

物質の分解と合成

◆代謝とエネルギー代謝

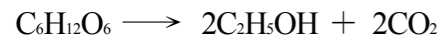
生物は、生命体を維持するため、外部から取り入れた物質を細胞や組織内の化学反応によって、さまざまな物質に分解・合成し、不用となった物質を外部に排出している。これを**代謝**(物質代謝・物質交代)という。また、代謝の過程で得られるエネルギーをアデノシン三リン酸(ATP)の形に変え、あらゆる生体活動に利用している。この過程を**エネルギー代謝**という。

◆物質のもつエネルギーの変化 化学I, IIで扱うエネルギーは、化学エネルギーと表現している。温度と圧力一定のもとで考えるときには、エンタルピー H になる。化学Iで学んだ発熱反応、吸熱反応はエンタルピーの変化に相当し、エンタルピーが減少するときを発熱反応、増大するときを吸熱反応としている。このエンタルピーは次のように表されている。 $H = G + TS$ G は利用可能なエネルギーで自由エネルギー(ギブスの自由エネルギー)という。 T は絶対温度、 S はエントロピー、 TS は絶対温度とエントロピーの積で利用できないエネルギーである。生物の細胞での反応は、この自由エネルギー G の変化で反応を検討している。

溶液中での化学反応について考えてみる。 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ この反応における G の変化 ΔG は次のようになっている。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

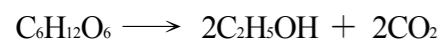
ここで、 ΔG° は標準自由エネルギー変化であり、反応の種類によって決まっている値である。例えば、アルコール発酵における ΔG° は -167 kJ/mol (グルコース) である。25℃においてグルコース、エタノール、二酸化炭素の濃度がそれぞれ 40 mmol/l , 20 mmol/l , 0.5 mmol/l のときの ΔG は次のようになる。



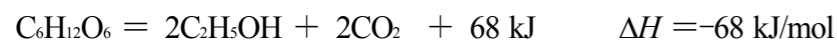
$$\Delta G = -167 + 8.315 \times 298 \times \ln \frac{[20 \times 10^{-3}]^2 [0.5 \times 10^{-3}]^2}{40 \times 10^{-3}} = -213 [\text{kJ/mol}]$$

この値は、生物の教科書に見られる 235 kJ/mol に相当している。そして、アルコール発酵の ΔG が 213 kJ ということは、このエネルギーを使って最大 213 kJ (または 235 kJ) の仕事ができることを意味している。

一方、エタノール、グルコース、二酸化炭素の生成熱は、それぞれ 1273.3 kJ/mol , 277.1 kJ/mol , 393.51 kJ/mol なので、化学Iで学んだ反応熱を計算すると約 68 kJ/mol となる。 $(277.1 \times 2 + 393.51 \times 2) - 1273.3 = 67.92 \approx 68 [\text{kJ/mol}]$ このように、同じ反応でも、高校化学Iと生物、生化学系とは意味の違うエネルギーを同じように扱っている。この点が、大学1年生が熱力学を学んだときに訳が分からなくなる原因の一つである。



