

60

助成番号 0060

## 原料海水の呈味成分と生成食塩の呈味変化の解明

助成研究者：松永 隆司 (秋田県立大学 生物資源科学部)  
 共同研究者：陳 介余 (秋田県立大学 生物資源科学部)  
 熊谷 昌則 (秋田県総合食品研究所食品開発部門)  
 石川 匡子 (秋田県立大学 生物資源科学部)

研究の背景：塩専売法の廃止に伴い国内各地で地先の海水を原料とする食塩製造業者が増えてきた。その多くは、専売塩に比べ「自然らしさ」、「美味しさ」、「無機成分の豊富さ」を強調し、食品素材としての地域性、健康面での優位性を謳っている。このような特色を実際に有しているかを科学的な手続きにより解明し、食材情報として発信する必要がある。

研究目的：食塩製造において原料海水の特性が生成塩の食味にもたらす効果を究明する。ここでは食塩の美味しさに着目し、海水自体の呈味に関わる成分を見出し、それが生成塩の呈味に与える効果を製塩法との関連で明らかにする。

研究方法：秋田県男鹿半島の地先及び近隣水域の5地点、また、対照として大分県鶴御崎の間越（はごこ）の1地点において表層海水を試料として2000年4月から毎月定期的に採取し、主要無機成分（Na, K, Mg, Ca, Cl, SO<sub>4</sub>）濃度の季節的変動を測定する。また、これらの海水試料の味覚センサー（アンリツ SA-402）応答値も併せて測定する。また、特定の海水試料について官能試験により、「塩味の強さ」、「好き嫌い」の評価を実施し、無機成分濃度やセンサー応答値との関連を見出す。さらに、スプレードライ法により試験的に製塩し、その食塩水と原料海水の特性との関係を明らかにする。

研究結果：海水中の無機成分組成は安定であるといわれているが、採水地点によっては年間を通じて大きく変動することが判明した。また、基準海水（男鹿半島入道崎西方沖合12.0Km、水深300mの海水）に対する応答からの差として表現した7種のセンサーの応答値にも地点による差異や、季節的変動を観測することができた。ただ、無機成分の変動パターンとセンサーのそれが必ずしも一致しないことから、両者に基づくクラスター分析では採水地点分類が整合しない場合も見られた。また、いくつかのセンサーではその応答値がK及びClイオン濃度の変動と良く似た変動パターンを示すことも判明した。

採水地点の海水試料特性を良く表していると思われる2000年9月の試料を用いて、官能試験(25人)により、「塩味の強さ」、「好き嫌い」を1対比較で評価した結果、6地点の順位をつけることができ、「塩味の強さ」と「好き嫌い」は逆の関係にあること、また「K濃度」の順位とほぼ一致することを見出した。つまり、K濃度の高い海水は嫌われる。

考察：海水中の無機成分濃度の変動要因として、降雨、陸水の流入、水中植物の繁茂などが考えられるが詳細は不明である。味覚センサーの応答と官能評価との関連付けは不充分であった。無機成分以外の成分も食味やセンサーに反応していると考えられ、微量有機成分の呈味性についても検討する必要がある。



## 25

助成番号 0060

## 原料海水の呈味成分と生成食塩の呈味変化の解明

助成研究者：松永 隆司 (秋田県立大学 生物資源科学部)  
 共同研究者：陳 介余 (秋田県立大学 生物資源科学部)  
 熊谷 昌則 (秋田県総合食品研究所食品開発部門)  
 石川 匡子 (秋田県立大学 生物資源科学部)

## 1. 研究目的

塩専売法の廃止に伴い国内各地で地先の海水を原料とする食塩製造業者が増えてきた。その多くは、専売塩に比べ「自然らしさ」、「美味しさ」、「無機成分の豊富さ」を強調し、食品素材としての地域性、健康面での優位性を謳っている。このような特色を実際に有しているかを科学的な手続きにより解明し、食材情報として発信する必要がある。

ここでは食塩の美味しさに焦点を当て、食塩製造において原料海水の特性が生成塩の食味にもたらす効果を究明する。そのため、海水自体の呈味に関わる成分を見出し、これが生成塩の呈味に与える効果を製塩法との関連で明らかにすることを目的とする。

