

酸塩基指示薬としての黒米および黒小豆の活用：
小中学校教員のための理科実験教材の開発

Development of science experimental teaching materials for elementary and junior high school teachers: applications of black rice and black azuki beans as acid-base indicators

鎌田 正喜*, 早川 潤*

Masaki Kamata*, Jun Hayakawa*

Key words: black rice, black azuki beans, acid-base indicator, experimental teaching materials for school teachers, experimental teaching materials for science, science of schools, science of daily life

1 はじめに

平成29年3月に公示された新学習指導要領（理科）では、理数教育の充実という観点から「日常生活等から問題を見いだす活動や見通しをもった観察・実験などの充実によりさらに学習の質を向上」させることが改善ポイントとして示されている[1,2]。「日常生活の中にある科学」に「学校の理科」の基礎基本が生かされていることを積極的に取り上げ教えて行かなければ、「学校の理科」と「科学」のつながりだけでなく、「科学」そのものの重要性さえ認識してもらえないであろう。科学に関する知識を集積させるだけでなく、「学校の理科」と「日常生活の中にある科学」のつながりを実感できる学習教材や学習活動、授業の開発が教師には求められている。学校教育法21条の7においても、理科については「生活にかかわる自然現象について、観察及び実験を通して、科学的に理解し、処理する基礎的な能力を養うこと。」が達成目標として掲げられている[3]。

OECD（経済協力開発機構）のPISA調査では、日本の児童・生徒に関して、『知識・技能を活用する能力に課題』があることが以前から指摘されている[4]。小中学生が、日常生活の中にある科学的な事物・現象に対して興味や関心、問題意識が不十分で、理科の授業で得た知識と日常生活の中の科学との繋がりを理解できていないことに原因があると著者らは考えている。一方で教師自身が日常生活の科学に理解が不十分のため、子どもたちに「学校の理科」と「日常生活の科学」の繋がりを教えられていないという懸念もある。改善のためには、小中学校の理科教材として身のまわりの事物・現象を活用した「ものづくり」を教師自らが主体的に行い、理科や科学の知識が我々の生活に役立つことを実感させられる教材の開発が必要である。「理科は何のために学ぶのか」、「理科を学習したら何ができるのか」を実感させられなければ、子どもたちに「学校の理科」や「科学」を学ぶことの意義や大切さ、楽しさは理解してもらえないであろうし、科学者を目指す子どももいなくなるであろう。

2017.10.23 受理

*新潟大学教育学部化学教室：Department of Chemistry, Faculty of Education, Niigata University, Niigata 950-2102, Japan

本研究では、小中学校の理科、「水溶液の性質」の単元から、身近なものを用いた酸塩基指示薬の教材開発に焦点をあてることにした。

小中学校の理科教科書には、身近の酸塩基指示薬の例として紫キャベツ色素が典型例として登場する[5-7]。紫キャベツ色素のアントシアニンは、酸性領域では色素が分解することなく安定であるが、塩基性領域ではその安定性はやや弱い。ただ、著者らの研究によれば、塩基性領域でも20分間程度であれば色調を保持するので理科実験の教材としてはまったく支障がないことがわかっている[8,9]。しかし、紫キャベツは1年を通じて入手することが困難なことや比較的値段が高いことなど、いつでも使える指示薬の材料としては不向きである。色素としての利用も指示薬のみに限られ、食卓にもほとんど上らないため身近との関連が希薄である。

一方、著者らは前研究で、赤紫蘇や紫イモパウダーが天然の指示薬として小中学校の理科授業に利用できること、さらに、塩基性領域でも20分間程度であれば色調を保持するので、理科実験の教材としてはまったく支障がないことを報告した[8,9]。赤紫蘇は紫キャベツと同様にアントシアニン色素を含み、梅干の製造には欠かせない食材である。梅が塩漬される過程で梅に含まれるクエン酸などの有機酸によって梅酢は酸性となり、溶け出した赤紫蘇のアントシアニンが酸と反応して鮮やかな赤色に変化する。そのため緑色であった梅が赤紫蘇のおかげで食欲をそそる赤色に着色される。紫キャベツとは違い赤紫蘇は安価で大量に入手できるうえ、乾燥したものを冷凍すれば長期保存が可能になるため、季節を問わず使用できるメリットがある。前研究では、赤紫蘇からの色素抽出方法や指示薬としての使用方法について、紫キャベツ色素との比較を行って以下のことを明らかにした。(1)呈色後の指示薬としての色調の持続性や耐久性は、酸性では全く遜色ないが、塩基性では赤紫蘇よりも紫キャベツのほうがやや優れている。ただし、理科実験での短時間の使用には問題ない。(2)原料の保存、調製など授業前の準備の簡便さでは乾燥保存した赤紫蘇の方が優れている。(3)「理科の学習」と「身近の科学現象」が関係していることを理解させるには赤紫蘇の方が優れた教材である。(4)乾燥や粉末化などは子どもたちと一緒にできるので赤紫蘇が「ものづくり」教材として優れている。紫イモパウダー[9]の方は、タルトやパン、お菓子の材料だけでなく、かき氷シロップ(いちご)の赤い着色料としても利用されている。前研究では、紫イモパウダーからの色素抽出方法や指示薬としての使用方法について、紫キャベツ色素や赤紫蘇色素との比較を行って以下のことを明らかにした。(1)呈色後の指示薬としての色調の持続性や耐久性は、酸性側と塩基性のすべてにおいて赤紫蘇色素よりも優れており、紫キャベツ色素と同程度以上の性能を有する。(2)原料の入手や保存の面では、紫イモパウダーは1年ほどの賞味期限があり、通信販売でいつでもどこでも安価に購入できるため赤紫蘇や紫キャベツよりも入手が容易である。(3)紫キャベツのように包丁で刻む作業がないことや、赤紫蘇のように事前に乾燥保存しておく必要がないため、授業前の準備の簡便さに優れている。(4)「理科の学習」と「身近の科学現象」が関係していることを理解させる教材としては赤紫蘇や紫キャベツよりも優れている。

本研究では、身近に使われていて、紫キャベツや赤紫蘇、紫イモパウダーのように酸塩基指示薬として活用できる新たな候補として、黒米と黒小豆(くろあずき;黒ささげ、てんこ小豆とも呼ぶ)の色素に着目した。黒米や黒小豆は(図1)、いずれも赤飯を作るときの天然の着色料として利用されており(図2)、紫キャベツや赤紫蘇、紫イモパウダーのようにアントシアニン色素を多量に含んでいる。黒小豆を赤飯の材料にする地域は、秋田や岩手、山形、沖縄などの黒小豆を栽培している地域であるが、その他の地域では小豆が使用されている。黒小豆の方が小豆よりも色素が出やすいので、使用する量は半分程度で済む。黒米も黒小豆も通信販売でいつでも安価に購入できるだけでなく、乾燥状態で販売されているので1年以上の長期保存にも耐える。

以下、黒米と黒小豆からの色素の抽出方法や調整方法、抽出後の色素溶液の耐久性、理科教材としての利用方法について、紫イモパウダー色素や紫キャベツ色素、赤紫蘇色素との比較も交えて報告する。

2 黒米や黒小豆の色素を酸塩基指示薬として用いたこれまでの研究例

黒米色素や黒小豆色素を酸塩基指示薬として利用する文献を見つけることはできなかったが、黒米や黒小

豆に含まれるアントシアニンの構造や性質に関する研究はいくつか見つけることができた。黒米については、「紫黒米のアントシアニンに関する研究」(中嶋, 2001年) [10], 「岐阜県産黒米からのアントシアニン系色素の抽出溶媒の検討」(小野, 2003年) [11], 「紫黒米「むらさきの舞」アントシアニン色素の特性」(小河, 2005年) [12], 「島根県産紫黒米に含まれるアントシアニン系色素の同定とラジカル消去活性」(渡部, 2009年) [13]などの研究例があった。一方, 黒小豆については、「有色豆類中アントシアニンの分析」(折田, 2017年) [14]およびその参考文献に研究例があった。

3 黒米および黒小豆からの酸塩基指示薬の調製とその使用方法

3.1 準備

黒米(図1(1)の岩手県産黒米(朝紫)を通信販売で購入して使用, 150gで380円), 黒小豆(図1(2)の岩手県産黒小豆を通信販売で購入して使用, 200gで630円), 蒸留水(または水道水でも可), 漏斗(直径75 mm x 2), 濾紙(直径: 90 mm, ADVANTEC社製定性濾紙No.2), 三角フラスコ(100 ml x 4), ゴム栓(2), 濾過台, 電子天秤, 薬さじ。

