

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, 小野寺 武
(九州大学大学院システム情報科学研究院)

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. 食塩の呈味性は NaCl と共存する各種ミネラル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なわれていない.

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なわれている. 平成13年度のソルト・サイエンス研究財団助成ではマルチチャン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およ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. その際, 脂質膜に炭化水素鎖の長い脂質を採用することで CPA (Change in membrane Potential due to Adsorption) なる「後味」を測る計測を行い, 微量ミネラル分の呈味の定量化を試みた. 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.

本研究ではこの脂質膜の出力再現性を調べることで味覚センサーの長期使用可能性を検討すると同時に, 人による官能検査を実行し, センサー出力との関連づけを試みた. Fig.1 は市販塩におけるセンサーの応答電位と CPA 値の第1主成分によって表したテイストマップである. この結果は, 前回得られた結果と良い一致を示し, 味覚センサーの長期安定性を支持するものである. Table 1 は市販塩における官能検査結果である. 数値は-2から2までの5段階評価に対する17人のパネラーの平均値である. いずれも絶対値1を切っており, 有意な味の評価はみられなかった. つまり, 人による塩の味の定量的評価は非常に困難といえる. さらに, 成分としては「沖縄の塩」と「沖縄糸満産」が近いものの, 官能検査では「ぬちマース」と「沖縄の塩」が近い結果となっている. つまり, 官能検査と成分の間には相関がみられなかった.

以上の結果は, 人ではなかなか区別がつかない微妙な味について, 味覚センサーを用いた塩の品質評価・管理システムの構築可能性を示唆するものである.

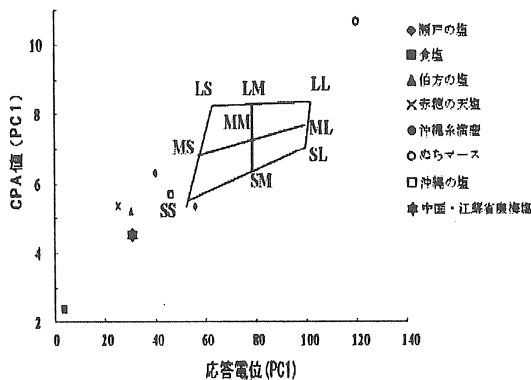


Fig.1 Saltiness evaluation using taste sensor

Table 1 Result of sensory test

	塩味	苦味	渋味	後味	まろやか
瀬戸の塩	0.12	0.47	0.29	0.12	0.12
伯方の塩	0.24	0.06	0	0.12	0.18
赤穂の天塩	0.35	0.29	0.41	0.47	0.18
沖縄糸満産	0.35	0.12	0	0.06	0.18
ぬちマース	-0.18	-0.18	-0.18	-0.18	0.71
沖縄の塩	-0.12	-0.12	0.12	0.18	0.47
自然天然塩	0.24	0.24	0.29	0.24	0.18

10

助成番号 0210

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)

小野寺 武 (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13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]。その際、脂質膜に炭化水素鎖の長い脂質を採用することで、CPA (Change in membrane Potential due to Adsorption) なる「後味」を測る計測 [7]を行い、微量ミネラル分の呈味の定量化を試みた。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。そこで、本研究はこの脂質膜の出力再現性を調べることで味覚センサーの長期使用可能性を検討すると同時に、人による官能検査を実行し、センサー出力との関連づけを試みた。

2 研究方法

2.1 測定系

測定には、インテリジェントセンサーテクノロジー製 SA402B 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 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. 4, 5) 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。

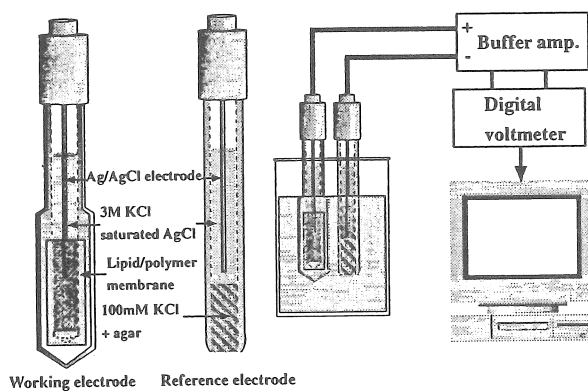


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup.

