

平成30年度 学術研究助成金〔一般研究〕実績報告書

令和元年 5月 10日

日本大学学長 殿

氏名 井上みどり



所属・資格 習志野高等学校・教諭

下記のとおり報告いたします。

1 種目	<input checked="" type="radio"/> 一般研究(個人研究) / <input type="radio"/> 一般研究(共同研究)	注: 該当する種目を○で囲んでください。
2 研究課題	高校化学における実試料を用いたアミノ酸の定量実験の開発	
3 研究目的	<p>①研究期間内に何をどこまで明らかにしようとするのか。 理科に興味のある小学生は多いが、高校生はそれに比べて少ない。この原因は対象が身近な動植物や食品などから目に見えない分子や原子になり、抽象的な数値計算が増えてくるために、自分が学んでいることの意義を実感できないためだと考える。 身近な材料を用いた実験で、生徒の興味関心を高めることが出来ると感じている。過去においてカルピスを使った乳酸の定量、飲料などの液体の pH 測定を行ったが、「わかりやすい、楽しい」という感想が多かった。今回の研究課題であるアミノ酸は高校3年生の有機化学の後半で学ぶ内容である。アミノ酸は生体を構成する重要な物質であり、最も身近な化学物質である。また、生物・保健体育・家庭科などでも扱われるものであり、アミノ酸への理解は化学だけでなく他教科への興味関心の向上にも資すると考える。しかしながら、学習する時期が高校3年の2学期であるため、実験を行うことが難しい。そこで、古典的なアミノ酸の定量法として知られているホルモール法を改良した実験を開発し、初学者でも短時間で実施でき、高価な機器分析装置を用いなくてもアミノ酸の定量ができる実験の開発を目的とする。</p> <p>②該当分野における本研究の学術的な特色・独創的な点及び予想される結果と意義 ホルモール法は大学基礎教育実験として農学・家政学分野で行われる実験である。しかしホルマリンに毒性があるため、換気設備の整った環境が好ましい。エタノールを用いる方法も検討されているが実試料に含まれる多様なアミノ酸に適用できるかを検討する必要がある。両者の優れた点を取り入れて、高校生向けの実験として再構築する。アミノ酸が弱酸として働くために、終点付近での pH ジャンプが小さく、従来法のようにフェノールフタレインを指示薬として滴定するには高い技術を要求される。しかし、高校1年次の中和滴定の授業で、ビュレット・ホールピペットなどの必要なガラス器具の使い方は教えているので、pH メーターを利用して終点を測定するなど、熟練した技術がなくても良好な結果を得られるように改良することで、アミノ酸の定量実験を生徒が行えると考えている。高校教科書の実験は定性実験が多いため、生徒は定量実験を高価な機器で行うものと考えている。この実験を通じて、ビュレットを使った滴定でも、機器分析に劣らない精度の高い実験結果が得られることが理解させられる。さらに実験データを使って、アミノ酸の濃度を計算し、身の回りの食品中のアミノ酸を定量し、化学を学ぶ意味を理解させる。 アミノ酸を学ぶことは近年その進歩が著しい生化学・再生医療・IPS細胞などの基礎を学ぶことである。大学進学後に必要な化学の基礎学力を身に付け大学教育にスムーズに移行出来る様に準備学習を行う。</p> <p>③研究の学術的背景(本研究に関連する国内・国外の研究動向及び位置づけ) 高等学校の教科書にはアミノ酸の定量は記載がなく、定性実験として等電点およびニンヒドリン反応の記載があるのみである。定量実験では、自分の手で測定したデータと授業で習った計算方法を駆使して、自らアミノ酸濃度を計算することになり、やりがいと学習効果が高いと考える。馴染みのない試薬ではなく、身の回りの食品中のアミノ酸の定量することで、達成感が得られ、化学や数学を学ぶ意味を体得し、学習意欲が高められる。また、実生活とも結びつきができ、高校化学に対する理解が深まる。その結果、理科離れを防ぎ、理系大学への進学者を増やし、自分が理系でどんな分野の勉強をしたいかが次第に明らかになると考えている。</p>	

4 研究概要

ホルモール法は、中性ホルマリンを用いたアミノ酸の定量法である。まず、中性ホルマリンの調整方法を検討する。従来は、フェノールフタレインを指示薬として水酸化ナトリウムを滴下する方法が一般的である。本実験教材においては、より簡便な方法として、pHメーターを利用した調整方法を検討する。その際、生徒はpHメーターを利用した経験がないので、必要な時間の検討も含め、予備実験として、身近な溶液のpHを測定する実験を考案する。