3.2 黒米からの酸塩基指示薬の調製

黒米1.5 gを電子天秤で秤量し, 三角フラスコ(100 ml)に入れた(図3)。これに水100 mlを加え, ゴム栓をして24時間室温暗所下で放置した(図4)。濾紙を敷いた漏斗に黒米からの抽出液を注いで自然濾過した(図5)。濾過で得られた黒米の抽出液は透明な赤紫色を呈していた(図6)。遮光のためアルミホイルで三角フラスコ全体を包み, ゴム栓をして冷蔵庫(5~6℃)に保管した。この色素抽出液を酸塩基指示薬として使用することにした。これを使用する際には, サンプルびん(5 ml用)に色素抽出液を3 ml量りとり, そこにpHを調べたい液体を1 ml加えることにした。

3.3 黒小豆からの酸塩基指示薬の調製

黒小豆2.5 gを電子天秤で秤量し, 三角フラスコ(100 ml)に入れた(図3)。これに水100 mlを加え, ゴム栓をして24時間室温暗所下で放置した(図4)。濾紙を敷いた漏斗に黒小豆からの抽出液を注いで自然濾過した(図5)。濾過で得られた黒小豆の抽出液は, 黒米よりもやや紫色の濃い赤紫色を呈していた(図6)。遮光のためアルミホイルで三角フラスコ全体を包み, ゴム栓をして冷蔵庫(5~6℃)に保管した。この色素抽出液を酸塩基指示薬として使用することにした。これを使用する際には, サンプルびん(5 ml用)に色素抽出液を3 ml量りとり, そこにpHを調べたい液体を1 ml加えることにした。

4 黒米色素抽出液および黒小豆色素抽出液の安定性：紫外可視吸収スペクトル測定による検証

4.1 準備

3.2および3.3の方法で調整した黒米および黒小豆の色素抽出液, 紫外可視分光光度計(JASCO U-best-30), 蒸留水(あるいは水道水), UVセル。

4.2 黒米色素抽出液の安定性の評価

3.2の方法で黒米1.5 gから抽出した色素液について, その吸収波長や安定性を知る目的で紫外可視吸収スペクトル(UVスペクトル)を測定した。抽出した色素溶液の3 mlを希釈せずにUVセルに入れ, UVスペクトルの測定を行った。800 nmから400 nmの可視部にだだらした吸収が続き, 490 nm付近に吸収極大を持つことがわかった(図7)。紫イモ色素抽出液に比べて明瞭な吸収極大を持たないことがわかった[9]。次に, この抽出濾過後の溶液の色素安定性を調べるためUVスペクトルによる経日変化を追跡した。色素抽出直後から1日後, 2日後, 3日後, 4日後, 10日経過後の色素抽出液を冷蔵庫から取り出し(各3 ml), UVスペクトルを測定した(図7)。黒米色素の赤紫色に対応する吸収極大波長(490 nm付近)の吸光度の変化やスペクトル全体を観察することにより, 抽出した色素の

安定性が判別できた。濾過後から時間が経つにつれて吸収極大波長(490 nm 付近)の吸光度が徐々に上昇するため、色素が徐々に分解あるいは変化していると判断できた。しかし、抽出後10日でも目視では色素抽出液の色調に大幅な変化は認められず、酸や塩基に対しても鋭敏に変色することがわかった。色素抽出液を濾過後にすぐに冷蔵庫に保存すれば、10日程度は十分に使用に耐えることがわかった。小中(高等)学校の理科授業に使用する場合、色素の抽出と濾過を行っても冷蔵庫にさえ保管しておけば、10日以内なら問題なく使用できることがわかった。ただし、室温では色素の分解が早まるので、抽出後2日以内に使用するのが望ましい。

4.3 黒小豆色素抽出液の安定性の評価

3.3の方法で黒小豆2.5 gから抽出した色素液について、その吸収波長や安定性を知る目的で紫外可視吸収スペクトル(UVスペクトル)を測定した。抽出した色素溶液の3 mlを希釈せずにUVセルに入れ、UVスペクトルの測定を行った。黒米と同様に800 nmから400 nmの可視部にだらだらした吸収が続き、490 nm付近に吸収極大を持つことがわかった(図8)。次に、この抽出濾過後の色素溶液の安定性を調べるためUVスペクトルによる経日変化を追跡した。色素抽出直後から1日後、2日後、3日後、4日後、10日経過後の色素抽出液を冷蔵庫から取り出し(各3 ml)、UVスペクトルを測定した(図8)。黒小豆色素の赤紫色に対応する吸収極大波長(490 nm付近)の吸光度の変化やスペクトル全体を観察することにより、抽出した色素の安定性が判別できた。抽出後から吸収極大波長(490 nm 付近)の吸光度が徐々に上昇するため、色素が徐々に分解あるいは変化していると判断できた。抽出後10日でも目視では色素抽出液の色調には大幅な変化は認められず、酸や塩基に対しても鋭敏に変色することがわかった。色素抽出液を濾過直後にすぐに冷蔵庫に保存すれば、10日程度は十分に使用に耐えることがわかった。小中(高等)学校の理科授業に使用する場合、色素の抽出と濾過を行っても冷蔵庫にさえ保管しておけば、10日以内なら問題なく使用できることがわかった。ただし、室温では色素の分解が早まるので、抽出後2日以内に使用するのが望ましい。

5 黒米色素抽出液(黒米指示薬)および黒小豆色素抽出液(黒小豆指示薬)の酸塩基指示薬としての評価

5.1 準備

黒米色素抽出液(黒米指示薬)、黒小豆色素抽出液(黒小豆指示薬)、ポータブルpHメーター(HANNA instruments)、サンポール(pH 0.32)、ポッカレモン(pH 2.27)、ミツカン穀物酢(pH 2.47)、ファミリーフレッシュ(pH 6.71)、エマール(pH 6.90)、部屋干しトップ(pH 7.50)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(pH 8.77)、キレイキレイ(pH 10.49)、食器洗いセッケン(pH 11.24)、飽和炭酸ナトリウム水溶液(pH 11.71)、カビキラー(pH 12.34)、ハイター(pH 12.95)、0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液(pH 13.31)、サンプルびん(5 ml用)。

5.2 黒米指示薬の酸塩基指示薬としての性能評価

3.2の方法で調整した黒米色素抽出液(黒米指示薬:それぞれ黒米1.5 g, 2.5 g, 5.0 gを使用して水100 mlで抽出した色素溶液)3 mlに対して、①サンポール(pH 0.32)、②ミツカン酢(pH 2.47)、③水(pH 7.50)、④食器洗いセッケン(pH 11.24)、⑤ハイター(pH 12.95)を添加した時の黒米指示薬の色調の変化を示した(図9-1, 2, 3)。黒米指示薬それ自身の濃度変化を示したものが図9-1から図9-3の上段の写真である。図9-1から図9-3に進むにしたがって赤紫色の色調が徐々に濃くなることがわかる。黒米1.5 gおよび2.5 gを用いて抽出した指示薬は適度な色調をしているが、黒米5.0 gから抽出したものは色調的に少々濃いことがわかった。図9-1から図9-3の下段の写真は、①サンポール(pH 0.32)、②ミツカン酢(pH 2.47)、③水(pH 7.50)、④食器洗いセッケン(pH 11.24)、⑤ハイター(pH 12.95)をそれぞれ1 ml添加した時の指示薬の色調の変化を示した。酸性領域では、①、②のように酸性の強弱に対応して赤く色調が変化している。一方、塩基性領域では、④、⑤のように緑および黄色に変化している。ハイターは酸化力のある次亜塩素酸ナトリウムが含まれ、アントシアニン色素が酸化されるためこのような黄色の呈色を示す。さらに時間が経つにつれて徐々

に無色へと変化し、色素が完全に別の物質に変化してしまう。紫キャベツ色素や紫イモ色素を指示薬に使った場合にも同様の変化が起こるので、特別に黒米色素の欠点ということではない。酸性および塩基性領域での色調の変化やその鋭敏性、pH変化に対する広い適応性、色調の持続性という観点から見て、黒米色素には赤紫蘇色素以上の評価を与えることができる。しかし、色調の持続性の観点からは紫イモ色素には及ばないということがわかった。

