

## 4. 生体内の酸化と還元

### 元素の酸化の状態を示す酸化数

第2章で見てきたように火を熾すことは人類以外の動物には真似のできない知識と技術で、人類が霊長類と自称して差別してきた文明の根幹をなすものと思われまふ。この文明の根幹となる燃焼の反応は化学的には酸化剤が還元される反応を伴い燃料が激しく酸化する反応と考えることができます。ロウソクも枯葉も角砂糖もガソリンも燃焼すると、激しく発熱しながら酸化して構成している炭素と水素の元素は二酸化炭素と水にそれぞれ変化してゆきます。

図2-10に示すように高温で触媒の存在下でエタンは水素とともにエチレンを生成しますから、プラスチックや石油化成品などの原料として大量に製造されています。エタンとエチレンと水素は構成する原子が共有結合で結ばれており全くイオンが関与していませんから、水素分子が副生することからこの反応が酸化反応と還元反応で進行すると理解することは容易ではありません。このように共有結合で原子の結ばれた物質が酸化する変化では、反応の前後でイオンの状態を取りませんから、酸化と還元反応が明確に分かりません。そのため共有結合で結ばれた物質の酸化反応も金属やイオン性の物質の酸化反応も統一的に理解できるように、元素の酸化状態を示す酸化数という概念で酸化反応と還元反応を理解し易くしています。

表3-1に示した周期表で、対象とする元素より左側の元素との結合数を負の数字で、より右側の元素との結合数を正の数字で表し、それらの総和を対象とする元素の酸化数とします。また、陽イオンと陰イオンはその価数をそのまま酸化数と定義します。例えば3価の鉄陽イオンの酸化数は+3、金属ナトリウムの酸化数は0、メタン(CH<sub>4</sub>)とメタノール(CH<sub>3</sub>OH)とホルマリン(CH<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>)とギ酸(HCO<sub>2</sub>H)と二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の炭素原子の酸化数はそれぞれ-4と-2と0と+2と+4と求められます。また、水素分子と酸素分子と水の酸素原子の酸化数はそれぞれ0と0と-2となります。そして対象とする原子の酸化数の増加する変化は酸化反応、減少する変化は還元反応と考えることができ、大きな酸化数の原子は高い酸化の状態にあると考えることができます。この酸化数の算出により、二酸化炭素から飽和炭化水素まで多くの酸化の状態を持つ炭素原子の存在が見えてきますし、アンモニアや窒素ガスや硝酸など窒素原子には多段階の酸化状態の存在が見えてきます。

例えば、エタンとエチレンの炭素原子の酸化数はそれぞれ-3と-2と求められ、図2-10に示したエチレン合成の前後の酸化数の変化から、エタンの炭素原子が酸化され水素原子が還元される酸化・還元反応が進行したと容易に考えられます。気体の塩素の中で細管から水素を

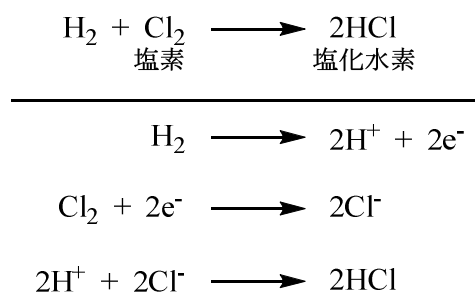


図4-1 塩化水素製造法

吹き出して点火しますと高温を発生しながら図 4-1 に示す反応が進行しますから、純粋な塩化水素を製造する方法として工業的に用いられています。塩素分子と塩化水素の塩素原子の酸化数がそれぞれ 0 と-1 ですからこの反応は塩素分子の酸化数の減少する還元反応で、水素分子と塩化水素の水素原子の酸化数がそれぞれ 0 と+1 ですから水素原子の酸化数が増加する酸化反応であることが分かります。図中に示したようにこの反応は燃料となる水素と酸化剤の働きをする塩素と高温の 3 つの要素を揃えていますから、空気中で細管からプロパンガスを吹き出して点火し高温を発生しながら二酸化炭素と水を生成する反応と同じように明らかに燃焼反応と考えられます。四塩化炭素はメタンと塩素を反応させて工業的に製造していますが、同時に塩化水素が副生してきます。塩素分子と四塩化炭素と塩化水素の塩素原子の酸化数はそれぞれ 0 と-1 と-1 ですから、水素と塩素の反応のように塩素分子が電子を取り込んで塩化水素に還元されていますが、四塩化炭素の塩素原子も還元されています。四塩化炭素の炭素原子の酸化数は+4 ですから、反応の前後で炭素原子は-4 から+4 に酸化されています。

激しく燃焼する完全燃焼の条件で式 1-1 のように木炭が 94kcal/mol の燃焼熱を発生しながら二酸化炭素に変化するときには、炭素原子の酸化数は 0 から+4 へ変化しますからこの酸化数の概念を用

表 4-1 簡単な炭素化合物の燃焼熱と酸化電位

いますと酸化反応であり、同時に起こる酸素原子の酸化数は 0 から-2 に変化していますから還元反応と容易に考えることができます。酸素の不十分な供給による不完全燃焼などのように反応条件が異なりますと、メタンガスからそれぞれ異なる燃焼熱を発生しながら酸化数がそれぞれ-4、-2、0、0、+2、+2 のメタノールやホルムアルデヒドや煤や一酸化炭素や

反応物		生成物		酸化電位 (V)	燃焼熱 (kcal/mol)
	酸化数		酸化数		
CH <sub>4</sub>	-4	CH <sub>3</sub> OH	-2	-0.59	39.2
CH <sub>4</sub>	-4	C	0	-0.13	118.6
CH <sub>4</sub>	-4	CO <sub>2</sub>	+4	-0.16	212.8
CH <sub>3</sub> OH	-2	HCHO	0	-0.23	39.5
CH <sub>3</sub> OH	-2	CO <sub>2</sub>	+4	-0.01	173.6
HCHO	0	HCO <sub>2</sub> H	+2	-0.03	71.2
C	0	CO <sub>2</sub>	+4	-0.21	94.2
HCO <sub>2</sub> H	+2	CO <sub>2</sub>	+4	0.20	62.9
CO	+2	CO <sub>2</sub>	+4	0.12	29.7
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	-3, -1	2CO <sub>2</sub>	+4	0.09	326.6
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	-3, -1	CH <sub>3</sub> CHO	-3, +1	-0.21	48.0
CH <sub>3</sub> CHO	-3, +1	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	-3, +3	0.17	69.9
(CO <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>	+3	2CO <sub>2</sub>	+4	0.48	52.2
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	-1, 0, +1	6CO <sub>2</sub>	+4	0.02	674.0
OH <sup>-</sup>	-2	1/2O <sub>2</sub>	0	-0.40	
H <sub>2</sub> O	-2	1/2O <sub>2</sub>	0	-1.23	-57.9

ギ酸など種々の酸化数の異なる酸化物が生成しますから、表 4-1 には酸化数の異なる炭素数が 1~2 の物質の酸化反応の燃焼熱とその酸化電位を掲げました。これらの生成物は二酸化炭素より小さな酸化数を持っていますから、表 4-1 に掲げたような燃焼熱を発しながらさらなる酸化反応が進行します。

火を熾すことが人類以外の動物には真似のできない知識と技術で、文明の根幹をなすものと思われませんが、人類はこの燃焼による還元反応を利用して地球上に広く分布している酸化鉄から堅牢で硬い金属の鉄への製鉄を成功させ、鉄器を用いる文明を展開してきました。古くは良く燃え盛る木炭の火の中に酸化鉄を多く含む鉄鉱石を入れて、燃え残った灰の中から金属の鉄の塊を取り出していました。現代では高温の溶鉱炉の中に鉄鉱石とともに石炭を入れて燃焼させ金属の鉄を生産しています。石炭に含まれる炭素が燃焼するとき

に図 4-2 に示す反応で炭素原子の酸化数が 0 から +4 へ増加する酸化反応が進行し、同時に酸化数+2 あるいは+3 の酸化鉄や水酸化鉄の鉄原子が酸化数 0 の金属鉄に還元されます。このとき、第 1 鉄イオンと第 2 鉄イオンの還元電位は別表 2 からそれぞれ -0.41V と -0.04V と読み取れますし、炭素から二酸化炭素と水酸イオンから酸素への酸化電位は表 4-1 からそれぞれ -0.21V と -0.40V と読み取れます。さらに表 4-1 で酸素から水への還元電位が 1.23V ですから、酸化状態に関わらず酸化鉄や水酸化鉄からの製鉄の過程の酸化電位と還元電位の和が正になり、鉄の精錬反応が容易に進行すると思われ

