

食塩が焼成されることの味覚への影響

半谷 朗¹, 加藤 隆一²

¹あいち産業科学技術総合センター食品工業技術センター, ²株式会社味食研品質管理研究部

概要 食塩の製造には、主に海水を原料とした「海塩」が用いられる。液体スープや粉末シーズニングを購入する企業の中には、「固結しにくい」、「まろやか」、「味が異なる」、「味の立ち上がりが早い」などの理由から、海塩を高温で焼成して成分の一部又は全部を変化させた「焼成塩」を使用している。しかし、この味の差に関する科学的証拠は得られていない。

そこで、本研究では、原料海塩、原料海塩から製造した市販焼成塩、原料海塩から試作した焼成塩、市販されている複数の焼成塩について、シンクロトン光を用いた粉末 X 線回折、味覚センサーによる解析を行うことで味覚の要因解析を行った。粉末 X 線回折の結果、焼成により原料海塩に含まれる微量成分に変化が生じることが確認された。しかし、その変化は小さく、1つの回折ピークの変化に留まった。一方、原料海塩を工業的製法で焼成した焼成塩と、同一の原料海塩を工業的製法と同温度でマッフル焼成した焼成塩を比較した場合、両者の X 線結晶回折像が異なることが確認され、焼成工程は単なる加熱による影響だけではないことが示唆された。

塩化ナトリウムを対照物質とした、各試料水溶液の味覚センサー測定により、苦味雑味、旨味、塩味、渋味の 4 味覚の測定値が有効であると判定された。そこで、それらの味覚について主成分分析を行った。その結果、原料海塩のプロット座標に対して、焼成塩のプロット座標は移動し、焼成に伴い味の変化が生じていることが示唆された。また、原料海塩をマッフル炉で試験的に焼成した場合のプロット座標は、焼成塩のプロット座標とは異なる方向に移動し、工業的製法で焼成した焼成塩とマッフル焼成した焼成塩とは異なる味に変化していることが示唆された。

市販焼成塩の粉末 X 線回折像を解析した結果、解析像は製造企業ごとに異なり、同一な回折像を示す製品はなかった。また、味覚センサー測定においても主成分分析した結果、近似した座標にプロットされる焼成塩と離れた座標にプロットされる焼成塩に分けることができた。一方、味覚センサーでは近似した座標にプロットされる焼成塩でも、粉体 X 線回折では異なる回折像となっていた事例も確認され、回折像の相違と水溶液の呈味の相違は、直結する関係ではないことが示唆された。

1. 研究目的

食塩の製造には、主に海水を原料とした「海塩」が用いられる。液体スープや粉末シーズニングを購入する企業の中には、「固結しにくい」、「まろやか」、「味が異なる」、「味の立ち上がりが早い」などの理由から、海塩を高温で焼成して成分の一部を変化させた「焼成塩」を使用している。しかし、この味の差に関する科学的証拠は得られていない。

また、食塩の組成表示はイオン表記であるように、イオ

ン組成は判明しているが、微量成分を含めた塩の組成、結晶状態は十分には解明されていない。これまでの研究において、蛍光 X 線分析では多量に存在する塩化ナトリウムの影響で、他のナトリウム塩、及びマグネシウム塩、カルシウム塩の組成が同定できなかった。前回の助成研究⁽¹⁾では、微量成分を多く含む焼成副生物に対し、EDX マッピングを用いることで、塩化カリウム、硫酸カルシウムの粒子を確認することができたが、焼成塩においては焼成副生物よりも微量成分が少なく、塩の組成、結晶状態は十

分には解明できていない。

そこで、本研究では、市販の焼成塩、海塩、海塩から試作した焼成塩について、シンクロトン光を用いた粉末 X 線回折、味覚センサーによる解析、官能試験を行うことで焼成塩の組成と味覚の要因解析を行った。

2. 研究方法

2.1 試料

試料は、原料海塩 1 試料、原料海塩より製造した市販焼成塩 1 試料、原料海塩または炭酸塩を添加した原料海塩をマッフル炉により製造温度(知的財産事項のため非開示)で試験的に焼成したマッフル焼成塩 2 試料、原料海塩を市販焼成塩用の焼成装置により製造条件(知的財産事項のため非開示)を改変し焼成したテスト焼成塩 6 試料、製造企業の異なる市販焼成塩 3 試料、塩化ナトリウム(試薬特級)1 試料の計 14 試料を使用した。

2.2 粉末 X 線回折

粉末 X 線回折は(公財)科学技術交流財団あいちシンクロトン光センターの BL5S2 ビームラインを使用して行った。試料はメノー製自動乳鉢(ANM1000 型、日陶科学(株)製)により粉碎した後、リンデマンガラスキャピラリー(長さ 80 mm, 外径 0.30 mm, 壁厚 0.01 mm, (株)TOHO 製)に充填し試験に供した。回折像の検出器は四連装 PILATUS100K(株)リガク製)を使用し、露光時間 56 秒×3

ショットとし、回折ピークを解析した。市販焼成塩 4 試料については微量成分が酷似していると想定し、露光時間 300 秒×5 ショットして回折ピークを解析した。

2.3 味覚センサーによる解析

味覚センサーによる測定は日本ハム(株)中央研究所に委託して行った。測定方法は塩化ナトリウムを対照サンプルとし、試料を 200 倍の純水で溶解し、直後に味覚センサー(SA402B, (株)インテリジェントセンサーテクノロジー製)を用いて、酸味、苦味雑味、渋味刺激、旨味、塩味、苦味、渋味、旨味コクについて測定するよう指示をした。得られた測定値のうち、センサーの出力値から有効であると判定された味覚について主成分分析を行った。

