

塩基性条件下でのグルコースの低温褐変現象

静岡県立科学技術高等学校

自然科学部 2年 鈴木琉加 戸井口卓磨 増田裕翔 作井健悟

1. 研究動機

昨年度文化祭でカラーボトル実験を行った。そこで、グルコースと水酸化ナトリウムの混合液を常温放置していたら、溶液が黄色に変色した。また、加熱すると赤褐色に変化することから、溶液中でどのような反応が起こっているのか不思議に思い、この研究を始めた。

以後、この反応を低温褐変現象と呼ぶ。

2. カラメルについて

糖を用いた褐変現象には、カラメル化反応とメイラード反応があると一般的に知られている。メイラード反応は、糖のほかにアミノ酸（たんぱく質）が必要となり、この二つを加熱することで起こる。一方でカラメル化反応は、糖を180℃以上の高温で加熱し重合することによって起こる。また、水に溶解する事でコロイド的性質を持つことが知られている。

今回私達が確認した現象は、糖と水酸化ナトリウムで起こる反応であり、アミノ酸を含む物質は使用していないためカラメル反応に近いと考えた。

さらに、有機化合物は単結合と二重結合を繰り返す構造（共役系）を長くもつことで、色付く性質を持つことも知られている。例えば、赤橙色のβ-カロテンは分子全体で11個の連続した共役二重結合を持っている（図1）。低温褐変現象は溶液が褐変していることから、同様に共役系ができていると考えた。

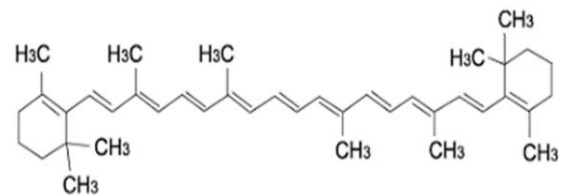


図1 β-カロテンの構造

3. 予備実験

(1) 目的

一般的なカラメル化と低温褐変現象での色、温度の変化のしかたを比べる。

(2) 方法

グルコースとスクロース、それぞれ10gを純水5.0mlで溶かす。20分間かき混ぜながら、溶液を加熱する。加熱と同時に、データロガーを用いて時間ごとに温度の変化を計測する。また、加熱中の溶液を動画に撮り、色の変化を記録する。

(3) 結果

図2に結果をまとめた。グルコース溶液では、190℃付近で黄色く変色し始め、210℃付近で褐色に変色した。一方スクロース溶液は、210℃付近で黄色く変化し始め230℃付近で褐色になった。我々が確認した褐変現象は、約90℃または常温(20℃

	187.7	209.3	226.1	230.2	℃
スクロース					
	168.7	193.1	206.3	212.3	℃
グルコース					

図2 一般的なカラメルの温度と色の変化

付近)で起こっており、100℃以下の低温での現象である。一般的なカラメル化に対して、はるかに低温での褐変現象がなぜ起こるのだろうか。

4. 実験1

(1) 目的

2種類の糖で水酸化ナトリウム濃度の違いによる色、温度の変化を調べる。

(2) 方法

100ml コニカルビーカーにグルコース又はスクロース 10 g を入れ、脱イオン水、2.0mol/L NaOH 水溶液を用いて、NaOH 濃度を 0.0~1.0mol/L に調整した溶液(全量 50ml)を作る。ビーカーにラップでふたをし、穴を空けて温度計を差し込んでから、溶液を 20 分間湯煎する(図 3)。1 分ごとの温度を測定、溶液の色を撮影する。



図 3 実験の様子

(3) 結果

ア グルコースの結果

グルコース溶液(NaOH 0.0~0.5mol/L)の変色の結果を図 4 に示す。グルコース溶液では水酸化ナトリウムを含む全ての溶液で変色が見られた。NaOH 濃度が大きいほど変色が速かった。反応時の温度変化を図 5 に示す。反応時に温度の上昇も確認できた。

