

# 味を決めるアミノ酸

河合美佐子

培地調製用のカザミノ酸は、うま味と塩辛み、そしてごく弱い苦みを持つ。なぜなら、カザミノ酸は乳タンパク質であるカゼインを塩酸加水分解した後に水酸化ナトリウムで中和したものであり、必須アミノ酸のほかにグルタミンやアスパラギンの側鎖のアミノ基が脱離して生じたグルタミン酸やアスパラギン酸を多く含む“塩（しお）”と言えるからである（注意：カザミノ酸をご飯に振り掛けたりしないでください）。タンパク質はほとんど味を持たないものが多く、乳に強い味を感じることはないが、分解物であるアミノ酸は味を持つ。人間は古くからこの現象を利用して、カゼインをアミノ酸へと分解して味の強い熟成チーズを作り、そのまま食べたり、調味料として用いたりしてきた。伝統的な熟成チーズの製造工程においては、まず乳に、離乳前の反芻動物の第4胃の消化液（レンネット）を作用させてタンパク質を部分分解し、静電反発力を失って凝集したカゼインミセルを回収する。次いで微生物の生産するタンパク質分解酵素の作用を用い、このカゼインをアミノ酸にまで時間をかけて分解する。

チーズのような、タンパク質を分解して作った伝統的な発酵調味料は世界各地に存在しており、人間は遙か昔からアミノ酸の味を食事に取り入れてきたことがわかる。しかし、このような調味料の主要な味である“うま味”の本体がアミノ酸であること、特にL-グルタミン酸であることが明らかになったのは、約1世紀前の日本においてである。さらに、5'-プリンモノリボヌクレオチドもうま味物質であることが日本で発見され、グルタミン酸と共に、発酵法による製造に関する研究開発も日本で発展した。本稿では、基本味“うま味”を呈するグルタミン酸を中心に、味覚物質としてのアミノ酸を紹介する。

## 味覚とは

味覚とは、食物に含まれる分子やイオンが味細胞膜上の受容タンパク質に作用することによって生じる感覚で、甘味 (sweetness), 塩味 (saltiness), 酸味 (sourness), 苦味 (bitterness), うま味 (umami taste) の5つの独立した基本味からなる。味覚は、これを手がかりに、生物が自然界から食物を探索したり、最終的に食物を飲み込むか吐き出すかを判定したりするために存在する感覚であると考えられている。エネルギーのシグナルである甘味や、タンパク質のシグナルであるうま味、ミネラルのシグナルである塩味は受容の行動を引き起こす。一方で、酸敗や未熟な果実が呈する酸味や、毒性の高い植物アル

表1. 基本味物質とその受容体

基本味	代表物質	受容体
甘味	糖, 親水性/小側鎖のL-アミノ酸, D-アミノ酸, テルペン配糖体	T1R2+T1R3
塩味	NaClなど金属塩(特に塩化物)	ENaC (?)
酸味	酸類	PKD1L3+PKD2L1
苦味	アルカロイド類, 疎水性L-アミノ酸, テルペン類, 配糖体	T2Rs
うま味	酸性L-アミノ酸, 5'-プリンモノリボヌクレオチド	T1R1+T1R3

カロイドなどが呈する苦味は、忌避の行動を引き起こす。味物質は一部の例外を除いて小さく、たとえば、高分子である炭水化物やタンパク質には味を感じないが、これらを構成する低分子の少糖類は甘味を、L-アミノ酸はうま味を中心とした基本味を呈する。近年、これら基本味の受容にかかわるGタンパク質共役型受容体（甘味、苦味、うま味）やチャネル（酸味、塩味）（表1）、さらには細胞内のシグナル伝達機構が明らかになりつつある。

## うま味調味料としてのグルタミン酸の歴史

タンパク質構成アミノ酸のひとつであるL-グルタミン酸が、コンブ抽出液（昆布だし）に特徴的な味である“うま味”の本体であることが、1908年、東京帝国大学理学部教授であった池田菊苗博士によって発見された。池田博士は論文に、「うま味」とは、「酸、甘、鹹（＝塩）、苦（味）の他に少なくとも一種の区別し得る一つの味」で、「魚類肉類などにおいてわれわれが『うまい』と感ずる一種の味」であり、「鰹節、昆布の煮出し汁で明瞭に感じられる」と記した<sup>1)</sup>。グルタミン酸は、1866年、ドイツの化学者Karl H. L. Ritthausen博士によりグルテンの加水分解物から発見された。Ritthausen博士はこれを舐めたが『弱くてまずい味』と表現しており、味物質としての重要性を認めなかった。池田博士はさらに、グルタミン酸ナトリウム (monosodium glutamate, MSG) が呈味や物性の点で調味料として優れていることを見いだし、コムギタンパク質のグルテンを塩酸加水分解して水酸化ナトリウムで中和するという、MSGの製造法を発明した<sup>2)</sup>。「これら一連の研究は、東京帝国大学医学部初代学部長・三宅秀博士の『佳味は消化を促進す』との言に触発され、20世紀初頭の日本人の栄養状態を改善するために、食べ物をおいしくする調味料を安価に供

