

### 3. 匂いの特徴と分類

#### 日常生活を取り巻く気体の匂い

食べ物が腐敗したときに、微生物が排泄する物質は窒素原子や硫黄原子を含んでいるために強い腐敗臭を伴います。そのような腐敗臭は食べ物を不味くして不愉快にしますから、日本でも中国でも欧米でも香りを持つ多くの物を加えてその不愉快な匂いを打ち消して美味しく食べる文化が発達してきました。多くの人が集まる室内や盛り場や満員電車では、フェロモンや分泌物の分解物による体臭は互いに不愉快な感じを与えますから、それらの匂いの物質を変性あるいは除去する消臭剤や良い匂いで臭みを紛らわせる香や香水が人間関係を円滑にします。多くの人の集まる場所では、体臭が混ざり合い不愉快な感じを増幅させますから、太古の昔から鬼や悪魔や怨霊や邪気は特有の臭みを持っていると考えられてきました。このように個々に強い個性を示す体臭は互いに不愉快な感じを与えますが、分泌物の分解を抑え、良い匂いを漂わせて臭みを紛らわせる物質が人間関係を円滑にしますから、良い匂いを漂わせると鬼や悪魔や怨霊や邪気を追い払うことができると考えられていました。

多くの研究者の長年の努力により約 5 千万種の物質の性質が現在までに明らかにされてきました。それらの内でかなり多くの物質は匂いに関する情報を明らかにされていませんが、それでも種々の物質について匂いに関する情報が報告されています。それらの匂い成分に関する多くの情報を整理して、その分子構造と匂いの特徴の間の関係をまとめてみようと思います。人間の気持ちを落ち着かせて幸せをもたらす良い香りの特徴と成分の分子構造の関係を考えるばかりでなく、不愉快で忌み嫌われる臭みの成分についても考えてゆきます。

人間は鼻から空気を吸い込んで酸素だけを取り込み、二酸化炭素を吐き出していますから、常時鼻は窒素や酸素や二酸化炭素の気体分子と接触しています。幸い、これらの気体は無味無臭ですから、常時呼吸していても全く匂いを感じずに済みます。人間の嗅覚では無味無臭の二酸化炭素も蚊にとっては好ましい匂いのようで、ビールの泡に含まれる二酸化炭素に釣られて蚊が集合しますから、夏の芝生でのビールの飲み会は蚊との戦争です。この蚊の好みを利用してウエストナイル熱の流行ったアメリカでは、プロパンガスを燃やして二酸化炭素を発生させて蚊を誘き寄せ、集まった蚊を掃除機のように吸い取ってしまう蚊取機が市販されました。

同じように一酸化炭素も無色無味無臭ですから全く視覚でも味覚でも嗅覚でも感じることなく体内に入ってきますが、人間にとっては極めて有毒な気体ですから、五感で感じ難い極めて危険な気体と考えられます。体力の小さなカナリヤなどの小鳥は先に中毒症状を起こしますから、カナリヤと一緒に部屋で一酸化炭素を扱う実験しているという話を聞いたことがあります。塩化水素やアンモニアや硫化水素も極めて有毒な気体ですが、それぞれ特有のツンとする刺激臭や呼吸が止まるような匂いやゆで卵の匂いを持っていますか

ら、嗅覚により比較的容易に危険を察知することができます。

テレビのミステリードラマを見ていますと、鑑識係の人が死人の口に鼻を近づけて猛毒の青酸化合物の服毒を推測しています。青酸カリや青酸ナトリウムなどの青酸化合物が胃の中に入りますとアーモンドの匂いを持っているシアン化水素を発生しますから、青酸化合物の服毒の簡便な調べ方になります。著者も学生時代にシアン化水素を扱う機会があり、恐る恐るアーモンドの匂いを嗅いでみましたが、残念ながら確認することができませんでした。喫煙中にはそのアーモンドの匂いが強く感じられると文献に記してありましたので、その方法も試してみましたがそれでも確認することができませんでしたから、この方法はドラマの上だけの方法なのかもしれません。

SO<sub>2</sub> と総称される二酸化硫黄（亜硫酸ガス）と三酸化硫黄（無水硫酸）の2種類の硫黄酸化物は咳き込んで窒息させるような強い刺激臭のある腐食性の気体です。SO<sub>2</sub> は水に非常によく溶けてそれぞれ亜硫酸と硫酸になりますから、その強い酸性により生体組織を破壊するためほとんど全ての生物にとって強い毒性を示します。人間では結膜炎を引き起こしたり、上気道を冒すために咳や呼吸困難、胸痛などの症状を引き起こしますし、慢性中毒になると気道狭窄による喘息のような症状が生じ、高濃度の吸収では肺浮腫、声門浮腫のために死亡することもあります。1950年代に大分、岡山、千葉など多くの臨海地帯に石油コンビナートが建設されましたが、三重県の四日市市にも三菱モンサントが中心になって大きな石油コンビナートが建設されました。石油コンビナートでは原油に約2%含まれる多量の硫黄分が燃焼され二酸化硫黄として大気中に排出されていましてから、1959年ごろから、工場群に近い四日市市では大気中の二酸化硫黄の濃度がかかなり高くなり、喘息に罹る四日市市の住民が急増しましたので、四日市喘息と呼ばれ、大きな公害問題にまで発展してゆきました。その後、嗅覚の限界濃度に近い1時間の平均値が0.1ppm以下、1日の平均値が0.04ppm以下になるように大気汚染に係る環境基準値が規定されました。

直鎖上の構造を持つ飽和炭化水素の気体は何れも顕著な匂いをほとんど持っていませんが、これらの飽和炭化水素の中で炭素数の小さなメタンとエタンとプロパンとブタンは室温では気体の状態で存在しますから、都市ガスや家庭用の燃料用ガスとして用いられています。これらの気体状の飽和炭化水素は非常に引火しやすく、漏れ出ますと爆発や火災の危険を持っていますが、無色無臭ですから視覚や嗅覚で危険を察知することができません。そのため極めて強い臭いを持つブタンチオールや硫化ジメチルを加えてガス臭い匂いを人為的に着けて危険を知らせるようにしていましたが、ガスの燃焼に伴いこれらの付臭剤は有害な硫黄酸化物を発生します。二重結合を持つ炭化水素は強い匂いを持っていますから、2009年以降東京ガスは硫化ジメチルに代えて不飽和炭化水素のシクロヘキセンを付臭剤として用いて硫黄酸化物の発生を抑えるようにしました。さらに、炭素数の大きな飽和炭化水素は室温では可燃性の液体ですから、ガソリンや軽油や灯油や重油としてそれぞれの用途に利用されています。これらの炭素数の大きな飽和炭化水素もほとんど無色無臭で、燃料用ガスほどではありませんが非常に引火しやすく、漏れ出ますと爆発や火災の

危険を持っています。そのため、付臭剤として不飽和炭化水素が混ざるように配合して危険を察知し易いように油臭くしています。

常時呼吸するたびに嗅覚に接触する酸素も窒素も二酸化炭素も無味無臭ですから、人間は呼吸することさえ忘れてしまうほどに全く匂いを感じずに済みます。これに対して人体に直接毒性を示すシアン化水素、塩化水素、アンモニア、硫化水素、二酸化硫黄、三酸化硫黄はいずれも特有の匂いを持っていますから、嗅覚によりそれらの毒ガスから身を守ることができます。一酸化炭素は極めて強い毒性を示すにもかかわらず無色無臭ですから、極めて危険な気体と考えられます。このように嗅覚は人間の生活に対する危険や害毒を予知する万能の五感ではありません。直接毒性を示さないながら窒息や火災などの危険のある、気体状の飽和炭化水素には付臭剤などの添加により間接的に嗅覚により身を守る配慮がなされています。

## 食べ物の腐敗臭

生物の生命維持活動が化学反応でなされていることから、活力となるエネルギーは化学反応で供給されていると思われます。生物は構成する物質が化学的に変化し、そのとき副生する熱エネルギーや運動エネルギーを利用して全ての生命活動を維持しているものと考えられます。人間は草食系でも肉食系でもなく雑食動物ですから、種々の食物を食べて生命の維持をするための活力となる栄養にしています。人間をはじめ全ての生物の細胞は全重量の70%が主成分の水、15%が蛋白質、残り15%がリン脂質やDNAやRNAなどの約2000種類の化合物でできています。これらの蛋白質やリン脂質も、食物中の蛋白質や脂肪を体の中で加水分解や縮合反応などの化学反応により必要な形に組み替えられて人間の身体に作り上げられています。そのため人間は、活力の素になるでんぷんや糖類のほかに、身体を構成する物質の素材となる蛋白質や脂質を食べ物から摂取しています。

このような身体の活力や構成素材となる物質の不足を補うように味覚や嗅覚や視覚が刺激して、本能的に食欲を促しています。身体から塩分が不足すると塩っぱいものが美味しくなりますし、長時間の運動や重労働で身体の各部の活力が不足するときには、ブドウ糖を必要としますから、甘いものを食べたくくなります。肉や魚に含まれるアミノ酸は旨味成分として味覚を刺激し、蛋白質を食べたくなるように食欲を促します。逆に、人間の味覚や嗅覚や視覚により、危害を与えたり毒性を示したりする物質を身体に取り込まないような本能的な自己防衛の能力も備えています。

種々の微生物も構成する物質が化学的に変化し、そのとき副生する熱エネルギーや運動エネルギーを利用して全ての生命活動を維持しています。お酒やお酢を醸造するときに活躍する麹菌や酵母は、穀物のでんぷんや果物の糖類を二酸化炭素へ分解するときに発生するエネルギーを利用して生きています。全ての生物が還元状態の物質を空気中で酸化して、そのとき発生するエネルギーを活力にして生命維持をしています。植物は光合成でブドウ糖を生産していますから、当然そのブドウ糖を基本としたでんぷんや糖類などの炭水化物

を分解して生命の維持をしています。植物を栄養源とする大部分の微生物や動物もその生産したでんぷんや糖類を分解して生活しています。しかし、アルコール類までの分解が得意な微生物や、アルコール類の酸化を得意とする微生物など得意とする化学反応は微生物の種類により異なります。酵母は生命活動を維持するための化学反応として糖類からエタノールを生産していますが、種々の微生物の中には、糖類やでんぷんを分解して酢酸や乳酸やブタン酸などの酸性の物質を生産して、食べ物の酸味を強くすると同時に酢酸やブタン酸などの脂肪酸の匂いを発して食べ物を腐敗させる腐敗菌もいます。このような酸性物質を生産する腐敗を酸敗と呼んでいます。

脂肪酸類はギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、吉草酸、カプロン酸の順に炭素数が大きくなりますが、それぞれ特有の匂いを持っています。ギ酸は強い刺激臭を持っていますし、酢酸は濃い状態ではかなり強い刺激臭ですが薄くなればお酢の匂いになります。プロピオン酸の刺激臭は弱くなり、ブタン酸の臭いにはほとんど刺激性がなくなりますが、代わりにウンチ臭くなります。著者が研究でブタン酸を取り扱った日の帰り道に満員電車に乗りましたところ、周囲の乗客が妙な顔をして場所を開けてくれました。また別の機会に、満員電車の中で乗り合わせた乗客からブタン酸の独特の匂いを嗅ぎ取った時には、その人の顔をまじまじと見てしまいました。水にも油にも高い親和性を持っていますから、ブタン酸を取り扱いますとその気体が皮膚や衣服に付着してしまいます。この付着したブタン酸は徐々に気体となって極めて不愉快なウンチ臭を発散しながら空气中に拡散しますから、満員電車の乗客に不審を抱かせ敬遠されてしまいます。

## 蛋白質の腐敗

種々の微生物の中には、蛋白質を分解して生命活動を維持するものもありますが、その分解過程では図 3-1 に示すような脱炭酸を伴った脱アミン反応による脂肪酸への変化と、カルボン酸部分の脱炭酸によるアミン類への変化が主に起こります。脱炭酸と脱アミンによるアミノ酸から脂肪酸への変化において、微生物は炭素=窒素結合の酸化に伴う反応熱を利用して生命活動の活力にしていますが、さらに加水分解により生成するピルビン酸から脂肪酸への脱炭酸において発生する反応熱も活力として利用しています。結果として、糖

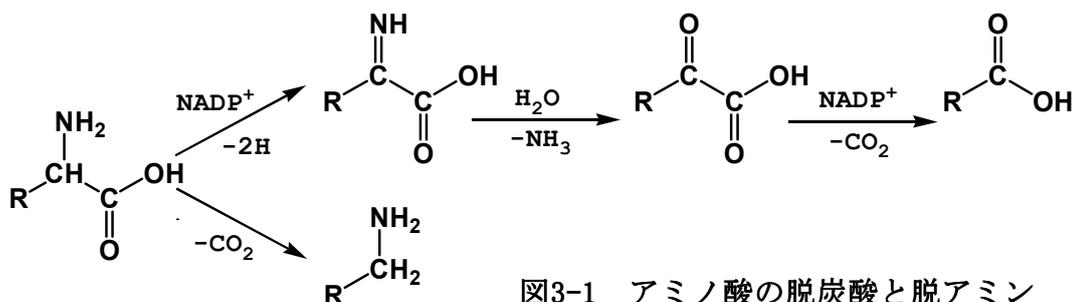


図3-1 アミノ酸の脱炭酸と脱アミン

類やでんぷんの酸敗と同じように、蛋白質の脱アミン反応でも酢酸や乳酸やブタン酸などの酸性の物質を生産して、食べ物の酸味を強くすると同時に酢酸やブタン酸などの脂肪酸の匂いを発して腐敗します。特に、牛乳に含まれる蛋白質が腐敗するときには、極めて強い腐敗臭を伴ってブタン酸を多く生成しますから、このブタン酸をバターの酸という意味で酪酸（英語では **Butyric Acid**、ドイツ語では **Buttersäure**）と呼んでいました。

蛋白質を微生物が脱炭酸を伴って分解するときには図 3-2 に示すようにカルボン酸の部分が二酸化炭素として脱離して対応するアミン類に変化します。グリシンやアラニンを含む蛋白質が微生物により腐敗するときには、メチルアミンやエチルアミンが生成してきます。これらの分子量の小さなアミン類は揮発性が高いために、アンモニアに似た独特の腐敗臭を発します。蛋白質に含まれるフェニルアラニンやロイシンなどのアミノ酸が分解するときには、フェネチルアミンやイソブチルアミンを生成しますが、揮発性が低いために食物の中に残り苦味を感じさせます。蛋白質に少量含まれるヒスチジンも腐敗して二酸化炭素を脱離してヒスタミンを生産しますが、このヒスタミンは強力な血管拡張作用を示し、体内に過剰になったときには毒性を示しアレルギー症状を引き起こします。

蛋白質やでんぷんが腐敗するときには、種々のアミンやカルボン酸が生成してきますから、腐敗臭を発すると共に食物の味はしばしば酸っぱくなったり苦くなったりしますが、同時にヒスタミンのような種々の毒性の物質を生産することがあります。そのために、酸味と苦味を不快な味と感じ、分子量の小さなアミン類を腐敗した危険な匂いと感じて人間は本能的に自己防衛をしてきました。しかし、豆腐を作るときに用いられるマグネシウム化合物も、毒性を示す多くのアルカロイド化合物も苦味を示すことから分かるように、苦味を感じさせる味覚物質は多種多様であり統一的に毒性と結び付けて考えることが出来ません。苦味を感じさせる

