

実験教室で実施可能な「水あめづくり」実験法の検討と開発

戸谷 義明

理科教育講座 (化学)

Investigation and Development of an Experimental Method of “Making Starch Syrup” for Delivery Practices

Yoshiaki TOYA

Department of Science Education (Organic Chemistry), Aichi University of Education, Kariya 448-8542, Japan

Abstract

In order to be realized the importance and usefulness of the subject “science” by the people, chemical experimental methods for delivery practices related to foods were investigated, developed and practiced. The previously published experiment “Making Karumeyaki” was followed by the experiment “ Making Starch Syrup”. This experimental method is remarkably useful and valuable because it contains many educational contents in chemistry, such as “iodine reaction of starch”, “amylase (enzyme)”, “digestion of starch to maltose”, “optimum temperature”, etc. The procedures developed for a practice in future were detailed in this report.

1. はじめに

著者は近年、身の回りや身近なことに関連した内容で、人々が、理科が役に立つ教科であることを実感でき、理科学習に活用できるような化学(科学)実験教材と指導法を開発してきた。これらを出前化学実験として実践し、評価、改善して確立することを目的として研究を進めてきた。特に、生活に密着した、食品関係の化学実験を開発すれば、教育効果のある実験になると考え、2007年以降、お菓子類を調製する実験を開発、実践してきた^{1, 2)}。これまでの実験教室における実践³⁾は、受講者から極めて好評価であった。そこで今回、昨年の前報²⁾「カルメ焼きづくり」に引き続き、食品関係の新たな実験テーマとして、酵素反応による「水あめづくり」に着目した。

酵素は、生体が物質を変化させて利用するための消化・吸収・輸送・代謝・排泄など、生体で起こる化学反応で触媒として機能する。生体にとって欠かすことのできない分子である。人類は有史以前から、保存食などを作り出すために、生物の持つ発酵作用、たとえば、味噌や醤油、酒などの発酵食品の製造には、伝統的に麴(コウジカビ)や麦芽などの生物を利用してきた。これは生物が含む酵素(アミラーゼ、プロテアーゼなど)を間接的に利用してきたことになる。1832年に大麦の芽から最初に単離、発見された酵素がアミラー

ゼであり、1894年に高峰 讓吉が麴(コウジカビ)から抽出し、「タカジアスターゼ」と命名した有名な消化薬もアミラーゼ(麦芽由来のものより酵素活性が高かった)である⁴⁾。

酵素の実体や機能の詳細が判明している現在では、発酵食品であっても生物を使わずに、酵素を使用して製造でき、食品の性質を意図したように変化させることも可能になっている。さらに、現在、酵素の利用は食品製造加工業だけにとどまらず、化学工業製品の製造や日用品の機能向上など、実生活の広い分野に応用されている。医療では、酵素量や酵素を使った分析から診断したり、酵素作用を制御する物質が治療薬として創出されたりしている。研究では、遺伝子の発現が、酵素反応による色や光を検出することで調べられ、また、様々な分析法として酵素反応が利用されている。

以上のことから、酵素、およびその反応は、理科で身につける知識として最重要項目であると考えられる。

水あめはデンプンを酸や糖化酵素で糖化して作られた粘液状の甘味料で、マルトース(麦芽糖、主成分)、グルコース(ブドウ糖)、デキストリン(マルトースとデンプンの中間の分解物)などの混合物である。酵素の種類、反応時間、温度などの製造条件を変えることにより、糖化の程度や含有各成分の割合が異なる水あめが製造されている。中国では6世紀の書物に、すでに詳しい製法の記述があり、漢方薬の成分の生薬「膠

飴(こうい)は糯米から作った麦芽水あめである。国産の甘味料としては、砂糖(奈良時代の753年に鑑真により伝来といわれ、江戸時代に琉球で生産開始)よりも、その歴史は古く、奈良時代の720年に完成した「日本書紀」の「神武記」に、米を発芽させた「米もやし」を使い、水あめと思われる「水無飴」を作ったという記述があるとのことである。また、平安時代中期の927年に完成した「延喜式」には、諸国から貢納されていたこと、平安京で市販されていたこと、また、もち米1石(100升)、小麦のもやし2斗(20升)を原料として糖3斗7升(37升)をつくったことなどが記述されている。平安時代中期以降には、「米もやし」より糖化酵素の量が多く、効率の良い「麦もやし」が使われるようになったようである⁵⁾。

理科の学習指導要領解説や教科書には、小・中学校ではヨウ素デンプン反応によるデンプンの検出、酵素(唾液アミラーゼ)によるデンプンの消化・吸収、デンプンからマルトース(麦芽糖)の生成、ベネジクト液による還元糖の検出、高校では酵素反応と至適温度、至適pH、熱変性による失活などの記述がある。デンプンの糊化(α 化)や老化(再 β 化)については、小学校から高校までの理科や家庭(技術・家庭)の学習指導要領解説や教科書などに、炊飯やデンプン溶液の調製を行い、加水分解して性質を調べるという関連する内容の記述はあるが、そのもの自身については、ほとんど記述はない。しかしながら、生米(β -デンプン)を食べると、消化(糖化)されにくい、炊いたご飯はデンプンが α 化(α -デンプン)されて消化酵素が働きやすい状態になっていること、また、災害時の非常食や登山用の携帯食として利用される α 化米、昔の携帯・保存食の糰(ほしい、炊いたご飯を水にさらし、天日干しにしたもの)は、そのまま、または、湯や水を注いで、ご飯に戻して食べられること、などは身近で周知の事柄であろう。従って、「水あめづくり」は、学校で学んだ知識や実生活上の経験を活かせる最適な教材実験になると考えた。