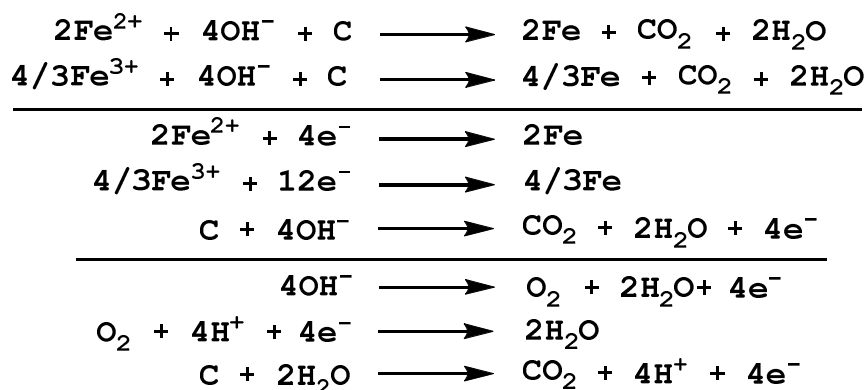


図4-2 製鉄の反応

ます。酸化数 0 のアルデヒド類から酸化数+2 のカルボン酸類への酸化数は大きくなる変化で、アセトアルデヒドから酢酸への酸化電位は表 4-1 に掲げたように 0.17V ですから酸化され易く種々の物質を還元します。硝酸銀水溶液にアンモニア水を加えて調製したアンモニア性硝酸銀水溶液は還元電位 0.80V を示す還元され易い酸化数+1 の銀イオンを安定な状態に保ちますが、ホルマリンやアセトアルデヒドなどのアルデヒド類 (R-CHO) を加えて加熱

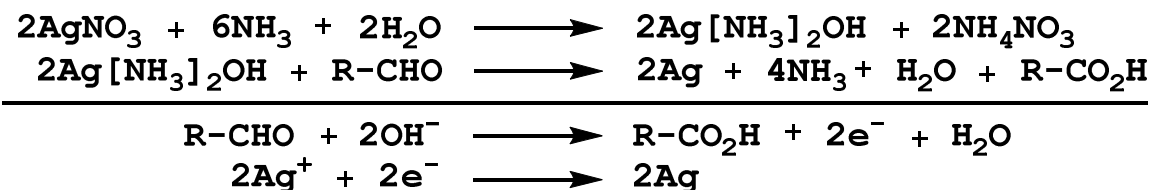


図4-3 アルデヒド類を用いた銀鏡反応

しますと両物質の酸化電位と還元電位の和が正の値になり、図 4-3 に示すような反応が進行して酸化数+1 の銀イオンが酸化数 0 の金属の銀に還元され、酸化数 0 のアルデヒド類が酸化数+2 のカルボン酸類に酸化します。雲一つない青空では上空に塵も衝撃もないために水蒸気が過飽和の状態になりますが、その中を飛行機が排気ガスを撒き散らして通過しますから、その刺激に水蒸気が凝縮して軌跡を描くように白い飛行機雲を残ります。還元された金属の銀は溶液中に溶解度以上の過飽和な状態で溶け込んでいますが、反応容器の壁面などに接触すると飛行機雲ができるように徐々に銀が析出してきますから、壁面は鏡のように金属の銀で薄く被われます。古くからこの反応により銀色の鏡が作られていたから銀鏡反応と呼ばれています。

物が燃える燃焼や鉄の道具が赤褐色に錆びることなど身の回りには多くの酸化反応が起こっていますし、逆に製鉄や銀鏡反応などの還元反応と呼ばれる多くの変化も起こっています。木炭や水素が燃えるときには木炭や水素分子がそれぞれ二酸化炭素や水に変化する酸化反応が進行したと考えられますが、同時に起こっている酸素分子の還元反応は見すごされがちです。逆に、水の電気分解反応は一般に水素を生成する還元反応に着目するために、水の酸素原子の酸化反応を見すごしてしまいます。灼熱したコークスと水が反応して水素と二酸化炭素が生成する水性ガスシフト法では、図 2-10 に示したようにコークスを構成する炭素原子が酸化反応により二酸化炭素に変化したと考えられますが、水の水素原子と酸素原子の結合が切断して水素分子に変化したので水は還元されたと考えることができます。これらの種々の反応例からも分かるように、構成している元素の酸化の状態を数値化した酸化数の総和が原系と生成系の間で常に一定に保たれています。このことは酸化反応により構成元素から放出された電子が還元反応により別の元素に必ずすべて取り込まれるときに反応が完結していることを意味しています。このように、燃焼も金属の錆びる変化も電気分解もある一面を見れば酸化反応ですが、酸素分子や水の分解などの還元反応が必ず同時に起こっており、多くの変化を酸化と還元という概念で統一的に整理することができます。

## 水の分解で作られるブドウ糖

日常生活で口にする食べ物の中でパンやご飯などのでんぷんや糖類などのもとなるブドウ糖は  $C_6H_{12}O_6$  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。多くの植物は太陽からの光エネルギーを吸収して、6 分子の水を酸化分解し、酸化数+4 の二酸化炭素 6 分子を還元する光合成反応により、酸化数-1 と 0 と+1 の炭素からなるブドウ糖 1 分子と酸素 6 分子を生産しています。酸化数-2 の水から酸化数 0 の酸素分子を発生させる酸化反応は大きな活性化自由エネルギーを要しますし、表 4-1 に掲げたように生成熱 57.9kcal/mol の吸熱反応ですから、図 3-13 に示す水の電気分解のように試験管の中では一般的にかなり過激な反応条件の下で熱エネルギーや電気エネルギーで進行します。しかし植物の組織にとってはそのような過激な条件は余

り適しませんから、植物の中では主に光エネルギーで進行します。地球表面には 290 nm よりも長波長の電磁波が太陽から到達しますが、中でも太陽光の強度の高く光エネルギーの大きな 400~500nm の領域の紫色から青色の光を多く含んでいますから、生命活動に必要な物質を生産するために生物は紫色から青色の可視光線のエネルギーを有効に利用して水を酸素まで酸化分解すると考えられます。その波長の光を最も効率よく吸収する物質は 3 原色系の補色にあたる緑色の物質ですから、水の分解反応に有効な波長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。

図 4-4 に示すように植物の組織の中では水を酸素まで酸化分解し、 $\text{NADP}^+$  (別名ビタミン  $\text{B}_3$ ) を還元能力の高い  $\text{NADPH}$  まで還元していますが、この反応の酸化電位と還元電位がそれぞれ -1.23V と 0.09V ですから両者の和が負の値となり自働的には反応が進行しません。植物の組織内では葉緑素が太陽光を吸収して得た 68kcal/mol のエネルギーにより、括弧内に還元電位を書き添えた図 4-4 の赤矢印のように水から酸素への酸化反応とともに第 2 鉄イオンを第 1 鉄イオンに還元します。還元された第 1 鉄イオンが第 2 鉄イオンに戻るときに緑色の矢印のような酸化・還元反応が進行して、ユビキノンからユビキノールを生じます。さらに、水色の矢印のようにユビキノールとリボフラビン(ビタミン  $\text{B}_2$ )から導かれる FAD の間の酸化・還元反応で生じる  $\text{FADH}_2$  により、青色の矢印のように  $\text{NADP}^+$  を  $\text{NADPH}$  へ還元します。この複雑な一連の酸化・還元反応を次々に進行させて、水を酸化した時に生じる還元能力を  $\text{NADPH}$  に伝達しています。

