

アルマイト作成条件と着色の変化

静岡県立清水東高等学校

自然科学部化学班 2年 森下周一郎 恵慎太郎

1 動機 アルミニウム表面に陽極酸化被膜を作る処理をしたものをアルマイトという。これは表面に微細な孔があることで、色素を付着させることができる。我々は、アルマイトに興味をもち、本研究を始めた。

2 目的

- (1) まず、アルマイト作成時の基本条件(電流・電解時間など)を変化させた。それにより、できるアルマイトに着色される色素の量が変化するかなどの変化がアルマイトに生じるかどうかを調べた。
- (2) アルマイトの着色色素を変えて、アルマイトを着色させた。すると、着色液の色と、着色される色に変化が生じることがあった。着色される色が変化する理由の検証を行った。

3 内容

(1) 実験Ⅰ アルマイトの作成条件の変化

ア 動機 アルマイトの作成条件を変化させると、できるアルマイトに変化が起こると考え実験した。

イ 目的 着色以外のアルマイト作成条件(電流・電解時間など)の変化が、できるアルマイトに影響するかどうかを明らかにすること。また、実験の中で、同条件で作ったアルマイトの、実験ごとのばらつきが少なくなるような、アルマイト作成方法を確かめること。

ウ 予想 アルマイト作成条件(電流・電解時間など)の変化によって、生成する酸化アルミニウムの物質量が変化する。そのため、アルマイトの酸化被膜の厚さが変化し、吸着できる色素の量が変化することで、着色の濃さにアルマイト作成条件は影響すると考えた。



図1 陽極酸化の様子

エ 実験方法

〈アルマイトの作成基本条件〉

アルミニウム板をやすりで表面を研磨した。その後、NaOHaq、HNO₃aq にそれぞれ1分間浸した。次に、アルミニウム板を陽極につなげ、電解液(15% H₂SO₄aq)へ浸した。この時、アルミニウム板と電解液の接触面積1 cm²に対し0.015Aの電流を流した。また、電解液を20℃に保ちつつ、攪拌して実験した。

〈アルマイトの着色について〉

今回の実験では、陽極酸化直後のアルマイトを着色液につけ、着色させた。アルマイトは着色できる性質があり、逆に、着色を確認できれば、アルマイトの作成を確認できる。文献を参考にし、玉ねぎの皮「株式会社テクロスサーバント製「焙煎 玉ねぎの皮(粉末)」」を用いて、着色を行った。

〈着色液の作製・着色方法〉

玉ねぎの皮粉末6.0 gを蒸留水に入れ、沸騰させ、色素を抽出した。次に 吸引ろ過を行い、着色液の濃度を一定にするため、着色液全体の質量が200 gになるように蒸留水を加えた。作成した着色液に、陽極酸化直後のアルミニウム板をいれ、(65℃、10分→100℃、10分)で着色を行った。

実験Ⅰでは、基本条件を以下の表1のように変え、対照実験をした。

表1 実験Ⅰ アルマイトの作成条件の変化実験条件

	基本条件	変更条件		基本条件	変更条件
電流 (アルミニウム板1cm ² あたり)	0.015A	(ア)0.010A (イ)0.0050A	電解液濃度	15%	10%
電解時間	30分	45分	漬置	なし	あり

※漬置・・・陽極酸化後、硫酸中にできたアルマイトを電流を流さずに30分間放置する操作。

〈アルマイトの観察方法〉

作成したアルマイトを目視と、電子顕微鏡を用いて表面を観察した。電子顕微鏡による観察(図2)は、静岡県総合教育センターで行った。

オ 結果 陽極酸化をしたものは、すべてでアルマイト特有の2 μ mほどの孔を確認できた。目視と電子顕微鏡の観察から、実験内のすべての条件でアルマイト作成と着色を確認できた。

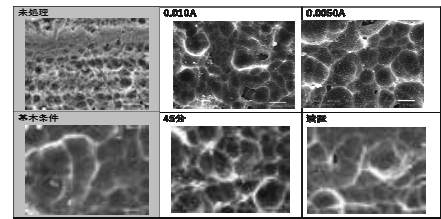


図2 〈電子顕微鏡による観察×9000〉

カ 考察 アルマイトの特有の性質である色素吸着と表面の孔が全ての実験で観察できた。このことから、実験毎の条件の細かな誤差があっても、安定してアルマイトを作成可能であると考えた。

