240) を用いて、卵殻膜を入れる前後の溶液の色の濃さを吸光度として数値化し、卵殻膜が吸着した溶質の量を調べた。なお、同一の溶質、厚みでは吸光度は濃度に比例するため吸光度で評価した。

2-5. 実験 C

2-1 の溶液に 48 時間浸し、溶質を吸着させ

た卵殻膜 6.5 g を取り出した後に、蒸留水 50 mL に 72 時間浸し、蒸留水の色の変化を観察した。これは、一度吸着されたインク分子が吸着剤から離れる、つまり脱着が起こるかを確かめるために行った。卵殻膜を取り出したときのインク液の吸光度は 1.603 と、1.586 であった。

3. 仮説

3-1. 実験 A

卵殻膜の質量が有限であるため、時間を横軸、吸着量を縦軸とするグラフは上に凸の増加グラフになり、吸着量は収束すると考えた。

3-2. 実験 B

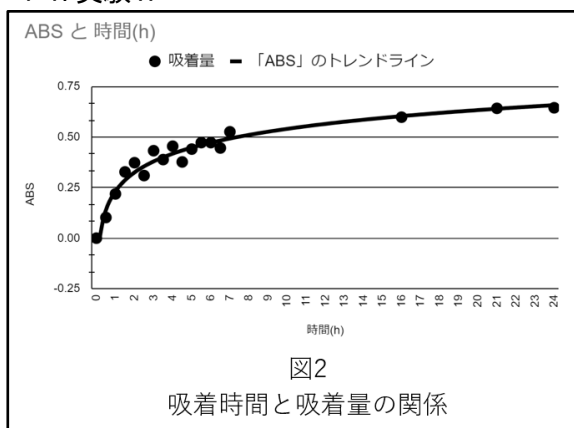
卵殻膜の質量の増加に比例して、吸着できる面の大きさが増加するため、卵殻膜が吸着できる溶質の量は増加すると考えた。

3-3. 実験 C

卵殻膜は一度吸着した物質を保持し、離さないと予想した。

4. 結果

4-1. 実験 A



吸光度は、ピーク値(波長 515.0 nm~516.5 nm の範囲内)の値である。図 1 の縦軸は吸着前の溶液の濃度から各吸着時間の溶液の濃度を引いた値であり、実験開始時からの吸光度の減少幅を示している。すなわち、卵殻膜によるインク分子の吸着量を示している。時間経過とともに吸着量は増加した。しかし、実験終了時の溶液の吸光度は実験開始時の吸光度の 1/2 より大きかった。なお、グラフ中にプロットされている値は、各時間における実験後の吸光度の値の平均値をとったものである。また、0 時間のときの吸光度は実験開始時の溶液の吸光度である。



実験前後の溶液の様子は写真 1 の通りである。肉眼でも、吸着後の溶液のほうが色が薄くなっていることが確認できる。

4-2. 実験 B

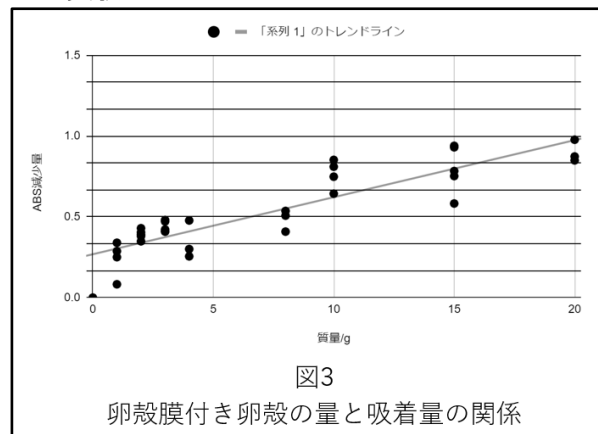


図 2 より、卵殻膜の量と ABS の減少量の間には明確な正の相関関係があるが、各データのばらつきが大きかったため、卵殻膜量と吸着量の具体的な関係は分からなかった。卵殻膜を 10 g 以上使用した実験系では、実験終了時の溶液の吸光度は開始時のものの 1/2 未満の物が観察された。卵殻膜を投入する前の初期値は、0 g として扱った。

4-3. 実験 C

一度インクを吸着させた卵殻膜を 72 時間浸した蒸留水は薄い赤色に染まった。分光光度計で吸光度を測定したところ、0.315 と 0.414 であった。



図4
インク吸着後の卵殻膜

5. 考察

5-1. 実験 A

グラフの横軸が吸着時間、縦軸が吸光度の減少幅であるため、グラフの傾きは吸着の速さを示している。実験開始直後は傾きが非常に大きく吸着の速さが最も大きい、実験開始後1時間から3時間ほどで吸着の速さは急速に小さくなる。その後緩やかに傾きが減っていき、24時間が経過したときには傾きがほぼ0であることから吸着は止まっていたと考えられる。

