

1 色素増感法にほるハイビスカスティーより得たアントシアニンの寿命測定

1 研究の動機

今回の研究の目的は、まず昨年度研究した色素増感型太陽電池の性能の向上にある。

色素増感型太陽電池は光触媒と色素分子に光が当たることによって反応し、そのエネルギーを利用して電力に変えるものであるが、色素は熱や光に弱く太陽光が当たると分解してしまう。そのため、この太陽電池は色素が分解するにつれて電力が低下し、すぐに劣化してしまうのだ。これは、電池として考えるとあまり実用的ではない。色素の分解を遅らせ色素増感型太陽電池の性能をさらに向上させるために、近年、様々な大学や企業が最新の装置を用いて研究を進めているが、装置が高価であったり、研究に専門的な知識を要するために、高校生の私達にこれ以上研究を進めていくのは難しいと判断した。

そこで私達は、色素の分解を遅らせて太陽電池の性能を上げるというのではなく、色素は分解するもの、すなわち、寿命があるものと考えことにした。また、昨年の太陽電池に用いた色素であるアントシアニンは、がんの原因となる活性酸素の捕捉作用があるなど、私達が健康に生きていくのに役に立つ物質である。そこで、昨年研究した色素増感型太陽電池をアントシアニンの寿命測定器に応用して、アントシアニンにはどのくらいの寿命があるのか、研究することにした。

2 方法

(1) 色素寿命測定器の理論

ア 色素増感法の利用

アントシアニンの寿命測定には色素増感法を用いた。本来、二酸化チタンはその紫外線呼吸による光触媒反応を利用して様々な製品に利用されている。色素増感法は光触媒である二酸化チタンの色素による修飾を指す。二酸化チタンに色素を吸着させる

ことにより、吸収される光は可視光線にまで及び太陽光を効率よく利用できるのだ。

イ 色素寿命測定器で測定可能な色素

色素寿命測定器で色素の寿命を測定するには、いくつかの条件がある。

一つ目は色素が二酸化チタンの結晶に吸着可能であること。二つ目は色素量が十分であること。

ウ アントシアニンの寿命測定

アントシアニンの寿命測定に色素増感法が利用できる理由は二つある。

一つ目は二酸化チタンの光親水性という性質が、フェノール性水酸基を持つアントシアニンを吸着するのに適している点だ。これは、昨年の私たちの研究からも結果を得ている。二つ目は二酸化チタンの光触媒分解という性質に対し、色素増感法は色素を分解ないように密閉した回路をつくる(図1)という点である。

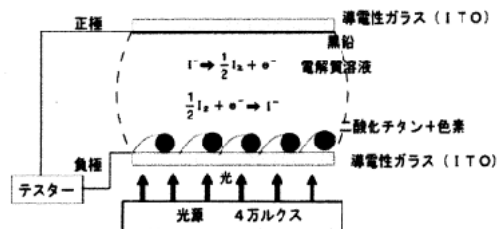


図1 色素寿命測定器

私たちが用いた色素は植物色素なので、実際には時間と共に分解をする。しかし色素が大気などの色素以外の要因によって分解することを防ぐことができる。現実には光源から発する光、熱などの物理的要因、抽出物に混ざったアントシアニン以外の有機物、無機物による分解への影響は考えられる。しかし、光源から光照射する回数、時間を最小限度に止めることにより、物理

的要因による影響を抑えることができる。またアントシアニンの抽出源を花器官と限定すれば、お茶などから抽出される成分に比べ他の有機物、無機物による影響を抑えることができると考えた。図1の装置において電流を測定することで、色素の分解による減少量がわかる。アントシアニンの平均的な色素 (Pigment) をPとおくとPが単位時間あたりの光照射によって励起された際に放出できる電荷は以下の二つの式によって決まる。

$$P = P^{n+} + ne^{-} \dots (1) \text{ 式}$$

$$I = \frac{q}{t} \dots (2) \text{ 式}$$

ただしIは電流 [A]、qは電荷 [C]、tは時間 [s] を表す。Iは単位時間あたりに流れる電子の持つ電荷である。また、電子1molは 9.65×10^4 Cに等しい (1) 式・(2) 式により上述色素量の割合は、単位時間あたりに流れる電流Iによって測定される。Iの測定値は色素の分解と共に減少する。Iと分解量の関係は (1) 式・(2) 式により比例の関係にある。

