

フェノール性天然色素の教材化(2)

増 井 幸 夫

(昭和62年7月8日受理)

1 はじめに

筆者は、前報¹⁾においてフェノール性天然染料クエルセチンの教材化について報告した。

天然有機化合物(以下天然物という)の取扱いは、一般にむずかしいとされているが、天然色素類は身近にあって人目を引くものであり、物質への親しみ、化学変化に対する興味、関心を高めさせるための有用な教材になる。

学習指導要領によれば、化学の学習においてはできるだけ身近にある素材を扱うようにとされているが、実際に生徒たちの前に出される物質は、実験室の薬品戸棚からのものであるとか、身の回りのものであっても無機非生物界からのものである場合が多く、自然界の多様性、複雑さの中心である生物界からのものはあまり扱われていないのが現状のようである。

今回、前報¹⁾のクエルセチン(タマネギの外皮に存在する色素)に続いて、いくつかのフェノール性天然色素をえらび、フェノール性物質に特徴的な塩化鉄(III)など金属塩との呈色反応(色素の色調に及ぼす金属イオンの影響)について検討し、おもしろい知見を得たので報告する。また、教材実験として手軽に扱える工夫をした。

2 実 験

フェノール性天然色素と金属塩の呈色反応(色素の色調に及ぼす金属イオンの影響)

(1) 色素試料溶液の準備(色素の抽出)

市販の「あかね(根)」、「すおう(心材)」、「むらさき(根)」の1-2gをメタノール50mlほどに浸し、色素を抽出する。

(2) 金属塩水溶液の準備

塩化鉄(III)、硫酸銅、塩化アルミニウム、塩化スズ(II)の1%水溶液および炭酸カリウムの0.1%水溶液

The Natural Phenolic Pigments as Teaching Material (2). Yukio MASUI 大阪府科学教育センター化学教室室長 理学博士〔連絡先〕558 大阪府大阪市住吉区 荻田 4-13-23 (勤務先)。

を用意する。

(3) 植物の灰汁の準備

椿葉、松葉、あじさいの葉の20-30gほどを焼いて得た灰に温水100mlほどを加え、しばらくかきまぜ続けたのち、不溶分を濾過して除く。濾液を灰汁として使用する。

(4) 色素と金属塩の呈色反応(色素の金属イオンによる色調変化の観察)

(1)で用意した3種類の色素溶液それぞれについて、試験管8本に色素溶液を約5mlずつ取り、まず4本には、(2)で用意した4種類の金属塩水溶液($FeCl_3$, $CuSO_4$, $AlCl_3$, $SnCl_2$)を数滴ずつ加える。残りの4本には、(3)で用意した植物(椿、松、あじさい)の灰汁および炭酸カリウムの0.1%水溶液の0.5mlずつを加える。

色素溶液の色の変化および色調のちがいを観察する。

3 結果と考察

3.1 色素の色調に及ぼす金属イオンの影響(色素と塩化鉄(III)、硫酸銅、塩化アルミニウム、塩化スズ(II)の呈色反応)

フェノール性物質の希薄溶液に塩化鉄(III)水溶液を加えると、一般に鋭敏な呈色がみられる。この呈色反応は、フェノール性物質の簡単な検出法として利用されているもので、その時の色はフェノール性物質の構造によって異なるが、紫、青、緑などに呈色する。このことについては、教科書では、フェノール類の塩化鉄(III)反応として学習するところであり、フェノール類としては実験室の薬品戸棚から持ち出されたフェノール(石炭酸)、クレゾール、ナフトール、サリチル酸などが取扱われている。本実験で用いた3種の植物に見出される主な色素類は、いずれも図1に示すようなフェノール性化合物であるので、塩化鉄(III)反応は陽性であり、「あかね(*Rubia akane* NAKAI)」は橙黄色が赤褐色に変わり、「すおう(*Caesalpinia ceista*)」は橙色が紫褐色に、「むらさき(*Lithospermum erythrorhizon* Sieb. et Zucc.)」は赤色が緑褐色にあざやかな変化をみせる。これらフェノ

