

報

薩摩菊油の起源を案するに藩主島津齊彬公同國甌島に産する野生菊よりして油を製することを同藩御藥園方に下命せること之が製造の濫觴なりと云ふ此菊油は同地方にありては興奮霍亂腹痛火傷外傷的防腐劑等内外用民間藥として貴重し猥りに之を他國に輸出することなし予は同地知人に囑し原植物標本と原油少量とを得たり就て檢するに原植物は *Pyrethrum indicum* として原油は其色黃褐透明にして菊の香氣を有し其の物理的性質は

比重 (一五度) 〇・九四四八

比旋光度 右旋 一二度一〇分

原油の量は僅少にして化學的試験を施すこと能はざりしも冷却するも毫も結晶を析出せず又樟腦様香氣を認めず且つ游離の酸及アルデヒド類なし薩摩菊油は要するに前記リウノウヤク油と全く異なるものなり。

新調味料に就て

理學博士 池田 菊苗

吾人の諸種の感覺と我が化學との關係は種々の方面より見て最も興味ある問題であります。諸種の感覺の内臭覺と味覺とは特に化學的の感覺と稱へらるるものであ

文

報

文

りまして物質の化學的構造と其の臭及び味との間に最も密接の關係あるべきことは明白であります。が實際學術的に究め明らかめられた所は遺憾ながら尙ほ甚だ少いと云はねばなりません。光の感覺に於ては其の刺戟が全く物理的であるに關らず感覺の生ずる所以を説明するには化學變化を假定する學者があります。が光化學的作用が如何に普通の現象であるかを思へば此の説明法は頗る根據あるものと認めねばなりません。諸物質の化學的性質と其の發し若くは吸収する光の性質との關係に就きては既に研究せられたる所が多くありまして一方に於てはスペクトロスコピーと爲り一方に於ては色素の構造論となつて居ります。併ながら概括して申せば物質が吾人に喚起する感覺と化學的構造との關係は尙ほ殆ど全く不明であります。吾々が進んで之を闡明するを俟つて居るものといはねばなりません。殊に味覺に關する諸問題中には吾々化學者の側より進撃を試み得べき準備の多少整つて居るものが少からぬやに見受けられます。

右に述べた所は純科學的なる化學物性論の方面であります。が如何にして吾人の感覺の快樂を満足せしむべきかといふ應用科學の方面に於ては化學が既に成就したる所は決して鮮少でありませぬ。吾人の眼を喜ばすべき數多の顔料染料は斯學によりて供給せられました。又種々の香料が人爲的に製造せられ近來頗る其の數を増加

報

したるは御承知の如くであります。吾人の味覺を満足せしむる一段に至りましては其の進歩は前二者の如く顯著なるものではありません。従つて此の方面に於ては吾人が開拓すべき原野の極めて廣きを信するのであります。斯様な次第で味覺に關する化學的研究は非常に有望なものと思ひましたから自分が數年來從事して居りました理論化學上の研究とは稍縁の遠い仕事ではあります。が之に著手する決心を致しました。

抑も味覺には古來酸甘鹹苦辛の五つを數へましたが此の内辛は一般の皮膚感覺に外ならぬとあつて現今の學者は之を味とは認めません。又金屬性の味、アルカリの味及澁味の如きは蛋白質の凝結若くは溶解に伴ふ感覺と離るべからざるものであるといふ點から之を味(少くとも純粹の味)と認めぬのであります。されば今日生理學者心理學者によつて一般に認められて居るのは酸甘鹹苦の四味に過ぎませぬ。其の他は皆此等の味の種々に混合したものであると説かれて居ります。併ながら自分は此の外に少くとも一種の區別し得べき味があると信じて居りました。それは魚類肉類等に於て吾人が「うまい」と感ずる一種の味であります。是は主觀的事柄ではあります。が幾多の人に就いて問ひ試みるに即時に若くは少時沈吟の後に同感なりと答ふるが

