



Università degli Studi di Milano
Dipartimento di Chimica Organica e Industriale

La Chimica dei Sapori

Giovanna Speranza



BASIC TASTES

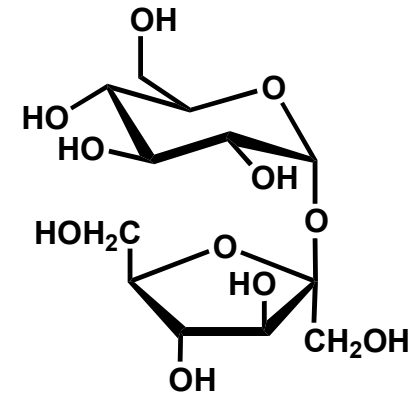
SALT

NaCl
Sodium Chloride
[0.0037%]

SOUR

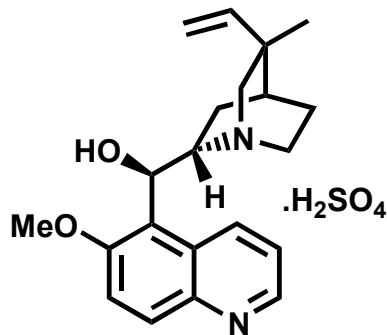
HO₂C-CHOH-CHOH-CO₂H
Tartaric Acid
[0.00094%]

SWEET



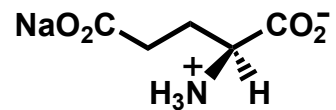
Sucrose
[0.086%]

BITTER



Quinine sulfate
[0.000049%]

UMAMI

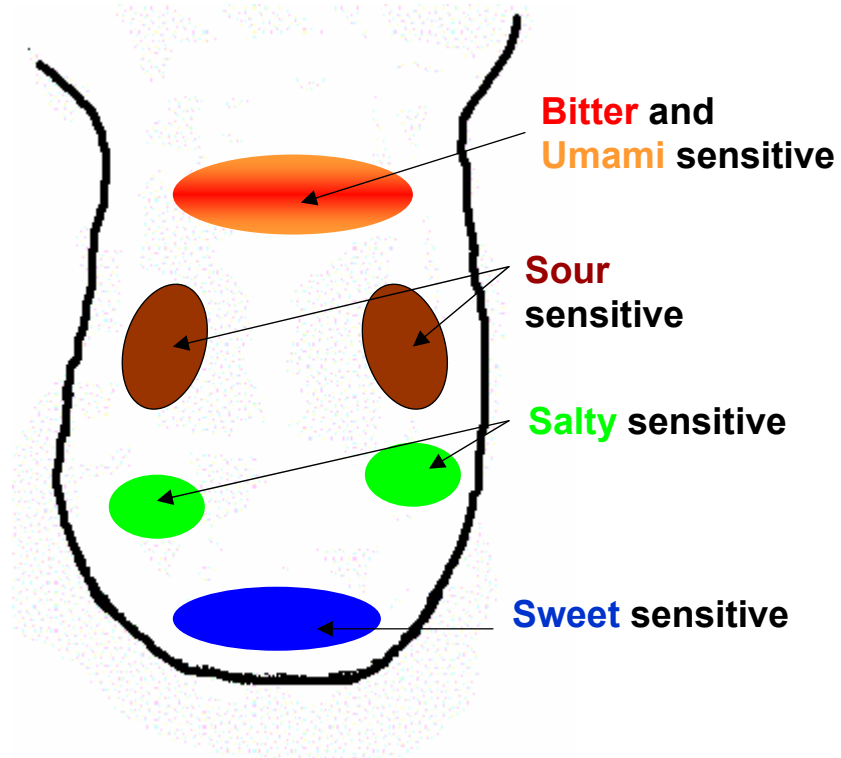


Monosodium L-Glutamate
[0.012%]

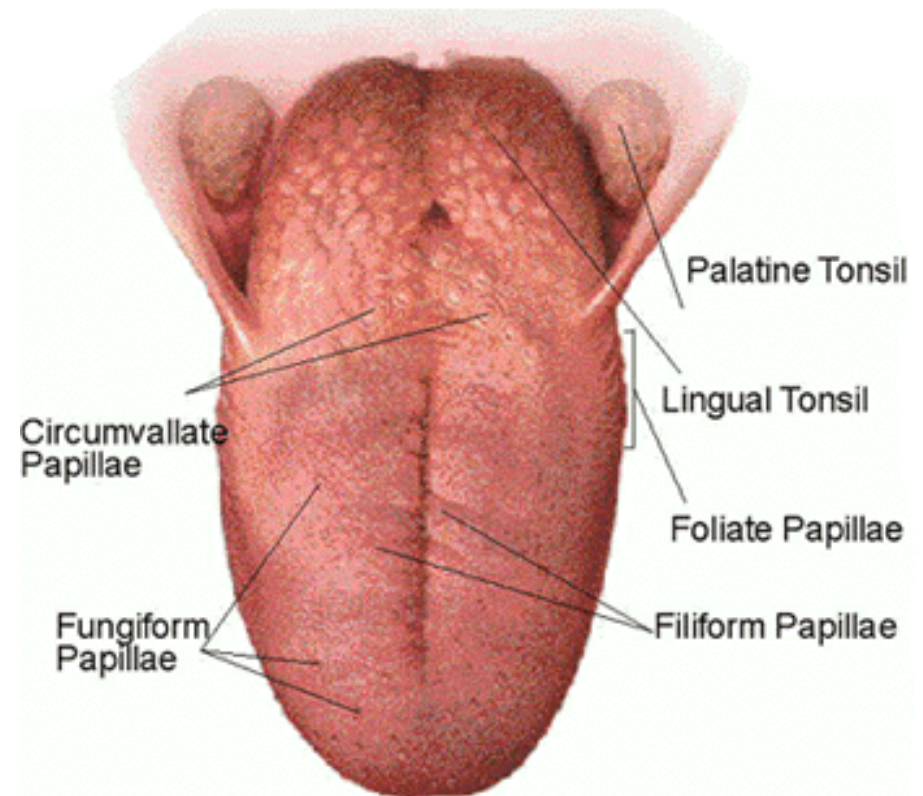
[] = Detection thresholds in water [w/v]

TONGUE

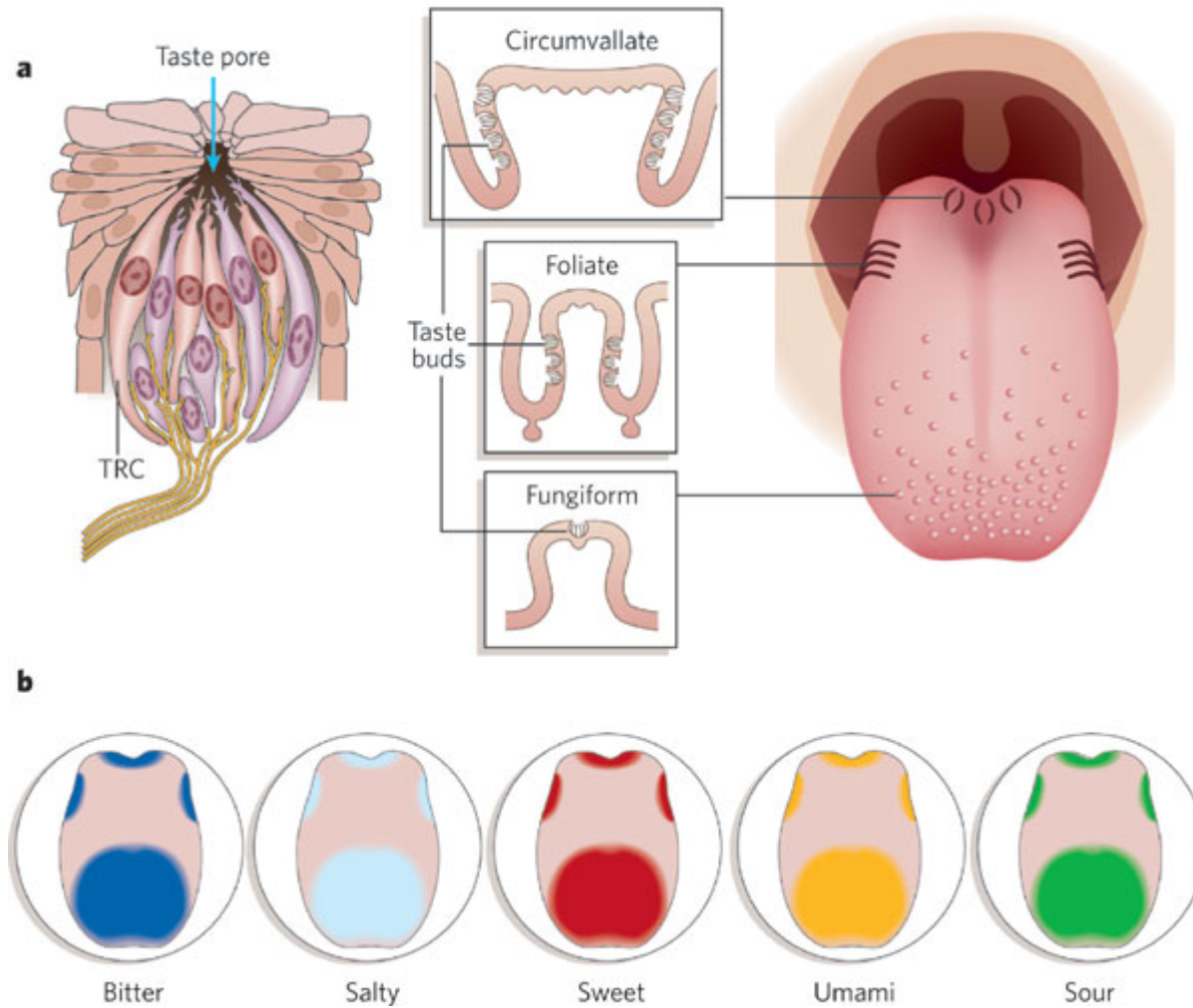
Localization of the highly sensitive loci on the tongue



Localization of papillae on the tongue



Gusto: insieme delle sensazioni percepibili in bocca

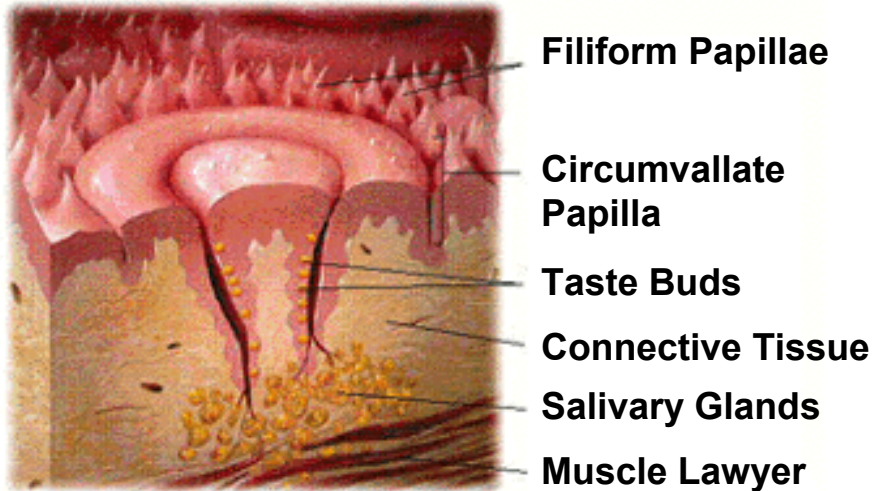


b, Recent molecular and functional data have revealed that, contrary to popular belief, there is no tongue 'map': responsiveness to the five basic modalities — bitter, sour, sweet, salty and umami — is present in all areas of the tongue.

