

我が家の 食べ物を化学する

Ver1.0.4

鹿島 長次

(2010.1)

目次

1. まえがき	3
男子厨房に入る	3
人間は食物の化学変化で生命を保つ	3
2. 何でも溶かす水.....	6
液状の水の構造	6
液状の水の中での物質の挙動	7
硬水と軟水	10
塩素臭い水道の水	12
さしすせそ	14
旨味は料理の要	17
水と油の仲直り	20
仔牛が飲める牛乳	21
マヨネーズは油と水の混ざり物	22
3. 牛を食べて豚になる.....	25
蛋白質の加水分解とアミノ酸	25
キモトリプシンの化学	28
牛から豚への化学変化	30
牛はじっくり寝かせてから食べる	32
腐ると美味しくなる蛋白質	33
黴のお陰で生活は豊かに	36
蛋白質の鎖の絡み方が性質を決める	38
豆の蛋白質を固める苦汁	39
半熟卵と温泉卵	41
4. 活力の源はブドウ糖.....	44
生命の糧は光で創られる	44
ブドウ糖から二酸化炭素へ	48
銀メッキに使えるブドウ糖	51
ブドウ糖の異性体は 18 種類	54
砂糖とでんぷんとセルロース	56
人工甘味料は砂糖の代用品	59
5. 油は新鮮なうちに.....	62
油脂の水溶性	62
お国柄で名前の違う脂肪酸	64
脂肪酸の原料はブドウ糖	67

油脂の性質に影響する不飽和脂肪酸量	70
魚は脂焼けしないうちに	72
6. 食材を美味しくする微生物	75
お酒はエタノールの水溶液	75
酵母から横領したお酒	76
お酒の味を決める不純物	80
すっきりした味わいの蒸留酒	83
種々の味付けをしたお酒	85
お酢はお酒の失敗作	87
排気ガスで膨らましたパン	88
7. 料理の味を引き立てる香りと色	91
匂いのもとになる物質は揮発性	91
果物やハーブや薬草の香り	92
香り成分とコレステロールは親類の間柄	100
料理にメリハリをつけるテルペン類	103
何故カロチンは黄色	105
ビタミン A 不足は視力の低下に	109
食べ物を美味しく見せる食紅	111
8. 食材を化学して豊かな食生活を	115
索引	118

1. まえがき

男子厨房に入る

私は永年にわたり有機化学、特に合成有機化学の研究をしてきました。種々の薬品を溶媒と共に混ぜて掻き回し、バーナーやヒーターで熱して反応を起こさせてきました。さらに、抽出、ろ過、クロマトグラフィー、蒸留、濃縮などの手法で、反応した混合物から反応生成物を純粋に取り出し、その性質を調べてきました。このような一連の操作は高い精度と再現性を必要としましたが、同時に、頃合を見計らう勘、微妙な変化を見逃さない観察力、臨機の迅速な対応、細かな操作を可能にする器用さなども必要としました。

私は 60 歳を過ぎる頃から家庭の事情により、単身赴任の生活を余儀なくされました。毎日の食事を自分自身で調達しなければならなくなり、必然的に台所に立つことになりました。心ならずも男子が厨房に入ってしまった。お米を研いで炊飯器に仕掛けて置きましたから、野菜を切ってサラダを作り、油と塩と胡椒とお酢を混ぜてフレンチドレッシングとし、フライパンで豚肉を炒めてソースで味を付け、鰹出汁の素を入れた汁に溶き卵を入れて夕食の完成です。帰宅してから鍋釜の洗いまで済ませて、30 分ほどで食卓に付くことができました。化学反応の円滑な進行のために少量の触媒を加えるように、塩を少々加えるだけで料理の味が格段に際立つことも知りました。段取りの取り方、料理の手順、調味料の入れ方、食器の洗い方など化学実験と極めて似ていて、料理が意外に面白いことに気付きました。

63 歳で定年退職し年金生活を始めましたが、暇を持て余すようになりましてから、永年連れ添ったカミさんの指導の下で、台所に立って料理の修行をすることにしました。揚げ物の後には揚げ油を油濾し紙でろ過をしています。山菜は木灰や重曹を加えてアルカリ性の湯で茹でると、渋味が取れて美味しく食べられますが、渋味は酸性の物質によるものなのでしょうか。ラーメンに欠かせないラー油は唐辛子の匂いと色と辛味を油に溶解させたもので、抽出という化学実験の基本的な手法と同じです。葡萄の汁で赤色に斑点の着いた布巾は石鹼で洗うとリトマス試験紙のように青色に変わります。目的は違っていても、料理は知らず知らずのうちに化学実験と同じことをしているのです。食器棚の隅には重曹(炭酸水素ナトリウム)や鉄明礬(硫酸鉄アルミニウム)や化学調味料(グルタミン酸ナトリウム)などの化学薬品が並んでいるばかりでなく、塩も砂糖もお酢も考えてみれば化学薬品の一種なのです。

人間は食物の化学変化で生命を保つ

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も化学反応で供給されていると思われます。ある物質が新しい物質に化学反応をして変化してゆくとき、熱エネルギーや光エネルギーや電気エネルギーなどを出します。また、熱エネルギー

ギーや光エネルギーや電気エネルギーを加えてやらないと化学変化が起こらないこともあります。このように物質の化学変化において、その自由エネルギーは変化しますが、同時に余った一部のエネルギーは熱エネルギー、光エネルギー、電気エネルギーあるいは運動エネルギーとして放出されます。生物体内で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が利用されて全ての生命活動が維持されるものと考えられます。

石炭や石油が燃焼するときに多量の光エネルギーと熱エネルギーを放出しますが、このとき石油や石炭の炭化水素は二酸化炭素と水まで一気に酸化してしまいます。この燃焼という化学変化は少量の物質が酸化して発生する熱エネルギーにより、近くにある他の物質の酸化反応を引き起こして行く連鎖的な反応です。石油や石炭の燃焼反応でなくても、生物を構成すると考えられる炭素を中心元素とする物質は酸化するときに同じようにエネルギーを放出します。これとは反対に還元反応では、熱エネルギーや光エネルギーや電気エネルギーを加えてやらなければ一般に進行しません。燃焼のように反応が早ければ多量のエネルギーが急激に放出されますが、ゆっくり酸化反応が進行すればエネルギーも少量づつ長時間に発生します。必要なときに少量づつエネルギーを発生させるためには、炭素を中心元素とする物質から二酸化炭素への一段階による酸化反応ではなく、種々の中間の物質への変化を含む多段階の酸化反応により制御する必要があると思われます。例えばアルコール類は酸化されてアルデヒド類に変化し、さらに、カルボン酸への酸化を経て二酸化炭素へと酸化されてゆきますが、そのとき段階的に反応熱が発生します。この3段階の酸化反応を制御することによりエネルギーの発生を制御できます。

人間は草食動物でも肉食動物でもなく、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5500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。また、人間にとって水は栄養ではありませんが、口から摂取する最も大切な物質と考えられます。

身体の水分が不足すると渇きを感じて本能的に水を飲むように行動します。しかし、生命を維持するための活力となるブドウ糖や身体を作り上げている蛋白質や脂肪を単独で摂取することができませんから、体内のブドウ糖や脂肪や蛋白質の不足が起こりかねません。さらに、人間の体液は海水と極めて近い濃度の食塩をはじめとする各種のミネラル類を含んでいますから、尿や汗として体液を排泄すれば当然食塩などの各種のミネラル類が不足してきます。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。

このように身体の活力や構成素材となる物質の不足を補うために、本能的に味覚や嗅覚や視覚が脳を刺激して、美味しく食物を食べられるように食欲を増進します。食物の供給が遅れて空腹になったときには、本能が目覚めて味覚や嗅覚や視覚が鋭敏になり、食物を美味しく食べることができます。しかし、近年の飽食の時代には、活力や構成素材となる物質の不足することがほとんどなくなりましたが、食欲を増進するために味覚や嗅覚や視覚が食物を美味しくする本能は人間に残っています。

煮たり焼いたりする料理法により、旨味成分や甘味成分を増加させ、砂糖や塩を加えて調味します。醤油や味噌などにより旨味成分を加えることで東洋の食文化を豊かにしてきましたが、近年になって化学的に合成したアミノ酸やヌクレオチド類を化学調味料として加えて、旨味を増すようになりました。このようにして、益々味覚や嗅覚や視覚から脳を刺激して、美味しく食物を食べられるように食欲を増進しています。結果として、多くの人が栄養過剰になり、肥満になりますから、身体の各部に負担がかかり成人病を引き起こす原因になっています。

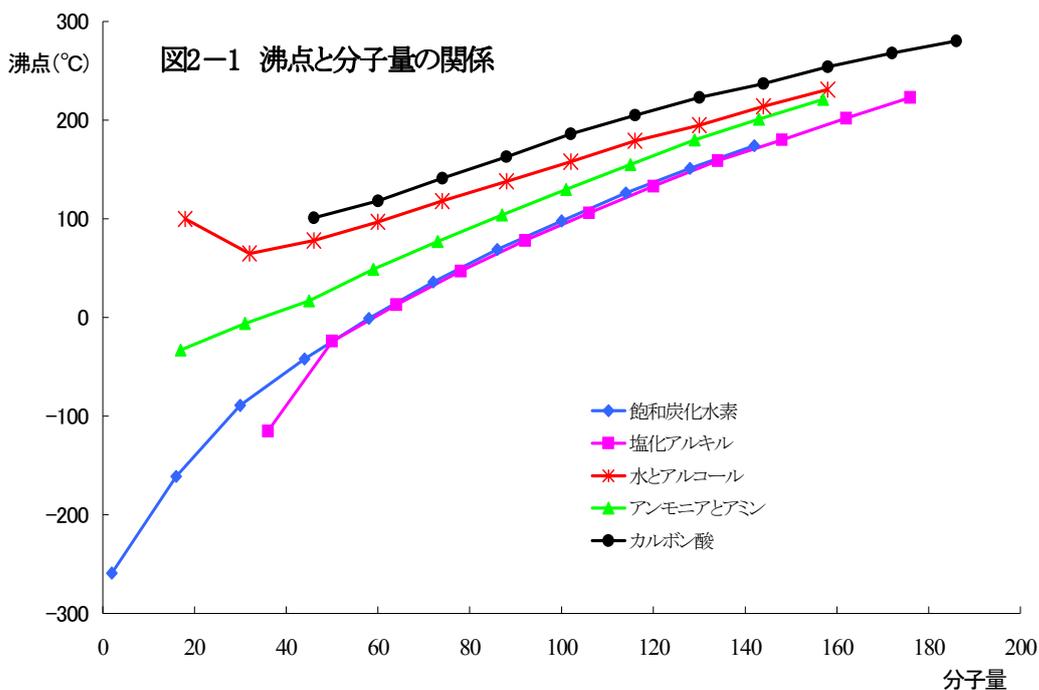
種々の食材の従来処理法や料理法では、味覚成分に対する栄養成分の割合が高いため、飽食の時代にあっては栄養過剰になり易くなっています。アミノ酸やブドウ糖などの味覚成分と蛋白質やでんぷんなどの栄養成分との間の関係を化学的に理解することにより、身体に適した量の栄養を美味しく食べることのできる料理の仕方も工夫することが出来るようになると思われます。本書では我が家の台所で毎日行われる料理の手法や材料を化学の知識を織り交ぜながら独善的に見てゆこうと思います。さらに、料理法の化学的な合理性なども考えてみたいと思っております。台所で日常的に為されている料理の手法や知識のうちで、何か一つでも化学の研究や教育に役立つものが見つけ出せば良いと思っております。また、逆に多くの化学的な技術や知識をもとに種々の食材を化学することにより、食生活を豊かにし、健康な生活をもたらすために、美味しい料理や健康に良い料理を生み出す助けになれば、本書はさらなる意義を持つことになると思われます。

2. 何でも溶かす水

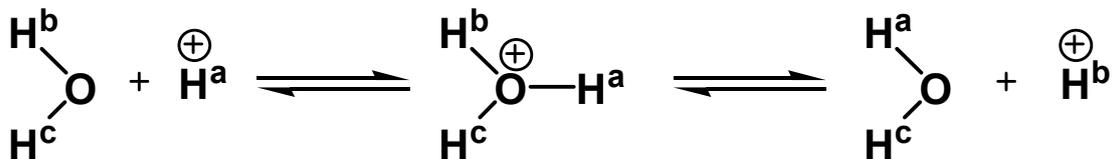
液状の水の構造

千利休が体系化した茶道の用語として、台所の機能を持つ場所が水屋と呼ばれていることから分かるように、飲料としても、食物を煮炊きする溶媒としても、食材や食器を洗うときも、水は最も重要な物質でありますから、はじめに液状の水の構造と性質を調べることにしました。

水の分子は水素2原子が酸素1原子と結合して出来ている非常に簡単な構造を持っています。有機化合物のいくつかの同族系列の沸点と分子量の関係を図 2-1 のグラフに示しますが、一般に地球上では、分子量 100 程度の有機化合物は約 100°Cで沸騰します。しかし、同じように簡単な分子の構造をもつメタンやアンモニアと比較すると、分子の質量や



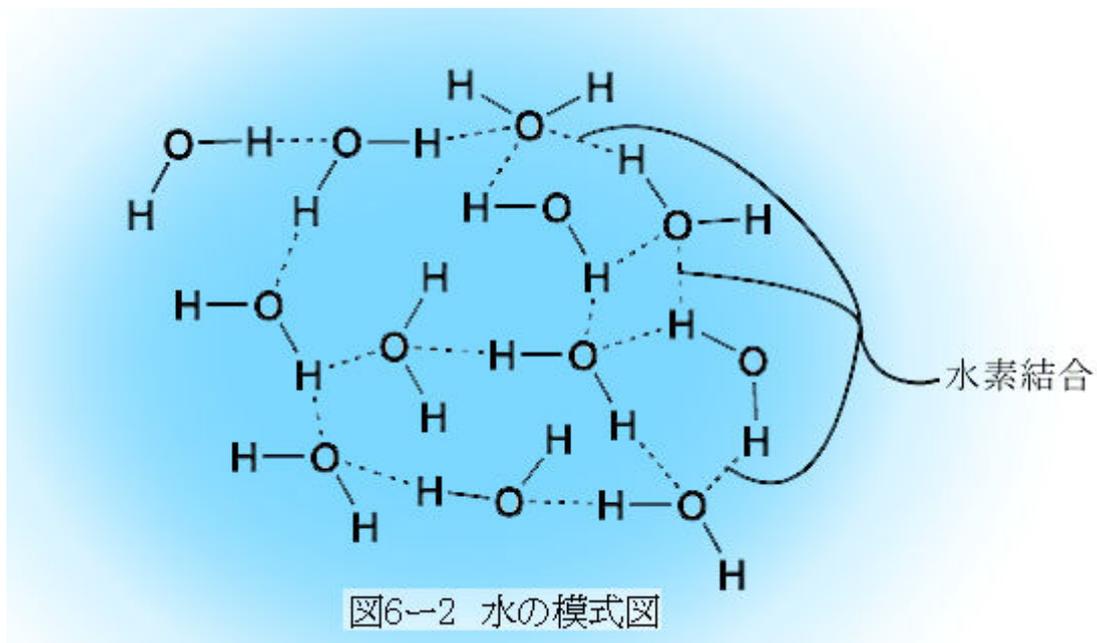
嵩高さの違いがほとんど無いにもかかわらず、水の融点は 0°C、沸点は地球上で約 100°Cと高温です。このような水の特異な性質は水の分子が単独の挙動を取らず、たくさんの水分子が絡み合っ一塊としての挙動をとるためと考えられます。



式 2-1

水の解離定数 (pK_a) は 15.7 ですから弱いながらも酸性を示す物質であり、常に水素陽イオンと水酸イオンに若干解離しています。また、水の酸素は結合していない電子対を持っていますから水素陽イオンを受け取る塩基の性質を兼ね備えています。そのため、水から解離した水素陽イオンが隣の水分子と酸-塩基反応をして水分子上の水素の交換が起こります。式 2-1 に示すような水分子の水素原子が隣の水分子に結合を変更してゆく交換が瞬時に起こるため、水素原子は原子価が 1 でありながら、あたかも水素原子が 2 つの酸素原子に結合しているような性質を示します。このような結合を水素結合といい、水素原子の上に多少正電荷を帯びた状態となっており、水の場合にはこの水素結合の強さは約 6kcal/mol と見積もられています。模式的に考えれば、液状の水は図 2-2 に示すように、水の分子が水素結合により 3 次元の網目状に絡まった構造をとっていると思われれます。

液状の物質から気体分子として飛び出す状態を沸騰といいます。水の場合には水素結合で絡み合っているために飛び出し難くなってしまい、結果的に沸騰し難くなって高い沸点を示すこととなります。また、液状の分子が整列して分子運動が止まることを凝固といいます。液状の水は分子が絡まっているために高い融点(凝固点)を示す現象が現れます。しかも、この水素結合が固体から液体、液体から気体への状態の変化において、大きな融解熱および気化熱を必要とする原因にもなっています。



液状の水の中での物質の挙動

一般に、物質が溶媒に溶ける現象は物質の溶ける前後における平衡の変化ですから、式 2-2 の平衡定数 K の値が物質の溶け易さを意味します。物質が溶媒の液体の中に入り込んで拡散するときには、物質のエントロピー変化 (ΔS) が増大して安定化するため物質は

溶媒に溶けてゆきます。アイスコーヒーに砂糖を溶かすことが難しいために、しばしば液状のシロップを用意しますが、温度（T）が高くなれば、安定化が大きくなりますから溶解度は大きくなります。当然、ホットコーヒーには砂糖を入れても簡単に溶けてくれます。表 2-1 には料理に関係のあるいくつかの物質の水に対する溶解度の温度変化を纏めておきます。

$$K = \chi e^{-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}}$$

式 2-2

表 2-1 水に対する溶解度

	0°C	22°C	40°C	60°C	80°C	100°C
NaCl	35.7	36.0	36.6	37.3	38.4	39.8
NaHCO ₃	6.9	9.6	12.7	16.4		
カリ明礬	3.0	6.0	13.6	35.3		154.0
グリシン	141.8	225.2	331.6	452.6		671.7
コハク酸	2.8	6.9	16.2	35.8	70.8	122.9
ブドウ糖	9.2	22.6	43.3	78.3	125.0	185.0

しかし、液状の水では水素結合により、水分子が絡み合って一塊としての挙動をとると考えられますので、その 3 次元的な網目の中にほかの物質が入り込むためには、網目の隙間を見つけて入り込むか水素結合を切って入り込まなくてはなりません。3 次元的な水素結合の網目を切れば、結合形成による安定化を犠牲にしなければなりませんから、エンタルピー変化（ ΔH ）が増大してしまいます。当然、エントロピーの増大による安定化はあるものの、K の値は小さくなり物質が溶けにくくなります。

物質が非常に小さな分子で出来ている場合には、その分子は網目の隙間に入り込める可能性があると考えられます。そのような場合には、水素結合によるエネルギーの安定化を犠牲にすることなく、エントロピーの増大による安定化があるものと思われまから水に溶け込んでゆくと思われまから。一般に原子の数が少なく分子量の小さな分子は気体で存在することが多いため、はじめに水に対する気体の溶解度を調べてみましょう。気体は圧力が高くなるほど液体に対して多く溶け込んでいきますから、表 2-2 にはいろいろな圧力における気体の溶解度をまとめておきました。小さな元素の水素やヘリウムで出来た水素やヘリウムの分子は最も小さな分子と考えられますが、そのような小さな分子でもこの表から分かるように水に対してほとんど溶けまから、如何なる分子を取り込むためにも

水の水素結合の隙間は十分な大きさを持っていないことになり、水素結合の網目を切ることなく物質が水の中に入り込むことは出来ないこととなります。

表 2-2 水に対する気体の溶解度 (mg/L, 22°C)

気体		1 気圧	2 気圧	5 気圧	10 気圧
水素	H ₂	0.17	0.35	0.88	1.76
ヘリウム	He	0.15	0.31	0.77	1.55
アンモニア	NH ₃	526000.00			
ネオン	Ne	0.98	1.98	4.99	10.01
アセチレン	C ₂ H ₂	119.31	241.45	607.87	1218.58
窒素	N ₂	2.37	4.80	1229	24.23
エチレン	C ₂ H ₄	15.36	31.09	78.27	156.91
酸素	O ₂	4.47	9.05	22.79	45.69
硫化水素	H ₂ S	3846.00			
アルゴン	Ar	6.39	12.92	32.54	65.22
二酸化炭素	CO ₂	168.06	340.12	856.28	1716.56
酸化窒素	NO ₂	117.11	237.00	596.68	1196.13
二酸化硫黄	SO ₂	112800.00			
クリプトン	Kr	28.80	58.29	146.74	294.17
キセノン	Xe	72.97	147.68	371.81	745.35

液状の水では水素結合により、水分子が絡み合っ一塊としての挙動をとると考えられますので、その 3 次元的な網目の中にほかの物質が入り込むためには、水素結合を切らねばなりません。当然、エントロピーの増大による安定化はあるものの、水素結合によるエネルギーの安定化を犠牲にしなければなりません。水と水素結合を作らない物質は水の水素結合の網目の中に入り込んでも、その水素結合を切ってしまうだけで不安定になってしまいます。このような物質は水の中に入っても、馴染むことが出来ず溶けることが出来ません。水の網目状の水素結合の切断が最小になるように水から遊離して、仕方なく最も表面積の小さな球状の油滴となります。しかし、水素結合が本質的に水素陽イオンの酸からの解離による供給と受け取る塩基との間の水素陽イオンの遣り取りにより、酸の水素原子が塩基分子に結合を瞬時に変更してゆく交換反応であるため、酸性も塩基性もほとんど示さない炭化水素は水と水素結合をほとんどすることが出来ません。表 2-2 に挙げた気体のアセチレンやエチレンのほかにも、液体の状態のベンゼンやその部分構造を持つものも、炭素—炭素 2 重結合、炭素—炭素 3 重結合を持つ多くの液体の化合物も、多重結合を持たない炭化水素も全く水素結合をすることが出来ません。また、イオンに解離することも極

めて困難ですから、水にはほとんど溶けず油滴となるかあるいは2相に分離してしまいます。

水素結合が本質的に酸からの解離による水素陽イオンの供給と受け取る塩基との間の水素陽イオンの遣り取りにより、酸の水素原子が塩基分子に結合を瞬時にしてゆく交換反応であるため、塩基として働くことの出来る1対の電子を持つ分子は水と水素結合をすることが出来ます。また、水素陽イオンを供給できる分子も水と水素結合をすることが出来ます。アルコールなどの酸素—水素結合を持つ物質は両方の性質を持っていますから、特に水と強い水素結合をします。3次元的な網目の中にほかの物質が入り込むために、水の水素結合の切断により不安定化しますが、アルコールなどの物質と新しい水素結合をすることによりエネルギーの安定化が起こります。このため、水素結合による安定化をあまり犠牲にせず、エントロピーの増大による安定化が支配的になり、3次元的な網目の中に水素結合できるアルコールなどの物質が入り込むことができます。結果として水素結合しやすい酸素—水素結合、窒素—水素結合を持つ物質は水に溶解しやすい性質を示します。

液状の水は水素結合をしているために、水を構成している水素原子は若干ながら正電荷を帯び、酸素原子は同じく僅かに負電荷を帯びています。一方、イオン結合性の物質は水の中で陽イオンと陰イオンに解離し、両イオンはそれぞれ電荷を帯びます。この電荷を帯びたイオンが正負に若干電荷を帯びた網目の中に入り込んでも、そのイオンの電荷が適当に分散できるために安定化し、水素結合を切ることによるエネルギーの損失を打ち消します。このため、水酸化ナトリウム、塩化水素、硫酸、食塩、塩化マグネシウムなどのイオン結合性の物質は水によく溶けます。さらに、鉄やコバルトなどの金属のイオンも水に溶けます。また表 2-2 に挙げた、二酸化炭素、酸化窒素、アンモニア、二酸化硫黄は水と反応して炭酸、硝酸、水酸化アンモニウム、亜硫酸などの酸や塩基に変化するため、水の中でイオン化して非常に高い水溶性を示します。

硬水と軟水

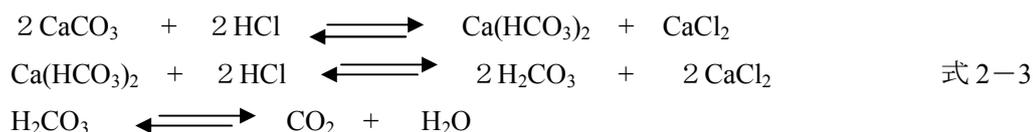
液状の水は水素結合をしているために、水を構成している水素原子は若干ながら正電荷を帯び、酸素原子は同じく僅かに負電荷を帯びています。一方、イオン結合性の物質は水の中で陽イオンと陰イオンに解離し、両イオンはそれぞれ電荷を帯びます。この電荷を帯びたイオンが正負に若干電荷を帯びた網目の中に入り込んでも、そのイオンの電荷が適当に分散できるために安定化し、水素結合を切ることによるエネルギーの損失を打ち消しますから、水酸化ナトリウム、塩化水素、硫酸、食塩、塩化マグネシウムなどのイオン結合性の物質は水によく溶けます。

地球の大気は窒素と酸素だけで構成されていますが、その窒素と酸素は全くイオン性を持たない気体で表 2-2 に示すように水にほとんど溶けませんから、上空の雲から大気中を通過してきた雨水は通常わずかに大気中に浮遊している塵や二酸化炭素を溶かしこんでくるに過ぎません。しかし、1970年代にはイギリス、フランス、ドイツなどの西ヨーロッパ

の工業地帯では、脱硫することなく多量の石油が消費されていたので、多量の二酸化硫黄が大気中に放出されていました。この二酸化硫黄は風に乗って東に流れ、雲の中の水滴に溶け込んで希硫酸を含む酸性の雨となり、ドイツ南部地方に降り注ぎました。黒い森を意味するシュヴァルツバルトと呼ばれるドイツ南部地方は古くから深い森に覆われていましたが、硫酸を含む酸性雨により森の荒廃が急激に進み、国境を越えたヨーロッパの大問題に発展しました。その後、工業設備の改善と排出ガスの規制により、現在の雨水中には余り多くの不純物が溶け込んでいないと思われます。このように比較的の不純物の少ない水を軟水と呼んでおり、比較的生活用水として適しています。

地殻中には種々のイオン結合性の岩石が多量に含まれており、その地中を流れてきた地下水は不純物を含まない雨水と異なり、ナトリウム、カリウム、カルシウムなどの金属の陽イオン、塩素イオン、硫酸イオン、炭酸イオンなどの陰イオンを溶かし込んで地上に湧き出してきました。堆積岩は石灰石や大理石の形で炭酸カルシウムを約 4%ほど含んでいますから、多量の炭酸カルシウムや炭酸水素カルシウムを溶かし込んだ地下水が各地に湧き出しています。特にイタリアやギリシャなどの地中海の周辺地方は大理石に覆われていますから、その地方に湧き出している地下水は非常に高い濃度で炭酸カルシウムや炭酸水素カルシウムを溶かし込んでいます。

炭酸カルシウムは塩基性を示す化合物で酸を中和します。式 2-3 には炭酸カルシウムと塩酸の反応を示しましたが、はじめに炭酸カルシウムは一部中和されて炭酸水素カルシウムと塩化カルシウムになり、さらに中和されて炭酸と塩化カルシウムに変化しますが、炭酸は水と二酸化炭素に分解してゆきます。結局、炭酸カルシウムは酸を中和して二酸化炭素を発生しながら中性のカルシウム塩を生成します。



人間の胃の中はかなり強い酸性に整えられていますから、炭酸カルシウムを多く含む水を飲むと酸の中和反応が起こり、酸性度は下がってしまいます。当然胃の機能が低下して多くの人は消化不良を起こしてしまいます。日本は火山国ですから、あまり炭酸カルシウムの溶け込んだ地下水が湧き出しておりませんが、石灰石を主体とした地殻に覆われているヨーロッパでは炭酸カルシウムを多量に含む地下水が各地に湧き出しています。ヨーロッパの旅行中に多くの日本人が消化不良を起こしますが、高い濃度で炭酸カルシウムの溶けた生水を飲んでしまったことがしばしば原因となっています。反対に、胃酸過多の症状を持つ人にとっては胃の機能を向上させる働きを持ちますから、炭酸カルシウムの多く溶けた水をクスリのように飲用します。また、多少炭酸カルシウムを含む水はお茶の味を引き立たせると云われて昔から日本でも珍重されています。このように炭酸カルシウムの濃

度が飲み水の品質に大きく影響を与えていますから、水中に含まれる炭酸カルシウムの濃度（ppm または mg/L）を硬度として表しています。日本では水の硬度が 100ppm 以下を軟水、220ppm 以上を硬水として定義しています。私は永年軟水に慣れ親しんできたこともあって、余り硬度の高い水を好みませんが、ヨーロッパの人は硬度が高く二酸化炭素を多く含む水をミネラルウォーターと呼んで珍重しています。ちなみに、泡が出るほどに二酸化炭素を含んでいる水を炭酸水（英語では Carbonated Water）と呼んでいます。

塩素臭い水道の水

日本国内には水道法という法律が施行されており、上水道に供給する水の水質基準が簡条書 2-1 に掲げるように詳細に規定されています。これにより、供給される水は種々の毒性物質や病原生物、異常な味や臭いから汚染されていないことが義務付けられています。さらに、第 2 項では衛生上の措置として給水の残留塩素を遊離残留塩素として 0.1mg/L 以上保持するよう規定しています。このことは水道水を単体塩素あるいは単体塩素を発生する薬品で殺菌せねばならず、しかも、水道の各末端まで供給される水道水には単体塩素が過剰に残らなければならないと規定しています。当然供給元から近い末端と遠い末端では単体塩素の消費される量が異なりますから、必要量以上に単体塩素が注入され、残留する

簡条書 2-1 水道法（水質基準）

第 4 条 水道により供給される水は、次の各号に掲げる要件を備えるものでなければならない。

1. 病原生物に汚染され、又は病原生物に汚染されたことを疑わせるような生物若しくは物質を含むものでないこと。
2. シアン、水銀その他の有毒物質を含まないこと。
3. 銅、鉄、弗素、フェノールその他の物質をその許容量をこえて含まないこと。
4. 異常な酸性又はアルカリ性を呈しないこと。
5. 異常な臭味がないこと。ただし、消毒による臭味を除く。
6. 外観は、ほとんど無色透明であること。

2 前項各号の基準に関して必要な事項は、厚生労働省令で定める。

水中に単体塩素を注入することによって水中に残留した有効塩素をいい、次亜塩素酸などの遊離有効塩素（遊離残留塩素）とクロラミンのような結合有効塩素（結合残留塩素）に区分される。残留塩素の測定にはオルトトリジン法と DPD 法がある（水道整備課長通知）。衛生上の措置として給水の残留塩素を遊離残留塩素として 0.1mg/L（結合残留塩素の場合は 0.4 mg/L）以上保持するよう規定している（水道法施行規則 16 条）。なお、オルトトリジン法は平成 12 年 12 月 26 日付け通知により平成 14 年 4 月 1 日より検査方法から削除され、新たに DPD による吸光光度法が採用されている。

こととなります。このようにして残留した単体塩素は水道水の特異な悪臭の原因になるばかりでなく、大気中に拡散してゆきます。

単体塩素は種々の物質と反応して塩素陰イオンになりますが、この反応で単体塩素は塩素イオンまで還元され、相手となる物質を酸化しますから、強力な酸化剤として働きます。この単体塩素の強い酸化作用は殺菌剤として広く用いられており、上水道の水質維持のために用いられています。しかし、種々の物質が溶け込んでいる水を殺菌するときには、当然それらの不純物も単体塩素で酸化されます。この不純物の酸化反応において単体塩素が塩素イオンに変化する場合には、あまり憂慮すべきことではないように思います。しかし、生命活動に密接に関係する酢酸やアセトアルデヒドやエタノールなどの物質は広く地球上に分布しており、単体塩素による酸化反応でクロロホルムを副生します。このクロロホルムは若干の毒性を持ち、極めて厳しい排出基準で規制された物質です。水道のための水、特に有機物質の多く含む水を単体塩素で殺菌することはクロロホルムを副生する問題を含んでいますから、必要以上の水道水の塩素殺菌はすべきでないように思います。

人類は本来病原生物に対してかなり抵抗力を持っていますから、水道水も完全に滅菌する必要はないように思います。自然災害や生活環境の悪化などにより病原生物による伝染病の蔓延の危険が増加する場合に限り、水道水の単体塩素濃度を上げるよう注入量を変化させる弾力的な運用が可能と思われれます。このような運用により単体塩素を無駄に消費することを避けられるばかりでなく、特異な悪臭を持つ水道水を本来の水に近い香りに改善することができるでしょう。

オゾン¹は分子式 O_3 、結合距離は 1.28Å、結合角は 127 度を持つ酸素同素体であり、地上の大気中に約 0.05ppm 含まれ、空気（酸素）あるいは水の電気分解により製造することができます。オゾンは青色で特異臭を持つ有毒な気体で、 $-111^{\circ}C$ で青色の液体に、 $-193^{\circ}C$ で固体になります。高濃度では不安定で爆発的に酸素に分解します。水には極く少ししか溶けません、低温でメタノールあるいは塩化メチレンに多少（約 $4 \times 10^{-2}M$ ）溶け青色の溶液になります。オゾンは強い酸化性を示すため、古くから酸化剤として各種の化合物の合成に用いられてきました。

近年、水質保全のためにオゾン酸化による殺菌の技術がプールなどの閉鎖系の水に対して導入されるようになってきました。オゾンは酢酸やアセトアルデヒドやエタノールなどに対してもクロロホルムを生成することはありませんし、大気中に拡散しても塩素ラジカルを発生することはありません。水道水の水質保全のために塩素殺菌からオゾン殺菌に切り替えることはオゾン層の破壊を防ぐ有効な方策と思われれます。しかし、大気中に拡散したオゾンは光化学オキシダントと同じ毒性を人類にもたらします。単体塩素と若干異なってはいますが、オゾンも芳しくない臭い匂いを持っていますから、残留するほどに過剰に使用してオゾン殺菌することは適当でないと思われれます。

水質保全のための殺菌剤の種類と使用量を適当に用いることにより、臭くてまずい水道水を改善することが可能になると思われれます。1000mm/年以上も平均降水量のある日本の

各地には美味しい水が多く湧き出していますから、わざわざヨーロッパアルプスの水をビンに詰めたミネラルウォーターを輸入する必要がなくなるのではないのでしょうか。

さしすせそ

従来、西欧では人間の感じる基本的な味覚は酸っぱい、甘い、苦い、塩っぱいの4味と考えられてきました。日本では料理をするときに最も大切なものは**さ、し、す、せ、そ**の5つの味とされてきました。多少語呂合わせもありますが、**さ**は砂糖、**し**は塩、**す**は酢、**せ**は醤油（旧仮名遣いでは**せうゆ**と書く）、**そ**は味噌を指し、酸っぱい、甘い、苦い、塩っぱいのほかに旨いの味が加わっています。これらの種々の味は味覚物質が水溶液となって口の中に入り、舌の味覚を感知する部分に接触したときに味覚として感じられます。水に溶け込んでいる味覚物質の濃度が高いほど、舌の上の味覚を感じる部分と接触する確率が高くなりますから、味を強く感じるようになります。しかし、舌の上の味覚を感じる部分の数と感度には限界がありますから、味覚物質の濃度がある値よりも高くなっても、より強い味覚を感じなくなって飽和してしまいます。

甘味を感じさせる味覚物質は図 2-3 に示すように砂糖やブドウ糖に代表される糖類ですが、これらの甘味成分はでんぷんが分解するとき生成します。でんぷんは動物にとって最も重要な栄養素ですから、この栄養素を動物が好んで食べたがる好ましい味に感じられるように味覚ができています。これらの糖類は多くの O-H 結合（水酸基）を持つ分子構造を持っています。3 次元的な網目になった水の塊の中に糖類が入り込むためには、水の水素結合の切断により不安定化しますが、糖類の水酸基と新しい水素結合をすることによりエネルギーの安定化が起こります。このため、水素結合による安定化をあまり犠牲にせず、エントロピーの増大による安定化が支配的になり、3 次元的な網目の中に水素結合できる糖類が入り込むことができます。多くの水酸基を持つ糖類は結果として非常によく水に溶けます。



図 2-3 甘味物質と酸味物質

動物にとって塩化ナトリウムは必須のものであり、食物と共に摂取しなければなりません。体内のイオン濃度の平衡を壊すために過剰の摂取は危険を伴います。ナメクジばか

りでなく、約 200g の塩化ナトリウムを一度に食べると約半数の成人が命を落とすと報告されています。人間は塩化ナトリウム（食塩）を口の中で感知したときに好ましい味覚の塩っぱいと感じますが、高い濃度の塩化ナトリウムに対しては強過ぎる塩っぱさになり、好ましくない味覚となります。揚げ物などに食塩を振り掛けて固体として味を付ける場合には、細かい粒のものでは口の中で一瞬の内に溶けてしまうために、塩辛さが強くなりすぎて良い味になりません。粒の粗い結晶状の食塩を振り掛けると、口の中で徐々に解けてゆくために深い味わいの塩味に感じられます。食塩ばかりでなく、醤油や味噌には多量の塩化ナトリウムが含まれていますから、これらを食べても塩っぱい味を感じます。古く料理の味を調えるために塩と梅の酢を用いていたことから、食物の味加減を調えることを塩梅（あんばい）といい、よい味加減の基本は塩の適量によることを意味しています。

水を構成している水素原子は若干ながら正電荷を帯び、酸素原子は同じく僅かに負電荷を帯びています。塩化ナトリウムは水の中ではナトリウム陽イオンと塩素陰イオンに解離していますが、両イオンはそれぞれ電荷を帯びています。この電荷を帯びたイオンが正負に若干電荷を帯びた網目の中に入り込んでも、そのイオンの電荷が適当に分散できるために安定化し、水素結合を切ることによるエネルギーの損失を打ち消します。このため、塩化ナトリウム（食塩）は水によく溶けます。

酸味を感じさせる味覚物質は酢酸やクエン酸などのカルボン酸類で、酢酸は図 2-3 に示すようにカルボン酸の部分構造を持つ炭素 2 の化合物です。カルボン酸の部分は水酸基と同じように水と水素結合をすることが出来ます。その上、塩基性では陰イオンに解離しやすいためにイオンとして水の中で安定化することができます。結果として、酸味を感じさせる味覚物質は水に対して極めてよく溶けますが、特に酢酸は水とどんな割合でも混ざり合い溶液となります。お酢は酢酸の約 3% 水溶液ですが、台所にある物質としてはかなり強い酸性を示す物質と思われる。例えば、お酢は鶏の骨や卵の殻を溶かすばかりでなく、コンクリートでも少し溶かすほどに強い酸性の物質です。ですから、真珠の指輪をしてお酢を使ったお料理をすると真珠の表面が溶けてしまい輝きを失うことがあります。

第 5 章で詳しく述べますが、糖類やでんぷんを微生物が分解するときには酢酸やクエン酸や乳酸などの酸性の物質を中間に生成します。糖類やでんぷんが微生物により腐敗するときも酸性の物質を生産しますから、腐敗した食物は酸性になり酸味が強くなります。蛋白質を微生物が分解するときには、はじめにアミノ酸を生成し、その後、図 2-4 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、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タジンも腐敗して二酸化炭素を脱離してヒスタミンを生成しますが、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。

人間は鋭敏な自己防衛のための能力を失いつつありますが、多くの動物は毒性の物質を体内に取り込まないような本能的な自己防衛の能力を備えています。蛋白質やでんぷんが腐敗するときには、ヒスチジ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。同時に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。そのために、酸味と苦味を不快な味覚と感じて、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あま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。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。

酸っぱい、甘い、苦い、塩っぱい味覚を感じさせる物質が水溶液となって口の中に入り、味覚を感知する部分に接触したときに味覚として感じられます。これらの種々の味覚を感じさせる物質は表 2-3 にまとめたように水によく溶けますから、非常に鋭敏に非常に正確に食事を楽しむことができます。

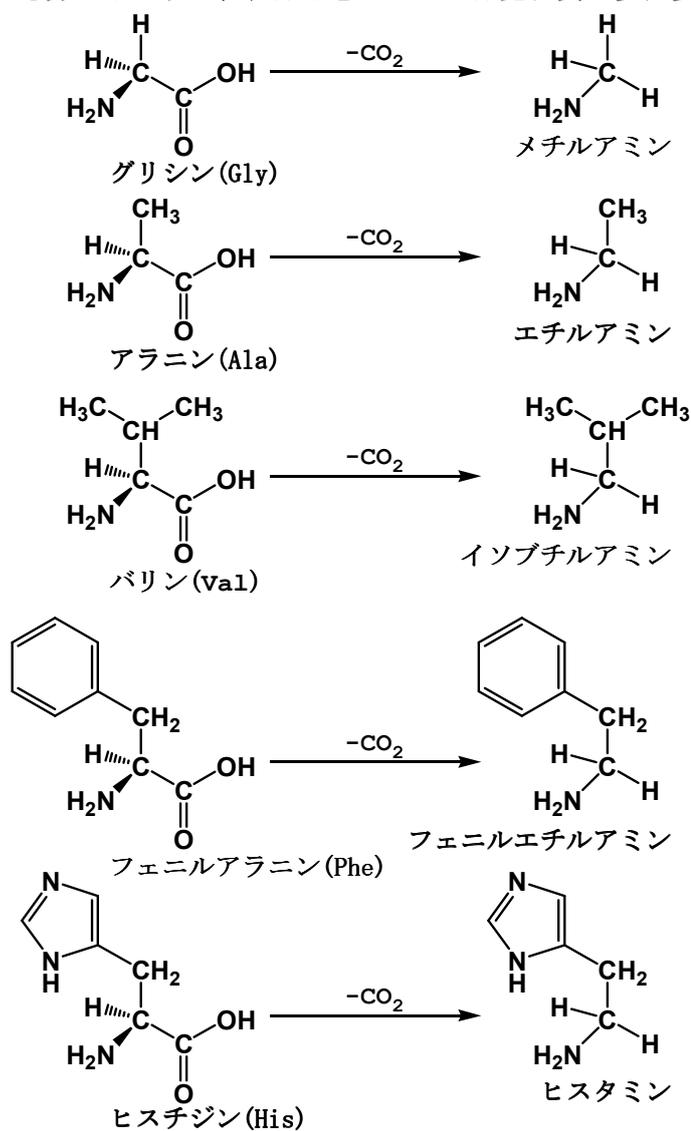


図2-4 アミノ酸の腐敗反応

旨味は料理の要

西欧では、基本的な味覚が酸っぱい、甘い、苦い、塩っぱいの4味と考えられてきましたが、東洋では酸っぱい、甘い、苦い、塩っぱいのほかに旨いの味が加わった5味と考えられています。そのため料理をする人間によって旨味に関して色々な工夫がなされ、旨味成分の水溶液は出し汁と呼ばれて料理の要とも考えられてきました。近代化学の進歩と共に、旨味成分の研究がなされるようになり、池田早苗博士が昆布の出し汁の旨味成分がグルタミン酸ナトリウムであることを見出しました。また、小玉新太郎博士は鰹節の出し汁からイノシン酸が旨味成分であることを見出しました。さらに、干し椎茸の出し汁や醤油などについても研究された結果、旨味成分は図2-5に示すような種々のアミノ酸類か図2-6に示すようなヌクレオチドの何れかであることが分かってきました。

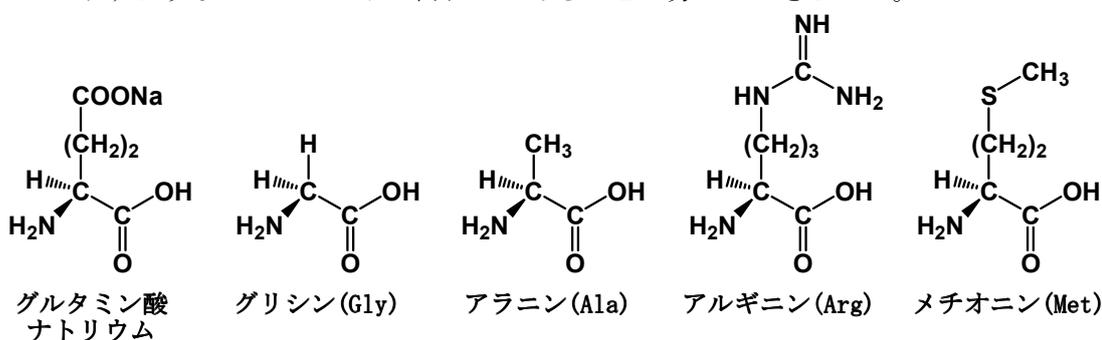


図2-5 アミノ酸系の旨味

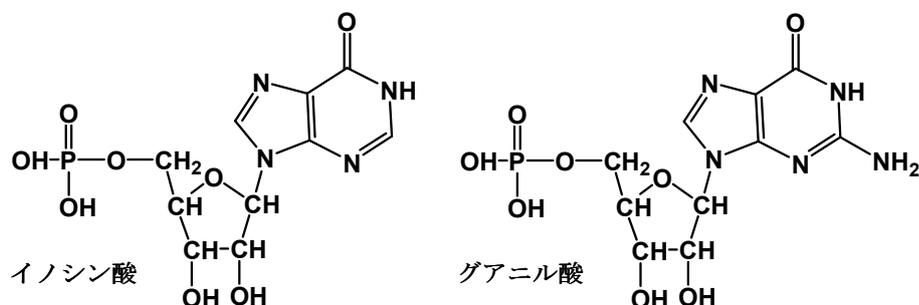
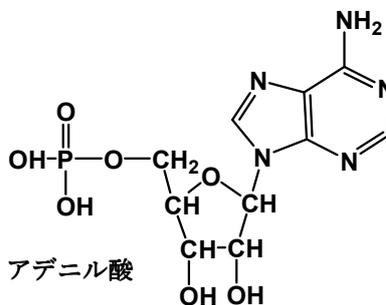


図2-6 ヌクレオチド系の旨味



アミノ酸系の旨味成分は蛋白質が分解するとき生成しますし、蛋白質は動物にとって最も重要な栄養素ですから、この栄養素を動物が好んで食べたがるように好ましい味に感じられるように味覚ができています。同じように、ヌクレオチド類はDNAやRNAなどの遺伝情報をつかさどる物質の原料であり、動物体内のエネルギー伝達をつかさどるADPや

