

## 9648 塩から味ペプチド・オルニチルタウリンの呈味特性ならびに新規NaCl代替物質の開発

助成研究者：中村 浩蔵(広島大学 工学部)  
 共同研究者：岡井 秀雄(元広島大学 工学部)  
 倉光 りえ(広島大学 工学部)  
 重田 征子(広島大学 工学部)

長年にわたる $\text{Na}^+$ の過剰摂取は、高血圧症を始めとする各種成人病の主要原因の一つと言われており、現代では、 $\text{Na}^+$ 摂取量の削減は社会現象になっている。現在、 $\text{KCl}$ および $\text{K}$ 塩を用いた減塩が主として施されているが、食味の低下を伴い、その使用量は制限される。日常の食生活を維持しつつ効果的な減塩を行なうためには、 $\text{NaCl}$ 以上の鹹味の質、強度を持つ代替物質の開発が望ましい。本研究では、まず、 $\text{NaCl}$ に近い鹹味を持つペプチド、オルニチルタウリン( $\text{OTA}$ )を用いて、その鹹味発現を詳細に検討し、効果的な鹹味発現条件を求めた。 $\text{OTA}$ は単独では無味であるが、 $\text{pH}7$ 、 $0.67$ 当量の塩酸を加えると鹹味を発現した。最も良質な鹹味は $1.2$ 塩酸塩であり、その強度は、モルベースで $\text{NaCl}$ と同等、鹹味は $\text{NaCl}$ に近い。 $30\text{mM}$ の $\text{OTA} \cdot 1.2\text{HCl}$ に $0.063\%$ の $\text{NaCl}$ を加えると、 $\text{NaCl}$ 溶液に匹敵する鹹味となり、約 $96\%$ (重量比)の $\text{Na}^+$ 削減効果が認められた。また、 $\text{OTA}$ の呈味は、中和する酸の種類により、様々に変化した。無機酸および比較的分子量の小さな有機酸では、ほぼ塩酸塩と同様の鹹味を発現したが、ジカルボン酸、アミノ酸、ペプチドなどでは、組み合わせにより呈味が大きく変化した。特に、 $\text{OTA}$ とグルタミン酸( $\text{Glu}$ )との組み合わせでは、鹹味と同時にうま味を発現し、好ましい呈味となった。 $\text{OTA}30\text{mM}$ 溶液では、 $\text{pH}8$ 、 $0.12\text{Glu}$ 当量からうま味が、 $\text{pH}7$ 、 $0.56\text{Glu}$ 当量から鹹味が感じられ、 $\text{Glu}$ 当量の増加によりそれぞれの呈味は強くなった。 $\text{OTA} \cdot 1.1\text{Glu}$ が最も好ましい呈味を発現し、閾値レベルで $\text{NaCl}$ の3倍の鹹味、 $\text{Glu} \cdot \text{Na}$ と同レベルのうま味を有していた。酸として $\text{HCl}$ と $\text{Glu}$ の両者を用いると、鹹味とうま味がうまく調和した組み合わせ、 $\text{OTA} \cdot 0.75\text{HCl} \cdot 0.25\text{Glu}$ が調製できた。 $60\text{mMOTA} \cdot 0.75\text{HCl} \cdot 0.25\text{Glu}$ は、 $85.6\text{mM}(0.5\%)\text{NaCl}$ と $14.7\text{mM}(0.25\%)\text{Glu} \cdot \text{Na}$ を含む溶液の呈味と殆ど同じであり、 $\text{NaCl}$ だけでなく $\text{Glu} \cdot \text{Na}$ をも含めた減塩効果が期待できる。次に、 $\text{NaCl}$ を上回る閾値を持ち、 $\text{NaCl}$ の鹹味を増強させる効果を持つ $\text{O}$ -アミノアシル化糖(糖とアミノ酸またはペプチドのエステル結合体)をモデルとし、糖-アミノ酸・ペプチド複合体へ本研究成果が適応できるかどうかを検討した。糖骨格として $\text{D}$ -グルコサミンを選択し、アミノ酸、ペプチドを導入すると、どのような呈味になるかを調べた結果、合成した $\text{D}$ -グルコサミン-アミノ酸複合体の呈味は、導入アミノ酸の性質が反映される傾向が見られ、糖-酸性アミノ酸、ペプチド複合体での鹹味発現の可能性が示唆された。



## 9648 塩から味ペプチド・オルニチルタウリンの呈味特性ならびに新規NaCl代替物質の開発

助成研究者：中村 浩蔵 (広島大学 工学部)  
 共同研究者：岡井 秀雄 (元広島大学 工学部)  
                   倉光 りえ (広島大学 工学部)  
                   重田 征子 (広島大学 工学部)