2.4 官能試験

官能試験は、(Fig. 1)に示すテスト用紙を使用し、2 試料の粉末を提示して、味が弁別可能か、評価を行った。被験者は、焼成塩についての味覚訓練のない 15~19 名を対象とした。順序による推測を排除するため、粉末の提示は 1 枚の白色磁製皿上に並べて提示し、目印、記号等は記さなかった。また、試験直前にだけ口中をすすぎ、試験途中では、前試料の記憶が薄れ弁別能力が小さくなることを避けるために口すすぎは行わなかった。すすぎ水は市販ミネラルウォーター(硬度約 30)を使用した。官能試験は前試験の影響、食事の影響を低減するため、1 日 1 回を限度に、午前 10 時から正午の間に実施した。

提示された2試料の味が同一か異なるかについて、横線の位置に○を記入してください。

2つの試料の味は同一である。

2つの試料の味はおそらく同一であると思う。

2つの試料の味はおそらく異なると思う。

2つの試料の味は異なる。

Fig. 1. Sensory test paper of two salt differentiations

3. 研究結果

3.1 粉末 X 線回折による微量成分の解析

粉末 X 線回折により、塩化ナトリウム以外の微量成分を含む回折像が得られた。市販焼成塩 1 試料と、その原料海塩の粉末 X 線回折像の解析グラフを (Fig. 2) に示す。焼成塩と原料海塩では、粉末 X 線回折が異なっており、組成が変化していた。

同じ原料海塩を由来とする焼成塩とマッフル焼成塩 2 試料の粉末 X 線回折像の解析グラフを (Fig. 3) に示す。焼成塩とマッフル焼成塩では、異なる粉末 X 線回折結果となり、原料海塩を実験室で焼成したのみでは、工業的製法を再現できないことが判明した。工業的製法では、原料海塩に添加される苦汁に含まれる硫酸カルシウムを炭酸カルシウムにするために、炭酸塩を添加する場合があります。マッフル焼成においても同様に炭酸塩の添加を試験した。その結果、炭酸塩を添加しない場合にわずかに検出され

ていた回折ピーク ($2\theta=23^\circ$, $2\theta=46^\circ$) が消失した。しかし、工業的製法の焼成塩と同一の粉末 X 線回折結果とはならなかった。

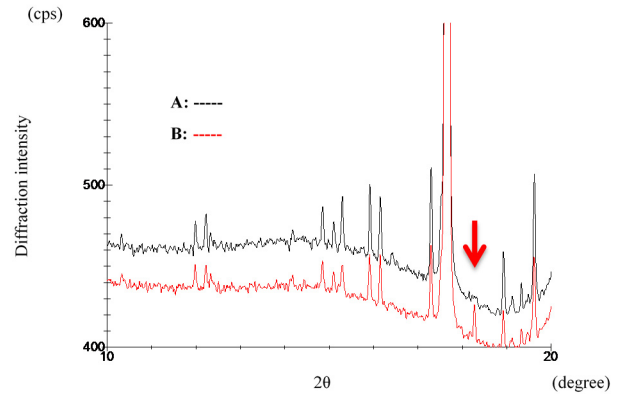


Fig. 2. Powder X - ray diffraction of sea salt and baked salt. A: Sea salt, B: Baked salt, Arrow: Difference