イ スクロースの結果

加熱後のスクロース溶液の変色の結果を図 6 に示す。スクロース溶液での色の変化はなかった。温度変化の結果を図 7 に示す。温度変化の仕方に変化はなかった。

(4) 考察

この2つの糖の比較から、スクロースでは色や温度変化の仕方にも大きな変化がないため、グルコースのみ化学反応が起きたと考えられる。



図 4 グルコース溶液の変色の仕方

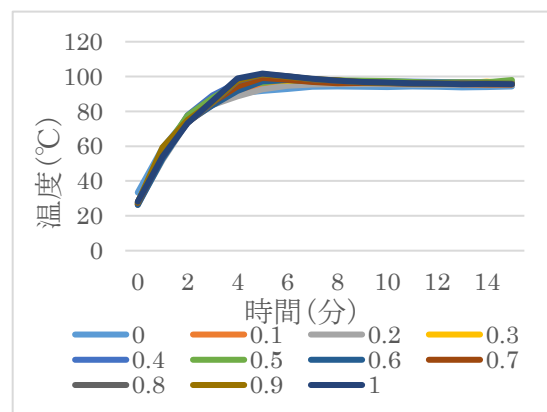


図 5 グルコースの温度変化

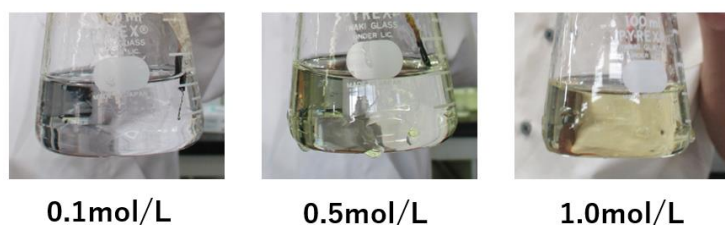


図 6 加熱後のスクロース溶液

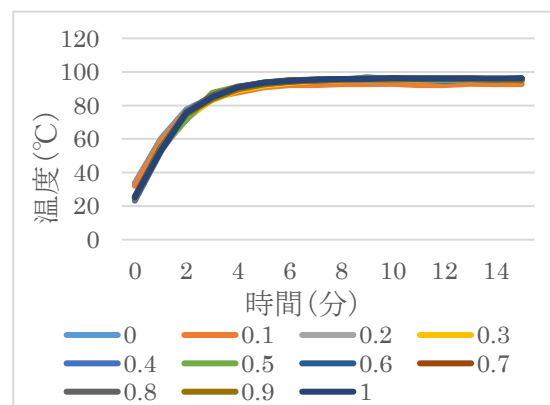


図 7 スクロースの温度変化

5. 実験2

(1) 目的

常温でどのような変化が起こっているか調べる。

(2) 方法

周りからの光の影響が出ないように、段ボールで作った暗室を用意する。グルコースまたはスクロース 0.5g を含む

NaOH 1.5mol/L の溶液 (全量 5.0ml) が入った

試験管を1本ずつ作り、直後に暗室の中に入れる。10分間常温で暗室の中に放置し、スマホ接続のサーモカメラ(図8)を用いてどのように温度変化が起こっているのか観察する(図9)。

(3) 結果

図10に結果を示す。色は赤くなるほど温度が高く青になるほど低いことを表しているが、絶対温度では求めることができない。またサーモカメラは赤外線量を検知し、ガラスでの反射赤外線なども検知するため溶液の温度を必ずしも反映しているわけではない。図上部の数字は時間(分)を表し、試験管は左がグルコース溶液で、右がスクロース溶液である。グルコース溶液は最初の3分頃までは発熱が見られ、それ以降は少しずつ下がっていった。一方スクロース溶液では発熱しているような色の変化見られない。

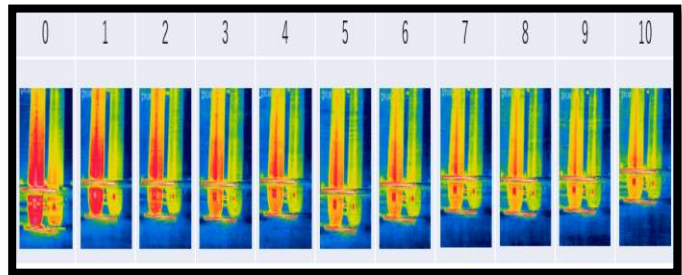


図10 サーモカメラでの溶液の変化

(4) 考察

グルコース溶液内では何かしらの発熱を伴う反応が起こっていると同時に溶液の変色が起こっていることが考えられる。図11に10分後の2つの溶液をのせた。左のグルコースは、ほんのり黄味がつく程度に変色しているがスクロースでは色味は見られない。このことから、低温褐変現象は常温でも進む反応だと分かる。



