

甘い糖と甘くない糖

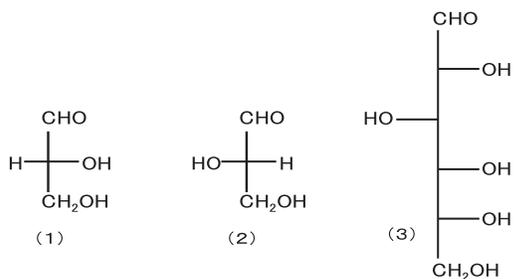
村上 洋*・桐生 高明・木曾 太郎

「糖」という語句から何を連想するだろうか。「砂糖(シヨ糖)」のイメージから甘いものを想像するかもしれない。しかし、糖質(sugar)あるいは炭水化物(carbohydrate)と呼ばれる物質は有機物の中でも大きなグルーブを形成しており、低分子(グルコース, グリセルアルデヒドなどの単糖)から高分子(セルロース, デンプンなどの多糖)までさまざま、必ずしも甘いとは限らない。

本稿では、まず糖質を化学的な構造から捉えた後、生体における役割を大まかに述べる。次に食品中での糖質の機能について「栄養表示基準制度」を参照しながら解説する。

糖質とは

糖質とその構造 糖質の基本構造(特に単糖)は、脂肪族多価アルコールの一部の水酸基がアルデヒドまたはケトンに酸化されたもので、「炭水化物」という別名にも示されるように、その多くは $C_nH_{2m}O_m$ という分子式を持っている。最も分子量の小さい糖質は、炭素鎖三つからなるグリセルアルデヒド(グリセリンアルデヒド)で、三炭糖(triose)と呼ばれ、炭素数に応じて四炭糖(tetrose)、五炭糖(pentose)、六炭糖(hexose)のように呼ばれている。グリセルアルデヒドの2位の炭素は不斉中心となるため光学異性体を生じる(図1)。このうち右旋性のグリセルアルデヒド(1)をD-体、同様に左旋性のグリセルアルデヒド(2)をL-体と区別する。D-体とL-体は互いに鏡像の関係にあり、互いを対掌体(enantiomer)と呼ぶ。分子量のより大きな単糖および



D-グリセルアルデヒド L-グリセルアルデヒド D-グルコース

図1. グリセルアルデヒドとグルコース

The point Q&A

Question No.1 糖アルコール(エリスリトールやキシリトール, マルチトール)が入っているのに「ノンシュガー」と書いてありますがこれはなぜ?

Answer 栄養表示基準(健康増進法に基づく政令)によると栄養成分表示上の「糖類」は、単糖類と二糖類を指し、糖アルコールは「糖類」(シュガー)とは見なされません。従ってこれが含まれていても、単糖類と二糖類などの「糖類」が含まれていなければノンシュガーと表示することが可能となっています。化学的な分類と産業上の分類が一致しないことがあるので、注意が必要です。

関連化合物については、アルデヒド基、ケトン基、カルボキシル基が上になるように投影式(Fisherの投影式)を書き、最も下にある不斉炭素の立体配置がD-グリセルアルデヒドと同じものをD-体、L-グリセルアルデヒドと同じものをL-体として区別する。

アルデヒド基を持つ糖はアルドース(aldose)、ケトン基を持つ糖はケトース(ketose)と呼ばれる。ブドウ糖とも呼ばれるD-グルコース(D-glucose 図1(3))や、RNAの構成要素であるD-リボース(D-ribose)はアルドースであり、果糖とも呼ばれるD-フルクトース(D-fructose)はケトースである。また、アルドースやケトースがアルコールに還元された物質を糖アルコールと呼び、広い意味での糖質に含めることがある。エリスリトールやキシリトール, マルチトールがよく知られている。

環構造 単糖の中でも五炭糖、六炭糖は、カルボニル基と水酸基との間に分子内へミアセタールを形成し、安定な環構造をとる。ピラン(pyran)に似た六員環構造をとった場合をピラノース(pyranose)、フラン(furan)に似た五員環構造をフラノース(furanose)と呼ぶ(図2)。例えば、D-グルコースが六員環となった場合には α -D-グルコピラノース、もしくは β -D-グルコピラノースと呼ばれる。

