

ノート

ダルタミン酸ソーダ中の微量成分

出来三男^{*}，越膳昭^{**}，天満照郎^{*}

1 緒 言

グルタミン酸ソーダ（以下 MSG と略記）は、わが国においてはじめて工業化された化学調味料としてよく知られているものである。1908 年鈴木が MSG を工業的に製造して以来、化学調味料として食品加工のうえで重要な地位を占めてきた。はじめ、MSG は小麦、大豆、とうもろこしなど主として輸入農産物を原料として、抽出法により製造されていたため、原料供給の不安定、価格変動などの影響を受け易い欠点を内包していた。そのため、古くから抽出法によらない MSG の製造研究が続けられてきた。戦後 MSG 需要の拡大に刺戟されて、MSG 製造に関する多くの研究がなされ、1952 年にアクリルニトリルからの合成法、ついで 1956 年に発酵法による製造が完成し、化学調味料製造に大きな転換をもたらした。

微生物が遊離アミノ酸を菌体外に蓄積する現象は早くから知られていたが、Kita¹⁾が *Cephalosporium* 属を用いて L-グルタミン酸を製造したのが、工業的規模での生産のはじめである。以後微生物によるグルタミン酸製造は、わが国において精力的に研究され、木下ら²⁾による *Micrococcus glutamicus* を用いる工業化が完成し、これに続いて、微生物による MSG 製造法に関して多くの特許が、わが国において取得された。

微生物による MSG 製造の工業化に伴い、現在わが国における MSG 生産のほとんどが、発酵法によるものであり、抽出法、合成法によるものは少ない。前述したように、発酵法による MSG 製造は、わが国においては特許権で保護されているため、輸入される MSG のうち、わが国の特許権に触れる発酵法により製造されたものは、申請により関税定率法第 21 条該当品として取扱われることになる。したがって、輸入 MSG については、それが如何なる方法で製造されたものであるかの鑑別が要求されている。ここでは、製造方法の異なる MSG に含まれる微量アミノ酸類及び微量金属類の挙動について検討し、鑑別の可能性について考察した。

2 実験方法

2・1 アミノ酸の定量

微量アミノ酸の定量はバイオアッセイ法³⁾によった。すなわち、アラニン、シスチン、ヒスチジン、は *Leuconostoc citrovorum* ATCC8081、アルギニン、アスパラギン酸、グリシン、ロイシン、イソロイシン、リジン、メチオニン、フェニルアラニン、セリン、チロシン、バリンは *Leuconostoc mesenteroides* ATCC8042、スレオニンは *Streptococcus faecalis* ATCC8043 を用いて行った。定量用培地は市販の粉末状アミノ酸定量用培地を用い、常法に従い、37 24 時間培養後 660nm における吸光度を測定し、あらかじめ作成した標準曲線から各アミノ酸量を求めた。

2・2 カルシウム及びマグネシウムの定量

試料 1g を蒸留水に溶かし 塩酸 1 滴を加え 水で 100ml とする。原子吸光光度計を用いてカルシウム及びマグネシウムを測定し、あらかじめ作成した検量線からそれぞれの含有量を求めた。装置は Perkin - Elmer 303 型、バーナーは予混合型 (premix burner) を用いた。測定条件は下記のとおりである。

	Wave length	Acetylene flow	Air flow	Lamp current
Ca	422.7nm	9.0psi	7.5psi	10mA
Mg	285.2nm	9.0psi	8.0psi	6mA

3 結果と考察

3・1 MSG 中の微量金属

いろいろな糖質を原料として発酵法により製造した MSG 中のカルシウム及びマグネシウム含有量を Table1 に示した。

Table1 に示したように、酢酸を発酵原料として製造した MSG では、20~50ppm のカルシウムを含んでおり、平均 31ppm であった。でん粉を原料とした場合には、カルシウム含有量は 120~190ppm、平均 160ppm であり、酢酸を原料としたものに比較して約 5 倍の値を示している。グルコースを発酵原料としたものでは、酢酸の場合とほ

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

** 横浜税關輸入部分析室 231 横浜市中央区海岸通 1 の 1

Table 1 Calcium and magnesium contents in M.S.G. determined by atomic absorption photometer

