

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。

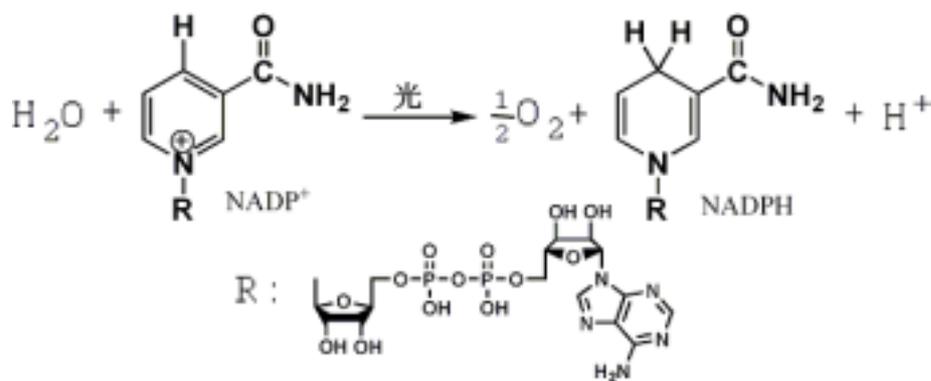


図 4 - 1 太陽光による水の酸化反応

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。

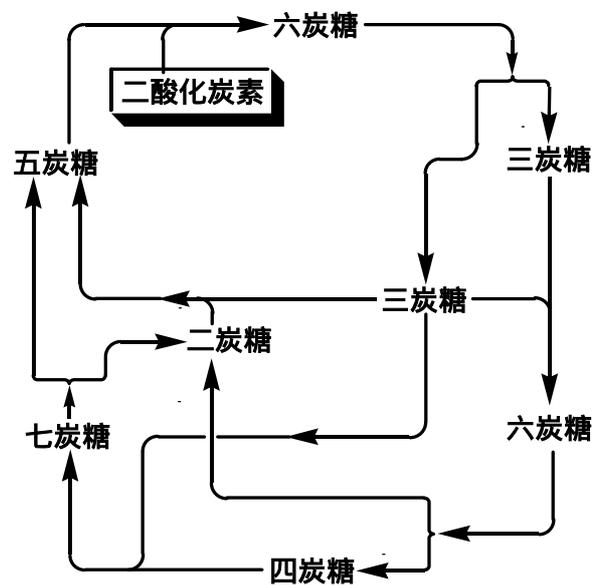


図 4 - 4 光合成反応の複雑な反応過程

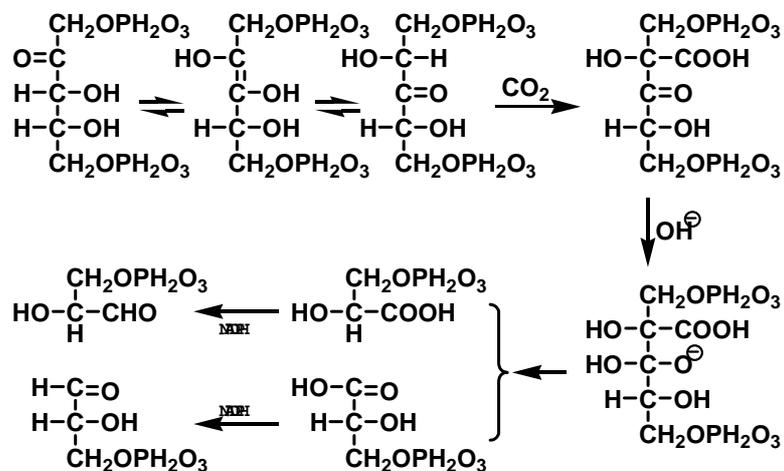


図 4 - 5 光合成反応の一部の機構

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