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	Tetradodecyl ammonium bromide	DOPP	TDAB
5	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。

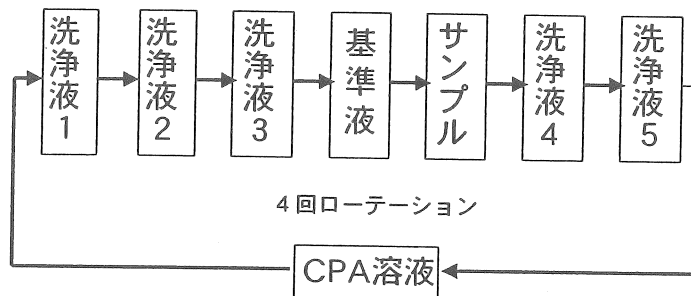


Fig. 2 Measurement procedure.

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、 $\text{Mg}^{2+}:\text{Ca}^{2+}=\text{LL}$ 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)
瀬戸の塩	***	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
沖縄糸満産 いり塩 (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
沖縄の塩	35.4	90	180	30	0.26	0.31	0.05
中国・江蘇省酸海塩 (苦味)	37	66	56	20	0.19	0.10	0.04

2.4 官能検査

9種類の成分調整塩と7種類の市販塩について2点識別法で官能検査を行った。基準(120 mM NaCl)に対して、塩味、苦味、渋味、後味、まろやかの変化を5段階(-2, -1, 0, 1, 2)で評価した。なお、予備実験でTable 2に示した濃度のSやMの成分調整塩は全く識別ができないことが判明したので、Lの2倍、4倍濃度の塩を準備した。つまり、 Mg^{2+} では、L=3 mM, 2L=6 mM, 3L=12 mM, Ca^{2+} では、L=1 mM, 2L=2 mM, 3L=4 mMとなる。

3 研究結果

3.1 Mg^{2+} と Ca^{2+} からなる成分調整塩の味

成分調整塩に対する応答パターンをFig. 3に示す。なお、サンプル中に120 mM NaClを含んでいるため、120 mM 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+} 濃度にはほぼ無関係に、 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。この結果は、定性的にも、また定量的にも先に報告した結果[6]と一致する。

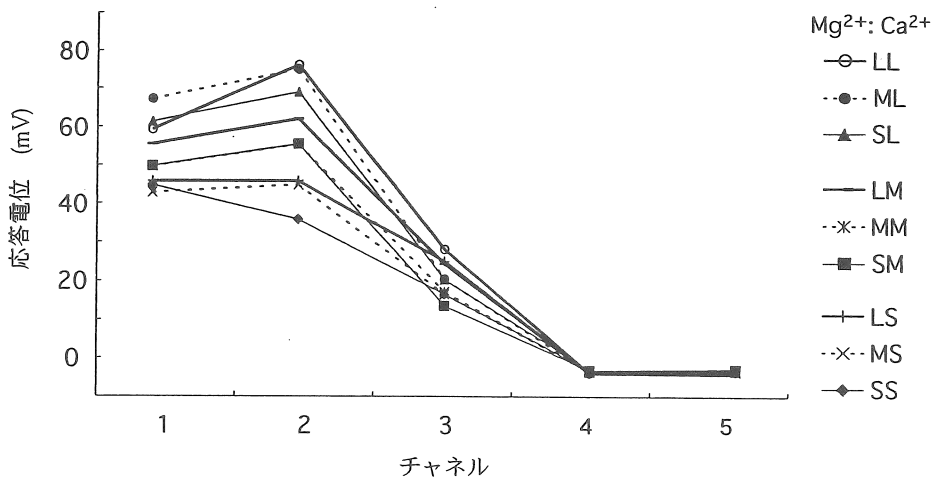


Fig. 3 Response patterns for mixed solutions of Mg^{2+} and Ca^{2+} .