表 2-3 食物に関する化合物の溶解度

物質名	分子式	溶解度 (g/100mL)	
		水中	エタノール中
エタノール	C_2H_5OH	∞	
砂糖	$C_6H_{11}O_6-C_6H_{11}O_5$	223.9	0.9
乳糖	$C_6H_{11}O_6-C_6H_{11}O_5$	17	不溶
ブドウ糖	$C_6H_{12}O_6$	100	難溶
果糖	$C_6H_{12}O_6$	∞	6.7
グリセリン	$HOCH(CH_2OH)_2$	∞	∞
ステアリン酸グリセリル	$C_{17}H_{35}CO_2CH(OCOC_{17}H_{35})_2$	不溶	可溶
食塩	$NaCl$	101	難溶
炭酸水素ナトリウム	$NaHCO_3$	9.6	不溶
炭酸水素カルシウム	$Ca(HCO_3)_2$	16.6	
塩化カルシウム	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	74.5	10
にがり	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	166	50
酢酸	CH_3CO_2H	∞	∞
乳酸	$CH_3CH(OH)CO_2H$	∞	∞
酒石酸	$HO_2CCH(OH)CH(OH)CO_2H$	139	25
クエン酸	$HO_2CC(OH)(CH_2CO_2H)_2$	133	76
リボース	$C_5H_{10}O_5$	可溶	難溶
イノシン酸	$C_5H_3N_4O-C_5H_8O_4-PO_3H_2$	∞	難溶
アデニル酸	$C_5H_4N_5-C_5H_8O_4-PO_3H_2$	可溶	
グアニル酸	$C_5H_4N_5O-C_5H_8O_4-PO_3H_2$	可溶	
グリシン	$CH_2(NH_2)CO_2H$	23	0.1
アラニン	$CH_3CH(NH_2)CO_2H$	22.5	易溶
グルタミン酸	$HO_2C(CH_2)_2CH(NH_2)CO_2H$	1.5	易溶
メチオニン	$CH_3S(CH_2)_2CH(NH_2)CO_2H$	3.38	可溶
アルギニン	$CH_4N_3(CH_2)_3CH(NH_2)CO_2H$	15	難溶
ビタミン A	$C_{22}H_{30}O$	不溶	可溶
ビタミン B ₂	$C_{12}H_9N_4O_2-C_5H_{11}O_4$	0.033	難溶
ビタミン C	$C_6H_8O_6$	33	3.3
ビタミン D ₂	$C_{28}H_{44}O$	不溶	可溶
ビタミン E	$C_{29}H_{50}O_2$	不溶	∞

ATP に関係の深い物質ですから、動物にとっては必須の栄養素です。動物にとってこのように重要な物質を好んで食べたがるように、ヌクレオチド類が好ましい味に感じられるように味覚ができています。

結合に関与していない電子対を持つ酸素のような 2 つの原子が水素原子を挟み込むようにしてあたかも結合している状態を水素結合と考えています。2 分子の水の酸素原子には挟み込まれた水素原子は水素結合をして安定化していますが、アルコール類のように水素—酸素結合を持つ物質も水と水素結合をして安定化します。同じように、アンモニアのように水素—窒素結合を持つ物質も水と水素結合をすることができます。アンモニアと類似の構造を持つアミン類は水素—窒素結合を持つ物質で、容易に水と水素結合をすることが出来るため表 2-3 に示すように水に溶ける性質を示します。

また、アンモニアと同じようにアミン類は水中では塩基性を示すため、酸性条件ではイオンとなってアンモニウム塩を作りますから、アミン類は極めてよく酸性の水に溶けます。一つの分子の中にアミンの部分とカルボン酸の部分を持つアミノ酸では、水素結合によるアミンの水溶性のほかに、カルボン酸の酸性によりアミンの部分はアンモニウムイオンに、アミンの塩基性によりカルボン酸の部分はカルボキシルイオンになるため、さらに水に溶け易くなります。その上、図 2-7 に示すようにアミノ酸は酸性条件ではアミン部分がイオンになり、塩基性条件ではカルボン酸部分がイオンになるため、どのような条件でもイオン性の物質となります。旨味成分と考えられるアミノ酸類は何れも一つの分子の中にアミンの部分とカルボン酸の部分を持っていますから非常によく水に溶けます。ちなみに酸や塩基の条件によりアミノ酸の構造式が変化してしまうために、化学の研究においては便宜上、イオン化していない構造式で表現する慣わしになっています。

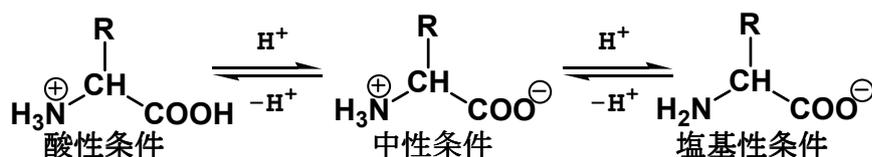


図2-7 酸性、中性、塩基性におけるアミノ酸の構造

りん酸のエステルも酸性を示しますから、一つの分子の中にアミン部分とりん酸部分を持つ物質も同じように、アミン部分はアンモニウムイオンにりん酸部分はりん酸イオンになるため、極めて水に溶け易い物質と思われます。さらに、リボース部分は水酸基を多く持つ糖類ですから水との水素結合により安定化します。図 2-5 に示すヌクレオチド類はりん酸のリボースエステルに窒素原子を含む環の部分構造を持っています。この環構造の部分はベンゼンと同じように非常に安定な性質を示すために複素芳香環と呼ばれています。この複素芳香環に含まれる窒素原子はほとんどアミン類と同じように塩基性を示しますから、水素原子と水素結合をするばかりでなく、酸性ではアンモニウムイオンとなります。このように、旨味成分と考えられるヌクレオチド類は何れも一つの分子の中に塩基性の複

素芳香環の部分とりん酸の部分のリボースという糖類で結合した構造を持っていますから、非常によく水に溶けます。

酸っぱい、甘い、苦い、塩っぱい味覚を感じさせる物質が水溶液となって口の中に入り、味覚を感知する部分に接触したときに味覚として感じられます。同じように旨味を感じさせる物質も非常によく水に溶けますから、口の中に入り、舌の上の感知する部分に接触したときに旨味として感じられます。このように重要な旨味という味覚は近年では東洋だけでなく西欧でも認知されるようになって来たようです。

水と油の仲直り

多くの炭素を中心とする物質の中で、アルコール類、アミン類、若干のメルカプタン類は水と水素結合の出来る物質であり、水によく溶けると考えられます。また、イオン性の物質として、多くの金属イオン、食塩などの塩類、カルボン酸、スルホン酸、りん酸などの酸類、アミンなどの塩基のほかにアミノ酸などの酸と塩基を同一分子の中に持つものは水によく溶けます。これとは反対に、炭素と水素だけで構成されている炭化水素やけい素化合物はまったく水に溶けず、石油などの油によく溶けることがわかっています。そこで、アルコールやカルボン酸のように水によく溶ける部分構造と炭化水素のような水に溶け難い部分構造を同一の分子の中に持つ物質は水に対して如何なる挙動をとるか興味が生まれてきます。

水に溶け難い部分は水の水素結合の網目に入り込むことが出来ず、水から分離しようとし、水に溶ける部分は水の網目の中に入り込もうとします。結果として水の塊の端で、水に溶ける部分が水の方へ向くようにし、水に溶け難い部分が外側に向くように並び、膜を作ります。もし、水と油が2層に分離しているときは、この層の境目に膜となって並び安定な状態になります。また、大きな水の中では、水によく溶ける部分を外側にした膜を作り、内側は油に馴染み深い球形の世界的油滴となります。さらに、水に溶け難い部分が背中合わせに並んで2重膜が作られると、両面とも水と馴染み深い膜となります。このような背中合わせの膜の風船が大きな水の中に出ると、あたかも小さな水の別世界が生まれることとなります。

水の中にこのような物質を

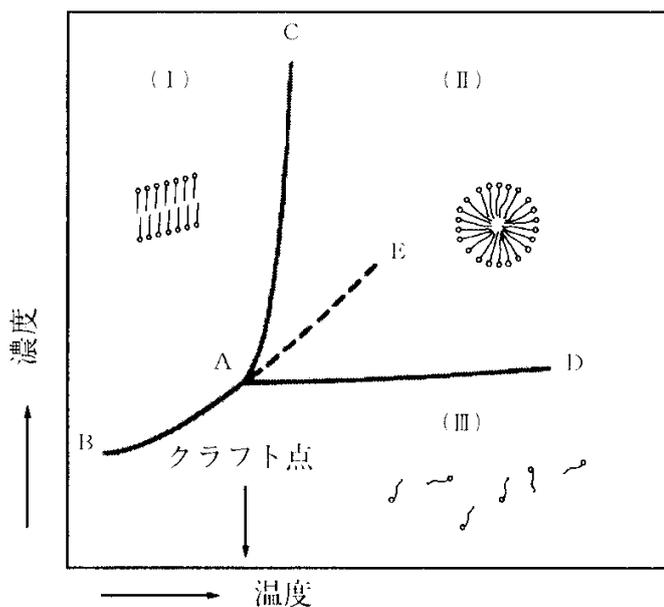


図2-8 界面活性剤の濃度と膜の性状

混ぜ込むとき図 2-8 に示すように、一重の膜の別世界(II)を作るか背中合わせの 2 重膜 (I)を作るかはこのような物質の水中の濃度とそのときの温度によります。多量の水の中に界面活性の性質を持つ物質を混ぜ込むと、水に溶解難い部分が背中合わせに並んで 2 重膜が作られ、両面とも水と馴染み深い膜になります。地球上の生物は長い炭化水素鎖を持つりん酸エステルで出来た膜を細胞膜としたフラスコを作り、その中で生命活動を維持する化学反応を行っています。

また、ある温度以上で多量の水の中にこのような物質を混ぜ込むと、水に溶解易い部分が外側に並んで膜が作られ、内側が油と馴染み深く、外側が水と馴染み深い膜となります。このような 1 重膜の風船が大きな水の塊の中に出来ると、あたかもフラスコのような小さな油の別世界が生まれることとなります。このとき、水の網目の中に入り込むことの出来ない物質は水に溶解難く水の中では居心地が悪いので、この油滴の中に逃げ込んで安定な状態になります。本来水に溶解難い油が 1 重膜に囲まれた小さな油滴となって水の中に拡散するようになり、このような現象を乳化と呼んでいます。また、乳化を起こす性質を持つ物質は界面活性剤と呼ばれ、巨視的に見れば油を水に溶解込ませてしまう働きをします。

仔牛が飲める牛乳

成長に必要な全ての栄養が牛乳に含まれていますから、仔牛は母牛の牛乳を飲んで育つことができます。全国農協乳業協会の資料によりますと、牛乳の栄養分は母牛の生活環境や餌となる牧草に影響されますから、地方や季節によっても多少変動しますが、全国平均で夏の 8 月には脂質が 3.73%と非脂質（無脂乳固形分）が 8.56%、冬の 12 月にはそれぞれ 3.99%、8.73%の栄養が含まれています。牛乳は液状でなければ仔牛には摂取することができませんから、約 12%の栄養分は水に溶けた状態になっています。日本食品標準成分表によれば牛乳の脂質と非脂質には表 2-4 に示しますように種々の成分が含まれています。最も分量の多い糖質の大部分は式 2-4 に示すようにガラクトースとブドウ糖が結合した乳糖ですから水に非常によく溶けます。ナトリウムとカリウムはアルカリ金属のイオンですから当然水溶性ですし、鉄およびビタミン類はいずれも少量ですから水に溶けます。

牛乳にふくまれる蛋白質の約 80%はカゼイン (casein)と呼ばれるもので、その構成成分は単一の蛋白質ではなく、大きく分けて α -カゼイン、

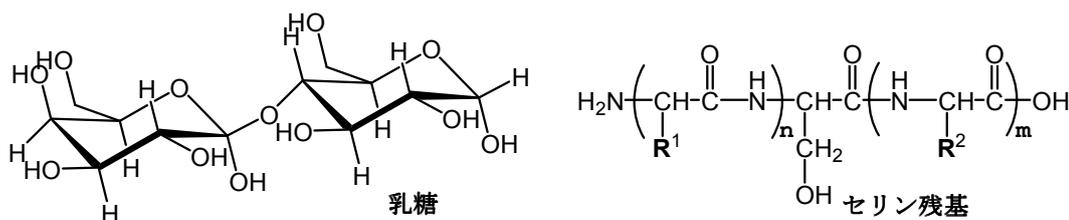
表 2-4 牛乳の成分表

組成	分量 (g/100mL)
水	88.7
脂質	3.3
蛋白質	2.9
糖質	4.5
カルシウム	0.1
りん	0.09
鉄	0.0001
ナトリウム	0.05
カリウム	0.15
ビタミン A	110 IU
ビタミン B	0.005
ビタミン B ₂	0.00015

β -カゼイン、 κ -カゼインの 3 種類に分類されます。カゼインは、表 4-2 に示すような蛋白質を構成するアミノ酸のうち、セリンに由来する部分（セリン残基）の多くにリン酸が結合したリン蛋白質（リン酸化蛋白質）ですから、分子の一部はマイナスの電荷を帯びて、カルシウムイオンやナトリウムイオンと結び付き易い性質を持っています。牛乳中では特にカルシウムと結合してカルシウム塩の形で存在し、結果として牛乳中でカルシウムの安定な運び屋として機能します。さらに、カゼインは、カルシウム-カゼイン-リン酸複合体の形で存在していますが、特に水溶性の高い κ -カゼインの働きによってこの複合体は界面活性剤の働きをします。牛乳に含まれる 2 番目に分量の多い脂質は単に混合しただけでは水には溶けませんが、カゼインの界面活性の働きにより牛乳の脂質を乳化して均質な溶液にします。また、脂質が析出することなく均質な液体の状態を長期間保つ役割を果たしています。

このカゼインは等電点である pH4.6 に放置することで、牛乳から容易に分離することもできます。蛋白質はチーズとして、脂質はバターとして牛乳から分離されますが、何れも淡黄色を示しています。淡黄色の蛋白質や脂質が乳化した牛乳は黄色ではなく、白色を呈していますが、このような色の変化を起こす現象はチンダル現象と呼ばれ、カゼインの界面活性の働きにより安定化した非常に細かい油滴に光が乱反射していると考えられます。非常に細かい水滴が空気中に浮遊している霧の状態では、光が乱反射してしまい透過できないために極めて視界が悪くなる現象に類似しています。

牛乳に含まれるカゼインと呼ばれる蛋白質が水によく溶ける部分構造と水に溶け難い部分構造を同一の分子の中に持つ界面活性剤の働きをするために、牛乳は含まれる脂質などの油脂分を含めて全ての成分が乳化して均一な溶液になっています。液状なために仔牛は牛乳から栄養を摂取することができ、牛乳を飲むだけで育つことができます。



式 2-4 牛乳の主成分

マヨネーズは油と水の混ざり物

室温に温めた 1 個分の卵の黄身、5mL のお酢、塩、砂糖、胡椒を泡立て器でよくかき混ぜます。サラダ油を数滴加えてちよっともったりするまでよくかき混ぜます。さらに、よくかき混ぜながら少しずつサラダ油を加えてゆきます。150mL のサラダ油を加え終わる頃には、かなり硬いクリーム状に固まってきます。最後に砂糖や塩で味を調べて、約 160g の手作りマヨネーズの完成です。お酢は酢酸の約 3% 水溶液ですから水に溶け易い卵黄

や塩や砂糖は溶けて均一になります。しかしこの均一な水溶液にサラダ油はあまり馴染みませんから、混ぜ方が不十分ですと保存している間に分離してきます。

表 2-5 に示すように、日本食品標準成分表による標準的な市販のマヨネーズは 22%以上の酢酸やクエン酸などの酸の水溶液と約 75%の油脂で作られています。主成分の油脂は菜種油、ひまわり油、綿実油などの植物油で、オレイン酸やリノール酸などの不飽和脂肪酸のグリセリンエステルを多く含んでいます。

卵黄がサラダ油を水溶液に溶かし込み、均一なクリーム状態を安定に作り出しています。卵黄の中にはフォスファチジルコリン（レシチン）が含まれていますが、このフォスファチジルコリンは図 2-9 に示すように、水に溶け難い脂肪酸の部分構造と陽イオン性のコリン部分を持つリン酸陰イオンをグリセリンでエステル結合した構造を持っています。ただし、R は直鎖の炭素数 12~18 の炭化水素鎖をあらわしています。脂肪酸部分は水に溶け難い性質を示し、陽イオンと陰イオンを両方持った両性イオンの構造は水に溶け易い性質を示します。フォスファチジルコリンは界面活性剤の働きをするために、サラダ油を酢酸の水溶液に溶かし込み、乳化させる働きをしています。フォスファチジルコリンなどはリン脂質と呼ばれる界面活性剤の一種で、卵黄だけでなく多くの生物体に含まれ、二重膜の形で細胞膜などの生体膜を構成しています。

表 2-5 マヨネーズの主要成分

	全卵型	卵黄型
カロリー数	698 Kcal	666 Kcal
蛋白質	1.5 %	2.8 %
脂質	75.1 %	72.5 %
塩分	1.8 %	2.3 %
酸成分	21.3 %	22.4 %

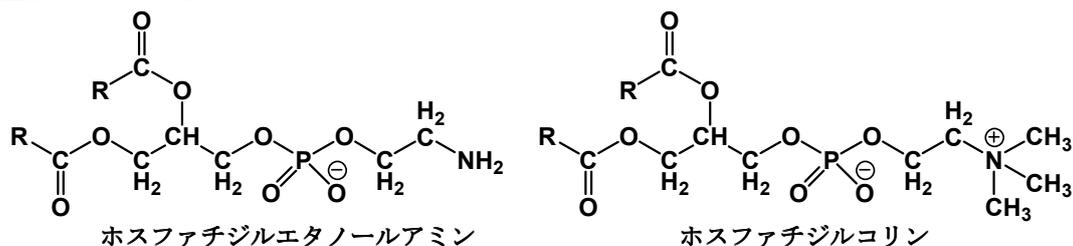


図2-9 生体膜を構成する主なリン脂質

3 次元的な網目の中にほかの物質が入り込むためには、水の水素結合の切断により不安定化しますが、アルコールなどの物質と新しい水素結合をすることによりエネルギーの安定化が起こります。このため、水素結合による安定化をあまり犠牲にせず、エントロピーの増大による安定化が支配的になり、3 次元的な網目の中に水素結合できるアルコールなどの物質が入り込むことができます。水と水素結合を作らない物質は水の水素結合の網目の中に入り込んでも、その水素結合を切ってしまうだけで不安定になってしまいます。このような物質は水の中に入っても、馴染むことが出来ず溶けることが出来ません。

水によく溶ける部分構造と水に溶け難い部分構造を同一の分子の中に持つ物質では、水に溶け難い部分は水の水素結合の網目に入り込むことが出来ず、水から分離しようとしません。これに対し水によく溶ける部分は水の網目の中に入り込もうとします。結果として水の塊の端で、水に溶ける部分が水の方へ向くようにし、水に溶け難い部分が外側に向くように並び、膜を作りますから、水に溶け難い物質も乳化して均一な液状になります。このように水の特性和種々の物質の溶解度をよく理解し、利用することにより料理を益々美味しくすることができます。

3. 牛を食べて豚になる

蛋白質の加水分解とアミノ酸

我が家の大部分の食べ物は肉や豆類などの蛋白質、パンやご飯などのでんぷんや糖類などの糖質、バターやオリーブ油などの脂質の3種類に大別されます。この3種類は人間の生命維持のためのエネルギー源になるばかりでなく、筋肉などの身体を作る材料にもなる最も大切な栄養です。そこで本章では、始めに蛋白質について考えて見ましょう。ある種の標準的な微生物の細胞を構成する物質の種類と重さの比を表3-1にまとめました。この表で分るように4500種以上の多種多様の複雑な物質がそれぞれの機能を担って生命活動を維持していますが、特に蛋白質が3000種類も含まれています。食物の蛋白質には動物の体を形作っている動物性蛋白質と発芽などのために必要なことから豆類や穀物などの種子類に含まれる植物性蛋白質があります。

蛋白質はあまり水に溶けない、主要構成元素が炭素と窒素と酸素と水素からなる大きな分子量を持つ一群の化合物の総称です。長時間水中で煮ていますと、次第に分解して水に溶ける α -アミノ酸に変化してゆきます。表3-2には主な食物に含まれる蛋白質の構成アミノ酸の種類とその割合をモル比(%)で表しました。なお、アミノ酸の名前は生物化学の分野の習慣に従い簡略化のために、図3-1にも挙げたアルファベット3~5文字の省略符号であらわしておきました。牛肉や豚肉などのように動物の筋肉を形作る蛋白質と卵や牛乳に含まれる蛋白質では分解して生成する α -アミノ酸の種類と割合が違います。また、髪の毛や絹糸のような繊維状の蛋白質も異なった種類と割合の α -アミノ酸で構成されています。しかし、ほとんど全ての

表3-1 生体内物質の組成

	重量(%)	種類
水	70	1
蛋白質	15	3000
DNA	1	1
RNA	6	1000
炭水化物	3	50
脂質	2	40
無機イオン	1	12
その他	2	500

の蛋白質が分解して生成する α -アミノ酸は図2-4に示すグリシン、アラニン、アルギニン、メチオニンの他に、図3-1に示す α -アミノ酸の計20種類に限られています。これらの α -アミノ酸の化学構造を比較すると明らかなように、最も簡単な構造のグリシンの炭素に結合した水素の1つが種々の原子団で置き換わった構造を持っています。例えばアラニンはグリシンの炭素に結合した水素の1つが CH_3 の原子団で置き換わった構造を持っています。同じように、グルタミン酸はグリシンの炭素に結合した水素の1つが $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ の原子団で置き換わった構造を持っています。グリシンの炭素に結合した水素の1つが種々の原子あるいは原子団で置き換わった α -アミノ酸は無数に存在する可能性を持っていますが、蛋白質を分解して生成する α -アミノ酸は主に20種類に限られており、これ

表 3-2 主な食物中の蛋白質の構成アミノ酸 (%)

アミノ酸	全卵	卵黄	牛乳	チーズ	魚肉	食肉	肝臓	大豆	落花生	米	小麦粉	トウモロコシ	馬鈴薯	コーラージェン
Gly	3.6	0.0	3.1	0.0	0.0	6.7	10.7	0.0	6.7	0.0	0.0	0.0	0.0	27.3
Ala	0.0	0.0	0.0	0.0	7.9	8.3	5.3	3.7	4.7	0.0	0.0	0.0	0.0	8.0
Val	6.2	0.0	6.0	6.6	5.1	4.7	5.1	4.5	3.8	5.3	3.5	4.5	4.5	2.2
Leu	7.0	0.0	8.4	6.9	7.3	6.1	6.4	6.1	5.1	6.3	5.3	11.5	7.3	3.2
Ileu	5.5	0.0	5.7	5.6	5.0	4.6	3.7	4.6	3.5	4.0	3.2	4.9	2.8	0.0
Pro	0.0	0.0	0.0	0.0	2.6	5.2	0.0	4.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.9
Phe	3.8	2.7	3.3	3.9	2.7	3.0	3.7	3.2	3.1	3.0	3.3	3.0	3.6	1.1
Tyr	2.5	3.1	3.3	3.8	2.1	2.2	2.2	2.2	2.4	3.1	2.1	3.3	0.0	0.4
Try	0.7	0.7	0.7	0.8	0.6	0.7	0.7	0.7	0.5	0.6	0.4	0.3	1.0	0.0
Ser	0.0	0.0	4.1	0.0	3.8	5.7	7.0	4.0	0.0	0.0	4.1	8.1	0.0	2.4
Thr	3.6	2.9	3.9	3.1	3.9	4.2	4.5	3.3	1.3	3.2	2.3	3.1	5.8	1.4
Cys	2.0	1.6	0.8	0.3	1.0	1.0	1.2	1.6	1.3	1.1	1.6	1.2	0.0	0.0
Met	2.7	2.0	2.1	2.3	2.1	2.1	2.1	1.1	0.7	2.2	1.3	2.1	1.7	0.4
Arg	3.8	4.1	2.4	2.1	4.3	4.4	3.8	4.2	6.5	4.1	2.2	2.8	2.9	3.7
His	1.5	1.0	1.7	2.1	1.7	2.1	1.6	1.9	1.4	1.1	1.4	1.6	1.4	0.4
Lys	4.8	3.9	6.0	5.8	6.2	6.8	4.8	4.6	2.1	2.2	1.3	1.6	5.7	2.3
Asp	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.9	5.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.6
Glu	0.0	0.0	14.6	0.0	0.0	10.5	7.2	12.5	11.8	0.0	0.0	0.0	0.0	5.8
Hypro	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.1
合計	47.7	22.0	66.3	43.3	56.2	84.3	75.0	62.5	54.9	36.3	32.1	48.0	36.7	80.3

らを必須アミノ酸と呼んでいます。置き換わる原子団が CH_3 の α -アミノ酸はアラニンですし、バリンとロイシンやイソロイシンはそれぞれ C_3H_7 と C_4H_9 の原子団で置き換えられた α -アミノ酸ですが、それらの中間と考えられる C_2H_5 の原子団を持つ α -アミノ酸は必須アミノ酸に含まれていません。このように特別に 20 種類の α -アミノ酸が必須アミノ酸として選ばれてきたことは生物の進化や生体物質の生合成されてくる過程に関係したものと思われれます。

蛋白質を水中で煮ていると 20 種類の必須アミノ酸に分解することから、沢山の必須ア

ミノ酸が鎖状に並んでできた構造の物質であることが考えられます。α-アミノ酸はアミン (NH₂) とカルボン酸 (COOH) の原子団を持っていますが、この2つの原子団は水を放出して容易に縮合します。2つのα-アミノ酸は縮合してペプチド結合 (-CO-NH-) で結ばれますが、生成してきたジペプチドも末端にはまだアミンとカルボン酸の原子団を持っています。同じように、3つのアミノ酸、4つのアミノ酸がペプチド結合で結ばれても末端にはアミンとカルボン酸の原子団が残ります。言い換えれば、α-アミノ酸は幾つでもペプチド結合により連続的に鎖状に結合できます。このように多くのα-アミノ酸がペプチド結合で鎖状に結合した物質をポリペプチドと呼んでいます。特に必須アミノ酸が連続的に鎖状に結合したものを蛋白質と呼んでいます。

必須アミノ酸が2つ結合して出来る可能なジペプチドは20 x 20種の組み合わせとなり、n個の必須アミノ酸が鎖状に結合するときの組み合わせは20ⁿ種となります。nが大きな数字であればその組み合わせは無限にありますから、必須アミノ酸はわずかに20種類に限られていますが、無限に近い種類の蛋白質の存在が可能になります。

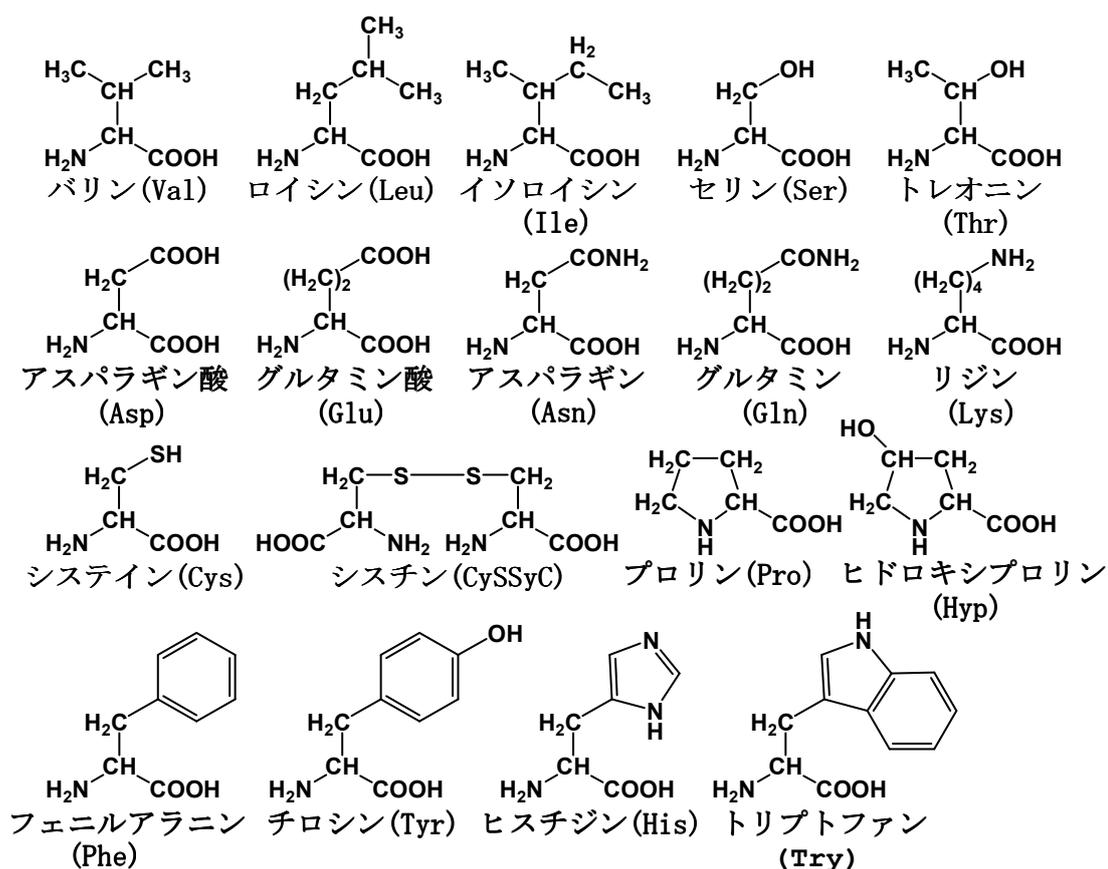


図3-1 必須アミノ酸の構造

アミノ酸などを構成する炭素原子は4つの元素と結合することが出来ますが、図3-2のメタンの立体構造でわかるように、炭素を正四面体の重心に置くとときにその結合は頂点の方向に出て、互いの結合の間の角度が109.5度になります。そのため、炭素に結合し

ている4つの原子あるいは原子団がみな異なるときには3次元的に前後と左右と上下が異なってきますから、その相対的な位置関係から2種類の化合物が考えられます。アラニンはグリシンの炭素に結合した水素の1つ

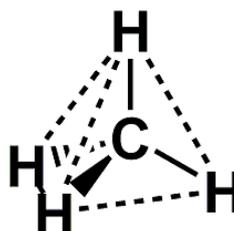


図3-2 メタンの立体構造（正四面体構造）

が CH_3 の原子団で置き換わった構造をしていますから、中心となる炭素原子にはカルボン酸とアミンと CH_3 の原子団および水素原子が結合しています。グリシンの炭素原子についての2つの水素原子のうちで、何れの水素原子が CH_3 の原子団で置き換わるかにより、異なった構造が考えられます。すなわち、水素原子が遠くに炭素原子が手前になるように分子を置き、中心炭素原子に結合した3種の原子の原子番号を大きい順番に並べるときに、時計回りに回るように位置する構造（R-型）と反時計回りに位置する構造（S-型）の2種類の構造です。例えば、中心炭素原子に結合した3種の原子団がアミンとカルボン酸と CH_3 の順になりますから、2種のアラニンの構造は図3-3に示すようになります。化学的な研究の結果、蛋白質から分解されてくるアラニンはS-型の構造を持っていることが分かっています。さらに、アラニンとグリシン以外の18種類の α -アミノ酸も全てS-型の構造を持っていることが分かっています。しかし、何故そのように蛋白質から分解してくる α -アミノ酸が全てS-型になっているか未だに原因が明らかになっておりません。この謎を明らかにすることが出来れば、多分ノーベル賞を受賞することができるでしょう。

蛋白質を水中で煮ていると20種類のS-型の必須アミノ酸に分解することから、蛋白質は多くの必須アミノ酸がペプチド結合で鎖状に結合した構造の物質であると考えられます。n個の必須アミノ酸が鎖状に結合すれば 20^n 種となりますから、必須アミノ酸はわずかに20種類に限られていますが、無限に近い種類の蛋白質の存在が可能になります。しかも、そのように多くの種類の蛋白質がそれぞれ固有の性質を示していると思われま

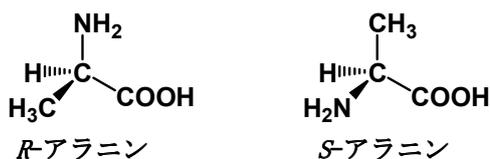


図3-3 アラニンの立体構造

キモトリプシンの化学

蛋白質は必須アミノ酸が長く鎖状につながった物質で、水中で長時間煮ていけば次第にアミノ酸に分解してゆきます。このとき図3-4に示すように、水が反応に関与しますから加水分解と呼んでいます。しかし、室温の純粋な水の中では蛋白質が半分まで加水分解するためには300年以上も掛かります。温度を上げてぐらぐら煮れば多少は反応の時間が短縮されますが、それでも実際的でないほど長時間を要します。酸性あるいは塩基性の水溶液の中では、水素イオンあるいは水酸イオンが触媒になって図3-4のような経路を通り、

蛋白質の加水分解は飛躍的に加速されます。

台所にはない薬品ですが、塩酸を加えて煮ますと蛋白質は1時間程度で簡単にほとんど加水分解してしまいます。著者は小学校の理科の実験室で、大豆の煮汁に塩酸を加えて1時間ほど煮る実験をした覚えがあります。得られた溶液は塩酸の強い酸性を示していますから、水酸化ナトリウムで中和しますと、塩酸と水酸化ナトリウムから食塩が生成して、台所にある醤油と化学的にはほとんど同じ必須アミノ酸の溶けた塩水になります。理科の先生はこれをアミノ酸醤油と呼び、大丈夫だから舐めてみてごらんとおっしゃったので恐る恐る試しましたが、台所と理科の実験室が非常に近いことに驚き、小学生なりに不思議な気持ちになったことを覚えています。

人間が蛋白質を食べますと、胃の中はかなり強い酸性になっていますから、ある程度は加水分解しやすい条件になっています。しかし、人間は食べて半日ほどの間に完全に消化して栄養として体内に取り込まなければなりませんから、酸性条件だけでは間に合いません。実際、人間は十二指腸でキモトリプシンなどの種々の加水分解酵素を出して、蛋白質のアミノ酸への消化を早めています。

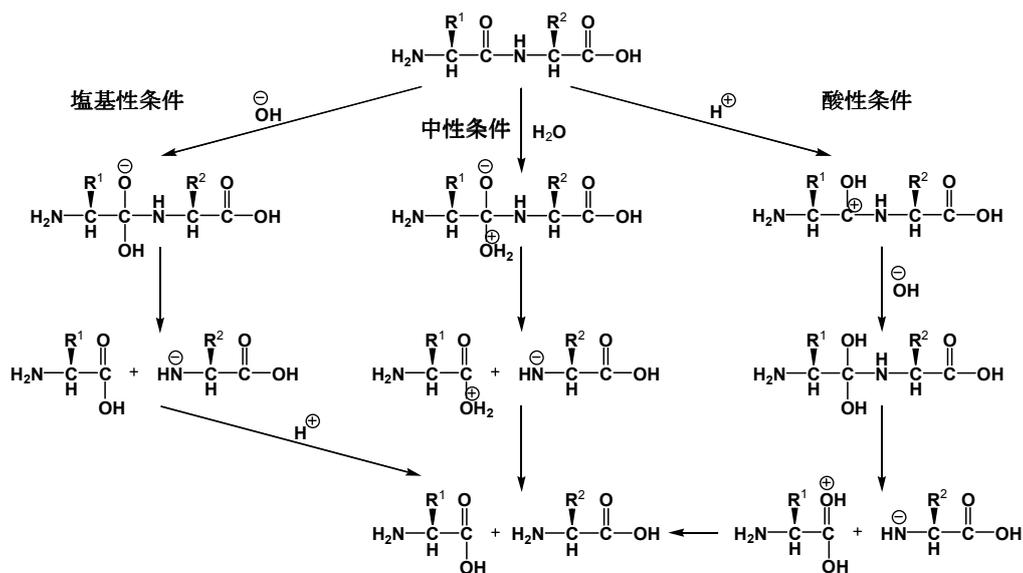


図3-4 ペプチド結合の加水分解

キモトリプシンはアミノ酸の並び方や分子の大きさやその絡まり方などの3次元的な構造が最もよく研究されている消化酵素で、食物の蛋白質を加水分解する機構までかなり明らかになっています。X線結晶構造解析により明らかにされたキモトリプシンを構成する約240のアミノ酸が結合した蛋白質の鎖の絡まりあった形を図3-5にリボンの塊のように示しましたが、これによると蛋白質の鎖により蝸壺のように大きく穴の開いた器の形になっています。蝸壺の中には、セリンのCH₂OHの原子団とアスパラギン酸のCH₂COOHの原子団とヒスチジンのイミダゾール環が突き出しています。蝸が蝸壺に入るように、蛋白質がキモトリプシンの穴の中に首を入れると、そこには丁度セリン、アスパラギン酸、

ヒスチジンの側鎖が待ち構えています。この3つのアミノ酸の側鎖部分は連携して水素イオンをペプチド結合の酸素原子に与えますから、図3-4の酸性条件のように反応が加速され加水分解が進行してゆきます。キモトリプシンの穴の中に水素イオンが待ち構えていますから、この加水分解の反応は蛋白質が穴に入る速さに依存し非常に早く進行します。

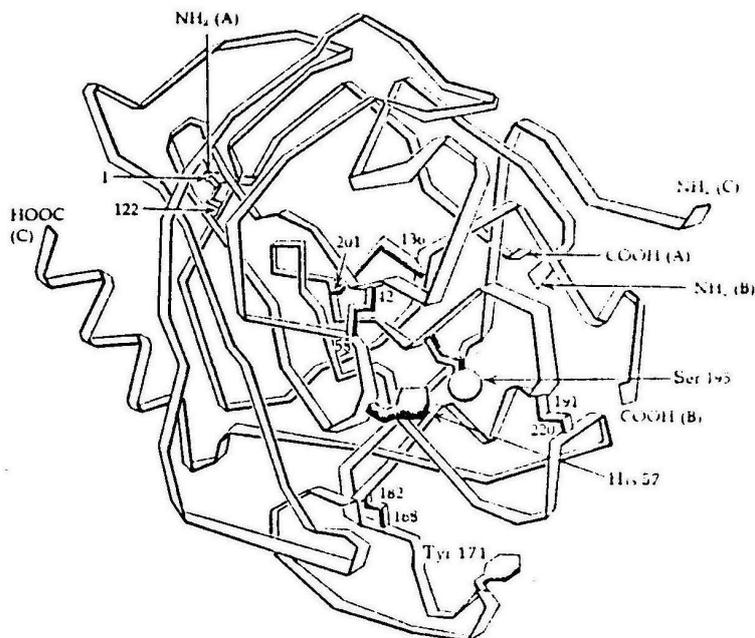


図3-5 キモトリプシンの構造

蛋白質は純粹の水の中では極めてゆっくりとしか分解しませんが、酸性条件下では容易に加水分解されます。さらにキモトリプシンなどの消化酵素が蛋白質に働くと非常に速やかに蛋白質は必須アミノ酸に加水分解されます。

牛から豚への化学変化

牛肉の蛋白質も豚肉の蛋白質も大豆の蛋白質も全て必須アミノ酸がペプチド結合で鎖状に結ばれた構造をしています。しかし、それぞれの蛋白質を構成している必須アミノ酸の種類や並び方はその蛋白質の機能により異なります。牛肉は牛の筋肉ですから強い繊維の性質を持っており、多くのグリシンやアラニンで構成されています。牛乳にふくまれる蛋白質のカゼインは構成アミノ酸としてセリンを比較的多く含み、その水酸基とのりん酸エステルが界面活性剤の性質を示し、乳化材の働きをしています。また、キモトリプシンの構成アミノ酸の中にはセリンとヒスチジンがなければその機能を示すことができません。同じように、人間の身体を作っている蛋白質にも筋肉や内臓や毛髪などそれぞれの機能に応じて、構成する必須アミノ酸の種類も並び方も違いがあります。

このように食物の中に含まれる蛋白質は多種多様でその構成する必須アミノ酸の種類も割合も異なります。蛋白質の性質を調べるためには、必須アミノ酸の種類と割合と並び方を明らかにしなければなりません。その必須アミノ酸の種類と構成割合を分析するため

に多くの方法があります。最も経済的に安価で、操作の簡単な分析法はペーパークロマトグラフィー法です。これはろ紙に分析したい必須アミノ酸の試料を付けて、ブタノールの水溶液に一端を浸します。当然吸い取り紙のように液体が吸い上がってゆきます。試料の必須アミノ酸もこれにつれて吸い上がってゆきますが、アミノ酸の種類により吸い上がり方が微妙に違ってきますので、この違いから種類を明らかにすることが出来ます。この方法はアミノ酸の割合を正確に知ることができない欠点を持っています。図 3-6 に示すようにニンヒドリンがアミノ酸と特異的に赤紫色に発色することを利用し、イオン交換クロマトグラフィーを組み込んだアミノ酸分析計は最も正確で微量のアミノ酸まで分析する方法です。特殊なイオン化の装置を装着した質量分析計を用いれば、さらに極微量のアミノ酸を分析することができますが、この分析機器は極めて高価なものです。

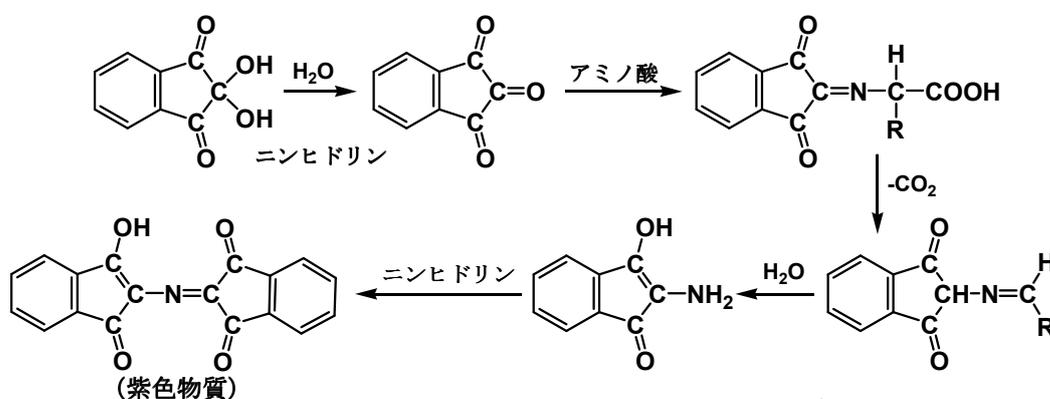


図3-6 ニンヒドリンによる α -アミノ酸の発色

食物に含まれている蛋白質には種々の性質を示すものがあり、栄養として吸収しても、そのままでは人間の身体を形作る蛋白質にはなりません。そのため、人間は種々の蛋白質を栄養として食べ、胃の中でキモトリプシンなどの消化酵素の助けを借りて全て必須アミノ酸に分解します。必須アミノ酸は腸で吸収された後、血管を通過して各部に配達され、そこで人間の身体に必要な蛋白質として組み直されます。蛋白質の加水分解とアミノ酸の縮合反応による蛋白質の形成は平衡反応で、加水分解酵素やペプチダーゼなどの酵素はこの両方向の反応を触媒する働きを持っています。例えば、血管を通して配達されたアミノ酸は筋肉にあるペプチダーゼの触媒作用により、速やかに縮合して蛋白質を形成して筋肉になります。逆に、栄養不足により体内のアミノ酸が不足すると、筋肉などの蛋白質は加水分解してアミノ酸にして、よりアミノ酸を必要とする部位に供給されます。結果として筋肉が少なくなって痩せていきます。

軟骨や腱や靭帯や皮膚や血管などを形作っている張力に強い繊維状の蛋白質はコラーゲンと呼ばれ、プロリンとヒドロキシプロリンとグリシンが鎖状に結合したものです。プロリンやグリシンは牛肉などの蛋白質にも含まれている必須アミノ酸ですが、ヒドロキシプロリンは他の蛋白質にはあまり含まれていません。骨と骨の間で衝撃を和らげる役目を

する軟骨は、人間にとっては極めて大切な部品です。また、肌を若々しく保つためには、皮膚の新陳代謝を活発にすることが大切です。当然、コラーゲンは大切な蛋白質ですが、その原料となるヒドロキシプロリンを通常の蛋白質から摂取することは容易ではありません。蛋白質が消化されてアミノ酸に加水分解されるように、牛のすじ肉や鶏の皮や軟骨などに多く含まれるコラーゲンもヒドロキシプロリンなどに分解してゆきます。このヒドロキシプロリンなどが体内で、コラーゲンに再生されて、軟骨や腱や靭帯や皮膚や血管などを形成してゆきます。コラーゲンからはコラーゲンを再生しますが、栄養不足になればコラーゲンも筋肉などの通常の蛋白質の原料にもなります。

蛋白質のペプチド結合が加水分解され、必須アミノ酸として腸で吸収され、身体の各部で再びアミンとカルボン酸の原子団が縮合してペプチド結合を造り、蛋白質となります。牛肉を食べても、大豆を食べても結局筋肉になります。人間の身体の中で起こる蛋白質の変化を総括すると、牛肉を食べ過ぎると豚のように太ってしまうことになります。我が家の言い習わしでは「**牛を食べると豚になる**」となります。

牛はじっくり寝かせてから食べる

蛋白質の加水分解とアミノ酸の縮合反応による蛋白質の形成は平衡反応で、加水分解酵素やペプチダーゼなどの酵素はこの両方向の反応を触媒する働きを持っています。人間の体内では血管を通して配達されたアミノ酸は筋肉にあるペプチダーゼの触媒作用により、速やかに縮合して蛋白質を形成して筋肉になります。逆に、栄養不足により体内のアミノ酸が不足すると、筋肉などの蛋白質は加水分解しアミノ酸として、よりアミノ酸を必要とする部位に供給されます。結果として筋肉が少なくなって痩せて行きます。牛も豚も鶏も人間と同じように、筋肉にはペプチダーゼなどの酵素がありますから、栄養として吸収したアミノ酸が血管を通して配達されてくると、新たに筋肉になって行きます。これらの酵素は複雑な分子構造を持っていますが、単なる一種の蛋白質ですから、生命活動が停止しても、その化学的性質を失うことはありません。当然、生命活動の停止により血管を通してのアミノ酸の供給が停止した筋肉では、蛋白質の加水分解によるアミノ酸への分解が始まります。動物の死後に起こるこの分解反応は決して早いものではありませんが、徐々に肉体は加水分解されて水に溶けるアミノ酸となって自然に帰ってゆきます。これが自然の摂理です。

