

24. リンゴとメタリン酸の示す酸化作用

静岡市立高等学校 科学部

2年 奈良部友花

古澤 京香

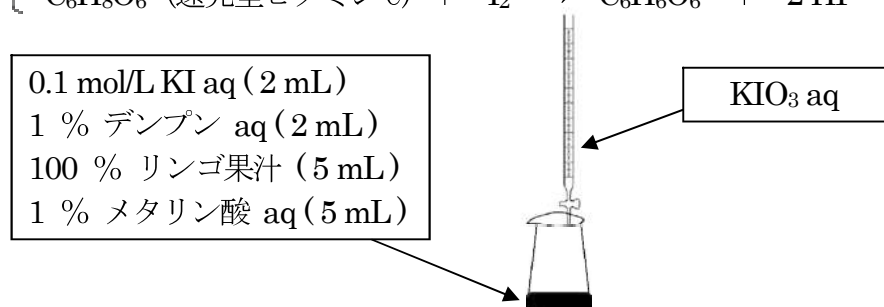
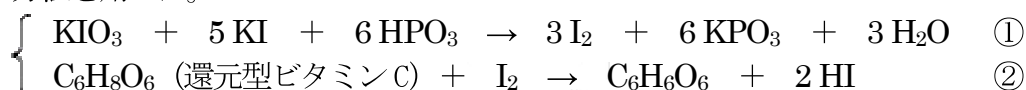
1 研究の動機

2012年10月から12月にかけて、私たちは、所属する科学探究科の授業「探究プログラム」中で、果物や野菜に含まれるビタミンC量に関する実験を行った。ビタミンC量は、2で述べる酸化還元を利用した滴定により求めた。

ここで私たちは、レモン果汁やオレンジ果汁を用いて実験を行った班は問題なく酸化還元滴定をすることができたのに対し、リンゴ果汁を用いて実験を行った多くの班で、滴定することができないことに気がついた。「滴定することができない」とは、終点が不明瞭ということではなく、滴定前にすでにビーカー内でヨウ素デンプン反応が起こってしまう、ということである。この現象がなぜ起こるのか、原因を探るために本研究を始めることにした。

2 酸化還元滴定の原理

ビタミンC量は下の②に示す酸化還元反応を利用して求めるが、使用するヨウ素 I_2 は①より得るという方法を用いた。



上図に示したように、 KIO_3 aq 滴下により I^- が酸化されて I_2 が生成し、この I_2 がビタミンCと酸化還元反応することを利用してビタミンC量を求めた。また、ビタミンCと I_2 との酸化還元反応の終点は、ヨウ素デンプン反応により求めた。なお、①②より KIO_3 とビタミンCは1 mol : 3 molで反応することがわかる。

3 リンゴ果汁を用いた滴定の方法

リンゴ果汁中に含まれるビタミンC量は、次のようにして求めようとした。しかし、下記②の時点でヨウ素デンプン反応が起こってしまった。

【 滴定方法 】

- ① リンゴ果汁（リンゴをおろし金ですりおろしガーゼで濾した）5 mL をコニカルビーカーへ入れる。
- ② 0.1 mol/L KI aq 2 mL、1 % メタリン酸 aq 5 mL、1 % デンプン aq 2 mL（指示薬）を順に①のコニカルビーカーへ入れる。
- ③ ビュレットから 0.0010 mol/L KIO_3 aq を②のコニカルビーカーに滴下し、水溶液が青紫色を示すところを終点とする。

本研究で使用した試薬は、すべて上記と同量、同濃度である。デンプン水溶液は毎回新しいものを用意した。また、滴定前にヨウ素デンプン反応が見られる現象（以下「現象」と省略する）は、リンゴの品種を問わず見られた。ふじリンゴ、きおう、秋映、ジョナゴールド、ツガル、未希ライフ、さんさの7種で確認済みである。なお、本研究ではすべて、入手しやすい「ふじリンゴ」を用いた。