Fig. 4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. 3同様、 Ca^{2+} 濃度をほぼ反映している。ところがch. 3では、応

答は Mg^{2+} の L, M, S に従っている (Mg^{2+} の L は太い実線). つまり, ch. 3 の CPA 値は Mg^{2+} の効果を反映している. この結果も前回の結果 [6] と一致する.

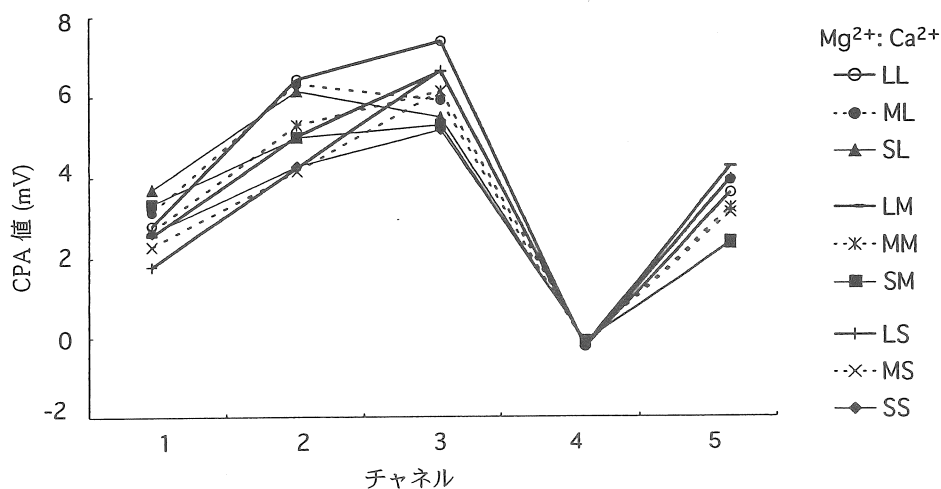


Fig. 4 Response patterns for mixed solutions of Mg^{2+} and Ca^{2+} by CPA measurement.

そこで, 応答電位 (Fig. 3) と CPA 値 (Fig. 4) の第 1 主成分を, それぞれ Fig. 5(a) 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. 5(a) 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.

また Fig. 5(b) は比較のため, 前回の結果 [6] を示している. Fig. 5(a) と良い一致を示すことがわかる.

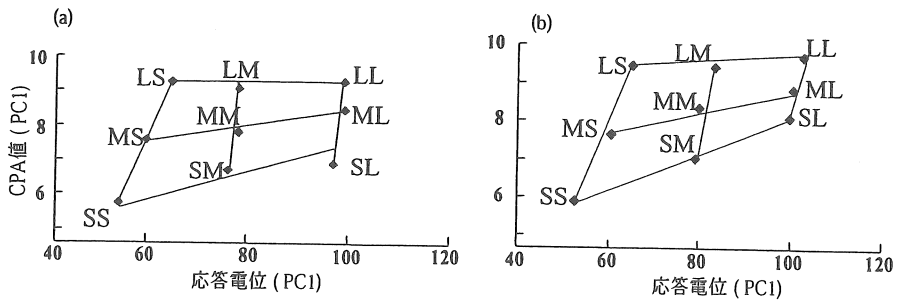


Fig. 5 Two-dimensional taste map expressed by response values and CPA values using principal component analysis.

3.2 市販塩の味

そこで、Table 3の市販の塩を測り、Fig. 5に重ねたのが、Fig. 6である。なお、応答パターンをFig. 7に、CPA測定の結果をFig.8に示す。Fig. 6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。Fig. 6は塩の味を一目で表すテイストマップ（味の地図）である。