また、調整した中性ホルマリンは一般に保存ができないとされるが、実際にギ酸の生成の経時変化を確認することで、どの程度保存が可能なかを調べる必要がある。ホルムアルデヒドは有害物質であるため、実験にはドラフトを利用し十分に安全を確保する。代わりにエタノールを用いる方法はこのような作業を必要としないが、適用可能なアミノ酸が限定されるので実試料に適用可能かを検討する必要がある。

次に、グリシンなどの試薬を用いて、純粋なアミノ酸の定量が正しく行えるか確認する。

さらに、実試料の前処理方法を検討する。例えば、トマトの前処理として、ミキサーにかけ全量で滴定する方法や、液体部分をしばって測定するなどが考えられるが、これを実験手順の簡便さや結果の正確さといった観点から検討する。また、実試料に含まれるアスコルビン酸などの有機酸がアミノ酸の定量に影響する可能性があるため、これらの影響を排除することが可能かを検討する。具体的には、ホルマリンを滴下した場合としなかった場合の滴定結果を用いることで、アミノ酸のみの滴定量を算出できると考えている。他にも、実試料は不純物が多く、定量を妨害するイオンの有無などを含め検討する。

昆布だし・みりん・清酒・アミノ酸飲料は着色も少なく、そのまま滴定できると予想できるが、実際に実験を行い、実験の難易度を検討する。追加実験として、TLCを用いたアミノ酸の同定実験についても検討する。また、市販のアミノ酸測定キット（L-グルタミン酸測定キット「ヤマサ」NEO等）を用いて測定結果を比較検討する。

最後に、こうして組み上げた実験教材を、実際に生徒が無理なく実施可能かどうか、化学部生徒によって、検討する。開発した実験を研究し、化学部生徒が、実試料を使って発展的に実験成果を出すことができれば、研究発表会でポスター発表や口頭発表を行うように指導する。

高校3年生の3学期に実施する特別編成授業で初めてこの実験を行う生徒にも、妥当な結果を得られるように実試料の前処理をどこまで実施し生徒は授業でどこから実験するか、所要時間を含めて検討する。

本実験教材の応用例としては、トマトの旨み成分が熟成の度合いによってどう変化するかを調べる研究や昆布だしのとり方によるグルタミン酸量の違いなどが考えられる。

①付属高校としての本学への進学に適した教育環境整備について

習志野高校は2年次から文系と理系のコース分けがなされ、全体の6割から7割の生徒が理系に所属する。また、理系生徒は全員が理工系学部に進学をする。しかし、カリキュラムを高校3年生の1学期で消化する必要があるため、実験の時間が確保しにくい。高校3年の3学期は選択制の特別編成授業の形態をとるので、大学進学後生徒が実験で困らないように、基本的な器具の扱いや実験を集中して行う。今回開発するアミノ酸の定量実験を高校3年3学期の特別編成授業で実施する。この実験を通して教科書には記載されていない、高度な実験方法を身に付けさせられる。意欲のある生徒にとっては高校で学んだ知識を駆使して思考しながら実験を自分で組み立てられる応用範囲の広い実験である。このことにより、進学後、生徒はスムーズに大学での化学実験や生化学実験を行うことが可能となる。

②付属高校の自主創造による取組について

本研究は大学の教養課程で行う実験を高校生でも実施可能な実験にすることを目的とする。高校の教育課程では、アミノ酸の取り扱いが等電点程度であるが、身の回りにある実試料のアミノ酸量を定量出来れば、アミノ酸への興味関心が深まる。また、実生活と授業とが結びつき、自らが学ぶ意味を実感することができる。中和滴定と同じようにビュレットを使い簡便に定量が可能であるため、部活動などで生徒が自主的に様々なテーマへと発展させられる。試料は生徒が身の回りの物から選べるので、生徒一人ひとり独自の実験を行うことが可能である。

5 研究組織（共同研究のみ該当します）

- ・研究代表者

- ・研究分担者（役割分担）

※ホームページ等での公開の 否 いずれかを○で囲んでください。否の場合は、理由書を添付して下さい。

部科校名：習志野高等学校

氏名：井上みどり

6 研究結果

本研究では、身の回りにある食品中のアミノ酸の定量に関する実験教材を開発した。開発した実験教材は、授業で活用できるように、短時間でかつ、高校の化学実験室にあるガラス器具を用いて、高校生が簡単に実験できるものである。以下にその検討内容と結果を記す。