多糖・オリゴ糖 糖質は単糖としてだけでなく、脱水縮合した高分子化合物としての多糖類(polysaccharide, たとえばデンプン, グリコーゲン, セルロース, キチン

* 著者紹介 地方独立行政法人大阪市立工業研究所 生物・生活材料研究部(糖質工学研究室長) E-mail: murakami@omtri.or.jp

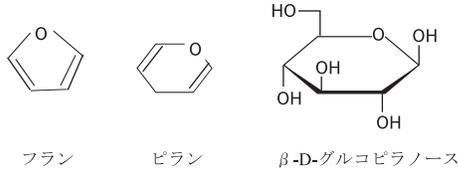


図2. フラン、ピランとグルコピラノース

など),あるいは分子量のやや小さなオリゴ糖 (oligo-saccharide) など,さまざまな形態で存在する. デンプンやグリコーゲン, セルロースはいずれも D-グルコースからなる多糖であるが, 他の単糖も別の単糖の水酸基とのあいだで脱水縮合してさまざまな重合度のオリゴマーおよびポリマーを作ることができる. オリゴ糖や多糖は構成単位となる単糖の種類, 結合様式, 重合度によりさまざまな派生化合物を作る.

糖質の役割

単糖は細胞の中でエネルギー源として直接代謝される一方, 多糖はエネルギーの貯蔵 (デンプンやグリコーゲン) や生体を形づくる (セルロースやキチンなど) のに利用されている. また, オリゴ糖や多糖はその構造の多様性から, 糖タンパク質の糖鎖として細胞表面にあって, さまざまな生命現象にかかわっていると考えられている. 赤血球表面の血液型物質が糖鎖であることはよく知られているし, 免疫機構, 細胞間の認識や接着, タンパク質の品質管理, 病原体の感染など, 多様な場面で役割を果たしている (表1). 糖鎖の生理機能の詳細やその応用についてはここでは触れないので, 成書を参考にされたい. オリゴ糖に関して一言及しておきたいのは, 微生物のオリゴ糖に対する資化特性に違いがあることを利用して, 特定のオリゴ糖を摂取することにより腸内細菌叢を改善する (プレバイオティクス) ことができるという点である.

食品としての糖質の機能

さまざまな生理機能を持つ糖質は利用のされ方も多岐にわたるが, 食品への利用がまず頭に浮かぶ. 食品として糖質を考えた場合には, 一次~三次機能があるといわれている. よく知られているように炭水化物は, タンパク質, 脂質とともに三大栄養素と呼ばれ, われわれヒトの主たるエネルギー (カロリー) 源である. このエネルギー源としての糖質の働きは, 一次機能と呼ばれ, 動物の生存に必須の働きである. また, 物理化学的な性質に基づく「甘さ」や「とろみ」「かたさ」などの感覚に訴える機能は二次機能と呼ばれ, 食品の調理や保存, 加工, 嗜好性を左右する. 三次機能とは, これら以外の「生体調節機能」を指し, 近年注目されるようになってきた役割である.

糖質とカロリー (一次機能) デンプンやグルコースなどの糖質は消化・吸収を経て代謝され, 解糖系, TCA回路を通してエネルギーを生み出すだけでなく, 細胞の構成要素に組み替えられる. このように, 炭素源およびエネルギー源という働きは, 糖質本来の大切な働きである. 食品のエネルギー量は消費する側にとって重要な情報であり, 糖質もこれに寄与しているのである.

健康増進法第31条に基づく「栄養表示基準」(厚生労働省告示)において, 加工食品の熱量 (エネルギー) は, 必須表示項目の一つとされ, 可食部 100 g (100 ml) 当たりのタンパク質, 脂質および炭水化物の含有量に, おのこのエネルギー換算係数を乗じて算出すること (修正アトウォーター法) となっている. 実際の加工食品や飲料のパッケージには, 図3に示すような栄養表示が記されている.