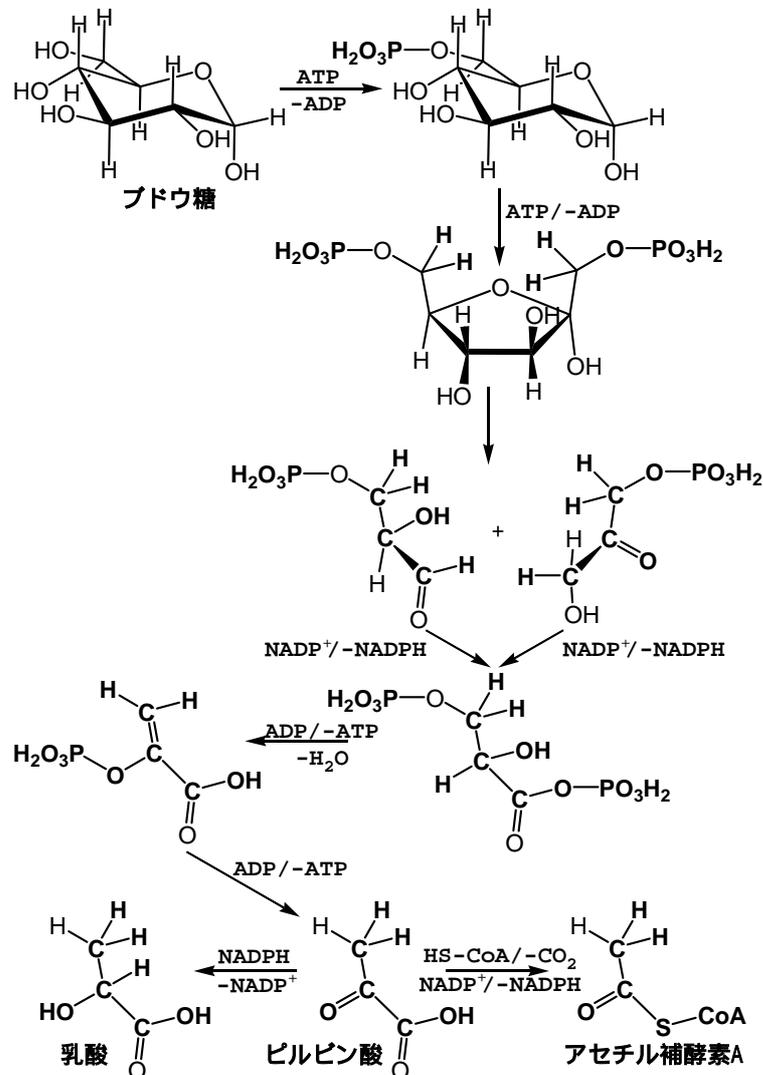


図4 - 6 解糖反応の機構

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。

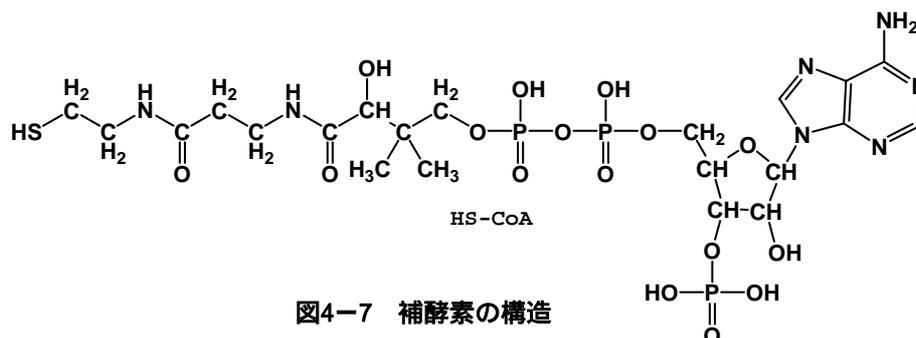


図4-7 補酵素の構造

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には発生する燃焼熱は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の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。

