

カナメモチの新葉の赤色色素の光増感作用



富山県立富山中部高等学校 スーパーサイエンス部

1年 田中 瑠太郎 山下 陽翔 吉岡 依咲 村山 樂都 地田 真也 高瀬 心海

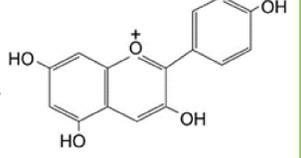


<研究の動機・目的>



本校の生垣としてカナメモチ族の木が植えられている。清少納言の随筆、『枕草子』40段「花の木ならぬは」にもカナメモチは取り上げられていて、古くから日本に自生している。カナメモチの新葉には赤色色素であるアントシアニンが含まれている。アントシアニンは、500nm付近の可視光を吸収する色素アントシアニジンの配糖体で、可視光に加えて330nmから280nmの紫外光を吸収する。よって、アントシアニンが光による色素増感作用が強いのではないかと考えた。

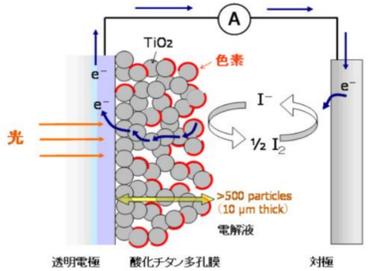
アントシアニジンの基本構造



赤色新葉からアントシアニン色素を抽出し、色素増感太陽電池で高出力の起電圧を出す電池ができるかを調べる。

紫外線を吸収する酸化チタン(IV)TiO₂のナノ多孔膜は、色素を吸着させることで、可視光にも感度をもつようになる。

色素が光を吸収すると、色素の電子は酸化チタンナノ多孔膜に注入され、透明電極ITO(負極)、外部回路を通じて、対極(正極)に達する。電子は電解液中のI₂に渡され、I⁻ができる。電子を失い酸化された色素は、電解液中のヨウ化物イオンから電子を受け取り、色素は再び光を吸収できる状態に戻ると同時にI⁻はI₂となる。このようなサイクルが繰り返されて、光のエネルギーが電気エネルギーに変換される。



色素増感太陽電池の発電の原理の模式図 (ペクセルテクノロジーズ社HPより図を引用)

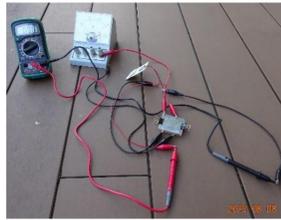


色素増感太陽電池作製に用いた試料

- (a) カナメモチ新葉
- (b) パッションフルーツ
- (c) 赤しそ
- (d) 紫芋パウダー
- (e) ハイビスカス&ローズヒップティー

実験Ⅰ 実験キットの色素(エオシンY)溶液を用いた色素増感太陽電池の光の照度と電圧との関係

ペクセル・テクノロジーズ社の色素(エオシンY)を用いて照度と電圧の関係を調べた。作製日から後の日にも測定し、電圧の変化を調べた。



7月25日(作製翌日) および 8月8日(15日後)の測定結果

測定日	天気	気温(°C)	場所	最大電圧(V)	光源	照度(lx)	備考
7/25	曇り	24.5	3階屋上庭園	0.40	太陽光	118000	2~3分で0.1Vに下がる
8/8	晴れ	36.0	3階屋上庭園	0.15	太陽光	115000	0.1Vで安定
8/8	晴れ	35.0	2階ベランダ	検出できず	太陽光	1660	
8/8	晴れ	38.0	2階体育館の横	0.15	太陽光	106000	0.05Vで安定
8/8	晴れ	25.8	化学実験室	検出できず	照明	990	

考察

- ・晴れた日の100,000ルクスの太陽光の測定結果では、電池の作製から1日後で0.40Vの高い電圧が、15日後でも0.1V程度の電圧が測定された。
- ・照度の低い日陰のベランダや室内では、電圧が低く、測定できなかった。
- ・太陽光では、照度が色素増感電池の電圧に大きく影響することが分かった。

