

タンニンと鉄イオンの反応

Reaction between tannins and iron ions

横山 薫

東京都立戸山高等学校 SSH 化学 2年

ABSTRACT

I did a study on the reaction between tannins and iron ions. Tannin is a general term for plant-derived polyphenols, and it combines with metal ions to form water-insoluble substances. When it combines with iron ions, it produces iron tannin which is a black substance. I added FeCl_3 to the tea to produce iron tannin and observed the situation. I also observed the reaction between tannins and iron ions in tea acidified by the addition of HCl.

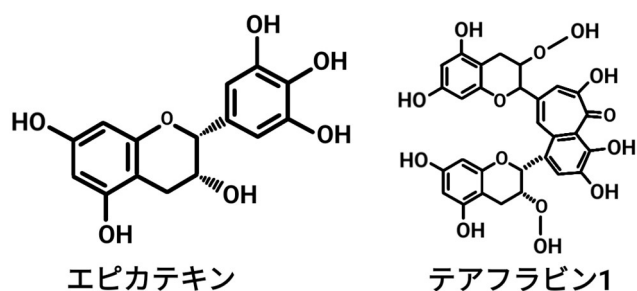
The more iron FeCl_3 added to the tea, the less iron tannin was produced. Tannins are polyphenols, so they have phenolic hydroxy groups. And they ionize a little in tea. I believe that the iron tannin is the complex ion formed by iron ions in the ionized tannin. In the acidic tea, HCl, a stronger acid than tannin, is more ionizing. Therefore, tannins cannot be ionized, and tannic iron is less likely to be produced. Since FeCl_3 is acidic, I think the more FeCl_3 added, the more acidic the tea became, and the less iron tannin was produced.

Key Word: iron tannin, polyphenols, ionize, complex ion

I. はじめに

SDGs の観点から、本来廃棄される紅茶の出がらしに含まれるタンニンを研究対象とした。タンニンとは、植物に由来するポリフェノールの総称であるが、今回は紅茶に含まれるカテキン類、カテキン類が酸化重合してでき紅茶の赤茶色のもととなっているテアフラビン類などをまとめて指すものとする(【図1】)。タンニンについて調べてみると、金属イオンと反応して難溶性の塩を生じることがわかった。特に鉄イオンと反応させたものは「タンニン鉄」とよばれ(【写真1】)、液体肥料として用いられている。この物質に興味を持ち、試しにいくつかの濃さの紅茶を出がらしから入れて用意し(タンニン)、塩化鉄Ⅲ水溶液(FeCl_3)を滴下した(鉄イオン)(FeCl_3 水溶液を用いたのは液体で計量や滴下が容易だったからである)。そうしたところ、用意した全ての紅茶の色が黒色に変化した。ま

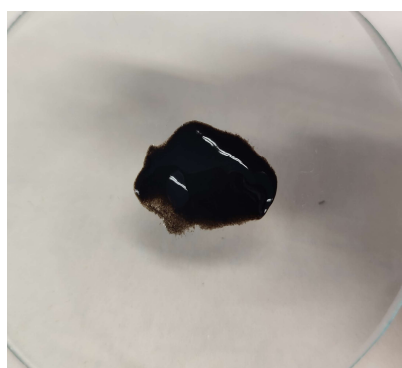
た、中には沈殿が生じているものがみられた(【写真2】)。沈殿が生じたものとそうでないものがあつたことを不思議に思い、タンニン鉄の沈殿についての研究を始めた。



【図1】カテキン類、テアフラビン類の構造式の例



【写真1】沈殿の発生



【写真2】タンニン鉄

Ⅱ. 方法（実験1）

沈殿の発生の有無はタンニンと鉄イオンの比率に影響を受けている可能性について、様々な量の FeCl_3 水溶液を一定の量の紅茶に滴下し、1時間以内に沈殿が起こるか観察することで調べた【1】。また、 FeCl_3 水溶液の量と沈殿が生じるまでの時間の関係を、 FeCl_3 水溶液を滴下してから沈殿が生じるまでの時間を計測することで調べた【2】。さらに、紅茶の温度と沈殿が生じるまでの時間の関係についても、同様に時間を計測することで調べた【3】。

