

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

**特許第3757987号
(P3757987)**

(45) 発行日 平成18年3月22日(2006.3.22)

(24) 登録日 平成18年1月13日(2006.1.13)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 D 233/88 (2006.01)

C O 7 D 233/88

A 2 3 L 1/221 (2006.01)

A 2 3 L 1/221

A 2 3 L 1/227 (2006.01)

A 2 3 L 1/227

Z

C O 7 C 229/16 (2006.01)

C O 7 C 229/16

請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平7-114603
 (22) 出願日 平成7年5月12日(1995.5.12)
 (65) 公開番号 特開平8-143551
 (43) 公開日 平成8年6月4日(1996.6.4)
 審査請求日 平成13年9月17日(2001.9.17)
 (31) 優先権主張番号 特願平6-166493
 (32) 優先日 平成6年7月19日(1994.7.19)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平6-226438
 (32) 優先日 平成6年9月21日(1994.9.21)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000000066
 味の素株式会社
 東京都中央区京橋1丁目15番1号
 (72) 発明者 島 圭吾
 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の
 素株式会社 食品総合研究所内
 (72) 発明者 原田 努
 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の
 素株式会社 食品総合研究所内
 (72) 発明者 鈴木 栄一郎
 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の
 素株式会社 中央研究所内
 (72) 発明者 本多 裕
 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の
 素株式会社 中央研究所内
 最終頁に続く

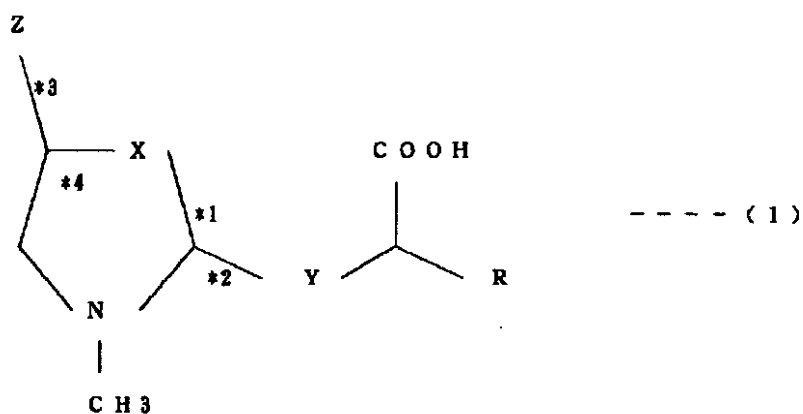
(54) 【発明の名称】 新規調味料素材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の一般式(1)からなる新規アミノ酸誘導体、
 下記一般式(2)からなる該アミノ酸誘導体の構造異性体、
 及び下記一般式(3)からなる該アミノ酸誘導体の加水分解物、
 の一種または二種以上を含有してなる新規調味料素材。

【化 1】



10

ただし、X、YはNまたはNH、ZはOまたはOHであり、

(1) X = NかつY = NHのときは、Z = Oで、*1および*3が2重結合

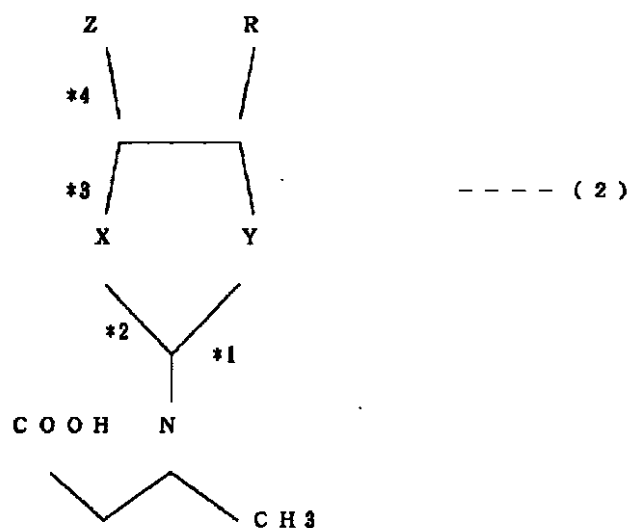
(2) X = NHかつY = Nのときは、Z = Oで、*2および*3が2重結合

(3) X = NかつY = Nのときは、Z = OHで、*2および*4が2重結合

また、Rはアラニンに由来する側鎖であり、R = CH₃を示す。

20

【化 2】



30

ただし、X、YはNまたはNH、ZはOまたはOHであり、

(1) X = NHかつY = Nのときは、Z = Oで、*1および*4が2重結合

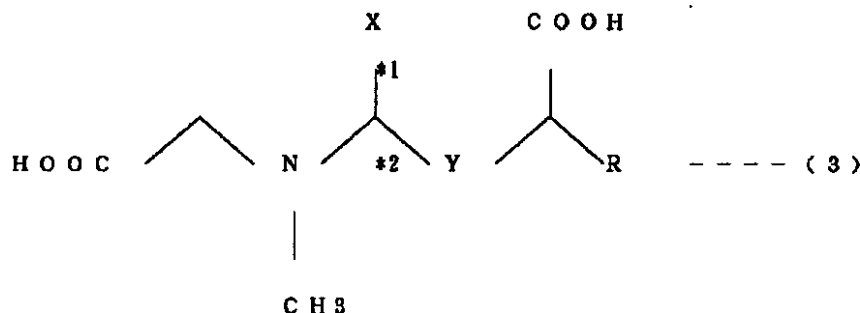
(2) X = NかつY = NHのときは、Z = Oで、*2および*4が2重結合

