

# セルロースの熱変色と「あぶり出し」の原因物質

宮崎西高校 3年 宮崎太滉

## Abstract

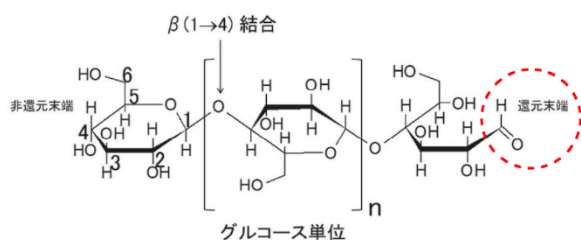
In this study, we investigated the causative agent and mechanism of "aburidashi," the cause of which is still unknown. "Aburidashi" is a phenomenon in which colors emerge when paper is coated with a transparent solution and heated. There are various studies on the cause of this phenomenon, and it is not certain which one is the cause. Therefore, we conducted experiments on potassium ions, sugar, and acidic solutions, assuming that they are the cause of the color change. The experiments were conducted using a spectrophotometer (spectro1), and the color changes before and after heating were evaluated using  $\Delta E$ , a value that comprehensively evaluates color differences. The coloration mechanism differed depending on the substance, and some of the substances showed special reactions not seen in other substances.

今回の研究では原因が不明である「あぶり出し」の原因物質やそのメカニズムについて研究をおこなった。「あぶり出し」とは紙に透明な溶液を塗布しそれを加熱すると色が浮かび上がるというものである。その原因については様々な考察が存在していてどれが確かなのか定かではない。そこで私は原因である物質をカリウムイオン、糖、酸性溶液、のいずれかであると仮定しそれぞれに対して検証実験を行った。実験は分光光度計 (spectro1) を用いて加熱前と後の色の変化を  $\Delta E$  という色の違いを総合的に評価する値を用いて比較することにより行った。結果としては発色のメカニズムは物質により異なり、中には他の物質に見られない特別な反応を示すものも存在することが分かった。また、発色は共役二重結合の生成と関わりが深いことも分かった。

## 1. 背景

セルロースの熱変色についてはいくつかの研究がされている。哈氏らの研究(文献4)では「熱負荷を与えることによりセルロース繊維の結晶領域や非結晶領域の変性、高分子の分解による脱水、ガス放出、炭化といった変化が連続的に進行し、その過程で高分子の一次構造が変化する際、小分子の脱離反応に伴い高分子骨格中に共役二重結合が生成され可視光領域の光エネルギーを吸収するようになり、結果としてセルロースの変色が発生する」としている。また、河本氏の研究(文献5)では「還元性末端基を消失させたセルロースが熱着色を含むこの温度域での熱分解に対して変化が小さいことを見出し、還元性末端基の熱分解がセルロースの脱水、着色、炭化において重要な役割を果たしている」としている。つまりセルロースの熱変色は単なる焦げではなく、還元性末端基の熱分解による共役二重結合の形成により起こっているのではないかと考えられる。セルロースは末端部分の一か所にヘミアセタール構造を持っていて、その部分が還元性を示すことが知られている。今回私はセルロースの熱変色をもとにしてあぶり出しの原因について解明するために研究を行った。

## 2. 実験方法



### ～用いる紙（セルロース）～

調べたい溶液を一定量シャーレに入れて、その中に2.5cm四方に切ったろ紙を重ねないように入れ一日染み込ませた。溶液から水が蒸発し濃度が変わるのを防ぐためにシャーレをラップで密閉した。また、ビニール手袋やピンセットを用いるなどしてろ紙に直接手指が触れることがないようにした。また溶液はそれぞれ0.01、0.02、0.03、0.05、0.08、0.12、0.16mol/Lのものを用いて実験した。

### ～加熱方法～

ろ紙片に電気炉を用いて熱負荷を与えた。200℃まで炉内の温度を上昇させた後、それを30秒保った。その後炉内の温度が100℃になるまで放冷した。

### ～測定方法～

小型分光測色系を用いて実験前と実験後のろ紙の色差 $\Delta E$ を測定した。グラフの点1つにつき最低32回実験を行い測定した。外れ値に関してはスミルノフ・グラブス検定を用いて除外した。

