

生活に広く利用されている有機化合物(糖)を用いた指導および教材開発(II)

Development of Educational Material(II) Utilizing Widely Used Organic Compound(Carbohydrate)

山 口 真 範

Masanori YAMAGUCHI

(和歌山大学教育学部化学教室)

2019年10月11日受理

Abstract

糖類の代表的化合物のひとつであるデンプンは小、中、高等学校において取り上げられており、糖類の中では最もなじみの深い化合物のひとつであるといえる。生物分野、化学分野の双方に登場し、前者は主に植物による生産から消化酵素による分解において取り上げられ、後者は構成糖であるグルコースの化学的構造および反応を中心に述べられている^{1,2,3)}。生物、化学の境界領域を扱う題材としては好適な化合物の一つである。また、デンプンは我々が生きていく上でも重要な化合物であり、その存在場所や構造的特徴を捉えた指導および教材開発が出来るように考察を行った。

◆はじめに

デンプンを構成する糖はグルコースである。一種類の糖が繋ぎ合わされ“鎖”となっている。そのグルコースは主に緑色植物による光合成により作られる。それを植物が体内でつなぎ合わせて生長の養分として貯蔵しているものである。

糖(デンプン)は光合成により森林、田畑、海において生産され、地球上に暮らす動物にとってなくてはならない資源として役に立ってきた。人類にとっては食料資源の他に、エネルギー資源、産業資源としても利用されている。

一昔前までは、米の収穫量が国力とみなされていたように、人類(日本)の歴史においてこれほど深く関わっている分子は他に多くはない。デンプンと人間の関わりは理科だけにとどまらないのである。

◆デンプンについて

小学校の教科書にも出てくるヨウ素-デンプン反応の所ではじめて取り上げられる。

デンプンにはアミロースとアミロペクチンの2種類が知られている。その存在場所を述べるには、我々の日常と最も関わりの深い米を例として用いるのがスムーズである。

アミロースはうるち米に多く含まれており、アミロペクチンはもち米に含まれている。アミロースは数千のグルコースが $\alpha(1 \rightarrow 4)$ 結合で連なった直鎖グルカンである(図1)。 $\alpha(1 \rightarrow 4)$ 結合とは一方のグルコースの1位のOH基がアキシアル配置をとり、他方のグルコースの4位のOH基と脱水縮合した結合である。

ヨウ素-デンプン反応では深青色に染まる。

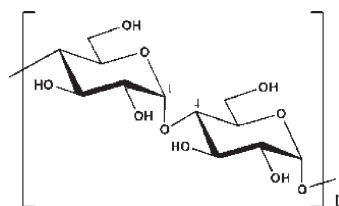


図1：アミロースの化学構造式

アミロペクチンは $\alpha(1 \rightarrow 4)$ 結合を主体とし、平均24~30個のグルコースごとに $\alpha(1 \rightarrow 6)$ 結合で枝分かれをする(図2)。ヨウ素-デンプン反応では紫色に染まる。

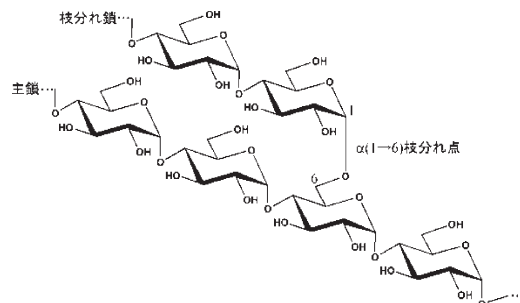


図2：アミロペクチンの化学構造

米由来以外のデンプンでは、代表的なものに馬鈴薯デンプン、タピオカデンプン、トウモロコシデンプンなどが知られている。それぞれ固有のアミロース・アミロペクチンの比率を有している。

馬鈴薯デンプンはジャガイモから採れるデンプンのことである。理科の授業では、ジャガイモを栽培し、収穫したジャガイモを切り、その切り口にヨウ素溶液を滴下してヨウ素－デンプン反応をみたり、得られたデンプンの顕微鏡観察によく使用される。ジャガイモデンプンのアミロース含量は約25 %である^{4,5)}。