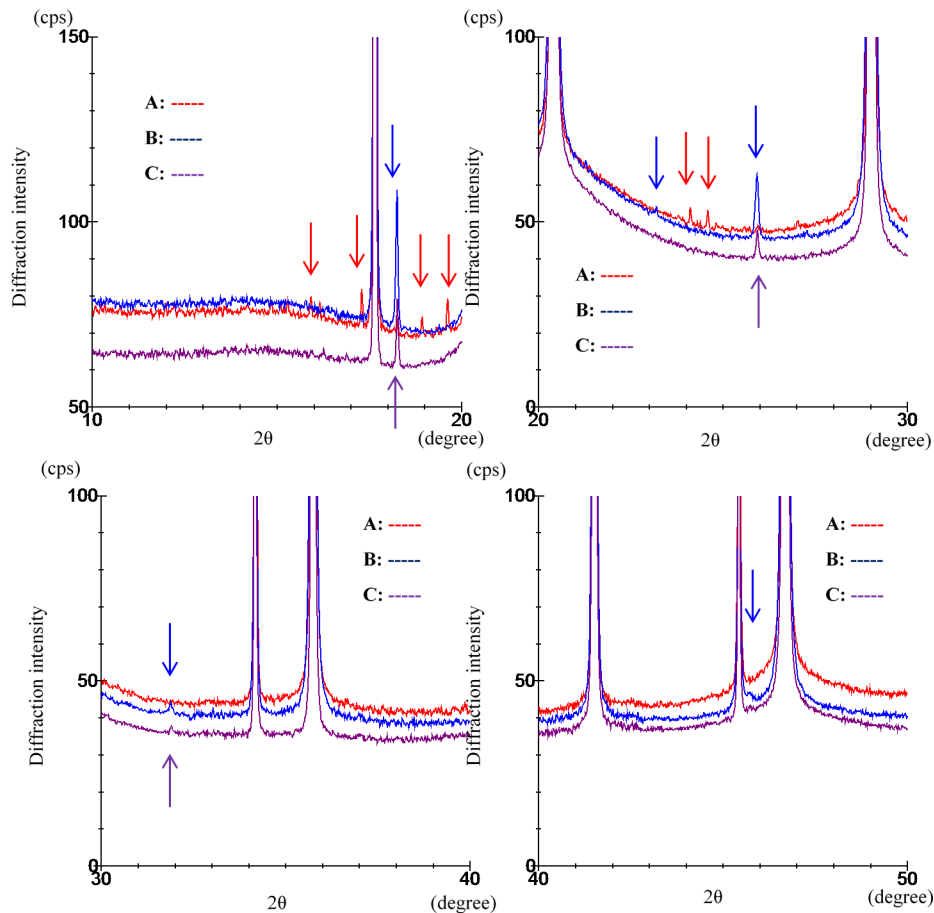


Fig. 3. Powder X - ray diffraction of baked salt and muffle furnace baked salt. A: Baked salt, B: Muffle furnace baked salt, C: Muffle furnace baked salt (+carbonate), Arrow: Difference

同じ原料海塩を由来とする焼成塩と製造条件を改変し焼成したテスト焼成塩 1 試料の粉末 X 線回折像の解析グラフを (Fig. 4) に示す。テスト焼成塩はそれぞれ条件を変えて 6 試料作製したが、その回折像は、市販焼成塩と同一の回折像を示した試料と、(Fig. 4) に示したテスト焼成塩と同一の回折像を示した試料のどちらかとなった(データ省略)。

市販の焼成塩 4 試料の粉末 X 線回折像の解析グラフを (Fig. 5) に示す。回折強度が (Fig. 4) までと異なるのは露光時間を延長したためである。市販の焼成塩の回折像は各社互いに異なり、同一な回折像はなかった。また、海塩に焼成塩にのみ共通するピークといった、焼成塩の判別に適する回折ピークは発見されなかった。

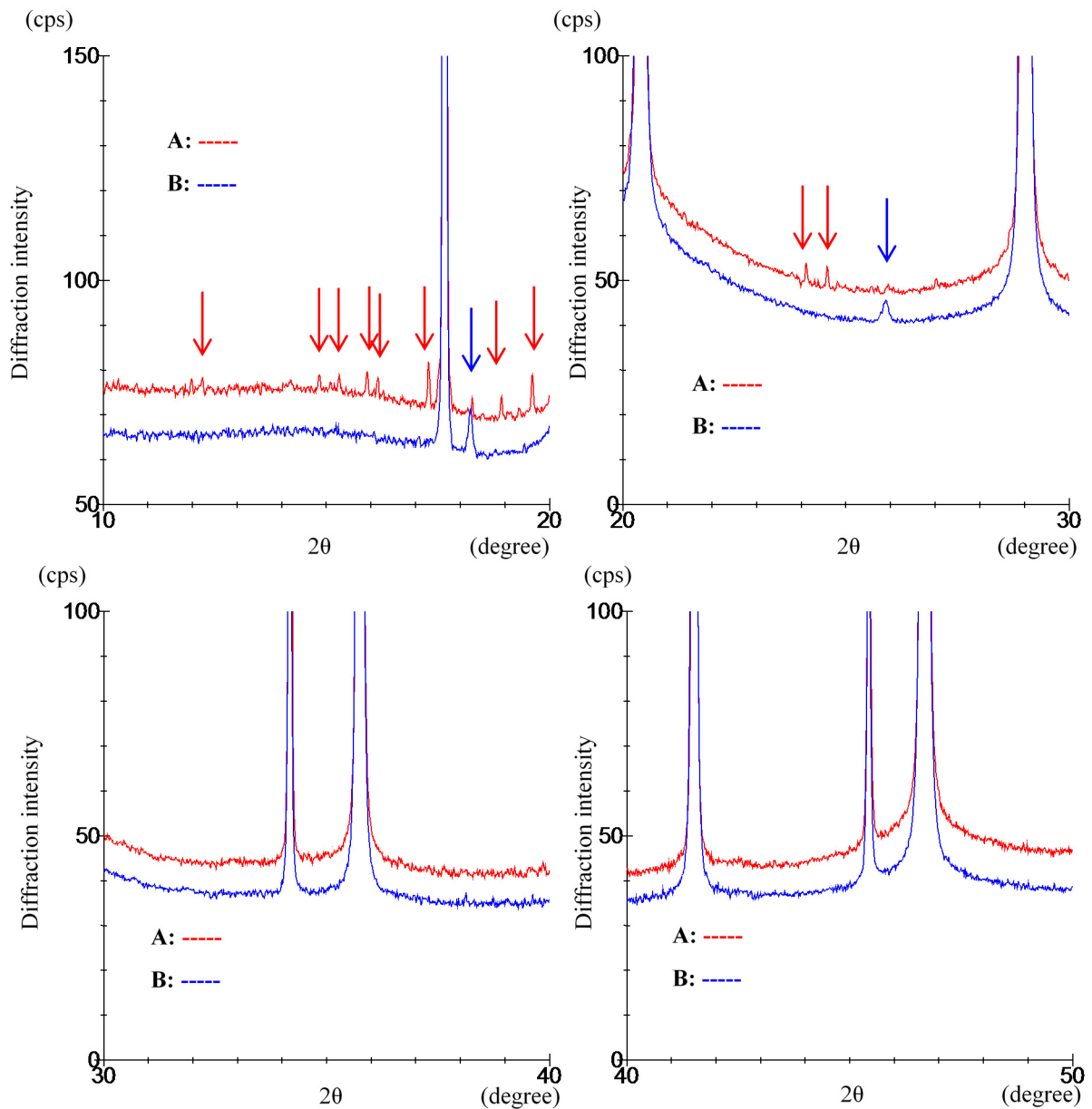


Fig. 4. Powder X - ray diffraction of baked salt before and after improvement test. A: Before improvement test, B: After improvement test, Arrow: Difference