4 研究の目的

リンゴ果汁における酸化還元滴定で「現象」が起こる原因について、2つの仮説Ⅰ、Ⅱを立て、その正誤を探ることを本研究の目的とした。

仮説Ⅰ

酸化したリンゴを使用した場合のみ「現象」が起こる。

1 研究の動機で“リンゴ果汁を用いて実験を行った多くの班で滴定することができないことに気がついた”と述べたが、リンゴ果汁を用いたにも関わらず滴定することができた班が一つだけあった。聞き取り調査をしたところ、この班と他の班との違いは、リンゴを果汁にするまでの時間の長短であることがわかった。この班では、リンゴを手早く果汁にしていたのである。そこで、リンゴが空気中の酸素と触れた時間が少ないことが「現象」を起こりにくくしているのではないかと考えた。この仮説は、以上の理由により設定した。

仮説Ⅱ

リンゴ果汁、メタリン酸、デンプンのうち、指示薬であるデンプンを除くリンゴ果汁、メタリン酸のいずれかがKIの I^- を I_2 に酸化することによって「現象」が起こる。

滴定前にヨウ素デンプン反応が起こってしまう「現象」とは、 KIO_3 が無くてもコンカルビーカー内で I_2 が生成されたことを意味する。この I_2 はKIの I^- に由来するので、コンカルビーカー内の何らかの物質がKIの I^- を I_2 に酸化していると予想し、この仮説を設定した。

5 研究

仮説Ⅰ、Ⅱを検証するために、次の〈研究Ⅰ〉〈研究Ⅱ〉を行った。

〈研究Ⅰ〉リンゴの酸化が「現象」に与える影響

(1) 実験方法

- a リンゴを2等分した。
- b 一方にはすぐにKI aq、メタリン酸 aq、デンプン aq を滴下した。
- c もう一方は10分おいて十分に酸化させた後、bと同じ手順を踏んだ。

(2) 予想

仮説Ⅰをもとに「cのリンゴのみ青紫色に変化する」と予想した。

(3) 結果

予想どおり、10分おいたリンゴのみ表面が青紫色に変化した。

(4) 考察

仮説Ⅰは正しいと言える。酸化し、褐変したリンゴに限って「現象」が起こることが分かった。よって、以下の研究は、十分に時間をおいてよく酸化させた（褐変させた）リンゴ果汁を使用することに統一した。

〈研究Ⅱ〉KIの I^- を I_2 に酸化する物質の特定

(1) 実験方法

- a デンプン aq、KI aqの水溶液に、リンゴ果汁のみを加えた。（これをAとした）

b デンプン aq、KI aq の水溶液に、メタリン酸 aq のみを加えた。(これを B とした)

(2) 予想

仮説Ⅱをもとに、『酸化したリンゴ果汁を用いたAのみについて「現象」が起こる』と予想した。

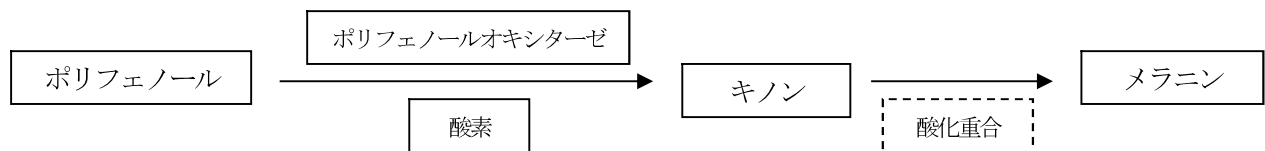
(3) 結果

予想に反して、A、B どちらの水溶液についても現象は起こらなかった。しかし、その後 A にはメタリン酸 aq を、B にはリンゴ果汁を追加したところ、共に「現象」を確認できた。

