

糖の構造式の大学入試への出題とキャラメル化生成物に関する調査

Structural formulae of saccharides for university entrance exams and survey of caramelization products

野口 大介

長崎大学大学院総合生産科学研究科

糖の分子構造に着目し、家庭科と理科にまたがる、教科横断的で、端末によって学習可能なSTEM教材の開発を企図し、まずは最近の大学入試における糖の構造式が出題された事例を調べた。さらに、高校生による研究も行われたスクロースのキャラメル化により生成する化合物をデジタル分子模型が表示できるPubChemで検索し、揮発成分(アロマ)やキャラメルソースに含まれる不揮発性のアンヒドロ糖、二糖、三糖由来の各分子のごく一端を予備的にまとめた。

キーワード：教材研究，高校化学，探究学習，大学入試，有機化合物

1. はじめに

糖は食品に含まれる三大栄養素の一つで、炭水化物として家庭科で学習されており(矢野, 1998), 高等学校の理科では化学構造も扱われている。化学基礎・化学という科目名(それ以前は, 化学I・化学II)で大学入試が行われた2015年1月に, 天然高分子化合物として糖の一種であるシクロデキストリン(複数のグルコース分子がグリコシド結合を形成して環状構造になったもの)が大学入試センター試験「化学」で出題された(図1)。当時は見慣れない物質に戸惑った受験生がいたと思われるが, 応用力・科学的思考力を問うための工夫がなされた出題だったのだろう。

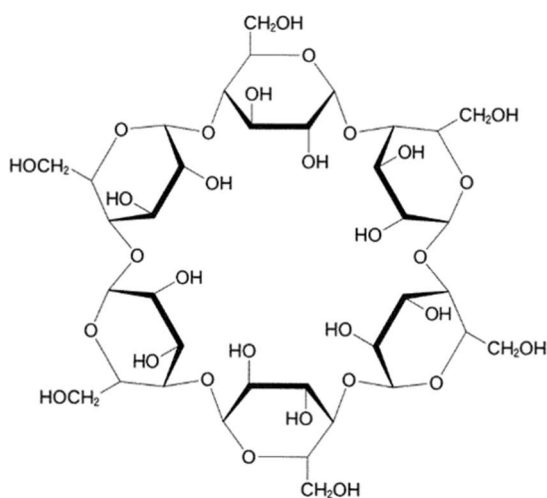


図1：平成27年度(2015年度)大学入試センター試験「化学」に出題されたシクロデキストリンの構造式

その後, シクロデキストリンは高校化学教科書のコラムに取り上げられるに及んでいる(白石, 2020)。最近の国立大学の二次試験問題で糖の構造式を扱ったものとしては, 2022年度の北海道大(多糖類), 東京海洋大(リボース), 群馬大・神戸大(糖のメチル化), 新潟大(スクロース), 京都大(アルドース・ケトースなど), 鳥取大(アミロース・アミロペクチン), 2023年度の弘前大(還元糖), 金沢大(フルクトース), 京都工芸繊維大(糖のメチル化), 大阪大(グルコース, フルクトース, スクロース), 九州大(フルクトース, セロビオース, トレハロース)などがある。

これらのうち, 例えば新潟大学の入試問題では, 「スクロース(ショ糖)は, 希硫酸との加熱やインベルターゼ(またはスクラーゼ)という酵素の作用により, グルコースとフルクトースに加水分解される。スクロースは還元性を示さないが, グルコースとフルクトースは還元性を示す」と前置きしたうえで, 「スクロースの構造式を, 例として示すグルコースとフルクトースの構造式にならって書け」とある(新潟大学, 2022)。ここで, 解答例は図2に与えられている。

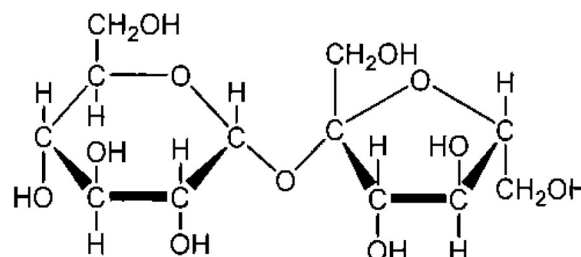


図2：スクロースの構造式の解答例(新潟大学, 2022)