文

報

常であります。されば前に述べた四味已外に更に一種の味覺あることは殆ど疑を容れぬ次第であります。今或人の發議に従つて説明の便利の爲めに此の味を「うまい味」と名づけて置きます。

次に起る問題は此の「うまい味」を喚起する物質は果して如何なる化合物であるかといふことであります。複雑なる動植物體より未知の而も微量に存在すと假定すべき呈味成分を分離するは容易の業でないと思ひましたが第一に調査する材料として昆布を選びました。昆布は充分に乾燥を経た植物であつて蛋白質は既に凝固して居りますから其の浸出液の組成が比較的簡單であらうと思ひました。故に昆布の分析の結果の公表されて居たものに據つてマンニットが如何に多く含まれて居るか鹽分は如何なるものにして其の量は幾何といふことは略分つて居りました。が呈味成分は所謂エキス分中に含まれてあるのであつて之に就ては何の消息も傳へて居りませなんだ。

文

昆布の呈味成分は浸出液中に在ること勿論であります。が此の液を蒸發して結晶點に達したとき之を放冷すれば多量にマンニットの結晶を析出致します。好良なる「だし」昆布を原料とし一疋より一回の結晶によつて粗マンニット二百瓦許を得たことがあります。されば我邦にてはマンニットの原料としては昆布が最も適當なものであらう

報

と思ひます。他日マンニットを工業的に需要する場合には非常に廉價に之を昆布より採ることが出来るでありませう。マンニットの結晶を除き去つた母液を再び蒸發すれば食鹽の結晶を生じます而して其の液を結晶より傾瀉して之を冷却する時は復マンニットの結晶を得ることが出来ます。斯様に煮詰めては結晶せしめ又其の母液を煮詰める此の操作を反覆すればマンニット、食鹽、鹽化カリウムなどを大部分除去することが出来ますが最後に残る母液は真空乾燥器中に於て乾燥せしむるも結晶を生じません。母液に無水アルコールを加ふれば沈澱を生ぜずして二液相を生じます。されば此の母液中に含まるる物質が如何に水に溶け易き物であるかを推知することが出来ます。昆布の呈味成分は總て此の母液中に集りまして結晶となつて析出するものを精製しても孰れも求むる所の味を呈するものではありません。母液は中性の反應を呈して居るが之を乾燥して灼熱したものを水に溶せば強きアルカリ性の反應を呈しますから呈味物質が或有機酸の鹽であることは略推量することが出来ました。そこで其の酸を沈澱する爲めに種々の方法を試みましたが夾雜して居る鹽素、沃素、硫酸等は沈澱しましたが求むる所の酸はいつかな沈澱せぬのであります。最後に硝酸鉛の飽和溶液を加へて始めて沈澱せしむることを得ました。此の沈澱は稍水に溶くるものでありますから之を生ずるには硝酸鉛を過量に加へなければなり

文

報

ませなんだ。曩に鉛糖及び鉛醋を用ひて試みたる場合に好果を得なかつたは蓋し此等の鉛鹽が錯鹽を造る傾向あると其の解離度の比較的小なるに因るのであります。せう。硝酸鉛を用ひて得た沈澱は鹽化物、硫酸鹽等を含むばかりでなく硝酸鉛をも幾分か含んで居りまして沸湯中に於ては半溶融し樹脂の如き物となりますが之を冷却すれば甚だ脆き塊となり容易に碎いて粉と爲すことが出来ます。此の粉を炭酸カルシウムと共に水中に投じ硫化水素を通じますれば總ての酸のカルシウム鹽を得ることが出来ます。濾過して硫化鉛及び過剰の炭酸カルシウムを除いた液を蒸發乾固して粉末と爲しソクセレット装置を用ひ九八%の酒精にて長時間浸出を試みましたが苦味を呈する物質が微量に溶け來つた外何物をも抽出し得ませなんだ。此の操作を行ふた目的は鹽化カルシウム及び硝酸カルシウムを溶し出すに在つたのです。が此等の鹽が少しも熱アルコールに溶け來らなんだは實に解すべからざる所であつて多分呈味鹽と複鹽を生じたのであらうと思はれます。此の點は尙ほ他日研究を遂げねばなりません。右の方法に由る鹽化物及び硝酸鹽を除去する目的が外れまじたから硫酸銀を以て鹽素、沃素を除去し重土を以て硫酸を去り、稀酸を以てカルシウムを除きまして未知の酸と少許の硝酸との混合溶液を得ました。此の液は尙ほ他の物質を含んで居つたかも知れませんが其の量は比較的少量に過ぎませなんだ。稍水