そこで、化学実験教室の指導実験(多人数が同時に楽しめる)を前提に、2.5時間で実施可能な「水あめづくり」の実験法(以下、水あめづくり実験)の検討と開発を行った。

2. 実験法の計画と検討

「水あめづくり」の文献^{7, 8, 9, 10)}、およびWebサイト¹¹⁾をいくつか調べたところ、糖化に要する時間が1時間から1晩まで、さまざま、5時間以上の長めのものが多かった。著者は以前、麦芽を糖化させて麦汁とし、それからビールを醸造する実験を開発し、学生実験として実施していた¹²⁾。その際、麦芽の糖化は約80分で完了しており、「水あめづくり」の糖化の時間には

改良の余地があると考えられた。調べた資料では、水あめづくり実験のアミラーゼとしては消化薬(新タカジア錠)、大根の搾り汁、麦芽などが使用されていた。片栗粉と新タカジア錠を用いる実験法は、よく知られており、1時間で糖化が完了する方法の文献⁹⁾があった。しかし、その文献にも記述があったように、新タカジア錠は医薬品であるので、用量に配慮する必要があり、目的外使用を問われる可能性も考えられた。このことを回避し、かつ糖化の時間短縮と再現性を確保するため、食品工業用の糖化酵素を利用することを思いつき、調査した。

農研機構のWebサイト「我が国の市販酵素とその用途」¹³⁾から、糖質に関連する酵素水あめ製造に使用されている酵素、および酵素剤メーカー連絡先一覧の情報が得られた。水あめ製造に使用されている各酵素についてその特性¹⁴⁾を以下にまとめた。糖質の構造と各酵素の切断箇所を図1に示す。

α -アミラーゼはデンプン(分子量は数万-数百万)やグリコーゲン(分子量は数十万-1千万)の糖鎖の α -1,4-結合を不規則(エンド型)に切断し、デキストリン、マルトース、オリゴ糖(3-9個の糖がつながったもの)、少量のグルコースを生成する。唾液や、ニホンコウジカビのアミラーゼは α -アミラーゼである。

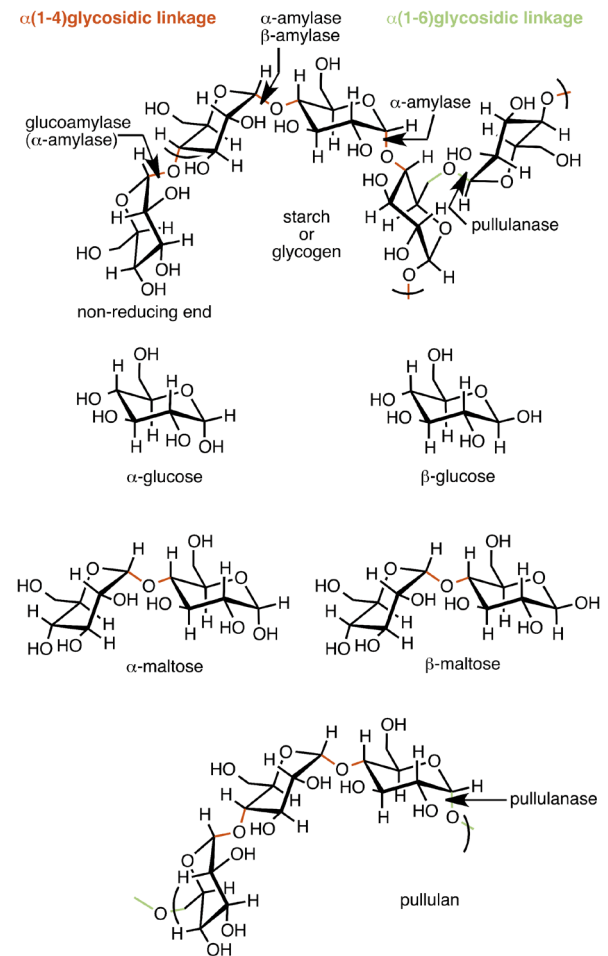


図1 糖質の構造と各酵素の切断箇所

β -アミラーゼはデンプンやグリコーゲン糖鎖の非還元末端から構成するグルコースを2個ずつ（エキソ型）、 α -1,4-結合を順番に分解して β -マルトースを生成する。植物（果実の成熟や穀物の発芽の間に合成される）や微生物には、よく見られるが、動物からは見つからない。 α -1,4-結合の直鎖のアミロースでは分解効率が高いが、アミロペクチンでは α -1,6-結合の枝部で反応が停止し、マルトースとともに限界デキストリンが生成する。後述の、枝切り酵素と呼ばれるプルラーゼを添加すれば、ほぼマルトースになる。

グルコアミラーゼは糖鎖の非還元末端からグルコースを1個ずつ（エキソ型）、 α -1,4-結合を順番に加水分解してグルコースを生成する。 α -1,6-結合も切断するものも知られている。

プルラーゼはアミロペクチン、グリコーゲン、およびプルラン（グルコース3分子が α -1,4-結合したマルトトリオースが α -1,6-結合でつながったもの）の α -1,6-結合を特異的に切断（I型）して直鎖のデキストリンやアミロースを生成する。 α -1,6-結合とともに α -1,4-結合を切断するもの（II型）も存在する。

酵素剤メーカーに問い合わせたところ、（ α -アミラーゼと）グルコアミラーゼを使用してグルコースの水あめが、 β -アミラーゼに枝切り酵素プルラーゼを添加し、ほぼマルトースの水あめが製造されていることが分かった。一方、唾液と同じ種類の α -アミラーゼだけでもマルトース、デキストリン、グルコースの混合物の水あめが製造されていることが分かり、地元の2社（新日本化学工業株式会社、天野エンザイム株式会社）から情報資料とともに、 α -アミラーゼ（食品添加物の酵素製剤）のサンプル（スミチームL、およびピオザイムA、クライスターゼSD8）をご提供いただいた。このうちスミチームLについてはニホンコウジカビ *Aspergillus oryzae* が産生する水あめ製造用糖化酵素で、生成する糖組成が、従来から製造されている麦芽水飴と、よく似ていること、添加量と糖化の時間は、デンプンの質量の0.05-0.10%（w/w）添加で20-8時間が目安であるが、添加量を増加すれば、糖化時間が短縮できるという情報が得られた。そこで、食品添加物の酵素製剤としてスミチームLを使用し、至適温度50°Cで糖化の条件を検討することにした。