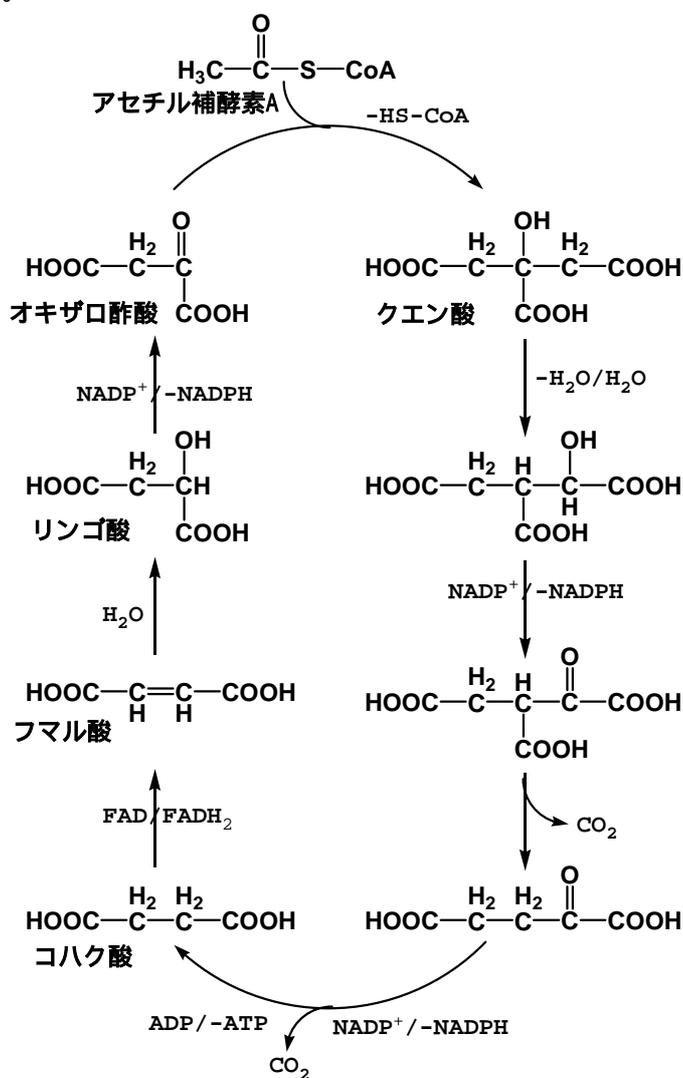


図4-8 クエン酸サイクル

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ミナ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、アセタールやアミナルと同じように、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、