文

報

に溶け難き硫酸銀を用ひました爲めに最後に得た溶液の體積は頗る大なるものでありましたが減壓蒸發によつて濃縮して得た液を乾燥器中に於て硫酸上に放置しました。數日の後に結晶を析出し始めましたが其の成長は甚だ遅々たるものであつて一週間餘を経て米粒の大きさに達しました。此の物は稍不透明であつて半面結晶を爲して居ります。硬度は有機化合物としては硬い方であつて水には少しより溶解しません而して其の溶液は酸性の反應を呈しました。又其の熔融點を測りましたが當初は一九二度でありましたが再三結晶して二〇〇度近くに昇りました。其の結晶を嚼むに砂の如く少く酸味と昆布だしに特有の味を呈して居りました。此の「うま味」は酸味の消滅した後には殊に分明に感知することを得ました。次に其の結晶をアルカリ等にて中和して鹽を作り之を嘗むるに最も濃厚なる「うま味」を呈して居りました。右の如くして昆布の呈味成分が一種の有機酸の鹽であつて其の酸は純粹に製取し得べきものである事が明瞭になりましたから更に多量の原料を用ひて上記の製法を行ひました。唯炭酸カルシウムの代りに炭酸バリウムを用ひた位が重なる相違であります。斯くして得たる結晶酸を分析し且つ其の水溶液の沸點より分子量を測り又濃度既知のアルカリを以て中和して其の當量を定めて $C_{12}H_{22}N_2O_4$ の分子式を得ました而して其の諸性質はグルタミン酸のそれと善く一致して居りますから爰に得

文

報

た酸がグルタミン酸であることは一點の疑なきに至りました。此の研究によつて二つの事實を發見し得ました。即ち「だし」昆布がグルタミン酸鹽を含むこと及びグルタミン酸鹽は「うま味」の感覺を與ふるものであると云ふことであります。

グルタミン酸の味に就きましては E. Fischer は特異の「まじり」(Lager) 味と弱き酸味とを呈すといはれて居ます。(Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine, 69) 併ながらグルタミン酸鹽類の味に就いては未だ何等の記載にも接しません。且つ此の酸の鹽類はまだ多く研究せられて居りませんが其の性質の不明なも無理ならぬ次第であります。例へば一價グルタミン酸のナトリウム鹽は潮解性物質であるかの如く記載せられて居りますが實際は甚だ結晶し易く常温に於ては食鹽と同程度の溶解度を有し梅雨時季の空氣に曝しても潮解することはありません。バリウム鹽は珪瑯狀の物質と記載されて居りますが其實絹絲狀の結晶を爲すものであります。カルシウム鹽も不明の結晶と爲すことが出來ますが唯カリウム鹽のみは未だ結晶せしむるを得ません。是等の鹽類の水溶液は孰も純粹なる「うま味」を呈して居ります。又アムモニウム、マグネシウム、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、銅、第一鐵の一價グルタミン酸鹽溶液を此等の金屬の硫酸鹽とグルタミン酸バリウムとの複分解によつて

文

報

造りまして其の味を試みますに金屬根の特異の味を別とすれば孰れも「うま味」を呈して居ります。斯様の次第でありますから「うま味」は一價グルタミン酸イオンの味であることは疑なき所であります。恰も總ての中性硫酸鹽の呈する苦味が二價の硫酸イオンの味であると同様であります。