水あめの原料となるデンプンとしては、米、糯米、トウモロコシ、サツマイモ、バレイショなどのデンプンからの調製例があったが、水あめづくり実験の使用例が多く、安価で入手が容易で、比較的、低温から糊化^{15, 16)}する片栗粉〔バレイショデンプン、糊化開始温度57-60°C（顕微鏡）または56°C（プラスチックグラム）、糊化終了温度67-69°C（顕微鏡）または70°C（プラスチックグラム）〕¹⁶⁾を使用して条件検討を行うことにした。

2.1 使用する器材、および実験スケールの検討

実験の概略は、最初に片栗粉を水に懸濁させ、これ

を加熱して糊化させて糊状にする。これにスミチームLを加えて50°Cで糖化し、糖化完了後、糖液を加熱濃縮して水あめを完成させるというものである。

糊化、および糖化の過程で、温度をチェックしながらかき混ぜるものとして、カルメ焼き実験²⁾で使用した、200°C棒状アルコール温度計の球部にシリコンチューブ（内径5 mm、外径8 mm、長さ5 cm、球部先端から5 mm出す）を、反対のリング部分にもシリコンチューブ（内径4 mm、外径6 mm、長さ2 cm）を保護用として被せた「かき混ぜ棒」を使用した。

最初に糊化、および糖化に適切な片栗粉の濃度、スミチームLの添加量などの条件を300 mLピーカーを使った小スケール〔100 g（片栗粉10-35 g + 水90-65 g）、200 g（片栗粉16-20 g + 水184-180 g）、250 g（片栗粉20 g + 水230 g）〕の実験で検討し、ついで、スケールを4倍〔1000 g（片栗粉80 g + 水920 g）〕にし、実験教室で使用する予定の18 cm雪平鍋を使って検討を行った。

2.2 残存デンプン、生成還元糖類の確認法

糖化時の残存デンプンの有無は、2の乗数分毎に、時計皿に2滴、滴下したサンプルに、ヨウ素液（ヨウ化カリウム8.30 g、ヨウ素0.25 g、蒸留水50 mLから調製）1滴を滴下してヨウ素デンプン反応（検出極めて高感度）で確認した。

糖化で生成する還元糖（マルトース、グルコース）の確認には、ベネディクト試薬とともに以下の試験紙を使用した。

グルコース（尿糖）試験紙（テルモ 新ウリエース Ga、グルコースのみ反応、検出0.05-2%、マルトースとは反応せず）黄色→緑色（比色表あり）（写真1）
マルトース試験紙（山形大学 鈴木 隆 教授ご供与品、マルトースとともにグルコースにも反応、検出0.01-3%）無色→濃紫色（写真2）

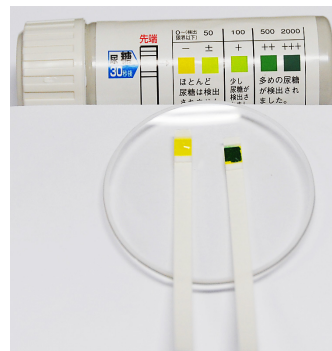


写真1 グルコース試験紙と糖化反応液による呈色



写真2 マルトース試験紙と糖化反応液による呈色

2.3 スミチームLの添加量と添加法の決定

スミチームLは、糖化時間短縮のため、目安の添加量の10倍である、片栗粉の質量の0.50-1.0%から検討を開始した。スミチームLには独特の風味があり、添加量を多くすると、生成物の水あめがまずくなること

が判明し、最終的に片栗粉の質量の0.50% (w/w) に決定した。ちなみに、片栗粉を糊化させない、10% (w/w) 懸濁物の状態からは、スミチームLを添加しても糊化が速やかに進行せず、スミチームLの量を片栗粉の質量の1% (w/w) から10% (w/w) まで追加して2時間後も、糖の生成は試験紙で確認できたが、懸濁状態のままであった。スミチームLでは糊化の前の糊化は必須であることを確認した。

スミチームLは褐色の粉末であり、水を加え、よく振とうすると、褐色の溶液となった。最初は糊状の片栗粉に、粉末のまま、ばらまいて加えていたが、溶液で加えた方が、糊が短時間で崩れ、液化の進行が速やかであると思われたので、溶液として添加することに決定した。

2.4 糊化、および糖化に適切な片栗粉の濃度の決定

実験例^{8, 9, 11)}では、片栗粉の濃度5-9% (w/w) で糊化を行っているが、糖化後の溶液の加熱濃縮に必要な時間を考慮すると、糊化、および糖化の際の片栗粉の濃度を高くすることが望ましい。そこで、濃度を変えて糊化と、それに引き続く糖化を行い、結果を比較した。

35% (w/w) [天野エンザイム (株) からの資料にコーンスターチ乳の糊化例あり]、20% (w/w) では糊化開始後、急激に粘度が高くなり、加熱攪拌して全体を均一な半透明状に糊化させることが困難であり、スミチームLを添加して糖化開始128分後も残存デンプンが検出された。10% (w/w) では攪拌可能であったが、粘度が高く、糖化後に、均一に糊化できていないのが原因と思われるゼリー状の固まり (後日、ヨウ素液でデンプンであることが判明、いわゆる継粉、ダマ、アミラーゼで消化されにくい) が残存することがあった。

以上のことから、全体が均一に糊化できることと、濃縮時間を考慮し、8% (w/w) に決定した。後述するように、発泡せず、粘度や甘みが良好な水あめを得るためには、スミチームLによる糖化が速やかに進行するように、全体を均一に、かつ完全に糊化させることが2時間実施の鍵段階と判明した。