### 1. 研究目的

長年にわたる Na の過剰摂取は、高血圧症を始めとする各種成人病の主要原因の一つと言われており、現代では、Na<sup>+</sup>摂取量の削減は社会現象になっている。また、糖尿病、妊娠中毒症に伴う腎機能低下の際には、極力、Na<sup>+</sup>摂取を控える必要があり、効果的かつ現実的な減塩対策を行う必要がある。現在、KCl および K 塩を用いた減塩が主として施されているが、苦味のため、その使用量は制限される。日常の食生活を維持しつつ減塩を行うためには、NaCl の鹹味以上の呈味の質、強度を持つ代替物質の開発、利用が望ましい。1985年、多田らにより、オルニチルタウリン (OTA)、オルニチル-β-アラニン (OBA) を始とする一連の塩基性ジペプチド塩酸塩が鹹味を発現すると報告された<sup>(1)</sup>。これらの化合物のうち、特に、OTA は、NaCl に近い鹹味を発現し、有望な NaCl 代替物質であった。その後、1988年、川崎らにより、より簡単な構造で鹹味を発現するグリシンエチルエステル (Gly-OEt) 塩酸塩が報告され<sup>(2)</sup>、その翌年には、田村らにより、OBA、Gly-OEt の鹹味の添加塩酸当量によるコントロール、OBA·1.3HCl、Gly-OEt·1.3HCl を用いた 75% 及び 50% 減塩、および、それ自体は鹹味を持たない Lys·HCl、Orn·HCl による 25% 減塩が報告された<sup>(3, 4)</sup>。このように、効果的な減塩効果を有するペプチド性鹹味物質がこれまでに幾つか報告されているが、未だ OTA を越えるものではない。昨年、我々は、これまで困難であった<sup>(5, 6)</sup>、純粋な OTA を効率よく合成できる簡易合成法を開発し、OTA 呈味発現に関する詳細な研究を可能とした<sup>(7)</sup> (Fig. 1)。そこで、本研究では、まず、効果的な鹹味発現条件を求めるために、OTA と組み合わせる酸の種類を様々に変化させ、その呈味変化から鹹味発現に必要な条件を考察した。次に、求めた発現条件を応用し、有効な鹹味物質開発へと発展させることを目的とし、1993年、田村らによる、閾値レベルで NaCl をの約 10 倍の鹹味を持つ、O-アミノアシル化糖 (糖とアミノ酸またはペプチドのエステル結合体<sup>(8)</sup>) の報告<sup>(9)</sup> に基づき、D-グルコサミンの、2位アミノ基、6位水酸基へアミノ酸を導入した場合の呈味を調べ、OTA 鹹味発現を糖・ペプチド複合体へと応用出来るかどうか、その可能性を検討した。