Sample No.	Raw materials for manufacture	Ca content (ppm)	Mg content (ppm)
1	Acetic acid	53	8.0
2	Acetic acid	23	6.6
3	Acetic acid	25	7.7
4	Acetic acid	20	7.2
5	Acetic acid	35	—
6	Acetic acid + Starch	99	—
7	Glucose	35	—
8	Starch	190	—
9	Starch	163	22.2
10	Starch	168	25.8
11	Starch	120	—
12	Starch + Molasses	390	—
13	Molasses	650	—
14	Molasses	680	—
15	Molasses	488	23.6
16	Molasses	538	29.2
17	Molasses	545	15.8
18	Beet Molasses	248	—
19	Gluten	34	3.4
20	Gluten	32	3.6

ば同じカルシウム含有量であった。これに対して、糖みつを発酵原料とした場合には、カルシウム含有量 480 ~ 680ppm という高い値を示しており、酢酸及びでん粉を原料としたものと著しい違いがある。糖みつを発酵原料として製造した MSG 中に、このような高いカルシウムが含まれている原因是、その製造工程が異なることによるものではなく、糖質原料である糖みつに起因しているものと考えられる。甘庶糖汁から結晶砂糖を製造する工程において、石灰処理があり、この工程を経て得られる廃糖みつ中には多量のカルシウムが混入してくることはよく知られているところである。

でん粉と糖みつの混合糖質を発酵原料とした場合には、カルシウム含有量は糖みつだけを原料としたものより低下している。ビート糖みつのように、カルシウム含有量が、一般に甘庶糖みつの半分しかないものを発酵原料とした場合には MSG 中のカルシウムは 250ppm であった。この数値は、でん粉を原料としたものに近い値を示しているので、でん粉と甘庶糖みつの混合糖質を使用したの

Table 2 Minor amino acids content in M.S.G

Amino acids content (mg/100g)	Raw materials for manufacture			
	Molasses	Molasses + Starch	Acetic acid	Gluten
Alanine	43.0	34.0	40.0	150.0
Arginine	6.5	0.9	1.2	180.0
Aspartic acid	4.4	14.2	3.6	130.0
Cysteine	0.1	0.2	0.1	12.7
Glycine	7.4	9.5	9.5	62.0
Histidine	0.0	0.2	0.3	15.0
Isoleucine	0.0	0.1	0.0	180.0
Leucine	4.3	1.8	7.0	330.0
Lysine	4.0	6.3	2.4	58.0
Methionine	2.1	2.0	1.8	25.0
Phenylalanine	0.0	0.0	0.0	144.0
Proline	1.0	0.2	1.6	30.0
Serine	0.0	0.0	0.0	104.0
Threonine	1.4	0.7	0.6	208.0
Tryptophane	0.0	0.0	0.0	138.0
Tyrosine	0.0	0.2	0.0	138.0
Valine	1.2	0.5	0.0	107.0
Total amino acids	75.4	70.8	68.1	1,874.1

か、ビート糖みつを原料としたものであるかの判別は困難である。しかし、小麦グルテンから抽出した MSG や酢酸発酵により製造した MSG とは、カルシウム含有量が著しく異なるので、糖みつを原料として製造した MSG の鑑別は、カルシウム含有量から可能であることを知った。

カルシウム以外の金属として、マグネシウム、鉛が検出されるが、MSG 中の微量鉛については、すでに瀬戸⁴⁾が報告している。製造原料の異なる MSG 中に含まれる微量マグネシウムの含有量は、糖みつ、でん粉を原料とした場合には、15 ~ 30ppm であり、両原料の間には差はみられない。酢酸を原料としたものでは、約 10ppm であり、抽出法の MSG 中のマグネシウム含有量約 3.5ppm よりも僅かに高い値を示している。

3・2 MSG 中の微量アミノ酸

抽出法及び発酵法によって製造され、化学調味料として市販されている MSG 中には多種類のアミノ酸が不純物として混入している。これらの微量アミノ酸は、製造方

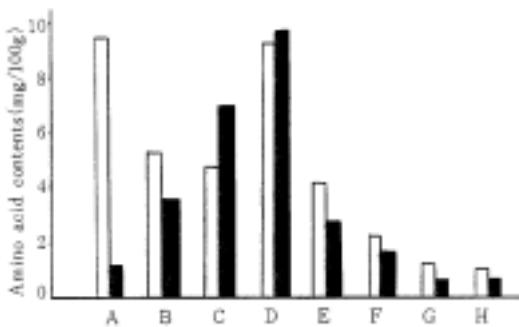


Fig.1 Characteristic minor amino acid in M.S.G.

