

植物色素を用いた金属イオン万能指示薬の作成

静岡県立清水東高等学校

理数科 3 年 森下 周一郎・樋口 幸輝・望月 華来・森 太一・山田 祐生・渡部 夢叶

1 動機

一般的に、紫キャベツなど特定の植物の色素は pH の変化によって、色が変わる。この色の変化は、金属塩を加えたことによって発生することがある。私達は、この色素の性質を利用し、色の変化から逆に金属イオンを判定できる指示薬を作成したいと考えた。

2 目的

- (1) 身近な植物の色素の中から金属イオンと混合すると色に変化するものを見つける。
- (2) 色素と金属イオンの反応機構を明らかにし、金属塩の種類や pH などの各条件における色素の色の変化を明らかにする。
- (3) 色素液の濃度や配合比を変え、金属イオンの万能指示薬を作成する。

3 内容

実験 1 金属イオンと反応する色素を含む植物の調査

(1) 実験方法

- ア 色素原料(植物)3.0 g をはかり、蒸留水を加えた。次に沸騰するまで加熱して、色素を抽出した。これをろ過し、色素液全体が 100 g になるように濃度調節した。
- イ 色素液に、金属イオン添加のため以下に示す硫酸塩(粉末)(電離度が大きいもの)を加えた。硫酸塩を選んだ理由は、塩化物イオンや硝酸イオンを含んだ場合、色素が酸化還元の影響を受けるおそれがあるためである。

(2) 実験結果

金属塩 色素のもと	Cu ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺
タマネギ(黄色)	沈殿	×	黄色	不能	茶色	×	×
サブリ(赤)	紫	×	紫	×	紫	×	×
赤シソ(紫色)	茶色	×	赤紫	×	薄赤 紫黒	×	×
茶 (緑)	沈殿	×	×	×		×	×
みかん皮(黄緑)	×	×	×	×	×	×	×
みかん実(黄緑)	×	×	×	×	×	×	×

表 1 実験 1 の実験結果 ※変化した色を示す(×は色の変化がなかった。)

(3) 考察

- ア 金属塩ごと異なる色の変化が現れた植物について、文献(i)から、タマネギ→ケルセチン、赤シソ→シソニン、茶→タンニン酸が金属イオンによる色素変化に関与している可能性が高いと考えられる。
- イ 銅イオンなど有色のイオンでは、色素と金属イオンが反応して色が変わったのか、それとも単純に色素と金属イオンの色が混ざっただけなのか見分けがつかず、色素と金属イオンが反応したと断定できない。
- ウ 植物色素は pH の変化によって、色が変わることがある。金属塩の滴下前後の pH を測定したところ、pH が上昇しているものが確認された。つまり、色の変化の原因が、加えた金属イオンとの反応ではなく、金属イオン添加による加水分解に伴う pH の変化の可能性もある。

(4) まとめ

タマネギの皮、赤シソ、茶から取り出せる色素が、特定の金属塩ごとに反応し、異なる色を示す可能性があることが分かった。しかし、色の変化の原因については断定できなかった。

実験2 反応した色素の特定、金属イオンとの反応

(1) 実験方法 実験1から以下の点を変更した。

ア 色の数値化

視覚である色を数値化するために、吸光度測定を行った。また、吸光度の値は3.0を超えるとう正確性が下がるため、私達は吸光度の上限が約0.5になるように色素液の濃度を調節した。

イ pHの変化

pHの変化が結果に影響しないように、金属塩添加後に毎回pHを一定値にする操作を行った。様々なpHを試す中で、pHを上げると沈殿ができてしまい、正確な吸光度測定が難しいことが多かった。また、pHを下げると金属イオンを加えたときの色の変化が小さくなった。そのため、実験2では、pH3.0の下で実験を進めた。

ウ 色素を溶かす溶媒

ケルセチンは水に難溶性のため、すべての色素が溶けるエタノールに置きかえて実験を進めたが、今度は金属塩が溶けにくくなる問題が生じた。難溶性の色素と金属塩をどちらも必要量同じ溶液中に溶かすため、溶媒に水：エタノール=1：1（体積比）（以後、「水エタ1：1」と示す）を用いることとした。

