

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に、B君は興味がありませんからすぐに通り抜けてしまいましたが、A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。

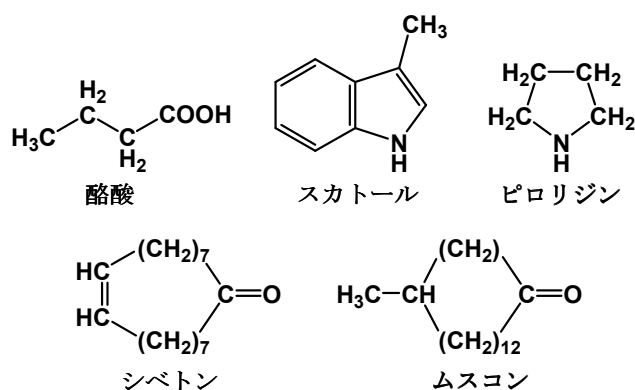


図7-1 香水の成分の構造

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、ピペロナール、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、比較的に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	$C_6H_{12}O$	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	$C_6H_{12}O$	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	$C_6H_{14}O$	158	リンゴ
鎖状アルコール	ノナジエン-1-オール	$C_9H_{16}O$		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	$C_6H_{10}O$	150	ブルーベリー、リンゴ
鎖状アルデヒド	ヘキサナール	$C_6H_{12}O$	131	リンゴ、果実全般
鎖状アルデヒド	ヘプタナール	$C_7H_{14}O$	155	アーモンド
鎖状アルデヒド	オクタナール	$C_8H_{16}O$	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	$C_9H_{14}O$		西瓜、メロン
鎖状アルデヒド	ノネナール	$C_9H_{16}O$	126/21	西瓜、メロン
鎖状アルデヒド	ノナナール	$C_9H_{18}O$	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_7H_6O	179	アーモンド、グアバ、さくらんぼ、杏、桃
芳香族アルデヒド	ベラトルアルデヒド	$C_9H_{10}O_3$	281	ゆず
鎖状ケトン	アセトイン	$C_4H_8O_2$	141	マンゴー
鎖状ケトン	ヘプタノン	$C_7H_{14}O$	152	果実全般
鎖状ケトン	メチルヘプテノン	$C_8H_{14}O$	173	果実全般
鎖状エステル	蟻酸ペンチル	$C_6H_{12}O_2$	130	プラム、リンゴ
鎖状エステル	蟻酸ヘプチル	$C_8H_{16}O_2$	177	果実全般
鎖状エステル	蟻酸オクチル	$C_9H_{18}O_2$	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	苺、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	苺、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	苺、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	苺
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、苺
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、ゲラニアー 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、ゲラニアル、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、 酢酸シンナミル
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、ゲラニアル、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	滋養強壮	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 ルイソチオシアナート、 7-メチルチオヘプチル イソチオシアナート、8-メチルチオオクチルイソ チオシアナート

