

REHSE「高校生による環境安全とリスクに関する自主研究活動支援事業」

2019年度 研究活動報告書

「大気汚染の原因と性質を探る」—窒素酸化物と水との反応—

国立大学法人 奈良女子大学附属中等教育学校
サイエンス研究会化学班

1. 研究の背景

大気汚染物質である窒素酸化物 NO_x や硫黄酸化物 SO_x 、光化学オキシダントなどは、呼吸器の傷害や目や皮膚の刺激など人体に影響を与える。また、 NO_x や SO_x は酸性雨の原因にもなっているため、これらの大気汚染物質は国により環境基準が設けられている。今日の日本では、対策により大気中の汚染物質の量は減少しているが(右図)¹⁾、海外では汚染に悩まされている地域も多い。私たちは身近な環境である「大気」について関心を持ち、大気汚染物質の化学的性質について、実験を通じて知りたいと思った。

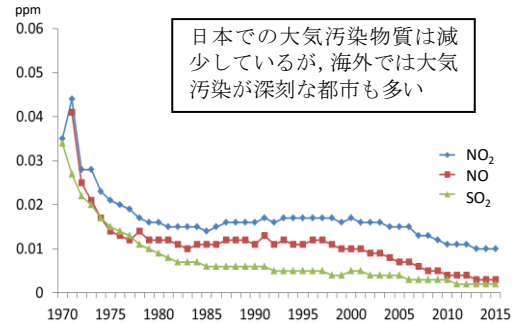


図. 日本の大気汚染物質の経年変化

環境省「大気環境モニタリング実施結果」より作成

2. 研究の目的

銅と硝酸との反応により生じる窒素酸化物について、その化学的性質を実験により確かめること。窒素酸化物が水に溶ける反応は、大気中の酸性雨の生成にも関連しているため、実験室で酸性雨生成の再現実験を行い、大気汚染メカニズムについて考える。

3. 活動の内容

<出前講義>

①日時：令和元年11月1日(金)16:20~19:00

場所：奈良女子大学G棟(奈良市)

講義題目：「サイエンス・オープンラボ」

講師：三方 裕司先生(奈良女子大学大学院自然科学系教授)ほか4名、
学部学生(化学コース2, 3回生)9名

参加：サイエンス研究会化学班 18名

内容：「光る化学」(ルミノール発光の実験)、「色の形」(異なる色が見える仕組みをイオンや分子から考える)について、実験をしながら現象や反応仕組みについて学習した。



②日時：令和2年1月27日(月)10:00~12:00【実施予定】

場所：大阪大学蛋白質研究所(大阪府吹田市)

講義題目：「タンパク質の性質」

講師：栗栖 源嗣先生(大阪大学蛋白質研究所教授)

参加：サイエンス研究会化学班 12名

内容：「タンパク質の性質」の受講、研究室見学、X線結晶構造解析装置や核磁気共鳴装置の見学。

<見学>

①日時：令和2年1月8日(水)

「奈良地方気象台露場の見学」

場所：奈良地方気象台・露場(奈良市)



目的：大気汚染の研究にも関係する気温・湿度・降水量・積雪の深さなどを測定する露場を実際に見学し、気象測定について理解を深めた。

②日時：令和2年1月27日(月)14:00~16:00【実施予定】

場所：三共三菱製薬史料館、くすりの道修町資料館（大阪市）

目的：日本の医薬品産業の歴史について学ぶため。また、日本の製薬会社の取組について学ぶため。

<その他の活動>

①日時：令和元年7月17日(水)

「日経ウーマノミクス Be Ambitious! 夢に向かって決意の瞬間」

場所：ハービス OSAKA ハービスホール（大阪市）

目的：日経ウーマノミクス「Be Ambitious! 夢に向かって決意の瞬間」座談会で発表し、大学や企業ブースを見学した。「大学受験とは何か」「大学入学後にすべきこと」などについて議論した。「高校生グループディスカッション」には本校生徒が5名参加し、それぞれ企業の女性研究者の方と一緒に提言を作り、ステージで発表した。



②日時：令和元年8月7日(水)、8日(木)

「令和元年度スーパーサイエンスハイスクール生徒研究発表会」

場所：神戸国際展示場（神戸市）

目的：全国のSSH指定校の生徒がどのような研究を行っているのかを聴いて、自分の研究に活かしたり、刺激を受けたりするため。



③日時：令和元年11月2日(土)10:30~16:30

「けいはんな情報通信フェア2019」「まほろばけいはんなサイエンスフェスティバル」

場所：けいはんなプラザ(京都府相楽郡精華町)

目的：けいはんな学園都市にある研究機関、企業、大学の研究活動や先端の研究成果の発表を見学することで、自分の研究に活かしたり、刺激を受けたりするため。サイエンス研究会化学班の別のグループが研究発表を行った。