こうした出題には、単に丸暗記している糖の構造式を解答させるというより、構造式を部分的に与えて思考力を問う意図がありそうである。では、糖をテーマにした探究学習には、こういったものがあるだろうか。例えば、糖の加熱で起こるキャラメル化の研究が高校生により行われている (高津ら, 2019)。加えて、工学や科学とも関連するキャラメルソースの調理動画が、蒸発や化学反応を説明する教養教材として報告されている (加藤ら, 2023)。しかし、生成する有機化合物の分子構造にはほとんど言及がない。

STEM教育で学ばれている代表的なキレート剤であるエチレンジアミン四酢酸 (野口, 2021a; Noguchi, 2022a), ならびに酸・塩基指示薬であるフェノールフタレインおよびメチルオレンジの化学構造に関する情報がまとめられ (野口, 2021b, 2022a; Noguchi, 2024), 有機・無機化合物結晶構造データの教材としての可能性が模索されてきた (野口, 2020a, b; Noguchi, 2022b; 野口, 2022b, 2023; 下川・江頭・野口, 2023; 野口・永田, 2024)。そこで、本研究では、学校現場において学習者用端末が普及しつつある現状を念頭に、「糖のキャラメル化」で生成する有機化合物について調査し、これらの化学構造をデジタル分子模型としてPC・タブレットなどで表示させることのできるSTEM教材を開発することを目的とした。

2. 結果と考察

グルコース・フルクトース・スクロースと、スクロースを含む二糖類のキャラメル化生成物の研究報告があり (Golon & Kuhnert, 2012a, b), まとめられている (Kuhnert, 2016)。また、少々古いものの、和文であれば、北岡・鈴木 (1967) も、参考になる。

スクロースを加熱すると一部が加水分解してグルコースとフルクトースが生成する (北岡・鈴木, 1967)。キャラメル化では、キャラメル色素を構成する不揮発性化合物と、キャラメル独特の香りを醸し出す揮発性化合物 (アロマ) が生成する。このアロマには例えばヒドロキシメチルフルフラール (HMF) がある。HMFの分子式は $C_6H_6O_3$ で、グルコース $C_6H_{12}O_6$ 一分子から水三分子が脱離して生成する (Kroh, 1994)。ウェブユーザインタフェースを通して自由に接続できるPubChem (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>) という化学データベースの一つにアクセスすることで取得したHMFのデジタル分子模型の画像を図3上に示す (PubChem Compound ID; CIDも記載した)。

キャラメル色素 (キャラメルソース) として、糖の脱水縮合で生成するアンヒドロ糖 (伏信ら, 2020) の一種に、グルコース一分子から水一分子が脱離して生じる1,6-アンヒドロ- β -グルコース (レボグルコサン; LG, 図3中) がある (北岡・鈴木, 1967)。なお、グルコース一分子から水二分子が脱離して生じる分子式 $C_6H_{10}O_4$ の化合物は, Golon & Kuhnert (2012a) の質量分析法測定では、検出されていない。一方、フルクトース一分子から水一分子が脱離して生じる化合物の一つには、1,5-アンヒドロ-D-フルクトース (1,5-AF; 図3下) が知られている (吉永ら, 2011)。また、フルクトース二分子から水一分子が脱離した生成物の一つには、イヌロビオース (図4上) がある。