(4) 考察

仮説Ⅱは誤りであると言える。実験結果は、リンゴ果汁、KI aq、メタリン酸 aq の3種類すべてを加えないと I_2 は生成せず、「現象」も起こらないことを示している。このことからリンゴ果汁とメタリン酸 aq が混合すると、酸化剤としての役割が生まれると考えることができる。また、混合順序については、考えられる12通りのすべてについて実験したが、いずれの水溶液でも「現象」が起こった。以上より、混合順序が「現象」に直接与える影響はないと判断した。

ここで、研究Ⅰで考察された、酸化し褐変したリンゴのみについて「現象」が起こるということからリンゴの酸化に注目して文献調査をしたところ、リンゴの酸化(褐変)は次のようにして起こることがわかった。



リンゴポリフェノールの酸化はポリフェノールオキシターゼによって触媒され、この反応で生成したキノンが酸化重合して、褐色色素のメラニンに変わる。このことから、同様にポリフェノールの酸化によって褐変が起こるナスを用いて、「現象」が起こるかどうか確認する実験を行った。

〈研究Ⅲ〉ポリフェノールと「現象」との関係

(1) 実験方法

- ナスの皮をみじん切りにし、蒸留水に浸してポリフェノールを抽出し、十分に時間をおいてよく酸化させた(褐変させた)。
- a の抽出液に、KI aq、デンプン aq、メタリン酸 aq を順に加えた。
- a の抽出液に、KI aq、デンプン aq を順に加えた。

(2) 予想

研究Ⅰ、Ⅱの結果をもとに『ナスでも「現象」が起こるが、すべての試薬を加えたbのみ「現象」が起こる』と予想した。

(3) 結果

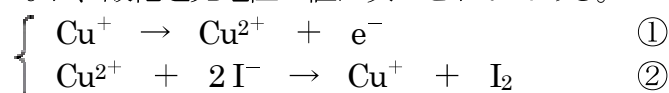
予想は正しく、ナスでもリンゴ果汁を使用した実験と同様の「現象」が確認できた。そして、研究Ⅱの実験結果と同様に、すべての試薬を加えた場合のみ「現象」が確認できた。

(4) 考察

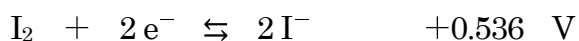
ナスについてもリンゴ果汁と同様の「現象」が起こったことから、ポリフェノールの酸化が「現象」に関係しているのではないかと考えられる。

ここで、静岡大学の近藤満教授から、リンゴの中にはポリフェノールオキシターゼ由来の微量の Cu^+ が含まれていることを教えていただいた。 Cu^+ は空気酸化されて Cu^{2+} になるが ①、その Cu^{2+} は KI の I^- を I_2 に酸化して Cu^+ に戻る ② ことの可能性を知り、実験してみることに

した。なお、酸化還元電位の値は次のとおりである。



【酸化還元電位】



〈研究Ⅳ〉 2価の銅イオンと「現象」との関係

(1) 実験方法

- a ポリフェノールオキシターゼ由来の微量の Cu^+ の代わりに、0.1 mol/L CuSO_4 aq 5 mL を用意した。
- b a に、KI aq、デンプン aq、メタリン酸 aq を順に加えた。
- c 0.1 mol/L CuSO_4 aq 5 mL を用いて、KI aq、デンプン aq、を順に加えた。

(2) 予想

『 CuSO_4 aq でも「現象」が起こるが、すべての試薬を加えた b のみ「現象」が起こる』と予想した。

(3) 結果

予想に反して、c はメタリン酸 aq が無いにも関わらず「現象」を確認した。

(4) 考察

リンゴ果汁の場合はメタリン酸 aq が無いと「現象」は起こらない。しかしリンゴ果汁の代わりとして CuSO_4 aq を用いるとメタリン酸 aq が無くても「現象」が起こった。 Cu^{2+} は I^- を酸化できることは確認できたが、メタリン酸が無くても「現象」が起こったことは、 CuSO_4 aq は酸化したリンゴ果汁の代わりの試料としては適さないことを示していると考えられる。