実験Ⅱ 身近な天然アントシアニン色素を用いた色素増感太陽電池の電圧の測定

抽出した天然色素を用いて、実験Ⅰと同様の操作で色素増感太陽電池を作製し、電圧を測定した。

結果

	電池制作日	測定日	気温	最大電圧(V)	光源	照度(lx)	備考
カナメモチ	8/18	8/18	37.80	0.15	太陽光	54,800	
	8/18	8/31	35.50	0.20	太陽光	123,000	0.05Vで安定
	8/31	8/31	37.00	0.25	太陽光	30,000	冷凍, 0.20Vで安定
パッションフルーツ	8/9	8/9	37.50	0.30	太陽光	130,000	0.10Vで安定
	8/9	8/17	31.00	0.02	太陽光	36,000	
	8/9	8/31	35.50	0.25	太陽光	123,000	0.03Vで安定
赤しそ	8/31	8/31	35.50	0.32	太陽光	123,000	
濃い赤しそ	8/31	8/31	35.50	0.51	太陽光	123,000	
紫芋	8/17	8/17	31.00	0.11	太陽光	36,000	
	8/17	8/17	25.00	0.10	白熱電球	35,000	
	8/17	8/17	35.50	0.11	太陽光	64,000	
	8/17	8/18	25.00	0.05	照明	1,000	
	8/17	8/18	25.00	0.09	白熱電球	67,000	
8/17	8/18	35.50	0.01	太陽光	123,000	ほとんど電圧無し	
ハイビスカス	8/31	8/31	33.00	0.20	太陽光	26,100	
カナメモチ+濃い赤しそ+ハイビスカス 3個直列	8/31	8/31	37.00	0.40	太陽光	30,000	

天候が悪く、照度が低いと、電圧が低くなる傾向があった。

赤しそ溶液は、クエン酸を加えて酸性になっており、アントシアニンは安定なア状態になっていると考えられる。

紫芋は水入れたときに沈殿物が多く、濃い色素の取り出しが難しかったので、電圧が他の色素と比べて弱かった。

考察

カナメモチの新葉、パッションフルーツの果皮、赤しそは高い電圧が持続した。溶液を冷凍解凍すると高い電圧が出た。

カナメモチの新葉は伸びると剪定され、パッションフルーツの果皮は捨てる部分だが、回収すると色素を活用できる。

冷凍保存後に解凍濃縮する有効性が示された。凍らせた色素抽出溶液を室温でゆっくり解凍すると、濃い抽出液が温度の低い状態で、取り出せるので、色素が変質しにくい。季節によって入手が困難な植物も溶液を冷凍保存することで、光増感の色素として使用することが可能である。

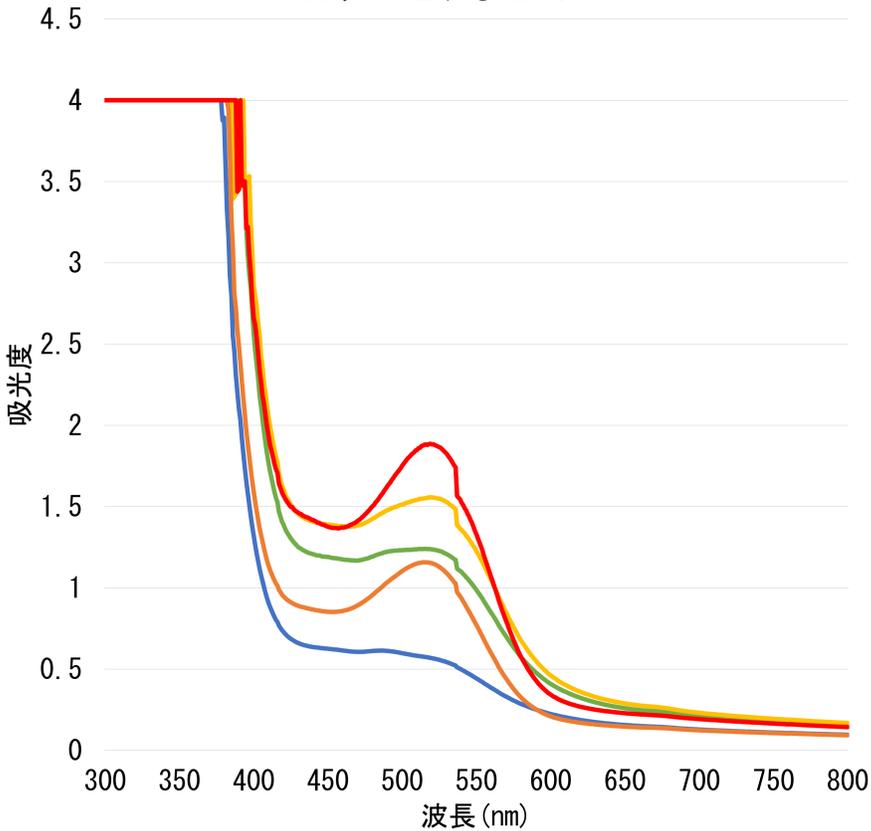
解凍したカナメモチの色素もゆっくりと温めれば色素が壊れず、増感作用もあまり変わらなかった。

