

助成番号 9934

味覚センサを用いた微量ミネラル分を含む食塩の呈味性に関する研究

助成研究者：都甲 潔（九州大学大学院システム情報科学研究科）

塩専売制は国内塩産業の保護、育成を一つの目標として維持されてきたが、規制緩和の一環として平成9年4月1日をもって塩専売制は廃止された。この専売制の廃止により、国内各地で塩の製造販売が行われるようになり、また海外からの輸入塩も市販されている。このように近年種々の食塩が市販されるようになってきたが、それらの呈味性についての系統的な研究は数例を見るにすぎない。食塩の呈味性はNaClと共存する各種ミネラル（にがり）の種類と、濃度及びそれらのバランスによって変化するとされているが、その呈味性に関して定量的な評価はこれまで行われていない。にがりとは海水を濃縮し、食塩を析出させたあとの残液であり、 $MgCl_2$ 、 $MgSO_4$ 等のマグネシウム塩が多いが、 $CaSO_4$ 、 KCl 等の塩も含み、苦味をもつのでこの名がある。

味覚センサは生体系の味受容メカニズムを模倣したセンサであり、これまでに様々な食品の識別や味の定量化が行われている。本研究では、マルチチャネル型味覚センサを用い、塩化ナトリウムににがり成分を加えた成分調整塩及び各種市販塩について測定を行い、食塩の呈味性とにがりの関係について検討を行った。

本研究では、マルチチャネル型味覚センサを用いた成分調整塩の実験結果を基に、呈味性の評価方法として、主成分分析及びイオン強度を組み合わせた分析手法を用いた。この手法を用いて、実際に各種市販食塩についてその呈味性について検討を行った結果、塩味の変化を客観的に評価することができた。これはにがりの成分比が不明な食塩の呈味の評価を可能とするものであり、また本研究の分析手法を用いることで、にがりを含む食塩の塩味の予測も可能になるものと考えられる。

助成番号 9934

味覚センサを用いた微量ミネラル分を含む食塩の呈味性に関する研究

助成研究者：都甲 潔 (九州大学大学院システム情報科学研究科)

1 研究目的

塩専売制は国内塩産業の保護、育成を一つの目標として維持されてきたが、規制緩和の一環として平成9年4月1日をもって92年間続いてきた塩専売制は廃止された。この専売制の廃止により、国内各地で塩の製造販売が行われるようになり、また海外からの輸入塩も市販されている [1]。このように近年種々の食塩が市販されるようになってきたが、それらの呈味性についての系統的な研究は数例を見るにすぎず、したがって適切な使用方法が不明のままにおかれている [2]。食塩の呈味性は NaCl と共存する各種ミネラル (にがり) の種類と、濃度及びそれらのバランスによって変化するとされているが [3]、その呈味性に関して定量的な評価はこれまで行われていない。にがりとは海水を濃縮し、食塩を析出させたあとの残液であり、 $MgCl_2$ 、 $MgSO_4$ 等のマグネシウム塩が多いが、 $CaSO_4$ 、 KCl 等の塩も含み、苦味をもつのでこの名がある。

味覚センサは生体系の味受容メカニズムを模倣したセンサであり、これまでに様々な食品の識別や味の定量化が行われている [4, 5, 6]。本研究では、マルチチャネル型味覚センサを用い、塩化ナトリウムににがり成分を加えた成分調整塩及び各種市販塩について測定を行い、食塩の呈味性とにがりの関係について検討を行った。

2 研究方法

2.1 測定系

測定には、アンリツ製 SA402 味認識装置を用いた。この装置は検出部、ハンドラー部、データ処理部より構成される。検出部では、それぞれ脂質/高分子膜を貼った7本のセンサプローブと参照電極とのセンサ部で脂質膜の膜電位を検出する。

脂質膜は支持材料としてポリ塩化ビニル (PVC) を用いた。PVC は可塑剤との混合比

を変えることで、軟質または硬質となるので用途に応じて使い分けることができ、安定性、成形の容易さ、取り扱いやすさの点で優れている。PVCは一般に、絶縁材料として広く使われているが、イオン選択性電極の支持材料としても広く使われている。今回の測定では特性の大きく異なる代表的な脂質膜を使用した (Table 1)。脂質 DA (ch.1), OA (ch.2), DOP (ch.3) からなる3つの脂質膜は一般に負に帯電しており、脂質 3:7 (ch.5), TOMA (ch.6), OAm (ch.7) からなる脂質膜は正に帯電していることから、これらの脂質膜をそれぞれマイナス荷電膜およびプラス荷電膜と呼ぶこととする。

