

わが国における食品用酵素の産業小史

A Brief Industrial History of Food Processing Enzymes in Japan

公益社団法人 日本技術士会 登録
 食品産業関連技術懇話会 会員
 白兼技術士事務所 代表
 技術士（生物工学部門） 博士（工学） **白兼 孝雄**



人類は、紀元前から微生物や酵素の実態を知らぬまま発酵食品を造ってきた。1800年代には酵母と酵素の働きが解明され、1900年代半ばまでに酵素科学が確立された。食品産業分野の礎となる酵素も多数発見され、食品用酵素は現在広く利用されるようになった。

キーワード：食品用酵素、酵母、酵素科学、食品産業、糖質関連酵素

1 はじめに

人類は、新石器時代以前から農耕より先に狩猟採集（蜂蜜採集）をしており、蜂蜜酒（ミード）が一般的に最古の発酵飲料とされている。

紀元前4000～5000年頃に古代メソポタミアで、ブドウ栽培、ワイン造りが行われ、麦芽を用いるビール醸造も始まったといわれている。紀元前2000～3000年頃には、これらの醸造技術が古代エジプトに伝えられ、醸造の記録が残されている。世界の酒の歴史を見ると、単発酵酒のワインの現れた年代の方がビールのような複発酵酒の出現した年代よりも千年以上先立っているらしい。平焼き（無発酵）パンから発酵パンの発明は、古代エジプト文明からもたらされた。

東アジアでは、米を唾液とともに自然発酵させる口噛み酒がつけられていた。またアラビアには、商人が羊の胃袋に山羊の乳を入れて砂漠を旅していたところ、チーズができあがっていたという民話

が残されている。

醸造や発酵食品の歴史については、引用文献[1-4]を参照されたい。

人類は微生物や酵素の実態を知らぬまま、麦芽や唾液のアミラーゼによりデンプンを分解し、酵母を利用してアルコール発酵を行い、胃中のレンネットにより乳を凝固させていたのである。

近代の酵素科学は、こうした伝統的なアルコール飲料や発酵食品の製造過程から生まれ、現代のバイテクノロジーの発展につながってきた。

表1に示すように、現在の酵素の利用分野は、産業分野（食品用酵素、工業用酵素）とメディ

表1 酵素の利用分野

産 業 分 野		メディカル・研究分野
食品用酵素	工業用酵素	医薬用酵素 診断薬用酵素 研究用酵素
糖質加工用 タンパク質加工用 醸造用 乳加工用 油脂加工用 核酸生産用 その他	繊維用 物質生産用 洗剤用 飼料用 製紙用 環境・エネルギー用 その他	

カル・研究分野に大別される。特に、食品用酵素はわが国の食品産業分野で広く利用されている [5-8]。

2 酵素科学の確立

2.1 酵母の発見 [9-13]

1677年に、オランダの商人・生物学者レーウェンフックは、歴史上はじめて顕微鏡を使って卵形の微生物を観察した。これが酵母であろうとされている。

1837年になって、ドイツの生物学者シュワンらは、芽を出して殖える卵型の微生物が、ブドウのしぼり汁中の糖を分解してアルコールと二酸化炭素を生成することから、アルコール発酵は砂糖菌(酵母)が原因であることを発見した。

1860年には、フランスの生化学者・細菌学者パスツールが、アルコール発酵は酵母の生命活動に基づくものであることを発表した。翌年、微生物の自然発生説を否定した。

2.2 酵素の発見 [14-17]

1700年代後半、鳥の胃液により肉が溶化されることは既に報告されていた。

1833年に、フランスの生化学者ペイアンとペルソは、麦芽中からデンプンを分解する成分を発見し、ジアスターゼと命名した。酵素が物質として初めて抽出された。

1836年には、前出のシュワンが、ブタ胃粘膜の抽出液から酸性下に肉を消化する成分を見出し、ペプシンと命名した。

なお1838年に、オランダの化学者ムルダーが窒素を含む生体物質に protein (日本語名はタンパク質) という語を初めて用いた。

当時、アルコール発酵については、前出のパスツールらの発酵生物説(酵母の生命活動)によるものか、もしくはドイツの化学者リービッヒらの発酵触媒説(タンパク質の触媒作用)によるものか、両者の論争が長らく繰り広げられていた。