(3) X = NかつY = Nのときは、Z = OHで、*1および*3が2重結合

また、Rはアラニンに由来する側鎖であり、R = CH₃を示す。

40

【化 3】



10

ただし、X、YはNH₂またはNHであり、

(1) X = NH₂かつY = Nのときは、*2が2重結合

(2) X = NHかつY = NHのときは、*1が2重結合

また、Rはアラニンに由来する側鎖であり、R = CH₃を示す。

【請求項 2】

請求項 1 記載の一般式 (1) からなる新規アミノ酸誘導体、請求項 1 記載の一般式 (2) からなる該アミノ酸誘導体の構造異性体、または請求項 1 記載の一般式 (3) からなる該アミノ酸誘導体の加水分解物。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、各種食品に pH 中性領域において「あつみのある酸味」を呈する物質に関する。

【0002】

【従来の技術】

各種料理のベースとして、畜肉エキス、チキンエキス、魚介類エキス、野菜エキスなどの天然エキスが業務用として広く用いられている。これらの天然エキスの機能は、食品に複雑な味と幅を与える、コクを与える、食品材料の味の不足を補うなどとされている。

【0003】

30

【発明が解決しようとする課題】

しかし、これらの天然エキスは高価であり、入手しがたいものであるため、一般的には、これら天然エキスの一部を用いた加工品および代替品が製造・市販され利用されている。また、かつお節、煮干、だし昆布、シイタケなどの基本だし、およびこれらの天然材料に食塩、砂糖、うま味調味料、アミノ酸などを配合した風味調味料も広く使われている。これら市販の天然エキスの加工品および代替品などは、その組成がグルタミン酸ナトリウムを中心としたアミノ酸、核酸、有機酸などの低分子物質を主成分に構成されているために、やはり天然のエキスと比較してみると、呈味が単純であり、ぼけているという欠点を有している。従来、このような欠点を補うためには、HVP (植物蛋白分解物)、HAP (動物蛋白分解物)、酵母エキス等を添加することにより、コク味、複雑味を付与し、呈味の改善を計っているが、HVPおよびHAPは、分解臭を有している事、また、酵母エキスは、酵母特有の風味を有しているため、自ずからその使用量に制限が生じ、いわゆるモデルとした天然エキスとは明らかに呈味・風味が異なり満足できるものではない。特に、味全体をひきたて、味にしまりと深みを与える、「あつみのある酸味」、「しまり」という言葉で示されるような呈味において、顕著な違いが有するという問題点を有している。

40

【0004】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは、天然エキス代替品および基本だしの調味力の増強、「あつみのある酸味」の付与を目指して研究を重ねた結果、透析膜および電気透析膜、ゲル濾過クロマトグラフィー、分配クロマトグラフィー、逆相クロマトグラフィー等を使って牛肉熱水抽

50

出液中より「あつみのある酸味」を付与する画分を分画分取し、ついに以下の性質を有する新規アミノ酸誘導体を単離する事に成功した（構造式▲1▼，▲2▼，▲3▼）。また、市販の試薬を原料に用いて化学合成法により当該新規アミノ酸誘導体を得る事および市販試薬を混合し加熱する事により当該新規アミノ酸誘導体を得る事にも成功した。