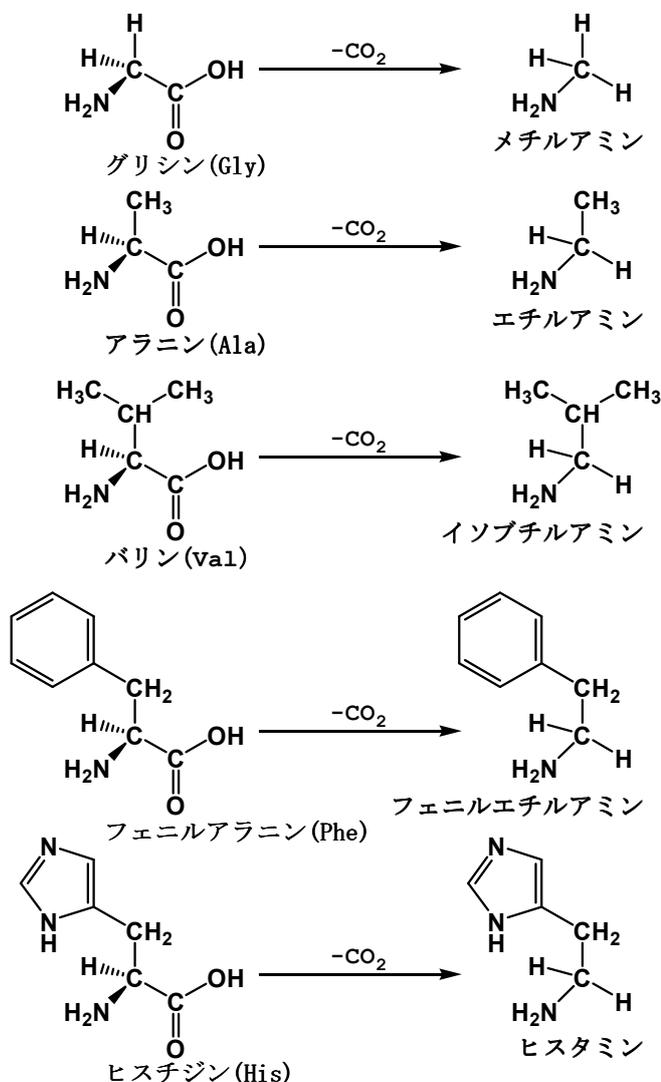


図3-2 アミノ酸の腐敗反応

物質にも毒性を示さない物質が多く知られていますし、酸味や苦味を示さない毒性物質も沢山あります。同じように、ヒスタミンのように特異な毒性を示すアミン類もありますが、多くのアミン類はほとんど毒性を示しません。

動物的な本能により、味覚の未発達な子供たちはあまり強い酸味と苦味を好みませんから、母親の乳首にキニーネなどの苦味物質を塗って母乳で育った乳児の乳離れを早めることがしばしばあります。成人して味覚が発達するほど酸味や苦味を好むようになり、夏の夕暮れには限りなくビールを飲みたくなります。蛋白質の強い腐敗臭を発するクサヤの干物や、熟成が進んだ青かびいっぱいブルーチーズは珍味として珍重されています。

### 世界一臭い物質に認定されたエタンチオール

蛋白質を構成する主なアミノ酸は 22 種類ですが、その中でメチオニンとシステインとシスチンの 3 種類のアミノ酸が図 3-3 に示すように硫黄原子を含んでいます。生物の体内では硫黄原子と酸素原子が置き換わる硫黄-酸素交換反応により、セリンとホモセリンからシステインとメチオニンがそれぞれ生合成されると考えられています。さらに、水素-硫黄結合を持つチオール類は空気や種々の金属酸化物などの酸化剤により硫黄-硫黄結合を容易に形成して 2 量化しますから、システインは近くに存在する別のシステインと反応して容易に硫黄-硫黄結合を形成し、システインが 2 分子結合して 2 量化したシスチンが生合成されます。

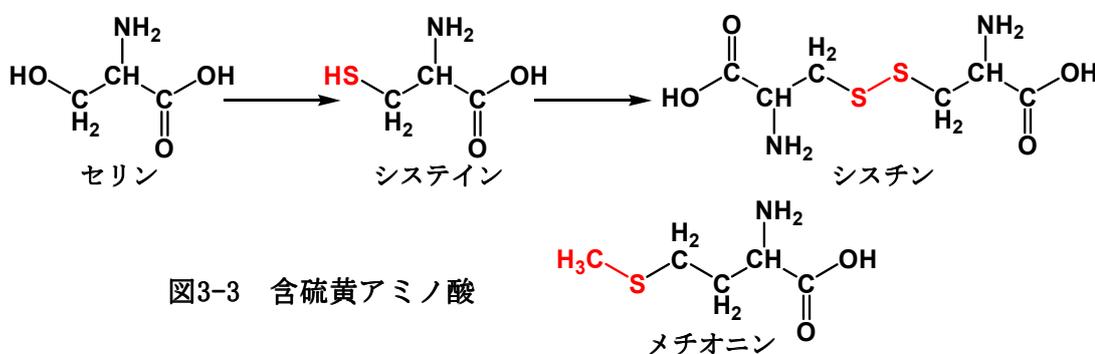


図3-3 含硫黄アミノ酸

ケラチンと呼ばれる皮膚や毛髪や羊毛や羽毛などの蛋白質のほかに、牛乳や卵や大豆の蛋白質を構成するアミノ酸の成分を表 3-1 に掲げておきましたが、ほかの通常の蛋白質に比べてケラチン類は極端にシスチンの割合が高くなっています。多くの羊毛ケラチンがロープやワイヤーのように二重三重に撻りをかけられて羊毛の繊維になっていますが、その羊毛ケラチンにはシスチンの前駆体となるシステインが含まれていて、シスチンに酸化されるときに硫黄-硫黄結合を形成して羊毛ケラチンの鎖が架橋されます。この硫黄-硫黄結合による架橋は糸を撻るように絡まっている羊毛ケラチンの繊維をさらに強く絡ませて解けなくしています。豚毛や毛髪のように比較的硬い繊維ではシスチンの成分比が高く、硫黄-硫黄結合による架橋が多く、ケラチンが強く絡まっています。同じケラチンの構造

を持っていても皮膚のケラチンはシスチンの割合が低く柔軟な性質を示しています。爪や蹄はさらに多くのシスチンを含むケラチンですから、硫黄－硫黄結合により強く架橋されており極めて硬い性質を示しています。

表 3-1 ケラチンのアミノ酸組成

アミノ酸	羊毛 ケラチン	毛髪 ケラチン	皮膚 ケラチン	豚毛 ケラチン	羽毛 ケラチン	牛乳 カゼイン	卵 アルブミン	大豆 蛋白質
グリシン	9.8	9.5	5.8	0.0	0.0	3.2	4.9	4.0
アラニン	5.2	4.0	9.1	0.0	0.0	4.3	9.0	4.0
バリン	4.5	4.7	6.7	6.3	10.5	7.4	7.2	4.8
ロイシン	9.7	9.1	9.1	8.0	9.0	14.0	8.3	7.8
イソロイシン	0.0	2.2	1.9	4.5	6.8		6.5	4.8
プロリン	9.3	3.7	6.7	10.5	11.3	11.1	3.6	5.4
フェニルアラニン	2.5	2.7	1.4	2.1	4.6	3.6	5.4	5.3
チロシン	2.9	3.1	2.6	2.4	1.8	4.2	2.3	3.7
トリプトファン	1.0	0.7	1.4	0.0	0.0	0.7	0.8	1.3
セリン	10.8	7.6	11.4	9.1	14.4	7.2	9.3	5.0
スレオニン	6.1	7.2	5.9	6.7	5.5	4.9	4.1	3.5
シスチン	11.1	16.0	8.9	15.0	10.0	0.3	1.8	1.3
メチオニン	0.5	1.0	1.6	0.4	0.5	2.3	4.1	1.2
アルギニン	6.7	9.6	2.9	7.9	6.4	2.8	3.9	7.7
ヒスチジン	0.8	0.9	2.2	0.9	0.4	2.4	1.8	2.7
リジン	2.1	2.8	6.4	3.3	1.3	6.7	5.2	6.1
アスパラギン酸	6.1	8.0	4.2	7.6	7.8	6.4	8.3	11.5
グルタミン酸	10.8	14.8	11.6	15.3	9.8	18.3	13.4	19.2

硫黄－硫黄結合は還元することにより、容易に水素－硫黄結合を持つ2つの分子に分解することが出来ますから、ケラチンを架橋しているシスチンもシステインに還元すれば繊維を纏めている絡みが弱くなります。毛髪を図 3-4 に示すようにチオグリコール酸ナトリウムなどで還元しますと、毛髪ケラチンに含まれているシスチンが還元されてシステインに変化しますから、架橋が切れてケラチンに多くの水素－硫黄結合を持つ側鎖が生成します。このように還元された状態の毛髪をカーラーなどに巻きつけて形を整えた後に、過酸化水素あるいは臭素酸ナトリウムの水溶液で酸化しますと、変形したままで近くにある別のシステインが硫黄－硫黄結合してシスチンとなり、新たに架橋されて強い絡みを持つ毛髪に再現されます。これが美容室で行われているパーマネントの化学変化です。

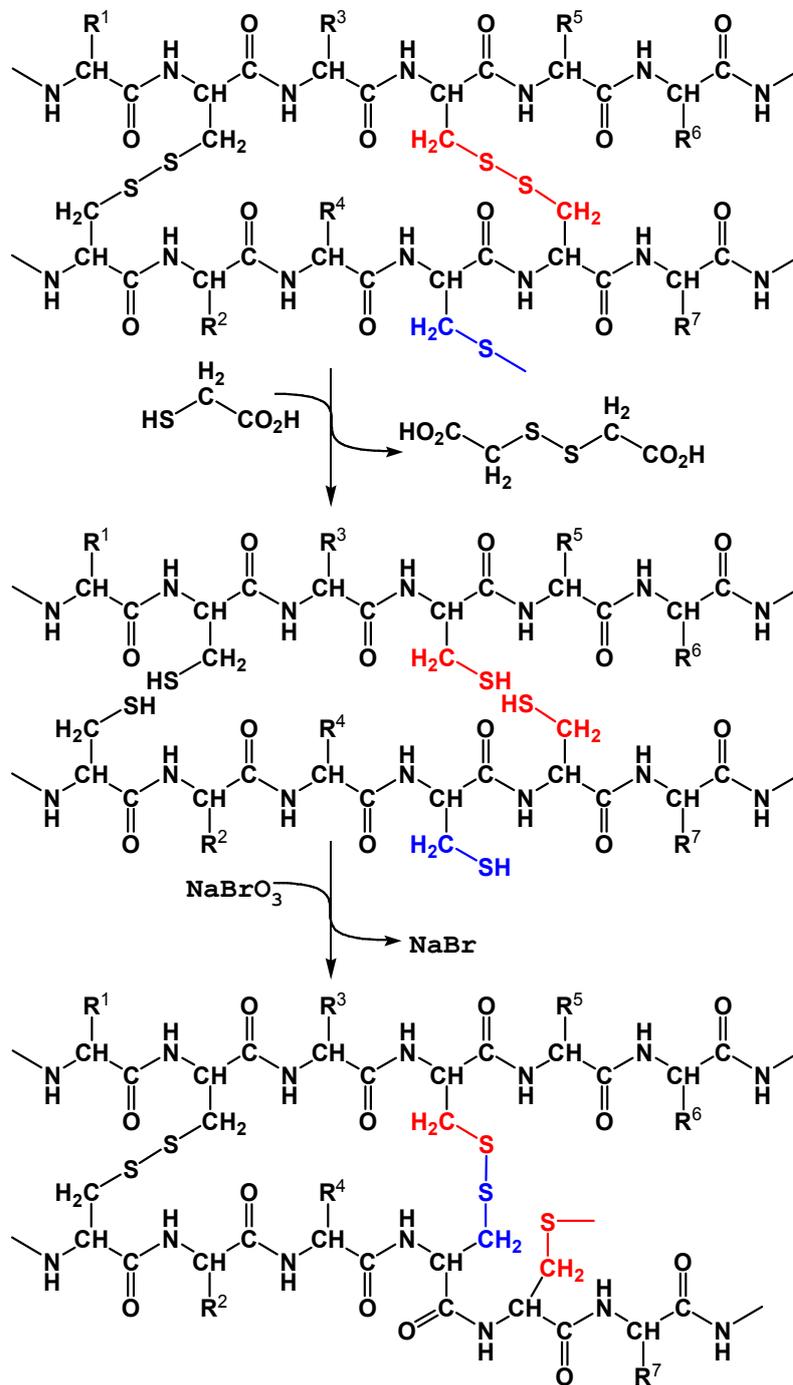


図3-4 パーマネントの化学反応

ここで用いられているチオグリコール酸ナトリウムは酸性ではチオグリコール酸を遊離し、極めて強い不快臭を發します。この耐え難いような臭みに堪えて、女性は若さと美しさを保つために努力をしているようで、日ごろから臭い匂いの薬品類を扱って研究する化学者でさえも敬服するばかりです。羊毛あるいは毛織物に同じような還元・酸化処理を

行えば、パーマネントプレスとしてズボンに折り目を付けたり、プリーツスカートの襷を整えることができます。蛇足ながら、化学薬品の性質を示す本にはチオグリコール酸カルシウムに脱毛剤として作用するという記載があります。

前節で示したようにアミノ酸を食べて脱アミンし、脂肪酸を排泄しながら微生物は生命活動を維持しています。蛋白質に含まれるシステインやシスチンが微生物により腐敗しますと脱アミン反応により、それぞれチオグリコール酸とその 2 量体を生成します。これらの腐敗生成物はパーマネントの折に用いる臭い薬品ですから強い腐敗臭になります。また、生物の体内では硫黄原子と酸素原子が置き換わる硫黄-酸素交換反応により、セリンからシステインが生合成され、さらにシステインからメチオニンとシスチンが生合成されていますが、蛋白質が腐敗するときにもこのように硫黄-酸素交換反応は微生物でも容易に行いますから、システインとシスチンからは硫化水素が発生し、メチオニンからはメタンチオールが発生します。

分子量が比較的小さく、蒸気圧の高い硫黄化合物はいずれも非常に強烈に臭い匂いを持っています。例えば、硫化水素はゆで卵の匂いですし、ブタンチオールや硫化ジメチルは極めて強い臭いを持つために都市ガスに加えてガス臭い匂いを人為的に付けて爆発や火災の危険を知らせる付臭剤として用いられています。著者の在籍していた大学には硫黄を含む化合物を主に研究する大饗教授と古川教授の研究室がありましたが、両研究室の中は種々の硫黄化合物の強烈な臭みで常におおわれていましたし、時折その臭い匂いは換気口から著者の研究室にまで流れてきました。中でもチオフェノールは比較的分子量が大きいために、一度空気中に拡散しますと皮膚や衣類に付き非常に揮発し難いためにしつこく匂いが残ります。因みに、「これまでに分類されている 17000 種類の臭いの中で、エチルメルカプタン (エタンチオール) は最も悪臭の強い部類に入る。腐ったキャベツ、にんにく、玉ねぎ、焦げたパン、下水の臭いの混ざったような臭いがする。」という記述で世界一臭い物質としてエタンチオールがギネスブックに認定されています。

## 花や果物の匂い

穏やかな陽気の際に植物は花を開き、受粉をして子孫を残すための種を付けます。小鳥や昆虫の援けを借りた効率的な受粉のために、花は昆虫や小鳥の集まってくるような好みの甘い蜜と芳しい香りを用意しています。稔った種や果実も昆虫や小鳥や動物が口にして運んでくれば、植物の生活圏が拡大して繁殖します。そのため種も果実も種々の動物が好むような香りを持っています。反対に、小鳥や虫から種や果実を守るために臭い匂いを持った植物もあります。