2.5 残存デンプン、生成還元糖類の確認と糖化時間の決定

8% (w/w) で全体を均一に糊化できた場合、スミチームL 0.5% (w/w) で8分、16分後には残存デンプンが検出されるが、32分後には残存デンプンが、ほぼ検出されなくなった。糊化させる時の条件 (攪拌法、温度上昇、時間) が適切でなく、8% (w/w) で糊化が不均一な場合、糖化128分後もゼリー状の固まりが残存した。

スミチームL 0.5% (w/w) では、糖化8分後に、マルトース、グルコース両試験紙の呈色が観察された。従って、試験紙により生成還元糖類が確認できたが、

糖化の初期から、ある程度の量のグルコースが生成しており、主生成物と思われるマルトースの選択的な検出確認ができないことが判明した (写真1, 2)

今後、グルコース・メーター [β -グルコースのみ反応、 α/β 比 (38/62) で補正して総量検出] を使用し、糖化時間とともに生成するグルコースの量を定量することを計画している。また、天野エンザイム (株) のご提供酵素2種はグルコースの生成割合が少ない (1%弱) というデータがあるので、これらを使用して調査する予定である。

以上のことを考慮し、糖化時間は32分に決定し、良好に糊化させるための条件を検討することにした。

2.6 均一かつ完全に糊化させるための条件検討

本葛粉は急速に加熱するよりも、ある程度は時間をかける方が、透明感や滑らかさが増し、よく水を吸収すること、片栗粉 [18% (w/w)] のように粘度が高くなるものは、ダマになりやすく、練るのが難しいことが報告されていた¹⁷⁾。片栗粉を均一、かつ完全に糊化させるためには、まさにこれらの条件が当てはまると考えられた。最初に良好な糊化が達成でき、その後の糖化で良好な水あめが得られた条件 (2013年) は、以下の通りである。

攪拌しながら加熱開始6分後、58℃付近で糊化が開始するので、糊化が完了する70℃まで、より一層、よく攪拌する。攪拌しながら加熱開始16分後に85℃に到達したら、この温度を10分間保つ (全加熱時間26分) と、透明度が増す。鍋を水に入れ、内容物を50℃まで冷却すると、透明度が、さらに増す。

つぎに、実験教室の時間を考慮し、なるべく短時間で完了するように、検討を行った (2014年)。58℃から85℃まで約3分で上昇させ、85℃で4分間、または10分間保った (全加熱時間13分、または20分) 後、50℃まで冷却した。糊化後の内容物の様子や糖化時の残存デンプンの消失に大きな異状はなかったが、できあがった水あめは、甘みが弱く、発泡した泡が非常に消えにくい状態であった。

デンプンの糖化程度はDE [デキストロース当量、試料中の還元糖をグルコース (デキストロース) として表し、試料をグルコース100とした場合に対する%] で表され、一般的に、 $DE \leq 10$ をデキストリン、 $10 < DE < 20$ をマルトデキストリン、 $DE > 20$ を水あめと呼ぶ¹⁸⁾。糖化程度の低い (DE 26-35) 水あめは甘みが弱く、糖化が進んだものより粘度が高く、泡やエマルジョンを安定化させるという情報¹⁹⁾があり、ヨウ素デンプン反応は検出されなかったが、デキストリンからの切断が良好に進行していないことが予想された。

さらに詳細に調査していくと、糊化が開始する58℃から、完了する70℃までの攪拌時間が短い (1分-1分30秒) 場合に、同様の水あめが得られる傾向があることが分かった。

以上のことから、現在、以下の条件で糊化を実施している(2014年)。加熱開始5分後で58℃、58℃から70℃まで5分で上昇(攪拌強化)させ、70℃から90℃もしくは85℃まで6分間で上昇、温度を4分間保った(全加熱時間20分)後、50℃まで冷却する。

2.7 糖化後の液の再現性ある濃縮法の検討

割り箸で練って遊べるような粘度の水あめが再現よく調製できるように、カルメ焼きの糖液の濃縮と同様に、到達温度を目安に濃縮を試みた。しかし、終了時の液量が少なくなり、粘度も高くなって温度が正確に測定できないからと思われ、再現性のある結果が得られなかった。そこで、質量を目安に濃縮する方法を検討した。

キッチン秤(1gまで秤量可)[検討時は電子天秤(0.01gまで秤量可)を並行使用]の上に耐熱性のシリコン製鍋置きを敷き、雪平鍋+かき混ぜ棒の空体を秤量した。鍋に片栗粉80g、水920gを秤量するところから開始し、各ステップで秤量して水の蒸発をチェックするとともに、以下のように設定した最終質量まで濃縮した。

水あめの炭水化物成分は食品成分表では85%(DE 50)、ソントンやスドーの市販のものでは77-82%であり、残りは水分とみなしてよい。片栗粉には、100gあたり81.6gの炭水化物すなわちデンプンが含まれており、残りは水分と考えられる。デンプン x g(分子量 $162 \times n$)が完全に二糖(分子量 $342=162 \times 2+18$)に加水分解されると、付加した水(分子量18)の物質質量分の質量 $[x/(162 \times n) \times (n/2) \times 18]$ gが増加するはずである。片栗粉80gに含まれるデンプン65.3gが完全に二糖(分子量342)まで加水分解(DE 50)されると、水(分子量18)質量は68.9g $[65.3+(65.3/162) \times (1/2) \times 18]$ になり、残ると仮定すると、片栗粉の質量80g+3gまで濃縮すれば83%となる。最終質量を81g(85%)、83g、86g、91g(76%)と設定して検討を行った。

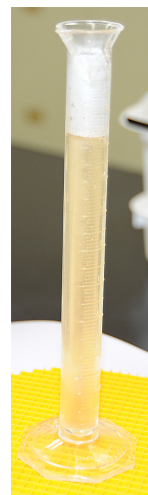
2.8 水あめの粘度と密度、最終質量との比較

水あめの粘度を直接測定する装置を所有していないので、各最終質量で調製した水あめの密度を簡易測定し、粘度との関係性を評価することにした。

水あめ製造メーカー(ソントン)から、一般の水あめの密度は 1.45 g/cm^3 という情報が得られ、過去のラフな測定値ではあるが、ソントンやスドーの市販のものでは、それぞれ 1.42 g/cm^3 、 1.43 g/cm^3 という値が得られていた¹⁾。今回、水あめの密度は以下のように測定した。

