

## 2. アントシアニン色素の分解速度と pH

静岡県立浜松北高等学校 物理・化学部  
2 年 吉野実花・後藤李育子・渡邊達也

### 1 動機

紫キャベツを使った色素の実験を小学校で行ったことがある。当時は、酸性・中性・アルカリ性により色素液の色が変化するという事を曖昧に認識しただけであったが、よりはっきりした法則があるのではないかと気になっていた。

高校の化学の授業で水溶液の酸性や塩基性の強さを表す pH が明確に定義されるものであることを知り、色素と pH の関係を明確に表すことが出来るのではないかと考えた。そこで、予備実験として色素液に酸性・塩基性の水溶液を添加して pH を変化させた。その時、塩基性では、時間がたつにつれて色が変わることを発見し、疑問に思った。また、塩基性にして黄色になった色素液に酸を加えても赤色に戻らないことから、色素は壊れてしまうのではないかと考えた。文献により、アントシアニン色素は塩基性のとき分解することを知り、色素の分解速度と pH の関係を調べることにした。

### 2 予備知識

(1) 色素は特定波長の光を吸収し、吸収した波長の色の補色が人間の目には色として見える。

(2) アントシアニンは、弱酸性で最も安定。中性、塩基性になる程より不安定になる。

酸性溶液中で安定に存在するフラビリウムイオン(赤色)は、溶液を中性～塩基性になると、直ちに脱プロトン化( $-H^+$ )し、アンヒドロ塩基(紫色)に変化する。同時に、フラビリウムイオンは比較的ゆっくり水和( $-H^+/H_2O$ )する反応も起こり、シュード塩基(無色)に変わり、さらにカルコン類(無色)に互変異性化する。カルコン類はさらに分解されるため、元のフラビリウムイオンには戻らない。フラビリウムイオンは、中性・塩基性で、アンヒドロ塩基、シュード塩基のどちらにも変化する。



### 3 目的

アントシアニン色素の分解速度と pH との関係を調べる

### 4 仮説

pH が高くなるほど、色素の分解速度は速くなる

### 5 研究内容

アントシアニン色素の分解速度を調べる

### 6 実験方法

色素の吸光度を分光器で測定した。

夏に実験したため、開花期が夏、長期保存が可能なデンファレ、バンダ (赤紫)、バンダ (青紫) の 3 種類のランを試料に用いた。



図 2 デンファレ  
(Dendrobium phalaenopsis)

### (1) 色素の抽出

ア ランの花の色が濃い部分 20g を小さくちぎって乳鉢に入れ、酢酸(5mL)とメタノール(45mL)の混合溶液を加え、すりつぶし、抽出液を作る。

イ ろ紙で抽出液をろ過する。

### (2) 吸光度の測定

ア 分光器での測定に適した濃度(吸光度が 0.3~1)になるように蒸留水で希釈する(デンファレは 16 倍、バンダ赤紫は 50 倍、バンダ青紫は 25 倍)。

イ 試験管にアをそれぞれ 4mL ずつ取り、酸性にする際は HCl を、中性~塩基性にする際には NaOH をそれぞれマイクロピペットで加え、様々な pH の色素液を作る。

ウ イのうちの 2mL をキュベット(測定用のガラス容器)に入れる。

**準備実験**は、様々な波長の吸光度を分光器(静大工学部物質工学科研究室のスペクトロメーター BAS 社 SEC2000-D11-UV/VIS)で測定する。

**本実験**は、準備実験のデータを基に、分光器(可視分光光度計 アズワン株式会社 ASV11D(1-1814-01))を用い、各 pH のピークの波長を測定波長として時間経過と吸光度の変化を測定する。

エ イの残りの色素液を簡易 pH メーター(10 分の 1 まで測定可能)で測定する。

## 7 実験結果

本稿では、デンファレ色素液の結果のみを記載する。

### 【色調の変化】

抽出液は赤紫色で、HCl を加えると鮮やかな赤色に変化した。NaOH を加える量が増えるほど **濃い赤紫色→紫色→黄緑→黄色** と変化した。濃い赤紫色、紫色は時間が経過してもほとんど変化をしないが、黄緑色以降は時間経過とともに色の変化が進んでいった。