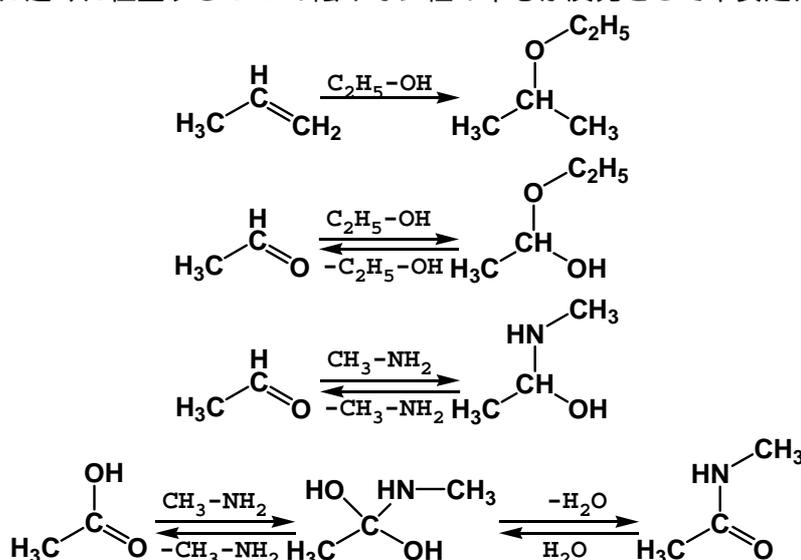


図4 - 9 C=O結合への付加脱離反応

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。

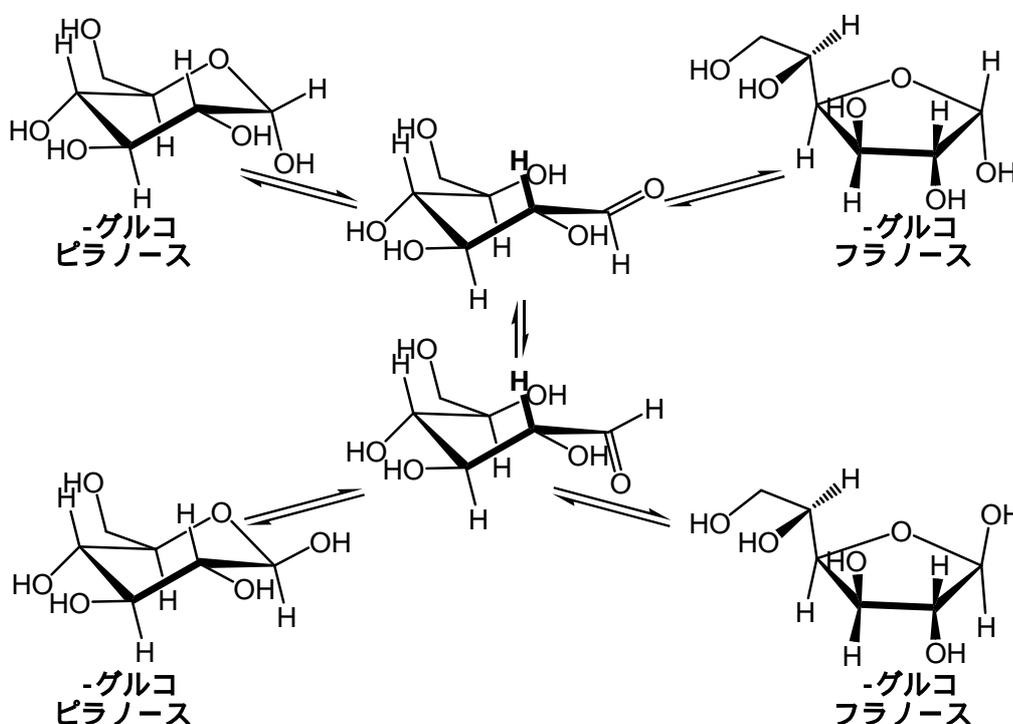


図4-10 ブドウ糖の互変異性

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。

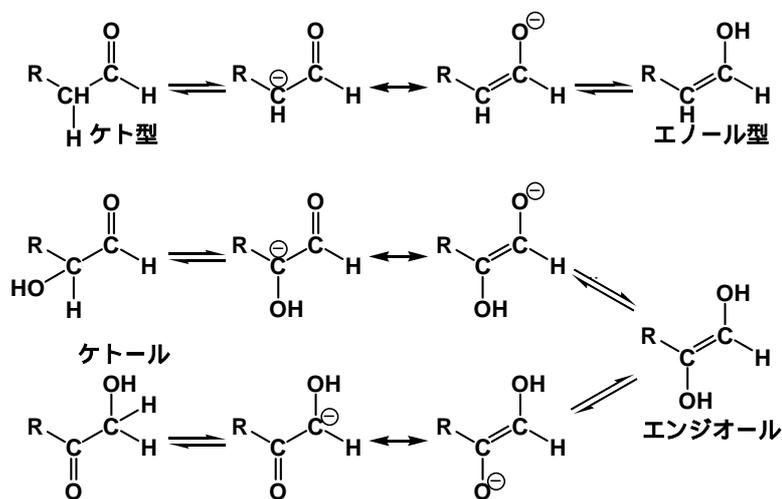


図4-11 ケト-エノール互変異性

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 - スに異性化します。

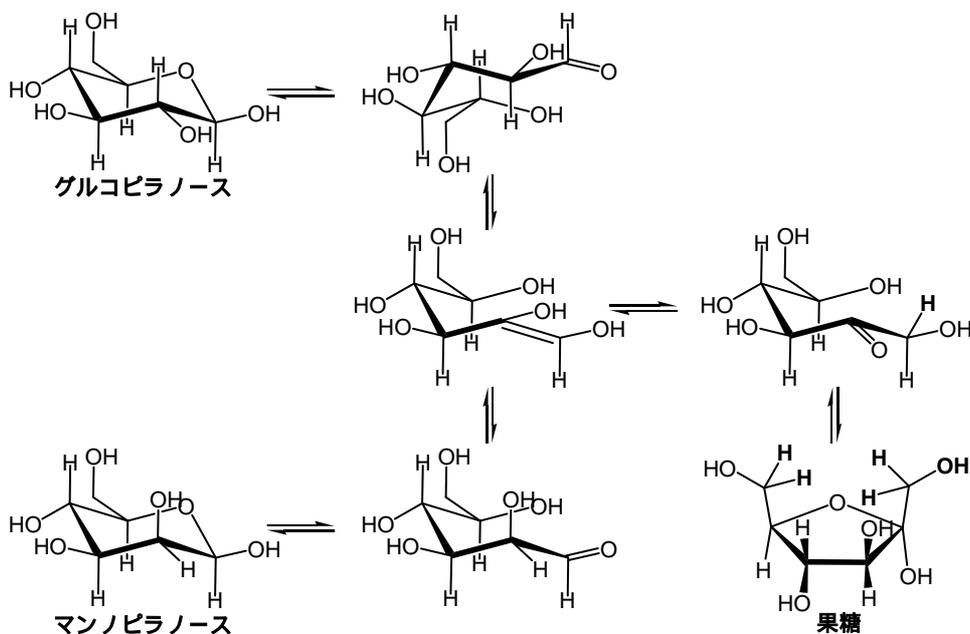


図4 - 12 ブドウ糖のケト - エノール異性

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。