ジャガイモデンプンは料理で使う片栗粉として販売されており、粉末化されたデンプンとして容易に購入できる。しかしながら、生徒にこれがデンプンであると口頭で示しても極めて低い反応しかかえてこないであろう。ジャガイモから自ら調製するところに多くの科学があるのである。

◆ジャガイモデンプンの調製

- ① ジャガイモ1つを用意し、よく水洗いした後に皮をむく。(ピーラーもしくは包丁)
- ② 皮をむいたジャガイモをみじん切りにする。(又はおろし金でおろす。)



図3：ジャガイモの処理

- ③ さらにジャガイモを包み、水を張ったボウルのなかに浸してさらしをよくもむ。この時、水が濁ってくる。試験管に少し取って観察すると白い沈殿が試験管の底に溜まる様が見て取れる。生徒にこの白い沈殿に気づかせ、その後にそれを集めるよう方向づける。
- ④ 水中でよくもんだあと、さらしをきつくしぼり取り出す。



図4：デンプンの揉みだし

- ⑤ 15分程度ボウルを静置し、水中に分散しているデンプンを沈殿させる。濁りが激しい場合や泡立った場合は沈殿を観察しにくいので、適宜ボウルを傾けて沈殿を認識させる。
- ⑥ 沈殿が流れ出さないように注意して上澄みを捨てる。つぎに、この沈殿に新しい水を加えて良くかき混ぜ静置する。
- ⑦ ⑥と同様の作業を2回行う。総計、3回この作業を行う意味を考察させる。

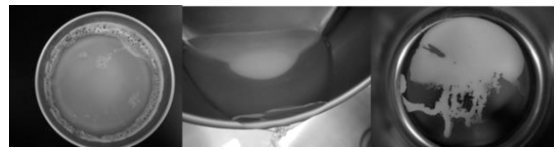


図5：デンプンの抽出

- ⑧ 1日程度、沈殿を風乾させ、薬さじでかきとる。塊を薬さじなどで潰し、瓶にいれ保管する。市販の片栗粉を用意して、今回調製したデンプンをさわり比べると良い。前述したとおり片栗粉は、ほとんどの製品がジャガイモデンプンなので同じような手触りを生徒が得ることが出来る。



図6：デンプンの乾燥

この一連の作業を経て得られた白色粉末がデンプンであるということを、ヨウ素－デンプン反応などを用いて証明し、確認をして終了となる。

大学の講義でデンプンは水に溶けやすいかと発問すると、溶けにくい、もしくは溶けないと明確に答えられるのは5割に満たない。知識としては一時的に定着していたのであろうが、経験を伴わないため時間が経つにつれ失われてしまったのであろう。自ら主体的に手を動かし、実験し考察した事柄は忘れないものである。覚える段階から理解し、修得する段階へ導くことが肝要である。

◆ジャガイモデンプンを用いた実験

・可溶化

調製したジャガイモデンプンは、その調製過程からも明らかなように、水には溶けない。まずそのことを、1 wt %のジャガイモデンプン水溶液を作成する際に再認識させてから進めることが大切である。

白濁した溶液を攪拌しながら透明になるまで加熱する。白濁時はサラサラしていた溶液が透明になるにつれトロみを帯びてくることを観察させる。トロみのある“あん”はこの様にして出来ることを合わせて教示できれば、定着効果も高まる。この時デンプンの中で起こっている現象は、指導範囲外であるが糊化(α化)という。糊化はデンプン懸濁溶液を加熱すると、ある温度以上(50～75℃)でデンプン粒が大きく膨潤し、多量の水を吸収することという。糊化は隣接したグルコースのヒドロキシ基間の水素結合、もしくは水を介した水素結合が高温で不安定になるとともに、熱エネルギーを得て運動が活発になった水分子によって破壊されておこる⁶⁾。

・ヨウ素－デンプン反応および消化

可溶化させた直後のデンプン溶液にヨウ素溶液を滴下しても直後は期待される呈色反応は見られない(ただし、ヨウ素溶液を多量に加えるとデンプン溶液の温度が下がり呈色反応が観察できる)。