白熱電球とLED電球では、連続光であり、照度も高い白熱電球のほうが高い起電力を得られた。

カナメモチの新葉のアントシアニン色素の特徴

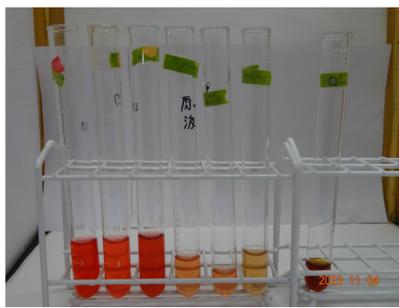
カナメモチの水による抽出液(pH 3.7)に、塩酸を加えてpH2.7, 1.7, 0.7に変化させた溶液、水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH4.0に変化させた溶液紫外・可視光の吸収波長を測定した。

カナメモチまとめ



— pH4.0 (pH8.0に加えた) — 原液 — pH2.7 — pH1.7 — pH0.7

カナメモチの赤色新葉を水で抽出し、赤橙色溶液は酸性だった。この溶液に濃度の低い水酸化ナトリウムを加えてもpHの変化は起きにくかった。また、pH10の塩基性になると、赤茶色の溶液になった。酸性が安定で色の変化が起きにくい色素であると考えられた。



結果

- 550nm前後の吸収波長が変化しておりこれが溶液の色調の違いになっていた。
- pHが低くなるほど吸収波長のピークが長波長側に近づいた。
- pHが塩基性に近づくと、色素が壊れ、溶液の色が黒色になった。pH8.0ではピークが他のpHと比べて緩やかになり、pH11.0では、測定できなかった。
- 450nmより短い波長はどの溶液も吸光度が高くなり、測定できなかった。

紫芋のpHによる吸収波長

ピークの違い

酸性 : 534nm
原液 : 536nm
アルカリ性 : 569nm

今後も様々な色素のpHによる吸光度の違いを調べる。また、pHが変化し吸収波長が変化することで、光増感作用に影響するか調べていく。

紫芋色素水溶液のpHによる色の変化

紫芋パウダーの水による抽出液(pH5.5)に、塩酸を加えてpH3.4に変化させた溶液、水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH6.3に変化させた溶液紫外・可視光の吸収波長を測定した。

結果

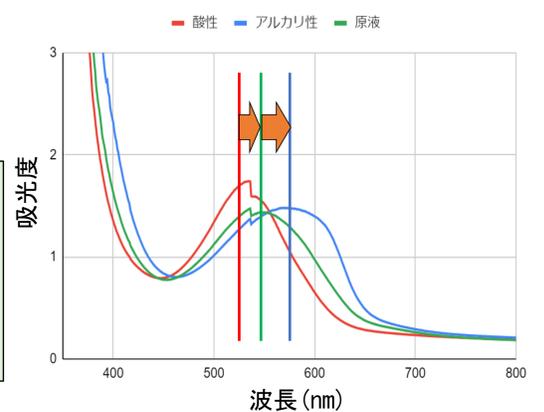
- pHが上がるほど溶液の色が紫から青色に変わっていく。
- ピーク波長でも、pHが上がるほどピーク波長も上がった。
- 400nmより短い波長はどの溶液も吸光度が高くなり、測定できなかった。