紅茶は出がらしを使っているため、すべての茶葉に同量のタンニンが含まれているとは限らないが(その茶葉が入っていたティーバッグを使った日の気分が大きく左右されてしまう)、できる限り同量になるよう10回分以上のティーバッグから集めた紅茶をタッパーに入れ混ぜ、そこから実験用のお茶パックにいれて実験をした。また、茶葉の酸化を防ぐため、タッパーで密閉して保管した。

Ⅲ. 実験（実験1）

【1.タンニンと鉄イオンの比率の実験】の実験方法は以下の通りである。

★1. 出がらしの茶葉を電子天秤で 0.50g 量り取り、空のお茶パックに入れる。

★2. 約 60℃のお湯を 300ml ビーカーに移す。

★3. ★2にお茶パックを入れ、適度に混ぜながら 10 分間紅茶をだす。

★4. 出来上がった紅茶をろ過し、お茶パックから出た茶葉を取り除く。

★5. ★4から得られたろ液を 50ml ビーカーに移す。

(以上★は紅茶をつくる工程であり、後の実験でも同一の工程なので、今後は(★)と表記し省略する。)

6. FeCl_3 水溶液 (0.1mol/L)を各量(0.10g~0.56g) 量り取って★5の 50ml ビーカーにピペットで滴下し、軽くガラス棒で混ぜる。

(FeCl_3 水溶液 0.10gに含まれる鉄イオンは約 $1.0 \times 10^{-5} \text{mol}$)

7. 沈殿の様子を1時間観察する。

【2. FeCl_3 水溶液の量と時間の実験】の実験方法は以下の通りである。

1. (★)

2. FeCl_3 水溶液 (0.1mol/L)を各量(0.20g~0.35g)量り取って★5の 50ml ビーカーにピペットで滴下し、軽くガラス棒で混ぜる。

3. 沈殿が生じるまでの時間を計測する。

【3.紅茶の温度と時間の実験】の実験方法は以下の通りである。

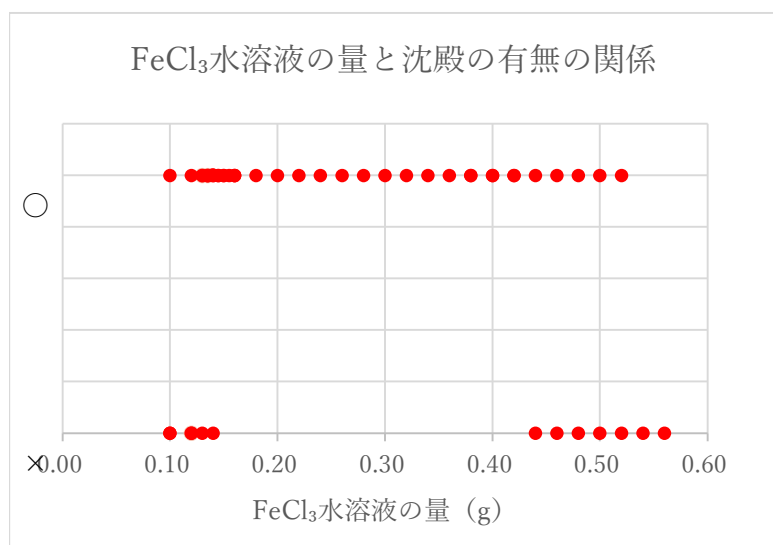
1. (★)