黄色の色素液は 2 日後には退色していた。

### 【準備実験】 測定波長の決定

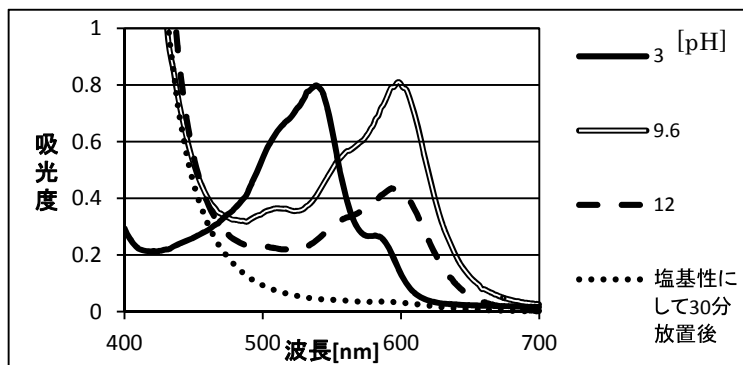


図3 デンファレ色素液の吸収スペクトル

図3より、pH3 では吸光度のピークは 540nm だが、NaOH を添加して塩基性の pH12 にするとピークは長波長側にシフトする。この状態で 30 分間放置すると、ピークはほぼ消失し、色素の濃度が減少した。これは、色素がほとんど分解したということである。また、pH10~12 ではピークの波長が等しかった。

そこで、塩基性のデンファレ色素液は、分光器の測定波長を 600nm とし、経過時間による吸光度の減少を測定することにより、色素の分解速度を求めることにした。

### 【本実験】 吸光度の経時変化

表にまとめたデータは測定データの一部を抜粋したものである。

| 時間[s] | 0     | 1440  | 2880  | 4320  | ..... | 11520 | 12960 | 14400 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 吸光度   | 0.839 | 0.482 | 0.297 | 0.204 | ..... | 0.083 | 0.077 | 0.070 |

表1 pH10.1 におけるデンファレ色素液の吸光度の時間変化(波長 600nm で計測)

表1 をグラフ化すると、次の図4 となった。

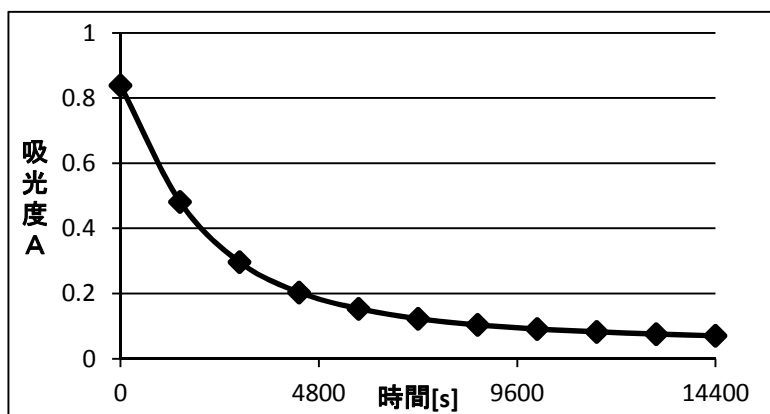


図4は、測定波長 600nm で、塩基性(pH10.1)にしたデンファレ色素液の吸光度が、時間経過によりどのように変化するかを測定したものである。吸光度は塩基性でゆるやかに減少することが観測され、色素が分解し、色素の濃度が小さくなっていくことが分かる。

図4 pH10.1におけるデンファレ色素液の吸光度の時間変化(波長 600nm で計測)

## 8 考察

### 【色調の変化】

色素液は中性付近で**紫色**、塩基性が強くなるほど **黄緑→黄色** と変色した。

また、黄色に変化した色素液は2日後に退色していることが観察された。これらの溶液は塩基性であるため、ほとんどのフラビリウムイオンがカルコン類へと変化し、退色したのである。本来ならば退色したアントシアニンは無色となるはずであるが、実験では黄色になった。これは、色素に含まれるフラボン等(酸性で無色、塩基性で黄色)によると考えられる。