1) 中性ホルマリンの添加量の検討

ホルモール法では、アミノ基とホルムアルデヒドと反応させ、オキシメチル誘導体とする必要がある。中性ホルマリンの添加量を検討したところ、未反応のアミノ基が残ると滴定値に影響が出るが、中性ホルマリンを過剰量添加してもその後の滴定に影響を及ぼさないことが分かり、中性ホルマリンは過剰量添加する方が良いと考えられた。

2) 終点の決定方法の検討

滴定実験において、終点の判断はその結果に大きな影響を及ぼす。pHメーターを用いて、pH8.3を確認するほうが試料溶液の色に左右されず、よい結果が得られるが、実際の授業展開を鑑みると、pHメーターを人数分(班ごとの実験の場合は班数分)用意することは現実的ではない。また、生徒もその使用方法に精通しているわけではない。そこで、高校化学において一般的なフェノールフタレイン指示薬を使用して終点を求める方法を採用した。

3) アミノ酸水溶液を使った予備実験

ホルモール法は、ホルモール窒素の測定法として古くから用いられているが、簡易測定法のため、どのくらいの精度があるのか、試薬として販売されているアミノ酸単体を用いて検証した。

標準試料	α [mol/L]	B [mL]	価数	F	回収率 [%]
バリン	0.0742	7.30	1	1.014	74.2
アラニン	0.0809	7.98	1	1.014	80.9
グリシン	0.0987	9.73	1	1.014	98.7
セリン	0.0989	9.75	1	1.014	98.9
リシン	0.1447	14.29	1	1.014	144.7

上記のように、ホルモール法によるアミノ酸の定量結果は、実際の濃度に対して70~150%となった。これは、簡易測定法として生徒実験を行うには問題ない結果であると考えられる。その一方で、アルギニンなどの塩基性アミノ酸は、滴定することができなかったことは留意する必要がある。

4) 実試料としての食品の選択

アミノ酸を多く含む食品としてトマト・アミノ酸系スポーツ飲料・みそ・しょうゆ・納豆・食酢を検討した。トマトは、粉碎しただけでは赤色の固形分が多く、フェノールフタレインによる終点の確認を妨げる。そこで吸引ろ過をしたところ、薄い赤橙色の溶液が得られ、これを滴定することでアミノ酸量を求めることができた。しかし、ろ液の作成に時間がかかるため、生徒実験としては不向きである。アミノ酸系スポーツ飲料は、炭酸飲料の場合は炭酸を中和する必要があるものの、添加されているアミノ酸を定量することができた。

みその場合は、10倍に希釈し固形分をろ過して溶液にする必要がある。醤油はアミノ酸量が多いため、50倍に希釈する必要がある。納豆は粉碎し精製水で希釈し水溶液にすることで測定可能である。

食酢は、前処理・希釈の必要がなく、生徒実験として最も適切と考えた。

部科校名：習志野高等学校

氏名：井上みどり

研究結果（つづき）

以上の検討を経て開発した「実試料を用いたアミノ酸の定量実験」の実験手順を以下に示す。

【食酢中のアミノ酸の定量】

(1) ホールピペットで食酢 25ml を 200mL コニカルビーカーにとる。フェノールフタレイン溶液数滴を加える。

(2) 1.0mol/L 水酸化ナトリウム水溶液をビュレットに入れ、(1) のコニカルビーカーに攪拌子を入れマグネチックスターラーで攪拌しながら水酸化ナトリウム水溶液を滴下する。食酢がかすかに赤くなり、軽く振ってもその色が消えなくなるところで滴下をやめ、ビュレットの目盛を少数2位まで読む。3回測定をくり返し中和に要した検液の体積の平均値を求める。(滴定結果から、食酢中には4.2%の酢酸を含むことが確かめられる。)

(3) 滴定後の(2)の溶液に中性ホルマリン 25m l 添加すると、赤色が消え酸性に溶液が変化する。これはホルマリンが添加されていない場合、アミノ酸中のカルボキシ基はアミノ基と反応し、双生イオンとなっていたが、中性ホルマリンを添加することでアミノ基がオキシメチル誘導体になりカルボキシ基が電離したためである。フェノールフタレイン溶液数滴を加え、0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で、滴定を3回行い、滴下量の平均値 t を求める。