【0005】

（分子量）：185

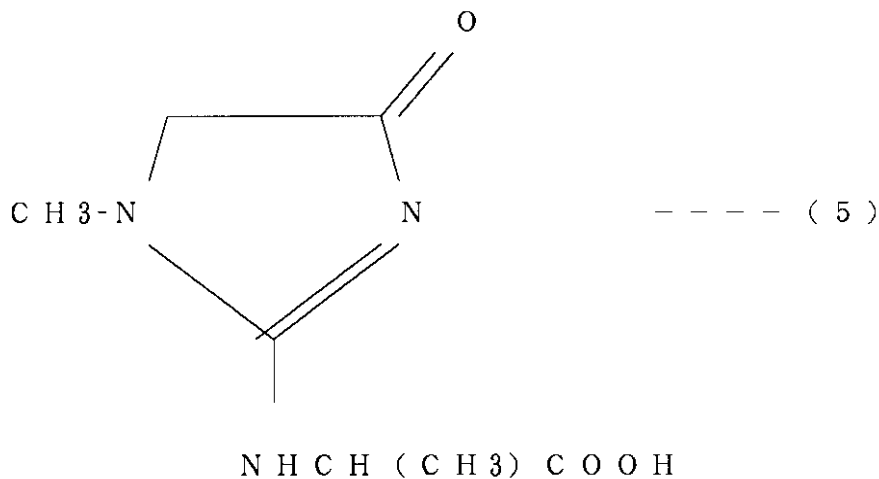
（分子式）：C₇H₁₁N₃O₃

【0006】

（構造式）：▲1▼ N-（1-メチル-4-オキソ-2-イミダゾリン-2-イル）アラニン

【化5】

10



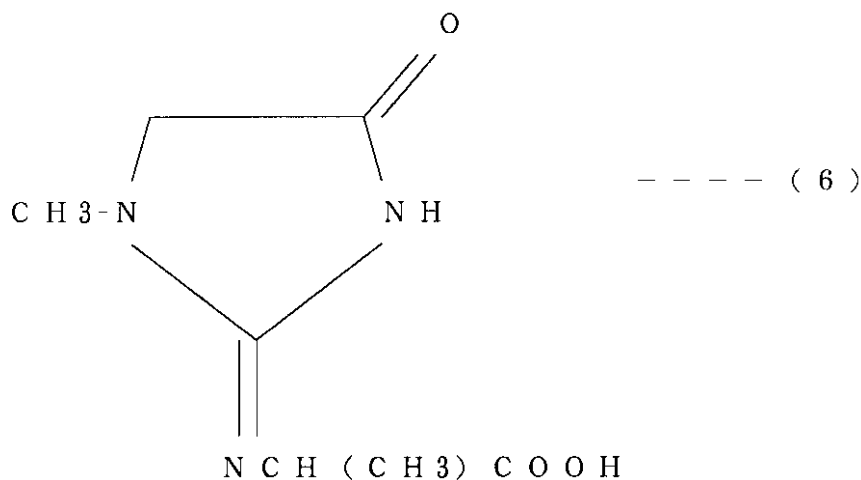
20

【0007】

（構造式）：▲2▼ N-（1-メチル-4-オキソ-イミダゾリジン-2，2-イリデン）アラニン

【化6】

30



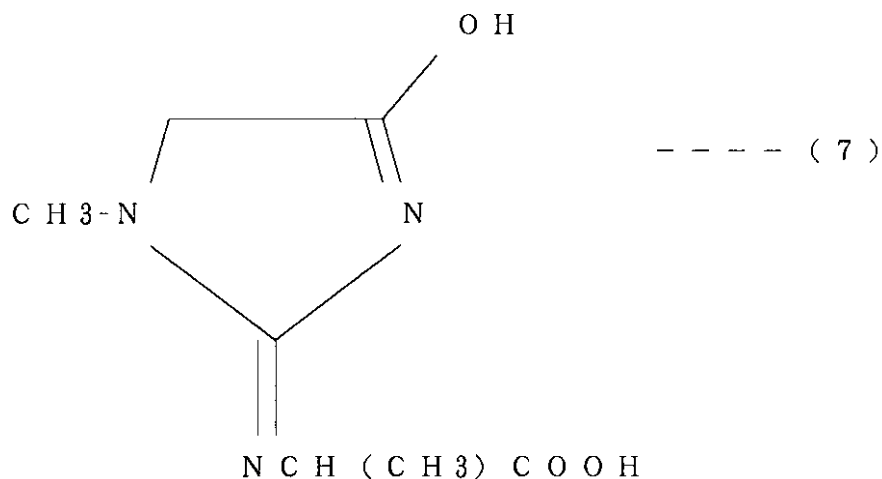
40

【0008】

（構造式）：▲3▼ N-（1-メチル-4-ヒドロキシ-3-イミダゾリン-2，2-イリデン）アラニン

50

【化 7】



10

【 0 0 0 9 】

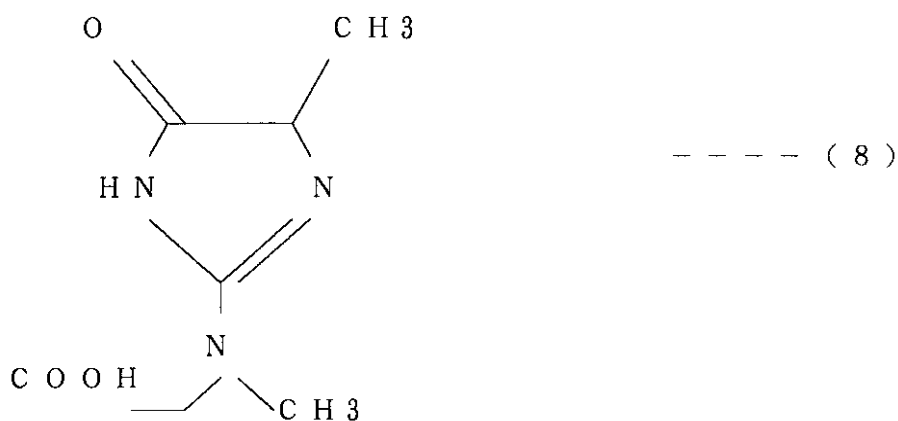
更に、単離した新規アミノ酸誘導体画分を濃縮後、アルコール類を加えて室温放置しておくと無色透明の板状結晶を生じる事が観察され、X線結晶構造解析の結果、本化合物は結晶化により構造異性体（構造式▲ 4 ▼，▲ 5 ▼，▲ 6 ▼）となる事をみいだした。