人間は牛や豚や鶏などの動物の筋肉などを食用にするために、始めに屠殺して血液を除き、内臓などの各部位を分けます。食用肉となる筋肉の中にはペプチダーゼなどの酵素がまだ残っていますから、肉の中では蛋白質の加水分解が始まります。牛肉は屠殺したての新鮮なものよりも、長時間熟成させて、多少色が赤黒く変色しかけたときが食べごろとされています。これは牛肉の蛋白質が酵素によりアミノ酸に一部分解したために、旨味成分が増しているためと考えられます。栃木畜産試験所では鶏肉も熟成させてから市場に出荷するように指導しています。また、大阪教育大学食物学研究室の竹井教授らは、4℃で牛肉

を8~10日、豚肉を3日、鶏肉を6~12日熟成させたときに、旨味成分のアミノ酸が最も肉の中に増加すると報告しています。特に、代表的な旨味成分のメチオニンは豚肉を6日間熟成させたときに約3倍まで増加すると報告しています。

新鮮な肉は旨味が少なく、長時間熟成させて、十分に肉の中のペプチダーゼにより蛋白質を加水分解してもらい、メチオニンなどの旨味成分が溜まった後が肉の食べごろです。昔からの言い伝えは「食べてすぐ寝ると牛になる」ですが、食肉を化学して導かれた結論は「牛はじっくり寝かせてから食べる」のようです。

腐ると美味しくなる蛋白質

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も化学反応で供給されていると思われます。ある物質が新しい物質に化学反応をして変化してゆくとき、熱エネルギーや光エネルギーや電気エネルギーなどを出します。また、熱エネルギーや光エネルギーや電気エネルギーを加えてやらないと化学変化が起こらないこともあります。このように物質の化学変化において、その自由エネルギーは変化しますが、同時に余った一部のエネルギーは熱エネルギー、光エネルギー、電気エネルギーあるいは運動エネルギーとして放出されます。生物体内で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が利用されて全ての生命活動が維持されています。身の回りには至るところに種々の微生物が住んでいますから、化学エネルギーを供給できるような蛋白質やでんぷんを含む食物があれば、微生物は喜んでその食物の上に寄宿して生命活動を開始します。多くの微生物は蛋白質から必須アミノ酸に加水分解し、そのとき発生する熱エネルギーで生命活動を維持します。

第8章にお酒のことをまとめたように、西欧では穀類を麦芽の酵素で糖化してからお酒を醸造していますが、東洋では麹菌ででんぷんを糖化してからお酒を醸造しています。麹菌はでんぷんをブドウ糖などの糖類まで加水分解してゆくときに発生するエネルギーを利用して生命活動を維持しています。しかし、麹菌はでんぷんばかりでなく蛋白質の加水分解も得意とし、必須アミノ酸に分解するときのエネルギーも利用して生活することができます。

お酒ばかりでなく、西欧の料理の原点は牛乳とぶどう酒にあります。中国や韓国や日本などの東洋の料理は豆や穀物を麹菌で腐らせることを基盤にしているように思います。麹菌などの微生物の助けを借りて大豆などの蛋白質を多く含む食物を腐らせて、必須アミノ酸まで分解する技術が古くから中国に発展してきました。前章で述べたように多くの必須アミノ酸が旨味の味覚成分として効果がありますから、蛋白質を腐らせるこの技術は食物を美味しくすることに役立ちます。この技術は中国文化の伝播と共に、朝鮮半島から日本へ、ベトナムからタイなどの東南アジアへと伝えられて、それぞれの地方で独特の色と味と香りを持った調味料として発展してゆきました。中国から朝鮮半島ではラージャンやシャージャンやコチュジャンなどの「醬」と呼ばれるいろいろな味付けのための調味料が考

案されています。

醤油は主な原料である大豆と小麦と食塩に麴菌などの微生物を働かせて作る「醬」の一種です。醤油の伝統的な製造方式は本醸造法と呼ばれ、蒸した大豆と炒った小麦をほぼ同量混合し、種麴を加えて原液となる「麴」を造ります。これを食塩水とともに仕込み、

攪拌を重ねながら約6～8カ月熟成させます。多くの微生物は食塩濃度の高い環境では生育できませんが、麴菌や酵母や乳酸菌などは食塩濃度の比較的高い環境でも生育できますから、雑菌の妨害も受けにくく乳酸菌や酵母が主役となって容易に醗酵が進行します。風味は主に大豆の蛋白質から、香りは小麦のでんぷんから、それぞれ微生物の働きにより醸し出されます。また、特徴的な色は、蛋白質から分解して生成するアミノ酸と、でんぷんから分解して生成するブドウ糖が生み出すものです。大豆の蛋白質から生成するアミノ酸の旨味、小麦のでんぷんから生成する糖類の甘味とお酒の味、乳酸菌により生成する乳酸の酸味がはじめに加えた食塩の塩味と互いに作用しあいます。最後に繊維質などの固形物をろ過しますと、特有の色と味と香りの美味しい醤油ができあがります。ちなみに、米
国農水省の食品の栄養に関するデータベースによる醤油のアミノ酸成分を表 3-3 に引用しておきます。代表的な旨味成分のグルタミン酸とアルギニンが特に多く含まれていることがこの表からも分かります。

表 3-3 醤油 100g 中のアミノ酸含有量

日本の料理の調味料として非常に重要な位置を占める味噌も、醤油と同じように「醬」から改良されたもので、農村部では近年までそれぞれの家庭で自製されていました。一般的な味噌の作り方は、始めに米や麦を蒸して麴菌と塩を混ぜ合わせて、蛋白質の分解を助ける塩麴を用意します。大豆を良くふやかした後にお湯の中で柔らかく煮ます。江戸時代には味噌豆と呼んでいましたが、この煮た豆を適当にすり潰し、塩麴をよく混ぜ込みます。4ヶ月以上熟成すると、麴菌の働きで大部分の蛋白質がアミノ酸に分解し、味噌が出来上がります。麴の種類や混ぜ込み方など色々原料や作り方の違いから、白味噌、赤味噌、八丁味噌など種々の味噌が日本中に生産されています。米や麦を多く加えて醗酵させれば当然糖類が多くなり、甘味の強い味噌になり、乳酸菌の多い麴を使えば酸味の強い味噌になり

アミノ酸名	含有量 (mg)
トリプトファン	0.074
トレオニン	0.209
イソロイシン	0.245
ロイシン	0.414
リジン	0.294
メチオニン	0.075
シスチン	0.091
フェニルアラニン	0.272
チロシン	0.188
バリン	0.256
アルギニン	0.357
ヒスチジン	0.134
アラニン	0.227
アスパラギン酸	0.555
グルタミン酸	1.218
グリシン	0.229
プロリン	0.380
セリン	0.299

ます。長く熟成すれば、蛋白質の分解がより進むため、アミノ酸の濃度が高くなり旨味の強い味噌になりますが、同時に濃い褐色に色付いてしまいます。

京都の「大徳寺納豆」や浜松の「浜納豆」に代表される「塩辛納豆」あるいは「唐納豆」は400年～600年前に中国から伝来したもので、戦国時代の兵糧として珍重され、とくに徳川家康の好物だったと伝えられています。味は納豆というよりも、味噌のような感じで、著者の好物として我が家のお茶づけやおにぎりにしばしば登場してきます。作り方は、柔らかく蒸した大豆を冷まし、「種麴」を加えて2日間醗酵させます。冷えるのを待って、塩水に漬けて2～3ヶ月寝かせます。その後、太陽の光で干して完成です。塩辛納豆は納豆とはいえ、氏も素性も「醬」の流れを汲む味噌の一種と考えられます。

水戸納豆は塩辛納豆とは異なる糸引き納豆と呼ばれ、柔らかく蒸した大豆を藁苞の中に包み込んで2日ほど暖かい所で熟成させて作ります。藁には納豆菌と呼ばれる微生物が付着しているために、大豆の蛋白質を腐らせて必須アミノ酸に分解します。旨味成分のアミノ酸のほかに独特の香りの成分も醸成してきますから、食べ慣れない人には嫌われますが、消化を助ける酵素も副生してきます。価格的にも安価な水戸納豆は栄養豊富で茨城県では学校給食にもしばしば登場するそうです。なお、極めて類似の糸引き納豆がベトナムの奥地にも作り継がれていると聞いたことがあります。

植物性の蛋白質を微生物でアミノ酸へ加水分解する「醬」ばかりでなく、動物性の蛋白質を微生物で腐らせてアミノ酸に加水分解した調味料や食べ物が各地に作られています。鰹やイカの内臓を麴などの微生物と共に塩漬けした塩辛は原料の蛋白質の醗酵により、アミノ酸の加水分解が進み、アミノ酸の旨味に富んだ食べ物に仕上がります。苦味の強い鮎の内臓やなまこのわたを麴とともに漬け込んだ塩辛はそれぞれ渋うるかやこのわたと呼ばれて酒の肴として極めて珍重されていますが、何れも旨味成分のアミノ酸を多く含んでいます。また、ベトナムやタイなどの東南アジアでは、塩辛に良く似た味のナンプラと呼ばれる魚から作られた「醬」が調味料として広く用いられています。

身の回りには至るところに種々の微生物が住んでいますから、化学エネルギーを供給できるような蛋白質やでんぷんを含む食物があれば、微生物は喜んでその食物の上に寄宿して生命活動を開始します。多くの微生物は蛋白質から必須アミノ酸に加水分解し、発生する熱エネルギーで生命活動を維持します。このとき蛋白質はアミノ酸に加水分解して行きますから、これを腐敗と呼んでいます。微生物の中には麴菌や納豆菌や青黴のように、人間にとって有益な働きをするものもありますが、生命活動を維持する間に毒物を分泌するものもあります。また、多くの微生物は食塩濃度の高い環境では生育できませんが、麴菌や酵母や乳酸菌などは食塩濃度の比較的高い環境でも生育できますから、雑菌の妨害も受けにくく乳酸菌や酵母が主役となって容易に醗酵が進行します。しかし、食塩濃度の高い環境を好む変わり者の微生物も蛋白質を食べに来ます。ボツリヌス菌という名の微生物は強い毒性物質を分泌しますが、この毒素は 2×10^{-6} g 食べると人の命を奪うほどに強力で、ふぐの毒素の約30倍の毒性に相当し、現在までに知られている最も毒性の強い物質と考え

られています。ボツリヌス菌は微生物ですから、極微量の毒素しか分泌しませんが、それでも日本中で毎年数件の食中毒による死亡事故が起こっています。蛋白質を含む食物は腐らせるほど旨味成分が増して美味しく食べられますが、そのとき毒のない微生物を厳選しなければなりません。

黴のお陰で生活は豊かに

第2章で述べましたが、牛乳は油脂分を乳化する界面活性剤の働きを示す、セリンの水酸基にエステル結合でりん酸が付いたりん蛋白質を多く含んでいます。このりん蛋白質のカルシウム塩はイオンの部分構造を持っているために、水に溶け易くなっています。しかし、りん酸部分は酸性条件下では解離しませんから、当然水に溶け難くなります。蛋白質の長い鎖の部分は水に溶け難い性質を示しますから、りん蛋白質全体の水溶性は酸性にすることにより極端に低くなります。実際、牛乳にお酢を加えると牛乳は酸性になり蛋白質が間もなく凝固してゆきます。

乳酸菌などの微生物はでんぷんや糖類を分解酸化して、生命活動を維持していますが、そのとき副生してくる酢酸やクエン酸や乳酸は何れも酸性を示します。牛乳などの動物の乳に微生物が寄生すると蛋白質が固まってきます。例えば、ヨーグルト菌は乳酸菌の一種ですが、このヨーグルト菌を含んだ市販のヨーグルトを温めた牛乳に混ぜて放置しますと、約5~6時間で固まってヨーグルトになってしまいます。このようにヨーグルト菌により牛乳が凝固したものをスメタナあるいはヨーグルトと呼び、東ヨーロッパの各地で広く好まれています。さらに、長時間乳酸菌に働いてもらおうと液が酸性になり蛋白質が硬く固まってきます。このように固まった蛋白質をフレッシュチーズと呼んでいます。コテージチーズは脱脂乳などから作られるフレッシュチーズですが、白く脆い外観をしており、約80%の水分を含み、味は淡白で、わずかな酸味とさわやかな風味を持っています。この淡白な味は新鮮な野菜とよく合いますから、サラダやサンドイッチに入れられています。また、砂糖と共にチーズケーキの基になります。

コテージチーズとは逆に牛乳に脂肪分を多く含む生クリームを加えて高脂肪の牛乳にして、クエン酸などで酸性にしますと脂肪分の高いフレッシュチーズが出来上がります。マスカルポーネはイタリアのミラノを中心とするロンバルディア地方で作られるこの種類のチーズで、チーズの味がするクリームとして入れたケーキはティラミスと呼ばれ、東京でも大流行したことがあります。原乳を酸性にする方法のほかに酵素を用いても乳蛋白質は固化します。モッツァレッラは水牛の乳あるいは牛乳に牛の内臓からとった酵素を加えて蛋白質を固化させ、お湯の中で揉んで水を搾り出して最後に塩水の中に漬け込みます。

チーズは牛や羊や山羊の乳の蛋白質を固めたもので、出来立てのフレッシュチーズは爽やかな風味に富んでいますが、味が淡白でコクがありません。そのため、このフレッシュチーズを色々の微生物に食べてもらい、アミノ酸に加水分解してもらって旨味のあるチーズに熟成する処理が古くからなされています。フランスのロックフォールやイタリアのゴ

ルゴンゾーラなどのブルーチーズは原乳から作ったチーズに青黴を混ぜ込んで、全体が青緑色になるほどに熟成させて造ります。青黴はチーズの蛋白質を食べながら生命活動を維持しますが、そのとき加水分解により生成するアミノ酸がチーズの旨味となります。蛋白質と混在している脂肪も一部分解しますから、熟成している間に酪酸などの比較的分子量の小さな脂肪酸が副生してきます。酪酸は汗などに含まれる耐え難いほどに臭い匂いの物質ですから、食べ慣れない人は抵抗を感じるものと思われます。

フランスのブリやカマンベールなどのクリームチーズは出来立てのチーズの周りに白黴を生やして熟成します。微生物は一度活動を始めると他の微生物を駆逐して生活圏を維持しようとする性質がありますから、白黴が他の雑菌の進入を抑え、旨味を増すばかりでなく、保存効果を増す働きもします。

イギリスの細菌学者フレミングもこのようなチーズを食べていたのでしょう。ブドウ球菌の培養実験をしているうちに偶然に、青黴(*Penicillium notatum* Westling)が生命活動を維持するために他のブドウ球菌のような微生物を駆逐して生活圏を維持しようとするのを見つけました。しかも、生活圏を守るために青黴は抗菌性の物質を分泌していることも見出しました。常日頃触れている現象が背景になって、ちょっとした偶然の実験事実が貴重な結果に結びついたわけです。その後、多くの研究者によりこの抗菌性物質がペニシリン G という図 3-7 に示すような化学構造を持つ物質であると明らかにされました。ペニシリン G はβ-アラニンが分子内でアミド結合したβ-ラクタム構造を持っており、このβ-ラクタム構造を持つセファロスポリンなどの化合物は皆抗菌性を示すことから精力的に研究が進められました。有効な抗菌性物質が発見されて医療に用いられるようになると、微生物も生活を維持するために変異を繰り返し抗菌性物質に抵抗します。結果として、現在の地球上に棲息している病原性の菌類に対して、ペニシリン G は既に全く抗菌性を示さなくなっています。抗菌性物質の改良と微生物の変異はイタチゴッコの関係になっていますから、残念ながら万能の抗菌性物質は未だに作られていません。

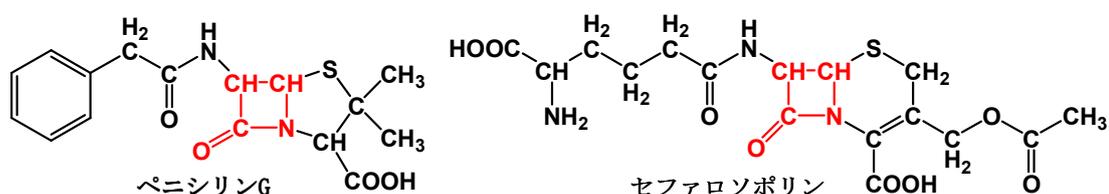


図4-7 抗生物質の分子構造

東洋では古くから麹菌や納豆菌など種々の微生物を利用して、食べ物を美味しくする工夫がなされてきましたが、ペニシリンの発見以来多くの医薬品を作り出す技術が進歩しました。このような微生物を利用する技術をバイオテクノロジーと呼んでいます。人間の叡智を集める将来が楽しみな技術でしょう。これからも微生物と共生して、微生物のお陰で人間の生活は豊かになるでしょう。

蛋白質の鎖の絡み方が性質を決める

蛋白質は水中で煮ていると 20 種類の必須アミノ酸に分解することから、沢山の必須アミノ酸が鎖状に並んでできた構造の物質であると考えられます。α-アミノ酸はアミン(NH₂)とカルボン酸(COOH)の原子団を持っていますが、この2つの原子団は水を放出して容易に縮合します。2つのα-アミノ酸は縮合してペプチド結合(-CO-NH-)で結ばれますが、生成してきたジペプチドも末端にはまだアミンとカルボン酸の原子団を持っています。同じように、3つのアミノ酸、4つのアミノ酸がペプチド結合で結ばれても末端にはアミンとカルボン酸の原子団が残ります。言い換えれば、α-アミノ酸は幾つでもペプチド結合により連続的に鎖状に結合できます。このように多くのα-アミノ酸がペプチド結合で鎖状に結合した物質をポリペプチドと呼んでいます。特に必須アミノ酸が連続的に鎖状に結合したものを蛋白質と呼んでいます。

必須アミノ酸は 20 種類ですから、2つの必須アミノ酸が結合して出来る可能なジペプチドは 20 x 20 種の組み合わせとなり、n 個の必須アミノ酸が鎖状に結合するときの、組み合わせは 20ⁿ種となります。n が大きな数字であればその組み合わせは無限にありますから、必須アミノ酸はわずかに 20 種類に限られています。無限に近い種類の蛋白質の存在が可能になります。

水素原子が遠くに炭素原子が手前になるように分子を置くと、アミンとカルボン酸と側鎖の原子団が時計回りに回るように位置する構造(R-型)と反時計回りに位置する構造(S-型)の2種類の構造を持つα-アミノ酸が存在します。しかし、蛋白質から分解されてくるグリシン以外の 21 種類の必須アミノ酸は全て S-型の構造を持っていることが分かっています。この S-型の必須アミノ酸がペプチド結合で結ばれてゆくときに、側鎖の原子団同士が遠ざかろうとする相互作用により、蛋白質の鎖は螺子のように時計回りにねじれてゆきます。しかも、必須アミノ酸には色々の大きさの側鎖の原子団がありますからねじれ方も複雑になります。蛋白質は鎖状に結ばれている必須アミノ酸の種類により、その鎖のねじれ方が異なってきますから、当然分子の形も違ってきます。

システインは側鎖部分に SH (メルカプト基)を持つ必須アミノ酸で、近くに別のシステインのメルカプト基があると、容易に酸化されて S-S (ジスルフィド結合)を形成し、シスチンになって結びつきます。蛋白質には其処此処にシステインがありますから、酸化条件でこれらは互いに結びついてシスチンになり、蛋白質のペプチド鎖はジスルフィド結合で橋掛け構造を作ります。S-型の必須アミノ酸が結合して出来ている蛋白質は螺子型にねじれており、さらに、シスチンのジスルフィド結合の橋が架かって 3 次元的に構造が固定します。しかし、多くの蛋白質ではシステインの割合はあまり高くありませんから、蛋白質の鎖を結びつけるジスルフィド結合は多くありません。蛋白質の構造を完全に 3 次元的に固定するには、シスチンの橋掛け構造の数は不十分と思われる。

また、蛋白質を構成している必須アミノ酸の中には、アスパラギン酸やグルタミン酸の

ように側鎖に酸性部分を持つ酸性アミノ酸とリジンやヒスチジンのように側鎖に塩基性部分を持つ塩基性アミノ酸が含まれています。これらのアミノ酸の側鎖部分が近接するときには、当然弱いながらも酸と塩基の間の相互作用があり蛋白質の構造を 3 次元的に固定する働きをします。

第 2 章で述べたように、水素結合が本質的に酸からの解離による水素陽イオンの供給と受け取る塩基との間の水素陽イオンの遣り取りにより、酸の水素原子が塩基分子に結合を瞬時にしてゆく交換反応であるため、塩基として働くことの出来る 1 対の電子を持つ分子と水素陽イオンを供給できる分子は水素結合をすることが出来ます。ペプチド結合の酸素原子は孤立電子対と 2 重結合の π 電子を持っていますから、水素陽イオンを受け取る塩基の性質を持っています。また、ペプチド結合の N-H はアミンの N-H に比べて酸性が強く、窒素上に結合した水素原子は容易に水素陽イオンとして解離します。このようにペプチド結合の酸素原子と窒素原子には水素結合をしやすい性質を持っています。n 個のアミノ酸が鎖状に結合するときには(n-1)個のペプチド結合があり、同じ数の C=O 結合の酸素原子と窒素上にある水素原子を持っています。当然、沢山あるペプチド結合のあちらこちらで水素結合をすることが出来ますから、長い蛋白質の鎖は絡み合うように水素結合をして安定化します。S-型の必須アミノ酸が結合して出来ている蛋白質は螺子型にねじれており、シスチンのジスルフィド結合の橋が架かって 3 次元的に構造が固定します。その上、酸性の側鎖部分と塩基性の側鎖部分が、酸と塩基の間の相互作用をして、3 次元的に構造を固定する働きを助けます。さらに、多くの水素結合により、全ての蛋白質はそれぞれ固有の 3 次元的な構造を持って安定化します。先に挙げたキモトリプシンの例でも分かりますように、蛋白質の分子の 3 次元的な構造はその化学的性質に反映し、種々の機能を持って働きます。

豆の蛋白質を固める苦汁

性質や機能に大きな影響を与える蛋白質の 3 次元的な構造は構成する必須アミノ酸の並び方、螺子のようなねじれ方、シスチンのジスルフィド結合による橋掛け構造、酸性と塩基性の側鎖部分とのイオン結合による相互作用、ペプチド結合の間の水素結合により安定に固定されています。蛋白質を水の中で加熱してもペプチド結合を加水分解するためには 300 年以上もかかりますから、必須アミノ酸の並び方が変化したり切れたりすることはほとんどありません。シスチンのジスルフィド結合を切断するためには還元剤が必要で、通常条件では橋掛け構造を壊すことも困難です。

酸は図 3-8 に示すように水素陽イオンと対応する酸の陰イオンに解離しますが、強い酸性の水溶液中では酸は余り解離せず、中性あるいは塩基性の条件下では酸はほとんど解離した状態になります。半分の酸が解離したときの pH の値を pK_a といい、その酸の解離のし易さを表す尺度にしています。このため pK_a の値が小さな酸は強酸の性質を示し、大きな酸は弱酸の性質を示します。また、塩基は水素陽イオンと反応して対応する塩基の陽

イオンになりますが、強い塩基性の水溶液中では塩基は余り陽イオンにならず、中性あるいは酸性の条件下では塩基はほとんど陽イオンの状態になります。このことを反対に考えれば、塩基の陽イオンは酸

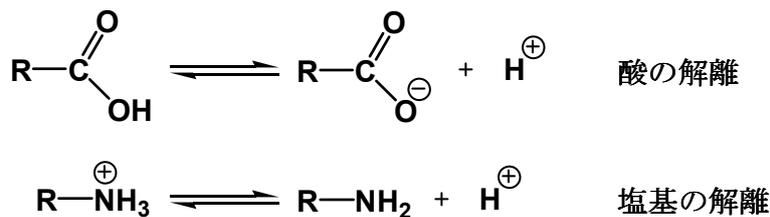


図3-8 酸、塩基の解離

性や中性では安定に存在しますが、強い塩基性条件下では水素陽イオンと塩基に解離しますから、塩基の陽イオンの pK_a は塩基の強さを表す尺度になることを意味しています。ちなみにメチルアミン、イソブチルアミン、アンモニアに対応する陽イオンの pK_a はそれぞれ 10.62、10.41、9.24 ですから、アミノ酸の腐敗により生成するこれらのアミン類は何れもアンモニアよりの強い塩基であり、苦味を感じさせる性質を持っています。

α -アミノ酸は酸の性質を持つカルボン酸と塩基の性質を持つアミンを原子団に持つ物質ですから、表 3-4 に示すように 2 つ以上の pK_a の値を持っています。アセトアミドに対応する陽イオンの pK_a は 1.40 ですから、アミノ酸がペプチド結合で結ばれると、酸性を示すカルボン酸部分も塩基性を示すアミンの部分も全く塩基性を示さない部分構造に変化することを意味しています。結果として、ペプチド結合で結ばれた蛋白質では、アスパラギン酸とグルタミン酸の側鎖カルボン酸が酸性を示し、中性や塩基性の条件では解離して陰イオンになります。また、リジンの側鎖アミン部分とヒスチジンのイミダゾール環が塩基性の性質を示しますから、酸性や中性の条件では陽イオンとして存在しています。中性ではこれらの酸性アミノ酸部分も塩基性アミノ酸部分も側鎖部分がイオンとして存在していますから、お互いにイオン結合をするために、蛋白質の 3 次元的な構造は安定な形に固定しています。

表 3-4 酸性アミノ酸と塩基性アミノ酸の pK_a

アミノ酸	側鎖構造	pK_a		
		カルボン酸部分	アミン部分	側鎖部分
グリシン	H	2.35	9.78	
アラニン	CH ₃	2.34	9.87	
アスパラギン酸	HOOC-CH ₂ CH ₂	1.99	9.80	3.86
グルタミン酸	HOOC-(CH ₂) ₃	2.30	9.67	4.28
リジン	H ₃ N ⁺ -(CH ₂) ₄	2.18	8.95	10.53
ヒスチジン	Imidazolyl ⁺ -CH ₂	1.82	9.17	6.12

表 3-2 からも分かるように、塩基性アミノ酸のリジンはあらゆる蛋白質に平均的に含まれていますが、卵や魚肉や穀物の蛋白質では酸性アミノ酸を殆ど含んでいませんから、酸と塩基の間のイオン結合による蛋白質の 3 次元的な構造の安定化は余り大きな影響を示しません。しかし、牛乳や豆類の蛋白質には酸性アミノ酸が多く含まれていますから、蛋白質の 3 次元的な構造の安定化に影響を与えています。

酸性アミノ酸を含む蛋白質では塩基性の金属イオンと反応すると、側鎖のカルボン酸がカルボン酸の金属塩に変化します。特に、マグネシウムやカルシウムのイオンは 2 価の金属イオンですから、金属塩になって水に溶解し難くなるばかりでなく、2 つの側鎖カルボン酸を結びつける働きをし、蛋白質の変性を引き起こします。大豆の蛋白質はグルタミン酸を多く含んでいますから、豆乳と呼ばれるその懸濁液に塩化マグネシウムを加えると変性が起こり凝固してきます。この固体は豆腐と呼ばれ、暑い夏の冷ややっこも寒い冬の湯豆腐も著者の好物です。海水から食塩を取り除いた苦汁と呼ばれる残渣の中には、マグネシウムやカルシウムのイオンが多量に残りますから、これを豆乳に加えて古くから豆腐が製造されてきました。しかし、名前からも分かるようにマグネシウムイオンが若干苦味を伴いますから、近年は塩化カルシウムで凝固させた豆腐が広く作られています。このような 3 次元的な構造の変化による機能や性質の変化する現象を蛋白質の変性と呼んでいます。

卵豆腐は卵を豆腐のように柔らかく固めたものですが、卵には酸性アミノ酸が殆ど含まれていませんから、苦汁で固める方法は適用できず、ゆで卵のように熱を加えて卵の蛋白質を変性させて作ります。また、胡麻豆腐はすりごまを葛と呼ばれるでんぷんで固めたものですから、卵豆腐も胡麻豆腐も豆腐もどきと云うべきものでしょう。豆乳のように酸性アミノ酸を多く含む蛋白質は酸性にしてもマグネシウムやカルシウムのイオンを加えても変性しますから、原料の食材とは異なる形の豆腐やヨーグルトなどの食材として食生活を豊かにしています。

半熟卵と温泉卵

性質や機能に大きな影響を与える蛋白質の 3 次元的な構造は構成する必須アミノ酸の並び方、螺子のようなねじれ方、シスチンのジスルフィド結合による橋掛け構造、酸性和塩基性の側鎖部分との相互作用、ペプチド結合の間の水素結合により安定に固定されています。シスチンのジスルフィド結合を切断するためには還元剤が必要で、通常条件では橋掛け構造を壊すことも困難です。表 3-2 からも分かるように、牛乳や豆類以外の蛋白質では酸性アミノ酸を殆ど含んでいませんから、酸と塩基の相互作用による蛋白質の 3 次元的な構造の安定化は余り大きな影響を示しません。

これに対して、水素結合の結合エネルギーはあまり大きくありませんから、容易に水素結合の結び替えが起こり、多くの蛋白質は 60~70°C で 3 次元的な構造の変化に基づく変性が起こります。しかし、蛋白質の種類や構造の違いによりこの結び替えの温度は若干異なります。当然、3 次元的な構造の変化に関連している、機能や性質の変化も温度に若干違い

があります。

鶏の卵は卵白の蛋白質にはアルブミン、卵黄の蛋白質にはレシチンが多く含まれています。アルブミンは比較的高い温度で変性して固まりますが、レシチンはアルブミンよりも低い温度で変性して固化します。卵を 100℃で温めると、外から徐々に温められてゆきますが、熱の伝導があまり早くありませんから、3 分程度の短時間では卵黄を変性するほど暖めることが出来ません。結果として、アルブミンは変性して卵白は固まりますが、レシチンの変性は十分に完了していないために、卵黄は半分ほどしか固まらず、卵は半熟の状態です。さらに、100℃で加熱を続けると卵黄のレシチンも完全に変性しますから、全て硬くなり 10 分ほどでゆで卵になります。

各地には色々の温泉がありますが、噴気孔のように蒸気が吹き上げているところでない限り、かなり高温の温泉でも 50~60℃の温度の温泉が多いように思います。このように沸騰水に比べると低い温度の湯の中に長時間浸した卵は、卵全体が中までこの低い温度で温められます。卵黄の変性温度は比較的低いためこの条件でも固まりますが、卵白は変性温度に達しませんからあまり固まりません。結果として半熟卵と全く反対に、温泉で温めた卵は中が硬く外側が柔らかい温泉卵になります。このことを知っていますから、我が家の台所では適当な温度のお湯を発泡スチレンの箱の中に入れ、その中に生卵を浸して温泉卵を作っています。1 時間ほどで出来上がります。

牛肉も豚肉も鶏肉も、食肉の蛋白質は何れも約 70℃で変性しますが、そのとき蛋白質は硬くなるばかりでなく保水力が低下します。そのため肉のみずみずしさが減って食感が悪くなります。肉の大きな塊を焼く場合には、変性しても中の水はあまり外側に漏れ出すことがありませんから、比較的味や食感を保つことが出来ますが、ひき肉では加熱しすぎは水分を失ってしまいます。ハンバーグを料理するときはこの点に注意する必要があると、我が家の料理指南が教えてくれました。

蛋白質は 20 種類の必須アミノ酸が鎖状に並んでできた構造の物質で、アミン (NH₂) とカルボン酸 (COOH) の原子団を持っていますから、この 2 つの原子団から水が脱離して縮合したペプチド結合 (-CO-NH-) で結ばれています。必須アミノ酸は 20 種類ですから、2 つの必須アミノ酸が結合して出来る可能なジペプチドは 20 x 20 種の組み合わせとなり、n 個の必須アミノ酸が鎖状に結合するときの、組み合わせは 20ⁿ種となります。n が大きな数字であればその組み合わせは無限にありますから、必須アミノ酸はわずかに 20 種類に限られていますが、無限に近い種類の蛋白質の存在が可能になります。蛋白質を構成する必須アミノ酸は S-型であり、この S-型の必須アミノ酸が結合して出来ている蛋白質は螺子型にねじれています。そのねじれを結ぶように、シスチンのジスルフィド結合の橋が架かって 3 次的に構造が固定します。さらに、酸性和塩基性の側鎖部分との相互作用や多くの水素結合により、全ての蛋白質はそれぞれ固有の 3 次的な構造を持って必須アミノ酸のペプチド鎖が安定しています。蛋白質の分子の 3 次的な構造はその化学的性質に反映し、種々の機能を持って働きますが、適当に変性させたりアミノ酸まで分解することで蛋

白質を含む食物を料理しています。

4. 活力の源はブドウ糖

生命の糧は光で創られる

我が家の大部分の食物は肉や豆類などの蛋白質、パンやご飯などのでんぷんや糖類、バターやオリーブ油などの脂質の3種類に大別されます。この3種類は人間の生命維持のためのエネルギー源になるばかりでなく、筋肉や種々の機能を持つ臓器などの身体を作る材料にもなる最も大切な栄養です。第3章で取り上げた蛋白質はエネルギーの源になるばかりでなく、筋肉や皮膚や血管や軟骨や五臓六腑と呼ばれる臓器など種々の器官を形作る材料として極めて重要な物質です。本章では蛋白質について、でんぷんや糖類などの糖質について考えて見ましょう。

糖質のもとになるブドウ糖は図2-3に示すように $C_6H_{12}O_6$ の分子式を持つアルコール類で、ほとんど全ての生物にとって生命を維持するエネルギーの源になる物質です。このブドウ糖は多くの植物が太陽からの光エネルギーを吸収して、二酸化炭素と水を化学的に変化させて生産しています。これは式4-1に示すように、6分子の二酸化炭素と6分子の水から1分子のブドウ糖と6分子の酸素を生ずる変化ですから、12本のC=O結合と12本のO-H結合から5本のC-C結合、5本のO-H結合、7本のC-O結合、7本のC-H結合、6本のO=O結合への変化と考えられます。この化学変化では多少の歪みエネルギーが加わりますから、植物は180gのブドウ糖を生産することにより太陽の光エネルギーから673 kcalの化学エネルギーを蓄えています。



式4-1は、二酸化炭素が還元されてブドウ糖に変化し、同時に水が酸化されて酸素を生成しますが、この反応が完結するために673 kcalのエネルギーを必要とすることを意味しています。しかし、反応するために6分子の二酸化炭素と6分子の水の分子が同時に衝突する可能性は全くありませんから、この反応は多段階の反応を複雑に組み合わせ、小さなエネルギーの積み重ねにより成り立っています。水を酸化して酸素を発生させる反応は試験管の中では熱エネルギーや電気エネルギーで進行しますが、かなり過激な条件を必要とします。植物の組織にとってはこの過激な条件は余り適しませんので、植物の中では主に光エネルギーで進行します。

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

式4-2 光エネルギーと波長の関係式

式4-2に示すように電磁波のエネルギーはその波長に反比例するため、短い波長の光ほど高いエネルギーを持っています。ただし、 E はエネルギー(kcal/mol)、 h はプランク定

数、 λ は波長 (cm)、 c は光の速さ(cm/s)を表しています。X線や γ 線のようにきわめて短い波長の電磁波は生物を形作っている物質の共有結合を切断するに十分な高いエネルギーを持っています。短波長の紫外線でも共有結合を切断してしまいます。逆に赤外線などのより長波長の光は物質を還元するには不十分なエネルギーしか与えません。地球上には太陽から 250 nm よりも長波長の電磁波が到達しますが、中でも赤色の光を多く含んでいますから、生物にとって赤色の可視光線が水を酸化するのに適当な光と考えられます。その波長の光を最も効率よく吸収する物質は RGB 3原色系の補色にあたる緑色の物質ですから、還元反応に有効な波長の領域の光を最も効率よく吸収する物質は黄色から緑色をしています。ちなみに、植物はその生体を構成する糖類やでんぷんを生産するために葉緑素という緑色の物質を介して光エネルギーを利用しています。

植物の組織の中では図 4-1 に示すように、葉緑素が太陽の光を吸収して得たエネルギーで水を酸素まで酸化し、 NADP^+ を NADPH まで還元します。この反応で生成した NADPH は NADP^+ に戻るときに、 $\text{C}=\text{O}$ 結合や $\text{C}=\text{N}$ 結合を還元する能力を持っていますから、水の酸化で生まれた還元力を伝達する触媒の役目をしています。

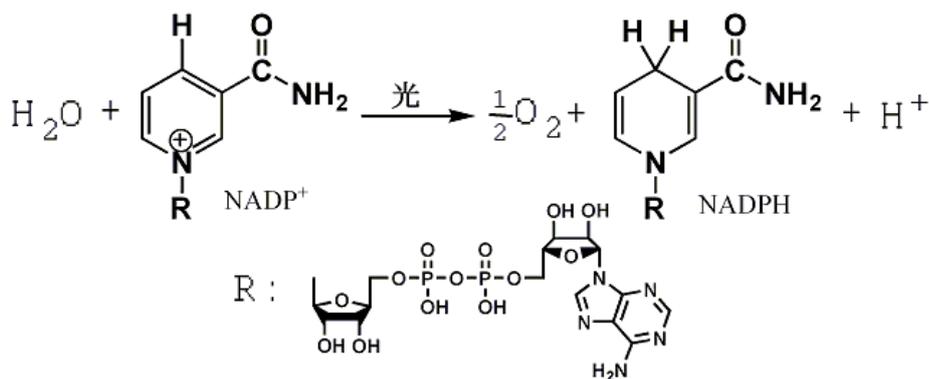


図 4-1 太陽光による水の酸化反応

お酒は全く酸っぱくありませんが、お酢はかなり酸っぱく感じます。分子の構造を調べてみると、お酒の中のエタノールもお酢の中の酢酸も炭素原子に水酸基が結合していますが、酸味の物差しとなる酸性度には大きな違いがあります。Brønsted の定義によれば酸の解離反応は可逆平衡ですから、極く小さな自由エネルギー差の違いで酸の強さが影響します。酸が解離して生成する陰イオンが安定であればあるほど解離しやすくなり、強い酸性を示します。

図 4-2 に示すように 2 重結合と電子対あるいは 2 重結合同士は側面で相互作用をします。このような相互作用を共鳴といい、僅かながらも結合エネルギーに安定化が起こります。カルボン酸が解離して生成するカルボキシル基は、炭素=酸素 2 重結合と陰イオンになった酸素の電子対との間の共鳴により大きく安定化します。そのため、酢酸などのカルボン酸類は比較的解離し易く、小さな pK_a を示します。それに対して、アルコール類が解

二酸化炭素からブドウ糖への反応においても、炭素原子同士が結合する反応はこのアルドール型の縮合反応で進行しますが、その過程で、アルドール型の縮合反応とその逆反応が複雑に組み合わされていることが知られています。図 4-4 にはブドウ糖が植物中で生産される時に経過すると考えられる多段階の複雑な反応過程をまとめましたが、特に五炭糖に二酸化炭素が取り込まれて、三炭糖のグリセルアルデヒドの 2 分子に変化する過程を図 4-5 に示しておきます。その過程においてカルボン酸の部分が NADPH によりアルデヒドに還元されてゆきます。結局、6 分子の二酸化炭素がブドウ糖に変化するためには 12 モルの NADPH による還元が必要であり、全て太陽光による水の酸素への酸化反応により供給されています。

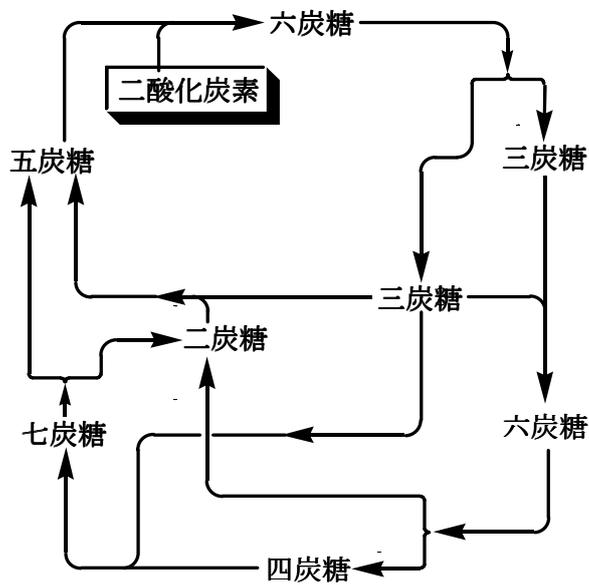


図 4-4 光合成反応の複雑な反応過程

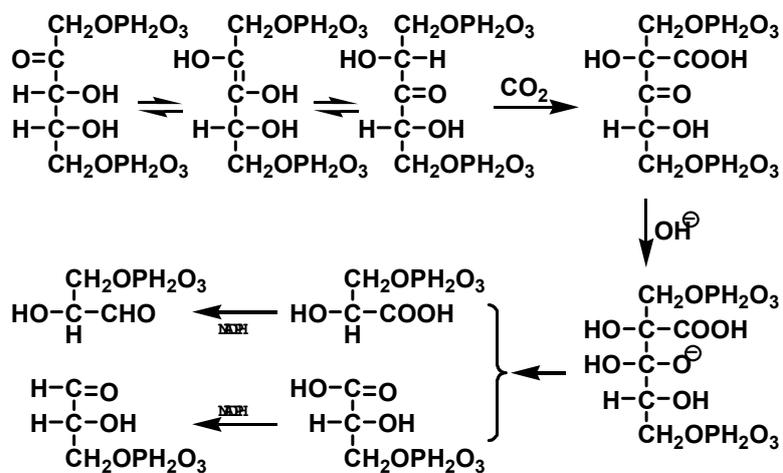


図 4-5 光合成反応の一部の機構

植物の中では太陽の光を吸収して、水が酸化され、二酸化炭素がブドウ糖に変換されて固定化されてゆきます。この変化により二酸化炭素は還元度の高い物質に変換され、多くの太陽からの光エネルギーが蓄えられます。このようにして生合成されたブドウ糖を栄養にして、全ての生物は生命活動を維持しています。人間をはじめとする動物にとっては、ブドウ糖を光エネルギーで生合成してくれる植物が唯一の頼りなのです。

ブドウ糖から二酸化炭素へ

植物の中では太陽の光を吸収して、水が酸化され、二酸化炭素がブドウ糖に変換されて、光エネルギーが蓄えられます。このようにして生合成されたブドウ糖を栄養にして、人間をはじめとする全ての生物は生命活動を維持しています。栄養として吸収されたブドウ糖は脳や筋肉などのエネルギーを必要とする部位まで GLUT などの蛋白質が関与しながら血

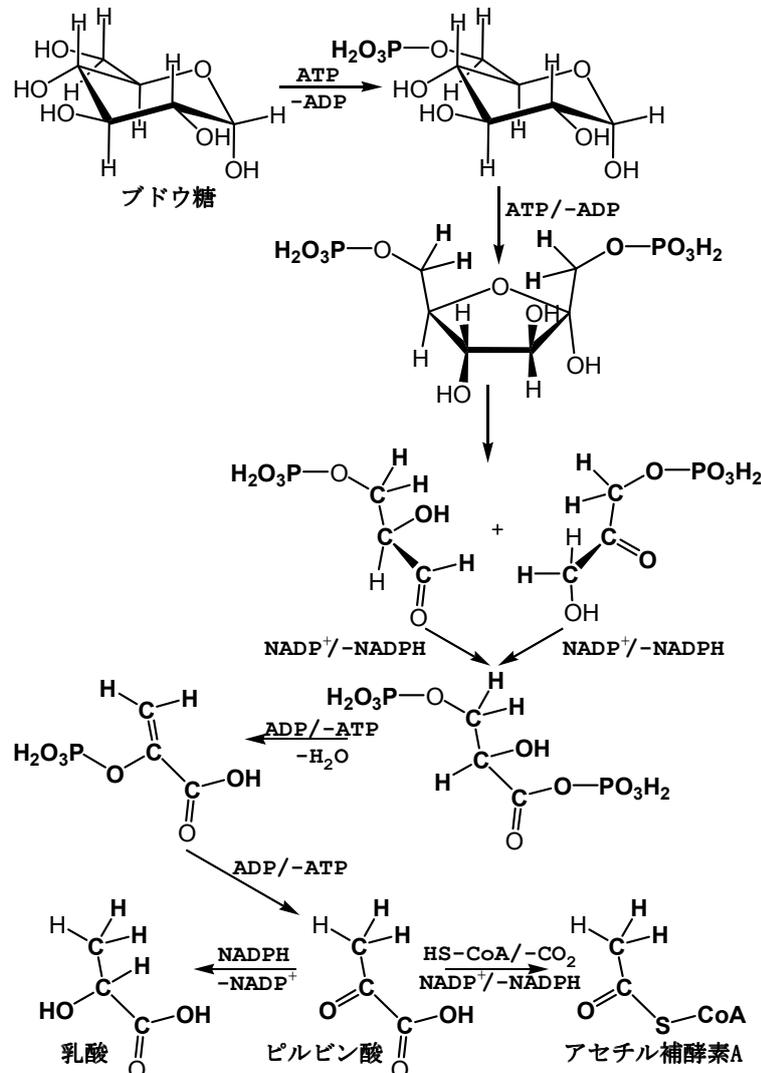


図4-6 解糖反応の機構

管中を通過して運ばれます。そこで種々の反応により酸化されて、還元能力を持つ NADPH や高い化学エネルギーを内蔵する ATP を生成します。

ブドウ糖は図 4-6 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 NADP^+ が NADPH まで還元されます。酸化剤の NADP^+ が十分に供給される場合には、ピルビン酸は図 4-7 に示すような複雑な構造を持つ補酵素 A (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ル補酵素 A (アセチル-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 NADP^+ とりん酸から 1 モルの NADPH が作られます。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 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、NADPH により炭素=酸素 2 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 ATP を必要とする場合には、酸化剤の 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、筋肉の中に乳酸が溜まります。そのため筋肉は疲労します。