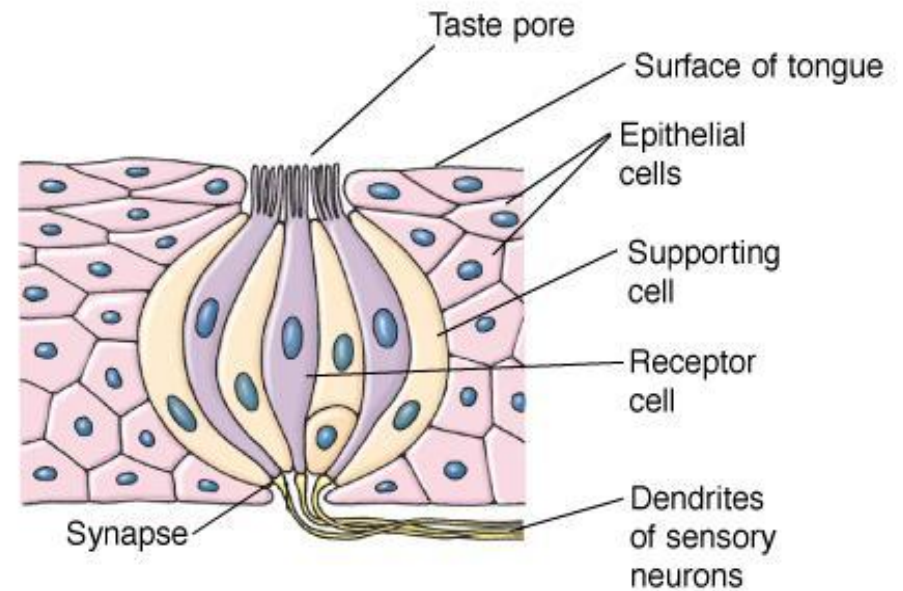
Nature, **2006**, *444*, 288-294

PAPILLA AND TASTE BUD

Circumvallate papilla



Taste bud



Interazione tra molecole saporite e recettori



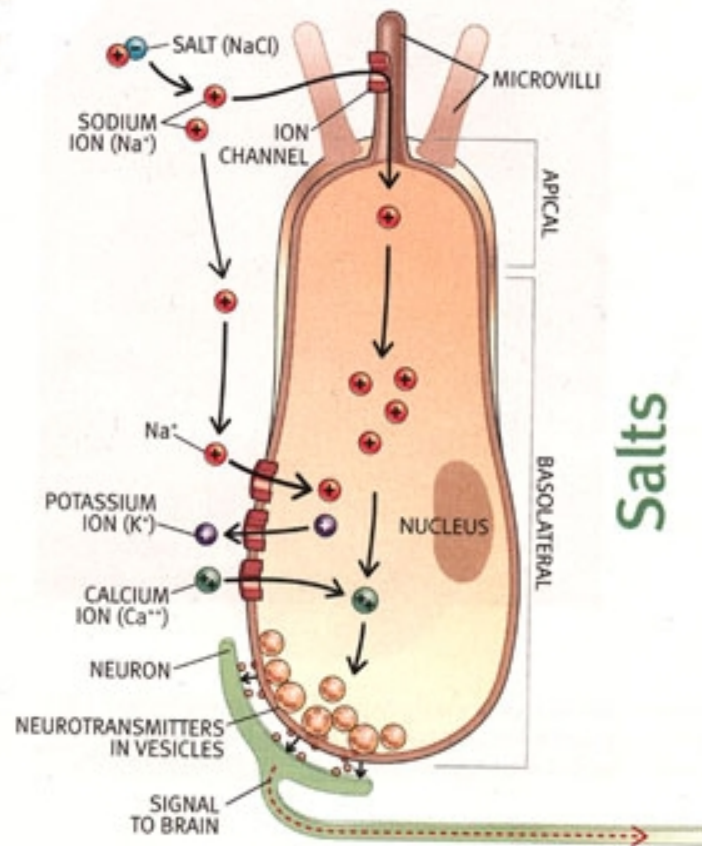
Segnali chimici



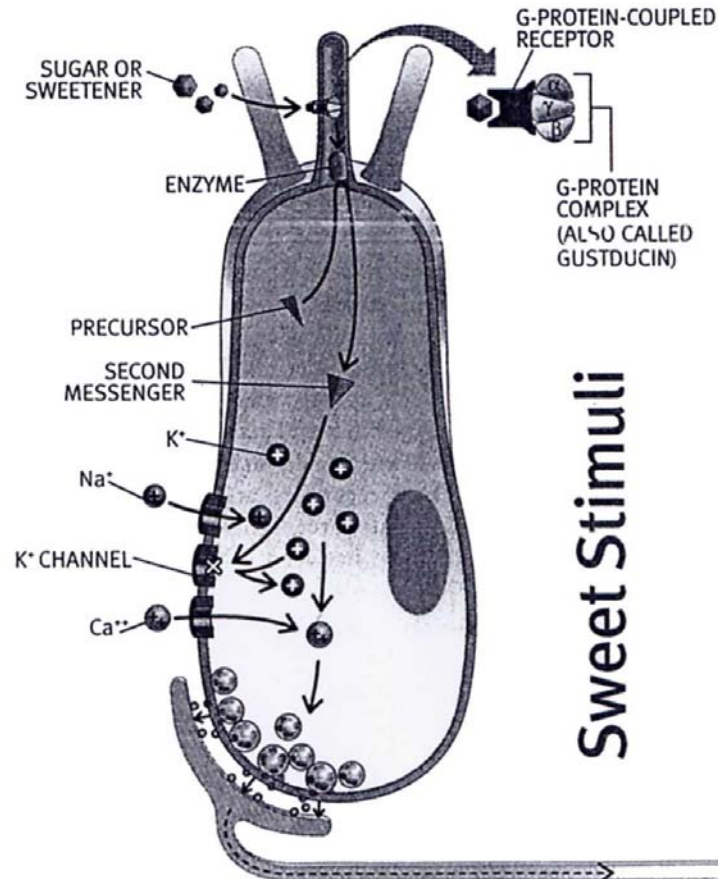
Impulsi diretti al cervello

TASTE CELLS

SALT



SWEET



Trasduzione del segnale: insieme degli eventi che converte lo stimolo chimico a livello del recettore in segnale elettrico nella fibra nervosa

UMAMI: il quinto gusto



Prof. Kikunae Ikeda

- scoperto dal Prof. Kikunae Ikeda (*Imperial University of Tokyo*) nel 1908
- umami = delicious
- 1912: VII Congresso Internazionale di Chimica Applicata

.....“un nuovo gusto primario perché non dovuto alla combinazione degli altri quattro gusti”

“Un assaggiatore attento troverà qualcosa in comune nel complesso gusto di asparagi, pomodori, formaggio e carne, un qualcosa di molto particolare e non classificabile come uno dei gusti precedentemente menzionati. Solitamente è così debole e coperto dagli altri sapori, che è difficile riconoscerlo a meno che l’attenzione non sia rivolta direttamente ad esso. Così come il miele e lo zucchero ci danno la chiara idea di cosa sia il dolce, allo stesso modo i sali dell’acido glutammico sono destinati a darci idea di questo nuovo gusto particolare. Chiunque assaggi una soluzione di glutammato monosodico riconoscerà immediatamente quel sapore come differente da tutti gli altri già noti. Allo stesso tempo riconoscerà quel sapore come quella particolare sensazione indistinta che spesso ricorre nella sua alimentazione quotidiana”

[Translation from J. Chem. Soc. of Tokyo, 1909, 30, 820-836 in Chem.Senses 2002, 27, 847-849].



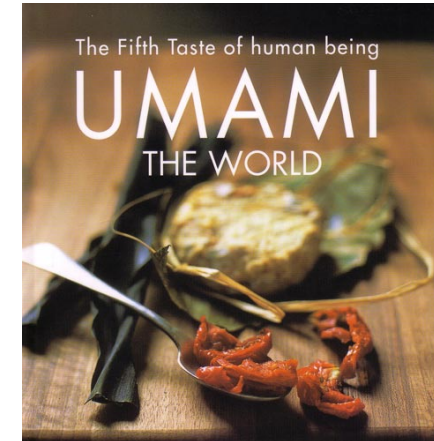
Bonito (*Euthynnus pelamis*)
[katsuobushi]



kombu (*Laminaria japonica*)

UMAMI: il quinto gusto

- negli anni '80 è stato ufficialmente riconosciuto come quinto gusto primario (oltre a dolce, amaro, salato e acido)

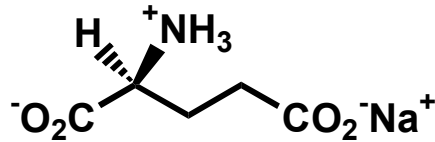


Cross Media Limited ed.

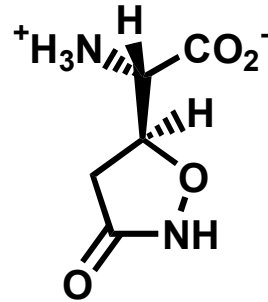
- negli ultimi anni (2000-...) sono stati individuati sulla lingua diversi recettori specifici (taste-mGluR4; T1R1+T1R3; mGluR1tr) appartenenti tutti alla superfamiglia GPCR (G-protein coupled receptor)

Umami substances

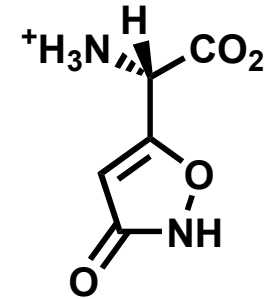
AMINOACID GROUP



Monosodium glutamate
(MSG)

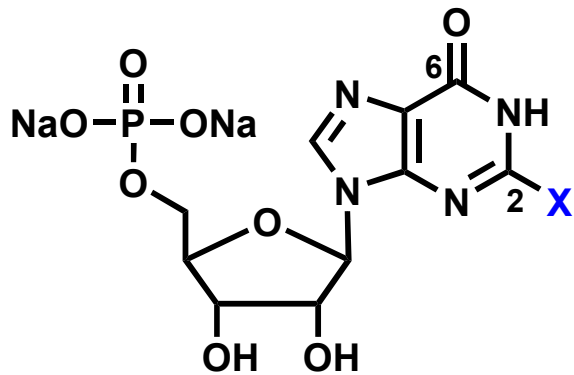


L-Tricholomic acid
(from *Tricholoma muscarium*)



L-Ibotenic acid
(from *Amanita strobiliformis*)