エ 実験の操作

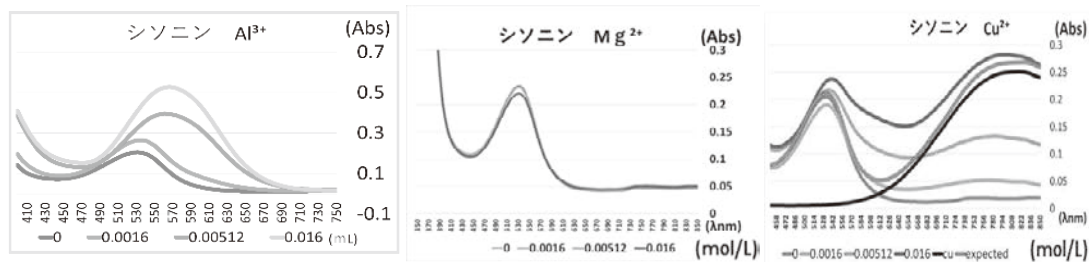
(ア) 溶媒は水エタ1：1で色素液をそれぞれシソニン $3.8 \times 10^3 \text{ mg/L}$ 、タンニン酸 $2.5 \times 10^2 \text{ mg/L}$ 、ケルセチン $1.3 \times 10 \text{ mg/L}$ で調整した。

(イ) 金属塩水溶液を色素液に加え、金属イオン濃度を $1.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 $5.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 $1.6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の3種類にした。

(ウ) 濃NaOHaq、 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{aq}$ を加えpH3.0に調節後、すぐに吸光度測定を行った。有色の金属イオンの反応の有無は、色素と金属イオンが反応しない場合は波の重ね合わせの原理より、金属イオンのみと色素の吸光度の和が観察されるが、両者が反応したときは異なるグラフの形が観察されることから、結果を比較した。

(2) 実験結果

ア シソニン

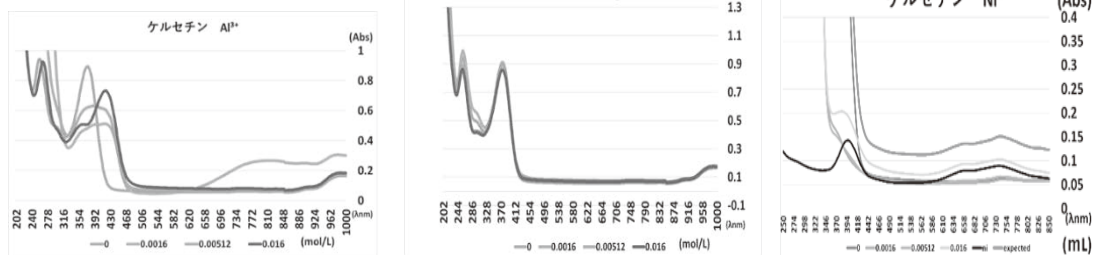


(ア) 滴下によってピークが高波長へ推移(Al^{3+} , Fe^{3+})

(イ) 変化なし(Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+})

(ウ) Cu^{2+} に特有な600nm付近の上昇

イ ケルセチン

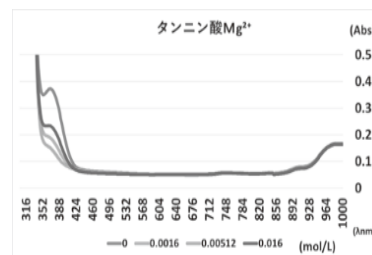
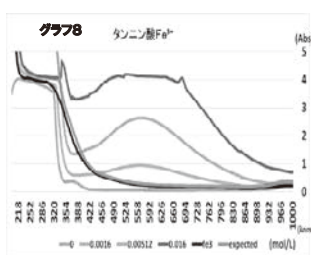
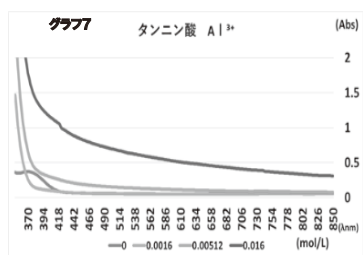


(ア) 滴下によってピークが高波長へ推移(Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+})

(イ) 変化なし(Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+})

(ウ) Ni^{2+} に特有な370nm 付近の減少

ウ タンニン酸



(ア) 沈殿発生

(Al^{3+} , Cu^{2+})

(イ) 600nm 付近上昇

沈殿多量(Fe^{2+} , Fe^{3+})

(ウ) 370nm 付近、微小沈殿で吸光度

減少(Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+})