ここで用いられるエネルギー換算係数は, タンパク質 4 kcal/g, 脂質 9 kcal/g, 炭水化物 4 kcal/g, アルコール 7 kcal/g, 有機酸 3 kcal/gと定められている. これらの値

表1. 各種糖質の例

	例	おもな働き
単糖	グルコース, フルクトース	栄養源, 甘味料
オリゴ糖	ショ糖, 乳糖, シクロデキストリン マルトオリゴ糖, フルクトオリゴ糖 パラチノース	甘味料, 保湿性, デンプンの老化防止, 包接作用 抗う蝕性, ビフィズス菌増殖活性
多糖	デンプン, セルロース, キチンフラク タン, キシラン, 寒天 ポリデキストロース, キトサン	生体の物理的支持 栄養源, 増粘剤, ビフィズス活性, 血清コレステロールの低減
糖誘導体	糖アルコール アルドン酸, ウロン酸	低カロリー甘味料 Ca吸収促進
複合糖質	糖ヌクレオチド 糖脂質, 糖タンパク質	生体情報の伝達 細胞認識, 免疫系の活性化

栄養成分 (100mlあたり)	栄養成分 (1本(500ml)あたり)	栄養成分 (1本(220ml)あたり)
エネルギー 18kcal	熱量 17kcal	エネルギー 156kcal
タンパク質 ●g	タンパク質 ●g	タンパク質 ●g
脂質 ●g	脂質 ●g	脂質 ●g
炭水化物 4.7g	炭水化物 8g	炭水化物 18.3g
ナトリウム ●mg	ナトリウム ●mg	ナトリウム ●mg
ビタミン C ●mg	カリウム ●mg	
ビタミン B ₆ ●mg	カルシウム ●~●mg	
	マグネシウム ●~●mg	

カロリーオフ	カロリーオフ	種類別名称
品名: 清涼飲料水	品名: 清涼飲料水	乳飲料
原材料名: 果糖ぶどう糖液糖, ○○果汁, 還元麦芽糖水飴, 塩化Na, ビタミンC, 香料, 酸味料, 乳酸Ca, 塩化Mg, ○○色素, 甘味料(スクラロース), ○○K, ビタミン○○	原材料名: ○○抽出物, エリスリトール, ○○果汁, ぶどう糖, 食塩, 環状オリゴ糖, 香料, 酸味料, 甘味料(スクラロース), 乳酸Ca, ○○K, ○○Mg	乳製品, 砂糖, 食用油脂, コーヒー, デキストリン, 乳化剤, ○○

図3. 加工食品・飲料の食品成分表示

表2. 難消化性糖質のエネルギー換算係数

分類	難消化性糖質の例	エネルギー換算係数
第1群	エリスリトール, スクラロース	0 kcal/g
第2群	糖アルコール類 (マンニトール, マルチトール, パラチニット)	2 kcal/g
	オリゴ糖類 (フルクトオリゴ糖, キシロオリゴ糖, ゲンチオオリゴ糖, ラフィノース, スタキオース, 乳果オリゴ糖)	
第3群	その他 (ソルボース, ラクチュロース, シクロデキストリン類)	3 kcal/g
	糖アルコール類 (ソルビトール, キシリトール, マルトテトライトール)	

は物理的燃焼と消化・吸収率の研究に基づいており、糖質に関して言うと、より細かく値が設定されている。具体的には、小腸で消化・吸収される易消化性糖質 (4 kcal/g)、小腸で消化されず大腸で腸内細菌による発酵を受け、短鎖脂肪酸となった後吸収される難消化性糖質(2~3 kcal/g)、腸内細菌の発酵を受け難い「エリスリトール」や、まったく利用されない「食物繊維」(0 kcal/g) に大別される(表2)。

栄養表示基準による分類 産業上重要な糖質には、化学構造での定義に加え、Q&Aにあるように表示にか

The point! Q&A

Question No.2 カロリーの無い甘味料って、本当にあるの？

Answer 糖アルコールの一種エリスリトールは、エネルギー換算係数が0 kcal/gとされています。飲食したエリスリトールの90%は小腸上皮細胞から吸収されるものの、代謝されずにそのまま尿中に排出されます。残り10%は大腸で腸内細菌の資化を受け、ごく僅かのエネルギー(0.005 kcal/g以下)を生じますが、表示上無視してよい値(5 kcal/100 g以下)なので換算係数上はゼロとなっています。

かわって制度上の取り決めも存在する。食品成分の基礎データとなる日本食品標準成分表2010（文部科学省）²⁾やこれまでに頻出してきた栄養表示基準においては、食品の全重量から、タンパク質、脂質、灰分、水分を除いたものを炭水化物と表示することになっている。つまり「差し引き法」で測定するのである。なお、海外では「各成分を定量し単糖当量として表示する方法」などで表示している場合もある。

$$\text{炭水化物(g)} = \text{食品全体(100g)} - (\text{タンパク質} + \text{脂質} + \text{灰分} + \text{水分})(\text{g})$$