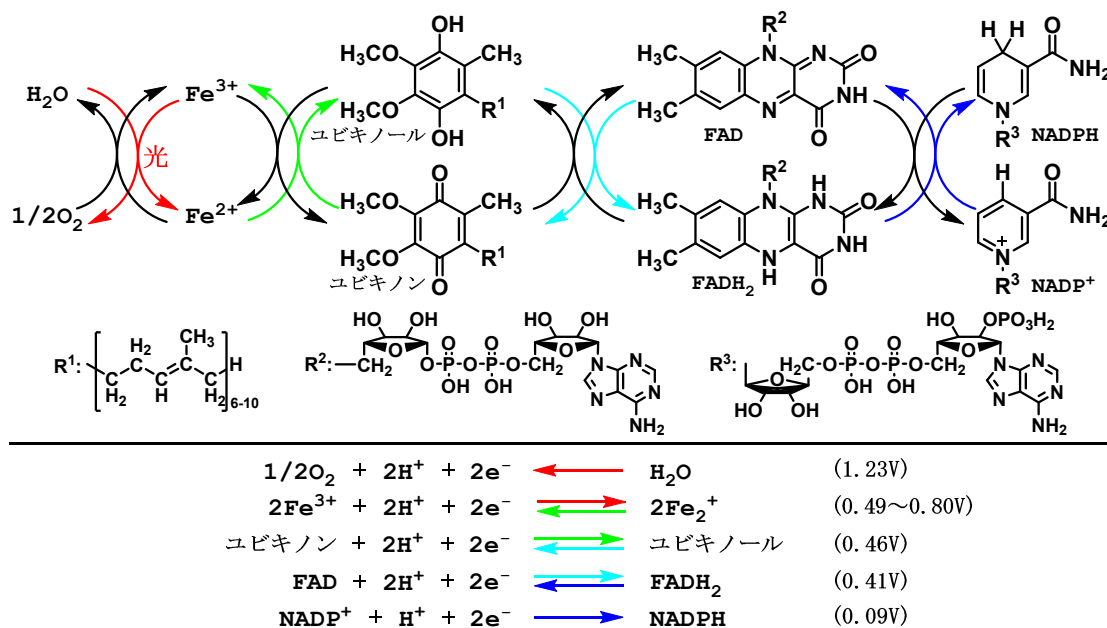


図4-4 太陽光による生体内の水の酸化分解反応

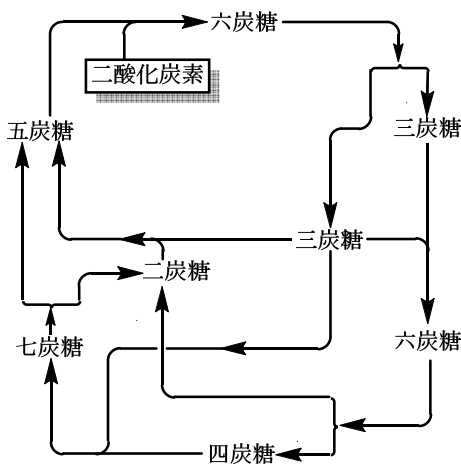


図4-5 光合成反応の複雑な反応過程

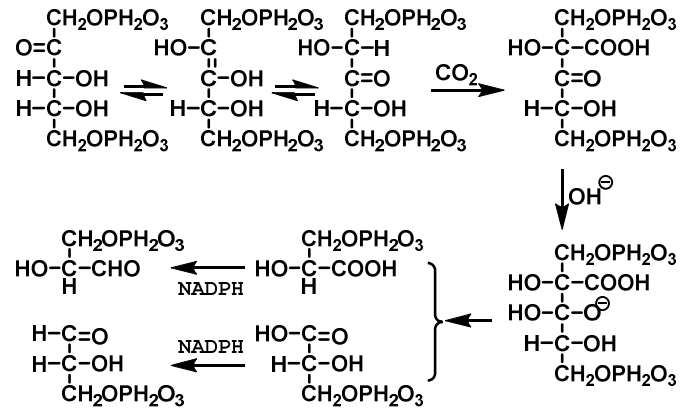


図4-6 光合成反応の一部の機構

簡単な物質から複雑な物質へ変化してゆく出会いの反応においては分子が衝突しなければなりません、ブドウ糖の生成に関与する 6 分子の二酸化炭素と 6 分子の水の分子が同時に出会う可能性は全くありませんから、この反応は多段階の反応が複雑に組み合わせられ、小さなエネルギーの積み重ねにより進行しているものと思われます。実際、二酸化炭素からブドウ糖への反応は、図 4-5 に示すように炭素原子同士が結合する縮合反応とその逆反応の多段階に組み合わせられた複雑な反応と考えられています。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 4-6 に示しておきますが、その過程においてカルボン酸 (HO-C=O) の部分が NADPH によりアルデヒド (H-C=O) に還元されてゆきます。全体としては図 4-7 にまとめたように、6 モルの二酸化炭素が 1 モルのブドウ糖に変化するためには 12 モルの NADPH による還元過程が必要であり、別途進行する太陽光による 12 モルの水の酸素への分解反応により供給されています。この過程で、6 モルの水が同時に生成してきますから、この化学変化では 6 モルの二酸化炭素と 6 モルの水から、1 モル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植物は 674kcal/mol の化学エネルギーを蓄えています。

植物は太陽の光エネルギーを吸収して、水を酸素に分解し、二酸化炭素をブドウ糖

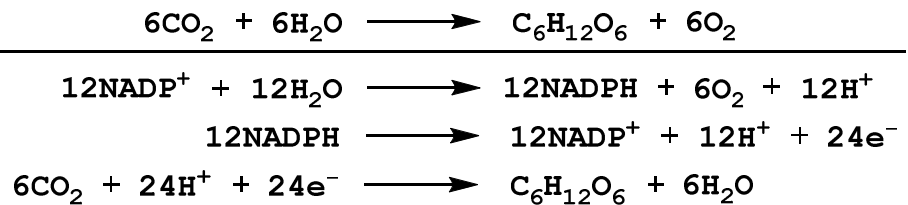


図4-7 光合成によるブドウ糖の生成反応

に変換し固定化してゆきます。この反応において、NADPH は水の酸化分解で生まれた還元する能力を二酸化炭素の還元反応に伝達する役目を担っています。この変化により二酸化炭素は還元度の高いブドウ糖に変換され、多くの太陽からの光エネルギーが蓄えられます。

全ての生物は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。植物はこのように光合成でブドウ糖を生産していますから、

当然そのブドウ糖を基本としたでんぷんや糖類などの炭水化物を分解して生命の維持をしています。植物を栄養源とする大部分の微生物や動物もその生産したでんぷんや糖類を分解して生活しています。しかし、アルコール類までの分解が得意な生物や、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。このようにして生合成されたブドウ糖を栄養にして、植物をはじめ人間を含めた動物など全ての生物は生命活動を維持しています。光エネルギーで水を分解して二酸化炭素からブドウ糖を生合成し供給してくれる植物が唯一の頼りなのです。

## 酸素無しで棲息する太古の生物

宇宙を構成する元素の90%以上は水素ですから、誕生間もない45億年前には地球上も水素で被われた非常に還元性の高い環境で、酸素分子は水に還元されてしまい大気中にはほとんど存在していませんでした。太陽からの宇宙線や紫外線が吸収されることなく地表に降り注いでいましたから、当時の陸上は生物の棲息できる環境ではありませんでした。しかし、第2章の終わりで考えたように軽い水素は地球の脱出速度より早く動き回り拡散し易いために、長い時間の間に水素は地球から次第に宇宙の彼方に飛散してゆきましたから、徐々に酸化状態の環境になり大気中の酸素の割合が高くなってきました。酸素分子は生物に有害な宇宙線や紫外線を吸収しますから、光合成に有利な強い太陽光が降り注ぐ陸上も生物の棲息できる環境になり、約4億年前に初めて生物が上陸してきました。植物は光合成でブドウ糖を生産していますから当然そのブドウ糖を基本としたでんぷんや糖類などの炭水化物を分解して生命の維持をしています。動物も植物の生産したでんぷんや糖類を摂取し分解して生活しています。

しかし、地球環境が現代とは大きく異なった太古の昔から生き延びてきた微生物は大気中の酸素の有無など環境の変化に徐々に適応してきましたから、多少異なった反応過程により生命活動を維持するための活力を生み出しています。活力を生み出す過程の違いから、生物は酸素が生命維持を阻害し死滅する偏性嫌気性生物と酸素の存在が生命維持に影響を与えない耐気性生物と酸素を生命の維持に利用できる通性嫌気性生物と生命活動を維持するために酸素の存在が必須な偏性好気性生物に大別されます。多くの茸や黴や菌などは変性嫌気性生物や通性嫌気性生物で、生命維持のための活力を得るために酸素を必要としない機構や組織を持っています。