風に乗ってゆくばかりでなく動物に運んでもらい、キノコは孢子が移動して生活圏の拡大をしています。松茸やトリフのように強い香りのキノコがたくさん知られていますが、図 3-5 に示すリコボウ（ハナイグチ）と呼ばれるキノコは味も香りもよいので、秋のキノコ狩りに著者が目を付ける狙い目のキノコです。しかし、この種のキノコの香りは小さな昆虫の好物でもあるよ



図3-5 秋の狙い目の茸リコボウ

うで、キノコが地表に現れて数時間後には素早い虫が傘の裏に取り付いて食べ始めています。虫にとっては味も香りも好ましく卵を産み付けるために適しているようですが、虫の移動により孢子が移動しますからキノコにとっても生活圏の拡大の役に立つようです。

春から秋の穏やかな気温でも十分に気体となって空気中に拡散しなければ、花も果実もキノコも皆その匂いを有効に小鳥や虫に伝えることができません。このように花や果実や香草やキノコに含まれる匂いの成分物質は比較的に揮発性が高く、化学構造的な特徴を持つ2種の物質群に大別されます。一方の物質群は酢酸やブタン酸などの炭素数の小さな脂

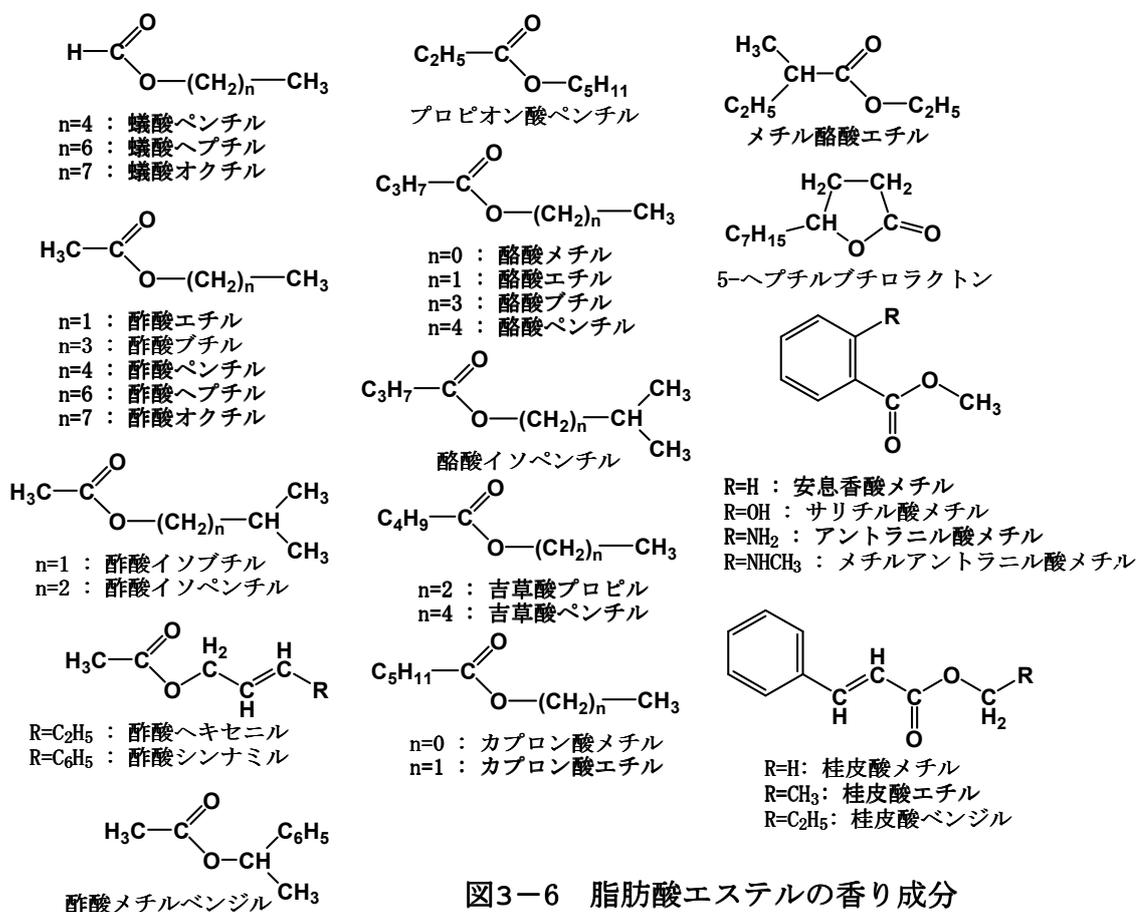


図3-6 脂肪酸エステル香り成分

脂肪酸類と種々のアルコール類が結合して生成する脂肪酸エステル類で、他方のモノテルペン類と呼ばれる物質群には一定の間隔で側鎖にメチル基を持つ炭素数 10 のアルコール類やアルデヒド類が多く含まれています。南国の果物ばかりでなく桃やサクランボやりんごや梅などの果実も熟しますと馥郁とした脂肪酸エステルの香りを発散します。梅干しを仕込むつもりで調達した梅の実を熟れるまで室内に放置して置きましたところ、多くの小さなショウジョウバエが集まってきました。この様子を見ていて、酢酸エチルなどの脂肪酸エステルをフラスコに入れて実験室に放置しておきますと翌朝には数匹のショウジョウバエがフラスコに入って自殺していたことを思い出しました。

これらのうちで、脂肪酸エステル類の原料となるアルコール類は比較的穏やかな刺激臭を持っています。特にエタノールは日常生活に密着したお酒の成分ですから、お酒の好きな人にとっては最も好ましい香りでアルコール臭と表現しています。メタノールも同じようなアルコール臭を持っていますが、分子量が小さいためにその強さがエタノールよりも強くツンとする刺激的な感じを与えます。逆にプロパノールやブタノールなどのアルコール類は炭素数の大きさが増すとともにアルコール臭が弱くなってきます。

アルコール類の相手となる脂肪酸類はギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、吉草酸、カプロン酸の順に炭素数が大きくなりますが、それぞれ特有の匂いを持っています。この極めて特異な臭いを持つ脂肪酸類とアルコール臭を持つアルコール類が結びついて生成する脂肪酸エステル類は果物の甘い香りを構成しています。例えば、苺やオレンジやブドウの香りの中に含まれる酢酸エチルは酢酸とエタノールが結ばれた物質ですし、満員電車の乗客を敬遠させるブタン酸とお酒の成分のエタノールが結びついたブタン酸エチルはキウイやパイナップルやドリアンなどの南国の果物の中に含まれて甘い香りを醸し出しています。炭素数や結合様式の違いにより多くの脂肪酸類とアルコール類がありますから、それらの脂肪酸類とアルコール類からなる脂肪酸エステル類の種類も非常に多く存在します。それらの多くの脂肪酸エステル類の中で、種々の果物の香りの成分物質として含まれている脂肪酸エステル類の化学構造を図 3-6 にまとめて示しておきます。

## 脂肪酸の原料はブドウ糖

人間の脂肪のほかに日常生活に関連する各種の油脂の性質と構成する脂肪酸の重量%を表 3-2 にまとめました。表から明らかなように、動物性の油脂（淡黄色）と魚の油脂（淡緑色）と植物の油脂（淡青色）では構成する脂肪酸に顕著な特色が現れています。種々の油脂は構成する脂肪酸の重量%を総和すると 100%に近い値を示していますから、この表に挙げた脂肪酸以外の脂肪酸は油脂の中にほとんど含まれていないと考えてよいでしょう。つまり、ここに示されている分析結果は全体を反映していると考えてよいこととなりますが、この分析結果を良くみますと不思議なことが見えてきます。ほんのわずかな例外を除いて、油脂を構成している脂肪酸は全て偶数の炭素数を持つ脂肪酸であることが分かります。地球上で気体として存在する代表的な物質 575 種の性質とその物質を含む花や果物や

香草を別表にまとめましたが、その表に掲げた物質の中で二酸化炭素あるいはホルムアルデヒドから容易に生成するギ酸エステルを除けば、花や果物の香りの成分も主に偶数の炭素数を持つ炭素数2の酢酸と4のブタン酸と6のカプロン酸のエステルに限られています。この不思議を解明するために生化学者が種々の研究をおこない、酢酸の縮合、炭素＝酸素結合の還元、脱水、炭素＝炭素結合の還元を含む一連の反応が繰り返されてゆく機構で、脂肪酸が生合成されてゆくと考えました。

表 3-2 種々の油脂の性質と脂肪酸の割合

油脂名	融点	ヨウ素価	けん化価	飽和脂肪酸	不飽和脂肪酸	脂肪酸（重量%）									
						C <sub>6</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>15</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>22</sub>
バター	32.2	36.1	227.0	59.0	35.8	2.0	0.5	2.4	2.6	12.0	1.4	33.6	39.5	3.3	0.0
人間の脂肪	15.0	67.6	196.2	35.1	64.6	0.0	0.0	0.0	0.0	2.7	0.0	29.0	65.5	0.0	0.0
豚脂	30.5	58.6	194.6	41.5	58.5	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	0.0	31.0	65.4	0.0	0.0
牛脂		49.5	197.0	47.8	52.1	0.0	0.0	0.0	0.0	6.3	0.0	77.0	16.6	0.0	0.0
羊の脂肪	42.0	40.0	194.0	59.7	40.3	0.0	0.0	0.0	0.0	4.6	0.0	24.6	70.8	0.0	0.0
鯨油		120.0	195.0	27.9	73.6	0.0	0.0	0.0	0.2	9.3	0.0	30.0	38.0	19.0	1.0
鱈の肝油		165.0	186.0	14.8	75.1	0.0	0.0	0.0	0.0	5.8	0.0	28.4	20.7	25.4	9.6
鯨の魚油		140.0	192.0	20.3	78.9	0.0	0.0	0.0	0.0	7.3	0.0	17.9	20.7	30.1	23.2
鰯の魚油		185.0	191.0	22.9	77.1	0.0	0.0	0.0	0.0	20.5	0.0	26.4	21.0	18.1	14.0
ひまし油	-18.0	85.5	180.3	2.4	10.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	12.9	0.0	0.0
ココアバター	34.1	36.5	193.8	59.8	40.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	24.4	75.6	0.0	0.0
ココナッツ油	25.1	10.4	268.0	91.2	7.9	0.8	5.4	8.4	45.4	18.0	0.0	10.9	9.8	0.4	0.0
コーン油	-20.0	122.6	192.0	14.6	85.4	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4	0.0	11.7	86.9	0.0	0.0
綿実油	-1.0	105.7	194.3	27.2	72.7	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4	0.0	25.4	71.8	1.3	0.0
亜麻仁油	-24.0	178.7	190.3	9.3	90.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.3	93.0	0.5	0.0
からし油		102.0	174.0	1.3	98.7	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	0.0	0.0	45.6	0.0	51.0
オリーブ油	-6.0	81.1	189.7	9.3	89.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.9	91.3	0.1	0.0
やし油	35.0	54.2	199.1	47.0	53.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4	0.0	40.1	58.5	0.0	0.0
ピーナッツ油	3.0	93.4	192.1	13.8	82.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.3	85.1	2.4	0.0
紅花油		145.0	192.0	6.8	92.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	98.9	0.0	0.0
ごま油	-6.0	106.6	187.9	14.2	85.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.1	90.1	0.8	0.0
大豆油	-16.0	130.0	190.6	13.4	86.6	0.0	0.0	0.0	0.2	0.1	0.0	10.2	88.5	0.9	0.0
ひまわり油	-17.0	125.5	188.7	8.7	91.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.6	93.5	0.9	0.0

ブドウ糖などの糖類の酸化分解反応（解糖反応）により生物の活力となるエネルギーを生み出す過程で、ブドウ糖は図 3-7 に示すように異性化反応、分解反応、酸化反応などの反応経路でピルビン酸に変化しますが、この過程で 2 分子の ADP とりん酸から 2 分子の ATP が生成します。同時に 2 分子の  $\text{NADP}^+$  が  $\text{NADPH}$  まで還元されます。酸化剤の  $\text{NADP}^+$  が十分に供給される場合には、ピルビン酸は図 3-8 に示すような複雑な構造を持つ補酵素 A（ $\text{HS-CoA}$ ）と酵素の働きで二酸化炭素を脱離しながら、チオエステル結合を持つアセチ

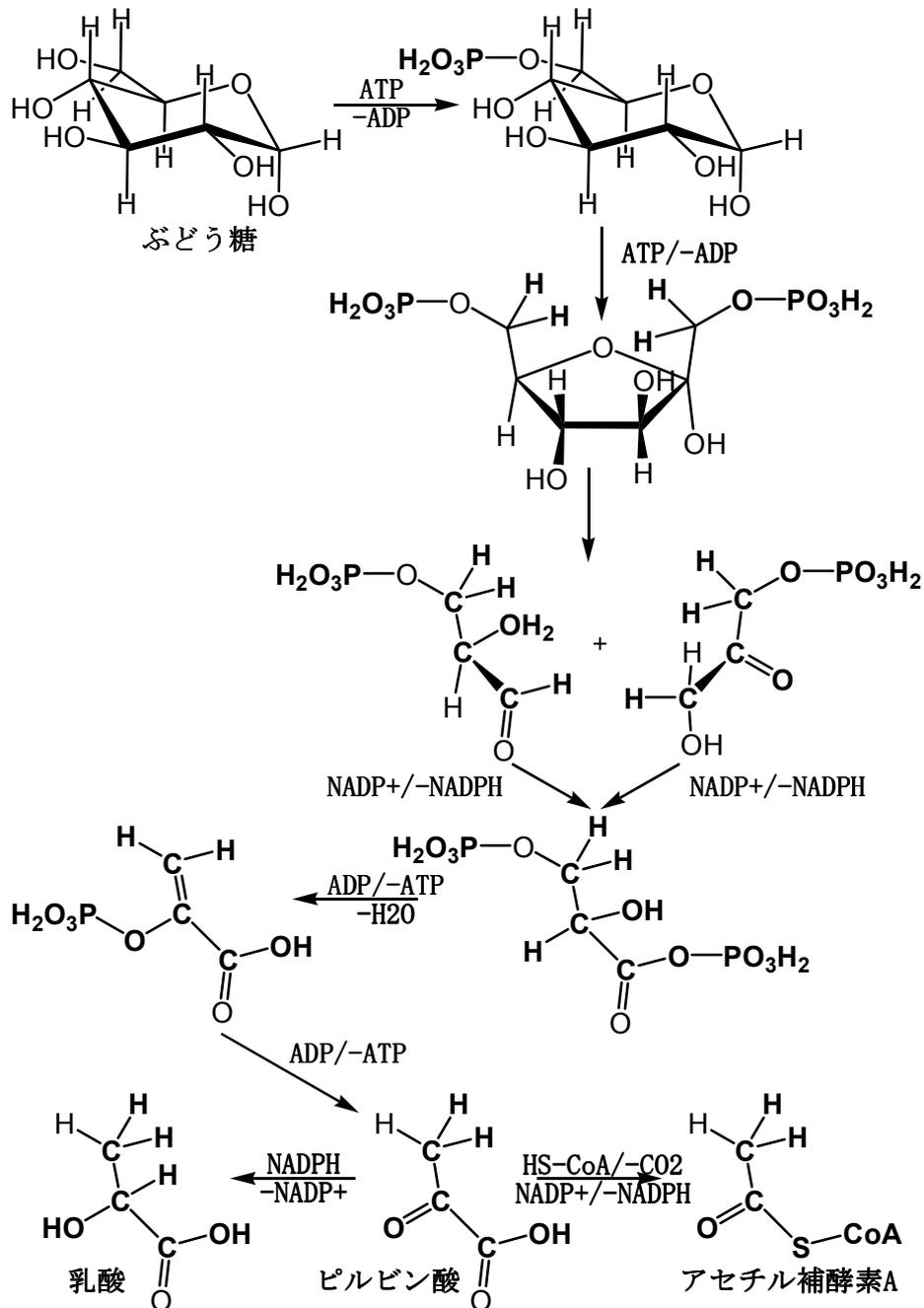


図3-7 解糖反応の機構

ル補酵素 A ( $\text{CH}_3\text{CO-S-CoA}$ ) に変換されます。ピルビン酸が二酸化炭素を失ってアセチル補酵素 A に変化する反応においても  $\text{NADP}^+$  とりん酸からの  $\text{NADPH}$  が 1 モル作られます。