また、炭水化物から「食物繊維」を引いた残りが「糖質」とされる（図4）。この「食物繊維」は定められた分析法に従って定量される成分であるが、消化されにくい糖質を指していると考えられる。食物繊維には、ペクチンや海藻由来多糖類（アガロースなど）の「水溶性食物繊維」と、セルロース、キチンなどの「不溶性食物繊維」がある。また、糖質の中にはオリゴ糖（ここでは三糖類以上）、糖アルコール、多糖類が含まれるが、単糖類・二糖類のみが「糖類」とされている。なお、食品表示については景品表示法や公正競争規約も参考にすることを勧める。

甘い糖と甘くない糖（甘味度とその他の二次機能）

糖質にはエネルギーとしての一次機能以外にもさまざまな食品としての機能を持っている。例えば「味質」といった二次機能である。日常摂取する糖質の内、単糖類、オリゴ糖類は一般に甘みを呈し、重合度が大きくなる程甘みは減少する。甘い糖質の代表格である「砂糖（ショ糖）」（ α -D-グルコピラノシル(1,2) β -D-フルクトフラノース、すなわちスクロース）の甘味を1.0とした時の、各種糖質および甘味料の相対的な甘味度（官能検査による）を表3^{3,4)}に示す。単糖類、オリゴ糖類の中ではD-フルクトース（果糖）が最も甘みが強く、低温になる程甘味度が高くなるという温度依存性を示す⁵⁾。

それに対し、D-グルコースの甘味度は、ショ糖の約

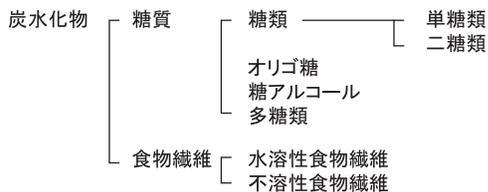


図4. 栄養表示基準による分類

The point ! Q&A

Question No.3 ノンカロリー、ノンシュガー、シュガーフリー、シュガーレスってどういう意味？ 低糖、微糖とどう違うの。

Answer 栄養表示基準によればノンカロリーとは、食品が100 g（100 ml）あたり5 kcal以下のエネルギーしか持たないときに使われる表現です。

ノンシュガー、シュガーフリー、シュガーレスとはいわずれも、「糖類（単糖類および二糖類であって、糖アルコールでないもの）が食品100 g（100 ml）あたり0.5 g未満しか含まれていないもの」を指し、グルコース、ショ糖、乳糖などは含んではいけません。ポリデキストロースなどの多糖や糖アルコールは含んでよいのです。シュガーレスであっても、ノンカロリー（カロリーを持たない）とは限りません。

また、低糖・微糖・糖質ひかえめ（オフ・ライト）などは「食品100 gあたり糖類が5 g以下、あるいは飲料100 mlあたり糖類が2.5 g以下」の場合に表示できるようになっています。しかしながら、「糖質〇〇%カット」といった相対的な表示をする場合には、「比較対象品との差が食品100 gあたり糖類が5 g以上、あるいは飲料100 mlあたり糖類が2.5 g以上あること」が必要となります。

60%程度と比較的低い。そこで甘味度や経済性の観点から、D-グルコースの一部を酵素的にD-フルクトースに異性化した混合物が、異性化糖として利用されている。原料（デンプン）が安価で、フルクトースを含むために低温での甘味や味質に優れているので、冷やして飲用する清涼飲料などに広く使われている。原材料名には、「ぶどう糖果糖液糖」（固形分あたりの果糖含有量35%以上50%未満）、「果糖ぶどう糖液糖」（果糖含有量50%以上）などと表示されている。果糖分42%のものはショ糖より甘味が低く、55%のものはショ糖とほぼ同じ甘味度

表3. 糖質および非糖質系甘味料の甘味度

区分	品名	甘味度
単糖	D-グルコース	0.6～0.7
	D-フルクトース	1.2～1.5
糖アルコール	ソルビトール	0.6～0.7
	キシリトール	0.6
	マルチトール	0.8～0.9
オリゴ糖	ショ糖	1.0
	マルトース	0.4
	ゲンチオビオース	苦味
非糖質系甘味料	ステビア	100～150
	アスパルテーム	100～200