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。

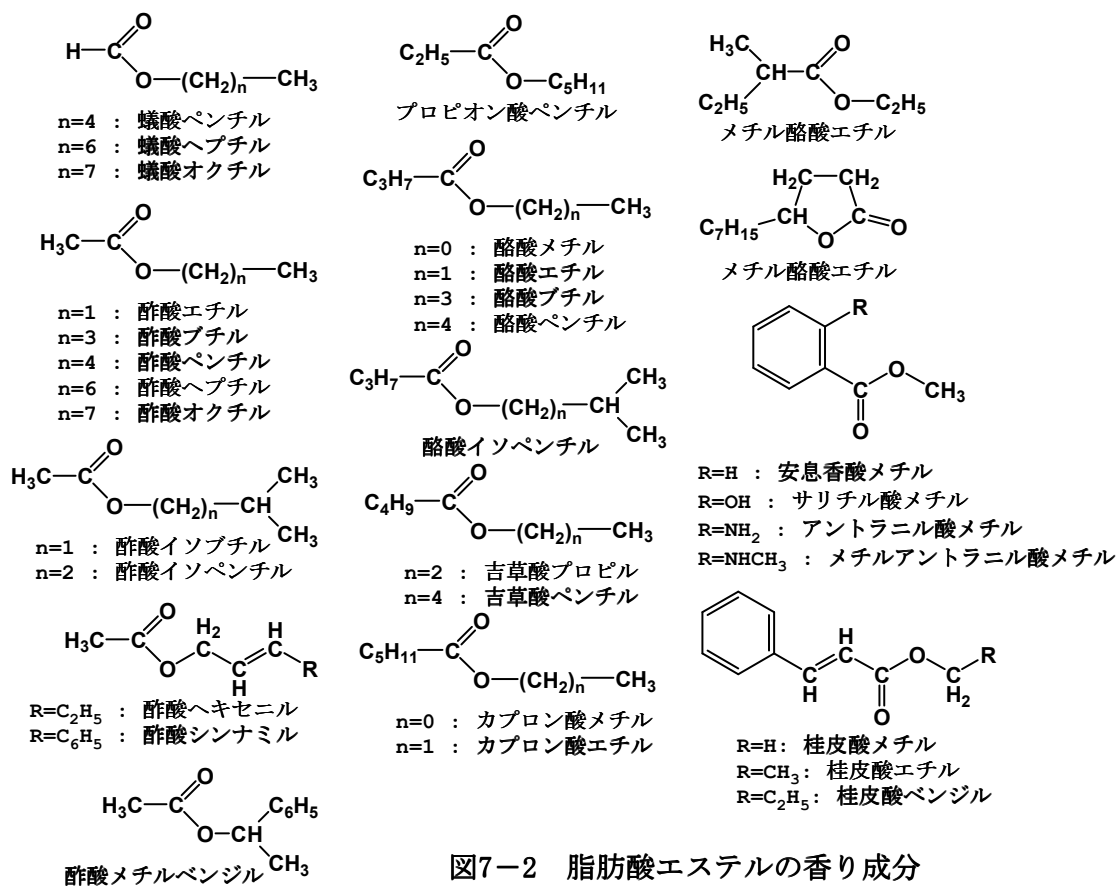


図7-2 脂肪酸エステルの香り成分

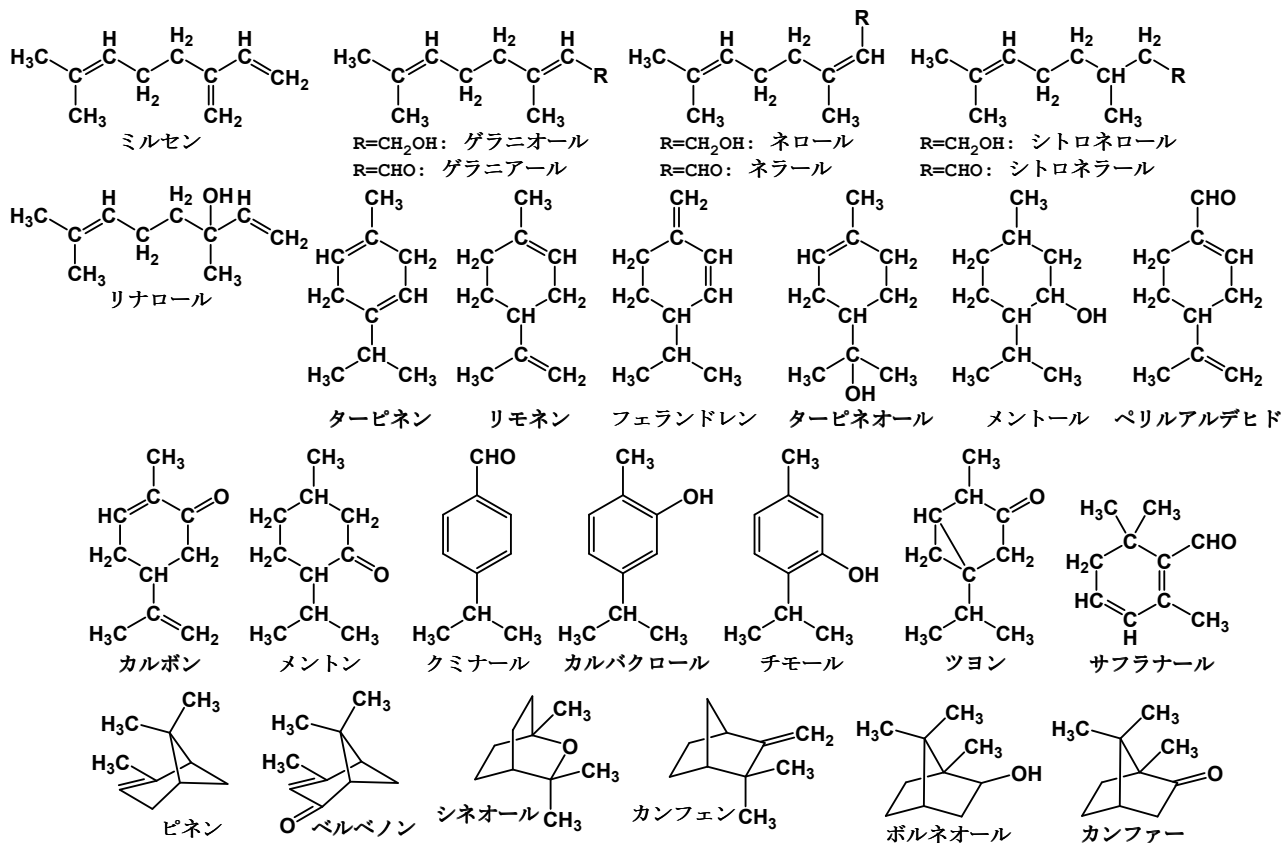


図7-3 モノテルペン類の香り成分

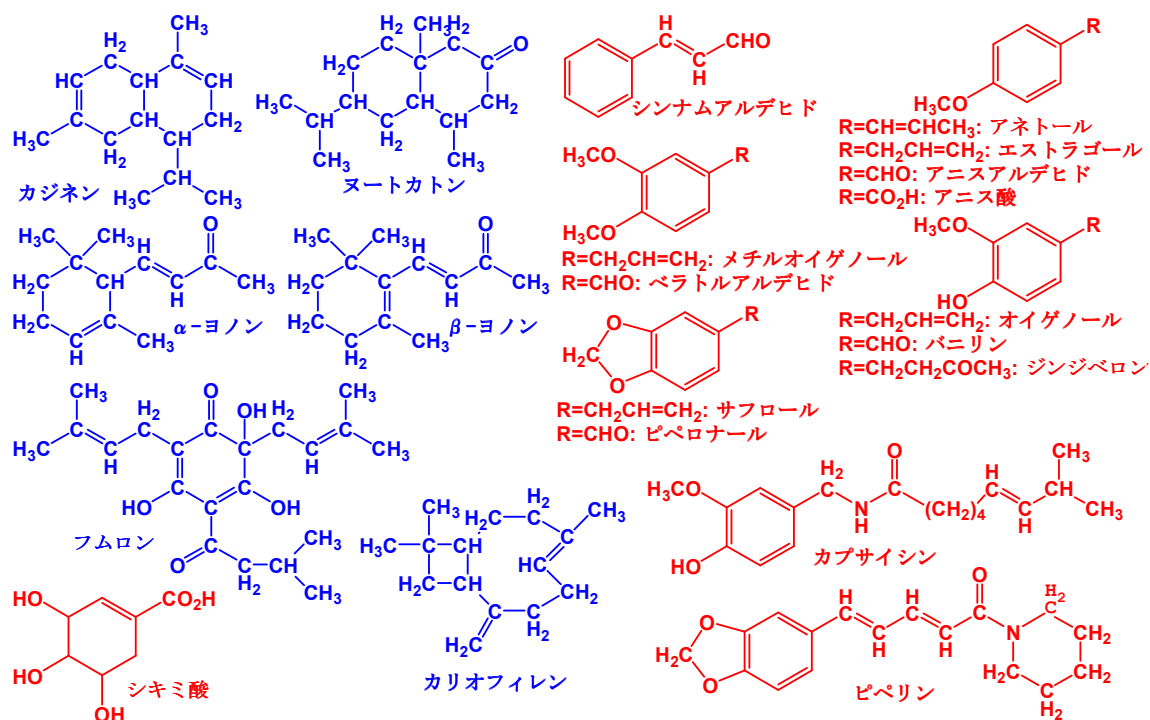


図7-4 セスキテルペン類、芳香族化合物の香り成分