(色素寿命の計算方法)

色素が吸着をして回路が安定するのに、数日かかる為、電流の値は作成日から数日後に最高値をとる。この時の電流の値を、100%とし他の計測日の結果との比を求める。(1) 式、(2) 式より色素の量と電荷は比例関係にある為、電流Iとも比例関係にある。このことより、色素の存在率 [%] を求められる。

色素の分解率 [%] は以下の式より求める。

$$\text{色素の分解率} [\%] = 100 - \text{色素の存在率} [\%]$$

(2) 色素の抽出・分析

ア 色素の選定

色素の選定は前述した条件を満たすものとした。光触媒である二酸化チタン結晶の光親水性を活かすために、親水性のフェノール性水酸基をもつアントシアニンがふさわしいと判断した。さらにアントシアニンをできるだけ効率よく抽出するため、抽出元は花器官を選んだ。花は昨年の研究によりアントシアニンを豊富に含むアオイ科の

ハイビスカスを選定した。使用材料としては、安価で身近なハイビスカスティーを使うことにした。また、二酸化チタン膜への色素吸着量の違いによる色素寿命測定を行なうため、同じティーパック1袋のハイビスカス量が半分のローズヒップ (バラの実) 及びハイビスカス (1:1) ティーも実験に使用することにした。

イ 色素抽出方法

水抽出No.1・・・ハイビスカスの茶葉1パック (約2g) を90 の水50mlに5分間つける。それをろ過。ろ液を色素液とする。

エタノール抽出・・・ハイビスカスの茶葉1パック (約2g) を75 のエタノール50mlに5分間つける。それをろ過。ろ液を色素液とする。

水抽出No.2・・・ハイビスカスの茶葉1パック (約2g) を乳鉢ですりつぶしながら、高温 (90) の水を2~3ccずつ加える。その作業をくりかえし水が常温 (25) になるまで長時間 (40分) 抽出。最後は茶葉がふよふよにふやける。乳鉢の液体を茶葉ごとガーゼでしぼりピーカーに入れる。更にもろ過。ろ液を色素液とする。

水抽出No.2の煮沸による濃縮・・・で抽出した色素液を煮沸する。煮沸により色素液の色素濃度が上がると仮定した。

表1 セル部分の準備

セル番号 (セル面積)	二酸化チタンの機材 の厚さ (mm)	二酸化チタンの厚さ (mm)	電解質溶液	酸化剤 I ₂ (mol/l)	還元剤 Na I (mol/l)	色素および抽出方法 (抽出方法は、①~④参照)
セル1 (5×5cm ²)	高温	0.033	アセトニトリル	0.080	0.20	ハイビスカス ①
セル2 (5×5cm ²)	高温	0.033	アセトニトリル	0.080	0.20	ハイビスカス ②
セル3 (5×3.3cm ²)	低温	0.033	アセトニトリル	0.080	0.20	ローズヒップ・ハイビスカス ③
セル4 (5×3.3cm ²)	高温	0.033	アセトニトリル	0.080	0.20	ローズヒップ・ハイビスカス ③
セル5 (5×3.3cm ²)	高温	0.033	アセトニトリル	0.080	0.20	ハイビスカス ③
セル6 (5×3.3cm ²)	高温	0.033	アセトニトリル	0.080	0.20	ハイビスカス ③
セル7 (5×3.3cm ²)	高温	0.033	3-メトキシプロピオンニトリル	0.050	0.50	ハイビスカス ④ (2分の1濃縮)
セル8 (5×3.3cm ²)	高温	0.033	メトキシアセトニトリル	0.050	0.50	ハイビスカス ④ (2分の1濃縮)
セル9 (5×3.3cm ²)	高温	0.033	3-メトキシプロピオンニトリル	0.25	0.50	ハイビスカス ④ (3分の1濃縮)
セル10 (5×3.3cm ²)	高温	0.033	3-メトキシプロピオンニトリル	0.50	0.50	ハイビスカス ④ (5分の1濃縮)