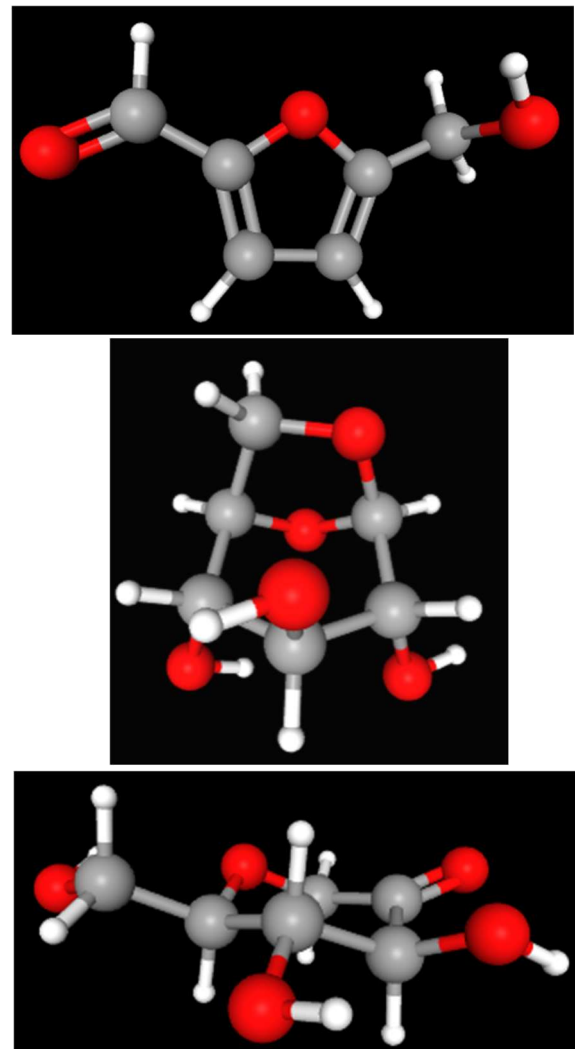


図3: (上) ヒドロキシメチルフルフラール (HMF) (CID 237332); (中) レボグルコサン (LG) (CID 2724705); (下) 1,5-アンヒドロ-D-フルクトース (1,5-AF) (CID 126517) のデジタル分子模型

なお、スクロース・キャラメルソースにはフルクトース二分子から水二分子が脱離したジフルクトース無水物 $C_{12}H_{20}O_{10}$ (図4中) も含まれている (Kroh, 1994)。ジフルクトース無水物と分子式が同じで結合の異なる構造異性体として、6-[[4,5-ジヒドロキシ-2,7-ジオキサビシクロ[4.2.0]オクタン-3-イル]オキシメチル]オキサン-2,3,4,5-テトラールというアンヒドロ糖 (図4下) が、特許に記載されている (Hartle et al., 2014)。

さらに、三糖も確認しておこう。Golon & Kuhnert (2012a, b) によると、スクロースの加熱でグルコース三分子がグリコシド結合したマルトリオース (Glu-Glu-Glu; 図5上), フルクトース三分子がグリコシド結合したレバン (Fru-Fru-Fru; 図5中) の

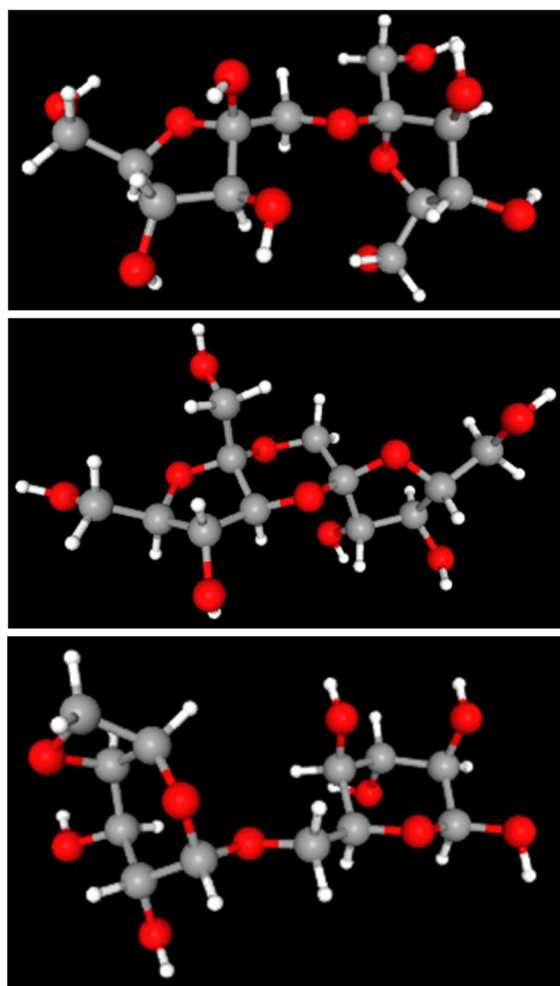


図4 : (上) イヌロビオース (CID 439552) ; (中) ジフルクトース無水物 (CID 134688406) ; (下) 4,6-アンヒドロ糖の一種 ($C_{12}H_{20}O_{10}$) (CID 118974096) のデジタル分子模型