ピルビン酸は酸素など酸化剤の供給のない還元状態では、酸化剤の  $\text{NADP}^+$  が十分に供給できないために、ピルビン酸から二酸化炭素を脱離してアセチル補酵素 A に変化する反応が進行せず、 $\text{NADPH}$  により炭素=酸素二重結合が還元されて乳酸に変化します。急激な運動などで十分な酸素の供給がないまま  $\text{ATP}$  を必要とする場合には、酸化剤の  $\text{NADP}^+$  が十分に供給できませんから、ブドウ糖が消費されて生成するピルビン酸は還元され、筋肉

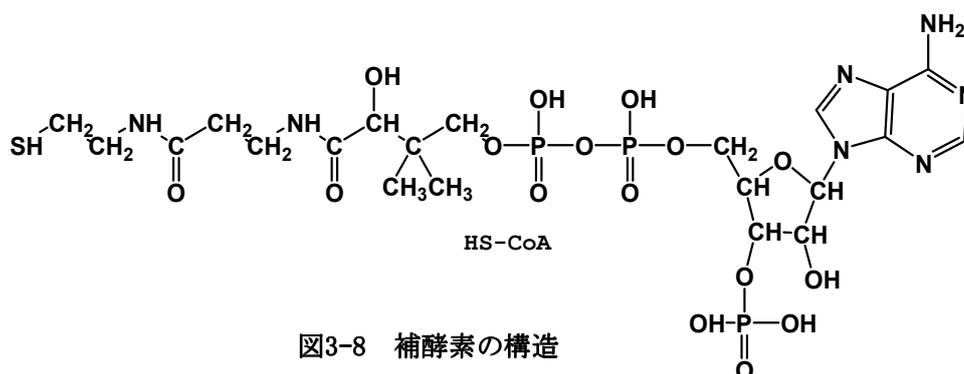


図3-8 補酵素の構造

の中に乳酸が溜まり、そのため筋肉は疲労します。

水素を持った炭素が隣接して結合する炭素=酸素二重結合化合物であれば、アルドール型の反応は酸性条件でも、塩基性条件でも容易に進行します。補酵素 A はこのような縮合反応を阻害しないようにカルボン酸を水酸基のないチオエステルに変換するばかりでなく、アルドール型の縮合反応を加速する効果を持っています。補酵素 A ( $\text{HS-CoA}$ ) は二酸化炭

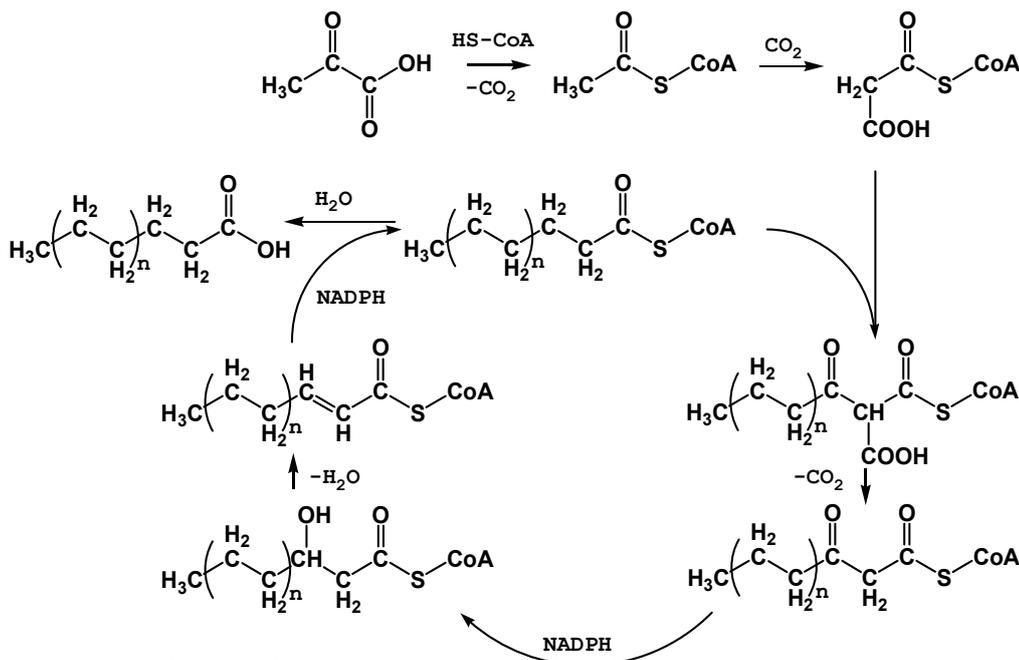


図3-9 脂肪酸の生合成経路

素までも取り込んで触媒とし、反応活性を向上させて生物体内では酢酸の 2 量化が進行しています。酢酸の 2 量化したアセトアセチル補酵素 A にはチオエステルのほかにケトンの炭素=酸素二重結合がありますが、ケトンの炭素=酸素結合は NADPH による還元と脱水反応により、炭素=炭素二重結合に変換されてゆきます。この炭素=炭素二重結合も再び NADPH の働きにより、炭素-炭素単結合に還元され、ブタン酸と補酵素 A が結合したブチリル補酵素 A となります。これが加水分解すればブタン酸を生成しますが、再び、アセチル補酵素 A とアルドール型の縮合反応をすれば、炭素数 6 のカプロン酸に成長してゆきます。図 3-9 に示すようにこの一連の反応が繰り返し生物体内で進行して偶数の炭素数を持つ脂肪酸が生合成されています。

### 植物の身を守る香草の香り

花や果物には蟻酸や酢酸やブタン酸など種々の脂肪酸エステル類が含まれ、果物特有の甘い香りとなっていますが、このほかにモノテルペン類と呼ばれる炭素数 10 のアルコール類やアルデヒド類が多く含まれています。香草や薬草は人間の健康を保つために古くから用いられてきた植物で、薬効を持つものばかりでなく、食物の腐敗を抑える働きをするものや、微生物を消毒する働きを持つものなどがあります。例えば胡椒はその中でも最も日常生活に溶け込んでいる香草ですが、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、フェランドレン、カリオフィレン、リモネン、ピペロナル、ピペリン、ピペリジンなどの多くの成分が含まれており、独特で複雑な香りを醸し出しています。このほか香草や薬草はそれぞれ固有の香りを持っていますから、代表的な香草や薬草についてその薬効と共に、香りの成分を表 3-3 にまとめました。

このように一種類の果物や香草や薬草でも多くの香り成分を含んでいますから、極めて複雑な香りを齎しています。化学者は香りを持つ化合物について多くの知識を蓄積していますが、化学者が香りを持つ化学物質を種々調合しても残念ながら種類に限りがあります。化学者が調合した合成香料はどうしても多少クスリ臭く深みの無いものになってしまい、天然から収穫した香草や薬草の香りを再現することは、ほとんど不可能に思われます。さらに、腕のよい料理人はこれらの果物や香草や薬草を混ぜてより複雑な香りを生み出して料理に深みを与えています。例えば、カレー料理の基本となるカレー粉はウコンや生姜の仲間のクミンを基本にして多くの香草を混ぜ合わせて調合していますから、各家庭や各製造会社の調合の違いにより、味も香りも異なってきます。

この表 3-3 から分かるように、果物の香り成分と同じように香草や薬草は緑色の文字で示すモノテルペン類を多く含んでいます。他に赤色の文字で示す多くの芳香族化合物も含んでいます。モノテルペン類と同じ生合成経路で生成したと考えられる炭素数 15 のセスキテルペン類も青色の文字で示すように含まれています。しかし、果物の香り成分と異なりほとんど脂肪酸のエステルを含んでいませんから、比較的スーッとした香りが強く感じられます。このように食物の中には種々の香りの成分が含まれていますが、その中で図 3-10 にモノテルペン類を緑色の化学構造式でそれぞれ掲げておきます。また、セスキテル

表 3-3 香草と薬草の成分と薬効

和名	植物分類	部位	薬効	薬効成分
アニス	セリ科	種子	消化剤、去痰剤	アネトール、アニスアルデヒド、アニス酸
オールスパイス	フトモモ科	果実、葉	消化剤、殺菌作用	オイゲノール、シネオール、メチルオイゲノール、フェランドレン、カリオフィレン
オレガノ	シソ科	葉	鎮静、健胃整腸、リウマチ、神経痛	カルバクロール、チモール
からし	アブラナ科	種子	利尿効果	p-ハイドロキシベンジルイソチオシアネート、チモール、シメン、リモネン、リナロール、カルバクロール
ナツメグ	ニクズク科	種子	収斂、止瀉、健胃	ミリスチシン
カルダモン	ショウガ科	種子	駆風剤	テルピネオール、シネオール、サビネン、ボルネオール、リモネン、ターピネン
キャラウェイ	セリ科	種子	抗ダニ剤	カルボン、リモネン
クミン	セリ科	種子	胃健薬	クミナル、シンナムアルデヒド、シメン、ピネン、リモネン
クローブ	フトモモ科	花蕾	芳香健胃	オイゲノール、メチルオイゲノール
月桂樹の葉	クスノキ科	葉	抗リウマチ、抗腫瘍、皮膚病	オイゲノール、メチルカルビコール、ゲラニール、ネラール、フェランドレン
胡椒	コショウ科	種子	殺菌・抗菌	ピペリン、フェランドレン、カリオフィレン
コリアンダー	セリ科	葉、種子	芳香剤、駆風剤	リナロール、ピネン、ターピネン、ゲラニール、ボルネオール、デカナール
サフラン	アヤメ科	花	鎮静鎮痛、通経	サフラナル
山椒	ミカン科	種子	健胃、鎮痛、駆虫	ゲラニール、ゲラニール、ネラール、リモネン
花椒	ミカン科	種子	健胃、鎮痛、駆虫	ゲラニール、リモネン、クミナル、シトロネラール
紫蘇	シソ科	葉、種子	抗アレルギー剤	ペリラルデヒド、ローズマリン酸
シナモン	クスノキ科	樹皮	発汗作用、発散作用、健胃作用	シンナムアルデヒド、オイゲノール、サフロール、酢酸シンナミル
生姜	ショウガ科	根	発散作用、鎮吐作用	ジンギベレン、カンフェン、フェランドレン、ボルネオール、シネオール、ゲラニール、ネラール
ウコン	ショウガ科	根	健胃、利胆、抗腫瘍、防腐	クルクミン、ターメロン、ジンギベレン、フェランドレン、シネオール
スターアニス	シキミ科	種子	消化剤、去痰剤	アネトール、エストラゴール、シネオール、リモネン、フェランドレン、シキミ酸
フェンネル	セリ科	種子	芳香健胃	アネトール
セージ	しそ科	葉	抗酸化作用	ツヨン、シネオール



くる過程が詳細に研究されています。

明らかにされたモノテルペン類やセスキテルペン類の生合成過程は図 3-12 に示すように考えられています。これらのテルペン類は図 3-7 に示すようにブドウ糖の解糖反応とピルビン酸の脱炭酸反応により生成するアセチル補酵素 A が原料になっていますが、脂肪酸の生合成経路と異なり、その 3 分子が枝分かれして重合しメバロン酸になります。メバロン酸になります。メバロン酸は二酸化炭素の脱離、脱水、還元、燐酸とのエステル化の過程を経て、テルペン類の基本単位となるジメチルアリルピロリン酸に変化します。さらに、ジメチルアリルピロリン酸が 2 分子縮合して炭素数 10 原子からなるゲラニルピロリン酸が生成します。このゲラニルピロリン酸は側鎖にメチル基を持つ炭素から炭素数 3 原子の炭素鎖を挿んで、再び側鎖にメチル基を持つ炭素が結合した構造を持っています。このゲラニルピロリン酸は様々な位置における酸化、還元、環化、脱水などの化学変化を経て、モノテルペン類に変化してゆきます。モノテルペン類は炭素数 10 原子からなり、炭素数 3 原子の炭素鎖を挿んで側鎖にメチル基を持つ基本骨格の一連の化合物群として生物体内に生合成されて、それぞれ生物が生命を保つために重要な働きをしています。

例えば、カンファーは楠の葉や木屑から水蒸気蒸留により容易に精製される代表的なモノテルペンで、古くから樟脳と呼ばれ防虫剤として用いられてきました。楠は沖縄や鹿児島などの温暖な地方に生育する照葉樹の一種で、江戸時代には薩摩藩特産の防虫剤として藩の財政の健全化に大いに貢献しました。明治維新以降、薩摩藩が中心となった日本政府は鹿児島の経済を保護する意味で、塩や酒やたばこのほかに樟脳も専売品に指定して政府が生産から販売まで統制してきました。明治維新から約 100 年後の 1962 年に専売品の指定

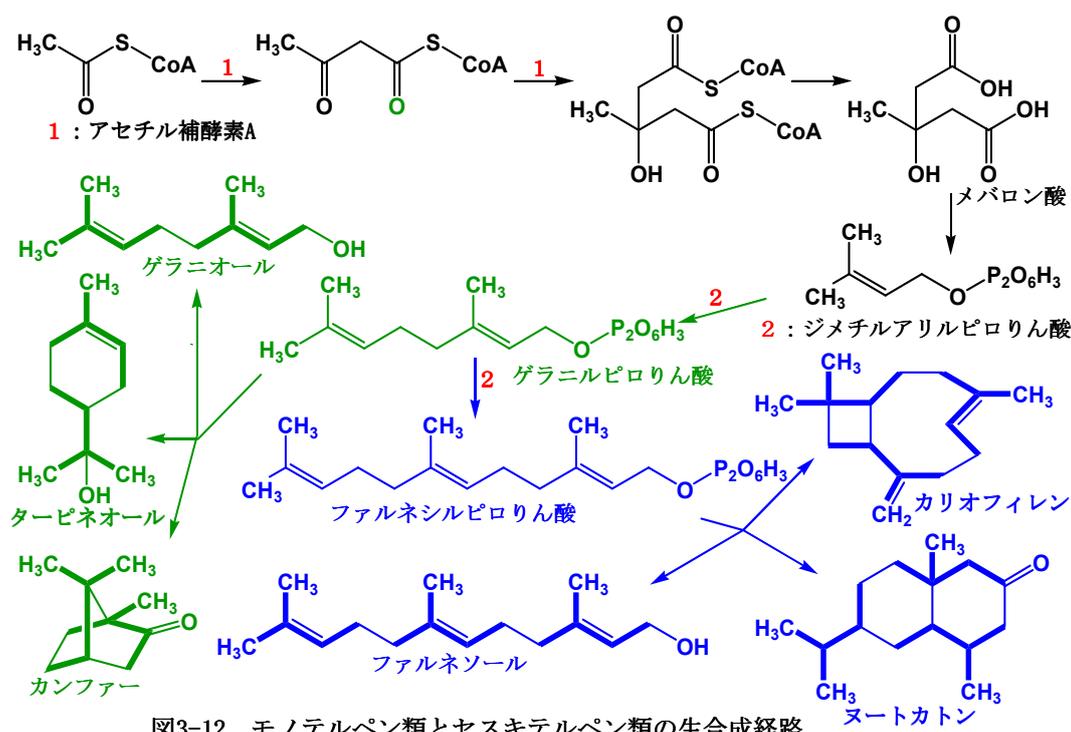


図3-12 モノテルペン類とセスキテルペン類の生合成経路

が解かれて、樟脳は通常の化学製品として扱われるようになりました。防虫効果を持つカンファーを多く含む楠の木材を用いた筆筒は、防虫剤を使用することなく衣服を長期間にわたり収納することができます。