④日時：令和元年12月14日(土)13:00~16:30

「集まれ！理系女子 女子生徒による科学研究発表交流会 関西大会」

場所：奈良女子大学記念館(奈良市)

目的：本校が主催する研究発表交流大会に参加した。全国の20校の生徒120名が参加して、各校のポスター発表と研究課題別のワークショップが行われた。他校の人たちと科学研究の交流ができたので、今後の自分の研究に活かしていきたい。



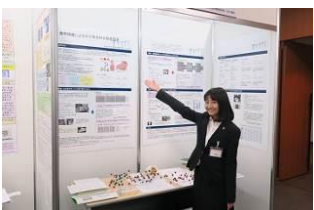
⑤日時：令和元年12月22日(日)~24日(火)

場所：日本科学未来館（東京都台東区）

大会名：第63回日本学生科学賞中央最終審査

「食物繊維による合成着色料の吸着阻害」

内容：昨年度のREHSE研究について、さらに研究を進めて日本学生科学賞奈良県審査に出品した。県審査では最優秀賞を受賞し、奈良県代表として全国審査に推薦された。各都道府県大会から推薦された研究（中学138、高校136作品）より、中央予備審査を通過した中学・高校各20作品が中央最終審査を受けた。入選1等を受賞した。



4. 研究の成果

4. 1. 大気汚染物質である窒素酸化物の性質についての実験

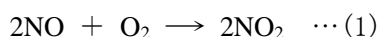
銅に希硝酸を加えると、水に溶けにくい無色気体の一酸化窒素 NO が生成する。NO は酸素 O₂ とすぐに反応し、水に溶けやすい赤褐色気体の二酸化窒素 NO₂ になる。これらの窒素酸化物は、水に溶けると硝酸となり、酸性雨の原因となるようだ。

水上置換法でメスシリンダー内に捕集した NO に、体積比が NO : O₂ = 2 : 1 となるように O₂ を加え、さらに水に触れさせると、メスシリンダー内には気体が残った。NO はすべて NO₂ となり、生じた NO₂ はすべて水に溶けると思っていたが、その通りにならなかった。そこで、NO と O₂ の反応 (実験 1)、NO₂ と水との反応 (実験 2~4) を行い、反応後の混合気体の体積変化や水に溶けて生じたイオンの量から、どのような反応が起こっているのか検討することにした。実験 1~3 は、文献²⁾を参考に実験した。

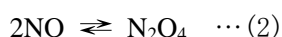
実験 1 : 注射器内での NO と O₂ の反応

室温 (22.0℃) で、100 mL の NO が入った注射器 A と 100 mL の O₂ が入った注射器 B をつないだ。注射器 A に注射器 B から O₂ を 10 mL ずつ注入し、その都度注射器 A の目盛りを読んだ。

NO は O₂ と反応し、赤褐色気体の NO₂ になる。



また、NO₂ は無色気体の N₂O₄ と平衡状態にある。



実験結果より、グラフは 2 つの直線からなっていた (図 2)。グラフの交点から、O₂ を 46.0 mL 加えたときに NO が過不足なく反応することが分かった。理論値の 50 mL からのずれは、注射器 A 内の不純物 (おそらく空気中の窒素) と考えた。また、過不足なく反応したとき、注射器 A の体積が 60.5 mL と求められた。これは、NO₂ のうち 80% が N₂O₄ になっていることを表し、この割合は文献値³⁾と一致した。

実験 2 : NO に O₂ を加えたあと、水に溶かしたときの体積

50 mL の NO が入った注射器 C に、注射器 D から O₂ を 10 mL を加え、注射器 C の体積が一定になったあと注射器の目盛りを読んだ。次に注射器 D をはずし、別の注射器を用いて注射器 C に 20 mL の純水を入れ、よく振ってから注射器 C の目盛りを読んだ。注射器 D 内の O₂ を、15, 20, 25 mL に変えて、同様の操作を行った。

NO が過剰に存在するので、加えた O₂ は必ず消費され NO₂ になる (図 3 ●)。式 (1) より、O₂ の 2 倍の体積の NO が反応し NO₂ が生成する。生成した NO₂ は H₂O と反応し、硝酸 HNO₃ と亜硝酸 HNO₂ を生じる (高校化学の教科書に記載されている)。