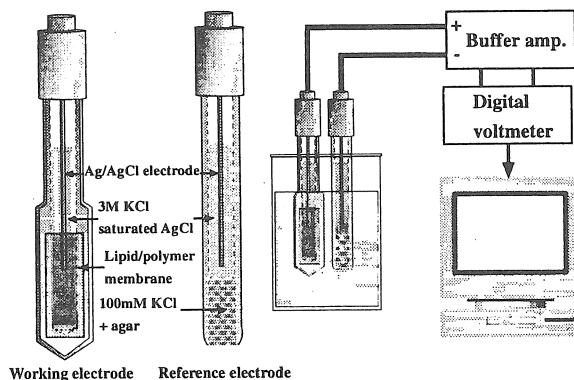


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup.

Table 1 Lipid materials used for the membrane forming process.

Channel	Lipid	Abbreviation
1	Decyl alcohol	DA
2	Oleic acid	OA
3	Diocetyl hydrogen phosphate	DOP
4	DOP:TOMA=5:5	5:5
5	DOP:TOMA=3:7	3:7
6	Triocetyl methyl ammonium chloride	TOMA
7	Oleyl amine	OAm

2.2 測定方法

まず、センサ部を基準溶液で洗浄し、基準溶液の電位 (V_0) を測定する。この基準となる電位が安定する (前回との差が全てのチャンネルで $\pm 0.5\text{mV}$ 以内) まで基準溶液の測定を

繰り返す。次に、サンプルでセンサ部を洗浄し、サンプルの電位を測定する。その後、洗浄を2回繰り返し行う。測定値として得られる応答電位は、サンプルの応答電位 (V) から基準液 (50mM KCl) の電位 (V_0) を引いた ($V - V_0$) である。測定はローテーション測定で4回行った。ここでローテーション測定とは上記の測定手順で全てのサンプルを1回づつ測定することである。

2.3 測定試料

成分調整塩として、松本のモデル試料を参考にした [2]。にがり物質として、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、KCl を用いて、Table 2 に示した各濃度を設定し、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ のうち種類または二種類の組み合わせで測定を行った。系列1 (S) は海水塩中の濃度にはほぼ相当する。また最も濃度が高い系列3 (L) でも等張濃度以下になっている。なお Mg^{2+} については、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ において、海水塩例としてモル比 10:3 の割合で混合した。

以下、にがりの組み合わせは Table 2 にある S, M, L を用いて各濃度を示す。

Table 2 Concentrations of minerals examined (mM).

	1(S)	2(M)	3(L)
K^+	0.25	0.5	1
Ca^{2+}	0.25	0.5	1
Mg^{2+}	0.75	1.5	3

次に測定に用いた各種市販塩を Table 3 に示す。市販塩の測定に際しては、 $\text{Mg}^{2+}:\text{Ca}^{2+}=\text{LL}$ 及び 120mM NaCl を加えた試料を重量パーセントに換算し、その質量を基準として各種市販塩の濃度を設定した。

3 研究結果

3.1 にがり物質の識別

Figs. 2, 3, 4 ににがり物質の測定結果を示す。図は横軸にチャンネルを、縦軸は応答電位を表している。各にがり物質の濃度の増加に伴い、マイナス荷電膜である DA (ch.1)、OA (ch.2)、DOP (ch.3) における応答電位は正值側に増加しており、プラス荷電膜である 3:7 (ch.5)、TOMA (ch.6)、OAm (ch.7) では逆に応答電位は減少している。これは Ca^{2+} 、 Mg^{2+} および K^+ といった陽イオンがマイナス荷電膜に、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等の陰イオンがプラ

Table 3 Salt on the market.