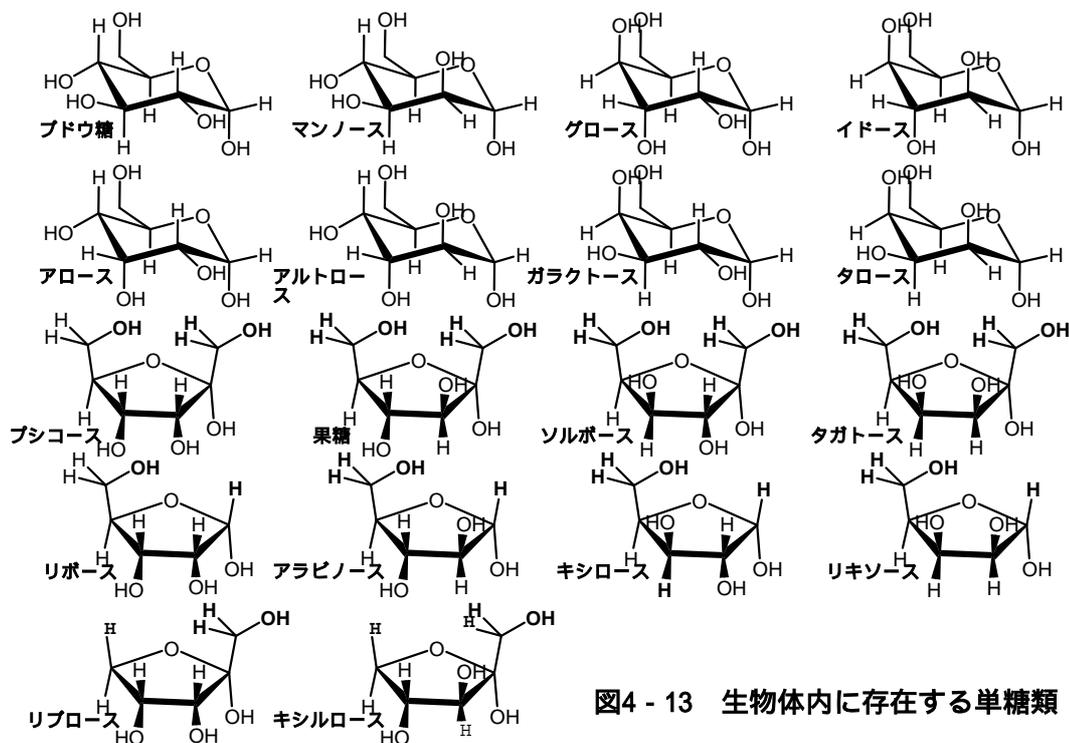


図4 - 13 生物体内に存在する単糖類

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

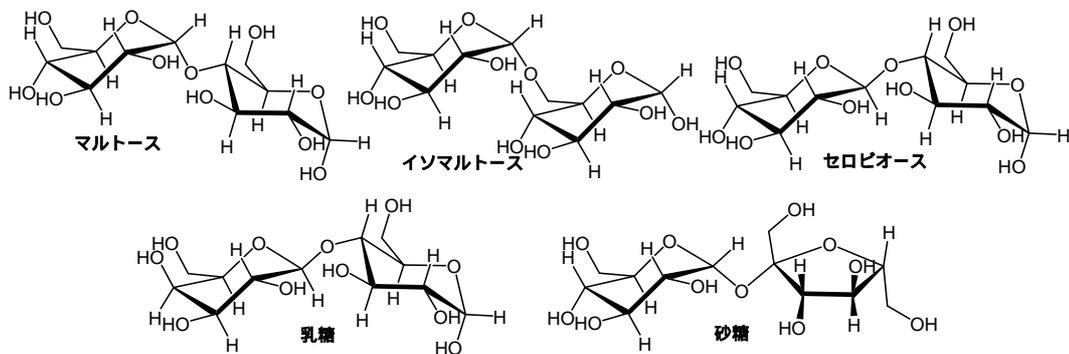


図4 - 14 2糖類の構造

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 β -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 β -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、かなり水に溶け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ム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