卵殻膜の網目構造はインクの分子をちょうど吸着できる大きさであると思われる、この網目がインクの分子で埋まってしまうと吸着できなくなるのだと考察した。

吸着の速度が急激に低下したのは、網目が埋まるにつれて、熱運動して卵殻膜に衝突するインク分子がちょうど空いた網目に当たる確率が小さくなるため、また、吸着の進行に伴い溶液の濃度が低下していき、卵殻膜に衝突するインク分子の数自体が減少するためだと考えられる。

実験終了時の吸光度が開始時の半分より高かったのは、今回使用したインクの量に対して卵殻膜の量が少なかったためすべて吸着する前に卵殻膜が吸着できる量の限界に達したからだと考えられる。

5-2. 実験 B

10 g以上の卵殻膜付き卵殻を使用したとき実験終了時の吸光度が開始時の半分未満になったことは、実験 Aでの、今回使用したイン

クの量に対して卵殻膜の量が少なかったという考察を裏付けている。実験 Aで使用した卵殻膜つき卵殻の質量は6.5 gであったので、実験 Aでの最終的な吸光度とも一致する。

卵殻膜の質量の増加に対して、吸着量の増加は小さく、直線的な増加ではなかった。

今回の実験では卵殻膜の量に関わらず使用するインク液の量や濃度は一定であったため、実験終了間際には大きな溶液濃度差が生じている。その差が吸着の速さだけでなく最終的な吸着量に影響している可能性も考えられる。

より正確な結果を得るには、卵殻膜に対して多量のインク溶液を使用して実験終了時の濃度差が無視できるほど小さくなるようにし、卵殻膜が吸着したインク分子の数を直接計測する方法を考案する必要がある。

5-3. 実験 C

吸光度の変化から、卵殻膜から蒸留水にインクが溶け出していたと判断される。つまり、一度吸着されたインク分子が卵殻膜から離れる脱着が起こっていたと考えられる。

物体表面に別の物質が吸着される時、その原理には化学吸着、物理吸着、静電吸着がある。化学吸着の場合、吸着剤と吸着される物質との間で化学反応を起こし結合する。物理吸着の場合、網目や多孔質構造の表面にファンデルワールス力によって結合する。静電吸着は、吸着剤と吸着される物質の電荷が異なる時、静電的な引力によって形成される。今回は卵殻膜が蒸留水中に一度吸着したインク分子を放出したことから、化学的な強固な結合は形成されていないと考えられる。また、卵殻膜の主成分はコラーゲンであり、主な構成要素のアミノ酸であるグリシンやプロリンは水中で中性のアミノ酸であり、正電荷とも負電荷ともいえない。ただし、アミノ酸は分子自体に極性を持つので、静電吸着も一部形成していると思われる。卵殻膜の吸着原理は、基本的に網目構造による物理吸着であると考えられる。

6. 追実験

吸着の原理を確認するため、吸着質を変えて、複数の追実験を行った。また、実験結果のばらつきを減らすため、卵殻を解剖はさみで切り、卵殻と卵殻膜が分離しないようにして、卵殻の質量毎の卵殻膜の表面積の大きさに差がでないようにした。

6-1. メチレンブルー

本実験で使用した赤インクの主成分はナフトレンジルスルホン酸であるが純度が明確でな

かったため、純粋なものが入手できるメチレンブルーを使用した。メチレンブルーの青色コロイドは正電荷を持つ。また、メチレンブルーも鮮やかに発色する分子であるため、吸光度による測定に適している。



図5
メチレンブルー水溶液

6-2. 硫酸銅

ナフタレンジスルホン酸やメチレンブルーは分子量 100 を超える大きな分子である。これに対応して、より大きき小さい吸着質として銅イオンを含み、濃度が色濃度の変化として表われる硫酸銅水溶液を使用した。

7. 追実験手法

卵殻膜つき卵殻 6.5 g を、メチレンブルー水溶液 (0.01 g/L、吸光度 1.614) 50 mL と、硫酸銅水溶液 (0.1 mol/L、吸光度 1.420) 50 mL にそれぞれ投入し、48 時間後に両方の溶液の吸光度を計測、比較した。

また、弱酸性である硫酸銅水溶液と、炭酸カルシウムを主成分とする卵殻が反応する可能性を考慮し、6.5 g の卵殻膜付き卵殻から、卵殻膜を取り除いたものを同様の硫酸銅水溶液に 48 時間つけ、吸光度を計測、比較した。

