

# 博士學位論文

脂質高分子膜型味覚センサの汎用化に関する研究

八尋美希

# 博士学位論文

脂質高分子膜型味覚センサの汎用化に関する研究

令和5年12月22日

八尋美希

## 目次

|                                |    |
|--------------------------------|----|
| 第1章 序論 .....                   | 1  |
| 1.1 はじめに .....                 | 1  |
| 1.2 五感とセンサ .....               | 3  |
| 1.3 狭義の味と広義の味 .....            | 7  |
| 1.4 膜電位型イオンセンサ .....           | 10 |
| 1.5 人の味受容の仕組み .....            | 13 |
| 1.6 脂質高分子膜型味覚センサ .....         | 15 |
| 1.7 食べ物の温度と味の評価 .....          | 19 |
| 1.8 味覚センサの課題と解決策 .....         | 22 |
| 1.9 研究の目的と本論文の構成 .....         | 23 |
| 第2章 味覚センサの仕組みと基本味の応答特性 .....   | 27 |
| 2.1 人工脂質高分子膜 .....             | 27 |
| 2.2 味覚センサの構造 .....             | 29 |
| 2.3 基本味の応答 .....               | 31 |
| 2.4 まとめ .....                  | 34 |
| 第3章 基本味の温度依存性の再現 .....         | 36 |
| 3.1 電極内部の温度測定と電位 .....         | 37 |
| 3.2 電極内部の温度変化 .....            | 39 |
| 3.2.1 電極内液のセンサプローブの深さと温度 ..... | 39 |
| 3.2.2 電極に伝わる熱の影響 .....         | 43 |
| 3.3 測定装置と測定手順 .....            | 46 |
| 3.3.1 測定装置 .....               | 46 |

## 目 次

|       |                         |    |
|-------|-------------------------|----|
| 3.3.2 | 測定手順.....               | 47 |
| 3.3.3 | 測定に使用した味物質と濃度.....      | 49 |
| 3.4   | 基本味の温度依存性の再現.....       | 49 |
| 3.4.1 | 基本味の濃度依存性と味覚センサの応答..... | 49 |
| 3.4.2 | 基本味の官能評価.....           | 55 |
| 3.4.3 | 味覚センサ応答と官能評価との関係.....   | 60 |
| 3.4.4 | 味覚センサの温度補償と評価の一致.....   | 62 |
| 3.5   | まとめ.....                | 63 |
| 第4章   | 牛乳の味の定量評価.....          | 65 |
| 4.1   | 牛乳の成分と味.....            | 65 |
| 4.2   | プリコンディション測定法.....       | 66 |
| 4.3   | 測定方法.....               | 68 |
| 4.3.1 | サンプル.....               | 68 |
| 4.3.2 | 実験方法.....               | 68 |
| 4.4   | 官能評価.....               | 71 |
| 4.4.1 | サンプル.....               | 71 |
| 4.4.2 | パネル.....                | 71 |
| 4.4.3 | 市販牛乳の官能評価.....          | 72 |
| 4.5   | 結果と考察.....              | 74 |
| 4.5.1 | プリコンディション期間の検討.....     | 74 |
| 4.5.2 | 電極の保存期間による応答電位の違い.....  | 76 |
| 4.5.3 | 市販牛乳の応答電位の校正.....       | 78 |
| 4.5.4 | 官能評価と味覚センサとの対応.....     | 81 |

## 目 次

|       |                           |     |
|-------|---------------------------|-----|
| 4.6   | まとめ.....                  | 85  |
| 第5章   | コメの識別と定量評価.....           | 87  |
| 5.1   | コメの種類と成分.....             | 88  |
| 5.2   | 米粥の味覚センサ測定.....           | 90  |
| 5.2.1 | 測定装置.....                 | 90  |
| 5.2.2 | サンプル.....                 | 90  |
| 5.2.3 | サンプル調整方法.....             | 91  |
| 5.2.4 | 測定方法.....                 | 92  |
| 5.2.5 | 官能評価.....                 | 93  |
| 5.3   | 結果と考察.....                | 94  |
| 5.3.1 | 基準溶液の濃度調整と味覚センサの応答特性..... | 94  |
| 5.3.2 | マルチチャネル味覚センサによるコメの識別..... | 97  |
| 5.3.3 | “保存米”による応答電位の変化.....      | 99  |
| 5.3.4 | 主成分分析結果.....              | 99  |
| 5.3.5 | 米飯の官能評価結果.....            | 101 |
| 5.4   | まとめ.....                  | 104 |
| 第6章   | コメ抽出液の味の定量評価.....         | 107 |
| 6.1   | 味覚センサのコメ抽出液測定への試み.....    | 107 |
| 6.2   | 測定方法.....                 | 108 |
| 6.2.1 | サンプル.....                 | 108 |
| 6.2.2 | 測定手順.....                 | 109 |
| 6.3   | コメ抽出液中の陽イオン、陰イオンの測定.....  | 111 |
| 6.4   | 官能評価.....                 | 111 |

## 目 次

|   |     |
|---|-----|
| 6.5 結果と考察.....  | 113 |
| 6.5.1 コメ抽出液に対する味覚センサの応答特性.....                            | 113 |
| 6.5.2 コメ抽出液中の無機イオンの推量.....                                | 114 |
| 6.5.3 コメ抽出液と $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ による味覚センサの応答比較..... | 116 |
| 6.5.4 味覚センサと官能評価の比較.....                                  | 119 |
| 6.6 まとめ.....  | 122 |
| 第7章 総括.....   | 123 |
| (1) 味覚の温度依存性の再現.....                                      | 123 |
| (2) 油脂および固形物の味覚センサ測定.....                                 | 123 |
| (3) 基本味での評価が困難な食品の味の定量評価法.....                            | 124 |
| 謝辞.....   | 127 |
| 参考文献.....   | 128 |

## 第1章 序論

### 1.1 はじめに

国民健康・栄養調査によると朝食を欠かさず食べている割合は若年層になるほど低く、献立についてもバランスのとれた内容を摂取できているのは高齢になるほど多くなっている[1]。特に大学生の場合は、食事の時間よりも他のことに時間を費やすことが多く、毎日の食事が私たちの身体を作り、健康を維持しているという意識が低いと感じる。コロナ禍の背景から家庭で食事をする機会が増えることで、料理をすることを面倒、大変と感じる人も多くないであろう[2]。実際のところ料理に手間や時間をかけないようにするために市販の加工食品や調味料に頼る、または料理サイトを参考にしながら作る人たちが増えている。このように様変わりした食の現状に対し、健全な食生活を取り戻すために平成17年（2005年）に食育基本法が施行された[3]。その取り組みも家庭や学校、保育所等、地域そして食育推進運動と国民運動も行われるようになってきたように食べることについて見直されてきている。

食べることは生きるために必要であり、私たちはそれを食べやすく消化吸収しやすいように unnecessary 箇所を取り除く等、調理をする。おいしい食べ物は良い記憶ともなり、積み重ねられることで味を学習していく。一方、食べ物の文化を知り、次の世代へ受け継ぐことは、今後の食についての方向性を決めることにもなる。受け継がれる食事にはいくつかの理由があるが、おいしいこともその一つである。そこで食べ物のおいしさとは何かを考える。

食品には大きく三つの機能があると言われている。第一の機能は栄養の機能、第二の機能は嗜好つまりおいしさの機能、第三の機能は生体調節の機能がある。第二の機能であるおいしさは栄養を摂取するだけではなく、食べることへの楽しみを与えてくれる大切なものである。図1.1においしさの構造を示す[4]。さらにおいしさは健康や心理面、その場の雰囲気にも左右されることがあり、基本味をはじめとするその周辺要素も捕らえた複雑な形となっている[5][6]。味覚センサでは「基本味」の評価には一定程度成功しているものの、その周辺の広義の味の「味」、「風味」に課題がある。

センサは人の感覚を人工的に再現可能であり、人の曖昧な感覚を客観的に評価するためにすでに利用されている。また、食品業界では様々な商品を開発するために客観的な評価が必要とされている。センサには大きく分けて化学センサと物理センサがある。化学セン

サは選択性のあるものであるから、その物質にあわせて検出しなければならず、非現実的な手段である。これからは人が実際に感じている味そのものを認識し、定量化するセンサが求められている。

現在開発されている味覚センサは、脂質高分子膜からなる味受容膜を人工的に作成し、味受容機構を模倣したものである。それは脂質膜を食品に合わせて複数個用いたマルチチャンネル型であり、測定に大きな成果を得ている。複数個の脂質膜はその脂質の種類や量を変えることで脂質膜をトランスデューサー（外界信号を需要して電気量などに変換する機器）として使用し、多くの味を電気信号に変換するものである。

人の味受容機構を模倣した脂質高分子膜型味覚センサはすでに基本味を識別することができている。それは狭義の味を測定対象としているが、私たちは基本味以外の広義の味も含めておいしさとして評価している。本論文においては広義の味を含めた味そのものを測定することで、基本味では表すことのできない味を客観的に再現することを試みる。

これまでの味覚センサの測定では、個々の食品の客観的な評価は行ってきた。しかも、人の感覚よりも優れている。しかし、被測定対象物からみると、人が実際に飲食している状態とは異なるものもある。つまり、“おいしい”というそのものの味を測定していないのではないかと考えられる。食事や食品を提供する側としては、一番おいしいという条件の時に味わってほしいと食する側に期待する。

したがって食べ物の本来の味を認識し、5つの基本味では説明し難い味や似通っている味を定量化できる手法を探るべく、本研究はこの脂質高分子膜型味覚センサを用い、温度が味に及ぼす影響と食品の味の温度依存性および油脂や固形物など、これまでに対象ではなかった食品の測定、および基本味では表現が難しいとされる食品について牛乳やコメを事例とし、味覚センサの適用範囲の拡大について検討した。この研究の成果により、食べ物の本来のおいしさを味わうためにはどのようなタイミングで食卓に食べ物を提供すれば良いのかが分かり、食する側にとっても高い満足度を得ることができると予想される。そして食事が楽しくなる、楽しみとなる気持ちを高めることへ繋がっていく。また、これまで定量化できなかった温度と味の関係や基本味以外の味についても、脂質高分子膜型味覚センサを利用することでこれまでに表現したことの無い味の指標の作成が可能となる。一方で味覚センサの測定データは食品の保存や管理への幅広い利用も考えられる。食べ物の好みや流行は変化するが、味覚センサの利用は食の歴史や文化の継承、そしてこれからの現代社会で私たちが抱える食生活への問題を解決する一助となると期待できる。



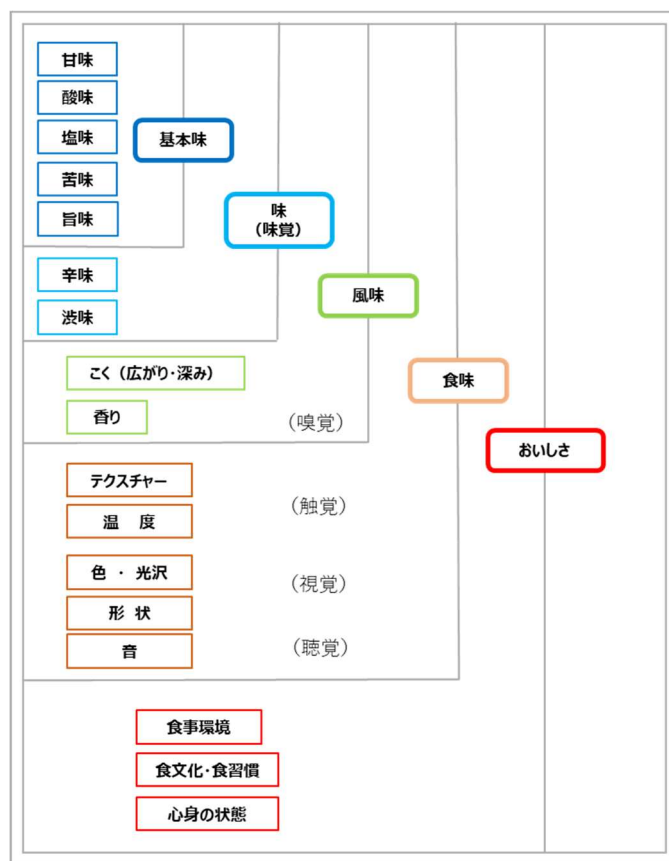


Fig.1.1 Factors of deliciousness[4]

## 1.2 五感とセンサ

食事の役割の一つに嗜好があることはすでに述べた。食べ物のおいしさを客観的に評価できるようにするためには、食べ物のおいしさを構成する要素を知る必要がある。人は「おいしい」と言ったとき、食習慣や食文化を判断基準の一要因とし、視覚、聴覚、触覚、嗅覚、味覚等、五感を総動員しながらおいしさを判断している。

私たちは古くからこの五感の変わりとなるセンサを作ることを試みてきた。センサとは人の五感を人工的に再現、もしくは、それを超える能力を持った簡便な装置のことをいう[7]。近年は外界情報を感知するだけでなく、情報処理機能を一体化し、それを認識する装置すなわちインテリジェントセンサが増えている。人のもつ主観的かつあいまいな感覚を定量化することを目指すものである。

五感の代わりとなるセンサについては、図 1.2 に示すように物理センサと化学センサに

大きく分けることができる。視覚、聴覚、触覚に対応する物理センサは早くからその開発が進み、実用化されてきた。物理センサは光や音、圧力を測定するもので、単一の物理量を受容して電気量に変換し、主に半導体が用いられている。視覚ではたとえば CCD（電荷結合素子）ビデオカメラが、聴覚はマイクロフォン、触覚は温度計や圧力計が普及している。物理センサは比較的容易に実現されている [7][8]。

一方、化学センサは多くの化学物質の種類や濃度を検知するのに有効である。しかしながら、この何百種類もの化学物質にどのように対応するのかが問題であるため、未発達であった。その中でも匂いセンサや味覚センサは人の感覚と対応した表現を出力することが可能であり、バイオセンサと呼ばれるようになってきた。

それぞれの目的を持ったセンサについては高選択性・高感度であっても、食べ物のおいしさは複雑であり、目的のセンサを数多く準備してもおいしさを表現することは容易ではない。それは食べ物が物理的な要素と化学的な要素のどちらも含んでいるからである。さらに食品の味に含まれている栄養成分はその種類や割合も異なり、物質名を述べるだけでも相当数存在する。含まれている物質に応答するセンサを集めて味を測定するシステムを構築するよりも人は味を舌で感じているのであるから、舌を模倣することを考える方がセンサとしての役割も果たすことができる。したがって、今後のセンサは総合的な情報を含

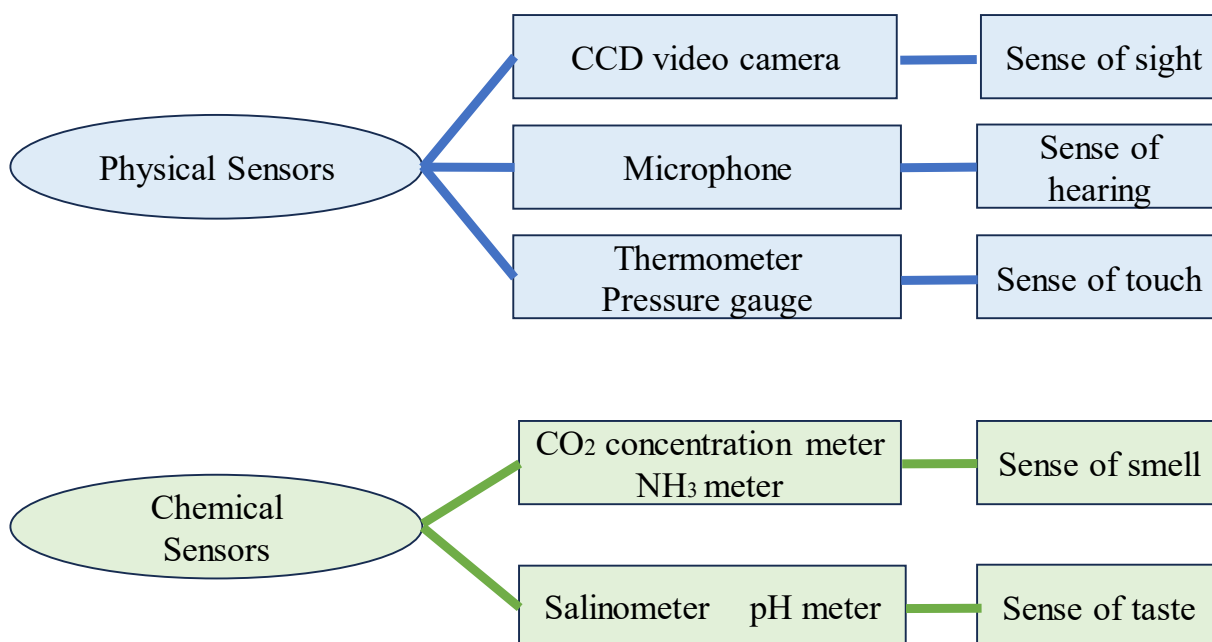


Fig.1.2 Types of sensors and five senses

んだものが必要になり、人が感じているのと同じように再現できるセンサを開発することである。そのためにもおいしさの構成要素となるデータを解析し、情報処理能力が付加されたセンサが必要になるということである。

センサと人の感覚の関係について、光センサの例を以下に述べる。図 1.3 に示すように光は波長に対するパワースペクトルで定められている[9]。一方、図 1.4 は光の三原色であり、「赤」「緑」「青」の3つの色ですべての色を合成できるとされている[10]。これは人の視覚が、赤、青、緑を感じる3種類の受容器細胞から構成されていることに由来する。即ち、光センサは本来のパワースペクトル情報を3つの情報に圧縮することで、物理的な色を再現するのではなく人間の視覚を再現している。これと同様に、食品に含まれる様々な化学物質から5つの基本味に情報を圧縮するのが、味覚センサの役割と言える。

食べ物や料理の味は様々であるが5つの基本味に分解することができれば、再度基本味に相当する物質の割合を変えて合成し、味を再現することが可能になると考えられる。実際に光センサやカラーセンサなどのイメージセンサは光を電気信号に変換することでデジタルデータとして色を再現することが可能である。味についても同じように5基本味に相当するセンサの部分構築することで、味を再現することができるようになると考えられる。

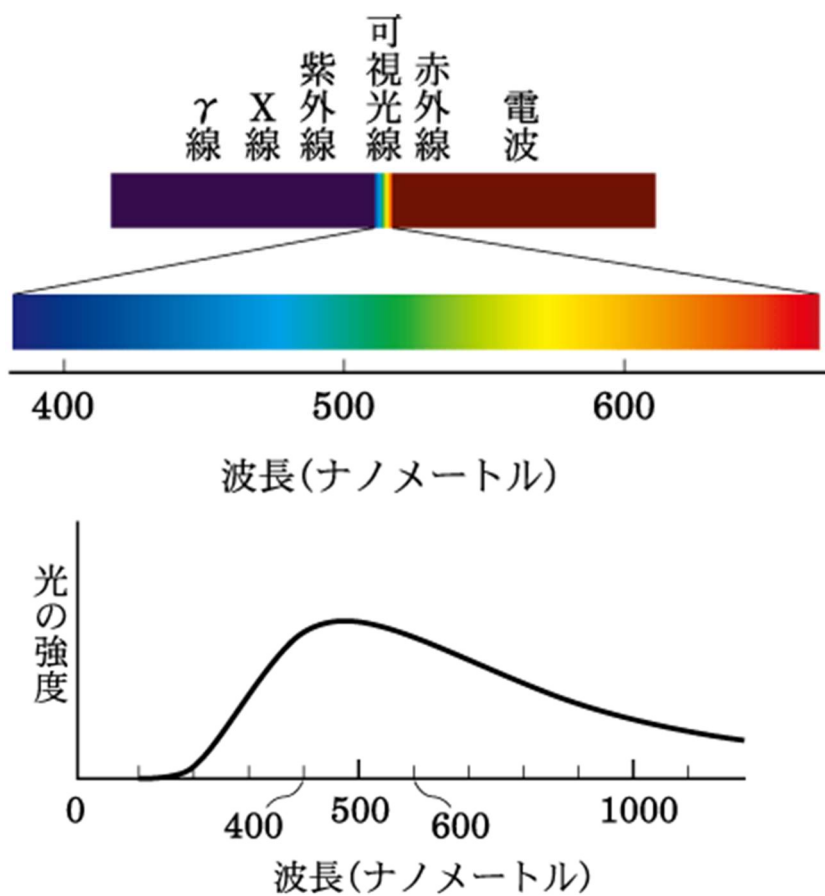


Fig.1.3 Visible light and spectrum[9]

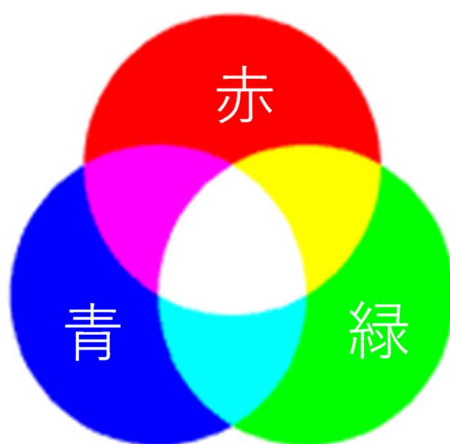


Fig.1.4 The three primary colors of light[10]

### 1.3 狭義の味と広義の味

食べ物の基本の味はドイツの心理学者ヘニング（Hans Henning）の4基本味の考え方が広く受け入れられていた。これは甘味、塩味、酸味、苦味の4つの味を基本とし、これらを正四面体に配し、それぞれの基本味の配合比率に応じて四面体の稜上あるいは面上に位置づけることができる。図 1.5 はこれら4つの基本味を正四面体に示すものである。すなわち、それらの四つの味の複合ですべての味を表現することができるかと唱えたものである[11]。

さらに池田菊苗は湯豆腐のおいしさより昆布の旨味成分のグルタミン酸を発見し、「umami」と名づけ、これは1979年には4つの基本味以外に5つ目の基本味として認識されるようになった。表 1.1 に基本味とそれらを含む主な物質を示す。これらの味は狭義の味といわれているが、味覚だけではなく、この他、嗅覚、触覚、視覚、聴覚を加えた五感と、図 1.1 に示すようにその周辺の要素である食事環境や健康の状態によっても左右されることも含めた広義の味がある。味覚センサはこの狭義の味を定量化することを第一の目的としている。しかし、先に述べたように匂いや舌触りなどその周辺要素も取り入れることで、人が感じている味そのものを表現できるセンサとなる。

基本味をもとにこれらを合成することで多くの味を表現できるとされているが、食品の味は複雑であることや基本味だけでは表現しにくい漠然とした味がある。では一体どれほどの味が食品に含まれているのか、日本食品標準成分表を例に述べる。我が国での日本食

Table 1.1 Basic tastes and main substances

| Taste      | Substances   |
|------------|--|
| Sweetness  | Sucrose, Glucose, Artificial sweetener   |
| Saltiness  | Metallic cation  |
| Sourness   | Acetic acid, Hydrochloric acid, Citric acid etc.                               |
| Bitterness | Caffeine, Theobromine, Quinine etc.  |
| Umami      | Monosodium glutamate (MSG)<br>Sodium inosinate (IMP)<br>Sodium guanylate (GMP) |

品標準成分表はその成分の特徴により 18 の食品群に分類され、現在 2,478 食品の可食部 100 g あたりの成分値が収載されている [12]。1 つの食品の例として表 1.2 にトマトに含まれている成分値を示す。成分値の項目はたんぱく質および脂質、炭水化物や無機質、ビタミン類等、多くの成分が記載されており、食品ごとにその構成が異なっている。ナトリウムからの塩味、マグネシウムからの苦味等、推察できる味もあるがこれらの成分値が明らかにされても食べ物の味を分析するのは困難であり、また情報量も莫大になる。

人は体調や環境により同じ食品をいつも同じようには判断しない。つまり、似通っている味の食品は多く存在するが、食べる人や条件によって評価が異なる場合がある。味覚センサを用いて基本味からそれ以外の広義の味までを客観的に評価したい。

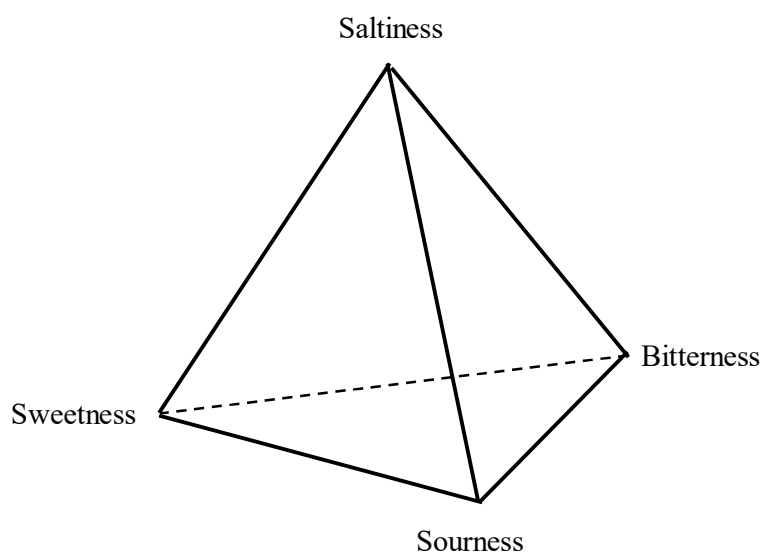


Fig.1.5 Henning's tetrahedron

Table 1.2 Nutritional composition of tomatoes

| 食品群 | 食品番号 | 食品名                  | エネルギー |      | たんぱく質 |     | 脂質                       |         | 炭水化物 |      |                      |        |        |      | 成分  |     |     |     |
|-----|------|----------------------|-------|------|-------|-----|--------------------------|---------|------|------|----------------------|--------|--------|------|-----|-----|-----|-----|
|     |      |                      | kJ    | kcal | g     | g   | グリセロール<br>等セトリアシル<br>脂肪酸 | コレステロール | 糖当量  | 単糖当量 | 利用可能炭水化物<br>差し引く注による | 食物繊維総量 | 糖アルコール | 炭水化物 | 有機酸 | 灰分  |     |     |
| 06  | 6182 | (トマト類) 果実 生<br>赤色トマト | 83    | 20   | 94.0  | 0.5 | 0.7                      | 0.1     | 0    | 0.1  | 3.1                  | 3.1    | 3.3    | 1    | 0   | 4.7 | 0.4 | 0.5 |

| 無機質   |    |      |      |
|-------|----|------|------|
| ナトリウム | mg | 3    | 210  |
| カリウム  | mg | 7    | 9    |
| カルシウム | mg | 26   | 0.2  |
| 鉄     | mg | 0.1  | 0.04 |
| 亜鉛    | mg | 0.08 | 0.08 |
| マンガン  | mg | 1    | Tr   |
| ヨウ素   | mg | 1    | Tr   |
| セレン   | mg | 1    | Tr   |
| クロム   | mg | 1    | Tr   |
| モリブデン | mg | 2    | Tr   |

| ビタミン (脂溶性) |      |     |    |     |    |     |     |     |         | ビタミン (水溶性) |      |      |     |      |      |     |       |         |     |     |    |        |       |  |     |  |  |  |  |       |  |  |  |  |         |  |  |  |  |    |  |  |  |  |        |  |  |  |  |       |  |  |  |  |
|------------|------|-----|----|-----|----|-----|-----|-----|---------|------------|------|------|-----|------|------|-----|-------|---------|-----|-----|----|--------|-------|--|-----|--|--|--|--|-------|--|--|--|--|---------|--|--|--|--|----|--|--|--|--|--------|--|--|--|--|-------|--|--|--|--|
| A          |      |     |    |     | D  |     |     |     |         | E          |      |      |     |      | B2   |     |       |         |     | B6  |    |        |       |  | B12 |  |  |  |  | ナイアシン |  |  |  |  | ナイアシン当量 |  |  |  |  | 葉酸 |  |  |  |  | ペントチン酸 |  |  |  |  | ビタミンC |  |  |  |  |
| レチノール      | カロテン | β   | α  | β   | α  | β   | γ   | δ   | トコフェロール | α          | β    | γ    | δ   | K    | B1   | B2  | ナイアシン | ナイアシン当量 | B6  | B12 | 葉酸 | ペントチン酸 | ビタミンC |  |     |  |  |  |  |       |  |  |  |  |         |  |  |  |  |    |  |  |  |  |        |  |  |  |  |       |  |  |  |  |
| μg         | μg   | μg  | μg | μg  | μg | μg  | μg  | μg  | mg      | mg         | mg   | mg   | mg  | μg   | mg   | mg  | mg    | mg      | mg  | mg  | μg | μg     | mg    |  |     |  |  |  |  |       |  |  |  |  |         |  |  |  |  |    |  |  |  |  |        |  |  |  |  |       |  |  |  |  |
| (0)        | 4    | 540 | 0  | 540 | 45 | (0) | 0.9 | 0.2 | 0       | 4          | 0.05 | 0.02 | 0.7 | 0.80 | 0.08 | (0) | 22    | 0.17    | 2.3 | 15  | 0  |        |       |  |     |  |  |  |  |       |  |  |  |  |         |  |  |  |  |    |  |  |  |  |        |  |  |  |  |       |  |  |  |  |

## 1.4 膜電位型イオンセンサ

脂質高分子膜型味覚センサは膜電位型イオンセンサと基本構造が共通していることからここでは膜電位型イオンセンサについて説明する。1つの食品の中には様々な成分が含まれており味覚を測定するには化学センサが適していると考えられる。それは基本味を含む食べ物の味を分析するには、含まれている化学物質を計測することで、私たちが読み取ることができる情報に変換されるからである。

基本味の中でも塩味や酸味の測定には食塩の主成分である塩化ナトリウムの中のナトリウムイオン、酸が乖離した水素イオンを利用したポータブルの計測器がすでに存在している。これら種々のイオンに応答するセンサを複数個用いることで、味を分析することができる。目的とするイオンに対して選択的に応答する電極（薄膜）を用いた電極電位（膜電位）を測定する膜電位型イオンセンサがある。

膜電位型イオンセンサの原理は図 1.6 のように作用電極と参照電極で成り立っている。センサはこの2本の電極の差に生じた電圧の差を測定する。作用電極のガラスの薄い膜の外側に内液の濃度と異なるpHの溶液を入れると両電極間の電位差を電圧[V]とし、ガラス膜に発生した起電力を測定することができる。

特定のイオンに相当するイオンの電極電位を発生するのがイオン電極であり、イオンセンサは電池を構成することで目的のイオン濃度を測定できるようにしたものである。代表

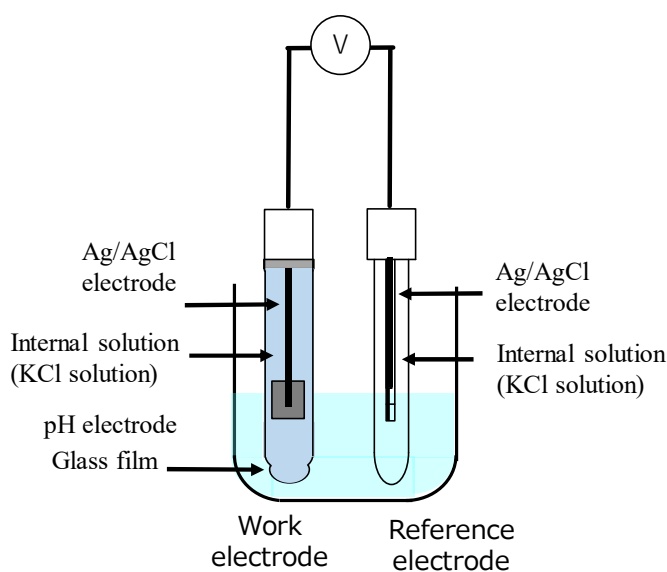


Fig.1.6 Ion meter



的なイオンセンサはpHメーターで、酸味は水素イオンで引き起こされることがわかっている。水素イオン濃度を測定することができるpHメーターは酸が乖離して発生した水素イオンによるものである。特定のイオン、この場合は水素イオンのみが透過する膜を測定したい溶液の間（液膜液型）におくことで電位差を測定するものである。イオンセンサは目的とするイオンだけではなく、他の物質にもある程度応答する（妨害イオン）ことがわかっているため、例えば、塩味の中にそのほかの味を呈する物質が含まれていると正確な判定が困難になることもある。また、減塩のためにカリウムを含む調味料を食塩の代用品として利用することがあるが、カリウムイオンはナトリウムイオンとも異なり、少し苦味を含むものもある。このように味を測定するセンサを構築するには、食品中に含まれる化学物質のそれぞれに応答するセンサを準備するとよいのではないかと考えられるがその種類は多く実際的ではない。