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。

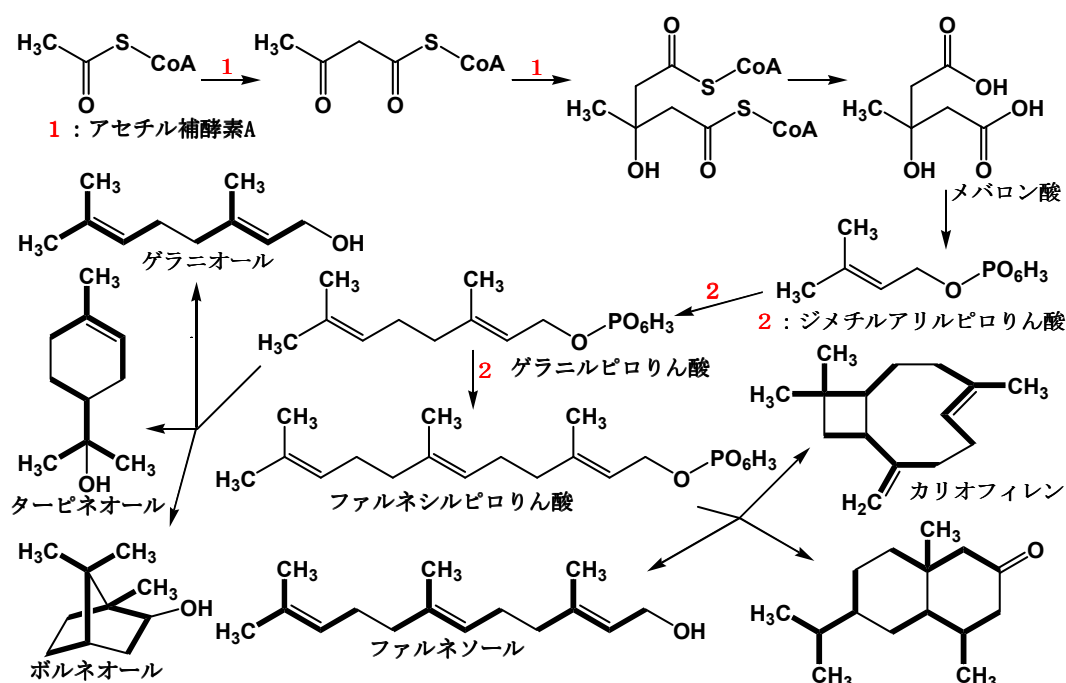


図7-5 モノテルペン類とセスキテルペン類の生合成経路

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に、炭素数 15 原子からなるファルネシルピロリン酸が生成しますが、このファルネシルピロリン酸も側鎖にメチル基を持つ炭素から炭素数 3 原子の炭素鎖を挿んで、再び側鎖にメチル基を持つ炭素が結合した構造を持っています。ファルネシルピロリン酸もまた、酸化、還元、環化、脱水などの生体内反応により、対応するセスキテルペン類に変化してゆきます。このようにジメチルアリルピロリン酸が基本単位になり、生合成されたセスキテルペン類はモノテルペン類と極めて類似した骨格を持つ炭素数 15 原子の一連の化合物群と考えられます。

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。蝋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