A: arginine, B: Aspartic acid, C: Leucine,

D: Glycine, E: Lysine, F: Methionine,

G: Threonine, H: Valine

□ : Manufactured from molasses by
fermentation

■ : Manufactured from acetic acid by
fermentation

法の違いによって、種類と含有量に相違がみられる。成井ら⁵⁾は市販のMSG中に混在する痕跡量のアミノ酸を定量し、含硫アミノ酸の含有量から製造原料または製法の推定が可能であることを示唆している。

製法及び製造原料の明らかな市販MSG中の微量アミノ酸含有量を測定した結果をTable2に示した。

大豆やグルテンの加水分解物から、抽出法により製造されたMSG中の微量アミノ酸含有量は合計して約1.9%という値を示しているが、発酵法のMSG中には、糖質原料の如何に拘らず、混在する微量アミノ酸の含有量は0.05~0.08%にすぎない。このように、抽出法と発酵法のMSG中の微量アミノ酸の総量には著しい差があることから、これらのアミノ酸含有量を定量することによって抽出法と発酵法とを容易に判別できる。

一方、発酵法の場合でも、原料が異ると、不純物としての微量アミノ酸の種類に相違がみられる。すなわち、糖みつ原料では、アラニンが微量アミノ酸のうちで最も高い値を示しており、アルギニン、グリシン、アスパラ

ギン酸、ロイシン、リジンなどがこれについてやや高い値を示している。また、Fig.1に示したように、酢酸を原料としたMSGでも同様な傾向が見られるが、糖みつの場合に比較してアルギニンの含有量が低く、ロイシンは高い値を示している。糖みつ・酢酸混合原料では、アルギニン、ロイシンは低く、アスパラギン酸の割合が高くなっている。しかし、このような不純物として混入する微量アミノ酸の種類は、発酵原料よりもむしろ、発酵に使用する菌株、培地への微量添加物などの影響を強く受けるので、微量アミノ酸の挙動から発酵原料を推定するのは困難であると考えられる。

4 要 約

MSG中に不純物として混入しているカルシウム及びマグネシウムの含有量から、その製法及び製造原料の推定を行った。すなわち、甘庶糖みつを原料として発酵法により製造したMSGでは、500pp以上的カルシウムを含んでおり、大豆及びグルテンから加水分解抽出法で製造したものの10倍以上の値を示した。でん粉を発酵原料とした場合は、平均して160ppmのカルシウム含有量であるが、酢酸を発酵原料としたものでは、約30ppmであり、このカルシウム含有量は抽出法の場合と差がない。したがって、糖みつ及びでん粉を原料として発酵法により製造したMSGは、カルシウム含有量によって抽出法のものと判別できることを明らかにした。マグネシウムの含有量も、ほぼカルシウムの場合と類似した挙動を示すが、含有量は糖みつ原料のもので、約25ppmであった。一方、MSGに含まれる微量のアミノ酸類は、抽出法で総アミノ酸量1.9%という高い含有量を示すのに対して、発酵法のものでは、原料の種類とは無関係に、いずれの場合も0.05~0.08%であった。抽出法の場合、含まれている各アミノ酸は相対的に発酵法のものに比較して高いが、とくに、ロイシン、アラニン、アルギニン、スレオニンなどの含有量が高くなっている。酢酸発酵と糖みつ発酵のものでは顕著な差はみられないが、アルギニン、グリシン、ロイシン、リジン及びスレオニンなどの挙動に差がある。製法が不明な輸入品についてこの方法により検討し、カルシウム及び微量アミノ酸含有量からその帰属を決定した。

文 献

1) Kita ; U. S. Pat, 278993 (1957).

2) 木下祝郎, 下濃正和, 鶴高重三; 特公, 昭35-16, 994 (1960).

- 3) 山田浩一他: アミノ酸発酵 (上), 共立出版
- 4) 濱戸寿太郎: 分析化学, 10, 401 (1961).
- 5) 成井喜久子, 桐村二郎, 角田俊直; Amino acid · Nucleic acid, 発酵と代謝; 9, 1 (1964).

Minor Components in Monosodium Glutamate

Mitsuo DEKI* Akira ECHIZEN** and Teruo TEMMA*

* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken,
271 Japan.

** Yokohama Customs Laboratory

1 - 1, Kaigandori, Naka - ku, Yokohama - shi, 231 Japan