ウ 色素分析

薄層クロマトグラフィにより分析した。

- (3) 色素寿命測定器（セル部分）の製作
文献7に従った。

(4) 実験方法

ア セル部分の準備

以下の10通りのセル部分を準備した（表1参照）。それぞれをセル1～セル10と呼ぶことにする。

測定時の室温：22～33

イ セル準備の流れ

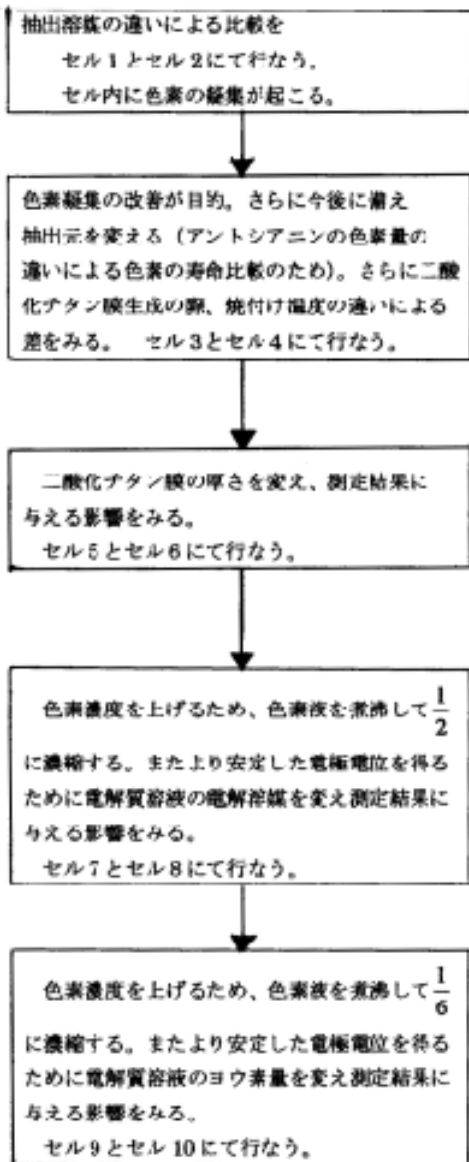


図2 セルの準備の流れ図

ウ 測定方法

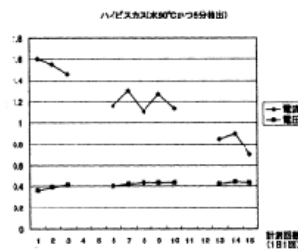
計測は1日1回テスターにて電流・電圧の安定した値を記録した。電流と分解に要した日にちの関係より、アントシアニンの寿命（日にち）が測定できる。電圧はセル部分内部の電位安定度を表す。