調製した水あめは、直ちに鍋からポリプロピレン(以下PP)製広口びんに、できる限り移し、質量を測定(0.01gまで秤量)した。鍋に残った水あめの質量も測定し、移しやすさからの粘度と、密度との関係も定性的に調査した。PP製広口びんに入れた水あめを、温かいうちに泡が入らないように20mLポリメチルペンテ

ン(以下TPX)製メスシリンダー2本に各約16-18mLになるように入れ、その正確な体積と質量から密度の値を2回、有効数字3ケタで求め、平均した(写真3)。水あめの温度が下がると、粘度が高くなり、メスシリン



ンダーに入れることが困難になった。水あめの粘度が高かったり、発泡していたりした場合、泡の混入が最大の誤差の原因(見かけ上小さくなる)となり、測定不可能なケースもあった。見かけ上の粘度との関係は、 1.41 g/cm^3 ではサラサラ、 1.45 g/cm^3 付近が最適、それより密度が大きい場合は固いことが明らかになった。

最終質量まで濃縮し、それぞれ、広口びんに得られた水あめ、鍋とかき混ぜ棒に付いて残った水あめの質量と密度との関係を表1に示した。

写真3 水あめの質量と体積の測定

密度が $1.43-1.45 \text{ g/cm}^3$ の水あめは、鍋に残るのが16-23%であり、粘度が低い 1.41 g/cm^3 の水あめでは11%、粘度が高い 1.49 g/cm^3 、 1.56 g/cm^3 の水あめでは28%、32%も鍋に残ってしまうことが判明した。

年-Run	広口びんの水あめg	鍋に残った水あめg	合計g	密度 g/cm^3
2013-1	64.86	16	81	1.46
2013-2	68.26	13	81	1.45
2014-1	53.68	25.71	79.39	1.56
2014-2	57.64	23.52	81.16	1.49
2014-3	80.30	10.50	90.80	1.41
2014-4	72.31	13.63	85.94	1.45
2014-5	68.11	14.62	82.73	1.43
2014-6	62.81	19.32	82.13	1.44

表1 最終質量、広口びんに移せた、および鍋に残った水あめの質量、および密度

2013年は最終質量が81g(2013-1, 2013-2)、2014年は86g(2014-4)で良好な密度の結果が得られた。2014年のデータ(2014-1から2014-4)は糊化の条件が適切でなく、水あめ中にゼリー状の固体が残存したり、糖化の程度が低く、粘度が高くなっていたりする可能性がある。現在、最新の糊化条件で、最終質量を83gと決定して実験を行った結果が2014-5, 2014-6である。

3. 実験方法

実験教室は2014年12月25日に本学附属高等学校1年生約50名を対象に、本学の化学系理科実験実習室で、各実験台に5人1組のグループ実験として実施する予定である。

3.1 使用器材

以下に1組当りに必要な器材と数(表示のないもの

は1)を示す。

カセットコンロ（ガスカートリッジ入）、18 cmアルミ製雪平鍋（厚み1.6 mm、満水容量1300 mL）、かき混ぜ棒（シリコンチューブ付200 °Cアルコール温度計）、キッチン用秤（1-2000 g、単3または単4電池2本入）、シリコンゴム製鍋置き（直径約15 cm）2枚（キッチン用秤用、実験台用各1枚）、片栗粉約100 g入容器、ティースプーン（片栗粉用）、2 Lペットボトル水2本（洗浄使用分も含む）、ポリエチレン（以下PE）製1.5 mLデイスポピペット2本（水計量用、酵素添加&糖化反応液滴下用各1本）、ポリスチレン（以下PS）製マドラー（糊化物採取用）、スミチームL 0.40 g入5 mL Pyrex スクリューバイアル、PP製洗い桶（容量4.8 L）、割り箸5膳（1人1膳）、軍手5組（1人1組）、205 mL紙カップ2個（水用、デイスポピペット置き用各1個）、50 mL PP製広口びん、ぬれ雑巾、ティッシュペーパーパック。

以下、非食品用器材、ヨウ素液入滴びん、時計皿（直径60 mm）4枚（ヨウ素液用3枚、グルコース試験紙用1枚）、グルコース（尿糖）試験紙2枚（テルモ新ウリエースGa、糊化物用、糖化反応液用各1枚）、ベネディクト試薬（SAJ、5 mL）、PYREX試験管（18×180 mm）、ハンドバーナー。

以上の他、別室に食品用器材洗浄用の流しと乾燥用水切りカゴ2個（雪平鍋、かき混ぜ棒、ティースプーン、デイスポピペット、鍋置きなど洗浄後乾燥用）を確保する。可燃物、プラスチックのゴミ箱を用意する。

3.2 水あめづくりの実験操作

食品を扱う化学実験なので、受講者は清潔な服装で参加し、最初によく手を洗い、実験時には眼鏡または保護眼鏡を着用する。以下のもの[カビ、ジャガイモ、フスマ（小麦?）]にアレルギーがある人は、水あめを食べてはいけないことを周知徹底する。

1) 酵素溶液（写真4）の調製

・スミチームLの粉末0.40 gが入った5 mL スクリューバイアルに、1.5 mL デイスポピペット（水計量用）を使用し、紙カップに入れたペットボトルの水約3 mL（1.5 mL×2回）を加え、しっかりフタをしてから、よく振り続ける。粉末が完全に湿り、溶解するのに約15分を要するので、最初に、この操作を行い、必ず誰か1人が振り続けるようにする。



写真4 酵素溶液

2) 片栗粉の糊化

・鍋置きを敷いたキッチン用秤に、かき混ぜ棒が入った雪平鍋を乗せ、空体質量を量る。かき混ぜ棒の破損などを考慮し、雪平鍋のみ、およびかき混ぜ棒のみの質量（写真5）も量っておく。
・調製した水あめを入れる50 mL PP製広口びんの空体質量を量る。