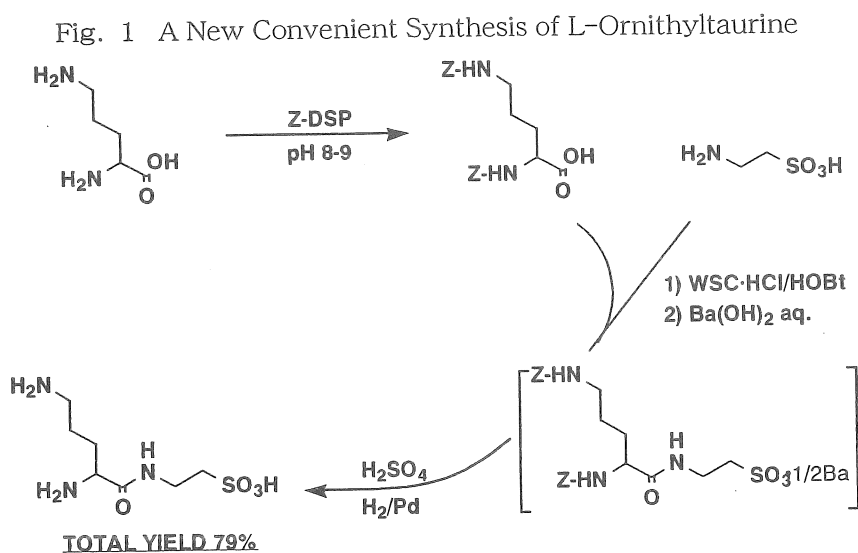
## 2. 研究方法

### 2.1. 合成全般

合成には、市販の一級試薬を用いた。呈味試験に使用した合成化合物以外の化合物は、市販の特級品を用いた。合成化合物の純度は、融点、TLC (クロロホルム-メタノール=5:1、1-ブタノール-酢酸-ピリジン-水=4:2:2:1)、NMR、元素分析、マススペクトルにより確認した。使用した略号は以下の通りである。オルニチン (Orn)、ベンジルオキシカルボニル (Z-)、*p*-ジメチルスルフェニオフェノール (DSP)、トリエチルアミン (TEA)、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)-カルボジイミド (WSC)、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール (HOBt)、タウリン (Tau)、トリフルオロ酢酸 (TFA)、テトラヒドロフラン (THF)、*t*-ブトキシカルボニル (Boc)

### 2.2. オルニチルタウリン合成

昨年報告した簡易合成法により合成した<sup>(7)</sup>。以下、その方法を述べる。Z-Orn(Z)-OHはZ-DSPを用い、水-THF中、pH8-9にて合成した(収率100%)。Z-Orn(Z)-OH (0.1mol)、Tau (0.13mol)、HOBt (0.01mol)を水100mlに懸濁し、TEAでpH7-8に調製する。30分攪拌後、WSC/HCl (0.13mol)添加する。pHを7-8に保ちながら、8時間反応させる。Ba(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O水溶液 (0.1mol, 300ml)を直接反応混合液に添加し選択的にZ-Orn(Z)-Tau-O·1/2Baを沈殿させる。3lのイオン交換水で洗浄し、熱エタノール/水 (50ml, 9:1)に溶解させる。大気中のCO<sub>2</sub>によるBaCO<sub>3</sub>を除き、エーテル添加により再結晶を行う。精製後、0.7当量の1N硫酸を添加し、パラジウム存在下常圧で接触還元による脱保護を行った後、BaSO<sub>4</sub>およびパラジウムを除き、濾液にBaSO<sub>4</sub>の沈殿がなくなるまで1N硫酸を添加する。BaSO<sub>4</sub>を除き、減圧濃縮後、メタノールによりフリーのOTA結晶を得る(収率79%)。



### 2.3. D-グルコサミン-アミノ酸複合体の合成

2-N-(Boc-アミノ酸)-D-グルコサミン Boc-アミノ酸 (3 mmol)、D-グルコサミン塩酸塩 (3.9 mmol)、HOBt (0.3 mmol) を、水 (10 ml) に懸濁し、氷零下、TEA を加え pH 7-7.5 とする。30分攪拌後、WSC・HCl (3.6 mmol) を加え、氷が溶けた後は室温で、一夜攪拌反応させる。減圧濃縮後、クロロホルム-メタノール (5 : 1) シリカゲルカラムにより精製し、エタノール-エーテルにて結晶化。

6-O-(Boc-アミノ酸)、2-N-(Boc-アミノ酸)-D-グルコサミン 2-N-(Boc-アミノ酸)-D-グルコサミン (3 mmol) を水 (10 ml) に懸濁し、Boc-アミノ酸-DSP 活性エステル (6 mmol) を1日かけて、徐々に加える。この間、反応溶液の pH は、TEA により、7.0-7.5 に保つ。反応終了後、溶媒を留去し、クロロホルム-メタノール (5 : 1) シリカゲルカラムにより精製、エタノール-エーテルで結晶化。2-N-アミノ酸-D-グルコサミン塩酸塩、6-O-(Boc-アミノ酸)、2-N-(Boc-アミノ酸)-D-グルコサミン Boc-アミノ酸導入D-グルコサミン (1 mmol) を、氷零下、90%TFA-H<sub>2</sub>O (5 ml) に溶かす。1時間後、0.5 N 塩酸 (10 ml) を加え、減圧濃縮後、水 (10 ml) を加え凍結乾燥。