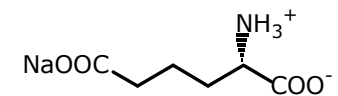
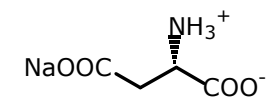
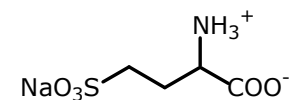
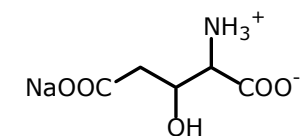
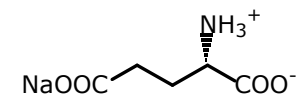
5'-RIBONUCLEOTIDE GROUP



X = H 5'-inosine monophosphate (IMP)

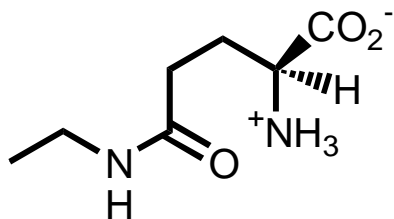
X = NH_2 5'-guanosine monophosphate (GMP)

Amminoacido	Effetto <i>umami</i> relativo
L-Glutammato monosodico.H ₂ O	1
DL-treo-β-idrossiglutammato monosodico. H ₂ O	0.86
DL-omocistato monosodico.H ₂ O	0.77
L-aspartato monosodico.H ₂ O	0.077
L-α-aminoadipato monosodico.H ₂ O	0.098



Umami substances

(from processed natural material)



Theanine

from Japanese green tea (mat-cha)

Peptides

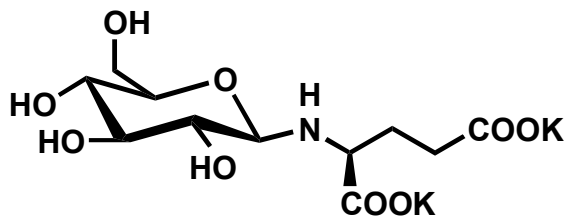
- Glu-Asp Glu-Ser Glu-Glu Glu-Thr *
- Asp-Glu-Ser Glu-Asp-Asn Glu-Gly-Ser Glu-Gln-Gln
- Lys-Gly-Asp-Glu-Glu-Ser-Leu-Ala

Beef Meaty Peptide (BMP)

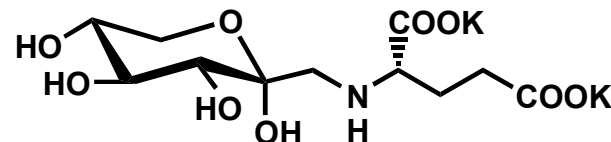
Savory Taste-Enhancing Peptide (STEP)

*Detection thresholds in water:
1.5 g/l vs 120-300 mg/l of MSG

Nestlé Glycoconjugates



N-(D-glucos-1-yl)-L-glutamate



N-(1-deoxy-D-fructos-1-yl)-L-glutamate

Peculiarità delle sostanze *umami*:

- sono dotate di proprio gusto ben caratteristico
- sono dotate di una spiccata attività di *flavor enhancers* (esaltatori di sapore); infatti sono comunemente usati come additivi alimentari :

MSG → E621

GMP → E627

IMP → E631

Sinergismo MSG-ribonucleotidi

Negli anni '50 è stato scoperto che esiste un forte effetto sinergico tra le due classi di composti *umami* [MSG e 5'-ribonucleotidi]. L'effetto *umami* prodotto dall'impiego congiunto di MSG e IMP (e/o GMP) risulta di gran lunga maggiore di quello atteso come somma degli effetti dei singoli composti *umami*.

Una piccola quantità (1-10%) di IMP o GMP aggiunta al MSG provoca un notevole aumento dell'attività *umami* della soluzione:

10 g MSG + 1 g IMP ≡ 55 g MSG
10 g MSG + 1 g GMP ≡ 209 g MSG

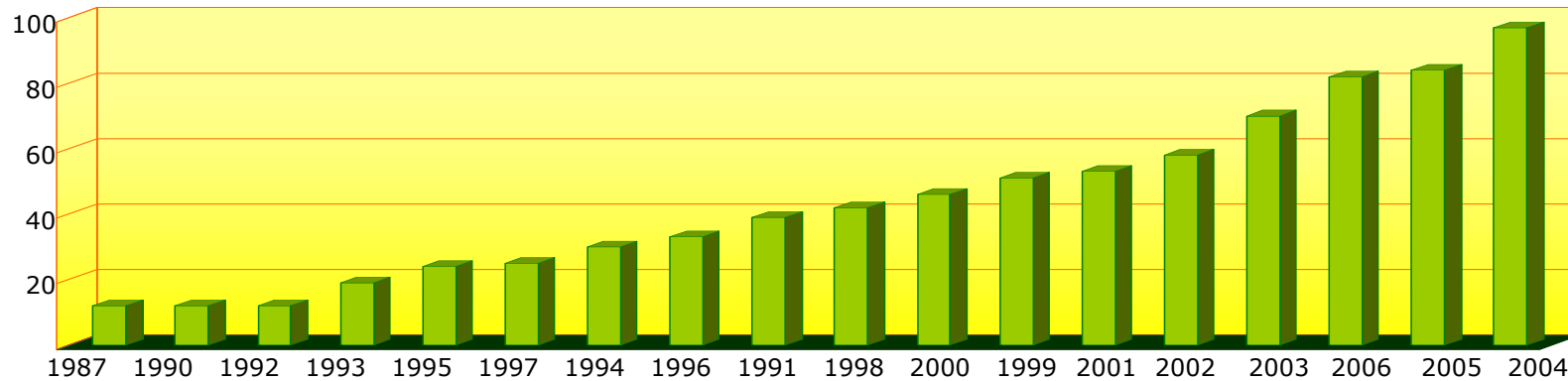


nei prodotti in commercio sono
sempre utilizzati in combinazione:
MSG + IMP (e/o GMP)

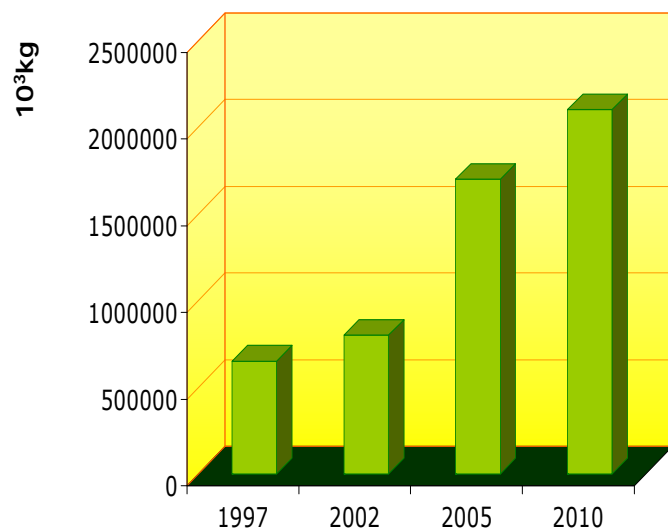
100 g MSG = 17 g MSG + 0.9 g di IMP-GMP (1:1)



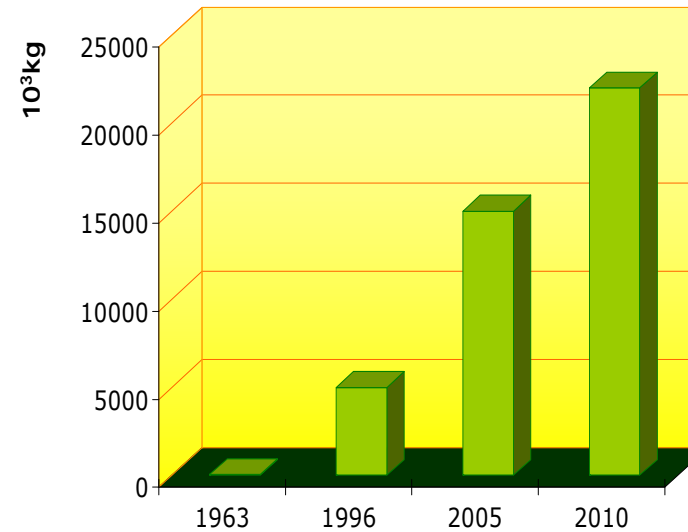
Negli ultimi anni l'interesse scientifico per l'**umami** e le sostanze dotate di questo sapore è sempre aumentato e con esso il numero di pubblicazioni/patent



in ambito industriale la produzione di MSG e IMP/GMP ha subito una notevole crescita negli anni:



Produzione annuale mondiale di MSG



Produzione annuale mondiale di ribonucleotidi (IMP e GMP)



AJINOMOTO®

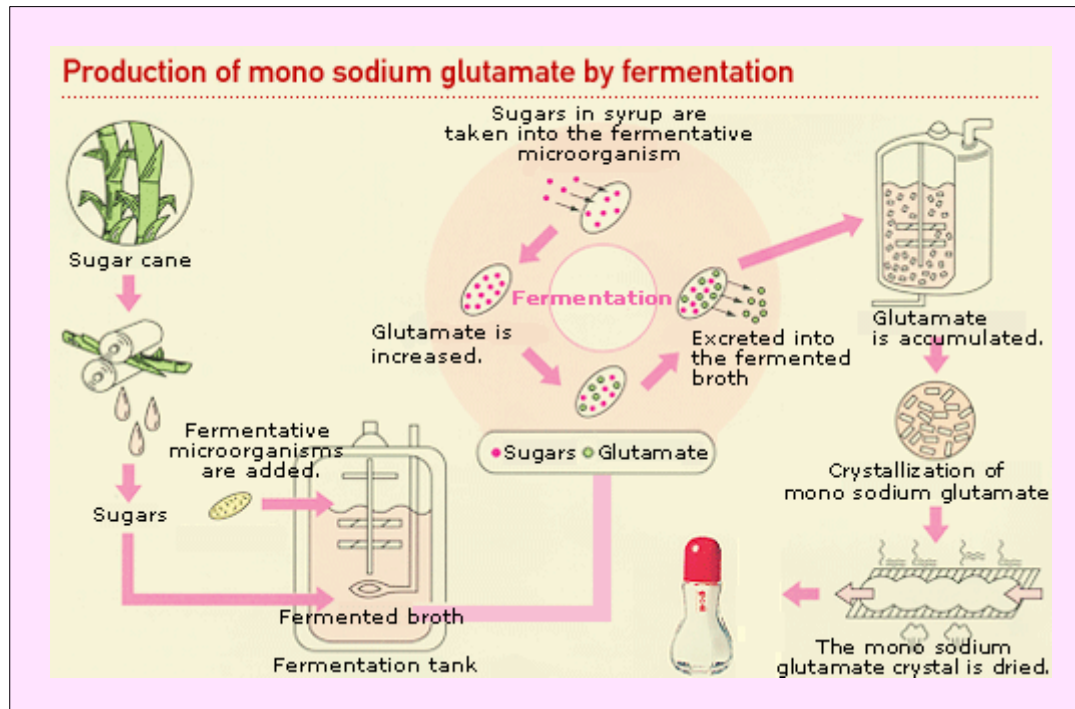
1909 : inizio della produzione industriale di MSG con il nome di *Aji-no-moto* = "essenza del sapore"

1917: MSG venne introdotto sul mercato statunitense con il nome di "Super Seasoning"

1946: la Suzuki Pharmaceutical Co. fu rinominata Ajinomoto Co. Inc.