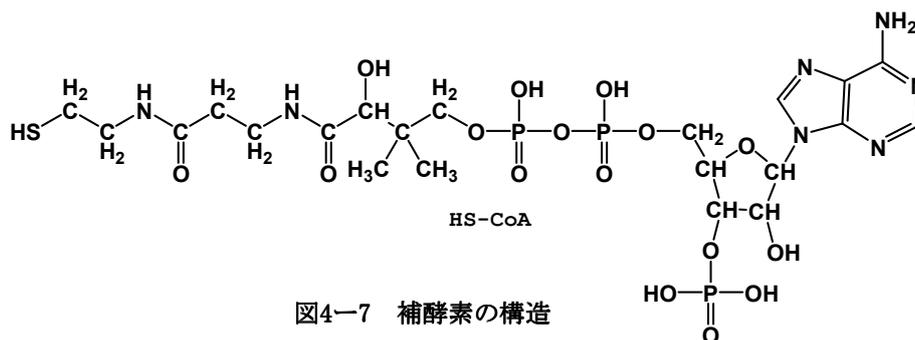


図4-7 補酵素の構造

酸化状態で生成するアセチル補酵素 A は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から、オキザロ酢酸と縮合反応をしてクエン酸を生成します。このクエン酸は脱水反応、水の付加反応、酸化反応、脱炭酸反応などを経てオキザロ酢酸に戻ります。クエン酸サイクルと呼ばれるこの一連の反応では図 4-8 に示すように、本質的にはオキザロ酢酸に酢酸が反応しますが、加えられた酢酸は度重なる酸化反応により二酸化炭素まで変化してゆき、オキザロ酢酸が回収されます。

この一連の反応で酢酸が分解して 2 分子の二酸化炭素を生成しますが、同時に 3 分子の NADP^+ と 1 分子の FAD がそれぞれ NADPH と FADH_2 まで還元され、発生するエネルギーは 1 分子の ADP とりん酸を縮合させて ATP として蓄えられます。ここで生成する NADPH と FADH_2 は還元能力を持つ物質で生体内の物質を還元しますが、NADPH と FADH_2 はその還元反応に必要なエネルギーをそれぞれ 3 分子と 2 分子の ATP の形で含んでいます。ブドウ糖の解糖によるピルビン酸への変化、アセチル補酵素 A への脱炭酸反応、クエン酸サイクルを経由する二酸化炭素まで分解過程を総括しますと、1 モルのブドウ糖から 6 モルの

二酸化炭素に酸化される過程で、4モルのATPと10モルのNADPHと2モルのFADH₂を生成します。結局、ブドウ糖の二酸化炭素への酸化で発生するエネルギーは38モルのATPを生成することに費やされます。

ADPとリン酸からATPを生成するために要するエネルギーは7.29kcalと見積もられていますから、38モルのATPを生成するためには277.0kcalが必要になると考えられます。

1モルのブドウ糖を燃焼して6モルの二酸化炭素と6モルの水に分解するとき発生する燃焼熱は673.0kcalと見積もられていますから、約41%の熱効率ということになります。ちなみに、現在使用されているガソリンエンジン、ディーゼルエンジン、火力発電、軽水炉型原子力発電の熱効率はそれぞれ20~30、28~34、41.8、34%と報告されています。火力発電の熱効率が発電機出力部での値であり、長い送電の間の熱効率の低下や、エネルギーの需要に応じた出力制御などを考えると、この生物体内のエネルギー変換は驚異的な機構と考えられます。

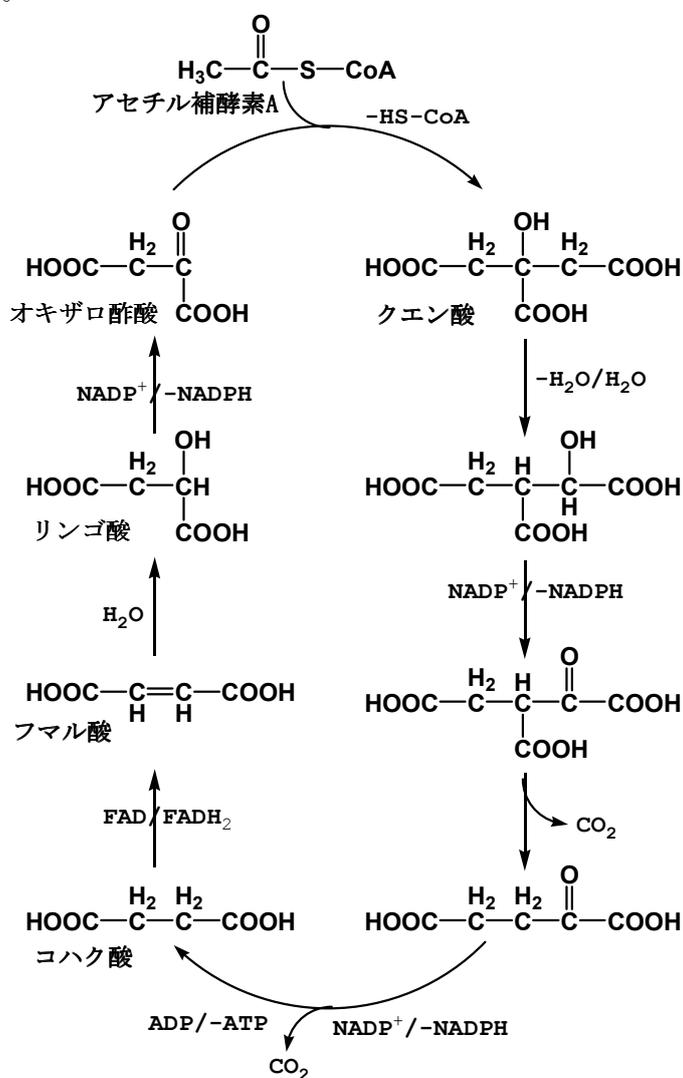


図4-8 クエン酸サイクル

栄養として吸収されたブドウ糖は赤血球に結合した蛋白質に包み込まれ、脳や筋肉などのエネルギーを必要とする部位まで赤血球と共に移送されます。移送先でブドウ糖は解糖、脱炭酸反応、クエン酸サイクルの反応により酸化されて、還元能力を持つ NADPH や高い化学エネルギーを内蔵する ATP を生成します。病気や怪我などにより十分に栄養としてブドウ糖を吸収できない場合には、病院では静脈から直接ブドウ糖を点滴の形で血管の中に注入して活力の供給を維持しています。このようにして生命活動の維持に必要な活力は常に供給されています。

銀メッキに使えるブドウ糖

基本的な化学反応の 1 つとして、炭素=炭素 2 重結合に水や酢酸や塩化水素やアルコール類やアンモニアは容易に付加します。同じように炭素=酸素 2 重結合にも水やアルコール類が付加し、図 4-9 に示すように 2 つの酸素原子が一つの炭素原子に結合したアセタールと呼ばれる付加物を生成します。また、炭素=酸素 2 重結合にアミン類やアンモニアが付加すると、一つの炭素原子に酸素原子と窒素原子が結合したアминаールと呼ばれる付加物が生成します。蛋白質がアミノ酸のペプチド結合で結ばれたものであり、蛋白質とアミノ酸の間の変化は容易に可逆的に加水分解とペプチド形成反応が進行する平衡反応であることを第 3 章で取り上げました。ペプチド結合は炭素=酸素 2 重結合に窒素原子が結合した構造ですから、アセタールやアминаールと同じように、炭素=酸素 2 重結合に付加反応が起こります。

酸素原子も窒素原子も炭素原子に比べて大きな電気陰性度を持つ元素ですから、炭素-酸素結合も炭素-窒素結合も僅かながら炭素原子が陽イオン性を持ち、酸素原子や窒素原子は僅かに陰イオン性を帯びます。ペプチドの炭素=酸素 2 重結合に付加反応が起こるときに、非常に近くに位置する 3 つの陰イオン性の中心が反発をして不安定になるために、

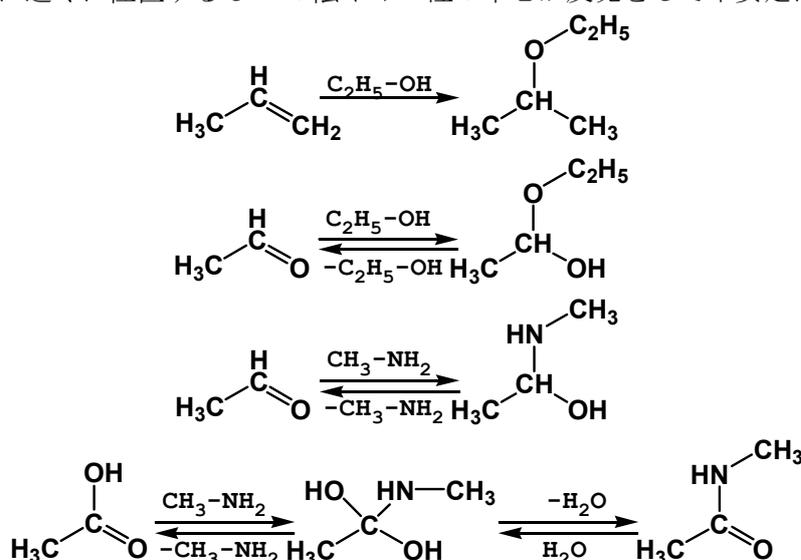


図4-9 C=O結合への付加脱離反応

容易に脱離反応が進行します。結果として図4-9に示すように付加する物質と脱離する物質により加水分解もペプチド形成反応も進行してゆきます。同じようにアセタールもアミナルも中心炭素原子には若干陰イオン性を帯びた酸素原子や窒素原子が結合しているために、反発が起こり不安定になり、容易に脱離反応が進行して分解してゆきます。現在までに化学者が約1500万種類の化合物の性質を明らかにしてきましたが、その中でアセタールやアミナルの構造を持つ安定な化合物は極めて少なく、速やかに脱離反応が進行して分解してゆきます。

糖類にはブドウ糖や果糖など種々の化合物が存在しますから、ここではそれらの糖類の構造と性質を調べてみましょう。ブドウ糖は $C_6H_{12}O_6$ の分子式を持つ化合物で、通常は図4-5に示すように酸素を含む6元素からなる環の炭素上に水酸基が結合した構造をしています。その構造式から明らかなように、ブドウ糖は5本の炭素-炭素結合、5つの水酸基、7本の炭素-水素結合でできていますが、1つの炭素原子だけアセタール構造をとっています。ブドウ糖の5つの水酸基の一つが分子内にある炭素=酸素2重結合に付加してアセタール構造を作っています。このとき6原子で構成される環構造になるため、炭素の最も安定な 109.5° の結合角を保ちながら、隣接する種々の置換基の相互反発が最小になります。他のアセタール構造を持つ化合物の性質を考えると、不安定で脱離反応が進行すると予想されますが、ブドウ糖は同一炭素上に2つの陰イオン性の酸素が結合することによる不安定化が、6員環構造による安定化により打ち消されます。そのためブドウ糖はアセタール構造を持ちながら、極めて安定なグルコピラノースと呼ばれる構造が優先します。

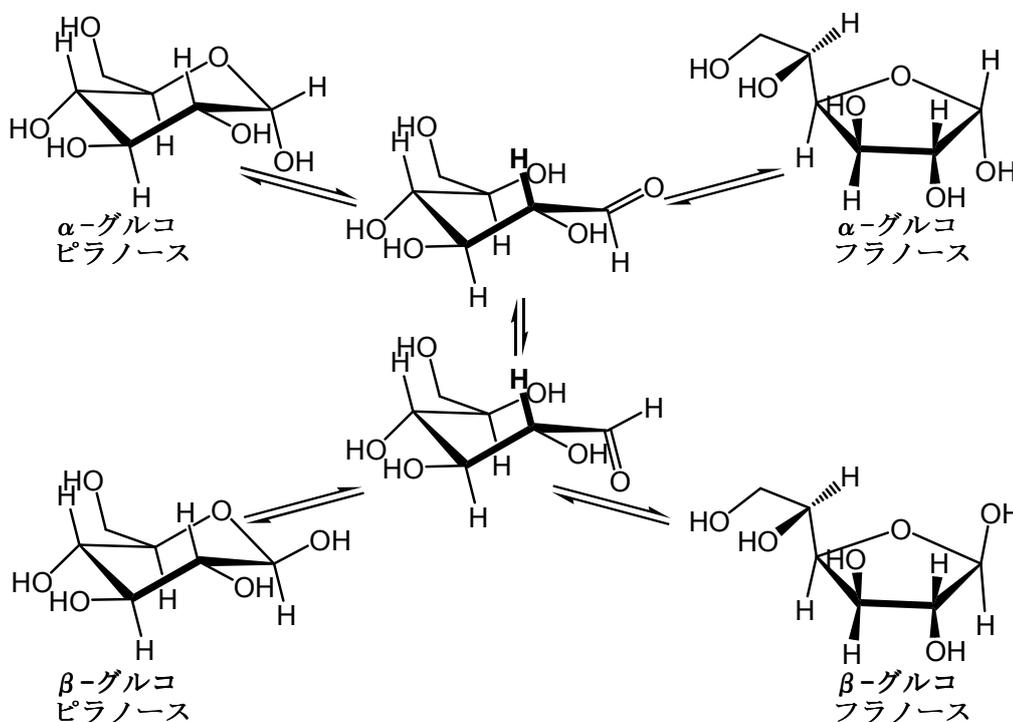


図4-10 ブドウ糖の互変異性

炭素=酸素 2 重結合構造とアセタール構造の間には付加反応と脱離反応の平衡が存在しますから、ブドウ糖においても非常にアセタール型に偏ってはいますが、炭素=酸素 2 重結合型との平衡が考えられます。図 4-10 に示すようにブドウ糖は 5 つの水酸基を持つ鎖状のアルデヒドと平衡状態にあります。アルデヒド部分と隣接する炭素原子を結び付けている結合は単結合ですから、自由に回転できます。アセタール型の結合がアルデヒド型に開環した後に、再び付加反応が起こってアセタール型になるときに、アルデヒド平面の右側から付加するか左側から付加するかにより 2 種類の化合物が生成します。アセタール部分の水酸基の結合方向による α -型と β -型の 2 種類のグルコピラノースが、アルデヒド型を中間に付加脱離反応で相互に平衡に存在しています

ブドウ糖は 5 つの炭素原子にそれぞれ水酸基が結合していますから、何れの水酸基がアルデヒドの炭素=酸素 2 重結合と結合してもアセタールに変換することができます。6 つの原子で構成される環状のアセタールのほかに、7 つの原子、5 つの原子、4 つの原子、3 つの原子で構成される環状のアセタールが理論上は考えられます。グルコピラノースは 6 つの原子で環を構成していますが、5 つの原子で構成されるグルコフラノースもエネルギー的に安定で、相互に変換する異性体です。7 つの原子で構成される環状のアセタールはピラノースやフラノースに比べて若干不安定なために、ブドウ糖ではほとんど確認できません。3 つや 4 つの原子で構成される環状のアセタールは結合角が 109.5° より極端に小さくなりますから、極めて不安定な構造となり、全く存在することはありません。図 4-10 に示すように、ブドウ糖はアルデヒド型のほかにピラノース型とフラノース型にそれぞれ α -型と β -型の異性体があるために、合計 5 種類の異性体間の平衡状態にあります。中でも β -グルコピラノースが最も安定な異性体です。水溶液中ではブドウ糖の 64%が β -グルコピラノース、36%が α -グルコピラノースの割合で存在しています。

グルコピラノース型のブドウ糖はエタノールやグリセリンなどと同じように単純なアルコール類であり、比較的酸化され難いと考えられます。しかし、アルデヒド類は酸化剤の作用によりカルボン酸に容易に酸化されますから、ブドウ糖に酸化剤を作用させますと、0.01%と見積もられている極めて少量ながら存在するアルデヒド型のブドウ糖がカルボン酸に酸化されます。消費されたアルデヒド型のブドウ糖を補うように平衡が移動し、グルコピラノース型のブドウ糖が結果的に酸化されてゆきます。硫酸第 2 銅と水酸化ナトリウムの混合水溶液をフェーリング液と呼んでいますが、この溶液とブドウ糖の水溶液を加熱しますと、ブドウ糖が酸化されると共に Cu^{2+} が Cu^+ または金属銅まで還元されます。

アンモニア水溶液の中に硝酸銀を溶かした溶液はトレンス試薬と呼ばれていますが、ブドウ糖の水溶液をフラスコなどのガラス容器に満たし、このトレンス試薬を加えますと銀の陽イオンが還元されて金属銀が析出してきます。銀の析出する時には銀の分子は浮遊するような不安定な状態を好まず近くの壁に付着して落ち着きます。結果として、ガラスの器の内側に銀の薄い膜ができ銀メッキされます。器の外側から見れば美しい鏡になりますから、銀鏡反応と呼ばれ魔法瓶などを造るときに利用されています。この反応は電気分解

を使わないメッキの方法ですから、電気伝導度の低い繊維やプラスチックの上に金属をメッキするために利用できます。

ブドウ糖の異性体は 18 種類

2重結合と電子対あるいは2重結合同士で側面の相互作用を共鳴といい、僅かながらも結合エネルギーに安定化が起こります。炭素=酸素 2重結合と陰イオンになった酸素の電子対との間の共鳴により大きく安定化しているために、カルボン酸は解離し易く比較的強い酸性を示しています。炭素=酸素 2重結合の隣の炭素に水素が結合している場合にも、共鳴による安定化が同じように起こりますから、僅かながら水素陽イオンを解離します。結果として2重結合の隣の炭素は陰イオンとなりますから、近くにうろろしている炭素=酸素 2重結合に付加反応が起こり、2分子の炭素=酸素 2重結合化合物から炭素-炭素結合が新たに結ばれアルドール反応と呼ばれる2量化反応が進行します。

炭素=酸素 2重結合と隣の炭素陰イオンの共鳴状態では、炭素原子上に陰イオン性が表れるばかりでなく、酸素原子上にも陰イオン性が表れます。この状態の炭素原子上で水素陽イオンが反応すれば図 4-11 に示すように元の炭素=酸素 2重結合化合物に戻りますが、酸素原子上で反応すれば水酸基の結合した炭素=炭素 2重結合化合物に異性化します。炭素=酸素 2重結合化合物をケトン、水酸基の結合した炭素=炭素 2重結合化合物をエノールと総称していますから、この極めて容易に進行する異性化の平衡反応をケト-エノール互変異性と呼んでいます。

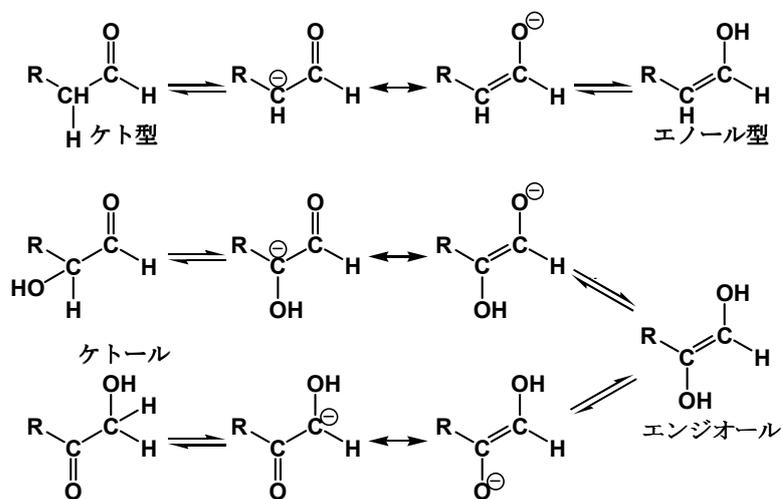


図4-11 ケト-エノール互変異性

アルデヒド型のブドウ糖もアルデヒドに隣接した炭素原子上には水酸基のほかに水素原子が結合していますから、図 4-12 に示すようにケト-エノール互変異性による2つの水酸基が炭素=炭素 2重結合に結合したエンジオール化合物への異性化が進行します。ケト-エノール互変異性反応は平衡反応ですから、生成したエンジオール化合物も容易に隣

接炭素上に水酸基を持つアルデヒドに戻ってきます。この戻りの反応における中間の共鳴状態で炭素原子上に水素陽イオンが反応するとき、その炭素上の位置関係が R-型と S-型の 2 種類の立体異性体の生成が期待されます。ブドウ糖は R-型ですから、ブドウ糖のケト-エノール互変異性反応を経て、新たに隣接する炭素が S-型のマンノースに異性化します。

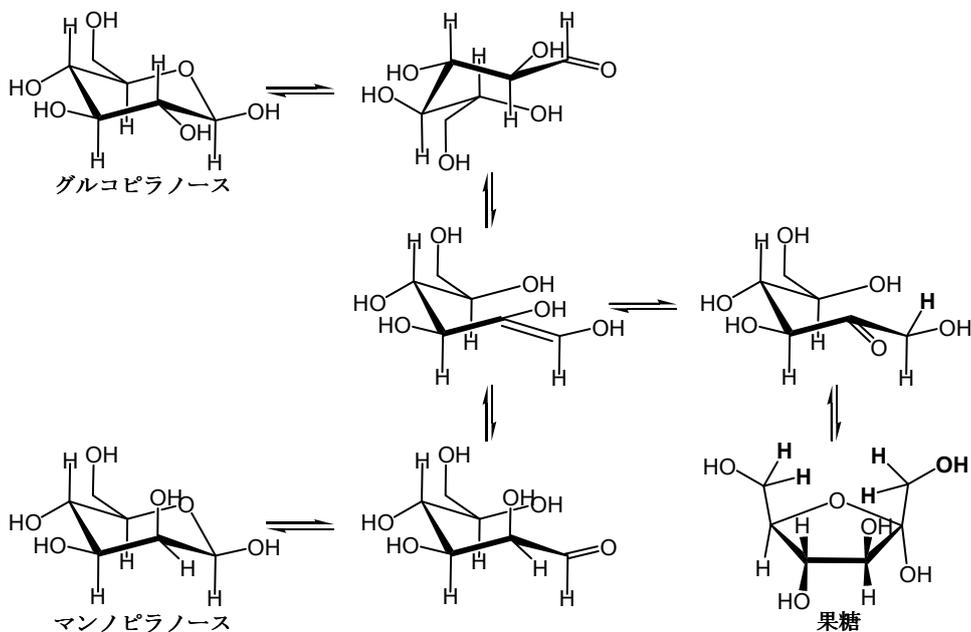


図4-12 ブドウ糖のケト-エノール異性

本来のアルデヒド炭素ではなく隣接する炭素原子がケト型になるようにエンジオール型の中からケト型に異性化も進行します。結果として炭素=酸素 2 重結合部分が移動してゆきます。この異性化による炭素=酸素 2 重結合の移動が、人間の体内でブドウ糖から二酸化炭素へ分解して行く解糖の過程で起こり、果糖へ変化しています。

ブドウ糖はアルデヒド炭素以外の 5 つの炭素原子には何れも水酸基が結合していますから、ケト-エノール互変異性による炭素=酸素 2 重結合の移動が 1 回起こっても、炭素=酸素 2 重結合部分には水酸基と水素原子の結合した炭素原子が隣接しています。そのため炭素=酸素 2 重結合が移動する異性化が繰り返し起こりますが、生成物の安定性が影響して 5 員環あるいは 6 員環のアセタール構造を取りうる位置に炭素=酸素 2 重結合を持つ異性体のみが存在しています。しかし、その異性化の度毎に、水酸基と水素原子の結合する炭素原子の立体的な結合関係が R-型と S-型の 2 種類の異性体を生成しますから、図 4-13 に挙げましたように 11 種類の糖類がブドウ糖から異性化して生合成されています。さらに、光合成の段階が少なく炭素数が少ない糖類が確認されていますが、環状のアセタールを形成できないものは不安定です。炭素数が 5 の糖類は 5 炭糖と呼ばれており、6 種類生物体内に存在しています。これらのブドウ糖など 18 種類の異性体は単糖類と呼ばれ、でんぷんやセルロースなどの構成単位になっています。

R-型と S-型の組み合わせからはこのほかに 18 種類の異性体が考えられますが、生物体

内からはこの 18 種類の異性体が全く確認されていません。炭素＝酸素 2 重結合から最も離れた炭素上の水酸基と水素原子の立体関係は R-型の糖類しか生物体内には存在しません。これは S-型のアミノ酸しか生物体内に存在しないことと共に、地球上の生物の特徴で、その原因は未だ解明されていない不思議です。

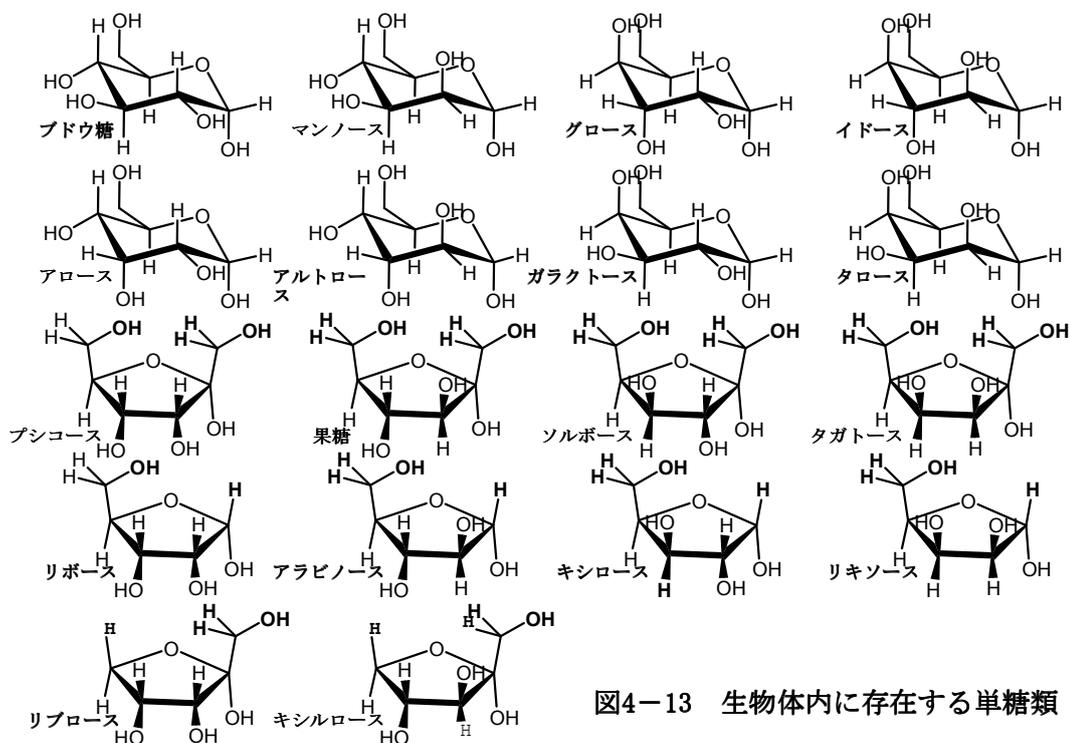


図4-13 生物体内に存在する単糖類

砂糖とでんぷんとセルロース

食物の中には砂糖やでんぷんやセルロースなどの糖質が多く含まれていますが、これらの糖質はブドウ糖などの単糖類を基本単位とする 2 量体あるいは多量体の構造を持っています。単糖類にはアセタールの部分構造と多くの水酸基をもっていますから、脱水反応によるエーテル結合により単糖類が 2 量体あるいは多量体に繋がっていきます。このようなエーテル結合で糖類を繋ぐ結合をグリコシド結合と呼んでいますが、この結合にはアセタ

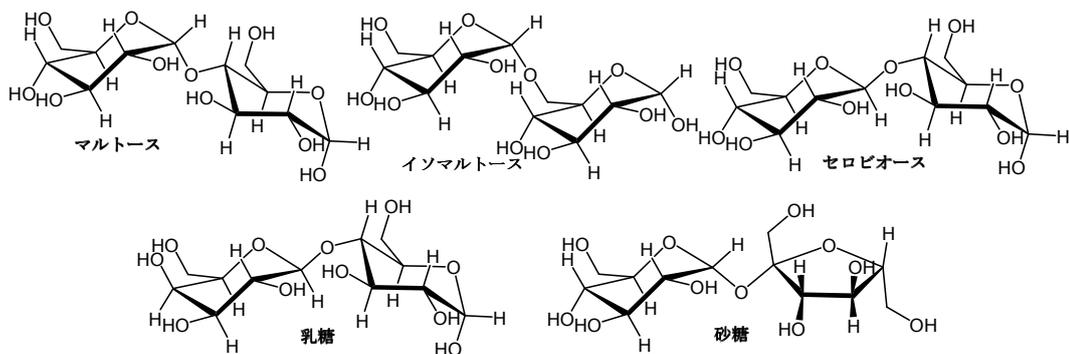


図4-14 2糖類の構造

ール炭素上の水素原子と酸素原子の立体的な関係から α -型と β -型の2様式があります。図4-14に示すように、マルトースとイソマルトースとセロビオースは全て2つのブドウ糖がグリコシド結合で2量化した構造ですが、マルトースとイソマルトースは α -型のグリコシド結合をするブドウ糖の結合する水酸基が異なっています。また、マルトースとセロビオースは結合する水酸基は同じですが、グリコシド結合の様式がそれぞれ α -型と β -型の違いがあります。砂糖はブドウ糖と果糖が α -型のグリコシド結合で結ばれた構造をしており、牛乳に多く含まれる乳糖はガラクトースとブドウ糖が β -型のグリコシド結合した構造です。

でんぷんは米や麦や芋やトウモロコシなどに植物が栄養として溜め込んでいる糖類の多量体で、図4-15に示すようなアミロースと呼ばれる5000分子(図5-15のnが約5000)ほどのブドウ糖が α -型のグリコシド結合で直鎖状に繋がった大きな分子と、アミロペクチンと呼ばれる枝分かれの構造の大きな分子の混合物です。アミロースは水酸基などの大きな置換基の影響で、左回りの螺旋状に絡んだ構造をしており、かなり水に溶解し易い性質を持っています。アミロペクチンは約20分子のブドウ糖に一つの割合で2つのブドウ糖の鎖が結合して枝分かれ構造を作っていますから、分子同士が絡み合うために水溶液はゲル状に固化し易い性質を示します。アミロースを構成しているブドウ糖の数やアミロペクチンとの割合はでんぷんを作り出す植物によって異なり、でんぷんの性質に影響を与えます。

ミカンやリンゴなどの果物にはアミロペクチンが多く含まれていますから、新鮮な果物のジュースを濃縮するとジェリー状に固まります。夏みかんの甘皮の部分にはアミロペクチンが多く含まれていますから、夏みかんの皮を薄く刻み、3時間ほど水に浸してアミロペクチンを良く抽出します。皮と抽出液と果汁を砂糖と共に濃縮しますと、液体がジェリー状になった夏みかんのママレードが出来上がります。また、新鮮なリンゴの皮の部分に

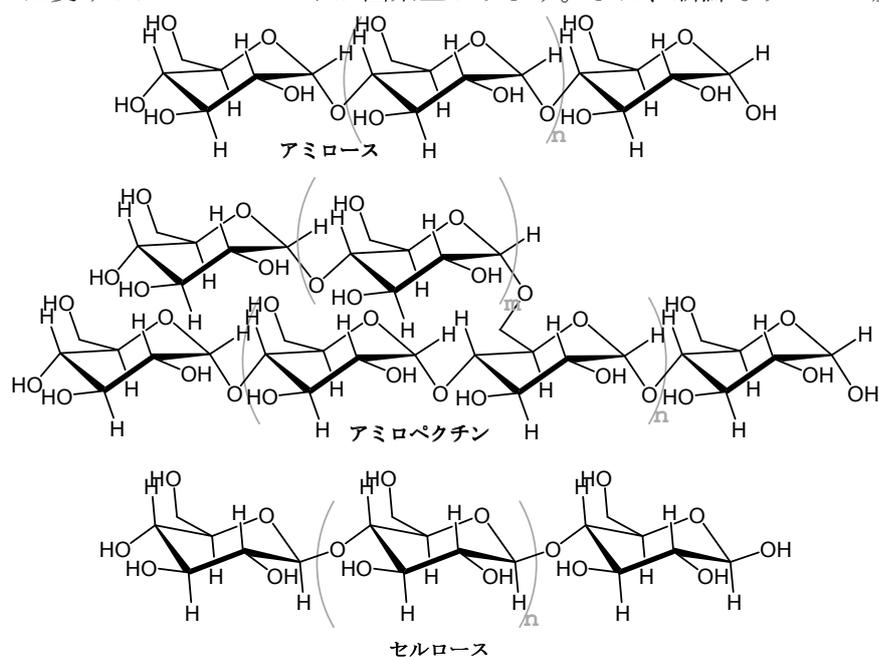


図4-15 でんぷんとセルロースの構造

もアミロペクチンが多く含まれていますから、リンゴを小さく刻み適量の水で 30 分ほど煮た後に、固形物を木綿の布で濾し取り、煮汁に砂糖を加えてさらに濃縮しますと、淡いピンク色のゼリー状の美味しいリンゴジャムが出来上がります。

セルロースもでんぷんと同じようにブドウ糖が 5000~15000 分子ほど繋がった多量体ですが、図 4-15 に示すようにその結合が β -型のグリコシド結合ですから、セルロース分子は直鎖状になります。そのため、セルロースは強靱な性質の分子で、植物の幹や葉などの組織を支える材料として用いられています。

ベトナム原産のサトイモ科の植物に分類されるコンニャクは 2~3 年で根にコンニャク芋をつけます。このコンニャク芋から採れるでんぷんはグルコマンナンと呼ばれ、2:1 の割合でマンノースとブドウ糖がグリコシド結合した多量体です。アミロースと異なり、グルコマンナンはマンノースを多く含んでいるために、水酸基などの置換基の相互作用に違いがあり、安定な構造が直鎖状にも螺旋状にもならず、分子が絡み合った形になるために親水性と保水性に優れています。グルコマンナンは 3~4% の希薄な水溶液でも加熱しながら水酸化カルシウムで塩基性になると、ゲル状に固化します。市販されているコンニャクはこのように固化させたもので、ほとんど水しか含まないにもかかわらず食べ応えがありますから、ほとんど栄養のない食物として注目されています。さらに、グルコマンナンを直接服用すると、体内でゲル化するとき体内物質を包み込んでしまうために、肥満防止や毒性阻止の働きをします。

人間をはじめとする脊椎動物はグルコシダーゼと呼ばれる酵素の働きでグリコシド結合を加水分解してゆき、単糖類の形で糖質を吸収します。このグルコシダーゼはアセタール炭素に結合するアルコール類の種類にはほとんど関係なく、 α -型のグリコシド結合のみが加水分解され、 β -型の多糖類はあまり単糖類に変化しません。砂糖は α -型のグリコシド結合で単糖類が結合した 2 糖類ですから、小腸でアミラーゼと呼ばれるグルコシダーゼにより単糖類に加水分解され体内に吸収されます。ブドウ糖が体内で二酸化炭素まで分解する解糖反応で、果糖を中間段階で経てゆきますから、砂糖が加水分解して生成するブドウ糖も果糖も生命を維持する活力の源になります。同じように、マルトースもセルビオースもアミラーゼにより加水分解されて、ブドウ糖となり体内に吸収されます。

でんぷんは α -型のグリコシド結合でブドウ糖が結ばれた多糖類ですから、グリコシダーゼでブドウ糖に加水分解されます。米や麦や芋などのでんぷんを食べると、口の中で唾液中に含まれるアミラーゼが働いて、マルトースなどの比較的分子量の小さな 2 糖類や 3 糖類などに分解されます。ご飯を良く噛み砕いていますと、この反応が進行して、でんぷんの一部がマルトースに変化するために若干ながら甘味を感じます。さらに、砂糖と同じように、再び小腸でアミラーゼと反応してブドウ糖まで分解してゆき、最後に体内に吸収されて栄養になります。

しかし、牛乳に含まれている乳糖は β -型のグリコシド結合で結ばれた 2 糖類です。子供は腸内にラクターゼと呼ばれる乳糖を加水分解する酵素を持っていますが、有色人種の

成人はこの酵素をあまり持っていませんから、牛乳を飲むとほとんど消化されずに結腸で醗酵し、消化不良の原因になります。そのため、中国料理や日本料理などの東洋の料理では乳製品を用いたものがあまり多くありません。乳酸菌などの援けを借りて、あらかじめ分解されたヨーグルトなどの乳製品では比較的このような問題が起こらないように思われます。

セルロースはブドウ糖が直鎖状に繋がった多糖類ですが、アミロースと異なりβ-型のグリコシド結合ですから、人間は加水分解するグリコシダーゼを持ち合わせていません。そのため、野菜や豆類や穀類に含まれるセルロースは消化することなく便の中に排出されます。馬や牛のような草食の脊椎動物でも、セルロースを消化する酵素を持ち合わせていませんが、腸内にはセルロースをブドウ糖まで加水分解する酵素を持つ微生物が共生しています。この微生物の援けを借りて草食動物はセルロースを多く含む草を食べて生命を維持しています。

人間の食物の中には種々の糖質が含まれていますが、ブドウ糖と果糖はそのまま体内に吸収することができ、赤血球と共に必要な栄養として速やかに役立ちます。砂糖は2糖類から単糖類への加水分解の過程を必要とし、でんぷんでは2度にわたるアミラーゼの作用による加水分解を要しますから、でんぷんを生命の維持のための活力にするためにはさらに多くの時間が必要になります。草食動物は長い腸を持って複雑な過程で消化しています。

人工甘味料は砂糖の代用品

栄養として摂取した砂糖やでんぷんは酵素でブドウ糖に加水分解され、赤血球に結合した蛋白質に包み込まれ、脳や筋肉などのエネルギーを必要とする部位まで赤血球と共に移送されます。移送先でブドウ糖は酵素の働きで解糖反応とクエン酸サイクルの反応により二酸化炭素まで酸化され、還元能力を持つNADPHや高い化学エネルギーを内蔵するATPを生成します。このブドウ糖の移送と二酸化炭素までの酸化分解を制御するホルモンはインスリンと呼ばれ、アミノ酸の省略形の表現で図4-16に示すような2本のペプチド鎖がS-S結合で繋がったアミノ酸の配列を持ち、化学の技術を駆使して試験管の中で最初に合成された比較的小さな分子量の蛋白質です。健康な状態では脳や筋肉などの部位でエネルギーを必要とするときに、インスリンが分泌され、各部位の細胞までブドウ糖を必要に応じて移送します。

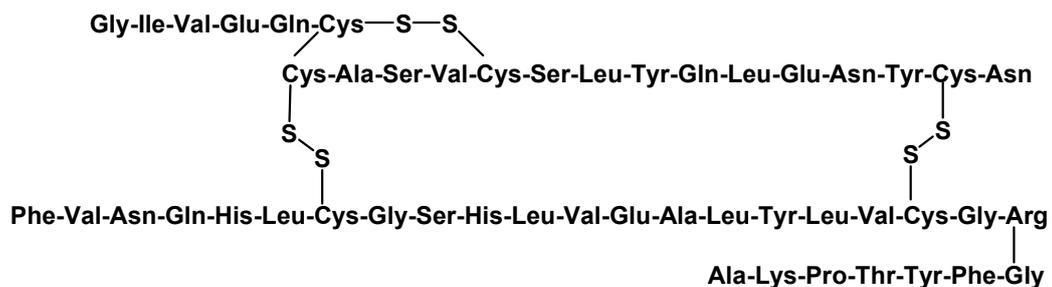


図4-16 インスリンのアミノ酸配列

インスリンの分泌異常の場合やインスリンが効果的に働かない場合や移送先でブドウ糖を細胞に受け渡すことが正常にできない場合には、血液中のブドウ糖の濃度が高くなり、移送先の部位でブドウ糖の不足が起こります。この疾患を糖尿病と呼び、各部位ではエネルギーが不足しますから、手先などに痺れを感じ、筋力が低下し、心臓の動きが不調になることもあります。また、脳にエネルギーが不足するために神経にも障害が起こりますから、眼の網膜症が発症することもあります。糖尿病を患う人はインスリンを注射で補給すると共に、砂糖やでんぷんなどのブドウ糖の原料になる糖質の摂取を控えるようにします。ご飯やパンやうどんの量を減らせば、でんぷんの摂取が抑えられますが、砂糖に代表される甘味の味覚物質はコーヒーや紅茶やジュースに含まれるばかりでなく、さしすせその調味料の一つとして欠くことのできないものです。糖尿病患者の食事を改良するために、ブドウ糖を生成することなく甘味の味覚を与える砂糖の代用の物質が人工甘味料として用意されています。

第2次世界大戦直後の食糧難の時代に、日本国内では砂糖の供給が不足しましたが、そのときに甘味の味覚物質として、図4-17に示すような分子構造を持つズルチンとサッカリンが我が家の台所にも登場しました。しかし、これらの薬品は甘味のほかに若干の苦味を伴いますので、その後種々の甘味の味覚物質が開発されました。表4-1には近年開発された人工甘味料の甘味の強さを砂糖の甘味と比較しました。

表4-1 甘味料の甘味の強さ

甘味料	甘味の強さ
砂糖	1
ズルチン	250
サッカリン	400
アスパルテーム	180
チクロ	30
アセスルファム K	200
キシリトール	1
スクラロース	600

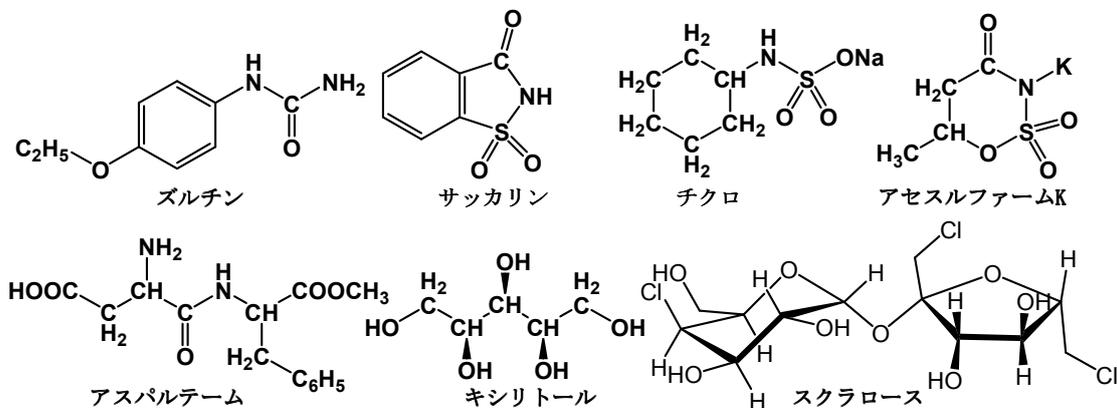


図4-17 人工甘味料の構造

究した結果人間に決定的な害毒を与えるものではないと結論付けられ、現在では人工甘味料として認可されています。チクロは砂糖に近い甘味を持ち、良く水に溶け、熱に安定なために、調理をしても甘味が変化しません。チクロは発癌性や催奇形性の疑いが持たれて日本と米国では使用が禁止されましたが、EU や中国では現在でも使用されているために、それらの地方からの食品の輸入において問題の発生することがあります。

アスパルテームはアスパラギン酸とフェニルアラニンメチルエステルがペプチド結合した化合物で、体内ではほとんど代謝されずに排泄されてしまいますが、砂糖とは若干味わいが異なり、かなり加水分解しやすい欠点も持っています。フェニルケトン症を患う人にとってはフェニルアラニンを多く摂取することは良くありませんから、アスパルテームを多用することも良くありません。アスパルテームの甘味の味覚部分がアスパラギン酸の部分と考えられ、種々改良の研究がなされました。その結果、フェニルアラニンメチルエステルの代わりに、アラニンの誘導体でも砂糖の 100 倍程度の甘味を示すことが報告されています。

アセスルファム K はサッカリンと類似の部分構造を持つ人工甘味料で、若干苦味がありますが、耐熱性に優れています。キシリトールは糖質の一種ですが、水酸基以外に官能基を持たないため、微生物で醗酵しても酸性物質を代謝しません。甘味の強さはあまり優れていませんが、口の中に残っても歯を傷めることがありませんから、ガムなどには適した甘味料と考えられています。

1970 代のはじめに開発されたスクラロースはガラクトースの部分構造として結合した 8 つの水酸基の 3 つが塩素原子で置き換わった構造をしています。ガラクトースと異なりアミラーゼなどの加水分解酵素の影響を受けませんから、ほとんど栄養価もなく極めて安定な甘味料です。砂糖の甘味を感じる最も希薄な水溶液の濃度は 0.61% ですが、スクラロースの甘味を感じる最小量は 0.0006% の水溶液ですから、甘味の効果が約 1000 倍強いと考えられます。濃度が高くなるとこの比率は若干低くなりますから、平均値としては 600 倍程度と考えられています。現在までにスクラロースは発癌性や毒性がほとんど確認されていませんから、安心して利用できると思われています。しかも、このように強い甘味の性質を示しながら、その味わいは極めて砂糖に類似しています。

これらの人工甘味料は強い甘味の性質を示しますが、若干苦味や酸味などの味を伴うものもあり、砂糖とは異なる味わいを持っています。そのため少量の砂糖や果糖と併用して、味わいを砂糖に近いものに整えながらブドウ糖の生成を最小限にするように利用されています。糖尿病を患う人のためばかりでなく、栄養過多の人の健康食や肥満を気にする人のための美容食にも、人工甘味料が多く使われています。現在はサッカリンとアセスルファム K がその人工甘味料として多く使用されていますが、将来スクラロースが代表的な人工甘味料になるものと思われます。

5. 油は新鮮なうちに

油脂の水溶性

我が家の大部分の食べ物は肉や豆類などの蛋白質、パンやご飯などのでんぷんや糖類、バターやオリーブ油などの脂質の3種類に大別されます。この3種類は人間の生命維持のためのエネルギー源になるばかりでなく、筋肉や種々の機能を持つ臓器などの身体を作る材料にもなる最も大切な栄養です。第3章で取り上げた蛋白質はエネルギーの源になるばかりでなく、筋肉や皮膚や血管や軟骨や五臓六腑と呼ばれる臓器など種々の器官を形作る材料として極めて重要な物質です。第4章ではでんぷんや糖類などの糖質が人間をはじめとするあらゆる生物にとって最も重要なエネルギーの源になっていることを述べてきました。本章では蛋白質、糖質について、脂質について考えて見ましょう。脂質は生物が生命維持のために必要とする親油性の物質の総称で、石油や石炭から作られる炭化水素などは含まれません。脂質にはバターやオリーブ油のように加水分解することの出来る油脂とコレステロールや薄荷脳のように加水分解のし難い不けん化性脂質があります。油脂はグリセリンの3つの水酸基に種々の脂肪酸がエステル結合で結ばれた混合物ですから、あまり明確な融点のない柔軟性のある物質です。しかし、一般に液状の油脂を油、固体になりやすい油脂を脂肪と呼んでいますから、オリーブから獲れる油脂はオリーブ油、すき焼きの始めに鍋に塗りつける白い油脂は牛脂と言い慣わしています。