20

【 0 0 1 0 】

（構造式）：▲ 4 ▼ N - (5 - メチル - 4 - オキソ - 1 - イミダゾリン - 2 - イル) ザルコシン

【化 8】



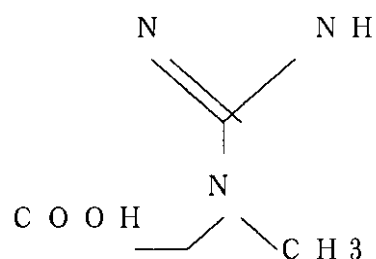
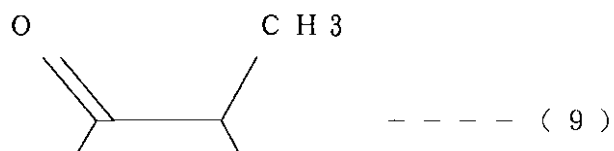
30

40

【 0 0 1 1 】

（構造式）：▲ 5 ▼ N - (4 - メチル - 5 - オキソ - 1 - イミダゾリン - 2 - イル) ザルコシン

【化 9】



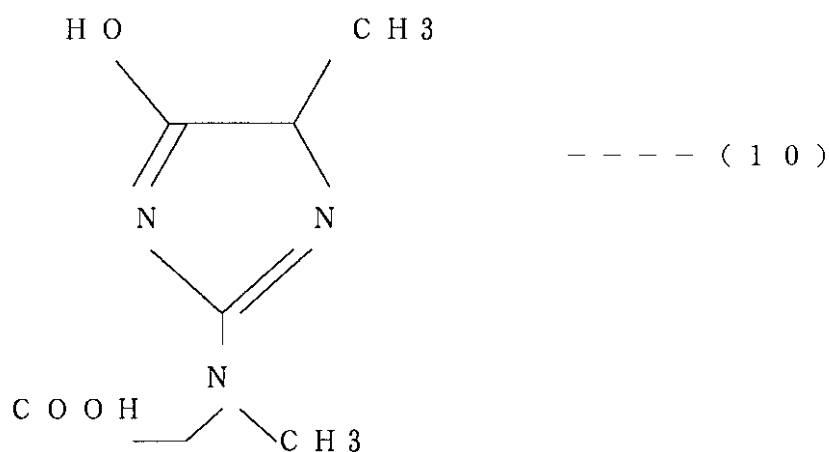
10

【 0 0 1 2 】

(構造式) : ▲ 6 ▼ N - (4 - メチル - 5 - ヒドロキシ - 2 , 5 - イミダゾル - 2 - イル)
ザルコシン

【 化 1 0 】

20



30

【 0 0 1 3 】

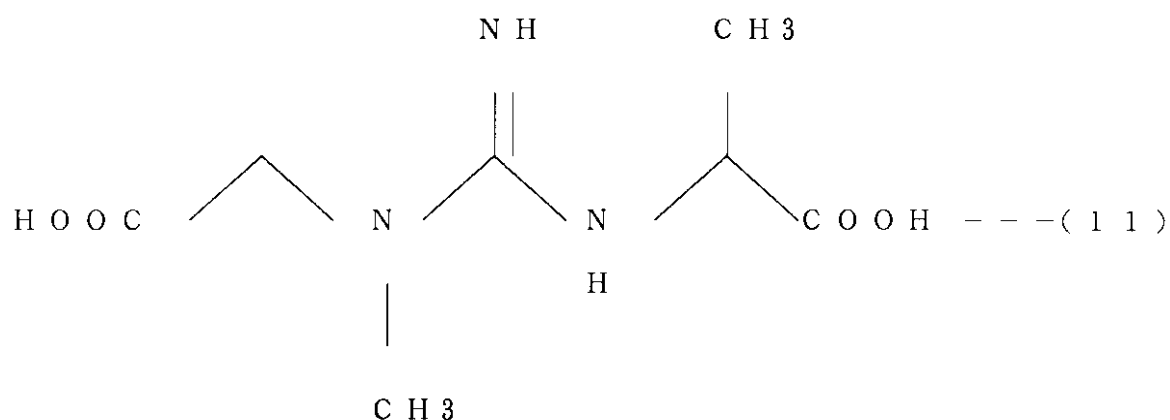
また、溶液状態においては、一部は加水分解により開環し、構造式 ▲ 7 ▼ および ▲ 8 ▼ をとる事も確認された。

