

1 1

助成番号0 1 1 1

味覚センサーを用いた食塩の呈味の定量化に関する研究

都甲 潔, 林 健司, 岩倉宗弘
九州大学大学院システム情報科学研究院

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.

味覚センサーは生体系の味受容メカニズムを模倣したセンサーであり, 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. 平成11年度のソルト・サイエンス研究財団助成では, マルチチャネル型味覚センサーを用い, 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. その結果, Ca^{2+} の効果を定量的に表現することができたが, 脂質膜に炭化水素鎖の短い脂質を用いており, 後味を測る CPA (Change in membrane Potential due to Adsorption) 測定ができなかった.

本研究では, 味覚センサーの受容膜に長鎖脂質を用いることで, CPA 測定を可能とした. 膜電位計測と CPA 測定の双方は異なる情報量を有し, その結果, 120mM NaCl ににがり成分を含む塩ならびに市販塩に対し, 2次元からなるテイストマップを得ることができた (Fig. 1). 図で LM 等は $Mg^{2+}:Ca^{2+}$ を表し, S, M, L はそれぞれ Mg^{2+} の場合, 0.75mM, 1.5mM, 3.0mM, Ca^{2+} の場合, 0.25mM, 0.5mM, 1.0mM を意味する. 味覚センサーによる長期測定, ならびに人ではなかなか区別がつかない微妙な味の違いの検知も可能であるので, 定量的・客観的な塩の品質評価, 管理を行うことができる.

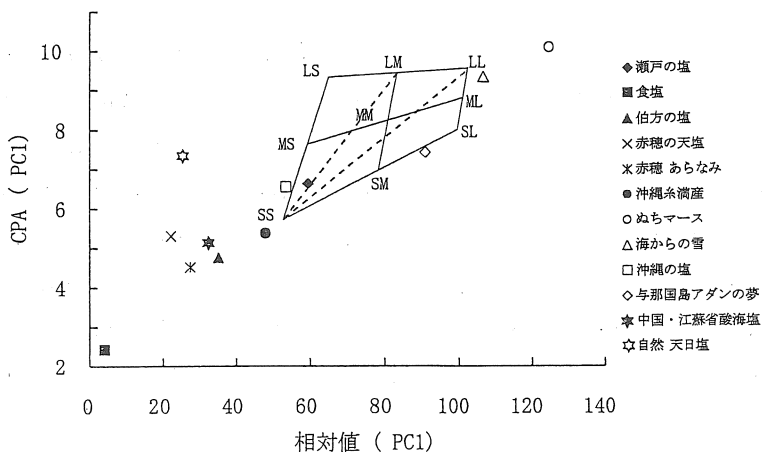


Fig. 1 Saltiness evaluation using taste sensor

No. 0111

味覚センサーを用いた食塩の呈味の 定量化に関する研究

都甲 潔 (九州大学大学院 システム情報科学研究院)

林 健司 (九州大学大学院 システム情報科学研究院)

岩倉宗弘 (九州大学大学院 システム情報科学研究院)

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（不純物）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。また、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るが、 $MgCl_2$ 、 $MgSO_4$ 等のマグネシウム塩が多く、NaCl、KCl等の塩も含み、苦味をもつのでこの名がある。

味覚センサーは生体系の味受容メカニズムを模倣したセンサーであり、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]。平成11年度のソルト・サイエンス研究財団助成では、マルチチャネル型味覚センサーを用い、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 [6]。そこで用いた脂質膜は従来型の炭化水素鎖の短いものを採用していた。従って、いわゆるCPA (Change in membrane Potential due to Adsorption) なる「後味」を測る計測を行うことができなかった。CPA計測は通常の膜電位計測とはまた異なる情報を有することが示されている [7]。そこで本研究では、CPA計測を可能とする長鎖脂質を成膜した受容膜を開発することで、微量ミネラル分の呈味の定量化を試みた。

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8本のセンサープローブと参照電極とのセンサー部で脂質膜の膜電位を検出する (Fig. 1)。