## 2. 研究方法

秋田県男鹿半島の地先及び近隣水域の5地点(P1からP5)、また、対照として大分県鶴御崎の間越(はざこ)海岸(P6)のP1からP6までの計6地点(Table 1)において表層海水を試料として2000年4月から2001年3月まで毎月定期的に採取し、主要無機成分(Na,K,Mg,Ca,Cl,SO<sub>4</sub>)濃度の季節的変動を測定した。

Table 1. Sampling points of sea water, P1 to P6

---

P1: Surface of Japan Sea 120km west from Nyudouzaki of Oga Peninsula in Akita Prefecture
P2: Sea surface inside of Toga Bay of Oga Peninsula
P3: Sea surface just outside of Toga Bay
P4: Filtered sea water taken in by Akita Fishery Research Center in Oga Peninsula
P5: Rocky sea shore near by Oga Marine Musium
P6: Shingly beach at Hazako of Turu Peninsula in Ooita Prefecture

---

測定法は、K イオンについては原子吸光炎光法、Ca、Mg イオンは吸光法（日本ジャーレルアッシュ製 UNICAM969）を、SO<sub>4</sub> イオンはイオンクロマト分析法（DIONEX 製 DX-120）を、Cl イオンは硝酸銀滴定法を用いた。また、Na イオンは塩類結合計算法<sup>1)</sup>によって求めた。

また、味覚センサー（㈱アンリツ製 味覚認識装置 SA-402）の8ヶのセンサー膜に対するこれらの海水試料の膜電位応答値を併せて測定した。測定は、2000年7月にP1サンプル点の水深300mから採水した海水を基準海水として用い、各試料海水の8ヶのセンサー膜に対するの応答値と基準海水に対する応答値との差を観測値とした<sup>2)</sup>。

また、2000年9月に採取したP1からP6地点の海水試料を40%に希釈したものを対象として、パネラー25人による官能試験により、「塩味の強さ」、「好き嫌い」の評価を実施し、無機成分濃度やセンサー応答値との関連を分析した。さらに、これらの海水試料を用いてスプレードライ法（㈱東京理化製 卓上型スプレードライヤー SD-1）により試験的に製塩し、その食塩水の成分分析、官能試験を行い、原料海水の特性との比較を行った。

### 3. 研究結果

#### 3.1 海水無機成分の地域的、季節的変動

海水中の無機成分組成は安定であるといわれているが、水文学的地形や気象条件に依存して、とくに沿岸水域では地点によって年間を通じて大きく変動することが報告されている<sup>2)</sup>。無機イオン濃度はイオン種により絶対濃度が異なるので変動の相対的大きさも異なる。そこで、各イオン種についてサンプルごとの濃度をそのイオン種の全サンプル(n=74)の平均濃度と標準偏差を用いて基準化した。基準化された値の季節的変動を Fig1 に示した。P1は陸水の影響をほとんど受けない安定した海水であるがP2は春先の雪解け水の影響か、かなり激しい変化を示す海水であることがわかる。

#### 3.2 海水無機成分と味覚センサー値との関係

基準海水に対する応答からの差として表現した8種のセンサーの応答値にも地点による差異や、季節的変動を観測することができた<sup>2)</sup>。このように変動する海水成分値と味覚センサー応答値との相関関係を全試料について求めた結果を Table 2 に示す。

無機成分についてみると、K と Cl、SO<sub>4</sub> 濃度の変動は互いに関連しているようであるが、Ca および Mg は独立した変動を示す（Na 濃度は他のイオン濃度より結合計算によって求めた値であるので言及しない）。

味覚センサー応答値については、センサー1～4は同じような応答を示し、K との相関関係が強いことが分かる。センサー6と7も非常によく似た応答パターンを示し、センサー1～4の応答とは逆相関が見られる。センサー5とセンサー8は独自の応答パターンを示し、また、どの無機成分ともはっきりした関係はみられないようである。

Table 2 Correlation coefficients(n=74)