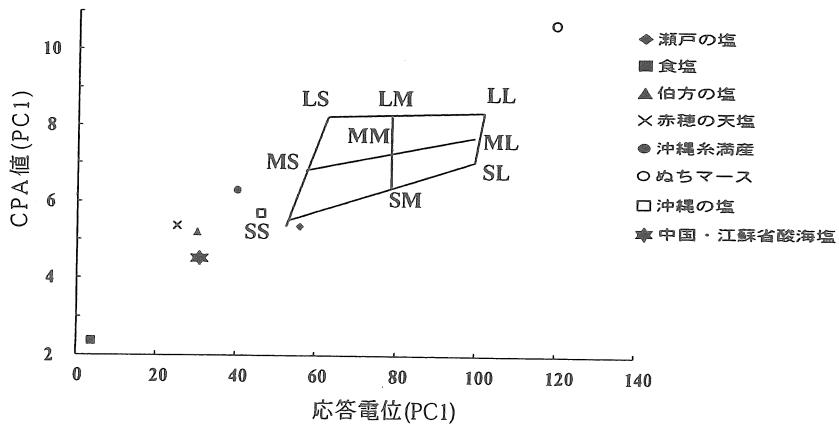


Fig. 6 Saltiness evaluation of salts on the market using taste sensor.

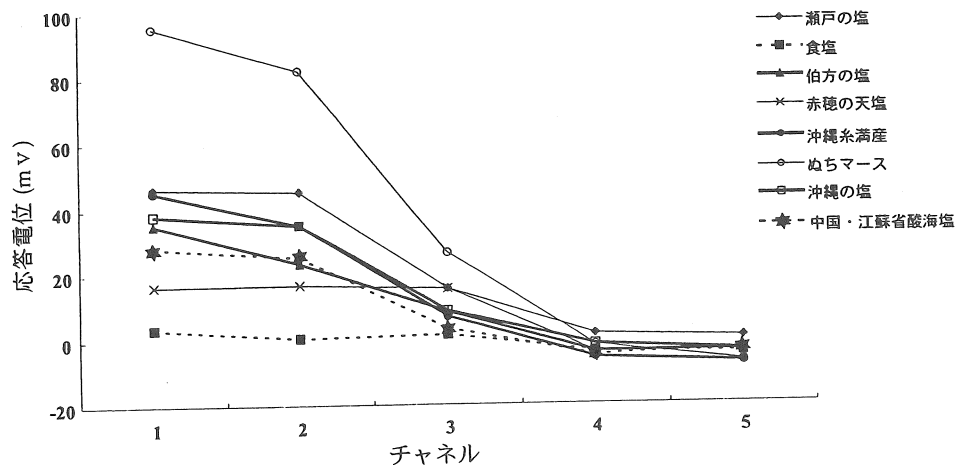


Fig. 7 Response patterns for salts on the market.

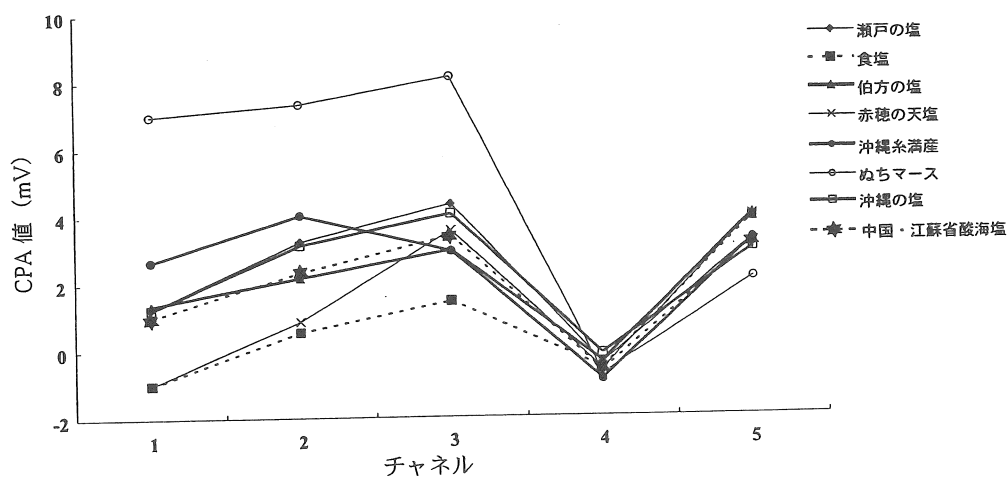


Fig. 8 Response patterns for salts on the market by CPA measurement.