【 0 0 1 4 】

40

(構造式) : ▲ 7 ▼ N - [1 - (N - カルボキシメチル - N - メチル) アミノ - 1 - イミノメチル] アラニン

【 化 1 1 】

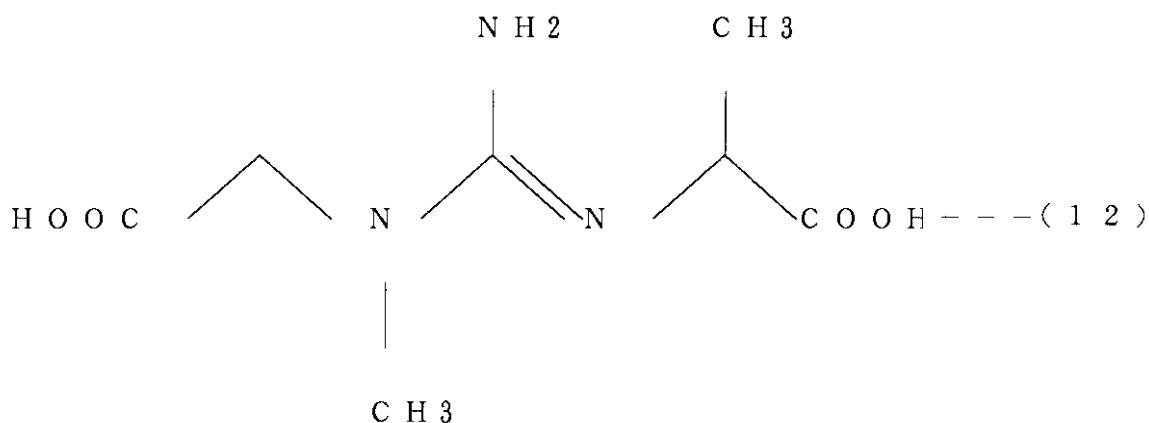


10

【0015】

(構造式) : ▲8▼ N, N- [1- (N-カルボキシメチル- N-メチル) アミノ- 1-アミノメチリデン] アラニン

【化12】



20

30

【0016】

本物質は、他の既知の有機酸や無機酸とは異なり、中性 pH 領域においても酸味を呈し、既存の天然エキスの加工品および代替物、あるいは基本だし類に添加すれば、これらの調味力を増強し、味全体をひきたて、味に「あつみのある酸味」と深みを付与できることをみだし、本発明を完成するに至った。また、本化合物は、いやな後味を有する各種食品に添加する事により、後味のしつこさを弱めて、すっきりした味に変える効果を有していた。

【0017】

すなわち、本発明は、上記一般式 (1) (2) (3) および (4) (例えば、構造式 ▲1 ▼ ▲2 ▼ ▲3 ▼ ▲4 ▼ ▲5 ▼ ▲6 ▼ ▲7 ▼ ▲8 ▼) で表される新規アミノ酸誘導体を含む調味料素材に関する。

40

本発明の新規アミノ酸誘導体を上記の天然エキス加工品および代替品、あるいは基本だし類に添加することにより、これら既存の調味料に「あつみのある酸味」を付与でき、天然エキスを類似した高品質の呈味を持つ天然エキス加工品および代替品の製造法を提供し、また高品質の基本だしの製造法を提供できる。

【0018】

ここで言う「あつみのある酸味」とは、通常食品加工に用いられている有機酸 (クエン酸、コハク酸、乳酸、リン酸等) 等が呈する舌を強く刺す酸味ではなく、酸味は呈するが口全体に広がるような天然エキスが有するマイルドな酸味を言う。

また、これら有機酸および酸性アミノ酸などの酸味物質は、中性 pH においては酸味を呈

50

さず、だし等に「あつみのある酸味」を付与する事はできないことは言うまでもない。また、従来調味機能を有すると紹介されているアンセリン、カルノシン、クレアチン、クレアチニン、核酸類、糖類は、上記のように中性pH領域で酸味を呈する機能を有しない。

【0019】

本発明で用いる動植物は特に制限はなく、牛肉、豚肉、鶏肉、魚肉など通常の食品工業に用いられているものを任意に使用することができる。また、酵母エキスなどを同様に処理して、中性pHにおいても「あつみのある酸味」を付与する物質を得ることも可能である。

【0020】

「あつみのある酸味」を付与する上記新規アミノ酸誘導体を得る方法は、たとえば、牛肉水抽出液または熱水抽出液を遠心分離機またはろ過機などにより、残渣、オリ、油脂を除去後、市販セルロース系の透析膜に当該抽出液をいれ、水に対して透析することにより、高分子物質を取り除いた後、透過液を電気透析膜もしくはゲル濾過・分配・逆相等の分離モードを有する各種カラムを用いて処理することにより上記の新規アミノ酸誘導体を得る。もちろん、クレアチニンとアラニン等を原料として合成法により本新規アミノ酸誘導体を得る事も可能である。

【0021】

このようにして得られた「あつみのある酸味」を付与する、分子量185の上記構造を有する新規アミノ酸誘導体を、日本料理のだし、たとえば、かつお節、鶏肉、魚貝、こんぶ、牛肉、シイタケなどの素汁に添加、または、西洋料理のスープレック、たとえば、牛肉、鶏肉、豚肉、魚貝などの素汁に添加、中華料理のタン、たとえば、牛肉、鶏肉、豚肉、ハム、貝柱、アワビ、エビ、スルメ、シイタケ、ハクサイ、セロリなどの素汁に添加することにより、これらに「あつみのある酸味」を付与し、その呈味機能を増強させることが判明した。また、前述のごとく、上記の天然エキスの加工品および代替品、特にアミノ酸混合物として比較的安価に利用できるHVP、HAP、酵母エキスに添加し、安価なビーフエキスに添加した場合も、味全体をひきしめ、「あつみのある酸味」を付与すると共に味の増強がみられ、高品質なものに改良することができる。

尚、「あつみのある酸味」を付与する新規アミノ酸誘導体の濃度は、添加対象とする食品、調味料に応じてその至適と思われる使用範囲が異なるが、上記のいずれの場合も、液中濃度が0.01%~0.5%(固型物重量)となるように添加することにより、従来のだしなどに欠けていた「あつみのある酸味」を付与し、味全体を整え、味のぼけを抑制することができた。また、本化合物は、いやな後味を有する各種食品に添加する事により後味のしつこさを弱めて、すっきりした味に変える効果を有していた。