1897年に、ドイツの化学者・発酵学者ブフナーが、これらの論争に決着をつけた。ブフナーは、酵母の細胞を摩砕し、細胞がなくても発酵現象(二酸化炭素の発生)が起こることを発見した。酵母が生産した何らかのタンパク質が発酵を起こすと考え、チマーゼと命名した。近代酵素科学の幕開けとなった。

パスツールとリービッヒの論争は、両者の没後にケリがついたが、両者の主張は半分ずつ正しかった。すなわち、アルコール発酵とは生きてきた酵母に含まれる酵素によって触媒される現象である。

2.3 酵素の実体 [14-17]

1878年に、ドイツの生理学者キューネは、酵素を「酵母の中にあるもの」の意味から enzyme と命名した。

1894年に、ドイツの化学者フィッシャーは酵素の基質特異性を説明するために、「鍵と鍵穴説」を発表した。

1898年には、フランスの生物学者・化学者デュクロアが、酵素名の語尾に ase を付けることを提唱した。

1926年には、アメリカの化学者サムナーが、ナタ豆からウレアーゼを結晶化し、酵素の本体がタンパク質であることを証明した。1930年には、米国の生化学者ノースロップがペプシンの結晶化に成功した。

そして1955年に、イギリスの生化学者サンガーは、インスリンの一次構造の決定に初めて成功し、タンパク質がアミノ酸の連結したものであることを確定した。

なお、日本語の「酵素」という訳語は、松原行一が東京化学會誌 20 卷(1899年)で用いたのが初めてだといわれている [18]。松原行一は、同誌 21 卷(1900年)にも用語「酵素」を使用している [19]。

2.4 酵素の分類 [20-22]

1961年以降、酵素には国際生化学連合(現在の国際生化学分子生物学連合、IUBMB)の

酵素委員会によって、酵素番号（EC 番号）と常用名および系統名が与えられている。現在知られている酵素の分類上の種類は 5,500 を超えている。

3 食品用酵素の産業利用

3.1 食品用酵素の発見 [14-17、23-25]

表 2 に、現在の食品用酵素産業の礎を築いた酵素発見の経緯（1800 年代から 1900 年代半ば）を示す。

現在も広く利用されている糖質関連酵素、タンパク質関連酵素、脂質関連酵素、その他の酵素などの機能が解明されてきたが、日本人も秀逸な業績を残している。

3.2 食品用酵素の製造販売 [23-30]

1846 年に、津之国屋（現在のアサヒビールモルト）が日本で初めて製飴用麦芽（糖化酵素剤）の製造販売を開始した。1874 年には、クリスチャン・ハンセン社（デンマーク）がチー

ズ製造用酵素（レンネット）の販売を開始した。1894 年には、化学者・実業家の高峰讓吉が消化酵素剤タカジアスターゼを発明し、翌年にパーク・デイビス社（米国）が世界で初めて胃腸薬として発売した。

1900 年代に入ると、 α -アミラーゼによる繊維のデンプン糊の糊抜き、プロテアーゼによる皮革のなめし、リパーゼによる有機合成などが始まった。

わが国では 1940 年代以降、細菌や糸状菌などが生産する食品用酵素が本格的に製造販売されるようになった。現在では、糖質関連酵素（ α -アミラーゼ、グルコアミラーゼ、グルコースイソメラーゼなど）、タンパク質関連酵素（各種プロテアーゼ、キモシンなど）、植物組織崩壊酵素（ペクチナーゼ、セルラーゼなど）、脂質関連酵素（リパーゼなど）といった多様な酵素が販売されている。

3.3 食品用酵素の利用 [5-8、31-36]