生物の進化の過程で、生物が利用できる原料は水に溶ける性質を必要としていましたが、生物の素材となる物質は水に溶けては役に立ちません。もし、生物が水に溶ける素材で出来ているとすれば、魚や海草は水の中で溶けてなくなってしまいます。そのため、水に溶ける原料から水に溶けない物質に化学変化させて生物は素材として利用してきました。水に溶け易い α -アミノ酸を繋ぎ合わせて水に溶け難い蛋白質として動物の身体を作り上げています。人間が栄養として蛋白質を摂取しても、全てばらばらに加水分解した後に吸収して、再度人間に適合した蛋白質に作り直しています。

油脂を水酸化ナトリウム水溶液と煮ると、油脂はグリセリンと脂肪酸に加水分解され、水酸化ナトリウムの塩基性により脂肪酸が中和されてナトリウム塩の形で固まってきます。この脂肪酸のナトリウム塩を石鹼として洗剤に用いています。加水分解されて生成するグリセリンは分子の中に多くのアルコール性水酸基を持っていますから、どのような割合でも水に混ざり溶けてゆきます。脂肪酸もそのカルボン酸部分が塩基性ではイオン化するために水に溶け込む性質を持ちます。アルコール性の水酸基とカルボン酸から脱水して縮合するときエステル結合ができ、生成してくる化合物をエステルあるいはカルボン酸エステルといいます。エステル結合の部分は弱い塩基性の酸素原子を持っていますが、陽イオンになりやすい水素原子を持っていませんから、水素結合をすることも出来ませんし、イオン性も示しません。水に溶け易いアルコールとカルボン酸が縮合してエステル結合を形成すると、生成物は水に溶け難くなります。

最も分子量の小さな油脂と思われるトリ酪酸グリセリンエステルの燃焼熱は 1941.1 kcal と見積もられていますが、その油脂の加水分解生成物と考えられる酪酸とグリセリンの燃焼熱は 1 モル当たりそれぞれ 524.3kcal、397.4 kcal と見積もられています。グリセリンと 3 モルの酪酸の燃焼熱の総和は 1970.3kcal と計算できますから、油脂を加水分解するとその燃焼熱の差に相当する 29.2kcal のエネルギーを発熱すると計算できます。逆にわずか 10kcal ほどのエネルギーでエステル結合を形成することができると見積もることができます。反応が溶媒や触媒などの影響も受けることから、アルコールとカルボン酸が縮合してエステルを形成する反応は生体内で容易に進行する平衡反応と考えることが出来ます。原料は水に溶け生成物は水に溶け難いという観点およびエステル結合が比較的小さなエネルギーで進行する平衡反応である点から、油脂が生物の素材として適していることを示しています。

人間は油脂を食べるとキモトリプシンと同じようなリパーゼなどの加水分解酵素を分泌して、グリセリンと種々の脂肪酸に分解して腸で吸収します。体内に吸収されたグリセリンと脂肪酸は再び酵素の助けを借りてエステル結合を形成して人間に必要な油脂に組み直されます。人間の脂肪は各部により構成する脂肪酸の割合は変わりますが、その平均値は表 5-1 に示すようにパルミチン酸とオレイン酸を多く含んでいます。このようにして人間の体内に合成された脂肪は効率的なエネルギーの源となりますが、同時に比較的熱伝導度が悪いために、体内の温度を保温する効果を持ちます。

表 5-1 人間の脂肪の組成

脂肪酸名	炭素数	不飽和数	重量%
ミリスチン酸	14	0	2.7
パルミチン酸	16	0	24.0
ステアリン酸	18	0	8.4
パルミトオレイン酸	16	1	5.0
オレイン酸	18	1	46.9
リノール酸	19	2	10.2
その他の不飽和酸			2.5

油脂は大きな炭化水素部分を 3 つも持っていますから、水に溶け難い性質を示します。3 つの脂肪酸の部分の内の 1 つが加水分解されて代わりにりん酸で置き換わったりん酸エステル

は水に溶け難い脂肪酸の部分と水に溶け易いりん酸の部分構造を持っていますから、界面活性の性質を示し、細胞膜を形成するリン脂質と呼ばれています。さらに、このリン脂質のアミノエタノールエステルはより強力な界面活性の性質を示すため、血液中に種々の脂質を混ぜ込む乳化剤として体内で重要な働きをしています。油脂は人間の身体にとって極めて重要な働きをする細胞膜や脂質乳化剤のリン脂質の原料になっています。

お国柄で名前の違う脂肪酸

油脂はグリセリンの3つの水酸基に種々の脂肪酸がエステル結合で結ばれた混合物ですから、油脂の性質は脂肪酸の種類やその割合などに依存します。表5-1に示した人間の脂肪はパルミチン酸と

オレイン酸など6種類の脂肪酸のグリセリン

エステル混合物です。これに対してバターは表5-2に示すように炭素数4の酪酸から炭素数20のアラキドン酸やガドレン酸まで19種類の脂肪酸のグリセリンエステルで構成されています。この19種類の脂肪酸の中には炭素数15の飽和脂肪酸が2種類含まれています。表からも明らかなようにこの多種類の脂肪酸の脂肪酸名には全く関連性や規則性がありません。

脂肪酸は古くから生活に密着した化学物質ですから、故事来歴を持って生活に根付いた化合物名が広く用い

られてきました。さらに、世界各国においても同じような状況から個々に名づけられています。例えば、日本語ではお酢の酸という意味で酢酸と呼んでいますし、バターに含まれる炭素数4の脂肪酸をドイツでは *Butter Säure* と呼んでいます。表5-3に分子量の小さな $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ の飽和脂肪酸の化合物名を日本語と英語とドイツ語と中国語について比較のためにまとめました。それぞれの国で用いられている全ての名前を知らなければ、国際学会で研究の討論をすることが出来ませんから非常に不便です。このような生活に密着した化合物は脂肪酸だけに限らず、アルコール類や糖類なども種々の呼び名を持っています。

表5-2 バターを構成する脂肪酸

脂肪酸名	炭素数	不飽和数	重量%
酪酸	4	0	3.6
カプロン酸	6	0	2.0
カプリル酸	8	0	0.5
カプリン酸	10	0	2.3
ラウリル酸	12	0	2.5
ミリスチン酸	14	0	11.1
12-メチルテトラデカン酸	15	0	0.4
イソテン酸	15	0	1.0
パルミチン酸	16	0	29.0
マルガリン酸	17	0	1.0
ステアリン酸	18	0	9.2
アラキドン酸	20	0	2.4
デセン酸	10	1	0.1
ドデセン酸	12	1	0.1
テトラデセン酸	14	1	0.9
パルミトオレイン酸	16	1	4.6
オレイン酸	18	1	26.7
ガドレン酸	20	1	1.4
リノール酸	18	2	3.6

現在までに化学者が研究して性質を明らかにした化合物は約 1500 万種に昇っており、さらに毎年約 40 万種類の化合物が増え続けています。これらの膨大な種類の化合物に関する性質などの情報を有効に利用するためには、全てを識別できるように名前を付けなけれ

表 5-3 各国の脂肪酸名

構造式	日本語名	英語名	ドイツ語名	中国語名
HCOOH	蟻酸	Formic Acid	Ameisen Säure	蟻酸
CH ₃ COOH	酢酸	Acetic Acid	Essig Säure	醋酸
CH ₃ CH ₂ COOH	プロピオン酸	Propionic Acid	Propion Säure	乙基酸
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	酪酸	Butyric Acid	Butter Säure	酪酸
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	吉草酸	Valeric Acid	Valerian Säure	草酸
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	カプロン酸	Caproic Acid	Capron Säure	戊基酸
CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	ヘプタン酸	Heptanoic Acid	Heptan Säure	己基酸
CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	カプリル酸	Caprylic Acid	Capryl Säure	庚基酸

ばなりません。この 1500 万という数は東京都の人口に匹敵するものですから、東京都の全ての人が区別できるように氏名を用意し、その戸籍を整理しておかなければならないという大問題と類似しています。

あるとき、覚せい剤中毒者が街中で刃物を振り回して通行人に怪我を負わせたという事件が報道され、同姓同名の著者の友人が大いに傷ついていたことを覚えています。このような問題が化合物に起こらないように、全て 1500 万種類の化合物に異なる名前を付けなければなりません。しかも、化合物の性質を現すように戸籍の整理するためには、それらの名前には関連性や規則性が必要になってきます。さらに、世界中の化学者がその化合物の性質や知識を利用するようにするためには、各国の言語で表すことができなければなりません。その上、戸籍の整理には電子機器の助けを借りなければ能率が上がりませんから、それらの計算機言語にも良く適合するようにしなければなりません。化学物質は生活の中で化学者以外の人たちにも関係することがありますから、故事来歴をもつ従来の物質名を完全に捨て去ってしまうこともできません。

世界中の化学者が知恵を出し合って、種々の条件を持つこの大問題の解決に立ち向かいました。1947 年にその基本となる命名法がまとめられ、その後も化学の発展に伴い少しずつ改良されてきました。その命名法の規則集は膨大なもので、永年化学を研究してきた著者もほんのわずかしか理解しておりませんが、その骨子は原子の種類や数と性質に大きな影響を与える原子団（官能基）を英数字であらわすものです。先駆的な立場にあった多くの化学者が欧米人であったために、表 5-4 にまとめたように、欧米語の語源と思われるギリシャ語の数詞をもとに炭素数を示す表現を作り、官能基を表す接尾語をつけて化合物名

にしました。飽和炭化水素（アルカン）の接尾語が **ane** ですから、炭素数 9 の飽和炭化水素は **Nonane**、炭素数 10 では **Decane** になります。しかし炭素数が 1~4 の飽和炭化水素では古くからそれぞれ **Methane**、**Ethane**、**Propane**、**Butane** と呼び慣らされてきましたから、古くからの名前を無視することができず例外的に現在でも使われています。

表 5-4 飽和炭化水素名と官能基数の表示法

n	ギリシャ語の数詞	ラテン語の数詞	アルカン名	官能基数の表示
			C_nH_{2n+2}	
1	ena	unus	Methane	Mono
2	duo	duo	Ethane	Di
3	tria	tres	Propane	Tri
4	tettara	quattuor	Butane	Tetra
5	pente	quinque	Pentane	Penta
6	ex	sex	Hexane	Hexa
7	epta	septem	Heptane	Hepta
8	oktw	octo	Octane	Octa
9	ennea	novem	Nonane	Nona
10	deka	decem	Decane	Deca
11	endeka	undecem	Undecane	Undeca
12	dwdeka	duodecem	Dodecane	Dodeca
13	tradeka	tredecem	Tridecane	Trideca
20	eikosi	viginti	Eicosane	Eicosa
21	eilosiena	vigintiunus	Heneicosane	Heneicosa
22	eikosiduo	vigintiduo	Docosane	Docosa
23	eikositria	vigintitres	Tricosane	Tricosa
24	eicositettara	vigintiquattuor	Tetracosane	Tetracosa
30	triakonta	triginta	Triaconsane	Triaconsa
40	tettarakonta	quadraginta	Tetraconsane	Tetraconsane

つぎに、飽和炭化水素を基本形として、他の官能基を足し込むように規則を作り、種々の化合物の名前を付けるようにしました。表 5-5 には種々の官能基に対する接尾語を纏めましたが、接尾語だけでは複雑な化合物の命名ができませんので、接頭語も用意されています。さらに、表 5-4 に挙げたように、ラテン語の数詞をもとにした表現を使って官能

基の数を表し、それらの官能基の位置関係は算用数字で示すようにしています。例えば、台所の必需品のお酒は炭素数 2 のアルコールを含んでいますが、炭素数 2 の飽和炭化水素が ethane であり、アルコールの接尾語が ol ですから ethanol と命名されます。日本ではこの ethanol をカタカナで音表表示してエタノールと呼びます。グリセリンは化学以外に生物学や食品学や薬学などの分野でも、古くから重要な化合物でしたから、慣用名の利用が許されています。しかし、命名法の規則に従えば、炭素数 3 の飽和炭化水素の propane が基本形になりこれに 3 つのアルコール性水酸基が付いていますから、propanetriol となりますが水酸基の結合位置も指定しなければなりませんので、1,2,3-propanetriol が命名法の規則に従った呼び名になります。ステアリン酸は炭素数 18 の飽和カルボン酸ですから、Octadecanoic Acid あるいはオクタデカン酸と命名されます。同じようにオレイン酸も炭素数 18 の脂肪酸ですが、2 重結合を 1 つ含んでいますから、その位置関係を含めて 9-Octadecenoic Acid となります。

表 5-5 化合物の官能基名

官能基	接頭語、末尾語
アルカン	……ane
アルキル基	……yl
2 重結合	……ene
3 重結合	……yne
アルコール	……ol
アルデヒド	……al
ケトン	……one
カルボン酸	……oic Acid
メチルエステル	Methyl ……oate
アミン	Amino……
臭化物	Bromo……
ニトリル	Cyano……, ……nitrile
環状化合物	Cyclo……

命名法の規則に従って記述するほうが正確に化合物を特定することができ、誤解を招かなくなります。全体像を把握し難くなるように思います。そこで、本書では人間生活の中の事柄を化学的に理解することを目的としていますから、許される限り慣用名を使って記述することにしています。

脂肪酸の原料はブドウ糖

人間の脂肪とバターを構成している脂肪酸は表 5-1 と表 5-2 に示しましたが、料理に登場する各種の油脂の性質と構成する脂肪酸の重量%も表 5-6 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。動物の油脂では炭素数 16 と 18 の脂肪酸がほぼ同量ですが、魚の油脂では炭素数 20 と 22 の脂肪酸が多く含まれています。植物の油脂ではひまし油やココナツ油などいくつかの例外はありますが、炭素数 18 の脂肪酸が主成分になっています。このように油脂の脂肪酸の割合は変化に富んでいますが、この

脂肪酸の種類が油脂の性質に大きく影響を与えていることが分かります。

表5-6に挙げた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、ここ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る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

表5-6 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 ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂
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
鰯の魚油		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

であることが分かります。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。

水素を持った炭素が隣接して結合する炭素＝酸素 2 重結合化合物であれば、アルドール反応は酸性条件でも、塩基性条件でも容易に進行します。酢酸は水素を持った炭素に隣接して結合する炭素＝酸素 2 重結合化合物ですから、アルドール型の縮合反応をして 2 量化すると考えられます。しかし、カルボン酸基の水素がより容易に水素陽イオンに解離しますので、縮合反応の進行を阻害してしまいます。補酵素 A は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。生物体内では糖類の解糖により酢酸が補酵素 A (HS-CoA) とチオエステル結合したアセチル補酵素 A (アセチル-S-CoA) が生合成されます。さらに、補酵素 A のほかに二酸化炭素までも取り込んで触媒とし、反応活性を向上させて酢酸の 2 量化を容易にしています。

酢酸の 2 量体のアセチル補酵素 A にはチオエステルのほかにケトンの炭素＝酸素 2 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 2 重結合に変換されてゆきます。この炭素＝炭素 2 重結合は再び NADPH の働きにより、炭素－炭素結合に還元され、酪酸と補酵素 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酪酸を生成しますが、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 の脂肪酸に成長してゆきます。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。これらの反応の過程をまとめますと、図 5-1 に示すようになります。

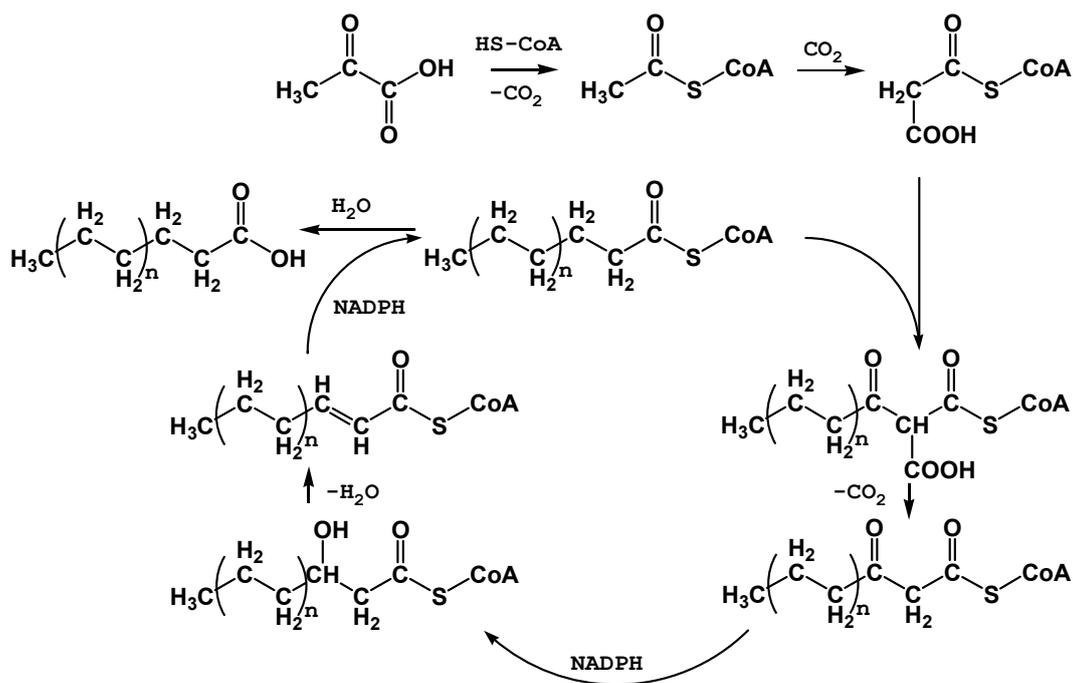


図5-1 脂肪酸の生合成経路

この一連の反応過程の中で、炭素＝炭素 2 重結合を還元することなく、アセチル補酵素 A と縮合反応をする次の繰り返し過程に進行する場合があります、このときには分子内に炭素＝炭素 2 重結合が残りますから生成した脂肪酸は不飽和脂肪酸になります。例えば、人間の脂肪中で最も多量に含まれるオレイン酸は 8 回縮合反応を繰り返しますが、そのうちの 1 回だけは炭素＝炭素結合の還元が省略されています。

表 5-6 に挙げたように種々の脂肪酸が油脂を構成していますが、それらの全ての脂肪酸は補酵素 A の触媒的な働きにより、アセチル補酵素 A が結合して生合成されたものだから、言い換えれば脂肪酸の先祖は解糖反応によるアセチル補酵素 A の原料となるブドウ糖であると結論することができます。

油脂の性質に影響する不飽和脂肪酸量

このように油脂を構成する脂肪酸の割合は変化に富んでいますが、これを分析するためには油脂を完全に加水分解し、イオン交換クロマトグラフィーあるいはガスクロマトグラフィーにより定量します。しかし、これらのクロマトグラフィー装置は近年大きく改良された高価な装置ですので、40 年ほど以前にはほとんど利用されていませんでした。そのため、簡便に測定しうるけん化価という値を定義して、油脂の性質をおおよそ表すようにしてきました。試料の油脂 1 g を完全に加水分解して生成する脂肪酸を水酸化カリウムで中和するまで滴定し、このときに要する水酸化カリウムの重量をけん化価と定義しました。バターやココナッツ油のように炭素数の小さな脂肪酸を多く含む油脂では、分子量の小さな脂肪酸を多く含むこととなります。当然、試料中の脂肪酸の分子の数が多くなり、中和するための水酸化カリウムも多く要しますから、けん化価は高くなります。表 5-6 には種々の油脂のけん化価も挙げて置きました。

油脂を食べたり、料理に使ったりするときに、室温での油脂の形はかなり重要な性質とされます。サラダドレッシングやてんぷらには液状の油を使うことが多いように思いますし、すき焼き用の霜降りの牛肉の肉の間の脂は固まっていないと美味しそうに見えません。イタリア料理ではパンにオリーブ油をたらして食べるようですが、普通はパンには固形のバターを塗って食べます。油脂を構成している脂肪酸には炭素＝炭素 2 重結合を持たない飽和脂肪酸と、炭素＝炭素 2 重結合を含む不飽和脂肪酸があります。動物性の油脂では比較的飽和脂肪酸の割合が高く、魚油や植物性の油脂では一般に不飽和脂肪酸の割合が高くなっています。表 5-6 には飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸の割合を上げておきましたが、同時にいくつかの油脂については油脂の融点も挙げておきました。これらの比較から、飽和脂肪酸が多くなるほど油脂の融点が高くなる傾向にあることが分かります。パンに塗り付けるバターは飽和脂肪酸が多くなければなりません。不飽和脂肪酸を多く含む油脂でなければてんぷらは上手に揚げられません。

油脂を利用するときに、非常に大切な性質に影響を与える不飽和脂肪酸の割合を簡単に表すために、古くからヨウ素価という指標を用いてきました。炭素＝炭素 2 重結合には水や塩化水素など種々の化合物が容易に付加反応をしますが、中でも臭素やヨウ素などのハロゲンは速やかに付加反応を起こします。ヨウ素はギリシャ語のすみれ色を意味する名前を持つ分子量の大きな固体でアルコールなどに溶かすと消毒薬のイソジンのように濃い褐色の溶液になります。このヨウ素は図 5-2 に示す反応で炭素＝炭素 2 重結合と速やかに反応して、炭素－ヨウ素結合を持つ付加物を生成します。この付加生成物はほとんど無色ですから、濃い褐色のヨウ素溶液を加えてゆくと炭素＝炭素 2 重結合と反応して色が消えて行きます。全ての炭素＝炭素 2 重結合にヨウ素が付加しますと、それ以上に加えたヨウ素は付加できませんから、試料溶液は褐色になってきます。この性質を利用して 100 g の油脂をアルコールなどに溶かした溶液が褐色になるまでヨウ素溶液を加えてゆき、そのとき加えたヨウ素の重量をヨウ素価として、不飽和脂肪酸の総量を示す指標にしています。表 5-6 に挙げたように、ヨウ素価は種々の油脂を構成する不飽和脂肪酸の割合を良く表しています。

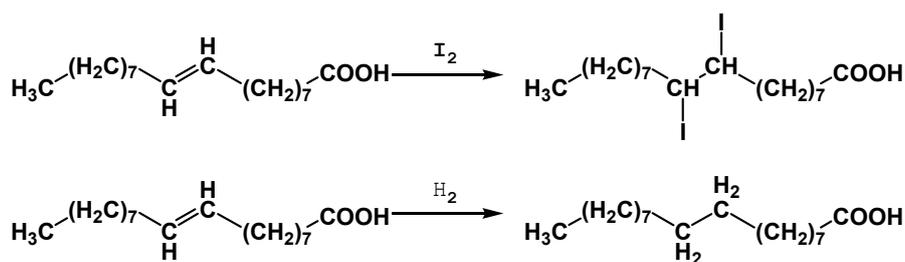
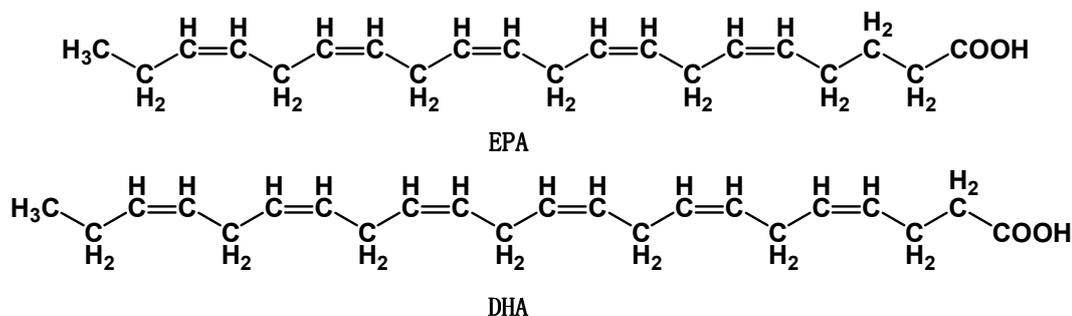


図5-2 オレイン酸の付加反応

近年、記憶力や学習能力の向上に効果があると考えられて EPA と DHA が脚光を浴びるようになりました。これらの物質は人間にとって必要不可欠な必須脂肪酸で、特に目や脳や心筋や胎盤などの重要な部位の細胞に多く含まれています。脳細胞では神経細胞で支障なく情報伝達する働きをしているようです。EPA は図 5-3 に示すような構造を持っていますから、命名法に則った名前は 5Z,8Z,11Z,14Z,17Z- アイコサペンタエン酸 (5Z,8Z,11Z,14Z,17Z-Eicosapentaenoic Acid) となります。ここで命名に使われている Z の



EPA, DHAの構造

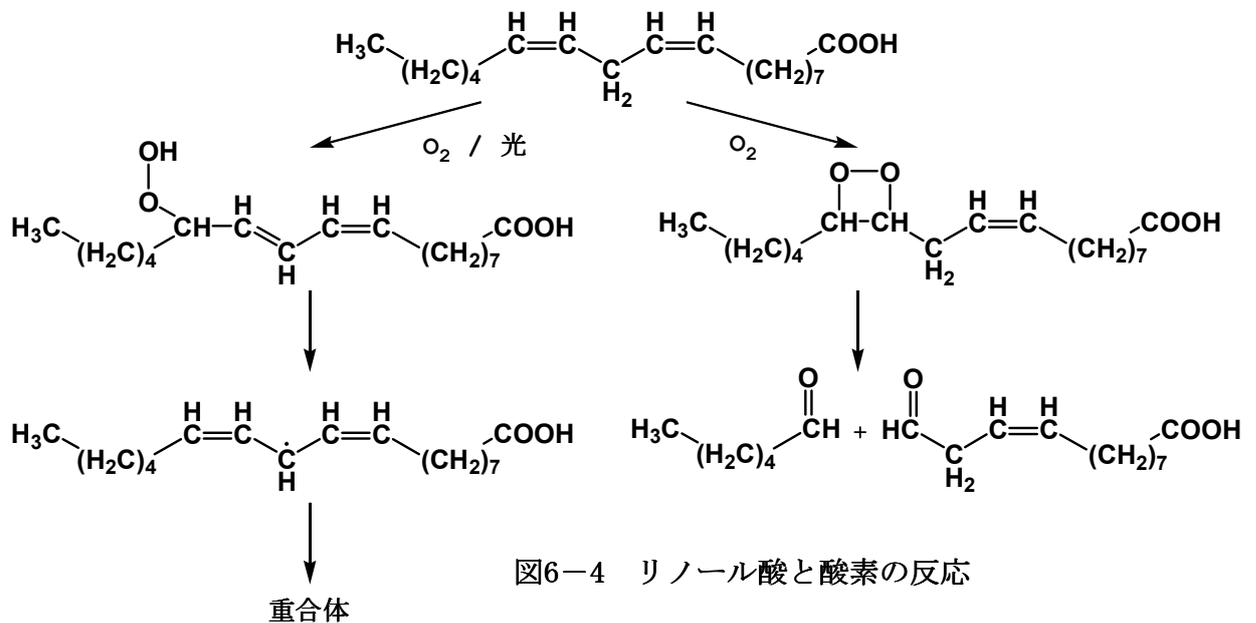
文字と数字は炭素=炭素 2 重結合の位置と幾何構造を示しています。舌を嚙んでしまうほどに長い名前のためあまり実用的ではありませんから、英名の頭文字をとって慣用名としています。同じように、DHA は 4Z,7Z,10Z,13Z,16Z,19Z-ドコヘキサエン酸 (4Z,7Z,10Z,13Z,16Z,19Z-Docohexaenoic Acid) と命名されますから、頭文字をとって慣用名にしています。EPA と DHA も名前から分かるように、多くの炭素=炭素 2 重結合を含む炭素数がそれぞれ 20 と 22 の不飽和脂肪酸ですから、動物性油脂や植物性の油脂にはあまり含まれて折らず、魚油の中に多く含まれると思われれます。実際、マグロの内臓や大トロの部分に含まれる油脂や鰯の魚油の中に含まれています。

炭素=炭素 2 重結合にはハロゲンや水ばかりでなく、ニッケルや白金などの金属の触媒の働きで水素も付加します。図 5-2 に示すように不飽和脂肪酸に水素を付加すると飽和脂肪酸になります。不飽和脂肪酸を多く含む植物性の油に適当量の水素を付加することにより、バターと同じような不飽和脂肪酸の割合の油脂にすることが出来ます。これを良く練り上げるとバターのような油脂が出来上がりますので、これをマーガリンあるいは人造バターと呼んでいます。牛乳から作られるバターは比較的高価な油脂ですが、マーガリンは工業的に安価な油脂から作られますから、油脂分以外の成分をあまり含みません。比較的手頃な価格で、しかも、ある種の病気にはバターよりも適しているという特色を持ってパンなどに塗られて食べられています。

魚は脂焼けしないうちに

炭素=炭素 2 重結合にはハロゲンや水ばかりでなく、種々の物質の付加反応が進行します。身の周りには空気が充満していますが、空気は反応性の低い窒素のほか反応活性の高い酸素が含まれています。反応活性の高い酸素は地球上のあらゆる物質と反応して酸化します。人間が生命を維持するために必要なエネルギーも、栄養として摂取した物質を空気で酸化してゆくときに発生するエネルギーで賄われています。

炭素=炭素 2 重結合と酸素の反応は図 5-4 に示すように反応条件により主に 2 種類の反応機構で進行します。光に照らされている条件では過酸化物が生成し、この過酸化物が分解するときに重合や結合の開裂が起こります。特に CH_2 の隣接した炭素=炭素 2 重結合の部分構造を持つ化合物では、過酸化物が分解して生成するラジカルが比較的安定なため、寿命が長く近くに存在する炭素=炭素 2 重結合を重合させる触媒になります。リノール酸やリノレイン酸や EPA や DHA は何れもこの部分構造を持っていますから、日光の下で酸素と反応して重合してゆきます。また、光の影響を受けない条件では酸素分子が炭素=炭素 2 重結合に付加して、2つの酸素を含む 4 員環の化合物になりますが、不安定で容易にアルデヒドあるいはカルボン酸に分解してゆきます。この 2 種類の反応は不飽和脂肪酸においても比較的容易に進行して、酸素を含む酸化物に変化します。結果として不飽和脂肪酸の性質は失われてしまい赤黒く変色しますから、古くからこの現象を油焼けと呼んでいます。



牛肉や豚肉や鶏肉などの食用肉となる筋肉の中にはペプチダーゼなどの酵素がまだ残っていますから、時間の経過と共に肉の中では蛋白質の加水分解が始まります。牛肉は屠殺したての新鮮なものよりも、長時間熟成させて、多少色が赤黒く変色しかけたときが食べごろとされています。これは牛肉の蛋白質が酵素によりアミノ酸に一部分解したために、旨味成分が増しているためと考えられます。栃木畜産試験所では鶏肉も熟成させてから市場に出荷するように指導しています。また、大阪教育大学食物学研究室の中田助教授らは、4℃で牛肉を8～10日、豚肉を3日、鶏肉を6～12日熟成させたときに、旨味成分のアミノ酸が最も肉の中に増加すると報告しています。特に、代表的な旨味成分のメチオニンは豚肉を6日間熟成させたときに約3倍まで増加すると報告しています。この熟成の期間中に油脂も酸化酵素や酸素の影響を受けますが、食肉中の油脂は比較的酸化され難い飽和脂肪酸を多く含んでいますから、油脂の変性や重合はあまり味覚に影響を与えません。

魚の肉の中にもペプチダーゼなどの酵素が含まれていますから、時間の経過と共に肉の中では蛋白質の加水分解が始まります。長時間熟成させると旨味成分のアミノ酸が魚肉の中に増加してゆきます。しかし、この熟成期間中に当然魚に含まれている油脂も酸化酵素や酸素の影響を受けます。食肉中の油脂と比較して、魚に含まれる油脂は不飽和脂肪酸の割合が高いため、酸素との反応が格段に起こり易くなり、油脂の性質が短時間に変化し不愉快な匂いの物質まで生成してきます。魚も長時間熟成すれば味覚成分が増加して美味しくなりますが、同時に油脂成分も変化してしまいますから臭みが増して不味くなります。特に鰯や鯡などの青い魚は油脂のヨウ素価が高く酸化され易いため、鮮度が落ちると極端に味が変わってしまいます。

マグロも青い魚ですから当然不飽和脂肪酸を多く含む油脂を持っていますが、大きな肉の部分では酸化され難いため、魚体をできるだけ空気に触れないようにして7日程度熟成したときに最も味が良くなります。鯉や鯖も不飽和脂肪酸の割合の高い油脂を持ってい

すから、熟成すれば味が変わってしまいます。出汁のもとになる鰹節や鯖節を作るときには、始めに鰹や鯖を蒸してその変性し易い油脂を取り除き、その後微生物を働かせて熟成します。

ヨウ素価の高い亜麻仁油や紅花油はリノール酸やリノレン酸などの炭素=炭素 2 重結合を多く含む不飽和脂肪酸で構成されていますから、日光の下で酸素と反応して、重合が進行し固化して行きます。昔は雨傘などの防水にこのような油脂を塗っていましたが、現在でも油絵の絵の具にこれらの油脂が用いられています。色素をこれらの液状の油脂にまぶしてキャンバスに塗ると、時間と共に油脂は重合して固体となり色素を固定してしまいます。魚の油もヨウ素価が高く不飽和脂肪酸を多く含んでいますから、日光の下で空気に曝しますと、不飽和脂肪酸の重合した膜が出来上がります。鰯や鰯などのヨウ素価の高い油脂を持つ魚を開いて表面積を大きくして、日光の下で空気に曝しますと濃い褐色に油焼けして、魚の表面に油脂が固化して膜を作ります。この膜が内部の油脂と酸素の接触を阻害するために、それ以上の酸化反応を抑え内部を保護するため、熟成による旨味成分の増加を可能にします。鰯の干物や鰯の目刺しは魚の旨味を増す古くからの知恵と思われます。現在、市場に出回っている魚の干物が日光の下で作られていないと聞いて、化学的観点からば若干気になります。

不飽和脂肪酸の性質を考えると、その酸化反応を抑える特別の処理をする場合を除き、魚は熟成せずに新鮮なうちに食べたほうが良いことになります。

6. 食材を美味しくする微生物

お酒はエタノールの水溶液

我が家の台所には日本酒、みりん、焼酎、ウイスキー、ブランデー、カルバドス、ジン、ビール、紹興酒、シェリー、ラム、オレンジキュラソー、キルシュ、ぶどう酒、チェリーブランデー、梅酒などが棚を占領しています。ブダペストに旅行したときのお土産のツヴァックも棚の隅に居候しています。お酒をあまり飲まない我が家でもこのように多くの種類のお酒が台所に住んでいます。お酒を愛する世界中の人のためには無数のお酒が用意されていることでしょう。

お酒は飲むために調製されたエタノールの水溶液をいいます。炭素—酸素—水素の間の結合をもつ化合物を総称してアルコール類と呼び、2つの炭素原子を含むアルコールをエタノールと呼んでいますが、エタノールは非常に生活に密接に関係しているため、しばしばアルコールと略称されています。エタノールはアルコール類の一種で、 C_2H_6O の分子式を持つ最も簡単な構造を持つ化合物の一種です。

水素結合が本質的に酸からの解離による水素陽イオンの供給と受け取る塩基との間の水素陽イオンの遣り取りにより、酸の水素原子が塩基分子に結合を瞬時にしてゆく交換反応であるため、塩基として働くことの出来る1対の電子を持つ分子は水素原子と水素結合をすることが出来ます。また、水素陽イオンを供給できる分子も1対の電子を持つ分子と水素結合をすることが出来ます。エタノールは酸素—水素結合を持つため両方の性質を持っていますから、エタノール分子同士はかなり強い水素結合をしています。エタノールは水酸基を持っていますから水とも強い水素結合をします。水の3次元的な網目の中にほかの物質が入り込むためには、水の水素結合の切断により不安定化しますが、エタノールと新しい水素結合をすることによりエネルギーの安定化が起こります。このため、水素結合による安定化をあまり犠牲にせず、エントロピーの増大による安定化が支配的になり、3次元的な網目の中に水素結合できるエタノールが入り込むことができます。結果としてエタノールは水と如何なる割合でも混ざり合い、水溶液を作ることができます。

エタノールは通常的生活環境では無色の液体で、酸っぱい、甘い、苦い、塩っぱい、旨いの何れの味も持っていません。しかし、エタノールは水素結合の出来る水酸基のほかに弱いながらも油の性質を持つ炭化水素部分を持っていますから、食塩や砂糖のような水に溶け易い味覚物質をある程度に溶かすばかりでなく、油や香りや色の成分のような水に溶け難い物質もある程度溶かします。原料の果物や穀物の成分がお酒に混ざりこんで独特の色や香りを持つようになります。お酒を製造する過程で色や香りが付いてくることもあります。さらに、エタノールが種々の物質を溶かし出す性質を利用して、薬草や果物をお酒に漬けてその成分を溶かし出したお酒もあります。そのため、世界中には数え切れない

いほどのお酒の種類があり千差万別の味と香りを持っています。

これらの多く種類のお酒はその作り方により醸造酒、蒸留酒、混成種の3種に分類することができます。表 6-1 には世界的に広く好まれているお酒を挙げ、その主原料などをまとめておきます。色々な物質から生物の助けを借りてエタノールを作っていますが、その出来立てのあまり加工しないままのお酒を醸造酒と呼んでいます。この醸造酒はあまりエタノールの濃度が高くありませんから、物足りなく思う人もありましたので、エタノールの濃度を上げるために蒸留して濃縮しました。このとき多くの不純物が取り除かれた蒸留酒が出来上がりました。これとは別に薬の成分や果物の味や香りなどをエタノールで溶かし出すことが、洋の東西を問わず昔から行われてきました。このようにエタノールを溶媒として使ったお酒を混成酒と呼んでいます。

表 6-1 世界の主要なお酒とその主原料

酒名	分類	主原料	酒名	分類	主原料
日本酒	醸造酒	米	ウオッカ	蒸留酒	トウモロコシ、ジャガイモ
みりん	醸造酒	もち米	ラム	蒸留酒	糖蜜
老酒	醸造酒	米	コロン	蒸留酒	ライ麦、小麦、大麦など
ビール	醸造酒	大麦	焼酎	蒸留酒	サツマイモ、米、麦、糖蜜
ぶどう酒	醸造酒	ぶどう	テキーラ	蒸留酒	龍舌蘭（サボテンの一種）
サイダー	醸造酒	りんご	ベルモット	混成酒	ぶどう酒、フェネルなど
ブランデー	蒸留酒	ぶどう	ポートワイン	混成酒	ぶどう酒、ブランデー
カルバドス	蒸留酒	りんご	カンパリ	混成酒	ブランデー、キャラウェイなど
キルシュ	蒸留酒	サクランボ	アニゼット	混成酒	アニス
フランボワーズ	蒸留酒	木苺	アプリコットブランデー	混成酒	杏の実
フレーズ	蒸留酒	イチゴ	梅酒	混成酒	梅
ポワール	蒸留酒	梨	オレンジキュラソ	混成酒	オレンジの皮
マラスキーノ	蒸留酒	サクランボ	高麗人参酒	混成酒	高麗人参
ミラベル	蒸留酒	すもも	ドライジン	混成酒	トウモロコシ、ジュニパー
アラック	蒸留酒	やしの実	パステイス	混成酒	アニス
ウイスキー	蒸留酒	大麦	ピーチブランデー	混成酒	桃
バーボン	蒸留酒	トウモロコシ	フレーバードジン	混成酒	トウモロコシ、ジュニパー
ライウイスキー	蒸留酒	ライ麦	ベネディクトイン	混成酒	27種の香草類
アクアビット	蒸留酒	ジャガイモ	ペパーミント	混成酒	ミント

酵母から横領したお酒

醸造酒を造る技術は有史以前から人間が身に付けていたもので、穀類のでんぷんや果物

の糖類などを微生物の助けを借りてエタノールに酸化し変化させてきました。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も化学反応で供給されていると思われます。ある物質が新しい物質に化学反応をして変化してゆくとき、熱エネルギーや光エネルギーや電気エネルギーなどを発します。また、熱エネルギーや光エネルギーや電気エネルギーを加えてやらないと化学変化が起こらないこともあります。このように物質の化学変化において、その自由エネルギーは変化しますが、同時に余った一部のエネルギーは熱エネルギー、光エネルギー、電気エネルギーあるいは運動エネルギーとして放出されます。生物体内で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が利用されて全ての生命活動が維持されています。

石炭や石油が燃焼するときに多量の光エネルギーと熱エネルギーを放出しますが、このとき石油や石炭などの炭化水素は二酸化炭素と水まで一気に酸化してしまいます。この燃焼という化学変化は少量の物質が酸化して発生する熱エネルギーにより、近くにある他の物質の酸化反応を引き起こして行く連鎖的な反応です。石油や石炭の燃焼反応でなくても、生物を構成すると考えられる炭素を中心元素とする物質は酸化するときに同じようにエネルギーを放出します。これとは反対に還元反応では、熱エネルギーや光エネルギーや電気エネルギーを加えてやらなければ一般に進行しません。

燃焼のように反応が早ければ多量のエネルギーが急激に放出されますが、ゆっくり酸化反応が進行すればエネルギーも少量ずつ長時間に発生します。必要なときに少量ずつエネルギーを発生させるためには、炭素を中心元素とする物質から二酸化炭素への一段階による酸化反応ではなく、種々の中間の物質への変化を含む多段階の酸化反応により制御する必要があります。例えば図 6-1 に示すように、水に溶けるアルコール類は酸化されてアルデヒド類に変化し、さらに、カルボン酸への酸化を経て二酸化炭素へと酸化されてゆきますが、そのとき段階的に反応熱が発生します。この3段階の酸化反応を制御することによりエネルギーの発生を制御できます。人間はでんぷんや蛋白質や脂肪を栄養として摂取し、肺から吸収した酸素による酸化で発生するエネルギーを生命維持のためのあらゆる活力としています。図 6-2 に示すように肺で吸収した酸素はヘモグロビンの鉄原子を酸化しますが、酸化された鉄はユビキノールを酸化してユビキノンに変化します。ユビキノンからリボフラビンの酸化還元過程を経て、酸化型の NADP^+ まで酸化状態を伝達してゆきます。お酒を飲んでよっぱらった時にアセトアルデヒドを酢酸まで酸化するように、体内では NADP^+ は種々の物質を酸化する働きをしています。

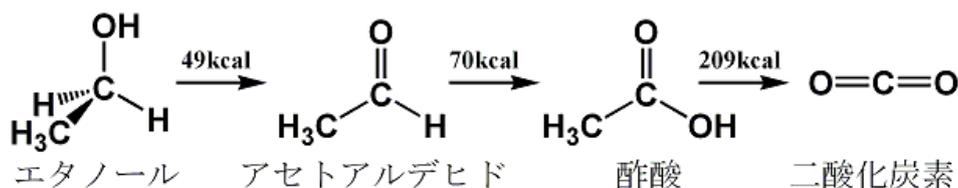


図6-1 エタノールの酸化反応と発熱量

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。この多段階の酸化過程の中間に生成してくるエタノールや酢酸を、人間はお酒やお酢として横取りしています。同じように、燃焼熱が有機化合物から二酸化炭素まで酸化されるときに放出するエネルギーをあらわしていますので、生物が食物や栄養として利用できると思われる種々の有機化合物の燃焼熱を表 6-2 にまとめました。

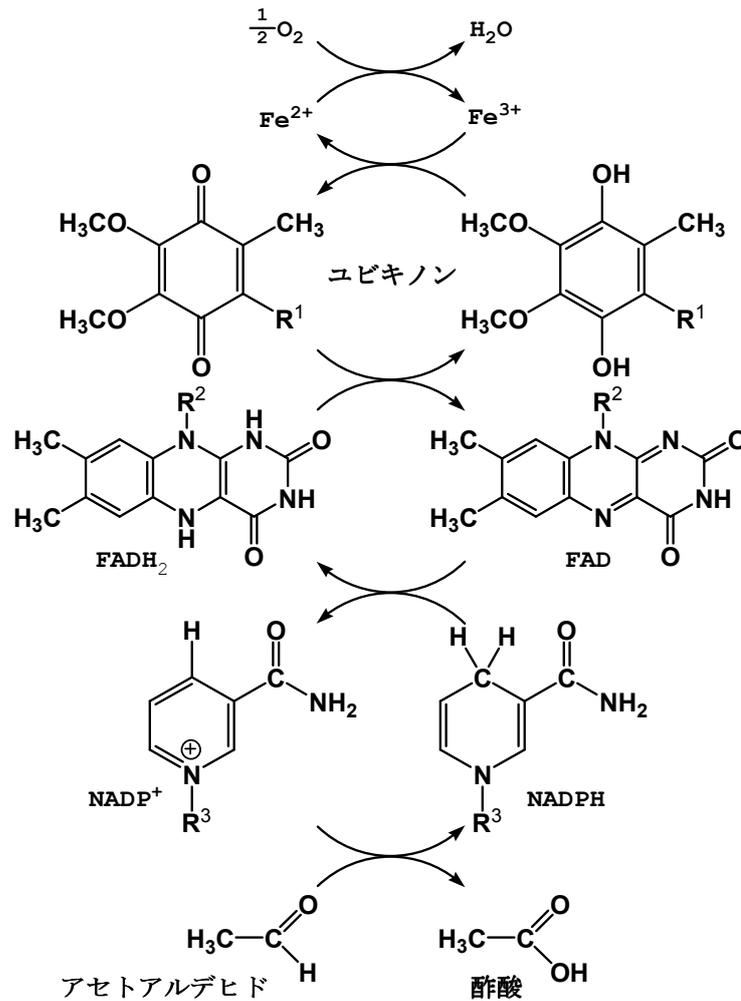


図6-2 代謝における酸化の連鎖経路

全ての生物が還元状態の物質を空気で酸化して、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、植物は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生物や、アルコール類の酸

表 6-2 種々の有機化合物の燃焼熱(kcal/mol)