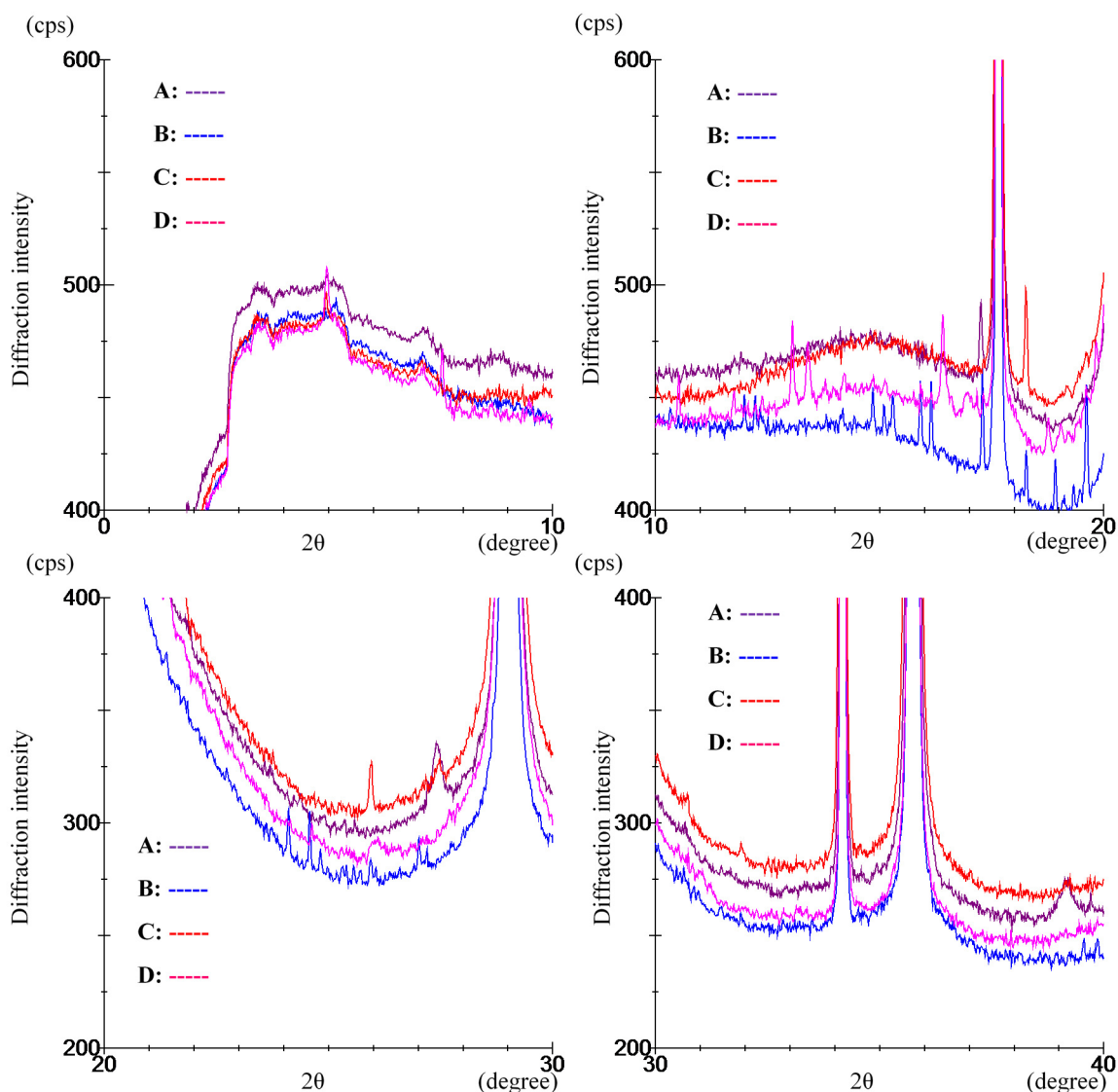


Fig. 5. Powder X - ray diffraction of commercially available baked salts. A~D: Commercially brands

3. 2 味覚センサーによる解析

味覚センサーの測定による結果、苦味雑味、旨味、塩味、渋味の4味覚が有効であると判定された。原料海塩とその市販焼成塩、マッフル焼成塩2試料、(Fig. 4)で回折像を示したテスト焼成塩1試料の計5試料の主成分分析結果を(Fig. 6)に示す。無添加のマッフル焼成塩とテスト焼成塩が近似した位置にプロットされ、他の試料は分散した位置にプロットされた。

市販焼成塩4試料の主成分分析結果を(Fig. 7)に示す。2社の焼成塩が近似した位置にプロットされ、他の2社の焼成塩は分散した位置にプロットされた。

3. 3 官能試験

味覚センサーによる解析(Fig. 6)で示した原料海塩、焼成塩、マッフル焼成塩2種類、テスト焼成塩を用い、一方を焼成塩、他方を別の塩とした2試料を提示する弁別試験を行った(Fig. 8a-d)。また、味覚センサーによる解析で近似した、炭酸塩を加えないマッフル焼成塩とテスト焼成塩間の弁別試験を行った(Fig. 8e)。