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 Pa (ch. 1)，2C10 (ch. 2)，2C10 (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 TDAB (chs. 5, 6) 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。なお，可塑剤の DOPP は di-octyl phenylphosphonate，NPOE は 2-nitro phenyl octyl ether である。

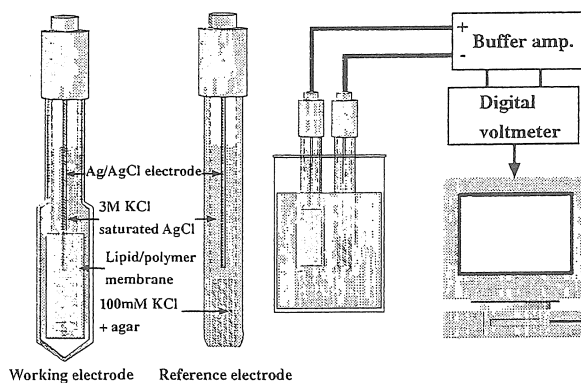


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup.

Table 1 Lipid materials used for the membrane forming process.

Channel	Lipid	Plasticizer	Abbreviation
1	Parmitic acid	DOPP	Pa
2	Phosphoric acid di-n-decyl ester	DOPP	2C10
3	Phosphoric acid di-n-decyl ester	NPOE	2C10
4	2C10:TDAB=9:1	DOPP	9:1
5	Tetradodecyl ammonium bromide	DOPP	TDAB
6	Tetradodecyl ammonium bromide	NPOE	TDAB

2.2 測定方法

Fig. 2 に測定手順を示す。まず、センサー部を基準液 (50mM KCl) で洗浄し、基準液の電位 (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) まで基準液の測定を繰り返す。次に、サンプルでセンサー部を軽く洗浄し、サンプルに 15 秒間センサー部をつけ、その電位を測定する。その後、洗浄を 2 回繰り返し行う。また CPA 溶液 (基準液と同じ化学組成) で電位 (V_{CPA}) を測る。電位差 ($V_{\text{CPA}} - V_0$) が後味の効果を数値化した CPA 値である [7]。また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 回ずつ測定することである。

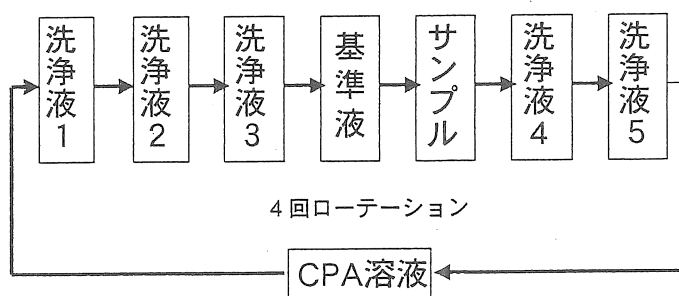


Fig. 2 Measurement procedure.

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]。不純物として、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 KCl を用いて、Table 2 に示した各濃度を設定し、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} のうち一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、不純物の組み合わせは 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。表中の左側 4 列の数値は Na^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^{+} の商品 100g 中の重さ (g または mg) を表す。また記号***は商品にその記載がなかったことを意味する。市販塩の測定に際しては、 Mg^{2+} : Ca^{2+} = LL 及び 120mM NaCl を加えた試料の溶質の質量と同じ質量を計量することで、測定サンプルを準備した。Table 3 の右側 3 列はその方法で作った溶液の Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^{+} のモル濃度を参考まで示している。

Table 3 Salts on the market.