わが国では食品用酵素の製造販売と同時に、

表 2 食品用酵素産業の礎を築いた酵素の発見

年代	酵 素 名	研 究 者
1833	ジアスターゼ（麦芽アミラーゼ）	ペイアン、ペルソ（フランス）
1836	ペプシン	シュワン（ドイツ）
1837	エムルシン（ β -グルコシダーゼ）	ウェーラーら（ドイツ）
1856	リパーゼ	ベルナール（フランス）
1860	インベルターゼ	ベルテロ（フランス）
1876	トリプシン	キューネ（ドイツ）
1883	ラッカーゼ	吉田彦六郎
1894	タカジアスターゼ（麹菌アミラーゼ）	高峰讓吉
1901	カタラーゼ	レーヴ（ドイツ）
1907	フィターゼ	鈴木梅太郎
1917	α -アミラーゼ（枯草菌）	ボワダン、エフロン（フランス）
1922	リゾチーム	フレミング（イギリス）
1936	ラセミアーゼ（ラセマーゼ）	片桐英郎、北原覚雄
1939	シクロマルトデキストリングルカノトランスフェラーゼ（CGTase）	ティルデンら（米国）
1947	ズブチリシン（枯草菌アルカリプロテアーゼ）	オッテセンら（デンマーク）
1949	γ -アミラーゼ（グルコアミラーゼ） イソアミラーゼ	北原覚雄 丸尾文治、小林恒夫
1957	グルコースイソメラーゼ	マーシャルら（米国）

酵素を利用した食品加工技術が大いに進展した。特に糖質関連酵素を利用した食品加工の分野で卓越した技術を有している。

麦芽水飴や酵素糖化水飴の製造に続き、 α -アミラーゼとグルコアミラーゼによるブドウ糖の工業的生産（1959年）、グルコースイソメラーゼによる異性化液糖の工業的生産（1965年）が、いずれも世界に先駆けて開始された。

1970年代～1980年代には、シクロマルトデキストリングルカノトランスフェラーゼ（CGTase）を用いたシクロデキストリンやカップリングシュガーの製法と用途の開発が行われ、種々の転移酵素を用いる機能性オリゴ糖（イ

ソマルトオリゴ糖、フラクトオリゴ糖、ガラクトオリゴ糖など）の製造も順次開始された。

その後、2種類の新規酵素（トレハロース合成酵素群）を用いてデンプンからトレハロースを生産する画期的な技術が開発された（1994年）。イヌリン合成酵素によりショ糖からつくられるイヌリン、フラクトースをアルカリ異性化した希少糖 D-プシコース（D-アルロース）も販売されている。

糖質関連酵素を用いて製造される主な糖類を表3に示す。スクロース、ラクトース、大豆オリゴ糖、ラフィノースなどは、天然に存在するオリゴ糖である。

表3 食品用酵素を用いて製造される主な糖類

原料	生成糖	使用酵素
(A) 加水分解		
液化デンプン (耐熱性 α -アミラーゼ含有デンプン乳液を高温加熱して液化)	水飴 マルトース マルトオリゴ糖 グルコース	β -アミラーゼ 枝切り酵素、 β -アミラーゼ マルトオリゴ糖生成アミラーゼ 枝切り酵素、グルコアミラーゼ
キシラン セルロース	キシロオリゴ糖 セロオリゴ糖	β -キシラナーゼ セルラーゼ
(B) 異性化		
グルコース ラクトース フラクトース	異性化液糖 ラクチュロース プシコース(アルロース)	グルコースイソメラーゼ アルカリ異性化(非酵素反応) アルカリ異性化(非酵素反応)
(C) 分子間転移		
液化デンプン 液化デンプン スクロース スクロース+ラクトース ラクトース スクロース+液化デンプン	イソマルトオリゴ糖 ニゲロオリゴ糖 フラクトオリゴ糖 ラクトスクロース ガラクトオリゴ糖 カップリングシュガー (グリコシルスクロース)	β -アミラーゼ、 α -グルコシダーゼ β -アミラーゼ、 α -グルコシダーゼ β -フラクトフラノシダーゼ β -フラクトフラノシダーゼ β -ガラクトシダーゼ CGTase ^(*)
(D) 分子内転移		
液化デンプン スクロース	シクロデキストリン パラチノース (イソマルチュロース)	CGTase ^(*) スクロースグルコシルムターゼ
(E) 分子内転移 ⇒ 加水分解		
液化デンプン	トレハロース	マルトオリゴシルトレハロース生成酵素 ⇒トレハロース遊離酵素
(F) 縮合		
グルコース シクロデキストリン+マルトース	ゲンチオオリゴ糖 分岐シクロデキストリン	β -グルコシダーゼ プルラナーゼ