このカンファーのほかに代表的なモノテルペン類のゲラニオールとターピネオールの生合成経路を図 3-11 の中に緑色で示すように纏めましたが、基本単位となるジメチルアリルピロリン酸の炭素骨格を太線で示しておきました。このモノテルペン類は分子量が比較的小さく炭化水素部分の割合が大きいため、揮発性が高く強い香りを持ち、脂溶性の性質を示しています。モノテルペン類は昆虫などを引き付ける誘引効果を示すものと、反対に遠ざける忌避効果を示すものがあり、香草や香辛料などの香り成分に種々含まれています。

モノテルペン類の母体となるゲラニルピロリン酸にジメチルアリルピロリン酸が縮合するときに、図 3-11 の中で青色に示すように炭素数 15 原子からなるファルネシルピロリン酸が生成しますが、このファルネシルピロリン酸も側鎖にメチル基を持つ炭素から炭素数 3 原子の炭素鎖を挿んで、再び側鎖にメチル基を持つ炭素が結合した構造を持っています。ファルネシルピロリン酸もまた、酸化、還元、環化、脱水などの生体内反応により、対応するセスキテルペン類に変化してゆきます。このようにジメチルアリルピロリン酸が基本単位になり、生合成されたセスキテルペン類はモノテルペン類と極めて類似した骨格を持つ炭素数 15 原子の一連の化合物群と考えられます。気体状態の情報が少ないのでヘレニンとカジネンとグアイオールの 3 種しか別表には掲げてありませんが、セスキテルペン類はモノテルペン類に比較して分子量が大きいため、若干揮発性が低く、蒸気圧が小さいので、室温付近では気体の濃度が高く有りません。そのためにカリオフィレンなどのセスキテルペン類を含む胡椒はシチュウやラーメンなどの高温で調理される料理の中でも匂いが失われることなく用いられています。

## 名が体を表さない芳香族化合物

表 3-3 から分かるように、香草や薬草は果物の香り成分と同じようなモノテルペン類を多く含んでいますが、果物の香り成分と異なりほとんど脂肪酸のエステルを含んでいませんから、比較的スーッとした香りが強く感じられます。モノテルペン類と同じ生合成経路で生成したと考えられる炭素数 15 のセスキテルペン類も含まれていますが、他に図 3-11 に赤色の化学構造式で掲げたように、ベンゼン環を分子の中に含む多くの物質が芳しい香りの成分として含まれています。このようにベンゼン環を含む多くの物質が芳しい香りを持っていますから、化学を研究する先人たちはベンゼン環を含む化合物を総じて芳香族化合物 (Aromatic Compounds) と呼ぶようになりました。芳香族化合物と命名されているのですから、身の回りの匂いを化学する時にはベンゼンについて考えることを避けて通るわけにはいきません。

2 つの原子が接近するときには、一方の原子の原子核と他方の原子に属する電子が静電的に相互作用してクーロン力が働きますから、電子は両方の原子核に引き付けられるよう

な力を受けます。しかし原子同士の間でも電子は極めて高速で運動していますから、原子の相互作用も量子力学で考えなければなりません。原子の最外殻電子を含む軌道が互いに相互作用をしますと、原子間に引力の働くエネルギー的に安定な軌道と反発力が働く不安定な軌道の2つを生じます。2つの原子がそれぞれ1個しか電子の入っていない軌道を持つときには、相互作用により生じる不安定な軌道は原子の単独の状態よりもエネルギー的に不安定な状態ですから、この軌道には電子が充足しません。原子間に同時に生ずるエネルギー的に安定な軌道に両原子に属する1個ずつの電子が移動するために、軌道の相互作用によりエネルギーの安定な状態になり原子は共有結合と呼ばれる結合を形成します。

共有結合にはそれぞれの原子の最外殻の軌道のうちの1個ずつが相互作用する単結合、

2個ずつの軌道が相互作用する二重結合、3個ずつが相互作用する三重結合の3種類があります。単結合では図3-13(A)のように結合軸の上で相互作用して $\sigma$ 結合と呼ばれる結合を形成します。二重結合では1個ずつの軌道が結合軸上で相互作用する $\sigma$ 結合

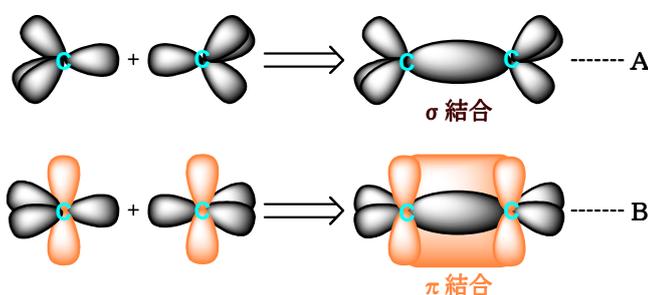


図3-13 C-C単結合とC=C二重結合

を作っていますが、残りの1個ずつの軌道は軸上ではなく直交軸上に存在します。この直交軸上の軌道は図3-13(B)の褐色に示すように側面で相互作用して結合を形成しますので、これを $\sigma$ 結合と区別する意味で $\pi$ 結合と呼んでいます。三重結合は3個ずつの軌道のうち、1個ずつの軌道の結合軸上で相互作用する $\sigma$ 結合と残りの2個ずつの軌道で作られる2本の $\pi$ 結合からできています。二重結合に関与している $\pi$ 結合が関与しなくなって単結合に変化するときは、二重結合の結合エネルギーから単結合のエネルギーに安定化エネルギーが減少します。この二重結合と単結合の結合エネルギーの差は $\pi$ 結合の結合エネルギーと考えることが出来ます。炭素=炭素二重結合の平均的な結合エネルギーが146 kcal/mol、炭素-炭素単結合が平均的に83 kcal/molですから、炭素=炭素二重結合のうちで $\pi$ 結合の結合エネルギーは約63 kcal/molと見積もることができ、 $\sigma$ 結合の83 kcal/molよりはかなり

表 3-4 共役化合物の分子構造の特徴と共鳴エネルギー

	炭素炭素結合距離		構造	共鳴エネルギー
	単結合	二重結合		
エタン	0.154 nm		正4面体構造	0 kcal/mol
エチレン		0.134 nm	平面120°	0 kcal/mol
1,3-ブタジエン	0.146 nm	0.135 nm	平面E型構造	5 kcal/mol
ベンゼン	0.139 nm		平面正6角形構造	36 kcal/mol

小さな値と考えられます。このことは多くの原子を結びつけている  $\sigma$  結合に比べて、 $\pi$  結合の結合エネルギーが小さく不安定なために、二重結合は反応性が高いことを意味しています。

2 つ以上の二重結合が単結合と交互に結合することを共役と呼んでいますが、表 3-4 には標準的な単結合化合物のエタンや二重結合化合物のエチレンと比較して、共役した構造を持つ 1,3-ブタジエンの結合距離と最も安定な分子の構造を掲げておきます。この表から明らかなように、1,3-ブタジエンの 2 つの二重結合はエチレンの結合距離に比較して長く、2 つの二重結合を結び付けている単結合はエタンよりも短くなっています。一般に 2 つの原子間の結合エネルギーが大きくなるほど結合距離が短くなりますから、ブタジエンの二重結合に挟まれている単結合は若干の  $\pi$  結合性を持つことにより結合エネルギーが大きくなりますが、同時に二重結合の  $\pi$  結合性はエチレンに比較して約 8kcal/mol 小さくなる見積もられます。また、2 つの二重結合を単結合が結び付けていながら、1,3-ブタジエンを構成している 10 個の原子は二重結合のようにすべて同一平面上に位置する構造をしています。

1,3-ブタジエンは図 3-14 に示すように 4 個の炭素原子が  $\sigma$  結合で結ばれ、それらの炭素原子には直交軸上にそれぞれ 1 個ずつの  $\pi$  電子が存在しています。これらの炭素原子は  $\sigma$  結合で結ばれて近接していますから、直交軸上の  $\pi$  電子の側面が重なり合い 3 つの  $\sigma$  結合の上に互いに相互作用する 2 つの  $\pi$  結合が形作られます。ここで、4 個の炭素原子の間に  $\pi$  結合が拡がり相互作用することにより、1,3-ブタジエンの場合には総結合エネルギーが 5kcal/mol ほど大きくなります。このように 2 つの隣り合った炭素=炭素二重結合の  $\pi$  結合が相互作用することを共鳴といい、その共鳴により  $\pi$  結合が拡がって均一化するとともに増加した結合エネルギーを共鳴エネルギーと呼んでいます。

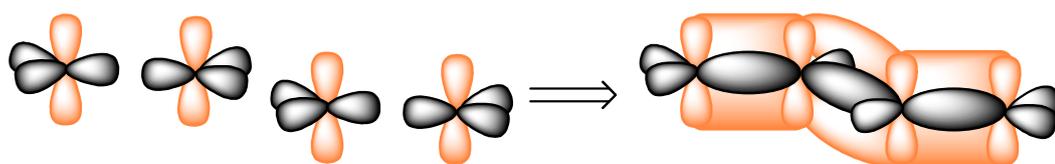


図3-14 4個の  $\pi$  電子が相互作用するブタジエン

分子式が  $C_6H_6$  のベンゼンは 19 世紀に性質が明らかになりましたが、炭素原子の原子価が 4 価であることを考えると反応性の高い多くの二重結合や三重結合を分子の中に含んでいることになりが、その反応性は極めて低く極めて安定な物質です。Kekulé は 3 本の二重結合と単結合が交互に 6 角形に結ばれ共役した構造を考えました。表 3-4 に掲げたブタジエンの共鳴エネルギーはわずかに 5 kcal/mol に過ぎませんが、6 本の  $\sigma$  結合の 6 角形の構造上に 3 本の  $\pi$  結合が共役したベンゼンではその共鳴エネルギーが 36 kcal/mol と見積もられ、ベンゼンが図 3-15 のように平面正 6 角形をしていることも明らかになりました。このこと

からベンゼン環は正六角形の6本の $\sigma$ 結合上に3本の $\pi$ 結合は拡がり、直交軸上の $\pi$ 電子は自由に移動でき、大きな共鳴エネルギーを持って安定化します。そのため、結合エネルギーの小さな $\pi$ 結合を多く持っているにもかかわらず、極めて反応性が低く安定な性質を

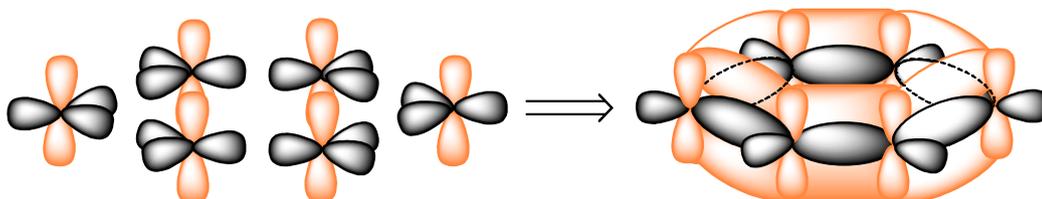


図3-15 平面正六角形のベンゼン環

示しています。

化学を研究する先人たちがこのようなベンゼン環を分子の中に含む物質に対して芳香族化合物 (Aromatic Compounds) と命名しましたが、その名の由来となった芳香を持つ主な物質を図 3-11 に赤色の化学構造式で掲げました。これらの物質の多くは、材木の成分の約 25% を占めるリグニンやお茶の味を決めるタンニンやポリフェノールなど、フェニルピルビン酸と 4-ヒドロキシフェニルピルビン酸を前駆物質として生物により生産されたリグノイドあるいはフェニルプロパノイドと呼ばれる物質群に属しています。このフェニルプロパノイドは図 3-7 に示したブドウ糖の解糖分解反応の過程で生成するピルビン酸から、植物の中で進行する反応経路で図 3-16 に示すように生産されるシキミ酸が鍵化合物になっていると考えられています。ピルビン酸とエリトロースがリン酸の働きで反応し、さら

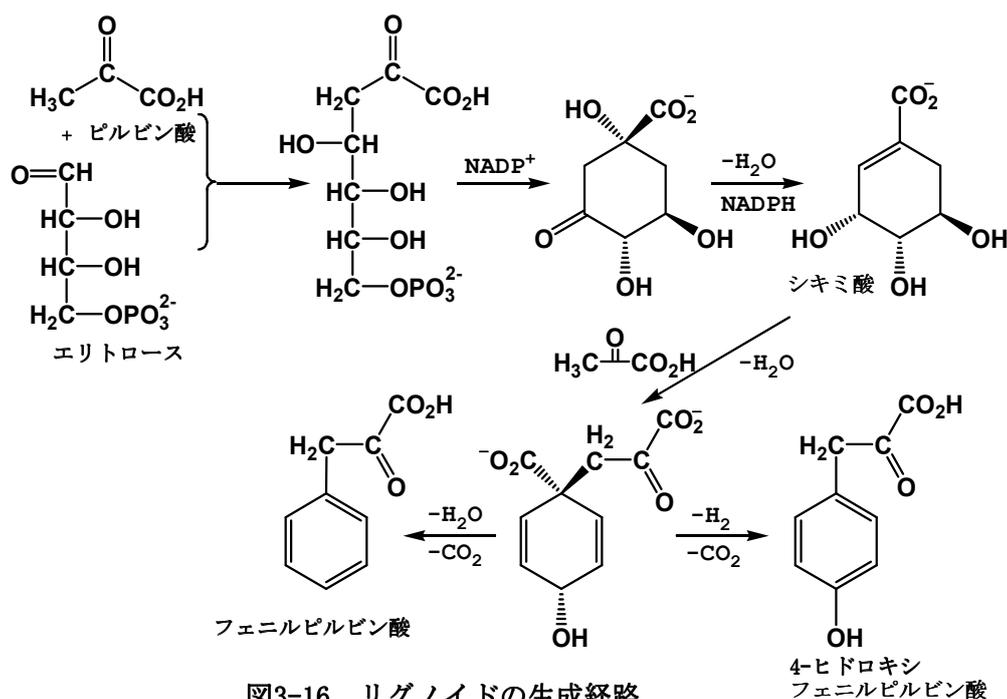


図3-16 リグノイドの生成経路

に酸化と脱水と還元反応によりシキミ酸に変化します。この鍵化合物のシキミ酸は炭素数6の環状炭化水素に3つの水酸基が結合した構造を持っていますから、脱水することにより3本の二重結合と単結合が交互に6角形に結ばれ共役したベンゼン環を容易に与えると思われまふ。植物の中ではシキミ酸がピルビン酸と結合し、脱水と脱炭酸の反応を経て分子内にベンゼン環を有するフェニルピルビン酸を生成すると考えられています。また、脱水素酵素の働きで酸化と脱水と脱炭酸の反応を経て4-ヒドロキシフェニルピルビン酸も生成します。