2. 紅茶の温度を 20℃、30℃、50℃に調整する

3. FeCl_3 水溶液 (0.1mol/L)を 0.20g量り取って★5の 50ml ビーカーにピペットで滴下し、軽くガラス棒で混ぜる。

4. 沈殿が生じるまでの時間を計測する。

IV. 結果 (実験 1)



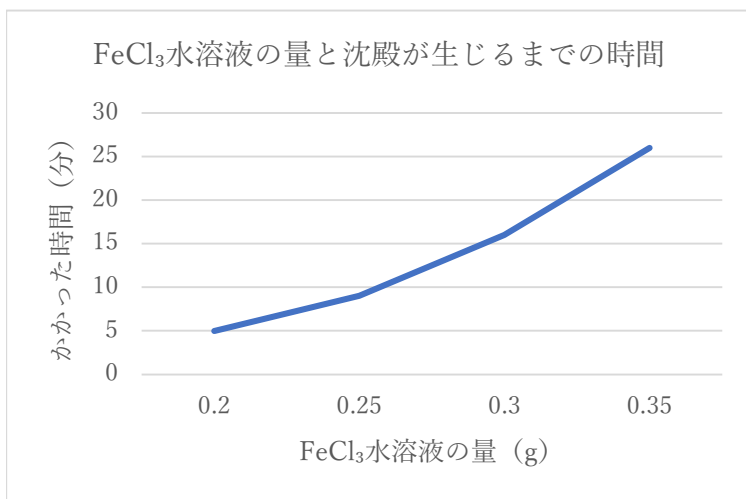
【グラフ 1】 FeCl_3 水溶液の量と沈殿の有無の関係

【1.タンニンと鉄イオンの比率の実験】

【グラフ1】は滴下した FeCl_3 水溶液の量 (g)と、沈殿が生じたかどうかを表したものである。沈殿が生じた場合は○、生じなかった場合は×で表している(縦軸)。マーカーが密集しているのは何度か実験をした場所である。

FeCl_3 水溶液の量が 0.20gから 0.40g の間の時、沈殿が生じやすかった。

0.10gや 0.50gのあたりでは沈殿が起こらないこともあった。



【2. FeCl₃水溶液の量と時間の実験】

【グラフ2】は滴下した FeCl₃水溶液の量(g)と、沈殿が生じるまでにかかった時間を表したものである。かかった時間(分)が縦軸である。

FeCl₃水溶液の量が増えるにつれ反応までにかかる時間が長くなっていることがグラフからわかる。

また、かかる時間の増加は直線的ではなく、指数関数的なものであるのではないかとグラフの形から推測できる。

【グラフ2】FeCl₃水溶液の量と沈殿が生じるまでの時間の関係

温度	時間
50℃ (0.20 g)	2'02
20℃ (0.20g)	8'15

【3. 紅茶の温度と時間の実験】

【表1】は紅茶の温度と沈殿が生じるまでの時間を表したものである。温度が 20℃から 50℃に上がると、反応が起こるまでの時間は短くなっていることがわかる。今までの実験で得たデータも温度による影響を多少受けていると予想されるので、FeCl₃水溶液の量による反応速度への影響を再度確認するために【表 2】の実験も行った。

【表 1】温度と沈殿までの時間の関係

FeCl ₃ の量	時間
0.20 (30℃)	10'40
0.40 (30℃)	30'00 以上

【表2】は FeCl₃水溶液の量と沈殿が生じるまでの時間の関係を、同じ温度であることを確認した上で調べてまとめたものである。

FeCl₃水溶液の量を 0.20g から 0.40g に増やすと、反応までにかかる時間は長くなったことが確認された。

【表 2】FeCl₃水溶液の量と沈殿が生じるまでの時間の関係(同温度)