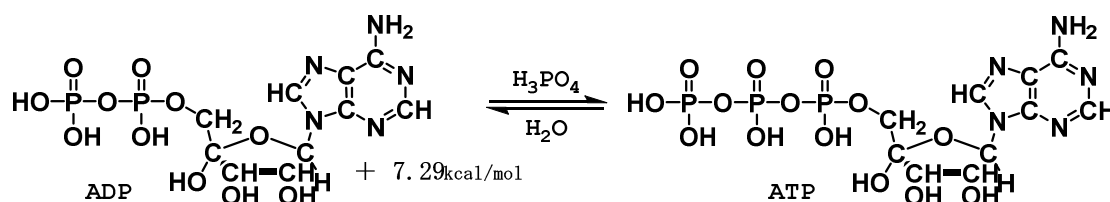


図4-8 ADP-ATP間の反応

図 4-8 に示すように ADP(アデノシン二リン酸)はリン酸との 7.29kcal/mol の吸熱的な反応により ATP(アデノシン三リン酸)に変化しますが、この反応は平衡反応ですから ATP から ADP へ戻るときに 7.29kcal/mol のエネルギーを放出します。図 4-9 に示すように 2 モルの ATP と反応してブドウ糖が ADP とブドウ糖のリン酸エステルに変化するとき、エネルギーを発生するとともに分解反応を活性化します。分解した 3 炭糖は NADP<sup>+</sup>を NADPH まで還元するとともに、脱水を伴い 2 モルの ADP と反応して ATP とピルビン酸を生成します。図 4-9 に示すこの一連の反応により 1 モルのブドウ糖から 2 モルのピルビン酸を生成していますが、同時に 2 モルの ADP と NADP<sup>+</sup>からそれぞれ 2 モルの ATP と NADPH を生成します。

漬物やヨーグルトを作るために利用している乳酸菌は図 4-9 に示したようにブドウ糖の分解する過程で、1 モルのブドウ糖と 2 モルの ADP と 2 モルの NADP<sup>+</sup>からピルビン酸と ATP と NADPH をそ

れぞれ 2 モルずつ生産します。乳酸菌は酸素の酸化に頼らない嫌気性生物ですから NADP<sup>+</sup>が組織内に不足しており、ブドウ糖が消費されて生成するピルビン酸は図 4-10 に示すように還元されて、乳酸が代謝されますから糖味噌の古漬けもヨーグルトも若干酸味を示します。ブドウ糖は酸化数-1 と 0 と +1 の炭素原子がそれぞれ 1 個と 4 個と 1 個で構成されていますから、分子全体としてはブドウ糖の炭素原子の酸化数は 0 と考えることができます。他方、乳酸は 1 個ずつの酸化数

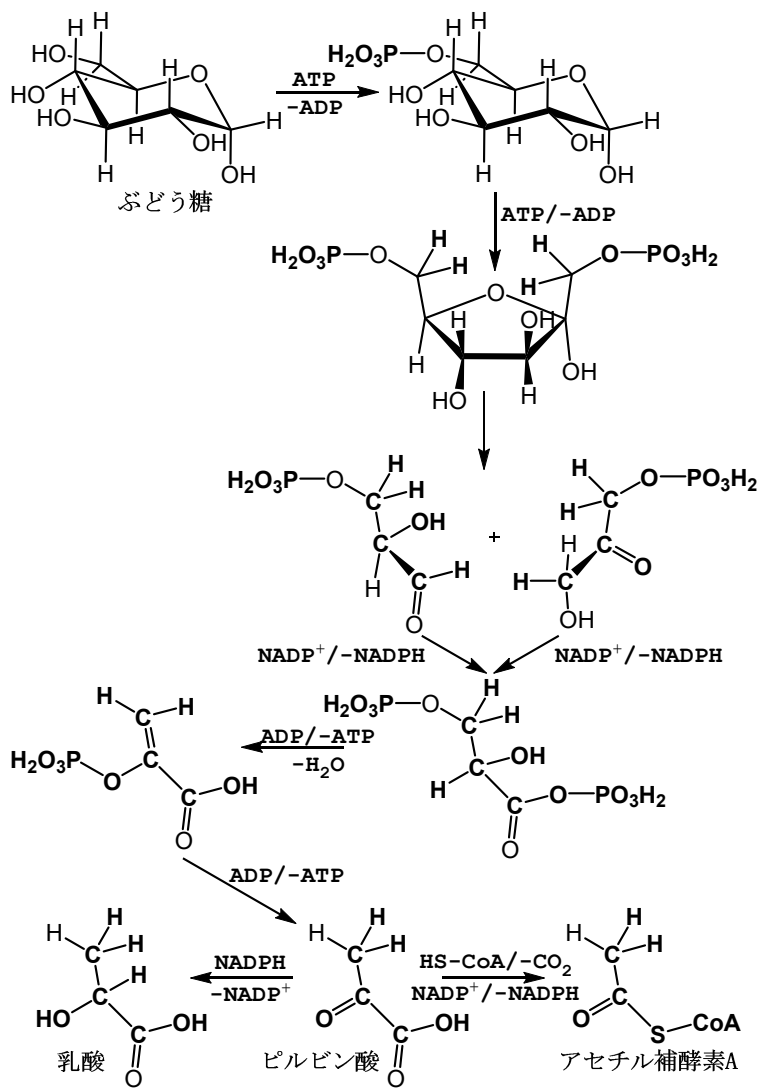


図4-9 解糖反応の機構





## ブドウ糖を酸化しても火傷しない生物の工夫

植物の中では吸収された太陽の光エネルギーで水が酸化分解され、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。生合成されたブドウ糖を鎖状に長く繋げてゆくことによりセルロースの形で植物は幹や枝や葉を作り、でんぷんとして栄養を芋や種子などの形で貯蔵しています。このように太陽のエネルギーを蓄えたブドウ糖を分解する時に発生するエネルギーで、全ての生物は生命活動を維持しています。現代の地球の大気に約 25%含まれている酸素を酸化剤として、多くの植物も動物も酸化数 0 の炭水化物から酸化数+4 の二酸化炭素へ酸化分解して、そのときに発生する燃焼熱を生命維持の活力にしています。人間をはじめ多くの動物にとって最も即効性のある活力の源として働く砂糖はブドウ糖 2 モルが縮合した物質で、ブドウ糖と非常に類似の性質を持ち、生体内でブドウ糖へ容易に分解します。角砂糖に点火すれば図 1-3 で示したようにユラユラと赤い炎を上げて燃えますが、砂糖と非常によく似た性質を持つブドウ糖も点火すれば 674kcal/mol の燃焼熱を発生しながら燃焼します。

森の木樹が生命活動を維持するためにブドウ糖を単に酸化すれば、山火事になってしまいますし、人間がご飯を食べて消化して栄養として摂取したブドウ糖を単に酸化すれば、体温を 36°C に維持することはできず火傷してしまいます。動物も植物も複雑な酸化過程を経てブドウ糖を酸化分解しなければ、生命活動を維持するためのエネルギーとして利用することができません。地球の進化とともに進化してきた好気性生物の体内では、ブドウ糖が異性化反応、分解反応、酸化反応などの複雑な反応経路でピルビン酸に変化し、さらにアセチル補酵素 A (アセチル-S-CoA) を形成した後に二酸化炭素に酸化分解します。

生物はこのブドウ糖から二酸化炭素まで酸化する複雑な反応過程で、 $\text{NADP}^+$  を  $\text{NADPH}$  まで還元するとともにブドウ糖の燃焼熱に相当するエネルギーを徐々に発生させ、生命活動の維持に必要なエネルギーに利用しています。人間も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分解で発生するエネルギーを利用して生きています。肺などで吸収した酸素は図 4-4 の黒の矢印で示すように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、 $\text{NADPH}$  から  $\text{NADP}^+$  への変化まで酸化状態を伝達してゆきます。表 4-1 に掲げた簡単な構造の物質の還元電位が -0.20V 以上を示した例から分かるように、この反応で生成した -0.09V の酸化電位を持つ  $\text{NADPH}$  が  $\text{NADP}^+$  への酸化反応で戻るときに C=C 結合や C=O 結合や C=N 結合を含む多くの物質を還元することができると思われます。このように  $\text{NADP}^+$  と  $\text{NADPH}$  は生物体内で水の酸化分解で生まれた還元する能力や酸素分子の持つ酸化力を生体内の各所へ伝達する役目を担っています。

嫌気性生物と同じように生物体内では、ブドウ糖を分解して生成したピルビン酸は酵素の働きでアセトアルデヒドと二酸化炭素に分解されますが、アセトアルデヒドは 1 モルの  $\text{NADP}^+$  により  $\text{NADPH}$  の生成とともに酢酸に酸化され、補酵素と結合して図 4-11 に示すようなチオエステル結合を持つ複雑な構造のアセチル補酵素 A (アセチル-S-CoA) に変換