名称	Na(g)	Mg(mg)	Ca(mg)	K(mg)	Mg(mM)	Ca(mM)	K(mM)
瀬戸のほんじお	***	290	160	3540	0.84	0.28	6.35
食塩	***	***	***	***	—	—	—
伯方の塩	37.5	110	90	50	0.32	0.16	0.09
赤穂の天塩	36	550	20	35	1.58	0.03	0.06
赤穂 あらなみ	37.4	332	108	157	0.96	0.19	0.15
沖縄糸満産 いら塩(甘味)	38.7	110	98	42	0.32	0.17	0.08
ぬちマース	27.9	2600	1150	832	7.49	2.01	1.49
海からの雪	***	***	***	***	—	—	—
沖縄の塩	35.4	90	180	30	0.26	0.31	0.05
与那国島アダンの夢	38.1	100	290	50	0.29	0.51	0.09
中国・江蘇省酸海塩(苦味)	37	66	56	20	0.19	0.10	0.04
自然 天日塩	25.5	900	***	13500	2.59	—	24.2

3 研究結果

3.1 各ミネラル成分単独への応答

Fig. 3に、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} イオンを少量(S)、中程度(M)、多量(L)に含む場合の味覚センサーの応答パターンを示す。なお、サンプル中に120mM NaClを含んでいるため、120mM NaClを別途測り、その応答パターンを差し引いている。図からわかるとおり、プラス荷電膜(chs. 5, 6)に応答は見られない。 Ca^{2+} は Mg^{2+} の1/3の濃度しか含まれていないにもかかわらず、ch. 1やch. 2などのマイナス荷電膜に50~70mVもの大きな応答が見られている。これは、前回[6]指摘したとおり、マイナス荷電膜へのカルシウムイオンの結合を反映しているものと考えられる。また、 K^+ イオンは応答はほぼゼロ値にとどまっており、使用した濃度では呈味性は低いと結論できる。

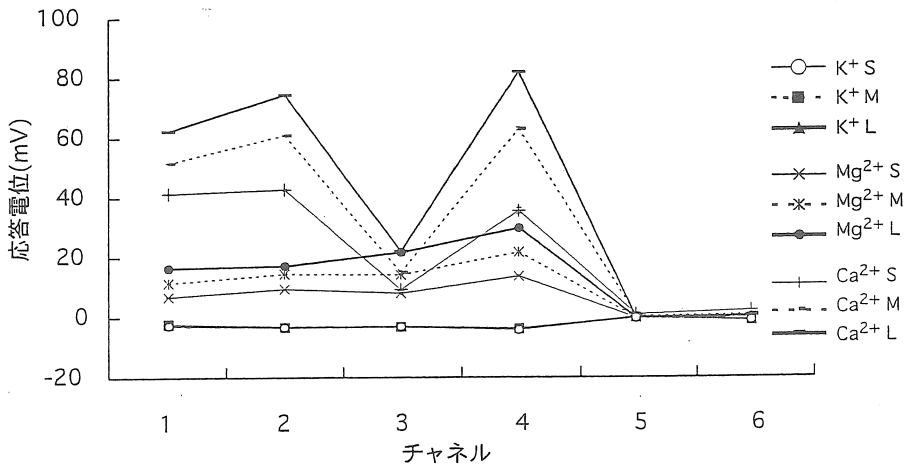


Fig. 3 Response patterns for K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} .

3.2 Mg^{2+} と Ca^{2+} が共存している場合

次に、 Mg^{2+} と Ca^{2+} が共存している場合の応答パターンを Fig. 4 に示す。なお、ここでも Fig. 3 と同様、120mM NaCl 溶液への応答パターンとの差分を取っている。また、ch. 4 の応答再現性が低かったため、データから除外した。図からわかるように、マイナス荷電膜は明らかに Ca^{2+} に最もよく応答している。何となれば、 Mg^{2+} 濃度に無関係に、 Ca^{2+} の L, M, S に応じて応答パターンが大きくなっているからである。