特定のイオンに選択的な感応膜に生じる膜電位を測定する方式としてポテンシオメトリック型が用いられている[7]。受容膜は大きくガラス膜、固体膜、液膜の3つに分類できる。ガラス膜は通常 0.03~0.1 mmほどであり、溶液に浸したガラス膜の表面で、測定溶液中の水素イオンとガラス膜中の水素イオンとの間でイオン交換が起こる。測定する液と基準となる電極（参照電極）は膜の小さな孔を通して電氣的につながっているため、膜を通した両液体間の電位差を測定する。代表的なものに pH メーターがある。他にナトリウムイオンやリチウムイオン、カリウムイオンなどのアルカリ金属イオン用、また、固体膜を利用したものには金属塩の単結晶や粉末を用い、膜にイオン電導性を利用したものもある。例えばフッ化素ランタン  $\text{LaF}_3$  の単結晶を応答膜とし、 $\text{F}^-$ を測ることができる。ハロゲン化物を用いると、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ を測ることができる。受容膜が液膜である場合はイオン交換体やニュートラルキャリア（電氣的に中性のイオン感応物質）をポリ塩化ビニルなどの高分子に固定化、含浸したものがある。用いる交換基やニュートラルキャリアの種類により、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、2価陽イオン、 $\text{K}^+$ などを測定できる。

この他塩味を測定するセンサは、塩味を呈する水溶液の電気伝導度を測定し、ナトリウムイオンを含む水溶液の電気伝導度を比較する方法がある。また、ナトリウムイオンのみを選択的に通すガラス性の電極を使い、ガラス膜を通過するイオンの電位を測定し、ナトリウムイオンを測定するガラス電極法がある。

膜電位には様々な理論があるが、基本的には気体定数と温度、そしてファラデー定数と関連がある。最も単純なケースとして Nernst 電位があり、次の式で表すことができる。

$$V_m = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1} \dots \dots \dots (1.1)$$

ここで  $V_m$  は膜電位、 $R$  は気体定数、 $F$  はファラデー定数、 $T$  は温度 [K]、 $C_1$ 、 $C_2$  は膜の内外の濃度を示している。式 (1.1) から明らかなように、 $RT/F$  の係数は温度に比例する。pHメーターの場合、JIS規格でも出力電位は理論的に絶対電位に比例する Nernst 電位が想定されている。そして温度補償は  $RT/F$  による温度勾配で算出する。温度は複合電極内の温度センサにより検出される式 (1.1) によれば温度が上がると電位も上昇することが予想される。図 1.7 は 1 pHあたりの電位差を示している。1 pHあたりの起電力は 59.16mV であるから、0.02 pHの差であれば、1.2mV の変化である。温度にすると 1℃あたり 0.198mV の変化となる。感度 60mV の時は精度 1 pHメーターと応答特性は同じである。人の感覚も呈味物質の濃度の対数に比例していると言われており、この感度は人の感覚と一致している [13]。さらに精度は 1 mV 以下である。センサは測定対象の物質の感応部と検出可能な信号に変換する部分のトランスデューサーから構成されている。膜電位型イオンセンサは特定のイオンに反応するものであり、それぞれの味物質に含まれるイオンに応答するようなセンサを構築するのでは、その物質ごとのセンサを準備することになり、実用性に欠ける。

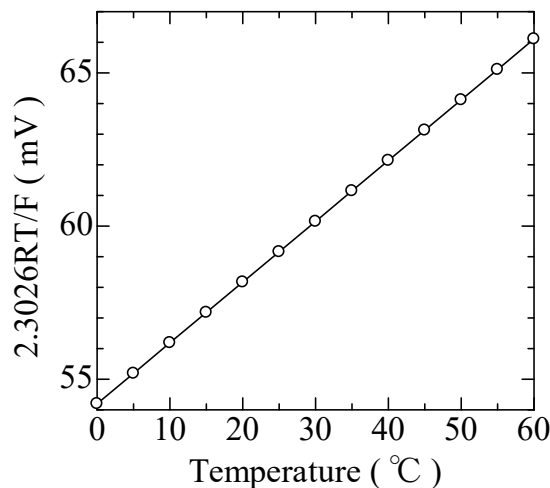


Fig.1.7 Potential difference per pH (JIS Z8802 pH Measuring method)

食品の味は複雑であり、甘いスイカに塩をかけると甘味が引き立つ対比効果は塩味と甘味をそれぞれに味わっても起こるものではなく、食べたときに初めて感じる味である。しかし、食べる時に味を分解して味わっているわけではなく、その食品が持つ広義な味として捉えている。食べているそのものの味を再現するには選択的に識別するセンサよりも広域選択性のあるセンサが必要であり、しかも様々な食品に対して幅広く適用するには安定性のある測定技術を確立する必要がある。

## 1.5 人の味受容の仕組み

膜電位型イオンセンサの原理を利用して味を測定することを試みるならば、人の味の受容の仕組みからどのような膜が適しているのかを考慮する必要がある。図 1.8 に示すように人の味覚受容は主として口蓋内の舌上で行われ、味細胞は舌乳頭上に存在し、茸状乳頭、有郭乳頭、葉状乳頭が存在する。この乳頭の中に味蕾があり、さらにその中に味細胞がある。図 1.9 に味蕾の構造を示す[14]。味蕾は花の蕾のような形をしており、口蓋および咽頭、喉頭にも存在している。味蕾は成人では 5000 個から 9000 個あり、年齢と共に減少するが、乳児が一番多く、一万個ほどあることがわかっている。味の認識は味細胞の底部で鼓索神経、舌咽神経などの味神経がシナプスを介して接続し、舌に与えられた刺激の情報を脳に伝達、そして味を認識する仕組みとなっている[5][15][16]。

味は味覚細胞で感知され、舌の表面近くにある味蕾（味覚受容器）に作用する。味蕾は味細胞の集合体であり、一つの味蕾には 10 個程度の味覚細胞が存在し、この細胞の寿命はラットで 4 日、人で約 10 日である。また、味蕾は味覚細胞のほかに、支持細胞と基底細胞という 3 つの細胞で構成されている。

図 1.10 は味細胞が味物質を受容する仕組みを示している[6]。生体膜（細胞膜）は、脂質とたんぱく質から出来ている。脂質分子は自ら 2 層に並んで膜の形になった二分子膜を構築するという自己組織化の機能を持っている。脂質二分子膜は親水基と疎水基から成り立ち、細胞膜の表面には脂質分子が 2 層に並び、その間にたんぱく質が浮かんでいる。水の中では、脂質分子の親水基の部分がイオン化し、膜は電位を帯びている。味物質が生体膜へ結合または細胞内に取り込まれ、その結果、膜電位を変化させる。生体膜を介して起こる電位差は細胞内をマイナスとし、味物質が多量であるほどその電位変化が大きくなる[15]。

味を測るには、生体膜の構造を真似た脂質膜を人工的に作成することで味細胞の役割を果たせるのではないかと考えられた。生体膜は脂質とたんぱく質から構成されているが、これと同じようにたんぱく質を組み込んだ脂質二分子膜を作成するのは技術的に容易ではない。そこで後述するが味覚センサの測定には幾種類かの脂質の割合を変えた人工脂質膜を作成し、それらを用いて測定を行っている。

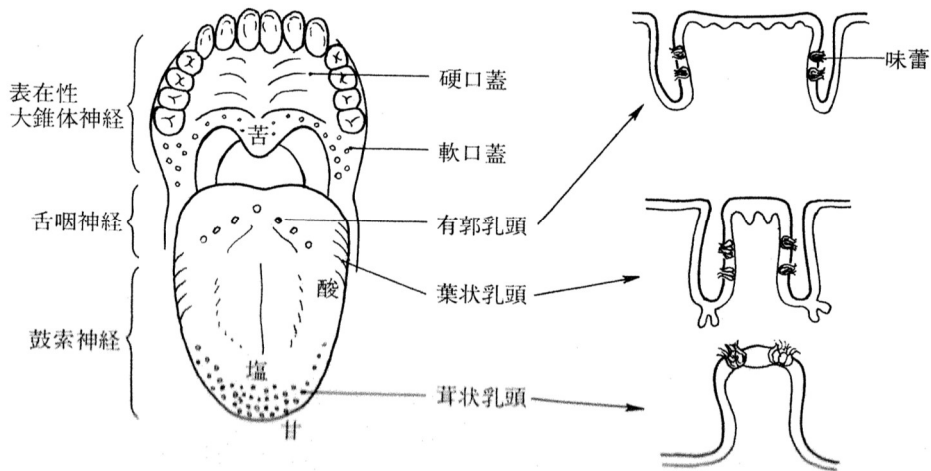


Fig.1.8 Papillae and taste bud[14]

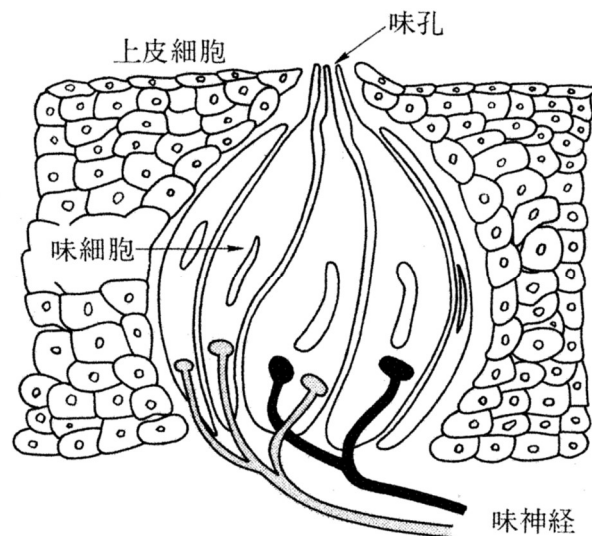


Fig.1.9 Structure of taste bud[14]

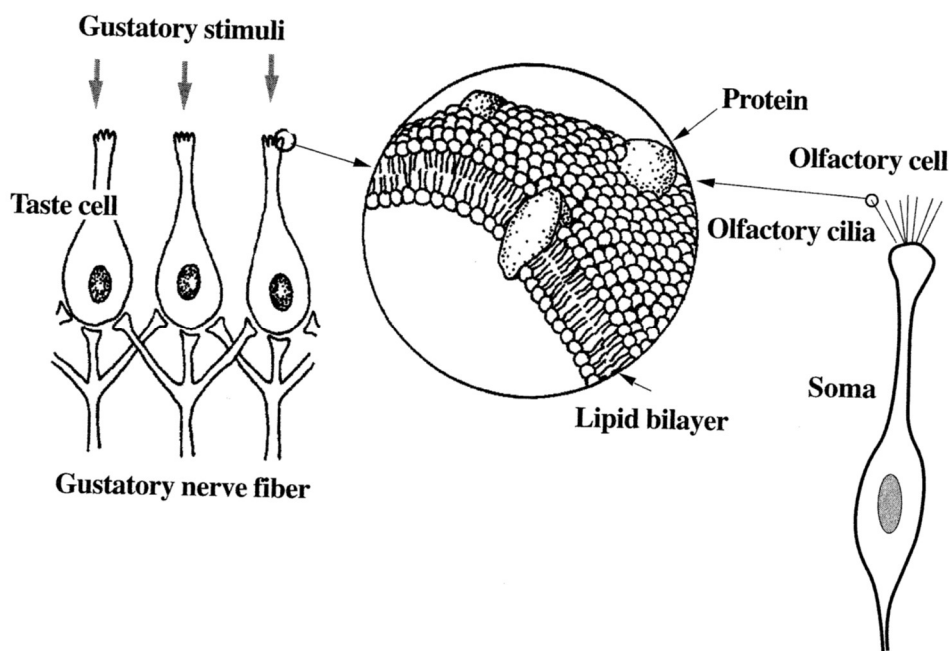


Fig.1.10 Reception of taste and smell

## 1.6 脂質高分子膜型味覚センサ

味を測るといふ考え方はあったものの、塩分を測定するのであれば電気伝導度計、甘味は屈折率計を用いれば、食品に含まれている化学物質の割合はわかる。しかし味そのものを測定しているわけではない。さらに食品はそれらを混合することで新たに味に変化が起こる相互効果もあり、複雑であるため、センサで測定しても官能評価に頼らざるを得ない。

先にも述べたが、味細胞を構成している細胞膜（生体膜）は脂質分子が2層に並んだ脂質二分子膜からなっている。この生体膜の仕組みを模倣するために人工脂質膜を作成し、これを脂質高分子膜と呼んでいる。味覚センサは脂質膜を光受容器細胞と置き換えて考えることができる。これは電荷の異なる脂質膜を複数準備して基本味に分解できると食べ物の味の再現が可能であり、いわゆる人の舌を模倣するという考え方である。

それぞれの味に応答する味細胞を模倣した脂質高分子膜（脂質膜）をレセプターとして作成し、数種類の脂質膜の応答電位のパターンから味を識別することができるのがマルチチャンネル型味覚センサである。本論文で用いた脂質高分子膜型マルチチャンネル味覚センサは人の舌を模倣した脂質膜を用いて測定することができるバイオセンサとしてすでに利用されている[14]。

本研究に用いた味覚センサは化学センサの一種と位置付けられている。都甲らが初めて実用化した味覚センサ以前の化学センサや分析機器は全て特定の化学物質を検出するセンサであった。それは直接選択的に分析することができ、pH ガラス電極（1906年）が初期の化学センサに相当すると言われている[17]。健康診断で受ける血液検査装置は身近な例である。このような装置は検出すべき物質の選択性・特異性が重視されることから、分析化学においては感度、選択性、精度および正確さが求められる。これに対し、数多くの呈味物質を5つの基本味に分離する“広域選択性”を有することが、味覚センサの特徴である[18]。食品中に様々な成分が含まれるが、それに対応するものをすべて分析したとしてもその食品の味が分かるわけではないからである。脂質高分子膜の膜電位応答を基本とした本研究の主体をなす味覚センサが提案されて以来、例えば自己組織化単分子膜など様々なタイプの味覚センサが提案されてきた[19]。

味覚センサ以外に味を測定する方法として報告されたものの一つに膜インピーダンス測定法がある。11層からなる Langmuir-Blodgett (LB 膜) を電極の金表面に張り付け、その膜抵抗変化 $\Delta R$ を得るものである。しかしながら、味覚センサのように脂質膜を繰り返し使うことが出来ず、膜抵抗も測定の度に異なり、しかも測定誤差も大きい。膜インピーダンス測定法である表面プラズモン共鳴法 (SPR) においては金薄膜に光を入射させ、味物質の濃度変化は共振角変化として捉えることができる。苦味以外の味物質は強い結果を示さなかったが甘味の苦味に対する抑制効果を再現することが出来ている[20]。他にも表面光電圧 (SPV) 法を用いた味覚センサがある。複数の感応膜となる脂質膜をセンサ表面に固定化し、味の検出を行うものである[21]。

匂いセンサとしても考案されているものに QCM (Quartz Crystal Microbalance) と呼ばれる水晶振動子タイプのセンサがある。水晶振動子はその上に脂質膜等を塗布した時に物質の吸着等から質量変化を感じると周波数が変化する。そして用いる脂質により評価を行う[15]。

これらは味物質と官能膜との相互作用を検出する基本的な考え方は共通であるが、マルチチャンネルとすることが容易で広域選択性と汎用性の観点から、現時点では脂質高分子膜型を超えるものはない。

図 1.11 は味認識装置 (TS-5000Z (株) インテリジェントセンサーテクノロジー) である。センサプローブの脂質膜電極に8種類の脂質膜を貼付し、ロボットアームにてサンプルを測定して応答パターンを出力から5基本味を識別できる。さらにこの装置を用いると

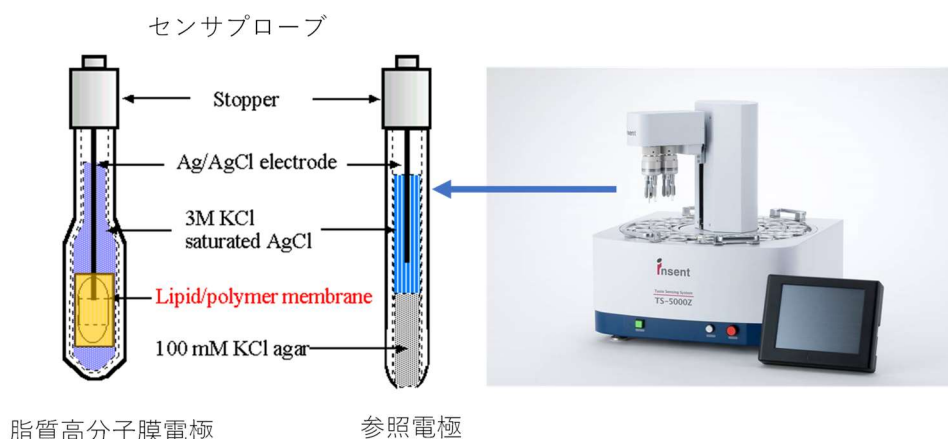


Fig.1.11 Multichannel taste sensor

(TS-5000Z, Taste Sensing System, Intelligent Sensor Technology, Inc.)

いくつものサンプルを自動で測定することが可能である。様々な食品への適用もされ、マーケティングやリサーチへの可能性が広がっている。図 1.12 に味香り戦略研究所にて味覚センサで緑茶の味を測定し、お茶のトレンドをマップで示す[23]。

本研究で用いた脂質膜はポリ塩化ビニル (PVC) に数種類の脂質と、可塑剤としてジオクチルフェニルフォスフォネートを混合して、脂質膜を作成し、それを電極に貼付し、参照電極との電位を測定するものである。脂質膜はその種類によって塩味、酸味、旨味、苦味などに選択的に応答するが、1つの脂質膜が1つの呈味物質に応答するのではなく、他の呈味物質にも応答する。脂質膜は正に帯電しているものや負に帯電しているもの、そして両方の性質を持つ膜もある。また、脂質の種類や混合の割合により膜の電荷密度の調整や疎水性を持つものもあり、応答の異なる脂質膜を組み合わせることで味を総合的に評価することが可能である。

味覚センサは脂質高分子膜型のタイプだけではなく、AISSY の味覚センサ (レオ) が鈴木隆一氏 (開発当時慶應義塾大学) からすでに開発されている。AISSY の味覚センサ (レオ) は飲料を含む食品から味物質を抽出した溶液を電気分解し、検出したイオンの量を測定後、脳神経を模倣したニューラルネットワークによって解析という味覚の相互作用を考慮した解析手法を用いている。そして人間が感じる5つの味をセンシングできる技術を開発している。AISSY は測定の技術や装置を持たない企業への支援や味の分析サービス、例えると食べ物の組み合わせやその相性を数値化することに強化している[22]。

味覚センサはこれまでに狭義の味である基本味について、それぞれ異なる応答メカニズムを持つ脂質膜を利用することで、これまでビールやコーヒー、ミネラルウォーターなどの味の定量化に成功してきている。味覚センサの応用を想定している多くの食品業界では、例えば“のど越し”であるなど、基本味ではなく食品固有の表現も用いられてきた。味覚センサの実用化以前は、最終的に人間の官能評価に委ねられていたため、味覚センサの直接的な性能比較対象は人間である。ただし広義の味の測定方法としては、基本味以外の粘りを測定するテクスチュロメーター、硬さを測るレオロメーター、外観を測定する色差計などがすでに活用されているが、一つの装置からなるものは開発が遅れている。その点から味覚センサは5つの基本味だけではなく、それ以外の味も測定できる広域選択性を有するセンサと言える。

味覚センサはこれまで固形物や5基本味以外の味を持つ食品に対してはその成果がなく、適用範囲を広げることで新たな食品の味の定量化にむけた測定方法を確立することが課題となっていた。基本味だけではなく、その周辺の要素も測定できる広義の味を定量的に評価したい。そこで日常の食生活において新たな測定対象物に主食であり、どのような料理とも合わせやすいそれ自体主張が強くないコメ、味の表現が困難である牛乳を事例として

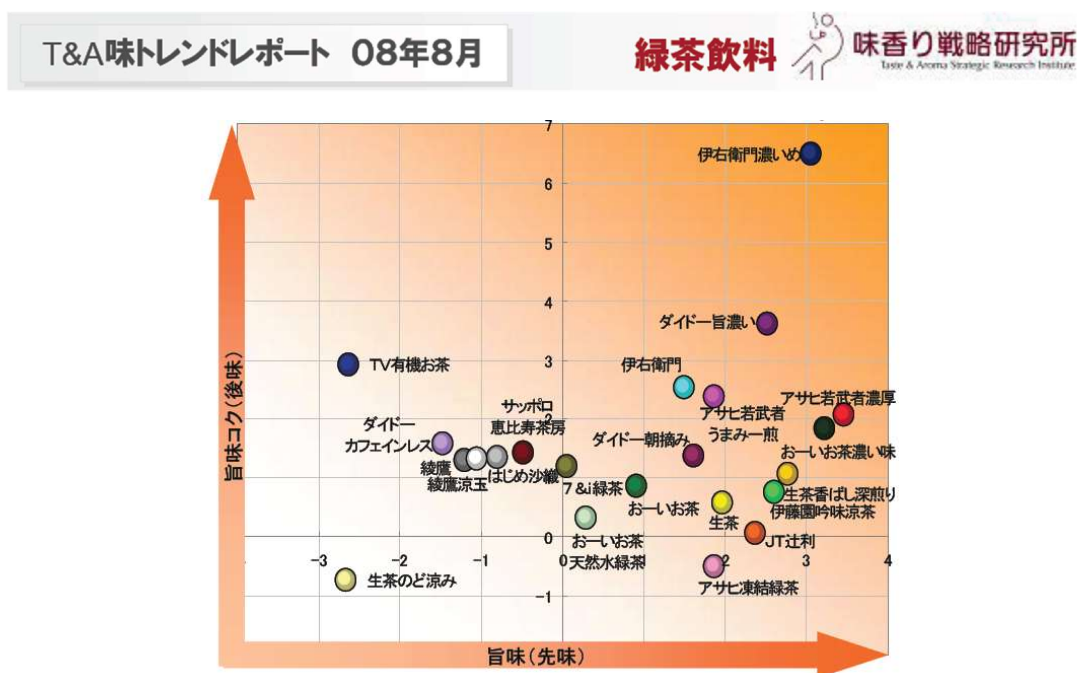


Fig.1.12 Trend map of green tea taste by company[22]



選択した。

一方、弾性表面波（SAW）を利用したSAWセンサも食品のクラスタリングや客観的評価に応用できる報告がある[24]。しかし誘電率を測定しており、人間が感じている味そのものを測定しているのではない。したがって、味覚センサは人が感じている味そのものを測定していることに意義があり、基本味では表現が困難である牛乳やコメの味を事例とし、測定することで味を客観的に表現することができると思う。

研究目的のもう一つであるプリコンディショニングや洗浄の方法もコメや牛乳を測定対象として検討すること、そして測定技術を確立した。測定精度も人の感覚よりセンサの出力が勝っているうえ、おいしいという感覚は人によっても違い、体調によっても同じものが不味く感じることもある。人によって評価が異なるおいしさは複雑であるが、センサは客観的にそして定量的な評価であることが望まれる。おいしさは基本味以外の味も要因であるから、広義の意味での味を測定することで私たちが味わっている味を客観的に評価でき、再現可能であると思う。この研究では人が実際に味わっている状態の味を再現するためにおいしさの要因となる風味や食味も含めた広義の味の測定を追求することで汎用性の可能性を示す。

味覚センサはこれまでのセンサのもつ「高選択性（high selectivity）」という概念ではなく、「広域選択性（global selectivity）」の役割も兼ね備えたセンサであることを求められることが研究成果から明らかとなる[15][25][26]。

## 1.7 食べ物の温度と味の評価

味覚センサの測定条件は 25℃に限定されている。広域選択性の役割を果たす一つに基本味は測定時の温度により味覚に影響があるのか検討する必要がある。食べ物を食べると冷たい果物やジュースはおいしい、生ぬるいアイスクリームや冷えた味噌汁は食欲をそそらないように食べ物には適温があり、温度によって味の変化を経験したことがあるだろう[28][29]。図 1.13(a)(b)(c)に食べ物の温度と味覚の関係、表 1.3 には美味しいと感じる飲み物の温度を示す[28][30][31]。

人の体は 36℃前後の体温を持つ。したがって、この温度を基準にして食べ物のおいしさが決まることもおいしさの要因の一つとも考えられる。小川らは、味覚情報を伝える神経そのものにも、温度情報を伝える能力があることを明らかにしているという報告がある[29]。味と温度に関する研究は一貫性がないため、比較が困難であるが[32][33][34]、ど

の基本味も体温付近で最も強く味を感じているという報告もある。一方、溶液自体の温度よりも、感受する舌の温度が重要であるとも言われ、味覚の受容体や支配神経が温度情報を味として伝えているという考え方もある。

また、食べ物に含まれている味物質により温度によって味の強さが変化することもある。例えば味噌汁にはだしの旨味物質と味噌に含まれる塩味物質がある。イオンチャンネル型受容体の物質は温度変化の影響を受けにくい、旨味に含まれるたんぱく質受容体は体温付近でもっとも高い[29]。これは一例であるが、食品の温度が変わると味も変わることは、例えばビールやワインは冷やして飲む習慣から想像できる。

官能評価は人の五感を総動員して行う評価であり、食べ物のおいしさを含めた評価である。五感とは味覚、嗅覚、視覚、聴覚、触覚のことである。この評価は食べ物だけではなく、車の乗り心地や椅子の座り心地、その他石鹸の香りの強さなど多岐にわたり利用されている。官能検査は検査の項目があり、評価する項目もあるため、官能検査や官能評価という言葉が使われている。検査であるとその食品の内容の良し悪しを決めることになるが、本研究では、評価項目があり、項目について評価するため、評価方法として官能評価と以後呼ぶことにする。官能評価は人が実際に味わってもらい行うが、体調などに左右され、いつも同じ評価であるためには再現性のある評価方法を確立する必要がある。官能評価には分析型官能評価と嗜好型官能評価がある[35][36]。

人の感覚器官を測定器として品物の物性や差を検出する評価を分析型官能評価という。嗜好型官能評価は人の感覚や好みを調べる評価をいう。2種類の吸い物があり、どちらの塩味が強いかを評価するのが分析型、どちらの塩味が好ましいかを評価するのが嗜好型である。センサは高選択性・高感度であるが、それだけの結果では説明できない場合があり、官能評価は化学・物理量の測定値以外の要素も含む広域選択性の感覚を評価できる。人の感覚は複雑であるから、人が感じている味そのものを測定できるセンサとなるように改良を重ねていかなければならない。かなり高度な分析機器があろうとも未だに官能評価がある理由としては、人が感じている味そのものの情報を得る必要があるため、本研究は官能評価が不可欠である。官能評価は曖昧性があるとも言われているが、信憑性を高めるため、目的に合う官能評価の方法を十分に考慮した計画と実施が求められる[37][38]。本研究では、基準の味となる食品を決定し、サンプルと比較する方法とした。

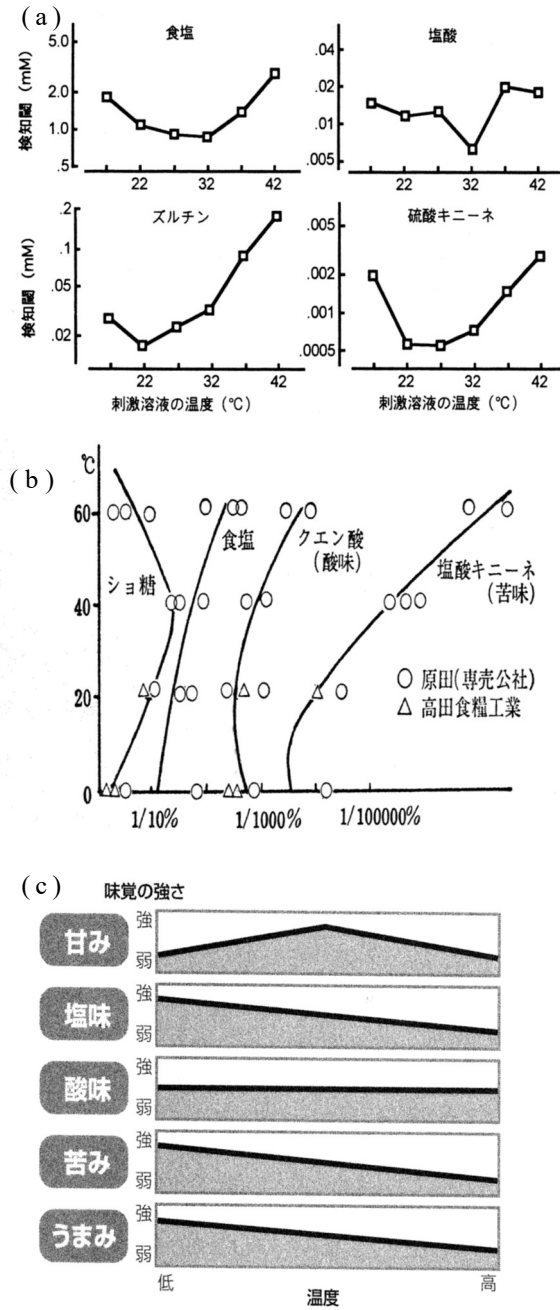


Fig.1.13 (a)(b)(c) Relationship between taste and temperature

(a) Vertical axis is detection threshold (mM); sensitivity is highest between 22°C and 32°C. (b) Sensitivity increases at room temperature between 20 and 30°C. (c) Salty, bitter, and umami tastes are more strongly perceived at lower temperatures. The intensity of acidity remains constant regardless of temperature. Sweet tastes are strongest near body temperature.