Sample no.	Brand name	Sample no.	Brand name
1	<i>Hamabishi</i>	9	<i>Fukushio</i>
2	<i>Tenpien</i>	10	<i>Mukashien</i>
3	<i>Kousoen</i>	11	<i>Hakatanoshio</i>
4	<i>Tomishiroen</i>	12	<i>Setonohonjio</i>
5	<i>Isoshio</i>	13	<i>Arashio</i>
6	<i>Kuroshio</i>	14	<i>Ajishio</i>
7	<i>Kaisuien</i>	15	<i>Helushio</i>
8	<i>Shinkainohana</i>		

ス荷電膜に応答していることを示している。

以上のことから、特にマイナス荷電膜において各にがり物質に特有の応答パターンが得られており、マルチチャンネル型味覚センサを用いて、これらにがり物質が識別可能であることがわかる。また Ca^{2+} の濃度は Mg^{2+} より低いにも関わらず、マイナス荷電膜において高い応答を示している。これは Ca^{2+} イオンが脂質膜に吸着したためであり、この現象は人の感じる味覚とも関係のあるものと考えられるため、呈味性の評価を行う際にはこの点の考慮が必要である。

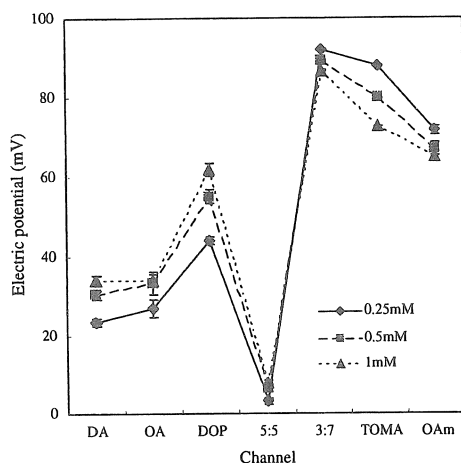


Fig. 2 Response patterns for CaSO_4 .

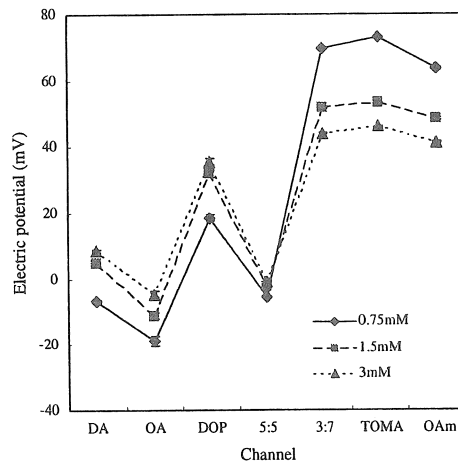


Fig. 3 Response patterns for MgSO_4 and MgCl_2 at the molar ratio 3:10.

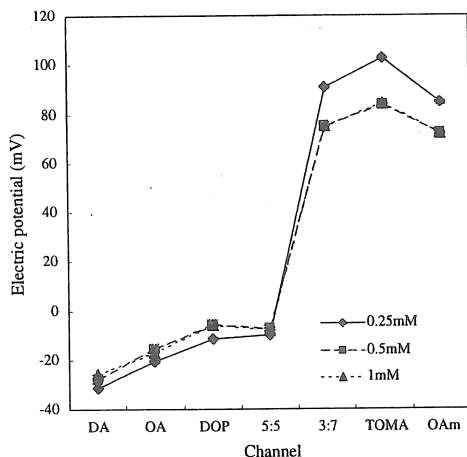


Fig. 4 Response patterns for KCl.

3.2 120 mM NaCl 中におけるにがり物質の測定

次に、Table 2 に示したにがり物質 1 種類を 120 mM NaCl 溶液に加えた測定結果を Figs. 5, 6, 7 に示す。ここで応答電位は 120 mM NaCl の応答電位との差分をとっている。これにより 0 mV は純粋な塩味を表し、また、にがり物質を加えたことによる応答電位の変化を、にがり物質単独で測定した 3.1 節の結果と比較することが可能である。

Figs. 5, 6, 7 より、 K^+ の実験結果を除き、3.1 節で得られた各にがり物質特有の応答パターンがマイナス荷電膜において得られており、120 mM NaCl 中に 0.25 mM から 3 mM 程

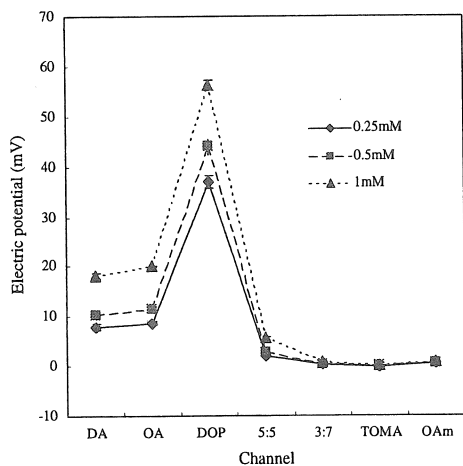


Fig. 5 Response patterns for mixed solutions of $CaSO_4$ and 120 mM NaCl.