5.3 黒小豆指示薬の酸塩基指示薬としての性能評価

3.3の方法で調整した黒小豆色素抽出液（黒小豆指示薬：それぞれ黒小豆2.5 g, 5.0 g, 10.0 gを使用して水100 mlで抽出した色素溶液）3 mlに対して、①サンポール（pH 0.32）、②ミツカン酢（pH 2.47）、③水（pH 7.50）、④食器洗いセッケン（pH 11.24）、⑤ハイター（pH 12.95）を添加した時の黒小豆指示薬の色調の変化を示した（図10-1, 2, 3）。黒小豆指示薬それ自身の濃度変化を示したものが図10-1から図10-3の上段の写真である。図10-1から図10-3に進むにしたがって赤紫色の色調が徐々に濃くなるのがわかる。黒小豆2.5 gおよび5.0 gを用いて抽出した指示薬は適度な色調をしているが、黒小豆10.0gから抽出したものは色調的にかなり濃いことがわかった。図10-1から図10-3の下段の写真は、①サンポール（pH 0.32）、②ミツカン酢（pH 2.47）、③水（pH 7.50）、④食器洗いセッケン（pH 11.24）、⑤ハイター（pH 12.95）をそれぞれ1 ml添加した時の指示薬の色調の変化を示した。酸性領域では、①、②のように酸性の強弱に対応して赤く色調が変化している。一方、塩基性領域では、④、⑤のように緑および黄色に変化している。ハイターは酸化力のある次亜塩素酸ナトリウムが含まれ、黒小豆のアントシアニン色素が酸化されるためこのような黄色の呈色を示す。さらに時間が経つにつれて徐々に無色へと変化し、色素が完全に別の物質に変化してしまう。紫キャベツ色素や紫イモ色素、そして上述のように黒米色素を指示薬に使った場合にも同様の変化が起こるので、特別に黒小豆色素の欠点ということではない。酸性および塩基性領域での色調の変化やその鋭敏性、pH変化に対する広い適応性、色調の持続性という観点から見て、黒小豆色素には赤紫蘇色素以上の評価を与えることができる。しかし、色調の持続性の観点からは紫イモ色素には及ばないという評価になる。黒米色素との比較では、色調の変化は酸性領域および塩基性領域ともに類似しているが、黒小豆色素の方が塩基性での緑色の変化に対して持続性があるため、黒米色素よりも高く評価できる。

5.4 黒米指示薬を用いた身近にある食品や薬品の液性評価

図11に身近にある食品や薬品と、黒米指示薬を添加した際の色の変化を示した。表1にこれら食品や薬品のpHと色調をまとめた。黒米指示薬は、1.5 gの黒米を水100 mlで抽出したものを使用した。この黒米指示薬のpHは5.85で弱酸性を示した。

有効成分が塩酸の①サンポール（pH 0.32）は強酸、有効成分が有機酸の②ポッカレモン（pH 2.27）、③ミツカン酢（pH 2.47）は弱酸、⑤ファミリーフレッシュ（pH 6.71）、⑥エマル（pH 6.90）は中性、塩基性成分が含まれている⑦部屋干しトップ（pH 7.50）、弱塩基性の⑧飽和炭酸水素ナトリウム水溶液（重曹：pH 8.77）、水酸化カリウムが含まれている⑨クレイクレイ（pH 10.49）、高級脂肪酸カリウム塩の⑩食器洗いセッケン（pH 11.24）、⑪飽和炭酸ナトリウム水溶液（pH 11.71）は弱塩基、塩基性が高く有効成分に水酸化ナトリウムと次亜塩素酸ナトリウムが含まれる⑫カビキラー（pH 12.34）、⑬ハイター（pH 12.95）、⑭0.1M水酸化ナトリウム水溶液（pH 13.31）は強塩基として区分した。

黒米指示薬に液性の異なる食品や薬品を添加した際の変化は、強酸の①サンポール（pH 0.32）は濃赤色になり、弱酸の②ポッカレモン（pH 2.27）は赤色、③ミツカン酢（pH 2.47）は淡赤色となった。中性と区分した⑤ファミリーフレッシュ（pH 6.71）、⑥エマル（pH 6.90）は黒米指示薬（pH 5.85）よりも塩基性側にあるため青紫色へと変化した。弱塩基の⑦部屋干しトップ（pH 7.50）も青紫色へ変色し、⑧飽和炭酸水素ナトリウム水溶液（重曹：pH 8.77）は淡緑色へと変色した。⑨クレイクレイ（pH 10.49）および⑩食器洗いセッケン（pH 11.24）、⑪飽和炭酸ナトリウム水溶液（pH 11.71）は緑色となり、2時間後には徐々に黄色へと変化した。強塩基性の⑭0.1 M水酸化ナトリウム水溶液（pH 13.31）も緑色から10分後には徐々に黄色へと変化した。2時間後には完全に赤みを帯びた濃黄色に変化した。⑫カビキラー（pH 12.34）と⑬ハイター（pH 12.95）は、添加した瞬間は濃い黄色を示したが、2分後には薄い黄色へ、10分後にはほぼ無色に、2時間後

には完全に無色となった。5.2でも言及したが、カビキラーやハイターは、次亜塩素酸ナトリウムが含まれ、黒米指示薬のアントシアニン色素が酸化され別の物質に変化してしまうため、他の食品や薬品とは異なり色調が持続せず、可逆的な呈色も示さなかった。黒米指示薬に各被検査溶液①～⑭を添加した際の色の变化を時間経過とともに図11に示した。①サンポール (pH 0.32) から⑩飽和炭酸ナトリウム水溶液 (pH 11.71) までは広範なpH領域で変色すると同時に、10分間経過までは、その色調を完全に維持した。意外なことに強塩基性の⑭0.1M 水酸化ナトリウム水溶液 (pH 13.31) でも、飽和炭酸ナトリウム水溶液 (pH 11.71) と同様に添加直後は緑色に変化し、10分間経過後にもまだ緑色を維持していた。しかし、2時間経過後には緑色から黄色を帯びてくるため、強塩基性ではアントシアニン色素が緑色を示す状態からさらに黄色や赤色を示す別段階の構造に徐々に変化していくものと考えられる。おそらく塩基性ではフェノール性水酸基がオキシアニオンからカルバニオンへ異性化したのち、空気中の酸素と反応してアントシアニンが徐々に構造変化し、緑色から黄色あるいは赤色に変化していくためと考えられる。

黒米指示薬にカビキラーやハイターを加えたものは、20分間経過後に水溶液はすでに無色へと変色していたが、これをドラフト内で注意深く硫酸酸性にしてみた (塩素発生に要注意! 真似しないこと!)。図13 (①, ②) に示したように溶液は赤色に戻ることなく、黒米指示薬 (アントシアニン色素) が構造変化していることが明白になった。一方、黒米指示薬に0.1M 水酸化ナトリウム水溶液 (pH 13.31) を添加して20分間経過後の黄緑色溶液と2時間経過後の濃黄色のものについて、それぞれを硫酸酸性にしてみたところ、図13 (③, ④) に示したようにいずれも酸性を示す色素の赤色に戻り、アントシアニン色素がある程度生き残っていることがわかった。

5.5 黒小豆指示薬を用いた身近にある食品や薬品の液性評価

図12に身近にある食品や薬品と、黒小豆指示薬を添加した際の色の变化を示した。表2にこれら食品や薬品のpHと色調をまとめた。黒小豆指示薬は、2.5gの黒小豆を水100mlで抽出したものを使用した。この黒小豆指示薬のpHは6.07で弱酸性を示した。

有効成分が塩酸の①サンポール (pH 0.32) は強酸、有効成分が有機酸の②ポッカレモン (pH 2.27), ③ミツカン酢 (pH 2.47) は弱酸, ⑤ファミリーフレッシュ (pH 6.71), ⑥エマル (pH 6.90) は中性、塩基性成分が含まれている⑦部屋干しトップ (pH 7.50), 弱塩基性の⑧飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (重曹: pH 8.77), 水酸化カリウムが含まれている⑨キレイキレイ (pH 10.49), 高級脂肪酸カリウム塩の⑩食器洗いセッケン (pH 11.24), ⑪飽和炭酸ナトリウム水溶液 (pH 11.71) は弱塩基、塩基性が高く有効成分に水酸化ナトリウムと次亜塩素酸ナトリウムが含まれる⑫カビキラー (pH 12.34), ⑬ハイター (pH 12.95), ⑭0.1M 水酸化ナトリウム水溶液 (pH 13.31) は強塩基として区分した。