グルタミン酸鹽の呈味性は頗る強いものでありまして其の threshold value を求めますにグルタミン酸ナトリウムを用ひまして大約三千分一であります。即ち三リットルの水溶液中に一瓦已上のグルタミン酸ナトリウムを含んで居れば其の味を感知することが出来ませんが一瓦已下の場合には味を呈さぬのであります。アルカロイドや甘精などの味の極めて強いものに比較すれば劣つて居りますが之を普通に調味料として使用せらるゝ食鹽及び砂糖などに比ぶれば呈味性の強きものと言はねばなりません。今二三の物質の threshold value を舉げて見ませうならば

蔗糖	二百分一
食鹽	四百分一
グルタミン酸ナトリウム	三千分一
鹽酸	一萬分一

等でありますが之を稀釋度に改算しますれば

文

報

文

蔗糖	七〇リットル
食鹽	二二リットル
グルタミン酸ナトリウム	五〇〇リットル
鹽酸	三七〇リットル

でありましてグルタミン酸イオンは五百分一モルの濃度に於ても既に感知し得べく殆ど水素イオンの呈する酸味と其の強さを同うするものといふことが出来きます。食鹽が二十三分一モル已下の濃度に於て味を呈せざるは一寸不思議のやうであります。元來食鹽の鹹味は ClNa といふ化合物の味でありまして鹽素イオン若くはナトリウムイオンの味でありません。二十三分一モル位の濃度に於ては九割ばかり解離して居りますから化合物の濃度は二百分一モル位でありまして水素イオン及びグルタミン酸イオンの價と略同位のものであります。

グルタミン酸イオンの濃度を増せば其の「うまみ」も強さを増すことは勿論であります。此の二者が相比例した如くには感じません。詳しく言へば味の増加はイオン濃度の増加よりも少く感ずるのであります。恰も色の中で黄色は其の濃度を大に増加しても眼にはそれほど強く感じないので同様の關係であります。之に反して食鹽の味は濃度に比例するよりも強く増す如く感ぜらるゝものであります。其の鹹味が

報

化合物の味であるとするれば解離説より見て當然の事といはねばなりません。斯様な次第でありますから食鹽とグルタミン酸鹽との混和して存在する場合には双方共濃厚なる間は食鹽の味は強く感せられグルタミン酸イオンの味は之に壓せられる氣味であります。而して大に稀釋して食鹽の味の消え失せた後にもグルタミン酸イオンの味は尙ほ分明に感知することが出來ます。醬油の鑑定には現に此の關係を利用して居るといふことであります。

混合味の關係に於ても多少興味ある事實があります。グルタミン酸鹽の溶液に醋の如き酸を加ふれば著しくグルタミン酸イオンの味を弱めますが是は恐くは反對味の現象ではありますまい。グルタミン酸は甚だ弱い酸でありますから水素イオンが他より加はる場合にはグルタミン酸イオンは之と化合して解離せざるグルタミン酸水素となる爲めに其の陰イオンが減少し従つて味の減退を來すのであつて眞に當然の事といはねばなりません。此の事實は「うまみ」がグルタミン酸イオンの性質であるとの斷定を確むるものであります。游離グルタミン酸が初め微酸味を呈するは固有の味であつて後に呈する「うま」味は其の中和によつて生ずるイオンに在るものと考へねばなりません。