V. 考察(実験 1)

【1】については、FeCl₃水溶液の量によって沈殿が発生するかどうかの違いが見られたことから、鉄イオンの量とタンニンの量の比率が沈殿の発生の有無に関係しているのではないかと考えることができる。しかし、FeCl₃水溶液が酸性であり、量が増えるのにつれて紅茶の液性も酸性に近づいていくこと考慮に入れると、沈殿の発生の有無は紅茶の液性に影響を受けていたということも考えられる。どちらにせよ、50ml の紅茶に対しては 0.20g から 0.40g の FeCl₃水溶液を入れると沈殿が発生しやすいことがわかったので、今後の実験では FeCl₃水溶液は

0.20g を基本量として使用し、実験することにする。

【2】については、 FeCl_3 水溶液の量が多くなるにつれ、反応までにかかる時間が長くなっていることから、鉄イオンの比率が大きくなると(あるいは紅茶の液性が酸性に近づく)、反応が起こりにくくなるのではないかと考えることができる。そのように考えると、【1】で FeCl_3 水溶液の量を 0.50ml 入れたあたりで沈殿が起きなかったのは単純に反応までの時間が観察時間の 1 時間をオーバーしてしまっただけであることも考えられる。もう少し観察を続けていた場合沈殿が起きていたのかもしれない。

【3】については、温度を上げることで反応までの時間が短くなっているが(【表1】)、一般的に化学反応は温度が上がると激しくなるので、その例に倣ってこのような結果が出たのではないと思われる。また、【表2】で、 FeCl_3 水溶液の量によって沈殿の発生までの時間が影響を受けることが同じ温度条件下でも確認できた。【1】【2】の実験時では明確に温度を記録してはいなかったものの、概ね紅茶つくってから同じタイミングで実験していたので、温度を考慮に入れても同じような結果が出たと思われる。

まとめると、鉄イオンの比率あるいは紅茶の液性によって沈殿が生じるまでの時間は影響を受けるということがわかった。また、 FeCl_3 水溶液の量が多いほど反応が起こりにくくなることが観察された。

VI. 方法 (実験 2)

紅茶の液性が酸性であることが、沈殿ができることを遅らせている可能性について、塩酸を入れた紅茶と水を入れた紅茶をつくり、 FeCl_3 水溶液を滴下することで調べた【4】。また、酸性にした紅茶に FeCl_3 水溶液を加えたものにアンモニア水を少しずつ加えて中和し、中性時と塩基性時の様子を観察した【5】。

紅茶を塩基性にするにあたって水酸化ナトリウム水溶液ではなくアンモニア水を用いたのは、金属イオンであるナトリウムイオンがタンニンと結びつくのを防ぐためである。

VII. 実験 (実験 2)

【4. 紅茶の液性と沈殿に関する実験】の実験方法は以下の通りである。

1. (★)
2. 以下 A、B のビーカーを作成する。
A: 50ml の紅茶に 20ml の水を加えたもの
B: 50ml の紅茶に 20ml の塩酸 (0.3mol/L) を加えたもの (pH: 1)
3. A、B に FeCl_3 水溶液を滴下し、様子を観察する。

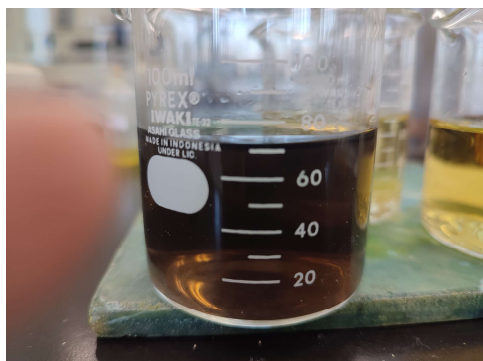
【5. アンモニア水で中和を行う実験】の実験方法は以下の通りである。

1. (★)
2. 50ml の紅茶に 2ml の塩酸 (0.3mol/L) を加えたビーカーを用意する。
3. アンモニア水を少しずつ加えながら様子を観察する。
4. 紅茶が塩基性になったら再び 2ml の塩酸 (0.3mol/L) を加え、酸性に戻す。
(【4】と違い塩酸が 2ml なのは、20ml だと酸性が強すぎて加えるアンモニア水の量が膨大になりそうだった