キ まとめ 実験内の条件はすべて、アルマイトを作成し、着色することができた。今回の実験方法で多少の誤差があったとしても、アルマイト作成と着色自体は安定して行うことができるとわかった。

(2) 実験Ⅱ 赤シソ色素を用いた着色

ア 動機 実験Ⅰで黄色の玉ねぎの色素液でアルマイトを着色させると黄色に着色した。そして、黄色以外の別の色で着色を試みたいと考え、別の色の色素を用いて着色する実験を行うことにした。

イ 目的 着色させる色素を変えたら、着色される色は何色であるかを明らかにすること。

ウ 予想 実験Ⅰと同じように着色液とアルマイト着色される色は同じであり、色素を変えることでいろいろな色でアルマイトを着色できるのではないかと考えた。

エ 実験方法

実験Ⅰの〈アルマイトの作成基本条件〉で作成したアルマイトを用いた。今回の実験では、前回の玉ねぎ色素から赤しそに色素を変えて着色を行った。シソ色素は、「イオン株式会社製塩分30%カット赤しそふりかけ」を用い、実験Ⅰの玉ねぎ色素で着色した方法と同じ方法で色素を抽出し、アルマイトを着色させた。

オ 結果 シソから作成した着色液は赤色だったが、アルマイトに着色された色は緑だった。

カ 考察 赤シソでは、着色液と異なる緑色でアルマイトが着色された理由を仮説を立て検証した。

仮説1 色素自体がpHにより色が変化したのではないかと

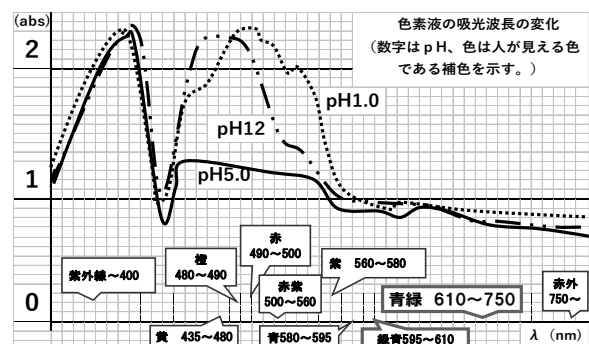
シソは、アントシアン系色素シソニンを含む。文献より、これはpHにより可視光の吸収波長が変化し、色が変化する性質を持つと知った。そこで我々は、色素が、アルマイト上と着色液では、異なるpHで存在していたことが原因で、色が異なったのではないかと考えた。

(3) 検証実験1 pHの変化と吸光度の関係の検証

ア 目的 赤シソ着色液に含まれる色素がpHの変化で吸収波長が変化するか明らかにすること。

イ 仮説 pHで色が変化し、着色液と異なるpHで緑色が観察されると考えた。

ウ 方法 着色液をpH1～12に1ずつ変化させ各pHの色と吸収波長を分光光度計を使い測定した。pHを変化させるときは濃HClaq, 濃NaOHaqを用いて、できるだけ、着色液の濃度変化を小さくした。



グラフ1 シソ着色液のpHと吸光度の変化

エ 結果 上グラフ1のようになった。pHの変化によって、色が大きく変化した。強酸は赤、中性は無色、強塩基は黄のように変化した。着色液はpH3.0であったが、緑色強くは見られなかった。

オ 考察 pHの値によって色が変化し吸光度のピークも変化した。そのため、着色液中のおもな色素はpHに変化する性質のあるアントシアン系色素シソニンの可能性が非常に高いと分かった。また、

pH の変化で緑色に近い色は観察することができたが、はっきりと緑色の波長のピークは確認できなかった。そのため、pH のみが原因でアルマイトが緑色に、着色されたとは考えにくいと思った。

(4) 検証実験 2 アルマイト表面の色素の性質の検証

ア 動機 前回の実験で、着色液の主な色素はアントシアン系色素シソニンと推測し、これがアルマイトにも着色していると考えた。これを明らかにするために実験を行った。

イ 目的 赤シソ着色液で着色したアルマイトの主な色素がシソニンであることを明らかにすること。

ウ 仮説 赤シソ着色液に含有量が多いシソニンが、アルマイトにも主に着色されていると考えた。

エ 方法 アルマイトに、濃硫酸をかけ、色素を取り出した。その後 pH を操作し色の変化を観察した。

オ 結果 硫酸で色素は取り出すことができ、強酸では赤に、強塩基は黄に変化した。アルマイト上の色素の pH による変化は、色素液の pH での色の变化とほぼ同じであった。

