

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。水に溶解易い α -アミノ酸を繋ぎ合わせて水に溶解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解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に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。水に溶解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、生成物は水に溶解難くなります。

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ブ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

エステルの混合物です。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ば

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、東京都の全ての人々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まり、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が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 と呼び慣らされていたから、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	Methyloate
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が、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ッ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
鯨の魚油		140.0	192.0	20.3	78.9	0.0	0.0	0.0	0.0	7.3	0.0	17.9	20.7	30.1	23.2
鰯の魚油		185.0	191.0	22.9	77.1	0.0	0.0	0.0	0.0	20.5	0.0	26.4	21.0	18.1	14.0
ひまし油	-18.0	85.5	180.3	2.4	10.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	12.9	0.0	0.0
ココアバター	34.1	36.5	193.8	59.8	40.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	24.4	75.6	0.0	0.0
ココナッツ油	25.1	10.4	268.0	91.2	7.9	0.8	5.4	8.4	45.4	18.0	0.0	10.9	9.8	0.4	0.0
コーン油	-20.0	122.6	192.0	14.6	85.4	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4	0.0	11.7	86.9	0.0	0.0
綿実油	-1.0	105.7	194.3	27.2	72.7	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4	0.0	25.4	71.8	1.3	0.0
亜麻仁油	-24.0	178.7	190.3	9.3	90.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.3	93.0	0.5	0.0
からし油		102.0	174.0	1.3	98.7	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	0.0	0.0	45.6	0.0	51.0
オリーブ油	-6.0	81.1	189.7	9.3	89.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.9	91.3	0.1	0.0
やし油	35.0	54.2	199.1	47.0	53.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4	0.0	40.1	58.5	0.0	0.0
ピーナッツ油	3.0	93.4	192.1	13.8	82.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.3	85.1	2.4	0.0
紅花油		145.0	192.0	6.8	92.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	98.9	0.0	0.0
ごま油	-6.0	106.6	187.9	14.2	85.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.1	90.1	0.8	0.0
大豆油	-16.0	130.0	190.6	13.4	86.6	0.0	0.0	0.0	0.2	0.1	0.0	10.2	88.5	0.9	0.0
ひまわり油	-17.0	125.5	188.7	8.7	91.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.6	93.5	0.9	0.0

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 量体のアセトアセチル補酵素 A にはチオエステルのほかにケトンの炭素 = 酸素 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。

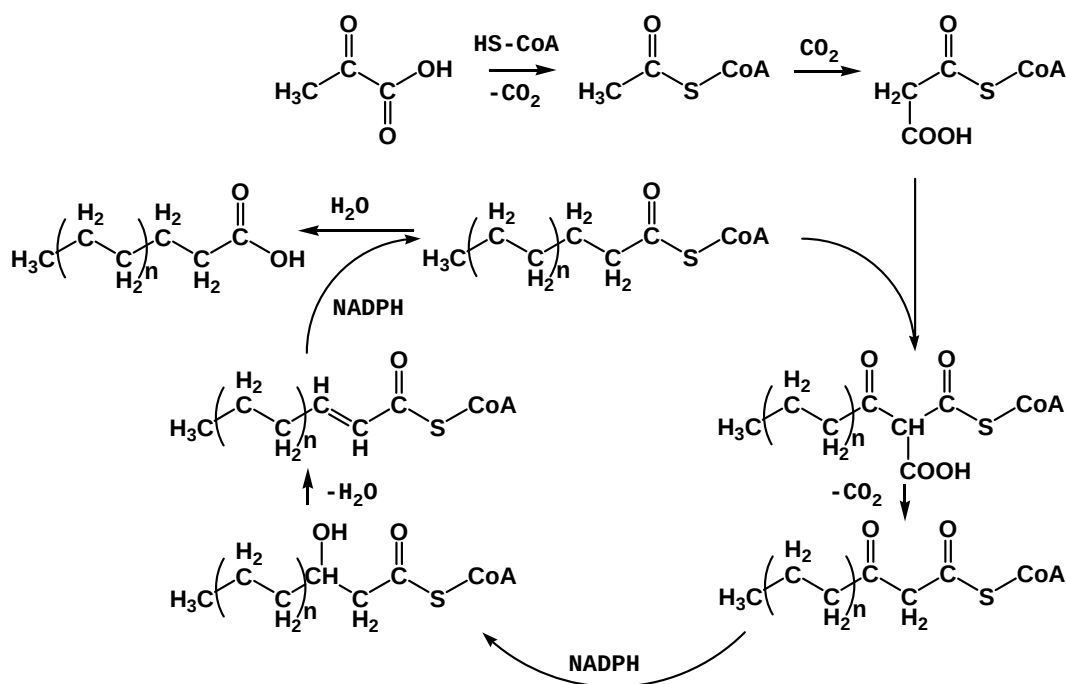


図5 - 1 脂肪酸の生合成経路

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、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になります。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。