### 2.4. 呈味試験

合成アナログの呈味は、4~5人のパネラーによる官能試験によって決定した。合成ペプチドをイオン交換水に完全に溶解させ、そのうちの半量を同量のイオン交換水で希釈する。これを繰り返すことにより、試料倍数希釈系列を調製し、官能試験に供した。さらに、閾値を決定するためには、閾値付近で適当な濃度差を持つ希釈系列試料を調製した。官能試験は、低濃度試料から順に、次ぎの方法で行った。まず、各試料への官能試験前には口腔内をイオン交換水でよく濯ぐ。約 5ml の試料溶液を口腔内に含み、約 10 秒間とどめ呈味を判定する。検者は、まず、呈味を感じるかどうかを判断し、もし感じたならば、その呈味の質を判断する。呈味の種類判定後、試料溶液を吐き出し、イオン交換水で口腔内をよく濯ぐ。呈味強度は、試料呈味試験後、呈味標準物質を味わい、比較呈味試験により判定した。呈味試験データは、検者間の個人差を総合、平均したものである。また、鹹味、うま味といった境界がはっきりしない呈味では、検体自体の味は、それ単独では表現しがたいものも多く、標準物質の呈味にいかにかに近いかと言う点で判断を下した。Table 1 に、本論文で用いた、鹹味、うま味の標準物質、NaCl および Glu・Na の濃度と呈味強度スコアの関係を示した。このスコアは、何度も呈味試験を繰り返すことにより、感覚的に適当な幅をもつ化合物濃度とスコアを対比させたものである。以降登場する呈味試験結果の鹹味、うま味強度はこのスコアで表現した。酸味に関しては、標準物質を設定することなく、感覚的に、試料中の鹹味強度を+で表現した。+は弱い酸味を指し、+++は強烈な酸味を指す。その間の表示は、スコアまたは+が増えるに連れ酸味が強くなることを表している。

Table 1. Salty and *Umami* Score

Score	NaCl Conc. for Salty		Glu·Na Conc. for <i>Umami</i>	
10	192.6 mM	(1.125%)	26.45 mM	(0.45%)
9	171.2	(1.000)	23.51	(0.40)
8	149.8	(0.875)	20.57	(0.35)
7	128.4	(0.750)	17.63	(0.30)
6	107.0	(0.625)	14.70	(0.25)
5	85.6	(0.500)	11.76	(0.20)
4	64.2	(0.375)	8.82	(0.15)
3	42.8	(0.250)	5.89	(0.10)
2	21.4	(0.125)	2.94	(0.05)
1	10.7	(0.063)	1.47	(0.025)

### 3. 研究結果

#### 3.1. OTA 塩酸塩の鹹味発現

フリーの OTA は鹹味を持たず、ほとんど無味であった。30mM、OTA・0~1.3 塩酸塩溶液を調製し、OTA の呈味挙動を追跡すると、pH7、0.67 当量の塩酸を加えて初めて鹹味を発現し、塩酸当量の増加により鹹味も強くなった (Table 2)。しかし、1.3 塩酸塩以上では過剰の塩酸による酸味のため鹹味の判別が困難となる、従って、最も強い鹹味は 1.3 塩酸塩、最も良質な鹹味は 1.2 塩酸塩と判断した。OTA1.2 塩酸塩の鹹味は、モルベースで NaCl と同等であり、その鹹味はこれまで知られている NaCl 代替物質のうち最も優れているといえる。この鹹味は、比較的高濃度溶液中でも保たれ、他の鹹味物質に見られるような鹹味の質の低下は見られなかった (Table 3)。

Table 2. Influence of HCl on the Salty Taste of OTA

HCl eq.	pH	Saltiness	Sourness
0	8.9	0	
0.11	8.0	0	
0.67	7.0	1	
1.00	6.4	2	±
1.10	6.1	2.5	+
1.20	5.9	3	+
1.30	3.4	3.5	++

Conc. of OTA is 30mM

Table 3. Strength of Salty Taste of OTA·1.2HCl

OTA·1.2HCl aq. (mM)	Saltiness	NaCl aq. (mM)	Saltiness
120 (2.88%, pH 5.1)	+6	107.0 (0.625%)	+6
100 (2.40%, pH 5.2)	+5	85.6 (0.500%)	+5
60 (1.44%, pH 5.3)	+4	64.2 (0.375%)	+4
45 (1.08%, pH 5.4)	+3.5	-	-
30 (0.72%, pH 5.3)	+3	42.8 (0.250%)	+3
15 (0.36%, pH 5.4)	+1	10.7 (0.063%)	+1

Threshold value of OTA·1.2HCl is 7.5mM

### 3.2. OTA 1.2 塩酸塩による減塩効果

OTA1.2 塩酸塩と NaCl とを混合すると、酸味が抑えられさらに鹹味の質が向上した (Table 4)。鹹味強度は、丁度 OTA1.2 塩酸塩と NaCl の鹹味強度の和となり、増強効果は認められなかった。60mMOTA1.2 塩酸塩に 0.063% の NaCl を加えると、酸味はほとんど消え、充分実用レベルに達すると思われる。この混合溶液中の Na<sup>+</sup> は、総添加物の 4.3% (重量比) であり、第 1 式から求めた Na<sup>+</sup> 削減効果は、約 96% であった (Table 5)。

