

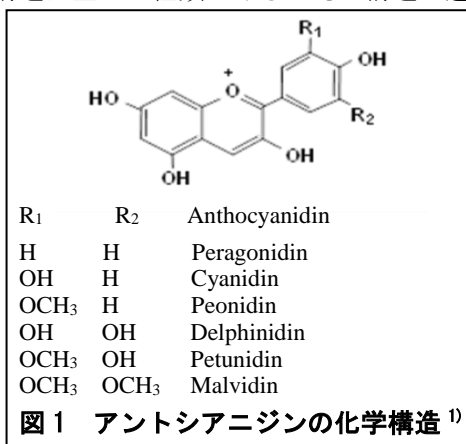
アントシアニン系色素と金属イオンの関係

Relationship between anthocyanin pigments and metal ions

大阪府立生野高等学校

1. はじめに²⁾

アントシアニンは植物の花や果実などに存在する色素である。アントシアニンを構成するアントシアニジンの構造は主に 6 種類であるがその構造の違いによって色調は様々である。色調は構造の違いや pH の違いに加えてアントシアニン水溶液に金属イオンを加えると変色することが報告されている。



2. 研究目的

異なる化学構造を持つバタフライピー(構造名 Delphinidin)、紫サツマイモ(構造名 Cyanidin または Peonidin)において金属イオンを加えた際の発色への影響や水の硬度による発色への影響を明らかにするため本研究を行うことにした。本研究により十分なデータが得られれば発色のコントロールができるようになることが期待される。

3. 研究方法と結果

【実験 I】バタフライピー水溶液(以後 A 液とする)紫サツマイモ水溶液(以後 B 液とする)について pH による発色を比較した。

《実験操作》

① A 液、B 液を水に加え作成し、pH を測定した。
A 液 pH=5.51 B 液 pH=6.38

② 強酸(0.1mol/L HClaq)、強塩基(0.1 mol/L NaOHaq)を 10 倍希釈し、pH を調製した。

《結果》

左側が酸性、右側が塩基性 (上 A 液 下 B 液)

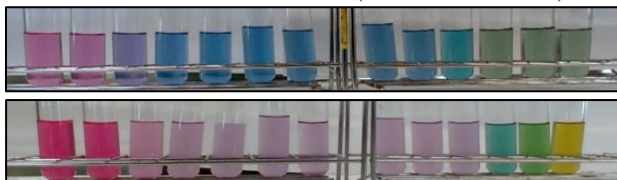


図 2 pH による発色

【実験 II】先行研究より、変色すると考えられる金属イオンを加える操作を検証した。

《実験操作》

① A 液、B 液に 0.01 mol/L[金属イオン]水溶液を加え発色を比較した。

[金属イオン水溶液]①AlCl₃aq ②FeCl₃aq ③CuCl₂aq

《結果》

Al³⁺、Fe³⁺添加時には大きく変色したものの Cu²⁺添加時にはあまり変色しなかった。

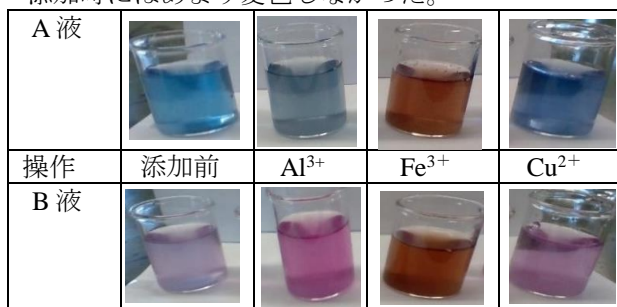


図 3 金属イオンによる発色

【実験 III】pH や金属イオンの影響による A 液のマッピング表を作成するために以下の操作を行った。

① 0.1 mol/L クエン酸緩衝液、リン酸緩衝液、0.2 mol/L 炭酸一重炭酸緩衝液の pH を調製し 7 種類の緩衝液(pH=3.05、4.01、4.96、5.90、7.02、8.42、11.0)を作製した。

② 緩衝液 8 mL を入れた試験管に A 液 1 mL を加えた。その後 0.1 mol/L[金属イオン]をそれぞれ 1 mL 加えた。

[金属イオン水溶液]CuCl₂aq、FeCl₃aq、MnCl₂aq、Al₂(SO₄)₃aq、CoCl₂aq

《結果》

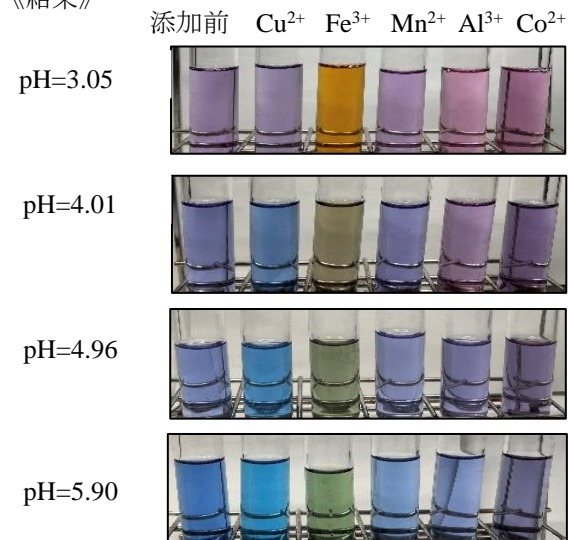


図 4 金属イオンを加えた際の色調変化

pH=7.02、8.42、11.0 では沈殿が生成し正確に色の変化を確認できなかった。

	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Al ³⁺	Co ²⁺	添加なし
3.05	紫	黄	紫	紫	紫	紫
4.01	青	黄	紫	紫	紫	紫
4.96	青	黄	紫	紫	紫	紫
5.90	青	黄	紫	紫	紫	紫