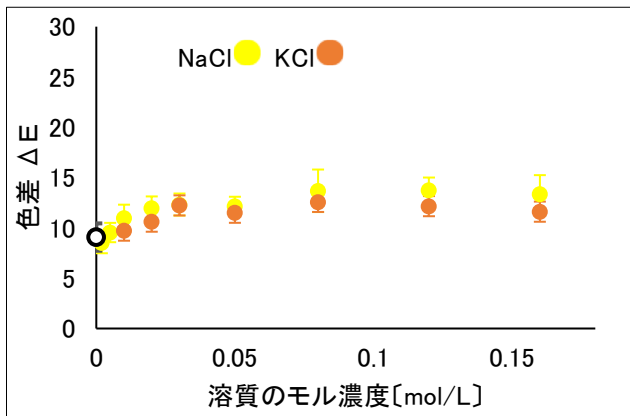
以下のすべての実験でこの方法をとった。

## 3. 検証実験

### 【検証実験 I】

果汁などに含まれるKイオンが「あぶり出し」の原因物質であるという記述を発見した。そこでKCl、NaClを用いて実験を行った。

～検証実験Ⅰの結果～

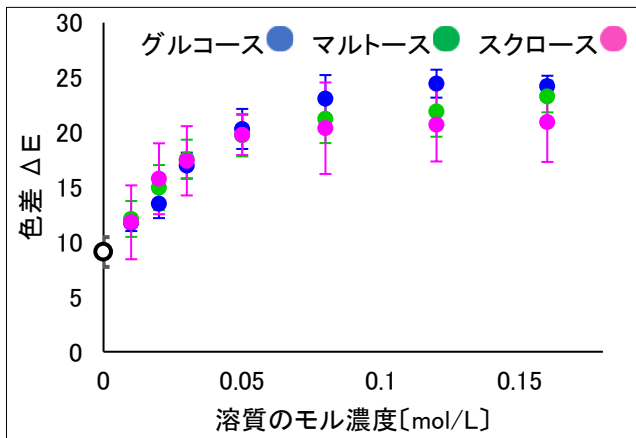


どちらとも色に変化がみられるが ΔE の値が小さく、また KCl、NaCl を用いて行った実験の結果があまり変わらないため、K イオンが「あぶり出し」の原因物質であるとは考えにくい。

【検証実験Ⅱ】

有機成分の焦げが原因であるという記述を発見した。そこでグルコース、スクロース、マルトースを用いて実験を行った。

～検証実験Ⅱの結果～



グルコース>マルトース>スクロースの順で変色が大きくなっていることが分かる。グルコース、マルトースは還元糖であり、スクロースは非還元糖であることから、やはり還元性と変色には関わることがわかる。また、カラメル化という現象の開始温度と変色の大きさが一致しているため、カラメル化による変色も考えられる。また、焦げによる変色でないことを確かめるために追加で実験を行った。

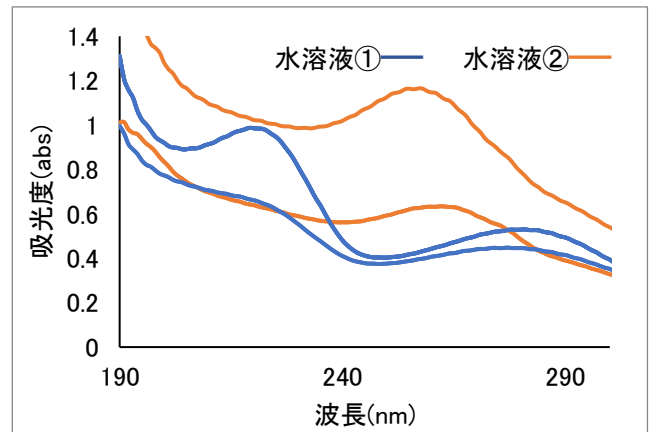
糖の種類	グルコース	マルトース	スクロース
開始温度	140～160℃	150～170℃	150～170℃

【追加実験】

ろ紙片にできた物質が本当にカラメルかどうかを確かめるために追加実験を行った。0.16mol/L のグルコース水溶液をろつぽに入れ、電気炉を用いて熱負荷を与え生成された物質を純水に溶かした水溶液