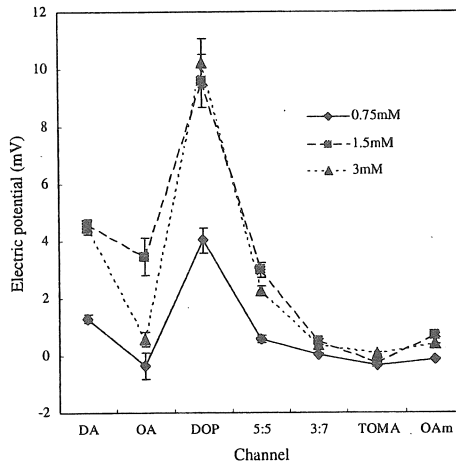


Fig. 6 Response patterns for solutions composed of $MgSO_4$ and $MgCl_2$ at the molar ratio 3:10 and 120 mM NaCl.

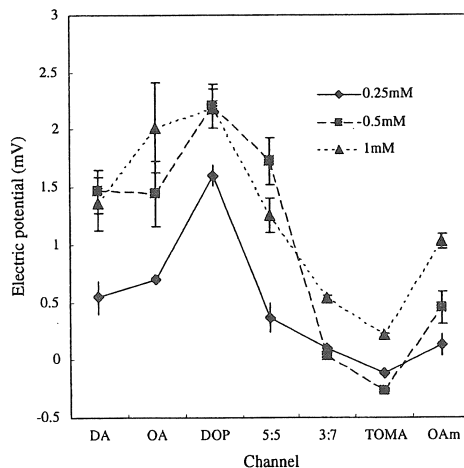


Fig. 7 Response patterns for mixed solutions of KCl and 120 mM NaCl.

度含まれているにがり物質を識別できることがわかる。また Fig.7 に示されるように、 K^+ の応答電位と 120mM NaCl との差分電位は、他のにがり物質と比べて非常に小さく、呈味性にはほとんど寄与していないものと考えられる。次に 120mM NaCl に対して、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ のうち、二種類のにがりを組み合わせて加えた測定を行い、その結果を基に呈味性について検討を行った。

3.3 呈味性の評価

120mM NaCl に対して、 $Mg^{2+}:Ca^{2+}$ 、 $Ca^{2+}:K^+$ 、 $Mg^{2+}:K^+$ の組み合わせで加えた試料を作成し、測定を行った。測定結果のうち、 $Ca^{2+}:Mg^{2+}$ についてのみ Fig.8 に示す。S, M, L はそれぞれ Table 2 に示すにがり物質の各濃度を示している。ここでも 120mM NaCl との差分電位をとっている。この結果を基に呈味性の評価について検討を行った。

Fig.9 は上記結果を基に主成分分析を行い、その第一主成分である PC1 に対し、各試料のイオン強度を示したものである。なお、Fig.9 では $Mg^{2+}:Ca^{2+}$ の結果のみプロットしている。今イオンの膜への吸着を考慮したイオン強度が次の式で与えられるとしよう。

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i \alpha_i \quad (1)$$

z_i は電荷数、 c_i はモル濃度である。また 3.1 節で述べたように、 Ca^{2+} イオンの脂質膜への吸着を考慮して、 α_i を補正係数とした。ここでは $\alpha_{Ca^{2+}} = 10$ とし、その他のイオンに関しては $\alpha_i = 1$ とした。主成分分析に対する入力データは、にがり濃度を LL, LM,,

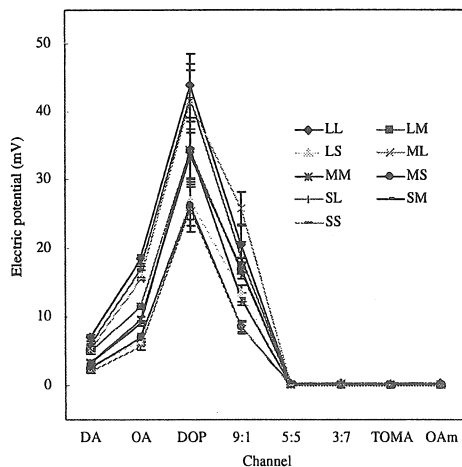


Fig. 8 Response patterns for mixed solutions of MgSO_4 and MgCl_2 at the molar ratio 3:10, CaSO_4 and 120 mM NaCl.