Table 4. Saltiness of OTA·1.2HCl with Added NaCl

Combination				pH	Saltiness
OTA·1.2HCl	NaCl				
100mM (2.40%)	0.0%	(0mM)		5.2	5、weak sourness
60mM (1.44%)	0.063%	(10.7mM)		5.2	5、slightly sourness
45mM (1.08%)	0.250%	(21.4mM)		5.3	5
15mM (0.36%)	0.375%	(64.2mM)		5.3	5
0mM (0.00%)	0.50%	(85.6mM)		6.7	5

Table 5. Weight % of Na<sup>+</sup> in OTA·1.2HCl + NaCl Solutions

OTA·1.2HCl	NaCl		Na <sup>+</sup> (% w/w)	Na <sup>+</sup> Diet Effect
100mM (2.40%)	0.0%	(0mM)	0%	100%
60mM (1.44%)	0.063%	(10.7mM)	1.7%	96%
45mM (1.08%)	0.250%	(21.4mM)	5.8%	85%
15mM (0.36%)	0.375%	(64.2mM)	20.1%	49%
0mM (0.00%)	0.5%	(85.6mM)	39.4%	0%

第 1 式

Na<sup>+</sup>削減効果 (%) =

$$[1 - (\text{試料溶液中 Na}^+ \text{重量}) / (0.50\% \text{NaCl 中 Na}^+ \text{重量})] \times 100$$

$$\text{Na}^+ \text{重量} \% \text{ in 試料溶液} = [\text{Na}^+] / ([\text{OTA}] + [\text{NaCl}])$$

$$\text{Na}^+ \text{重量} \% \text{ in } 0.50\% \text{NaCl} = [\text{Na}^+] / [\text{NaCl}] = 0.394$$

## 3.3. 各種 OTA 塩の呈味

Table 6-1, 2 に OTA と様々な種類の酸との組み合わせを示した。ほとんどの組み合わせで、鹹味は発現しているが、酸の種類により、主な呈味は、様々に変化した。無機酸及び比較的分子量の小さな有機酸では、塩酸塩と同様の鹹味を発現する場合が多く見られたが、ジカルボン酸、アミノ酸、ペプチドなど比較的分子量が大きい酸では、うま味、TNS (Taste of Neutral Salt)<sup>(10)</sup> が、特徴的にみられた。ジカルボン酸では、それらのナトリウム塩の呈味から、炭素数鎖数が1から6までは連続的に呈味が変化すると予測されたが、グルタル酸との組み合わせでは、無味となった。また、酸性アミノ酸、ペプチドとの組み合わせでは、OTA 由来と考えられる鹹味と同時に、酸性アミノ酸、ペプチド由来と考えられるうま味を発現した。鹹味、うま味の呈味強度比は、OTA の鹹味と酸性アミノ酸、ペプチドのうま味強度に比例し、OTA-Glu では鹹味に比べてうま味がかなり強く、酸性ペプチドとの組み合わせでは、鹹味と同程度のうま味を持ち、バランスのとれた呈味となった。

Table 6 - 1. Taste of OTA + Acids Solutions (1)

Acids	pH	T.V. <sup>a</sup>	Taste
HCl	6.4	7.5	Salty/Sour
HNO <sub>3</sub>	4.5	6.5	Salty/Sour
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.4	7.5	Salty/Sour
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5.4	10<	TNS>Sweet/Salty
HCOOH	4.8	6.5	Sour/Salty
CH <sub>3</sub> COOH	5.4	8.6	Salty/Sour > Sweet
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	5.7	10<	Sweet > Salty
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	5.7	10<	Sweet /Umami > Salty
HOOCCH=CHCOOH(cis)	6.3	10<	TNS/Bitter> Salty
HOOCCH=CHCOOH(trans)	5.2	9.2	Salty > Sour
HOOC(OH)CHCH <sub>2</sub> COOH	5.4	8.5	Salty > Sour
HOOC(OH)CH(OH)CHCOOH	5.0	8.5	Salty > Sour / Bitter
HOOC-COOH	6.2	10<	TNS/ Sour > Salty
HOOC-CH <sub>3</sub> -COOH	6.3	6.3	Salty /TNS/ Sour
HOOC-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	6.3	3.1	Salty /TNS/ Sour
HOOC-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -COOH	6.2	-	-
HOOC-(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> -COOH	6.2	3.1	Salty /TNS/ Sour
HOOC-(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> -COOH	6.0	3.1	TNS/ Sour / Salty / Bitter
HOOC-(CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> -COOH	5.8	3.2	Bitter /TNS/ Sour / Salty