通常の使用量では、滴下した周囲がほんの一瞬、紫色になるがかき混ぜるとすぐに無色になる。

可溶化させたデンプン溶液は80℃前後になっている。糊化されたデンプンはらせん構造が崩れており、ヨウ素分子がデンプンへ入り込むことが出来ないからである。

しばらく放置すると溶液温度の下降とともに、らせん構造がある程度再生され、無色から青紫色に呈色する。

次に、可溶化したデンプン溶液(3 mL)を4本の試験管に分注し、45℃にて湯煎した。次に、唾液(50 μ L)をそれぞれの試験管に加え、30秒後、60秒後、90秒後、120秒後にヨウ素溶液を添加しその呈色をみた(図7)。

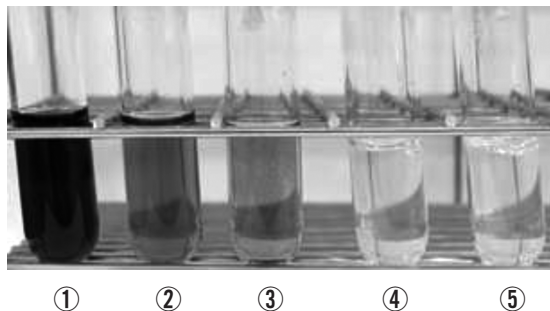


図7：唾液による消化とヨウ素－デンプン反応

①；唾液不添加 ②；唾液を加えて30秒後 ③；唾液を加えて60秒後 ④唾液を加えて90秒後 ⑤唾液を加えて120秒後

時間の経過と共に青紫色が薄くなり、90秒ではほぼ消失してしまっていた。このことはデンプンが唾液中に含まれるアミラーゼにより加水分解され、徐々に低分子化していることを間接的に知ることが出来る知見である。

以前の報告において筆者はヨウ素－デンプン反応陰性となった溶液をTLCを用いて分析することにより、マルトースの生成を可視化する事を提案した⁷⁾。これにより、デンプンが分解されてマルトースになるということを、TLC分析を用いることにより、間接的ではなく直接体験する(見る)ことができるようになった。

・デンプンの低分子化の可視化

本論文ではこのデンプンの低分子化を可視化することを行った。多糖の正確な分子量の測定は不可能であり、その分子量はゲル濾過クロマトグラフィーにより算出するのが一般的である。

高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いたゲル濾過クロマトグラフィーにより、消化によるデンプン

の経時的分子量変化を分析した。

ゲル濾過クロマトグラフィーとは、溶媒中の分子がクロマトグラフィーの担体、すなわちゲルの充填されたカラムを通ることにより、様々な分子量の分子がその大きさの違いによって分離できるシステムである。低分子化合物はゲルのマトリクスの中へ入り込むことができるが、高分子化合物はゲルの内部に入り込むことができない。よってゲルのマトリクス内部に入り込める低分子はマトリクス内部を寄り道しながら移動してくるため溶出に時間がかかる。他方、ゲルのマトリクスに入り込めない高分子化合物は寄り道ができず、すぐに溶出してくる⁸⁾。よって、高分子が最初に(短時間で)カラムから溶出し、続いて低分子がその大きさの順に時間をかけて溶出してくる。

つまり、デンプンが最初に溶出し、その時間より後に唾液により低分子化したデンプン消化物がその分子量の大きい順に溶出してくる。

分析は、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)：島津製作所製SPD-M20Aを使用し、分析カラムはTOSOH社製 TSK-gel G5000PWXL(10 μ m, 7.8×300 mm)を用いた。移動相は0.2 M NaCl カラム温度40℃、流速1 mL/min、検出は示唆屈折、試料注入量は20 μ Lにて行った。