①と、あぶり出しを行ったろ紙片を純水につけて色素を溶出させた水溶液②の極大吸収波長を分光光度計で測定し、比較を行った。

～追加実験の結果～

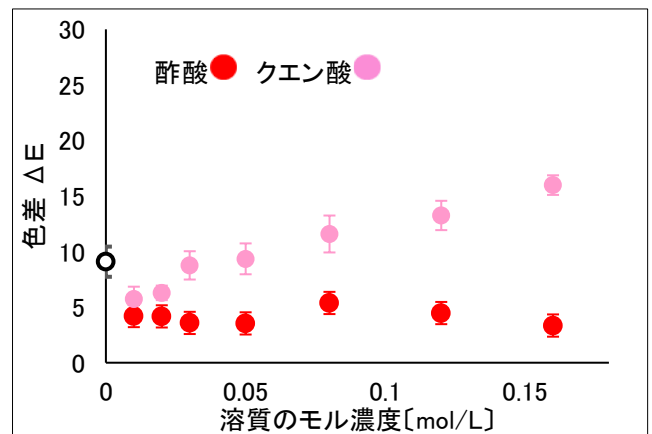


グルコース水溶液から生成した水溶液①の極大吸収波長は 225nm 及び 280nm だった。この数値は市販のプリンやカラメル色素の極大吸収波長と一致するため、カラメル化による発色だと考えられる。また、ろ紙片から色素を溶出した水溶液②の極大吸収波長は 260nm であった。これはろ紙上に生成された物質がカラメルではないことを示し、セルロースがカラメル化に何らかの影響を及ぼすことが分かった。

【検証実験Ⅲ】

溶液の酸が影響しているという説を検証するため、酢酸水溶液とクエン酸水溶液を用いて検証実験を行った。

～検証実験Ⅲの結果～

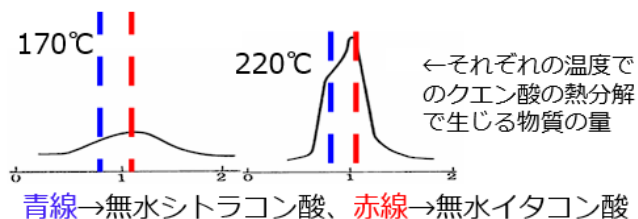


酢酸水溶液はどの濃度もほとんど一定だが、クエン酸水溶液は濃度と比例して色差が大きくなっていることがわかる。また、ごくわずかな酸では「あぶり出し」の抑制効果のようなものがあることもわかる。

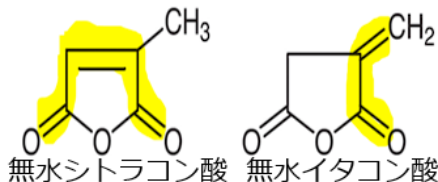
加えて、クエン酸は熱分解を起こすためそれにより生じた物質による発色も考えられる。

～クエン酸の熱分解～

クエン酸の熱分解では最終的に無水イタコン酸と無水シトラコン酸が生じることがわかった。



200°Cではおそらく無水イタコン酸、無水シトラコン酸のどちらとも生じている。



おそらく共役二重結合が重合することにより、色が出ている。

#### 4. 結論と今後の課題

「あぶりだし」は原因物質によってメカニズムが異なることや、溶質によつての熱変色の色差が変わることが分かった。

また、ごくわずかな酸でみられた「あぶり出し」の抑制効果のようなものに関してはそのメカニズムなど未解明な部分が多く残された。今後は pH や構造の異なる酸性の水溶液を用いた実験や、複数の溶質を混ぜた実験を行い考察していきたい。

##### 【参考文献並びに謝辞】

- 1) 日本化学会近畿支部, <https://kinki.chemistry.or.jp/pre/a->
- 2) 山梨県立図書館, <https://www.lib.pref.yamanashi.jp/cgi-in/refjire/refs.cgi?c=children&n=12> 2024/09/13 閲覧可能
- 3) 吉田印刷所, <https://dtp-bbs.com/road-to-the-paper/column/column-091.html> 2024/09/12 閲覧可能
- 4) 哈斯, 井上晴洋, 木村照夫, 植物繊維の熱劣化による変色と強度変化, 繊維学会誌, vol. 70, No5, p90-95, 2014
- 5) 河本晴雄, セルロースの熱分解と分子機構, 木材科学誌, Vol. 61, No1, p. 1-24, 2015
- 6) 前川麻弥, 能美隆, セルロースの熱分解と焦げ臭, J. Mass. Spectrom. Soc. jpn, Vol46, No. 4, 1998
- 7) 宇野豊三, 中川照真, 松本幹生, クエン酸の熱分解クロマトグラフィーおよびその分析的応用, JAPAN ANALYST, vol20, p1245-1249, 1971
- 8) セルロース炭化における5-HMFからのベンゼン環形成挙動 (京都大学大学院・エネルギー科学研究科) 野村高志, 南 英治, 河本晴雄 2019