(3) 考察

ア 各条件における吸光度の変化の近似式の傾きから、色素と金属イオンの反応のしやすさが考えられる。つまり、傾きが大きい組み合わせは、少量の金属イオンでも大きな吸光度の変化を示す。我々は、傾き ≥ 1.3 となっている組み合わせが反応性が高いと考えた。 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} は特に反応性が高いといえる。表2の色素と金属イオンが反応したと考えた。

イ 色素の色の变化の仕組みを考えた。図2～4に示すように、全ての色素には、ベンゼン環にヒドロキシ基が2つついたカテコール構造をもつ。

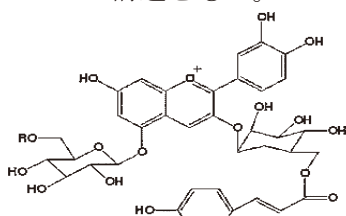


図2 シソニン

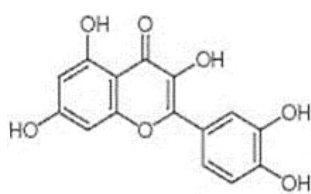


図3 ケルセチン

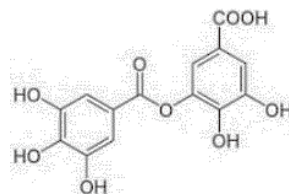
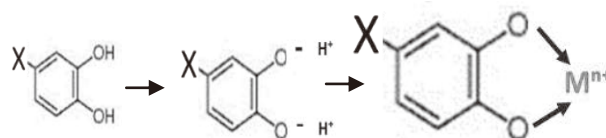


図4 タンニン酸

図1 カテコール 電離 キレート結合



色素液	Mg^{2+}	Al^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
シソニン	×	○	×	×	○	×	○	×
ケルセチン	×	○	×	○	○	○	○	×
タンニン酸	○	○	○	○	○	○	○	○

表2 色素と金属塩の反応の有無

○…反応したもの ×…反応しなかったもの

これが、水溶液中で電離すると色素の酸素原子の部分に負の電荷をもつ。そこへ、正の電荷を帯びた金属イオンに、図1のように配位し、錯体を生成する反応が起きたと考えられる。この反応の錯イオンの安定度定数は、キレート効果により、かなり大きくなる。また、吸光度のピークが滴下量にほぼ比例して増加しているのも、錯体形成の特徴である。これらを総評し、この錯体形成こそが、色の变化の原因である可能性が高い。

ウ 3価の金属イオンは、大きな吸光波長の変化がみられた。これは、錯体形成をもとにして考えると、イオンの表面積当たりの電荷が2価の金属イオンより大きくなったことで、より色素を引き付けたからだと考えられる。 Cu^{2+} は、2価の金属イオンだが、3価の金属イオンのように反応性が高かったのは、アーヴィング・ウィリアムス系列(文献(ii))より錯体を形成しやすいからだと考えられる。

(4) まとめ

実験から、タマネギ→ケルセチン、赤シソ→シソニン、茶→タンニン酸が色の变化に影響した色素であるとわかった。また、色が变化した原因は色素は金属イオンと錯体形成をした可能性が高いと考えられる。

実験3 色素を混ぜた（混色）の場合の色素と金属イオンの反応を検証

(1) 実験方法 以下の3つを行った。

前回の実験と同じ濃度の色素液を、体積比シソニン:ケルセチン:タンニン酸＝(1:1:1), (1:1:2), (1:2:1), (2:1:1)の4種類の混合色素液を作成した。その後、前回の実験と同様に金属塩を加え pH3.0 に調整し吸光度を測定した。

(2) 結果

混色比を変えても、全体的に同じような吸光度のグラフが観察された。混色比＝(1:1:1)の条件の結果を、各色素と金属イオンのみと比較した。

色素液	Al ³⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
金属濃度	① ② ③	① ② ③	① ② ③	① ② ③
シソニン:ケルセチン:タンニン酸＝(1:1:1)				
※金属塩濃度 ①1.6×10 ⁻³ mol/L ②5.1×10 ⁻³ mol/L ③1.6×10 ⁻² mol/L				