この2種のフェニルピルビン酸は酵素の働きでグルタミン酸とアミン交換反応をし、生物にとって必須のアミノ酸のフェニルアラニンとチロシンにそれぞれ変化します。東洋の漢方薬や西洋の香草として広く用いられてきたシナモンやクローブやクミンやアニスなどにはシナムアルデヒドやアネトールやアニス酸やオイゲノールなどの芳香を発する物質が含まれていますが、これらも2種のフェニルピルビン酸が酵素の働きで還元や脱水やメチル化などの多くの化学変化を経て生成したものと考えられています。アイスクリームやプリン等の匂い付けに用いられているバニラの匂い成分は発酵により微生物がバニラ豆に含まれるフェニルプロパノイドを酸化分解して生成するバニリンと呼ばれる物質です。20世紀以降の化学的知見の蓄積により、ベンゼン自体はあまり強い匂いを持っていませんし、芳しい香りを持つ芳香族化合物も多く知られていますが、無臭の芳香族化合物や臭い匂いを持つ芳香族化合物も多く知られています。このように芳香族化合物という物質群と匂いとの間には直接的な相関関係は見出されていません。名が体を表すわけではないようです。

## 香ばしい香りは最も不愉快な匂い物質

胡麻は胡麻科の植物の種子ですから発芽に必要な糖分や蛋白質や脂質を多く含んでいます。この胡麻の脂質はオレイン酸とリノール酸のグリセリンエステルで主に構成されていますから、胡麻の種子を圧搾して絞ると室温では液状のごま油が容易に得られます。そのため日本ばかりでなく中国やインドやアフリカなど広く世界中で古くから食用油として用いられてきました。生の胡麻の種子を絞ると胡麻に含まれる糖分や蛋白質が若干混入しますから、太白油と呼ばれる香りの少ない甘味や旨味に富んだ無色のごま油が得られます。

ブドウ糖とアミノ酸を含む物質を加熱すると複雑な熱分解反応が進行して二酸化炭素を発生しながら褐色に変色してゆくとともに種々の分解物の生成することを Maillard (メイラード) が 1912 年に報告しています。油脂成分のほかに胡麻の種子の中にはブドウ糖などの糖分と蛋白質が含まれていますから、胡麻を煎ると種子の中でこのメイラード反応が進行して多少褐色に変色しながら香ばしい香りの煎り胡麻になります。胡麻を高温で長時間煎ればメイラード反応がさらに進み、濃い褐色の深煎りの煎り胡麻になりますし、低温で短時間煎った時には煎り方が浅くなります。この煎り胡麻を絞ってごま油を製造しますと、太白油に含まれている甘味や旨味の成分は減ってしまふますが、代わりにメイラード反応により分解生成物として匂い成分が加わりますから香ばしい香りを持つ褐色のごま油にな

ります。当然、胡麻の煎り方によりメイラード反応の進行度合いが異なりますから、胡麻を煎ることにより生ずる匂い成分の量も変化します。深煎りした煎り胡麻を絞って得られるごま油は色が濃く香りの高いものになります。

味の素食品総合研究所中田雄二博士や九州大学農学部箴島豊教授などが多くの市販されているごま油の匂い成分をガスクロマトグラフィーで分析した結果を報告していますので表 3-5 に掲載させていただきました。胡麻の煎り方が個々のごま油の製造過程で異なりますから、それぞれに含まれるメイラード生成物の割合が異なり、色と香りの少ないものも濃いものも市販されています。胡麻に本来含まれる成分は煎り方にあまり依存しませんが、メイラード反応により生成する成分はそれぞれの胡麻の煎り方により成分比が大きく変化しますから、分析値には大きなばらつきが生まれます。そのため、多くの市販品の分析値の平均値とその値のばらつきを表す変動係数が掲げましたが、大きな変動係数は水色の数字で特記しました。また、一般に物質の蒸気圧とその物質のガスクロマトグラフィーの保持時間の間には深い関係がありますから、表 3-5 においても保持時間の小さい順に番号

表 3-5 ごま油の匂い物質の成分比

物質名	番号	平均値	変動係数	物質名	番号	平均値	変動係数
エタノール	1	2.61	119.9	ノネナール	19	0.36	53.2
ペンタナール	2	1.14	85.7	イソプロペニルピラジン	20	0.54	37.4
ヘキサナール	3	1.99	57.7	メチルフルフラール	21	1.08	53.2
ヘプタナール	4	0.09	31.6	プロピルピラジン	22	0.38	58.8
ペンチルフラン	5	0.29	40.7	トリメチルシクロペンテノン	23	0.40	66.3
メチルピラジン	6	6.91	51.7	アセチルピラジン	24	0.71	53.3
ジメチルチアゾール	7	0.35	33.7	酢酸ピリジン	25	0.17	33.5
ジメチルピラジン	8	6.86	17.1	アセトフェノン	26	0.76	49.7
ジメチルピラジン	9	2.71	37.9	フルフリルアルコール	27	1.73	53.0
エチルピラジン	10	1.47	24.7	メチルフラニルプロパノン	28	0.15	34.0
ジメチルピラジン	11	1.52	20.6	チオフェンアルデヒド	29	0.35	48.1
エチルメチルピラジン	12	1.59	26.7	プロピルメチルチアゾール	30	0.83	48.6
エチルメチルピラジン	13	1.58	27.6	デカジエナール	31	0.16	38.7
トリメチルピラジン	14	3.37	15.9	デカジエナール	32	0.84	63.9
エチルジメチルピラジン	15	2.97	26.2	グアイアコール	33	2.67	61.2
エチルジメチルピラジン	16	0.89	26.4	ジメチルアセトフェノン	34	3.97	54.5
エテニルメチルピラジン	17	0.46	39.0	ドデカノール	35	0.23	61.7
ベンズアルデヒド	18	2.21	44.8	ピロールアルデヒド	36	0.72	44.7

を付けて並べました。この表でペンタナールやヘキサナールなどのアルデヒド類が目につきますが、これらは胡麻の油脂成分を構成するオレイン酸とリノール酸が熱分解して生成したと考えられます。また、ベンゼン環を含む芳香族化合物は表 3-5 で赤色に塗り分けました。

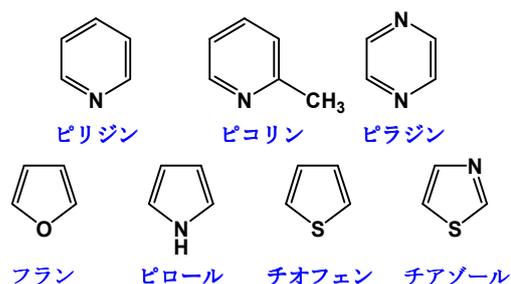


図3-17 種々の芳香族複素環化合物

図 3-17 に掲げたようにベンゼンの炭素原子と水素原子が窒素原子や酸素原子や硫黄原子で置き換わったピリジンやピラジンやフランやピロールやチオフェンやチアゾールを部分構造に持つ化合物を芳香族複素環化合物と総称しています。表 3-5 で紫色に塗り分けた物質はいずれもこのような芳香族複素環化合物で、ピラジンの母核に種々の炭化水素鎖が結合した多くのピラジン類が短い保持時間でクロマトグラフィーにより検出されています。

お茶の知識が中国から輸入されていなかった平安時代から、深く煎り上げた大麦をお湯で煮だした麦茶が飲まれていたようで、江戸時代でもお茶が高価であったために庶民の間では大いに馴染まれていたようです。この大麦も胡麻と同じように種子ですから、発芽に必要な糖分や蛋白質や脂質を多く含んでいます。大麦を煎りますと、含まれているブドウ糖などの糖分と蛋白質は種子の中でメイラード反応により多少褐色に変色しながら香ばしい香りに煎りあがります。しかし、胡麻と大麦では本来含まれる糖分や蛋白質や脂質の成分が違いますからメイラード反応の生成物も異なり、麦茶はごま油とは違った香りになります。

コーヒー豆は大きくアラビカとロブスタとリベリカの 3 種に分類されるアフリカ原産のコーヒーノキの種子で、コーヒーの味が大きく影響するクロロゲン酸やカフェインのほかに発芽に必要な糖分や蛋白質や脂質を多く含んでいます。このコーヒー豆を高温で焙煎

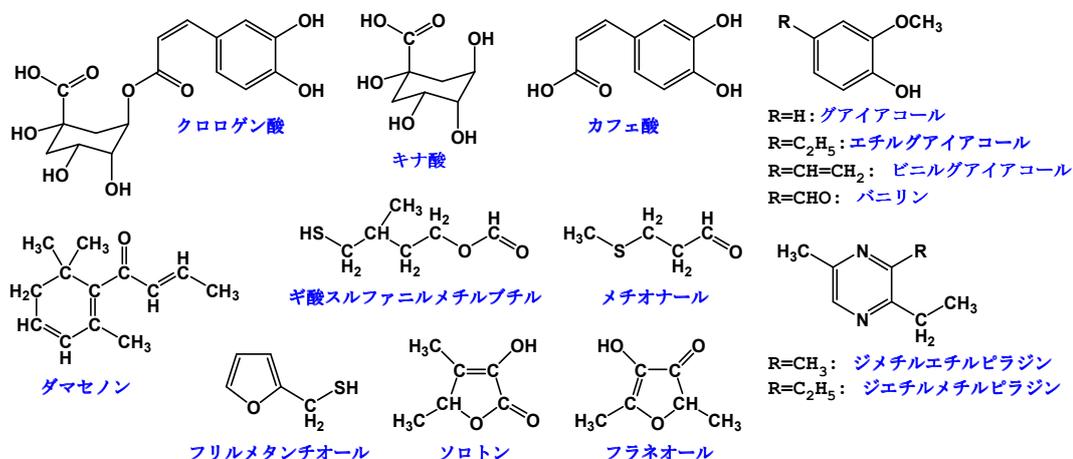


図3-18 コーヒーの香り成分

してもカフェインはあまり変性しませんが、クロロゲン酸は図 3-18 に示すキナ酸とカフェ酸に分解しますから苦味や酸味が強くなります。さらに高温で焙煎しますとメイラード反応が進行して、含まれる糖分と蛋白質がコーヒー独特の匂い成分に分解します。焙煎によるこれらの分解生成物はコーヒーメラノイジンと総称され、コーヒーの香りのもとになる揮発性成分としては約 900 種類の化合物が調べられています。中でもダマセノン、ギ酸スルファニルメチルブチル、メチオナール、フリルメタンチオール、フラネオール、ソトロロン、グアイアコール、ビニルグアイアコール、エチルグアイアコール、バニリン、ジメチルエチルピラジン、ジエチルメチルピラジンなどの図 3-18 に構造を示した成分がコーヒーの香りを大きく特徴づけています。

クロロゲン酸が焙煎によりキナ酸とカフェ酸に分解し酸味と苦味が増しますから、浅煎りで焙煎したコーヒーと深煎りで焙煎したコーヒーでは味が異なります。その上、煎り方によりメイラード反応の進行が異なりますから、匂い成分の生成する量も異なり、深煎りで焙煎したほうが強い香りを立てると思われます。コーヒー豆の種類ばかりでなく焙煎の仕方がコーヒーの味と香りを決めていますから、味も香りも強いコーヒーが好まれることもあります。味も香りも優しいコーヒーが飲みたくなる時もありますから、コーヒーには優劣がありません。

太平洋戦争後に日本中が貧乏になり食べることに事欠いた時代に、コーヒー愛好家たちは大豆を黒くなるまで深煎りしてコーヒー豆の代用品にしました。大豆は糖分と蛋白質を多く含んでいますから、焙煎することによりメイラード反応が進行してコーヒーと類似の色と香りを生み出しますが、クロロゲン酸もカフェインも含んでいませんからコーヒーの代用品としては満足なものではなかったようです。

ご飯を固めたおにぎりに醤油を塗って炭火の上で焼けばお米のでんぷんと醤油に多く含まれるアミノ酸が高温に加熱されますから、メイラード反応が進行して匂い成分が生成して香ばしい焼きおにぎりになります。柔らか目に炊いたご飯を潰して串や細板に塗り固め、甘めに味付けした味噌や醤油を塗りながら焼くと御幣のようになりますので御幣餅と呼ばれる中部地方の郷土料理になります。この御幣餅はご飯のでんぷんと味噌や醤油のアミノ酸を高温で加熱しますから、焼きおにぎりと同じようにメイラード反応が進行して褐色に変色するとともに分解生成物により香ばしい香りを持った食べ物になります。札幌名物の焼きトウモロコシや草加せんべいや磯辺巻きの餅などはこのようなメイラード反応を利用した料理法により味と香りが付けられています。さらに味醂や砂糖を加えた甘辛の醤油を塗って焼く時にもメイラード反応が進行しますから、鰻の蒲焼や焼き鶏や魚の照り焼きは香ばしい香りをもたらします。鰻屋も焼き鶏屋もこのメイラード反応で生成する香ばしい匂いの煙を通行人に向けて吹きだして客寄せをしています。

ピリジンは図 3-17 に示すようにベンゼンの炭素原子と水素原子が窒素原子で置き換えられた芳香族複素環化合物で、ピコリンはそのメチル置換体です。これら 2 種の芳香族複素環化合物は著者が長い年月にわたり取り扱ってきた 2000 種類以上の化学薬品の中で最

も不愉快な吐き気を催す匂いを持ち、永遠に馴染むことのできない物質です。胡麻やコーヒーの焙煎によるメイラード反応で生成するピラジンとメチルピラジンはこのピリジンとピコリンの炭素原子と水素原子がそれぞれ窒素原子で置き換わった構造を持っており、ピリジンとピラジンおよびピコリンとメチルピラジンはそれぞれ互いに非常に近い沸点を持っています。ピラジン単体はピリジンと非常に類似した不愉快な匂いを持っていますが、種々の炭化水素鎖が結合した多くのピラジン類が少量ずつ混合した場合にはごま油やコーヒーの独特の香ばしい香りに感じられるようです。

## 宗教と結びついた香り

フェロモンは動物が体外に分泌し、その匂いにより他の同種の動物に一定の行動や発育の変化を促し、他の種類の動物に特異的な行動を触発させる生理活性物質です。また、多くの微生物は糖質や蛋白質を分解して生命活動を維持していますが、蛋白質の分解過程では脱炭酸を伴った脱アミン反応による脂肪酸への変化と、カルボン酸部分の脱炭酸によるアミン類への変化が主に起こります。糖類やでんぷんの酸敗や蛋白質の脱炭酸と脱アミンによるアミノ酸から脂肪酸への変化により酢酸や乳酸やブタン酸などの特異な匂いを持つ物質を生産しますし、蛋白質の脱炭酸反応により生臭みを持つアミン類が生産されます。このように人間はフェロモンや汗や糞尿など種々の匂いを持つ物質を分泌し排泄しますが、そのほかに食べ物の腐敗などによる特有の匂いを持つ物質にも取り囲まれています。人間は個々に遺伝的要素も気候風土も生活習慣も異なりますから、個人としても、家族としても、民族や人種としてもそれぞれ固有の匂いを持っています。