ほか、これらの構造異性体であるGlu-Glu-Fru, Glu-Fru-Glu, Glu-Fru-Fru (6-ケストース; 図5下), Fru-Glu-Fru (ともに $C_{18}H_{32}O_{16}$) が示されている。

ほかにも、キャラメル化生成物として、四糖以上のオリゴ糖 (最大12量体) や、それらの脱水・水和・ジカルボニル開裂・逆アルドール反応・アルドール反応・酸化還元反応により生成する脂質なども含む化合物、多環式芳香族複素環化合物など、およそ1,000種類が検出されており (Kuhnert, 2016), 学校現場での活用にあたっては、ここで紹介できた化合物がほんのごく一部であることを念頭に置くべきである。

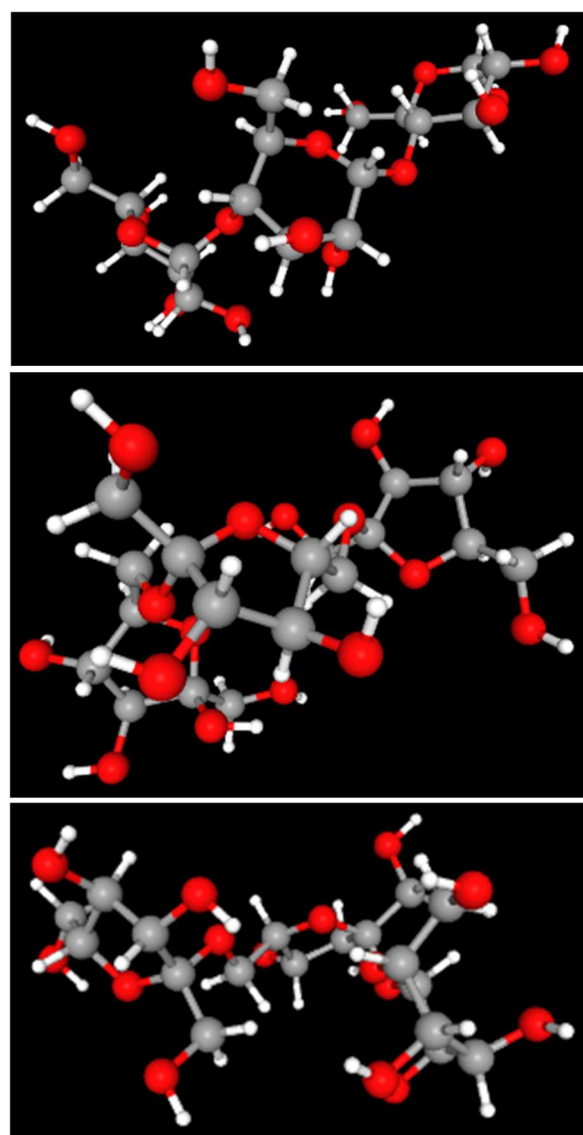


図5 : (上) マルトリオース (CID 439586) ; (中) レバン (CID 440946) ; (下) 6-ケストース (CID 9914062) のデジタル分子模型