Table 1.3 Appropriate temperature of food

| Foodstuff      | Appropriate temperature (°C) |
|----------------|------------------------------|
| Coffee         | 67 ~ 73                      |
| Hot milk       | 58 ~ 64                      |
| Miso soup      | 62 ~ 68                      |
| Udon           | 58 ~ 70                      |
| Water          | 10 ~ 15                      |
| Ice barley tea | 10                           |
| Ice coffee     | 6                            |
| Ice milk       | 10 ~ 15                      |
| Juice          | 10                           |
| Beer           | 10 ~ 20                      |
| Ice cream      | - 6                          |

## 1.8 味覚センサの課題と解決策

味覚センサの開発には大きく3つの課題があり、1つめは被測定物の五基本味への変換がある。例えば味噌汁はその味から主に塩味と旨味に変換することができ、それに対応する応答も得ることができるが、ショートケーキなど甘味については応答を得ることができなかった。しかし、現在では甘味についても改善されている。

2つめは電極電位の安定性の課題がある。安定性の課題はさらに2つあり、脂質膜電極は少なからず不安定がみられ、それは測定の度にドリフト現象として現れる。もう一つはサンプルの測定により脂質膜電極がサンプルに汚染されることから電位が安定しないことである。これらは測定結果に影響がないように解消しておきたい課題である。まずはサンプルの特徴から測定方法を改善し、脂質膜電極をあらかじめ基準液に浸し、電極電位の安定を得るための方法を確認することが必要である。安定性を得るために、基準液を測定サンプルに近い溶液で脂質膜電極をあらかじめ浸しておくプリコンディションという方法がある。プリコンディションを行うことで、電極のヒステリシスを防ぐ一方、測定後の洗浄

の仕方により脂質膜に吸着した味物質を落とし、電極電位を安定させる効果につながる。これにより先味や後味の測定が可能になった。

3つめが本論文の課題である五基本味以外の味の測定である。狭義の味である基本味について、味の定量化に成功してきていることは前述した。基本味以外の広義の味もおいしさの要因であるため、それらも含めた人が実際に味わっている味を測定する、そして再現できることが味覚センサの課題である。

## 1.9 研究の目的と本論文の構成

味覚センサはこれまで食品に含まれている味を5つの基本味に集約することで客観的に味を評価している。しかし、それはおいしさの要因の中でも狭義の味であり、食品に含まれている味は基本味以外にも例えば、渋味や辛味がある。さらに香りや風味、粘り、食する時の温度などの食味に関するものも食品のおいしさを構成している広義の味であり、私たちはそれらの情報からおいしさを総合的に判断している。味覚センサは開発当初、測定対象物に条件があったため、その対象物は限られていた。そして、食品には基本味以外の味も含むおいしさの要素があり、私たちはこの周辺要素も含めた情報を味覚センサで客観的に評価できることを目的としなければならない。本研究の目的は大きく3つある。

1つめの目的は味覚の温度依存性の再現である。5基本味以外の広義の味も含めた味を味覚センサにより測定および再現を行う。まず、従来の測定方法である味覚センサはすでに5つの基本味についての情報は得られているが測定温度は25℃と限られていた。温度は食味に関連することからも、食品の適温の味を再現する必要がある。

2つめは油脂を含む食品および固形食品に対する安定した味覚センサ測定を実現することである。味覚センサは液体の測定を得意とするが、実際の食品は様々な形態であるから、それらを測定可能にするための方法も検討することで、従来の測定対象物からより対象を広げた味覚センサの汎用化に向けて検討することができる。中でも多くの食品中に含まれる油脂は食品中にわずかでも含まれていると測定時の脂質膜に吸着が起こり、脂質膜特性へ影響を及ぼし、電極の不安定性の原因となる。この他、電極の不安定性の原因としては洗浄の問題もある。また、固形の食品についてもこれまでの測定方法では困難であるため、味覚センサの適用範囲を広げるためにはこれらの測定方法について解決する必要がある。

3つめは基本味での評価が困難な食品の味の定量評価法の検討である。味覚センサは食品に含まれている化学物質を基本味に集約できるが、食品には基本味以外の「味」もある。

これまでの味覚センサはサンプル間の比較がほとんどであり、相対的な評価であったため、基本味以外の広義の味を評価するには微妙な味の客観的な評価方法が求められるため、絶対評価が求められる。そのためには絶対的指標の確立を検討しなければならないと考えた。味覚センサの広域選択性の特徴を生かし、汎用化を目指したい。

本論文は本章を含めて7章から構成されている。3つの目的の1つめである「味覚の温度依存性の再現」については第3章にて説明する。2つめの目的である油脂を含む食品については第4章の牛乳、固形食品には第5、6章のコメを事例に安定した味覚センサ測定を実現することを説明する。さらに3つめの目的である基本味での評価が困難な食品の味の定量評価法の検討は評価が困難な食品の味を言い換えると基本味のみでは評価できない味のことを指す。おいしさの要因が基本味以外にもあり、風味やコク等を含む味を評価できるようにすることは、その食品の味を特徴づけている味を主観的評価から客観的評価に基準を変えることができる。客観的評価には新たな指標が必要であり、絶対的な指標を作成することで他の食品への応用も可能になる。第5章での課題を踏まえ、第6章にて指標のための評価法を詳細に述べる。上記3つの目的に向けて以下のように取り組んだ。

第1章では、人が食べ物を味わい認識する五感と味を感じる仕組み、そしておいしさの要因は基本味の他にも温度、風味や食味などがあることを説明する。おいしさを含めた広義の味の測定する試みとして、これまでに存在している種々の化学センサでは不十分な点、化学センサの一種である広域選択性を持った味覚センサを用いる利点について述べる。また、味覚センサは脂質膜の不安定性や洗浄の課題があることも事実であり、それが固形物を測定対象とする時にも問題となることを述べる。さらに5基本味以外の味を持つ食品について測定を可能にすることで新たな食品への適用、そして本研究が対象とする課題について述べた。

第2章では、味覚センサの仕組みを述べた。膜電位型イオンセンサを例に説明を行い、食品中に含まれている成分に対応するために脂質二分子膜に着目し、8種類の応答特性のある脂質膜を利用することを述べる。脂質高分子膜型味覚センサで5つの基本味を測定すると味質によって応答パターンがそれぞれ異なる。基本味の応答特性およびそのメカニズムについて説明する。また、味覚センサの測定方法や測定条件についても述べる。

第3章では、温度による味の変化を明らかにするために基本味の温度依存性について考察した。これまでの測定方法を改良し、脂質膜のみを温度変化させる条件を述べる。基本味の応答を元に脂質高分子膜のマルチチャネル型味覚センサを用いて、センサの出力結果

と人との官能評価の結果を比較する。基本味の温度の影響を排除したこの結果から、人の感覚を再現するセンサとしての役割を高めることが出来たこと、温度による味の再現が味覚センサで可能であることを説明する。

第4章では、牛乳の定量評価について述べた。油脂を含む食品は脂質膜電極の不安定性を引き起こす要因となる。油脂に対しての問題は測定時に脂質膜に影響を与えることを防ぐための洗浄の有用性を説明する。さらに牛乳を測定前に基準溶液にあらかじめ浸しておくプリコンディション法を用いることにおいても電極を安定させる効果があること、およびさらに官能評価とセンサ出力との考察から、味覚センサが似通った味に対しても識別が可能であり、測定日が異なる比較の校正について述べる。牛乳は広義の味の風味（コク）に対しての評価と定量化の可能であることを説明する。基本味のみでは味の説明が困難である、またサンプル間の味の差が小さい測定対象について、その事例として牛乳を採用した。

第5章では、固形の食品であるコメについての識別と定量評価を報告する。コメの官能評価は人が通常食べるコメを炊飯した米飯としたが、味覚センサにおいては固形物の問題を解決するためにコメを加熱することで調整を行った。調整の際には第4章の牛乳と同様にプリコンディション法を採用することで測定が可能となった。実際に食する状態にできるだけ近くなる測定対象物の調整方法の説明および測定対象に合う方法を確立したことで、産地による米の味に差があり、味覚センサでは特定の脂質膜において応答があったことを報告し、課題についても述べる。

第6章では、コメ抽出液を用いた米飯の味の絶対評価について述べた。第5章の課題である被測定溶液の調整の煩雑さを解消すべく測定方法の改良を行う。コメ抽出液を作成し、非加熱処理を試みる。次にコメの味を説明できる合成コメ溶液の作成を行った。合成コメ溶液を作成することで、これまでの脂質膜の不安定性や洗浄の問題も解決できたことを述べる。そして官能評価との相関を考察し、基本味以外からなるコメの味を説明可能にしたことを報告する。

最終章の第7章は総括を行い、脂質高分子膜型味覚センサの適用範囲が拡大できることをまとめ、汎用化の可能性と課題を述べる。

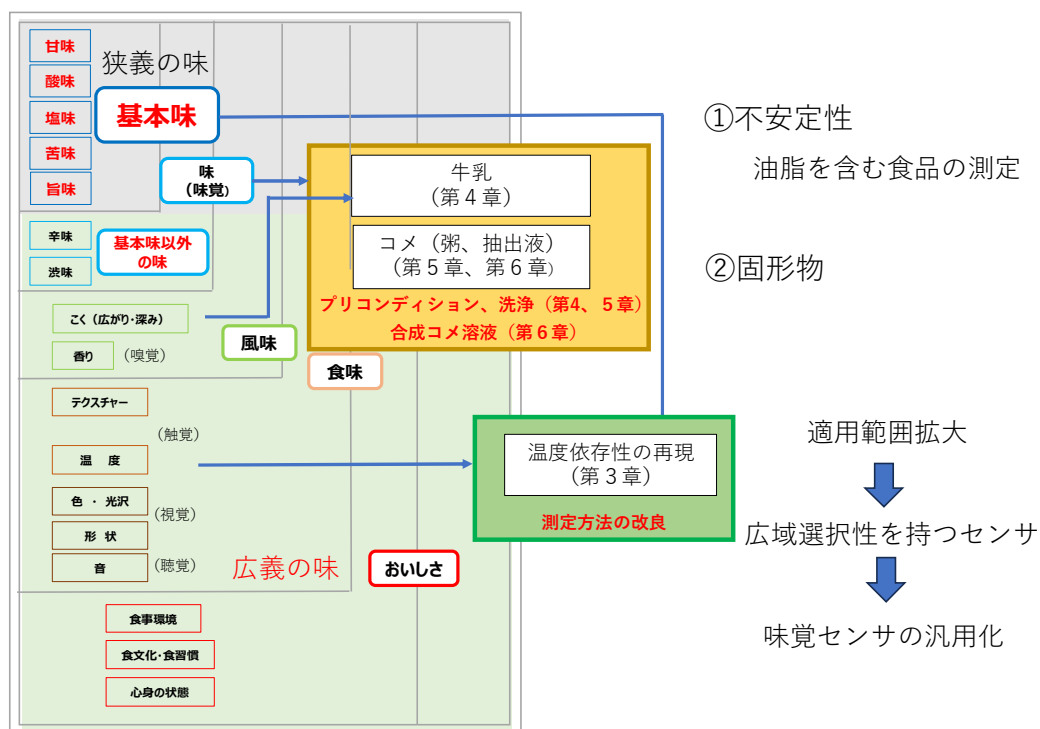


Fig.1.14 Taste sensor range of application



## 第2章 味覚センサの仕組みと基本味の応答特性

第2章では、味覚センサの仕組みと基本味の応答特性を述べる。味覚センサは人の舌の上にある生体膜を模倣した脂質膜を人工的に複数作成し、パターン認識で味を識別することができる。複数ある人工脂質膜が化学物質を受容し、電気信号に変え、5つの味に集約する広域選択性を持ったセンサである。

### 2.1 人工脂質高分子膜

本研究で用いた脂質膜を表 2.1、脂質膜の作成方法を図 2.1 に示す。脂質膜は高分子であるポリ塩化ビニル (PVC) を可塑剤として DOPP (ジオクチルフェニルホスフォネート) および脂質を合わせて作成できる。脂質膜の比率は、数値は脂質膜と脂質の種類と割合を示している。ポリ塩化ビニル (PVC) を支持剤とした人工脂質膜 (PVC 脂質混入膜) は以下の手順で作成した。

(1) 有機溶媒テトラヒドロフラン (THF) を試験管に約 18mg とり、それにポリ塩化ビニル (PVC) を 800mg 加えた。

(2) 脂質を加えた。加えた脂質の種類とその割合は表 2.1 に示している。なお、表中の  $x : y$  は加えた脂質のモル比に対応させている。

Table 2.1 Lipid membranes used in this study

| Channel | Lipid membrane ( abbreviation )   | Electric charge |
|---------|-----------------------------------|-----------------|
| 3 : 7   | DOP : TOMA = 3 : 7                | +               |
| TOMA    | Trioctyl methyl ammonium chloride |                 |
| 5 : 5   | DOP : TOMA = 5 : 5                | 0               |
| OAm     | Oleyl amine                       | +               |
| DOP     | Diocetyl phosphate                | —               |
| 9 : 1   | DOP : TOMA = 9:1                  |                 |
| DA      | Decyl alcohol                     |                 |
| OA      | Oleic Acid                        |                 |

(3) 可塑剤ジオクチルフェニルフォスフォネート (DOPP) を 1ml 加え、30 分放置した後にホットプレート上で 25℃より 5℃高い温度に保ちながらゆっくり (2時間) と THF を揮発させた。生体膜の厚みが約 10nm に対し、この脂質高分子膜は 2 万倍の厚みがあるが、生体膜と同様に両親媒性であり、親水基は水相へ向き、疎水鎖は内側に向け配列していることから生体膜の受容膜の最外層と似ている。複数の脂質膜を準備することは種々の味物質に対応する細胞を準備するのと類似しており、人の舌を模倣した状態である。脂質は生体膜の官能基を網羅するように選んでいるが、現在ではすでに目的に合う脂質材料を採用した脂質膜も存在する。8 種類の膜は広域選択性のある脂質膜であり、各々の物質選択性については重視せず、人が感じている味覚に近い味質をとらえようとするものである。

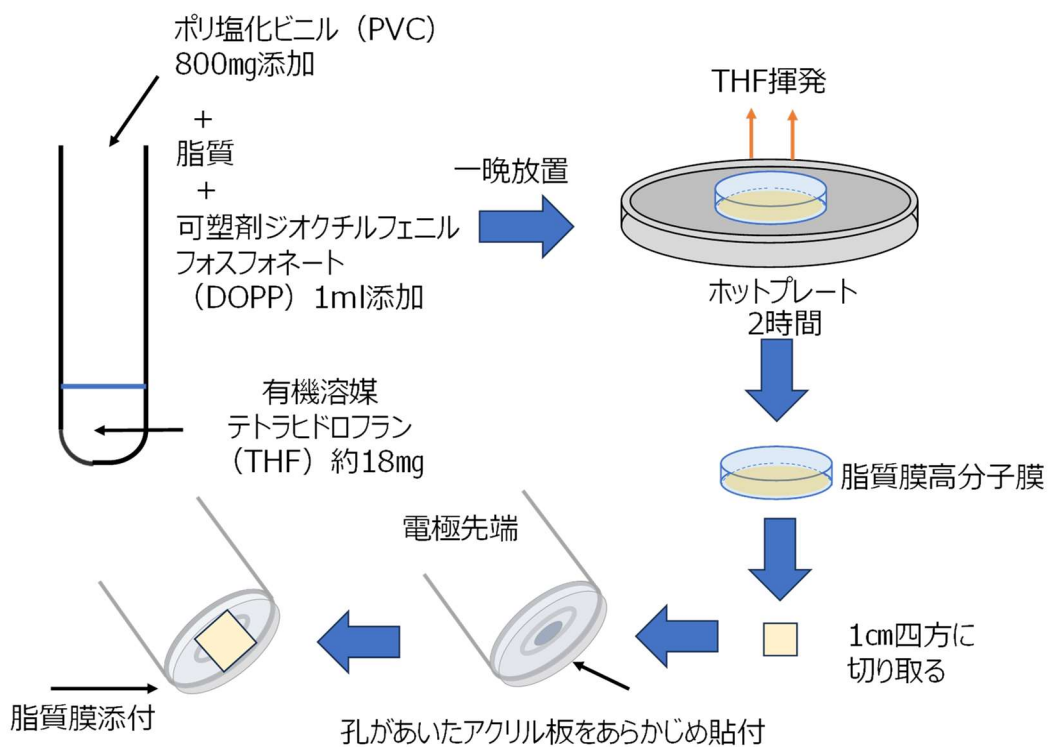


Fig.2.1 Method of preparing lipid membrane

## 2.2 味覚センサの構造

図 2.2 に味覚センサの構造を示す。味覚センサは舌の細胞から受容される味物質、いわゆる 5 基本味である狭義の味を定量化することを目的として開発された。舌の細胞を覆う生体膜が脂質とたんぱく質からできていることに着目し、人工的に作り上げた味の受容膜を利用したものである。脂質の割合を変えた脂質膜を複数からなるマルチチャンネル型を採用することで得られた電位応答パターンから味を識別する。被測定対象物を測定した後に数値化し、客観的評価な指標を示すことが出来ている。

食べ物のおいしさは基本味に加えた、辛味や渋味、口触りや温度なども広義の味もおいしさに影響していることをすべに述べた。さらに味は複雑に絡み合い、味の相乗効果、対比効果、抑制効果などその組み合わせによりさらに味に変化が起こる。したがって、味を測定するには食品に含まれる化学物質の味を再現するのではなく、人の味覚を再現するセンサが必要とされた。

味覚センサは 1989 年に「味の受容膜と味を測る原理、システム」として特許出願されている。脂質高分子膜型味覚センサは大きく分けると検出部（電極部）とデータ処理部より構成されている。脂質膜電極はそれぞれ脂質高分子膜を貼った 8 本のセンサプローブと参照電極（TOA、HS205C）から構成されており、脂質高分子膜の膜電位を検出する。脂質膜電極であるセンサプローブはプローブ本体、脂質高分子膜、Ag/AgCl 電極、内液（3MKCl AgCl）、電極端子から構成されており、参照電極はプローブ本体、Ag/AgCl 電極、内液（3MKCl AgCl）、電極端子、3MKCl 3%寒天で構成されている。脂質膜は人の味細胞にたとえられ、味応答特性の異なる細胞を準備することに相当する。応答をはじめる濃度も閾値に近く人の舌を再現している。脂質膜電極の内部が細胞内、味溶液である外部を細胞外として生体系と同じ対応である。電極の先端にはアクリル板を取り付け、その上に脂質膜を貼り付けた。

測定装置の概略は以下のようなものである。味溶液の入ったビーカーにマルチチャンネル電極と参照電極を入れ、この電極と各脂質膜との電位を測る。この電位は味物質の脂質膜へ及ぼす影響で変化する。脂質膜は生体膜と同様にそれ自体で電位差があり、これを膜電位という。膜電位の値のみではサンプルの比較が煩雑になるため、参照電極を基準電位（0 mV）として定義し、相対電位を利用して識別を行う。測定時間はサンプルにより異なっているが 20~40 秒に設定することが多い[4]。各チャンネルからの電位は、高入力インピーダンスアンプ（Analog Devices AD820）を介してデジタル電圧計（Keithley 2001 up to ten channel

scanner) でデジタルコードに変換され、コンピュータに記録される。

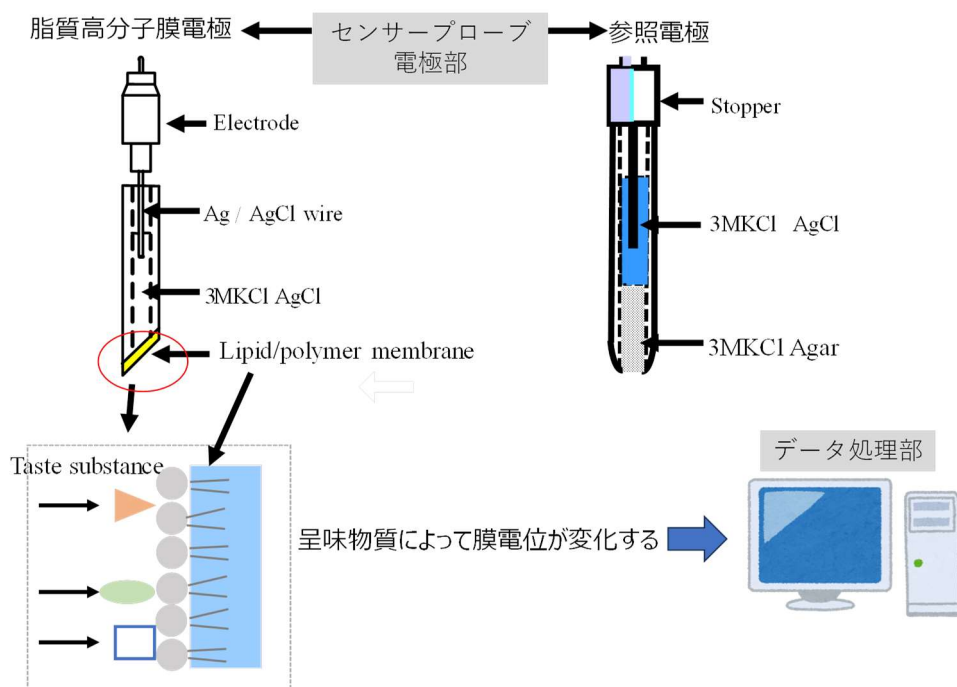


Fig.2.2 Sensor principle

### 2.3 基本味の応答

脂質高分子膜型味覚センサを用いて味を識別するための応答電位を算出する手順を図2.3に示す。センサに使用する8種類の脂質膜は帯電している電荷により4種類ずつに分け、電極を分離して測定を行った。基準溶液 ( $V_r$ ) とサンプル溶液 ( $V_s$ ) を測定し、 $V_s - V_r$  から相対値 ( $V$ ) を求め、その応答パターンから味を識別する。この装置を使って基本味を測定した。

図2.4は5基本味の味覚センサ応答パターンを示す。図2.4(a)は塩味、(b)は酸味、(c)は旨味、(d)は甘味、(e)と(f)は苦味に相当する。表1.1に5基本味とその味を呈する味物質を示しているが、味覚センサは人による官能評価と併用し、その結果を比較することで味を表現することができている。本研究の基本味として選択している味物質は、生理学の分野において味受容のメカニズムを明らかにするために行われてきた味覚の生理学のラットやサルの研究結果に準じ採用したものである。これらの研究では、食塩、ショ糖、塩酸、キニーネを4基本味としている[39][40]。

ここで上記4つの基本味の他に基本味に近い物質として、いくつかを選び同様に味覚セ

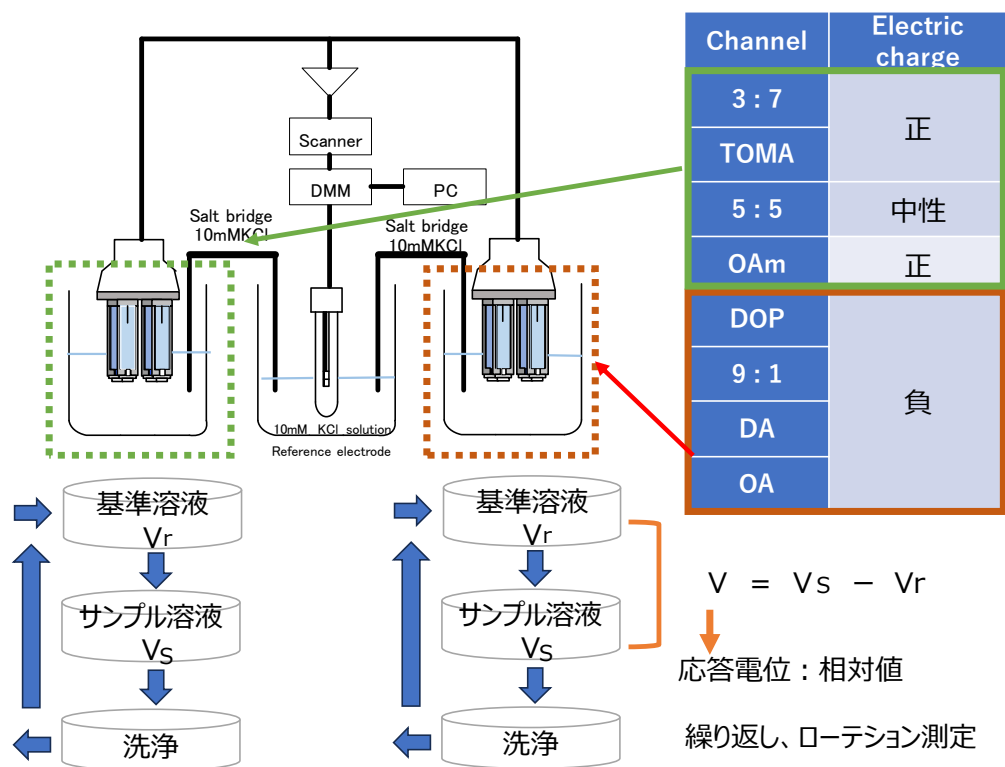


Fig.2.3 Measurement procedure

ンの出力パターンを得ると、基本味ごとに分類でき、分類されている味質に類似したパターンを示す[18]。食塩いわゆる塩味に近い物質としては減塩にも利用される塩化カリウムがある。甘味のショ糖には果糖やブドウ糖がそれに値する。そして酸味には食酢に含まれる酢酸や果物の酸味であるクエン酸、苦味にはフェニルチオ尿酸および豆腐のにがりとしても利用できる硫酸マグネシウムがある。つまり化学物質を味質に分類することができる広域選択性を持つものである。

他にも人や動物に対しての旨味の味物質としてグルタミン酸やイノシン酸の実験結果が報告され、これら旨味物質に対しても味覚センサは旨味を呈する味質として類似のパターンを示す。[18][41]。

5基本味の測定時において、各味物質を滴下し、濃度を調整した。基準溶液に電極と参

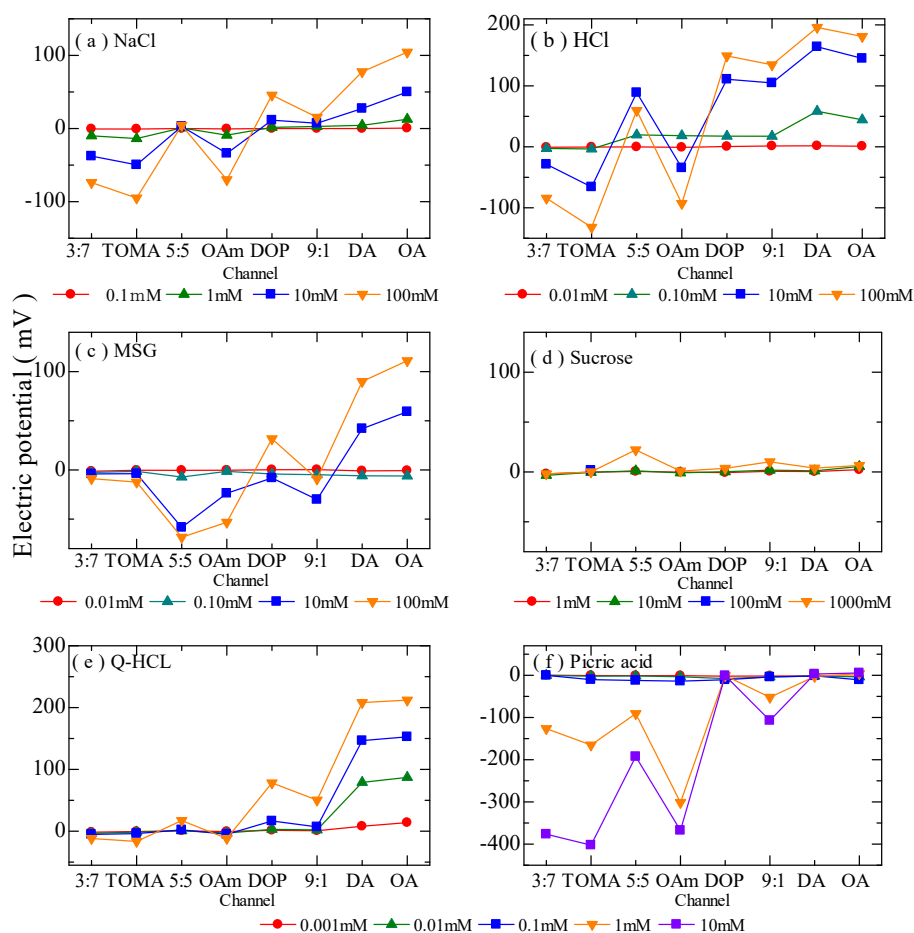


Fig2.4 Response patterns of five basic taste substances

照電極の電位を測定し、その電位差（相対値）を測定すると、味物質により応答電位が異なる。各味質の応答電位を図 2.4 に示す。ここでは、各濃度になるようにサンプル溶液を調整したものを測定している。電位は基準溶液とサンプル溶液との差を電位差として塩味、酸味、旨味はその特徴的な応答電位パターンがみられる。各味物質の濃度が高くなるほど、応答が大きくなり、味の強さについても測定が出来ている。苦味に関しては、キニーネ塩酸塩とピクリン酸は応答が真逆であることが特徴であるがどちらも苦味を呈し、2種類以上の苦味の質があることがわかる。スクロースは甘味を呈するが、味覚センサでは応答がほぼないことが特徴である。この脂質高分子膜型味覚センサの応答感度は人間よりも高く、塩化ナトリウム (NaCl、塩味) で約 0.02%、酢酸 (酸味) で約 0.00006%、グルタミン酸ナトリウム (旨味) で約 0.002%、キニーネ (苦味) で 0.00005%、ショ糖 (甘味) で約 0.4%である[8]。

基本味の膜電位応答について図 2.5 を用いて説明する。酸味を呈する物質は負荷電膜および中性荷電膜は大きく正值に反応する。特に負に荷電した膜は水素イオンが膜の親水基に吸着すると膜の表面電荷密度が変化する[15]。その結果、膜と水溶液の界面の電荷が変化し、味覚センサはそれを応答電位として計測している。旨味は中性膜荷電膜が負に反応する特徴を持っている。グルタミン酸本体の吸着効果と Na<sup>+</sup>イオンによる遮蔽効果が同時に現れる[25]。MSG (グルタミン酸)、IMP (イノシン酸)、GMP (グアニル酸) はセンサで

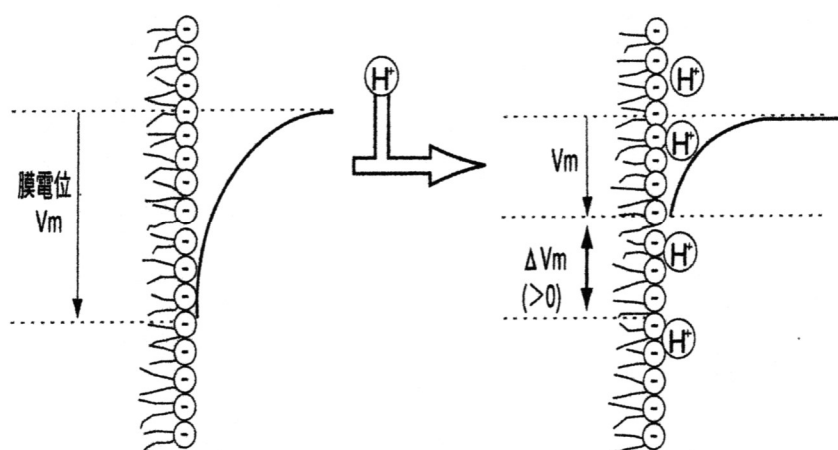


Fig 2.5 The response mechanism of acidity of negative charged lipid membrane [26]

も同様に似たパターンを示すが、これらはすべて同じ旨味であるから味も似ており、個々の物質の化学物質ではなく味そのものに応答していることを意味している[26]。甘味物質、ここではスクロースの応答はほとんどないが、それはスクロースが非電解質であるから感度も低い。開発されている脂質高分子膜を用いた甘味センサは唯一食品環境中（酸性環境下）で電荷を持たない味物質に応答するが、応答機序の解明が遅れている。また、糖類・糖アルコール等の甘味に対応できるが、塩味や酸味にも応答するため選択性の低さを改良すべく発展途上である[27]。苦味物質であるキニーネは膜の疎水鎖の部分に入り込み、その表面電荷密度を変え、次に表面電位そして膜電位を変化させる。先に述べたキニーネ塩酸塩とピクリン酸は応答が真逆であるが同じ苦味を示すピクリン酸は酸の一種であり、水溶液中では水素イオンを解離して負に帯電していることから、負の電荷を持つ脂質膜に対しては静電反発力ではじかれることで応答しないと予想されるからである[14]。このように同じ苦味を示す物質であっても異なる応答パターンを示すこともあるが、一般的には似た味質であれば似た応答パターンを示す。これは測定対象の味の特徴を情報として出力しており、広域選択性を持つセンサであることを示すものである。

味覚センサはこれまでビールやコーヒー、ミネラルウォーター、ワインや日本酒などの飲料の測定が多いが、醤油やめんつゆ等の調味料や加工品、肉や果実、菓子などの固体にも成果をあげている。また、基本味の評価ももちろんであるが、後味の測定を行うことで、より基本味の味質の違いも評価できるようになった[4]。これらは食べ物に含まれる味物質の種類が多いことや味質により閾値の違い、そして味同士の相互作用による味の組み合わせも幾通りも推測される[42]。味覚センサで定量化されている味覚の項目では、先味や後味も含めた味を可視化することで、人の感覚に近い味覚センサとなり、食品に含まれている化学物質だけでは測定できない味を再現でき、客観的にわかるようになる。

味を可視化することは、消費者の好みの味を踏まえた健康によい食品設計および味の中身も伝えることができると報告されている[42]。本研究の目的を明らかにすることで狭義の味だけではなく、それ以外の広い意味での味を視覚的に示すことができる広域選択性を持ったセンサとして、これまで表現が困難であった味を文化と共に伝えることができると考えている。