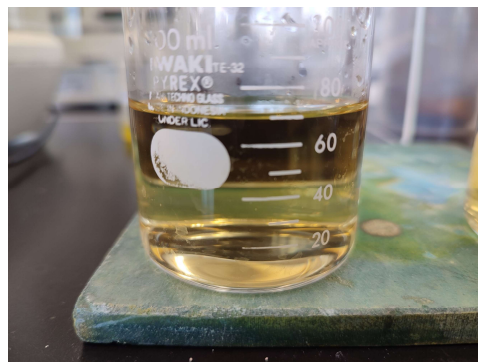
からである。)

VIII. 結果 (実験 2)

【4. 紅茶の液性と沈殿に関する実験】



【写真3】A に FeCl_3 水溶液を加えたもの



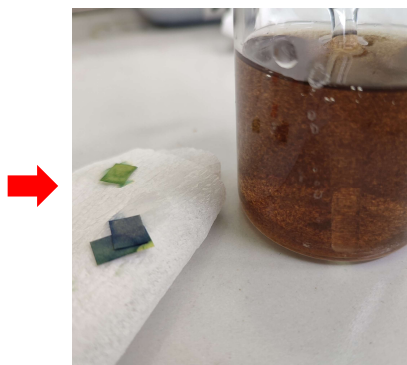
【写真4】B に FeCl_3 水溶液を加えたもの

A は黒褐色になりその後沈殿をした。タンニン鉄ができたと考えられる。B は塩酸を入れた段階で紅茶の色が赤茶色から黄色になり、 FeCl_3 水溶液を加えても色は変化しなかった。沈殿が生じる以前にタンニン鉄が生成されなかった。

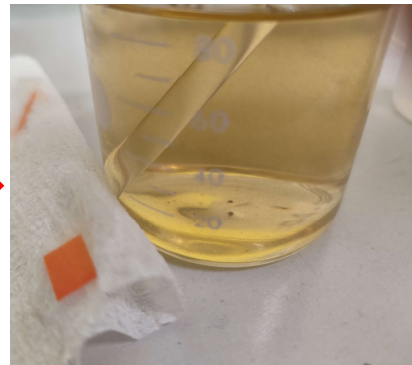
【5. アンモニア水で中和を行う実験】



【写真5】中性時の様子

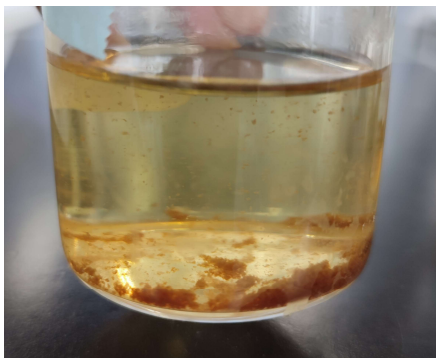


【写真6】塩基性時の様子



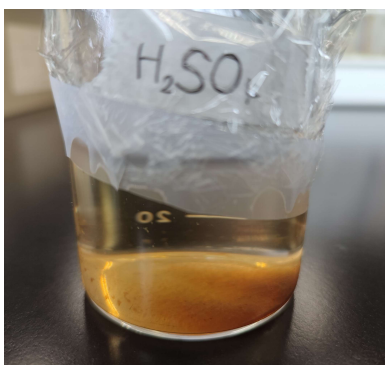
【写真7】酸性時の様子

中性時、色は黒褐色に変化した。また、少し沈殿が液中に浮いているのが見てとれた。塩基性時、色は黒褐色のままだった。たくさんの沈殿が液中に浮いているのがみてとれた。酸性に戻すと、浮いていた沈殿は無くなり、紅茶の色は黄色に戻った。