給して食欲を増進させることを目的に行った」と、後年、池田博士は回想している。この新調味料製造法の発明を事業化したのは、海藻からヨードを製造していた鈴木製菓所より調味料製造販売のために分社した鈴木商店(現・味の素(株))で、1910年には販売を開始し、その後、アジア、北米へと販路を拡大していった。

第二次世界大戦後、原料タンパクの逼迫ほかにより、化学合成によるMSGの製造が一時期行なわれた。並行して、発酵法による製造が検討され、1956年、協和醗酵工業(株)(現・協和発酵キリン(株))の木下祝郎博士、鶴高重三博士らが、糖源からグルタミン酸を直接発酵法で生産する新菌 *Micrococcus glutamicus* (現在の *Corynebacterium glutamicum*) を発見した<sup>3)</sup>。この後、日本においては、本発見に用いられた生合成系路の調節機構を回避する代謝制御発酵技術によって、アミノ酸の発酵生産の研究が盛んに行なわれ、種々のアミノ酸の発酵法による工業生産へと繋がった。

製造法に関するブレイクスルーを達成したMSGであるが、1960年代後半になって、米国の研究者から相次いでその有害性が報告された。MSGの大量皮下投与により脳への毒性が発現することや、大量のMSGが含まれた中華料理の摂取後に頭痛や灼熱感などの体の不調、いわゆる“中華料理店症候群”が起こるということである。ちょうど公害問題が出現して消費者運動が盛んになってきていた頃であり、日本でもこのことはセンセーショナルに報道され、MSGは有害物質であるとのイメージが国内に広まった。しかしその後、MSGの安全性に関する膨大な研究が重ねられ、通常の経口摂取ではヒトに対する毒性はなく、中華料理店症候群を引き起こす証拠も見いだされなかった。これらの研究結果に対して、FAO/WHO 合同食品添加物専門会議 (JECFA) などで繰り返し評価が行われた結果、安全性が認められ、1987年には「MSGの1日許容摂取量を特定しない」とされている。

そして現在では、うま味調味料MSGは世界各国において、サトウキビ、キャッサバ、コーンなど、地場の糖源を用いて発酵生産されており、年間200万トン以上が消費されるまでになっている。

### 伝統的な調味料中のアミノ酸含量

冒頭に紹介したような、タンパク質分解を利用して製造した伝統的な発酵調味料は、世界中に存在する。魚や肉に塩を加えて腐敗を防ぎながら、内在性あるいは微生物由来のタンパク質分解酵素で分解して作る魚醤や肉醤は、かなり古くから使われていた。古代ローマでは、魚醤(ガム/リクアメン)が多くの料理に用いられていたという記録があり、イタリア・ポンペイの遺跡からも、その容器が多数出土している。しかしローマ後のヨーロッパでは魚醤は衰退し、“だし”をベースとする食へと変遷していった。一方、東南アジアでは、魚、海老類