8. 追実験結果

8-1. メチレンブルー

実験前は 16.14 であったメチレンブルー溶液の吸光度は、0.445 まで減少した。



図6

メチレンブルーを吸着した卵殻膜

8-2. 硫酸銅 (殻付き)

実験前は 1.420 であった硫酸銅水溶液の吸光度は 1.367 に変化した。

8-3. 硫酸銅 (殻なし)

8-2 と同じく、実験前は 1.420 であった硫酸銅水溶液の吸光度は、1.369 まで減少した。

9. 追加実験考察

8-2、8-3 より、卵殻付きの卵殻膜と卵殻なしの卵殻膜をそれぞれ投入した硫酸銅水溶液の実験後の吸光度は 1.367、1.369 とほとんど差が見られなかった。

また、気体が発生するなどの、卵殻が硫酸銅水溶液と反応する様子は目視では確認できなかった。これらのことから、硫酸銅水溶液と、炭酸カルシウム、つまり卵殻との反応は全く、またはほとんど発生していないであろうと考えられる。また、このため卵殻は硫酸銅水溶液の吸着に干渉しないと考えられる。

8-1、8-2 より、メチレンブルー水溶液の吸光度が 1.614 から 0.445 と減少した。溶液中の約 73 % のメチレンブルーが卵殻膜によって吸着された。ナフタレンジスルホン酸を用いた実験では最も吸光度が減少したのは 20 g の卵殻膜を使用したときで、1.485 から 0.507 へと減少した。吸着されたのはおよそ 65 % であるから、卵殻膜量の差も考慮するとメチレンブルーのほうがはるかによく吸着されたと言える。

一方、硫酸銅水溶液の吸光度は 1.420 から 1.367 へと減少したのみで、溶液中の約 3 % の硫酸銅しか吸着されていない。

このことから、硫酸銅は卵殻膜が吸着するのに適さない物質であろうと考えられる。

メチレンブルーの分子量は 319.85 であり、ナフタレンジスルホン酸の分子量 280.3 と比

較的に近い。一方で銅イオンは式量 63.5 であり、水中でテトラアクア銅(II)イオンを形成していたとしても、実験した中で最も小さい吸着質である。メチレンブルーとナフタレンジスルホン酸の分子量には極端な差はないので、この二者の吸着のされやすさの違いは電荷によるものだと推測される。また、メチレンブルーと銅イオンは両方とも正電荷を持つので、実験結果の違いは粒子の大きさの違いによるものと思われる。

⑥後飯塚由香里. 高等学校の教材としての色素.https://www.jstage.jst.go.jp/article/akyoshi/65/7/65_348/_pdf (2017-8-9 更新)

10. 今後の課題

今回の実験では温度や溶液の初期濃度を一定にして行ったが、温度や溶液の濃度を変えて実験を行い、溶質の量と卵殻膜の量の組み合わせも増やして調べ、各条件の関係から吸着量や吸着速度を表せるような関係式を見つけることが今後の課題である。また、大きさ、極性、電荷が異なる溶質を使用したり、異なる動物の卵殻膜を用いたりして実験を行い、吸着の度合いの違いから、卵殻膜による吸着のメカニズムを確定することと、吸着しやすい吸着質、より優れた吸着剤を探すことを目指していきたい。そのうえで、卵殻膜が溶液中の溶質を吸着する現象を、昨今のマイクロプラスチック問題に応用し、活用する方法を考察していきたい。

11. 参考文献

①公益財団法人東レ科学振興会(2020). 令和元年度東レ理科教育賞受賞作品集(第 51 回)卵殻を活用した機能性材料の開発.

<https://www.toray-sf.or.jp/awards/education/pdf/R01-05Tanifuji.pdf>, (2020-6-19 更新)

②安部郁夫. 吸着の化学. オレオサイエンス. 2002, 第 2 巻, 第 5 号, p37-43. https://www.jstage.jst.go.jp/article/oleoscience/2/5/2_275/_pdf, (2012-3-17 更新)

③ウィキペディア.” 吸光度”. Wikipedia. 2021-03-18. <https://ja.wikipedia.org/wiki/%E5%90%B8%E5%85%89%E5%BA%A6> (参照 2021-11-10)

④ウィキペディア.” 吸着等温式”. Wikipedia. 2021-05-30. <https://ja.wikipedia.org/wiki/%E5%90%B8%E7%9D%80%E7%AD%89%E6%B8%A9%E5%BC%8F>, (参照 2021-11-10)

⑤Chemical Book. https://www.chemicalbook.com/ProductIndex_JP.aspx, (参照 2022-2-9)