室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

海藻類の完全利用に関する研究(第6報)：褐藻類の呈味成分に関する研究(その1)：真昆布よりL-グルタミン酸の分離

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 森田, 睦夫, 佐藤, 久次 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3032

海藻類の完全利用に関する研究 (第6報)

褐藻類の呈味成分に関する研究 (その1)

真昆布よりL-グルタミン酸の分離

森田睦夫　佐藤久次

On the Perfect Utilization of Sea-weeds VI

A Study on the Sapid Components in Sea-weeds (*Phaeophyceae*) (I)

The Separation of L-Glutamic Acid from *Laminaria*

Mutsuo Morita and Hisatsugu Sato

Abstract

There are Dr. Ikeda's well-known investigation on the sapid component in *Laminaria* in which he pointed out that the substance was sodium glutamate.

We have now studied components of a *Laminaria* and isolated free L-glutamic acid in crystalline form instead of sodium glutamate from the aqueous methanolic extract of the *Laminaria*.

Moreover free glutamic acid has originally little sapid taste but very sour. We suppose that the distinctive characteristic flavor of *Laminaria* to be attributed to some other substances than to sodium glutamate.

I 緒　　論

昆布の呈味成分に関しては古く池田博士の著名なる研究[1]がある。同氏は酸，甘，鹹，苦の四味の他に，鰹節，昆布等の煮出汁においてその味が最も明瞭に感ぜられる一種の味，いわゆる「うま味」の存在することを提唱し，昆布の滲出液について研究の結果，その「うま味」を呈する物質はグルタミン酸ソーダであると結論している。

然るに我々は真昆布の含水メタノール抽出物につき研究の結果，真昆布においてはグルタミン酸はソーダ塩の形ではなく，遊離酸の形で含まれていることを見出し，二，三の根拠から従来の所説の誤謬を指摘し得たのでこの事実，及び同時に真昆布中になお他の新呈味成分の存在することも確認したので併せて報告する。

1　池田：東京化学会誌，30，820 (1909)

I 実　　験

(1) L-グルミタン酸の分離

試料として用いた昆布は採取後約6ヶ月を経た良質の室蘭近海産真昆布(*Laminaria japonica Areschoug*)である。

本試料につき第1表の如く操作しL-ダルタミン酸の白色菱面状結晶3gを得た。

第 1 表

風乾真昆布3.5kg
↓
70%含水メタノール10kgで10時間煮沸抽出
↓
抽出メタノール
↓
減圧で脱メタノール
↓
暗緑色濁濁溶液
↓
エーテルと振り色素脂肪を除く
↓
黄褐色稍不透明溶液
↓
減圧で濃縮して約2*l*とし放冷,濾過
↓
マンニット,無機塩 ／ 濾液
↓
減圧濃縮して約1*l*とし放冷,濾過
↓
マンニット,無機塩 ／ 濾液
↓
減圧濃縮して約500ccとし放冷,濾過
↓
濾液 ／ マンニット無機塩
↓
大量のアセトン-メタノール混液中に投入,濾過
↓
白色絮状沈澱 ／ 濾液
↓
減圧で脱溶剤,濃縮して約300ccとし放冷,濾過
↓
マンニット,無機塩 ／ 濾液
↓
大量のアセトン-メタノール混液中に投入,濾過
↓
白色絮状沈澱 ／ 濾液
↓
減圧で脱溶剤,濃縮して約150ccとし析出した無機塩を除き充分に放冷,濾過
↓
白色粉末(4.5g) ／ 濾液
↓
小量の水から再結晶
↓
白色菱面状結晶(3.0g)

(2) L-グルタミン酸であることの確認

(1)において得た3gの白色菱面状結晶につき，その融点，窒素含量，酸度を測定し，又結晶形を検討して，本結晶がL-グルタミン酸であることを確認した。

本結晶は202～202.5°Cの分解点を有し，L-ダルタミン酸のそれと正確に一致する。

キエルダール法により窒素含量を測定した結果は第2表の如くで，グルタミン酸の窒素含量9.50%とよく一致する。

第 2 表

試料(mg)	NH_3の中和に要したN/10HCl(cc)	窒素 (mg)	窒素 (%)
20.8	1.4045	1.9663	9.45
24.5	1.6582	2.3215	9.44
41.9	2.8905	4.0467	9.66
		平均	9.52