焼成塩と原料海塩の弁別試験(Fig. 8a)は、被験者には焼成塩の塩味について学習効果が加わっていない結果を示す。焼成塩とマッフル焼成塩の弁別試験(Fig. 8b)以降は、弁別に対して学習効果がFig. 8bより順次Fig. 8eまで試行回数分加味された結果を示す。

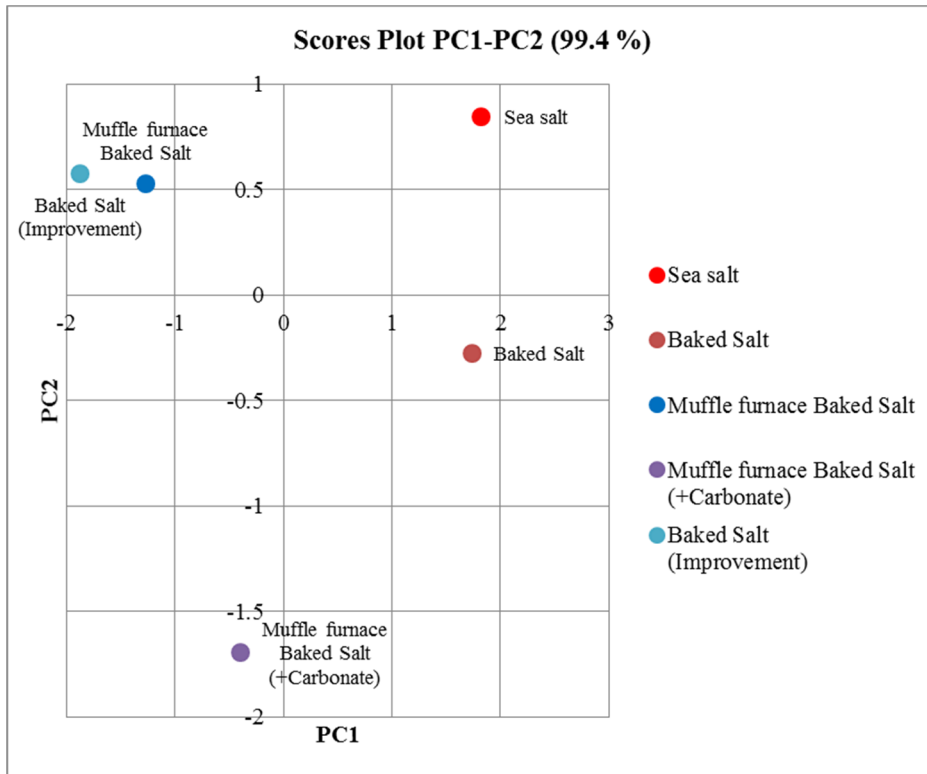


Fig. 6. Principal component analysis of the taste between sea salt and baked salts

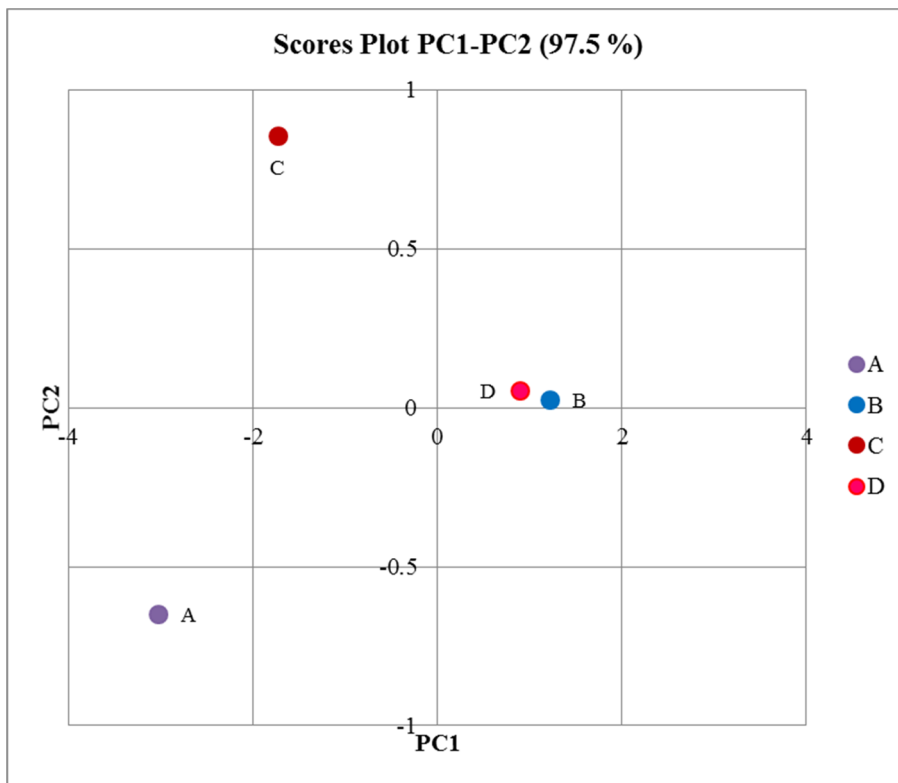


Fig. 7. Principal component analysis of the taste between commercially available baked salts. A~D: Commercially brands correspond respectively to A~D of the Fig. 5