物質名	分子式	燃焼熱	物質名	分子式	燃焼熱
ホルムアルデヒド	CH ₂ O	134.1	アラニン	C ₃ H ₇ NO ₂	387.7
蟻酸	CH ₂ O ₂	62.8	ウレタン	C ₃ H ₇ NO ₃	397.2
メタン	CH ₄	210.8	プロパン	C ₃ H ₈	526.3
尿素	CH ₄ N ₂ O	151.6	グリセリン	C ₃ H ₈ O ₃	397.0
メタノール	CH ₄ O	170.9	酢酸エチル	C ₄ H ₈ O ₂	536.9
メチルアミン	CH ₅ N	256.1	ベンゼン	C ₆ H ₆	782.3
アセチレン	C ₂ H ₂	312.2	フェノール	C ₆ H ₆ O	732.2
シュウ酸	C ₂ H ₂ O ₄	60.2	アニリン	C ₆ H ₇ N	811.7
エチレン	C ₂ H ₄	331.6	ヘキサン	C ₆ H ₁₄	989.8
アセトアルデヒド	C ₂ H ₄ O	279.0	シクロヘキサジエン	C ₆ H ₈	847.8
酢酸	C ₂ H ₄ O ₂	229.4	シクロヘキセン	C ₆ H ₁₀	891.9
アセトアミド	C ₂ H ₅ NO	282.6	シクロヘキサン	C ₆ H ₁₂	937.8
グリシン	C ₂ H ₅ NO ₂	234.5	ブドウ糖	C ₆ H ₁₂ O ₆	673.0
エタン	C ₂ H ₆	368.4	ベンズアルデヒド	C ₇ H ₆ O	841.3
エタノール	C ₂ H ₆ O	327.6	安息香酸	C ₇ H ₆ O ₂	771.2
ジメチルアミン	C ₂ H ₇ N	416.7	ベンジルアルコール	C ₇ H ₈ O	894.3
エチルアミン	C ₂ H ₇ N	408.5	安息香酸メチル	C ₈ H ₈ O ₂	943.5
アセトン	C ₃ H ₆ O	426.8	オクタン	C ₈ H ₁₈	1302.7
蟻酸エチル	C ₃ H ₆ O ₂	391.7	ステアリン酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	2711.8

化を得意とする生物など得意とする化学反応は生物の種類により異なります。酵母は糖類からエタノールを生産する化学反応で生命活動をしています。

酵母によるアルコール発酵は図 6-3 に示すように、ブドウ糖を食べて二酸化炭素と共にエタノールを生産します。162 g のブドウ糖を醗酵させるときに 56.1kcal のエネルギーを発熱しますが、このエネルギーが酵母の生命を維持する活力となっています。人間は酵母の食べ物を用意し、湿度が高く、温度が約 30℃ に生活環境を整えて、酵母のようにエタノ

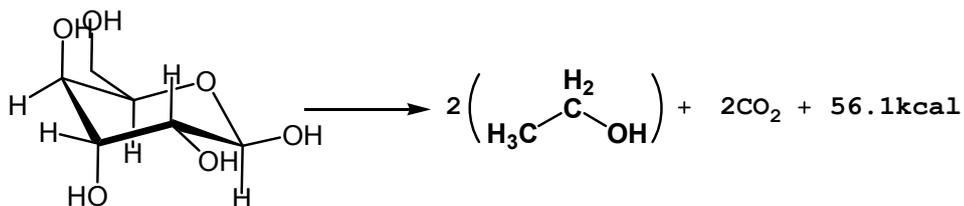


図6-3 ブドウ糖のアルコール発酵

ール生産を得意とする微生物にがんばって生きてもらいます。このような微生物にとっては申し訳ありませんが、生活の証として生産されたエタノールを人間はありがたく頂戴しています。酵母から人間はお酒を横領しているのです。

お酒の味を決める不純物

国税庁の統計によりますと、日本の成人が1年間に1人当たり8.4Lのエタノールを飲んでいますが、日本酒はその16%、ビールおよび発泡酒は約40%、果実種は5%に相当します。日本酒もビールも発泡酒もぶどう酒を主体とする果実酒もみな醸造酒ですが、原材料と醗酵の為の酵母が異なりますから、お酒のエタノール濃度は異なります。実際、日本の成人が1年間に飲む日本酒は8.9L、ビールは43Lと報告されています。

蒸したお米を水で粥状にし、麴菌の助けを借りて米のでんぷんを糖類に分解しますと甘酒になります。お米にはでんぷんや蛋白質が含まれていますが、麴菌により甘酒の中にはでんぷんが分解されて生成した糖類のほかに、蛋白質の分解によるアミノ酸も含まれています。この甘酒の糖類を酵母でアルコール発酵してもらうと、糖類はエタノールと二酸化炭素に分解されてゆきませんが、そのほかのアミノ酸などの成分はそのまま残ります。濁り酒あるいはどぶろくと呼ばれる醗酵混合物を布でろ過して固体を取り除き、日本酒が出来ますが、その中には水に可溶性アミノ酸などの種々の成分が溶け込んでいます。2段階の醗酵の間に副生してくる乳酸やコハク酸やリンゴ酸などの有機酸の量は酸度と呼ばれる尺度で表されています。含まれている有機酸を水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定して算出しますから、この酸度は種々の有機酸のカルボン酸の総量を意味し、お酒の味の甘辛さや濃い薄いに影響を与えます。酸度の高いお酒は辛く濃い味に感じられます。

お酒は溶け込んだアミノ酸の総量が多いほどコクのある味を持っています。逆にすっきりした味のお酒はアミノ酸を少ししか含んでいません。お酒の中のアミノ酸の総量は図6

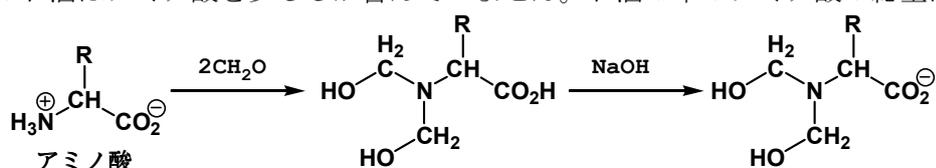


図6-4 ホルモール法によるアミノ酸滴定

ー4に示すような反応を応用したホルモール法により、水酸化ナトリウムの中和滴定で測定され、アミノ酸度で表示されています。通常広く飲まれている日本酒と

表6-3 日本酒の成分比較

	一般酒		吟醸酒	
		mmol/L		mmol/L
アルコール分	15.16%	3210	15.76%	3340
酸度	1.22度	12.2	1.37度	13.7
アミノ酸度	1.27度	12.7	1.32度	13.2

最高級の吟醸酒のアルコール分、酸度、アミノ酸度を表 6-3 にまとめました。なお、化学的な表現としてエタノールのモル濃度も挙げておきます。表 6-3 と異なる統計資料のため数値に多少違いがありますが、表 6-4 に種々の醸造酒の中に溶け込んでいる平均的なアミノ酸の含量をまとめました。ぶどう酒やビールと比較するとき、日本酒は極端に多くのアミノ酸を含んでいますからコクのあるお酒であることが分かります。

大麦が発芽するときに代謝する酵素により大麦のでんぷんは分解して麦芽糖と呼ばれる糖類になりますが、ビールは酵母にこの麦芽糖を食べてもらいエタノールを作ってもらったものです。さらにホップで香りを付けたり、サクランボのジュースを加えたりして味を調べています。このアルコール発酵では図 6-3 に示すようにエタノールのほかに二酸化

表 6-4 醸造酒のアミノ酸含量 (mg/L)

アミノ酸	R	ぶどう酒	ビール	日本酒
アラニン	CH ₃	87	42	310
γ-アミノ酸			30	
アルギニン	(CH ₂) ₃ NHC(=NH)NH ₂	84	46	390
アスパラギン酸	CH ₂ COOH	76		290
シスチン	CH ₂ S-SCH ₂	106		122
グルタミン酸	(CH ₂) ₂ COOH	334	5	422
グリシン	H	12	10	290
ヒスチジン	CH ₂ -C ₃ H ₃ N ₂	34	16	80
イソロイシン	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	36	16	210
ロイシン	(CH ₂) ₃ CH ₃		36	310
リジン	(CH ₂) ₄ NH ₂	43	11	180
メチオニン	(CH ₂) ₂ SCH ₃	28		40
フェニルアラニン	CH ₂ -C ₆ H ₅	22	72	230
プロリン	(CH ₂) ₃	531	131	400
セリン	CH ₂ OH	9		220
スレオニン	CH(CH ₃)OH	27		130
トリプトファン	CH ₂ -C ₈ H ₆ N		41	10
チロシン	CH ₂ -C ₆ H ₄ OH	32	64	230
バリン	CH(CH ₃) ₂	19	53	322
アミノ酸総量	mg/L	1593	573	4190
	mmol/L	11.29	4.35	33.04

炭素が生成してきますから、この二酸化炭素をビールの中に圧力をかけて溶かし込みます。喉越しの味を決めるビールの泡は生き続けてきた酵母の排泄物のような二酸化炭素なのです。大麦にはでんぷん以外にも種々の成分が含まれていますから、発芽のときやアルコール発酵のときに変化しないままに残る成分や新たに生産されてきた成分など種々の成分がビールに溶け込んできます。ドイツやベルギーや英国などには黒ビールやメルツェンビールやスタウトなど種々のビールがあるようですが、日本で広く飲まれているピルスナー型のビールに溶け込んでいるアミノ酸を表6-4にまとめておきます。日本酒に比べてアミノ酸の含量が極端に少ないため、夏の飲用に適したすっきりした味わいとなっているように思われます。

ビール酵母を使いビールの製法で麦芽糖以外の糖類を用いて醸造したお酒を日本の酒税法では発泡酒と定義しています。安価であるために近年になってこの発泡酒の消費量が増加していますが、麦芽糖は純粹の糖類ではなく多くの不純物を含んでいますから、当然醗酵後の発泡酒の酸度やアミノ酸度はビールと異なってきます。しかし、ビールが比較的酸度もアミノ酸度も低い醸造酒であり、ホップで味と香りを調製していますから、ビールとよく似た発泡酒を造ることができたのではないかと思います。

穀物から造られている醸造酒ははじめに穀物のでんぷんを分解して糖類とする手順を踏まねばなりません。果物は果糖やブドウ糖など種々の糖類を多量に含んでいますから、酵母により容易にアルコール発酵をさせることができます。ぶどうの実の外側には酵母が付着していますから、ぶどうの実を皮と共に樽に入れて潰しますと糖類と酵母を含んだジュースができます。ろ過をして種や皮などの固形物を取り除いた後に、ジュースを低温の酒蔵に静置してアルコール発酵させると、ぶどう酒が生まれます。ジュースの中の糖類の濃度が高ければ醗酵後に高いエタノール濃度のぶどう酒になり、糖類の濃度の低いジュースからはエタノール濃度の低いぶどう酒が生まれます。天候不良でぶどうがあまり実らない年はジュースの中の糖類が低いため、品質の良いぶどう酒になりません。逆に気温の高い夏にはぶどうが良く成熟しますから、ジュースの糖類濃度が高くなり品質の良いぶどう酒が生まれます。また、ぶどうの樹の上で干乾びあるいは霜げて干しぶどう状になった果実からぶどう酒を醸造すると、アウスレーゼあるいはアイスワインと呼ばれる非常にエタノールの濃度の高い品質の良いぶどう酒になります。

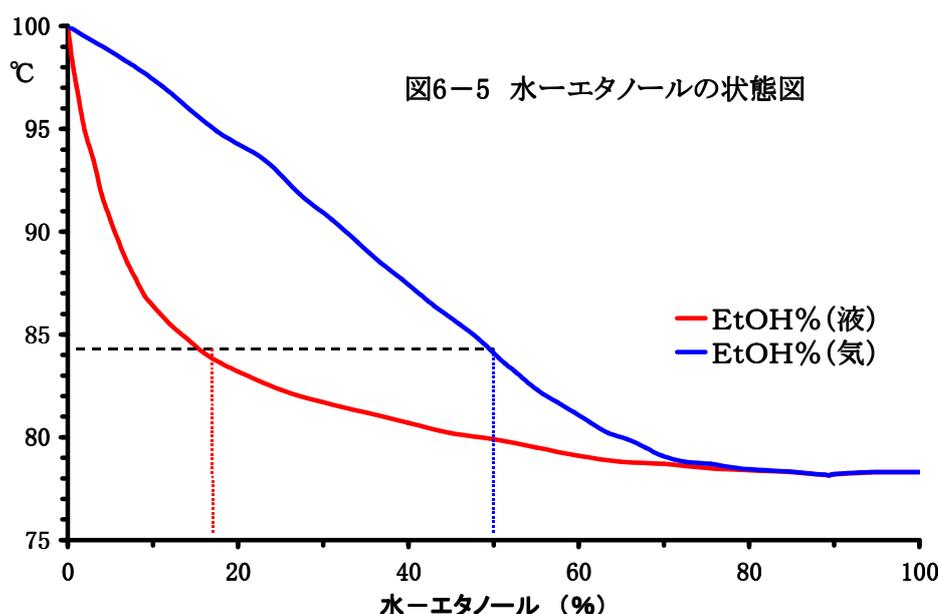
リンゴや梨やサクランボなど種々の果物にも多量の糖類が含まれていますから、アルコール発酵により果実酒が作られています。リンゴジュースを醗酵させたお酒をシードルと呼んでヨーロッパでは好まれています。果物のジュースのアルコール発酵においても、エタノールと共に二酸化炭素が発生しますから、ビールのように二酸化炭素を溶かし込んだぶどう酒が作られています。それらを総称してスパークリングワインと呼んでいます。シャンパンは結婚式や自動車レースの優勝などお祝いのときに飲まれるお酒で、パリ近郊のシャンパーニュ地方で作られるスパークリングワインの一つです。日本ではサイダーは二酸化炭素を砂糖水に溶かし込んだものですが、サイダーは二酸化炭素と共に瓶詰めしたリン

ゴのお酒です。二酸化炭素を溶かし込んだこれらの果実酒は何れも爽やかで口当たりの良い飲み心地です。

すっきりした味わいの蒸留酒

哺乳動物にとってエタノールの致死量は約 10g/kg ですから、人間は平均して 600 g のエタノールを飲むと死に至ると考えられています。哺乳動物に限らず、あらゆる生物にとってエタノールはかなり強い毒性の物質ですから、エタノールの濃度がある値まで高くなると酵母にとっても毒物として作用してしまいます。酵母は生命を維持するためにアルコール醗酵して糖類をエタノールに変えますが、酵母により生産されたエタノールの濃度がある一定の限界を超えますと、酵母の生命の維持を危うくする毒物として働くようになります。ビールの素になる麦芽はあまり糖類の濃度が高くありませんから、醸造されたビールは平均約 5%のエタノールしか含んでいません。ぶどう酒はぶどうの成熟の度合いによりエタノールの濃度が変化しますが、平均的には 12%程度のエタノールを含んでいます。日本酒の酵母は比較的高いエタノール濃度まで活発にアルコール発酵しますが、それでも約 15%までしかエタノール濃度は上がりません。

お酒をこよなく愛する人の中にはエタノール濃度の高いお酒を好む人が多いように思えます。そのため、特殊な醸造法の日本酒では、麴によるでんぷんの糖化と酵母によるアルコール発酵を同時に適当に組み合わせてエタノールの濃度を 22%まで上げています。また、種々の酵母の改良や醸造技術の向上により、近年エタノール濃度 25%のビールが発表されています。しかし、生きた生物の酵母の働きで作られる醸造酒ではこれ以上にエタノール濃度を上げることができませんから、昔からエタノールの濃度を上げるために蒸留の



手段がとられてきました。水よりもエタノールの沸点が低いため、エタノールの水溶液は図 6-5 の状態図に示すようにエタノールが先に留出てきます。例えば 16%のエタノール濃度の水溶液は 84.1℃で沸騰しますが、その温度で気化する気体のエタノールと水の割合は 50.0 : 50.0 ですから、蒸留してくる気体を冷やして液化するとその蒸留液は 50.0%のエタノールを含んでいます。結果として始めに留出てくる蒸留液はエタノール濃度を約 3 倍に高くすることができますが、残留液の沸点は高くなり、エタノールの濃度は次第に低くなってゆきます。さらに、50%まで濃縮したエタノール水溶液を再度蒸留すれば、65.7%までエタノールの濃度を向上させることができます。

表 6-5 焼酎のエタノール濃度と酸度

酒名	日本酒	米焼酎	麦焼酎	芋焼酎	黒糖焼酎
エタノール濃度 (%)	15.8	26.3	25.1	24.3	28.9
酸度 (度)	1.4	0.3	0.3	1.1	1.8

焼酎は米、麦、サツマイモ、黒砂糖など種々のでんぷんや糖類を醗酵させて醸造したお酒を蒸留して造る蒸留酒です。米焼酎は日本酒と類似の醸造酒を蒸留したものですが、表 6-5 に示すように日本酒の 2 倍程度までエタノールの濃度が高くなっています。同時に、比較的揮発性の高いカルボン酸エステルやモノテルペン類などの香気成分も蒸留分の中に移ってきます。反対に沸点の高いクエン酸や酢酸などの酸性成分は蒸留し難く残留液に濃縮されます。そのため、日本酒に比べ焼酎の酸度は低くなります。焼酎の原材料には米、麦、サツマイモ、そばなどのでんぷんの他に黒糖などの糖類も用いられていますが、そこに含まれる種々の香気成分も製造過程で蒸留してきますから、趣の異なる焼酎が生まれてきます。

醸造酒の蒸留の途中で新たに醸造酒を追加しながら蒸留を続けると、残留液のエタノール濃度を高く保つことが出来ますから、エタノール濃度の高い蒸留酒を作ることができます。この連続蒸留法により、ウイスキーやブランデーやある種の焼酎ではエタノール濃度が 40~45%まで濃縮されています。テキーラは竜舌蘭から作られる醸造酒を 2 度蒸留を繰り返すために、エタノール濃度が 50~55%まで高く濃縮されています。

ウオッカはポーランドからロシアにかけての東欧の色々な所で作られていますが、蒸留の仕方が異なりエタノールの濃度にも 45~95%の幅があります。醸造酒を蒸留することにより、エタノールの濃度を高められることはできますが、酸性成分やアミノ酸類などの蒸発し難い物質が醸造酒から極端に失われてしまいます。結果としてすっきりした味わいを持つ悪酔いをしないお酒になると思われれます。最もすっきりした味わいを好む人や、自分好みの味を付け加えるカクテルを調合する人にとっては、香気成分も不要のものとなります。ロシアで造られるウオッカは蒸留を重ねてエタノールの濃度を高めると共に、白樺か

ら作られた木炭で不要の香気成分を吸着させて取り除いています。

醸造酒を蒸留することにより、醸造酒に含まれるエタノールの濃度を高められることができますが、同時に比較的揮発性の高いカルボン酸エステルやモノテルペン類などの香気成分も蒸留分の中に移ってきます。反対に沸点の高いクエン酸や酢酸などの酸性成分やアミノ酸類などの蒸発し難い物質が醸造酒から極端に失われてしまいます。結果として蒸留酒はすっきりした味わいを持つ悪酔いをしないお酒と思われれます。

種々の味付けをしたお酒

醸造酒を蒸留することにより、エタノールの濃度を高めることはできますが、酸性成分やアミノ酸類や色などの味覚成分が醸造酒から極端に失われてしまいます。結果としてすっきりした味わいですが旨味の少ないお酒になると思われれます。しかも、蒸留の始めと終わりでは蒸留分の成分がかなり変化してしまいます。そこで蒸留によってエタノール濃度を高めた後に長期にわたり熟成させたり、種々の果物や香草を加えて味や香りを調べて、より美味しいお酒を生み出しています。このように蒸留した後に種々の果物や香草を加えて味や香りを調べたお酒を混成酒と分類しています。

ウイスキーは大麦やライ麦やトウモロコシのでんぷんを糖化した後に酵母でアルコール発酵し、蒸留してエタノール濃度を高く濃縮した蒸留酒にします。スコッチウイスキーでは糖化の段階で、枯れ草の腐った草炭（ピート）を焦がして加え匂い付けをします。この蒸留酒を榿の木の樽に詰めて3年以上の長期間熟成させ、味にまろみを出します。このとき用いられる榿の木の樽は内部を火で焙って焦がして樽の耐久性を向上させていますが、この榿の樽の焦げ臭い匂いや色が滲み出してきた独特の色と香りが加わったウイスキーの原酒が出来上がります。さらに、これらの原酒を色々と混ぜ合わせて美味しいウイスキーが完成します。コニャックやアルマニャックやブラントバインなどのぶどうから作られるブランデーもぶどう酒を蒸留した後に榿の木の樽で熟成させて味にまろみを加えています。また、沖縄特産の泡盛にも蒸留した焼酎を甕の中に長期間熟成させて味わいを深めた古酒と呼ばれるものがあります。これらのウイスキーやブランデーや泡盛は人工的に味を付けたものではありませんから、混成酒ではなく蒸留酒に分類されています。

エタノールは水素結合をしやすい水酸基と水素結合をしにくい炭化水素部分を持った分子構造になっていますから、水とよく似た性質と油とよく似た性質を兼ね備えています。そのため水に溶け易い水溶性の物質も油に溶け易い脂溶性の物質も適度に溶かすことができます。表2-3に示されているように、糖類やアミノ酸などのように水との水素結合により強く安定化されている物質は水中よりもエタノール中で溶けにくくなりますが、酢酸やクエン酸などのようなカルボン酸類はエタノール中でより溶け易くなっています。果物の匂いの素になる酢酸ペンチルなどのカルボン酸エステル類は水にはあまり溶けませんが、エタノールには極めてよく溶けます。また、薄荷脳などの香草類の匂い成分にはモノテルペン類が多く含まれていますし、バニラやシナモンなどの樹皮や木の実の匂いには芳香族

化合物が多く含まれていますが、これらの匂い成分は全て水中よりはエタノール中でよく溶けます。

果物や香草や木の実や樹皮は種々の好ましい色や香りや味を持った成分を含んでいます。しかし、これらのものは入手困難や保存困難なことがしばしばあります。そのため、これらの果物や香草や香辛料の成分をお酒で溶かしだして、味や香りの成分を溶液の形で保存し、常時楽しんできました。特に、味も香りも少ない蒸留酒を用いて、種々の果物や香草や香辛料の成分を溶かし出したものを、ラテン語で「溶ける」の意味のリケファセレを語源に持つリキュールと呼んでいます。

酢酸や酪酸などのカルボン酸のエステルが果物の香りの素になっていますが、このカルボン酸エステル類はエタノールに良く溶けますから、味の少ない蒸留酒に種々の果物を漬けておけばその果物の香りが溶け込んだリキュールができます。例えば、杏の香りの主成分は酪酸ペンチルや酪酸イソペンチルですからこのエステル成分が蒸留酒のエタノールに溶けてアプリコットブランデーに保存されます。同じように味の少ない蒸留酒に、さくらんぼや桃やオレンジやメロンやバナナなど種々の果物を漬けておけば、それぞれチェリーブランデー、ピーチブランデー、オレンジキュラソー、メロンリキュール、バナナリキュールなど食後の口直しのお酒として西欧では楽しんでいます。日本で最も身近な梅酒は、6月に収穫される青梅を氷砂糖とともに焼酎の中に漬けておき、1年以上の長期間熟成させます。この方法は浸出法と呼ばれ、焼酎のエタノールが青梅の香りと酸味を徐々に溶かし出し、氷砂糖の甘味と共に淡黄色の香り高いリキュールに仕上がります。このとき、焼酎の高い濃度のエタノールにより、微生物の繁殖が抑えられますから、腐敗することなく青梅の香りと味を常時楽しむことができます。

洋の東西を問わず古くから薬効を持った草木や動物が漢方薬あるいはハーブとして医療に用いられてきましたが、服用のしにくい場合がしばしばありました。そのため、これらの薬草や動物の成分をお酒で溶かしだして、薬効成分をエタノール溶液の形で保存し、常時、服用しやすくしてきました。薄荷は最も人気のあるハーブの一種ですが、この葉を蒸して昇華してくる精油にはメントンやメントールなどのモノテルペン類が含まれていますから、この精油を砂糖と共に蒸留酒に溶かし込み、緑色に色付けしたリキュールはペパーミントと呼ばれカクテルにしばしば用いられます。果実や香草の成分を浸出してリキュールが作られるばかりでなく、花の香りを香水のように取り出してリキュールに作られることもあります。例えば、スミレの花から浸出法により作られたバイオレットはスミレの花の香りと紫色の色の成分が溶け込んだ鮮やかなリキュールです。

ジンにはトウモロコシや大麦やライ麦からの蒸留酒に利尿効果のある杜松（ねず）の実を加えて、再蒸留して作られています。杜松の実にふくまれるモノテルペン類の香りが一緒に蒸留されてくるため、ジンはわずかに針葉樹の香りを持っています。イタリアで好まれているカンパリはオレンジの皮、キャラウェイの種、コリアンダーの種、リンドウの根を味の少ない蒸留酒に漬けて浸出したもので、本来薬用に調合されたものと思われる。ベ

ネディクト派の修道院で調合されたベネディクティンは杜松の実、薔の根、シナモン、クローブ、ナツメグなど 27 種類の薬草や香辛料などをエタノール濃度の高い蒸留酒で漬け込み、薬効成分を浸出したリキュールで、医薬品として用いられていたものと思われます。

お屠蘇は屠蘇散（とそさん）を日本酒あるいはみりに漬け込んで、その香りや味や薬の成分を浸出させたリキュールの一種と考えられるものです。屠蘇散は中国の名医華陀（かだ）が赤朮（あかおけら）、桂心（けいしん）、防風（ぼうふう）、菝葜（さるとりいばら）、蜀椒（ふさはじかみ）、桔梗、大黃（だいおう）、烏頭（うず）、小豆を処方した薬で、赤朮は健胃や利尿や解熱や鎮痛剤に用いられるキク科の多年草、桂心は西欧ではシナモンとよばれ健胃薬の効果を持つクスノキ科の常緑高木の樹皮、防風は鎮痛や解熱や解毒などの薬効を持つセリ科の多年草、菝葜は痛風やリウマチや関節炎や梅毒の薬に用いるユリ科の落葉低木、桔梗は痰を取り除き肺炎や中耳炎に効能のある薬、大黃は健胃薬や下剤に用いられるタデ科の多年草、烏頭は有毒なアルカロイドの一種のアコニチンを含み痛風や脚気の薬で利尿剤や殺虫剤や麻酔薬として用いられるトリカブトの根です。お屠蘇はこれらの薬草の成分を服用し易い形にエタノールで溶かし出した薬ですから、一年のはじめに飲めば、一年の病気を追い払い、寿命を延ばすと考えられ、日本では正月に飲む習わしになっています。

この他に蝮や朝鮮人参を蒸留酒に漬け込み、薬効成分を浸出させた蝮酒や高麗人参酒も混成酒に分類されると思われます。このようにエタノールが種々の物質を溶かす性質があるために、お酒の味や香りをより一層向上させるばかりでなく、保存性が高く服用し易い薬にするために、浸出法により種々の混成酒が作られてきました。

お酢はお酒の失敗作

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。植物を栄養源とする大部分の微生物や動物もそのでんぷんや糖類を分解して生活しています。例えば図 6-1 に示すように、アルコール類は酸化されてアルデヒド類に変化し、さらに、カルボン酸への酸化を経て二酸化炭素へと酸化されてゆきますが、そのとき 46 g のエタノールから段階的に 327kcal の反応熱が発生します。しかし、アルコール類までの分解が得意な生物や、アルコール類の酸化を得意とする生物など得意とする化学反応は生物の種類により異なります。お酒を醸造するときに活躍する酵母は穀物のでんぷんや果物の糖類からエタノールを生産する化学反応で発生するエネルギーを利用して生命活動を維持しています。この酸化過程で生成してくるエタノールを、人間は酵母からお酒として横取りしているのです。

しかし、穀物のでんぷんや果物の糖類を食べ尽くして、食べるものなくなった酵母は生きるためにエタノールを食べて酢酸を生成するようになって生き延びようとします。結果として、エタノールの濃度は低くなり、代わって酢酸の濃度が高くなってきます。年代物のワインは宝物のように高額で取引されていますが、余程、管理の良いワイナリーで保

存されたものでなければ、長い年月の間に、ビンの中に生き残った酵母が糖類を食べ尽くし、エタノールまで食べてしまいます。ビンの栓を開けたときには既に高価なぶどう酒ではなく高価なお酢になっています。このような失敗がしばしば起こったために、ぶどう酒を飲むときには主人がまず味見をしてから、客に注いで回るような慣例ができてきました。

アルコール類までの分解が得意な酵母の代わりに、アルコール類の酸化を得意とする酵母の助けを借りて穀物のでんぷんや果物の糖類を醗酵させますと、酢酸が生成してきます。米のでんぷんを麴で糖化した後に酢酸まで醗酵してもらえば、米酢ができてきます。ぶどうのジュースを醗酵させればワインヴィネガーが醸造されてきますし、リンゴジュースからはリンゴ酢が生産されます。醸造酒の場合と同じように、原料となる穀物や果物の種類により含まれてくるアミノ酸や香りの成分が異なりますから、米酢や穀物酢やワインヴィネガーやリンゴ酢はそれぞれ独特の味わいを持っています。また、醸造に用いられる麴菌や酵母の違いにより、無色の酢や黒く色付いた酢が生まれてきます。イタリアのバルサミコ酢や中国の黒酢は何れも独特の味と香りを持っていますから、イタリア料理にはバルサミコ酢、中国料理には黒酢が欠かすことのできない調味料になります。

このように酵母は糖類からお酒を作り、さらにお酢にまで変化させますので、お酒の醸造を失敗しますと酸度の高い酢酸の多いお酒になってしまいます。そのため、「お酢はお酒の失敗作」といわれていますが、お酢は最も重要な**さしすせそ**の味覚のひとつとして、独立に醸造されています。

排気ガスで膨らましたパン

酵母によるアルコール発酵は図 6-3 に示すように、ブドウ糖を食べて二酸化炭素と共にエタノールを生産します。162 g のブドウ糖を醗酵させるときに 56.1kcal のエネルギーを発熱しますが、このエネルギーが酵母の生命を維持する活力となっています。人間は酵母の食物を用意し、湿度が高く、温度が約 30°C に生活環境を整えて、エタノール生産を得意とする酵母にがんばって生きてもらいます。酵母のような微生物にとっては申し訳ありませんが、生活の証として生産されたエタノールを人間はありがたく頂戴しています。酵母は生命を維持するときに排気ガスとして二酸化炭素を発生しますが、人間は食欲ですから酵母からお酒を横領するばかりでなく、この排気ガスまで利用しています。

小麦には発芽するための栄養となるでんぷんのほかに胚芽部分や表皮部分には蛋白質を含んでいますから、小麦粉には当然でんぷんのほかに蛋白質が混ざってきます。この蛋白質を多く含む部分を取り除いてから製粉しますと、蛋白質の少ない薄力粉と呼ばれる小麦粉になります。胚芽部分を取り除かずに製粉すれば比較的蛋白質を多く含む小麦粉になりますが、これを強力粉と呼んでいます。さらに、胚芽部分や表皮部分だけを製粉し、その後のでんぷんを水で洗い流して取り除きますと、粘り気の強い蛋白質を多く含む混合物が残ります。ここで残った蛋白質はグルテンと呼ばれ、24%ほどのグルタミン酸のほかにロイシンやプロリンやアルギニンで構成されています。

蛋白質の長い鎖状の分子が絡み合っていますから、グルテンだけを集めて固めると、生麩と呼ばれる餅のように粘り気の強い食べ物になります。生麩はしらすや焼き豆腐と共にすき焼きに入れて食べますが、小豆の餡を包んで大福餅のように和菓子にも使われています。金沢ではこの麩を棒状に形を整えて焼いて加賀麩として、吸い物の具にしています。さらに、鯉の餌にもすることから金魚麩とも呼ばれる焼麩はどこの乾物売り場にも売られています。このようにグルテンは水を含んでいるときには非常に粘り気の強い物質ですが、焼いて乾燥すると軽い固まりに変わります。強力粉の中に含まれているグルテンもこのような性質を持っていますから、強力粉を水で練ると比較的粘り気のある固まりになります。

小麦粉の主成分のでんぷんは乾燥した状態ではさらさらした粉の状態にすることが出来ますが、水を含むとべとべとした糊の状態になります。この変化を糊化といい、60℃程度の比較的高い温度で、練ることにより水とよく馴染むために容易に糊化が進行します。現代の子供たちは粘着テープを使って紙を貼りますが、著者の子供時代にはでんぷんを糊化して粘り気の出たものをでんぷん糊と呼んで使っていました。手近なところに糊が見当たらないときには、弁当箱からご飯粒を取り出してよく練り、即席の糊を調達していました。

グルテンの含有量が多めの強力粉に水を加えてよく練りますと、長いグルテンの蛋白質の鎖が絡み粘り気の強い網目構造が成長します。この網目構造に糊化したでんぷんが絡みつきますから、搗き立ての餅のように粘性が高く肌理の細かい強力粉の塊が作られます。この強力粉の塊の中に酵母を混ぜ込みますと、酵母は生命を維持するために醗酵し、同時に排気ガスとして二酸化炭素を発生します。しかし、発生した二酸化炭素はグルテンの網目とべとべとした糊状のでんぷんでできた組織の中から逃げることができませんから、強力粉の塊の中に多数の泡が成長します。この泡だらけの強力粉の塊を高温で焼けば、温度の上昇と共に二酸化炭素は膨張しますから、泡は大きく膨らみ乾燥して固まりパンとなります。本来は、ぶどうなどの果実の外側に付着している酵母をパンを作るときに用いていましたが、効率よく二酸化炭素を発生する酵母が選抜改良され、ベーカーズイーストと呼ばれる酵母として使われるようになりました。現在では生命維持反応が冬眠状態になるように乾燥させた酵母がドライイーストという名で市販されています。このドライイーストは水を加えますと冬眠状態から目覚めて生命維持反応が再開されますから、生き物でありながら極めて便利にパン焼きができるようになっています。

酵母と少量の食塩を 300g の強力粉にくわえて 200g の水でよく混ぜながら練ります。練り上げた強力粉の塊を 40℃の生暖かい環境の中に 2 時間ほど寝かし、途中で 1 度掻き回しますと、図 6-6 に示すように塊は泡だらけのものに変化します。この泡だらけの塊の形を整えてからまた、さらに 1 時間ほど酵母に働いてもらい、二酸化炭素を強力粉の塊の中に溜め込みます。最後に 200℃に暖めた竈か天火の中で、20 分ほど焼きますとフランスパンが出来上がります。結局、フランスパンは強力粉を固めて二酸化炭素で膨らまして焼

き固めたものです。グルテンの網目とべとべとした糊状のでんぷんだけで二酸化炭素を包み込んでいますから、気体が漏れ易く、美味しいフランスパンを作るためにはかなり高い技術を必要とします。著者は技術的に未熟ですので、5gほどの砂糖をさらに加えています。この砂糖は酵母の食物となるもので焼き上がりのパンの中にはほとんど残りません。



図 6-6 酵母の働きにより二酸化炭素で膨れ上がったフランスパン (1:醗酵前の強力粉の塊、2:二酸化炭素で膨れ上がった強力粉の塊、3:焼きあがったフランスパン)

バターや豚脂などを加えて良く練り上げますと、グルテンの網目とべとべとした糊状のでんぷんでできた組織の壁を油で塗り込めるように肌理が細かくなりますから、二酸化炭素の漏れを食い止めることができ、ふっくらとしたパンを容易に焼き上げることができます。食パンでは粉の約 5%、バターロールでは約 10%のバターが入っていますから、非常に栄養価の高いパンになります。さらにクロワッサンなどでは粉と同量のバターを用いていますから、非常に口当たりは良いのですが食べ過ぎると脂肪の取り過ぎになりかねません。

酵母の排気ガスを利用してパンを作るときには、酵母の食物を与えたり、酵母が生活し易いように温度や湿度を管理しなければなりません。この煩雑な手間を省くために、二酸化炭素を化学的に発生させてパンを作ることがあります。式 6-1 に示すように炭酸ナトリウムや炭酸水素ナトリウム（重曹）を加熱すると二酸化炭素を発生しながら分解して、水酸化ナトリウムを生成します。中でも炭酸水素ナトリウムは危険性の少ない薬品ですから、家庭でも安全に使用することができます。また、二酸化炭素を確実に発生させるために、炭酸水素ナトリウムに酒石酸などの酸を混ぜたベーキングパウダーと呼ばれる混合物を使用することがあります。このように炭酸水素ナトリウムから発生する二酸化炭素で膨らましたパンはソーダブレッドと呼ばれていますが、気体発生後に水酸化ナトリウムが残りますから、多少苦味の残る独特の味わいを持つパンになってしまいます。



人間は酵母に食物を用意し、湿度が高く、温度が約 30℃に生活環境を整えて、酵母にがんばって生きてもらいます。酵母には申し訳ありませんが、生活の証として生産されたエタノールを人間はありがたく頂戴しています。さらに、酵母が生命を維持するときに排気ガスとして二酸化炭素を発生しますので、人間は食欲ですから酵母からお酒を横領するばかりでなく、この排気ガスまで利用してパンを膨らましています。

7. 料理の味を引き立てる香りと色

匂いのもとになる物質は揮発性

我が家の大部分の食べ物は肉や豆類などの蛋白質、パンやご飯などのでんぷんや糖類、バターやオリーブ油などの脂質の3種類に大別されます。この3種類は人間の生命維持のためのエネルギー源になるばかりでなく、筋肉などの身体を作る材料にもなる最も大切な栄養です。しかし、栄養があれば食べ物は何でも良いというわけではありません。人間は五感を駆使して生活に必要な種々の情報を取り込んでいますが、食べ物を食べるときにも味覚のほかに聴覚や嗅覚や視覚が貴重な情報を取り込んでいます。味覚の最も大切な要素となる**さしすせそ**を巧みに加えて味を調えなければなりません。冬の寒い夜などに鍋から沸き起こるグツグツという響きや、暑い夏の夕方にジョッキから湧き上がるチリチリいうビールの泡の音なども食物を美味しくしています。

韓国料理に欠かせないにんにくやうなぎの蒲焼きに振り掛ける山椒の匂いは食欲を増進します。著者にとっては夏みかんの酸っぱい匂いがどうも苦手ですが、ブランデーの甘い匂いは大好物です。ゆで卵から発する硫化水素の匂いをあまり好まない人が多々あります。第2章で述べたように蛋白質が腐敗すると揮発性の高いメチルアミンやエチルアミンが発生して、独特の腐敗臭が嗅覚を刺激して食欲を減退させます。また、人参は赤く、小松菜は緑色に料理すると美味しく見えます。茄子の漬物はあくまで青紫色に漬かったときに食欲をそそります。緑藻類のうご（海髪）と白い大根のつまが赤い鮭の刺身には良く似合います。全く口には入りませんが、料理に似合うお皿に盛り付けることも食物の味を高めます。インスタントラーメンも鍋から直接食べるよりは、どんぶりに入れて食べたほうが美味しく食べられます。視覚から来る情報が料理の味に影響します。美味しい料理を作る決め手は味覚に感じられる味を調えるだけでなく、芳しい匂いを加え、食欲をそそる色彩を着けたり盛り付けることも大きな役割を演じています。芳しい匂いのもとになる物質も目を楽しませる色のもとになる物質も化学物質ですから、この章では食物の香りと色について考えて見ましょう。

化学物質の分子が気体となって鼻の粘膜の匂いを感じる部分に達したときに、人間は匂いを感じますから、多くの匂いの物質は揮発性が高く気体になり易い性質を持っています。化学実験室では揮発性が高く気体になり易い化学物質の検知や分析のためには、通称ガスクロと呼ばれるガスクロマトグラフィー装置が主に使われています。原宿表参道をぶらぶら歩きするとき、B君は興味がありませんからすぐに通り抜けてしましますが、A子さんはブティックなどでウィンドショッピングをしますから時間がかかります。逆に新宿歌舞伎町には飲み屋が沢山ありますからB君は通り抜けるに時間がかかります。ある距離を通り抜ける時間がA子さんやB君のように性質の違いによって変化する現象がクロマトグラフィーの原理です。

ガスクロは気体の状態のクロマトグラフィーで、調べたい試料を大量のヘリウムあるいは窒素の気体と一緒に、酸化アルミニウムやシリカゲルや活性炭などの担体が詰まった細い管の中に気体の形で流します。試料に含まれる化学物質はA子さんやB君のように少しずつ道草を食いながら流れてゆきますが、試料の揮発性や水に対する親和性などの性質の違いにより道草の度合いが異なります。そのため物質の性質により流れる速さが異なりますから、試料に含まれる種々の物質はそれぞれ純粋な状態に分離できます。分離された物質は管の出口で高い温度で燃やされ、その燃え方で試料中の物質の成分比が分析されます。化学実験室で揮発性物質の成分比を分析するためばかりでなく、日比谷交差点や環状7号道路沿いなど東京都区内だけでも20箇所ほどで大気中のSOXやNOXなどの汚染物質の濃度をガスクロは連続的に観測しています。

犬ほどではありませんが、人間の嗅覚も揮発性の高い物質に対してかなり鋭敏でガスクロなどの分析機器よりも格段に鋭敏な感度を持っています。しかし、人間の嗅覚はガスクロと異なり、その感度が匂いを嗅ぎ分けるときの環境や条件により大きく変化します。これは人間の自己防衛の本能と環境への順応性と高い嗜好性によるものと思われます。例えば、一定の濃度の揮発性物質を含む空気で満たされた部屋の中に入ったときには、強く感じられた匂いも数分間経過するだけでほとんど感じられなくなってしまいます。人間にとって好ましい匂いを香りと呼んで生活に取り入れ、好ましくない匂いを臭みと呼んで忌み嫌いますが、臭みは比較的高い感度で感じられます。さらに、人それぞれの嗅覚の性能や体調により感度が異なりますから、同じ匂いを嗅いでも感じ方は違ってきます。調香師と呼ばれる匂いを嗅ぎ分ける専門家は香水を調合するために、化粧品会社には欠かせない人材で、ガスクロマトグラフィーでは感度が低いために微妙な香水の調合は充分にはできません。

著者は永年にわたり有機合成化学の研究をしてきましたから、エタノールとベンゼンと酢酸エチルとクロロホルムとジエチルエーテルを嗅ぎ分けることができ、薬ビンのレッテルが無くなっていても困ることはありません。実験室の中は色々な薬品の匂いで充満していますので、化学の研究に従事しない人にとっては臭くて居た堪れませんが、このように薬品に対して鋭敏な嗅覚を持っている著者がこの臭い実験室で全く不快感もなく弁当を食べていました。ちなみに著者が最も嫌った匂いはピリジンと酪酸の匂いで、ピリジンはむかむかするような不愉快な匂いですし、酪酸は所謂ウンチ臭い匂いです。あるとき酪酸の匂いをさせている男性が満員電車に乗っていましたが、その周囲だけ心なしか人の寄り付かない空間になっていました。酪酸が身体に付くとなかなか取れませんから、著者は極力その取り扱いには気を遣っていました。

果物やハーブや薬草の香り

揮発性が高く気体になり易い性質を持つ物質は多くの場合に嗅覚を刺激して匂いを感じますが、人間にとって好ましい匂いを香りと呼んで生活に取り入れ、好ましくない匂い

を臭みと呼んで忌み嫌います。しかし、嗅覚を刺激する物質の濃度が高い場合には、刺激が強すぎて不快な臭みとなる物質も、濃度の低い状態では好ましい香りとなることがあります。例えば、スカンクの最後っ屁の成分として知られるスカトールはしばしば香水の成分に微量加えられています。そのため明確に香りと臭みを区別できませんが、香りの成分は果物の香りとハーブや薬草の香りと動物の性を刺激する香りの3種類の香りに分類することができるように思います。人間の性を刺激する香りとして、香水には汗や体臭のもとになる酪酸などの炭素数の少ない脂肪酸や、アミノ酸が分解するときに生成するスカトールやピロリジンが少量含まれています。また、ジャコウジカやジャコウネコなどの動物が雌を惹きつけるために持っているムソコンやシベトンなどの性誘引物質も香水に用いられていますが、あまり台所には似合わない匂いですから、ここでは図7-1に構造式を示すのみにしておきます。

近年、リンゴやミカンばかりでなく、オレンジやグレープフルーツなどの柑橘系の果物、サクランボや杏や桃などのバラ科の果物、マンゴーやグアバやスターフルーツなど熱帯産の果物など、種々の果物が店頭に並んでおり、それぞれ芳しい香りを漂わせています。柑橘系の果物は共通する香りの成分を含んでおり、熱帯地方で産する果物も共通の香り成分を含んでいます。

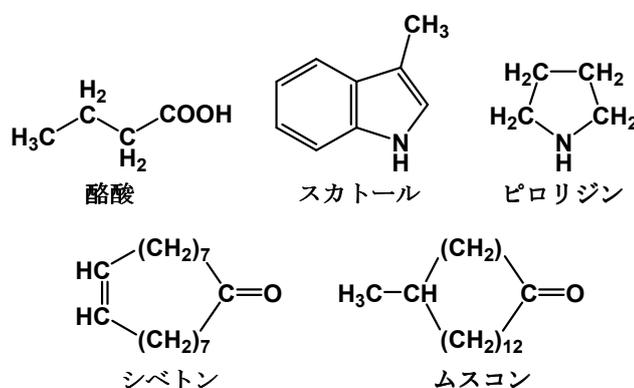


図7-1 香水の成分の構造

これらの果物の香り成分を表7-1にまとめておきましたが、それらの大部分は鎖状のアルコール類やアルデヒド類やケトン類の化合物と脂肪酸エステルに分類される物質です。特に、果物には蟻酸や酢酸や酪酸などの脂肪酸のエステル類が種々含まれ、果物特有の甘い香りとなっています。このほかに、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。これらの一連の化合物群は同一の経路で生合成されていると考えられ、モノテルペン類と呼ばれています。これに対して、ベンゼン環を含む芳香族化合物や窒素原子を含むアミン類は果物の香りの成分にはほとんど含まれていません。

ハーブ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。胡椒は最も代表的なハーブですが、その中にはα-ピネン、β-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。これらのハーブや薬草はそれぞれ固有の香りを持っていますから、代表的なハーブや薬草についてその薬効