図11 10分後の溶液

6. 実験3

(1) 目的

反応後の溶液中に、高分子が存在しているかどうか調べる。

(2) 方法

NaOH 0.5mol/L、グルコースの質量を 0.50g・2.5g・5.0g・10g に変えた溶液 (全量 50mL) を作り 20分間湯煎する。加熱後の溶液から 25mL ずつ取り、セロハン膜に入れて1日透析する(図12)。対称実験として、コカ・コーラも同じように透析する。透析後の溶液を内部液と外部液に分け、試験管に適量取り薄める。それぞれの試験管に、レーザー光を当てチンダル現象の様子を観察する。

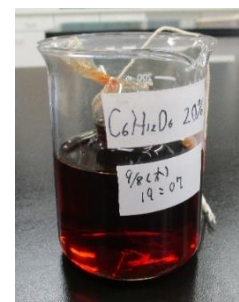


図12 透析の様子

(3) 結果

図 13 より、コカ・コーラを含めすべての溶液中で内部液・外部液ともに褐色になっており、チンダル現象が起きていた。また、内部液でのチンダル現象は外部液よりも光線が鮮明であった。

(4) 考察

チンダル現象が確認できたため、高分子が存在していることが分かる。また、内部液に含まれる粒子の方が外部液の粒子より大きいと考えられる。外部液も褐変していたことからセロハン膜を通るほど小さい分子でも溶液の褐変に影響すると考えられる。

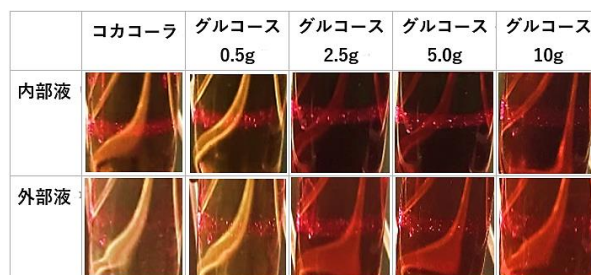


図 13 チンダル現象の確認

7. 実験 4

(1) 目的

反応した水酸化ナトリウムの反応量の時間的変化を確認する。

(2) 実験方法

水酸化ナトリウム 0.5mol/L、グルコース 2.5g・5.0g・10g に変えた溶液(全量 50mL)をそれぞれ 3 つ用意する。これらの溶液をグルコースの質量ごとに湯煎鍋で 2.5g 13 分間 5.0g・10g は 8 分間同時に加熱し、加熱中の 3 つの溶液から 1 分ごと駒込ピペットで 5 mL 取り、取り出した 15mL の溶液を試験管に移す(図 14)。その際、溶液中で起こる反応を止めるために試験管を冷水につける。十分に冷えた試験管内の溶液からホールピペットで 10mL 取り、50 mL メスフラスコで 5 倍に希釈する。さらにその溶液から 10mL 取りコニカルビーカーへ移したものを 4 つ用意する。この 4 つの溶液を、濃度の分かった塩酸で滴定し残留した水酸化ナトリウムのモル濃度を調べ、4 つの平均モル濃度を求める(図 15)。この平均モル濃度を 5 倍し、初めの水酸化ナトリウムのモル (0.025mol) から引くことで反応に使われた水酸化ナトリウムのモル濃度を求め、その物質量を算出する。