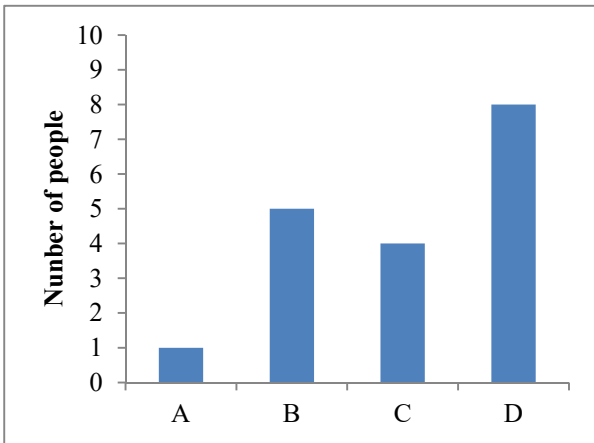


Fig. 8a. Sensory test of taste difference between baked salt and sea salt. A: Same taste, B: Perhaps same taste, C: Perhaps different taste, D: Different taste (N=18)

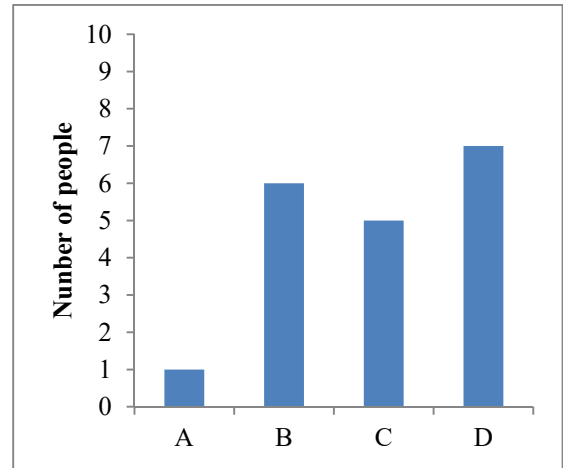


Fig. 8b. Sensory test of taste difference between baked salt and muffle furnace baked salt. A: Same taste, B: Perhaps same taste, C: Perhaps different taste, D: Different taste (N=19)

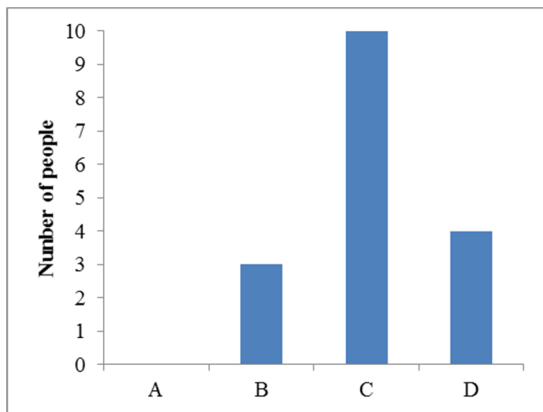


Fig. 8c. Sensory test of taste difference between baked salt and muffle furnace baked salt (+Carbonate). A: Same taste, B: Perhaps same taste, C: Perhaps different taste, D: Different taste (N=17)

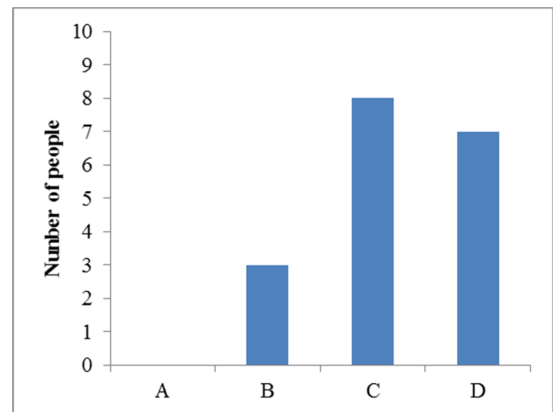


Fig. 8d. Sensory test of taste difference between baked salt and baked salt (Improvement). A: Same taste, B: Perhaps same taste, C: Perhaps different taste, D: Different taste (N=18)

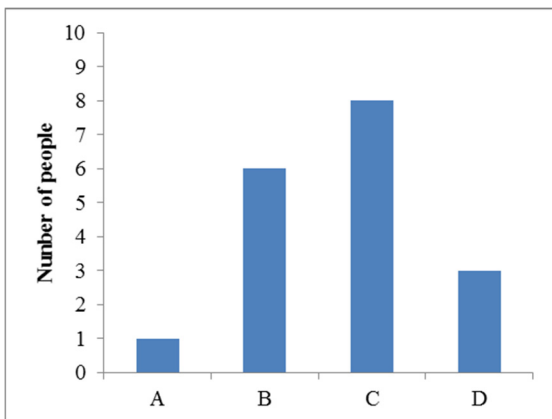


Fig. 8e. Sensory test of taste difference between muffle furnace baked salt and baked salt (Improvement). A: Same taste, B: Perhaps same taste, C: Perhaps different taste, D: Different

4. 考 察

4.1 焼成により生じた微量成分の変化及び味覚センサー応答の変化

今回の研究において、焼成により原料海塩に含まれる微量成分に変化が生じることが、X線結晶回析により確認された。しかし、その変化は小さく、1つの回折ピークの変化に留まった。一方で、味覚センサーによる応答も変化が確認され、食塩が焼成される際のわずかな化学変化で味覚への影響があることが示唆された。