【0022】

本発明の「あつみのある酸味」を付与する新規アミノ酸誘導体は、強い呈味発現機能を有し、調味料としての利用、各種加工食品、栄養食品、医療食等への添加が可能で、さらには畜産物、水産物資源の有効利用に貢献し得るものである。添加方法としては、そのまま添加しても良いし、水などにあらかじめ溶解させた後で添加しても良い。

【0023】

以下に、「あつみのある酸味」を付与する上記新規アミノ酸誘導体を得る方法と構造解析結果、添加効果を実施例をあげて、説明する。尚、本発明はこれら実施例によって制限されるものではない。

【0024】

(製造例1：抽出法)

牛肉すね肉約6kgを約5~10cm角に切り、30リットルの寸胴アルミ鍋に取り、水8リットルを加え、90~95℃にて、約7時間煮熟し、熱水抽出液約5リットルを得た。熱水抽出液から、牛肉および生成したオリを取り除いた後、同抽出液を一夜、冷蔵した。冷蔵中に生じた抽出液面の油脂およびオリをさらに60メッシュのフルイなどで除去後、更にシャープレス超遠心分離機(毎分15,000回転、中村電気製作所製)により細かい沈澱物および固形物を取り除いた。遠心分離により茶褐色透明になった上清を凍結乾燥した

10

20

30

40

50

。凍結乾燥粉末を 8 g / d l となるように水に溶解させた後、限外ろ過膜（分画分子量 10,000）を用いて高分子成分を十分に除去した。得られた低分子画分液を電気透析膜（旭化成製マイクロアシライザー G3、膜孔径分子量約 1,000）を用いて処理し、得られた外液（分子量約 1,000 以下）をさらに、電気透析膜（膜孔径分子量約 100）により処理し、内液画分すなわち、牛肉熱水抽出液の分子量約 100 - 1,000 画分を得た。得られた液は、凍結乾燥により粉末化した。なお、電気透析膜での処理は、透析液の電導度および電流値がゼロになるところを終点とした。

【0025】

このようにして得た牛肉熱水抽出液の分子量約 100 - 1000 画分をゲル濾過クロマトグラフィー（Sephadex G-25 カラム、50 x 540 mm、ファルマシア バイオテク社（株）製、溶離液：20 mM 酢酸アンモニウム）、分配クロマトグラフィー（HPLC、TSK gel Carbon 500 カラム、21.5 x 150 mm 東ソー（株）製、溶離液：0.05 % TFA → 0.05 % TFA / アセトニトリル = 50 / 50 グラディエント）、逆相クロマトグラフィー（HPLC、Capcell pak C18 UG 120 カラム、20 x 250 mm、（株）資生堂製、溶離液：0.05 % TFA → 0.05 % TFA / アセトニトリル = 50 / 50、グラディエント）等の種々の方法によって「あつみのある酸味」付与成分を分取した。

分取した成分の純度を逆相クロマトグラフィー（HPLC、Ultron VX-ODS カラム、4.6 x 250 mm、信和化工（株）社製、溶離液：0.05 % TFA → 0.05 % TFA / アセトニトリル = 50 / 50 グラディエント）で調べたところ、ほぼ単一物質であった。

【0026】

（解析例）

上記製造例で得られた「あつみのある酸味」付与成分の物理化学的性質は、以下のとおりである。

【0027】

（分子量解析結果）

上述の方法で牛肉熱水抽出液より得られた新規アミノ酸誘導体は、以下の性質を有する。高速原子衝撃質量分析（以下 FAB-MS と略す）解析より、分子量は 185 と求められた。

【0028】

（分子式解析結果）

上記分子量の情報および $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ より $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ と決定された。

【0029】

（構造式解析結果）

$^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ の測定結果より、アラニンまたは乳酸骨格が存在し、クレアチニン様の骨格が存在すると推定された。

また、異種核間遠隔結合相関（HMBC）解析より上記 2 つの部分構造を縮合させた構造として、標記の構造（5）（6）および（7）を推定した。なお本物質は、NMR スペクトルより一組の構造異性体をなしている。

【0030】

（X線結晶構造解析結果）

本物質の濃厚液にメチルアルコールを約 4 倍量添加し、室温放置したところ、数日後に無色透明の板状結晶が析出したため、これを減圧濾過し結晶を分取した。これを X 線結晶構造解析したところ、標記の構造（8）（9）および（10）と判定された。すなわち、標記（5）（6）および（7）は、結晶化によりその構造異性体の（8）（9）および（10）へと構造が変化する事が判明した。

【0031】

（呈味機能評価）

このようにして得た新規アミノ酸誘導体の「あつみのある酸味」付与機能を市販コンソメ

10

20

30

40

50

スープに、0.05%（固型物重量）となるように上乘せ添加し、その呈味をパネル5名にてプロファイル評価した。この結果、上記新規アミノ酸誘導体を添加したサンプルは、市販コンソメに「あつみのある酸味」を付与した。