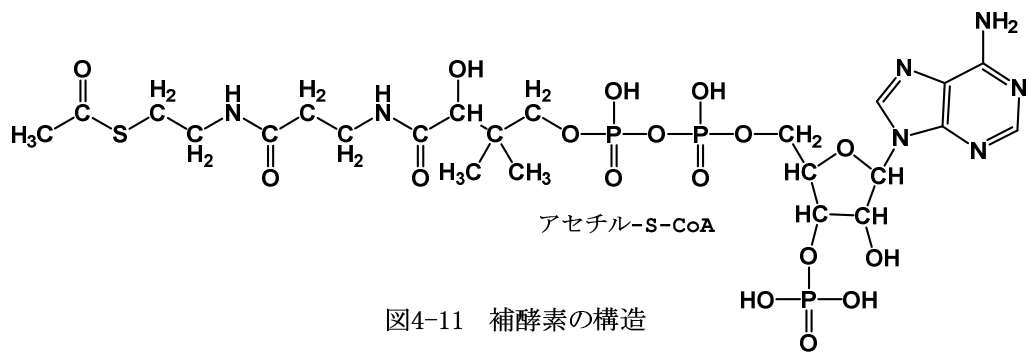
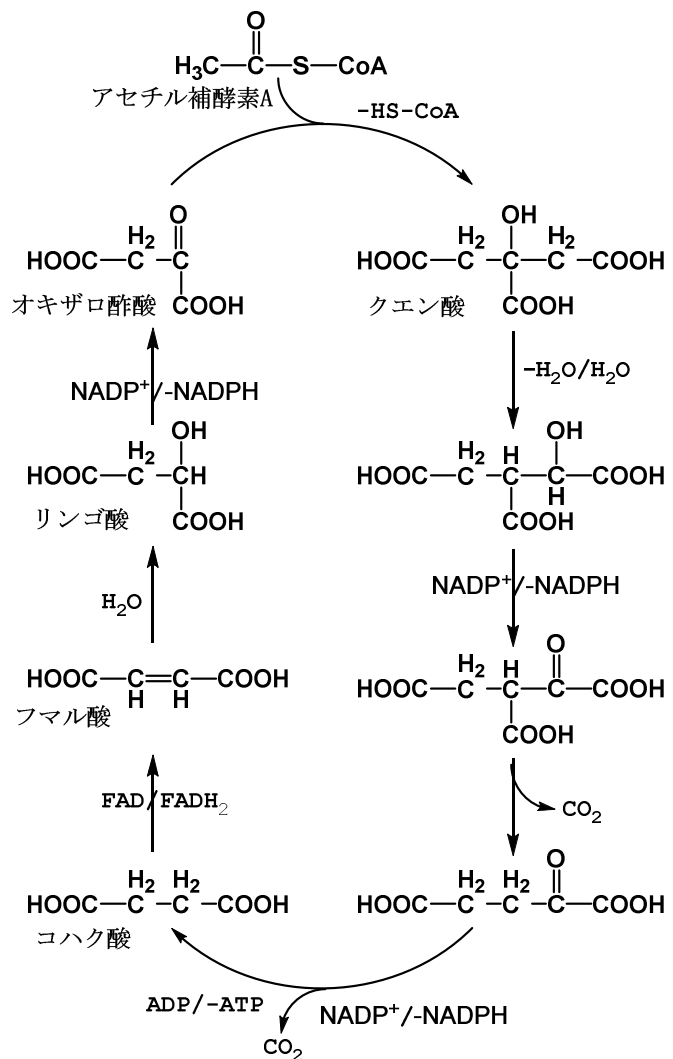


図4-11 補酵素の構造

されます。このアセチル補酵素 A は縮合反応を加速する働き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 4-12 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酸化してゆき、オキザロ酢酸が触媒として回収されます。

このクエン酸サイクルの反応では酢酸が酸化して 2 モルの二酸化炭素を生成しますが、同時に 3 モルの  $\text{NADP}^+$  と 1 モルのビタミン  $\text{B}_2$  (FAD) がそれぞれ  $\text{NADPH}$  と還元型ビタミン  $\text{B}_2$  ( $\text{FADH}_2$ ) まで還元され、発生するエネルギーは 1 モルの  $\text{ADP}$  とりん酸を縮合させて  $\text{ATP}$  として蓄えられます。結局、ブドウ糖の分解によるピルピン酸への変化、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の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  $\text{ATP}$  と 10 モルの  $\text{NADPH}$  と 2 モルの還元型ビタミン  $\text{B}_2$  を生成します。 $\text{NADPH}$  と還元型ビタミン  $\text{B}_2$  はその還元反応に必要なエネルギーをそれぞれ 3 モル



と 2 モルの ATP の形で含んでいますから、ブドウ糖の二酸化炭素への酸化反応で発生するエネルギーは合計 38 モルの ATP を生成することに費やされます。

ここで生成する NADPH と還元型ビタミン B<sub>2</sub> 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 の生成により 10 モルの NADP<sup>+</sup> が消費されますから、生命活動を維持するエネルギーを供給するときには NADP<sup>+</sup> が生体内に不足し NADPH が過剰になります。図 4-4 に示すように酸素分子から水への還元反応と NADPH から NADP<sup>+</sup> への酸化反応の還元電位と酸化電位がそれぞれ 1.23V と -0.09V ですから両者の和が正の値となり反応が自働的に進行します。過剰になった NADPH は図 4-4 に示す反応により酸素を水に還元して NADP<sup>+</sup> を補給します。酸化能力を持つ NADP<sup>+</sup> が十分に供給されない還元状態では、乳酸菌と同じようにピルビン酸からアセチル補酵素 A に変化する反応は進行せず、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体内で ATP を大量に必要とする場合には、酸化能力を持つ NADP<sup>+</sup> が十分に供給されませんから、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疲労を感じます。

前節で見積もったように乳酸菌や酵母などの嫌気性生物が生命活動を維持するための活力としたブドウ糖の分解による生成熱は約 20kcal/mol ですが、図 4-8 に示すように ADP とりん酸から ATP を生成するために要する自由エネルギー変化は 7.29kcal/mol と見積もられていますから、ブドウ糖の分解による 38 モルの ATP の生成は好気性生物が活力として利用しうる 277.0kcal/mol のエネルギーを生み出すことを意味しています。大気中の酸素の割合が高くなり酸化状態になった地球の環境に適応した好気性生物はブドウ糖の分解による活力を 10 倍以上の熱効率で得られるようになりました。結果として恐竜や象やキリンのような大きな身体を維持できるようになりましたし、マンモスのように極寒の地にまで生活圏を拡げることができました。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 674.0kcal と見積もられていますから、生体内における極めて複雑な一連のブドウ糖の分解反応が約 41% の熱効率でなされていることになります。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、この好気性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。

植物はブドウ糖を鎖状に長く繋げるによりセルロースの形で幹や枝や葉を作り、でんぷんとして栄養を芋や種子などの形で貯蔵しています。人間はセルロースを直接消化する機構を持ち合わせていませんから、バラバラにブドウ糖に加水分解することが出来ません。食べ物として摂取した米や麦や芋などのでんぷんや砂糖は消化器官の中で、消化酵素の援けを借りてブドウ糖に分解し、腸から体内に吸収されます。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

器官まで赤血球と共に配送されます。配送先でブドウ糖は酸化されて、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。このようにして生成した NADPH は還元反応により生命活動に必要な種々の物質を生成しますし、過剰になった NADPH は酸素を水に還元して  $\text{NADP}^+$  として回収します。ブドウ糖から二酸化炭素への酸化により発生するエネルギーを利用する人間は空気中の酸素を吸い込み二酸化炭素を排出する呼吸をしています。また、ATP は体内の各器官が支障なく機能するためのエネルギーを配送する運び屋の働きをします。

## 酵母から横領したお酒

自然界には乳酸菌や麹菌など種々の微生物がそれぞれブドウ糖やアミノ酸や乳酸やエタノールや酢酸や二酸化炭素など種々の物質を代謝しながら棲息しており、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微生物の種類により異なり、互いに共棲や生存競争を繰り返しています。大気中に酸素が含まれていない環境で進化した酵母は、アルコール発酵の一連の変化を通して酸化・還元反応の関わらないように、二酸化炭素とともにエタノールを併せて生産して生命活動を維持するための活力を得ています。有史以前から人間はエタノールを百薬の長と珍重してきましたから、世界中で多くの民族が種々の炭水化物からそれぞれ最適の条件を求めてエタノールを含むお酒を醸造してきました。エタノール濃度の高いお酒、ブドウ糖の残っている甘いお酒、二酸化炭素の溶け込んだお酒、コハク酸やアミノ酸で味わい深いお酒、香料や着色料などで飾ったお酒、薬効物質を溶かし込んだお酒など原料の糖類や発酵の条件や加える物質により種々様々に工夫され、日常生活を楽しくしています。