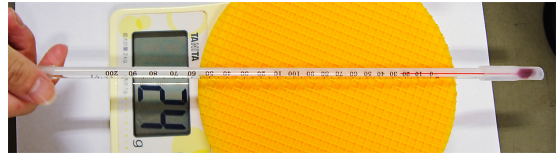


写真5 かき混ぜ棒の質量の秤量



写真6 水を追加秤量した後

・かき混ぜ棒が入った雪平鍋に片栗粉80 gを秤量（ティースプーン使用）し、これに、ペットボトルの水920 gを追加秤量（紙カップ、水計量用デイスポピペット使用）（写真6）の後、よくかき混ぜる。この実験

で使う、かき混ぜ棒は、割れないようにしてあり、普通の温度計を、かき混ぜ棒として使ってはいけないことを強調する。

- ・やけどするのを防ぐため、次の作業から水あめをPP広口びんに移すまで、および鍋の加熱洗浄の際は軍手を着用するように指示する。
- ・鍋をカセットコンロに乗せ、内容物を、よくかき混ぜながら、5分間で58 °Cになるような弱火に炎を調節して加熱していく。かき混ぜながら、しっかり温度もチェックする。
- ・58 °C付近で糊化が始まるので、より一層よくかき混ぜながら（最重要攪拌ポイント）、5分間で70 °Cになるように極めて弱火で加熱（最重要加熱コントロール）すると、全体が糊状になる（写真7）。
- ・引き続き、ゆっくりかき混ぜながら6分間で90 °Cもしくは85 °Cになるように弱火で加熱した後、温度を4分間保つ（加熱開始から20分後）と、糊の粘度が低くなり、透明度が増す（写真8）。



写真7 70 °C到達時

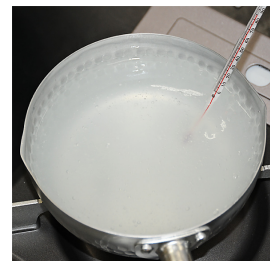


写真8 85 °Cで4分加熱後

- ・コンロから鍋を下ろし、鍋置きを敷いたキッチン用秤に、かき混ぜ棒が入った雪平鍋を乗せ、糊化で蒸発する水の量を調べるために質量を量った後、洗い桶に半分程度の深さまで入れた水（ペットボトルの水使用）に鍋を漬け、内容物を、ゆっくりかき混ぜな

がら 50℃になるまで冷却する(写真9)。約10分を要する。糊化物の透明度が、さらに増す(写真10)。



写真9 糊化物の冷却



写真10 50℃(コンロ上)

・糊化終了後の糊をPS製マドラーで少量、採取し、時計皿に乗せたグルコース試験紙に塗り付け、水計量用ディスポピペットの水1滴を滴下して湿らせる。グルコースが検出されないことを確認する。なお、使用後のマドラーは非食品用に相当するので、直ちにプラスチック類ゴミとして廃棄する。

3) 糊化した片栗粉の糖化

・コンロの上に鍋を載せ、以後、弱火の加熱を断続して行い、糖化反応液の温度を50℃に保つ。
 ・酵素添加&糖化反応液滴下用ディスポピペットを使用し、スクリュバイアルに調製した酵素溶液を鍋の内容物に、ばらまくように加え、よくかき混ぜる。酵素液が入っていたスクリュバイアルに、紙カップに入れたペットボトルの水各約1mLを、もう1本の水計量用のディスポピペットで加え、酵素添加&糖化反応液滴下用ディスポピペットを使用して洗って加える操作を2回行う。糊状の内容物はかき混ぜ開始から30-60秒でサラサラの状態になり(感動的な変化!), 6分後には、少量のゼリー状の固まりや濁りのある透明な液となる。糊化が良好であれば、ゼリー状の固まりは30分後までには、完全に消失する(写真11から14)。



写真11 酵素液添加直後

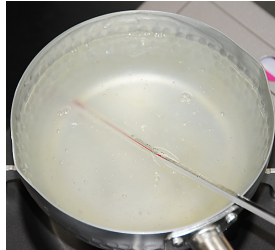


写真12 添加1分後

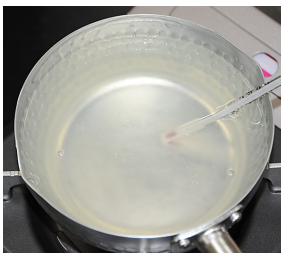


写真13 添加3-4分後

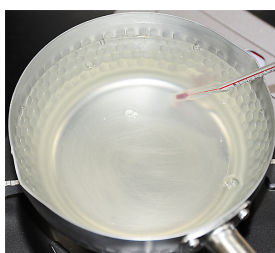


写真14 添加30分後

・かき混ぜ開始(酵素添加)から8分後、16分後、32分後に、各時計皿に酵素添加&糖化反応液滴下用ディスポピペットを使用し、糖化反応液2滴を滴下し、これにヨウ素液1滴を滴下して加え、残存デンプンをチェックする。毎回、糖化反応液をディスポピペットに出し入れしてから滴下する。結果は以下の通りである(写真15)。8分、16分後には残存デンプンが検出されるが、糊化が良好であれば、32分後には残存デンプンが、ほぼ検出されなくなる。



写真15 左から8分後、16分後、32分後

また、8分後の糖化反応液1滴を、時計皿に乗せたグルコース試験紙にディスポピペットで滴下し、8分後でも既に、グルコースが検出されることを確認する。

・糖化反応中の反応液をディスポピペットで清潔な指に滴下し、嘗め、時間とともに甘味が強くなることを確認してもよい。糖化反応終了物8滴をベネディクト試薬に加え、バーナーで加熱して還元糖の検出を行う。

4) 糖化後の反応液の濃縮

・鍋置きを敷いたキッチン用秤に、糖化後の反応液と、かき混ぜ棒が入った雪平鍋を載せ、糊化の後の糖化で蒸発した水の量を調べるために質量を量る。この質量が、空体質量+最終質量83gになるまで加熱濃縮する。