<sup>a</sup> Threshold Value

OTA : Acid = 1 : 1



Table 6 - 2. Taste of OTA + Acids Solutions (2)

Glu	4.2	3.1	<i>Umami</i> / Salty / Sour
D-Glu	4.7	3.1	Sour / Astringency / TNS
Asp	4.4	1.6	Salty / Sour / <i>Umami</i>
D-Asp	4.6	3.1	Salty / Sour / TNS
Ac-Glu	4.9	3.1	Salty / Sour / <i>Umami</i> / TNS
Asp-Ala	6.2	1.6	Salty / Sour / <i>Umami</i> / Bitter
Asp-β-Ala	6.5	1.6	Salty / Sour
Glu-Gly	5.7	5.7	<i>Umami</i> / Salty / Sour
Glu-Ala	5.5	5.5	<i>Umami</i> / Salty / Sour
Glu-β-Ala	5.5	5.5	Salty / Sour

\* Threshold Value

OTA : Acid = 1 : 1

## 3.4. OTA・Glu 塩の呈味

OTA と Glu との組み合わせで、鹹味とうま味とが同時に発現したが、この試料中に Na<sup>+</sup>は含まれていない。よって、OTA・Glu は、NaCl のみならず Glu・Na を含めた Na 削減に効果的な物質となりうる。そこでまず、OTA 塩酸塩と同様、Glu 当量の最適化を行った (Table 7)。その結果、鹹味は、pH7、0.56 当量で発現し、Glu 当量の増加により強くなった。うま味は、既に、pH8 より感じられ、当然ではあるが、Glu 当量の増加により強くなった。塩酸塩では最適であった 1.2 当量では、酸味が強すぎ、Glu 塩では 1.1 当量を最適条件と判定した。OTA・1.1Glu は、閾値レベルで NaCl の 3 倍、Glu・Na と同レベルの呈味を有しており、高濃度でも良質の鹹味、うま味が保持された (Table 8)。しかし、鹹味に比べ、うま味が強いため、酸として HCl と Glu を用い、両呈味バランスの調製を行った。この混合酸と OTA との組み合わせでは、OTA と両酸との当量混合物が最も快い呈味を発現し、HCl と Glu との割合は、3 : 1 が適当と考えられた (Table 9)。この溶液は、丁度、85.6mM(0.5%)NaCl と 14.7mM(0.25%) Glu・Na を含む溶液の呈味に非常に近く、NaCl および Glu・Na を添加する必要はないと考えられる。

Table 7. Influence of Glu on the Salty and *Umami* Taste of OTA

Glu eq.	pH	Salty	<i>Umami</i>	Other
0.12	8.0	-	1	Sweet
0.33	7.5	±	2	Sweet
0.56	7.0	1-2	<b>2-3</b>	
0.76	6.5	1-2	3-4	
0.94	6.0	2-3	4	Sour ±
1.0	5.6	2-3	<b>4-5</b>	Sour +
1.1	5.1	3-4	<b>5-6</b>	Sour +
1.2	4.9	5 <	6 <	Sour ++

Conc. of OTA is 30mM

Table 8. Strength of Salty Taste of OTA·1.1Glu

Conc. (mM)	Salty	Umami	Other
120	6-7	7-8	Sour+++
60	5-6	6-7	Sour ++
30	3-4	5-6	Sour +
15	3	4-5	Sour +
7.5	2	3-4	
3.8	±	1-2	Sweet
1.9	-	±-1	Sweet
0.94	-	-	Sweet

Table 9. Salty and Umami Taste of OTA·mCl·nGlu Solution

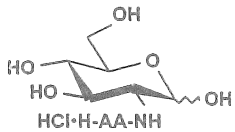
m+n	m:n	pH	Salty	Umami	Other
1.0	7:1	4.42	4	5	Sour+
	5:1	4.59	4-5	5-6	Sour +
	3:1	4.49	5	5-6	Sour ±
1.1	3:1	4.15	5-6	7	Sour ++
	1:1	4.87	4-5	7-8	Sour +
	1:3	4.63	4	8	Sour +

Conc. of OTA is 60 mM

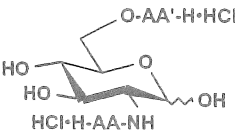
### 3.5. D-グルコサミン-アミノ酸複合体の呈味

合成に用いたアミノ酸は、それ自体、甘味、TNS、うま味を持つ、Ala、Orn、Gluである。D-グルコサミンの2位にアミノ酸を導入した化合物では、アミノ酸それ自体の呈味が反映され、Ala、Ornでは、呈味が増強された。また、Ala、Ornの2位、6位導入体では、さらに、呈味の増強が見られた (Table 10)。