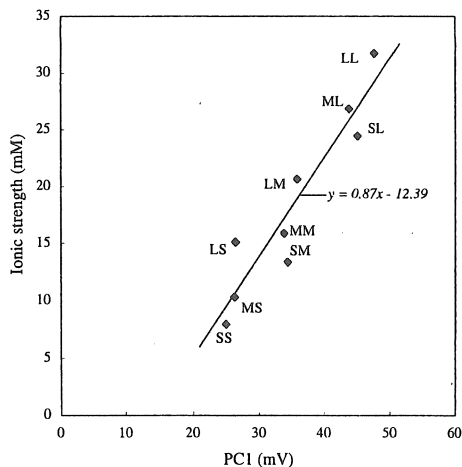


Fig. 9 Correlation between PC1 and ionic strength.

SSの各々9つ組み合わせで、 $\text{Mg}^{2+}:\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}:\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}:\text{K}^+$ に対してそれぞれ行った27個の測定結果である。Fig.9において、 $\text{Mg}^{2+}:\text{Ca}^{2+}$ に対する各出力値を結ぶ直線は最小二乗法を用い次式のように導出された。

$$y = 0.87x - 12.39 \quad (2)$$

ここで、 x は PC1, y は式 (1) の意味でのイオン強度である。120 mM NaCl について入力値との差分電位をとっていることから、図中の原点となる。Fig.9 からわかるように、測定値はにがりの濃度を反映してほぼ直線上にプロットされている。このことから、この分析手法を用いて、にがりを含む食塩の呈味性を定量的に評価できるものと考えられる。

以降の章では、この成分調整塩での測定値を基準 (ものさし) とし、呈味性の解析を行っていく。

3.4 市販塩の呈味評価

Fig. 10 に 15 種類の市販塩 (Table 3) に対する測定結果を示す。なお、測定は前節の実験とは別の日に行われた。結果は 120 mM NaCl に対する応答電位との差分をとっている。また市販塩の測定値に対して下記のような校正を行った。 $\text{Mg}^{2+}:\text{Ca}^{2+}=\text{LL}$ 、 $\text{Mg}^{2+}:\text{Ca}^{2+}=\text{SL}$ 及び各種市販塩を同時に測定し、この $\text{Mg}^{2+}:\text{Ca}^{2+}=\text{LL}$ の測定値と、3.3 節での基準 $\text{Mg}^{2+}:\text{Ca}^{2+}=\text{LL}$ との比較から校正率を定めた。その校正率を基に $\text{Mg}^{2+}:\text{Ca}^{2+}=\text{SL}$ の校正前と後及び 3.3 節の基準 $\text{Mg}^{2+}:\text{Ca}^{2+}=\text{SL}$ の三つの応答パターンについて示したのが Fig. 12 である。この結果から、異なる日に測定した実験結果に関しても校正が有効であり、定量的比較が可能と

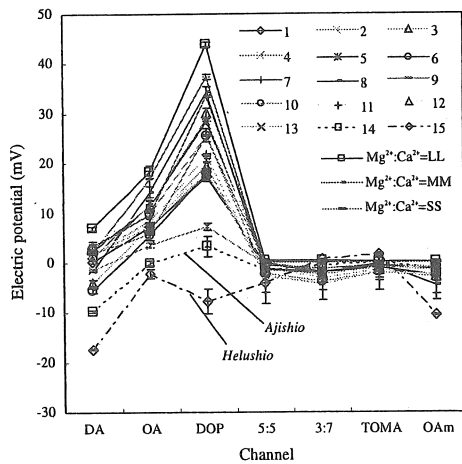


Fig. 10 Response patterns of salt on the market.