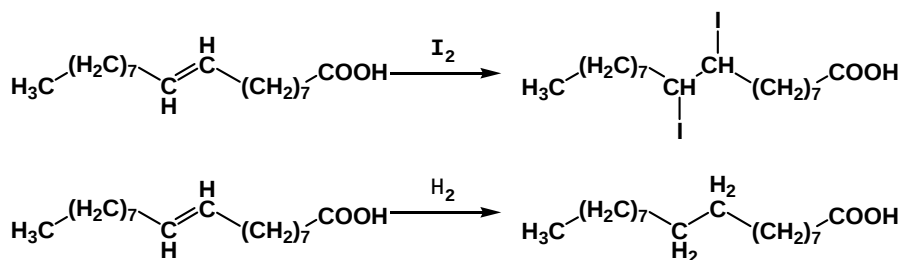
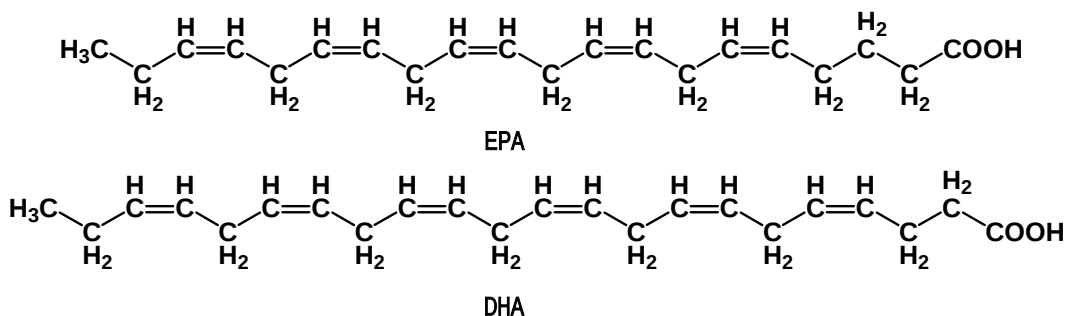


図5 - 2 オレイン酸の付加反応

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

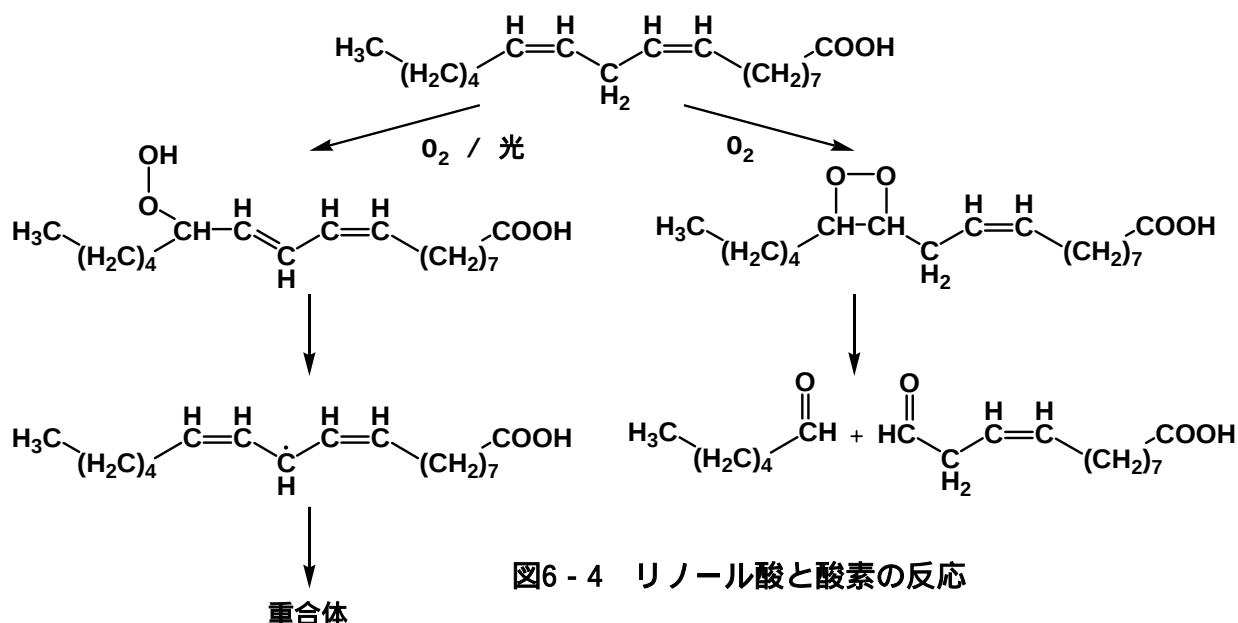
文字と数字は炭素 = 炭素 2 重結合の位置と幾何構造を示しています。舌を嚙んでしまうほどに長い名前のためあまり実用的ではありませんから、英名の頭文字をとって慣用名としています。同じように、DHA は 4Z,7Z,10Z,13Z,16Z,19Z- ドコヘキサエン酸 (4Z,7Z,10Z,13Z,16Z,19Z-Docoheptaenoic Acid) と命名されますから、頭文字をとって慣用名にしています。EPA と DHA も名前から分かるように、多くの炭素 = 炭素 2 重結合を含む炭素数がそれぞれ 20 と 22 の不飽和脂肪酸ですから、動物性油脂や植物性の油脂にはあまり含まれて折らず、魚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に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。特に鰯や鰯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に、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。鰹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、その後に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イン酸などの炭素＝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パスに塗ると、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。鰯や鰺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。鰺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。