	Sensor1	Sensor2	Sensor3	Sensor4	Sensor5	Sensor6	Sensor7	Sensor8	Mg	K	Ca	Na	Cl	SO4
Sensor1	1.00	0.96	0.98	0.94	0.49	-0.70	-0.74	0.12	0.19	0.73	0.25	0.67	0.69	0.62
Sensor2	0.96	1.00	0.98	0.95	0.37	-0.73	-0.78	0.07	0.28	0.77	0.25	0.65	0.70	0.59
Sensor3	0.98	0.98	1.00	0.94	0.43	-0.69	-0.74	0.18	0.28	0.72	0.30	0.61	0.67	0.55
Sensor4	0.94	0.95	0.94	1.00	0.51	-0.70	-0.75	0.11	0.19	0.75	0.23	0.60	0.63	0.62
Sensor5	0.49	0.37	0.43	0.51	1.00	-0.13	-0.19	0.22	-0.17	0.38	0.11	0.32	0.26	0.48
Sensor6	-0.70	-0.73	-0.69	-0.70	-0.13	1.00	0.99	0.12	-0.29	-0.78	-0.16	-0.74	-0.78	-0.70
Sensor7	-0.74	-0.78	-0.74	-0.75	-0.19	0.99	1.00	0.09	-0.29	-0.80	-0.17	-0.75	-0.80	-0.70
Sensor8	0.12	0.07	0.18	0.11	0.22	0.12	0.09	1.00	0.12	-0.08	0.12	-0.19	-0.14	-0.26
Mg	0.19	0.28	0.28	0.19	-0.17	-0.29	-0.29	0.12	1.00	0.34	0.36	-0.06	0.19	-0.02
K	0.73	0.77	0.72	0.75	0.38	-0.78	-0.80	-0.08	0.34	1.00	0.14	0.70	0.75	0.68
Ca	0.25	0.25	0.30	0.23	0.11	-0.16	-0.17	0.12	0.36	0.14	1.00	0.12	0.24	0.05
Na	0.67	0.65	0.61	0.60	0.32	-0.74	-0.75	-0.19	-0.06	0.70	0.12	1.00	0.97	0.72
Cl	0.69	0.70	0.67	0.63	0.26	-0.78	-0.80	-0.14	0.19	0.75	0.24	0.97	1.00	0.65
SO4	0.62	0.59	0.55	0.62	0.48	-0.70	-0.70	-0.26	-0.02	0.68	0.05	0.72	0.65	1.00

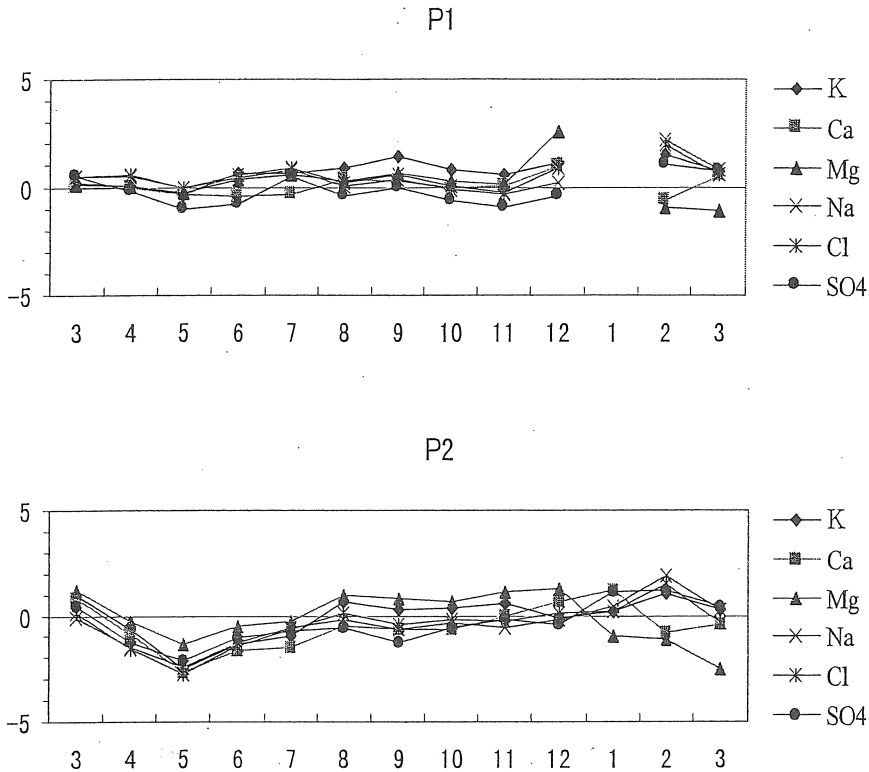


Fig 1 Seasonal variation of inorganic ion concentrations at P1 and P2

Table 3 Canonical correlation coefficients

	Canonical variate 1	Canonical variate 2	Canonical variate 3	Canonical variate 4	Canonical variate 5
Canonical correlation coefficient	0.94	0.64	0.49	0.46	0.32
p-value (Bartlett-test)	0.000	0.000	0.013	0.067	0.432