3 結果

(1) 電流・電圧の測定

すべてのデータの測定は、セル部分製作直後から行った。

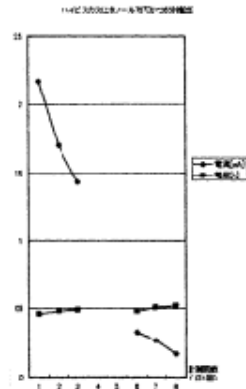
セル1



電流はほぼ直線的に降下。電圧はほぼ一定に推移。測定日は測定器の使える平日に限った。

図3 セル1の電流・電圧

セル2



電流は急降下。電圧は少しずつ上昇。測定日は測定器の使える平日に限った。

図4 セル2の電流・電圧

セル3

電流の最大値は3日目に、0.13mAであり、その後、緩やかに降下。電圧はやや上昇。電圧はあまり安定せずに推移。

セル4

電流の最大値は0.4mAでそれ以降緩やかに降下。電圧はほぼ一定に推移。

セル5

図5参照。

電流は9日目に最大値を計測し、その後も16日目まで高い値を計測。

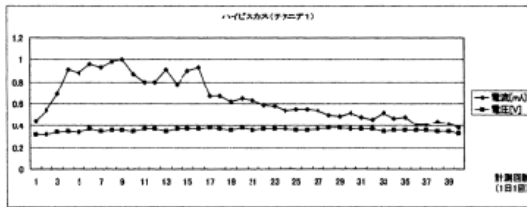


図5 セル5の電流・電圧

セル6

電流は4日目に最大値、0.69mAを計測し、16日目まで0.5mA以上の値を計測。その後は緩やかに降下。電圧は安定せず、32日目以降より降下。

セル7

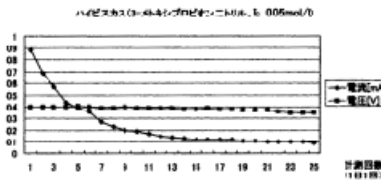


図6 セル7の電流・電圧

セル8

電流のグラフは曲線に凹凸があるが、指数関数的に減少する。電圧は不安定だがほぼ一定に推移。

セル9

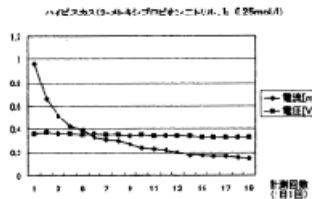


図7 セル9の電流・電圧

セル10

電流の最大値は0.26mAと極めて低く、緩やかに減少。電圧は13日目まではほぼ一定に推移。それ以降はわずかに減少。

(2) 薄層クロマトグラフィーによる色素の分析結果 (セル7、8)

表2 セル7、8の濃縮前アントシアニン (1)

セル7、セル8 濃縮前アントシアニン	
ペラルゴニン配糖体	β-D-グルコシド (RF値 0.34)
ペオニン配糖体	β-D-グルコシド (RF値 0.34)
デルフィニン配糖体	β-D-グルコシド (RF値 0.26)

表3 セル7、8の濃縮前アントシアニン (2)

セル7、セル8 濃縮前アントシアニン	
シアニン配糖体	β-D-ソホロシド (RF値 0.33)
シアニン配糖体	ヒヤシンチン (RF値 0.33)
ペチュニン配糖体	β-D-ガラクトシド (RF値 0.33)
シアニン配糖体	β-D-グルコシド (RF値 0.25)

表4 セル7、8の濃縮後アントシアニン (1)

セル7、セル8 濃縮後アントシアニン	
ペラルゴニン配糖体	β-D-グルコシド (RF値 0.31)
ペオニン配糖体	β-D-グルコシド (RF値 0.31)
デルフィニン配糖体	デルファニン (ピオラニン) (RF値 0.31)
マルピニン配糖体	β-D-グルコシド (RF値 0.31)
シアニン配糖体	β-D-グルコシド (RF値 0.25)

表5 セル7、8の濃縮後アントシアニン (2)

セル7、セル8 濃縮後アントシアニン	
シアニン配糖体	β-D-ソホロシド (RF値 0.33)
シアニン配糖体	ヒヤシンチン (RF値 0.33)
ペチュニン配糖体	β-D-ガラクトシド (RF値 0.33)
デルフィニン配糖体	β-D-グルコシド (RF値 0.26)

