

# 過冷却現象についての研究

片桐 圭斗

下井 雄斗

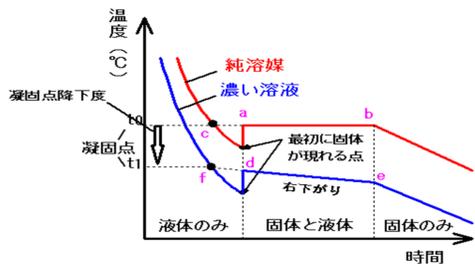
治郎丸 真昂

松下 侑樹

山口 健斗

指導 三澤 博 先生 小山 由美子 先生

## 過冷却現象について



水の過冷却現象とは温度が凝固点の0°C以下になっても固体の氷にならず、液体の状態にある現象。

## 研究の目的

- (1) 過冷却現象はどのようにして起こるのかそのメカニズムを解明する。
- (2) 過冷却現象を起こさないようにする方法、あるいは水の凍結を抑制する条件は何かを調べる。
- (3) 過冷却現象を利用して食物を劣化させないで凍結保存する方法は何かを探る。

## 過冷却の実験

### A 水の種類別水の量

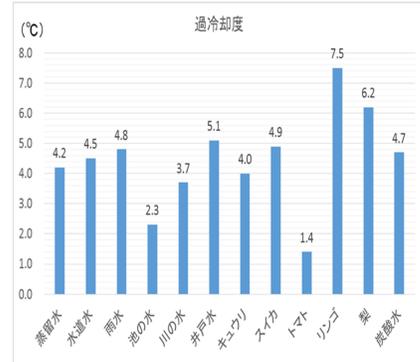
純水、水道水、水たまりの水、きゅうりの汁、スイカの汁、トマトの汁、なしの汁、雨水、地下水、池の水について、それぞれ過冷却度、生成した氷の結晶の種類、結晶の長さを調べた。

### 実験の方法

写真のように水槽の中に氷を入れ、寒剤として食塩を加えた。それぞれの種類の水(15mL)が入った試験管にサーモメーターを差し込み、氷の中に入れた。



## 実験の結果



水の種類	過冷却度	結晶の種類
蒸留水	4.2	針状
水道水	4.5	針状
雨水	4.8	シダ状
池の水	2.3	針状
川の水	3.7	針状
井戸水	5.1	シダ状
キュウリ	4.0	針状
スイカ	4.9	針状
トマト	1.4	針状
リンゴ	7.5	シダ状
梨	6.2	シダ状
炭酸水	4.7	シダ状

## 考察

- トマトのしぼり汁は最も過冷却度が小さかった。不純物が多くこれが微小凍結核になると考えられる。池の水も同様に不純物が関係しているものと考えられる。
- 果汁以外では、井戸水が最も過冷却度が大きかった。蒸留水を上回る結果には予想外で原因の特定は今のところ不明である。
- 雨水や炭酸水はほぼ過冷却度が同じであった。含まれている二酸化炭素が過冷却度を大きくしていると考えられる。
- 過冷却度が大きくなると結晶の種類が針状形からシダ状へと変化することが分かった。
- その分岐点の温度は-5°C付近で結晶の大きさも過冷却度が大きくなるほど小さくなる傾向を示した。
- リンゴや梨の果実のしぼり汁は他と比較して群を抜いて過冷却度が大きかった。これらの結果は共に糖度が高いため、過冷却度を大きくしているかもしれない。

## B 溶液の濃度別

### (1) 溶液の種類

- ショ糖、蟻酸について生成する結晶の成長速度、過冷却度、結晶の長さ、大きさを調べた。
- 酢酸ナトリウム、塩化ナトリウム、エチレングリコールについて過冷却度、結晶の長さを調べた。

\* 実験の方法についてはAと同様

## 実験の結果

ショ糖			蟻酸		
mol/L	過冷却度(°C)	結晶長(cm)	mol/L	過冷却度(°C)	結晶長(cm)
0.18	5.1	0.72	0.43	7.7	5.0
0.22	8.1	0.64	1.09	8.2	5.0
0.48	8.4	0.50	2.17	10.1	5.0
0.54	8.2	0.52	2.24	10.9	5.1
0.70	7.8	0.50	2.24	10.9	5.1
0.80	9.2	0.60	4.35	10.5	2.0

酢酸ナトリウム			塩化ナトリウム		
mol/L	過冷却度(°C)	結晶長(cm)	mol/L	過冷却度(°C)	結晶長(cm)
0.0	4.5	5.0	0.27	6.7	4.3
1.0	4.7	5.0	0.43	7.0	4.3
2.4	1.9	5.0	0.55	12.3	5.0