カ 考察 アルマイト上の主な色素は、着色液中のアントシアン系色素シソニンであると考えられる。

仮説 2 アルミニウムが色素と反応したため、緑色になったのではないかと

色素が pH による色の变化の影響よりも、アルミニウムと何らかの反応をすることで緑色を示しているのではないかと、我々は考えた。

(5) 検証実験 3 色素のアルマイト表面上の状態の検証

ア 動機 色素がアルマイト上でアルミニウムと何らかの反応をしていると考え、色素のアルマイト上での状態を再現し観察すれば色素とアルミニウムの反応の有無が明らかになると思い、実験を行った。

イ 目的 色素のアルマイト上での状態を再現し、シソニンとアルミニウムが反応しているかどうかや、なぜ緑色に見えるのかを明らかにすること。

ウ 仮説 色素とアルミニウムは反応し構造が一部変化しているため、赤シソ着色液で着色したアルマイトは緑色に見えると考える。

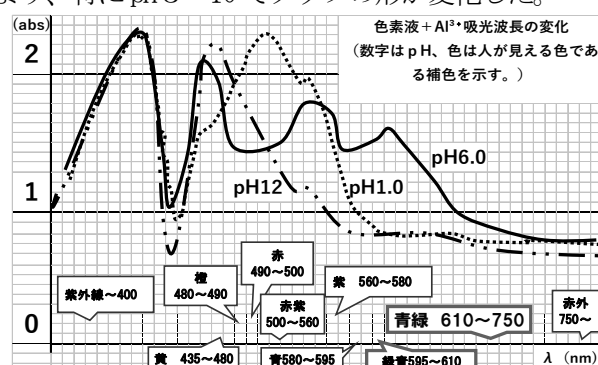
エ 方法 色素のアルマイト上での状態を再現するため着色液に、アルマイトの代わりに酸化アルミニウムと酸化数が同じ、 Al^{3+} を添加した。着色液 100 g に 20% $Al_2(SO_4)_3$ aq を 2.5 mL 加える濃度で行った。これを、 $Al(OH)_3$ の沈殿が大量に生成しないよう注意しながら（沈殿ができてしまうと測定される吸光度が本来の値から大きくずれてしまうため）検証実験 I と同じ方法で pH を 1～12 まで変化させ、吸光度を測定した。

オ 結果 下グラフ 2、下表 2 のようになった。 Al^{3+} を加えると特に pH 3～10 で、色が変化し、肉眼でも緑色を観察することができた。 Al^{3+} 添加により、特に pH 3～10 でグラフの形が変化した。

pH	シソ (検証実験1)		シソ+ Al^{3+} (検証実験3)			
	①	②	①	②	③	④
1	390	506赤紫	390	510赤紫	—	—
2	390	506赤紫	398	514赤紫	—	—
3	390	514赤紫	398	550赤紫	450黄	618青緑
4	390	526赤紫	390	454黄	546赤紫	618青緑
5	386	446黄	390	454黄	546赤紫	618青緑
6	390	450黄	398	454黄	550赤紫	618青緑
7	390	454黄	398	454黄	550赤紫	618青緑
8	398	450黄	390	450黄	550赤紫	618青緑
9	390	454黄	386	454黄	550赤紫	614青緑
10	398	458黄	398	458黄	558赤紫	618青緑
11	390	466黄	398	458黄	—	—
12	390	474黄	398	458黄	—	—