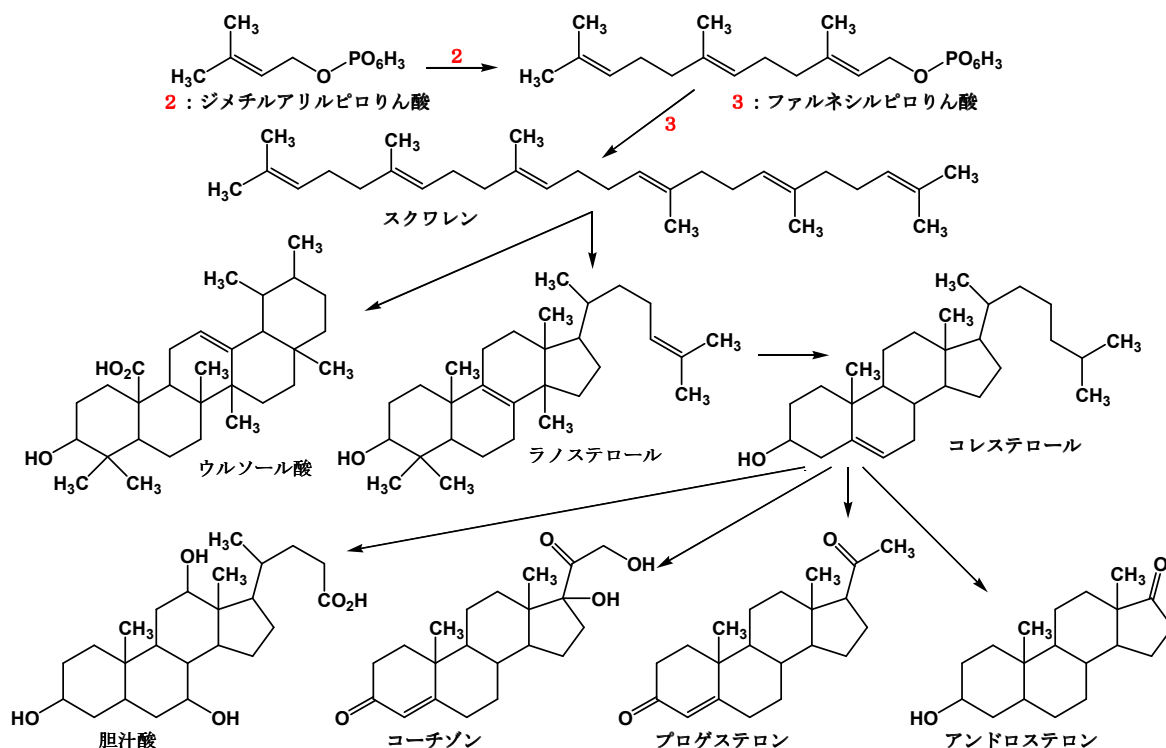


図7-6 トリテルペン類とステロイド類の生合成経路

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、 C=O 結合や C=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-ton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。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いますが、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っています。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

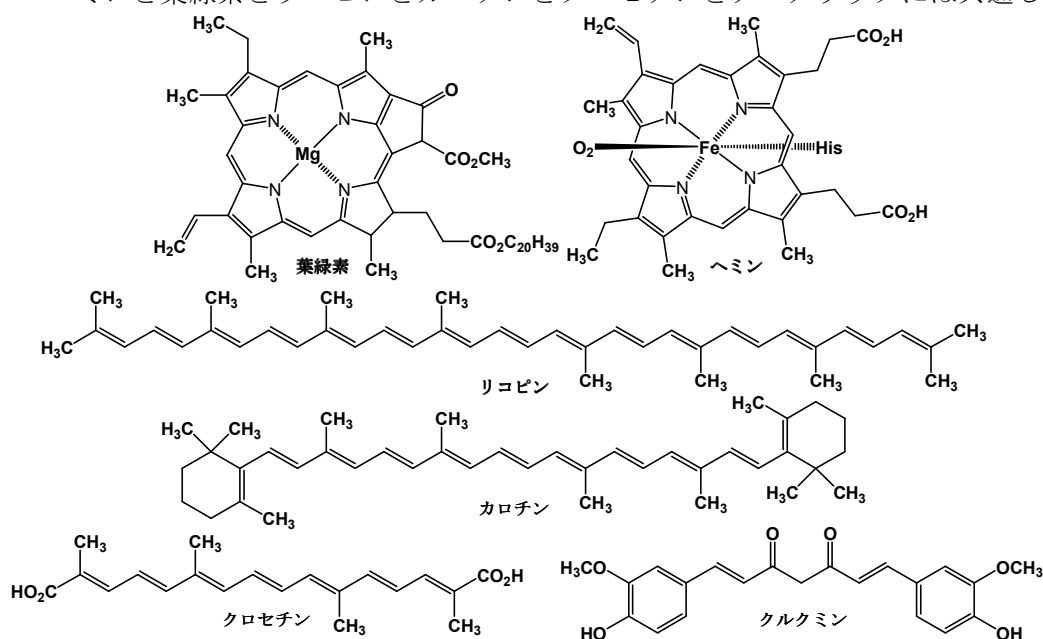


図7-7 食品中の主な有色色素の構造

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います。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す。