Table 10. Results of Sensory Analysis for D-Glucosamine-Amino Acid Complex



HCl-H-AA-NH



O-AA'-H-HCl

HCl-H-AA-NH

COMPOUND		Taste	T.V. (mM)
H-AA-	H-AA'-		
H-Ala-		SWEET > SOUR	5.0
HAla-	H-Ala	SWEET > ASTRINGENCY	0.053
H-Orn-		TNS > SOUR	10
H-Orn-	H-Orn	TNS > SOUR > SWEET	0.063
H-Glu-		UMAMI	10

## 4. 考察および今後の課題

### 4.1. OTA の鹹味発現条件

OTA の鹹味発現には、次の3つの特長が見られた。

- 1) OTA と酸との組み合わせと、酸 Na 塩とを比較すると、両者の呈味が非常によく似ている。
- 2) OTA 鹹味発現は、種類に関わらず、幅広い酸との組み合わせが可能であった。
- 3) OTA とある特定の酸との組み合わせでは、全く鹹味を発現しない。

1) からは、OTA 分子自体、見かけ上  $\text{Na}^+$  と同じ働きを、しているのではないかと推測される。2) は、OTA 鹹味発現において、対を為す酸分子の構造は、それほど厳密でないことが示されている。多田らによる報告では、OTA の類縁体、OBA、H-Orn- $\gamma$ -Abu-OH、H-Lys-Gly-OH の各塩酸塩での鹹味発現が報告されており、塩基分子の種類にも幅がある。また、アルカリ金属とハロゲン分子との組み合わせによる鹹味発現においても、OTA 鹹味発現と同様、アニオン、カチオンの種類に厳密な規定はなく、ある程度の幅を持つ。従って、鹹味発現には、ある一定の性質を持つアニオン、カチオンの組み合わせが必要であるといえる。鹹味発現と同様に、うま味発現でも、Glu、Asp、ホモシステイン、トリコロミン酸、イボテン酸といった似通った構造を持つアニオンと  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  などの幅広いカチオンとの組み合わせによって発現する。そして、OTA・Glu では、鹹味とうま味とを同時に発現したことから、両者には重複できる組み合わせがあることがわかった。3) は、OTA とグルタル酸との組み合わせみられたものであるが、その前後のジカルボン酸との呈味と全く異なる呈味を発現した。この結果が、OTA 分子と酸分子とが、特定のインターラクシオンとり、鹹味発現を発現できない構造をとったためと考え、組み合わせる酸は、単に、OTA の電荷状態に影響を与えるだけでなく、立体構造にも影響を与えていると考えられる。

以上から、効果的に OTA の鹹味を発現させるためには、組み合わせる酸として、無機酸、酸性アミノ酸、または、酸性ペプチドを選び、両者のインターラクシオンを常に保つ必要があると考えられる。

### 4.2. OTA の減塩物質としての可能性

まず、単純な鹹味を有する減塩物質として有効であると考えられるのは、OTA・1.2HCl + 0.063% NaCl であり、モデル系で、96%の  $\text{Na}^+$  をカットすることが出来た。また、OTA・Glu では、さらに効果的な減塩効果が得られるものと考えられる。一般的に、「減塩」とは、具体的には、NaCl 摂取量削減に伴う  $\text{Na}^+$  削減を目標にしていると言える。しかし、Na 源は、NaCl のみではない。NaCl に次ぐ主要な Na 源となっているのは、年間、世界で 40 万トン以上製造されているうま味調味料 Glu・Na であろう。10g の NaCl および Glu・Na 中に含まれる  $\text{Na}^+$  は、それぞれ、3.9g および 1.4g であり、NaCl と Glu・Na を同量摂取した場合の総  $\text{Na}^+$  摂取量のうち 34% もが Glu・Na 由来となる。Glu・Na は、モルベースで NaCl の 10 倍の呈味強度を持つものの、同時にこの  $\text{Na}^+$  をも削減できれば、さらに高い減塩効果が得られるわけである。本研究では、OTA・0.75HCl・0.25Glu が、減塩効果、呈味においても、非常に優れた物質であることがわかった。