【写真8】茶色の沈殿

また、【4】でつけた B のビーカーを 1 週間放置したところ、中に茶色の沈殿ができていた(【写真8】)。確認のために【4】同様の実験を繰り返したところ、同様の茶色の沈殿がみられた。また、塩酸の代わりに硫酸を用いて【4】同様の実験を行ったところ、【写真9】の茶色の沈殿ができた。また、すでに黒い沈殿(タンニン鉄)が生じているところに塩酸を加えたところ、すぐに黒い沈殿は無くなり、1 週間後少し様子の違う茶色の沈殿が生じた(【写真群 10】)。



【写真 9】硫酸で行った場合



【写真群 10】黒い沈殿→塩酸を加えた→1週間後

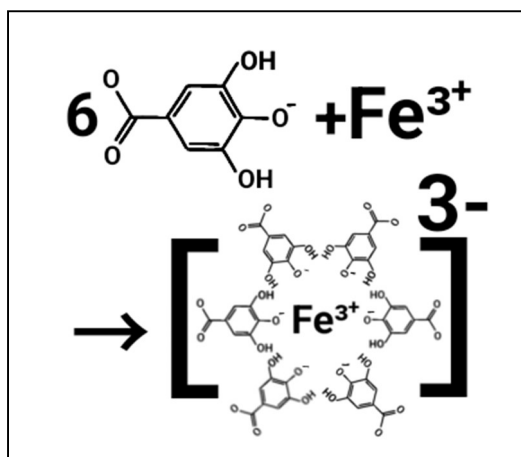
IX. 考察（実験 1、実験 2 を通して）

酸性条件下でタンニン鉄が生成されなかった理由について、私は「錯イオン」と「弱酸遊離反応」が重要になってくると考えた。まず、タンニンは「I. はじめに」で示した通りポリフェノールの総称であり、フェノール性ヒドロキシ基(-OH)がついている。そしてそのヒドロキシ基は紅茶中でわずかに電離していると考えられる。そこに FeCl_3 を加えることで、タンニンと鉄イオンが錯イオンを形成したものが沈殿していない状態のタンニン鉄であると思われる(【図2】)。この反応は、フェノールやアセチル酸などのフェノール類に FeCl_3 を加えることで錯イオンを生じ、青から赤紫の呈色反応を示すことと同じことだと考えられる。また、この錯イオンからタンニンが 3 つとれ、沈殿したものが沈殿した状態のタンニン鉄であると推測することができる。

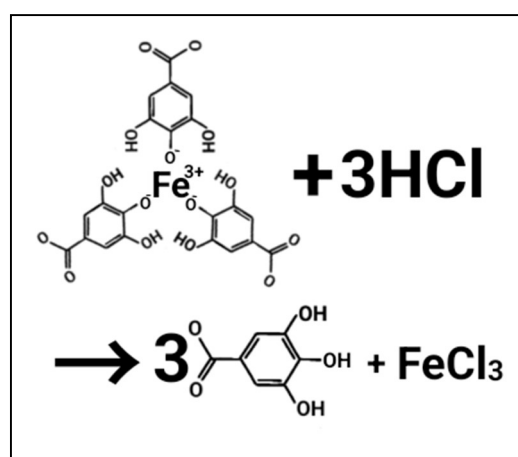
ここで、タンニン鉄ができている紅茶に後から塩酸を加えたときのことを考えてみる。塩酸は強酸なので、紅茶中でほとんど電離する。また、ポリフェノールは塩酸よりも弱い酸であるため、弱酸遊離反応がおこる。つまり、タンニンと鉄イオンの錯イオン(=沈殿していないタンニン鉄)やタンニンと鉄イオンの沈殿(=沈殿したタンニン鉄)は分解され、黒色は見えなくなるということである(【図3】)。これは、事前に紅茶に塩酸を入れたときについても同じことであり、塩酸が電離している紅茶中ではタンニンのヒドロキシ基は電離できないのでタンニン鉄が生成されなかったと考えられる。中性、塩基性に戻した時、タンニン鉄が生成されるようになったのは、ヒドロキシ基が電離できるようになったからだろうと考察できる。