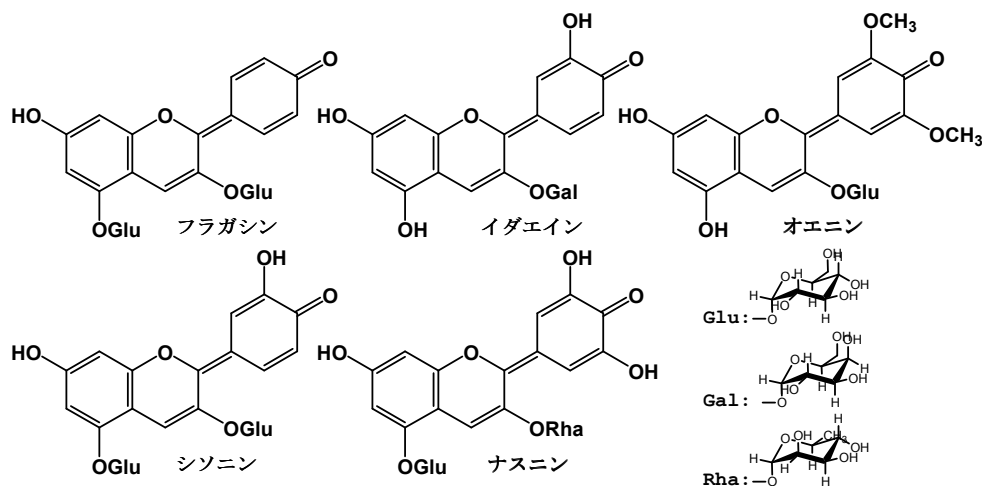


図7-8 食物中のアントシアニン色素の構造

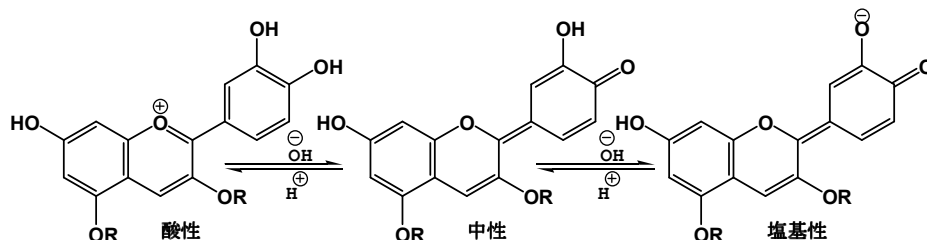


図7-9 アントシアニン類の酸・塩基による状態変化

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 個の電子のうちの 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。

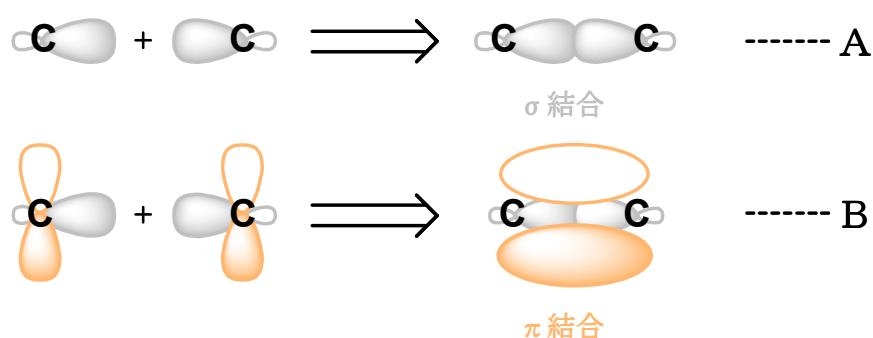


図7-10 C-C単結合とC=C2重結合

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には、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出来ます。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 83kcal/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 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 $\equiv$ N	N ₂	227	63
C $\equiv$ C	CH $\equiv$ 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