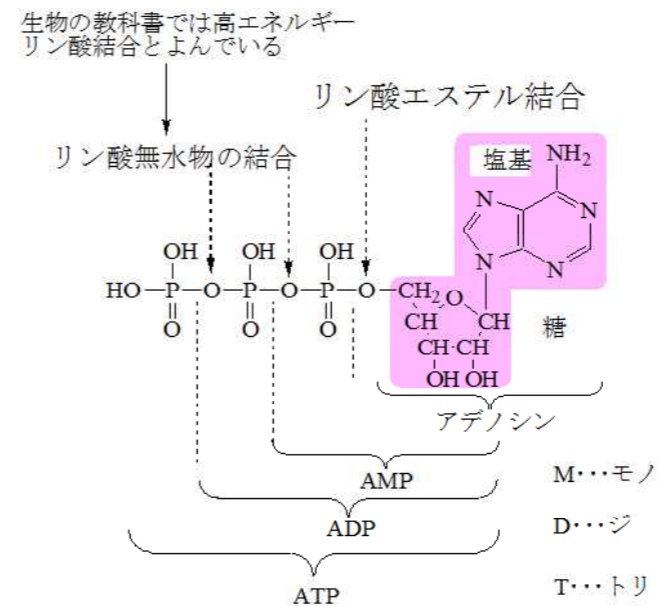
$$\Delta G = -213 \text{ kJ/mol}$$



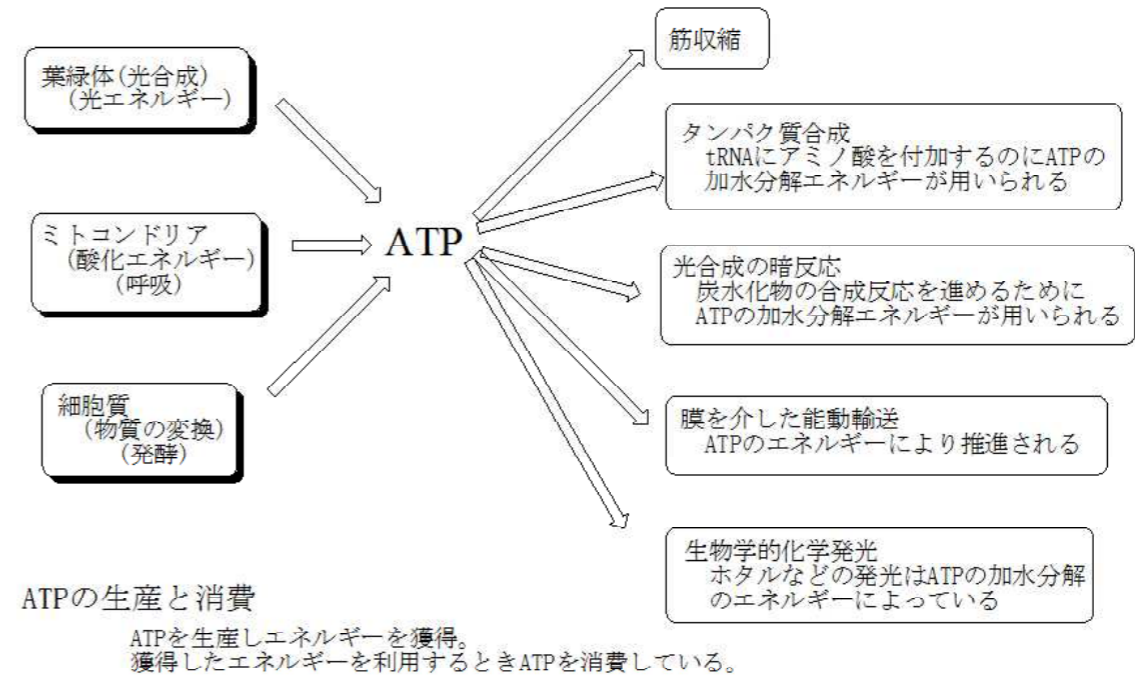
化学反応が自然に起きるとき ΔG は負になるので、 ΔG の値を求めることから自発的に起こる反応の向きを判断できる。 $\Delta G < 0$: 発エルゴン反応。反応は右(正方向)に進む。 $\Delta G = 0$: 平衡状態。正味の反応は起こらない。 $\Delta G > 0$: 吸エルゴン反応。反応は左(逆方向)に進む。反応熱が正のとき発熱反応である。

◆アデノシン三リン酸(adenosine triphosphate)ATP

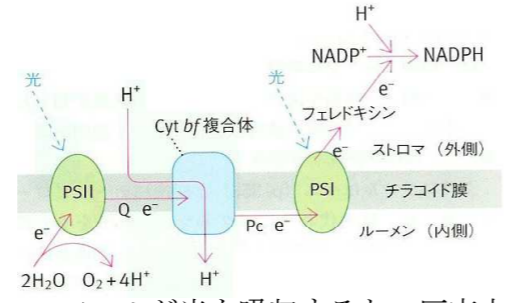
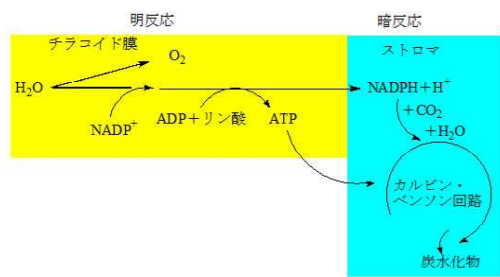
ATPは光合成とミトコンドリアにおける酸化的代謝などで合成されている。ATPは図に示すように2つのリン酸無水物の結合をもっている。