さらに、原料海塩を工業的製法で焼成した焼成塩と、同一の原料海塩を工業的製法と同温度でマッフル焼成した焼成塩を比較した場合、両者のX線結晶回析像及び味覚センサーによる応答が異なることも確認され、焼成工程は単なる加熱による影響だけではないことが示唆された。また、工業的製法のみに着目すると、同一原料海塩、同一機械装置を用いても製造条件を変化させることで、微量成分も味覚センサー応答も変化することが確認された。テスト焼成塩はそれぞれ条件を変えて6試料作製したが、その回折像は、結果に記載したように2パターンのどちらかとなった。それぞれのパターンのみで共通する焼成温度、焼成時間、気相の違い、物理的接触頻度の違いはなく、要因について検討を続けている。

微量成分の化学組成について現在同定を行っているが、2016年3月末時点の粉体X線回折像のデータベースは、回折像から該当する塩組成を探し出すものではなく、塩組成を指定して過去の回折データを抽出し、回折像と一致するか比較する方式である。そのため、得られたすべての回折像に対してデータベース検索を行ったが、塩化ナトリウム以外の、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムの塩化物、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩の純粋結晶の回折像と完全に一致する検索結果が現在は得られていない。この原因としては、複塩を構成している可能性、結晶の水和数がデータベースに記載されている物質と異なり、結晶構造が異なる可能性などが挙げられる。特に前回の助成研究⁽¹⁾では、カリウム、マグネシウム、酸素、塩素が同一の粒子に検出されるなど、複塩を構成している可能性は極めて高い。にがり乾燥物では $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ が⁽²⁾、また海水蒸発物では $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ が⁽³⁾検出されており、可能性のある複塩について順次、比較検証を続けている。

味覚センサーでは、苦味雑味、旨味、塩味、渋味の4味覚が有効であると判定されたが、このうち旨味については、少なくとも焼成塩では有機物が分解する温度以上で焼成され、アミノ酸、核酸などの旨味を呈する有機物が含まれている可能性はほぼない。そのため、旨味の検出は、旨味センサーに結合する何らかの酸性物質の存在であると推測する。また、官能試験による結果であるが、カルシウム塩はある濃度でやや強く旨味を感じるという報告⁽⁴⁾があり、カルシウム塩の影響も一つの可能性として挙げられる。

今回測定に用いた味覚センサーで検出される苦味の種類には、「苦味雑味」と「一般苦味」の2種類があり、「苦味雑味」は口の中に入れた瞬間に感じる、いわゆる先味の苦味を意味し、「一般苦味」はコーヒーやビール等、飲み込み後にも口の中に残る、いわゆる後味の苦味を意味する。今回の分析で有効数値であるとされた苦味雑味は、塩化カリウムの味覚として古くから知られているほか、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウムなどの塩類で感じるという報告がある⁽⁴⁾。海塩に添加される苦汁の塩化マグネシウムは焼成により $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ を経て不溶性の水酸化マグネシウムに変化するとされている⁽⁵⁾。味覚センサーは水溶性でなければ応答できないため、焼成でミネラル塩が不溶化すると味のバランスが変化することは容易に想像できる。その一方で、本研究の焼成塩の回折像では水酸化マグネシウム純粋結晶の回折像と完全に一致する結果は得られておらず、本研究の焼成塩では純粋な水酸化マグネシウムとしては存在せず、 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ などと混在していると推測される。

塩味は塩化ナトリウムをはじめとして、塩化カリウム等の味覚である。塩味は原料塩、焼成塩とも味覚の大半を占めるのが自明であり、塩化ナトリウムを対照サンプルとした今回の試験では、有効な味覚とならないと想定したが、異なる結果となった。苦汁には塩化カリウムが含まれているため、苦味雑味同様、塩味にも影響を及ぼしたと考えられる。

渋味は西岡ら⁽⁶⁾によってカルシウム塩やマグネシウム塩で感じるとの報告がある。一方、カルシウム塩やマグネシウム塩は、炭酸塩を添加して焼成した場合には、不溶性の炭酸カルシウムや炭酸マグネシウムが生成すると報告がある⁽⁷⁾。本研究でも、マッフル焼成塩と炭酸塩添加マッ

フル焼成塩では、味覚センサーのプロット位置も大きく変化しており、影響があったと推測される。生成物のうち、炭酸カルシウムは825°Cまで加熱しなければ分解しないため、残存していると推測される。一方、炭酸マグネシウムは350°Cで熱分解を起こし、酸化マグネシウムとなるため、焼成条件によって炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、もしくはそれらの混合物となっていると推測されるが、いずれも不溶性であり、味覚センサーの応答では苦味が無味に変化した結果、プロット位置が変化したと推測される。

官能試験による味の弁別では、味覚センサーのプロット位置が離れている場合には味が異なるとした被験者の割合が多くなり、プロット位置が近いと割合が少なくなった(Fig. 8)。被験者数が少なく、統計的有意差とはならなかったため、反復試行し統計的な検証を行っている。今回の試験では、不溶性成分の味覚への影響を検証することを目的とし、試料粉末は水溶液にせず、そのまま被験者に提供した。また、微量成分粒子が塩化ナトリウム粒子よりもはるかに微小なことが判明しており¹⁾、篩別が粒子比に影響を及ぼすと考えられたため、篩別は行わずに被験者に提供した。提供に際しては味を比較するように被験者に注意喚起を行ったが、試料粉末の粒度、粒子の凝集性の違いなどの差異が、被験者の弁別判断に影響している可能性は否定できない。現在、水溶液による弁別試験のほか、塩化ナトリウム粒子も含めた試料全体を微粉碎して得られた粉末による弁別試験を反復試行し、統計的な検証を行っている。