・コンロの上に鍋を載せ、糖化後の反応液を、かき混ぜ棒で、かき混ぜながら、鍋の側面が加熱されて焦げることがない程度の中火で加熱し、沸とうさせて水を蒸発させ、空体質量+93g(最終質量+10g)あたりまで、一気に濃縮する(写真16, 写真17, 写真18)。途中[空体質量+183g(最終質量+100g)](写真17)から弱火にしてしまうと、生成した水あめが発泡しやすくなるので、注意する。



写真16 濃縮初期



写真17 濃縮中期

・空体質量+93g(最終質量+10g)あたりで、激しく泡立たないぐらいの弱火に火力を弱め、よくかき混ぜながら加熱を続け(写真18)、適宜秤量し、空体質量+83g(最終質量)になった時点で鍋をコンロか

ら下ろし、直ちに水あめを、空体を秤量した50 mL PP製広口びんに移し(写真19)、固くフタを閉める。鍋は鍋置きの上に置く。濃縮終了まで約1時間を要する。



写真18 濃縮最終段階



写真19 水あめを移す

- ・水あめが入った広口びん、および水あめが付いて残った状態の鍋とかき混ぜ棒の質量を量り、それぞれの空体質量を差し引いて広口びんの水あめの質量、鍋やかき混ぜ棒に付いて残った水あめの質量を求め、質量の結果が矛盾しない (83 ± 2 g) ことを確認するとともに、鍋からの水あめの回収率を求める。
- 5) 水あめの粘りの観察と試食
 - ・受講者全員が1人ずつ、PP製広口びんの中の水あめを割った状態の割り箸(目立つささくれがあったら、指で引っぱって除いておく)2本に付けて取り出し、練ったり、伸ばしたりして粘りを観察した後、試食する。
- 6) 器具の洗浄、後片付け
 - ・ペットボトルの水を鍋に3分の1ぐらいの深さまで入れ、カセットコンロに火をつけてお湯をわかす。
 - ・お湯がわいたら、かき混ぜ棒を使って混ぜ、水あめを溶かしてきれいに落とす。これを2回くり返す。
 - ・別室の流しで鍋、かき混ぜ棒、ティースプーン、(汚れた場合は鍋置き)を洗浄し、水切りカゴで自然乾燥する。
 - ・水あめを食べた後の割り箸は可燃物のゴミとして廃棄する。
 - ・PP製広口びんに残った水あめは、お湯で繰り返し洗うと、落ちる。なお、TPX製メスシリンダーに入れて水あめの密度を量った場合、メスシリンダーごと、お湯に入れて加熱(湯煎)すると、簡単に水あめを取り出せ、その後、お湯で繰り返し洗って落とすことができる。電子レンジで短時間(約3秒)ずつ処理を繰り返してもメスシリンダーの中の水あめを加熱できるが、噴き出しやすいので、勧められない。
- 6) 実験のまとめ
 - ・片栗粉(デンプン)を水と加熱すると、粘度が高い、半透明な糊状に糊化(α 化)する。
 - ・ご飯を炊いたり、麺をゆでたりするのは、デンプンを水と一緒に加熱して糊化させ、消化されやすくなるため。

るため。

- ・糊化した状態の片栗粉(デンプン)に α -アミラーゼを作用させると、加水分解により糖鎖が切断されて糖化され、水を蒸発させると、水あめができる。酵素は食品の製造に役立っている。
- ・糖化反応の進行の様子は、糊状のデンプンの液状化、ヨウ素デンプン反応による残存デンプンの検出、生成したグルコースの検出、甘味のチェックにより確認できる。

4. 今後の実践のための反省と改善策

水あめづくり実験は、まだ実践が行われておらず、現時点で、実験操作のみで2時間を要し、説明や後片付けを含めると、受講者が予習をしてきたとしても2時間30分は必要であろう。実験時間短縮を目指した、最適な条件まで検討が行われていないところもあり、以下のような検討を行い、改善すべき点が挙げられる。

- 1) 速やかな糖化が進行するための、デンプンを短時間で均一、かつ完全に糊化させる条件(温度、時間、攪拌法)への改善。
 - 2) 糖化の程度の簡単な判定法の調査と開発。デキストリンまでの分解はヨウ素デンプン反応で判定できるが、デキストリンから糖への分解は、現時点では甘味の強さしか判定する方法がない。グルコース・メーターによるグルコースの定量も1つの方法として考えられる。
 - 3) スミチームLによる糖化で生成するグルコースの、グルコース・メーターなどによる定量。
 - 4) 糖化反応液の濃縮時間の短縮、および濃縮初期の時間の水あめづくりと、その化学に関する解説への活用。
 - 5) スミチームL以外の食品添加物 α -アミラーゼ製剤(ピオザイムA、クライスターゼSD8)による片栗粉からの水あめの調製。特に、グルコースの生成量を調査し、試験紙による主生成物マルトースの確認。
 - 6) 片栗粉以外の種類のデンプンを原料とした水あめの調製。特に、片栗粉では糊化する温度は低いが、その際の粘度上昇が大きく、十分にかき混ぜて均一にすることが難しい。デンプンの種類により糊化する温度と粘度上昇に違いがあるので、糊化に必要な温度と加熱時間の検討が必要。
- 2011年度末に出版した「理科が役に立つ教科であることが実感できる化学教材実験集」²⁰⁾の個別指導体験型実験の部分を増補、改訂した「理科が役に立つ教科であることが実感できる化学教材実験集II～個別指導体験型実験～」の出版を2014年度末に予定している。今後の検討による改善、実践で得られたデータや知見をまとめ、掲載する予定である。

5. おわりに

この水あめづくり実験を体験した人は、理科が生活に密着しており、面白く、役に立つ教科であることを実感するに違いない。実験法の開発に関わっている大学生には、条件検討による実験教室用の実験法の確立を通じ、問題を解決するための化学(科学)的なアプローチの仕方を身に付け、安全な理科実験を計画して実施できる教員になってもらいたいと強く願う。