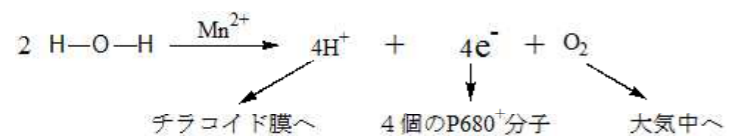
$ADP + H_3PO_4 \longrightarrow ATP + H_2O$ $\Delta G = +31 \text{ kJ/mol}$ ΔG の値が正であるから、自然の状態では、ATPの合成は行われず、ATPが加水分解される方向に反応が進み、 31 kJ/mol の自由エネルギーが何かに利用できるということになる。「ATPは、生体内では分解と再合成が繰り返される。」



たとえば、ヒトの脳のエネルギー消費量は、からだ全体の20%にも及び、1日にATPを10kg使うといわれている。大脳中に存在するATPは約1gなので、ATP1分子に関して、1日に1万回も分解と再合成が繰り返されていることになる。」(教科書 p.230) ATPの分子量は507であるから、大脳中には約 $1/507 \text{ mol}$ ある。これが1万回分解と再合成されているとすれば、分解されるときに生じるエネルギーは、次のように計算できる。 $31 [\text{kJ/mol}] \times 1/507 [\text{mol}] \times 10000 = 611.4 \approx 611 [\text{kJ}]$ からだ全体ではこの約5倍、 $611 \times 5 = 3055 \approx 3 \times 10^3 [\text{kJ}]$ のエネルギーが消費されていることになる。



光合成装置のうち光学的な部分(明反応)を示した模式図 クロロフィルが光を吸収すると、反応中心にある電子は励起され、高エネルギー状態となり、自然には起こらない反応がおこる。PSII には、680nm の光を吸収し励起されるクロロフィル分子 P680 があり、励起された電子は電子伝達系径を通じて PSI に伝えられる。その結果 P680 は電子を失い P680⁺ となり、非常に強い酸化剤となる。PSII には水分子を分解する Mn²⁺ を持ったタンパク質複合体があり、酸化剤となった P680⁺ が水分子から電子を引き抜き、酸素と水素イオンを生成する。水素イオンはチラコイド膜の内側に移動し、酸素は大気中に放出される。

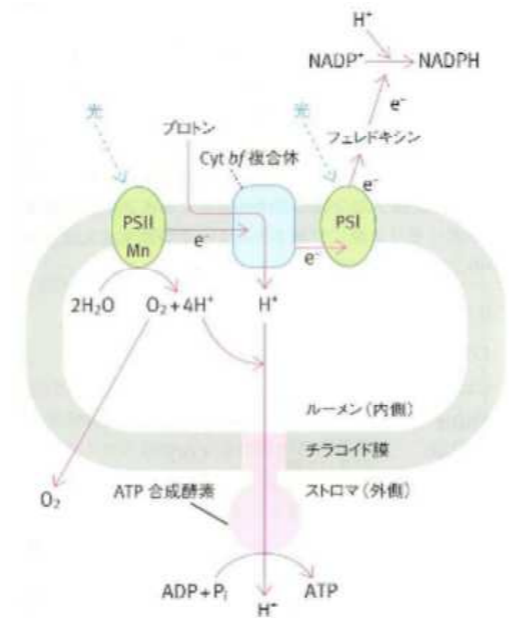


水分子の酸化とチラコイド膜での水素イオン H⁺、電子 e⁻ の流れ PSII で励起された電子が、電子伝達系を通るときに、チラコイド膜の外から中に水素イオンが取り込まれ、その水素イオンが ATP の合成を行う。そして、PSI に渡された電子は、700nm の光を吸収するクロロフィル分子 P700 で励起され、NADP⁺ を還元し NA を暗反応で利用される。DPH にするのに利用される。