海水無機成分濃度とセンサー応答値との間にある程度の相関関係があることがわかったので、この2者が全体としてどの程度の相関関係にあるかをみたのが、Table3に示す正準相関分析結果である。第1正準変量並びに第2正準変量はそれぞれ統計的に有意な相関関係にあることからセンサー応答値は無機成分濃度と強いつながりがあると結論することができる。また、第1正準変量に対する各センサーの負荷量、各イオン種の負荷量をみると

センサー1~4とセンサー6,7の負荷は逆方向であるが寄与は大きい。イオン種で言えばK、Cl及びSO<sub>4</sub>の負荷量が大きいので、これらのセンサーの応答値とこの3種のイオン濃度は互いに関係していることがわかる (Fig2)。第2正準変量についてはセンサー5の応答が逆方向に寄与し、これは向きは異なるがMgの寄与と関係していることがわかる (Fig2)。

### 3.3 官能試験による海水の評価

海水の50%、40%、30%希釈液の「塩味の強さ」の順位を正しく判定した学生25人をパネラーとして採用した。P1からP6における2000年9月採取の海水試料の40%希釈液を対象に、口に含んだときの「塩味の強さ」、「好き嫌い」を1対比較で官能評価した。

より「塩味が強い」と選択された試料に評点1を、選択されなかった試料には0点を、区別がつかない場合は両者に0.5点を配点し、各海水試料の評点を集計した結果をTable 4に示す。これによれば最も塩味が強いと評価されたのは86点を記録したP1の海水であり、もっとも弱いとされたのは42点のP3の海水であった。

Table 4 Sensory test scores of 6 seawaters by 25 panels

	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Saltiness	86	59	42	50	52	79
favorite	47.5	68.5	76.5	59	66	50.5

「好き嫌い」についても同様の方法で配点した。その結果、最も好まれた海水はP3の海水であり76.5点を記録した。最低点は47.5点のP1の海水であった。

この結果から、「塩味の強さ」と「好み」はおおむね相反する関係にあるといえる。しかし、「好き嫌い」には塩味だけでなくその他の要素が働いていることも推察された。

#### 3.3.1 官能試験評価点と味覚センサー応答値

官能試験の評価点と味覚センサー応答値との関係、また官能評価結果を味覚センサー応答値でどの程度予測できるかを検討した。データ数が6と少ないが(2000年9月のP1~P6)、海水試料に対する各センサーの応答値及び無機成分濃度と「塩味の強さ」及び「好き嫌い」の評価点との間の相関関係を見たのがTable5である。その結果、センサーに関してはセンサー7の応答値が「塩味の強さ」と、センサー5の応答値が「好き嫌い」と最も強く関係していることがわかった。

既に、Table 1からセンサー7とセンサー6、センサー1~4は互いに相関関係にあることがわかっている。センサー7でこれらを代表させ、センサー5とセンサー7の応答値