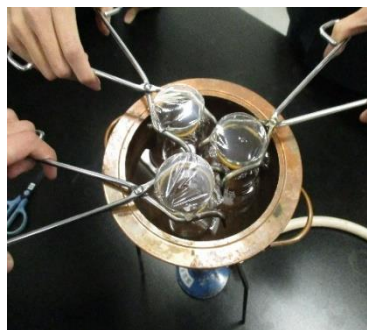


図 14 3 つ同時に湯煎



図 15 滴定の様子

(3) グルコース 2.5g・5.0g・10g、加熱時間 8 分間の結果

参考のために、同じ操作で実験を行った際の温度変化・溶液の色の変化を表した結果に、実験 4 の NaOH の反応量を重ね合わせた。実験 4 と同時に行ってはいないが溶液の色の変化が実験 4 の結果同じようであったため参考として扱う。グルコース 2.5g・5.0g・10g を 8 分間加熱した結果にまとめたグラフを図 16、図 17、図 18 に示す。各グラフの左軸には反応した NaOH の物質量を、横軸には加熱時間、グラフの下に溶液の色と右軸に温度を表した。また赤線は、反応した NaOH の物質量の変化を、青線は温度変化を表している。図 16・図 17・図 18 の NaOH の反応量とグルコースの物質量を見ると、グルコース 2.5g では NaOH の物質量がグルコースの物質量と比べ過剰であるのに対し、グルコース 5.0g・10g では逆にグルコースの物質量が NaOH に対し過剰であり NaOH の物質量が少ない。グルコースが少ない時(図 16)を見ると、NaOH の反応量が少ない 0~2 分で溶液の色は既に変化しており、大きな色の変化は 2~3 分であった。また溶液の温度が 70°C を越えた 2~3 分頃で NaOH の反応量が加速度的に増加している。さらに、グルコースの物質量 (1.39 × 10⁻² mol) を越えた 3 分以降から、NaOH の反応量は減少しグラフの傾きが小さくなっていることがわかる。最終的な NaOH の反応量とグルコースの物質量を比較すると、以下のようになった。

$$\begin{aligned} \text{グルコースの物質質量} : \text{NaOHの物質質量} &= 1.39 \times 10^{-2} : 1.91 \times 10^{-2} \\ &= 1 : 1.4 (1.37) \end{aligned}$$

グルコースが過剰である時(図17・図18)の結果は、0~2分で溶液の色が変化しているものの図16よりもNaOHの反応量が増加するタイミングが遅く、溶液の温度が約90℃付近である3分から5分でNaOHの反応量が急増する。しかし、グラフの傾きは図16よりも小さいことから、反応はグルコース2.5gの時よりもゆっくりであると言える。

さらに図16・図17・図18の溶液の色の変化を比較すると、グルコースが少ない2.5gの時(図16)の溶液の色は速く褐変したが、グルコースが過剰な5.0g・10gの時(図17・図18)の溶液は、グルコースが少ない時に対し溶液の色の変化する速さが遅れていることが分かる。