3.3 官能検査結果

Table 4に官能検査の結果を示す。数値は、17人のパネラーの平均値である。数値は成分調整塩，市販塩のどちらも全て絶対値1を切っており，有意な味の評価ができていないと考えられる。

Table 4 Results of sensory test.

評価味 サンプル	塩味	苦味	渋味	後味	まろやか
LL+120 mM NaCl	-0.12	0.00	0.00	0.35	0.35
L2L+120 mM NaCl	0.00	0.12	0.12	0.35	0.29
L3L+120 mM NaCl	0.06	0.18	0.06	0.24	0.59
2LL+120 mM NaCl	0.24	0.35	0.24	0.24	0.35
2L2L+120 mM NaCl	0.18	0.29	0.12	0.18	0.06
2L3L+120 mM NaCl	0.12	-0.06	0.29	0.41	0.12
3LL+120 mM NaCl	0.18	0.24	0.00	0.12	0.24
3L2L+120 mM NaCl	0.06	-0.35	-0.35	-0.41	0.53
3L3L+120 mM NaCl	0.00	0.12	0.41	0.35	0.35
瀬戸の塩	0.12	0.47	0.29	0.12	0.12
伯方の塩	0.24	0.06	0.00	0.12	0.18
赤穂の天塩	0.35	0.29	0.41	0.47	0.18
沖縄糸満産	0.35	0.12	0.00	0.06	0.18
ぬちマース	-0.18	-0.18	-0.18	-0.18	0.71
沖縄の塩	-0.12	-0.12	0.12	0.18	0.47
自然天日塩	0.24	0.24	0.29	0.24	0.18

まず成分調整塩について結果を見てみると、Fig. 5 の四角形の対角線上に相当する LL, 2L2L, 3L3L を比較して、渋味以外は数値が系統的な変化をしていない。また、LL, L2L, L3L を比較すると、とても有意な差とは言い難い。LL, 2LL, 3LL も同様である。

次に市販塩を見てみよう。沖縄の塩と沖縄糸満産が Table 3 の成分表から見ると近いものの、官能検査はぬちマースと沖縄の塩に近い結果となっている。つまり、官能検査結果と成分との間に全く相関が見られない。実際、値がすべて 1 を切っているという事実も、この官能検査結果の有意性を否定するものである。

以上をまとめると、人による塩の味の定量的評価は非常に困難であるという結果である。

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。この結果は、前回得られた結果 [6] と良い一致を示し、味覚センサーの長期使用安定性を支持するものである。

次に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ため、人の感覚と対応したテイストマップ構築を試みた。その目的のため、官能検査を行ったが、結果は有意なものとならず、系統的な変化も見られなかった。つまり、人の官能とセンサー出力との相関をとることができなかった。以上の結果は、人ではなかなか区別のつかない微妙な味について、味覚センサーを用いた塩の品質評価、管理システムの構築の可能性を示唆するものである。

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: 味覚を科学する, 角川書店 (2002).
- [6] 都甲 潔: ソルト・サイエンス研究財団13年助成研究報告集I 理工学・農学編 (2003) 117.
- [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, Takeshi Onodera
Graduate School of Information Science and Electrical Engineering, Kyushu University

Summary

Salt manufacture and sale began due to abolishment of salt monopoly, and then 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 MgSO₄, MgCl₂ 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 discriminate various kinds of foodstuffs and to quantify taste. In the study on The Salt Science Research Foundation in 2001, we examined saltiness of mixed solution of sodium chloride, which contains minerals, and salts on the market using the taste sensor, which is composed of membranes with 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.

We here studied the long-term stability of taste sensor in evaluation of taste of salt, and compared the sensor output with results of human sensory tests. As a result, we confirmed the high stability because almost the same results as the previous were obtained for the response patterns and taste map. However, we got no reliable result of human sensory tests; there was no definite difference between salts on the market. It means that we can evaluate and control the taste of salts using the taste sensor, because it is possible to detect a slight difference of taste, which is difficult for ordinary persons.