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桶に入れて潰しますとブドウ糖などの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ますと、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発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濃度が低いため、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。リンゴジュースを発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、この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お酒で、パリ近郊のシャム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、サイダーは本来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。

植物は沢山のブドウ糖を繋げることで栄養となるでんぷんとして芋や種子などに貯蔵していますが、日常生活に広く利用されている麹菌は生命活動を維持するためにこのでんぷんをブドウ糖に分解して活力としています。蒸したお米を水で粥状にし、麹菌の助けを借りて米のでんぷんを糖類に分解すると甘酒になります。お米にはでんぷんや蛋白質が含まれていますが、麹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くと、糖類はエタノールと二酸化炭素に分解されてゆきますが、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発酵混合物を布でろ過して固体を取り除き、日本酒が出来上がりますが、その中には水に可溶性のアミノ酸などの種々の成分が溶け込んでいます。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し、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。発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お酒の味の甘辛さや濃い薄いに影響を与え、酸の量が多いお酒は辛く濃い味に感じられます。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は種子の中に貯蔵していたでんぷんを分解して、発芽に必要な活力として麦芽糖と呼ばれる糖類を生産しますから、ビールは酵母が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整しています。このアルコール発酵ではエタノールのほかに二酸化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いきます。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の含量は日本酒に比べて極端に少ないため、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。

酵母は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から、人間は酵母の食べ物を用意し、湿度が高く、温度が約 30°C に生活環境を整えて、酵母にがんばって生きてもらいエタノールの生産に励んでもらいます。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。酵母から人間はお酒を横領しているのですが、その横領額は日本の成人の1年間に1人当たり8.4Lのエタノールと国税庁により集計されており、内訳は日本酒が16%の8.9L、ビールや発泡酒が約40%の43L、果実酒が5%です。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、原材料と発酵の為に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。

## 排気ガスで膨らましたパン

前節で見てきたように、お酒を醸造するときに活躍する酵母は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。ブドウ糖を発酵させるときに56.1kcal/mol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、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横領するように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、貪欲な人間は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。この蛋白質の多く含まれる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、その後で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、金魚の餌にもすることから金魚麩とも呼ばれる焼麩は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麦芽と酵母を混ぜ込みますと、麦芽に含まれる酵素によるでんぷんの分解物のブドウ糖を食べ物にして、酵母は生命を維持するために発酵し、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。本来はパンを作るときに、ぶどうなどの果実の外側に付着している酵母を用いていましたが、効率よく二酸化炭素を発生する酵母が選抜改良され、ベーカース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。

麦芽の粉末と酵母と少量の食塩を 300g の強力粉に加えて 190g 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 4-13 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 220℃ 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の塊を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が必要とします。麦芽粉末の代わりに 5g ほどの砂糖を加えても、この砂糖が酵母の食べ物となるため焼き上がりのパンの中にはほとんど残りません。



図 4-13 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:発酵前の強力粉の塊、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)



バターや豚脂やオリーブ油などを加えて良く練り上げますと、グルテンの網目とベトベト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。

人間は小麦粉と砂糖とイーストに水を加えてよく混ぜ、よく練り合わせたパン生地を酵母の食物として用意し、湿度が高く、温度が約 30℃に生活環境を整えて、盛んに二酸化炭素の泡を出しながら酵母にがんばって生きてもらいます。パン生地は大きく膨れてきますから、約 200℃で焼けばパンの出来上がりです。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が、食欲にも酵母が排気ガスとして発生した二酸化炭素までパンを膨らますために利用させてもらいます。

## お酢はお酒の失敗作

誕生間もない 45 億年前には地球上も水素で被われた非常に還元性の高い環境で、酸素分子は水に還元されてしまい大気中にはほとんど存在していませんでした。長い時間の間に軽くて拡散し易い水素分子は地球から次第に宇宙の彼方に飛散してゆきましたから、徐々に酸化状態の環境になり大気中の酸素分子の割合が高くなってきました。多く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。地球環境が現代とは大きく異なった太古の昔から生き延びてきた微生物は大気中の酸素の有無など環境の変化に徐々に適応してきましたから、多少異なった反応過程により生命活動を維持するための活力を生み出しています。活力を生み出す過程の違いから、微生物は酸素が生命維持を阻害し死滅する偏性嫌気性生物と酸素の存在が生命維持に影響を与えない耐気性生物と酸素を生命の維持に利用できる通性嫌気性生物と生命活動を維持するために酸素の存在が必須な偏性好気性生物に大別されます。このように地球上には酸素の無い状態で棲息できる生物も酸素なくしては棲息できない生物も援け合ったり競い合ったりしながら共棲しています。

お酒を醸造するときに活躍する酵母は嫌気性の微生物ですから、穀物のでんぷんや果物の糖類を一部だけ二酸化炭素まで酸化しますが同時に残部をアルコールまで還元して、酸化剤の酸素の無い環境に適応しながら、この複雑な反応の生成熱を活力として生命活動を維持しています。お酒の中には多くの微生物が共棲していますが、酵母の食べ物のでんぷんやブドウ糖などの糖類が十分に存在する環境では酵母は元気に生命活動を維持していますが、食べ物を食べ尽しますと死滅するか冬眠状態に入ります。栄枯盛衰の自然界ですから、酵母が食べ残したエタノールを食べる酢酸菌などの微生物が酵母に取って代わって元気に生活するようになります。表 4-1 に掲げたようにエタノールがアセトアルデヒドに酸

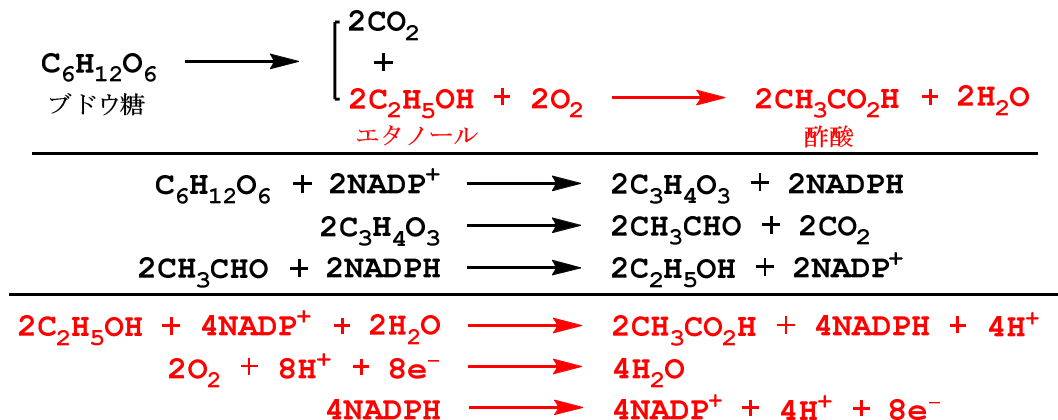


図4-14 酢酸発酵の反応

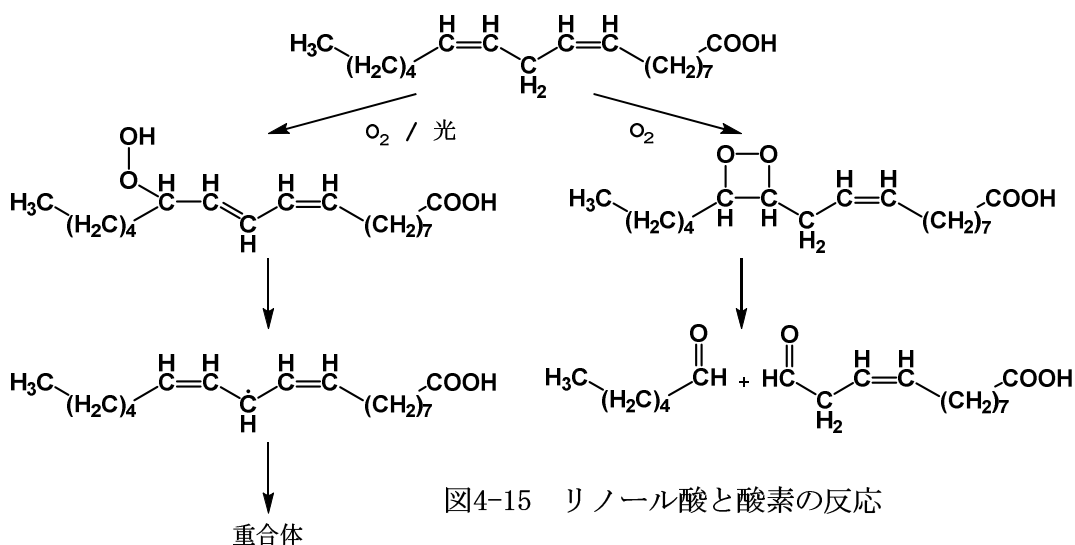
化しますと 40kcal/mol 発熱しますし、アセトアルデヒドが酢酸へ酸化しますと 69.9kcal/mol の生成熱を放出します。酢酸菌は図 4-14 に示すようにエタノールから酢酸まで段階的に発生する合計 117.9kcal/mol の反応熱を活力として生命活動を維持していますから、結果としてエタノールの濃度が低くなり、代わって酢酸の濃度が高くなってきます。年代物のぶどう酒は宝物のように高額で取引されていますが、管理の非常に良い貯蔵庫で保存されたものでなければ、長い年月の間に、ビンの中に生き残った酢酸菌がエタノールを食べてしまい、ビンの栓を開けたときには既に高価なぶどう酒ではなく高価なお酢になっています。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テイस्टィングの慣例ができてきました。