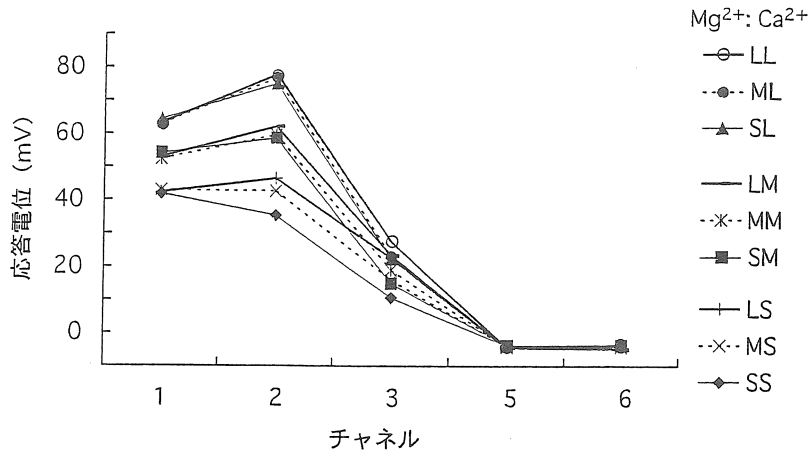


Fig. 4 Response patterns for mixed solutions of Mg²⁺ and Ca²⁺.

Fig. 5にCPA測定の結果を示す。Ch. 3に注目すべき結果が現れている。Chs. 1と2の応答は、Fig. 4同様、Ca²⁺濃度を反映している。ところがch. 3では、応答はMg²⁺のL, M, Sに従っている(Mg²⁺のLは太い実線)。つまり、ch. 3のCPA値はMg²⁺の効果を反映している。ちなみに、ch. 2とch. 3の違いは、使用した可塑剤の違いである。

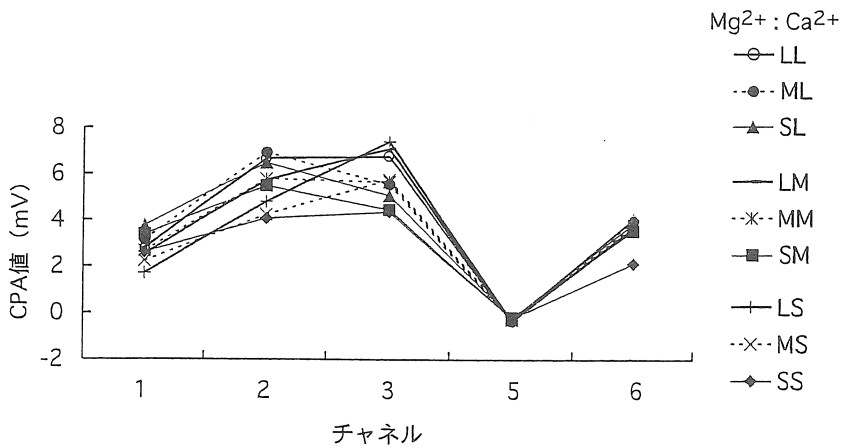


Fig. 5 Response patterns for mixed solutions of Mg²⁺ and Ca²⁺ by CPA measurement.

そこで、応答電位 (Fig. 4) と CPA 値 (Fig. 5) の第1主成分を、それぞれ Fig. 6 の横軸と縦軸に示す。ここで、第1主成分とは、多変量解析の一種である主成分分析をデータに施したときの最も情報の大きい成分を意味する。主成分分析は多変数の情報を少数次元の空間で表すのに便利な統計手法の一つである。今は味覚センサー出力の5次元空間情報を1次元で表したわけである。つまり、味覚センサーの応答の代表値を表したと思えばよい。Fig. 6 の横軸が応答電位を、縦軸が CPA 値を表している。図を見ると明らかなように、横軸は Ca^{2+} 濃度を、かたや縦軸は Mg^{2+} 濃度を反映している。つまり、この図は、塩の味を Ca^{2+} と Mg^{2+} で表現した図と言える。

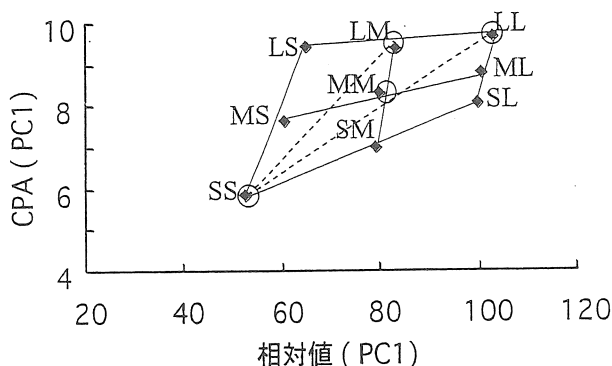


Fig. 6 Correlation between PCA of sensor outputs and human sensory evaluation.