#### 4.1. 新規 NaCl 代替物質の可能性

本研究で合成した、D-グルコサミン-アミノ酸複合体の呈味は、導入したアミノ酸の呈味の影響を受け、そして、それを増強する場合があることがわかった。これは、O-アミノアシル化糖研究でも見れる現象であり、アミノ酸、又は、ペプチドの性質および導入位置により、上記、増強効果を期待できることが示された。今後、D-グルコサミン上で OTA 鹹味発現条件を再現することにより、効果的な鹹味剤合成を行う予定である。D-グルコサミンは、2位にアミノ基を含み、既知の水酸基、アミノ基を用いることにより、任意の位置に、任意のアミノ酸、または、ペプチドを導入できる。従って、適当な性質を持つアニオンとカチオンとを、巧く組み合わせることで導入することにより、効果的な鹹味剤の開発が期待できる。

#### 参考文献

- 1) M. Tada, I. Shinoda and H. Okai, *J. Agric. Food Chem.*, 32 (5), 992-996, (1984)
- 2) Y. Kawasaki, T. Seki, M. Tamura, E. Kikuchi and H. Okai, *Agric. Biol. Chem.*, 52 (10), 2679, (1988)
- 3) M. Tamura, T. Seki, Y. Kawasaki, M. Tada, E. Kikuchi and H. Okai, *Agric. Biol. Chem.*, 53 (6), 1625, (1989)
- 4) T. Seki, Y. Kawasaki, M. Tamura, M. Tada and H. Okai, *J. Agric. Food Chem.*, 38 (1), 25, (1990)
- 5) T. Hynh-ba, G. Philipposian, *J. Agric. Food Chem.*, 35, 165, (1987)
- 6) M. Tamura, H. Okai, *J. Agric. Food Chem.*, 38, 1994, (1990)
- 7) K. Nakamura, R. Kuramitsu, S. Kataoka, D. Segawa, K. Tahara, M. Tamura, and H. Okai, *J. Agric. Food Chem.*, 44, 2481-2485, (1996)
- 8) K. Kinomura, M. Tamura, T. Oga and H. Okai, *J. Carbohydr. Chem.*, 3 (2), 229-241 (1984)
- 9) M. Tamura, K. Nakamura, K. Kinomura and H. Okai, *Biosci. Biotech. Biochem.*, 57 (1), 20-23, 1993.
- 10) R. Kuramitsu, M. Takahashi, K. Tahara, K. Nakamura, and H. Okai, *Biosci. Biotech. Biochem.*, 60 (10), 1637-1642, 1996.

## Taste Behavior of Ornithyltaurine, a Salty Peptide, and an Attempt to Synthesis of a New NaCl Substitute

Kozo Nakamura, Seiko Shigeta, Rie Kuramitsu, and Hideo Okai  
Department of Fermentation Technology, Faculty of Engineering,  
Hiroshima University

Ornithyltaurine · hydrochloride (OTA · HCl) produce a good saltiness. Last year, a convenient synthesis of OTA was developed and we can obtain pure OTA easily. The product, which was almost tasteless by itself, produced a good saltiness without Na<sup>+</sup> in the presence of HCl. The best quality of saltiness was obtained by adding of 1.2 equiv. of HCl to the OTA solutions. The OTA · 1.2HCl was equally salty to NaCl on a molar basis and also had an enhancing effect on saltiness of NaCl. The intake of Na<sup>+</sup> could be cut by 95% in a model system by using OTA · 1.2HCl. OTA produced a variety of tastes by a kind of acids for neutralization. A good saltiness similar to OTA · HCl was produced by combinations of inorganic acids and OTA. And combinations of organic acids with big molecular weight produced TNS (Taste of Neutral Salt) and *Umami* taste as well as saltiness. Especially, OTA · Glu produced a favorable taste mixed OTA · HCl like saltiness with Glu · Na like *Umami*. OTA · 1.1Glu was the optimum condition of the taste, but the *Umami* was much stronger than the saltiness. OTA · 0.75HCl · 0.25Glu produced an excellent quality of taste containing *Umami* and saltiness, and the taste was almost the same as that of solutions containing 85.6 mM (0.5%) of NaCl and 14.7 mM (0.25%) of Glu · Na. In this model system, the intake of Na<sup>+</sup> from not only NaCl but also Glu · Na could be cut completely using OTA · 0.75HCl · 0.25Glu. To develop more effective salty compound, we searched a compound which can enhance tastes. When amino acids, i.e., Ala, Orn, and Glu with sweetness, TNS and *Umami*, respectively, introduced to the 2-NH<sub>2</sub> on D-Glucosamine, each taste were remained and the sweetness and TNS were enhanced. The sweetness and TNS were much enhanced by introducing Ala and Orn to 6-OH and 2-NH<sub>2</sub> on D-Glucosamine. These sugar-amino acid complex has an enhancing effect of taste of introduced amino acid(s) and we can expect to develop an effective salty compound using sugar-amino acids (or peptides) complex.