と共に、香りの成分を表 7-2 にまとめました。この表からも分かるように、ハーブ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。他に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種々含まれています。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、その中で脂肪酸のエステル類とモノテルペン類の化学構造式をそれぞれ図 7-2、図 7-3 に、挙げておきます。また、セスキテルペン類や芳香族化合物の香り成分の化学構造式を図 7-4 にまとめて挙げておきます。この図を見るとモノテルペン類とセスキテルペン類の化合物は共通する部分構造を持っていることがはっきり読み取れます。

表 7-1 果物に含まれる香り成分 (その 1)

分類	成分	分子式	沸点	果物
鎖状アルコール	2-ヘキセノール	C ₆ H ₁₂ O	137	キウイフルーツ、ブルーベリー、ぶどう
鎖状アルコール	3-ヘキセノール	C ₆ H ₁₂ O	137	キウイフルーツ、ブルーベリー
鎖状アルコール	ヘキサノール	C ₆ H ₁₄ O	158	リンゴ
鎖状アルコール	ノナジエン-1-オール	C ₉ H ₁₆ O		メロン
フェノール	オイゲノール	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	254	バナナ
鎖状アルデヒド	デカナール	C ₁₀ H ₂₀ O	209	柑橘系果物、みかん、グレープフルーツ
鎖状アルデヒド	2-ヘキセナール	C ₆ H ₁₀ O	150	ブルーベリー、リンゴ
鎖状アルデヒド	ヘキサナール	C ₆ H ₁₂ O	131	リンゴ、果実全般
鎖状アルデヒド	ヘプタナール	C ₇ H ₁₄ O	155	アーモンド
鎖状アルデヒド	オクタナール	C ₈ H ₁₆ O	163	オレンジ、レモン、グレープフルーツ
鎖状アルデヒド	2、6-ノナジエナール	C ₉ H ₁₄ O		西瓜、メロン
鎖状アルデヒド	ノネナール	C ₉ H ₁₆ O	126/21	西瓜、メロン
鎖状アルデヒド	ノナナール	C ₉ H ₁₈ O	192	オレンジ、スターフルーツ、グレープフルーツ
芳香族アルデヒド	ベンズアルデヒド	C ₇ H ₆ O	179	アーモンド、グアヴァ、さくらんぼ、杏、桃
芳香族アルデヒド	ベラトルアルデヒド	C ₉ H ₁₀ O ₃	281	ゆず
鎖状ケトン	アセトイン	C ₄ H ₈ O ₂	141	マンゴー
鎖状ケトン	ヘプタノン	C ₇ H ₁₄ O	152	果実全般
鎖状ケトン	メチルヘプテノン	C ₈ H ₁₄ O	173	果実全般
鎖状エステル	蟻酸ペンチル	C ₆ H ₁₂ O ₂	130	プラム、リンゴ
鎖状エステル	蟻酸ヘプチル	C ₈ H ₁₆ O ₂	177	果実全般
鎖状エステル	蟻酸オクチル	C ₉ H ₁₈ O ₂	199	果実全般

表 7-1 果物に含まれる香り成分 (その 2)

分類	成分	分子式	沸点	果物
鎖状エステル	酢酸エチル	C ₄ H ₈ O ₂	77	莓、オレンジ、ぶどう
鎖状エステル	酢酸イソブチル	C ₆ H ₁₂ O ₂	118	果実全般
鎖状エステル	酢酸ブチル	C ₆ H ₁₂ O ₂	126	莓、リンゴ
鎖状エステル	酢酸イソペンチル	C ₇ H ₁₄ O ₂	142	バナナ、洋梨、
鎖状エステル	酢酸ペンチル	C ₇ H ₁₄ O ₂	142	洋梨、バナナ
鎖状エステル	酢酸ヘキセニル	C ₈ H ₁₆ O ₂		桃
鎖状エステル	酢酸ヘキシル	C ₈ H ₁₆ O ₂	178	桃
鎖状エステル	酢酸メチルベンジル	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	213	果実全般
鎖状エステル	酢酸オクチル	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	208	桃
鎖状エステル	酢酸シンナミル	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	146/15	グアヴァ
鎖状エステル	酢酸リナリル	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	220	柑橘系果物
鎖状エステル	プロピオン酸ペンチル	C ₈ H ₁₆ O ₂	169	バナナ
鎖状エステル	酪酸メチル	C ₅ H ₁₀ O ₂	102	莓、リンゴ
鎖状エステル	酪酸エチル	C ₆ H ₁₂ O ₂	120	パイナップル、キウイフルーツ、パッション フルーツ、ドリアン
鎖状エステル	酪酸ブチル	C ₈ H ₁₆ O ₂	165	オレンジ、リンゴ
鎖状エステル	酪酸ペンチル	C ₉ H ₁₈ O ₂	185	バナナ、杏
鎖状エステル	酪酸イソペンチル	C ₉ H ₁₈ O ₂	179	バナナ、洋梨、杏
鎖状エステル	吉草酸プロピル	C ₈ H ₁₆ O ₂	168	リンゴ
鎖状エステル	吉草酸ペンチル	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	204	リンゴ
鎖状エステル	2-メチル酪酸エチル	C ₇ H ₁₄ O ₂	133	ドリアン
鎖状エステル	メチルフェニルグリ シド酸エチル	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	149	莓
鎖状エステル	カプロン酸メチル	C ₇ H ₁₄ O ₂	151	パイナップル、莓
鎖状エステル	カプロン酸エチル	C ₈ H ₁₆ O ₂	167	スターフルーツ、キウイフルーツ、パッショ ンフルーツ、パイナップル、ドリアン
鎖状エステル	γ-ウンデカラクトン	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	162/13	桃
芳香族エステル	安息香酸メチル	C ₈ H ₈ O ₂	200	キウイフルーツ
芳香族エステル	安息香酸エチル	C ₉ H ₁₀ O ₂	213	スターフルーツ、キウイフルーツ
芳香族エステル	サリチル酸メチル	C ₈ H ₈ O ₃	224	果実全般

表 7-1 果物に含まれる香り成分 (その 3)

分類	成分	分子式	沸点	果物
芳香族エステル	アントラニル酸メチル	C ₈ H ₉ NO ₂	256	ぶどう
芳香族エステル	アンスラニル酸エチル	C ₉ H ₁₁ NO ₂	268	スターフルーツ
芳香族エステル	N-メチルアンスラニル酸メチル	C ₉ H ₁₁ NO ₂	256	オレンジ、ぶどう
芳香族エステル	N-メチルアンスラニル酸エチル	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	266	スターフルーツ
芳香族エステル	桂皮酸メチル	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	262	果実全般
芳香族エステル	桂皮酸エチル	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	271	スターフルーツ
芳香族エステル	桂皮酸ベンジル	C ₁₆ H ₁₄ O ₂	200/5	果実全般
芳香族エステル	アントラニル酸メチル	C ₈ H ₉ NO ₂	256	ぶどう
モノテルペン	チモール	C ₁₀ H ₁₄ O	233	ゆず
モノテルペン	ターピネン	C ₁₀ H ₁₆	179	マンゴー
モノテルペン	ミルセン	C ₁₀ H ₁₆	167	グレープフルーツ
モノテルペン	リモネン	C ₁₀ H ₁₆	176	オレンジ、レモン、ゆず、みかん
モノテルペン	ゲラニアル	C ₁₀ H ₁₆ O	229	レモン、ブルーベリー、グレープフルーツ、杏
モノテルペン	ネラール	C ₁₀ H ₁₆ O	229	レモン、グレープフルーツ
モノテルペン	シネオール	C ₁₀ H ₁₈ O	177	ライム
モノテルペン	ターピネオール	C ₁₀ H ₁₈ O	218	ライム
モノテルペン	ネロール	C ₁₀ H ₁₈ O	247	オレンジ、杏
モノテルペン	リナロール	C ₁₀ H ₁₈ O	198	グアヴァ、パパイヤ、ブルーベリー、ゆず、みかん、グレープフルーツ、杏、ぶどう
モノテルペン	シトロネラール	C ₁₀ H ₁₈ O	208	柑橘系果物
モノテルペン	シトロネロール	C ₁₀ H ₂₀ O	222	柑橘系果物
セスキテルペン	α-ヨノン	C ₁₃ H ₂₀ O	128/12	ラズベリー
セスキテルペン	β-ヨノン	C ₁₃ H ₂₀ O	128/12	パッションフルーツ、ラズベリー
セスキテルペン	6-メチル-β-イオノン	C ₁₄ H ₂₂ O	242	ラズベリー
セスキテルペン	カリオフィレン	C ₁₅ H ₂₄	259	グレープフルーツ
セスキテルペン	ヌートカトン	C ₁₅ H ₂₆ O		グレープフルーツ
芳香族炭化水素	ジフェニルメタン	C ₁₃ H ₁₂	265	オレンジ

表 7-2 ハーブと薬草の成分と薬効（その 1）

和名	植物分類	部位	薬効	薬効成分
アニス	せり科	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	しそ科	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
カルダモン	しょうが科	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	せり科	種子	抗ダニ剤	カルボン、リモネン
クミン	せり科	種子	胃健薬	クミンアルデヒド、シナムアルデヒド、シメン、ピネン、リモネン
クローブ	フトモモ科	花蕾	芳香健胃剤	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	リウマチや腫瘍、皮膚病の薬	オイゲノール、メチルカルビコール、ゲラニオール、ネラール、フェランドレン、
胡椒	コショウ科	種子	殺菌・抗菌作用	ピペリン、フェランドレン、カリオフィレン
コリアンダー	せり科	葉、種子	芳香剤、駆風剤	コリアンドロール、ピネン、ターピネン、ゲラニオール、ボルネオール、デカナール
サフラン	アヤメ科	花	鎮静鎮痛、通経作用	サフラナル
山椒	ミカン科	種子	健胃、鎮痛、駆虫作用	ゲラニオール、ゲラニール、ネラール、リモネン、
紫蘇	しそ科	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	シナムアルデヒド、オイゲノール、サフロール、酢酸シナミル
生姜	しょうが科	根	発散作用、健胃作用、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
スターアニス	しきみ科	種子	消化剤、去痰剤	アネトール、シキミ酸
セージ	しそ科	葉	抗酸化作用	ツヨン、シネオール

表 7-2 ハーブと薬草の成分と薬効 (その 2)

和名	植物分類	部位	薬効	薬効成分
タイム	しそ科	葉	抗刺激剤、防腐剤、 駆風剤	チモール、カルバクロール、シメン、ピネン、リ ナロール、酢酸ボルニル
唐辛子	なす科	果実	殺菌作用	カプサイシン
ナツメグ	ニクズク科	種子	駆風剤	カンフェン、ピネン、リモネン、ボルネオール、 ターピネオール、ゲラニオール、サフロール
にんにく	ゆり科	根	滋養強壯	アリシン、アリルプロピルジスルフィド、ジアリ ルジスルフィド
バニラ	ラン科	種子		バニリン
フェンネル	せり科	葉、種子	芳香健胃剤	アネトール
ペパーミント	しそ科	葉	駆風剤、防腐剤	メントール、酢酸メンチル、メントン、ピネン、 リモネン、カジネン、フェランドレン
ホップ	桑科	種子	胃健剤、利尿剤	カリオフィレン、フムロン
ローズマリー	しそ科	葉	抗酸化剤、炎症抑制 効果	ピネン、ボルネオール、酢酸ボルニル、カンファ ー、カンフェン、オイカリプトール
わさび	アブラナ科	根	抗菌剤、抗カビ剤、 血栓予防効果	アリルイソチオシアネート、6-メチルイソヘキシ ルイソチオシアネート、7-メチルチオヘブチル イソチオシアネート、8-メチルチオオクチルイソ チオシアネート

一種類の果物やハーブ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査しても種類に限りがありますから、天然から収穫したハーブ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。残念ながら、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味の無いものになってしまいます。さらに、腕のよい料理人はこれらの果物やハーブや薬草を混ぜてより複雑な香りを生み出して料理に深味を与えています。例えば、カレー料理の基本となるカレー粉はウコンと同類のクミンを基本にして多くのハーブ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。

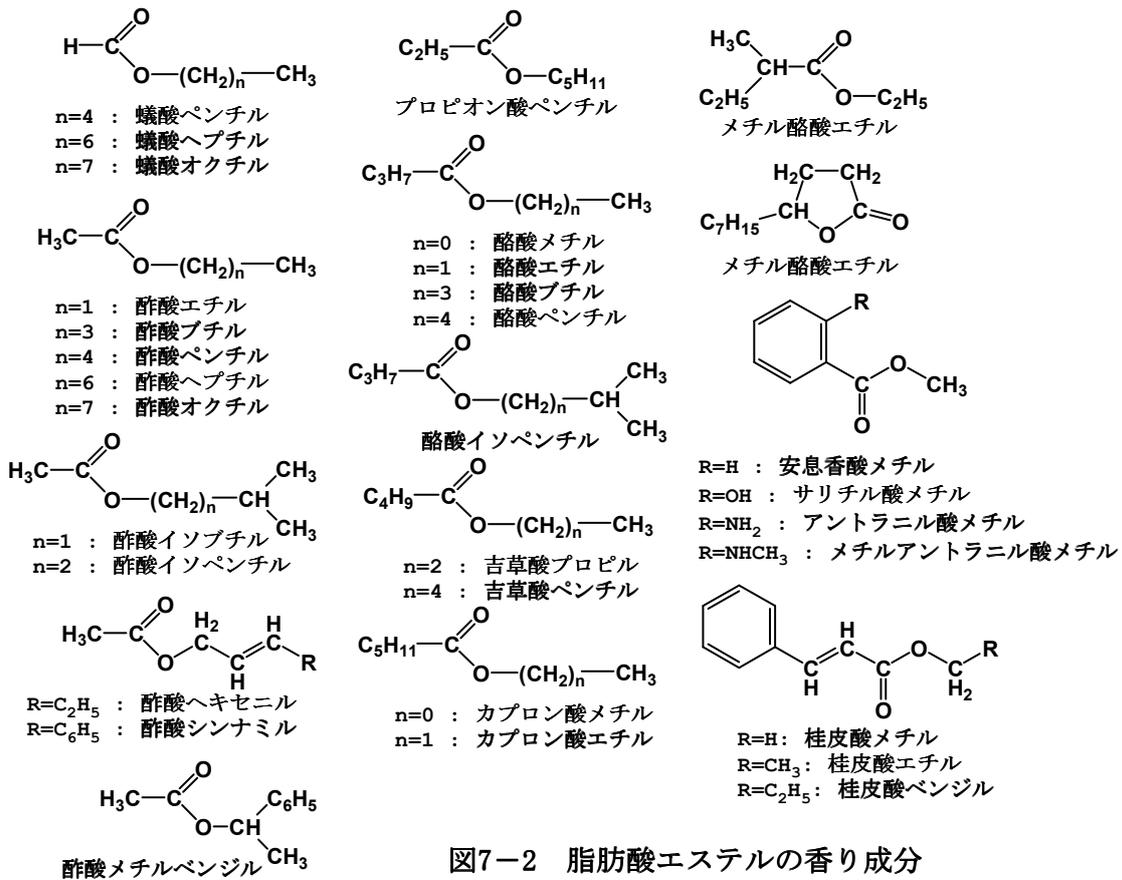


図7-2 脂肪酸エステルの香り成分

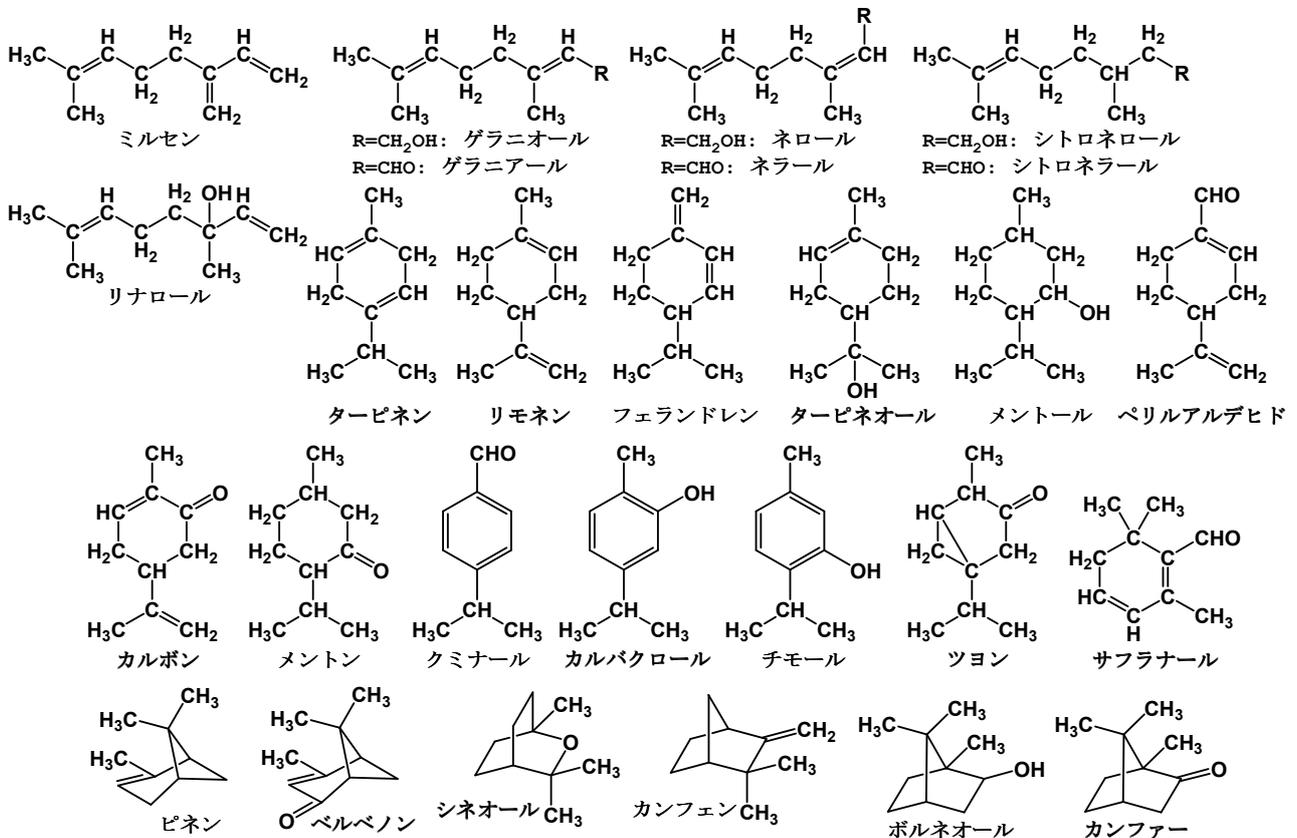


図7-3 モノテルペン類の香り成分

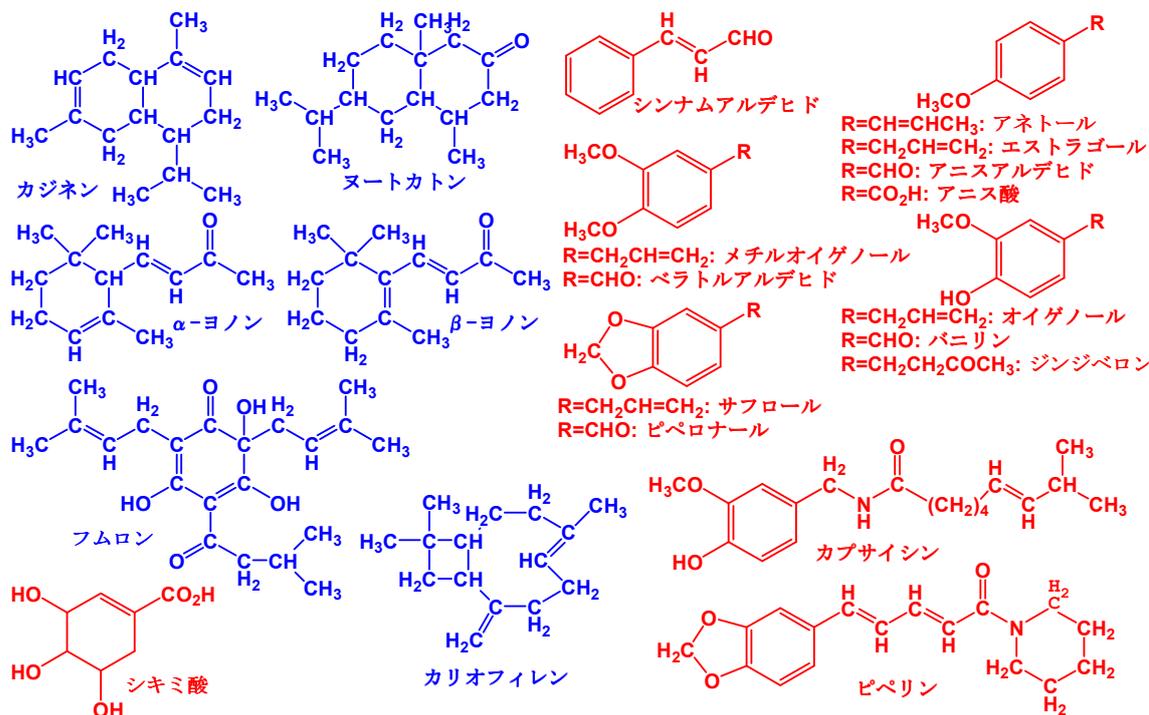


図7-4 セスキテルペン類、芳香族化合物の香り成分

香り成分とコレステロールは親類の間柄

果物には蟻酸や酢酸や酪酸などの脂肪酸のエステル類が種々含まれ、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 の一連の化合物群を含んでいます。ハーブや薬草も果物の香り成分と同じようにモノテルペン類を多く含んでいます。他に多くの芳香族化合物も含んでいます。さらに、モノテルペン類とよく似た構造ながら炭素数 15 のセスキテルペン類も種々含まれています。このようにモノテルペン類とセスキテルペン類が香りの成分として最も重要な役割を果たしており、その個々の構造に多くの共通する特徴を持っていることから、生体内で作られて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 7-5 に示すように考えられています。図 4-5 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。メバロン酸は二酸化炭素の脱離、脱水、還元、リン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、この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。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。代表的なモノテルペン類のゲラニオール、ターピネオール、ボルネオールの生合成経路を図 7-5 に纏めました。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、反対に遠避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。

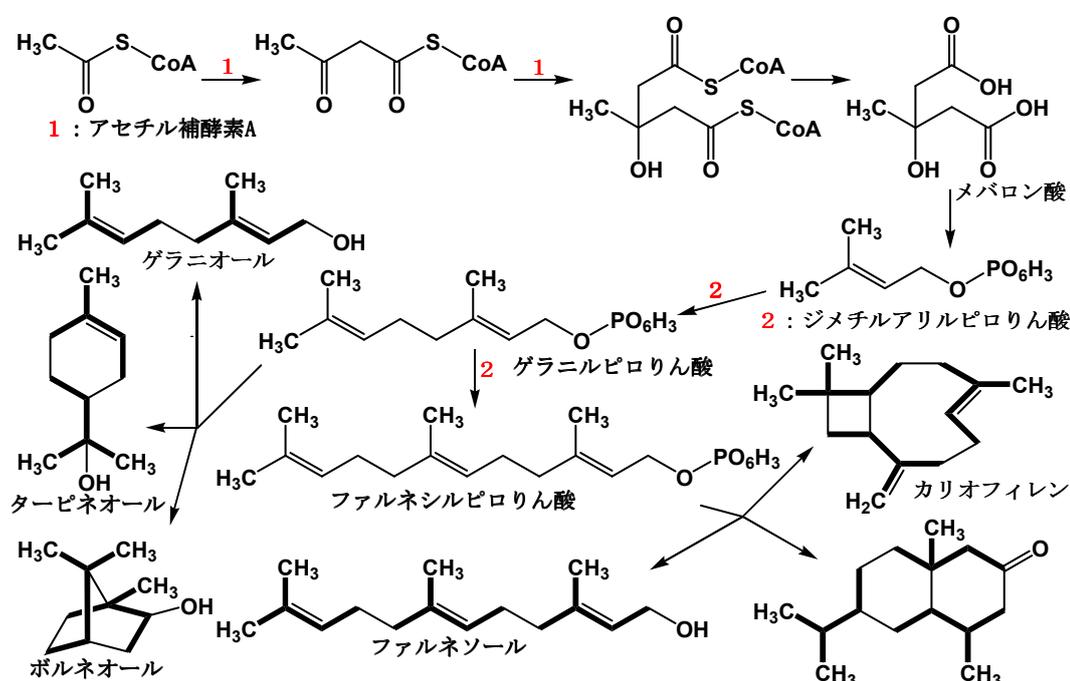


図7-5 モノテルペン類とセスキテルペン類の生合成経路

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、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。

さらに、セスキテルペン類の母体となるファルネシルピロリン酸にジメチルアリルピロリン酸が縮合して生成したゲラニルゲラニルピロリン酸が中間体になり、酸化、還元、環

化、脱水などの化学変化を経て生合成されたと思われる炭素数 20 原子の一連の化合物群が生物体内に種々存在します。これらの一連の化合物群はジテルペン類と呼ばれて、ビタミン A などのように生物の生命活動に重要な役割を果たしています。また、セスキテルペン類の母体となるファルネシルピロリン酸が 2 分子縮合して生成したスクワレンが生成し、このスクワレンが中間体になり、酸化、還元、環化、脱水などの化学変化を経て生合成されたと思われる炭素数 30 原子の一連の化合物群はトリテルペン類と呼ばれています。蠟のような性質を持つウルソール酸はトリテルペン類の一種ですが、リンゴや梨などの果実の表面を覆い保護膜の働きをします。同じように生物体内に種々存在するトリテルペン類は生物の生命活動に重要な役割を果たしています。さらに、人参やかぼちゃに含まれる黄色の化合物のカロチンはジテルペン類の母体となるファルネシルピロリン酸が 2 分子縮合して生成し、酸化、脱水などの化学変化を経て生合成された炭素数 40 原子の一連の化合物群に属しています。

アマゾン河流域が原産のゴムの木から採れる樹液中にはジメチルアリルピロリン酸が無数に縮合した鎖状の高分子化合物が含まれています。この高分子化合物を硫黄と処理するとジメチルアリルピロリン酸の長い鎖の間に硫黄の橋掛けができ、高い弾性の性質を持つ天然ゴムができます。石油化学工業の発達と共に、ブタジエンから高い弾性の性質を持つ合成ゴムが作られるようになりましたが、それ以前にはこの天然ゴムは貴重な資源で、太平洋戦争の折にはマレー半島で生産されていた天然ゴムの争奪戦が繰り広げられたほどでした。

さらに、トリテルペン類の一種のラノステロールから図 7-6 に示すように、酸化、還

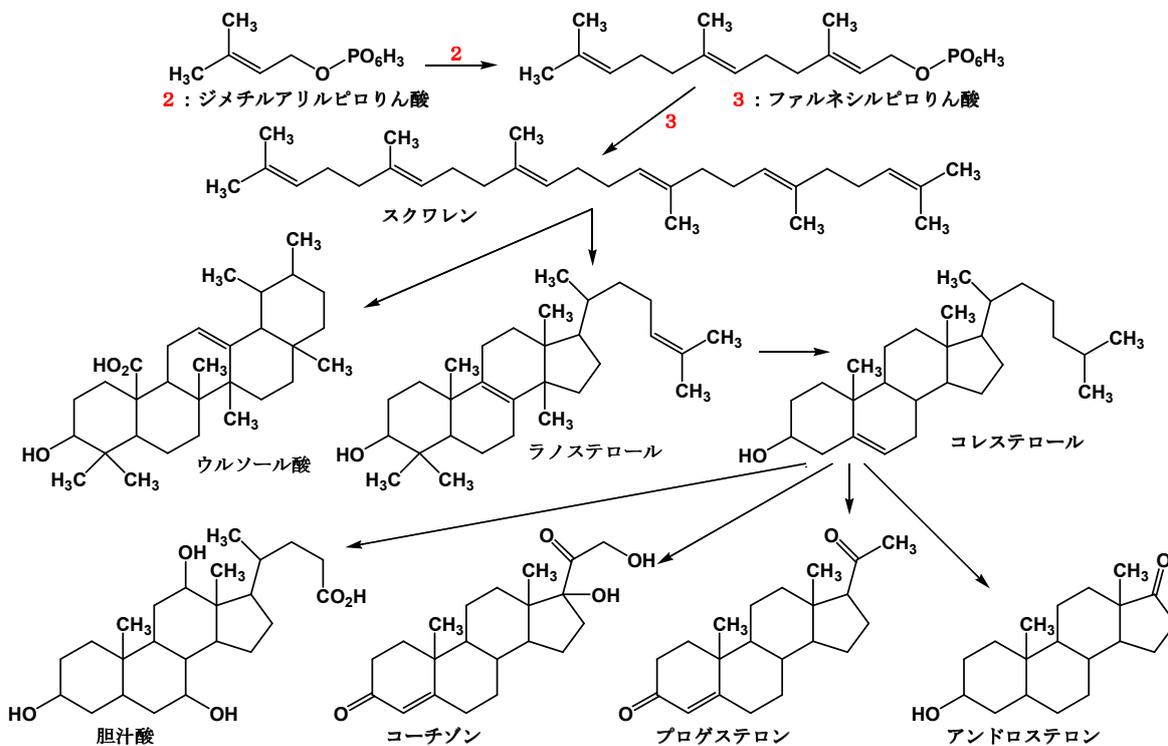


図7-6 トリテルペン類とステロイド類の生合成経路

元、環化、脱水などの多くの化学変化を経て、コレステロールが生合成されたと思われま
す。男性ホルモンの性質を持つアンドロステロン、女性ホルモンの働きをするプロゲステ
ロン、膠原病をはじめとする各種疾患の治療に役立つコルチゾン、胆汁の中に入っている
胆汁酸、など各種のホルモンは生命活動の維持のためには重要な働きをしていますが、こ
れらのホルモン類が何れもコレステロールと類似の構造を持っていますから、コレステロ
ールは各種のホルモンの源になる物質であると考えられています。当然、人間にとってコ
レステロールは極めて重要な物質と思われます。青春世代には旺盛で活発な生命活動をし
ていますから、コレステロールを多量に必要とし、それに釣り合うだけの量が供給されて
います。しかし、熟年世代になるにつれて、次第に人間は枯れて行き生命活動は不活発に
なり、コレステロールの消費量は減少します。過剰になったコレステロールが病気を引き
起こす原因になりかねない状況になってきます。

料理にメリハリをつけるテルペン類

人参は赤く、小松菜は緑色に料理すると美味しく見えます。茄子の漬物はあくまで青紫
色に漬かったときに食欲をそそります。緑藻類のうご（海髪）と白い大根のつまが赤い鮭
の刺身には良く似合います。全く口には入りませんが、料理に似合うお皿に盛り付けるこ
とも食物の味を高めます。視覚から来る情報が料理の味に影響します。美味しい料理を作
る決め手は味覚に感じられる味を調えるだけでなく、芳しい匂いを加え、食欲をそそる色
彩を着けたり盛り付けることも大きな役割を演じています。芳しい匂いのもとになる物質
が脂肪酸のエステル類とモノテルペン類とセスキテルペン類の化合物であることを述べて
きました。目を楽しませる色のもとになる物質も化学物質ですから、ここでは食物の色に
ついて考えて見ましょう。

赤色のマグロや牛肉の赤色の色素は血液の中の赤血球ですが、赤血球にはヘモグロビン
という蛋白質が含まれています。ヘモグロビンはヘミンと呼ばれる赤色の化合物にグロビ
ンと呼ばれる蛋白質が結合したものですから、魚や肉の赤色はヘミンに由来するものと考
えられます。野菜の中でも緑色のきゅうりや小松菜の色素は主に葉緑素と思われ、太陽の
光を吸収して得たエネルギーで水を酸素まで酸化し、 NADP^+ を NADPH まで還元する働き
を持っています。この反応で生成した NADPH が NADP^+ に戻るときに、 $\text{C}=\text{O}$ 結合や $\text{C}=\text{N}$
結合を還元する能力を持っています。

緑色野菜のほかに、赤色のトマトや人参、黄色のとおもろこしなど種々の色のものがあり
ます。同じ種類の野菜でありながらピーマンには緑色のもののほかに赤色や黄色のもの
があります。トマトや西瓜の赤色の色素はリコピンと呼ばれる物質で、人参の赤色の色素
やトウモロコシの黄色の色素やかぼちゃの黄色の色素は何れもカロチンと呼ばれる物質で
す。御節料理に登場するキントンを美味しそうに見せるための、黄色の着色料に用いるく
ちなしの実の色素はクロセチンと呼ばれる化合物です。代表的なスペイン料理のパエリア
にサフランの雌しべを黄色の着色剤として加えますが、このサフランにもクロセチンが含

まれています。代表的なインド料理のカレーに用いられる黄色の着色剤は、サフランのこともありますが、一般的にはターメリックと呼ばれる生姜やウコンと同じ種類の植物の根が利用されています。抗菌作用や整腸作用の働きを持つターメリックにはクルクミンと呼ばれる黄色の化合物が含まれています。図 7-7 に示すようにカロチンもリコピンもクロセチン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ているテルペン類に特徴的な構造を持っています。テルペン類は果物やハーブや薬草の香りの成分として料理の味わいを深めています。人参やトマトの赤い色素もテルペン類の一種ですから、テルペン類は嗅覚からも視覚からも料理にメリハリをつける役目をしています。

種々の色の果物が食卓を彩っていますが、赤いリンゴが美味しそうに、苺は赤いから可愛らしく、紫色のぶどうが秋の実りを知らせてくれるように見えます。リンゴの赤色の色素はイダエイン、苺の赤色の色素はフラガシン、ぶどうの紫色の色素はオエニンと呼ばれるアントシアニン類の化合物です。さらに、独特の紫色の茄子は夏の漬物を華やかなものにしてありますが、その茄子紫の色素はナスニンと呼ばれるアントシアニン類の一種です。昔から日の丸弁当は弁当の典型とされてきましたが、白いご飯には赤い梅干しが良く似合います。6 月に実る青梅を塩漬けにし、浸透圧の現象を利用して梅の実から水気を抜き、日干しをして乾燥させて作りますが、赤く着色するように赤紫蘇と一緒に漬け込みます。赤紫蘇に含まれるシソニンと呼ばれるアントシアニン類の赤色色素で色付けし、昔から視覚的に美味しく見せるように梅干しが作られてきました。このようにリンゴ、苺、ぶどう、茄子、赤紫蘇など種々の食物に含まれるアントシアニン類の色素は図 7-8 に示すような構造を持っています。

ヘミンと葉緑素とリコピンとカロチンとクロセチンとターメリックには共通した構造

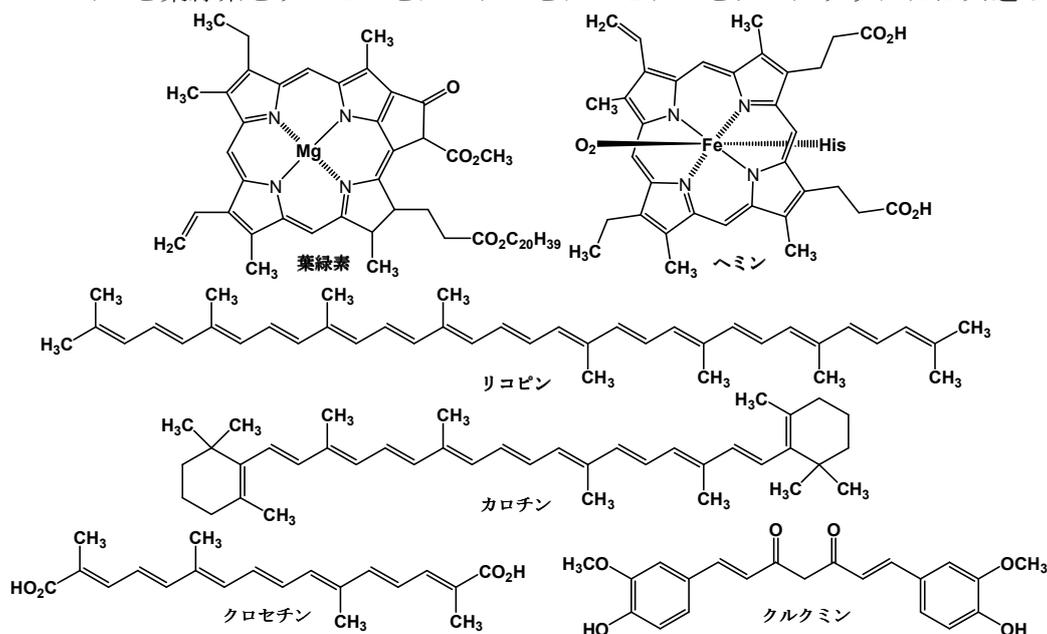


図7-7 食品中の主な有色色素の構造

的な特徴があるように思われます。これらの色素物質は何れも多くの 2 重結合が分子の中に繋がっていますから、連続した 2 重結合の構造と色の間には関係があるものと思われま
す。苺やぶどうの汁を白色のシャツに点けてしまい、石鹼で洗ったらシミが青色に変化し
てしまって慌てたことがあるかと思ひます。アントシアニン類の色素は図 7-9 に示すよ
うに酸性の状態と塩基性の状態で構造が変化します。この 2 重結合の繋がり方の構造的な
変化が色素化合物の色調の変化に結びついているものと思われま

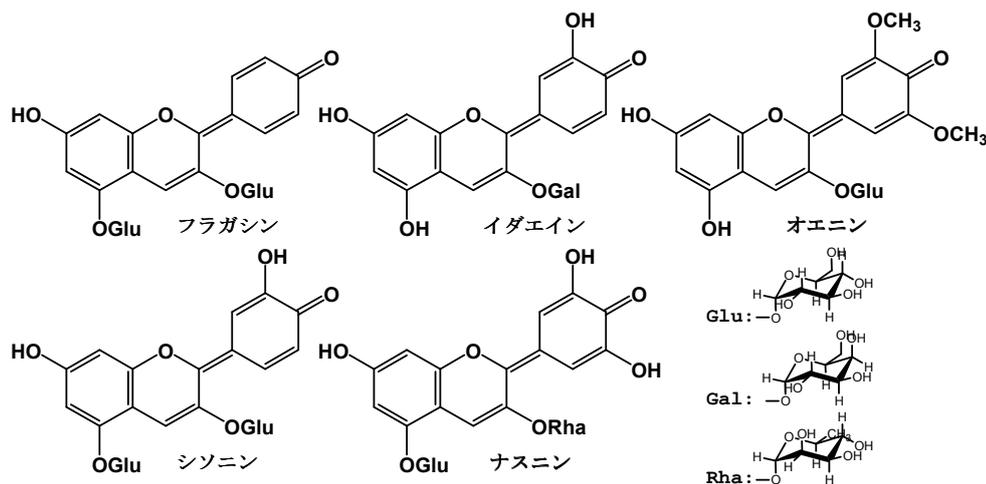


図7-8 食物中のアントシアニン色素の構造

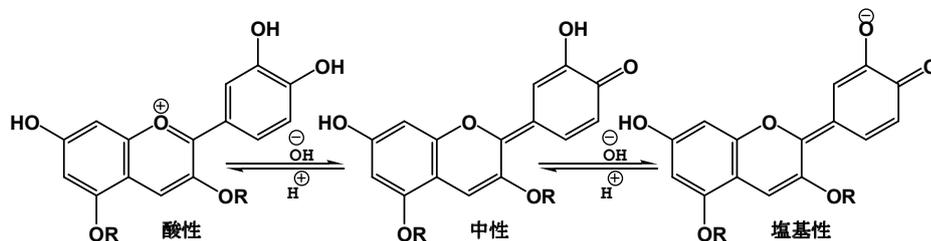


図7-9 アントシアニン類の酸・塩基による状態変化

何故カロチンは黄色

2つの原子が接近すると原子に属する電子が互いに相互作用をして、エネルギーの安定化が起こり、原子は互いに結合します。このような結合を共有結合といい、生物などを構成するほとんど全ての物質で原子を結び付ける働きをしています。共有結合にはそれぞれの原子に属する電子のうちの1個ずつが相互作用する単結合、2個ずつが結合に関与する2重結合、3個ずつが関与する3重結合の3種類があります。単結合では図 7-10(A)のように結合軸の上で相互作用し、このような結合を σ 結合と呼んでいます。2重結合では2個の電子は結合軸上で相互作用する σ 結合を作っていますが、残りの2個の電子は軸上に存在せず、直交軸上に存在します。この直交軸上の電子は図 7-10(B)に示すように側面で相互作用し、これを π 結合と呼んでいます。3重結合は6個の電子のうち2個の電子が相互作用する σ 結合と残りの4個の電子で作られる2本の π 結合からできています。

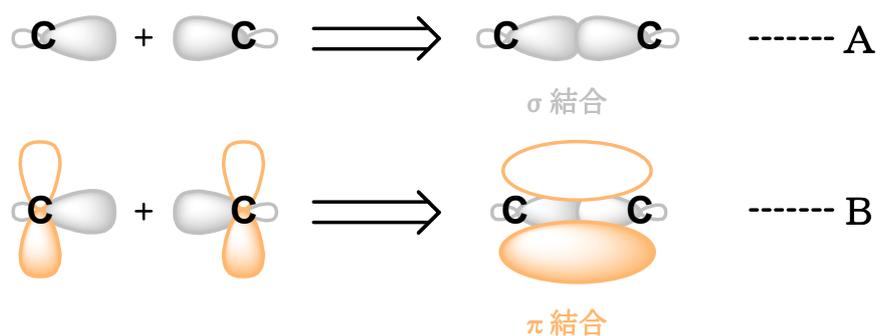


図7-10 C-C単結合とC=C2重結合

これらの結合が結ばれるときに安定化して生ずるエネルギーを結合エネルギーと呼んでおり、種々の結合の平均的な結合エネルギーを表 7-3 にまとめました。2重結合に参与している4個の電子のうち2個の電子が関与しなくなって、単結合に変化するときは、2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2重結合と単結合の結合エネルギーの差は π 結合の結合エネルギーと考えることができます。炭素=炭素2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2重結合のうちで π 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、 σ 結合の83 kcal/mol よりはかなり小さな値と考えられます。これらの結合エネルギーに相当するエネルギーを外部から与えられると、結合が切断され、励起状態と呼ばれる状態になります。

共有結合は構成する元素によりその結合エネルギーが異なりますが、50~200 kcal/mol ですから式 5-2 から分かるように紫外線あるいは可視光線の光エネルギーに相当します。そのような光を吸収して共有結合は励起状態に変化しますが、励起状態は不安定で、吸収した光と同じ波長の光を発光して元の共有結合の状態に大部分は戻ります。このような共有結合の吸光と発光の過程で、熱輻射などによるエネルギーの損失で僅かながらも光の発光量よりも吸収量が多くなりますから、共有結合は特有の波長の光を吸収する結果になります。

2重結合や3重結合などの多重結合は σ 結合と π 結合からできていますが、 π 結合の結合エネルギーは平均的には約63 kcal/mol と見積もることができ、 σ 結合よりはかなり小さな値と考えられます。さらに多重結合が光を吸収するときには、 σ 結合が変化しないままで π 結合のみが励起状態になります。種々の多重結合について π 結合の結合エネルギーを表 8-3 に見積もりましたが、炭素=炭素2重結合の π 結合は結合エネルギーが小さく比較的長波長の紫外線を吸収します。最も簡単な炭素=炭素2重結合化合物のエチレンは193nmの紫外線を吸収して励起状態に変化し π 結合を構成していた電子は反発しますが、 σ 結合が残っていますから結合距離の変化はほとんど起こりません。

2つの隣り合った炭素=炭素2重結合はお互いに影響しあうために、共鳴により安定化が起こりますが、同時に π 結合が広がって均一化します。エチレンでは1本の π 結合が1

表 7-3 共有結合の結合エネルギーと光吸収波長

結合	化合物	結合エネルギー kcal/mol	吸収波長 nm	結合	化合物	結合エネルギー kcal/mol	吸収波長 nm
C-H	CH ₃ -H	104	138	C-O	CH ₃ -OH	91	157
C-H	C ₂ H ₅ -H	98	146	C-O	C ₆ H ₅ -OH	112	128
C-H	C ₆ H ₅ -H	112	128	C-O	CH ₃ O-CH ₃	80	179
C-H	HOCH ₂ -H	92	155	C=O	CH ₃ CH=O	176	81
C-H	CH ₃ CO-H	86	166		(π 結合)	85	168
C-H	C ₆ H ₅ CO-H	74	193	C=O	(CH ₃) ₂ C=O	179	80
N-H	NH ₂ -H	94	152		(π 結合)	88	163
N-H	CH ₃ NH-H	92	155	C=O	OC=O	128	112
N-H	C ₆ H ₅ NH-H	80	179	C-N	CH ₃ -NH ₂	79	181
O-H	HO-H	119	120	C-N	C ₆ H ₅ -NH ₂	100	143
O-H	CH ₃ O-H	102	140	C-F	CH ₃ -F	108	132
O-H	CH ₃ COO-H	112	128	C-Cl	CH ₃ -Cl	84	170
C-C	CH ₃ -CH ₃	88	163	C-Cl	CCl ₃ -Cl	73	196
C-C	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	112	128	C-Br	CH ₃ -Br	70	204
C-C	C ₆ H ₅ -CH ₃	100	143	C-I	CH ₃ -I	56	255
C-C	C ₆ H ₆	138	104	N-N	H ₂ N-NH ₂	59	242
	(π 結合)	55	260	N=N	HN=NH	100	143
C=C	CH ₂ =CH ₂	172	83		(π 結合)	41	349
	(π 結合)	74	193	N≡N	N ₂	227	63
C≡C	CH≡CH	200	72		(π 結合)	127	113
	(π 結合)	54	265	O-O	HO-OH	50	286
C=C	CH ₂ =CHCH=CH ₂	143	100	O=O	O ₂	119	120
	(π 結合)	66	217		(π 結合)	69	207