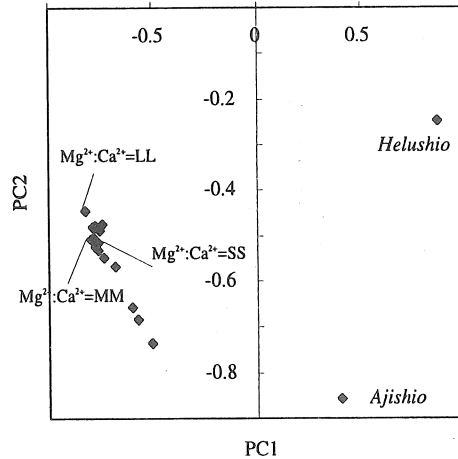


Fig. 11 Result of principal component analysis applied to response patterns for salt on the market.

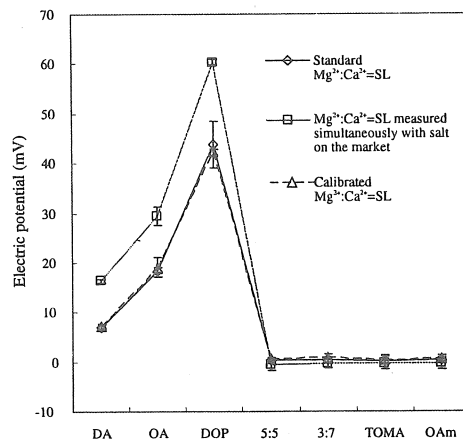


Fig. 12 Certification of calibrated experimental data.

なっていることがわかる。

さて、Fig.10の結果より、アジシオ、ヘル塩の応答パターンは他の市販塩と異なっていることがわかる。これはアジシオがにがりの代わりにうま味を呈するグルタミン酸ナトリウムを含み、ヘル塩はにがり物質に加え、クエン酸を含むなど、それぞれにがり以外の物質を含有しているためであると考えられる。

Fig.11は、応答パターンをその面積が1になるように規格化した市販塩測定結果を基に主成分分析を行い、そのPC1 (87.9%) 及びPC2 (7.2%) について示したものである。主

成分分析の結果、にがりを含む食塩とにがり以外の物質を含む食塩を明確に識別できており、アジシオ及びヘル塩は他の市販塩とはグループが異なることがわかる。にがり以外の物質を含む食塩の呈味性を同一に扱うことは適当ではないため、以下の食塩の呈味性評価においては、にがりのみを含む食塩について検討を行う。

Fig. 11 に示されるように、主成分分析より得られたにがりを含む食塩のプロットはほぼ直線性を示しており、PC1 及び PC2 を用いて何らかの呈味評価が行えそうであるが、図中に示したように $Mg^{2+}:Ca^{2+}=LL$, $Mg^{2+}:Ca^{2+}=MM$, $Mg^{2+}:Ca^{2+}=SS$ のデータ点は濃度依存性を示しておらず、主成分分析だけでは呈味性の評価が難しいことがわかる。従って 3.3 節で用いたイオン強度を組み合わせた分析手法で食塩の呈味評価を行う。

各種市販塩の PC1 値を導出するために、3.3 節で示した基準データの主成分分析における変換変数を適用した。これにより成分比が不明な食塩であっても PC1 が求まることから、式 (2) を用いることでイオン強度を得ることができる。従って Fig. 9 の結果を基に市販塩の呈味性評価を行うことが可能となる。PC1 は以下の式により求まる。

$$PC1 = \sum_{i=1}^7 a_i (v_i - v'_i) \quad (3)$$

ここで、 a_i は変換変数、 v_i はチャンネル i における応答電位、 v'_i はチャンネル i における 120 mM NaCl の応答電位である。3.3 節での結果から、 $a = (a_i)$ は (0.632, 0.281, 0.686, 0.094, -0.049, -0.055, 0.191) とした。また、式 (2) において Fig. 9 の切片を原点とし、120 mM NaCl (純粋な塩味) からにがりが加わることに依る呈味性の変化について評価を行った。

以上の結果を基に行った市販塩の呈味評価を Fig. 13 に示す。にがり物質の濃度が増加する従い、純粋な塩味からの変化も増加している。Fig. 13 は、no.7 の市販塩が最もにがりの比率が高く、no.4 は逆に最も低いことを示している。ここで、人間の官能との関連につい