黒小豆指示薬に液性の異なる食品や薬品を添加した際の変化は、強酸の①サンポール (pH 0.32) は濃赤色になり、弱酸の②ポッカレモン (pH 2.27) は赤色, ③ミツカン酢 (pH 2.47) は薄い赤色となった。中性と区分した⑤ファミリーフレッシュ (pH 6.71), ⑥エマル (pH 6.90) は黒小豆指示薬 (pH 6.07) よりも塩基性側にあるため薄い青紫色へと変化した。弱塩基の⑦部屋干しトップ (pH 7.50) も薄い青紫色へ変色し, ⑧飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (重曹: pH 8.77) は淡緑色へと変色した。⑨キレイキレイ (pH 10.49) および⑩食器洗いセッケン (pH 11.24), ⑪飽和炭酸ナトリウム水溶液 (pH 11.71) は緑色となり、2時間後には徐々に赤みを帯びた黄色へと変化した。強塩基性の⑭0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液 (pH 13.31) も緑色へと変色し、2時間後には完全に黄赤色に変化した。⑧～⑪および⑭のような塩基性水溶液における黒小豆色素の色調の変化の理由は、5.4の黒米色素で言及したとおり、塩基性ではフェノール性水酸基がオキシアニオンからカルバニオンへ異性化したのち、空気中の酸素と反応してアントシアニンが徐々に構造変化し、緑色から黄色そして赤色に変化していくためと推定される。

⑫カビキラー (pH 12.34) と⑬ハイター (pH 12.95) は、添加した瞬間は濃黄色を示したが、2分後には薄い黄色へ、10分後にはほぼ無色に、2時間後には完全に無色となった。5.4でも言及したが、カビキラーやハイターは、次亜塩素酸ナトリウムが含まれ、黒小豆指示薬のアントシアニン色素が酸化され別の物質に変化してしまうため、他の食品や薬品とは異なり色調が持続せず、可逆的な呈色も示さなかった。黒小豆指示薬に各被検査溶液①～⑭を添加した際の色の变化を時間経過とともに図12に示した。①サンポール

(pH 0.32) から①飽和炭酸ナトリウム水溶液 (pH 11.71) までは広範な pH 領域で変色すると同時に、10 分間経過までは、その色調を完全に維持した。意外なことに強塩基性の④0.1M 水酸化ナトリウム水溶液 (pH 13.31) も、飽和炭酸ナトリウム水溶液 (pH 11.71) と同様に添加直後は緑色に変化し、10 分間経過後もまだ緑色を維持していた。しかし、2 時間経過後には緑色から黄赤色を帯びてくるため、強塩基性ではアントシアニン色素が緑色を示す状態からさらに黄赤色を示す別段階の構造に徐々に変化していくものと考えられる。

黒小豆指示薬にカビキラーやハイターを加えたものは、20 分間経過後に水溶液はすでに無色へと変色していたが、これをドラフト内で注意深く硫酸酸性にしてみた (塩素発生に要注意！真似しないこと！)。図 14 (①, ②) に示したように溶液は赤色に戻ることなく、黒小豆指示薬 (アントシアニン色素) が構造変化していることが明白になった。一方、黒小豆指示薬に 0.1M 水酸化ナトリウム水溶液 (pH 13.31) を添加して 20 分間経過後の黄緑色溶液と 2 時間経過後の濃黄赤色のものについて、それぞれを硫酸酸性にしてみたところ、図 14 (③, ④) に示したようにいずれも酸性での色素の赤色が戻り、アントシアニン色素がある程度生き残っていることがわかった。

6 黒米指示薬および黒小豆指示薬を用いた実践例

本研究で得られた成果を生かして、小中 (高等) 学校の理科授業に利用できる「黒米、黒小豆から指示薬を作成しよう (資料 1)」と「黒米指示薬、黒小豆指示薬を使って身のまわりの物質の液性をしらべよう (資料 2)」を作成した。教育現場で活用していただければ幸いである。

学校の理科実験で黒米指示薬や黒小豆指示薬を使って身近の食品や薬品の液性評価を実施する場合には、カビキラーやハイターなどの次亜塩素酸ナトリウムを含むものは、指示薬の構造変化による機能低下 (指示薬が無色になる) や反応後の溶液の処理 (酸性にすると塩素が発生する) の観点から使用しない方がよい。カビキラーやハイターを除けば塩基性薬品はこれらの指示薬との反応ですべて緑色に変化するので、酸性での赤色への変化、中性での青紫色への変化と合わせて統一感があり記憶に残りやすい。

7 まとめ

黒米や黒小豆は、季節を問わず安価で購入することができる。多種多様に販売されている黒米や黒小豆は、乾燥状態にあり、保存も取扱いも容易である。食品のため安全性にも問題がない。

指示薬の調製過程を比較すると、赤紫蘇を用いる場合は事前に生葉を乾燥・冷凍保存しておく必要があり、紫キャベツを用いる場合は紫キャベツを細かく刻んでおく (包丁を使う) という作業が必要になる。紫イモパウダーの場合はそのまま水と混ぜて一晩かけて濾過するだけで済む (自然濾過の場合)。抽出や濾過という実験技能の学習にもつながる。紫イモパウダーの色素溶液は冷蔵庫で 1 週間は保存できるので (遮光して冷蔵保存することがポイント!)、ものづくり体験と実験準備が計画的にできる。一方、黒米や黒小豆の場合も、24 時間水に浸漬して濾過するだけで簡単に色素を抽出できる。自然濾過は黒米では 30 分間、黒小豆では 5 分間で終了するので、紫イモパウダーの場合よりも容易である。

黒米指示薬や黒小豆指示薬は、紫イモ指示薬に比べ耐久性はやや劣るが、赤紫蘇指示薬よりも耐久性がある。pH に対応した色調変化も紫イモ指示薬や紫キャベツ指示薬と同様にある程度の持続性がある上に、塩基性領域にも耐久性があるため紫キャベツ指示薬程度の性能であると評価できる。また、酸性領域では赤色の濃淡で色調変化が起こり、中性領域では薄い青紫色で色調変化が起こり、塩基性領域では緑色の濃淡での色調変化が起こるので、中性領域から塩基性領域の変化が明確でわかりやすい。特に黒小豆指示薬がお勧めである。

黒米も黒小豆は、赤飯を作るときの天然の着色料として身のまわりで使われている。材料の入手が容易で小中学校の理科実験教材 (高等学校の化学教材) としても最適である。実際に授業でこれを活用することで、自然の産物と学校での理科学習、身近の科学現象が密接に関係していることを学習することができる。「ものづくり」という観点からも、これらの酸塩基指示薬は子どもたちと一緒に作れる楽しい実験教材になる。

「学校の理科」と「生活の科学」がつながるpH指示薬の学習をした後に赤飯を見れば、自然の力と科学の力、そして人間の知恵が融合して我々の生活を豊かにしていることに気がつくはずである。理科授業で目指す深い学びにもつながるはずである。

8 薬品処理の注意事項

塩酸が主成分であるサンポールと、次亜塩素酸ナトリウムが含まれているカビキラーやハイターを混ぜると塩素が発生する。廃棄の際には「絶対に混ぜない」よう十分注意する必要がある。

参考文献

- [1] 小学校学習指導要領（理科），平成29年3月，文部科学省．
- [2] 中学校学習指導要領（理科），平成29年3月，文部科学省．
- [3] 学校教育法．
- [4] OECD生徒の学習到達度調査（PISA2009）文部科学省．
- [5] M. Foster, J. Chem. Edu., 55, pp. 107-108 (1978)．
- [6] “みんなと学ぶ”，小学校理科6年，p159，学校図書，平成26年3月7日検定済．
- [7] “科学3”，中学校理科3年，pp. 92-93，学校図書，平成27年3月6日検定済．
- [8] “アカジソ由来の酸塩基指示薬の作成と小中学校理科教材への応用”，早川潤，鎌田正喜，新潟大学教育学部研究紀要，自然科学編，4 (2)，pp. 59-66 (2012)．
- [9] “小中学校教員のための理科実験教材：酸塩基指示薬としてのムラサキイモパウダーの活用”，鎌田正喜，早川潤，新潟大学教育学部研究紀要，自然科学編，10 (1)，pp. 29-43 (2017)．
- [10] “紫黒米のアントシアニンに関する研究”，中嶋加代子，別府大学短期大学部紀要，20，pp. 15-20 (2001)．
- [11] “岐阜県産黒米からのアントシアニン系色素の抽出溶媒の検討”，小野廣紀，杉原菜穂，廣瀬裕子，片桐久美子，岐阜市立女子短期大学研究紀要，52，pp. 135-138 (2003)．
- [12] “紫黒米「むらさきの舞」アントシアニン色素の特性”，小河拓也，池上勝，三好昭宏，井上喜正，兵庫県技総セ研報（農業），53，pp. 13-16 (2005)．
- [13] “島根県産紫黒米に含まれるアントシアニン系色素の同定とラジカル消去活性”，渡部忍，今若直人，勝部拓矢，山崎幸一，日本食品科学工業会誌，56 (7)，pp. 419-423 (2009)．
- [14] “有色豆類中アントシアニンの分析”，折田綾音，船越淳子，武曾歩，山本久美，太田英明，中村学園大学・中村学園大学短期大学部研究紀要，49，pp. 301-304 (2017)．