### 2.4 まとめ

味覚センサは人の味受容の機構を模倣した脂質二分子膜の脂質に着目し、人工的に製作



した数種類の脂質高分子膜の種類やその割合により基本味の応答パターンが異なることから、味を識別できる。その感度は人よりも超えており、これまでにすでに様々な食品の定量化に成功している。ただし、測定は25℃、基本味に限定されたものであった。

食べ物の適温は冷たい、温かいなど25℃以外の温度を適温としているものもある。それならば、その適温の味を測定することがこれからのセンサの役割に求められる。次章では基本味の温度依存性の再現が脂質高分子膜型味覚センサで可能であることを明らかにし、第4章から第6章の測定対象物は5基本味で表すには難しいとされている牛乳とコメの定量評価を通して基本味以外の食品への適用拡大をめざし、味を客観的に再現する広域選択性を持つセンサとしての汎用化の可能性を検討する。

## 第3章 基本味の温度依存性の再現

食べ物を食した時のアツアツや冷え冷え等の言葉はおいしさを表すこともあり、食品によって食するのに適した温度は異なる[33]。センサにおいて測定温度によってはその食品のおいしさを人が食しているのと同じように受け取っていないのではないかと考えられる。その要因の一つとして私たちが食べ物を味わう時の温度は様々であるからである。

従来の測定方法では、センサは食品の温度依存性を考慮しない測定が行われているが、それは、サンプル間の測定とその評価を行う上では問題にはならなかった。また、決まった温度(25°C)での測定は温度による味の情報を見落としていることも考えられ、人が味わっている味を測定しているか言い切れないところもある。本来、熱いものは熱く、冷たいものは冷たくといったように食べ物には適温があり、適温だからこそ美味しく味わっている料理がほとんどである。このようにこれからのセンサは、人が感じている状態そのものを測定するということを目指していこうとする場合、この温度依存性も含めたセンサの測定方法を確立しなければならない課題が残っていた。

これまでの脂質高分子膜型味覚センサの測定温度は25°Cであるから測定においては測定対象物の水溶液と電極を25°Cに保っている。これは人が25°Cの飲料を口に含んだ時の味覚に相当する。人の体温は36°C前後であるが、受容器電位を発生する受容器細胞の細胞膜は、ほぼ瞬時に飲料の温度と等しくなると考えたからである。

味覚と温度に関する実験を行った研究者の報告はいくつかみられるが、条件が異なるために結果を比較することが困難である。Cruz と Green が温度と味覚の関連性について調べた報告では、舌を局部的に冷やしたり温めたりする装置を使った時に、舌を20°Cに保ち、その後温度を35°Cまで上昇させると”甘い味がする”とある。逆に温度を下げる場合も10°Cくらいまでは酸味、10°C以下では塩味を報告したとある。この報告から、舌の温度変化は味に影響を与えるため、基準とする溶液にも味の変化があることが予想された[30]。

そこで第3章では、従来確立されていなかった温度による味の測定を可能にするために、これまでの測定方法を見直し、温度が異なる測定にも対応できる装置を作成した。それには電極が25°Cよりも低温や高温とする条件時の電位変化に関して測定を行い、温度変化の影響を大きく受けない測定装置を必要とした。電極は被測定物から伝わる温度の影響を受けやすいと考え、温度による電極内部の温度変化および電位変化に影響を与える電極内部の内液の濃度を変えて測定した。被測定溶液の温度により電極内部の温度が変化すると予

想し、電位変化が評価に影響を与えない測定方法を考察した。

基本味の温度依存性を測定するために、温度の異なる4つの基本味の測定を行った。基本の味には塩味、酸味、苦味、旨味を選んだ。脂質高分子膜型味覚センサを用いて、25°Cにおいてすでにこれらの味物質を測定しているが、温度依存性についての応答を測定した。温度により応答の変化がみられる場合は人が食する時にも味に違いがあると推察した。4つの基本味を測定することで、温度による応答の違いがネルンスト電位との予想に合うことも推察した。味覚センサの測定結果と人の官能との比較を行うことで、味を再現することが可能であるのかを推察できる。

第3章 3.1 では、電極内液の温度変化について述べた。Ag/AgCl 電極の温度補償は温度上昇にともない電位も変化することを実験から確認した。電極内液の温度変化は電極電位にも影響を与えることを予想した時、研究の目的である温度依存性のみの変化を測定するためには、測定装置をできるだけシンプルにし、脂質膜電極のみを温度を変化させる必要がある。これまで味覚センサとして測定系が確立されている常温（25°C）の温度依存性の測定と並行して、高温（60°C）の温度依存性を試みる。測定する場合には、センサプローブ内にある内液の温度変化が起こらないようにする、高温により脂質膜の変化が起こらないように短時間で測定をするための装置の改良と測定手順を確立する。

味覚センサの被測定溶液には、4つの基本味を選んだ。それぞれの味に対応する呈味物質として、塩味には塩化ナトリウム（以下 NaCl）、酸味には塩酸（以下 HCl）、旨味にはグルタミン酸ナトリウム（以下 MSG）、苦味にはキニーネ塩酸塩（以下 Quinine-HCl）を採用した。また、得られたデータは相対電位で表し、各温度の0 mV からの電位差を求め、電位変化を調べる。同時に、NaCl、酒石酸（酸味）、MSG、キニーネ塩酸塩の官能評価を試み、味覚センサとの比較対応を検討する。

### 3.1 電極内部の温度測定と電位

脂質高分子膜型味覚センサはこれまでに多くの食品を定量化し、実際にすでに利用されている。このセンサは脂質高分子膜電極と参照電極との間の電位差をそれぞれ測定し、その電位パターンから味を識別することはこれまでに述べた。このセンサは 25°C（常温）で測定することが前提であるため、センサプローブも 25°C（常温）に対しての設計であり、温度への配慮はこれまでには特になかった。

一般的なセンサは温度依存性がなく、もしあるとしても温度補償によりその影響を除

去しているのが通常である。本研究は温度補償が目的ではなく、味覚にも温度依存性があり、その温度依存性も含めた味の再現を目的とする。温度依存性の測定を可能にするために、測定装置の改良を試みる。

温度依存性の測定のための考え方を図 3.1 に示す。測定溶液は 25°C を前提としていることから 25°C 以外の測定を可能にするためには温度によるセンサへの影響を考えねばならない。測定時には測定溶液に脂質膜を直接浸すが、測定装置をすべて測定対象物と同じ温度にすれば、これまでの 25°C の測定装置と変わりはない。しかし、味覚センサはセンサプローブに内液が注入されているため、溶液に脂質膜を直接浸すことは測定溶液の温度がセンサプローブの内液に伝わると推察される。するとセンサプローブの内液も測定溶液の温度の影響を受けることも考えなければならない。そして、特定の温度にすべて設定した場合は、異なる温度の測定の際にはそのたびにすべての装置を目的の温度まで調整することになり、測定が煩雑になり実用的ではない。さらに脂質膜も熱い、冷たい等の温度が変化することに対しての膜電位の安定性の保証が出来ないことから脂質膜の温度変化は短時間に行いたいと考えた。そこで、脂質膜電極のみを温度変化させ、銀塩化銀の温度を保ち、参照電極との電位差を出力できる装置を準備することとした。

センサの応答電位に影響を与えると考えられる Nernst 電位は温度に比例するという関係が成り立っているため、電位は温度が高くなるほど、大きくなる。もし、電極内部溶液の温度変化が大きければ、温度補償により電位は 25°C (常温) よりも大きくなると予想できる。そうなれば、内部温度の変化と温度による脂質膜の電位変化も同時に測定しなければならず、データ処理が煩雑になると考えられる。

第3章 3.2 では電極内部溶液の温度を一定することで、脂質膜のみの温度依存性を測定できるような装置の改良を目指す。脂質膜を高温の液体に浸漬した温度計測を実現するためにセンサプローブ内の温度を計測すること、さらに内液の温度変化による基本味の電位変化を測定し、高温の溶液の測定方法を確立した。

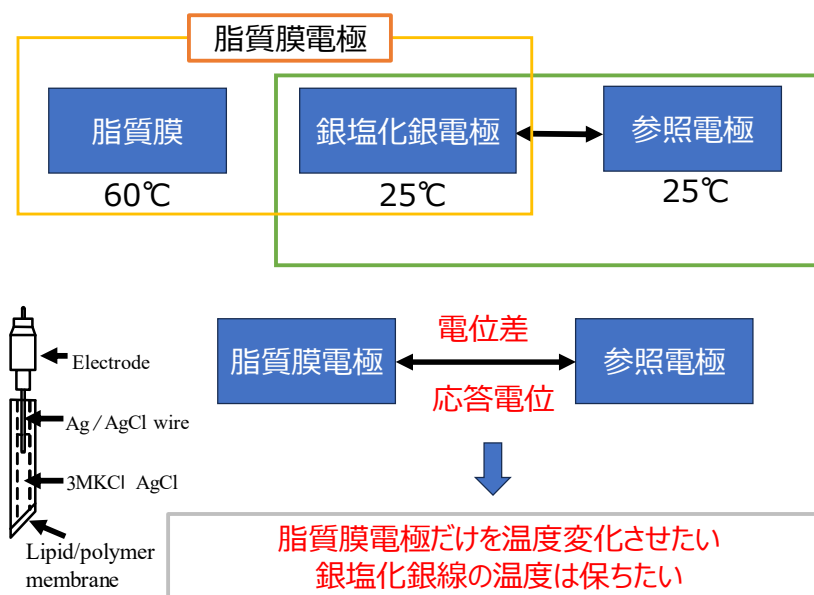


Fig.3.1 Concept of temperature measurement and electric potential

## 3.2 電極内部の温度変化

ここでは、2つの方法で電極内部の温度変化を測定した。1つ目は、センサプローブが高温に晒されることで電極内部温度の上昇が予想されることから、予め電極の先端部分にアクリル板を貼った上に脂質膜を貼り（内液が外に触れないように）、できるだけセンサプローブの内側の内液に温度が伝わらないように考慮した。2つ目はこれまでに使用しているセンサプローブに直接脂質膜を貼ったものであり、実際の味覚センサ測定に近い状態である。

これらの2つともに電極内部の温度変化を測定する実験は、電極を構成するセンサプローブを 25°C（常温）よりも高い液体に浸漬した。そして電極の外側から内部への熱の伝わる温度変化について、浸漬する深さ（ $x$ ）と熱伝対温度計の長さ（ $y$ ）と電極内部温度を測定した。

### 3.2.1 電極内液のセンサプローブの深さと温度

#### (1) 測定装置と電極

図 3.2 に測定装置と表 3.1 にセンサプローブが溶液に浸漬する深さと熱電対温度計まで

の距離の条件を示す。測定時にセンサプローブの深さを固定すること必要性があるため、プレートを上下させる器具の上に IH クッキングヒーター (KZ-120A (ナショナル)) を置いた。温度計は熱電対温度計 (SK-1250MCⅢ 熱伝対 SATO) を使用した。

熱電対温度計は異なる種類の金属線を接合して閉回路を作り、この接点に温度差があるとそこに起電力が発生し、電流が流れるのを利用したもので、この効果をゼーベック効果と呼んでいる。起電力は組み合わせる金属に依存するが、金属線の長さや太さには関係なく、接合点の温度差で決定する。この2つの異なる金属線を対にして温度センサとして利用できる。この対になる金属を熱電対といい、熱電対温度計と呼んでいる。金属線にはクロメルや銅、鉄、白金などが使用されている。測定方法も容易であることやセンサプローブのような小さく細いところでも測定が可能である。

ステンレス製の箱型の缶に水道水を入れ、さらにその箱の中のビーカーに 150ml の蒸留水を準備し、測定する蒸留水の温度に影響がないように配慮した。電極部分のセンサプローブはポリ塩化ビニル製であり、下部に透明アクリル板を貼った上に脂質膜を貼るようになっている。下部をアクリル板と脂質膜で貼り付けると電極内部からは液体が漏れることがないため、その中に内液として 3MKCl を 1.5ml 注入した。使用した脂質膜は DA 膜、TOMA 膜である。この2種類の脂質膜を採用した理由であるが、TOMA 膜は DA 膜や他の脂質膜と比較して電気抵抗が小さいことから、電極内の温度の伝わり方が他の脂質膜と異なると考えたからである。センサプローブのみの影響を測定するため、内部温度の測定は電極端子を取り付けずに測定した。測定時間は 10 秒おきに記録し、60 秒間行った。測定の方法は以下のものである。表 3.1 のパターン SN 1 ~ SN12 のうちの1つのパターンにつき、3回測定した後、平均と S.D. (標準偏差) および 0 秒後 (電極内部に温度計を入れない場合) からの平均温度との差について算出した。

(2)測定結果

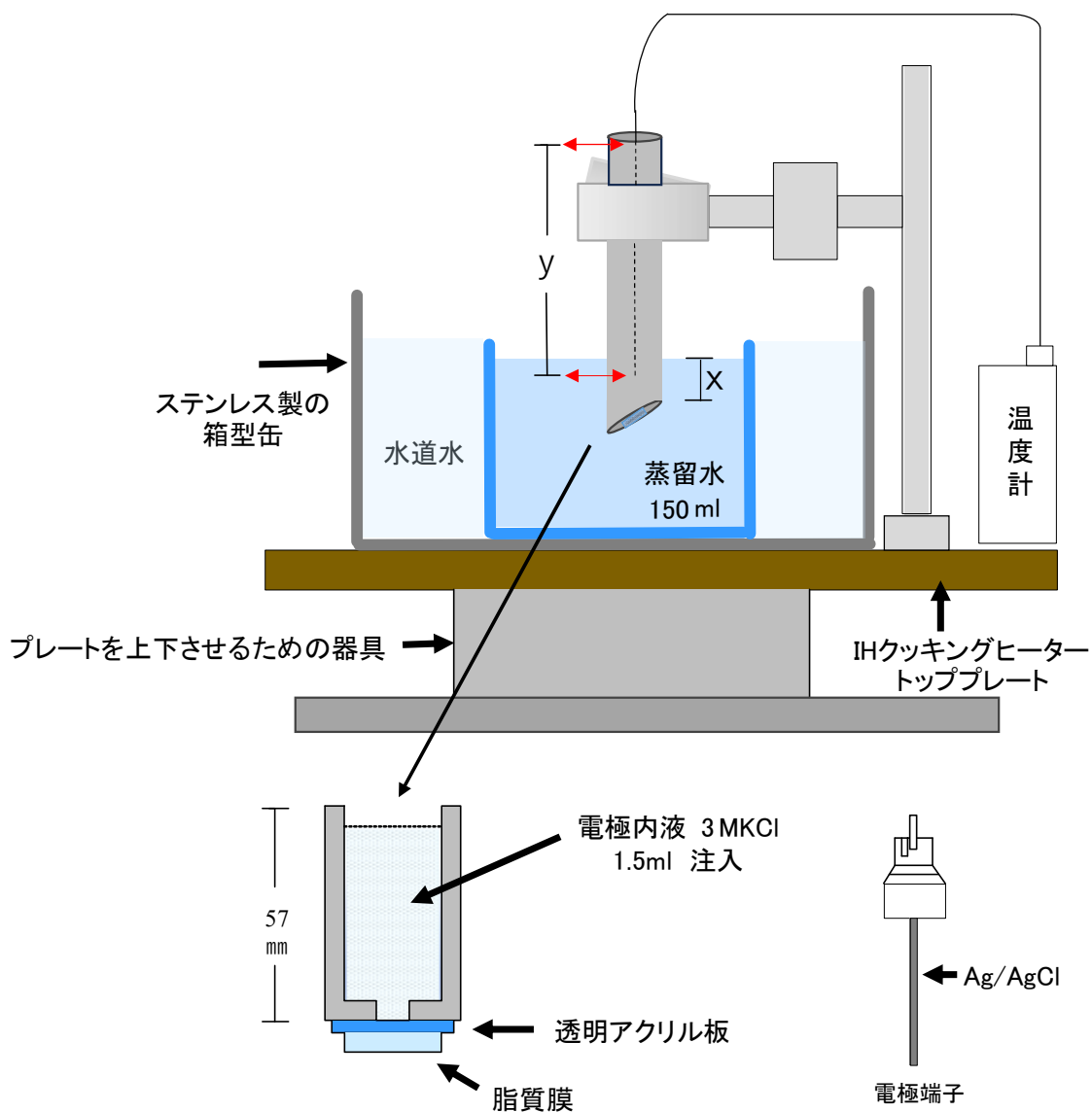


Fig.3.2 Measurement system and electrode position

Table 3.1 Deepness of sensor probe immersed in solution( x ) and distance to thermocouple thermometer ( y )

| Pattern          | SN1 | SN2 | SN3 | SN4 | SN5 | SN6 | SN7 | SN8 | SN9 | SN10 | SN11 | SN12 |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|
| x (mm)           | 1   | 1   | 20  | 20  | 1   | 1   | 20  | 20  | 1   | 1    | 20   | 20   |
| y (mm)           | 50  | 30  | 50  | 30  | 50  | 30  | 50  | 30  | 50  | 30   | 50   | 30   |
| Temperature (°C) | 40  | 40  | 40  | 40  | 50  | 50  | 50  | 50  | 60  | 60   | 60   | 60   |

x と y の浸漬条件を変えても、40℃、50℃、60℃の順にセンサプローブ内の温度が上昇していることは明らかであった。脂質膜を測定溶液へ浸漬する深さが浅く、電極内部の熱伝対温度計の距離が短いほど、電極内部の温度変化は小さい。電極内部温度上昇を防ぐには、熱電対温度計を溶液に深く浸漬しない方が良いことは温度上昇の結果からも明らかである。溶液へ浸漬したセンサプローブの深さ (x) と電極内部の熱伝対温度計の距離 (y) の組み合わせの結果から、図 3.3 ( b ) に示すように x = 1 mm, y = 30 mm の時が最も電極内部の温度変化が小さくなった。

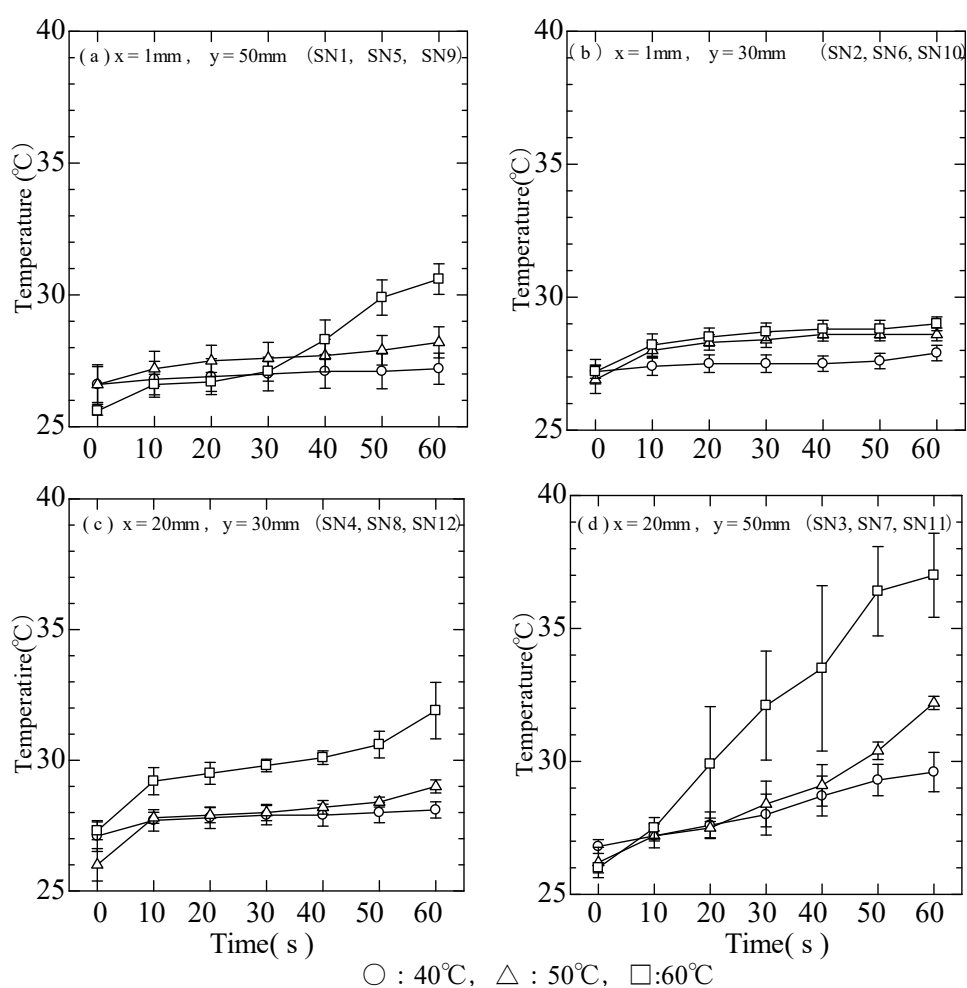


Fig.3.3 ( a )~( d ) Temperature change inside the electrode ( DA )

Temperature change inside the electrode was investigated using the DA membrane.

Fig.3.3( a ) to Fig. 3.3( d ) from the upper left. ( a ) : x=1mm, y=50mm

( b ) : x=1mm, y=30mm ( c ) : x=20mm, y=30mm ( d ) : x=20mm, y=50mm



### 3.2.2 電極に伝わる熱の影響

3.2.1 ではセンサプローブのみの温度変化を測定し、 $x = 1 \text{ mm}$ ,  $y = 30 \text{ mm}$  の時が最もプローブ内の温度変化が小さくなることが分かった。そこで 3.2.2 では味覚センサで使用する電極端子を取り付けたと仮定した時、Ag/AgCl 線の長さによる温度上昇が電極へ及ぼす影響を調べることを目的とした。これまでの結果を踏まえて浸漬する深さを 20mm と一定にして、熱伝対温度計を Ag/AgCl 線と見立て、温度変化が小さい条件を検討した。

#### (1) 測定方法

測定装置を図 3.4 に使用した脂質膜は表 2.1 に示している。電極内部の熱伝対温度計の距離  $y$  はプローブの口からの長さであり、20 mm、40 mm、57 mm である。57 mm はセンサプローブの長さにはほぼ等しい。57 mm の場合は水面に浸漬したことになる。電極内部の溶液の濃度を 3MKCl、内液の容量は 1.3ml とした。測定溶液は 50mMKCl、測定時間は 60 秒（10 秒おき）とした。測定後は平均と S.D.（標準偏差）および 0 秒後（電極内部に温度計を入れな

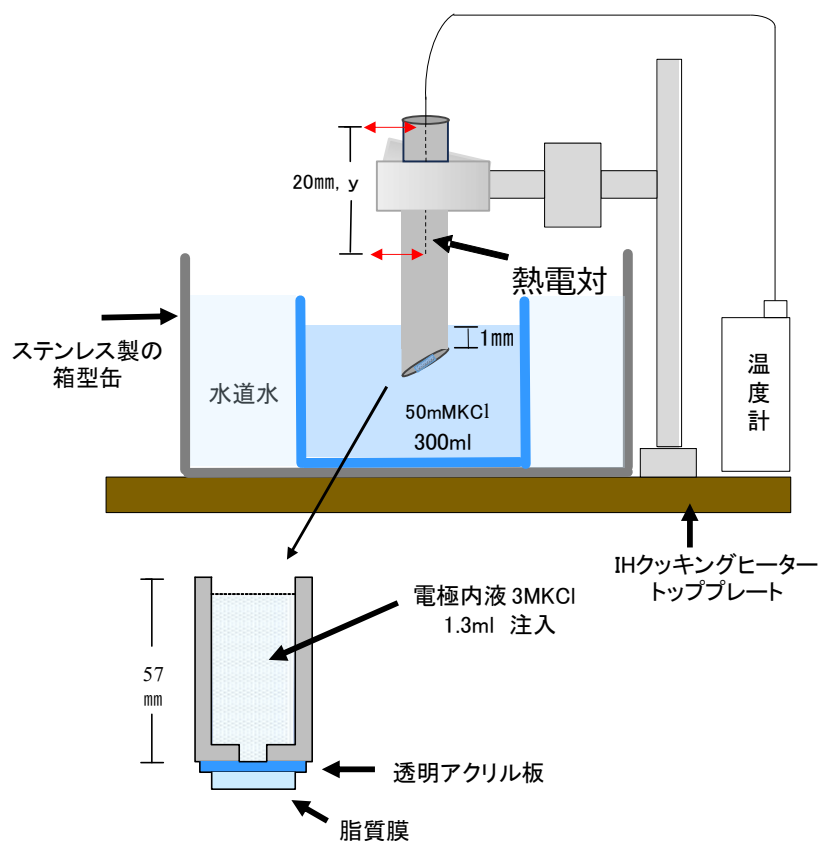


Fig.3.4 Temperature measurement device inside electrode using thermocouple thermometer

Table 3.2 Distance of thermocouple thermometer inside electrode

| Pattern          | ①  | ②  | ③  | ④  | ⑤  | ⑥  | ⑦  | ⑧  | ⑨  |
|------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| y ( mm )         | 20 | 40 | 57 | 20 | 40 | 57 | 20 | 40 | 57 |
| Temperature (°C) | 40 | 40 | 40 | 50 | 50 | 50 | 60 | 60 | 60 |

い場合)からの平均温度変化について算出した。

熱電対温度計までの距離と温度の組み合わせは表 3.2 に示すように 9 パターンとした。

## (2)測定結果

図 3.5 は熱電対温度計を電極上部から 20mm の位置で測定した時の結果を示す。溶液温度が上昇するほど内部の温度も上昇し、40°C、50°Cに浸漬した電極内部の温度は 60 秒後に約 5°Cの温度上昇が見られた。さらに 60°Cに浸漬した場合は 30 秒後以降の温度変化が大きい。

電極上部から 40mm の場合は 20 mmと比較し、温度変化が激しく内部温度の上昇を一定にすることも困難であった。当然 50°C、60°Cでは内部溶液の温度上昇も大きく、脂質膜の種類によっては、約 10°Cの温度変化があった。そして、脂質膜の種類に関係なく時間の経過と共に電極内部の温度上昇が見られた。電極上部から 57mm の位置の結果においても 40mmと同じような傾向が見られた。

これまでのことから電極内部の温度はセンサプローブを被測定溶液に浸漬する深さと熱伝対温度計の距離に依存する。高温で測定する場合はできるだけセンサプローブを被測定溶液に浸さず、熱伝対温度計の距離も短い方がよいことがわかった。浸漬する深さ 1 mm、熱伝対温度計の距離が 30mm の時に一番温度変化が小さかった。センサプローブを浸漬している時間も内液の温度に影響することが明らかであったことから、測定する時間も 30 秒以内であれば温度上昇を防ぐことができる。これらの結果から、銀塩化銀線の長さを 20 mm、測定時間は 5 秒とすることを決定した。

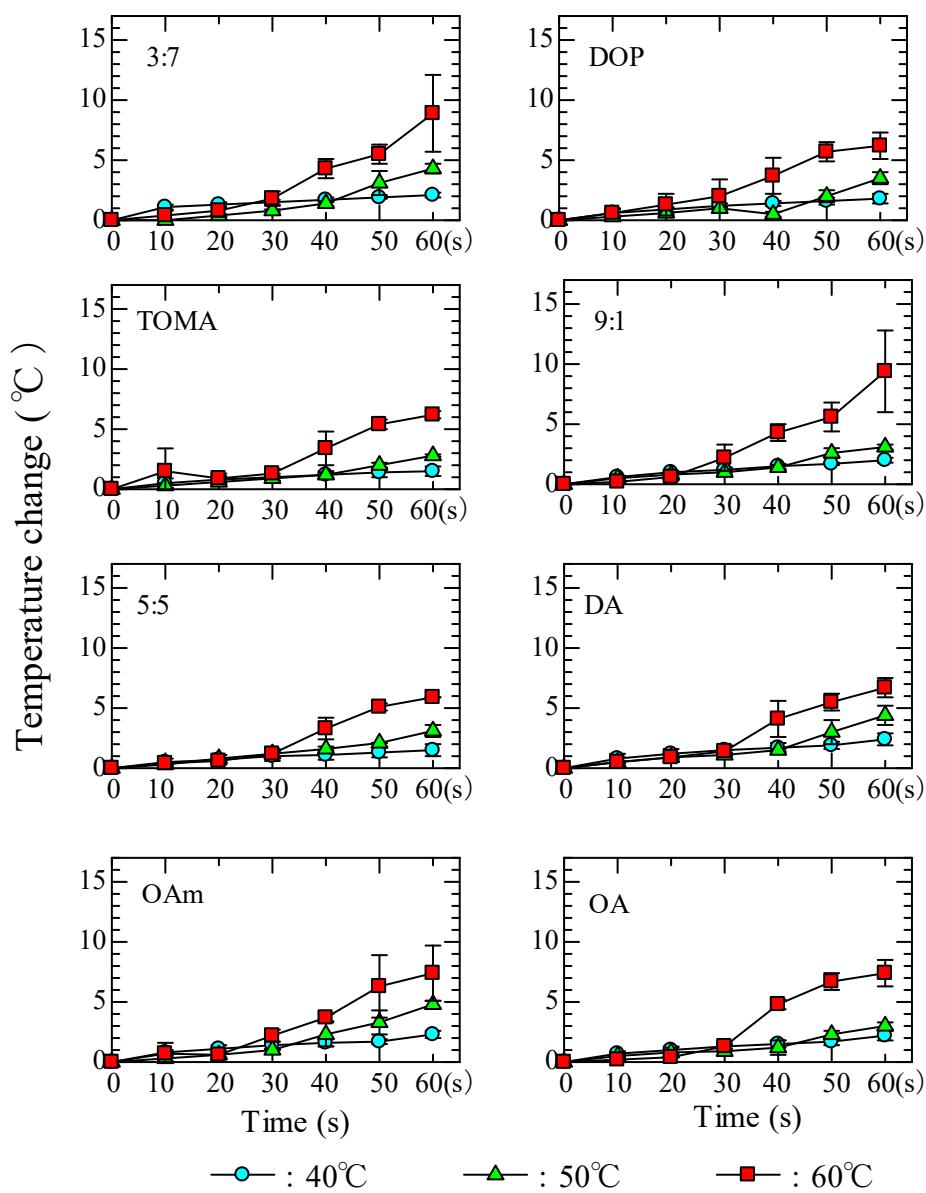


Fig.3.5 Temperature change : Distance from electrode liquid to thermometer (  $y = 20\text{mm}$  )

### 3.3 測定装置と測定手順

#### 3.3.1 測定装置

実験に用いた装置を図 3.6 に示す。脂質膜電極はポリ塩化ビニルの中空棒に内液となる KCl 溶液と銀線を入れ、その先にプラスチックの板を穴が塞がらないように貼り、さらに脂質高分子膜を貼りつけたものである。脂質高分子膜は特性の異なる 8 種類を用意し、基