図5 実験結果

(3) 考察

- ア Al³⁺との反応における、430nm 付近の吸光度の増加は、単体のケルセチンの反応と似ている。また、530nm 付近で、約20nmのピークの長波長側への推移は主にシソニンの反応と考えられる。
- イ Cu²⁺の反応では、430nm 付近でケルセチンの特徴が観察された。しかし、Cu²⁺はAl³⁺ほどシソニンと反応しないため、530nm 付近の波長は変化が小さいと考えられる。
- ウ Fe³⁺, Fe²⁺との反応は、タンニン酸の特徴と同じ570nmを中心とした吸光度の上昇が顕著に現れた。これは、Fe³⁺, Fe²⁺はシソニンやケルセチンと比べ、タンニン酸と反応性が高いためと考えられる。また、Fe³⁺がFe²⁺よりも吸光度が大きく上昇するという、色素単体と同じ反応が観察されたと考えられる。
- エ アからウより、それぞれの金属塩と反応しやすい色素の順番もこのように反応しやすい色素の順番もこのように推測することができる。混色色素液内では、反応しやすい色素の順に反応量が多いと考えられる。

(4) まとめ

色素を混合した場合、各色素が金属イオンと反応し、色素と金属イオンの反応の吸光度の変化の和がみられるとわかった。また、色素単体の時に反応性が高かったものは、混合溶液中でも同様に高い反応性を示すとわかった。

実験4 色素の混色による万能指示薬の作成

(1) 実験方法

シソニン 7600 mg/L、タンニン酸 500 mg/L、ケルセチン 62.5 mg/L で調整した。金属イオンの濃度を i 3.2×10⁻³mol/L, ii 9.6×10⁻³mol/L, iii 3.2×10⁻²mol/L の3種類にして、pH3.0 と4.0の2種類で実験した。

(2) 結果

pH4.0 では、pH3.0 に比べ、沈殿が多量にでき、色の変化が顕著だった。

(3) 考察

- ア pHを上げることで、色の変化や沈殿が大きくなったのは、仮説通り、平衡が右に移動し、電離し錯体を作った色素が増加したと考えられる。また、金属イオンへの色素の配位数も増加したことが考えられる。
- イ Mn²⁺などのこれまで反応が見られなかった金属イオンで反応が見られたのは、同様に色素と金属イオンが反応しやすくなっているためと考えられる。
- ウ シソニン、ケルセチン、タンニン酸の混色液を用い Al³⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺を区別できた。

(4) まとめ		H^+	OH^-	Al^{3+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}
①シソニン (薄紫)		変化なし	黄緑色	薄紫	薄紫	小豆色
②ケルセチン (無色)		変化なし	黄色	蛍光黄色	黄色	薄茶
③タンニン酸 (無色)		変化なし	黄土色	変化なし	変化なし	紫
④3種混合物 (薄紫)		変化なし	黄色	薄橙色	薄橙色	黒

各イオンと色素との反応において、pHは色素の反応に大きく、関与することがわかった。

実験5 より簡単に金属イオンを識別できる万能試験紙の作成

(1) 実験方法

色素液の濃度をシソニン 50g/L、タンニン酸 15g/L、ケルセチン 0.05 g/Lにして、色素液にろ紙を浸し、乾燥させる。その後、金属塩水溶液（濃度 0.32mol/L）をガラス棒で1滴とり、ろ紙につける。

(2) 結果

試験紙を作った直後と、3日放置したもののどちらも同じ結果が得られた。

(3) 考察

ア 試験紙は溶液で実験したときと似たような色の変化を示したことから、試験紙でも溶液と同じ反応が起こったと考えられる。

イ 色素の混色液を試験紙に用いると、単体の色素の色の変化を合わせた色があらわれたことから、試験紙でもそれぞれの反応を組み合わせることが出来る。

ウ 試験紙の保管期間により、色素に多少の構造の変化があったとしても、色の変化に大きな影響はないといえる。

4 まとめ

色素と金属イオンは、錯体形成により色の変化が生じ、pHの変化を利用すると、反応を操作することができる。また、金属イオンによって反応しやすい色素の順番があり、混色液ではこの順に色素と金属イオンが反応している可能性が高いといえる。また、これらの色素と金属イオンの性質を合わせることで、金属イオンの万能指示薬や試験紙についても、今後の実験を通して実現できる可能性が示された。

5 今後の展望

現段階の混色液は、同じ金属塩の濃度に依存し、色が変化してしまう。よって、濃度と混色液との反応についてさらに検証を重ねていきたい。また、濃度の変化による色の変化もふまえた金属塩の濃度測定が可能な指示薬の作成も視野に入れている。

6 参考文献

- (i)「植物色素フラボノイド」著 武田幸作 齋藤規夫 岩科司（文一総合出版）
- (ii)「化学の新研究」著 ト部吉庸（三省堂）

7 謝辞

研究に多大なご協力をいただいた、静岡大学理学部化学科近藤満教授に厚く御礼申し上げます。