Fig. 6 に、松本らによる官能検査の結果を、記号○で重ね合わせている。官能検査によると、LL, LM, MM, SS の4つのサンプルは「まろやかさ」や「うま味」が増す。つまり、味覚センサーで描いた主成分分析図の四角形の対角線上にまろやかな塩がある、ということになる。

3.3 市販塩の味

そこで、Table 3 の市販の塩を測り、Fig. 6 に重ねたのが、Fig. 7 である。なお、応答パターンは Fig. 8 に示す (CPA 測定の結果は割愛)。Fig. 7 からわかるとおり、「食塩」は原点に最も近く、120mM NaCl に最も近い味といえる。また、「ぬちマース」は LL に最も近い位置にあり、その成分表と合致する。また官能検査 [3] に従うと、最もまろやかな塩ともいえる。Fig. 7 は塩の味を一目で表すテイストマップ (味の地図) である。

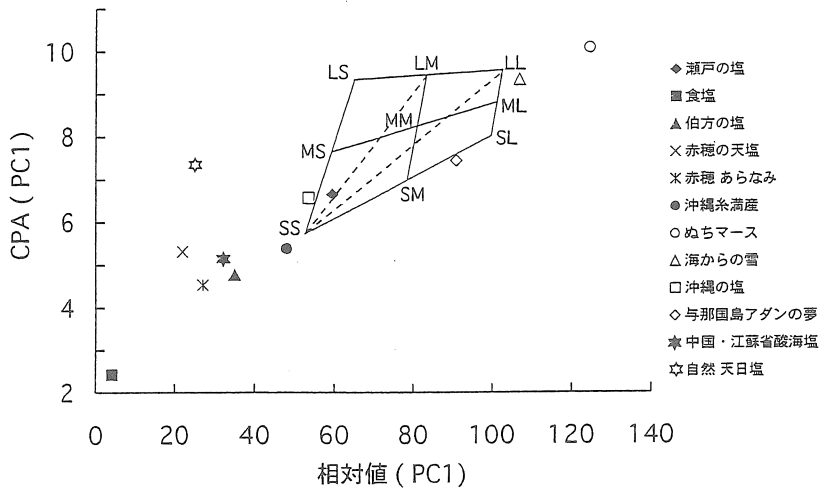


Fig. 7 Saltiness evaluation using taste sensor.

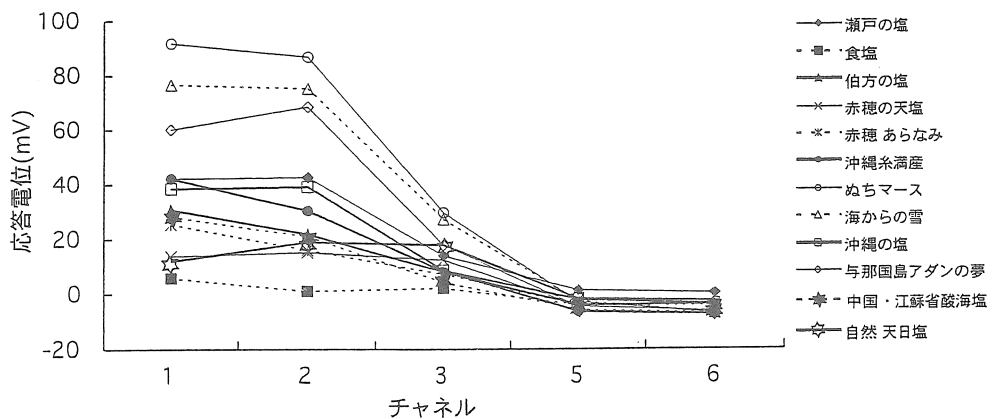


Fig. 8 Response patterns of salts on the market.