【0032】

さらに、新規アミノ酸誘導体の適性添加量を調べる目的で、同様に市販コンソメスープに同画分を0.01%、0.03%、0.05%、0.1%、0.2%、0.5%（固型物重量）添加し、同様にパネルを用いて評価した。この結果、同画分を添加したサンプルは、いずれもコントロールである市販コンソメスープのもつ風味を変える事なく、コク味、あつみの増強に加えて、いわゆる味全体をひきしめ、「あつみのある酸味」を付与することが判明した。しかし、その添加効果は、0.2%以上の添加では、大差がみられず、経済的な事を考えると0.05%程度の添加で充分であると推定された。

10

【0033】

このようにして新規アミノ酸誘導体を市販コンソメスープに添加し、官能評価を実施した。配合比は次の通りとした。すなわち、市販コンソメキューブ一個（5g）および本発明の新規アミノ酸誘導体粉末0.3gに水（湯）を加えて全量を300mlとした。

【0034】

対照として、無添加のコンソメスープを調製し、2種類のスープについて、2点比較法で味覚パネル20名による官能評価を実施した。結果を表1に示した。

【0035】

【表1】

20

	添加スープ	対照スープ
香りの好ましい方	13	7
風味の好ましい方	12	8
「あつみのある酸味」の強い方	18*	2
後味のすっきりしている方	18*	2
複雑感の強い方	17*	3
総合的に好ましい方	17*	3
フリーアンサー結果	いやな後味が弱くなりすっきりしている	特になし。

30

*危険率5%で有意差あり。

【0036】

（製造例2：化学合成法）

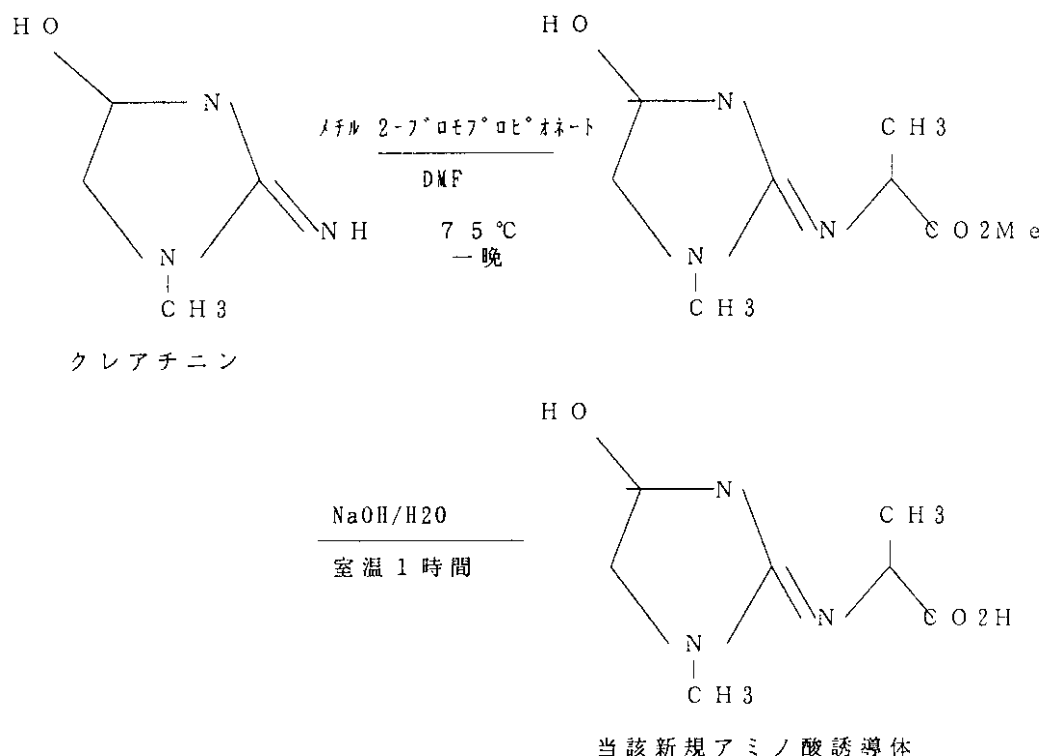
試薬クレアチニン（ナカライテスク製）70g、及び、試薬メチル-2-プロモプロピオネート（メルクジャパン製）114mlを原料として、化13に示すスキームにより上記新規アミノ酸化合物約15gを得た。得られた化合物の構造を前述のFAB-MS, 1H-NMRおよび13C-NMRより解析したところ、牛肉熱水抽出物から得たものと同一である事が確認された。この時の収率は、約12%（モル換算）であった。

40

【0037】

（合成スキーム）

【化13】



【0038】

(製造例3：加熱生成法)

試薬クレアチニン（ナカライテスク製）0.5 M溶液とアラニン（味の素製）0.5 M溶液とをpH 10にて、30時間加熱した。得られた反応液をDEAE TOYOPEARL（11.2 cm X 20 cm）カラムにて処理し、未反応のクレアチニンとアラニンを除去した。この時、溶離液は20 mM酢酸アンモニウム、流速は18.5 ml/min、検出は280 nmにおける吸光度とした。各フラクション中の当該新規アミノ酸誘導体の含量をCarbon 500カラムにより分析した。更に、この新規アミノ酸誘導体を含むフラクションを集めて濃縮後、分取用Carbon 500カラムを用いて新規アミノ酸誘導体を単一に分取した。得られた化合物の構造を前述のFAB-MS、¹H-NMRおよび¹³C-NMRより解析したところ、牛肉熱水抽出物から得たものと同一である事が確認された。