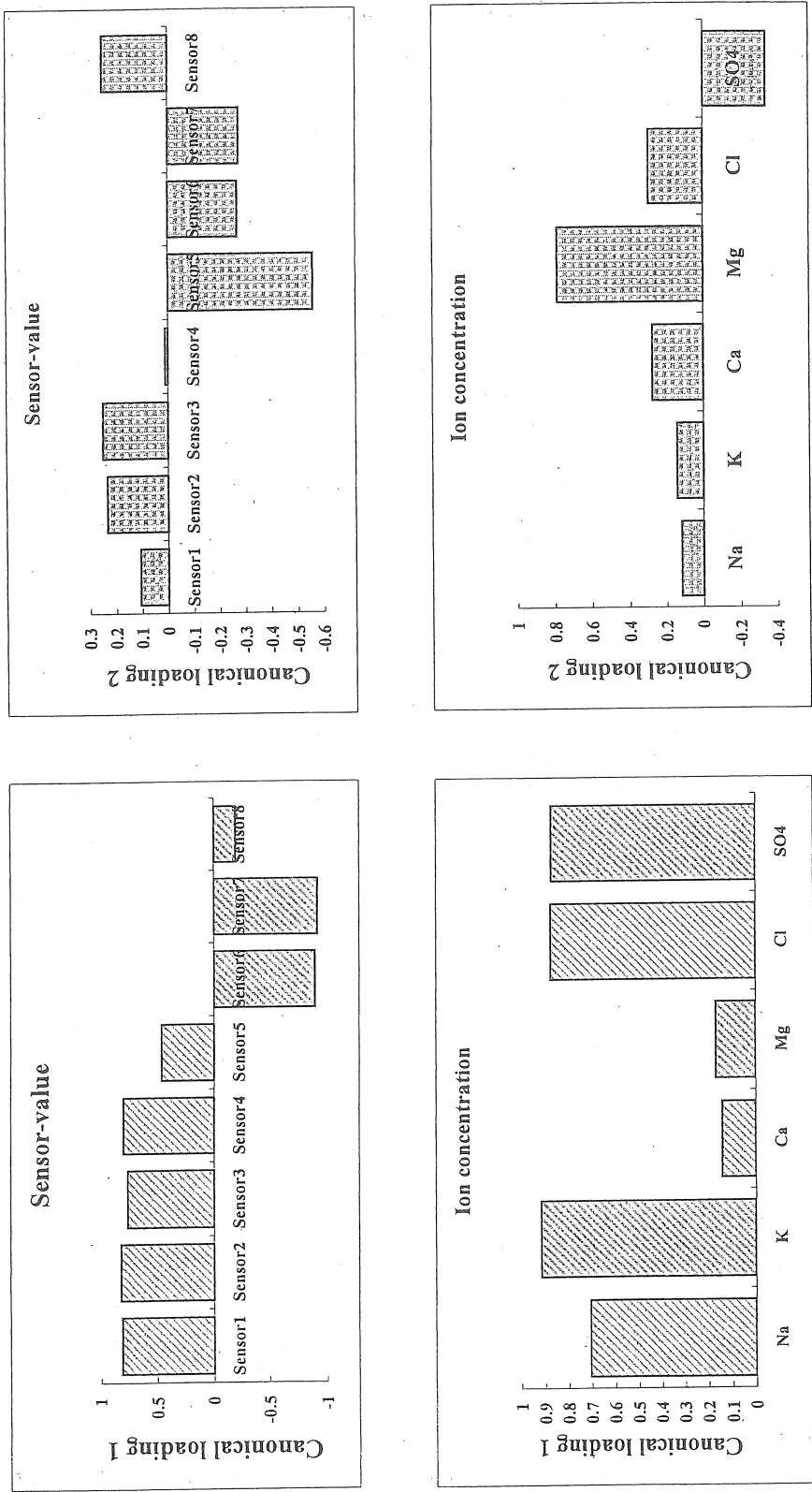


Fig.2 Canonical loading of sensor-value and ion concentration.



Table 5 Correlation coefficients between sensory test scores and sensor-values, and ion concentrations.

	Sensor1	Sensor2	Sensor3	Sensor4	Sensor5	Sensor6	Sensor7	Sensor8	Mg	K	Ca	Na	Cl	SO4
Saltiness	0.64	0.67	0.70	0.62	0.65	-0.65	-0.72	-0.04	0.47	0.87	-0.14	0.64	0.75	0.47
Favorite	-0.52	-0.41	-0.52	-0.32	-0.82	0.31	0.40	0.09	-0.34	-0.62	0.03	-0.58	-0.70	-0.27

できるかを検討するため、上記の官能試験に用いた海水以外の海水試料を任意に3点選び、1対比較による官能評価を実施した。この試験を独立に2回(系1、系2)おこなった結果をTable 6に示す。

Table 6 Sensory scores of sea waters at P1,P2,P3

Series 1(n=25)

P1(May 2000) P2(Oct.2000) P3(Feb.2001)

Saltiness	19.5	20	35.5
Favorite	27	27	21

Series 2(n=23)

P1(April 2000) P2(Feb.2001) P3(May 2000)