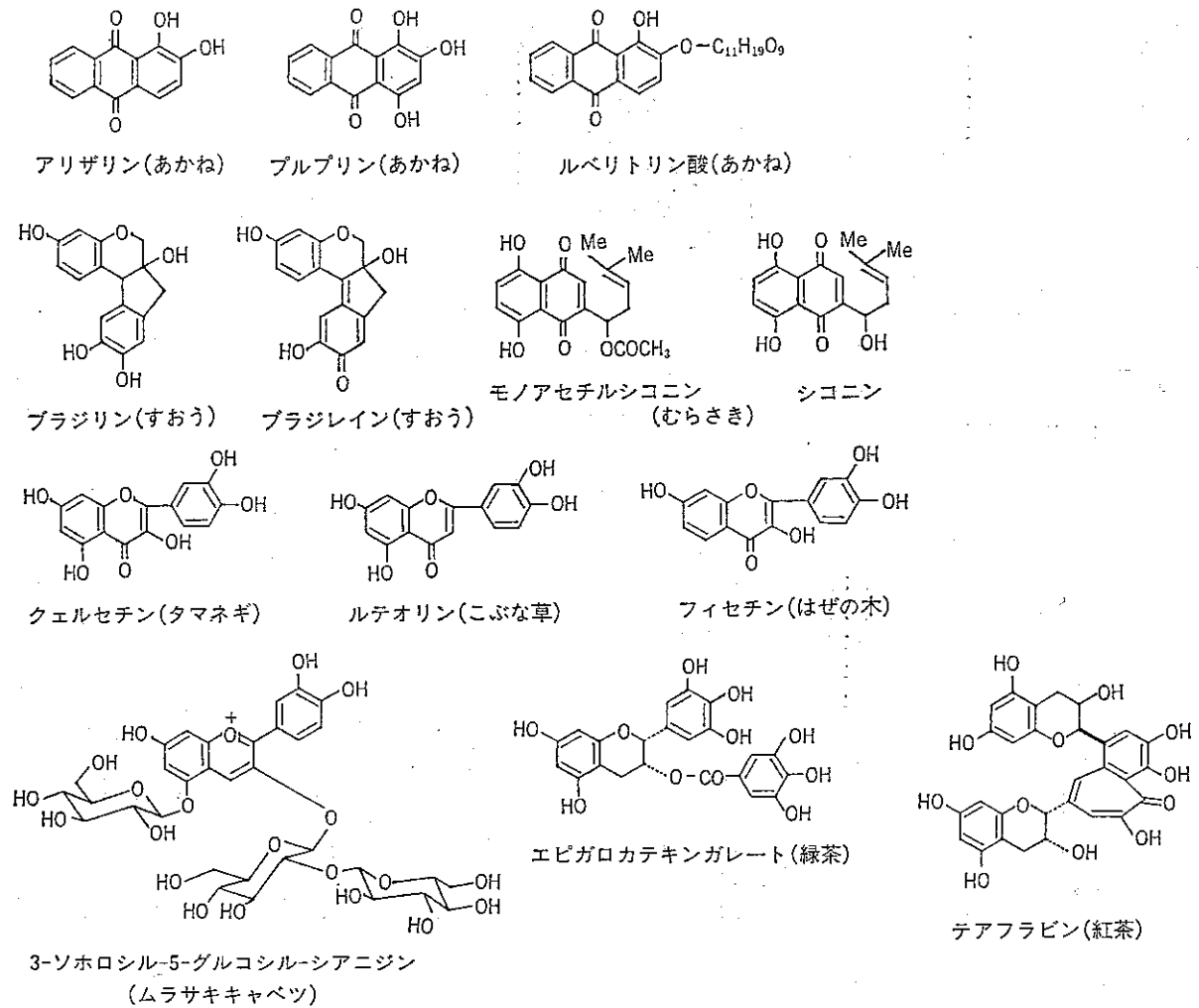


図 1 身近な植物に見出されるフェノール性天然色素のいろいろ

表 1 植物色素の色調に及ぼす金属イオンの影響 (植物色素と金属イオンの呈色)