30

【0039】

(呈味機能評価)

化学合成法および加熱生成法により調製した当該新規アミノ酸誘導体のいずれも牛肉熱水抽出液から単離した当該新規アミノ酸誘導体と同様の呈味機能を有する事が確認された。

【0040】

【発明の効果】

本発明の新規アミノ酸誘導体含有物を、天然エキス加工品、その代替物、あるいは基本だしなどに添加することにより、これら既存の調味料に「あつみのある酸味」を付与でき、天然エキスを類似した高品質の呈味を持つ天然エキス加工品、代替品又は基本だしを提供できる。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】製造例で得た単離サンプルのUltron VX-ODS カラムクロマトグラフィーチャート。

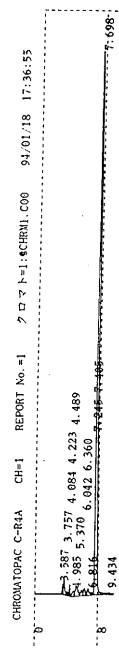
【図2】製造例で得た単離サンプルのFAB-MS チャート。

【図3】製造例で得た単離サンプルの¹H-NMRチャート（pH 約2）。

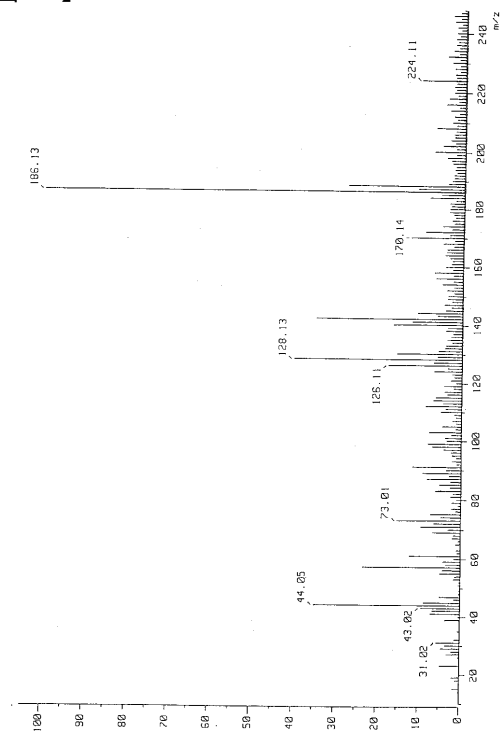
【図4】製造例で得た単離サンプルの¹³C-NMRチャート（pH 約2）。

50

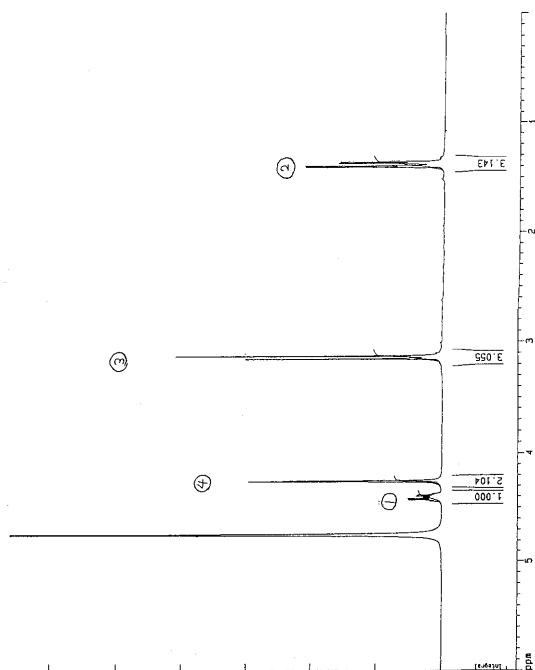
【図 1】



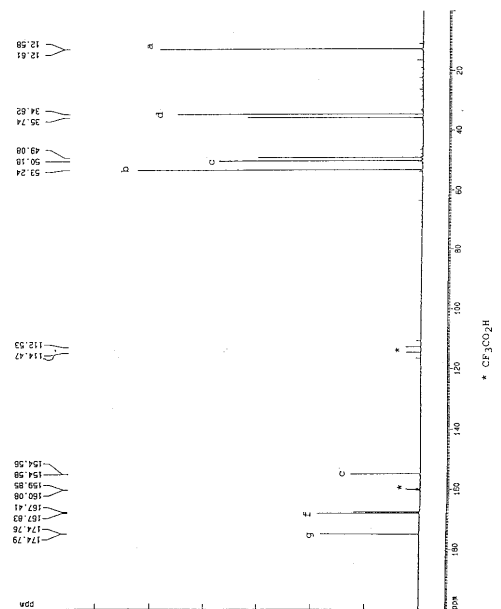
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

審査官 渡辺 仁

- (56)参考文献 特開昭54-46857(JP,A)
特開昭63-132878(JP,A)
特開昭58-24547(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C07D233/88
CA(STN)
REGISTRY(STN)