図1 (1) 黒米 150g ; (2) 黒小豆 200g

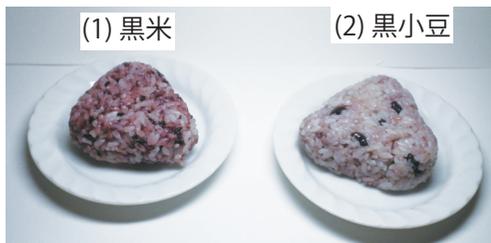


図2 (1) 黒米 ; (2) 黒小豆 で作った赤飯おにぎり

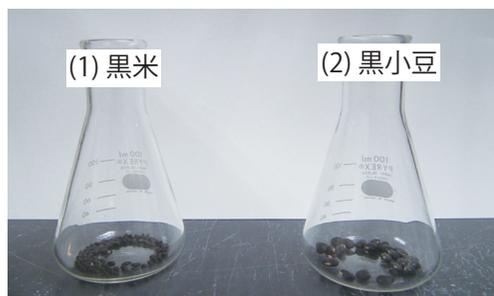


図3 (1) 黒米を 1.5 g ; (2) 黒小豆を 2.5g, 100 ml 三角フラスコに取り分けた。

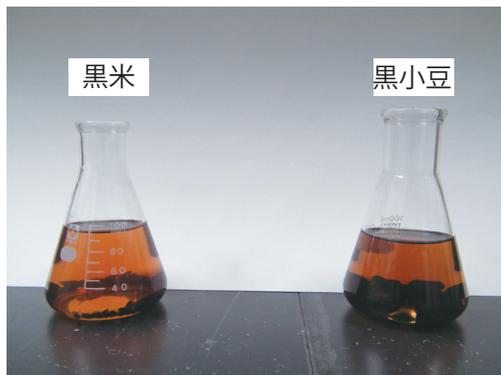


図4 各ビーカーに 100 ml の水を加えた後の様子：写真は水を加えてから 24 時間経過した後

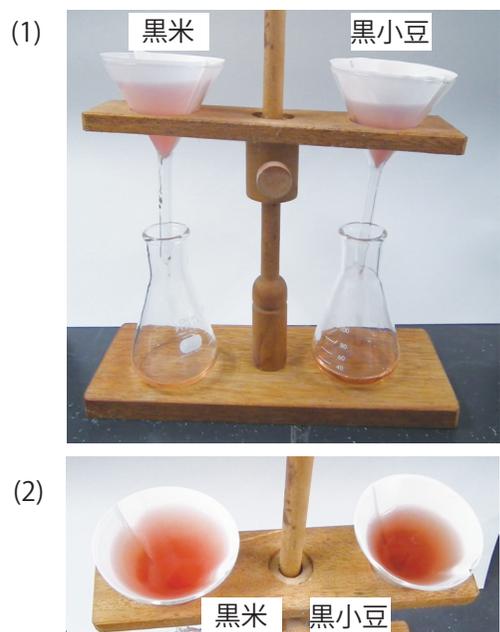


図5 (1) 自然濾過中の様子 ; (2) 自然濾過中の濾紙の様子



図6 (1) 抽出した黒米指示薬 ; (2) 抽出した黒小豆指示薬

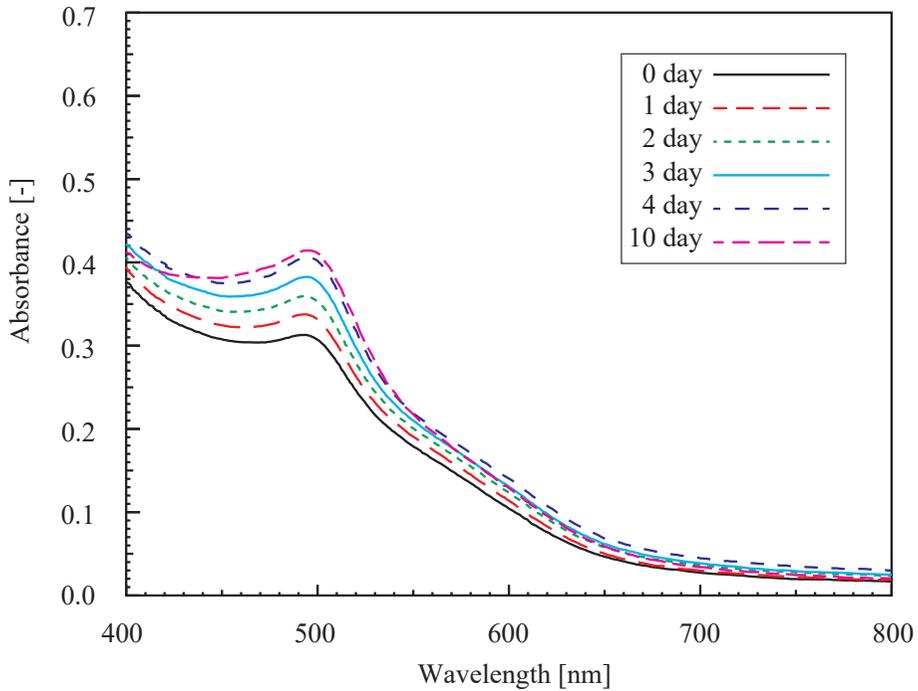


図7 黒米色素抽出液のUVスペクトルによる経日変化の追跡

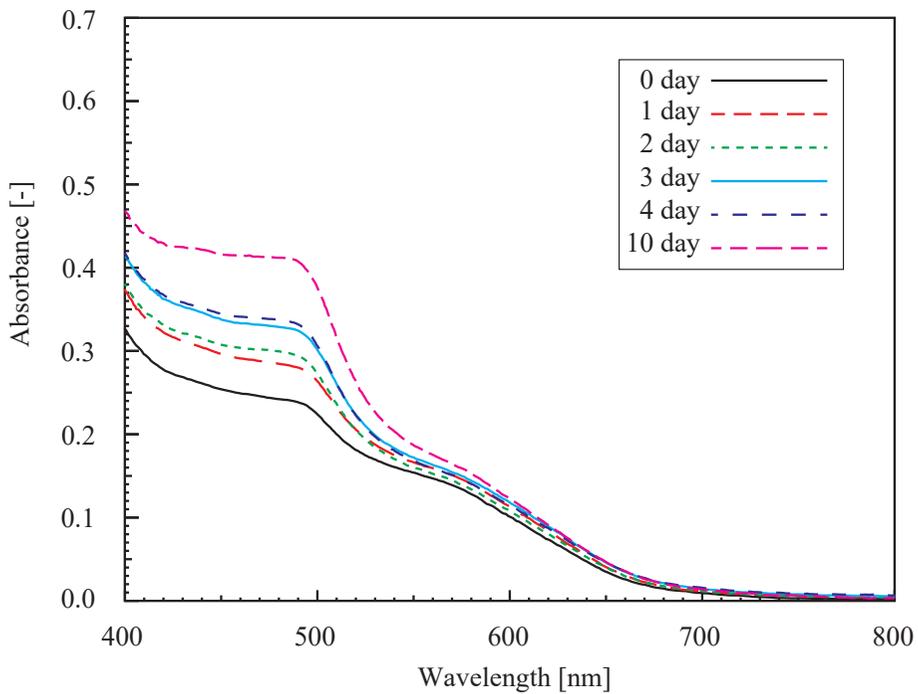


図8 黒小豆色素抽出液のUVスペクトルによる経日変化の追跡



図9-1 上段は、黒米 1.5g から水 100 ml で抽出した指示薬 3 ml のみ。下段①はサンポール, ②はミツカン酢, ③は水, ④は食器洗いせっけん, ⑤はハイターを 1 ml 加えたものである。