エチレングリコール		
mol/L	過冷却度(°C)	結晶長(cm)
0.18	4.9	4.8
0.36	3.8	5.0
0.54	6.8	5.1
0.90	5.6	5.3
1.26	7.2	5.3
1.80	8.3	4.8

## 実験の考察

- ショ糖については、質量モル濃度にかかわらず、過冷却度は9°C前後になった。
- 蟻酸については、過冷却度は質量モル濃度に比例して大きくなった。これは塩化ナトリウム、酢酸ナトリウムについても言える。ただしエチレングリコールは、一定濃度以上になると、過冷却度に差異はあまり見られなかった。
- 結晶化速度については、ショ糖、蟻酸とも、質量モル濃度に比例して遅くなった。濃度の大きい溶液は、明らかに水の結晶化を抑制し、邪魔していると考えられる。

## 仮説 I

◎水が過冷却現象を起こす原因は、水分子の水素結合ではないか。

## 検証実験

尿素(凝固点60.1°C)ナフタレン(凝固点80.5°C)シクロヘキサンとベンゼン試験管に15mLをとり氷の中に入れゆっくり冷やし凝固するまで温度変化を観察した。一方、尿素とナフタレンは加熱器具でいったん融解させ凝固するまでの温度を観察した。

## 実験の考察

- 仮説の通り、ほぼ予想通りの結果になった。しかしナフタレン、すなわち、分子結晶においては、水素結合をしないのに、過冷却現象がはっきりと現れた。ナフタレンは分子量が他の分子より大きいこと、分子の形がファンデルワールス力を働きにくくするような立体障害が生じているかなど、現在のところ解明できていない。実験サンプルの種類を多くして今後更に追及していく必要がある。

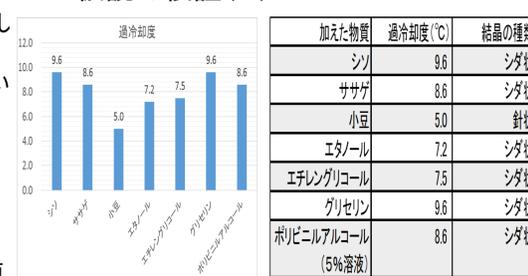
## 実験の結果

物質	分子間水素結合	凝固点(理論値)	凝固した温度
シクロヘキサン	なし	6.5	6.5
ベンゼン	なし	5.5	5.5
ナフタレン	なし	80.5	72.0
尿素	あり	60.1	55.5

## 仮説 II

(A) OH基のある物質が溶質になった物質は水の過冷却現象を押し進めている。  
(B) 溶液の濃度が大きいほど水分子同士の水素結合を抑制している。

## 仮説の検証(A)



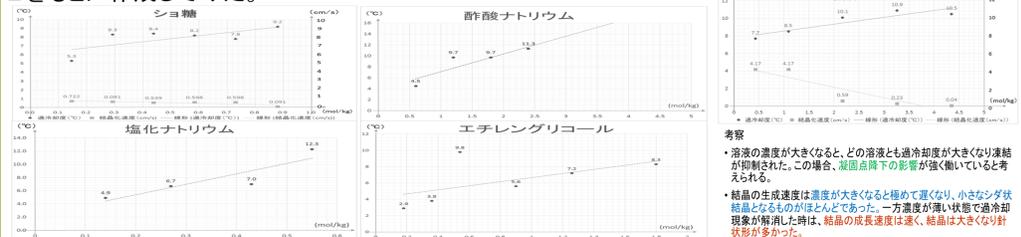
### 考察

- 予想通り水の中に微量加えただけで、ほとんどのOH基をもつ物質が水の凍結温度を下げ、過冷却度を大きくした。
- グリセリンやシソの葉の抽出物質が大きな凍結抑制効果を及ぼしたのは注目される

(注意) 過冷却度は0°Cから何度下って凍結したかを示したものである。

## 仮説の検証(B)

仮説Bの検証するために各溶液別、濃度別のグラフを過冷却実験のBをもとに作成してみた。



### 考察

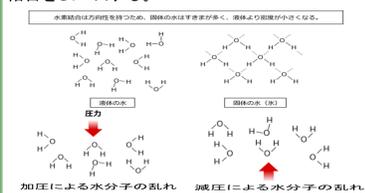
- 溶液の濃度が大きくなると、どの溶液とも過冷却度が大きくなり凍結が抑制された。この場合、凝固点降下の影響が強いと考えられる。
- 結晶の生成速度は濃度が大きくなると極めて遅くなり、小さなシダ状結晶となるものがほとんどであった。一方濃度が低い状態で過冷却現象が解消した時は、結晶の成長速度は速く、結晶は大きく針状形が多かった。