(*) CGTase：シクロマルトデキストリングルカノトランスフェラーゼ

アミノ酸関連酵素、ペプチド合成酵素、核酸関連酵素などを駆使したわが国独自の新規化合物の合成法や新規製造法なども種々開発されている。

3.4 その他 [26-30, 37-40]

食品用酵素の市場動向、酵素応用の技術（食品の改良技術、機能性素材の開発）、既存添加物酵素の第9版食品添加物公定書への収載、遺伝子組換え添加物酵素などについては、それぞれの引用文献を参照されたい。

4 おわりに

酵素の特徴は一般の化学触媒と異なり、温和な条件（常温、常圧、中性付近）で、極めて高い触媒特異性（反応特異性、基質特異性）を発

揮できることである。

しかし、食品産業における酵素利用の形態は、高圧、高温、高塩濃度、酸性、アルカリ性、油中、粉末状など様々であり、本来の酵素機能を超える新機能が次々と開拓されている。

産業用酵素のうち、多様な用途に用いられる食品用酵素の市場規模は大きく、わが国の技術開発力が他国より進んでいることもあり、世界における日本の立場は益々重要となっている。

今後、バイオテクノロジー分野の発展と共に、わが国における新規酵素と新規技術の開発とが相俟って、産業用酵素の用途が多方面に広がることを切望する。

なお、酵素科学全般については、大学生向けの生化学の教科書や引用文献 [41-46] を参照されたい。

<引用文献>

- [1] 柳田友道 (1987) : 「バイオの源流－人と微生物の係わり」、学会出版センター
- [2] 一島英治 (2002) : 「発酵食品への招待－食文明から新展開まで」(新版)、裳華房
- [3] 吉澤 淑他編 (2010) : 「醸造・発酵食品の事典」(普及版)、朝倉書店
- [4] 小泉武夫編著 (2012) : 「発酵食品学」、講談社
- [5] 中森 茂 (2009) : 「国立科学博物館 技術の系統化調査報告 第14集、酵素の生産と利用技術の系統化3」、pp. 139-184、国立科学博物館 産業技術史資料情報センター
- [6] 井上國世監修 (2009) : 「フードプロテオミクス－食品酵素の応用利用技術」(普及版)、シーエムシー出版
- [7] 小宮山眞監修 (2010) : 「酵素利用技術体系－基礎・解析から改変・高機能化・産業利用まで」、エヌ・ティー・エス
- [8] 井上國世監修 (2015) : 「産業酵素の応用技術と最新動向」(普及版)、シーエムシー出版
- [9] クライフ, P.H. 著、秋元寿恵夫訳 (1980) : 「微生物の狩人」(上・下)、岩波文庫
- [10] ブロック, T.D. 編著、藤野恒三郎監訳 (1985) : 「微生物の一里塚」(新装版)、近代出版
- [11] 今中忠行監修 (2002) : 「微生物利用の大展開」、エヌ・ティー・エス
- [12] 渡邊 信他編 (2008) : 「微生物の事典」、朝倉書店
- [13] 中村禎里 (2013) : 「生物学の歴史」、筑摩書房
- [14] フルートン, J.S. 著、水上茂樹訳 (1978) : 「生化学史－分子と生命」、共立出版
- [15] 丸山工作 (1993) : 「生化学の夜明け－醗酵の謎を追って」、中公新書
- [16] 丸山工作 (2001) : 「生化学をつくった人々」、裳華房
- [17] 一島英治 (2001) : 「酵素－ライフサイエンスとバイオテクノロジーの基礎」、東海大学出版会
- [18] 中村隆雄 (1991) : 「酵素のはなし－生命を支えるその精巧なはたらき」(追補版)、学会出版センター
- [19] 松原行一 (1900) : ラセミ體と其分割法、東京化学會誌、21 (3)、pp. 237-253 / 松原行一 (1900) : 生活物中の蛋白質に就て、東京化学會誌、21 (7)、pp. 777-781
- [20] 八木達彦他編 (2008) : 「酵素ハンドブック」(第3版)、朝倉書店
- [21] Enzyme Nomenclature (<http://www.chem.qmul.ac.uk/iubmb/enzyme/>)
- [22] ExplorEnz - The Enzyme Database (<http://www.enzyme-database.org/>)