		あかね(根)	すおう(心材)	むらさき(根)	タマネギ(外皮)	ムラサキキャベツ
	色素溶液	橙黄色 409	橙色 444	赤色 518, 488	淡黄色 end peak	淡褐赤色 end peak
a	Fe ³⁺ を加えたとき	赤褐色 end peak	褐紫色 603sh, 510, 464sh	緑褐色 end peak	暗緑褐色 402	褐色 end peak
b	Cu ²⁺ を加えたとき	赤茶色 474, 410	朱赤色 505, 445	紫色 590, 549, 510 sh	茶色 447	赤紫色(濁) 541
c	Al ³⁺ を加えたとき	朱赤色(茜色) 468	朱赤色 512, 443	赤紫色 579, 537, 502 sh	レモン黄色 427	紫色 568
d	Sn ²⁺ を加えたとき	橙黄色 409	紅赤色 528, 444 sh	褐赤色 551 sh, 516, 486	黄橙色 437	紫色 565
e	灰汁(糖葉) を加えたとき	朱赤色(濃茜色) 486	赤紫色 553	紫色 595, 553	黄橙色 430	緑色 604, end peak

注: 数字は最大吸収波長(単位: nm)を表す。

ール性化合物は天然には配糖体の形で見出される場合が多く、構造的には少々複雑ではあるが種々の金属イオンとキレーションしやすい構造にあるために、分子中のフェノール性水酸基やカルボニル基を介して、たとえば、Cu²⁺、Al³⁺、Sn²⁺などと錯体を形成し、それぞれ特有の美しい色を呈する。

いわゆる「茜色」というのは、「あかね」の色素本来の

色ではなく、Al³⁺との反応によって呈色された色であることがわかる。「すおう」とCu²⁺、Al³⁺、Sn²⁺による赤色は、それぞれが少しずつ色調が異なり、いずれも大へん美しい色であり、Fe³⁺、Cu²⁺、Al³⁺、Sn²⁺の順で色の明るさあざやかさが増していく様子がよく観察される。「むらさき」では、Sn²⁺を加えたときの色調には見かけの変化はない。Cu²⁺、Al³⁺による呈色では美しい紫系の