紫芋色素水溶液のpHによる色の変化



pH: 3.4 HCl添加 pH: 5.5 原液 pH: 6.3 NaOH添加

ムラサキイモ溶液の吸光度



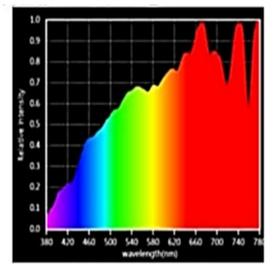
実験Ⅲ 9月に再び現れたカナメモチの赤色新葉のアントシアニンを用いた実験

夏は緑色の葉が大部分であったカナメモチは、9月半ばに入ると、急に赤い新葉・新葉を再び見かけるようになり、9月末には多くの新葉が赤い状態になった。

赤い新葉の中に蓄えられるアントシアニンは初夏と秋で違いがないか秋の新葉の色素を用いた色素増感太陽電池の電圧測定した。



9月25日のカナメモチ



太陽光スペクトル(夕方)

横軸:波長(nm)、縦軸:相対強度
ケイエルフ株式会社 ホームページから図を引用

結果

9月25日に作製したカナメモチ赤色新葉の色素による色素増感太陽電池の電圧

色素の種類	電池作製日	実験日	時間	天気	気温(°C)	場所	最大電圧(V)	光源	照度(lux)	備考
赤色カナメモチ新葉	9/25	9/25	17:20	曇り	23.5	化学実験室	0.00	室内照明	1,000	僅かに振れる
	9/25	9/25	17:30	曇り	26.1	3階屋上庭園	0.01	太陽光	1,040	
	9/25	9/25	17:45	曇り	23.5	化学実験室	0.03	白熱電球	70,000	

秋の夕方では、太陽光の照度が低く、電圧はほとんど測定できなかった。白熱電球では低い電圧が測定された。

春と秋では、カナメモチのアントシアニンによる光増感作用が異なるのか判定できなかった。冷凍保存した溶液を用いて来年度の初夏に比較測定する予定である。

<結論>

カナメモチの赤色新葉に含まれるアントシアニンを用いた色素増感太陽電池は、弱い太陽光でも安定した高電圧が生じた。エオシニンや他の天然色素と比べても、この色素のもつ太陽光の色素増感作用は高いと言える。

<今後の展望>

天然のアントシアニンの増感色素としての応用範囲は広い。本来は廃棄される、剪定されたカナメモチの葉やパッションフルーツの皮などのアントシアニンについて、今後も様々な照度のもとで光増感作用調べ、活用に繋げたい。また、本校の近くに流れる松川や神通川には川に沿って桜並木があり、秋には葉が紅葉する。紅葉したサクラの葉に含まれるアントシアニンが、色素増感太陽電池でどの程度の起電力を生じるのか調べる予定である。バラの色素に含まれる色素を用いた色素増感太陽電池の電圧も確認したい。

他にも、赤しそにおいて、色素による電圧によるものなのか、赤しそに含まれるクエン酸によるものなのかを確認したい。また、導電性ガラスを負極に用いてより高い電圧を得たいと思う。紫芋にむくまれるでんぷんを取り除きより色素濃度を高く抽出したい。

今後、それぞれの抽出液に含まれる色素濃度を計量法を確立したいと思う。そして、カナメモチに含まれるアントシアニンの種類についても解析していきたい。

【参考文献】

- 武田幸作, 齋藤規夫, 岩科司編, 植物色素フラボノイド, 文一総合出版, 2013
- 日本植物生理学会, 佐藤公行, カナメモチなどの若葉の赤色化について(2016/6/29回答), https://jspp.org/hiroba/q_and_a/detail.html?id=3516 (2023/8/31アクセス)
- 日本植物生理学会, 今関英雅, 植物色素と紫外線(2012/7/6回答), https://jspp.org/hiroba/q_and_a/detail.html?id=2669 (2023/8/31アクセス)
- ペクセル・テクノロジー社 <http://www.peccell.com/products/PEC-TOM02/manual.html> (2023/8/31アクセス)
- シソ色素, 鹿光生物科学研究所 <https://www.rokkou-co.jp/wp/naturalfoodcolor/perilla-color/> (2023/7/14アクセス)
- 谷忠昭, 色素増感—カラーフィルムからペロブスカイト太陽電池まで—, 共立出版, 2020
- 若狭信次, 手作り太陽電池のすべて—色素増感太陽電池を作ろう—, パワー社, 2010