鼻はこれらの種々の物質が鼻孔から吸い込まれ、鼻の粘膜に接触して検出することにより種々の情報を得ていますが、空気中にわずかに含まれる気体の分子や非常に細かい粉末の情報を整理して、その発生源となる物質の所在や性質を推測します。睡眠中でも呼吸とともに空気中に含まれる物質と接触して情報の収集を続けますから、嗅覚は不意に起こる状況の変化の情報を的確に捉える傾向があります。次に起こるかもしれない不意の状況の変化に備えて、嗅覚は常に全く匂いのない状態を保つように、周囲に漂うすべての匂いに馴染みます。そのため個人の体臭ばかりでなく、同じ家族や同じ民族や人種の匂いは好ましく馴染み、ほとんど感じなくなります。反対に生存競争において敵対したり危害を加える相手の匂いには馴染めずに忌み嫌います。

節分には「福は内、鬼は外」と叫んで豆を撒きますが、福や天使や御霊や正気は日常生活に必要で有益を齎すものと歓迎され、鬼や悪魔や怨霊や邪気は危険や害毒を齎すものと忌み嫌われ特有の臭みを持っていると考えられてきました。臭みのもととなる脂肪酸やアミン類は水に比較的好く溶けますから、水で身体を清めて福や天使や御霊や正気を歓迎します。また、分泌物の分解を抑え、良い匂いを漂わせると鬼や悪魔や怨霊や邪気を追い払うことができると考えられていました。

インドの仏教では香を焚くと不浄を払い、心識を清浄にするとされ、花や灯明を仏前に

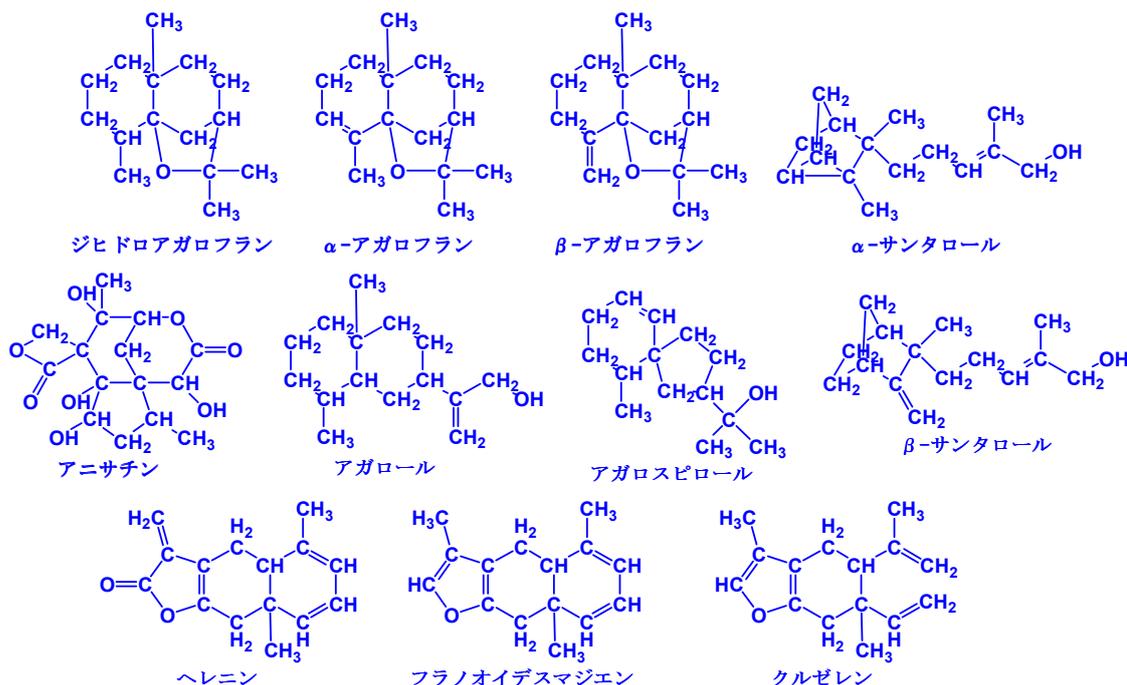


図3-19 香木中の香り成分のセスキテルペン

供するとともに仏前で香を焚くことを供養の基本としています。日本の仏教寺院でも水屋あるいは手水舎で手を清め、護摩や抹香を焚いて焼香し、よい匂いを立ち込めて邪気を追い払います。彼岸の墓参りには手桶から墓に水をかけて清め、花を供え、線香を焚いて先祖の霊を祭ります。信仰深い人は毎日仏壇に陰膳を供え線香に火を点けて祈ります。キリスト教の中で福音派では焼香をしてはならないとしています。カトリック協会では聖なる水によって清められるように灌水し、祈りが香のけむりのように受け入れられるように献香します。このように、分泌物や排泄物の分解を抑え、良い匂いを漂わせて臭いを紛らわせる物質が鬼や悪魔や怨霊や邪気を追い払うという自然発生的な考えは多くの宗教儀式に今も残っています。

宗教儀式には世界的に古くから沈香と白檀の2種類の香木が主に用いられてきました。沈丁花科に属する沈香木という植物は風や害虫などにより傷ついたときに、絆創膏のように樹脂を分泌して自衛的にその傷口を覆います。その樹脂状の物質には図3-19に示すようなアガロールやアガロフランやアガロスピロールやジヒドロアガロフランなどの非常に芳しい香りを持つセスキテルペンが含まれています。しかしこれらの香り成分含量の割合が産地により多少異なりますから、インドシナ半島産のものは甘い香りで、インドネシア産のものは苦みのある香りに感じられるそうです。当然、この樹脂状物質を多く含むものは良い香りを多量に発しますが、この物質の比重が大きいため水に沈みますから沈香と呼ばれ珍重されてきました。正倉院に収められている国宝の蘭奢待は特に樹脂状物質を多く含む非常に比重の大きな沈香で、織田信長など非常に限られた権力者だけがその香りを楽しみました。

さらに香木や香草にも多くの種類がありますし、同じ香木でも産地によって甘い香りからツンとするような香りまで種々ありますから、その場の雰囲気にも最も相応しい香りを調合する遊びやその香木や香草の種類を言い当てる遊びが香道として上流社会に生まれました。さらに、究極まで文化が凝縮した茶道では、炭点前の時に用いる炭の中や香炉で香木を焚き、芳しい香りを燻らせて茶席を清めるように発展しました。

白檀は中国では梅檀と呼ばれインドやインドネシアやオーストラリアに分布する熱帯性の常緑樹で、「梅檀は双葉より芳し」と格言にもあるように爽やかな甘い香りを持っています。その香りの成分は図 3-19 に示すように  $\alpha$ -および  $\beta$ -サンタロールと呼ばれるセスキテルペンで精油成分



図3-20 梅檀の花と実

に含まれています。因みに図 3-20 に示す花と実をつける大木を日本では梅檀と呼んでいるようですが、花がかすかに香る程度で白檀とは全く異なる植物のようです。

中東に生まれたキリスト教では沈香のほかに、乳香と没薬が香料として用いられています。北部アフリカから中東の地域に棲息する植物の乳香樹や没薬樹に傷を付け滲み出てくる樹液は匂いを持っていませんが、その樹液を集めて空気に晒して固化させた乳香にはフェランドレンやリモネンやピネンやサビネンやチモールなど種々のモノテルペンが含まれていますから、桧の香りのようなほのかに果物の甘い香りと酸味のある奥深い神秘的な爽やかな香りを持っています。没薬には図 3-19 に示すようなフラノオイデスマジエンとクルゼレンなどのセスキテルペンが香り成分として含まれており、近年男性用香水にも使用されています。

このように沈香と白檀が香木として古来珍重されてきましたが、沈香木は絶滅のおそれのある野生動植物の種の国際取引に関するワシントン条約で希少品種に指定されており、白檀は栽培が困難なために主生産地のインド政府が伐採や輸出の制限をしていますから、極めて入手が困難になっています。そのために近年では比較的類似の香りを持つクローブ（和名は丁子）やシキミが広く用いられています。クローブは前節で掲げたように芳香族の物質リグノイドのオイゲノールを含んでいます。シキミは日本や中国に分布する常緑樹で、古くから仏教寺院で仏に供されていました。関西地方ではこの習慣が未だに残っており葬式の折に主にシキミを飾りますが、関東地方では葬式の折に生花や花輪を飾るようになっています。このように仏事に縁の深いシキミには香り成分として図 3-18 に示すアニサチンが含まれていますが、このアニサチンは毒性を持つセスキテルペンですからこの果実を食べて死亡した例が報告されています。

これらのセスキテルペンやリグノイドなどの香りの成分は比較的分子量が大きく、蒸

気圧が小さいために室温ではほとんど無臭ですが、加熱すると芳しい香りを発します。そのため、細かく細粒状に刻み抹香として焼香や献香に用いられてきました。また、微細な粉末にして糊の働きをするタブの木の樹皮の粉末とよく練り合わせて、細い棒状に固めた線香にして仏事に用いら

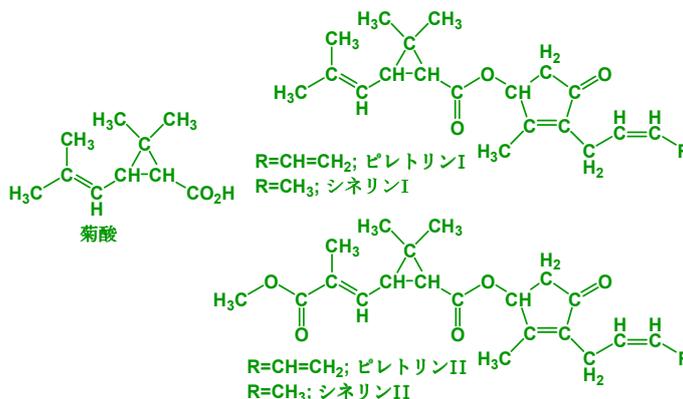


図3-21 除虫菊の香り成分

れています。彼岸の墓参りでは風などで1本の線香では消えてしまうために、多くの線香を束にして点火して先祖の霊を祭ります。インドや中国では渦巻き状に成型した渦巻線香や竹ひごに練りつけて固めた竹ひご線香なども用いられています。

シロバナムシヨケギクは除虫菊とも呼ばれる地中海原産のキク科の多年草で、ピレステロイドと呼ばれる殺虫効果を持つ一群の成分を胚芽部分に持っています。明治維新後に導入された除虫菊を乾燥し粉末にして線香を作る技術で蚊取り線香を完成しました。ピレステロイドはモノテルペンの一種の菊酸のエステルで、除虫菊には図 3-21 に示すような2種のピレトリンと2種のシネリンが含まれています。このピレトリンとシネリンは昆虫に対する生理活性の効果と比較して哺乳類や鳥類に対する効果が弱いために、人間や家畜用の防虫殺虫剤としての適性を持っていますが、光や空気による酸化により短時間に活性を失う欠点を持っています。そのために種々の菊酸エステルが人工的に合成され、効果が持続する殺虫剤に改良され、蚊取り線香ばかりでなく防虫殺虫スプレーや防虫薫蒸剤や農薬に利用されています。

### 猫が恍惚となるマタタビ

日常生活が続いていますと好ましい香りや鼻を摘まみたくなる臭みなど多くの匂いが漂ってきます。パン屋さんに入れば、糖類が発酵してわずかに副生するアルコールの匂いが焼きたてのパンを想像させますし、ケーキ屋さんではバニラの匂いも混ざって甘い気持ちになります。焼き鶏屋さんや鰻屋さんを通るときには、醤油が焦げる匂いとともには鶏や鰻の蛋白質や油が高温で分解して発生する脂肪酸やアミン類が食欲を呼び起こします。さらに、焼肉屋さんでは蛋白質や油が高温で分解するときの匂いにニンニクの匂いまで加わります。嗅覚で得られる情報は食べ物を連想させて、幸せにしてくれます。このように匂いは食欲を刺激するばかりでなく気持ちを高揚させたり鎮めたりする多くの精神的な作用をしますから、円やかな香りを用いたアロマセラピーが種々の精神的な歪をもたらす現代の忙しい生活にもてはやされています。

人間だけでなく多くの動物にとってもある種の匂いは精神的な高揚や沈静をもたらします。猫や虎やライオンなどの猫族の動物はマタタビを食べると精神が高揚するために、その匂いを非常に好むことが知られています。マタタビは日本の各地の山林に生育する落葉蔓性植物で夏の終わりに図 3-22 に掲げた写真のような小指の先ほどの大きさの実を付けますが、この実に含まれるネペタラクトン（別名マタタビラクトン）やジヒドロネペタラクトンやアクチニジンなどの成分に猫は恍惚となります。著者もマタタビの実の塩漬けを食べたことがあります、塩漬けのためか多少苦みを感じましたがあまり強い匂いもなく、猫族のような恍惚感を味わうこともできませんでした。昔から「猫にマタタビ」という言葉が生まれるほどに、マタタビは猫を特異的に恍惚とさせる効果を持っているようです。



図3-22 マタタビの実

これらの成分はいずれもゲラニルピロリン酸から図 3-23 に示すようにイリドジアルを中間物質とした経路で生合成されるイリドイドと呼ばれる一連のモノテルペン類で、このイリドイドは杜仲やリンドウやセンブリなどの多くの漢方薬にも含まれ、神経を鎮静する効果や抗腫瘍や抗炎症などの多くの生理活性を示します。

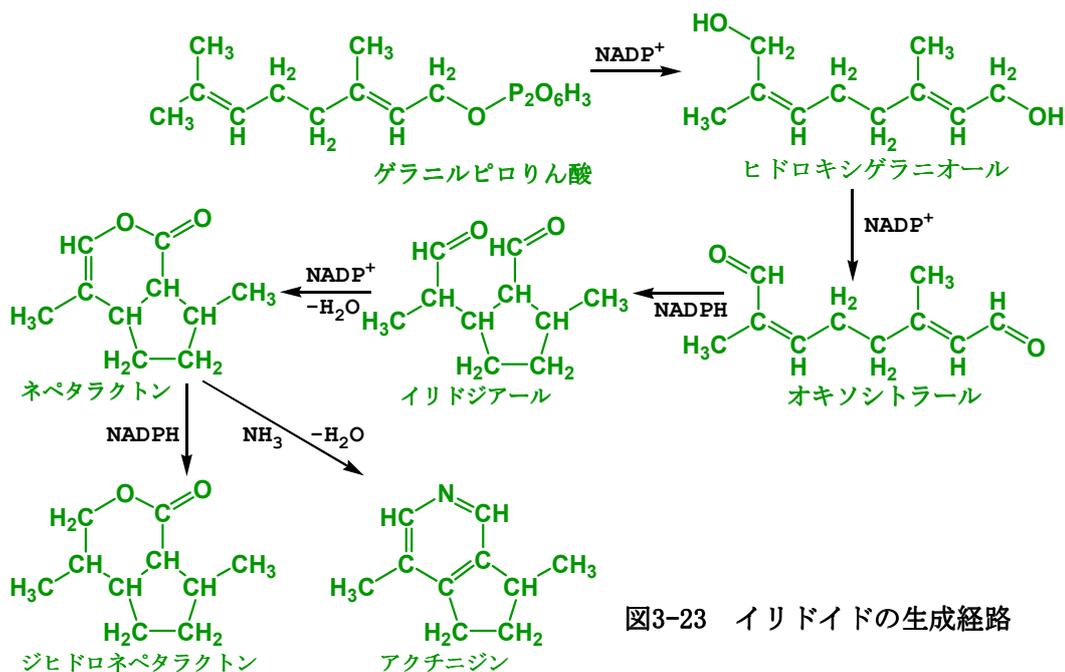


図3-23 イリドイドの生成経路

## 妖しい香りの麝香

フェロモンは動物が体外に分泌し、その匂いにより他の同種の動物に一定の発育の変化を促し、特異的な行動を触発させる生理活性物質です。特に配偶者を探して交尾するような行動を触発する性フェロモンは異性に対して好ましい香りになります。「猫にマタタビ」のように、フェロモン以外にも動物を特異的に魅了したり忌避したりする効果を持っている匂いの物質もあります。