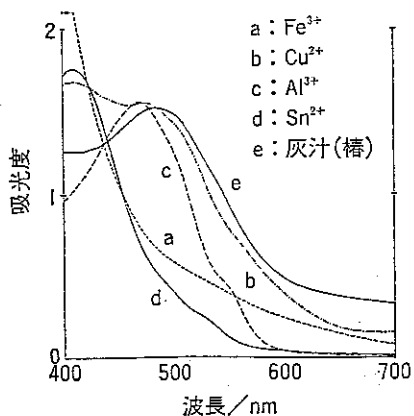


図 2 (1) あかねの金属イオンによる呈色の可視吸収スペクトル

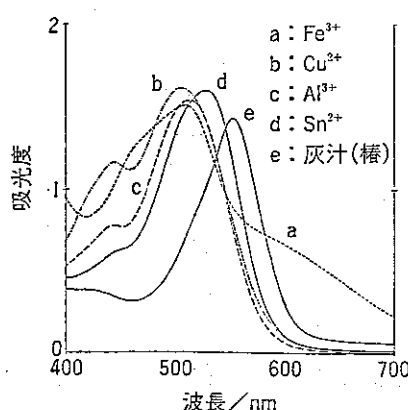


図 2 (2) すおうの金属イオンによる呈色の可視吸収スペクトル

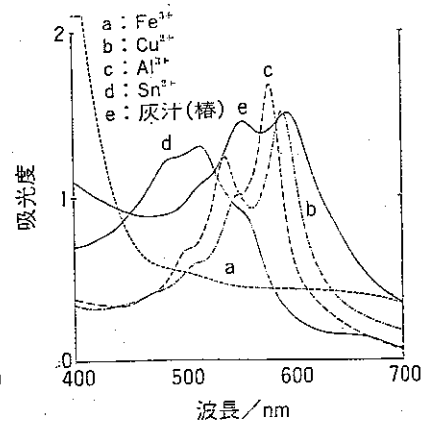


図 2 (3) むらさきの金属イオンによる呈色の可視吸収スペクトル

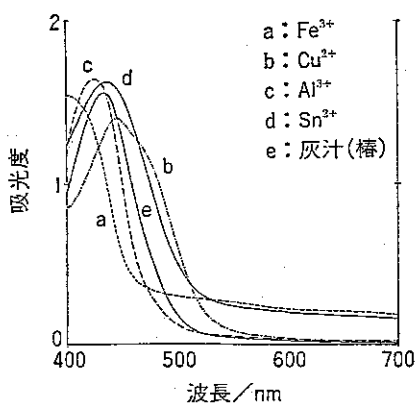


図 2 (4) タマネギの金属イオンによる呈色の可視吸収スペクトル

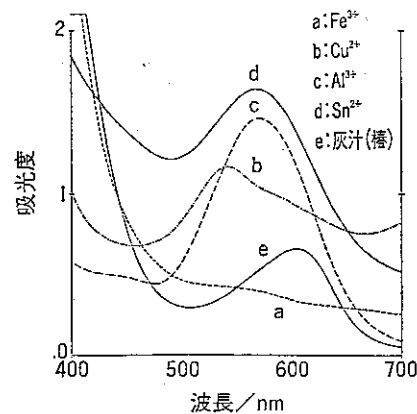


図 2 (5) ムラサキキャベツの金属イオンによる呈色の可視吸収スペクトル

色に変化する。

結果は表 1 にまとめて示した。可視吸収スペクトルは図 2 (1)–(5) に分けて示した。なお、表 1、図 2 には既に報告したものであるが、タマネギ (外皮)¹⁾ (*Allium cepa* L.), ムラサキキャベツ²⁾ (*Brassica oleracea* L. var. *capitata* L.) についての結果をも参考までに並記した。「タマネギ (外皮)」と Al^{3+} , Sn^{2+} による呈色も明るいあざやかな黄色で美しい。

3.2 色素の色調に及ぼす灰汁の影響 (色素と灰汁による呈色)

結果は表 2 に示した。可視吸収スペクトルは図 3 (1)–(4) に示した。

植物灰の灰汁の主成分は K_2CO_3 であると思われるが、ツバキ灰の灰汁による呈色の場合だけが、他の松、あじさい、 K_2CO_3 による呈色と異なった色調を示す。図 3 に示した吸収スペクトルからもよく理解されよう。

紫は灰さすもの^{つぼい}海石^{ぼい}榴市の

八十のちまたに逢える児や誰 (万葉集 卷 12・3101)
この歌に使われている「紫は灰さすものそ」は、「海石

榴市」のツバキを導くための序詞として使われていて、紫草の根 (紫根) による紫染めの媒染剤としてツバキの木灰による灰汁が用いられていたため、このようにいわれる。「化学」を知らない古代人も、生活の知恵としての「化学」は知っていたことになると思われるが、ツバキの灰汁が有用な媒染剤であることは今日においても変わらず、他の植物が体験的に淘汰されてきたことになる。媒染剤の役割は、一義的には美しい色を出させるためのものであるから、ツバキ灰汁が優れていることが、表 2、図 3 からもうかがえる。 K_2CO_3 が主成分と思われる植物灰汁や K_2CO_3 水溶液では、色調は pH だけで決まってくるものと思われるのに、ツバキ灰汁の場合だけが異なっているのは、ツバキ灰汁には、他の植物灰に比して Al^{3+} が比較的多く含まれており、かつ、 Fe^{3+} の存在が比較的小さいといわれていること³⁾ が原因しているのではないかと推定される、と同時にさらに呈色に寄与する金属イオンの存在も考えられ、大へん興味深い。「あかね」はツバキ灰汁による呈色でも、前出の Al^{3+} による呈色同様、美しい夕焼け空の色、いわゆる「茜色」を呈する。

表 2 植物色素の色調に及ぼす植物灰汁の影響

		あかね(根)	すおう(心材)	むらさき(根)	タマネギ(外皮)
e	椿葉灰汁	朱赤色(濃茜色) 486	赤 紫 色 553	紫 色 595, 553	黄 橙 色 430
f	松葉灰汁	橙 赤 色 499	紫 赤 色 540	紫 色 572	橙 黄 色 end peak
g	あじさい葉灰汁	橙 赤 色 498	紫 赤 色 540	紫 色 573	橙 黄 色 end peak
h	0.1% K ₂ CO ₃ 水 溶 液	橙 赤 色 498	紫 赤 色 540	紫 色 573	橙 黄 色 end peak