### 【吸光度の経時変化】

色素の分解速度を分かりやすくするため、半減期  $t_{1/2}$  を求める。半減期とは、色素が分解することにより、色素の濃度が減少して吸光度が  $1/2$  になる時間のことである。  
計算例として pH10.1 のデンファレのデータを使用する。

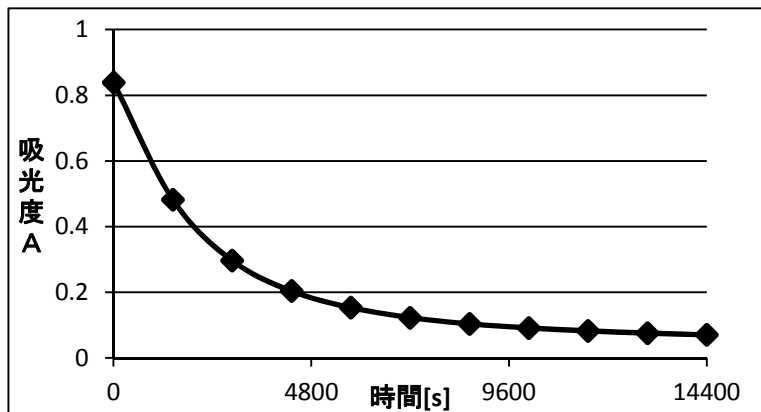


図5 pH10.1におけるデンファレ色素液の吸光度の時間変化(波長 600nm で計測)

上のグラフは Microsoft Excel の近似曲線で

$$A = A_0 e^{-kt} \quad \dots \textcircled{1}$$

とほぼ近似できる。(A<sub>0</sub>は初期吸光度)

よって、自然対数  $\log e$  をとって  $k$  を求めることとする。

$$\log e A = \log e A_0 e^{-kt}$$

$$\log e A = \log e A_0 + \log e(e^{-kt})$$

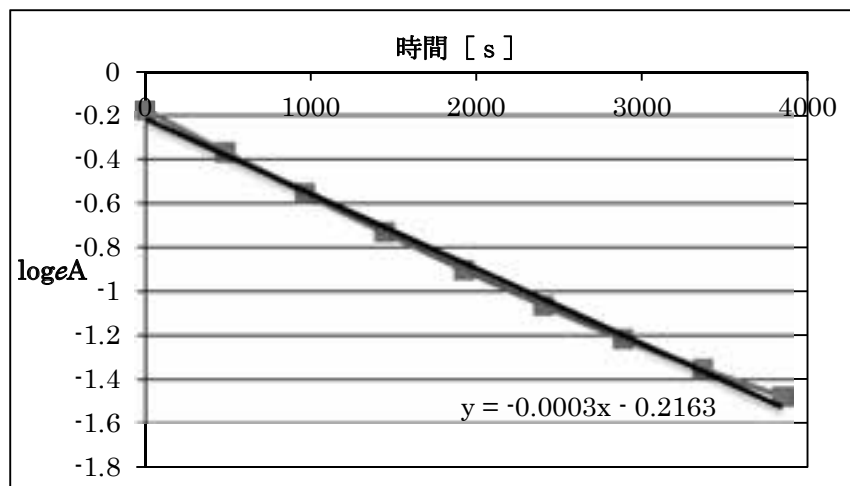
$$\log e A = -kt + \log e A_0$$

したがって $-k$ は次のような各々の時間における吸光度の $\log e$ をとった直線のグラフにおける傾きである。グラフに近似直線を引き、傾き $-k$ を求める。

| 時間[s]    | 0       | 480     | 960     | 1440    | 1920    | 2400    | 2880    |
|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 吸光度      | 0.8389  | 0.6923  | 0.5754  | 0.4817  | 0.4057  | 0.3452  | 0.2966  |
| $\log e$ | -0.1757 | -0.3677 | -0.5527 | -0.7304 | -0.9021 | -1.0636 | -1.2154 |