1950: inizio della produzione di MSG per via fermentativa

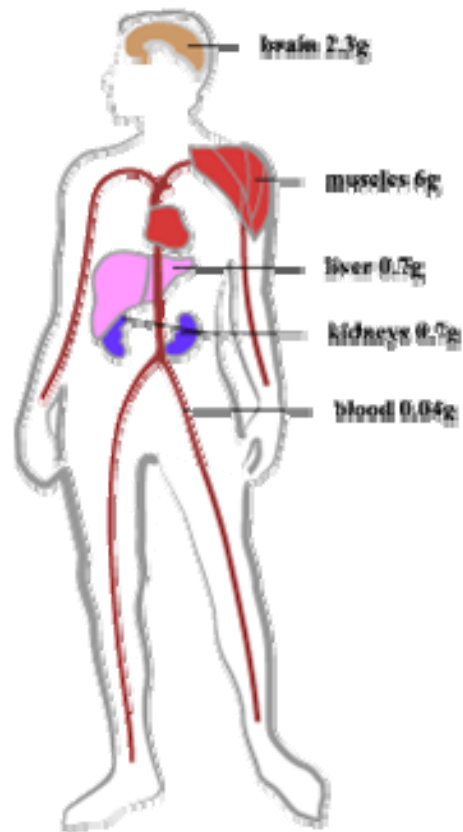
1960: i "flavor enhancers" diventano prodotti di largo consumo nel mercato americano



Produzione di MSG :

fermentazione della melassa di canna da zucchero sfruttando l'azione di un *Corinebacterium glutamicum* geneticamente modificato

Our bodies naturally contain about 10 grams of free glutamate



Il livello di glutammato nel sangue è solitamente molto basso perchè viene estratto rapidamente e utilizzato da vari tessuti, in particolare il fegato e i muscoli, dove è presente in grandi quantità.

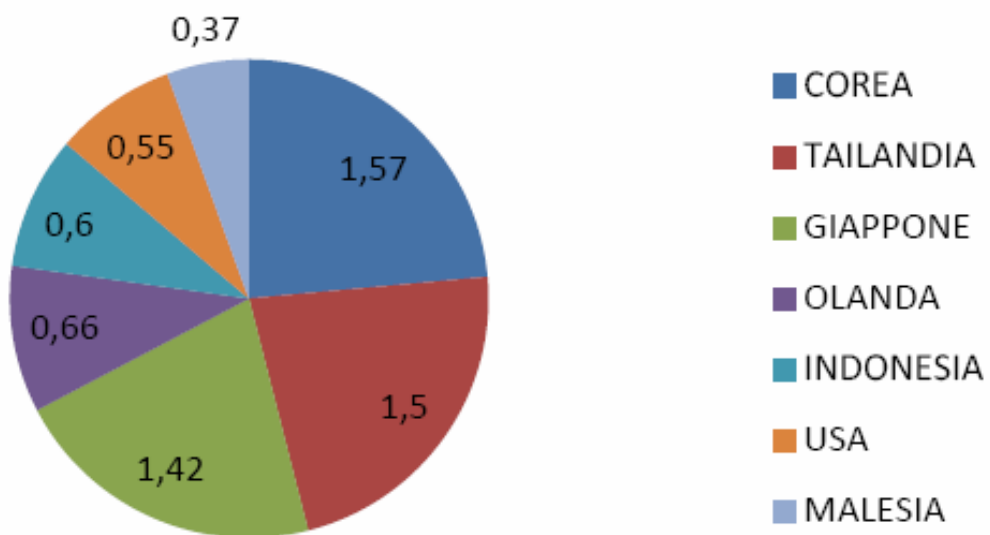
Essendo inoltre un importante neurotrasmettitore il glutammato risulta presente anche nelle cellule cerebrali.

Il glutammato è un intermedio molto importante del metabolismo cellulare, in quanto precursore di numerosi metaboliti, quali l'arginina, la prolina, il glutatione, ecc.

MSG è commercializzato sotto forma di piccoli cristalli bianchi che si sciolgono rapidamente in acqua, non risulta igroscopico e non cambia qualità o forma se conservato a lungo a temperatura ambiente.

Consumo giornaliero medio di MSG

PRINCIPALI PAESI CONSUMATORI

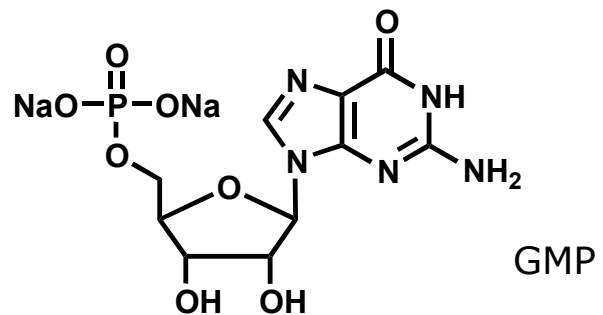
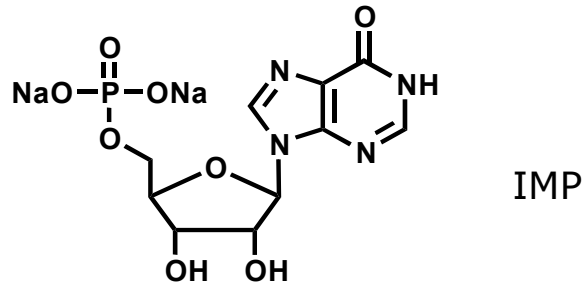


(g/die)



1961: Inizio della produzione industriale dei 5'-nucleotidi

1962: dopo l'approvazione della Food and Drug Administration, IMP e GMP iniziarono ad essere utilizzati come additivi alimentari anche negli Stati Uniti



Produzione IMP e GMP

- degradazione enzimatica dell'RNA di lievito
- per fermentazione

Perchè questo interesse per l'*umami*?

- Sempre maggiore richiesta di cibi “**completi e pronti**” (surgelati/in polvere/...)
- Diete iposodiche: l'MSG (con IMP/GMP) come sostituto di NaCl per insaporire i cibi (con una notevole diminuzione della quantità di Na⁺ ingerito). Usando glutammato in associazione al sale si può risparmiare il **40% del sodio** con un'identica percezione del salato.
- Persone anziane con problemi di **poco appetito**: l'aggiunta di piccole quantità di MSG e ribonucleotidi può rendere molto più appetitoso il cibo.

TYPICAL UMAMI SOURCES

FOODS AND PROCESSED FOODS

- Beef, pork and chicken meat; ham, sausages
- Fish (tuna fish, skipjack fish)
- Sea foods (sea urchin, scallop, etc)
- Cheese (parmesan, emmenthaler)
- Mushrooms
- Tomato

STOCKS, EXTRACTS, SEASONINGS, SAUCES

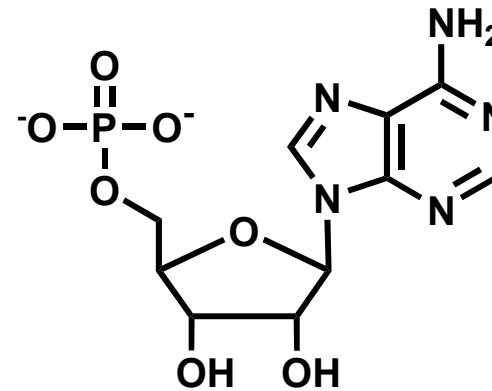
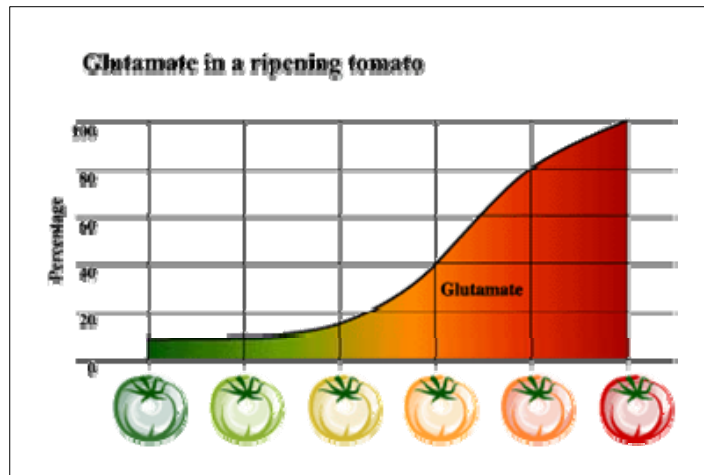
- Garum or liquamen (in the ancient Roman world)
- Japanese broths:
 - katsuobushi (dried bonito = *Sarda* spp.)
 - kombu (dried sea tangle = *Laminaria japonica*)
 - shiitake (dried black mushrooms = *Lentinus* spp.)
- Fish sauces in Southeast Asia
- Oyster sauce in China
- Worcestershire sauce and tomato sauces in Europe

TABELLA 2**Sostanze umami in alimenti di origine animale (mg/100 g) (Ref. 2, 4, 5).**

	Glutammato (MSG)	IMP (GMP)		Glutammato (MSG)	IMP (GMP)
→ Carne bovina	33	90 (4)	Anguilla	10	108
Carne suina	23	260 (2,5)	Polipo	29	0
→ Prosciutto crudo	327	-	Totano	45	-
Montone	6	-	Gambero	51	-
Pollo	22	283 (5)	Aragosta	7	0
Anatra	50	-	→ Riccio di mare	300-400	2 (2)
Salmone	-	158	Cappasanta	140	-
Tonno pinna gialla	4-9	286	Polpa di granchio	19	5 (4)
→ Sgombro	40-60	150-190	→ Vongola	150-250	0
→ Sardina	288	188	Ostrica	265	-
Aringa	7	0	→ Tonno essiccato "Dried Bonito"	-	400-850
Merluzzo	9	-	Emmental	308	-
Pescatrice	51	-	→ Parmigiano reggiano	1680	-
Carpa	7-18	-	Camembert	40	-
Triglia	22	-	Cheddar	182	-

TABELLA 1**Sostanze umami in alimenti di origine vegetale (mg/100 g) (Ref. 2, 4, 5).**

	Glutammato (MSG)	GMP
→ Asparagi	106	–
→ Pomodoro	246	10 (essiccato)
→ Piselli	106	–
Cipolla	51	–
Verza	50	–
Broccoli	30	–
Cavolfiore	46	–
Spinaci	48	–
Fagioli	39	–
→ Patata	180	2,3
Zucchine	16	7,5
Rapa	29	<1
Sedano	51	4-5
Carote	5	1,5
Melanzana	1-2	3
Lattuga	21	2,4
Porcini (essiccati)	77	10
→ Funghi "shiitake"	1.060	150
→ Kombu	2.240	–



Adenosine 5'-monophosphate (AMP)

13 varieties of tomatoes

In all case the pulp, which contains the seeds, contains higher levels of glutamic acid and AMP than the outside flesh

Mean concentration of glutamic acid: 1.26 g/kg in the flesh; 4.56 g/kg in the pulp

Mean concentration of AMP: 80 mg/kg in the flesh; 295 mg/kg in the pulp

The pulp possess a higher umami character than the outer flesh

J. Agric. Food Chem. **2007**, *55*, 5776-5780

Heston Blumenthal, The Fat Duck Restaurant

Effetto sinergico: azione cooperativa di agenti differenti in cui l'effetto totale risulta maggiore della somma degli effetti dei singoli agenti.