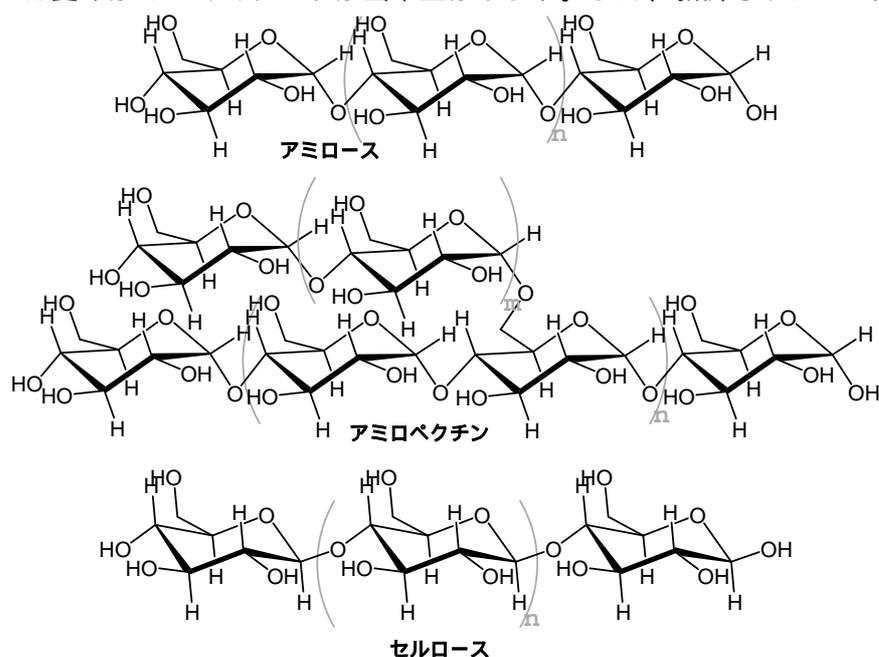


図4-15 でんぷんとセルロースの構造

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に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、β-型のグリコシド結合のみが加水分解され、α-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、グル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きますと、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

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

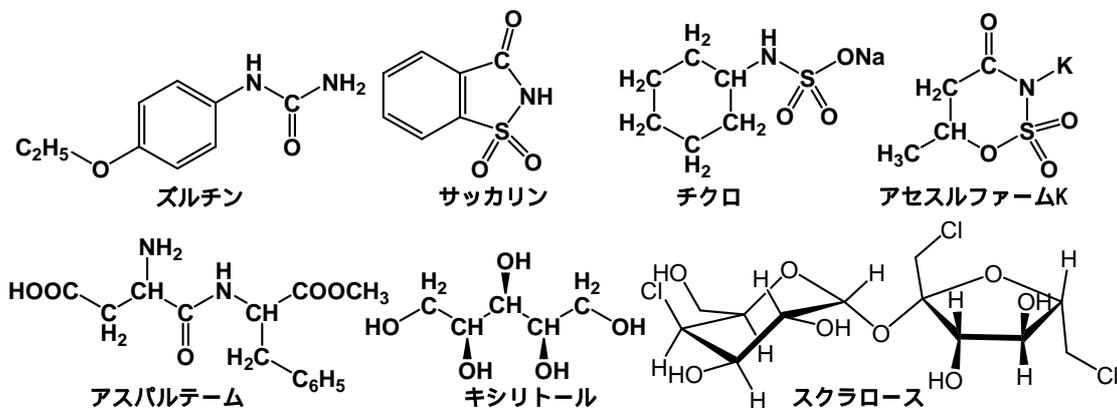


図4-17 人工甘味料の構造

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。