**表 2 pH10.1 の色素液 吸光度の自然対数  $\log e$ をとった値**

表 2 をグラフ化すると次の図 6 のようになった。



**図 6 pH10.1 の色素液  
吸光度の自然対数  $\log e$ をとったグラフ**

計算例における  $k$  の値は  $k = 0.0003$  である。

$A = \frac{1}{2} A_0$  となる時間すなわち半減期を  $t_{1/2}$  と表し、 $A = \frac{1}{2} A_0$  を①式に代入すると、

$$\frac{1}{2} A_0 = A_0 e^{-kt_{1/2}}$$

$$\frac{1}{2} = e^{-kt_{1/2}}$$

自然対数 $\log e$ をとると、

$$\log e \frac{1}{2} = \log e e^{-kt_{1/2}}$$

$$-\log e 2 = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\log e 2}{k} \quad \dots \textcircled{2}$$

$$\log e 2 = 0.693\dots$$

$$\doteq 0.69$$

$\log e 2 = 0.69$  を②式に代入すると、

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k}$$

よって、半減期は  $t_{1/2} = \frac{0.69}{k}$  で求められる。色素液の濃度や初期吸光度  $A_0$  に関わらず、半減期

$t_{1/2}$  は一定の値である。

計算例の半減期は 2962[s](49 分 22 秒)

| pH     | 9.5                 | 10.1                | 11.3                | 11.4               |
|--------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| 半減期[s] | 3289<br>(54 分 49 秒) | 2962<br>(49 分 22 秒) | 1197<br>(19 分 57 秒) | 612<br>(10 分 12 秒) |

**表 3 デンファレ色素液の pH と半減期 [s]**

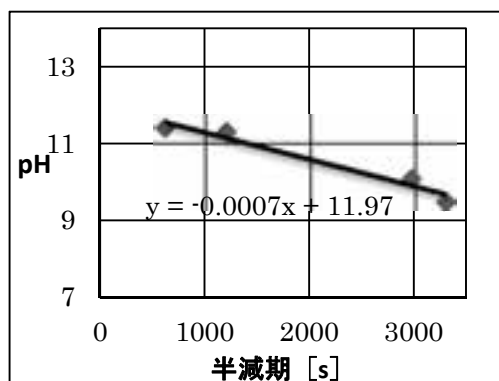
表 3 をグラフ化すると次の図 7 のようになった。

近似曲線より、

$$\text{pH} = -0.0007 \times \text{半減期 [s]} + 11.97$$

という関係式が得られる。

pH が高くなるほど半減期は速くなった。  
よって仮定が検証された。



**図 7 デンファレ色素液の pH と半減期の関係**

## 9 まとめ

- ・ pH が高くなるほど分解速度は速くなる
- ・ pH が高いほどピークの吸光度が小さくなる
- ・ フラビリウムイオン(赤色)がアンヒドロ塩基(紫色)に変化する速度が、シュード塩基(無色)に変化する速度よりも速いため、酸性～弱酸性で見られる吸光度はわずかに上昇する
- ・ デンファレ色素液の pH と半減期の関係は、 $\text{pH} = -0.0007 \times \text{半減期[s]} + 11.97$ で表される
- ・ バンダ（赤紫）色素液の pH と半減期の関係は、 $\text{pH} = -0.0001 \times \text{半減期[s]} + 11.195$ で表される
- ・ バンダ（青紫）色素液の pH と半減期の関係は、 $\text{pH} = -0.0003 \times \text{半減期[s]} + 11.455$ で表される

## 10 今後の課題

- ・ 時間の都合上データ数が限られていたので、より多くのデータを取り、精度を高める
- ・ 塩基性のときの黄色の色素がフラボン等によるものかどうか確かめる

## 11 謝辞

静岡大学 工学部 化学バイオ工学科 河野芳海先生

この度は、研究室のスペクトロメーターの使用およびご指導をいただきありがとうございました。

## 12 参考文献

- ・ アントシアニンの科学 ―生理機能・製品開発の新展開―  
(建帛社, 編著: 津田孝範・須田郁夫・津志田藤二郎)
- ・ 月曜班 アントシアニン色素とその安定性  
([http://www.ed.tus.ac.jp/~kaken/studies/09/09\\_mon.pdf#search=月曜班+アントシアニン](http://www.ed.tus.ac.jp/~kaken/studies/09/09_mon.pdf#search=月曜班+アントシアニン))
- ・ 花はなぜ咲くの? ((株) 化学同人, 著者: 西村尚子)
- ・ 植物色素研究法 (大阪公立大学共同出版社, 編者: 植物色素研究会)