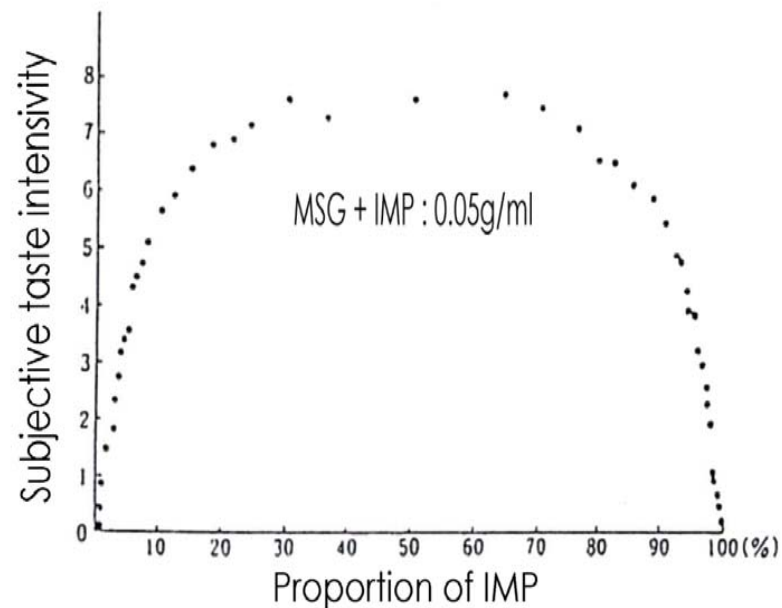
Trattando delle proprietà organolettiche di due composti A e B con riferimento alla percezione del loro sapore, si ha evidenza di un mutuo effetto sinergico quando la soglia di percezione di A in soluzione è significativamente abbassata dalla presenza di B.

Soglia di percezione di MSG [p/v]:

0.012-0.03% in acqua

0.002% in presenza di 0.01% IMP

Test	Composizione soluzione	Componente aggiunto	Punteggio
I	Acqua	Nessuno	0
		0.01% IMP.Na ₂	6
II	Acqua	Nessuno	0
		0.01% MSG	6
III	0.1% MSG	Nessuno	0
		0.01% IMP.Na ₂	36
IV	0.1% IMP	Nessuno	0
		0.01% MSG	38



Product : " AJINOMOTO PLUS"

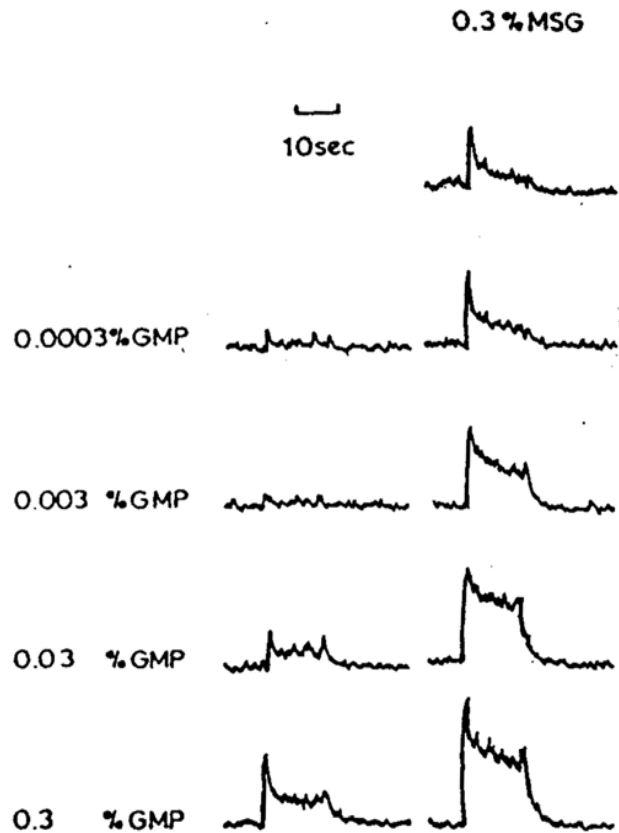
Product Information:

It is used as a flavor enhancer, produced from real natural material, starch and sugar cane which contained of MSG 98.0%, Disodium 5' Inosinate 1% and Disodium 5' Guanylate 1%.

It is used in a variety of foods, boiled, fried, soups and sauces.

It can be maintained more than 1 year in good condition with sealed package from the date of manufacturing.

SYNERGISTIC ACTION BETWEEN UMAMI COMPOUNDS



Integrated chorda tympani response to stimulation of the rat tongue by 0.3% MSG solution, 0.0003% - 0.3% GMP solutions, and 0.3% MSG solutions containing 0.0003% - 0.3% GMP.

MSG + IMP and/or GMP

10 MSG + 1 IMP = 55 MSG
10 MSG + 1 GMP = 209 MSG

$$y = u + \gamma uv = u (1 + \gamma v)$$

Nel 1967 Yamaguchi propose un'interpretazione quantitativa del fenomeno del sinergismo che risultò in ottimo accordo con i dati sperimentali di test sensoriali eseguiti su miscele di MSG e IMP.

L'incremento percentuale dell'intensità di sapore di una data sostanza (A) è direttamente proporzionale alla concentrazione del potenziatore aggiunto (B) secondo una costante specifica di quel dato potenziatore (γ).

SYNERGISTIC ACTION BETWEEN UMAMI COMPOUNDS

$$y = u + \gamma uv = u (1 + \gamma v)$$

u = concentration of MSG (monosodium salt·H₂O)

v = concentration of the nucleotide [IMP (disodium salt·7.5H₂O) or GMP (disodium salt·7H₂O)]

y = concentration of MSG alone in a solution equivalent in taste intensity to the mixture **u** + **v**

γ = positive constant (conc⁻¹) specific to the enhancer and indicative of its synergistic capacity to increase the umami taste of MSG

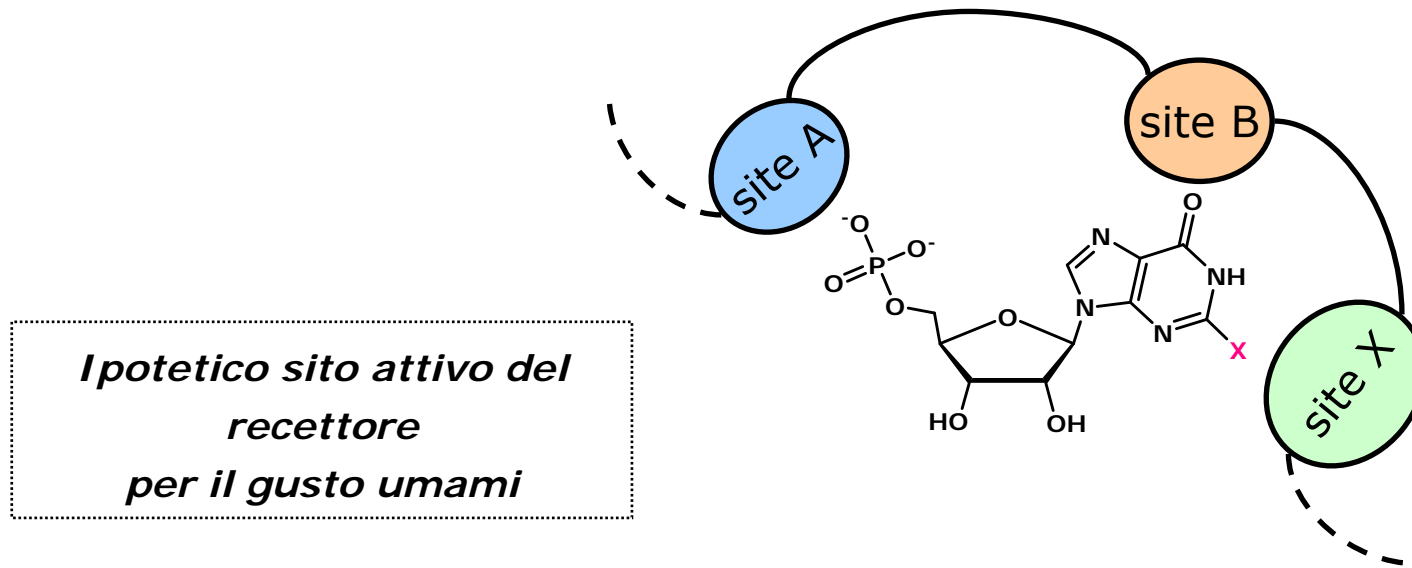
$$\gamma_{IMP} = 1.21 \times 10^3 \text{ [g/100ml]}^{-1} = 6.42 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$$

$$\gamma_{GMP} = 2.80 \times 10^3 \text{ [g/100ml]}^{-1} = 1.48 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$$

The equation is valid providing that **u** is not too far from the subjective threshold value of MSG and **v** is in the range 2-14% **u** and has been validated by studies on the flavor enhancing activity of compounds related to inosine 5'-phosphate.