良い匂いが鬼や悪魔や怨霊や邪気を追い払うという自然発生的な考え方から、時間的にも経済的にも余裕のある上流社会では、香木を加熱燻蒸して室内や衣服や身体に芳しい香りの成分を染み込ませる習慣を生み出しましたが、生活に迫られる一般庶民には真似のできないことでした。このような種々の香りの成分はアルコール類に良く溶けますから、香りの成分をエタノールで抽出して香水を作る技術がその後に開発されました。香水は永年にわたり香りを貯蔵することができ、容易に衣服や身体に香りの成分を染み込ませることができ、香りを楽しむこの上流社会の習慣が広く一般社会に拡大伝搬してゆきました。生活に密接に関係するようになった香水には、その使用する状況に応じて数種に分類されています。匂いは精神的にも多くの作用をしますから、アロマセラピーでは気持ちを落ち着ける働きを持つ花や木など植物に由来する匂いの香水を用いています。

抹香鯨は体長が 20m にもおよぶ大型の鯨で全世界の海に棲息していますが、主食とするタコやイカの体内の消化し難いものの固まった結石が龍涎香として排泄されます。また、毛皮として珍重されてきたビーバーも性フェロモンとして海狸香と呼ばれる匂いの物質を分泌します。同じようにヒマラヤからシベリアの山林地帯に住む雄の麝香鹿は麝香と呼ばれる匂いの物質を、アフリカに生息する麝香猫は靈猫香と呼ばれる匂いの物質を性フェロモンとして分泌します。さらに、全ての生物に含まれるトリプトファンと呼ばれるアミノ酸の分解生成物のスカトールはイタチやスカンクが自衛のためにする最後っ屁に用いられ、空気中に大量に含まれているときには鼻を掴みたくなるような臭みの物質です。

龍涎香には主な匂いの素になる成分としてアンブレインと呼ばれるアルコール類が含まれていますが、図 3-24 に示すように炭素数 3 原子の炭素鎖を挿んで側鎖にメチル基を持つ基本骨格の一連の化合物群ですから、ゲラニルピロリン酸が様々な位置における酸化、還元、環化、脱水などの化学変化を経て生物体内に生合成された炭素数 30 原子からなるトリテルペン類です。このアンブレインは太陽光や酸素の影響を受けて酸化されて、モノテルペンやセスキテルペンと類似の構造を持つ芳しい匂いの物質に分解します。また、海狸香の主な匂い成分は図 3-24 に示すようなカストラミンと呼ばれる一種のセスキテルペンですが、そのほかに燻製などの独特の匂いを持つ芳香族物質のグアイアコールやクレオソール (4-メチルグアイアコール) など多くの成分が含まれています。

麝香の匂い成分はムスコンと呼ばれる図 3-24 に示すような 15 個の炭素原子の鎖で構成される環状の構造をしていますし、靈猫香の匂い成分のシベトンも 17 個の炭素原子の鎖で

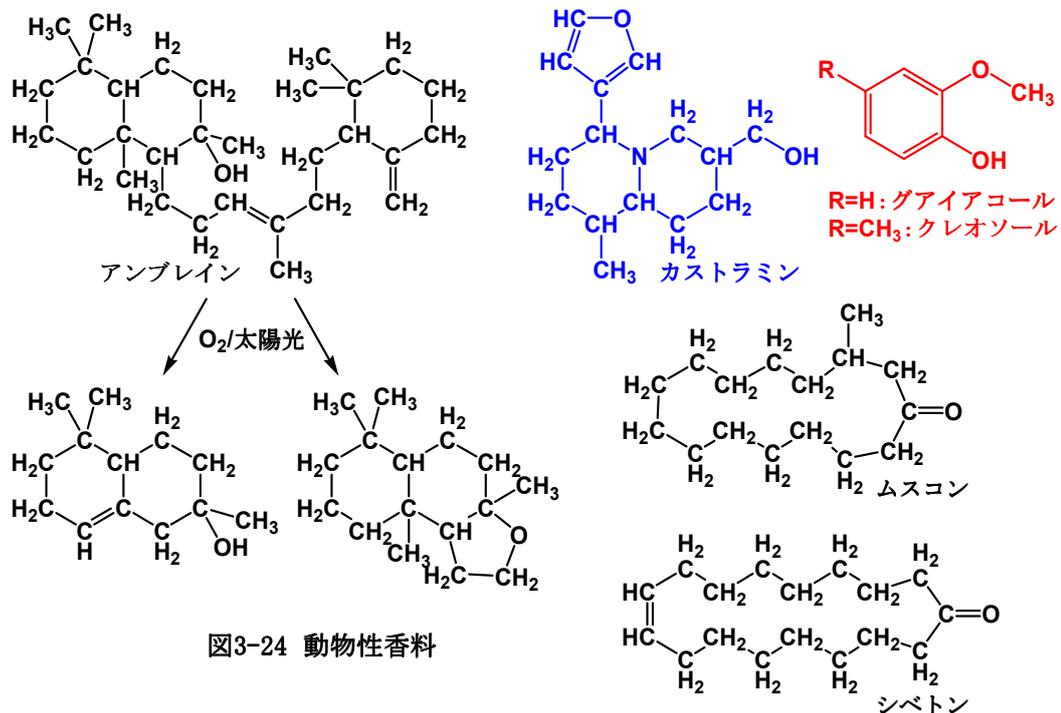


図3-24 動物性香料

構成される環状の構造をしています。このように多くの原子で構成される環状の構造を持つ化合物を大環状化合物と呼んでいますが、特に炭素=酸素二重結合を含む大環状化合物は芳しい香りを持つ性フェロモンとしての生理活性を示します。たとえば、炭素=酸素二重結合の炭素原子を含め、シクロペンタデカノンやシクロヘキサデカノンなどの炭素数 13~17 個の大環状化合物はムスコンと極めて類似の香りを持っています。さらに、ヒドロキシペンタデカン酸やヒドロキシシクロヘキサデカン酸がエステル結合で環化したシクロペンタデカノリドやシクロヘキサデカノリドのように構成原子数が 13~17 個の大環状エステル類も類似した極めて芳しい香りを持っています。因みに、このような大環状化合物は抗菌作用や抗腫瘍作用など強い生理活性も示しますから、抗生物質の エリスロマイシンや抗真菌剤のアムホテリシンや免疫抑制剤のタクロリムスなどが医薬として実用に供されています。

これらの麝香や霊猫香や海狸香などは性フェロモンですから異性のそれぞれ麝香鹿や麝香猫やビーバーにとっては配偶者を探して交尾するような行動を触発する好ましい香りですが、人間にとっても配偶者を探して恋愛行動を触発する妖しく好ましい香りと感じられます。動物の本能が退化してしまっている人間にとっても性フェロモンの働きをしますから、古くから麝香や霊猫香や海狸香などの動物の性フェロモンは上流社会で媚薬として珍重されてきました。さらに香水の文化の発展とともに、甘く暖かみのある香りが強く性的な魅力を感じさせるアニマリック香水にも、これらの動物の性フェロモンや龍涎香やスカトールなどの匂い物質が 100 倍~1000 倍に希釈して用いられるようになってきました。

このように動物由来の匂い成分は珍重されるとともに広く一般社会に普及してゆき、全

世界の年間の需要は約 10000t にも拡大していますから、麝香鹿も麝香猫も飼育が困難なために乱獲されました。また、龍涎香は広い海上に浮遊しているものを拾い集めていましたが、蠟燭用の油脂として大量に消費される鯨油とともに抹香鯨の体内からも龍涎香を得ることができるために、19 世紀以降に盛んに捕鯨が行われました。結果として、麝香鹿も麝香猫も抹香鯨も個体数が激減してしまい、「絶滅の恐れのある野生動植物の種の国際取引に関する条約」(ワシントン条約)や国際捕鯨取締条約により、捕獲や商取引が禁止や規制をされるようになりました。そこで動物性の香料の価格が高騰し入手困難になりましたので、これらの香り成分の人工的な合成が多く化学者によって研究されました。

一般に、調製したい化合物を人工的に合成するときには、分子の構造の類似した化合物を原材料にして、構造の一部分を化学変化させる手法が広く用いられてきました。しかし、多くの原子で構成される環状の構造を持つ化合物は自然界にあまり存在しませんから、ムスコンやシベトンなどの大環状化合物を合成するための適当な大環状の原材料を入手することは困難です。そのため基本的には構成原子数の鎖状化合物の頭と尻尾に反応性の高い部分を作り、互いに化学反応により結び合わせて大環状化合物を形成します。この基本構想の段階では大環状化合物は容易に合成可能に思われますが、実際には多くの問題があります。

A 子さんが結ばれてゆく恋愛反応は A 子さんが多くの男性と出会いお付き合いする機会の多いほど起こりやすくなります。2 つの反応点を結び付ける反応はこのような出会いの反応と似ていますから、一方の反応点に対して他方の反応点が接近する確率の高いほど反応が速やかに進行します。大環状化合物の原材料となる鎖状化合物の分子量は 200~300 ですから、その 1mL 中には少なくとも  $10^{21}$  個の分子が存在します。反応性の高い頭の部分の近くには同じ分子の尻尾の部分が必ず 1 個ありますが、同時に別の分子についての尻尾の部分が 1mL 中に  $10^{21}$  個もありますから、一つの分子の頭と尻尾が結ばれて大環状化合物に環化することもあります。別の分子の尻尾が接触して結ばれ、分子の鎖が成長する重合反応が進行することもあります。この大環状化合物に対する重合反応生成物の割合は同じ分子の尻尾に接触する数に対する別の分子の尻尾の接触する数の割合に比例しますから、重合反応が圧倒的に進行し、環化反応はほとんど確認できません。

しかし、溶媒に大環状化合物の原材料を溶かしますと、同じ分子の尻尾の部分は相変わらず頭の部分に近い位置に 1 個ありますが、別の分子についての尻尾の部分は溶媒により薄められて少なくなります。通常の化学反応に用いられる 0.1mol/L の濃度の反応条件で原材料を不活性な溶媒に溶かしますと、別の分子についての尻尾の部分の接触する割合が 1mL 中に  $10^{19}$  個まで減少しますから、重合反応生成物の割合も減少し僅かに大環状化合物が生成の割合が増加します。溶媒の量を増やして稀薄溶液にしますと、重合反応に対する環化反応の割合はさらに増加しますから、大環状化合物を実質的に合成する希釈法と呼ばれる有効な方法となります。

希釈法とは別に、同じ分子の頭と尻尾を強制的に近付けることにより、別の分子の尻尾

に接触する割合を抑えて大環状化合物を合成する方法も開発されています。図 3-25 に示すように脂肪酸ジカルボン酸に金属酸化物を加えますと炭化水素の鎖が強制的に押し曲げられ一つの金属原子に頭と尻尾のジカルボン酸が結合した金属塩を生成します。このようにして頭と尻尾の 2 つのカルボン酸の原子団が接近した状態から、加熱により二酸化炭素の脱離を伴い環化反応が進行してシクロアルカノンが生成します。金属酸化物として酸化カルシウムや酸化バリウムなどを用いた反応では、炭素数が 5~6 個のシクロアルカノンは比

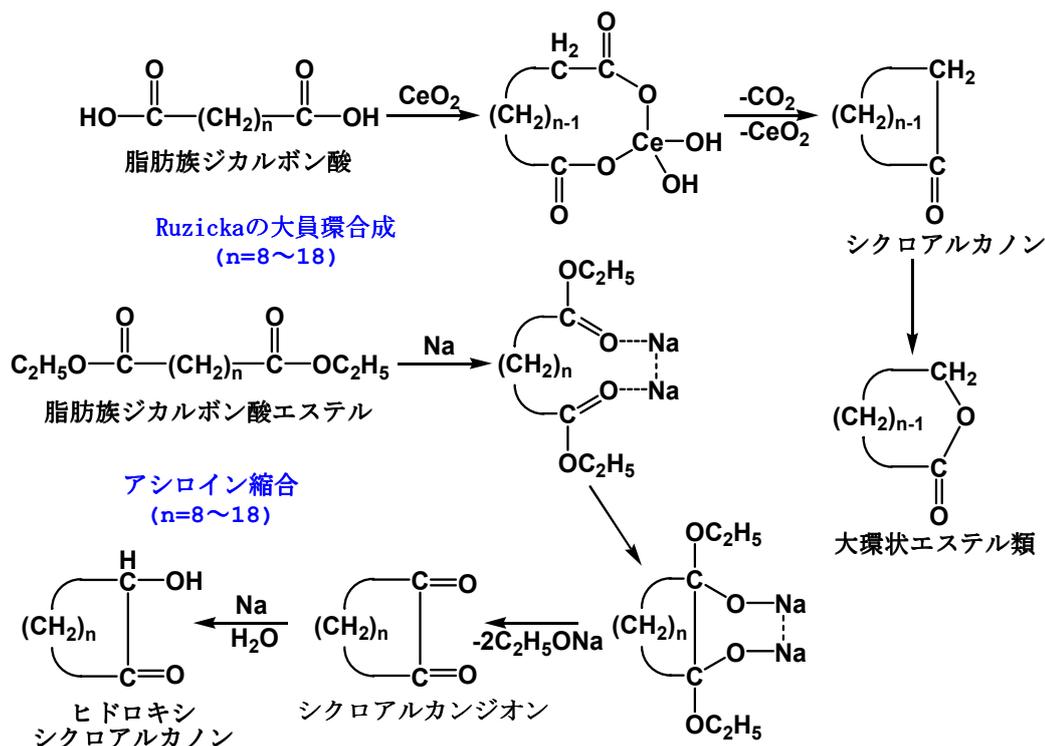


図3-25 大環状化合物の合成法

較的高い収率で生成しますが、炭素数が 13~18 個からなるシクロアルカノンは生成が困難でした。Ruzicka は種々の金属酸化物を触媒とする反応条件を精査し、酸化セリウムや酸化トリウムを用いたときに炭素数が 13~18 個のシクロアルカノンの生成収率を 5%まで向上させました。

図 3-25 に示すように脂肪酸ジカルボン酸エステルを金属ナトリウムの表面で反応させますと、同じように炭化水素の鎖が強制的に押し曲げられてナトリウム金属の表面に頭と尻尾のカルボン酸エステルが吸着した中間の状態から、環化反応が進行して、シクロアルカンジオンが生成します。その後ナトリウム金属による還元が進行してヒドロキシケトン（別名アシロイン）を生成しますので、アシロイン縮合と呼ばれています。Prelog が開発したこの反応はナトリウム金属の表面に脂肪酸ジカルボン酸エステルの吸着する過程から始まりますから、その表面積を大きくするために金属を微粉末にすることにより収率の向上がなされました。さらに微粉末の金属ナトリウムの表面に非常に少量ずつ脂肪酸ジカルボン酸エステルを滴下しながら加える希釈法を併用することにより、大環状化合物の収率

良い合成が可能になりました。

このように多くの研究者の努力により、ムスコンやシベトンなどの入手困難な動物性の匂い物質が合成可能になりましたが、さらに炭素数が 13~18 個のシクロアルカノンなど動物性の香料と類似の香りを持つ人造香料も調製することができるようになりました。男性の鼻を擽るような女性用の香水にはバラなどの花の香りのほかに、性的魅力を強調するこれらの動物性の香り成分とそれに類似する人造香料が含まれています。