Saltiness	28	26	15
Favorite	22	14.5	29.5

Table 7 Saltiness, favorite, sensory value of sensors 5 and 7

	saltiness	favorite	Sensor5	Sensor7	predicted saltiness	predicted favorite
P1~P6	86	47.5	-0.08	-0.03	78.19	54.08
	59	68.5	-0.16	0.57	58.79	62.49
	42	76.5	-0.40	0.38	50.43	72.38
	50	59	0.01	1.21	51.54	59.78
	52	66	-0.32	0.77	44.82	71.76
	79	50.5	0.08	0.07	84.23	47.51
Series1	35.5	21	0.15	0.10	87.36	44.31
	20	27	-0.10	0.56	62.27	59.54
	19.5	27	-0.11	0.09	73.32	56.62
Series2	26	14.5	0.20	0.14	89.07	42.33
	28	22	0.06	-0.14	88.58	46.65
	15	29.5	-0.53	1.26	21.43	89.85

予測式として、Table7 に示されている P1 から P6 の海水試料の「塩味の強さ」に関する官能評価点を従属変数、センサー 5, 7 の応答値を独立変数とする回帰式を作ると

$$Y=81.7 + 54.5 \times S5 - 25.1 \times S7 \quad \dots \quad (1)$$

ただし、

Y : 塩味の強さ

S5、S7 : それぞれセンサー 5, 7 の応答値

となる。Table 7 に系 1、系 2 の海水試料についてセンサー 5, 7 の応答値から第 (1) 式により計算された「塩味の強さ」の予測値を示した。

同様に、「好き嫌い」に関する官能評価点 (好みの強さ) を従属変数とする回帰式は

$$Y=50.6 - 47.0 \times S5 + 7.8 \times S7 \quad \dots \quad (2)$$

ただし、

Y : 好みの強さ

S5、S7 : それぞれセンサー 5, 7 の応答値

となる。系 1、系 2 の海水試料について第 (2) 式を用いてセンサー応答値から「好き嫌い」を予測した結果を Table 7 に示した。

細部の食い違いはあるものの、大きな傾向としてはセンサー 5, 7 の応答値から官能試験の評価をほぼ予測することができる。特に、「好き嫌い」については良い結果が得られており、順位を正しく予測できた。これらの結果を視覚的に示すため、系 1、系 2 では評価対象が 3 点であること、パネラー数の変動があることとを補正計算した評価点を横軸に、第 (1)、(2) 式による予測値を縦軸に取り、両者の関係を図示したのが Fig3, Fig4 である。

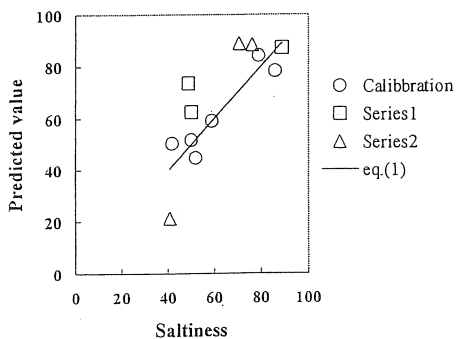


Fig.3 Predicted value by eq.(1) versus sensor test score about saltiness

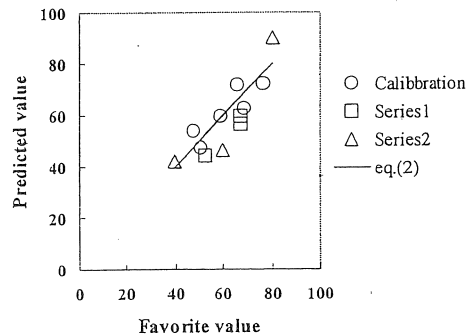


Fig.4 Predicted value by eq.(2) versus sensory test score about favorite

## 3. 3. 2 官能試験評価点と無機成分濃度

Table 5 から「塩味の強さ」及び「好き嫌い」の官能試験評価点と最も関係している無機成分はKであることがわかる。評価点を予測する上でK以外のイオン種を取り込んだ重回帰式とKのみの単回帰式とを比較したが、その効果はほとんど見られなかった。K濃度のみを独立変数とする、「塩味の強さ」との単回帰式は以下の通りである。

$$Y = -553.1 + 1.5 \times Kc \quad \dots \quad (3)$$

ただし、

Y : 塩味の強さ、

Kc : Kイオン濃度 (mg/l)。

同様に、「好き嫌い」を予測する単回帰式は、

$$Y = 343.2 - 0.7 \times Kc \quad \dots \quad (4)$$

ただし、

Y : 好みの強さ、

Kc : Kイオン濃度 (mg/l)