S. Yamaguchi, *J. Food Sci.* **1967**, *32*, 473-478

Relazioni struttura-attività 5'-ribonucleotidi



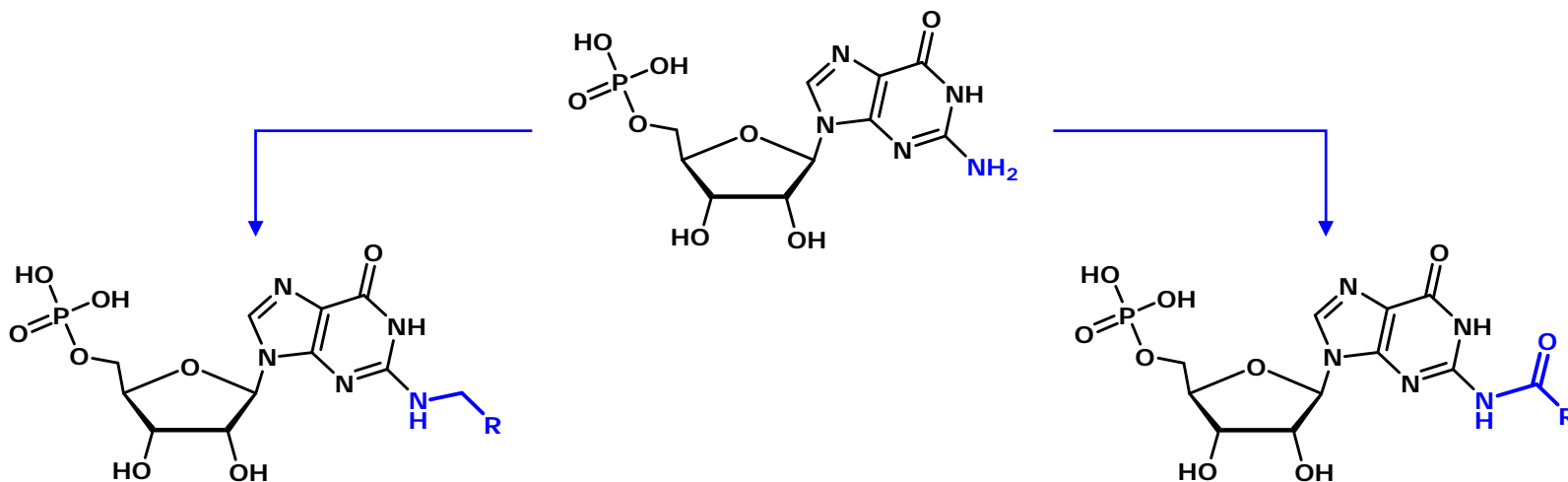
X	5'-nucleotide	Effetto <i>umami</i> relativo
H	IMP	1
NH ₂	GMP	2.3
OH	XMP	0.6

Sintesi di sostanze *umami*

Evidenze sperimentali:

- ❑ **GMP** più attiva di **IMP**
- ❑ posizione in **2** molto influente sull'attività *umami* del ribonucleotide

Derivati 2*N*-sostituiti dell'acido guanilico (GMP)



Metodo Probit

$$y = u + \gamma uv = u(1 + \gamma v)$$

u = MSG (monosodium salt \cdot H₂O)

v = IMP (disodium salt \cdot 7,5 H₂O) or
GMP (disodium salt \cdot 7 H₂O)

y = equivalent umami concentration of MSG alone

γ = positive constant

T

Campione fisso ($u + v$)

A

B

C

D

E

conc. MSG

x_1

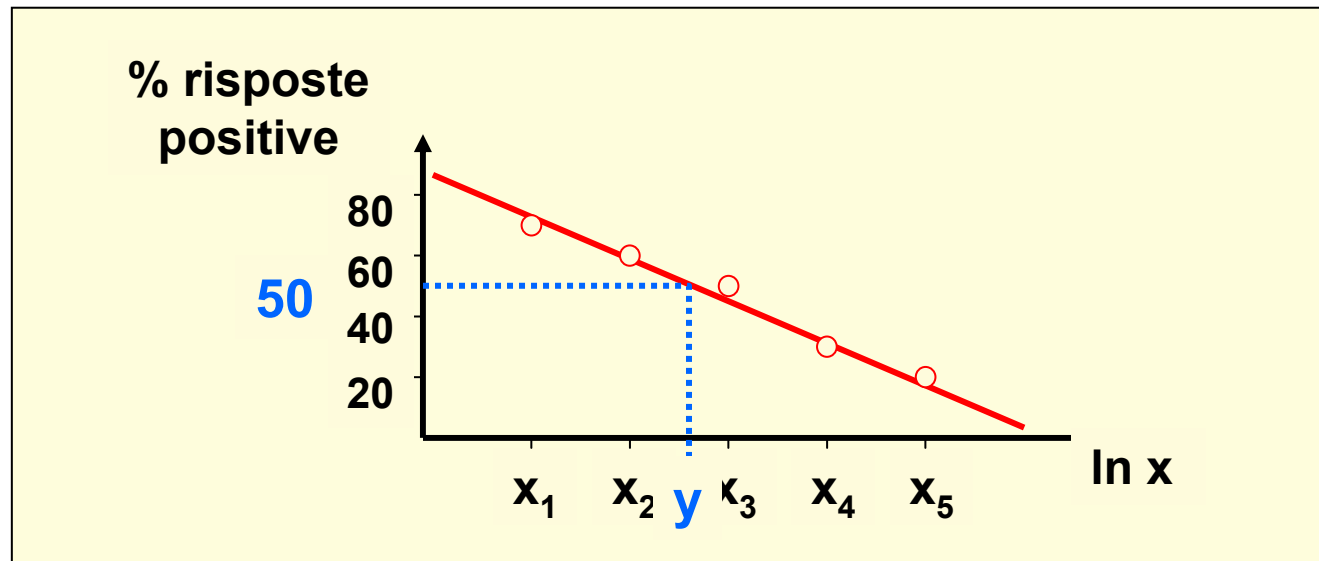
x_2

x_3

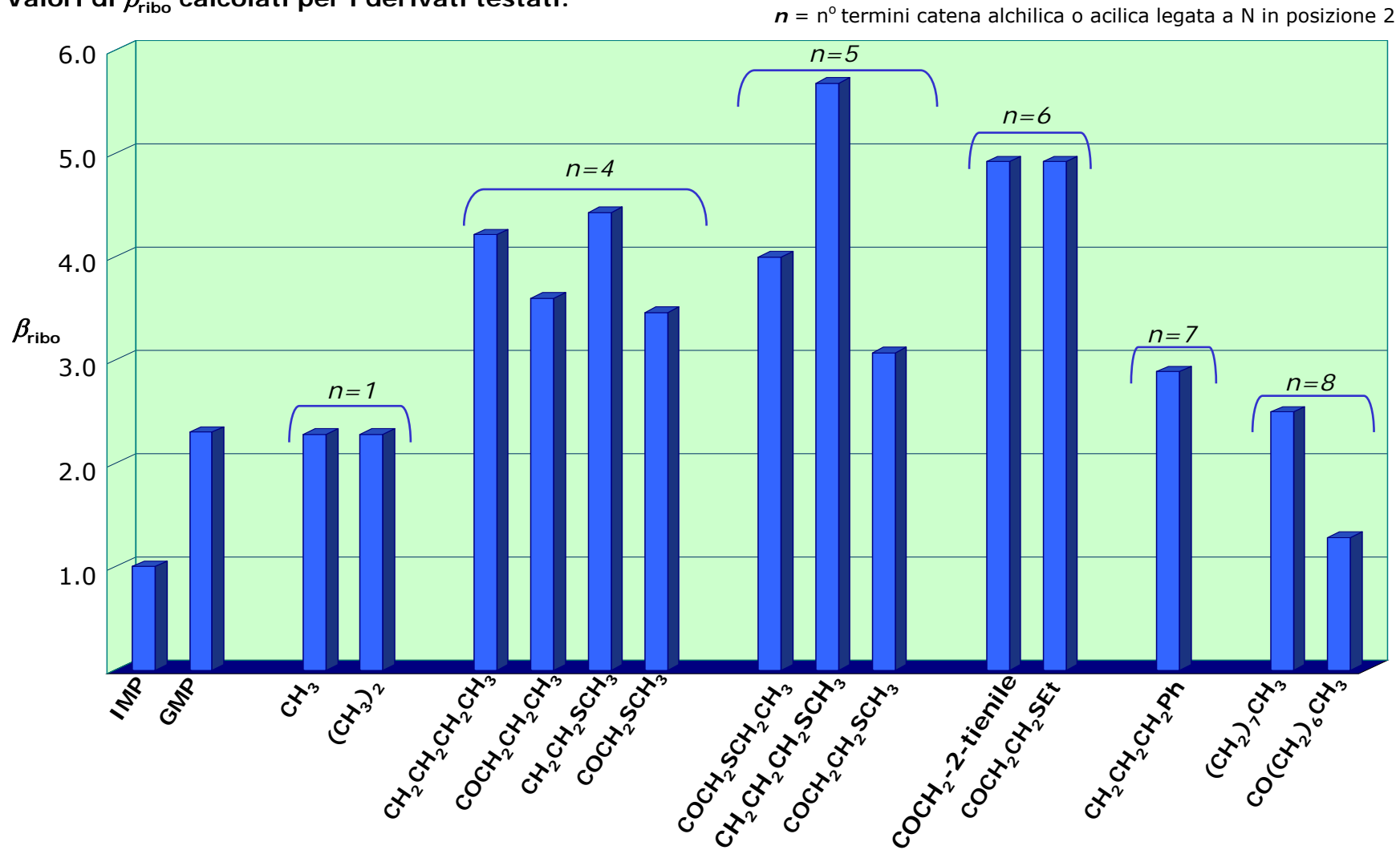
x_4

x_5

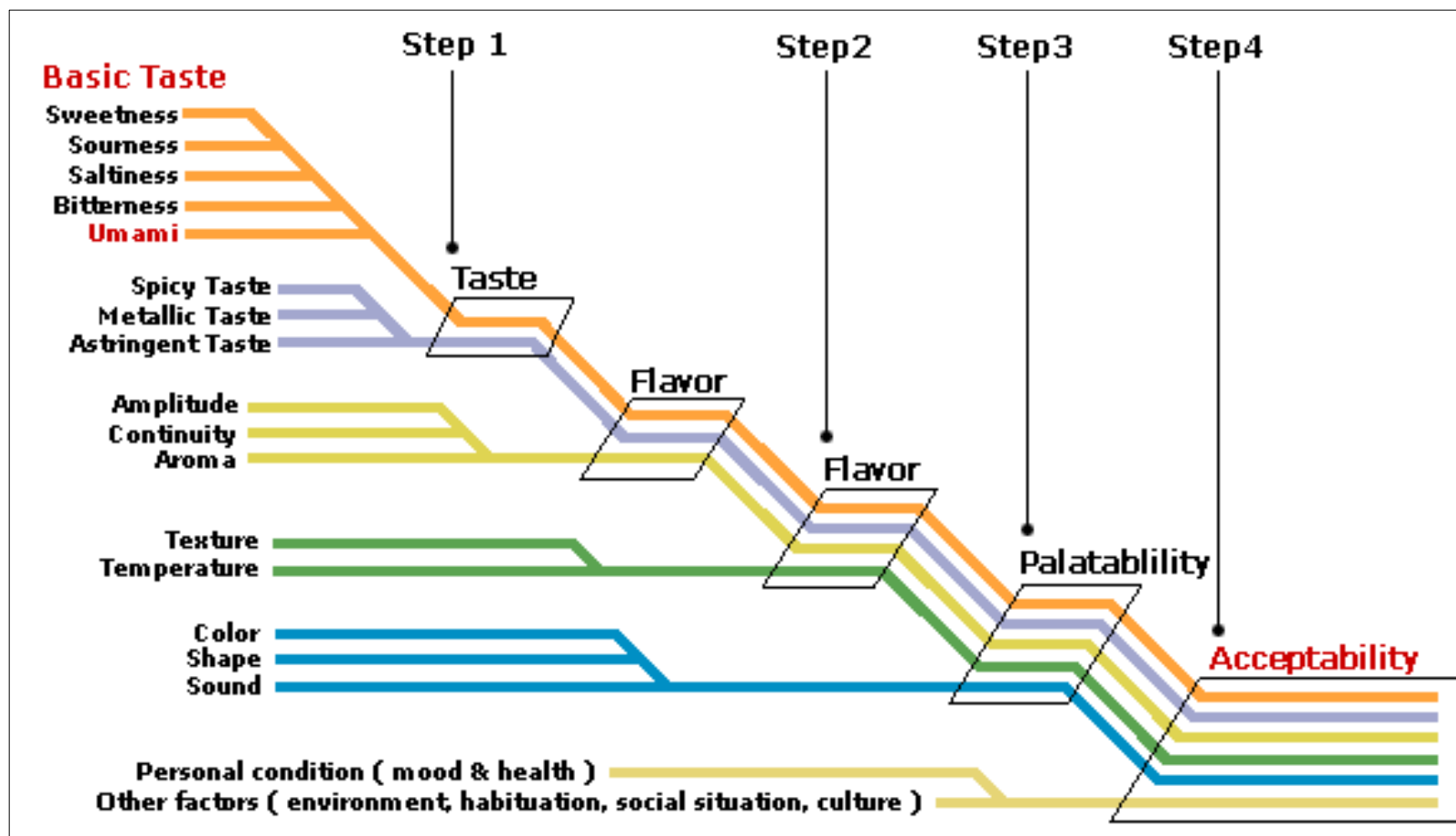
Domanda al panelist: $T > A$ (B, C, D, E) ?