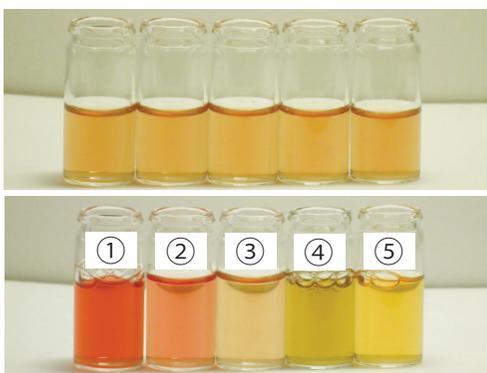


図9-2 上段は、黒米 2.5g から水 100 ml で抽出した指示薬 3 ml のみ。下段①はサンポール, ②はミツカン酢, ③は水, ④は食器洗いせっけん, ⑤はハイターを 1 ml 加えたものである。

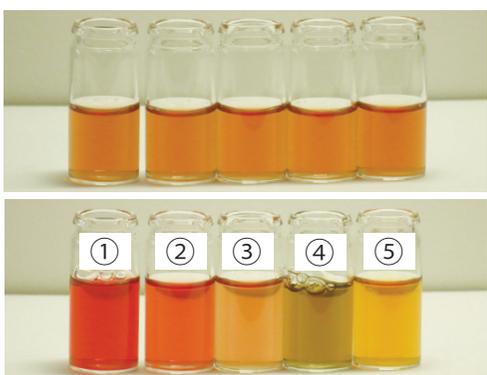


図9-3 上段は、黒米 5.0g から水 100 ml で抽出した指示薬 3 ml のみ。下段①はサンポール, ②はミツカン酢, ③は水, ④は食器洗いせっけん, ⑤はハイターを 1 ml 加えたものである。

図9 被検査液を黒米指示薬に加えた際の色調の変化

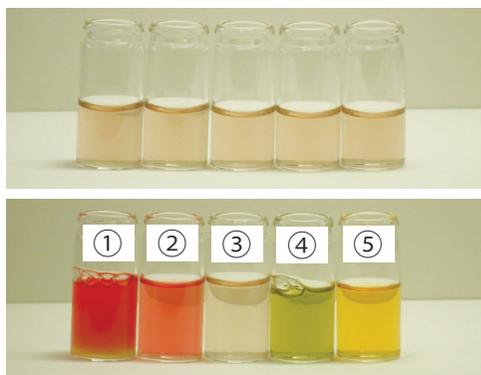


図10-1 上段は、黒小豆 2.5g から水 100 ml で抽出した指示薬 3 ml のみ。下段①はサンポール, ②はミツカン酢, ③は水, ④は食器洗いせっけん, ⑤はハイターを 1 ml 加えたものである。

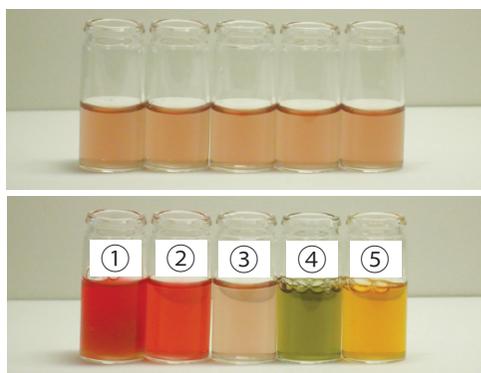


図10-2 上段は、黒小豆 5.0g から水 100 ml で抽出した指示薬 3 ml のみ。下段①はサンポール, ②はミツカン酢, ③は水, ④は食器洗いせっけん, ⑤はハイターを 1 ml 加えたものである。

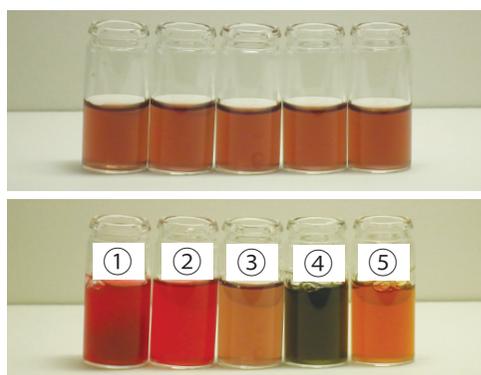


図10-3 上段は、黒小豆 10g から水 100 ml で抽出した指示薬 3 ml のみ。下段①はサンポール, ②はミツカン酢, ③は水, ④は食器洗いせっけん, ⑤はハイターを 1 ml 加えたものである。