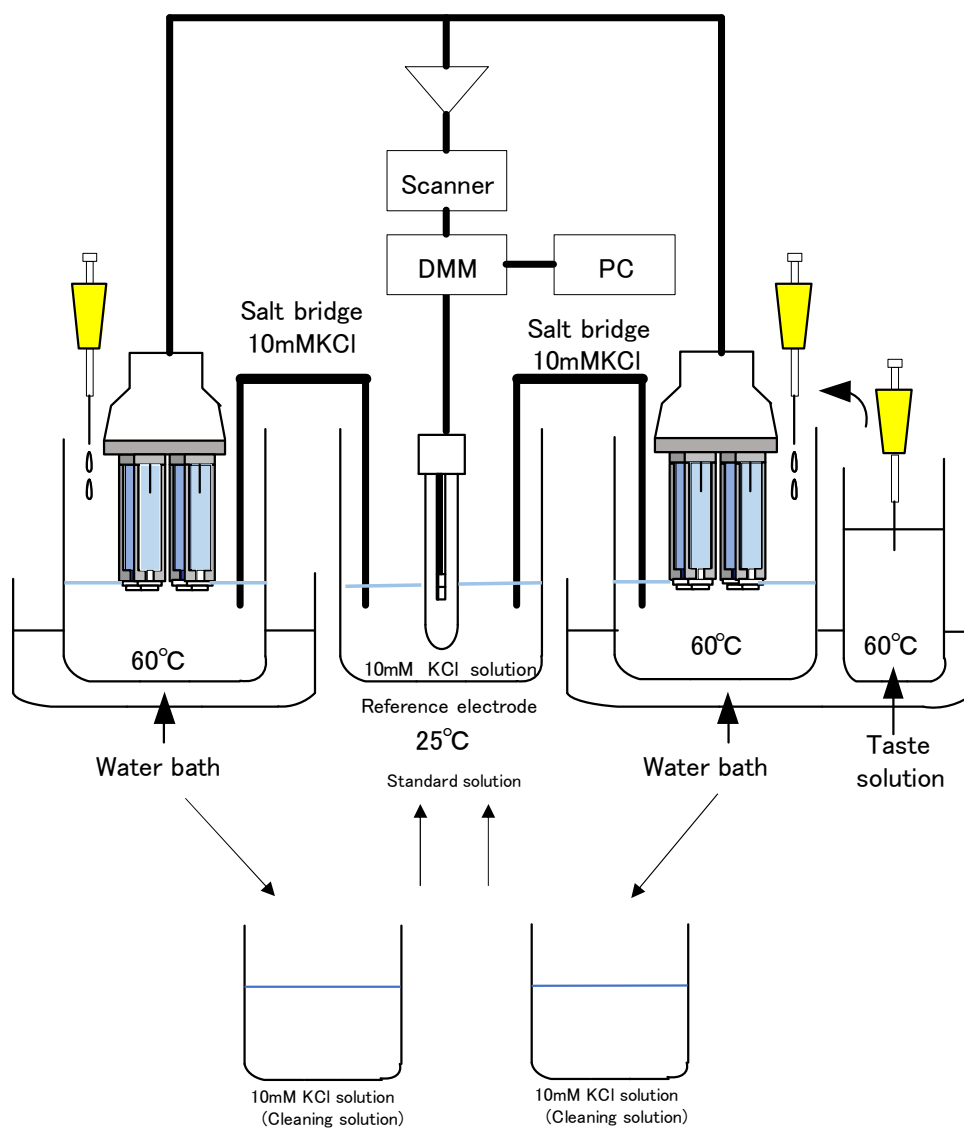


Fig.3.6 Measuring system for temperature dependence

準となる参照電極と測定溶液との間の電位差を測定する。各脂質膜からの電気信号はデジタルボルトメーターで変換され、コンピュータに入力される。得られた出力は参照電極と脂質膜電極との間の電位差であり、これを応答電位という。応答電位は測定対象物や測定時間によって変化する。これを味の受容部として8本の電極を持つものを脂質高分子膜型マルチチャネル味覚センサとした。本研究の味覚センサはすでに市販されている味覚センサとその原理は同じである。8種類の脂質膜の種類はすでに2章 2.1 の表 2.1 に示している。

温度依存性の測定を行うために人の口の中が体温でほぼ一定に保たれているのと同じような状況でありながら、異なる温度の溶液を継続して測定するためには参照電極と脂質高分子膜電極の内部液が温度の影響を受けないようにする必要があった。この問題を解決するために基準溶液および参照溶液を常温（25℃）の基準溶液に浸漬し、塩橋を使って測定溶液との連絡を行った。測定は脂質高分子膜電極を測定時に5秒間先端部の1mmだけを測定溶液に浸すことで、脂質膜以外の温度変化を防ぎ、応答電位に影響が出ないようにした。常温測定とはこれまでに味覚センサで測定を行ってきた温度（25℃）での方法をいう。高温測定は60±1℃で行った。

#### 3.3.2 測定手順

基準溶液は10mMKCl、電極内液は3MKCl、測定時間は5秒である。測定手順は図 3.7 のようにした。

- (1) 基準溶液の測定を繰り返し行い、安定条件として電極電位が±1mVになるまで、基準溶液と60℃の基準溶液を交互に数回繰り返し測定を行った。
- (2) 基準溶液の安定を確認後、基準溶液である10mMKClに高濃度の味物質を添加し、目的の濃度としたサンプルの測定を行った。
- (3) 測定後に電極を洗浄し、再度基準溶液が安定条件を満たしたあと、60℃のサンプルを測定し、洗浄をした。
- (4) 基準溶液に目的の濃度となるよう味物質を添加し、添加分の体積の溶液を削除する。
- (5) 再度25℃の測定、洗浄を行い、次に60℃のサンプルを測定し、洗浄することを繰り返した。

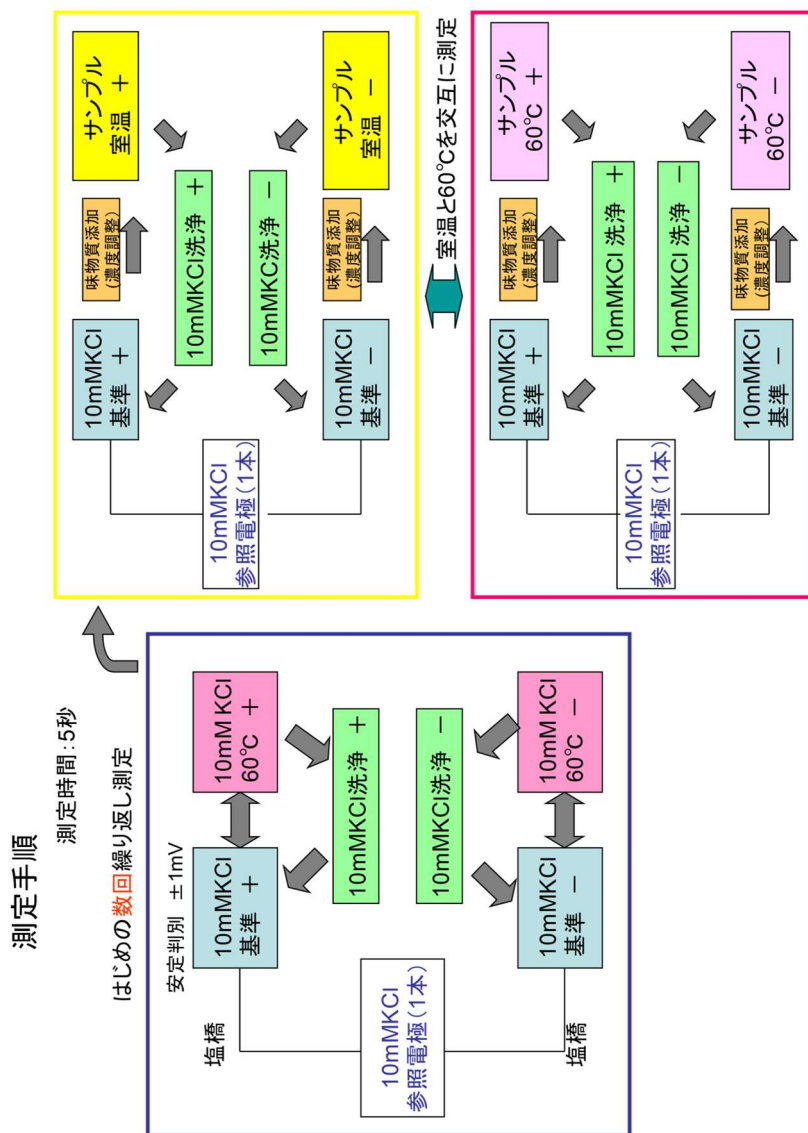


Fig. 3.7 Measurement procedure for temperature dependence

測定は、高濃度の味物質を添加する方法であるが、添加することにより測定溶液の体積が増え、高温測定時に脂質膜がサンプル溶液に深く浸漬し、サンプルの温度が電極に影響を与えることが懸念された。そこで、前章で得られたデータから、添加後、再度同じ体積を取り除くことで、脂質膜の浸漬する深さを一定（1mm）にするようにした。それぞれの濃度で電位差を求めた。

### 3.3.3 測定に使用した味物質と濃度

基準溶液である 10mMKCl に味物質を添加し、それぞれの濃度になるように添加量を変え、測定した。測定時の目的の濃度を以下に示す。添加した味物質は、NaCl 1000mM、HCl 100mM、MSG 100mM、キニーネ塩酸塩 10mM である。基準溶液は 10mMKCl である。

NaCl（塩味）：0.1, 0.3, 1, 3, 10, 30, 100, 300, 1000 mM

HCl（酸味）：0.01, 0.03, 0.1, 0.3, 1, 3, 10, 30, 100 mM

MSG（旨味）：0.01, 0.03, 0.1, 0.3, 1, 3, 10, 30, 100 mM

キニーネ塩酸塩（苦味）：0.001, 0.003, 0.01, 0.03, 0.1, 0.3, 1, 3, 10 mM

測定後は 25°C であれば 25°C の 0mV からの電位差を求め、60°C であれば 60°C の 0mV からの電位差[mV] を求めた。また、測定した最終濃度時の温度による応答電位を求めた。

## 3.4 基本味の温度依存性の再現

基本味を味覚センサで測定し、特徴のある電位応答パターンについて説明をする。次に基本味で官能評価を行った。味覚センサと官能評価が同じ傾向を示すことができれば、味覚センサは人の味を再現出来ていると判断できる。

### 3.4.1 基本味の濃度依存性と味覚センサの応答

図 3.8 は各味溶液の濃度の溶液温度変化にともなう電位差を示している。4つの味物質についての応答の共通する特徴は、25°C、60°C と温度が異なっても電位応答パターンには大きな特徴の変化は見られない。これは、味覚センサが異なる温度の基本味の温度依存性が可能であることを明らかにしている。

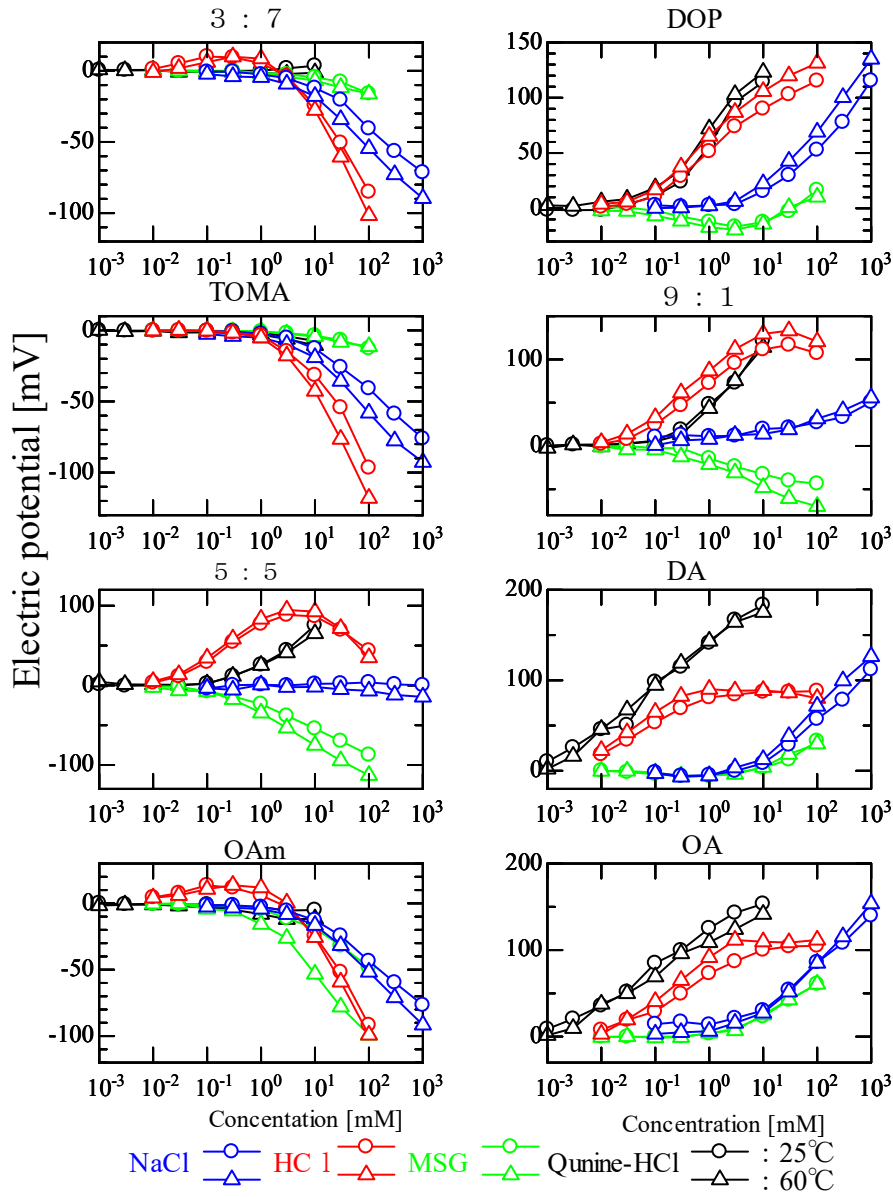


Fig.3.8 Potential difference with change in concentration of basic taste

(1) NaCl の応答

プラス（正）荷電膜の 3:7 膜、TOMA 膜、OAm 膜は塩化物イオンをよく反映し、60℃の方が 25℃よりも負へ大きく応答していた。その応答電位差は約 10mV であった。塩化ナトリウム (NaCl) は測定中も応答の変化はほとんどなく、NaCl の膜電位変化のメカニズムは電気二重層が変わる遮蔽効果が主である。Na<sup>+</sup>は膜の表面に近づきはするが吸着はせず、電気



二重層を変える。電気二重層は溶液中に荷電した表面に水溶液中のイオンが引き寄せられた結果、生じる電気分布のことである[26]。

マイナス（負）荷電膜は高濃度になると正の方向へ大きく応答し、さらに高温測定の方が正に大きく応答した。NaClの添加によりマイナスの電荷が減少し、Na<sup>+</sup>の陽イオンの濃度が上昇すると膜表面電位が正方向に変化することから説明できる。25℃および60℃のどちらも塩味の特徴的な応答電位パターンの傾向が見られた。

#### (2) HClの応答

塩酸（HCl）は水溶液中で水素イオンと塩化物イオンに解離しているため、水素イオンはマイナス荷電膜に反応している。NaClと同様に測定中の応答電位の変化はほぼなく、塩酸の負へ帯電した膜の味覚センサへの反応のメカニズムは、溶液中の水素イオンが膜の親水基に吸着すると膜の表面電荷密度を変化させる。その結果、脂質膜と水溶液の界面の電位が変化し、応答電位として測定される。このメカニズムと実験結果の比較を行うとマイナス荷電膜であるDOP膜、9:1膜、DA膜、OA膜は高濃度になるにつれ、反応も大きくなり、正の方向へ変化し、高温測定もほぼ同じ傾向を示している。DA膜は10mMより高い濃度において電位が負へ反応する傾向が見られた。これは、HClの添加によりH<sup>+</sup>の濃度上昇が溶液に見られ、脂質の親水基に結合するからである。結合する親水基がなくなるとCl<sup>-</sup>イオンが溶液中に増え、膜表面電位が負へ反応する。温度間の電位差については若干の反応の大小があるが、味質に大きな違いは見られず、高濃度側でより明らかであった。

#### (3) MSG（グルタミン酸）の反応

旨味はこれまでの研究報告からOAm膜について負への反応が大きくなる特徴があることがすでにわかっている[15]。図3.8のMSGの5:5膜に着目し、味センサのMSG反応特性の濃度依存性は25℃において高濃度になると負への反応が増大し、濃度と比例関係であることが明らかである。つまり60℃の方が旨味を強く感じていることを意味する。

これまでの研究成果から旨味物質ではMSG本体の吸着効果とNa<sup>+</sup>イオンによる静電遮蔽効果が同時に現れていることがわかっている。例えばマイナス荷電膜は味物質のプラス荷電成分に反応する。しかし、DOP膜は低濃度において膜電位は負の方向に変化するが、あるところを境に正に反応する。これはMSGの中に含まれるNa<sup>+</sup>に起因する。膜電位の上昇はNaClと似ているため、センサの反応では塩味を強く感じているように見える。

また、高温でも同様に低濃度から高濃度になると正への反応がより大きく見られ、旨味は高濃度になると塩味が強くなりすぎるとも言われている[15]。図3.8から旨味を呈する

MSG は 5 : 5 膜、0Am 膜に濃度依存性が見られ、60°Cの測定についても応答パターンは似ており、旨味を維持していると考え、60°Cにおいて旨味の測定が可能であることがわかった。

(4)キニーネ塩酸塩の応答

図 3.8 より 25°Cと 60°Cではいくつかの脂質膜の応答を除き、濃度が高くなると応答電位は高くなることは明らかである。キニーネ塩酸塩は苦味を呈し、DOP 膜においては酸味物質 (HCl) と似た応答を示すが、0Am 膜ではその違いがはっきりと現れ、識別しやすい。キニーネは疎水性を示すため、膜に吸着して疎水部分に入り込み表面電荷密度を変える。この測定装置を用いて DA 膜の電位変化を調べたところ、図 3.9 の結果を得た。1 mM KCl の絶対電位は、温度が変化しても変化が見られないのに対し、1 mM キニーネ塩酸塩の絶対電位は温度が上昇するとともに減少していることがわかる。一般的にそれぞれの応答のメカニズムは、KCl の場合は静電遮蔽効果であり、キニーネ塩酸塩の場合は静電的な応答と疎水的な応答であると考えられている。さらに、疎水結合は一般に温度が上昇すると結合が強くなることが知られていることから、キニーネ塩酸塩の温度上昇にともない疎水結合の部分は強くなる。疎水結合の相互作用は膜の疎水部とキニーネ塩酸塩の疎水部分の間で弱くなることである。そのため、キニーネ塩酸塩は脂質膜に吸着しなかったと推測した。KCl の応答電位にほとんど変化が見られないことから、温度が上昇すると、キニーネ塩酸塩の疎水的な結合力が弱くなり、電位が減少するものと考えられる。

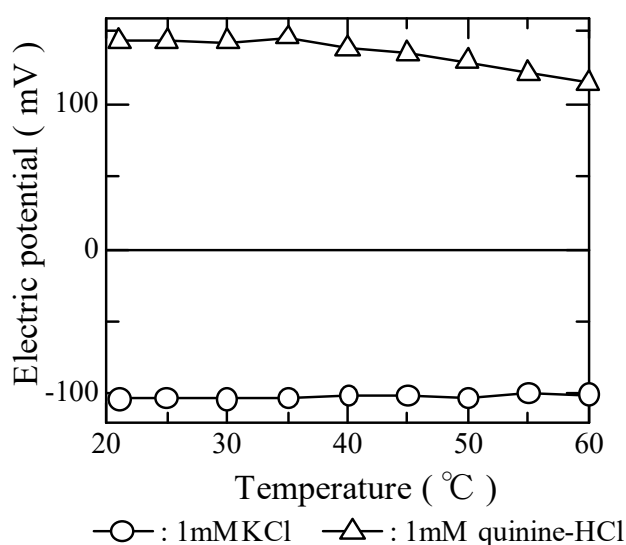


Fig.3.9 Change of membrane potential (DA membrane)

(5) 4つの基本味の応答電位の比較

ここで4つの基本味に対しての25℃と60℃での応答電位の違いを図3.10に示す。各電位の求め方は以下のようなものである。

溶液温度25℃の場合の電位 (mV)

=各味物質の相対電位(図3.10の各物質の濃度) - 基準溶液(25℃、味物質0mM)

溶液温度60℃の場合 (mV)

=各味物質の相対電位(図3.10の各物質の濃度) - 基準溶液(60℃、味物質0mM)

で求めることができる。

図3.8の結果と合わせると、一部の脂質膜を除いて、濃度が高くなると応答電位が大きくなっていることがわかる。図3.10では25℃と60℃では応答パターンに差がみられるのは明らかである。温度についてもNaCl(塩味)、HCl(酸味)は60℃の方が応答の増加が大きい。そしてキニーネ塩酸塩は、高濃度になると負の電荷をもつ脂質膜の応答が大きくなっていることがわかる。MSG(旨味)は60℃の方が5:5膜、0Am膜において大きく負への応答が見られた。以上のことから、温度により応答パターンに違いが見られたことがわかった。

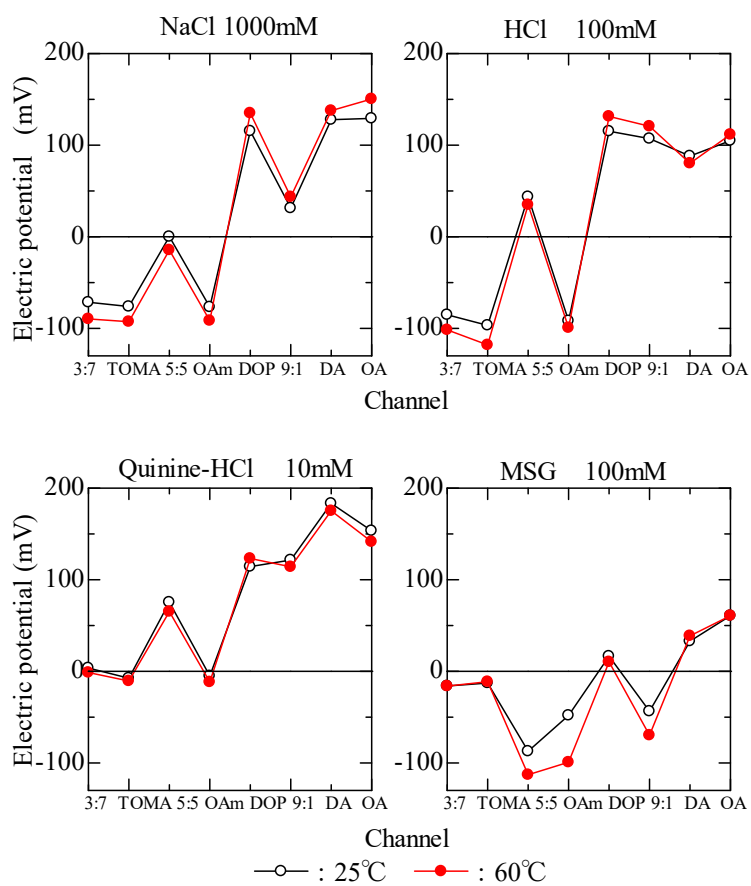


Fig.3.10 Response pattern for four basic substances  
comparison of a basic taste response

### 3.4.2 基本味の官能評価

これまでの実験から味覚センサの温度依存性を調べ、温度により応答電位が変化することを確認できた。官能評価の目的は味覚センサの出力と対応させ、人の感覚に近い状態でセンサが評価できることである。そこで味覚センサの温度依存性と人との官能の比較を行う。

評価するために選んだ味質は味覚センサと同じ4つの呈味物質とし、2つの官能評価を行う。1つ目は、基本味の閾値の温度による影響を調べるために、呈味物質の濃度と認識率を検討した識別閾の官能評価、2つ目は温度による味の評価である。閾値は一般にある刺激が感覚的に反応を引き起こすか起こさないかの限界を「閾」と言い、その最小の刺激量を閾値 (threshold) という、閾値には刺激閾 (または検知閾)、認知閾、弁別閾 (または識別閾) などがある。刺激閾は水と区別できる最小量の濃度のことをいい、認知閾はどの刺激の特性を認知することができる (甘いならば甘いと表現することができる) 最低濃度のことであり、弁別閾は濃度の異なる両者の差を識別することができる最小の刺激量という。

#### (1) 識別閾の官能評価

##### 1) 官能評価のパネル

官能評価を行ってもらうパネルは10~15名とした。パネルとは官能評価をする人のことであり、2つの評価ともに同じパネルで実施した。

##### 2) 評価のための味物質と濃度

以下に呈味物質の種類と濃度を示す。

NaCl (塩味) : 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 mM

酒石酸 (酸味) : 0, 0.45, 0.6, 0.9, 1.2, 1.56, 1.8 mM

カフェイン (苦味) : 0, 0.35, 0.53, 0.7, 0.91, 1.4, 1.82 mM

グルタミン酸ナトリウム (旨味) : 0, 0.195, 0.39, 0.78, 1.01, 1.56, 3.12 mM

上記濃度は文献を参考に決定した[42]。

##### 3) 評価方法

(a) 蒸留水にそれぞれの味物質を溶かしたものをサンプルする。

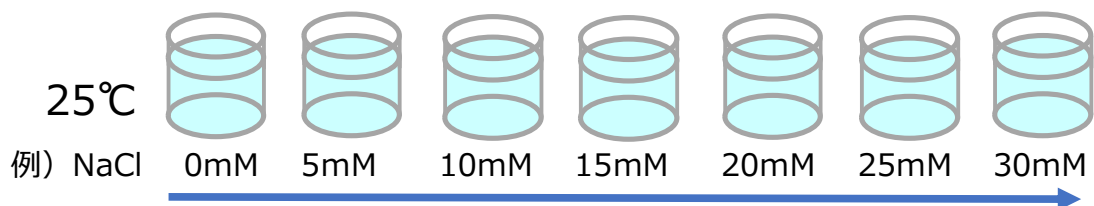


Fig.3.11 Evaluation methods for discrimination thresholds

- (b) サンプルは 25°C に調整しておく。
- (c) パネルは蒸留水でかるく口をゆすぐ。
- (d) 濃度の低いほうから高いほうに向かって行い、それぞれの呈味物質の特徴がみられる認知閾の濃度を評価した。(図 3.11)

## (2) 温度による味の評価

(1) の評価を踏まえて、サンプルの濃度は明快に味を感じる範囲で低濃度の味溶液とした。同じ濃度の味物質であるが、温度のみ異なる味溶液に対し、強度の順位付けを実施した。

### 1) 官能評価のパネル

(1) と同じパネルを対象に評価を実施した。パネルは濃度の異なるサンプルを約 30ml ずつ味わい、評価した。

### 2) 評価のための味物質と濃度

以下に呈味物質の種類と濃度を示す。

|                 |          |
|-----------------|----------|
| NaCl (塩味)       | : 30mM   |
| 酒石酸 (酸味)        | : 3 mM   |
| MSG (旨味)        | : 3mM    |
| キニーネ塩酸塩 (苦味)    | : 0.1mM  |
| アルギニン (苦味)      | : 8mM    |
| L-トリプトファン (苦味)  | : 15mM   |
| ピクリン酸ナトリウム (苦味) | : 0.05mM |

これらをサンプルとし、サンプルは蒸留水に味物質を添加したものである。

### 3) 評価方法

サンプルを 10℃、25℃、60℃となるように氷や IH ヒーターを使って温度調整を行う。パネルには評価前に蒸留水でかるく口をゆすいでもらい、上記3つの異なる温度の溶液の 25℃から味わい、10℃と 60℃の味の強弱の評価を実施した。

#### (3) MSG 混合溶液の官能評価

##### 1) 官能評価のパネル

対称パネルは(1)と同じである。パネルは濃度の異なるサンプルを約 30ml ずつ味わい、評価した。

##### 2) 評価のための味物質と濃度

旨味の官能評価には旨味と塩味の混合溶液となるよう以下の3つのサンプルを準備した。

(a) 10mM MSG

(b) 10mM MSG + 30mM NaCl

(c) 10mM MSG + 0.3mM IMP (イノシン酸ナトリウム) + 30mM NaCl

##### 3) 評価方法

評価の方法は強・中・弱の3段階で行った。味の強さ順に強いものを3、中程度のものを2、弱い味を1として点数化したものである。それらのサンプルの評価結果から得られた平均を算出し、データとした。

評価の温度は 10℃、25℃、60℃とした。この温度設定にした理由は食べ物の冷たい飲み物等は 10℃前後であることが多く、温かい飲み物も 60℃程度のことが多いからである。サンプルはパネルが味を認識できなければならないため、閾値よりも濃度を高く設定した。

#### (4) 官能評価結果

図 3.12 は4つの官能評価の認知閾の結果である。個人差が大きく塩味の認知率はほぼ 0%であった。酸味では8割近い認知率であったが、旨味では2割以下、苦味では6割程度であるからだ。したがって次に行った温度による官能評価ではそれぞれのサンプルについてパネルが味を認識できなければならないため、閾値についてさらに先ほどよりも高い濃度の官能評価を実施した。

図 3.13 の結果からは NaCl、酒石酸および MSG は温度依存性の明確な反応を示さなかったことが明らかとなった。旨味については単独で味わう機会が少ないことから旨味がどのような味であるのかを認識することが困難であることが温度依存性を明確にできなかった理由の一つと言える。旨味は多くの食品について存在し、単独よりも塩味と組み合わせると味

わうことが多いと考え、旨味は塩味と混合溶液にしたものをサンプルとして官能評価することが好ましいと考えた。すると、図 3.14 に示すように明確な温度依存性が得られた。

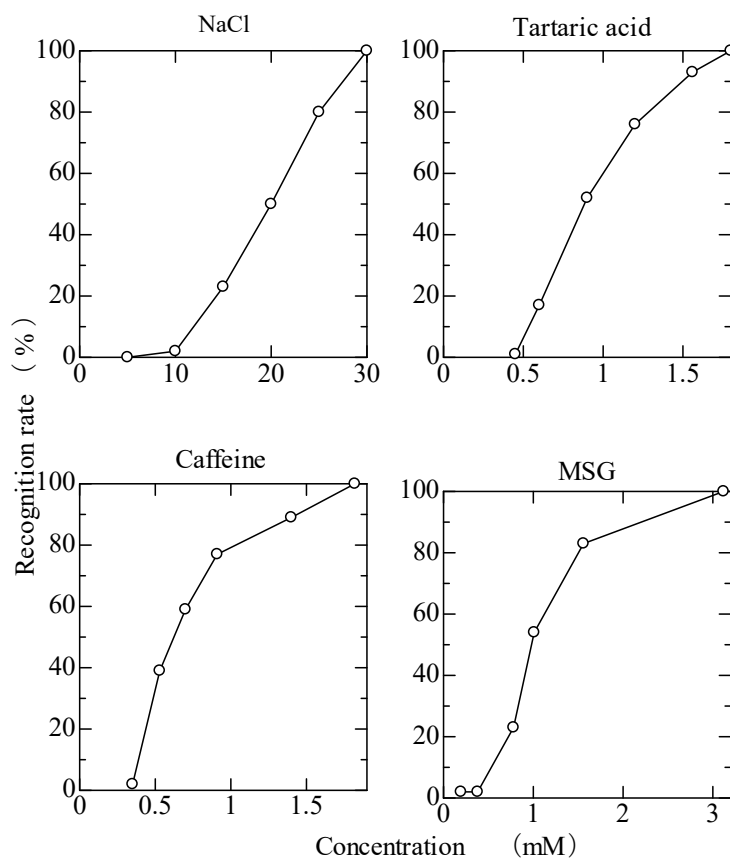


Fig.3.12 Recognition rate of basic taste substance

(b) 10mM MSG+30mM NaCl を加えても、個人差が大きく温度に対し明確な傾向は見られな  
いが、さらに 0.1mM イノシン酸ナトリウム (IMP) を加えると、味覚センサと同様に高温ほ  
ど強く味を感じる結果となった、この結果は、MSG と IMP の相乗効果により旨味が増強さ  
れたためと考えられる。また、苦味物質はどれも高温で強度の低下が見られた。