となる。Fig 3、Fig 4と同様に予測値と実際の評価点との関係を見ると Fig 5、Fig 6のようになる。

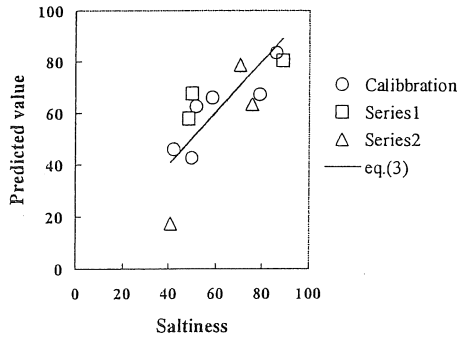


Fig.5 Predicted value by eq.(3) versus sensory test score about saltiness

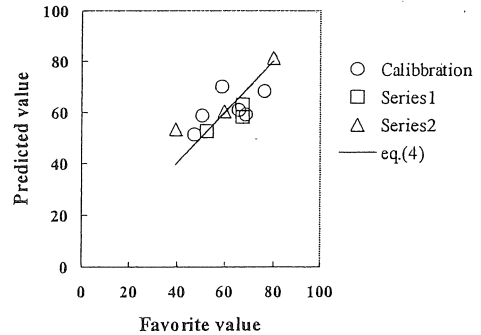


Fig.6 Predicted values by eq.(4) versus sensory test score about favorite

これらのことから、海水のK濃度が増すにつれて塩味が強くなり、「好き嫌い」に関していえば嫌われる方向に変化することがわかった。

3. 4 試験製造塩の食味と無機成分

2000年9月の海水試料10lを原料としてスプレードライヤー(株東京理化 卓上型スプレードライヤー SD-01)により、入り口空気温度 120-150℃、出口空気温度 90-120℃で食塩を製造した。試料流量により温度が変化するシステムであり温度制御はできなかった。

この食塩を110℃で3時間乾燥し、1.2重量%の食塩溶液(海水の40%希釈液に相当する)を作った。また、P1,P2,P3の海水試料から製造した食塩の溶液についてその無機成分濃度を測定し、学生パネラー24人による官能試験によって「塩味の強さ」、「好き嫌い」の評価をおこなった。Fig7は原料海水のイオン濃度を100とした時の塩溶液中のイオン種ごとの残存百分率を示したものである。残存率はおよそ80%程度であるが、Caイオンはそれより低く、K、Mgイオンの残存率は高いという結果になった。この原因として、スプレードライヤーによる乾燥の際、イオン種ごとに排気と共に失われる割合が異なることも考えられる。しかし、それよりスプレー塩を蒸留水に溶かす際 Ca化合物を主体とする沈殿が生じるが、この沈殿物に吸着されるイオン種ごとの割合が試料によって異なる結果であると考えている。

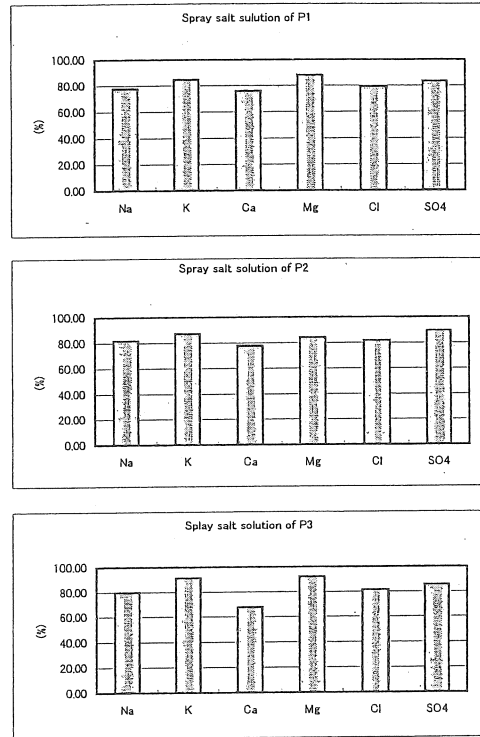


Fig.7Relative concentration of ions to original seawater(100)

Table 8に官能評価の結果、塩溶液のK濃度、原料海水の40%希釈液のK濃度及び第(3)式、第(4)式による予測値を示した。原料海水に比べスプレー塩溶液のK濃度の差が著しく縮小している。このことが官能評価試験における評点の均一性を説明するものと考えられる。しかし、K濃度のほぼ等しいP1,P2の塩溶液の「好き嫌い」の評価点には多少の差が見られ、K濃度による説明力の限界も推察される。