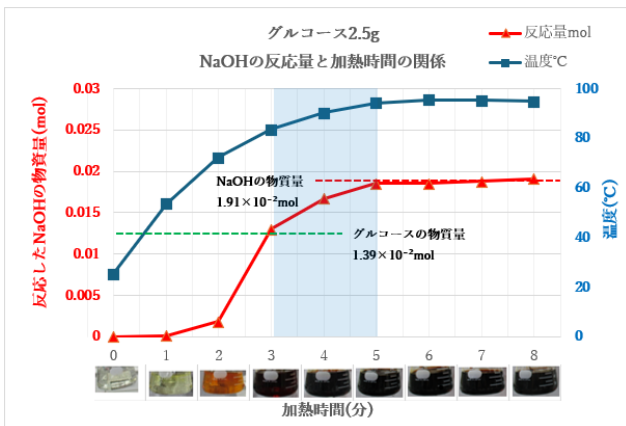


図16 グルコース 2.5g 結果

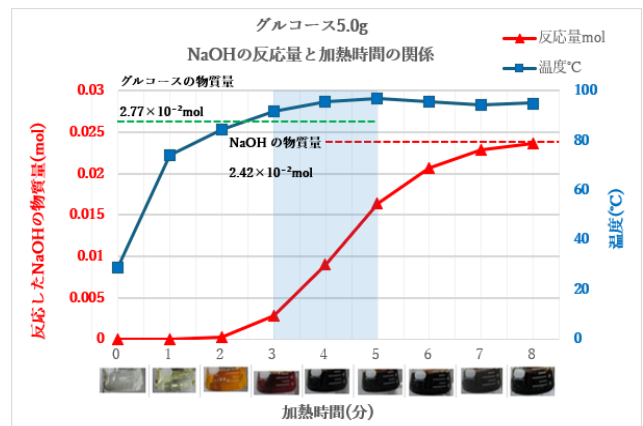


図17 グルコース 5.0g 結果

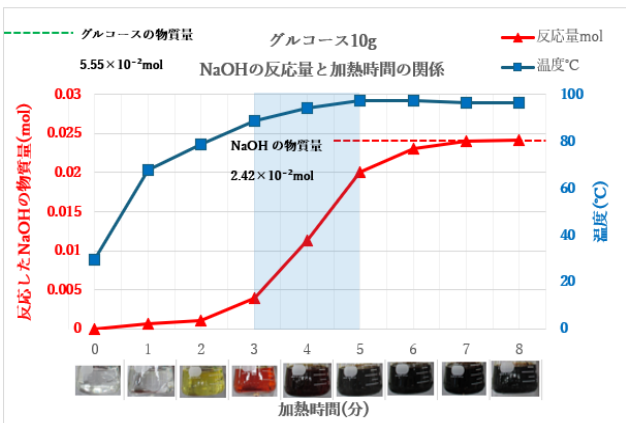


図18 グルコース 10g 結果

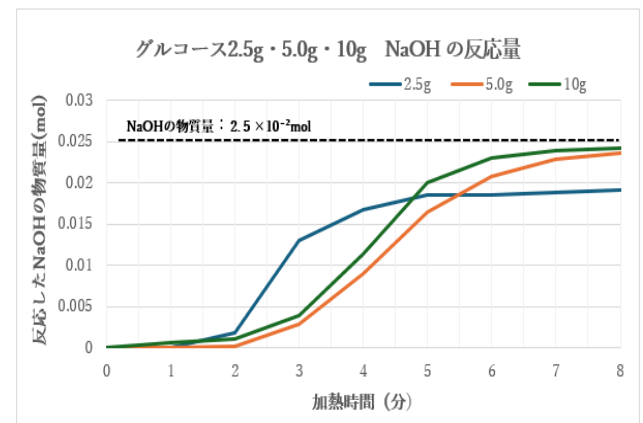
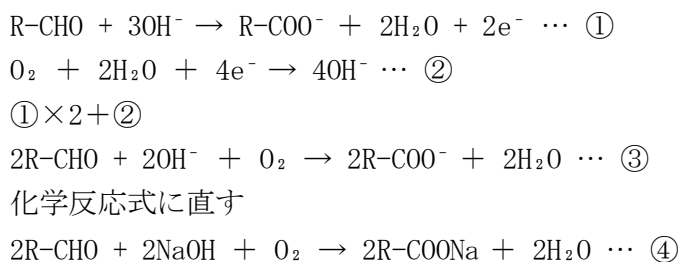