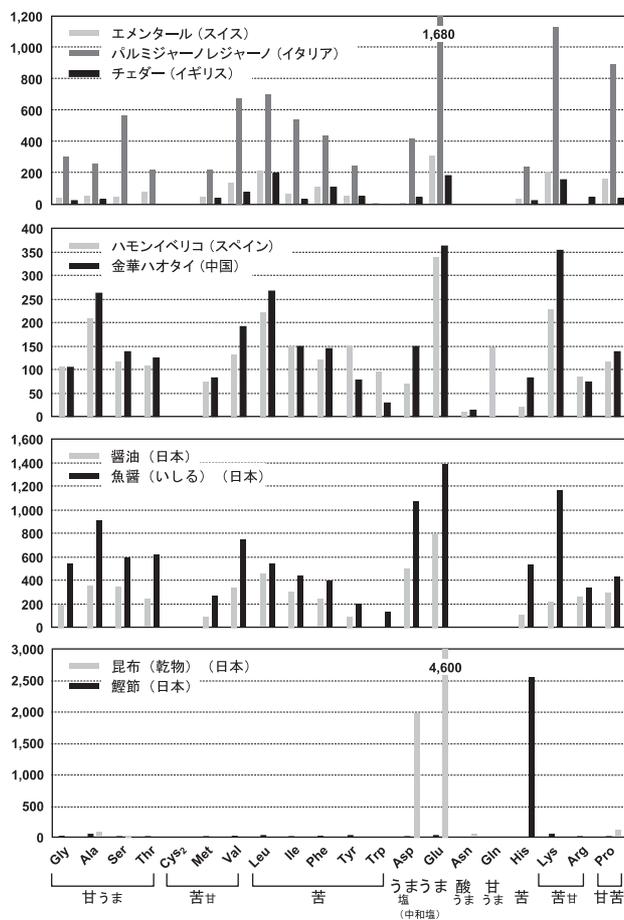


図1. 各種伝統調味料のアミノ酸含量 (mg/100g重量). アミノ酸は3文字表記で表した. グラフの下に記載したアミノ酸の味は、大きな文字は主たる味質、小さな文字は副たる味質を表す.

を原料とする魚醤が多用されている。中国・朝鮮半島・日本においては、味噌や醤油のような、蒸したダイズを主原料とする穀醤が、魚醤よりも用いられている。

図1に、上段より、チーズ、発酵ハム、魚醤・穀醤の遊離アミノ酸含量<sup>4)</sup>を示す。併せて日本のだし食材である昆布と鰹節の遊離アミノ酸含量を示す(味の素(株)分析)。鰹節を除き、ほぼすべての例で、グルタミン酸が最も多く含まれるアミノ酸となっている。欧米では、トマトがピューレや乾燥品、ケチャップとして調味料として用いられており、トマトにはグルタミン酸が100gあたり200mg以上含まれる。図中に各アミノ酸の味質を併記した。L-アミノ酸は複数の基本味が混合した、複雑な味を呈するものが多いが、側鎖の構造が類似したアミノ酸は味質も類似している<sup>5)</sup>。発酵調味料の持つ複雑で深い味わいには、熟成過程に生成される香気成分の他に、グルタミン酸以外のさまざまなアミノ酸の微妙な味わいが関与していると考えられる。

### もうひとつのうま味物質, リボヌクレオチド

1913年、池田博士の助手の小玉新太郎氏が、鰹節だ

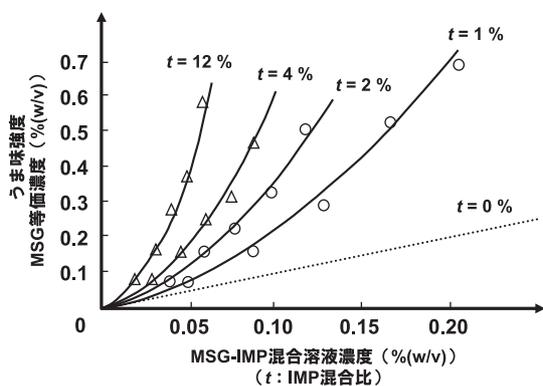


図2. MSGとIMP間のうま味の相乗効果. MSG-IMP混合溶液のうま味強度と等しいMSG溶液濃度として表す. グラフ下は混合溶液のうま味強度の予測式.

しうま味物質として5'-イノシン酸 (IMP) のヒスチジン塩を単離した<sup>6)</sup>. しかし, この物質のうま味強度はグルタミン酸よりも弱く, また製造法を開発できなかったため, 約半世紀の間放置された. 1960年, ヤマサ醤油(株)の國中明博士により, 干し椎茸に多く含まれる5'-グアニル酸 (GMP) もうま味物質であることが発見された<sup>7)</sup>. 國中博士は, GMPの単離精製の研究中にMSGとGMPを舐め比べていたところ, 両者が混合されるとうま味が増強する現象, すなわち“うま味の相乗効果”を発見した<sup>7)</sup>. IMPもGMPと同様にMSGとの間にうま味の相乗効果を示すことも明らかとなり, 5'-プリンモノリボヌクレオチドのうま味調味料としての価値が見直された.

このうま味の相乗効果は非常に大きく, 水と区別できない濃度のMSGとIMPを混合すると, はっきりとうま味を感じることができるほどである. ヒトでは, MSGとIMP混合溶液には, 図2に記載した式<sup>8)</sup>に示すような強いうま味を感じる. 2002年に発見されたうま味受容体T1R1+T1R3では, グルタミン酸単独に対する応答が, リボヌクレオチドの添加で飛躍的な増強を示す<sup>9,10)</sup>.