Table8 Sensory test scores,K concentration(mg/l) and predicted values by eq.(3) and (4)

	Saltiness	Prediction	Favorite	Prediction	K(mg/l) of salt solution	K of 40% sea water
P1	24.5	-342	28	245	140.7	165.9
P2	24.5	-342	23	245	140.9	161.4
P3	23	-339	22	243	142.8	156.1

#### 4. 考察

口内感覚に基づく海水の「好き嫌い」や「塩味の強さ」はKの濃度と強く関係していることが示された。しかし、それだけで十分説明しきれないことも示唆された。

松本ら<sup>3)</sup>は食塩のニガリ成分の多寡が官能試験により感知されることを報告している。ここでは、Kの濃度差は「塩味の強さ」にあまり大きな意味を持たないとされているが、われわれが用いた海水の40%希釈液に関しては、Kは塩味の重要な要素であることが示された。この食い違いの原因として、口内感覚におけるK濃度に対する閾値の存在、評価対象が海水とモデル食塩水とによる口内感覚反応の違い等が推測されるが明らかでない。

都甲<sup>4)</sup>は、本報告で用いた装置と同型の味認識装置により、食塩のニガリ成分含量による呈味性変化を精度良く感知できると報告している。われわれも味覚センサーは海水の呈味性評価において有力な手法であること示すことが出来た。ただ、われわれの試験では一部の膜センサー(センサー8)の応答が不安定であったことや、応答が互いに相関しているセンサーが多いことなど、使用目的に応じた改良と工夫の必要性が指摘される。

#### 5. 残された問題点

食塩の食味に対する原料海水の影響を明らかにするためには、海水成分の呈味効果と共に、製造法の違いによる海水成分の生成塩への移行率を明らかにする必要がある。また、食塩を溶解する際の不溶解成分による呈味成分の吸着の問題も示唆された。

原料海水の「好き嫌い」の官能評価結果に関してはセンサー応答値の方が無機成分によるよりも良い予測を与えた。センサーは主要無機成分以外の微量成分や、有機成分に応答している可能性がある。これらの呈味効果についても明らかにする必要がある。

#### 参考文献

- 1) 日本海水学会、(財)ソルト・サイエンス研究財団共編 「塩の分析と物性測定」  
日本海水学会(1992)
- 2) 石川、陳、松永、熊谷 日本海水学会第52年会講演要旨集 p55(2001)
- 3) 松本、川嶋、赤羽、澤山 平成3年度助成研究報告集Ⅱ 生理学・食品科学編  
ソルトサイエンス研究財団(1991)
- 4) 都甲 平成11年度助成研究報告集Ⅱ 生理・食品・栄養系編  
ソルトサイエンス研究財団(2001)

## Chemical Components of Marine Waters and Taste of the derived Salts

Ryuji MATSUNAGA, Jie Yu CHEN, Masanori KUMAGAI\*  
and Kyoko ISHIKAWA

Department of Bioresource Science, Akita Prefectural University  
and \*Akita Research Institute of Food and Brewing

### Summary

Approaching the full liberation of salt-production and -trade in Japan, various small sized local salt producing factories started their operations at sea shores priding on their clean sea water. They are declaring that their products are more natural, healthy and tasty than that of Japan Salt Monopoly Cooperation using the electrodialysis ion-exchanging membrane procedure in salt manufacturing. Although their declaration is lacking in scientific base or evidence, it seems that they are getting public acceptance because of the recent people's natural favorite tendency.

In this report we were discussing

1. the local and seasonal variations of contents of inorganic materials of sea water at the 6 sampling points,
2. the instrumental scores of the taste sensor with 8 channels(ANRITU SA-402), reacting to the above sampled sea waters,
3. the taste evaluation scores of sea water in the sensory tests  
and
4. the factors influencing on the evaluation score in the sensory test of sea water.

These results indicated that

1. the saltiness of sea waters was almost directly proportional to their  $K^+$  concentrations and dislike for them was parallel to the saltiness  
and
2. the instrumental scores of the taste sensor were strongly correlated to the concentrations of inorganic materials of sea water and they were useful to estimate the sensory test scores of the saltiness.