4 考察

味覚センサーを用いて、種々の塩ならびに市販食用塩の味を調べた。その際、味覚センサーの受容膜に長鎖脂質を用いることで、CPA測定を可能とした。膜電位計測とCPA測定の双方は異なる情報量を有し、その結果、2次元からなるテイストマップを得ることができた。前回、短鎖脂質で応答電位の校正等に成功した。長鎖脂質の場合、

短鎖脂質よりさらに長期安定性が保証されているため、もちろん味覚センサーによる長期測定も可能である。加えて、人ではなかなか区別がつかない微妙な味の違いの検知も可能であるので、味覚センサーを用いた塩の品質評価、管理を行うことができる。

以上のように、今後味覚センサーを用いて塩の味のテイストマップを構築し、塩の味の評価に役立てることができるが、人の感覚と対応したテイストマップ構築は容易ではない。というのも、基本的には、 Ca^{2+} や Mg^{2+} は本来苦い味であるにもかかわらず、官能検査によると、Fig. 6にも示したとおり、適度の Ca^{2+} や Mg^{2+} の混入はむしろ塩にまろやかさを付与するからである。もちろん、過度の Ca^{2+} や Mg^{2+} の混入は味を苦くするものであろうが、純粋の NaCl (塩味) からどのように味質が変わっていくのか、これは今後ぜひとも追求しないといけない課題であろう。幸い味覚センサーによる結果は、再現性・信頼性の高いものであるから、今後、応答メカニズムの解明と同時に人の官能との相関をとりながら、研究を進めることが肝要であろう。

References

- [1] 橋本壽夫: Kewpie news 239 (1998) 1.
- [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: Biomimetic Sensor Technology, Cambridge University Press (2000).
- [5] 都甲 潔: 旨いメシには理由がある, 角川書店 (2001).
- [6] 都甲 潔: ソルト・サイエンス研究財団11年助成研究報告集II 生理・食品・栄養系編 (2001) 237.
- [7] 池崎秀和, 谷口 晃, 都甲 潔: 電気学会論文誌 117-E (1997) 465.

Evaluation of Saltiness Using Taste Sensor

Kiyoshi Toko, Kenshi Hayashi, Munehiro Iwakura

Graduate School of Information Science and Electrical Engineering, Kyushu University

Summary

Salt monopoly was maintained in order to protect and to develop the industry of salt. As one sphere of deregulation, it was abolished so that salt monopoly has been continued for 92 years at April 1, 1997 in Japan. Salt manufacture and sale began due to abolishment of salt monopoly, and imported salts were on the market in the country. In recent years, many kinds of salts are on the market; however, there are a few systematic studies about saltiness of salt, and hence, proper use of salt has not been found. An argument about taste of salt with or without minerals has been and still is a matter of controversy among consumers since salt manufacture by ion-exchange membrane process produces more than 99% pure NaCl, while bay salt produced by salt drying process contains rich minerals (bittern called "nigari" in Japanese) such as $MgSO_4$, $MgCl_2$ and KCl. The factors which would affect salt taste are apparently believed to be crystal shapes, moisture contained and mainly the above minerals. It is, however, difficult to evaluate how the minerals affect the salt taste quantitatively.

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. The taste sensor is being used to discrimination for various kinds of foodstuffs and to quantification of taste. In the study on The Salt Science Research Foundation in 1999, we examined saltiness of mixed solution of sodium chloride, which contains minerals, and salts on the market using the taste sensor. However, after-taste was not measured, because the lipid/polymer membranes were composed of short-chain lipids.

In the present study, lipid/polymer membranes of the taste sensor were composed of long-chain lipids; therefore, it enabled us to make a CPA (Change in membrane Potential due to Adsorption) measurement, which can measure the after-taste. Potential measurement and CPA measurement had different information, and hence we obtained a taste map, which is composed of two dimensions. In case of using long-chain lipid, the long-term measurement is possible, because it is certified that long-chain lipid membranes have long stability more than short-chain lipid membranes. Furthermore, we can evaluate and control the taste of salts using the taste sensor, because it is possible to detect a slightly difference of taste, which is difficult for humans.