①～④は吸収波長 (nm) のピーク値を大きい順に示す
※～400nmは紫外のため無色

表 2 シソ水溶液吸光度の変化



グラフ 2 シソ着色液+ Al^{3+} の pH と吸光度の変化

吸収波長のピークに、添加前には見られなかった緑色の波長が pH 3～10 の間ではっきりと確認された。弱酸～弱塩基でグラフの形があまり変化しなく、安定していた。

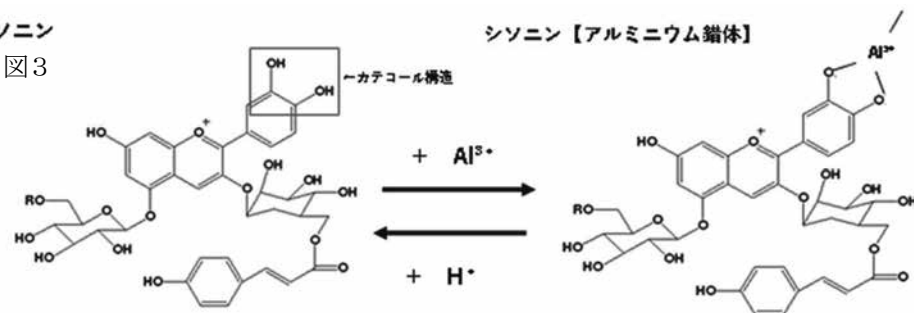
カ 考察 Al^{3+} は無色透明のため、着色液の色素が Al^{3+} と錯体を作り、吸収波長が変化したと考えた。また、吸光度の変化の特徴も、アントシアン系の色素の Al^{3+} との錯体形成時のものと考えられる。

〈シソニンと Al^{3+} の錯体について〉

ここで、錯体形成について説明する。

シソニンは、図3に示したような構造でカテコール構造がある。文献 i、ii より、この部分の水素原子が酸素原子から外れ

シソニン
図3



て、アルミニウムとキレート結合する。これによって、吸光波長が長波長側にシフトする。また、シソニンのヒドロキシ基は電子対を与える側のルイス塩基で硬い塩基、 Al^{3+} が電子対を受け取る側のルイス酸で硬い酸であると考えられる。ルイス酸の影響で、カテコールのフェノール性水酸基の pK_a は大きく変化して小さくなると推測される。そのためジアニオンで配位した構造が安定である。そしてこれまでに、フラボノールとアルミニウムの錯体の形成についての報告がなされている。これは、 Al^{3+} 添加後の $pH3 \sim 10$ において、吸光度が大きくグラフの形が変わっていないことから、錯体構造が同様に安定していると考えられる。よって、シソニンが錯体形成して、緑に見える可能性は非常に高い。そして、アルマイト上では、色素が錯体形成するという報告もある。これらを総評して、我々は、アルマイト表面でも同じ錯体形成が起きているため緑色に見えると考えた。

(6) 検証実験4 赤シソ着色のアルマイトの吸光度測定

ア 動機 前回の実験の考察から、シソニンはアルマイト上のアルミニウムと錯体を形成している可能性が高いと考えた。これについて、アルマイト表面の吸光度を直接測定し吸光波長のグラフの形が着色液に Al^{3+} を加えたときと比較する。この時、両者のグラフの形（ピーク）などがほぼ等しければ、アルマイト上で色素シソニンはアルミニウムと錯体を形成していると考えられると思い、実験を行った。

イ 目的 赤シソの着色液で着色したアルマイトの吸光度が、着色液に Al^{3+} を加えたときの吸光波長とピークの位置やグラフの形が同じであるのかどうかを明らかにすること。

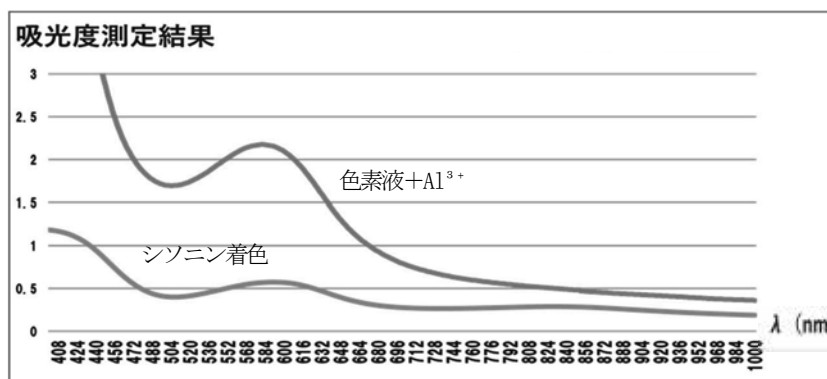
ウ 仮説 赤シソ着色液に Al^{3+} を加えたときの吸光波長に緑色が観察され、シソニンとアルミニウムの錯体は安定した構造とも考えられる。そのため、アルマイト上でもほぼ同じ吸光度のピークが観察でき、錯体形成しているのではないかと考える。