食酢中の有機酸は(2)で中和しているのので(3)で水酸化ナトリウム水溶液と反応したのは食酢に含まれるアミノ酸のカルボキシ基である。

(滴下量から、遊離アミノ酸の濃度が 0.0053mol/L であり、食酢 100ml 中のホルモール窒素は 0.0074g であると求められる。)

$$\text{ホルモール窒素 (\%)} = t \times F \times 0.0014$$

t : 滴下量

F : 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液のファクター

0.0014 : 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 1mL あたりの窒素の g

注：課題番号を記入してください。

平成30年度 学術研究助成金〔一般研究〕実績報告書

令和元年 5月 27日

日本大学学長 殿

氏 名 鷲尾 勇介



所属・資格 日本大学豊山女子高等学校 教諭

退職、転出の場合は、() 書きで受領時の資格を記入

下記のとおり報告いたします。

1 種目	一般研究(個人研究) / <u>一般研究(共同研究)</u>	注：該当する種目を○で囲んでください。
2 研究課題	理数教育と高大連携による数学 ICT 教材の創成とその実践を応用した一様分布論の展開	
3 研究目的	<p>日本大学豊山女子高等学校は、私学では極めて少ない理数科を擁する女子学校である。その伝統と特色を活かして次世代につなげるために、理数科の根幹を成す数学の教育を一層充実させ、生徒の知的好奇心を鼓舞できるような数学教育実践に直結するための、高い新奇性を持つ数学 ICT 教材の創成及びその活用を目的とする。整数論の先行研究と新しい課題、特に Kronecker の定理等に代表される数論的近似とその応用に基づく興味深い数学の問題をもとにした独創的な数学 ICT 教材の研究開発を研究期間内に実施し、当該教材の活用を通じた数学の新しい学びの積み重ねによって、生徒自身が確固たる自主創造の精神基盤をみずから構築できるように主導する。また実践による実験・観察と仮説の検証を踏まえ、整数論の中でも難しいとされる近似や整数解の問題に対する、数の新たな性質の考究を展開する。</p>	
4 研究概要	<p>数論的近似の代表的性質として知られる Kronecker の定理は、無理数の整数倍の小数部分が0と1の間にぎっしりと詰まって行く性質の高次元化という言葉で総称できる。ビリヤード問題と呼ばれる課題に読みかえると、中学校や高等学校の生徒にも十分に理解できるような視覚的 ICT インターフェース構築が可能な題材と言える。この内容及び関連する無理数性等の話題を、数学ソフトウェアによって視覚化し、その様子を生徒に観察させて課題発見と考察を促す。本研究においては、一様分布におけるくい違い度関数の考究や無理数性等の判定において、高度で専門的な数学的内容を理解させるための視覚化を通し、数学教育において実効的な新しい教材開発と、数学の研究そのものの発展を目指すという学術的な特色がある。研究の独創性に関しては、研究代表者自身が研究分担者と共同で 2017 年に開発した無理数の性質を視覚化する手法に加え、平面幾何学とくに数の幾何学と呼ばれる分野の方法と結びつけるという新しい観点がある。予想される結果は無理数性や整数解の話題を題材とした数学 ICT 教材の開発であり、実践による仮説の検証に基づく数論的近似という、数学的考究への応用も期待できる。</p>	
5 研究組織（共同研究のみ該当します）	<ul style="list-style-type: none"> ・研究代表者 鷲尾勇介 ・研究分担者（役割分担） 河野（平田）典子（数学研究） 鈴木潔光（ICT 活用） 	

※ホームページ等での公開の (可) 否) いずれかを○で囲んでください。否の場合は、理由書を添付して下さい。

部科校名：日本大学豊山女子高等学校

氏名：鷺尾勇介

6 研究結果

無理数と有理数を視覚により、あるいは数学的に見分けることは一般に非常に困難である。しかし円周率の無理数性のように数学の導入の場面において生徒を魅了することのできるテーマは多い。研究代表者はこの観点に基づき、学術研究助成金申請時の研究目的に述べた「生徒の知的好奇心を鼓舞できるような数学教育実践に直結するための、高い新奇性を持つ数学 ICT 教材の創成及びその活用」を目指し、下記の ICT 教材の構築および関連する数学の研究・講演・論文執筆を実施した。

研究結果の概要を以下に述べる。

生徒の資質・能力を育成するためには、高等学校学習指導要領「総則」において「主体的・対話的で深い学び」の実現に向けた授業改善の推進について明確な形で規定されているが、とりわけ新学習指導要領の第4章第1節3「コンピュータ等や教材・教具の活用（第1章総則第3款1（3）」に謳われた「第2款の2の（1）に示す情報活用能力の育成を図り、学びの態勢を受動から能動へと転換するには、生徒が自分で動かせるタブレット型情報機器の活用に向けた数学の動画教材の新規開発が数学においては喫緊の課題であった。