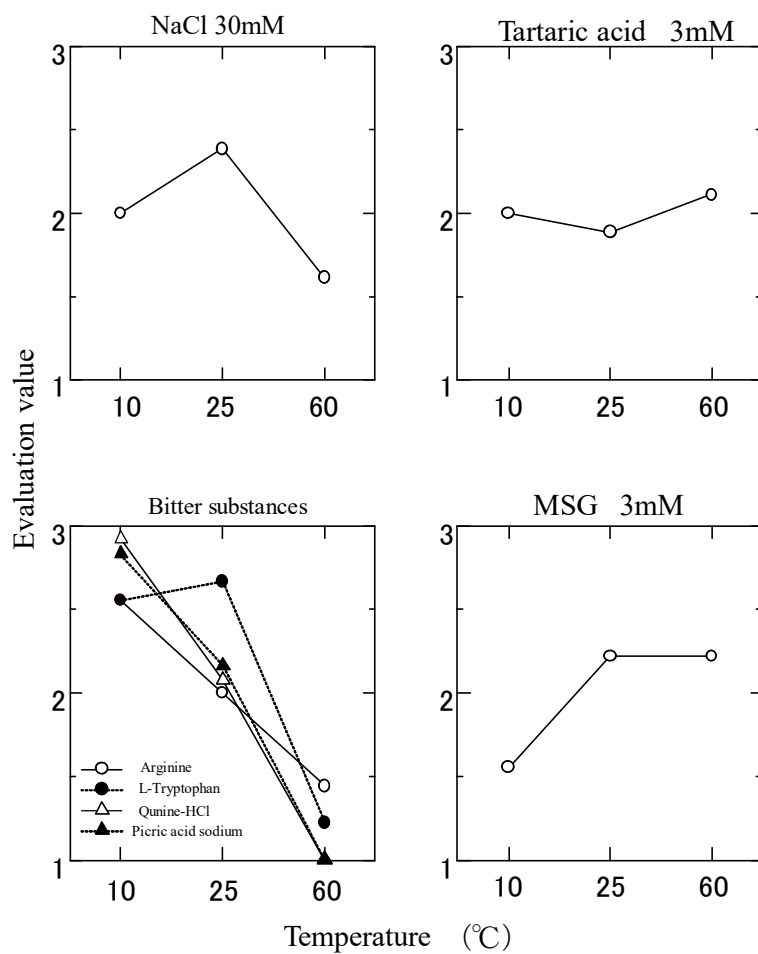


Fig.3.13 Result of sensory evaluation

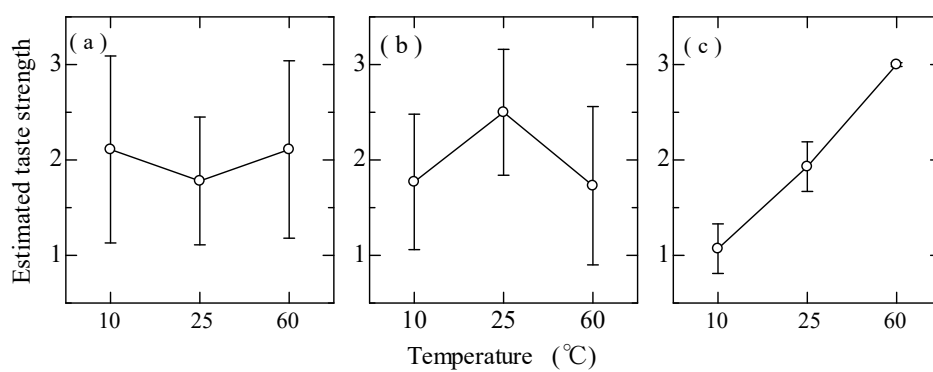


Fig.3.14 Result of sensory test for "umami"

(a) 10mM MSG (b) 10mM MSG+30mM NaCl,  
(c) 10mM MSG+0.3mM IMP+30mM NaCl

### 3.4.3 味覚センサ応答と官能評価との関係

これまでの官能評価から塩味、酸味および旨味については明確な温度依存性は見られなかった。さらに塩味、旨味、苦味についての味覚センサ応答と官能評価との関係を説明する。

#### (1) 塩味に対する温度依存性

先述したが塩味に対しての官能評価は図 3.15 (左図) のように温度依存性が見られなかった。また、温度によって評価のばらつきも見られたが、これは評価時に必ず順位付けを行った結果ではないかと考えられる。順位付けを行うことで温度による味の違いが分かりやすくなるのではないかと推察したからである。そして、官能評価と味覚センサの塩味に対する温度依存性との関係は図 3.15 (右図) 味覚センサの塩味に対する感度は絶対温度に比例していることから、NaCl の膜電位応答は温度依存性がないことがわかった。

#### (2) 旨味に対する温度依存性

官能評価において MSG は NaCl と他の旨味を混合すること高温で強度が増し、温度依存性が見られた。図 3.16 (上図) のグルタミン酸ナトリウム (MSG) の 10℃、25℃および 60℃ の MSG 溶液に対しての味覚センサ応答の結果は 0.1mM から 100mM の範囲で、濃度の対数に

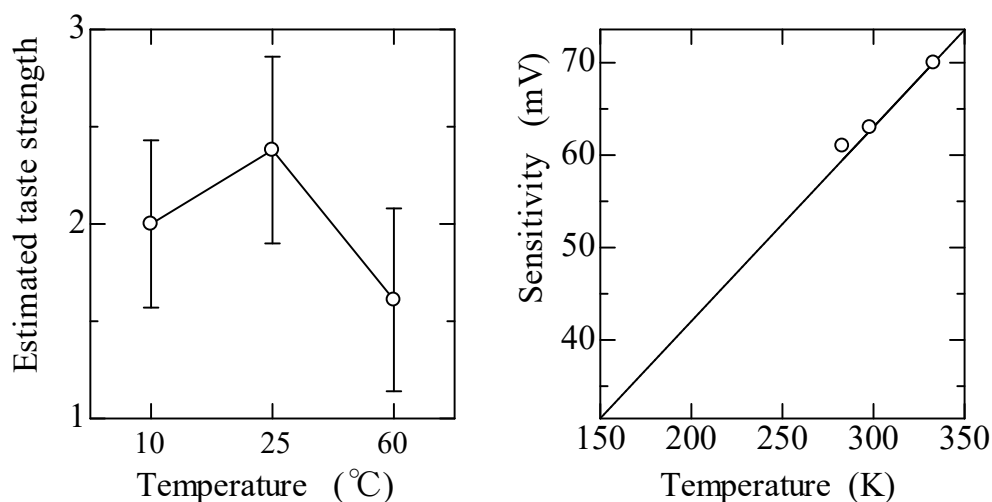


Fig.3.15 Temperature dependence of taste sensor sensitivity to NaCl

対してほぼ直線的な応答特性が得られた。pH 電極などの膜電位型イオンセンサは温度に比例する場合が一般的であるが、味覚センサの MSG に対する感度は絶対温度を超えて増加が見られる。したがって、味覚の温度依存性は味覚センサ応答の温度比例成分を除去すべきである。この著しい増加はMSGの脂質膜への吸着であることがわかっているが、それはMSGが脂質膜内部へ入り込むことで、食事の後でも旨味を長く感じる事ができていることへも影響があると推測される[37][38]。

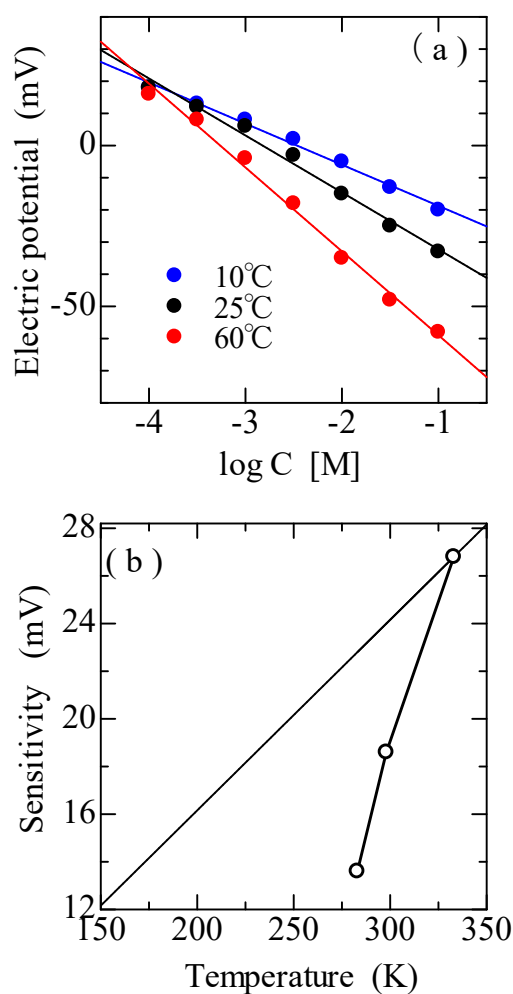


Fig.3.16 Temperature dependence of taste sensor sensitivity to MSG

(a) MSG concentration and taste sensor response

(b) Relationship between temperature and sensitivity

### (3) 苦味に対する温度依存性

苦味の官能評価は図 3.13 に示すように、官能評価は高温で減少し、低温で増加した。苦味を呈するものには様々な物質があるが、何れも高温で苦味強度の低下が見られた。図 3.8 の味覚センサ応答においても同様の傾向が見られたため、苦味は官能評価と一致する。

## 3.4.4 味覚センサの温度補償と評価の一致

これまでの結果より様々な温度下で味覚センサを用いて基本味溶液を測定すると官能評価との対応がなく、味覚センサにおいては人の味覚が再現されていない結果となった。しかし味覚センサの出力をさらに詳細に調べると、塩味溶液に対しては脂質高分子膜電極の膜電位はおおよそ絶対温度に比例していることがわかった。

一般的なセンサに温度依存性がある場合、温度補償により影響を除去し、味覚を再現することが好ましいと考える。脂質高分子膜の電極電位は、脂質高分子膜の膜電位と銀塩化銀線の電極電位の和であり、何れも温度依存性を有する。

先の温度比例成分は味覚に関係ないと仮定し、味覚センサ出力から温度依存性を差し引く補正を行った。温度補正は理想的な膜電位としたネルンスト電位を元に行う。ここでは NaCl を例に補正手順を説明する。まず NaCl の 25℃と 60℃のそれぞれの溶液を目的の濃度になるように高濃度の味質である添加し、その電位を測定する。次にネルンスト電位理論式を用いて膜電位が 25℃の時と 60℃の時の理論値を求め、両温度における理論値の差を算出する。測定で求めたそれぞれのチャンネルの 60℃の測定値から理論値の差を差し引く。

図 3.15 の 60℃のセンサの結果を補正したところ図 3.17 のようになり、塩味 (NaCl)、酸味 (HCl) は温度依存性が見られず、これらは官能評価と一致した。また苦味 (キニーネ塩酸塩) は高温で応答が減少し、旨味 (MSG) は高温で応答が増加し、同様に官能評価と一致した。

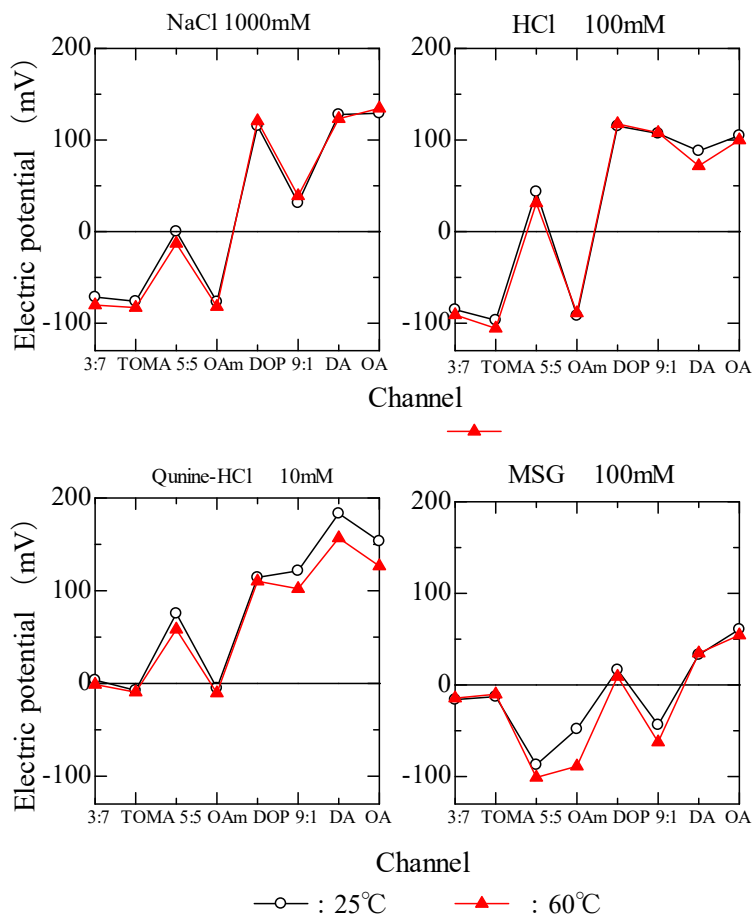


Fig3.17 Response pattern after temperature compensation

### 3.5 まとめ

本章では、味覚の温度依存性を味覚センサで再現するために、従来の測定温度である25°C以外の味を測定するための方法を考案した。新たな測定方法から温度が異なる基本味溶液を測定し、同時に官能評価を行い、味覚センサの温度依存性の再現の可能性を明らかにした。

- (1) 脂質高分子膜だけが温度変化するように測定条件を変えて電極内部の温度を測定し

た。電極内部の温度は浸漬した深さを大きくしかも時間が長いほど変化したことから、センサーの温度変化を小さくすることで、異なる温度の溶液の測定が可能になると考えられた。また、温度と電位は相関関係があり、温度約 10°Cの上昇で絶対電位は約 2.3mV 変化した。変化を抑えるために、脂質膜を浸漬する深さと時間をコントロールすることで、60°Cの溶液を測定することが可能となった。

(2) 高温測定のための測定方法の確立後、基本味の測定を行った。低濃度の場合は、温度による電位差は小さかったが、高濃度になると電位差も大きくなることがわかった。温度が異なっても各味物質はその特性を失うことなく、それぞれの味質のパターンを保ちながら応答していた。基本味の特徴である電位応答パターンを示しながら、高温の溶液の測定も可能となった。

(3) 塩味と酸味の官能評価には温度依存性が見られず、味覚センサの塩味に対する応答はほぼ温度に比例しており、温度比例成分は官能評価と無関係であったが味覚センサから得られた測定値は温度に依存すると考えられた。苦味、旨味は高温の方がより大きく基本味の温度差の特徴をとらえ、キニーネ塩酸塩のみ高温での応答の減少が見られた。

この章で明らかになったことは味覚センサの応答に対し、温度比例成分を補正することで官能評価の温度依存性と一致し、味覚の温度依存性を再現できたことである。

## 第4章 牛乳の味の定量評価

第4章以降は味の評価が困難である食品の測定方法を提案する。味の評価が困難であるとは、測定対象とする食品そのものの味を5つの基本味で説明するには的確な表現がなく、しかも食品同士の味が似通っていることであるとする。従来の測定方法ではほんのわずかな差を評価しなければならず、データの再現性が低いという欠点があった。

測定の対象である牛乳は成分に乳脂肪分やたんぱく質を含み、それらが脂質膜へ吸着し、データの再現性を悪くする原因となっていると考えられている。吸着による膜の応答電位の変化を測る方法としてはCPA (change of membrane potential caused by adsorption) 測定がすでに採用されている[43]。そして牛乳の CPA 測定においてもサンプルに含まれる化学物質の膜への吸着と膜へあらかじめ吸着させた物質の脱着の現象を測定していることがわかっている[4]。市販の牛乳はこれまでの測定対象物とは異なり、原乳も様々なものがあり、殺菌温度も食品メーカーにより異なっている。一般的には広くこれらの市販牛乳が利用されていることから、本章では測定対象物に市販牛乳を選んだ。そして、脂質膜への牛乳の吸着の影響を大きく受けないようにするための測定方法を検討する必要があった。

市販牛乳の測定前に脂質膜を測定する食品に浸し、脂質膜へ吸着し、応答電位への影響を大きくする苦味や渋味、旨味や酸味を生じる化学物質をあらかじめ脂質膜に吸着させることで、膜を安定させて測定を行うという操作（プリコンディショニング測定）を測定に導入した。一般に苦味、渋味、旨味や酸味を生じる化学物質は脂質膜への吸着が大きく、データの再現性を著しく低くする原因となっている。プリコンディショニング測定はこれまでにビール[44][45]、日本酒[46]、コーヒー[47]、牛乳[48][49]、味噌[50]、醤油[51]などに採用されている。その銘柄差のみならず、ロット（製造工場、製造日）間差の識別も行うことができるようになり、官能との相関もとれるようになってきた。プリコンディショニングは脂質膜に吸着物質を吸着・浸透させるため、測定時の安定性が増し、高精度な測定が期待できる。

### 4.1 牛乳の成分と味

牛乳は日本食品標準成分表において、乳類>牛乳および乳製品>(液状乳類)>生乳・普通牛乳・脱脂乳・加工乳・乳飲料・乳児用液体ミルク、と分類されている[12]。また、厚生労働省乳等省令には牛乳の種類が7つに分けられている。

牛乳はその味を4つの基本味に分けて説明しようとする表現が難しく、“コク”や“加熱後の香り”、“おいしさ”などの官能評価がこれまで実施され、味覚センサを用いた牛乳の加熱処理による味の変化を定量的に説明が出来ている[52]。

測定対象である市販の牛乳に関わる飲料は食品衛生法にもとづく「乳及び乳製品の成分規格等に関する厚生労働省令」の乳等省令によると牛乳、加工乳、乳飲料がある。これらは牛乳の販売コーナー付近に陳列されていることが多く、それぞれの容器に表記されている種類別の表記を確認し、消費者は購入することができる。加工乳には機能性を持つものがあり、健康志向の私たちは牛乳として選んでいることもある。

牛乳の成分の特徴は約3%のたんぱく質と100g中約110mgのカルシウムを含み、脂質についても0.1~10 $\mu$ gの大きさの脂肪球として牛乳中に存在している。さらに種類別によって乳脂肪分や無脂肪固形分の割合が異なっていること、また殺菌の方法にもメーカーに差がある。牛乳を入れたガラスなどの容器はそのまま水で洗い流しても簡単にはとれず、白い膜のようなものが付着している。測定で使用している脂質膜は溶液に含まれる成分の吸着などの影響があると、その応答特性が変動する。牛乳についても安定性について影響がないような測定方法を考えた。それは測定前にあらかじめ脂質膜電極を基準とする牛乳に浸す操作である。この操作を以下プリコンディショニング( pre-condition measurement )と呼ぶ。

### 4.2 プリコンディショニング測定法

脂質膜をあらかじめ測定サンプルに近い化学組成の溶液に何日か漬けておき、基準溶液もサンプルにできるだけ近い組成の液にする方法である。吸着する化学物質があるとデータの再現性が低くなる原因となる。

プリコンディショニングについてはすでにその期間の違いで脂質膜電極の応答特性が異なること、プリコンディショニングによって微妙な味の違いを検出することが可能でありセンサの再現性を高めることができる測定方法であることがすでに明らかにされている[52][53]。サンプルの品質管理を行うためには一定期間使用するため、この期間にも安定して測定できることが望ましい。そのためには、先述したプリコンディショニングはこの実験に適切であると考えた。測定前に脂質膜電極を特定の溶液に浸漬することで元の脂質膜電極との応答特性が異なるという理由から、例えば牛乳でプリコンディショニングを行えば、その脂質膜電極は牛乳専用とするべきであり、他のサンプルに使用したとしてもプリコンディショニング以



前の脂質膜と同じ特性を示すとは限らない。したがって、プリコンディションを行った脂質膜電極は浸したサンプル専用として測定を行う。測定はマルチチャンネル型とし、脂質膜電極の構造および使用した脂質は第2章2.2.で説明した表2.1および図2.1と同様である。

プリコンディションと電極の保存について述べる。脂質膜電極は測定溶液の影響を受けやすく、牛乳の成分の脂質膜への吸着が予想されるため、電極をあらかじめサンプルに近い組成の溶液に慣らし、基準溶液においてもその溶液を用いることで脂質膜電極の特性変化を小さくするようプリコンディションを行った。基準とするプリコンディションの期間は1か月とした[49]。図4.1に脂質の持つ電荷の特性より同じ基準溶液を二つ準備するプラスマイナス分離型でプリコンディションを行う条件を示す。8種類の脂質膜電極を準備し、基準溶液をビーカーに入れ、その中に脂質膜電極を浸した。基準溶液は3日に1度新しいものに交換しながら、冷蔵庫（10℃、湿度30%）で1か月間浸した。

測定後は基準溶液で洗浄し、次の測定まで冷蔵庫内で脂質膜を溶液に浸さず保存し、同じ脂質膜電極を次の測定時にも繰り返し使用する乾燥保存を行った。電極の保存期間は1, 2, 3, 5, 6か月とした。

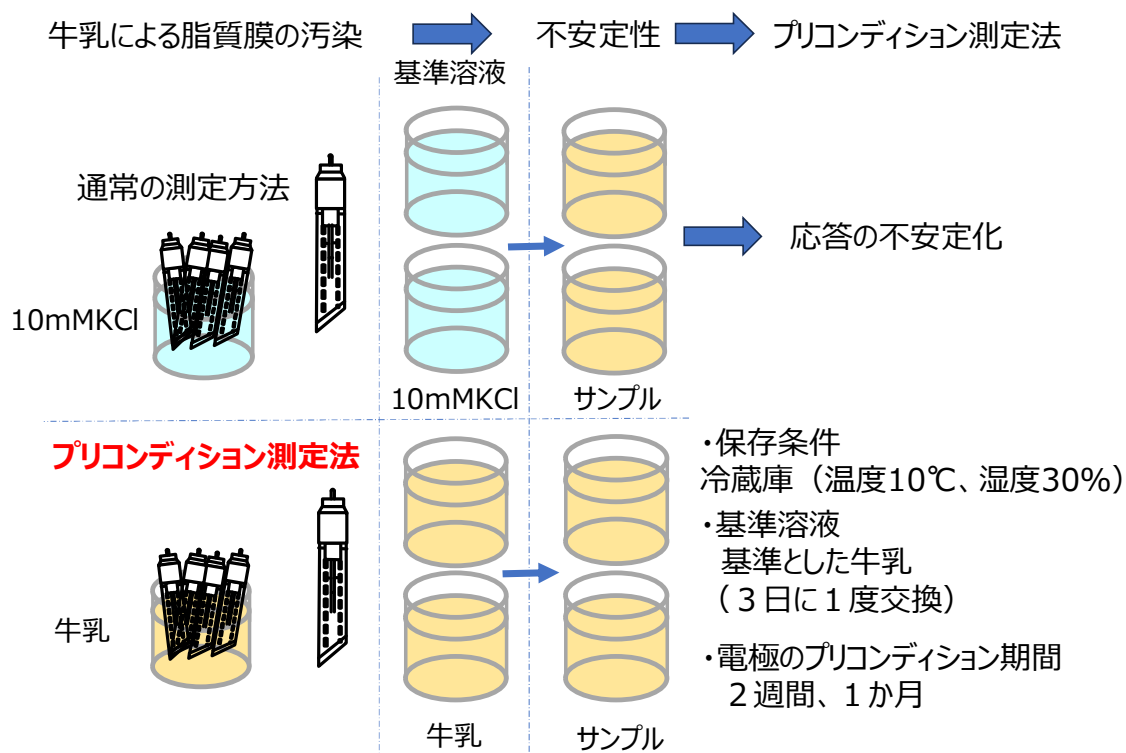


Fig.4.1 Precondition for commercial milk

## 4.3 測定方法

### 4.3.1 サンプル

サンプルには市販の牛乳を用意した。サンプルおよび基準とした牛乳の成分を表 4.1 に示す。

基準溶液にはLL牛乳（森永 3.5 牛乳）を用いた。基準の牛乳は1回の測定で同じ製造年月日のものを用いた。サンプルの無脂乳固形分については 8.3～11.6%、乳脂肪分は 0.2～4.3%で、殺菌方法は牛乳の殺菌法では全体の 93%を占めている UHT（超高温瞬間殺菌、120～150℃、1～3秒）であるものが多かった。ただし、カルシウム含有量だけはサンプルが他の市乳の約 1.5 倍含まれていた。

### 4.3.2 実験方法

#### (1) プリコンディション後の脂質膜電極の安定性

プリコンディションを行った脂質膜を測定するためには、電極の安定性を確認する必要

Table 4.1 Samples and nutritional composition of commercial milk

|       | サンプルの名称                      | 無脂乳固形分 | 乳脂肪分   | 殺菌温度 | 殺菌時間 | エネルギー  | たんぱく質 | 脂質   | 糖質   | ナトリウム | カルシウム  |
|-------|------------------------------|--------|--------|------|------|--------|-------|------|------|-------|--------|
| 基準の牛乳 | 森永 3.5 (LL)                  | 8.3%   | 3.5%以上 | 140℃ | 2秒   | 68kcal | 3.4g  | 3.9g | 4.9g | 記載なし  | 114 mg |
| A     | 雪印 3.6 牛乳                    | 8.4%以上 | 3.6%以上 | 120℃ | 2秒   | 67kcal | 3.2g  | 3.9g | 4.8g | 52mg  | 103mg  |
| B     | みどり牛乳<br>(常温保存可能品)           | 8.3%以上 | 3.5%以上 | 140℃ | 3秒   | 66kcal | 3.2g  | 3.8g | 4.9g | 52mg  | 103mg  |
| C     | グリコ濃厚 4.3<br>(加工乳)           | 8.8%   | 4.3%   | 130℃ | 2秒   | 記載なし   |       |      |      |       |        |
| D     | 雪印特濃 4.2 牛乳<br>(加工乳、常温保存可能品) | 8.9%   | 4.2%   | 140℃ | 2秒   | 記載なし   |       |      |      |       |        |
| E     | グリコカルシウムの多い牛乳 (乳飲料)          | 9.0%   | 3.0%   | 記載なし |      | 65kcal | 3.3g  | 3.1g | 5.9g | 59mg  | 158mg  |

がある。ここではプリコンディション2週間、1か月後の脂質膜電極を使い、味覚センサを用いて測定を行った。プリコンディションの方法は第4章 4.2 プリコンディション で述べた。

脂質膜の安定性を確認するためにはサンプルを測定する前に同じ基準溶液をサンプルとし、測定時間 60 秒、安定するための基準溶液の測定時間を 60 秒、基準溶液の安定判定条件  $\pm 0.5\text{mV}$  として8種類の脂質膜に対して3回のローテーション測定を行った。

### (2) 市販牛乳の測定

測定は基準溶液とサンプル溶液を交互に測定し、得られた膜電位の差をサンプルの応答電位とした。測定方法は以下のような手順に従って行った。手順1の概要を図4.2に示す。

手順1 脂質膜電極の電位を安定させる。

- ①基準溶液に脂質膜電極と参照電極を60秒後の膜電位を繰り返し測定する。
- ②各チャンネルの膜電位の前回との測定の差が  $\pm 0.5\text{mV}$  以下になるまで続けた。

手順2 サンプルの測定

以下は電極電位の安定条件を確認したとの測定の順序を図4.3に示す。

- ①各脂質膜電極はサンプル洗浄溶液で80秒間洗浄した。
- ②サンプルに浸し、60秒間測定した。
- ③基準溶液で60秒間の洗浄を2回繰り返した。(図4.3ではサンプル後洗浄1、2)
- ④基準溶液で80秒間洗浄した。

以上が一つのサンプルを測定する順序である。上記手順1、手順2の方法で5種類のサンプルを測定した。このサイクルを3回繰り返して測定を行った。

各サンプルそれぞれを手順1、手順2の順序でローテーションにて測定した。測定は3回行った。ローテーションを行っても基準溶液の安定基準条件は  $\pm 0.5\text{mV}$  とした。測定は市販牛乳の測定にはプリコンディション後の1, 2, 3, 5, 6か月間同じ脂質膜電極を使用した。その後得られたデータを主成分分析および回帰分析を行った。

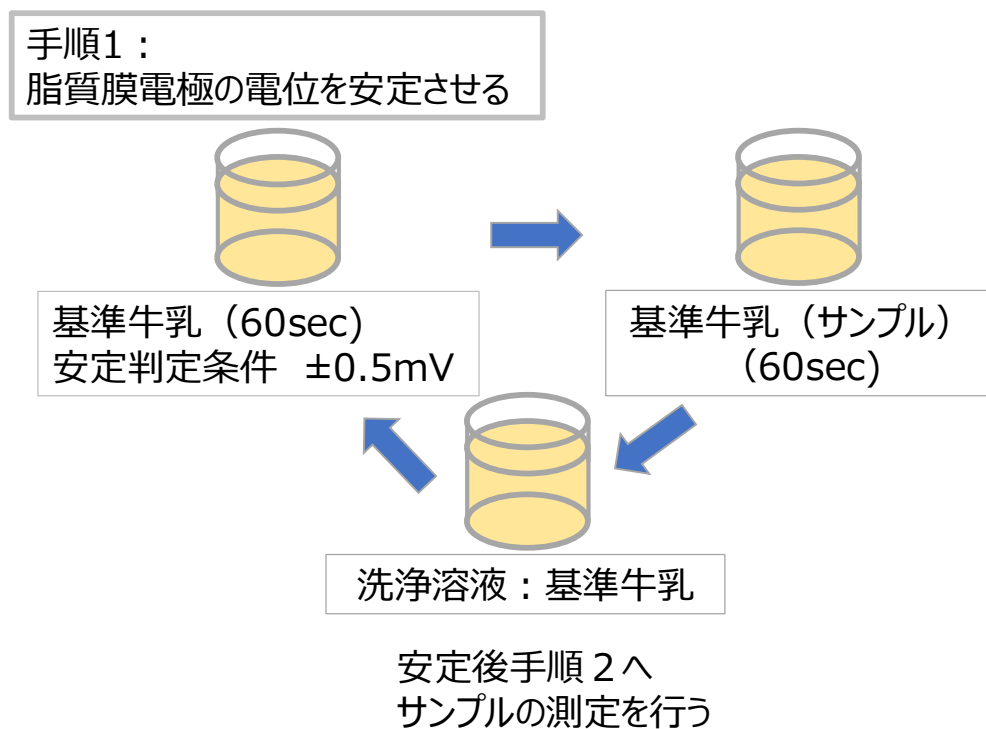


Fig4.2 Measurement of Step1

手順2：サンプルの測定を行う

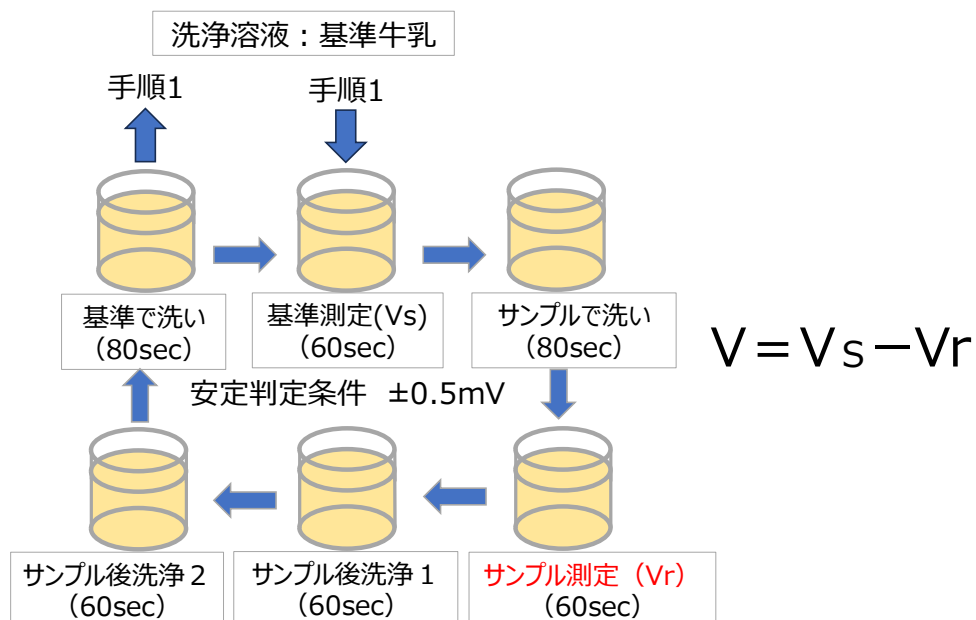


Fig4.3 Measurement of Step2

## 4.4 官能評価

牛乳の味覚センサ応答と人の官能との相関を調べるために、牛乳の官能評価を行った。牛乳は加熱殺菌されるが、メーカーや種類によって加熱温度や時間が異なっている。加熱殺菌はより牛乳の風味の特徴があるといわれている。牛乳の加熱処理乳の味覚センサ測定結果では、「こく」との相関係数の負への相関が高く、よく測定されていることが報告されている[48]。