これより、図 3 中の (---) のように体積は減少すると考えられるが、実際の減少はさらに大きかった (図 3 の◇)。

無機化学の専門書^{4,5)}には、式 (3) で生じた HNO₂ は温度が高いと不安定で分解するとある。

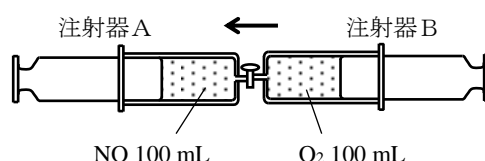


図 1. 注射器内での NO と O₂ の反応

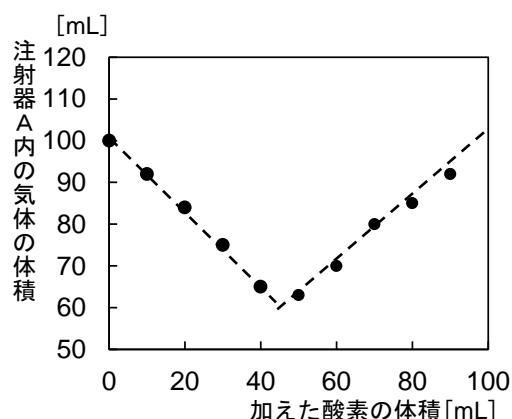


図 2. 注射器内での NO と O₂ の反応

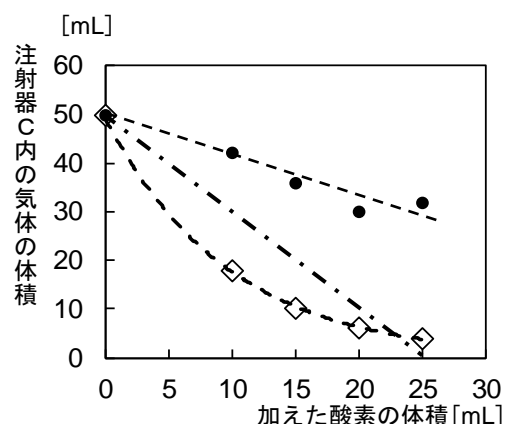
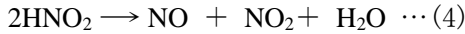


図 3. NO に O₂ を加えた (●) あと、水に溶かしたとき (◇) の体積



式(3), (4)をまとめると



となるが, 実験2では式(5)の反応のみが起こっているわけではないことが分かった。

実験3：水中でO₂にNOを加えたときの体積

100 mL のメスシリンダーに O₂ を 40 mL 入れ, これに注射器を用いて NO を 10 mL 入れた。メスシリンダーを揺らして水槽の水を気体に触れさせ, メスシリンダー内の気体の体積を測定した。NO を 10 mL ずつ加え, 同様の操作を行った (図4)。

グラフより2つの直線が見られた(図5)。グラフの交点から, NO と O₂ の反応は, 62 : 40 ≒ 3 : 2 (体積比) であった。これより, 式(1)~(5)以外の反応が関与していることが考えられる。

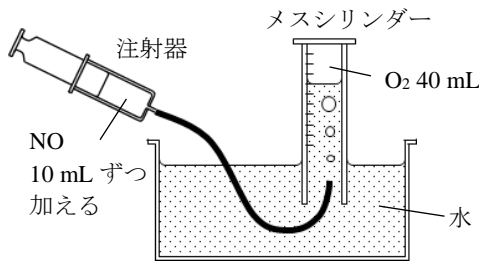


図4. 水上でO₂にNOを加えたときの体積

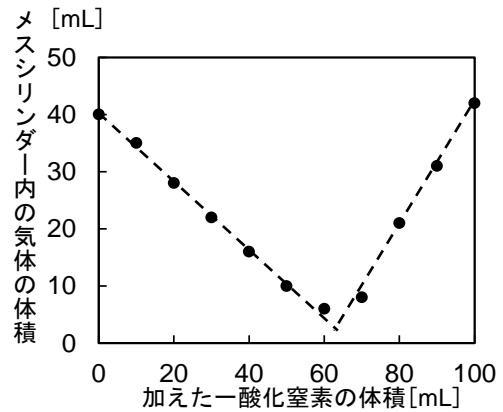
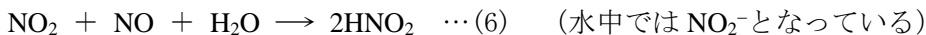


図5. 水中でO₂にNOを加えたときの体積

実験4：NO₂を水に溶かしたときの水中の硝酸イオンNO₃⁻と亜硝酸イオンNO₂⁻の定量

実験2, 3の結果より, NO₂とH₂Oの反応は, 式(5)だけではなく



のように, NO や未反応の O₂ も関与していると考えられる。文献⁶⁾によると, この反応は大気中の酸性雨の生成に関係した式である。そこで, 実験4では生成したNO₂を水に溶かしたときの水溶液内に存在するNO₃⁻とNO₂⁻の量(存在比)を調べることにした。これより, 上の式(6), (7)の反応がどの程度起こっているのか見積もることができる。