(3) 寿命比較

条件1 抽出法について

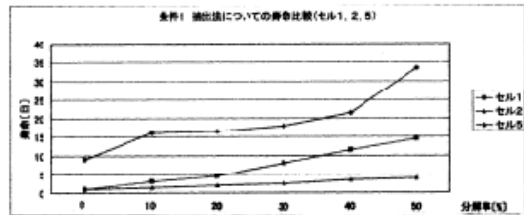


図8 セル1、2、5の寿命比較

条件2 二酸化チタン焼付け方法について

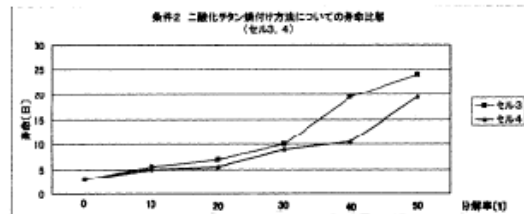


図9 セル3、4の寿命比較

条件3 二酸化チタン膜の厚さについて

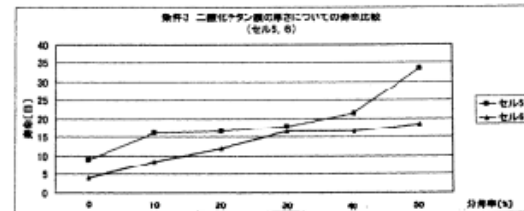


図10 セル5、6の寿命比較

条件4 電解質溶液中の電解溶媒について

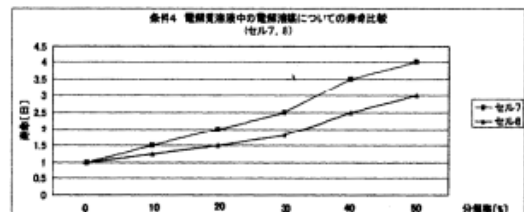


図11 セル7、8の寿命比較

4 結論

今回の研究から、以下の結論を得た。

- ・セル部分の色素凝集は色素の吸着量を増やすことで改善できる。
- ・より正確にアントシアニンの寿命を測定する為には、二酸化チタン膜に対する十分な色素の吸着量を必要とする。
- ・アントシアニンの色素液を加熱濃縮すると、色素自体の寿命は短くなる。日毎のアントシアニン量のグラフは減衰曲線となるが、減衰の仕方は確率的なものではない。

5 考察

今回の実験で得た結論を考察する。

90 の水による短時間の抽出、特にエタノールを溶媒とした色素の抽出量は色素量が少ない。よって私たちの色素寿命測定器で測定するにはセル1、セル2の色素抽出法及び抽出条件では不十分だ。セル1、セル2では日が経つにつれてセル部分の凝集が進んだ。しかし、セル3~セル10ではセルの製作から1ヶ月経過してもセル部分内で色素の凝集は見られなかった。これはセル部分内において色素吸着量が十分であれば、アントシアニンのより正確な寿命が測定できることを示している。

薄層クロマトグラフィーによるアントシアニン色素の分析結果からTLCアルミニウムシートスポット部分は青色部分と赤色部分に大別できる。このうち色素寿命測定器で有効であったのは青色部分のアントシアニン色素である。これはセル1、セル2は赤色部分が多かったのにも関わらずセル1、セル2の電流の最大値が高かったこと、色素液を加熱濃縮すると赤色部分が増えるのだが、セル7~セル10の電流の最大値はセル5よりも低いこと、赤色部分のスポットのRf値が、アントシアニン色素のRf値に該当しないこと、の以上3点より結論付けられる。

これにより、TLCアルミニウムシート上で赤色部分の色素はアントシアニン色素の分解生成物ではないかと考えた。

色素量の違いによる寿命はアントシアニン色素量に比例する。これはセル4がローズヒップ・ハイビスカス(1:1)の色素を用いセル5はハイビスカスのみの色素液を用いたことから、両者の比較によりわかったことだ。つまり、アント

シアニンの寿命測定結果に与える要因として、二酸化チタン膜に吸着する色素の量が挙げられる。

6 今後の課題

今回は、昨年の研究の結果であったセル部分内における色素の凝集を解決し、電流を上げることができた。今後の課題は以下の3点である。

- ・より安定した色素寿命測定器の設計・製作を行うこと。
- ・色素分子を分解させずに濃縮する方法を確立すること。
- ・同一条件(セル部分の設計・セル部分の保持環境)において、異なる色素同士の寿命の比較を行うこと。

参考文献

- (1) 山西 貞 「お茶の科学」 裳華房 1992年
- (2) <http://kuroppe.icrs.tohoku.ac.jp/masaki/wet-cell/tag-j.htm> 2002年
- (3) <http://kuroppe.icrs.tohoku.ac.jp/masaki/wet-cell/prepare-j.htm> 2002年
- (4) 藤嶋 昭 「光触媒のしくみ」 日本実業出版社 2002年
- (5) 大原 雅 「花の自然史」 北海道大学図書刊行会 2000年
- (6) 「植物化学実験書」 植物化学研究会編 広川書店
- (7) 「植物色素を用いた色素増感型太陽電池の研究」 県児童生徒理科研究発表論文集 2003年版