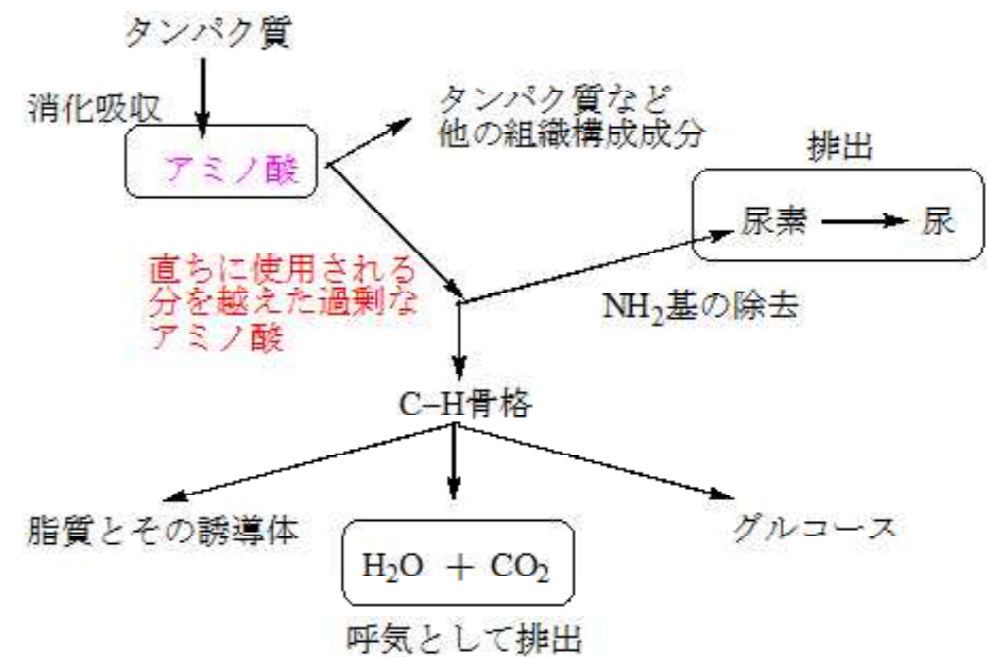
NADPH はストロマ中に放出され、二酸化炭素から炭水化物を合成する。

光合成での電子の流れとエネルギー変化の模式図

P680 の電子が 680nm の光を吸収し励起(高エネルギー状態)され、シトクロム *b_f* 複合体 Cyt *b_f* を通って P700 へ伝達される。電子が不足した P680 は水から電子を受け取り、再び光で励起されるのを待つ。Ph : フェオフィチン, Q : プラストキノン, Pc : プラスチアニン, Fd : フェレドキシン, Fp : フェレドキシナー NADP レダクターゼ



◆物質代謝・消化と吸収 食物を食べると、デンプンはグルコースに、脂肪はグリセリンと脂肪酸に消化＝加水分解され、吸収される。グルコースは縮合重合してグリコーゲンとして肝臓などに貯蔵される。人間が 24 時間絶食すると肝臓のグリコーゲンはなくなってしまう。これは体内に貯蔵されるグリコーゲンの量に限度があるためである。そして、グリコーゲンに変換されなかった摂取しすぎたグルコースは、中性脂肪に変換され脂肪細胞内に貯蔵される。脂肪細胞内では脂肪は油滴となっており、脂肪細胞は体のさまざまな組織に分布しているので、グリコーゲンと違って、脂肪は無制限に貯蔵される。タンパク質はアミノ酸に加水分解されて体内に吸収される。アミノ酸はタンパク質や他の組織構成成分に再合成される。再合成されなかったアミノ酸の窒素は尿素となって排出され、炭化水素部分は脂質やグルコースに変換されるとともに、二酸化炭素と水となって排出される