文

報

文

少量の食鹽の存在する場合にグルタミン酸イオンの快味が著しく増進せらるゝ如き感あるは數多の人の經驗の一致する所でありますが此の事實は恐くは吾人の食餌が常に食鹽を含んで居るが爲めに吾人は「うまみ」と鹹味とを同時に味ふ習慣がある爲めでありませう。弱き鹹味が「うまみ」の感じを強くするといふ譯ではなからうと思ひます。併ながら鹽化物とグルタミン酸鹽との間に特殊の關係あることは總ての理論を離れて注目し置くべき事實であると思ひます。前にも御話し致した如くグルタミン酸カルシウムに混和したる鹽化カルシウムがアルコールに溶解せぬといふ特異の現象があります。又鹽化物の存在する場合にはグルタミン酸が硝酸鉛によつて容易に沈澱するが鹽化物の無い場合には其の沈澱が非常に不十分であるといふ事實があります。是等の現象は混合結晶或は複鹽の成生によつて説明される事柄であるかも知れませんが又鹽素イオンとグルタミン酸イオンとの間に於ける特殊の作用に基くものであるかも知れません。斯様に鹹味が「うま」味に對して特別の關係あるは味覺の研究上にも多少興味ある問題でありませう。

甘味と「うま」味の關係は如何にといふに砂糖の甘味はグルタミン酸イオンの味の爲めに殆ど影響せらるゝ事はない様であります。が「うまみ」は稍強き甘味の爲めに壓し消されて辨別し難くなります。グルタミン酸イオンの味と甘味との間には少しく

報

類した點があつてグルタミン酸イオンの濃度が threshold value に近い場合には甘味と誤認することがあります。併ながらグルタミン酸イオンの味は前にも述べました如く其の濃度を増加するも甚しく強くなるものではありませんが甘味の方は砂糖の濃さを増せば甚だ強くなるものでありまして兩味が全く別物であることは疑を容れません。之を色に譬へて「うま」味を黄色に比すれば甘味は赤の如きものでありませう。

グルタミン酸イオンの味が其の化學的構造と密接の關係を持つて居ることは勿論でありませうが此の點に關しては何等明確の考を立てることが出来ません。Fischerが觀察されました所は大に參考となるものでありますから左に抄出致して置きます。(Untersuchungen über Aminosäuren, etc., 683, Fussnoteより)

アミノ酸類の味は多少其の構造と關係を有するものにして此等の極めて相類似せる物質を甄別するに味を利用し得べきが故に此の性質に關する余の経験を總括し記載し置くは無用に非ずと思はる。余が試験せる脂肪屬の簡單なるαアミノ酸は皆甘味を呈せり。(W. Sternberg: Chem. Centralblatt, 1899, II, 58 參照) 固體のまま味ふ時は溶解度小なるものゝ味弱きは親易き理なり。グリコ、ル、アラニン、ロイシンの甘味は人の知る所なり。尙ほ余が自から試験せる例として合成的に得たるαアミノ酪酸、αアミノロブリン酸、αアミノイソブリン酸及びαアミノロカブロン酸を掲ぐ。

文

βアミノ酸に在つては甘味は減退す、例へばβアミノ酪酸は殆ど味なくβアミノイソブリン酸は甘味甚だ弱くして苦き跡味あり。

余が試用し得たる唯一のγアミノ酸即ちγアミノ酪酸は全く甘味なく唯弱き「まづき」味あり。

オキシアミノ酸に於ても同様の關係あり。セリン(αアミノβオキシプロピオン酸)及びαアミノαオキシブリン酸は頗る甘きに反しイリセリン(βアミノαオキシプロピオン酸)は全く此の性質なし。ピロリチンカルボン酸は脂肪屬化合物と同じく強き甘味を呈せり。

芳香屬に於ては其の關係を異にするなり。フェニルアミノ酪酸($C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$)及びチロシン($HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$)は殆ど味なく恰も白堊の如く微に「まづき」味を帯ぶ。之に反してフェニルアラニン($C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$)は甘じ。

二鹽基アミノ酸の間にも亦差異あり。例へばグルタミン酸が酸味弱くまづき跡味あるに反しアスパラギン酸は殆ど酒石酸に均しき強き酸味を呈せり。

アミノ酸の多數の快美なる味は此等の物質が蛋白質中に存する事實と多少關聯せること明かにして O. Emmerling (Berichte. d. d. chem. Gesellsch., 35, 2289) が數種の絲狀菌に對する種々の構造のアミノ酸の作用に就きて爲せる觀察を想起せしむ。