うま味の相乗効果も, 昔から経験的に料理に取り入れられており, グルタミン酸の多い食材とヌクレオチドの多い食材が組み合わせられてきた. 和食では, グルタミン酸の多い昆布とIMPの多い鰹節を組み合わせることで一番だしをひいたり, 干し椎茸と昆布・醤油を合わせて煮炊きしたりする. 洋食や中華料理のだしにも, グルタミン酸の多い植物性食材とヌクレオチドの多い動物性食材が組み合わせられて使われている. 人間は, 発酵や熟成でうま味物質含量を高めるだけでなく, 食材をうまく組み合わせることでうま味を強め, 食を楽しむように知恵を働かせてきたのである.

### 海産物の味とアミノ酸

海に囲まれたわが国は魚介類の味に慣れ親しんできて

おり, 海産物の味に関わる物質の解析も多数行なわれてきた<sup>11)</sup>. 解析においてはまず, エキス中の既知の水溶性低分子化合物を定量し, 分析結果に基づき化合物を混合して“再構成エキス”を調製する. 次に, 再構成エキスから除去した際に元の味との差が大きな化合物を特定し(オミッショントテスト), 味に重要な成分を探索する. その際, サンプルを実際に味わって味を評定するという, ヒトの感覚を利用した測定(官能評価, sensory evaluation)が行なわれる. 現在, 味覚受容体がすべて解明されているというわけではなく, またうま味の相乗効果以外にも発現機序が不明なさまざまな相互作用が存在する“味”の解析には, 官能評価は現在でも有効な測定法である. この方法で測定したズワイガニの脚肉の例を示す<sup>12)</sup>. 水溶性低分子は表2のように含まれており, オミッショントテストからグリシン, アラニン, グルタミン酸, AMP, GMP, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>が重要な成分であることが判明した. 次にグリシン, アラニン, MSG, アルギニン, IMP, NaCl, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>を用いて単純化したpH 6.8の再構成エキスを調製して再オミッショントテストを行なった結果, 各化合物の機能は表3のように特定された. グルタミン酸 (MSG), IMP以外にも, グリシンやアラニンなどうま味に関わっている.

グリシンやアラニンは, 甘味が主体であるが弱いうま味も呈し<sup>5)</sup>, ヌクレオチドとうま味の相乗効果も示す<sup>13)</sup>. アルギニン自体は弱い苦味を呈するアミノ酸であるが<sup>5)</sup>が, ズワイガニでは“こく”と表現されるような複雑な感覚に関わっている. この研究結果はカニカマボコの調味料に応用されている. さまざまな海産物において, グルタミン酸と5'-プリンモノリボヌクレオチドのほか, グ

表2. ズワイガニ (♂) 脚肉エキスの成分含量 (mg/100g生肉)

成分名	含量	成分名	含量	成分名	含量
<b>アミノ酸</b>		タウリン	243	<b>有機酸</b>	
Gly	623	オルニチン	1	コハク酸	9
Ala	187	サルコシン	77	乳酸	100
Ser	14	3-メチルヒスチジン	3		
Thr	14	GABA	2	<b>有機塩基</b>	
Cys	—			Glyベタイン	357
Met	19	<b>核酸関連</b>		ホマリン	63
Val	30	ADP	7	トリメチルアミン	
Leu	30	AMP	32	オキサライド	338
Ile	29	Ado	26		
Phe	17	Ade	1	<b>糖</b>	
Tyr	19	CMP	6	グルコース	17
Trp	10	Cyt	1	リボース	4
Asp	10	GMP	4		
Glu	19	Gua	1	<b>無機イオン</b>	
His	8	IMP	5	Na <sup>+</sup>	191
Lys	25	Ino	13	K <sup>+</sup>	197
Arg	579	Hyp	7	Cl <sup>-</sup>	336
Pro	327			PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	217

化合物名は3文字表記した. 網掛けはオミッショントテストで重要な成分であると特定されたもの<sup>12)</sup>.

表3. ズワイガニ (♂) 脚肉エキス成分の味に対する機能

物質	濃度 (mg/100g エキス)	基本味				風味質					総合評価  おいしさ	
		甘味	塩味	苦味	うま味	持続性	複雑さ	こく	まろやかさ	海産物らしさ		
アミノ酸	Gly	600	●	◎		●	◎	◎	●	◎	◎	◎
	Ala	200	●			●	◎	◎	◎	◎		○
	Arg	600	●	●		●	◎	●	●	○	●	●
	MSG	30	●			◎	●	●	●	●		●
核酸関連物質	IMP	20	●		◎	●	●	●	●	◎	●	●
無機成分	NaCl	500	●	●	◎	●	●	●	●	●	●	●
	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	400		◎		●	●	●	●	◎	●	●

●/◎/○はオMISSIONで有意な低減, ●/◎/○は有意な増強を表す. MSG, IMPは図2と同じ塩を用いた(文献12より改変).