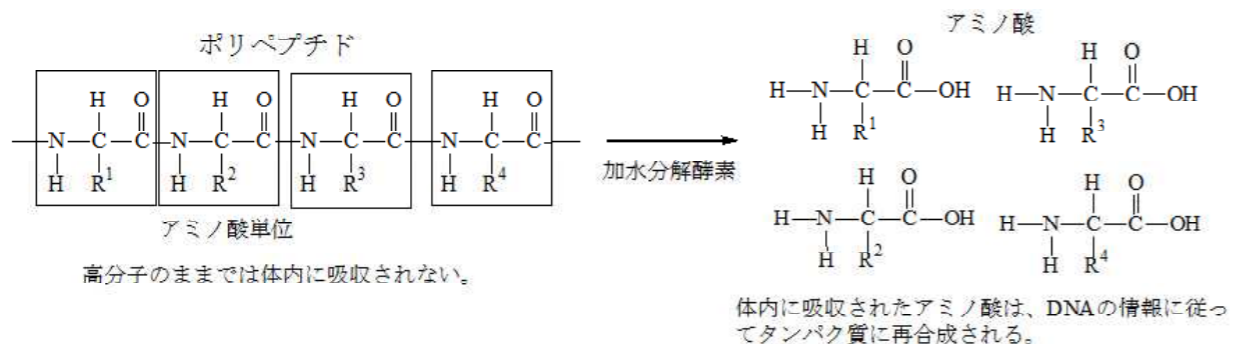
食餌から得たアミノ酸の流れ

◆脂質の代謝

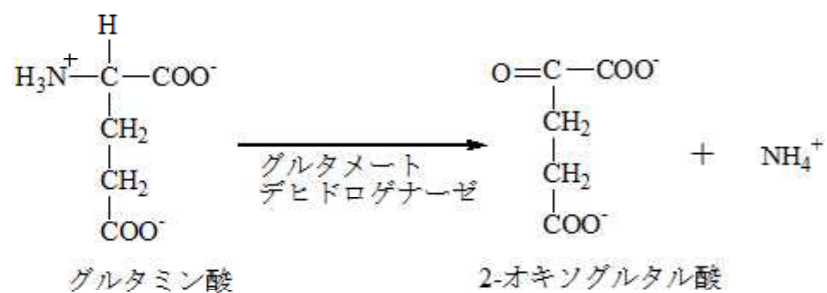
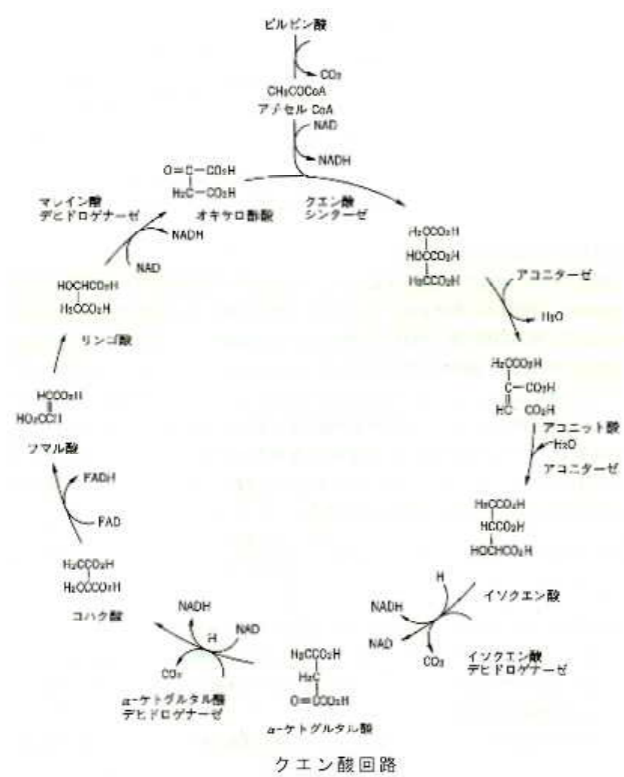
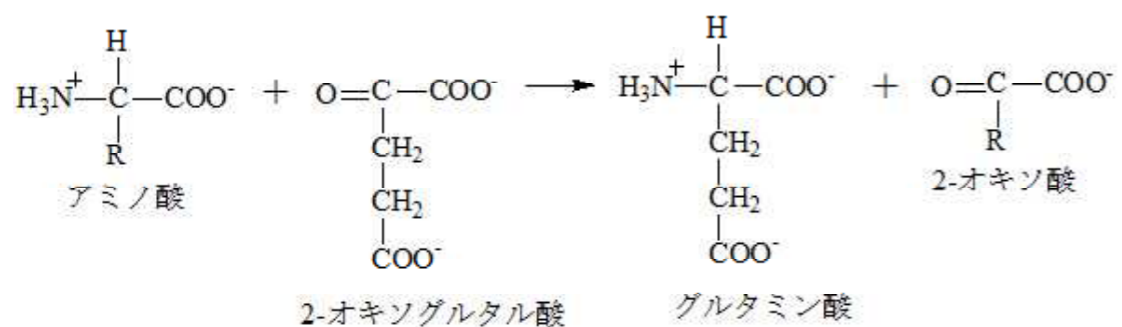
油脂のトリグリセリドは、小腸内で酵素リパーゼによって脂肪酸とグリセリンに加水分解される。そして、胆汁酸塩、脂肪酸、ジグリセリド、モノグリセリドなどの混合物ができ、これらが未分解の油脂の乳化促進剤として働き、乳化された油脂は腸壁から吸収される。加水分解で生成したグリセリンは酸化酵素とリン酸化酵素により 3-ホスホグリセルアルデヒドに変換され糖の代謝に合流し分解されていく。脂肪酸は、カルボキシル基側から炭素数 2 個ずつ切断され、補酵素 A (CoA) と結合しアセチル補酵素 A (CH₃COC CoA) となる。(カルボキシル基が結合している炭素の隣の炭素(β位)が切断されるのでこの反応をβ酸化という。) CH₃COC CoA はピルビン酸の代謝と同じようにクエン酸回路に入り、ATP をつくりながら二酸化と水に分解されていく。このとき CH₃COC CoA 1 分子から 15 分子の ATP ができるので、脂肪酸の代謝ではアルキル鎖の炭素数 *n* 個から 15×*n*/2 の ATP がつくられ、脂質がエネルギー貯蔵物質として役立っていることが分かる。逆に考えると、体についた脂肪を取り除くには、多くの運動が必要であることが納得できる。