注：数字は最大吸収波長（単位：nm）を表す。

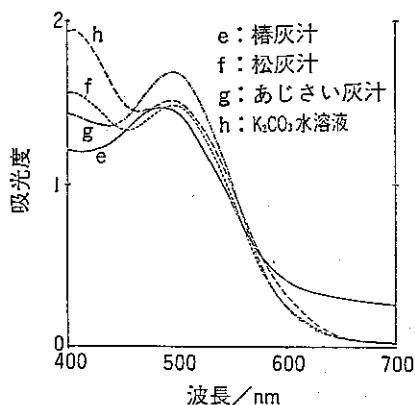


図 3 (1) あかねの灰汁による呈色の可視吸収スペクトル

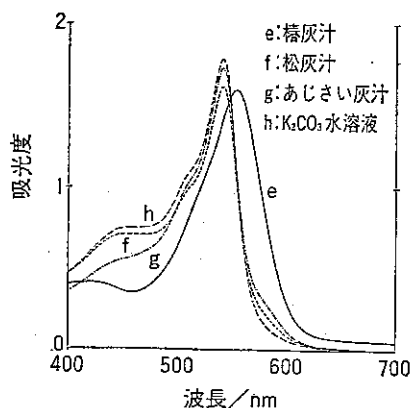


図 3 (2) すおうの灰汁による呈色の可視吸収スペクトル

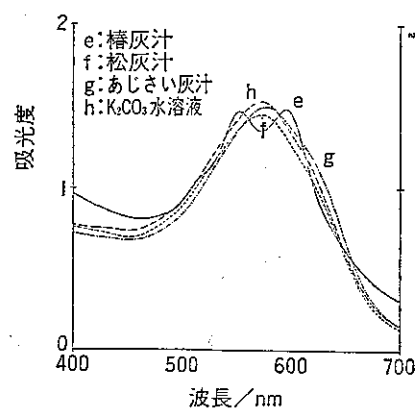


図 3 (3) むらさきの灰汁による呈色の可視吸収スペクトル

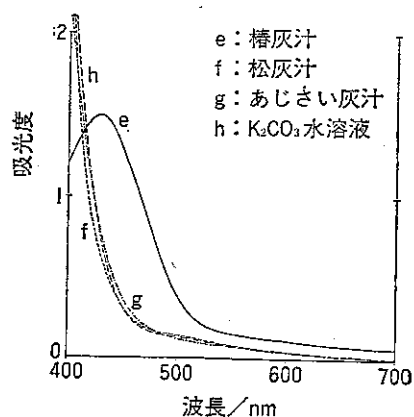


図 3 (4) タマネギの灰汁による呈色の可視吸収スペクトル

4 おわりに

本呈色反応は、演示実験としても生徒実験としても美しい色が楽しめる手軽で有用な天然物教材の実験となる。実験室の薬品戸棚の中だけでなく、天然にも植物成

分としてフェノール性化合物が存在するのを知ることが、生徒の化学に対する興味をそそるものと思われるし、物質、自然に対する認識も深められよう。

「あかね」、「すおう」、「むらさき」は万葉の昔から染料植物、薬用植物としてよく知られたものである。「すおう」は万葉集には歌われていないが、特に美しい赤色を染める染料として有用なものであった。正倉院には、スオウ紙、朱芳紙といった名の染め紙が今日も残されている。

可視吸収スペクトルの測定は、島津製作所(株)製、UV-240 型分光光度計を用いた。「あかね」、「すおう」、「むらさき」は染料店、漢方薬店で入手した。

文 献

- 1) 増井幸夫, 川辺千佳代, 化学教育, 34, 152 (1986).
- 2) 増井幸夫, 昭和 61 年度東レ理科教育賞受賞作品集, p. 33; 増井幸夫, 大阪と科学教育, 1, 47 (1987).
- 3) 上村六郎, “染色著作集(巻3)”, 思文閣(1980), p. 408.