### 4.4.1 サンプル

サンプルには表 4.1 の市販牛乳サンプル A~E の5種類と基準溶液の牛乳（森永 3.5 牛乳）を採用した。

### 4.4.2 パネル

短期大学の学生 80 名に2種類の牛乳の3点識別法（triangle test）を行い、正解者の中からパネルとして10名を選出した。官能評価の実施日は平成10年11月である。

3点識別法とは、3つの試料（A, A, B）、（B, B, A）のように計3個の試料を1組として同時に与え、この中から異なるものを選択する方法である[38][54]。図 4.4 は牛乳の3点識別法に使用した評価用紙である。

官能評価：3点比較法による識別

目的：2種類の試料の品質の特性の差を識別する

当てはまるところに○をつけてください。

○官能評価の手順

3個の試料のうち2個は全く同じもので、残りの1個は異なったものです。試料の番号は左から順に1, 2, 3と記載されていますので、番号の小さい順から味わい、異なった1個を選び試料の番号に○をつけてください。

|   |   |   |
|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 |
|   |   |   |

Fig4.4 Discrimination using the three-point comparison method

### 4.4.3 市販牛乳の官能評価

評価項目は「おいしさ」、「加熱臭」および「こく」である。評価1と評価2を実施した。基準の牛乳（森永3.5牛乳）をあらかじめサンプル瓶に30mlずつ注入し、冷蔵庫で管理したものを準備した。

#### (1) 評価1

**評価項目：**こく、おいしさ、加熱臭

牛乳の評価項目に関しては決まったものがなく、予備評価を行い、項目を決定した。

**方法：**基準牛乳（森永3.5牛乳）とサンプルA～Eの牛乳を各30ml

**判定方法：**パネルには牛乳の種類や名称を伝えず項目に沿って評価を行った。基準の牛乳を“0”とし、-2～+2（〇〇がない～〇〇がある）、5段階評価で評価を示す。表4.2は評価1の官能評価用紙である。

#### (2) 評価2

評価2は「こく」のみを評価した。

Table 4.2 Sensory evaluation part 1 form

| 試料A  | 非常に悪い | 悪い | 普通 | よい | 非常に良い |
|------|-------|----|----|----|-------|
| こく   |       |    |    |    |       |
| 加熱臭  |       |    |    |    |       |
| おいしさ |       |    |    |    |       |

| 試料B  | 非常に悪い | 悪い | 普通 | よい | 非常に良い |
|------|-------|----|----|----|-------|
| こく   |       |    |    |    |       |
| 加熱臭  |       |    |    |    |       |
| おいしさ |       |    |    |    |       |

•  
•  
•

| 試料E  | 非常に悪い | 悪い | 普通 | よい | 非常に良い |
|------|-------|----|----|----|-------|
| こく   |       |    |    |    |       |
| 加熱臭  |       |    |    |    |       |
| おいしさ |       |    |    |    |       |

目的：4種類の試料の「こく」を識別する。

○官能評価の手順

4つの試料を「こくがない」→「こくがある」順に並びかえてください。

|       |   |   |   |   |       |
|-------|---|---|---|---|-------|
| こくがない | → | → | → | → | こくがある |
|       |   |   |   |   |       |

Fig.4.5 Sensory evaluation part 2 form (Rank of “rich”)

**評価項目：**こく（10名で検定をした）

**方法：**市販と基準のサンプルの牛乳（各 30m l）

**試料：**試料には市販牛乳サンプル A～D の4種類（表 4.4）

パネルにはあらかじめ、低脂肪乳と高脂肪乳を試飲してもらい、こくについて事前に確認してもらった。

**判定方法：**順位法 4つのサンプルを「こくがない」～「こくがある」（+1～+4）順に評価してもらい、クレーマーの検定およびF検定を行った[55][56][57]。

クレーマーの検定の目的はn組の順位に一致性があるか（順位が有意であるか）検定を行う。そのためには各試料に順位をつけさせ、その合計に着目する。ある試料が取りうる順位合計は最大  $t_n$ 、最小  $n$  の範囲内にあり、ゼロ仮説の下では、 $(n+t_n)/2$  を中心とする対称な分布に従う。ゼロ仮説のもとで、任意の試料に対する順位合計、および  $t$  個の中のあらかじめ指定された特定の試料に対する順位合計が、ある値の範囲を超える確率が  $\alpha\%$  以下であるような、値の範囲をそれぞれ計算して求めたのが Kremer の検定表である。

官能評価についてクレーマーの検定の手順に従い順位表を作成した。繰り返し数 10、試料数 4 に対応する限界値を表で調べた。図 4.5 は評価 2 の官能評価用紙である。

## 4.5 結果と考察

### 4.5.1 プリコンディショニング期間の検討

図 4.6 に牛乳のプリコンディショニングを2週間行った後の応答電位を示す。平均値と標準偏差で示している。DOP 膜の標準偏差が大きい、ある1回の測定のみでの測定値が特に差はあったことからである。プリコンディショニングの期間を延長し、電極電位の変化を抑えることで電位の変動をさらに抑えることが出来ないかと予想した。

脂質膜電極は乾燥保存し、さらにもう2週間後つまり1か月後に基準溶液と基準溶液以外のサンプルの測定を行った。図 4.7 に示すように基準溶液の DOP 膜については2週間目と同様に差があるが、測定した3回ともに同じように負方向への応答を得た。そのほかの測定サンプルについては、3回とも同じような応答電位パターンであり、標準偏差も小さいことから、よく測定出来ていると考えた。基準溶液の応答の差の原因は特定できていないが、サンプル間同士の測定を行う場合は、問題ないと判断し、プリコンディショニングを1か月とすることにした。

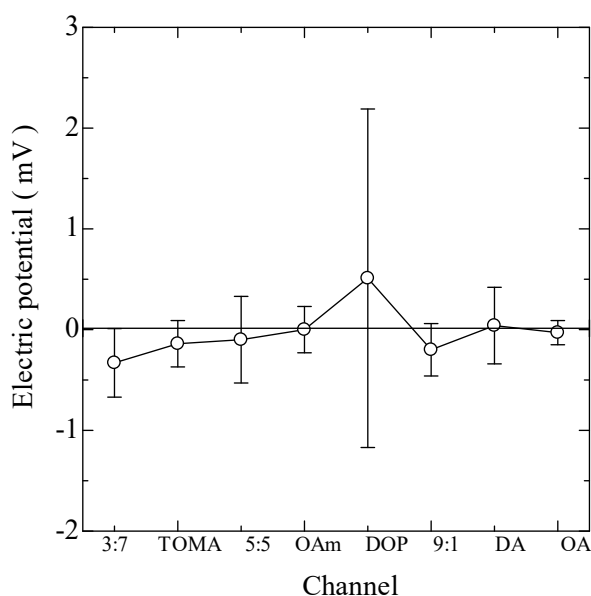


Fig.4.6 Electric potential of two weeks after pre-conditioning



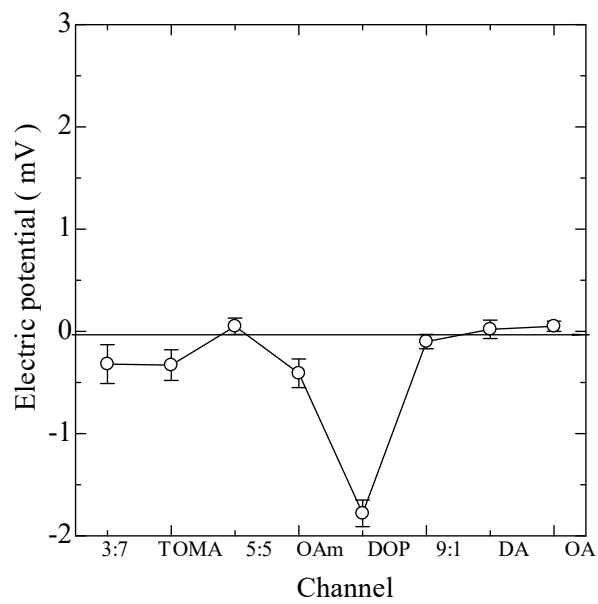


Fig.4.7 Electric potential of one month after pre-conditioning

#### 4.5.2 電極の保存期間による応答電位の違い

あらかじめ保存期間が異なる電極を用いて味覚センサの市販牛乳の応答を調べた。ローテーション測定を行うことでデータの再現性も合わせて調べた。サンプルの対象はサンプルA~Eを選択し、基準溶液は森永3.5牛乳(LL牛乳)とした。

測定方法は、先述した手順2である。ここでは1, 3, 6か月の結果を図4.8の(a)および(b)、(c)にそれぞれ示す。測定した各サンプルの3回の平均値と標準偏差より求めた応答電位を示している。1か月では約-8~7mVの範囲の応答がみられた。3か月目と6か月目の応答は1か月目と比較すると若干応答電位の幅が小さくなっているほか、6か月目の応答電位は1, 3か月目を比較すると応答電位が入れかわっているチャンネルもあるが、応答パターンの特徴は保持されているように見える。

DA膜、OA膜、DOP膜はサンプルEを除くすべてのサンプルに対して正に応答し、5:5膜、3:7膜、9:1膜はサンプルCとサンプルDのみが大きく負へ応答し、サンプル間の差も明確であった。また、TOMA膜は1か月目と3か月目では応答がほとんどなく、6か月目も他のチャンネルと比較すると応答電位は小さかった。保存期間が長くなると5:5膜、3:7膜、OAm膜および9:1膜のサンプルC,Dの応答電位が0mVに近づくため、全体としてサンプル間の差が小さくなる傾向がみられた。

それぞれの測定日における応答電位パターンからサンプルの特徴を得ることができたが、同じサンプルでも応答の大きさに違いがあるため、長期間にわたる測定データを比較することは困難であることが課題となった。

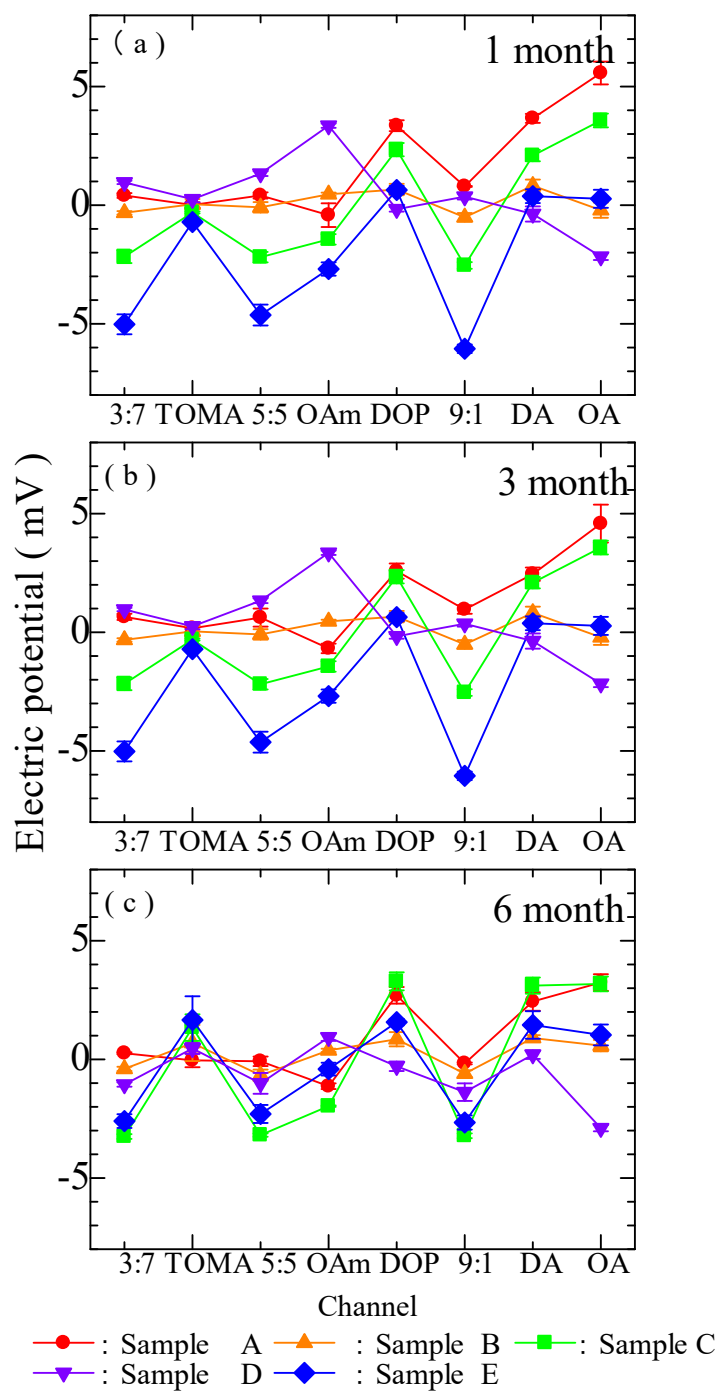


Fig.4.8 Comparison of the potential patterns of commercial milk with different preconditioning periods

( a ) : 1 month ( b ) : 3 month ( c ) : 6 month

### 4.5.3 市販牛乳の応答電位の校正

市販牛乳を同じ基準溶液を使用しても応答電位は電極の保存期間で異なることがわかった。サンプルの電位応答パターンの特徴は保たれていたが、パターンの振幅は保存期間が長くなると小さくなり、異なる測定日の比較が困難となった。パターンは似ていることから、データの比較が可能になるよう校正することを考えた。

これまでの1, 2, 3, 5, 6か月間保存した脂質膜電極による主成分分析を行い、第1主成分の寄与率は64.5%、第2主成分の寄与率は30.1%、第3主成分の寄与率は4.4%であった。サンプルごとにまとまっているようにも見えるが、グループにするには距離が近いものがあり、明確ではなかった。

主成分分析とは多変量解析の一種であり、多次元のデータの次元を削減し、主成分となる変量を決める。例えば官能評価の「味」や「硬さ」などのいくつかの項目のデータからより次元を少なくして説明を行う。元データから共分散行列より固有ベクトルを算出することで、主成分がわかる。固有ベクトルはデータのばらつきの最大の方向を示し、一次式で表せる。各主成分の固有値を固有値の総和で割ったものを寄与率といい、主成分が元データの何割を反映しているかを示すことができる。累積寄与率が高い方と元のデータを説明できているといえる。

得られた応答電位の電極の保存期間ごとにサンプルの応答電位を比較した図4.8からわかるようにそれぞれのサンプルのパターンを維持しながら応答が小さくシフトしていることがわかる。味覚センサは応答電位パターンが似ている場合は同じような味を示すことが分かっているため、各月の重心を1か月目の重心に合わせる校正を行った。

$$PCi = \sum_{ch,j=1}^8 a_{ij}(V_j - \bar{V}_j) \dots \dots \dots (4.1)$$

ここで、

$a_{ij}$ は1ヶ月目のデータに対する主成分分析の変換行列の要素、

$V_j$ はある月のチャンネルjの応答電位、 $\bar{V}_j$ はある月のチャンネルjの応答電位のサンプルによる平均値である。

式(4.1)で再度得られたPC1、PC2のデータを二次元平面上で表した。校正前の図4.9はその領域が第1主成分、第2主成分共に広がっていたが、図4.10に示す校正後はサンプルごとにまとまりが見られ、識別が可能となった。この結果は、簡単な重心校正により、同じ

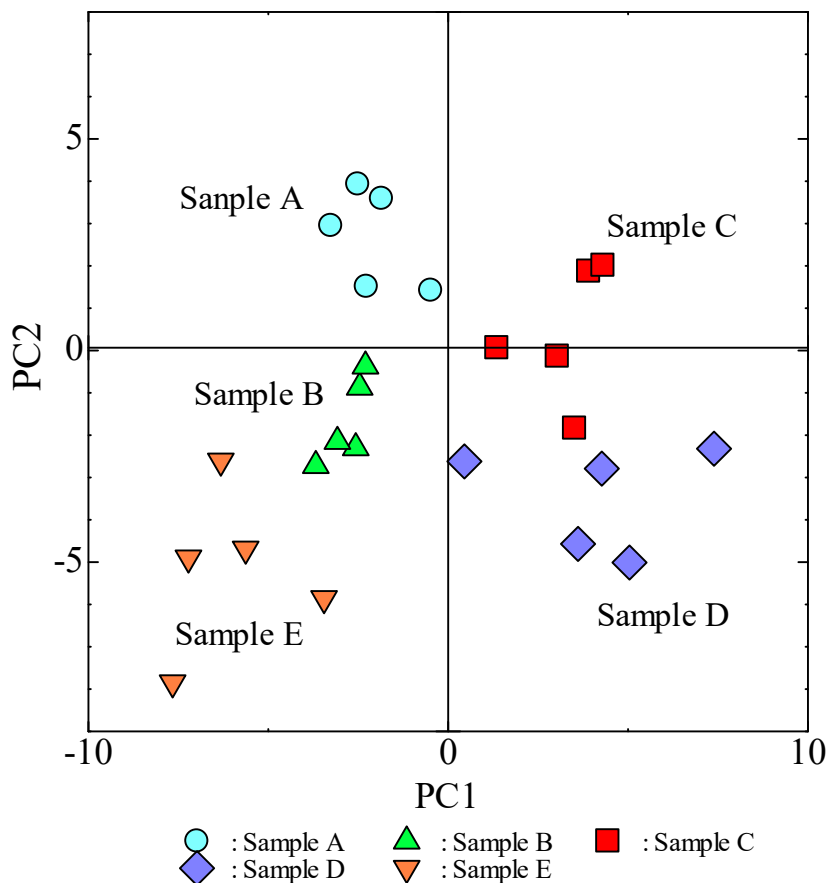


Fig.4.9 Principal component analysis for commercial milk. Eight electrodes are the same for six months

電極を長期間使用しても異なる測定日のデータの比較検討が可能であることを意味する。

図 4.9 は6か月間同じ脂質膜電極を使用して味覚センサで測定をした市販牛乳の主成分分析の結果である。図 4.9 の主成分の軸は第1主成分負の方向から正の方向に向かって、サンプル E, B, A, C, D の順に並んでおり、表 4.1 のサンプルの特徴と照らし合わせると乳脂肪分の割合が低い方から高い方へ並んでいる。しかも、6か月間の 0Am 膜の応答電位は乳脂肪分が高くなるにつれ、負の方向へ応答している傾向がある。

一方、5:5 膜、3:7 膜、9:1 膜もやはり乳脂肪分が高くなるにつれ、同様の傾向を示している。これらのことから味覚センサは牛乳の乳脂肪分を測定することが可能である推察す

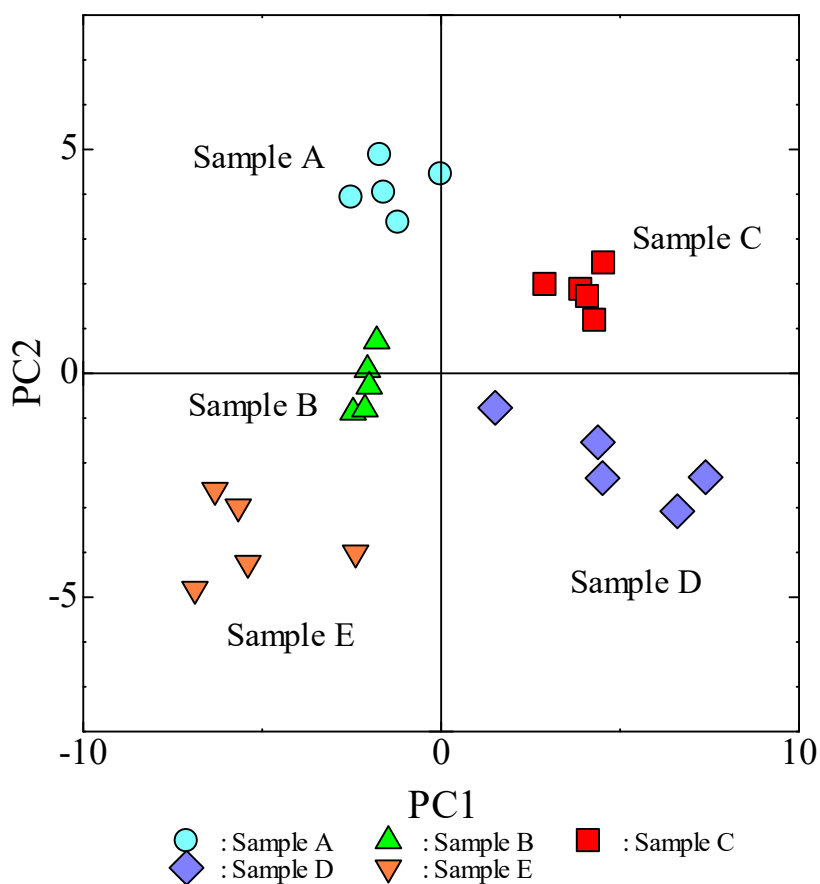


Fig.4.10 Principal component analysis for commercial milk ( Calibration)

る。第2主成分については負の方向へ大きくなるほど、殺菌温度は 120℃、130℃、140℃と高くなっていった。つまり第2主成分は牛乳の殺菌温度の違いを意味している。したがって、サンプル E には殺菌温度のメーカーによる記載がなかったが、おそらく 140℃以上と考えられる。

校正後の結果を図 4.10 に示す。主成分の寄与率は第1主成分が 76.4%、第2主成分が 20.6%であった。第1主成分に注目すると図の左側は乳脂肪分が低く、図の右側は乳脂肪分が高くなっていった。また、第2主成分は殺菌温度に寄与していることも考えられた。

## 4.5.4 官能評価と味覚センサとの対応

## (1) 「こく」－「おいしさ」の相関

表 4.3 は官能評価の結果、表 4.4 は各サンプルの平均値より相関係数を求めたものを示す。「こく」－「加熱臭」= 0.53896、「こく」－「おいしさ」= 0.94616、「加熱臭」－「おいしさ」= 0.61782 となり、「こく」と「おいしさ」は非常に相関が高く、官能評価において「おいしさ」と「こく」の識別がついていない、つまり「こく」があると「おいしい」と判断していることが予想された。そこで、基準の牛乳とサンプル E を除く、4種類のサンプルを準備し、「こくがない」～「こくがある」(+1～+4) という順位法を使って、「こく」について官能評価の追加を実施した。

さらに順位付けの判断に一致性がみられるかどうかクレーマーの検定を行った。クレーマーの検定とは、n組の順位に一致性があるか（順位が有意であるか）検定を行うものである。そのためには各資料に順位をつけてもらい、その合計に着目する。ある試料が取りうる順位合計は最大  $t_n$ 、最小  $n$  の範囲内にあり、ゼロ仮説の下では、 $(n + t_n)$  を中心とする対称な分布に従うものである。検定結果は表 4.5 に示す。

Table 4.3 Result of sensory evaluation

| Sample | Rich       | Smell of heating | Deliciousness |
|--------|------------|------------------|---------------|
| A      | 0.0(0.89)  | -0.4(0.80)       | 0.3(0.90)     |
| B      | 0.0(0.77)  | 0.2(0.60)        | 0.3(1.10)     |
| C      | 0.7(0.90)  | 0.0(0.77)        | 0.6(1.11)     |
| D      | 0.7(1.19)  | 0.4(0.80)        | 0.8(1.33)     |
| E      | -0.1(1.14) | -0.1(0.94)       | 0.1(1.04)     |

\* Average(S.D)

Table4.4 Correlation coefficient of sensory evaluation

|                  | Rich  | Deliciousness | Smell of heating |
|------------------|-------|---------------|------------------|
| Rich             | 1     |               |                  |
| Deliciousness    | 0.946 | 1             |                  |
| Smell of heating | 0.539 | 0.618         | 1                |

Table 4.5 Kramer's test

| Sample             | A    | B    | C    | D    |
|--------------------|------|------|------|------|
| Average of ranking | 1.4  | 2.1  | 2.9  | 3.6  |
| S.D.               | 0.49 | 0.94 | 0.83 | 0.66 |
| Total of ranking   | 14   | 21   | 29   | 36   |
| F-test             | *    | n.s. | n.s. | *    |

\*Significant difference at  $p < 0.01$

n.s. : not significant difference  $p < 0.05$  (between B and C)

クレーマー(Kramer)の検定表より、危険率1%では15-35であるから、有意にAが1位、Dは36で上限以上であるから、有意に4位と判定された。つまり、Aが最もこくがなく、Dは最もこくがあるということになる。また、BとCで同様に検定を行ったところ、B-C間では5%の危険率で有意に差がないことがわかった。そして、F分布により有意差検定を行ったところ、

$F_0 = 14.65 (4, 10) (0.05) > 2.866$  で、パネルの判定には一致性があり、有意に差があることがわかった。

一方、牛乳の成分で特徴的である乳脂肪分と官能値(こく)について、官能値と乳脂肪分との回帰直線および相関係数を求め、図4.11に示す。回帰直線の式を式(4.2)に示す。

$$Se = 2.019986 \times Fa - (-8.352969) \dots \dots \dots (4.2)$$

ここで、Seは官能値、Faは乳脂肪分[%]である。

相関係数rは $r = 0.829$ と高かった。今回の官能評価では「こく」を乳脂肪分として評価している。



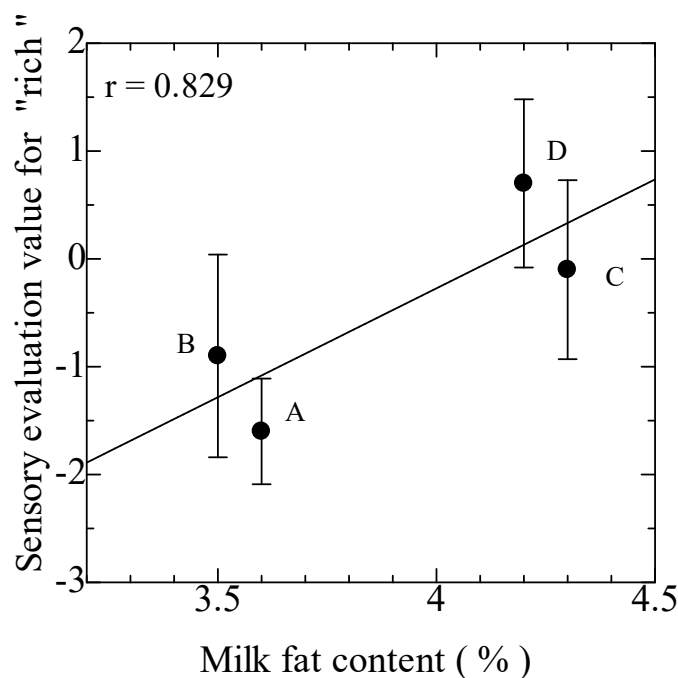


Fig4.11 Correlation coefficient between milk fat content and sensory evaluation values (“rich”)

図 4.8 示す長期間の応答電位について、その差が少ないのは 5:5 膜であった。しかもサンプル間の電位差もあり、識別しやすいのがわかる。そこで、5:5 膜の応答電位と官能値との比較を行った。図 4.12 から明らかなように中でも「こく」との相関係数(表 4.4)を見ると  $r = -0.986$  の負に高い相関が見られた。これは 5:5 膜の応答電位から「こく」を予想することができるかと判断した。

「こく」と 5:5 膜の関係から、5:5 膜の応答電位が影響している要因を考察した。図 4.8 の校正後の主成分分析の結果をみると、第 1 主成分は乳脂肪分に、第 2 主成分は殺菌温度に寄与していると考えられる。そこで乳脂肪分と殺菌温度を説明変数とし、5:5 膜の応答電位を目的変数とする重回帰分析を行った。回帰式(式(4.3))を以下に、回帰式によって得られた 5:5 膜の期待値と 5:5 膜の応答電位を図 4.13 に示す。

$$\hat{Y} = 31.079 - 5.026 \times Fa - 0.102 \times Ts \dots \dots \dots (4.3)$$

ここで、 $\hat{Y}$  は 5:5 膜の期待値、5:5 膜は応答電位[mV]、Fa は乳脂肪分[%]、Ts は殺菌温度[°C]である。

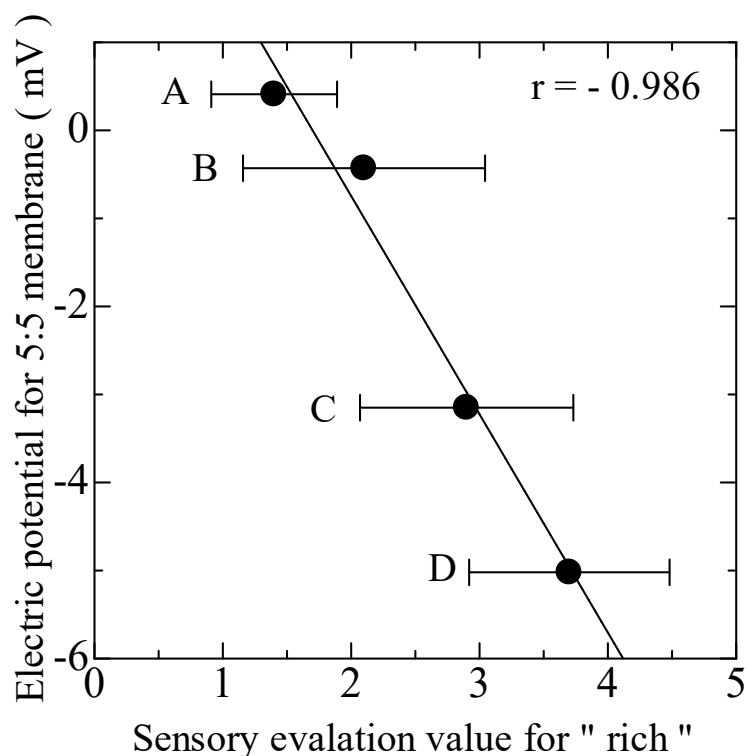


Fig.4.12 Correlation coefficient between electric potential for 5 : 5 membrane and sensory evaluation values (“ rich ”)

この時、相関係数  $r = 0.968$  および自由度調整済み決定係数は「こく」と相関が強く、しかも、0.5% の危険率で有意差が見られた。つまり、式 (4.3) の重回帰式を用いて、乳脂肪分と殺菌温度から 5:5 膜の応答電位の期待値を求めることが可能となる。

味覚センサのチャンネルの 1 つと対応する官能評価の「こく」との相関係数が高く、乳脂肪分と殺菌温度が牛乳の味の「こく」を表していることがわかった。5:5 膜は乳脂肪分と殺菌温度に応答していることが示唆され、5:5 膜の応答電位のみで牛乳の味の主体となる「こく」の定量化が可能となった。

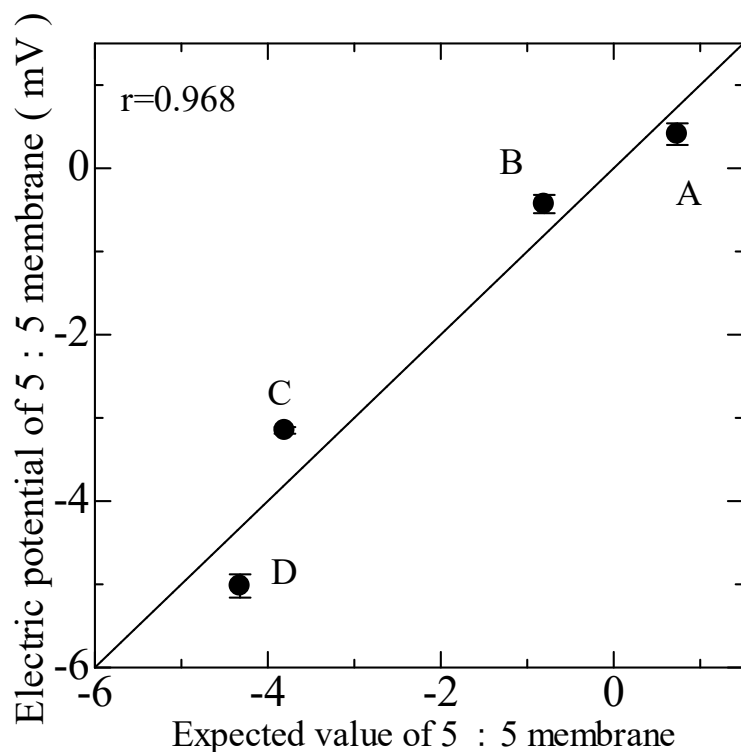


Fig.4.13 Correlation between the electric potential of channel 4 and the expected value of 5:5 membrane