Valori di β_{ribo} calcolati per i derivati testati:



- ➔ i derivati saggiati risultano avere attività diverse, a conferma dell'importanza del sostituente in 2;
- ➔ a parità di termini nella catena in posizione 2, gli **N-alchil** derivati appaiono possedere una maggiore attività rispetto ai corrispondenti derivati **N-acilici**;
- ➔ la presenza e la posizione di un **atomo di S** nella catena influenza significativamente l'effetto sinergico con il MSG;
- ➔ una lunghezza di catena di **4-6 termini** appare critica e ottimale per il sinergismo *umami*.



L'interazione di varie componenti è all'origine del flavor e del gradimento di un cibo.

Flavor = somma delle sensazioni gustative, olfattive e tattili che si sviluppano mangiando

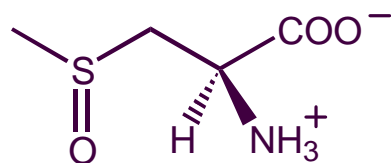
Effetto kokumi

(in inglese *yummy* = nice to eat)

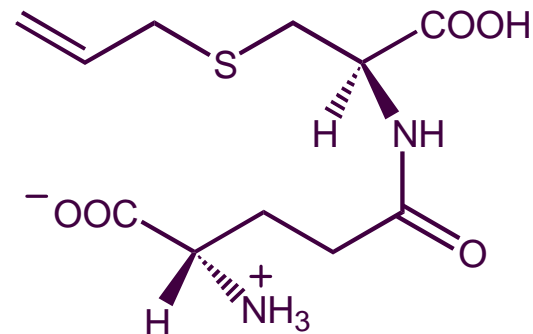
- sensazione di pienezza in bocca
- persistenza del sapore d'impatto
- rotondità del gusto

KOKUMI SUBSTANCES I

garlic

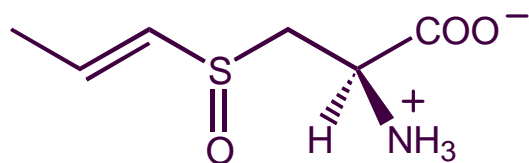


(+)-alliin

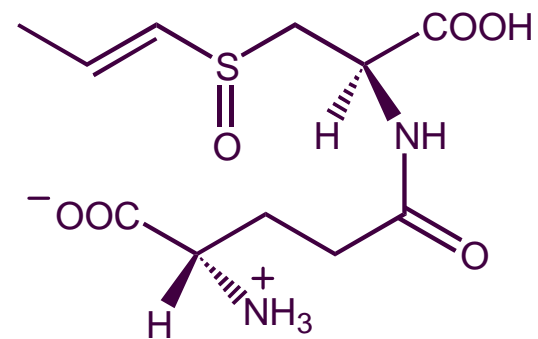


γ -glutamyl-(S-allyl)-L-cysteine

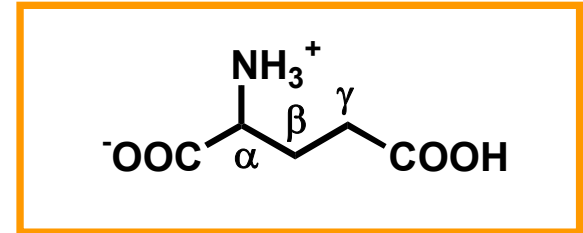
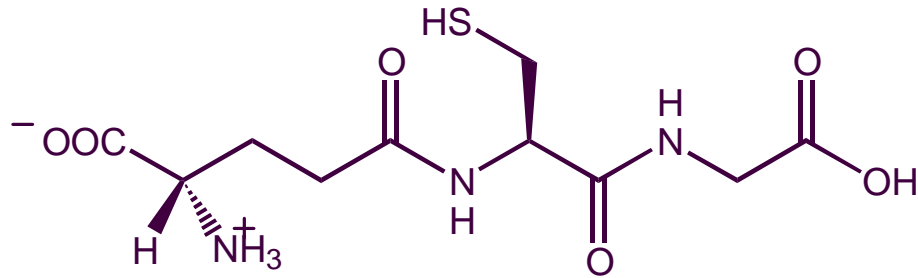
onion



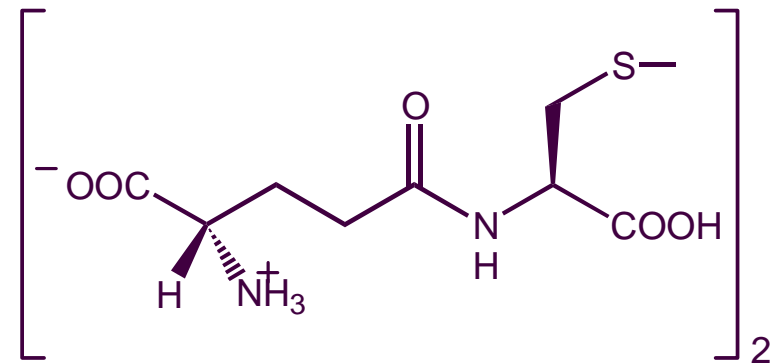
(+)-*trans*-propenyl-L-cysteine sulfoxide



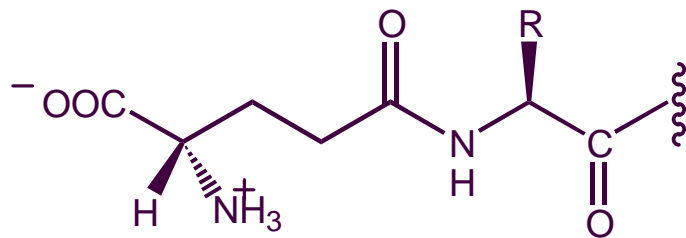
KOKUMI SUBSTANCES II



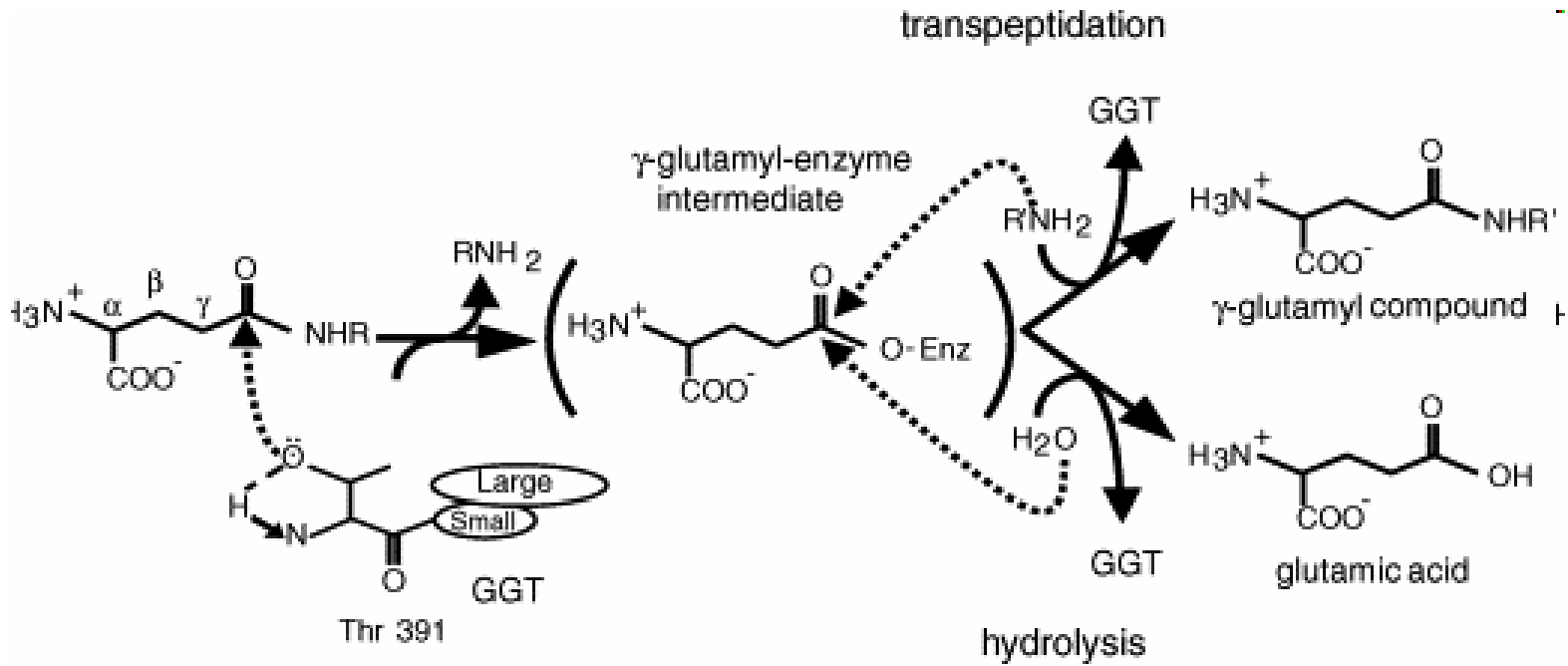
Glutathione
(γ -L-Glutamyl-L-cysteinylglycine)



γ -glutamyl-amino acids
from mushrooms
e.g. Lentinus edodes



γ -glutamyl-peptides
from edible beans
(*Phaseolus vulgaris* L.)