デンプン、マルトース、唾液消化60秒後のデンプンをそれぞれ分析した(図8)。なおデンプンは遠心分離を行い、その上澄みを分析した。

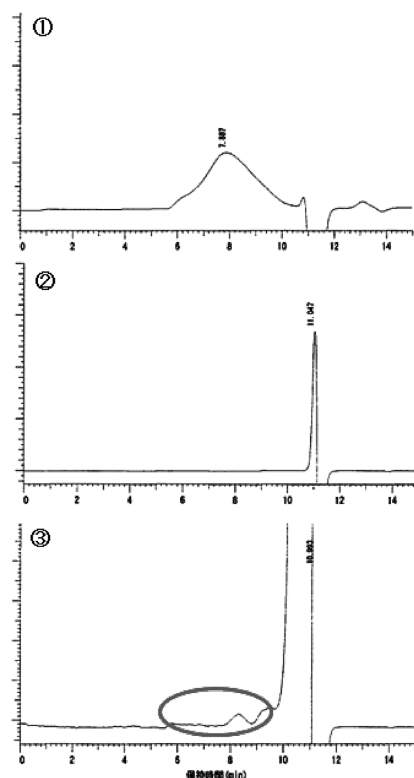


図8：HPLC分析チャート

①；デンプン ②；マルトース ③；唾液消化デンプン

デンプンは保持時間7.887 minをピークトップとして溶出し、幅広い分子量を持つものが混在しているためピーク幅が広がっていた(図8の①)。

TLC法におけるデンプンは高極性で高分子であるがゆえにスポットした原点より移動できず、硫酸発色法を用いた場合、原点で焼ける⁷⁾。TLC法では、デンプンの分析は困難であった。

ゲル濾過クロマトグラフィーの場合はランダムな分子量をもつ高分子化合物であることを容易に示すことが出来る。

次に、マルトース(スタンダード)は11.047 minに溶出することを確認した(図8の②)。低分子化合物であるので保持時間はデンプンより遅く、単一分子であるのでシャープなピーク形状として観測された。

唾液消化デンプンにおいては、7.8 min付近に分布していたデンプンのピークが消失し、8.4, 9.5 minにそれぞれ小さいピークと加水分解された結果生成したマルトースの大きなピークが観測された。

これらの結果は、デンプンのピークが消失していることからデンプンの分解を可視化することができる。また8.4, 9.5 minに観測されたピークはデンプンが徐々に分解されていることを示している。この検体は消化後、60秒後のものであり、図7における③の分析結果である。③のヨウ素-デンプン反応の結果は唾液不添加の①に比較すると、呈色はかなり薄くなっている。それは8.4, 9.5 minに観測された分子量が小さくなった微量なデンプン分解物に対して反応しているからであるといこの分析結果から理解できる。

徐々に紫色が薄くなっていくという表現で表すしかなかった現象の理由を明示することが可能となった。

最後に、③のチャートでは大きなマルトースのピークが観測されていることから、デンプンが分解されてマルトースが生成するということも今回の分析結果においても併せて可視化することが出来た。

◆まとめ

小学校から高校の教科書に掲載されている糖類のなかで主にデンプンについてその指導法および教材の開発について述べた。

デンプンの調製法から入り、自ら生体から実際に抽出することに重きを置いた。また消化酵素もあえて唾液とした。唾液に抵抗がある場合はアミラーゼを含む野菜などを用いることも可能である。

安易に入手できる市販の片栗粉やアミラーゼを使用することは避けた。教員側における検討実験などの場合はそれでよいかもしれない。しかしながら生徒の知識の理解と定着には実体験に勝るものはない。

原料(デンプン)を生徒自身の手で調製することにより、その後の実験においても主体性が出てくる。

自ら主体的に行動することを動機づけられれば、知識の定着をスムーズに行うことが出来る。また興味や芽生えた生徒は、その機会さえ設定できれば、高度なICT機器であるHPLCなどの原理までも容易に理解しうるものであると筆者の指導体験から言える。

糖類は生徒の日常と比較的リンクさせやすい。座学だけで終わるのではなく、体験を伴う学びを望みたい。

参考文献

1. 小学校学習指導要領解説 理科編
2. 中学校学習指導要領解説 理科編
3. 高等学校学習指導要領解説 理科編
4. 山口真範, CARBOHYDRATES: 構造的な魅力, 和歌山大学学芸, 57, 15-18, (2011).
5. 山口真範, CARBOHYDRATES: 多糖の役割, 和歌山大学学芸, 62, 83-85, (2016).
6. 加藤博道, 檜作進, 内海成, 鬼頭誠, 山内文男, 小倉長雄, 中林敏郎 新農産物利用学, 3-64, (1987).
7. 山口真範, 神田和香子生活に広く利用されている有機化合物(糖)を用いた指導および教材開発(II)和歌山大学教育学部紀要, 68, 47-50, (2018).
8. amersham pharmacia biotech Gel filtration theory and practice pp 3-9.