特に平成30年3月30日に告示された文部科学省の新しい「数学」の高等学校学習指導要領（平成30年文部科学省告示第68号）において記載された「コンピュータなどの情報機器の活用」を現場で効果的に実践するには、研究代表者の所属する日本大学豊山女子高等学校でいち早く導入された、iPadなどの機器を用いた動画教材活用が有効であることを示すことも課題であった。このためにまず「円の方程式に関する Schinzel の定理と GeoGebra 教材 (Schinzel's theorem on a circle via GeoGebra)」という教材を構築した。この教材については名古屋工業大学で講演を行い、査読付口頭発表論文としてまとめた（研究業績(1)）。その実践に基づいた更なる教育効果創出の可能性について深く掘り下げた論文については、研究分担者らと共にまとめたものを査読付雑誌に投稿済である（研究業績(3)）。

また Mathematica という数学ソフトウェアを用いた教材を「Kronecker の近似定理」という整数論のテーマをもとに作成した。これは Kronecker の近似定理を用いて無理数と有理数を視覚的に見分けようという試みを具現化したものである。京都大学に招待講演され、京都大学数理解析研究所で発表したが、その内容は京都大学数理解析研究所講究録に掲載された（研究業績(2)）。

京都大学数理解析研究所 URL :

<http://www.kurims.kyoto-u.ac.jp/~kyodo/kokyuroku/2019.html>

将来は生徒自身も自ら教材作成に関わる可能性の開拓も視野に入れ、GeoGebra という数学ソフトウェアによる教材を「外サイクロイド」のテーマに関して構築した（研究業績(4)）。これは外サイクロイドの動きを見せるのみならず、先の Kronecker の定理の視覚化を GeoGebra で実現できるようにして iPad の実践に向くようにしたものであり、カラフルで分かりやすく生徒自身が手で触って主体的に数学を考えるきっかけになる。Mathematica という高額ソフトウェアに頼ることなしに iPad で作れるものになっている提案である点にも大きな価値があると考えられる。この教材は様々な場面で利用し、東邦大学の金子真隆氏によって組織された小研究集会にも招待されて、この動的教材を披露した（研究業績(4)）。また、夏休みに本校で実施している小学生向けの体験授業でも利用した。参加者は GeoGebra を起動し、iPad 上で円の半径を変えながら様々なサイクロイド曲線を描いた。半径の無理数性と曲線の間関係まで触れることはできなかったが、固定円と動円の半径が等しい時に外サイクロイドがハート型になるところに驚きを見せた。

部科校名：日本大学豊山女子高等学校

氏名：鷺尾勇介

研究結果（つづき）

(1) 査読付論文

栗本 裕太, 鷺尾 勇介, 中村 周平, 鈴木 潔光, 平田 (河野) 典子,
円の方程式に関する Schinzel の定理と GeoGebra 教材(Schinzel's theorem on a circle via GeoGebra),
日本工学教育協会第 66 回年次大会講演論文集, JSEE, (2018), 58--59.

(2) 招待講演/口頭発表資料論文（査読無）

Noriko Hirata-Kohno, Yukiko Ishii, Yuta Kurimoto, Kiyomitsu Suzuki, Yusuke Washio, Miku Zenyoji,
The Irrationality via Diophantine Approximation and Mathematica,
RIMS Kokyuroku, 京都大学数理解析研究所, vol.2105, 55-64, (2019).

講演：「数学ソフトウェアとその効果的教育利用に関する研究」於京都大学数理解析研究所 共同研究（公開型），2018年8月27日

<http://www.kurims.kyoto-u.ac.jp/~kyodo/kokyuroku/contents/2105.html>

<http://www.kurims.kyoto-u.ac.jp/~kyodo/kokyuroku/contents/pdf/2105-05.pdf>

(3) 査読付雑誌に投稿中

Miki Aoyagi, Kohei Fujita, Hirotohi Furutsu, Noriko Hirata-Kohno, Yukiko Ishii, Yuta Kurimoto, Kodai Kurishima, Naoki Ohkubo, Kiyomitsu Suzuki and Yusuke Washio,

An investigation in coaching number theory by ICT dynamic instructions toward practical improvement in mathematics education, submitted.

(4) 口頭発表

Yusuke Washio, Distribution of values of epicycloid,
数学教育セミナー「数学ソフトウェアを用いた教育」, 主催 東邦大学薬学部研究会,
於日本大学理工学部, 2019年3月20日.