謝辞

本研究は2012-2014年度科学研究費補助金基盤C一般(課題番号24501096)により財政的にご支援いただきました。食品工業用アミラーゼ「スミチームL」と情報資料を、ご供与いただいた新日本化学工業株式会社、食品工業用アミラーゼ「バイオザイムA」、「クライスターゼSD8」と情報資料を、ご供与いただいた天野エンザイム株式会社、マルトース(麦芽糖)試験紙をご供与いただいた山形大学教育学部の鈴木 隆 教授にお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 戸谷 義明, 伊藤 弘晃, 後藤 大希, 愛知教育大学研究報告, **56** (自然科学編), 2007, 33-43.
- 2) 戸谷 義明, 愛知教育大学研究報告, **63** (自然科学編), 2014, 41-51.
- 3) 以下のWebサイト
愛知教育大学研究者総覧/戸谷義明/社会活動等
<http://souran.aichi-edu.ac.jp/profile/ja.Te5ErVdYoNA.LO1C.0a2Gw==.html#social>
- 4) 以下のWebサイト
Wikipedia 酵素 <http://ja.wikipedia.org/wiki/酵素>
Wikipedia アミラーゼ <http://ja.wikipedia.org/wiki/アミラーゼ>
日本薬学会トップページ>創薬と治験>タカチアスターゼ
<http://www.pharm.or.jp/souyaku/takadiastase.shtml>
- 5) 以下のWebサイト
コトバンク 世界大百科事典第2版の解説 あめ【あめ(飴)】
[http://kotobank.jp/word/あめ_\(飴\)](http://kotobank.jp/word/あめ_(飴))
Wikipedia 飴 <http://ja.wikipedia.org/wiki/飴>
Wikipedia 水飴 <http://ja.wikipedia.org/wiki/水飴>
Wikipedia 麦芽 <http://ja.wikipedia.org/wiki/麦芽>
生薬の確論講座 膠飴の薬性・薬能と運用
<http://www.megaegg.ne.jp/~kazu23410/newpage65.html>
農畜産業振興機構ホーム>砂糖>視点>社会>日本人と砂糖の交流史>砂糖以前の甘味料
http://sugar.alic.go.jp/japan/view/jv_0012a.htm#1
- 7) 左巻 健男 編著, “RikaTan ブックス キッチンでサイエンス! 食べ物実験レシピ”, 文一総合出版, 東京, 2010, pp 52-55. (1晩)
- 8) 財団法人日本宇宙少年団, “サイエンス入門 観察実験であそぼう! ①つくってあそべる実験編”, 汐文社, 東京, 2005, pp 32-35. (8時間以上)
- 9) 守本 昭彦, “ためしてビックリ! おもしろ化学実験”, ナツメ社, 東京, 2003, pp 110-111. (1時間以上)
- 10) 自然食通信編集部 編, “手づくりのすすめ 新装改訂版”, 自然食通信社, 東京, 2006, pp 146-152.
- 11) 以下のWebサイトなど
実験観察館>生物実験室>かたくり粉と胃腸薬から水あめをつくる(酵素の作用) <http://www2.tokai.or.jp/seed/seed/seibutsu9.htm> (8-10時間)
サイエンスと歴史散歩 金沢の水飴(俵屋)にまつわる歴史伝承 (2010.7.14)
<http://kanazawa-sakurada.cocolog-nifty.com/blog/2012/12/99.html> (6時間)
ぎょうせん飴Top>ぎょうせん飴とは
http://gyousename.com/?page_id=10 (1晩)
いわての文化情報大辞典>生活文化>郷土料理集>おやつ類一覧>麦芽水あめ
http://www.bunka.pref.iwate.jp/seikatsu/ryouri/shousai/ryouri_144.html (5-8時間)
- 12) 戸谷 義明, 愛知教育大学研究報告, **49** (自然科学編), 2000, 27-37.
- 13) 以下のWebサイト
農研機構 酵素一覧 1.1 α -グルカンに関する酵素(アミラーゼなど)
http://www.naro.affrc.go.jp/org/nfri/yakudachi/koso/1_toushitsu.html
農研機構 酵素一覧 酵素剤メーカー連絡先一覧
http://www.naro.affrc.go.jp/org/nfri/yakudachi/koso/Renrakusaki_index.html
- 14) 以下のWebサイトで α 、 β -アミラーゼ、グルコアミラーゼ、プルナラーゼを検索
天野エンザイムホーム>酵素について>酵素辞典>検索結果
<http://www.amano-enzyme.co.jp/jp/enzyme/x.html> xは2, 18, 4, 15.
<http://ja.wikipedia.org/wiki/各酵素>
- 15) 以下のWebサイト
株式会社ハヤシ商店ホーム>澱粉>澱粉
<http://www.hayashiyoten.co.jp/39/228/>
- 16) 以下のWebサイト
農畜産業振興機構ホーム>でん粉>豆知識>植物が創り出す—さまざまでん粉の性質
<http://www.alic.go.jp/starch/japan/arekore/201004-01.html>
- 17) 以下のWebサイト
生涯葛道「葛塾」ホーム>本葛の加熱時間, および6種類の澱粉比較
<http://nakasyun.com/kuzujyuku/> 以下?p=965, および?p=855
- 18) 以下のWebサイト
三晶株式会社>取扱商品>素材から探す・増粘多糖類・ゲル化剤など>デキストリン
<http://sansho.co.jp/find/polthknr/dextrin/>
- 19) 以下のWebサイト
ASTON Home > Products > Food Ingredients > Starch Syrup (Glucose-Maltose Syrups)
<http://www.aston.ru/en/production/30/>
- 20) 戸谷 義明, 山名 賢治, 鈴木 喜隆, “理科が役に立つことが実感できる化学教材実験集”, 愛知教育大学, 刈谷, 2012.

(2014年9月24日受理)