参考文献

- 伏信進矢・山田千早・荒川孝俊・北岡本光 (2020). 微生物によるレボグルコサン代謝に関わる酵素, 応用糖質科学, 第10巻, 第2号, pp. 103-108.
- Golon, A., Kuhnert, N. (2012a). Unraveling the chemical composition of caramel, *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 60, No. 12, pp. 3266-3274.
- Golon, A., Kuhnert, N. (2012b). Mass spectrometric investigation of the chemical composition of caramel formed upon heating of disaccharides, *J. Food Sci. Eng.*, Vol. 2, No. 11, pp. 625-641.
- Hartle, J. E., Cootsona, C. N., Carlson, W. C., Brinkerhoff, K. A., Grob, J. A. (2014). Medium with a plant non-metabolizable sugar for improving seed germination, *U.S. Patent Application*, No. 14/851,331.
- 加藤義隆・吉見剛司・古庄淳一・高野航志・岩本寛司 (2023). 一般社団法人日本機械学会2023年度年次大会, pp. S201-02.
- 北岡正三郎・鈴木喜六 (1967). カラメルの研究 第2報: ショ糖の熱分解による少糖類の生成, 島根農科大学研究報告, 第15巻, A-3, pp. 19-24.
- Kroh, L. W. (1994). Caramelisation in food and beverages, *Food Chem.*, Vol. 51, No. 4, pp. 373-379.
- Kuhnert, N. (2016). Caramel: Properties and analysis, *Ency. Food Health*, pp. 636-642.
- 新潟大学 (2022). 令和4年度新潟大学個別学力検査 (前期日程) 理科 (化学), pp. 10-20.
- 野口大介 (2020a). 分子構造ICT教材開発を志向したナトリウムフェノキシド類結晶構造の文献調査, 日本科学教育学会研究会研究報告, 第34巻, 第10号, pp. 23-28.
- 野口大介 (2020b). ナトリウムエトキシド結晶構造データの教材としての可能性, 日本理科教育学会関東支部大会発表論文集, 第59号, p. 69.
- 野口大介 (2021a). EDTAの化学構造表記に見られる混乱—分子か双性イオンか, 技術・教育研究論文誌, 第28巻, 第1号, pp. 27-36.
- 野口大介 (2021b). フェノールフタレインの構造研究の歩み, 技術・教育研究論文誌, 第28巻, 第2号, pp. 49-58.
- 野口大介 (2022a). メチルオレンジの酸塩基平衡とアンモニウム-アゾニウム互変異性, 長崎大学大学院工学研究科研究報告, 第52巻, 第98号, pp. 86-93.
- 野口大介 (2022b). マグネシウムおよびカルシウムなどのアルカリ土類金属-EDTA錯体の配位数と配位座数, 日本科学教育学会研究会研究報告, 第36巻, 第6号, pp. 59-64.
- Noguchi, D. (2022a). Analysis of specialties of crystal structure for non-chelate conformations of ethylene-diaminetetraacetic acid and its salts with alkali and alkaline earth metals, *Ukr. Chem. J.*, Vol. 88, No. 10, pp. 55-69.
- Noguchi, D. (2022b). Organic molecules visualizable by crystal data in introductory chemistry, *Int. J. Chem. Math. Phys.*, Vol. 6, No. 3, pp. 18-27.
- 野口大介 (2023). 亜鉛-エチレンジアミン四酢酸キレート (Zn-EDTA) の多様な配位構造—高大接続を意識した化学教材として—, 日本理科教育学会九州支部大会発表論文集, 第49巻, pp. 63-66.
- 野口大介・永田芳弘 (2024). エチレンジアミン四酢酸キレートの立体化学—教材における望ましい記載の在り方—, 日本理科教育学会九州支部大会発表論文集, 第50巻, pp. 65-68.
- Noguchi, D. (2024). Methyl orange: A brief note on its structural changes, *Int. Res. J. Sci. Technol. Educ. Manag.*, Vol. 4, No. 2, 50-57.
- 下川瑞貴・江頭孝幸・野口大介 (2023). 「炭酸アンモニウム」をめぐる結晶構造に注目した高校化学における教材開発—アンモニアソーダ法の授業へと適用するための試案—, 日本科学教育学会研究会研究報告, 第37巻, 第5号, pp. 127-130.
- 白石幸英 (2020). シクロデキストリンの化学と応用, 化学と教育, 第68巻, 第5号, pp. 224-227.
- 高津舞衣・福岡美海・丸田裕介・木村智志 (2019). スクロースのカラメル化反応はどのように進むのか, ジュニア農芸化学会, P36.
- 矢野由起 (1998). 小学校家庭科指導内容に関する知識や技能の習得状況及びその習得と日常経験との関連(第2報)—被服学習について—, 日本家庭科教育学会誌, 第41巻, 第3号, pp. 33-40.
- 吉永一浩・石場秀人・吉元寧・片野豊彦 (2011). 1,5-アノヒドロ-D-フルクトースの機能研究と工業生産技術開発, 応用糖質科学, 第1巻, 第1号, pp. 70-75.