又フェノールフタレインを指示薬として酸度を測定した結果は第3表の如くで，実験誤差範囲内でよく理論値と一致する。

第 3 表

試料(mg)	中和に用したN/10NaOH(cc)	理論値 (cc)
57.4	3.95	3.90
57.8	3.91	3.93
54.4	3.75	3.70

本結晶の60倍顕微鏡写真につきその結晶形をL-グルタミン酸のそれと比較検討し，全く同一の結晶形であることを認めた。

Ⅲ 池田博士の研究との比較考察

池田博士の研究を略述[2]すれば次の如くである。

昆布滲出液を蒸発濃縮してマンニツト，塩化カリ等を充分に除去し粘稠液を得る。このものからは何等の結晶も析出せず，しかも旨味を保有し中性である。然るにこれを焼き灰を水にとかせばアルカリ性を呈するから「うま味」は一種の有機酸塩であることを推察し得る。こゝでこの有機酸を沈澱せしめるために種々の方法を試み，結局，硝酸鉛の飽和溶液を加え，沈澱せしめることを得た。次にこの沈澱を炭酸石灰と共に水中に投じ硫化水素で処理し，すべての酸を石灰塩とし濾過する。この濾液につき硫酸銀を以て塩素イオン，沃素イオンを落し水酸化バリウムで硫酸を除き，蓚酸を以てカルシウムイオンを去り，かくて未知の酸と硝酸の混合溶液を得，これを減圧濃縮し硫酸乾燥器内に放置して，グルタミン酸の結晶を得た。

以上の研究経過を第1表の我々の研究経過と比較するとき明瞭に相違する点は，夾雑成分の除去或は目的物質の単離に当り，池田博士は各種沈澱剤を使用しているのに対し，我々は有機溶剤を使用している点である。この相違点から結果する重大な事実は沈澱剤を用いた場合には

2 日本化学総覧，第1集，3，4

最早グルタミン酸の昆布中における賦存形式を，確実に知ることが出来ないのに対し，有機溶剤を用いた場合には，グルタミン酸を賦存したまゝの状態で取出し得るという事実である。即ち硝酸鉛を以てグルタミン酸鉛として分離する場合には，もともと滲出液中にソーダ塩として存在しても，将又遊離酸として存在しても，何れの場合にもグルタミン酸となるのに反し，原成分に対し全く無影響と考えられる有機溶剤による場合には，結晶として分離された形がそのまゝ賦存形態であると断じて差支えない。

上に述べた如く，池田博士は滲出液が中性であり，又その灰分の水溶液がアルカリ性である事実を挙げて有機酸塩であることを断定されたのであり，グルタミン酸ソーダを直接に結晶として分離したのではない。従つてこの断定には滲出液中になお幾多の夾雑成分の存在することから考えて疑義の存する余地がある。即ち滲出液が中性であるのは一つの場合として，昆布滲出液中に存在するベタイン，アデニン[3]其他の有機塩基成分とグルタミン酸が，或種の塩を形成し酸性を示さないのではないかということも考えられる。又我々は昆布滲出液から他に，その灰分の水溶液がアルカリ性であるグルタミン酸ソーダに非らざる一物質を分離しており，池田博士の述べる滲出液の灰分水溶液のアルカリ性は恐らくグルタミン酸ソーダに基くものではなく，この物質によるものであろうと考えられる。

なお池田博士は約10貫匁の昆布から上の如く操作して，約30gのグルタミン酸[4]を得ておられるのに対し，我々は第1表の如く3.5kg（1貫匁弱）の昆布から3gのグルタミン酸を得ているのであつて，この収量の点から考えれば原料昆布に基因するグルタミン酸含量の差はともかくとして，ソーダ塩と，遊離酸の共存する余地はないと考えられる。

Ⅳ　結　　語

以上述べたところより昆布中にはグルタミン酸ソーダは存在せず，グルタミン酸そのものが存在することは明かである。従つて然らば昆布のいわゆる「うま味」はこのグルタミン酸に基くものであるか，それとも他の未知物質に基くものであるかゞ次の問題となる。この点に関しては我々は昆布の主たる呈味成分はグルタミン酸ソーダでないことは勿論，グルタミン酸でもなく他の物質に基くものであると確信している。

我々はなお研究途上ではあるが，昆布抽出液から特異成分元素として，N，P，Sを含む未知呈味物質を1～5%程度（グルタミン酸の収量は0.1%弱）で得ており，量の上から又味覚の上からこのものが主なる呈味成分であろうと考えている。先にⅢで述べたその灰分の水溶液がアルカリ性を呈するグルタミン酸ソーダに非ざる一物質とはこのものである。

我々は未だ本物質につき完全結晶化に成功しておらず，化学的に単一なものであることを確

3　奥田，高安：水産学会報，2，195（1918）
4　味の素沿革史：P.9（1951）

認するまでには至つておらないが，その二，三の特性を挙げれば次の如くである。帯黄色無定形の粉末で吸湿性であり，水には非常によく溶解し，その水溶液は特有ないわゆる「うま味」を呈する。各種の有機溶剤には殆ど不溶で紫外線により黄緑色の螢光を発する。相当量の灰分を有し灰からは燐酸根及びカルシウムが検出されている。一定の融点を示さず，温度の上昇と共に次第に膨化し遂に黒化する。本物質中のPはフォスファターゼにより分離せしめ得ることから燐酸エステルの形で含まれているものと推察される。又Sはアルカリに対し安定で硫化物をつくらない。ニンヒドリン反応は陽性であるがビウレット反応は明瞭でない。本物質についての詳細は第2報以下に報告する予定である。

終りに本研究の実施に当り，北海道水産試験場長大島博士の御好意を頂いた。こゝに記して厚く謝意を表する次第である。

（昭和29年6月15日受付）