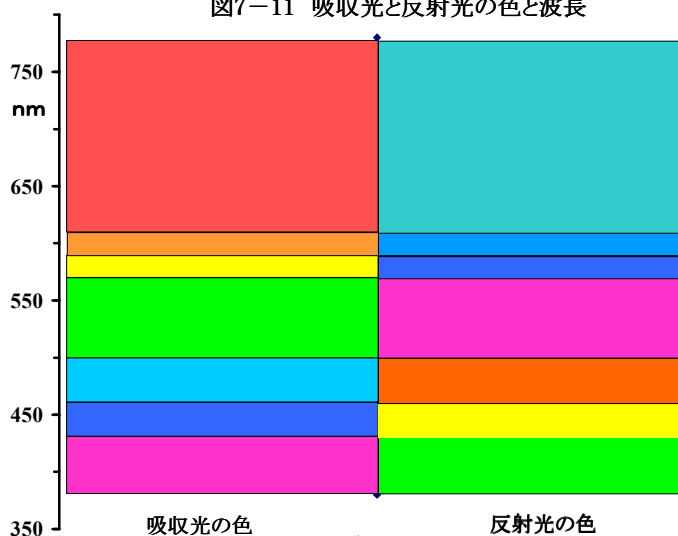
つの炭素-炭素結合上に局在化していますが、2 つの 2 重結合が隣り合っているブタジエンでは、2 本の π 結合が共鳴により 3 本の結合上に分散して安定化します。表 7-3 に示すように、ブタジエンの 2 重結合に挟まれている単結合は若干の π 結合性を持つことになり、結合エネルギーが大きくなりますが、同時に 2 重結合の π 結合性はエチレンに比較して約 8kcal/mol 小さくなると見積もられます。そのため、ブタジエンはエチレンに比較して約 30nm 長波長の光を吸収します。

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＝炭素 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 結合の拡がりが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。

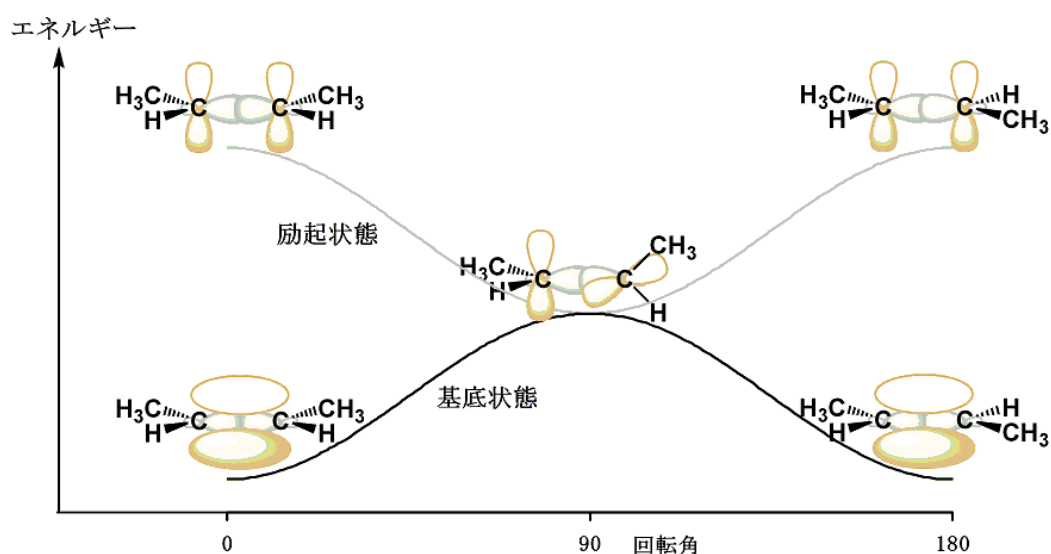


図7-12 trans-cis異性化反応

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＝炭素 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＝炭素 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。

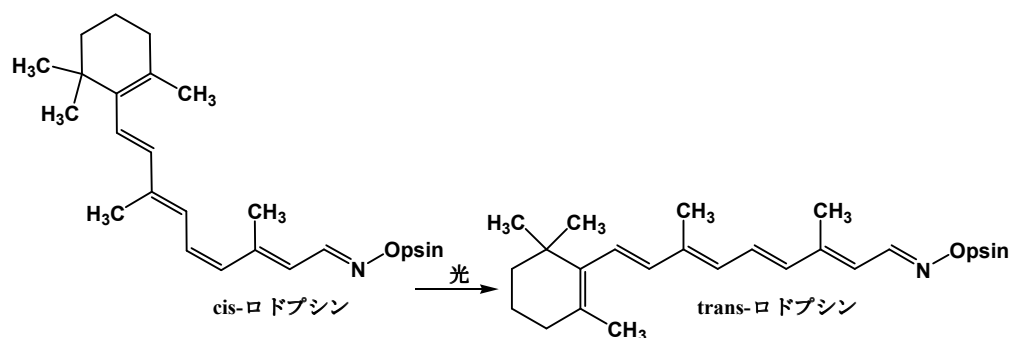


図7-13 ロドプシンの光感知反応

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nten 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