図19 NaOHの反応量

(4) グルコース 2.5g・5.0g・10g、加熱時間8分間の考察

グルコースは開環することでアルデヒド基を持ち、このアルデヒド基は塩基性条件下でカルボキシ基になりやすい性質があるため、以下のような反応を考えることができる。



式④からアルデヒド基はNaOHと1：1で反応しカルボキシ基ができる。

図16を見ると、グルコースのアルデヒド基は3分間でほぼ全て反応に使われていると考えられる。先の仮説では水酸化ナトリウムがグルコースと1：1で反応すると考えていたが実際の値は1：1.4となり、NaOHはグルコースよりも多く反応に使われていた。この結果から、グルコースのアルデヒド基がカルボキシ基へと変わる反応が、加熱を開始してから3分間で行われていたと考えると、3分以降ではアルデヒド基とNaOHが関わる別の反応が起きていることが考えられる。さらに加熱時間0～2分で溶液の色が変化している。そのためこの時点で、既に何らかの反応が起き分子が結合し、共役系が生じていることが考えられるが、NaOHがあまり反応していないことから、この反応はNaOHを必要としない可能性が高い。しかしながら、予備実験を通して通常のグルコースにおける褐変現象は、かなり高温でなければ起こらない。NaOHの反応量と温度変化を見ると、グルコースよりNaOHが過剰の場合、加速度的にNaOHが反応し始める時間の温度が70℃であり、逆にグルコースが過剰な条件ではその温度が90℃であった。これはグルコースに対するNaOH濃度には適正な値があり、グルコースが過剰な条件ではNaOH濃度小さくなるので反応速度が遅くなり、より高温の条件(90℃)で反応速度が急激に速くなったと考えられる。また、図19より3つのNaOHの反応量のグラフを比較すると、グルコースが少なくNaOHが過剰な条件(図16)はグルコースが過剰でNaOHが少ない条件(図17・図18)より、速くNaOHが使われている。さらにそれぞれの溶液の色の変化を見ると、グルコースよりNaOHが過剰の方が溶液の色の変化が速くまた溶液の色が濃くなっている(図16)。このことから、NaOH過剰の条件が褐変につながる反応を促進させていることがわかる。

8. 全体考察

(1) グルコースと水酸化ナトリウムの反応について

実験1より、低温褐変現象はグルコースでは見られたがスクロースでは見られなかった。このことから、反応にはグルコースのもつ還元性が関係していると考えた。また、実験4からグルコースは反応時にNaOHを消費していた。開環したグルコースの持つアルデヒド基は、塩基性条件下でカルボキシ基になりやすい性質を持つため、式④反応が起きていると考えられる。

グルコースは水溶液中で鎖状構造として存在するのはごくわず

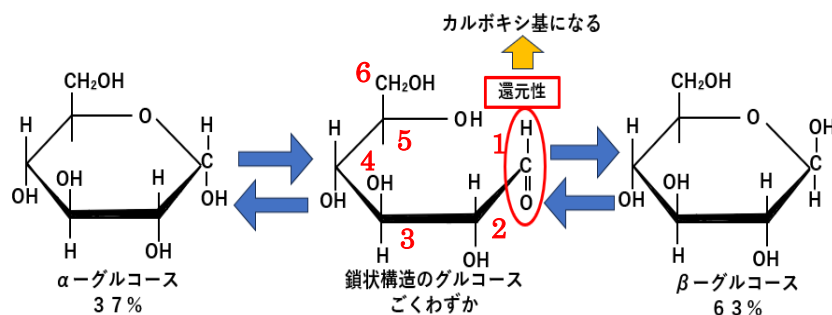


図20 水溶液中のグルコースの変化

かであるが、式④の反応でアルデヒド基がカルボキシ基に変わること別物質となるため、ルシャトリエの原理が働き、左右のグルコースが鎖状構造のグルコースに変わる(図20)。よってほぼ全てのグルコースがNaOHと反応し、カルボキシ基をもつグルコースになると考えられる。

(2) グルコースと水酸化ナトリウムの反応比について

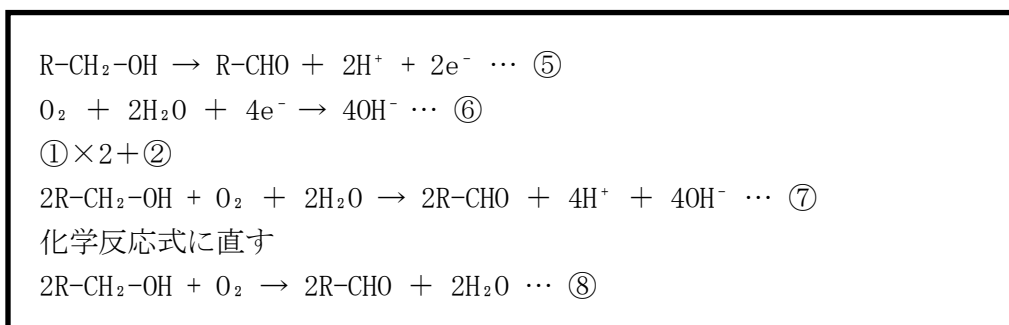
式④の反応では、グルコースとNaOHは1：1で反応する。しかし、実験4の結果から低温褐変現象ではグルコース2.5gの時、グルコースとNaOHが最終的に1：1.4で反応していたことがわかった。