100 mL の NO が入った注射器Eに, 注射器Fから25 mL の O₂ を加え, 生じたNO₂ (理論上は50 mL 生成)と50 mL の未反応NOの混合気体に, 別の注射器から50 mL の純水を入れ, よく振ってから液体の体積と気体の体積を注射器の目盛りから読み取った。次にNO₂⁻のみとNO₃⁻+NO₂⁻の合計量の濃度が分かる半定量試験紙(メルク MQuant)をそれぞれ用意し, 注射器E内の液体を125倍に希釈して濃度測定した。

半定量試験紙から求めたNO₃⁻とNO₂⁻の生成量を式(6), (7)代入した。これより求めた未反応のNOの体積は, 1.71×10⁻²molとなり, 反応式から計算した値(理論値: 1.90×10⁻²mol)と比べて近い値となった。研究は途中であり, 条件を変えて繰り返し実験を行っているところである。

なお, 半定量試験紙の代わりに, スルファニルアミドとN-ナフチルエチレンジアミンからなるザルツマン試薬を用いて発色させ, 別に求めた検量線により溶液中のNO₃⁻とNO₂⁻の量を精度よく求めようと実験を試したが, 溶液中のNO₂⁻が不安定なためか, 再現性のない実験結果になった。

4. 2. 地域の大気環境の現状や対策について

大気汚染物質の反応について, 実験だけではなくその背景となっている地域の大气汚染の現状や対策

を知るために、環境白書、環境省や気象庁の web ページに掲載されるデータを用いて、日本の大気汚染の現状について、表やグラフにまとめた。今後、地域の大気環境の現状や対策についての情報を得て、日常生活や工場等、人工的に発生する大気汚染物質の適切な管理について学びたい。また、日本、東アジアや他の地域の大気環境についての情報を得て、地球全体の大気環境についての現状をまとめて、成果発表会で紹介したい。

5. 研究成果の発表

REHSE 研究の内容について、次の①、②で発表した。今後③の本校の公開研究会（対象は他校の先生方や教育関係者）の「サイエンス研究会成果発表」でも発表を行う予定。

①日時：令和元年9月21日(土)、22日(土)

発表の場：奈良女子大学附属中等教育学校「第75回学園祭」

発表題目：「サイエンス研究会活動報告」

発表形態：ポスター発表

発表者名：サイエンス研究会化学班部員



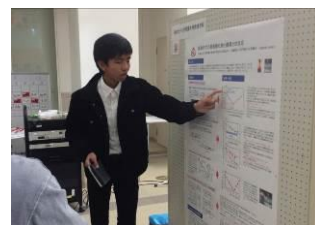
②日時：令和元年11月23日(土)

発表の場：SCI-TECH RESEARCH FORUM 2019

関西学院大学神戸三田キャンパス(兵庫県三田市)

発表題目：「容器内での窒素酸化物と酸素との反応」

発表形態：ポスター発表



③日時：令和2年2月14日(金)、15日(土)【予定】

発表の場：奈良女子大学附属中等教育学校「公開研究会」

発表題目：「サイエンス研究会研究成果発表」

発表形態：ポスター発表

6. 「環境安全とリスク」に関する意見と感想、今後の課題

二酸化窒素と水の反応について、化学の教科書で紹介されている反応式はとてもシンプルだが、大気関係の文献を調べるとその反応はとても複雑で、実際には様々な反応が起こっていることを知った。実際に実験してみると、やはり複数の反応が起こっていることが分かったが、量的関係についてすべてを詳しく調べることはできなかった。特に、窒素酸化物が水に溶けて硝酸イオンや亜硝酸イオンが生じる反応には温度依存性があること、亜硝酸イオンは不安定であるため実験を素早く行わなければならないことが分かった。

今回の酸性雨生成のモデル実験では、大気中で起こっている反応のすべてを表すことができない。しかし、化学物質に関する理解を深めることができ、大気環境問題に対する意識を高めることができた。今後は、窒素酸化物だけでなく、硫黄酸化物やオゾンについて、大気中でどのような反応が起こっているのかを確かめる実験も行ってみたい。

7. 参考文献

- 1) 環境省大気汚染状況, <https://www.env.go.jp/air/osen/> (2019.12.20 参照)
- 2) 西川友成, 化学と教育 1990, 38, 574.
- 3) 鈴木仁美, 窒素酸化物の事典, 丸善, 2008, p.109.
- 4) J. D. Lee, 浜口博訳, 基礎無機化学, 改訂版, 東京化学同人, 1979, pp.123-127.
- 5) 守永健一, 酸化と還元, 裳華房, 1972, pp.135-140.
- 6) 堀善夫, 鈴木伸, 大気環境学会誌 1984, 19, 93.