## 仮説 III

◎水面上に圧力をかけたり、減圧したりすると水素結合をしにくくする。

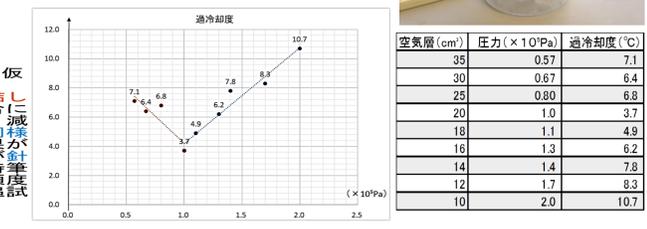
## 検証実験

注射器に水15mLを入れ、空気層の体積をピストンで変化させる(初めの空気層の体積は20cm³)。その注射器を水中に入れて凍結する温度を測定する。注射器の温度は直接測定できないので、間接的に別の試験管にサーモメーターを入れ別測する。



## 結果・考察

• 水面上に圧力を加えると過冷却度は仮説のように過冷却度はかなり大きくなった。結晶も小さく瞬間的に凍結した。比較して減圧した時は加圧の場合に比べて過冷却度は小さくなり、減圧が大きくなると過冷却度も加圧同様大きくなった。ただし減圧した時は結晶が針状になった。さらに測定した信頼度を高めるために圧力を極大値で追試する必要があると考えた。



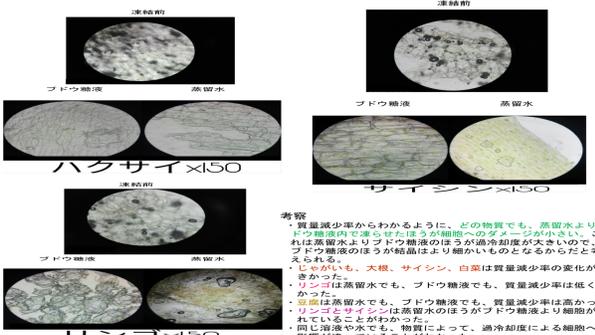
## 仮説 IV

(A) 過冷却度が大きい溶液は凍結時の氷の結晶が小さく、細胞の損傷が小さい。  
(B) 過冷却度の小さい溶液は氷は凍結時の氷の結晶は大きく、そのため細胞へのダメージは大きい。

## 検証実験

- ①ブドウ糖溶液の調整: 7.2gのブドウ糖を水で溶かし全体を50mLとする。この溶液を50mL用ビーカーに入れる。(0.80mol/L)
- ②蒸留水50mLをビーカーに入れる。
- ③それぞれの試料を二つに分け、それぞれ質量を測定する。
- ④冷凍庫に入れ凍結保存する。
- ⑤解凍後それぞれの質量を測定し質量減少率(%)を算出する。
- ⑥解凍後の細胞・組織の状態を顕微鏡観察する。(x150倍)

補足: 仮説IIの検証実験の結果に示されているように溶液の濃度が大きくなると過冷却度が大きくなり、生成する氷の結晶も、より微細になることが分かる。



### 考察

- 質量減少率からわかるように、どの物質でも、蒸留水よりブドウ糖液内で凍らせたほうが細胞へのダメージが小さい。これは蒸留水よりブドウ糖液のほうが過冷却度が大きいので、ブドウ糖液のほうが結晶はより細かいものとなるからだと考えられる。
- ショ糖も、大根、サイシン、白蜜は質量減少率の低下がなかった。
- 白蜜は蒸留水でも、ブドウ糖液でも、質量減少率は高かった。ブドウ糖液では蒸留水の場合よりブドウ糖液より細胞が壊れていることがわかった。
- 同じ溶液や水でも、物質によって、過冷却度による細胞への影響が違っていることがわかった。

## 全体の考察

これまで過冷却現象について仮説をたてて検証実験を試みてきたが、これまでのことを総括し振り返ってみたいと思う。

- (1) 水が過冷却現象を引き起こす原因は、水分子が水素結合をするからである。
- (2) 逆転の発想で水素結合の形成を阻害すれば過冷却現象は増幅させることができると考えられる。
  - ①OH基を持つ物質、あるいはイオン結晶を水中に入れた場合、水分子と水和を起こしその結果、水分子同士の水素結合を阻害することとなり過冷却度を大きくした。
  - ②液体の水に圧力をかけたり、減圧することによって水分子の並び方に変化を及ぼす。
  - ③水分子の水素結合を抑制する方法として液体状態の水を攪拌することが考えられる。
- (3) 不凍物質の添加によって過冷却度を大きくする。
- (4) ナフタレンのように水素結合しない物質も過冷却現象が見られた。
- (5) 過冷却現象は幅広く応用できる可能性を秘めている。