そこで、グルコースのもつ6位の-OHが第一級アルコールであることに着目した(図20の



図21 アルデヒド基への変化

6). 第一級アルコールは、酸化することでアルデヒド基になる性質を持つため (図 21)、溶液中で以下のような反応をすると考えた。



式⑧のように、グルコースのもつ第一級アルコールの構造部分は酸化してアルデヒド基に変わるため、1つの鎖状グルコース分子には最大2つのアルデヒド基ができることになる。アルデヒド基は式④のように、カルボキシ基に変わる反応を起こすので、グルコースと NaOH は最大 1 : 2 で反応する可能性がある。

しかしながら、実際にはグルコース : NaOH は 1 : 1.4 であったため、全てのアルデヒド基がカルボキシ基になるわけではないのではないかと考えた。

実験 3 より、反応後の溶液ではチンダル現象が見られたためグルコース分子同士が重合し高分子になる必要がある。そこで、グルコースのもつ R-CHOH-R' が第二級アルコールであることに着目した (図 20 の 2, 3, 4)。グルコースのもつ第二級アルコールの構造と別のグルコースのもつアルデヒド基 (カルボニル基) の C=O 二重結合が付加反応をすることで大きな分子になっているのではないだろうか (図 22)。

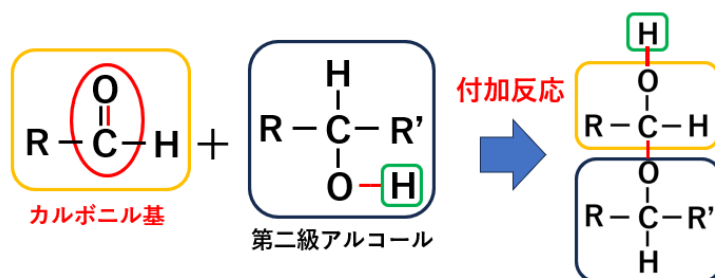


図 22 付加反応

こう考えると鎖状グルコースにはアルデヒド基が 2ヶ所できて、そのうち 1つが付加反応に使われ NaOH とは反応しないこともあると考えることができ、グルコースと NaOH の反応比が 1 : 1.4 と 1 より大きく 2 より小さい理由も納得できる。

(3) 溶液に色がつく理由

低温褐変現象では溶液が褐変していることから、共役系ができていると考えた。まず、鎖状構造のグルコースの H と OH が隣り合う部分に注目した。一部の R-CHOH-R' は付加反応にも使われるが高分子になるほど H と OH の隣り合う部分も増える。そこで、脱水反応が起こることで炭素原子の間に二重結合ができる (図 23)。しかし、このまま

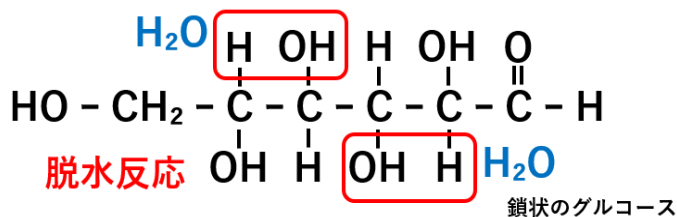


図 23 脱水反応

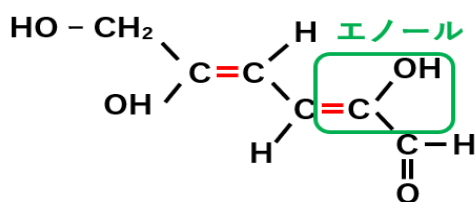


図 24 エノールの生成

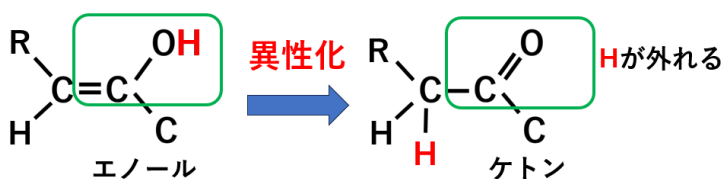


図 25 エノールの異性化