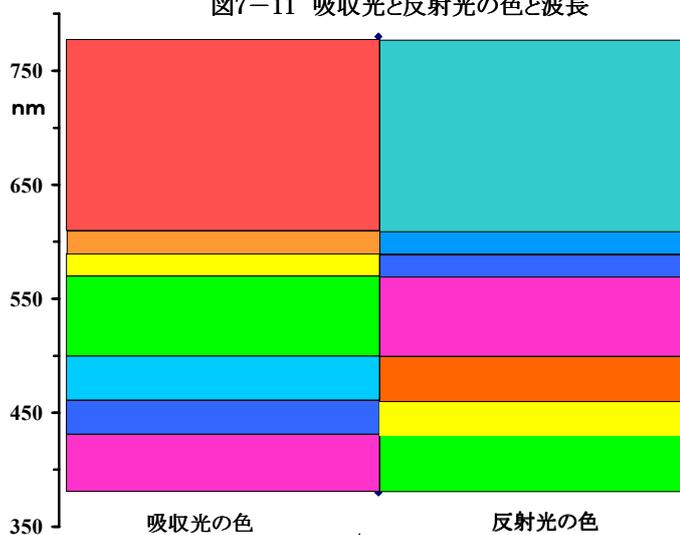
つの炭素-炭素結合上に局在化していますが、2つの2重結合が隣り合っているブタジエンでは、2本の π 結合が共鳴により3本の結合上に分散して安定化します。表7-3に示すように、ブタジエンの2重結合に挟まれている単結合は若干の π 結合性を持つことになり、結合エネルギーが大きくなりますが、同時に2重結合の π 結合性はエチレンに比較して約8kcal/mol小さくなると見積もられます。そのため、ブタジエンはエチレンに比較して約30nm長波長の光を吸収します。

トマトの赤色の色素
 リコピンは 15 本の炭素＝炭素 2 重結合と 14 本の炭素－炭素単結合が交互に連続した構造をしていますから、15 本の π 結合は 29 本の炭素－炭素結合上に分散して共鳴安定化しています。同じように、カロチンは 11 本の炭素＝炭素 2 重結合と 10 本の炭素－炭素単結合が交互に連続した構造を持っていますから、11 本の π 結合は

21 本の炭素－炭素結合上に分散して共鳴安定化しています。また、クロセチンは両末端に 2 本の炭素＝酸素 2 重結合を持つ 7 本の炭素＝炭素 2 重結合を 8 本の炭素－炭素単結合で結び付ける構造を持っていますから、9 本の π 結合は 17 本の結合上に分散しています。そのため、このように共鳴した π 結合が長い炭素鎖に非局在化していますから、色素化合物は π 結合の結合エネルギーが小さく、長波長の光を吸収します。このように色素に特有の波長の光が吸収されてしまいますから、色素からはその波長の光は反射してきません。結果としてその波長の光が欠如してしまい、図 7-11 に示すように RGB 系の補色に相当する色の光が色素から反射してきます。リコピンは 517nm の緑色の光、カロチンは 450 nm の青色の光、クロセチンは 464 nm の青色の光を吸収します。これら色素が白色の光に照らされるときに、それぞれ緑色、青色、青色の光は吸収されてしまい、補色に相当する赤色、黄色、黄色の光が色素から反射し、リコピン、カロチン、クロセチンは赤色、黄色、黄色の色素物質として見えます。

リンゴの赤色色素のイダエイン、苺の赤色色素のフラガシン、ぶどうの紫色色素のオエニン、茄子の紫色色素のナスニン、赤紫蘇の赤色色素のシソニンなどのアントシアニン類の色素は図 8-9 に示すように酸性の状態と塩基性の状態で構造が変化します。アントシアニン類は酸性条件の下ではベンゼン環とベンゾピリリウム環の間の共鳴があまり大きくないために、 π 結合の拡がり比較的小さく反射光が赤色になります。しかし、中性あるいは塩基性条件の下では、2 つの環の間を 2 重結合が橋渡りする構造になるために、 π 結合が広く分散し長波長の光を吸収します。このように 2 重結合の繋がり方が構造的に変化し、 π 結合の結合エネルギーが当然変化しますから、アントシアニン類の色素化合物は酸性では赤色、中性あるいは塩基性条件下では青色または紫色に変化します。

図7-11 吸収光と反射光の色と波長



ビタミン A 不足は視力の低下に

共有結合は構成する元素によりその結合エネルギーが異なりますが、そのエネルギーは 50~200 kcal/mol ですから式 4-2 から分かるように紫外線あるいは可視光線の光エネルギーに相当します。そのような光を吸収して共有結合は励起状態に変化しますが、励起状態は不安定で、吸収した光と同じ波長の光を発光して元の共有結合の状態に大部分は戻ります。このような共有結合の吸光と発光の過程で、ごく一部のエネルギーは熱輻射のかたちで発散し、分子構造の変化を起こします。結果として、共有結合で結ばれている物質は固有の波長の光を吸収して、熱の輻射や化学変化を起こします。

炭素原子や水素原子と結合する単結合では結合エネルギーが大きいために、波長の短い紫外線を吸収します。波長の短い紫外線から波長の長い赤外線まであらゆる波長の光が太陽から降り注いでいますが、酸素分子と窒素分子を多く含む大気が地球の外側を覆っていますから、太陽から来る光のうちで紫外線はこれらの物質に吸収されてしまいます。そのため、ほとんど紫外線は大気に吸収されてしまい通過できませんので、可視光線と赤外線だけが地表に到達します。このとき吸収した光エネルギーにより酸素分子はオゾンに変化しますから、地球の上層部ではオゾンの濃度の高いオゾン層が形成しています。近年 IC 製造やドライクリーニングなどのための溶剤として、大量の塩化メチルや四塩化炭素が用いられていますが、これらのハロメタン類は大気の上層部で同じように紫外線を吸収して分解します。ハロメタン類の分解により生じた塩素ラジカルがオゾンを連鎖的に分解するため、オゾン層が破壊されると考えられています。

2重結合や3重結合などの多重結合は σ 結合と π 結合からできていますが、 π 結合の結合エネルギーは平均的には約 63 kcal/mol と見積もることができ、 σ 結合よりはかなり小さな値と考えられます。さらに多重結合が光を吸収するときには、 σ 結合が変化しないままで π 結合のみが励起状態になります。種々の多重結合について π 結合の結合エネルギーを表 8-3 に見積もりましたが、炭素=炭素 2重結合の π 結合は結合エネルギーが小さく比較的長波長の紫外線を吸収します。最も簡単な炭素=炭素 2重結合化合物のエチレンは 193nm の紫外線を吸収して励起状態に変化し π 結合を構成していた電子は反発しますが、 σ 結合が残っていますから結合距離の変化はほとんど起こりません。

炭素数 4 原子の cis-ブテンでは 203nm の光を吸収して励起し、 π 結合を構成していた電子は同じように反発しますが、 σ 結合により原子間合距離が変化できませんから、電子間の相互作用が最も小さくなるように軸上を 90 度回転して直交した状態になります。この直交した励起状態から、逆にまた 90 度回転して再結合しますと、元の cis-ブテンに戻ります。しかし、同じ方向にさらに 90 度回転して再結合しますと、幾何異性体の trans-ブテンに変化します。図 7-12 のように 2重結合はその π 結合エネルギーに相当する波長の光を吸収し、一時的に π 結合が切断し、結合軸に沿って回転し trans-cis 異性化反応が起こります。炭素=炭素 2重結合は光を吸収して、trans 異性体からも trans 異性体からも、励起状態になり 2重結合化合物に戻るときに trans-cis 異性化反応が進行します。

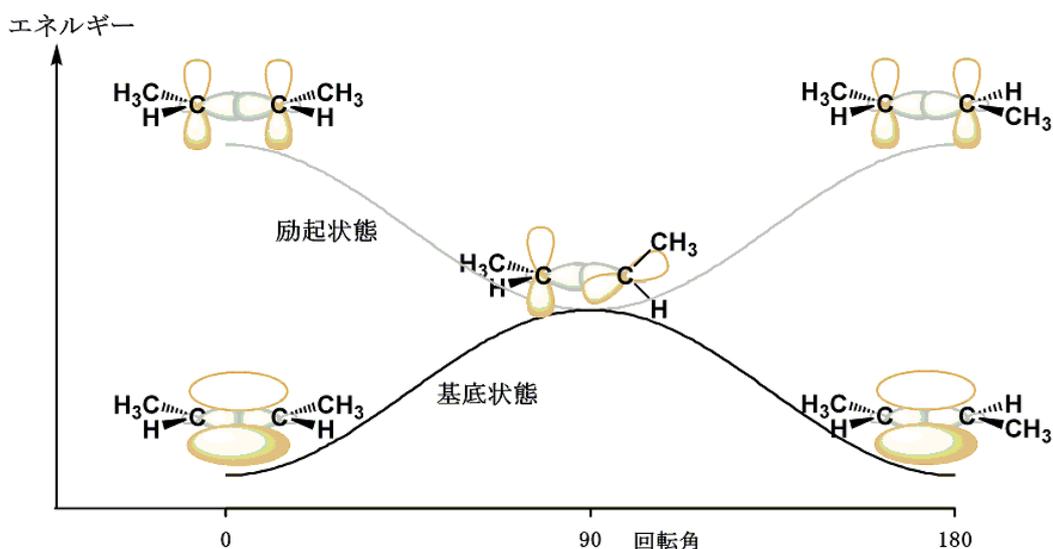


図7-12 trans-cis異性化反応

写真機は被写体から反射してきた光を絞りで光量調節し、レンズにより像にしてフィルムや CCD で検知する器械ですが、眼も同じような機構で視覚の働きを受け持っています。眼の中には複雑に機能する部分がありますが、瞳孔の大きさを調節する虹彩が絞りの働きをし、水晶体がレンズの働きをしています。写真フィルムはハロゲン化銀を金属銀に還元して光を検知し、CCD は光のエネルギーを電気エネルギーに変換して検知しています。眼の中に入ってきた光は網膜で検知し、得られる情報を脳に伝えています。人間をはじめとする動物の体内では、摂取した栄養を活力に替え、子孫を繁栄させるなど全てのことが化学反応で維持されていますから、当然、外界の情報を感じる視覚も化学変化で行われています。牛の網膜の研究から、網膜にはロドプシンと呼ばれる物質が含まれており、このロドプシンはオプシンという蛋白質にレチナールが結合した構造を持っていることが明らかになりました。レチナールの末端のアルデヒド部分がオプシンのアミノ基と炭素=窒素 2 重結合により結合してロドプシンを形成しています。

レチナールはテルペン類の一種で、5 本の炭素=炭素 2 重結合とアルデヒドの炭素=酸素 2 重結合が 5 本の単結合で結び付けられた構造をしており、アルデヒドから 2 本目の炭素=炭素 2 重結合が cis 型の幾何構造を持っています。レチナールの 2 重結合は共鳴して 6 本の π 結合が 11 本の結合に広がっていますから、 π 結合の結合エネルギーが小さく 373nm に吸収極大を持っています。 σ 結合により原子間結合距離が変化できませんから、レチナールは光を吸収してパイ結合が励起状態になり、cis-trans 異性化反応が起こります。図 7-13 に示すようにロドプシンの中では、cis 型の結合を持つレチナールは比較的に丸まった分子の形を取っていますが、trans 型のレチナールは長く伸びた分子構造ですから、光の吸収による cis-trans 異性化反応により分子の形が大きく変化します。網膜に含まれているロドプシンも光の吸収によりレチナール部分の構造変化を起こしますから、その構造変化が

オプシンに伝えられ光を検知する結果となります。

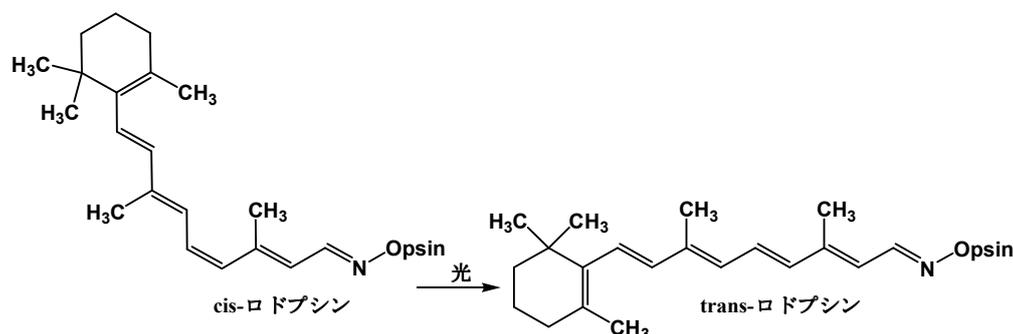


図7-13 ロドプシンの光感知反応

見ている物から来る光を検知する重要な役目を持っているレチナールが別名ビタミン A アルデヒドと呼ばれていることから分かるように、cis 型の構造を持つレチナールはビタミン A の酸化により容易に作られてきます。食物から摂取されたビタミン A が体の中で酸化されオプシンと結合してロドプシンを生成してゆきます。光を吸収し、cis-trans 異性化により生成する trans 型のロドプシンは体内にある酵素により、cis 型の構造を持つロドプシンに再生され光の検知に用いられます。しかし、長時間にわたり眼を使う間にはレチナールが少しずつ消費されてゆきますが、ビタミン A もレチナールも人間は体内で合成することができません。ビタミン A やレチナールを体内に補給しなければ次第にロドプシンが不足してきて、網膜の光を検知する能力が低下してきます。夜盲症はビタミン A の不足により視力の低下する病気ですから、ビタミン A を摂取することにより治療できます。ビタミン A はカロチンの分子の中央の炭素=炭素 2 重結合の酸化により生合成されますから、人参やかぼちゃやトウモロコシを食べてカロチンを摂取することは目のためには極めて良いことと思われまます。

料理を彩る人参やかぼちゃやトマトやナスや赤紫蘇など種々の食べ物は目から味わいや食欲を増すばかりでなく、人間の生活を維持するために欠くことのできないビタミン A などの物質を供給する源にもなっています。

食べ物を美味しく見せる食紅

小豆やうずら豆をゆっくりと煮込んでよく濾し、水飴で甘味を付け、色々の色付けをすれば美味しそうな和菓子になります。桃の花を思い出すような虎屋の練り切り、透き通るように赤い駿河屋の紅羊羹、餡の色を引き立たせる言問の草団子。伝統に裏打ちされた色使いが餅と餡で出来た和菓子に独特の味わいを感じさせています。夏の盛りに海辺の葦簾張りの中で食べるかき氷は、口の中に色が残りそうな赤や緑のどぎつい色のシロップでなければ似合いません。弁当の中のご飯を染めるほどに濃い黄色の沢庵や限りなく赤い紅生姜が多くの人に好まれています。上品に見せる和菓子の色も、氷を引き立たせるシロップの色も、漬物の赤色や黄色の色も全て食紅と呼ばれる化学物質が使われています。

食紅も本来はアントシアニン系のくちなしの実やサフランの花や赤紫蘇の葉などの色

素を使っていましたが、透明感のある色調にすることが難しくしかも高価で収穫時期が限られます。そのため近年は化学者が合成した色素を用いるようになり、非常に鮮やかにかつ多様に食物に着色できるようになっています。

表 7-4 合成着色料の色調と用途と毒性

名称	物質名	色調	主要用途	LD ₅₀	慢性毒性
食用青色 1 号	ブリリアントブルー		漬物、菓子	2g/kg、	発がん性
食用青色 2 号	インジゴカルミン		和菓子、冷菓	2.5g/kg	
食用黄色 4 号	タートラジン		塩干加工品、漬物	13g/kg	染色体異常
食用黄色 5 号	サンセットイエロー		塩干加工品、菓子	6g/kg	発がん性、アレルギー性
食用緑色 3 号	ファーストグリーン		飲料水、菓子		
食用赤色 2 号	アマランス		飲料水、冷菓、菓子	1g/kg	発がん性
食用赤色 3 号	エリスロシン		加工肉、塩干加工品	1.3g/kg	染色体異常、発がん性
食用赤色 40 号	アルラレッド AC		飲料水、冷菓、菓子		
食用赤色 102 号	ニューコクシン		塩干加工品、漬物	1.6g/kg	アレルギー性、
食用赤色 104 号	フロキシシン		塩干加工品、煎餅	2.3g/kg	発がん性
食用赤色 105 号	ローズベンガル		塩干加工品	6.5g/kg	発がん性
食用赤色 106 号	アシッドレッド		加工肉、塩干加工品、	20g/kg	発がん性

1950 年代には沢庵を美味しく見せるためにオーラミンと呼ばれる着色料で黄色に染めていましたが、急性毒性の指標となる LD₅₀ の値が 480mg/kg であり発がん性も報告されたことから、オーラミンの使用が禁止されました。表 7-4 には現在使用の許可されている合成着色料の色調や主な使い道のほかに、急性毒性の尺度となる LD₅₀ と危険性が懸念される慢性毒性についても挙げておきました。急性毒性の致死量を示す LD₅₀ は一般にラットやマウスなどの検体動物に服用させたときに、50% の確立で死ぬ最小量を検体動物の体重 1kg 当りに換算した値を意味しています。例えば、人間にとって必要不可欠な食塩の LD₅₀ は 3.75g/kg ですから、検体動物と同類の哺乳動物である人間の体重を 60kg と仮定すれば、食塩の急性毒性による致死量は約 230 g と概算できます。食塩などのように大量に食べる物質でなく、10000~150000 倍にうすめて使用することを考え合わせれば、表 7-4 に挙げた合成着色料がほとんど急性毒性を持っていない物質と考えることが出来ます。しかし、これらの着色料は発がん性や染色体異常やアレルギー性を示すことが懸念されており、長期間にわたり食べ続けると、これらの慢性毒性が現れる危険性を持っていることを意味しています。

そのため、厚生労働省は食品、添加物などの規格基準を定めて行政指導をするようになりました。合成着色料に関しては 12 種類の色素を食用に許可し、これら以外の着色料の使

用を制限しました。さらに、1969年と1971年にこの食品、添加物などの規格基準を改正して、これらの着色料を使用できる食品を制限しました。その後、食用紫色1号は使用禁止になりましたので、現在、11種類の合成着色料の使用が許可されています。これらの着色料はカルボン酸やスルホン酸のナトリウム塩のため何れも非常に水に良く溶けますから、シロップや飲料水への使用には適していますが、和菓子や蒲鉾などの固形物を着色するには適しません。そのため、これらの着色料をアルミニウム塩として水に対する溶解度を下げ、固形物の着色に用いています。

図7-14に挙げたこれらの合成着色料の構造式からも分かるように、食用赤色2号などは窒素=窒素2重結合を持つアゾ化合物、食用青色1号などはベンゼン環の2重結合が互いに共役したトリフェニルメタン系の化合物、トリフェニルメタン系の2つのベンゼン環が酸素原子で結ばれたキサントゲン系の食用赤色3号などの化合物、藍染めの色素インジゴの基本構造を持つ食用青色2号の4種類の化合物群に大別されます。これらの全ての合成着色料は多くの2重結合を持ち、共鳴した π 結合が非局在化していますから、リコピンやカロチンと同じように π 結合の結合エネルギーが小さく、長波長の光を吸収します。

このような合成着色剤のほかに、食物の本来の色を加工食品の中で際立たせる発色剤が使われています。ナスの漬物をあざやかな紫色に仕上げるために、我が家では古釘をぬかみその中に入れていますが、鉄明礬（硫酸鉄アルミニウム）は非常に効果的に働くことが知られています。同じように、硫酸第1鉄は果物や野菜の新鮮な色を加工後に保たせるた

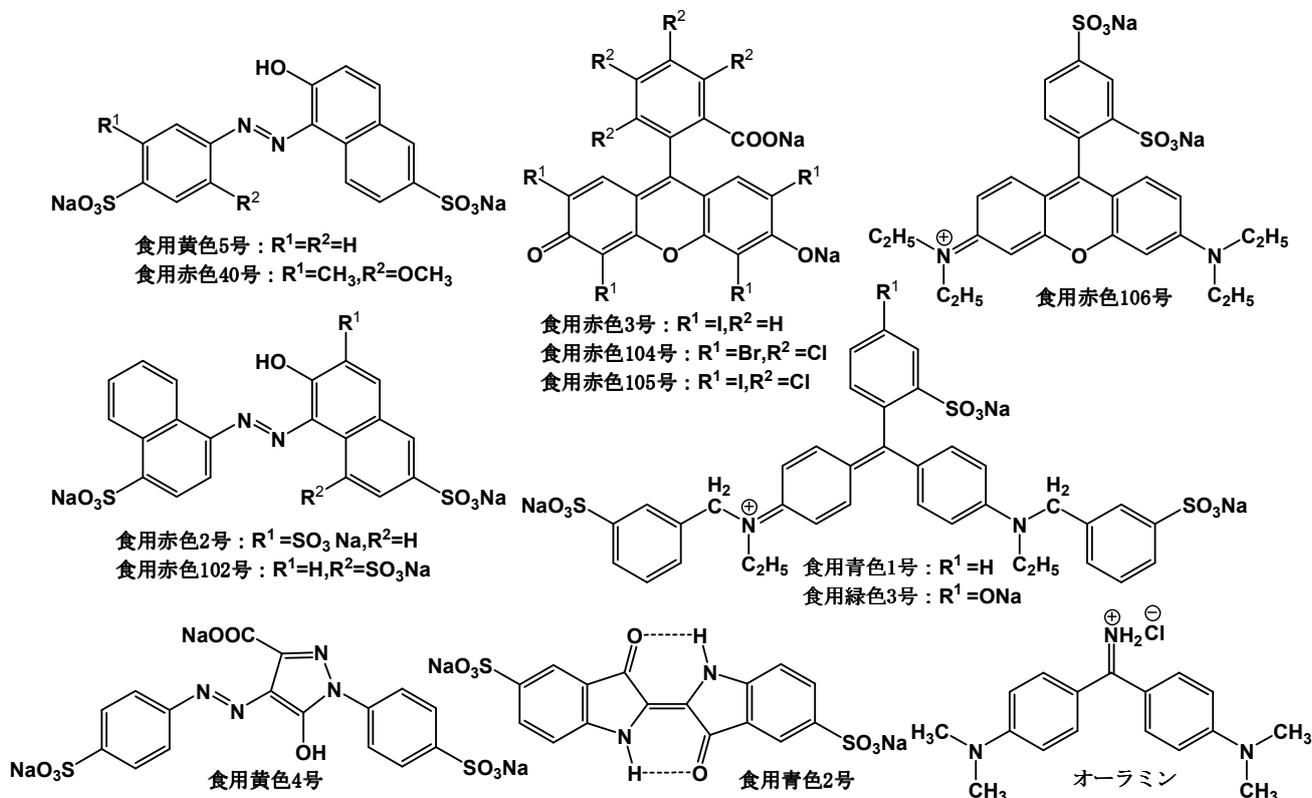


図7-14 合成着色料の構造

めに用いられています。

肉類のヘモグロビンが酸化状態で赤みを保ちますから、酸化能力のある亜硝酸ナトリウムや亜硝酸カリウムは新鮮な肉類の赤みを保つために効果的です。その上、ボツリヌス菌などによる食中毒を防止する効果もありますから、ソーセージやハムやベーコンやコンビーフなどの食肉加工品、たらこや筋子などの塩干加工品に亜硝酸塩が加えられています。しかし、亜硝酸は図 7-15 のように NH₂ の原子団を持つアミン類と反応して、ジアゾニウムイオンと呼ばれる N≡N の原子団に変化します。このジアゾニウムイオンは遺伝情報をつかさどる DNA に反応するため、変異原性の危険があり、強い発がん性物質と考えられています。そのため、危険性を抑えるために米国では亜硝酸ナトリウムや亜硝酸カリウムの乳幼児用の食品への使用が禁止されており、日本国内でも使用量が少量に規制されていますが、全面的な使用禁止の方向に進んでいます。

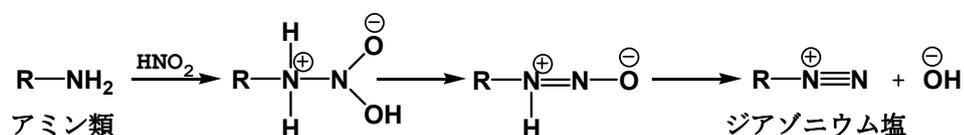


図7-15 アミン類と亜硝酸の反応

人間は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を刺激して、本能的に食欲を促しています。料理を彩る人参やカボチャやトマトやナスや赤紫蘇など種々の食べ物は目から味わいや食欲を増すばかりでなく、人間の生活を維持するために欠くことのできないビタミン A などの物質を供給する源にもなっています。食欲の増進のためには視覚を刺激することも重要ですから、種々の合成着色料や発色剤が許可され使用されていますが、発がん性や変異原性や染色体異常などの点で危険性が懸念される物質です。極少量では心配は無いと考えられますが、多量にあるいは継続的に摂取することは健康に良いとは思えません。これらの添加物の摂取を出来る限り抑える必要があると考えられます。

8. 食材を化学して豊かな食生活を

人間をはじめ全ての生物の細胞は表4-1に示したように、全重量の70%が主成分の水、15%が蛋白質、残り15%がDNAやRNAなどの約5500種類の化合物でできています。このため、人間にとって水は食物ではありませんが、口から摂取する最も大切な物質と考えられます。自然の中に湧き出ている水は僅かなミネラルを含む水ですが、人口が増加し集中し、一人当たりの水の消費量も多くなっていますから、大都会では消費量に供給量が追いつかず、水の再利用を余儀なくされています。必然的に水質の劣化が起こりますから、現在の水道水は微生物の繁殖を抑えるために塩素殺菌をしており、その最低残留濃度が水道法で決められています。

人間は草食動物でも肉食動物でもなく、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。人間が基本的にエネルギーの源にしている物質はブドウ糖で、解糖反応によりピルビン酸まで分解し、さらにクエン酸サイクルの反応により二酸化炭素まで酸化分解してゆきます。この間にADPとリン酸からATPを生成して大量のエネルギーを体内に蓄積し、NADP⁺をNADPHに変換して物質を還元する能力を体の中に生み出します。口から摂取したでんぷんや砂糖を加水分解してブドウ糖とし、筋肉や脳など人間の各部に移送し、その移送先でATPに変えて活力にし、NADPHを生成して体内に起こる各種の化学反応の進行を助けています。また、人間の身体を構成している細胞はリン脂質が集まってできた細胞膜と多くの蛋白質でできています。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。

身体の水分が不足すると渇きを感じて本能的に水を飲むように行動します。しかし、生命を維持するための活力となるブドウ糖や身体を作り上げている蛋白質や脂肪を単独で摂取することができませんから、体内のブドウ糖や脂肪や蛋白質の不足が起こりかねません。さらに、人間の体液は海水と極めて近い濃度の食塩をはじめとする各種のミネラル類を含んでいますから、尿や汗として体液を排泄すれば当然食塩などの各種のミネラル類が不足してきます。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、蛋白質を食べたくるように食欲を促します。

逆に人間にとって不要の物質や害毒として働く物質は食欲を減退させ排泄を促すように味覚や嗅覚や視覚が刺激して本能的に排除されるように働きます。腐敗して蛋白質は分解し毒性の物質を生成しますが、同時に二酸化炭素の脱離を伴ってアミン類が副生しますから、アミン類の特徴的な性質となる臭みや苦味を感知すると食欲を減退させます。また、糖類が腐敗すると二酸化炭素を発生しながらエタノールに変化し、酢酸やクエン酸に分解してゆきますから、酸味の強い味になります。そのため、人間は本能的には酸味の強い食

物を嫌います。さらに毒性の物質は紫色や赤色などの色をしていることが比較的多いため、どぎつい色をした食品を人間は敬遠します。例えば、夏の盛りに高原に良く見かけられる、真っ白い柄に鮮やかなピンク色の笠の付いた茸は油いためなどをすれば食べることができますが、どぎつい色合いのためか毒紅茸（ドクベニタケ）と呼ばれて山菜取りの人々に見向きもされません。

八百屋の店先に並ぶ野菜や果物は野生の草や木の実を耕した畑に植え、肥料を与えて生産量を向上させ、食べ易く改良してきたものでしたが、ビニールハウスなど温室の技術の進歩により大いに様変わりしてきました。夏野菜のトマトやきゅうり、冬野菜のほうれん草や大根や白菜は店先を年中彩っています。さらに、山奥に出かけて苦勞して採っていた山菜のタラの芽や露のとうやコゴミやウドを街中で買うことができますし、幻といわれた舞茸やシメジ茸まで何時でも口にすることが出来ます。しかし、工場で栽培した舞茸に比べて山の中で栽培した舞茸は10倍の値が付きますし、野生の舞茸は100倍でも容易に買うことができないという話を秋の東北地方を旅行したときに聞きました。太陽からの光がブドウ糖の光合成など重要な反応のエネルギーの源ですが、温室に使われるビニールシートやガラスは紫外線や波長の短い可視光線をかなり吸収しますから、植物の成長に大きな影響を与えます。太陽の光を全く受けずに成長した野菜や果物は葉緑素も持たない白色のもやしになってしまいます。充分には太陽の光を受けていませんから、温室育ちの野菜や果物に含まれる成分は、自然の環境で育成した旬の野菜や果物の成分を充分には含んでいません。温室育ちのトマトやきゅうりは味も香りも栄養も本来のトマトやきゅうりとは異なるものと思われまます。

古代から猪を飼い慣らしているうちに、何時の間にやら猪とは似ても似つかない豚に改良されてきました。飼育が簡単で成長が早く、美味しい脂の多く付いていて柔らかく、臭みの少ない肉質の豚を完成させてきました。あまり飛ばない雉や山鳥は永年にわたり飼育して、全く飛ぶことのできない鶏に改良され、一日に1個の割りで卵を産むようになりました。近年では養鶏場と呼ばれる工場の中で、食事の時間の回数を増やし、人工的に夜と昼の時間を短縮して、鶏の生活の周期を極端に短縮し、成長と産卵の回数を増しています。著者がカナダの北部地方を旅行した折に白色の黄身の卵を食べる経験をしましたが、これは卵の成分も餌に依存することを意味しています。工場で飼育された鶏は脂が少なく味の淡い肉質のように思います。神から命をもらった雉や山鳥が人間の都合で、生活の周期まで変えられてただただ成長させられ、産卵させられて一生を終わらされています。食べるためとはいえ人間は残酷です。

古くは釣りや網やモリや梁などの道具を使って魚を漁っていましたが、鯉や鮒を手始めに鱒や鮎や鰻などの淡水魚を養殖するようになりました。また、牡蠣や真珠に始まった海水中の養殖は鮭や鯛やはまちや帆立貝や海老に成功例を増やしてゆき、現在では回遊魚のマグロまで養殖し牧畜業のように魚を家畜化しています。マグロが赤身よりもトロの方が好まれることから、脂の多い餌を沢山与えてトロの部分の多い脂っこいマグロを飼育して

います。

このように身体の活力や構成素材となる物質の不足を補うために、本能的に味覚や嗅覚や視覚が脳を刺激して、美味しく食物を食べられるように食欲を増進します。食物の供給が遅れて空腹になったときには、本能が目覚めて味覚や嗅覚や視覚が鋭敏になり、食物を美味しく食べることができます。しかし、近年の飽食の時代には、活力や構成素材となる物質の不足することがほとんどなくなりましたが、食欲を増進するために味覚や嗅覚や視覚が食物を美味しくする本能は人間に残っています。酸化や重合の反応が起こっていない不飽和脂肪酸を含む新鮮な魚、アミノ酸を多く含む牛や豚の肉、容易にブドウ糖に分解し易いでんぷんを含むお米が美味しい食べ物として好まれます。

そのためには長時間熟成させて食肉の中にアミノ酸を増加させています。また、麹菌や酵母などの微生物の助けを借りて、食物中のでんぷんや蛋白質を加水分解し、酸化分解をして旨味成分や甘味成分やエタノールを増加させます。さらに、煮たり焼いたりする料理法により、旨味成分や甘味成分を増加させ、砂糖や塩を加えて調味します。醤油や味噌などにより旨味成分のアミノ酸を加えることで東洋の食文化を豊かにしてきましたが、近年になって化学的に合成したアミノ酸やヌクレオチド類を化学調味料として加えて、旨味を増すようになりました。このようにして、益々味覚や嗅覚や視覚から脳を刺激して、美味しく食物を食べられるように食欲を増進しています。結果として、多くの人が栄養過剰になり、肥満になりますから、身体の各部に負担がかかり成人病を引き起こす原因になっています。

種々の食材の従来 of 処理法や料理法では、味覚成分に対する栄養成分の割合が高いため、飽食の時代にあつては栄養過剰になり易くなっています。アミノ酸やブドウ糖などの味覚成分と蛋白質やでんぷんなどの栄養成分との間の関係を化学的に理解することにより、身体に適した量の栄養を美味しく食べることのできる料理の仕方も工夫することが出来るようになると思われます。食材を化学することは食生活を豊かにするばかりでなく、健康な生活をもたらすものと思われます。

索引

1	
1 重膜.....	21
2	
2 重結合.....	9
2 重膜.....	21
2 糖類.....	58
2 量化.....	46, 54
3	
3 重結合.....	9
A	
ADP17, 45, 47, 49, 50, 51, 59, 69, 77, 103, 115	
ATP.....	19, 49, 50, 51, 59, 115
D	
DHA.....	71, 72
E	
EPA.....	71, 72
F	
FAD.....	49
FADH ₂	49
L	
LD ₅₀	112
N	
NADP ⁺	45, 103
NADPH.....	45, 47, 103
P	
pKa.....	7, 39, 40, 45

R	
R-型.....	28, 38, 55
S	
S-型.....	28, 38, 39, 42, 55
T	
trans-cis 異性化.....	109
あ	
青黴.....	35, 37
亜硝酸.....	114
アスパラギン酸.....	29, 34, 61, 81
アスパルテーム.....	60, 61
アセスルファム K.....	60, 61
アセタール.....	51, 52, 53, 55, 56, 58
アセチル補酵素 A.....	49, 69, 70
アゾ化合物.....	113
圧力.....	8
油滴.....	9, 20
油焼け.....	72, 74
アミノ酸.....	19, 20
アミノ酸醬油.....	29
アミノ酸度.....	80, 82
アミノ酸分析計.....	31
アミラーゼ.....	58, 59, 61
アミロース.....	57, 58, 59
アミロペクチン.....	57
アミン15, 16, 19, 20, 27, 28, 32, 38, 39, 42, 51, 67, 79, 91, 93, 115	
アラキドン酸.....	64
アラニン 15, 18, 25, 26, 28, 30, 34, 37, 61, 79, 81	
アルギニン.....	18, 25, 34, 81, 88

アルコール4, 10, 19, 20, 23, 44, 45, 51, 53,
58, 62, 63, 64, 67, 71, 75, 77, 78, 79, 80,
81, 82, 83, 85, 87, 88, 93, 94
アルコキシ基..... 46
アルドール..... 47
アルドール反応..... 46, 54, 69
アルブミン..... 42
アレルギー性..... 112
アントシアニン類..... 104, 105, 108
アンモニア..... 6, 19
アンモニウム..... 10, 19
アンモニウム塩..... 19

い

硫黄..... 11
イオン..... 7, 9, 10, 19, 20, 39, 75
イオン結合..... 10
イオン性..... 10, 19, 23, 51, 52, 54, 62
イソロイシン..... 26
イミダゾール..... 29
陰イオン..... 10
インジゴ..... 112, 113
インスリン..... 59, 60

う

運動エネルギー..... 4, 33, 77

え

エステル 19, 21, 23, 30, 36, 49, 61, 62, 63,
64, 67, 69, 84, 85, 86, 93, 94, 95, 96, 100,
103
エタノール... 13, 18, 45, 46, 53, 63, 67, 75,
76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86,
87, 88, 90, 92, 115, 116
エノール..... 54, 55
塩化ナトリウム..... 14, 15
塩基性9, 11, 15, 19, 28, 46, 58, 62, 69, 105,

108

塩基性アミノ酸..... 39, 40, 41
エンジオール..... 54, 55
塩素ラジカル..... 13
エントロピー..... 7, 8, 9, 10, 14, 23, 75

お

オキザロ酢酸..... 49
オゾン..... 13
オゾン層..... 13
オレイン酸..... 23, 63, 64, 67, 70

か

解糖..... 49, 51, 55, 58, 59, 69, 70, 100, 115
界面活性剤..... 21, 22, 23, 30, 36
解離.. 7, 9, 10, 15, 36, 39, 45, 46, 54, 69, 75
化学エネルギー..... 44
拡散..... 13
過酸化物..... 72
可視光線..... 45, 106, 109
加水分解.. 4, 25, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 35,
36, 39, 51, 52, 58, 59, 61, 62, 63, 69, 70,
73, 115, 116
ガスクロマトグラフィー..... 70, 91
カゼイン..... 21, 22, 30
果糖..... 18, 52, 55, 57, 58, 59, 61, 82
ガドレン酸..... 64
ガラクトース..... 21, 57, 61
カルボキシル基..... 45
カルボン酸4, 15, 16, 19, 20, 27, 28, 32, 38,
42, 45, 46, 47, 53, 54, 62, 63, 67, 69, 72,
77, 80, 84, 85, 86, 87
カロチン..... 102, 103, 104, 105, 108, 111
還元..... 13, 44, 45, 47, 48, 103
還元反応..... 4, 77
官能基..... 61, 65, 66, 67

き

気化熱.....	7
キサnten.....	113
キシリトール.....	60, 61
気体の溶解度.....	8, 9
キモトリプシン.....	28, 29, 30, 31, 39, 63
吸収..31, 32, 44, 45, 48, 51, 58, 59, 62, 63,	
77, 103, 106, 107, 108, 109, 110, 111,	
113	
共鳴.....	45, 46, 54, 55, 106, 107, 108, 110
共有結合.....	45
金属イオン.....	20

く

クエン酸 15, 18, 23, 36, 49, 51, 59, 84, 85,	
115	
クエン酸サイクル.....	49
グリコシド結合.....	56, 57, 58, 59
グリシン ..8, 15, 18, 25, 28, 30, 31, 34, 38,	
79, 81	
グリセルアルデヒド.....	47
クルクミン.....	104
グルコシダーゼ.....	58
グルコピラノース.....	52, 53
グルコフラノース.....	53
グルタミン酸.....	3, 17, 18, 25, 34, 81, 88
グルテン.....	88, 89, 90
クロセチン.....	103, 104, 108
クロロホルム.....	13

け

けい素.....	20
ケトーエノール互変異性.....	54, 55
ゲラニオール.....	97, 98, 101
ゲラニルピロりん酸.....	100, 101
ゲル化.....	58
けん化価.....	68, 70

こ

光合成.....	47
麹菌.....	33, 34, 35, 37, 78, 80, 88, 116
合成着色剤.....	113
硬度.....	12
酵母..34, 35, 76, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 85,	
87, 88, 89, 90, 116	
コラーゲン.....	26, 31
コルチゾン.....	103
コレステロール.....	62, 100, 103
混成酒.....	76, 85, 87

さ

酢酸..13, 15, 18, 22, 23, 36, 45, 49, 51, 64,	
65, 69, 77, 78, 79, 84, 85, 86, 87, 88, 92,	
93, 95, 97, 98, 100, 115	
さしすせそ.....	14, 60, 88, 91
サッカリン.....	60, 61
殺菌剤.....	13
砂糖..3, 5, 8, 14, 18, 22, 36, 56, 57, 58, 59,	
60, 61, 75, 82, 84, 86, 90, 115, 116	
酸化.....	11, 13, 44, 45, 47, 48, 103
酸化反応.....	4, 13, 45, 47, 49, 74, 77
酸性..3, 7, 9, 11, 12, 15, 19, 28, 29, 30, 36,	
39, 45, 46, 54, 61, 69, 84, 85, 105, 108	
酸性アミノ酸.....	39, 40, 41
酸性雨.....	11
酸性度.....	45
酸素.....	6, 10, 13, 15, 19, 44, 45, 47, 103
残留塩素.....	12

し

ジアゾニウムイオン.....	114
紫外線.....	45, 106, 109
σ 結合.....	105, 106, 109, 110
脂質...4, 21, 22, 23, 25, 44, 62, 63, 91, 115	
シスチン.....	34, 38, 39, 41, 42, 81

システイン..... 38
 ジスルフィド結合..... 38, 39, 41, 42
 シベトン..... 93
 脂肪酸23, 37, 62, 63, 64, 65, 67, 68, 69, 70,
 71, 72, 73, 74, 93, 94, 100, 103, 116
 ジメチルアリルピロリン酸.. 100, 101, 102
 自由エネルギー..... 4, 33, 45, 46, 77
 酒石酸..... 18, 90
 消化酵素..... 29, 30, 31
 醸造酒..... 76, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 88
 蒸留酒..... 76, 83, 84, 85, 86, 87
 食塩...4, 10, 15, 18, 20, 29, 34, 35, 75, 89,
 115
 女性ホルモン..... 103
 銀鏡反応..... 53
 人工甘味料..... 59, 60, 61

す

水銀..... 12
 水酸基14, 15, 19, 30, 36, 45, 52, 53, 54, 55,
 56, 57, 58, 61, 62, 64, 67, 69, 75, 85
 水質基準..... 12
 水素結合 7, 8, 9, 10, 14, 15, 19, 20, 23, 24,
 39, 41, 42, 52, 62, 75, 85
 水素陽イオン..... 7
 水溶性..... 19
 スカトール..... 93
 スクラロース..... 60, 61
 スクワレン..... 102
 ステアリン酸..... 18, 63, 64, 67, 79

せ

正4面体..... 27
 正電荷..... 7, 10, 15
 セスキテルペン類..... 94, 100, 101, 103
 石鹼..... 3, 62, 105
 セファロスポリン..... 37

セリン18, 22, 23, 29, 30, 34, 36, 53, 62, 63,
 64, 67, 79, 81

セルロース..... 55, 56, 58, 59
 染色体異常..... 112, 114

た

ターピネオール..... 96, 98, 101
 多重結合.....9
 脱水反応..... 49, 56, 69
 脱炭酸反応..... 49, 51, 100
 多糖類.....58
 多量体..... 56, 57, 58
 炭化水素4, 9, 20, 21, 23, 62, 63, 66, 67, 75,
 77, 85, 96, 101
 炭酸カルシウム.....11
 炭酸水素カルシウム.....11, 18
 胆汁酸..... 103
 炭水化物..... 25, 78
 男性ホルモン..... 103
 単体塩素..... 12, 13
 単糖類..... 55, 56, 58, 59
 蛋白質.....4

ち

致死量.....83, 112
 窒素.....19

て

鉄.....12
 添加物..... 112, 114
 電気エネルギー..... 3, 4, 33, 44, 77
 電気分解.....13
 電子.....19
 でんぷん..5, 14, 15, 16, 25, 33, 34, 35, 36,
 44, 45, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 62, 76, 77,
 78, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 87, 88, 89, 90,
 91, 115, 116

と	
銅	12
糖化.....	33, 83, 85, 88
糖質.....	21, 25, 44, 56, 58, 59, 60, 61, 62
等電点	22
糖尿病	60, 61
糖類..	14, 15, 19, 25, 33, 34, 36, 44, 45, 52, 55, 56, 57, 58, 59, 62, 64, 69, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 87, 88, 91, 115
トリテルペン類	102
トリフェニルメタン	113
な	
納豆菌	35, 37
に	
二酸化硫黄.....	11
二酸化炭素.....	4, 9, 10, 44, 47, 48, 77
乳化.....	21, 22, 23, 24, 30, 36, 63
乳酸.....	15, 18, 34, 35, 36, 49, 59, 80
乳酸菌	34, 35, 36
乳糖.....	18, 21, 57, 58
ニンヒドリン	31
ぬ	
ヌクレオチド	5, 17, 19, 116
ね	
熱エネルギー	3, 4, 33, 44, 77
熱効率	50
燃焼.....	4, 77
燃焼熱	78
は	
π 結合	105, 106, 107, 108, 109, 110
麦芽糖	81, 82
薄荷脳.....	62, 85
発がん性	112, 114

発光.....	106, 109
発色剤.....	113, 114
バリリン	26, 34, 81
パルミチン酸.....	63, 64
ハロメタン.....	13
ハロメタン類.....	109
反応熱.....	4, 77, 87

ひ

光エネルギー	3, 4, 33, 44, 45, 48, 77
光化学オキシダント	13
非局在化	108, 113
ヒスタミン.....	15
ヒスチジン.....	15, 16, 29, 30, 34, 81
ビタミンA.....	18, 21, 109, 111, 114
必須アミノ酸	25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 35, 38, 39, 41, 42

ヒドロキシプロリン	31
ピリジン	92
ピルピン酸.....	49
ピロリジン.....	93

ふ

ファルネシルピロりん酸.....	101, 102
フェーリング液	53
フェニルアラニン.....	15, 61
フォスファチジルコリン	23
付加.....	46, 49, 51, 52, 53, 54, 71, 72
沸点.....	6
負電荷	10, 15
ブドウ糖	4, 5, 8, 14, 18, 21, 33, 34, 44, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 67, 70, 78, 79, 82, 88, 100, 115, 116
不飽和脂肪酸	70, 71, 72, 74
フラスコ	21
フレッシュチーズ.....	36

プロリン 31, 34, 81, 88
分子量..... 6, 8

へ

平衡反応 46
β-ラクタム..... 37
ペーパークロマトグラフィー法..... 31
ペニシリン G..... 37
ペプチダーゼ 31, 32, 33, 73
ペプチド形成反応..... 51, 52
ペプチド結合27, 28, 30, 32, 38, 39, 41, 42,
51, 61
ヘモグロビン 77, 103
変異原性 114
変性..... 41, 42, 73, 74
ベンゼン 9

ほ

芳香族化合物 86, 93, 94, 100
飽和脂肪酸..... 64, 70, 71, 72, 73, 74
補色..... 45, 108
ポリペプチド 27, 38
ボルネオール 97, 98, 101
ホルモール法..... 80

ま

膜 20, 21, 24
マグネシウム 10, 16, 41
マンノース..... 55

む

ムソコン 93

め

命名法 65, 67, 71
メチオニン..... 18, 25, 33, 34, 73, 81
メチルアミン 15
メバロン酸..... 100

メルカプト基.....38

も

モノテルペン類84, 85, 86, 93, 94, 100, 101,
103

ゆ

融解熱.....7
有機化合物..... 6, 78
融点.....6
歪みエネルギー44
ユビキノン.....77

よ

陽イオン 7, 9, 10, 39, 75
ヨウ素価 68, 71, 73, 74
溶媒.....7
葉緑素45

ら

酪酸.37, 63, 64, 65, 69, 86, 92, 93, 95, 100

り

リコピン 103, 104, 108
リノール酸..... 23, 63, 64, 72, 74
リボース 18, 19
リボフラビン77
硫酸.....11
りん..... 19, 20, 21
りん酸 19, 23, 30, 36, 49, 50, 63, 100, 101,
102, 115
リン脂質4, 63, 115
りん蛋白質.....36

れ

励起状態 106, 109, 110
レシチン 23, 42
レチナール..... 110, 111

ろ

ロイシン 15, 26, 34, 81, 88

ロドプシン 110, 111