図10 被検査液を黒小豆指示薬に加えた際の色調の変化

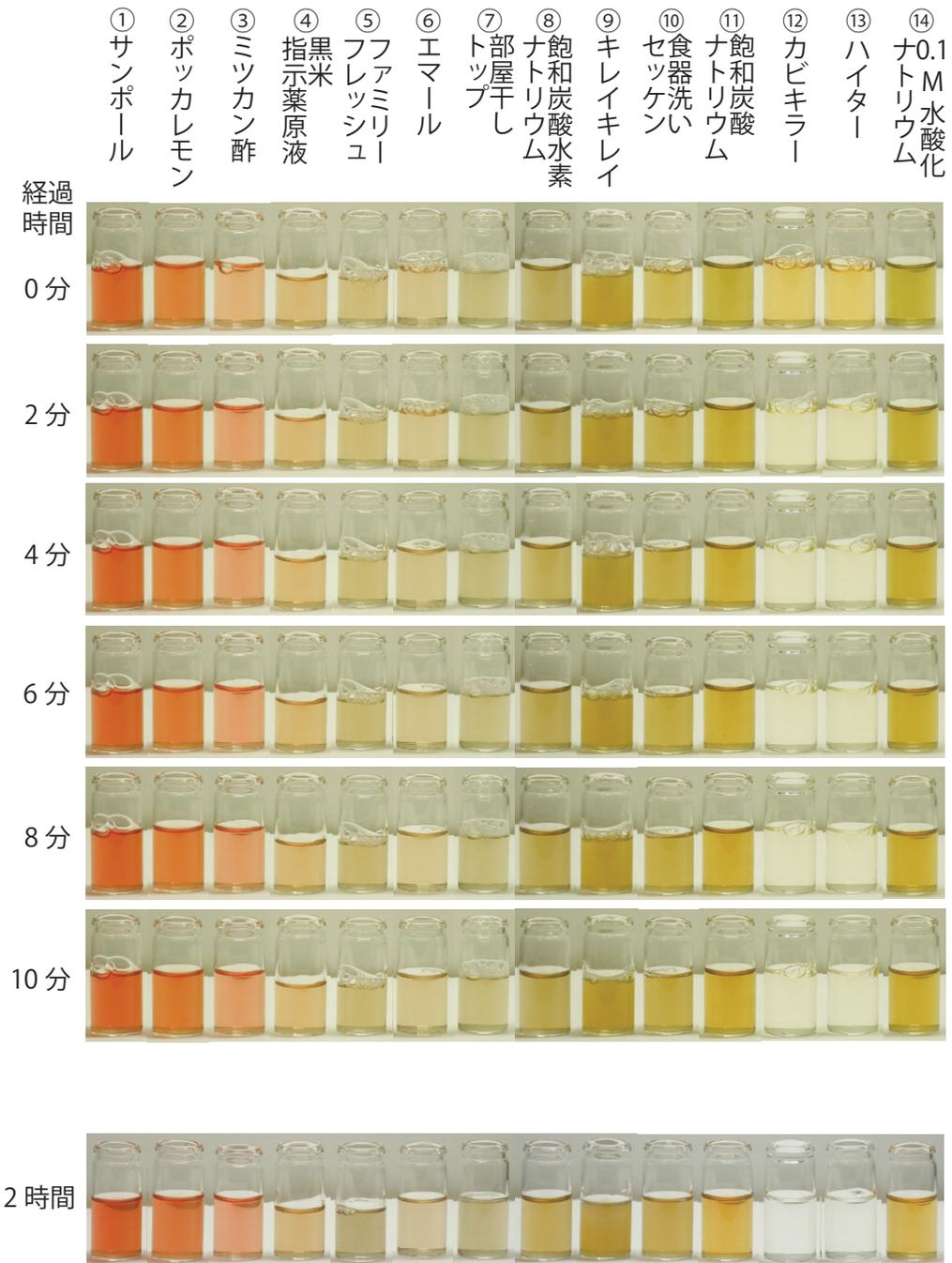


図 11 黒米指示薬 3ml に、各被検査溶液 1 ml を加えた際の色調変化と経時変化

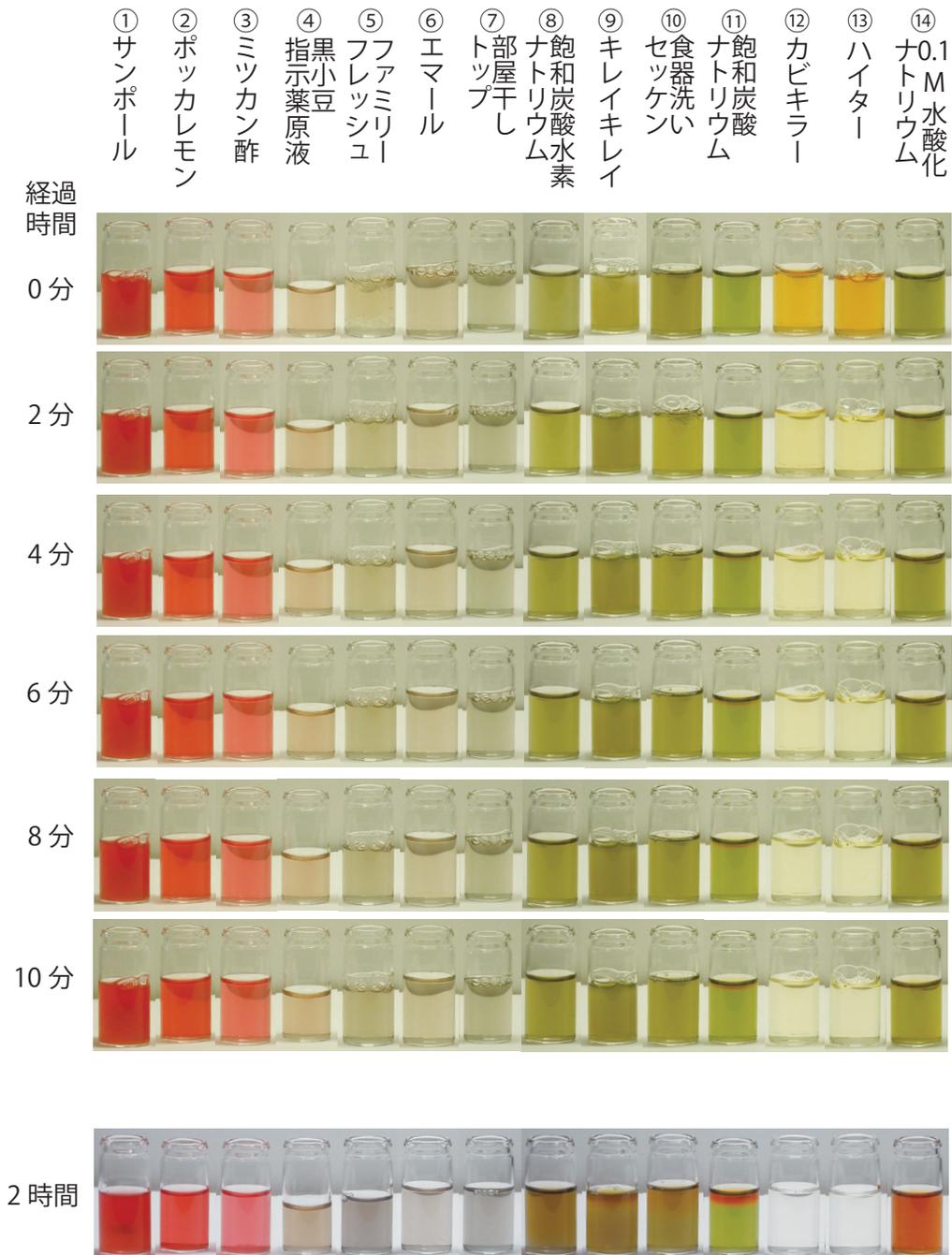
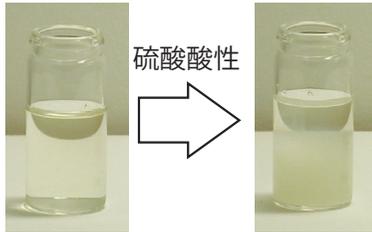
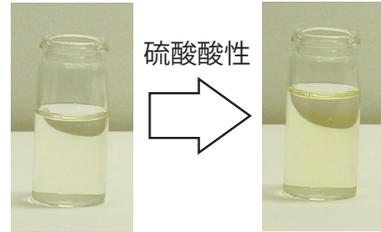


図 12 黒小豆指示薬 3ml に、各被検査溶液 1ml を加えた際の色調変化と経時変化

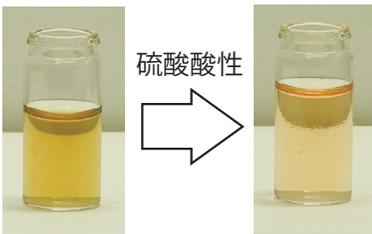
① カビキラー, 20 分間放置後



② ハイター, 20 分間放置後



③ 0.1 M 水酸化ナトリウム, 20 分間放置後



④ 0.1 M 水酸化ナトリウム, 2 時間放置後

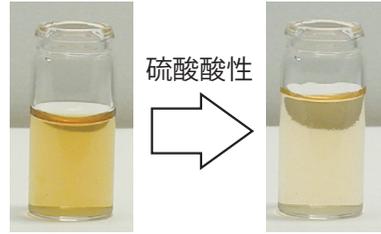


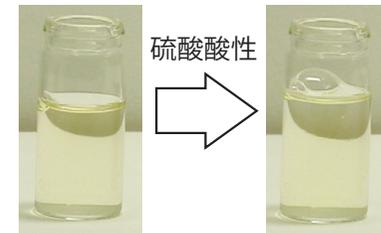
図 13 黒米色素の失活の確認:

黒米指示薬 3 ml に各被検査溶液 (カビキラー, ハイター, 0.1 M NaOH) 1 ml を加え, 所定時間経過後 (20 分間, 2 時間) に, 液性を硫酸酸性にした時の変化

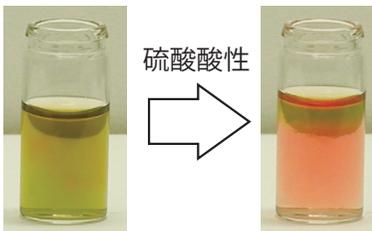
① カビキラー, 20 分間放置後



② ハイター, 20 分間放置後



③ 0.1 M 水酸化ナトリウム, 20 分間放置後



④ 0.1 M 水酸化ナトリウム, 2 時間放置後



図 14 黒小豆色素の失活の確認:

黒小豆指示薬 3 ml に各被検査溶液 (カビキラー, ハイター, 0.1 M NaOH) 1 ml を加え, 所定時間経過後 (20 分間, 2 時間) に, 液性を硫酸酸性にした時の変化

表 1 身近な食品や薬品の pH と、黒米指示薬を添加した際の色の変化とその時の溶液の pH

		原液			酸アルカリ指示薬添加後色
	商品名	成分	pH		
強酸	① サンポール	 塩酸(9.5%), 界面活性剤(アルキルトリメチルアンモニウム), 洗浄助剤	0.32	濃赤	
弱酸	② ポッカレモン	 レモン, 香料	2.27	赤	
	③ ミツカン穀物酢	 酢	2.47	淡赤	
中性	④ 黒米指示薬原液		5.85	薄赤紫	
	⑤ ファミリーフレッシュ	 界面活性剤 (18% 高級アルコール系(陰イオン)), 安定化剤	6.71	薄青紫	
	⑥ エマール中性	 界面活性剤 (18% ポリオキシエチレンアルキルエーテル), 安定化剤, 分散剤	6.90	薄青紫	
	⑦ 部屋干しトップ	 界面活性剤 (31% ポリオキシエチレンアルキルエーテル, 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩), 安定化剤, 酵素	7.50	薄青紫	
弱塩基	⑧ 飽和炭酸水素ナトリウム		8.77	淡緑	
	⑨ キレイキレイ	 有効成分: イソプロピルメチルフェノール その他の成分: グリセリン, ラウリン酸, ミリスチン酸, 水酸化 K, ラウリルジメチルアミノオキシド液, アクリル酸アルキル共重合体エマルジョン-2, モノエタノールアミン, EDTA, 安息香酸塩, 黄 4, 青 1	10.49	緑	
	⑩ 食器洗いせっけん	 純石けん分 (28% 脂肪酸カリウム)	11.24	緑	
	⑪ 飽和炭酸ナトリウム		11.71	緑	
強塩基	⑫ カビキラー	 次亜塩素酸塩, 水酸化ナトリウム (0.5%), 界面活性剤(アルキルアミノオキシド), 安定化剤	12.34	黄	
	⑬ ハイター	 次亜塩素酸塩, 水酸化ナトリウム (0.8%), 界面活性剤(アルキルアミノオキシド)	12.95	黄	
	⑭ 0.1 M 水酸化ナトリウム		13.31	緑	