◆タンパク質とアミノ酸の代謝

食物を食べると、食物中のタンパク質は胃から腸に移動する過程で消化＝加水分解され、約 20 種類のアミノ酸が生成し体内に吸収される。体内に入ったアミノ酸によって、その個体に応じたタンパク質が再度合成される。生体内ではアミノ酸から別のアミノ酸が合成されるが、合成されないアミノ酸が約半数あり、必須アミノ酸という。ヒトの必須アミノ酸は、ロイシン、イソロイシン、リシン、メチオニン、フェニルアラニン、トレオニン、トリプトファン、バリンの 8 種類である。ネズミではさらにヒスチジンが加わり 9 種類、鳥類ではグリシン、アルギニンが加わって 11 種となる。(理化学辞典) 不要になったアミノ酸は、アミノ基がアンモニウムイオンの形で分離され、残った炭素骨格は主にはクエン酸回路で分解されていく。アミノ酸の分解は次のようになっている。① アミノ酸はアミノ基転移反応でグルタミン酸に変えられる。② グルタミン酸脱水素酵素によりアミノ基がアンモニウムイオンの形に分離される。

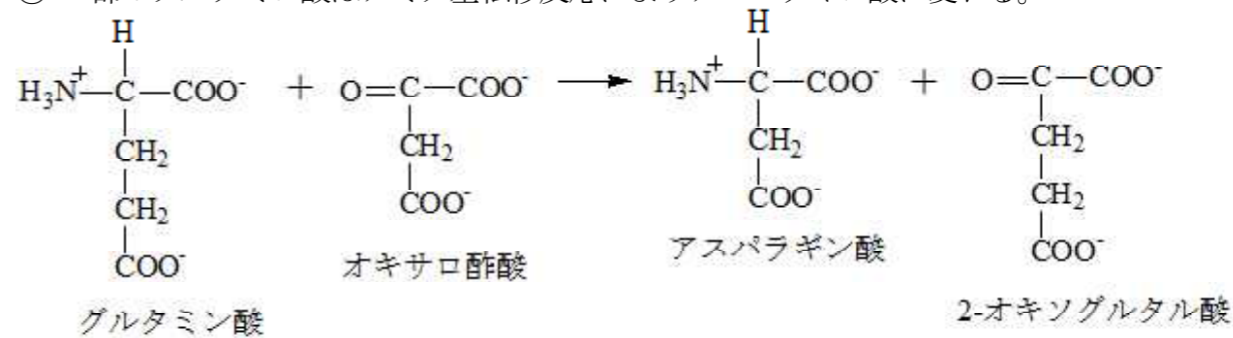


タンパク質・ポリペプチドの加水分解



グルタミン酸からの脱アミノ反応

① 一部のグルタミン酸はアミノ基転移反応によりアスパラギン酸に変わる。



グルタミン酸からアスパラギン酸へのアミノ基転移反応

② ここで生じたアンモニウムイオンとアスパラギン酸が次の尿素回路に入り、窒素が最終的に尿素の形で体外に放出される。尿素回路は、中間体にオルニチンがあるのでオルニチン回路ともいわれ、ATPを消費しながらアンモニウムイオンとアスパラギン酸、二酸化炭素から尿素と、フマル酸を生成する反応である。