リシン, アラニン, アルギニンが味に重要な成分である場合が多い<sup>11)</sup>.

ところで, 人間が普段“味”と呼ぶ感覚には, 味覚の他に, 口の中に感じる辛味のような痛覚, 渋味のような触覚も関わる. また, 食物を口に含んだ際には香気成分が口腔から鼻腔に流入して嗅覚を刺激し, たとえば, “イチゴの味”, “醤油の味” というように, 『香りのついた味』を“味”と感じる. 風邪をひいて鼻がつまると“味”がわからないことを経験するが, それにはこの現象もかなり関わっている. アミノ酸はまた, 発酵や熟成, 調理加熱過程において還元糖とメイラード反応を起こし, 生成した揮発性の化合物が食品の香りに寄与する. この点においても, アミノ酸は“味”にとって非常に重要であると言えるであろう.

### アミノ酸の味の将来

人間は遥か昔から, アミノ酸の味, 特に基本味“うま味”を活用して, 食事をおいしくしてきた. 発酵法などによって各種アミノ酸が工業生産されるようになってからは, 栄養生理効果を発揮するに足る量のアミノ酸をおいしく摂取できるように, アミノ酸の味を減弱させる必要が生じてきている. たとえば, ロイシンやイソロイシンのような分岐鎖アミノ酸の苦味低減には, 甘味料や酸味料, また甘味を想起させる香料を使用することが主流となっている. 味覚受容メカニズムがさらに解明されれば, アミノ酸の味の新たな調節法が*in vitro*試験で開発される可能性がある.

ところで, 小腸においては, 各種アミノ酸は, 内臓の感覚情報を伝達する迷走神経系を刺激することが古くから知られていた. 胃は伸展刺激には応答し, アミノ酸などには応答しないと考えられていたが, ラットの胃に各種タンパク質構成アミノ酸の水溶液を注入したところ,

グルタミン酸のみが迷走神経胃枝求心路の応答を引き起こした<sup>14)</sup>. ラットでは, MSGの胃内投与によって迷走神経を介した消化吸収やエネルギー代謝調節に関わる脳の部位が活性化すること, MSGを含む肉を食べさせたイヌでは, 胃液分泌量が増大することなども観察されている. また近年, 味覚受容関連遺伝子が, 消化管の細胞にも発現していることがわかってきた. つまり消化管は, 単に食物の消化や吸収のみを担う器官でなく, 摂取した栄養素を感知する機能をそなえており, 食物の消化・吸収, 代謝の調節にも関わると考えられるようになってきている. 今後アミノ酸に関しては, 口での受容(味覚)だけでなく, 消化管での受容(内臓感覚)についての研究も, 進展していくことであろう.

### 文 献

- 1) 池田菊苗: 東京化学会誌, **30**, 820 (1909).
- 2) 池田菊苗: 特許第14805号「グルタミン」酸塩を主要成分トセル調味料製造法.
- 3) Kinoshita, S., Udaka S., and Shimono, M.: *J. Gen. Appl. Microbiol.*, **3**, 193 (1957).
- 4) Ninomiya, K.: *Food Rev. Int.*, **14**, 177 (1998).
- 5) 早川有紀, 河合美佐子: 味と匂誌, **10**, 463 (2003).
- 6) 小玉新太郎: 東京化学会誌, **34**, 751 (1913).
- 7) 國中 明: 日本農芸化学会誌, **34**, 489 (1960).
- 8) Yamaguchi, S.: *J. Food Sci.*, **32**, 473 (1967).
- 9) Nelson, G. *et al.*: *Nature*, **416**, 199 (2002).
- 10) Li, X. *et al.*: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **99**, 4692 (2002).
- 11) Fuke, S. and Konosu, S.: *Physiol. Behav.*, **49**, 863 (1991).
- 12) 林 哲仁, 山口勝巳, 鴻巣章二: 第17回味と匂のシンポジウム論文集, p. 97 (1983).
- 13) Kawai, M., Okiyama, A., and Ueda, Y.: *Chem. Senses*, **27**, 739 (2002).
- 14) Uneyama, H., Nijijima, A., and SanGabriel, A. *et al.*: *Am. J. Physiol. Gastrointest. Liver Physiol.*, **291**, 1163 (2006).