エ 方法 赤シソで着色したアルマイトの表面を、吸光度計を用い、吸光度を測定する。これは、学校に装置がなかったため、静岡大学理学部近藤満研究室にて、検証させていただいた。

オ 結果 赤シソのアルマイトも、色素液に Al^{3+} を加えたときと同様に、緑色を示す波長が測定された。また、吸光度のグラフの形、ピークの位置もほぼ同じであった。

カ 考察 アルマイトは、多少の光沢があるため、吸光度が色素液に比べて下

がっていたが同様のピークがあると考えられる。そのため、シソアルマイトが緑色に着色したのは、アルマイト上のアルミニウムがシソニンと錯体形成をしている可能性が非常に高いと考えた。



グラフ3 シソ着色液+ Al^{3+} と赤シソ着色の吸光度

(7) 検証実験 5 アルマイト状態での着色の検証

- ア 動機 これまでの実験では、アルマイト状態の酸化アルミニウムがシソニンと錯体形成をし、着色する可能性が高いとわかった。ここで、この反応は酸化アルミニウムがアルマイト状態のときにのみ起こる特有の反応かどうかを明らかにしたいと思い、実験を行った。
- イ 目的 酸化アルミニウムがアルマイト状態の時のみシソニンと着色し、錯体形成をするのかを明らかにすること。
- ウ 仮説 アルマイト状態の酸化アルミニウムのみ、シソニンと着色すると考える。アルマイトが着色するのは、表面にある微細な孔に色素が入り込むことと、出来立てのアルマイトの表面は不安定で反応性に富むことが着色可能な原因と考えられる。そのためアルマイトでない Al_2O_3 は着色や、錯体形成は不可能と考えた。
- エ 方法 対照実験として i 下処理のアルミニウム板、ii 酸化アルミニウム板（下処理したアルミニウム板の表面をガスバーナーで熱し、酸化アルミニウムでおおったもの）の2つを用意した。これらを実験Ⅱと同様に赤シソ着色液で着色した。
- オ 結果 アルミニウム板、酸化アルミニウム板ともに着色されなかった。
- カ 考察 この結果は、作成直後のアルマイトではとても反応性が高く、微細な孔の存在により着色が可能である。しかしアルミニウム、酸化アルミニウム板ではこれらが無いため着色がされなかったと考える。やはり、色素とアルミニウムが錯体形成し着色する性質はアルマイト特有であると考えられる。
- キ まとめ 赤シソ着色液でアルマイトを着色すると、着色液に含まれるシソニンが、アルミニウムと錯体形成し、緑色に着色されるとわかった。これはアルマイト特有の反応だとわかった。

- 4 まとめと結論 作成条件を変化させると、表面の孔の大きさ数が変化することがわかった。そして、実験ではすべてで着色でき、アルマイトの着色の性質は安定しているとわかった。また、色素を変えると、それに伴って着色される色も変化し、錯体形成などが着色される色に関与していることがわかった。そして、色素とアルミニウムが錯体形成し、着色されるのは酸化アルミニウムの性質でなく、アルマイト独自の性質（作成直後の反応性の高さ）であるとわかった。
- 5 今後の展望 色素液とアルマイトの表面の色素も併せて、クロマトグラフィーや赤外線反射スペクトルを用いて色素の分子構造をより詳しく調べる。また、今回の実験は、アルマイト着色の液、検証実験の液ともに赤シソのふりかけから抽出しているため、NaCl やその他の物質も混合している。Na⁺については、アントシアン系色素と反応しないようであるが、結果は不正確な部分もある。今後はシソニンのみが溶けている液を用い、検証をより正確に行い、着色の要因がシソニンの錯体形成であることを確立させたい。また他の色素を用いて、アルマイトに着色される色素の関係をより深く調べたい。さらに着色液を混合させ着色される色についても検証したい。今回のアルマイト着色では、着色された色は、時間がたっても半年以上は色が変化していなかった。この結果から、色素をアルマイトの着色させることで、変質しやすい色素を保存できる方法につながるのではないかと思った。これについても、調べていきたい。

6 参考文献

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

7 謝辞

この研究を行うに当たり、多くの助言を頂いた

静岡大学理学部化学科 守屋誠様・近藤満様、静岡県総合教育センター 鈴木真一様

名古屋市立大学院薬学研究科精密有機反応分野 樋口恒彦様 に、厚く感謝申し上げます。