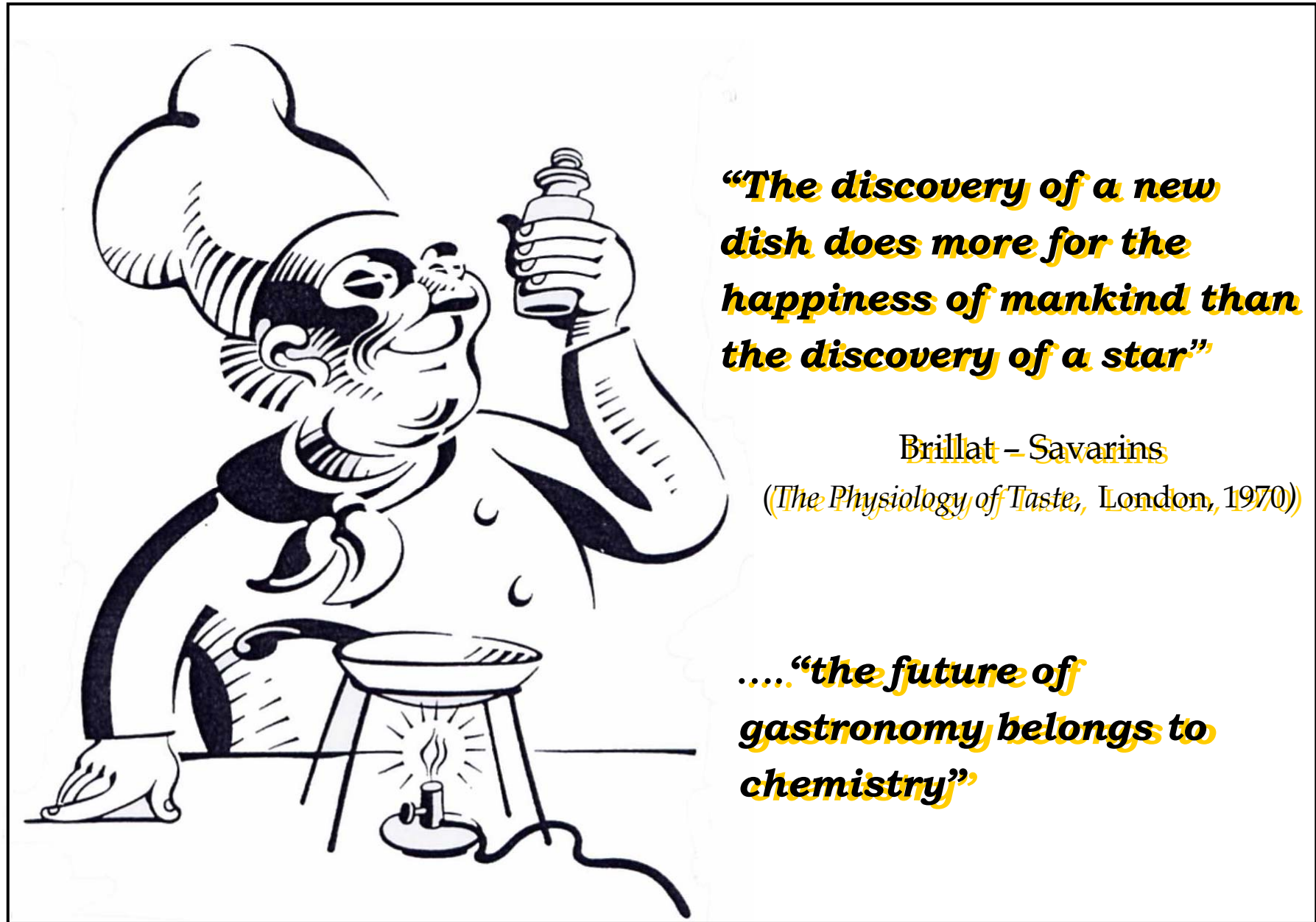
GGT = γ -Glutamyltranspeptidase

Phe: bitter

γ -Glu-Phe: refreshing lemon-like sourness

Applications

- **Cheese:** Gives a 'mature' cheese taste
- **Vegetable flavours:** Enhances flavours, particularly tomato
- **Meat:** Enhances meat flavour giving fullness and longer lasting taste
- **Mayonnaise & dressings:** Rounds out acid notes
- **Sodium levels:** Use to reduce sodium level of foods
- **Oil reduction:** Gives a similar fullness to full-fat products
- **Herbs & Spices:** Enhances taste, particularly black pepper
- **Foodstuffs:** Increases fullness and continuity
- **Soups:** Enhances flavours leading to reduced raw material costs



“The discovery of a new dish does more for the happiness of mankind than the discovery of a star”

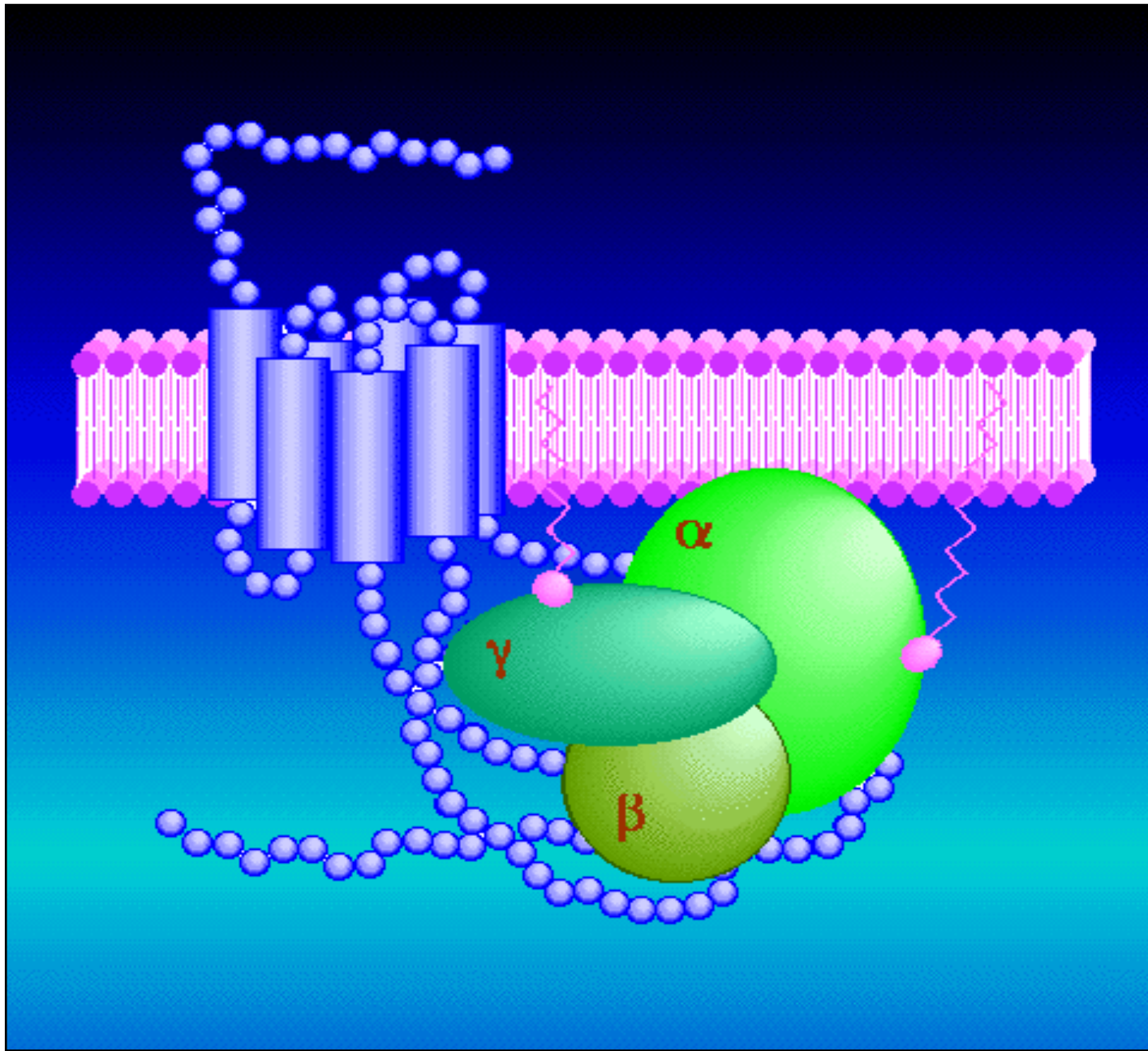
Brillat - Savarins

(The Physiology of Taste, London, 1970)

....“the future of gastronomy belongs to chemistry”

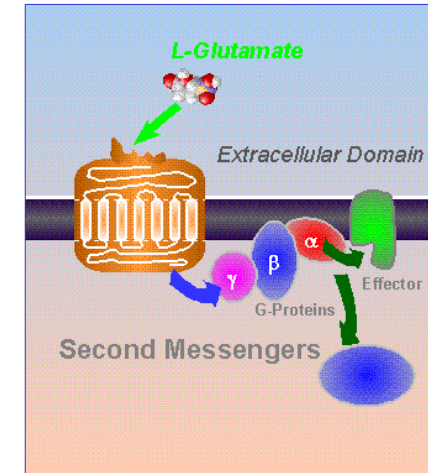
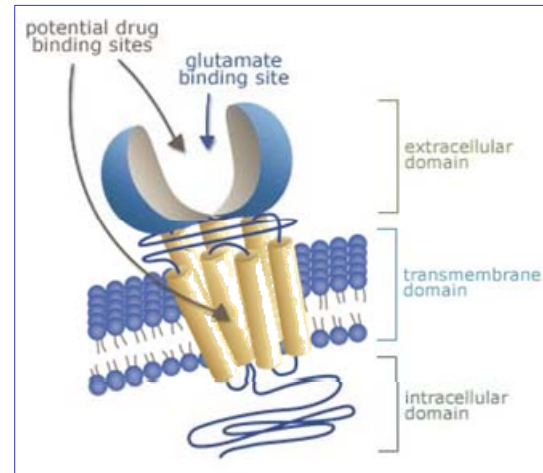
LITERATURE CITED

1. Yamaguchi, S. Basic properties of umami and its effects on food flavor. *Food Rev. Int.* **1998**, *14* (2&3), 139-176.
2. Yamaguchi, S.; Ninomiya, K. What is umami? *Food Rev. Int.* **1998**, *14* (2&3), 123-138.
3. Kuninaka, A. Taste and flavor enhancers. In *Flavor Research-Recent Advances*; Teranishi, R., Flath R.A., Sugisawa, H., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1981; pp. 305-353 and references therein.
4. Nagodawithana, T.W. *Savory Flavors*; Esteekay Associates, Inc.: Milwaukee, USA, 1995; pp. 297-333.
5. Roininen, K.; Lähteenmäki, L.; Tuorila, H. Effect of umami taste on pleasantness of low-salt soups during repeated testing. *Physiol. Behav.* **1996**, *60*, 953-958.



Recettori *umami*

Struttura recettori metabotropici del glutammato (GPCR)



3 recettori identificati:

1. taste-*mGluR4* [*Nat. Neurosci.* 2000, 3, 113-119]:

variante troncata del corrispondente recettore del SNC (*mGluR4*) individuato nei *taste buds* della lingua che risponde a MSG.

2. T1R1+T1R3 [*Nature* 2002, 416, 199-202; *PNAS* 2002, 99, 4692-4696]:

eterodimero costituito da due specifici recettori del gusto (famiglia T1Rs) che risponde a MSG da solo o in presenza anche dei ribonucleotidi (IMP e GMP) che causano un notevole *enhancement* della risposta.

3. truncated *mGluR1* [*Chem. Senses* 2005, 30(suppl. 1), i25-i26]:

variante troncata del corrispondente recettore del SNC (*mGluR1*) individuato nei *taste buds* della lingua che risponde a MSG.

F. Zhang et al. Molecular Mechanism for the umami taste synergism, PNAS, 2008, 105, 20930-20934.