ここで、研究Ⅲの結果に再び注目した。ポリフェノール酸化の産物であるキノンには酸化力があることから、キノンを試薬に代えても「現象」が起こるかどうかに着目して研究を進めた。

〈研究Ⅴ〉 現象を引き起こす物質の特定

(1) 実験方法

使用したキノンは、1,2-ナフトキノン-4-スルホン酸ナトリウム ($\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NaO}_5\text{S}$) である。

- a 0.01mol/L 1,2-ナフトキノン-4-スルホン酸ナトリウム aq 5 mL を用意した。
- b a に KI aq、メタリン酸 aq、デンプン aq を順に加えた。
- c a に KI aq、デンプン aq を順に加えた。

(2) 予想

『キノンでも「現象」が起こるが、すべての試薬を加えた b のみ「現象」が起こる』と予想した。

(3) 結果

予想は正しく、キノンでもリンゴ果汁を使用した実験と同様の「現象」が確認できた。そして、研究Ⅱの実験結果と同様に、すべての試薬を加えた b のみ「現象」が確認できた。

(4) 考察

酸化したポリフェノールの代わりにキノン試薬を用いても「現象」がおこることは、仮説Ⅰが正しいことを裏付けるものである。キノンが「現象」に大きく関係していると考えられる。

しかしここで次の疑問が湧いた。キノンに酸化力があるならば、メタリン酸 **aq** が無くても I^- を I_2 に酸化することができると予想される。しかし、研究より I^- の酸化にはメタリン酸 **aq** が必要であることがわかっている。なぜ「現象」が起こるためにメタリン酸 **aq** が必要なのか、考えることにした。

ここで、ヨウ素デンプン反応が **pH** に左右されるのではないかと思い試したところ、水溶液がアルカリ性の場合はヨウ素デンプン反応が起こらないことを確認した。ということは、リンゴ果汁について「現象」が起こるには、水溶液が酸性になっている必要があると考えた。そのためには、酸性条件下ならば「現象」は起こると考え、メタリン酸 **aq** を他の酸性物質に代えて実験した。

〈研究Ⅵ〉酸性物質が「現象」に与える影響

(1) 実験方法

a メタリン酸の代わりに 1mol/L HCl を用意した。

b aに KI **aq**、デンプン **aq**、リンゴ果汁を加えた。

(2) 予想

『メタリン酸でなくても酸性物質ならば「現象」は起こる』と予想した。

(3) 結果

予想通り、 HCl を用いた場合であっても「現象」を確認することができた。

(4) 考察

メタリン酸 **aq** の代わりに HCl を用いた場合でも「現象」は確認できた。しかし、他の酸性物質を使用しても同様の結果が得られるかは確認していない。また、**pH** の比較もしていない。

6 考察

研究Ⅳの Cu^{2+} の実験においては酸性物質（メタリン酸 **aq**）が無くても「現象」が起こるのに対して、研究Ⅴのキノンの実験においては酸性物質が無いと「現象」が起こらなかった。リンゴ果汁の「現象」は酸性物質が無いと起こらないので、キノンが「現象」を引き起こしている可能性はとても高い。酸化したリンゴ果汁のみについて「現象」が起こることともよく一致する。しかし、研究Ⅵにおいて酸性物質が必要である理由についてはわかっていない。

7 今後の展望

研究Ⅵで述べたとおり、酸性物質が必要である理由を特定できていないため、この理由を明らかにすることを今後の展望とする。

8 参考文献

ダイナミックワイド図説化学（東京書籍），酸化還元反応（共立出版），
第三版 食品学実験—基礎から応用まで（青山社）

9 謝辞

静岡大学グリーン科学技術研究所 近藤満教授には多くのご教示をいただきました。深く感謝申し上げます。