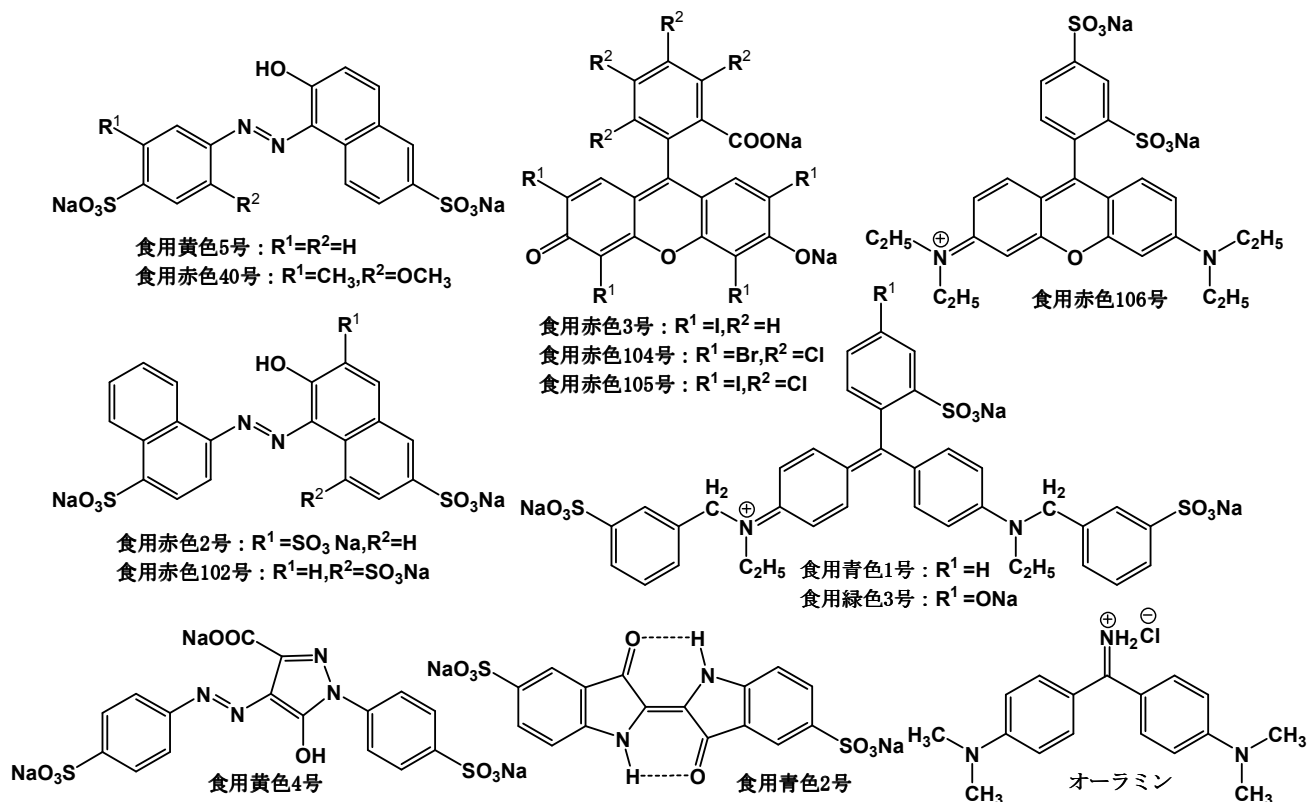


図7-14 合成着色料の構造

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 NH_2 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 $\text{N}\equiv\text{N}$ 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。

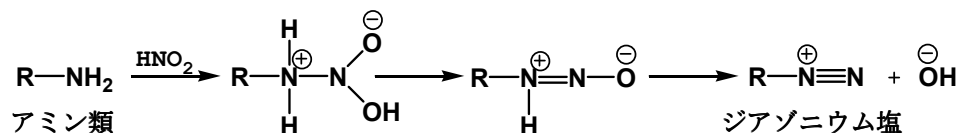


図7-15 アミン類と亜硝酸の反応

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。