表2 身近な食品や薬品の pH と、黒小豆指示薬を添加した際の色の変化とその時の溶液の pH

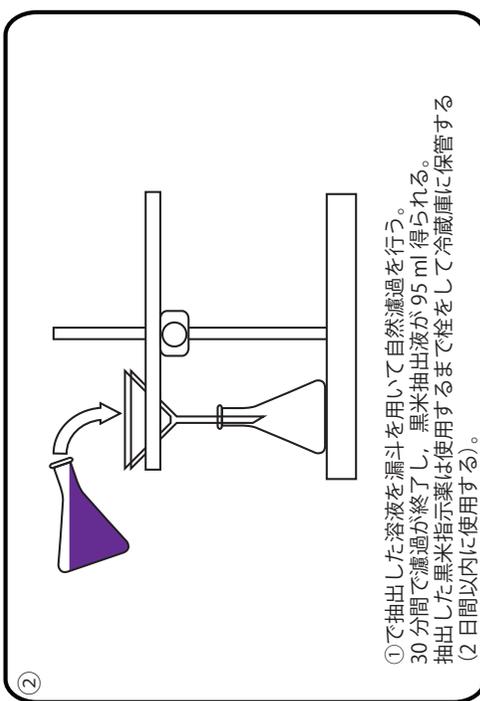
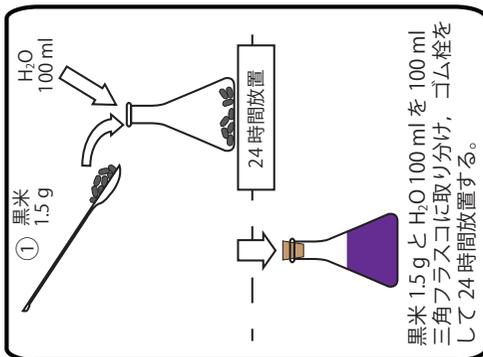
		原液			酸アルカリ指示薬添加後色
	商品名	成分	pH		
強酸	① サンポール	 塩酸(9.5%), 界面活性剤(アルキルトリメチルアンモニウム), 洗浄助剤	0.32	濃赤	
弱酸	② ポッカレモン	 レモン, 香料	2.27	赤	
	③ ミツカン穀物酢		2.47	淡赤	
中性	④ 黒小豆指示薬原液		6.07	薄赤紫	
	⑤ ファミリーフレッシュ	 界面活性剤 (18% 高級アルコール系(陰イオン)), 安定化剤	6.71	薄青紫	
	⑥ エマール 中性	 界面活性剤 (18% ポリオキシエチレンアルキルエーテル), 安定化剤, 分散剤	6.90	薄青紫	
	⑦ 部屋干しトップ	 界面活性剤 (31% ポリオキシエチレンアルキルエーテル, 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩), 安定化剤, 酵素	7.50	薄青紫	
弱塩基	⑧ 飽和炭酸水素ナトリウム		8.77	淡緑	
	⑨ キレイキレイ	 有効成分: イソプロピルメチルフェノール その他の成分: グリセリン, ラウリン酸, ミリスチン酸, 水酸化K, ラウリルジメチルアミノキシド液, アクリル酸アルキル共重合体エマルジョン-2, モノエタノールアミン, EDTA, 安息香酸塩, 黄4, 青1	10.49	緑	
	⑩ 食器洗いせっけん	 純石けん分 (28% 脂肪酸カリウム)	11.24	緑	
	⑪ 飽和炭酸ナトリウム		11.71	緑	
強塩基	⑫ カビキラー	 次亜塩素酸塩, 水酸化ナトリウム (0.5%), 界面活性剤(アルキルアミノキシド), 安定化剤	12.34	黄	
	⑬ ハイター	 次亜塩素酸塩, 水酸化ナトリウム (0.8%), 界面活性剤(アルキルアミノキシド)	12.95	黄	
	⑭ 0.1 M 水酸化ナトリウム		13.31	緑	

黒米、黒小豆から指示薬を作成しよう

(資料 1)

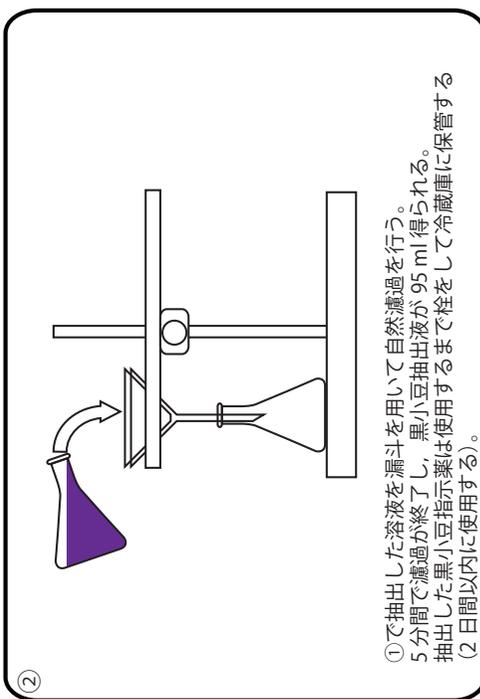
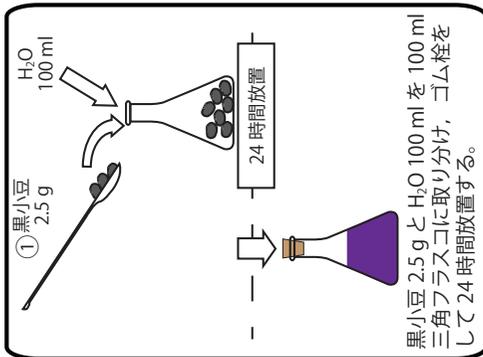
黒米指示薬の作成方法

- 準備
- ・黒米
 - ・葉さじ
 - ・漏斗 (直径：75 mm)
 - ・濾過台
 - ・三角フラスコ (100 ml×2)
 - ・濾紙 (直径：90 mm)
 - ・ゴム栓



黒小豆指示薬の作成方法

- 準備
- ・黒小豆
 - ・葉さじ
 - ・漏斗 (直径：75 mm)
 - ・濾過台
 - ・三角フラスコ (100 ml×2)
 - ・濾紙 (直径：90 mm)
 - ・ゴム栓



(資料 2)

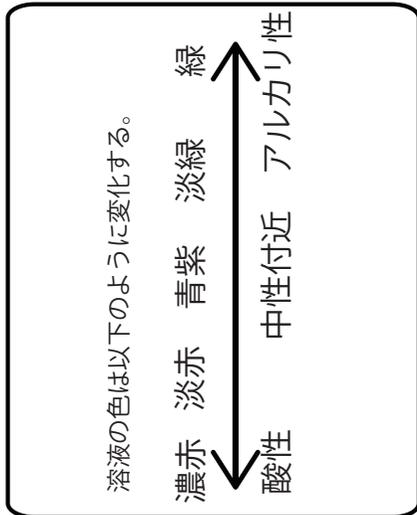
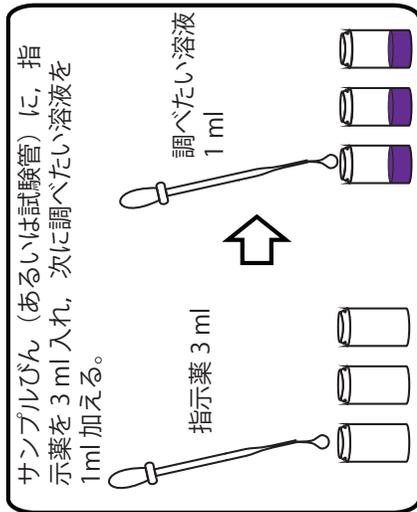
黒米指示薬や黒小豆指示薬を使って身のまわりの物質の液性を調べよう

指示薬の使い方

準備

- 駒込ピペット (3 ml)
- サンプルびん, または試験管
- 身のまわりの物質

(注意: カビキラーやハイターは調べないこと)



調べた結果をまとめよう。

調べ液							
変化した色							
液の性質							

わかったことをまとめよう。