斯様の次第でありますからグルタミン酸イオンの「うま」味は第一に其のアミノ酸であること、第二に其のアミド基が一方のカルボキシル基に對してはαの位置を有し

報

文

報

他のカルボキシル基に對しては、その位置を有する事實に關聯して居ることは明であり、アスパラギン酸イオンが毫も「うま味」を呈せぬのは注目すべき事柄であつて、諸基の位置が味と關係あることを推想せしめます。又立體化學的構造が味と關係を有して居ることも申すまでもありません。グルタミン酸と同様の構造を有して其のイオンが同様の「うま味」を呈するものが尙ほ幾種か蛋白質の加水分解生成物中に存在することは想像するに難からざる所であります。又此の種の性質を呈する化合物を人工的に合成することも出來得るであります。

一定の構造と一種の味との關係を科學的に説明するは中々困難な事業であります。之に反して如何にして吾々が砂糖類の甜味若くはグルタミン酸イオンの「うま味」を嗜好するやうになつたかといふ事は目的論より一通り解釋することが出來る次第であると思ひます。

抑も嗜好は生物進化の結果主として生命の保續及び繁殖に必要な本能的作用を最適當な徑路に導く如く次第に發達し來つたものであつて食物に對する嗜好は成るべく營養價值多きものを選択せしめる様になつて居るべきは疑を容れぬ所であります。好良なる植物性食物の諸成分中味の最も著きは糖分の甜味であります。又澱粉の如く其自身味なきものも口に入つては幾分か甜味を呈します。されば人類が植物

文

報

性食物を取る必要がある已上甜味の嗜好が發達して居ることは領解し易き所であり、うま味の嗜好も同様に説明することが出來ます。蛋白質の加水分解生成物の少量が常に動物體の諸部分に存在すべきことは新陳代謝の現象に伴ふ必然の結果であり、まして現に肉汁を蒸發して造つた肉エキス中には少からざるグルタミン酸が他のアミノ酸と共に發見されて居ります。此等の諸成分中グルタミン酸鹽の味は最も顯著なるものであり、まして極めて微量に存在する場合にも明に感知することが出來ます。さればグルタミン酸イオンの味は動物性食物と離るべからざるものであつて營養價值多き此の種の食物を攝取せしむるには此の「うま味」の嗜好が自然に發達せねばならぬ道理であります。

既に此の嗜好ある已上之を合理的に満足せしむる方法を考へねばなりません。強酸類を用ひて蛋白質殊に植物性蛋白質を加水分解してグルタミン酸鹽を製し或は之を含んだ調味料を製造するが最も適當な方法であり、まして此の製造法に關しては既に昨年の夏特許を受けました。グルタミン酸鹽中最も調味料として使用に便利なものはナトリウム鹽であります。併ながら純粹な鹽を製する時は廉價に出來ませんから他の成分を夾雜したまゝ調味料として使用することが却て適當であらうと思ひます。斯様な混合物の方が營養價值は大なるべき筈であります。爰に述べました調味

文

報

文

料は沃度製造者として知られて居る鈴木三郎助氏が既に其の製造を開始し販賣して居ります。

醬油の味も一部分はグルタミン酸イオンの「うま味」に歸すべきこと疑なき所でありまして此の重要な調味料の製造法にも一大改革を加ふべき時期が既に到來したものと信じます。

蛋白質の加水分解成生物は學術上に於ては近來盛に研究せられつゝあるに係らず其の工業的應用は閑却せられて居る様でありますが右に説きました調味料の製造などが導火となつて此の方面の化學工業の勃興せんことを切に希望する次第であります。

此の研究を爲すに當りまして栗原喜賢氏は助手として大に力を盡されましたから爰に一言して同氏の勞を謝します。