4. 2 市販焼成塩の微量成分及び味覚センサー応答の差異

市販焼成塩の粉体 X 線回折像が製造企業で異なり、同一の組成でないことは、これまでに報告されていない。同一原料海塩、同一機械装置を用いても、製造条件を変化させることで粉体 X 線回折像が変化することが判明したため、いわば当然の結果となったが、市販焼成塩の場合には、原料海塩が異なること、焼成温度が異なること、機械装置、焼成方法が異なることなどの複数要因が挙げられ、それが(Fig. 5)に示した粉体 X 線回折像の多くの差異となっていると考えられる。また、(Fig. 5)における A 社の $2\theta=27.4^\circ$ や $2\theta=39.2^\circ$ の回折ピークはバンド幅が広く、これは非晶質物質である可能性がある。非晶質物質の回折データは極めて少ないが、データとの比較検証を行っ

ている。

味覚センサーによる分析ではほぼ近似した B 社と D 社の焼成塩は、粉体 X 線回折では異なる回折像を示しており、粉体 X 線回折像のパターンだけで味覚を推定することは難しいと示唆された。味覚センサーでは検知しないであろうと想定される、水酸化マグネシウムなどの不溶性塩の存在の有無によって、粉体 X 線回折では異なる回折像になることは想像に難くない。現在、これら不溶性成分も含めたヒトにおける味覚を評価するために、市販焼成塩の官能審査も水溶液による弁別試験のほか、試料全体を微粉碎した粉末による弁別試験を反復試行し、統計的な検証を行っている。

5. 今後の課題

市販焼成塩の粉体 X 線回折像が製造企業で異なり、同一の組成でないことが明らかとなった。この違いは、市販焼成塩の「指紋」となる可能性を持つことを意味する。同一企業の異なる原料ロットの焼成塩において、一度吸湿し再度乾燥したような焼成塩において、また、粉末シーリングのようにアミノ酸、核酸、糖などが含まれる試料において、この「指紋」が明確に検出できるのかは今後の課題である。

また、焼成塩であれば必ず含まれるといった、焼成塩の判別物質も見出すことも副次的目標としていたが、これも300秒間×5ショットの露光では共通の組成物が検出できていない。露光時間の延長で更に微量な塩が共通して検出されるのか、検討が必要である。

官能試験での被験者からの感想として、「味の立ち上がりが早い」、「味の継続時間が異なる」など、時間依存の味覚傾向が多く挙げられた。また、同じ試料でも被験者により、強い塩味と表現する被験者と刺激味と表現する被験者が存在するなど、味覚用語にバラつきが見られた。時間軸を持つ味覚評価方法には Temporal Dominance of Sensations (TDS) 評価⁸⁾があるが、機器と使用味覚用語の統一化作業が必要であるため、今後の課題である。

6. 文献

- 1) 半谷朗, 福井成之: (公財)ソルト・サイエンス研究財団 平成24年度助成研究報告集, 107 (2014)
- 2) 新野靖, 西村ひとみ, 有田正俊: 海水誌, 46, 3 (1992)

- 3) 原田武夫:日塩誌, **13**, 238 (1959)
- 4) Lawless, H.T., Rapacki, F., Horne, J. and Hayes, A.:
Chem. Senses, **14**, 319–325 (2003)
- 5) 新野靖, 西村ひとみ, 有田正俊:海水誌, **47**, 2 (1993)
- 6) 西岡不二男, 石内幸典, 松岡和文:(公財)ソルト・サイ
エンス研究財団 平成 14 年度助成研究報告集, 267
(2004)
- 7) 小川恒彦, 新田健三:日塩誌, **13**, 1 (1959)
- 8) Pineau, N., Cordelle, S., & Schlich, P.: *In 5th Pangborn
symposium*, 121 (2003)

Analysis of the Taste Difference between Baked Salt and Non-Baked Salt

Akira Hanya¹ and Ryuichi Kato²

¹ Aichi Center for Industry and Science Technology, ² AJISHOKUKEN CO., LTD.

Summary

Baked salt is made by baking the sea salt. Some of the food manufacturing companies specify the baked salt than sea salt on the grounds that the taste is different. But, scientific evidence of those taste difference is not clear. So, we analyzed the chemical difference between sea salt, industrial baked salts, and salts baked in muffle furnace by powder X - ray diffraction, and we analyzed the taste difference of those aqueous solution by taste sensor.

In the analysis of powder X - ray diffraction, one diffraction peak exposed between baked salt and sea salt as a raw material of baked salt. In the principal component analysis of the taste, sea salt and baked salt were plotted in different positions. We therefore concluded that sea salt was changed its chemical composition and its taste in the salt baking process.

We baked the sea salt under the industrial-baking process temperature in muffle furnace, and we analyzed those baked salts by powder X - ray diffraction and taste sensor. Baked salts in muffle furnace were different diffraction peaks to sea salt and industrial baked salt. In the principal component analysis of the taste, the baked salts in muffle furnace were plotted in different positions of sea salt and industrial baked salt. Therefore, we concluded that chemical composition and taste of the industrial baking salt were made in industrial salt baking process specifically, not only temperature condition.

In the analysis of powder X - ray diffraction, 4 industrial baked salts exposed different diffraction images each other. In the principal component analysis of the taste, 2 industrial baked salts were plotted in different positions, but, other 2 industrial baked salts were plotted in nearly positions. So, we concluded that difference of diffraction images and difference of the taste of aqueous solution is not a relationship of direct connection.