- [23] 小巻利章 (2000) : 「酵素応用の知識」 (第4版)、幸書房
- [24] 太田隆久監修、バイオインダストリー協会バイオテクノロジーの流れ編集委員会編 (2002) : 「バイオテクノロジーの流れ-過去から未来へ:年表付き」 (改訂第2版)、化学工業日報社
- [25] 日本酵素協会「日本酵素産業小史」ワーキンググループ編 (2009) : 「日本酵素産業小史」、日本酵素協会
- [26] 清水 昌監修 (2013) : 「食品用酵素データ集-取り扱い手法と実践」、シーエムシー出版
- [27] 月刊フードケミカル編集部 (2015) : 食品加工用酵素製品一覧、月刊フードケミカル、31 (12)、pp. 100-114
- [28] 白兼孝雄 (2015) : 食品用酵素の市場動向、J A S 情報、50 (1)、pp. 3-9
- [29] 井上國世監修 (2015) : 「酵素応用の技術と市場 2015」、シーエムシー出版
- [30] 食品と開発編集部 (2016) : 食品加工用酵素の市場動向、食品と開発、51 (2)、pp. 68-75
- [31] 小林昭一監修、早川幸男編著 (1998) : 「オリゴ糖の新知識」、食品化学新聞社
- [32] 岡田茂孝、北畑寿美雄監修 (1999) : 「工業用糖質酵素ハンドブック」、講談社
- [33] 不破英次他編 (2010) : 「澱粉科学の事典」 (普及版)、朝倉書店
- [34] 早川幸男、中久喜輝夫監修 (2012) : 「オリゴ糖の製法開発と食品への応用」、シーエムシー出版
- [35] 谷口 肇 (2013) : 世界に誇る日本の糖質関連酵素研究、生物工学会誌、91 (1)、pp. 14-17
- [36] 古西義正 (2012) : 甘味料 (砂糖ならびに各種機能性甘味料) の動向、J A S 情報、47 (8)、pp. 1-10 / 古西義正 (2015) : いま話題の希少糖とそれを取り巻く甘味料業界の動向、J A S 情報、50 (4)、pp. 1-8
- [37] 食品化学新聞社編 (2014) : 「食品添加物総覧 2011-2014」、食品化学新聞社
- [38] 公益財団法人 日本食品化学研究振興財団ホームページ : 既存添加物名簿収載品目リスト (最終改正平成 26 年 1 月 30 日)
- [39] 厚生労働省ホームページ : 安全性審査の手続を経た旨の公表がなされた遺伝子組換え食品及び添加物一覧、厚生労働省医薬・生活衛生局生活衛生・食品安全部 (平成 27 年 11 月 12 日現在)
- [40] 厚生労働省ホームページ : 安全性審査の手続を経た遺伝子組換え食品及び添加物一覧 (セルフクロウニング、ナチュラルオカレンス、高度精製品)、厚生労働省医薬・生活衛生局生活衛生・食品安全部 (平成 27 年 12 月 1 日現在)
- [41] 田中渥夫、松野隆一 (1995) : 「酵素工学概論」、コロナ社
- [42] 相阪和夫 (1999) : 「酵素サイエンス」、幸書房
- [43] 上島孝之 (1999) : 「酵素テクノロジー」、幸書房
- [44] 猪飼 篤他編 (2008) : 「タンパク質の事典」、朝倉書店
- [45] 喜多恵子 (2009) : 「応用酵素学概論」、コロナ社
- [46] 虎谷哲夫他編 (2012) : 「改訂 酵素-科学と工学」、講談社