炭素原子の酸化数が-3 と-1 のエタノールから酸化数-3 と+3 の酢酸への酸化数の増加する変化ですから、この酢酸菌による酢酸発酵は明らかに酸化反応で、当然、一連の反応過程で還元反応が伴われていると考えられます。嫌気性生物の反応過程は全体として酸化・還元反応では無く、好気生成物は酸素を酸化剤とする酸化・還元反応ですから、酢酸菌は好気性生物の微生物と考えられます。ブドウ糖からエタノールまでの分解が得意な酵母とエタノールの酸化を得意とする酢酸菌の助けを借りて、穀物のでんぷんや果物の糖類を発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発酵してもらえば、米酢ができてきます。ぶどうのジュースを発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や酢酸菌の違いにより、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、さらに酢酸菌が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

さしすせその調味料のひとつとして、独立に醸造されています。

## 美味しさが増す青魚の干物

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おり、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、呼吸して吸収した空気で栄養として摂取した物質を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 重結合と酸素分子の間では図 4-15 に示すように反応条件により主に 2 種類の反応が進行します。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<sub>2</sub> 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原子の酸化数が-1 の炭素＝炭素 2 重結合に付加して、2 つの酸素を含む 4 員環構造の化合物になりますが、不安定で容易に酸化数が+1 のアルデヒドあるいは酸化数が+3 のカルボン酸に分解してゆきます。分子量が約 300 のリノール酸などの不飽和脂肪酸は分子量がほぼ半減するように酸化分解しますから、揮発性が高くなりアルデヒド類に特有の不愉快な匂いを強く感じさせるようになります。こ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進行します。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により油焼けなどの影響を若干受けますが、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。牛肉や豚肉や鶏肉などの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アルデヒド類の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が不飽和脂肪酸を多く含んでいるために酸化され易く、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ますから、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。

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しますが、その間に熟成が進行して旨味成分の増加を可能にします。このように鰯の干物や鰯の目刺しは生臭さを抑えつつ魚の旨味を増す古くからの知恵と思われれます。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な処理をする場合を除き、魚は熟成せずに新鮮うちに食べたほうが良いこととなります。

### アミノ酸の一種チロシンの酸化を抑えて美白

分子式が  $C_6H_6$  のベンゼンは 19 世紀はじめに性質が明らかになりましたが、炭素原子の原子価が 4 価であることを考えると反応性の高い多くの二重結合や三重結合を分子の中に含んでいることとなります。しかし、このベンゼンは酸化剤にも還元剤にもほとんど反応性を示さず極めて安定な物質ですから、Kekulé は 3 本の二重結合と単結合が交互に平面正六角形に結ばれ共役した構造を提唱して、異常とも思われた安定性を合理的に説明しました。このベンゼン環に水酸基 (OH) の結合した部分構造を持つ物質を総称してフェノール類と呼んでいますが、極めて安定な性質を示すベンゼンとは異なりフェノール類はかなり反応性が高く、酸化剤に対して反応性が高く脱酸素剤や酸化防止剤の働きをしますから、自然界においても日常の生活環境においても非常に重要な役割を果たしています。

特に、ベンゼン環に 2 個の水酸基の結合したジヒドロキシベンゼン類は酸素によりキノン類に酸化されますから、極めて反

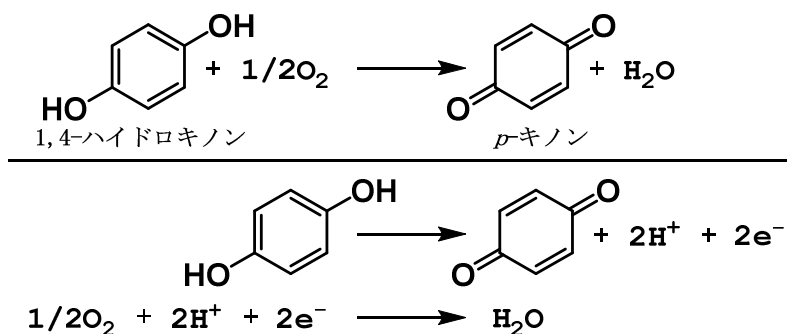


図4-16 鉄錆びの生成反応

応性が高く、酸化剤に対して反応性が高く脱酸素剤や酸化防止剤の働きをします。例えば、前節で取り上げたユビキノールは図 4-4 に示すように部分的に 1,4-ジヒドロキシベンゼンと *p*-キノンの間を往復する酸化・還元反応で水と NADPH の間を結ぶ過程を連携しています。逆に、水への酸素の還元電位が 1.23V ですから、図 4-16 に示すように酸化電位 - 0.70V の 1,4-

表 4-2 キノン類の吸収波長と還元電位

キノン類	$\lambda$ (nm)	ジヒドロキシベンゼン類	$\lambda$ (nm)	還元電位(V)
<i>o</i> -キノン	361	カテコール	275	0.79
<i>p</i> -キノン	426	ヒドロキノン	294	0.70
1,2-ナフトキノン		1,2-ジオキシナフタレン		0.56
1,4-ナフトキノン	327	1,4-ジオキシナフタレン		0.47
9,10-アントラキノン	390	9,10-ジオキシアントラセン		0.15
デヒドロアスコルビン酸		アスコルビン酸		0.34~0.52

ハイドロキノンは容易に *p*-キノンに酸化されますから、酸素分子が  $\text{NADP}^+$  の活性化に結び付いています。表 4-2 に掲げた水酸基が隣接するカテコールやベンゼン環が縮合した類似の物質も同じようにキノン類に酸化されますが、そのときに電磁波の吸収波長 ( $\lambda$ ) がかなり長波長に変化しますから、それらの物質の色調が褐色から黒色に変化します。

2つの水酸基が炭素=炭素2重結合を挟んで結ばれた部分構造を持つカテコールと非常に類似した部分構造を持つアスコルビン酸(ビタミンC)も、図 4-17 に示すようにカテコールと同じように高い還元性を示し、生体内で大活躍しています。アスコルビン酸の酸化体(デヒドロアスコルビン酸)からアスコルビン酸への還元電位は溶液の酸性度により変化しますが、中性付近では  $0.34\sim 0.52\text{V}$  と報告されています。

材木の成分の約 25% を占める植物の色素リグニン  
はコーヒーの酸味成分の  
コーヒー酸の類縁体のクマ  
リルアルコールから植物中  
で形成され材木を褐色に  
風化させます。この植物  
の褐色色素リグニンやお  
茶の味を決

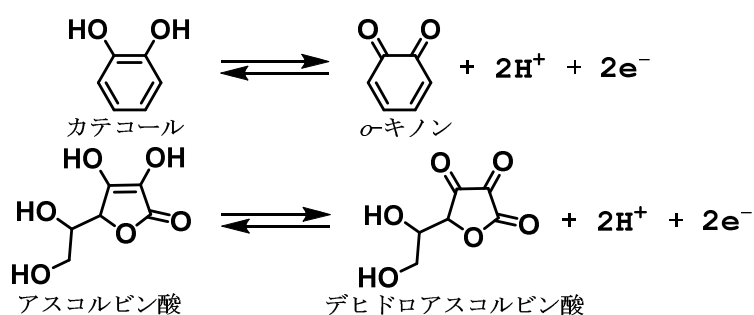


図4-17 アスコルビン酸の酸化・還元反応

めるタンニンやポリフェノールなどのリグノイドあるいはフェニルプロパノイドと呼ばれるクマリルアルコールなどの物質群はフェニルピルビン酸と 4-ヒドロキシフェニルピルビン酸を前駆物質として生物により生産されています。このフェニルプロパノイドは図 4-9 に示したブドウ糖の解糖分解反応の過程で生成するピルビン酸から、植物の中で図 4-18 に