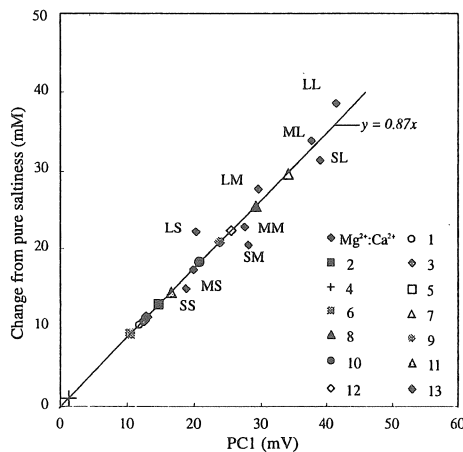


Fig. 13 Evaluation of salt taste using PC1.

てだが、NaClの濃度と比較して、含まれるにがり物質が微量であるため、この変化量を具体的呈味として規定するのは難しい。但し、松本が報告しているように[2]、にがり食塩の呈味性に何らかの影響を与えていることから、ここでは便宜上、Fig.13の縦軸を”純粋な塩味からの変化 (*Change from pure saltiness*)”とした。

4 考察

にがりを含む食塩は一般的に味がまろやかであると評価されることが多い。にがりを含む食塩（特に塩化マグネシウムを多く含む）は潮解性を示すことから、塩味がまろやかであると感じる原因の一つには水分の影響が考えられる。また、松本の報告[2]によれば、官能検査の結果、にがりを含むことで食塩の呈味性が変わることが指摘されており、にがりを含む食塩の塩味はこれら二つの効果が相互に関係しあっているものと考えられる。

本研究では、マルチチャネル型味覚センサを用いた成分調整塩の実験結果を基に、呈味性の評価方法として、主成分分析及びイオン強度を組み合わせた分析手法を用いた。この手法を用いて、実際に各種市販食塩についてその呈味性について検討を行った結果、塩味の変化を客観的に評価することができた。これはにがりの成分比が不明な食塩の呈味の評価を可能とするものであり、また本研究の分析手法を用いることで、にがりを含む食塩の塩味の子測も可能になるものと考えられる。

参考文献

- [1] 橋本壽夫: Kewpie news 239 (1998).
- [2] 松本仲子: ソルト・サイエンス研究財団平成3年助成研究報告集 II 生理学・食品科学編 (1991) 61.
- [3] 杉田浩一: 食品の科学 39 (1977) 56.
- [4] K. Toko: Biosens. Bioelec. 13 (1998) 701.
- [5] K. Toko: Materials Sci. Eng. C 4 (1996) 69.
- [6] H. Ikezaki, A. Taniguchi and K. Toko: Trans. IEE Japan 118-E (1998) 506.

Measurement of Saltiness with a Trace Amount of Minerals Using Taste Sensor with Lipid Membranes

Kiyoshi TOKO (Kyushu University)

Summary

Saltiness elicited by salt is one of the basic tastes. However, components of salt on the market differ depending on manufacturing processes and its taste as well. Salt manufactured by ion-exchange membrane process is composed of more than 99% pure sodium chloride, while bay salt contains trace amounts of minerals. Despite reports on sensory evaluation, the differences in taste are still uncertain because of a small amount of minerals. We studied the interaction between salt with trace amounts of minerals; the bitterness ("*nigari*" in Japanese) was evaluated objectively and quantitatively using a multichannel taste sensor with lipid/polymer membranes.

A multichannel taste sensor which has several types of lipid/polymer membranes with different characteristics can detect taste in a manner similar to human gustatory sensation. Taste information is transformed into a pattern composed of the electric signals of membrane potentials of the receptor. The sensor outputs are not related to the amount of specific molecules present, but rather to the taste quality, because similar patterns are obtained for substances producing the same taste quality.

The model samples were composed of sodium chloride and a small amount of *nigari* such as magnesium sulfate, magnesium chloride, calcium chloride and sodium chloride. The taste sensor clearly discriminated each sample according to the response patterns. Based on the sensor outputs, we evaluated the taste by means of the combination of principal component analysis and ionic strength. The results show that the change of taste from pure saltiness with *nigari* can be estimated quantitatively.