実験 1 で FeCl_3 水溶液の量が多いほど反応が起こりにくくなることが観察されたのは、酸性が強くなることでタンニンが電離しづらくなっていき、結果的にタンニン鉄ができにくくなっていったのだと結論づけることができ

る。

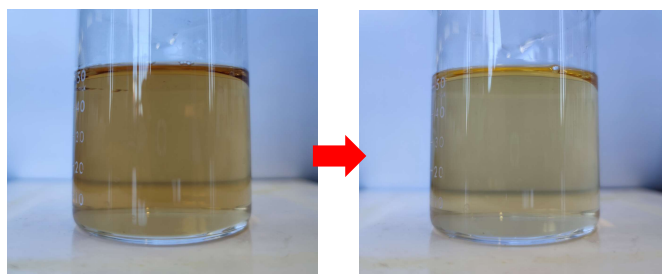


【図2】タンニンと鉄イオンの錯イオン



【図3】弱酸遊離反応

また、【4】の B の紅茶が、塩酸を入れた段階で赤茶色から黄色になったのは、 FeCl_3 との反応に関係するものではなく、紅茶にレモン汁を入れたときにみられる反応と同じであると考えられる。紅茶の赤茶色は、カテキン類が重合したテアフラビン類やテアルビジン類に由来する。テアフラビン類は酸性では無色化する性質があり、塩酸を入れることでテアルビジン類の色だけになるため色が薄くなった。【写真群11】は紅茶に塩酸(2mol/L、2ml)のみを加えた時の様子である。



【写真群 11】紅茶に塩酸を加えた時の様子

最後に、【4】の B のビーカーなどで見られた茶色の沈殿が何であるかについて考える。まず、B のビーカーの紅茶は酸性であるためタンニンは電離できず、タンニン鉄はできない。また、【写真8】【写真9】【写真 10】の紅茶の色には黄色から無色まで明らかな差が見られた。この 2 つから私は、茶色の沈殿はタンニンそのものが一部または全部沈殿したものであると考えた。(【写真8】【写真9】【写真 10】の物質が全く別のものであるという可能性も考えられるが、今回は同じものであると仮定する。【写真 12】は茶色の沈殿を取り出し乾燥させたものである。)どのような条件で一部沈殿するか全部沈殿するかが決まるのかはまだ明らかでないが、もしより細かく実験を行い明らかにすることができたら、紅茶からタンニンを取り出す方法として利用できるかもしれな



【写真 12】茶色の沈殿

い。

まとめると、酸性条件下でタンニン鉄が生成されにくくなるのは、タンニンが電離しにくくなって鉄イオンと錯イオンを作りにくくなるためである。また、茶色の沈殿はタンニンが沈殿したものである。

参考文献

- ・タンニン酸による鉄属およびチタン属の完全沈殿 pH 範囲
https://www.jstage.jst.go.jp/article/bunsekikagaku1952/7/7/7_7_445/_pdf (jst.go.jp)
- ・三井農林お茶科学研究所 三井農林 お茶科学研究所 お茶のチカラ (ochalabo.com)
- ・化学製品 PL 相談センター 化学製品 P L 相談センター (nikkakyo.org)

謝辞

研究の構想段階及び始めた頃の頃、研究の仕方をご教授くださり、迷った際も相談に乗って下さった森岡大典先生に心よりの感謝の意を表します。常日頃から気にかけてくださり、実験室や実験器具の使い方など多くを教え、精神的にも研究活動を支えてくださった中野進一先生に深くお礼申し上げます。日々研究の進展に気を配り寄り添い、次何をすべきか迷った時には新しい道を示して下さい下さった木曾奈津美先生に深謝の意を表します。