

## 紙の中に分散したメチレンブルーの分光学的特性およびその酸素検知剤への応用

持田 彰男\*・新田 竜午\*\*・橋本 晃\*・松井 和則\*\*\*†

\* 関東学院大学工学総合研究所 神奈川県横浜市金沢区六浦東1-50-1 (〒236-8501)

\*\* 関東学院大学工学部物質生命科学科 神奈川県横浜市金沢区六浦東1-50-1 (〒236-8501)

\*\*\* 関東学院大学理工学部理工学科 神奈川県横浜市金沢区六浦東1-50-1 (〒236-8501)

† Corresponding Author, E-mail: matsui@kanto-gakuin.ac.jp

(2016年11月10日受付, 2017年1月13日受理)

### 要 旨

酸素検知剤への応用のため、中性および塩基性のメチレンブルー水溶液を紙に含浸し、紙中におけるメチレンブルーの挙動を反射スペクトルで研究した。中性水溶液の場合、紙中のメチレンブルーのスペクトルは乾燥時間とともに単量体の強度が二量体の強度に比べて相対的に強くなった。セルロース細孔に拡散したメチレンブルーが、乾燥していく過程で吸着して分散が進んだものと考えられる。塩基性水溶液は、水酸化物イオンの効果で脱メチル化反応が進み、約1時間でアズールCへ変化するが、紙に含浸すると反応は遅くなり、約1月後にアズールCへ変化した。メチレンブルーを用いて酸素検知剤を作製した。これを脱酸素状態にすると青色が消えた。103日後に開封すると、5分後に青色を示し、スペクトルもメチレンブルーと同じであった。脱酸素状態では、メチレンブルーが還元型のロイコメチレンブルーになることで、脱メチル化反応の進行が抑制されたと考えられる。

キーワード：メチレンブルー、二量体、反射スペクトル、N-脱メチル化、脱酸素剤

### 1. 緒 言

脱酸素剤封入包装技術は、加工食品を中心として医薬、健康食品、化粧品、金属製品、精密機器などに幅広く使用されている<sup>1)</sup>。このような包装内の脱酸素状態を確認するため、脱酸素状態を目視で判別できる酸素検知剤が広く用いられている。中でも包装食品の保存状態や寿命、輸送時・保管時の安全・安心を簡便に判断できるセンサーとして、酸素検知剤は注目されている<sup>2,3)</sup>。特許情報によれば、市販されている酸素検知剤の多くは、酸化型で青色、還元型で無色になるメチレンブルー (Fig. 1) などの酸化還元色素および還元剤を主成分として、それらを層状化合物やシリカなどに担持・分散する、水溶液中で紙に含浸する、あるいはインキにして塗布または印刷するなどの手法で作製されている<sup>4-10)</sup>。しかしながら、酸素検知剤における色素の状態や変化については、ほとんど調べられていない。

メチレンブルーの塩基性条件下でのグルコース(グルコシドイオン)による色の変化は「青いフラスコの実験」として知られているが、メチレンブルーの酸化還元反応はそれほど単純ではなく不明な点が多々残されている<sup>11)</sup>。反応系を複雑にする要因として、Fig. 2のようなメチレンブルー分解反応のさまざまな生成物が挙げられる<sup>11)</sup>。またメチレンブルーは、溶液や粘土、ゲル、ガラスなどの固体表面で凝集し、二量体、三量体などを形成するが、これらの存在も反応系を複雑にしている要因である<sup>12-16)</sup>。

そこで本論文では、酸素検知剤にしばしば用いられているメチレンブルーの挙動を調べ、その特性を改善するための研究の端緒として、メチレンブルーの溶液および紙に含浸した酸素検

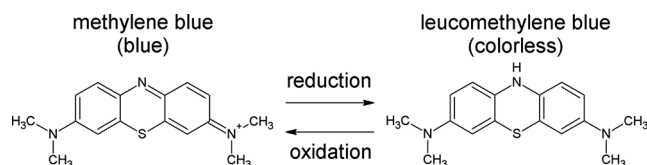


Fig. 1 Redox system of methylene blue and leucomethylene blue.

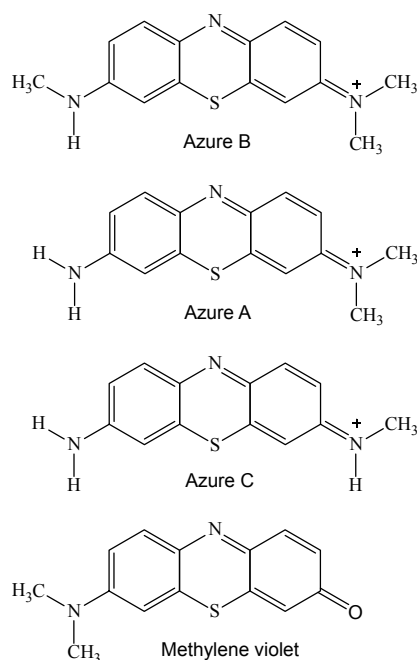


Fig. 2 Chemical structures of methylene blue-related compounds.