図5 酸性域でのマッピング表

【実験Ⅳ】 アントシアニン溶液をミネラルウォーターに加えると変色することが報告されている。この変色の原因について解明するために以下の操作を行った。

《実験操作》

- ① A 液、B 液を吸光度測定しながら作製した。
吸光度 A 液 0.819 B 液 0.822
- ② 8 本の試験管に pH=6.86 のリン酸緩衝液をそれぞれ 8 mL 加えそこに A 液 1 mL 加えた。その後 2.0, 1.5, 1.0, 0.5, 0.1, 0.05, 0.01 mol/L (CH₃COO)₂Mgaq、CaCl₂aq をそれぞれ 1 mL 加えた。

《結果》

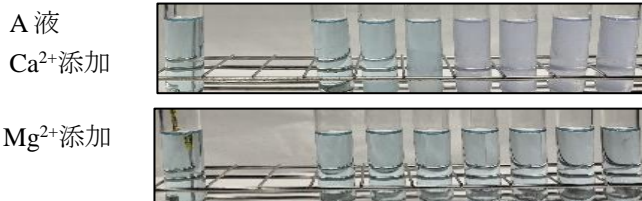


図6 Mg²⁺、Ca²⁺を加えた時の色調の変化

左から添加前、0.01、0.05、0.1、0.5、1.0、1.5、2.0 mol/L

- ③ ②の操作を行うとゲル状沈殿が生じ正確に色の変化を確認することができなかったため pH=6.86 リン酸緩衝液を加える操作を行わずに②の操作を行った。溶液が変色したことを吸光スペクトルを測定して確認した。

《結果》

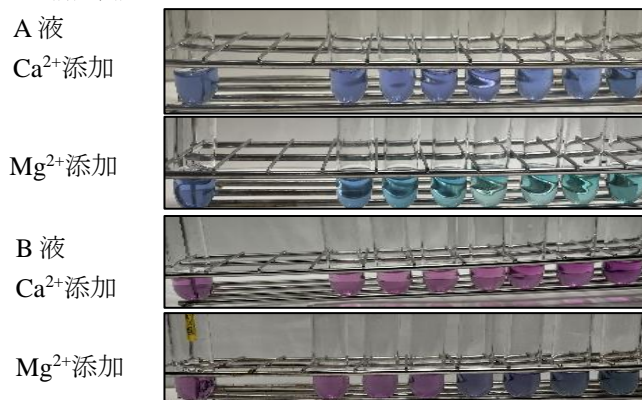


図7 操作③時の A 液、B 液における色調の変化

左から添加前、0.01、0.05、0.1、0.5、1.0、1.5、2.0 mol/L
A 液では 2.0 mol/L (CH₃COO)₂Mgaq を添加すると 560nm の吸光度が 0.542→0.352、B 液では 0.571

→0.836 に変化し、変色したことが認められた。

4. 考察

- ・【実験Ⅰ】 よりバタフライピー水溶液の pH が紫サツマイモ水溶液の pH と比較して低かったのは、アントシアニン類はベンゼン環にヒドロキシ基が直接結合したフェノール類であり、バタフライピーの構造の Delphinidin は-OH 基を多く持ったため pH が低くなり弱酸性を示した。
- ・【実験Ⅱ】 より Al³⁺、Fe³⁺は配位数が 6 で電子的、立体的に安定な錯体を形成しやすいことが変色に起因していると考えられる。【実験Ⅲ】にて 6 配位の Co²⁺添加時に変色が認められたことからこのことが示唆される。
- ・【実験Ⅲ】 より中性～塩基性域で生じた沈殿は金属イオンの水酸化物と考えられる。
- ・【実験Ⅳ】 よりバタフライピー水溶液、紫サツマイモ水溶液ともに操作③において (CH₃COO)₂Mgaq を加えると変色したことから水の硬度による変色は Mg²⁺によるものであると考えられる。また変色には Mg²⁺の量が関係していると考えられる。
- ・【実験Ⅳ】 よりリン酸緩衝液を用いた操作②でゲル状沈殿が生じたが、操作③を行うと沈殿が生じなかったことから沈殿は PO₄³⁻と金属イオンの錯体形成によるものだと考えられ、操作②で CaCl₂aq を加えた際の変色もこのことよって生じた可能性がある。

5. 今後の展望

今回マッピング表は酸性域でしか作成することができなかった。また実験Ⅳでは変色原因の考察は行えたものの、変色と正確な金属イオンの濃度との量的関係までは解明することができなかった。今後はこの 2 点について解決法を考え正確な“色調のコントロール”の条件を探っていきたい。

6. 参考文献

- 1) T. Tsuda. (2012) Dietary anthocyanin-rich plants: biochemical basis and recent progress in health benefits studies Mol. Nutr. Food Res. 56, 159-170.
- 2) 大橋 淳史 (2014) 紫カイワレ大根を用いた生命領域と粒子領域が連携した中学校理科教育の開発