を示す。これに対し、コーヒー、紅茶飲料など、加温して用いる飲料には、甘味度の温度依存性が小さいショ糖が使われていることが多い。

また、糖質には甘味ではなく苦味を有するものも存在する。たとえば、ゲンチオオリゴ糖はD-グルコースが β -1,6-グルコシド結合で連なったオリゴ糖で、苦みを生かし、ビールやコーヒーへ添加したり、飲料・食品の味質改良材として使用されている⁶⁾。

さらに、酸味を有する糖質としては、グルコン酸、グルクロン酸などのアルドン酸、ウロン酸類があり、酸味剤として利用されているだけでなく、キレート剤としても用いられている。

このような「味質」だけでなく、糖質の二次機能には、保水性、増粘性、包摂性、水分活性低下、デンプンの老化防止などがあり、食品に利用する際に重要視されている。

保水性を生かして糖アルコールやトレハロースなどが、菓子類に添加されている。増粘性多糖（カラギーナン、グアガム、ペクチン）は、食品のゲル化や粘性（とろみ）の付与に用いられ、アイスクリーム、ドレッシングなどに使われている。果実を高濃度のショ糖と加熱して製造するジャムは、水分活性を低下させることで微生物の増殖を抑え、保存性を高めている。

植物が貯蔵している生デンプンは、水とともに加熱することで本来持っている結晶性が下がり（糊化という）、粘弾性や消化性が向上する（ α 化デンプン）。この状態で食用に供するが、低温で長時間放置すると元の結晶構造に戻り（ β 化）、脆く、堅くなり消化性も低下する。糊化デンプンの β 化を「老化」と呼ぶが、この老化防止剤として、さまざまなオリゴ糖がデンプン系食品の柔らかさの保持に用いられている。

機能性糖質（三次機能） 1984～1986年の文部省特定研究「食品機能の系統的解析と展開」の答申において初めて「機能性食品」という言葉が使われ、食品には一次、二次機能以外に、三次機能とでも呼ぶべき「生体調節機能」が存在することが明示された。機能性食品のうち、糖質については機能性糖質、その中でもオリゴ糖成分については特に機能性オリゴ糖と呼ばれ、さまざま

なところで利用されている⁷⁾。

さらにこの三次機能に焦点を当て、ライフスタイルや食生活を正して病気の一次予防を図ることを念頭において「特定保健用食品」が設けられた。平成23年4月現在で953件が許可されており、そのうち892件が、機能の関与成分として糖質および糖アルコールを含むものである。

具体的には抗う蝕性、ビフィズス菌増殖活性、血糖値調節作用、カルシウムの吸収促進などの機能を示す糖質の例として、難消化性糖質（オリゴ糖、食物繊維）、糖アルコール、リン酸化オリゴ糖などがあり、「特定保健用食品」として認可され、実際の食生活において消費されている。

おわりに

ここでは、糖質の構造、種類、働きについて、食品の成分表示や味質を交えながら駆け足で紹介した。最近では低カロリー志向からさまざまな甘味料が使われているが、やはり糖質は一定の地位を占めている。一方で、水分の保持やゲル化など、その物性面の特質から、見えないところで活躍している糖質も多い。また、健康志向ゆえに開発された糖質の三次機能には、「特定保健用食品」として利用されているものが多数存在する。生命と生活を支える物質群としての糖質に、興味と関心を持っていただけることを願っている。

文 献

- 1) 厚生労働省ホームページ <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/hokenkinou/hyouziseido-5.html>
- 2) 文部科学省ホームページ http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/gijyutu/gijyutu3/houkoku/1298713.htm
- 3) 久保田尚志：バイオテク, **3**, 629 (1972).
- 4) 有吉安男：化学と生物, **12**, 189, 274 (1974).
- 5) 日本化学会編：味とにおいの分子認識, p.52, 学会出版センター (1999).
- 6) Uno, T. *et al.*: *J. Appl. Glycosci.*, **52**, 59 (2005).
- 7) 岡田・北畑監修：工業用糖質酵素ハンドブック, 講談社サイエンティフィク (1999).