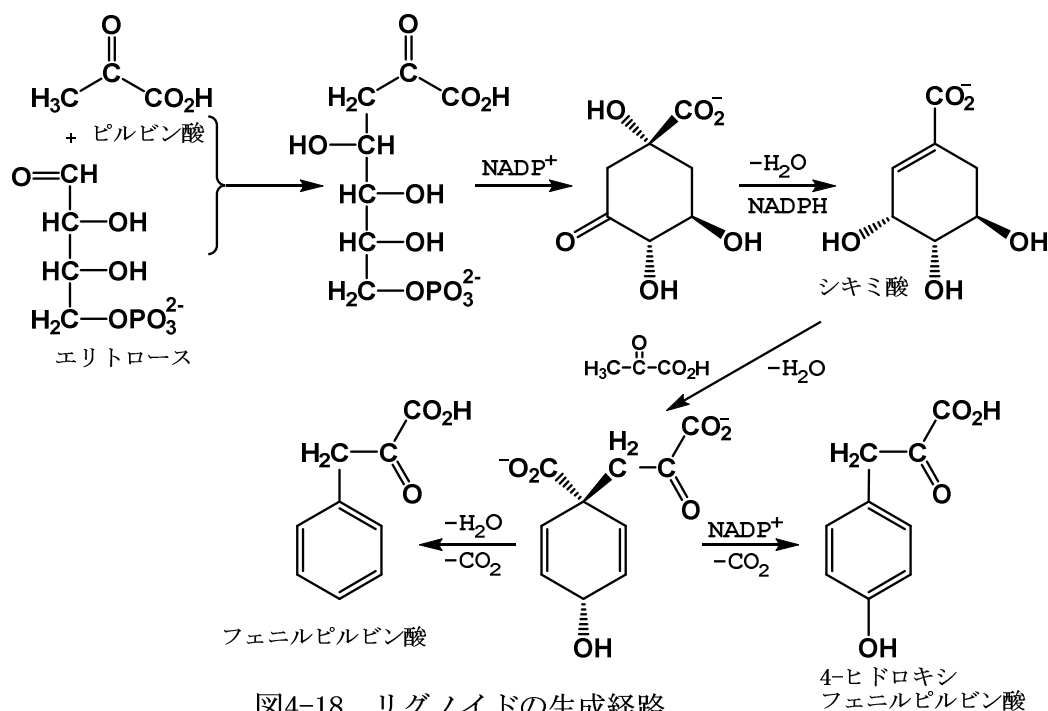


図4-18 リグノイドの生成経路

示すような反応経路で生産されるシキミ酸が鍵化合物になっていると考えられています。ピルビン酸とエリトロースがリン酸の働きで反応し、さらに  $\text{NADP}^+$  による酸化と脱水と  $\text{NADPH}$  による還元反応によりシキミ酸に変化します。この鍵化合物のシキミ酸は炭素数 6 の環状炭化水素に 3 つの水酸基が結合した構造を持っていますから、脱水することにより 3 本の二重結合と単結合が交互に 6 角形に結ばれ共役したベンゼン環を容易に与えると思われます。植物の中ではシキミ酸がピルビン酸と結合し、脱水と脱炭酸の反応を経て分子内にベンゼン環を有するフェニルピルビン酸を生成すると考えられています。また、脱水素酵素の働きで  $\text{NADP}^+$  による酸化と脱水と脱炭酸の反応を経て 4-ヒドロキシフェニルピルビン酸も生成します。

ベンゼン環に酸素原子が結合した化合物は酸化・還元反応などの反応に非常に活性で、酸化剤や還元剤に対して反応性が高く脱酸素剤や酸化防止剤の働きをしますから、自然界においても日常の生活環境においても非常に重要な役割を果たしています。このようなベンゼン環に酸素原子の結合した化合物を図 4-19 に挙げて描きました。クレゾールは消毒薬として病院にしみ付いている匂いの成分、サリチル酸メチルは代表的な湿布薬ですが米国ではこのサリチル酸メチルを添加した歯磨き粉が市販されています。化学を研究する先人たちがこのようなベンゼン環を分子の中に含む物質に対して芳香族化合物 (Aromatic Compounds) と命名しましたが、その名の由来となった芳香を持つ主な物質を特に図 4-19 に赤色の化学構造式で示しました。

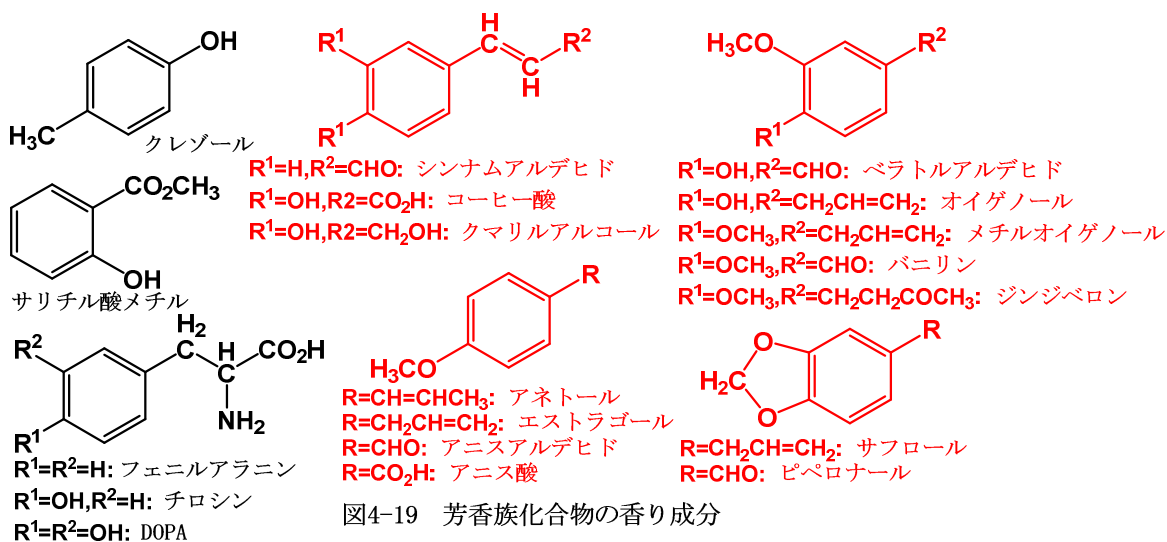


図4-19 芳香族化合物の香り成分

東洋の漢方薬や西洋の香草として広く用いられてきたシナモンやクローブやクミンやアニスなどにはシナムアルデヒドやアネトールやアニス酸やオイゲノールなどの芳香を発する物質が含まれていますが、これらも 2 種のフェニルピルビン酸が酵素の働きで還元や脱水やメチル化などの多くの化学変化を経て生成したものと考えられています。アイスクリームやプリンなどの匂い付けに用いられているバニラの匂い成分は発酵により微生物がバナラ豆に含まれるフェニルプロパノイドを酸化分解して生成するバニリンと呼ばれる物質です。京都の銘菓八つ橋やシナモンパンの匂い付けに用いられているシナモンにはシナナ

ムアルデヒドやサフロールが含まれていますが、シンナムアルデヒドはフェニルピルピン酸が還元して生成したものと考えられます。

フェニルプロパノイドの前駆物質の 2 種のフェニルピルビン酸は酵素の働きでグルタミン酸とアミン交換反応をし、生物にとって必須のアミノ酸のフェニルアラニンとチロシンにそれぞれ変化します。パーキンソン病の治療薬に用いられるジオキシフェニルアラニン (DOPA) は体内で酵素の働きによる酸化反応で必須アミノ酸のチロシンから生成し、強い紫外線から人体を守るためにさらに酸化重合して体内に黒色色素メラニンを生成して人間の皮膚を日焼けさせます。「色の白いは七難隠す」という格言がありますので、化粧品会社では日焼けを抑えて色白になる化粧品の開発研究に努めてきました。紫外線が肌を刺激しないように、紫外線を透過しない基礎化粧品を開発してきましたが、同時に紫外線に曝されても体内でメラニンの生成を抑える研究も並行して行われてきました。アスコルビン酸やカテコールやハイドロキノンなどの還元剤の働きを持つ物質は体内に広く存在するチロシンから酸化条件下の DOPA を経てメラニンへの変化を抑えますから、古来、アスコルビン酸を多く含む糸瓜や胡瓜やレモンの汁を顔面に塗ると日焼けが抑えられると言い伝えられてきましたが、実際アスコルビン酸やカテコールを含む化粧品には美白効果が認められています。