## 4.6 まとめ

本章では市販牛乳を味覚センサで測定するために脂質膜への牛乳成分の吸着を予想し、あらかじめ脂質膜電極を基準の牛乳にプリコンディショニングを施すことで、牛乳間のわずかな差も検出可能となり、牛乳の味の定量的評価を可能にした。得られた結果は次のようである。

(1) 吸着の影響を受けないようにするために、あらかじめ基準とする市販牛乳でプリコンディショニングを行った電極を用い基準溶液の安定性を調べた結果、1か月後の脂質膜電極は安定性が良好であることもわかった。測定系の簡素化および再現性の高い測定を確立することを目指すためにも同じ電極を繰り返し使用できないかを検討した。そこで測定後の

脂質膜を溶液に浸さずに保存する乾燥保存という状態を保ちながら、繰り返し同じサンプルを測定した。その結果、脂質膜を長期間保存しても再現性のあるデータを得ることが可能となった。

(2) 市販牛乳の測定を6ヶ月間にわたり同じ条件で5回の測定を行った。保存期間が長くてもサンプルごとの応答パターンは保たれており、識別の可能性が示唆された。しかし、期間が異なると応答電位に違いが見られる課題が残った。そこで得られたデータの重心を校正すると異なる測定日のデータとの比較も可能になり、定量的評価が可能となった。

(3) データの分析には重回帰分析を採用した。人は「こく」を乳脂肪分と殺菌温度で評価していることが示唆された。しかも、センサとの相関も高く、一つのチャンネルのみで牛乳の味を定量化することの可能性が示唆された。式(4.3)の重回帰式を用いることで乳脂肪分と殺菌温度から5:5膜の応答電位の期待値を求めることが可能となった。5:5膜は乳脂肪分と殺菌温度に応答していることが示唆され、5:5膜の応答電位のみで牛乳の味の主体となる「こく」の定量化が可能となった。また、このチャンネルは乳脂肪分と殺菌温度の回帰式で説明が可能となった。

牛乳のおいしさは、官能評価項目から基本味以外である味の「こく」について定量評価できる。それは牛乳のおいしさの要因とされる風味に相当するものである。人が牛乳のおいしさの評価するのは「こく」であり、乳脂肪分が高いものを風味がよいと評価していると推察される。しかしながら「こく」以外の味を評価するには人が牛乳のおいしさを判断する基準を明確にすることが求められる。それが明確なれば、味覚センサとの比較対応も可能になることから定量評価の精度が高くなると予想できる。

基本味で表現が難しい、味以外の要素がおいしさを左右する牛乳であるが、味覚センサの出力応答結果と官能評価との比較対応を行うことで、種類の異なる牛乳の測定を煩雑にすることなく分類することや分類に有効である特定の脂質膜を選ぶことができた。今後は季節によるサンプルの成分変化や新たな種類の牛乳の測定に対応できる可能性が期待できる。

## 第5章 コメの識別と定量評価

コメは小麦、とうもろこしと並び世界三大穀類と呼ばれ、年間生産量は約5億トンである。私たちの主食であるコメは食料自給率をみても唯一100%を超える食品である。炭水化物の供給源として食されているが、かつて食糧が不足していた時代には貴重なたんぱく質であった。コメの外側のぬかには食物繊維やビタミン類、無機質が豊富に含まれており、精米の度合いによっては様々な栄養素を摂取することができる食品である。

しかし、海外からのめずらしい食品や新しい食の文化が入ってくると、コメの年間の生産量は年々減少し、消費は伸び悩んでいる。従来 of 食事の形であるコメを主食とした和食ではなく、パスタや餃子などの諸外国の料理を食べることが多くなったことも一つの要因として考えられる。一方、コメはパンなどの小麦粉と比較すると血糖値の急激な上昇がなく、健康的な食品である。そして近年、「持続可能な社会」のためにできることとして、余ったコメをパンや麺にして加工して利用されている。このようにコメは一度人気がなくなったように思えるが、やはり私たちの食事においては不可欠なものであることがわかる。

コメの種類は地域性もあり、毎日食べるものであるから決まった品種を購入する、そして、同じ味を期待することから生産者側からすると天候に左右されることが少ない品質管理も求められる。主食であるコメの味の定量化を行うことは新しい品種や品質の管理や将来への食糧への安心安全へもつながると期待される。

コメは収穫される地域で消費されることが多く、食べ方も異なっている。コメのおいしさはコメの味そのものだけではなく、粘りや香りなども要因となっている。私たちが食している米飯を水で洗うと粘りがなくなるが、それを食べてもおいしいと感じる人は少ないであろう。コメのおいしさの中でも味は強い主張がないため、定量的に評価するのは難しい。コメのおいしさを評価する従来の方法としては表 5.1 に示すように人であれば、五感を使った官能評価が行われている。分析機器を利用する方法としては、外観は測色色差計、香りはガスクロマトグラフィー、そして粘りや硬さはテクスチュロメーターやレオロメーター、総合評価は近赤外分光分析法がある。5章ではこれらの機器を使用せずとも主食であるコメを味覚センサで測定し、コメの種類による味を測定することを試みる。味覚センサは液体の測定を得意とするが、人が食べる状態であると飯では測定は十分に出来ないことからコメを加熱し、粥状に調整してから測定を行った。

測定するにあたり、基準溶液の検討を行なった。粥という粘性の液体を測定するための

Table 5.1 Rice evaluation and measuring methods

|      | 測定内容               | 手段・測定装置     |
|------|--------------------|-------------|
| 人間   | 外観、香り、粘り、硬さ、味、総合評価 | 官能評価        |
| 分析機器 | 外観                 | 測色色差計       |
|      | 香り                 | ガスクロマトグラフィー |
|      | 粘り                 | テクスチュロメーター  |
|      | 硬さ                 | レオロメーター     |
|      | 総合評価               | 近赤外分光分析法    |
| 装置   | 味                  | 味覚センサ       |

方法を確立することでコメの種類により微妙な味の測定を可能にすることを試みる。さらに味覚センサと官能評価との比較により広義のコメの味の識別を目指す。

## 5.1 コメの種類と成分

コメは夏から秋に収穫され、植え付けてから生育時において、天候に左右されることは既知のことである。今から30年ほど前であるが1993年は我が国で記録的な冷夏となり、その影響で国産米の収穫量が少なくなったことから、政府は海外からコメを輸入したことがきっかけとなり、私たちは諸外国のコメを食する機会を得ることになった。海外のコメは日本のコメと特徴が異なり、私たちがおいしいと評価するコメと異なるため、家庭で食するには次第に人気がなくなった。つまり、コメの味がその産地や種類によって特徴が異なることを意味している。そこでコメの味覚センサ測定には国産米と外国産のコメを選び、味覚センサを用いて測定を行い、同時に官能評価と比較した。

コメの構造を図5.1に示す。外側がぬか層を示し、食物繊維やミネラルが豊富である。胚芽にはビタミン類が含まれるが、精米の度合いにより胚芽は取り除かれている。

表5.2にコメの種類と成分について示す。コメの成分は7割以上の糖質と1割以下のた

んぱく質、そして無機質からなる。これら化学成分から味やその特徴を客観的に説明することは困難である。広域選択性を持った味覚センサであれば、化学成分に合わせたセンサではなくコメの味を基本味や目的としている広義の味に集約することで、説明や評価も容易になる。図 5.2 は外国産米と国産米の外観である。国産米と比較すると粒の長いものがあり、また粒の大きさも異なっている。国産米は粒の大きさも似通っているのがわかる。

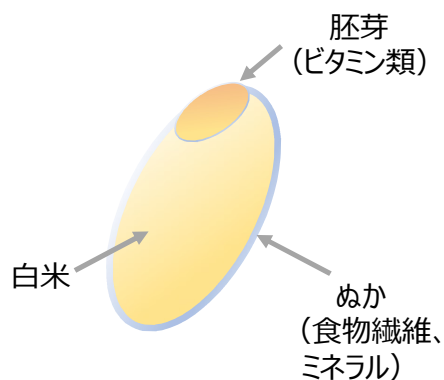


Fig.5.1 Structure of rice

Table 5.2 Nutritional composition of rice[58]

| 米の種類    | 水分   | たんぱく質 | 脂質  | 糖質   | カルシウム | リン  | 鉄   | ナトリウム | カリウム |
|---------|------|-------|-----|------|-------|-----|-----|-------|------|
|         | g    |       |     |      | mg    |     |     |       |      |
| 日本      | 15.5 | 6.8   | 1.3 | 75.5 | 6     | 140 | 0.5 | 2     | 110  |
| 中国      | 13.7 | 7.7   | 0.6 | 76.8 | 11    | 121 | 1.1 | 2.4   | 97   |
| タイ      | 12.4 | 8.4   | 0.9 | 79.8 | 0     | 130 | 0.9 | -     | -    |
| オーストラリア | 12.5 | 6.6   | 0.5 | 79.1 | 7     | -   | 0.7 | 5     | 49   |
| アメリカ    | 13.3 | 6.5   | 0.5 | 78.9 | 3     | 95  | 0.8 | 1     | 76   |

| 種類             | 産地名、銘柄  |   |  |   |
|----------------|---|---|--|---|
| 外国産米           |  |  |  |  |
|                | 中国  | オーストラリア   | アメリカ   | タイ  |
| 国産米<br>(コシヒカリ) |  |  |  |  |
|                | 宮崎 (基準米)  | 新潟  | 島根   | 佐賀  |
|                | 福岡 (水晶米 (福岡A)、天恵米 (福岡B))  |   |  |   |
| 国産米            | もち米   |   |  |   |

Fig.5.2 Variety of rices

## 5.2 米粥の味覚センサ測定

### 5.2.1 測定装置

測定装置は第2章に示す通りである。

### 5.2.2 サンプル

#### (1) 市販米

サンプルのコメは1994年度に輸入された外国産米と、同年に収穫された国産米である。どちらも福岡市のスーパーおよび小売店で一般に販売されている袋詰めの精白米を購入した。外国産米の産地はアメリカ、タイ、中国、オーストラリアの4種類である。国産コメは産地が異なる6種類のコシヒカリ（宮崎、新潟、島根、佐賀、福岡A、福岡B）を準備した。試料米はすべて1994年10月に購入し、測定するまで間の1か月間25℃で保管した。



**サンプル（6種類）**：コシヒカリ（宮崎、新潟、島根、佐賀、福岡A、福岡B）

**基準米**：宮崎コシヒカリ（上記のコシヒカリ（宮崎））

（2）保存米

コメは米、粳、精白米（精米したもの）がある。貯蔵する場合は粳の状態で行われていることが多いが、一般には精白したコメが出回っているため、時間の経過とともに若干の劣化が見込まれる。古米は新米が出回った後の前年のコメのことをいう。収穫後1年経過すれば、新米よりも遊離脂肪酸の増加や古米特有の臭いがあることも知られている。古米は新米と比較すると①米飯の粘りが無い、②飯米に悪い臭いがある、③飯米につやがない、④米飯がかたいなど言われている[59]。コメの貯蔵による品質の劣化は避けられないことから、コメの保存による影響を測定した。

“保存米”については基準米である宮崎コシヒカリを1か月間直に天日にさらしたものを使用した。これは古米に相当するコメを人為的に作成したものである。

### 5.2.3 サンプル調整方法

図5.3に以下サンプルの調整方法を示す。

（1）炊飯：ナショナル電子ジャー炊飯器 SR - MF18 型（1.8 リットル炊き）

（2）サンプル作成方法

- ①コメ 80 g（90ml）に水を加え、20回攪拌後換水して合計5回同様に洗米を繰り返した後、ザルにあげて水切りした。
- ②蒸留水 900ml（加水量はコメの体積の10倍）を加え、粥状になるよう「おかゆモード」に設定し直ちに炊飯した。このときの室温・水温はともに25℃であった。
- ③炊飯直後にコメ粒を取り除き、残りの溶液をビーカーに移し、蓋をして30分間冷凍庫に入れ25℃付近まで冷却した。

宮崎コシヒカリを基準溶液とし、これ以外のコメはサンプル溶液とした。

炊飯：ナショナル電子ジャー炊飯器 SR - MF18 型（1.8 リットル炊き）

サンプル作成方法（基準米も作成方法は同じ）

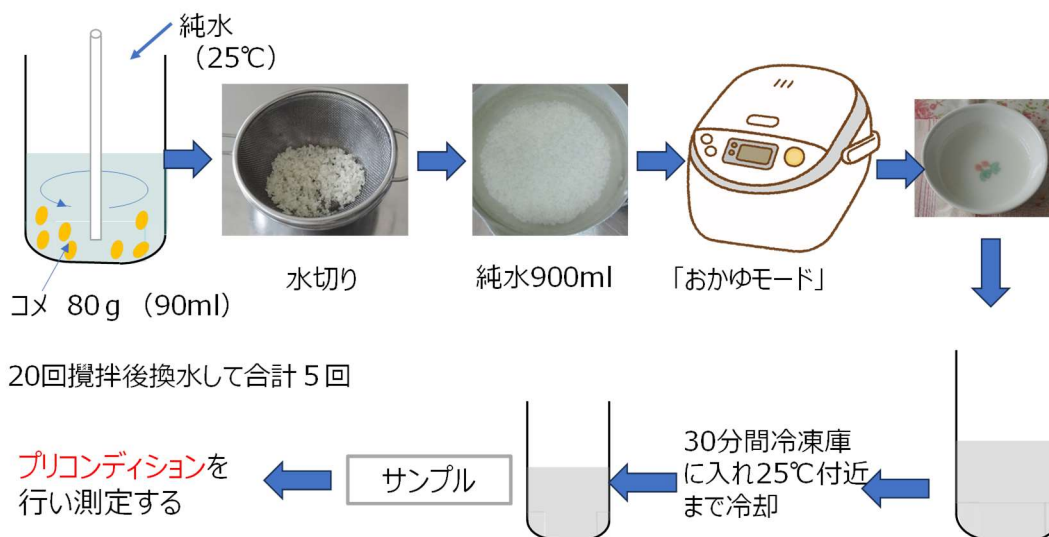


Fig.5.3 Method of sample

## 5.2.4 測定方法

脂質膜を貼った電極を基準溶液に半日以上浸したまま冷蔵庫に保存することによりプリコンディションを行った。図 5.4 に示すように基準溶液からみたサンプル溶液という相対測定を行った[53]。サンプル溶液と基準溶液の性質の差が大きいとすると、センサをサンプル溶液に浸漬したとき、膜の状態が大きく変化する。その結果、センサの味応答特性が変化し、味の異なる基準溶液とサンプル溶液との間で電極の出し入れをすると電位応答にヒステリシスを生じやすい。しかし、あらかじめサンプル溶液に近い基準溶液でプリコンディションを行っておくと、コメの成分を脂質膜に十分浸透させることができ、その状態をベースにすることでそこからの変化の測定が可能となる。サンプル間の差は小さくなると思ったが、安定していれば測定には支障はない。プリコンディションを行った電極を用いて、コメの味という微妙な味の計測を試みる。

測定は以下のような手順で行う。

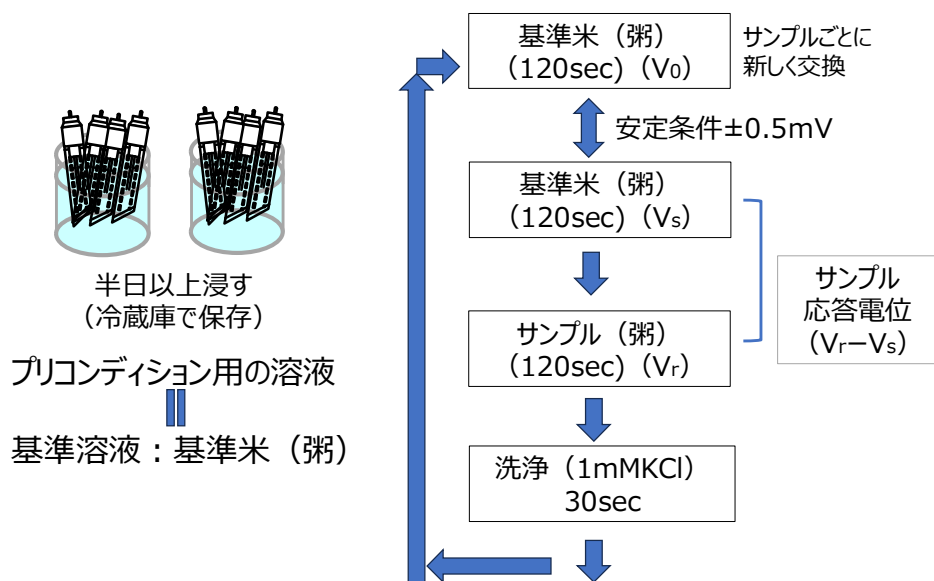


Fig.5.4 Preconditioning for rice(cooked rice)

- (1) マルチチャンネル電極および参照電極を基準溶液に入れて 120 秒後の電位 ( $V_0$ ,  $V_s$ ) を測定した。これを前回との測定との差が  $\pm 0.5\text{mV}$  以下になるまで繰り返した。
- (2) 安定性が確認できたら、サンプル溶液の中に電極を入れ、120 秒後の電位 ( $V_r$ ) を測定した。
- (3) 洗浄溶液 (1mMKCl) の中に電極を入れ、マグネットスターラーで約 30 秒間洗浄した。
- (4) 上記 (1) ~ (3) の動作を全部で 3 回繰り返した。

つまり、サンプル溶液中の電位と基準溶液中の電位の差 ( $V_r - V_s$ ) を応答電位とした。基準溶液はプリコンディション後、同じ条件で作成し、サンプル毎に新しいものと交換した。測定は  $25^\circ\text{C}$  で行った。

### 5.2.5 官能評価

サンプルのコメ 160 g (180ml) を 360ml の蒸留水で 10 秒間洗米し、これを繰り返し、コメの重量の 1.5 倍、タイ産米のみ 1.8 倍の水を加えた。これを 30 分間吸水させたあと、粥作成時と同様のマイコン制御炊飯器の「ふつう」モードで炊飯し、10 名をパネルとして、日本穀物検定協会の方法に準じて官能評価を実施した[60]。コメの味を評価する手段としては総合評価に近赤外分光分析法があり、現在ではこの方法でコメを点数化して評価して

いる。しかし、これらはコメの中の水分量や、総たんぱく質、アミロース量、官能評価推定値等を測定することであり、味そのものを評価しているわけではない。これまでに粘り、香味、色沢、総合評価や外観などを含む評価方法も調査されていた。評価項目の6項目は、はじめから決定されていたわけではなく、米飯の味や香りの基礎的な研究の上に考案されて成り立っている。コメの食味に影響する要素は物理的性質と化学的性質に関係していると言われている。物理的性質は粘りや硬さ、化学的性質は香りや旨味があり、食味判定への官能評価項目の検討が行われていた。食糧庁が各食糧事務所の結果をまとめ、コメの官能評価の実施要領を明確にした。さらに昭和60年ごろには、および日本穀物検定協会が理化学的食味判定する報告から評価項目が確立された[60][61]。

官能評価項目は総合・外観・香り・味では基準米を0として良い～不良、粘りでは強い～弱い、硬さでは硬い～軟らかいについて +3から -3までの7段階評価で示す。官能評価は、異なる日に2回、同一パネルで行い、基準米以外に合計で6種類の試料米を評価した。

○ 基準米に対するサンプルの食味評価

○ 評価項目（6項目） **総合、外観、香り、味、粘り、硬さ**

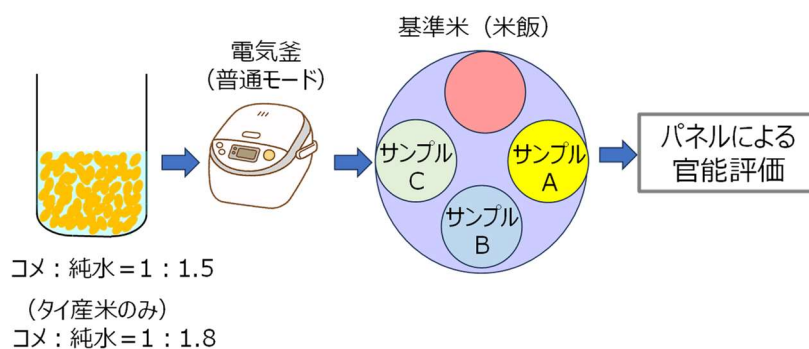


Fig.5.5 Sensory evaluation of rice porridge

## 5.3 結果と考察

### 5.3.1 基準溶液の濃度調整と味覚センサの応答特性

味覚センサは従来すべての味に対応可能な測定の基準液として、人の唾液に相当する無味の希薄電解溶液すなわち 1 mM KCl が用いられてきた[62][63][64]。蒸留水を用いると脱イオン水であるために脂質膜電位の安定性が悪くなることから、味覚センサへの利用は不

向きである。それで1 mM KCl を基準溶液とすることを考えたが、電極へのコメの成分の吸着等を考慮するのであれば基準溶液の成分は被測定溶液のそれに近いものがよいと考えられる。マルチチャンネル味覚センサでの測定は、人が食べるのに近い状態で測定が望ましいが、白飯の測定は水分が少なく測定が困難なことから、コメを粥状に炊飯することにした。粥は水の分量で状態が変わるため、どのような粥状が測定に最適であるかは検討の余地がある。そこで人が食する状態になるべく近い濃度で、かつ各サンプルの特徴が期待できる粥の濃度を調べることにした。

私たちが通常食べているごはんのコメと水の割合は重量比で1 : 1.5 である。コメと水の割合で粥の名前は変わり、全粥はコメと水が1 : 5、七分粥はコメと水が1 : 7、五分粥は1 : 10、三分粥は1 : 20 である。このほか重湯と粥を炊いたときの上澄みの液体がある。粥は炊いていると米粒が割れて中の成分も粥の中に流れやすいため、コメの成分をよく反映できると考えられた。

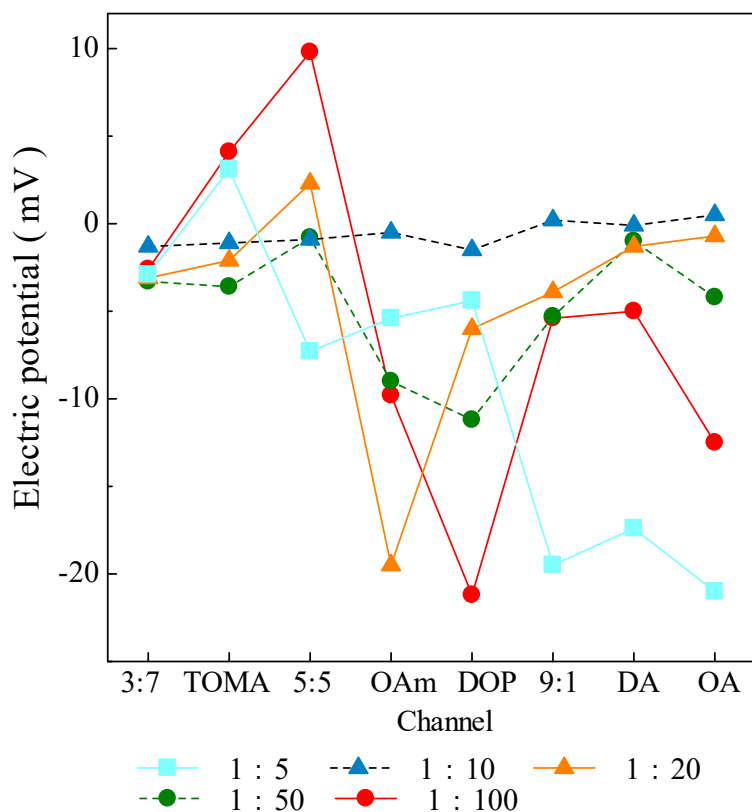


Fig.5.6 Effect of response electric potential pattern under different concentrations

そのためコメと蒸留水の体積比による応答電位を調べた結果が図 5.6 である。この測定でのプリコンディショニングは脂質の親水基水溶液中で解離し、膜表面が正負のいずれの電荷を持つかに左右されている[65]。負の電荷を持っていた OA 膜の応答電位は、体積比が 1 : 100、1 : 50、1 : 20 と減少すると溶液中のイオンの強度の増加、つまり電解質の味物質の濃度増加にともない応答電位は上昇する。

しかし、正の電荷を持つほかのチャンネルはそのような傾向が見られず、この結果はこれらのチャンネルがイオン強度以外の吸着物質などのコメの成分を拾っていることを示唆している。さらに 1 : 5 の体積比の基準米で粥を作成するとその溶液の部分が少ないため、安定な膜/溶液界面が形成されず、電極電位が安定しなかったとも考えられる。これらのことからできるだけコメの割合が高く、しかも安定した測定が行えるサンプルとして、基準溶液は 1 : 10 の体積比で作成した粥を使用することとした。味覚センサは粘りのある液体を測定する場合は、再現性を高くするためにも洗浄を十分に行う必要がある。

次に基準とする溶液の安定性を測定した。基準米溶液の作り方は宮崎コシヒカリと水を 1 : 10 にして、粥を作成したものを 25°C に戻して測定している。測定順序は基準の安定後にサンプルを測定する。ここでは基準溶液をサンプルに見立てて測定を行った。

図 5.7 に基準米を測定した結果を示す。ここでの応答電位の不偏標準偏差は 5 : 5 膜を除

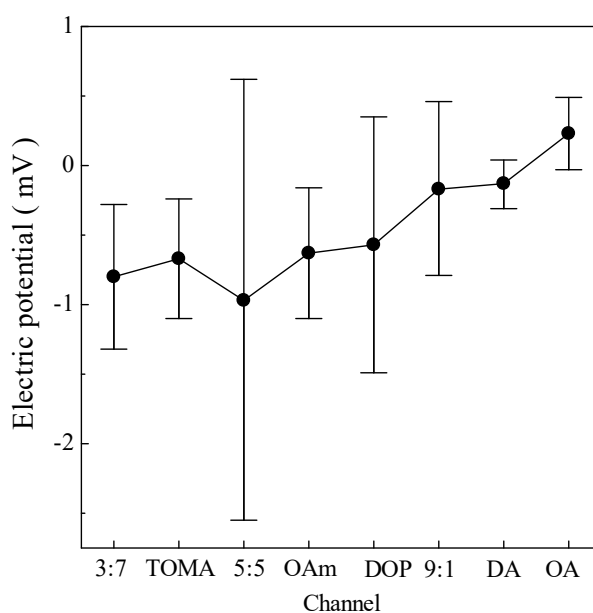


Fig.5.7 Response pattern for standard rice which average and unbiased standard deviations

き、±1 mV 以内であった。後述のように異なる品種のコメでは数 mV は異なるパターンを示すため、試料識別が可能な精度であることがわかる。ただしビールやコーヒーなどのほかの測定対象[53][66][67]に比べてやや大きな不偏標準偏差であった。粥という状態のサンプルを測定すると電極が影響を受けやすいのではないかと考える。

### 5.3.2 マルチチャンネル味覚センサによるコメの識別

コメの品種改良が進んでいる今日、その種類は日本でおよそ1,000品種、世界中で10万品種あるのではないかとされている[68]。

図 5.8 は外国産米の応答電位を示す。それぞれの種類の応答の特徴は以下の通りである。アメリカ産米が基準溶液より負方向に大きく応答し、0Am 膜および 9:1 膜ともに約-20mV であった。中国産米はアメリカ産米と 0Am 膜のみ異なる応答をしていた。タイ産米については 9:1 膜のみは大きく負方向に応答していた。オーストラリア産米はどのチャンネルも基準溶液より正方向に応答していたが、チャンネルの応答電位はゼロつまり基準米のそれに近かった。このことから、オーストラリア産米は他の外国産米と比較すると、国産米の味の成分に近いと考えられる。

一方、図 5.9 は国産米の同一品種すなわちコシヒカリ 5 種に対する味覚センサ応答である、これら国産米は 0Am 膜、9:1 膜、0Am 膜を除いてすべての応答電位が±10mV 内になり、図 5.7 の外国産米の応答電位に比べて応答電位の幅が小さかった。さらに味覚センサで想定したコメの識別精度について t 検定を行った。その結果、例えばタイ米と中国米で 8 チャンネルのうち 3:7 膜、TOMA 膜、5:5 膜、9:1 膜、DA 膜、0A 膜の 6 つにおいて、5%の危険率でコメの応答パターン間に有意差が認められた。他のコメについても先ほどと同様にコメの応答パターン間に有意差が見られ、特に 5:5 膜、DA 膜が外国産米および国産米のすべてのコメの識別に有効であることが判明した。以上のように、味覚センサで測定したコメの応答パターンからコメの識別は可能であることがわかる。

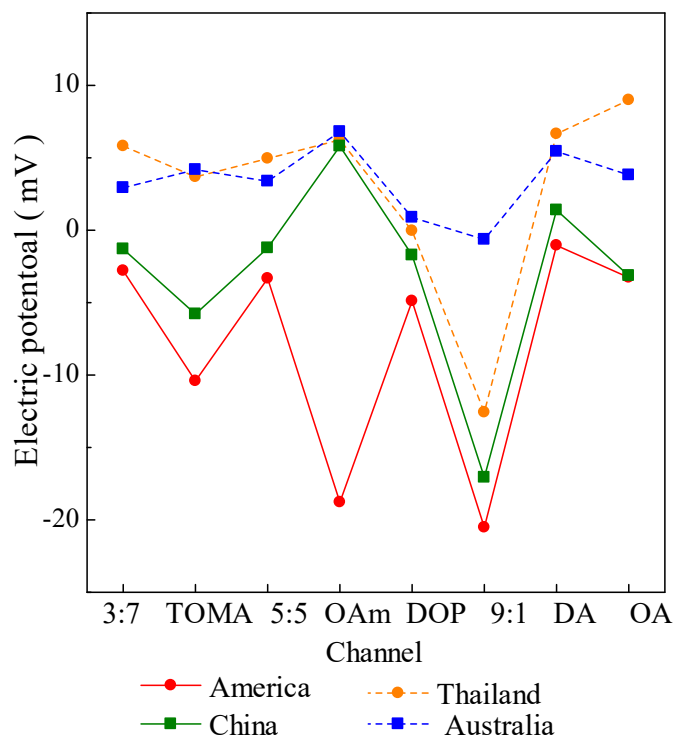


Fig.5.8 Response potential of foreign rice

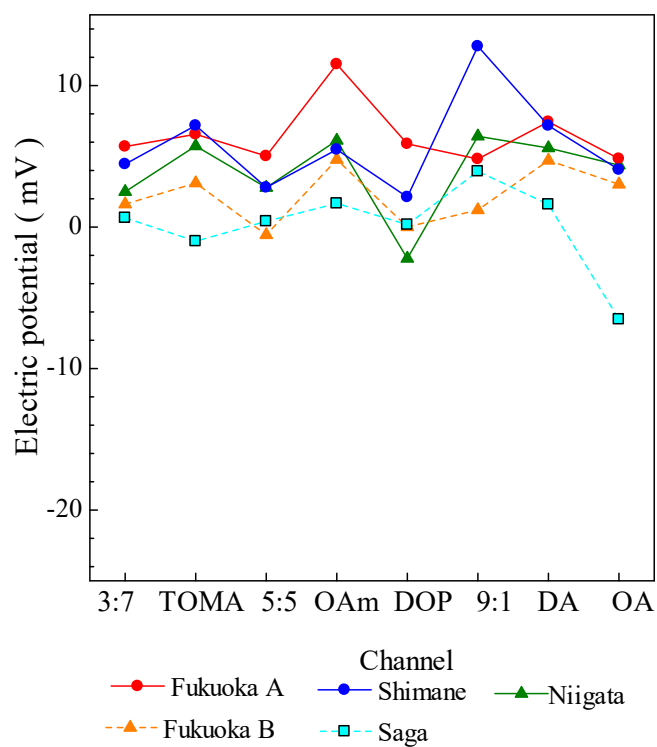


Fig.5.9 Response potential of domestic rice



### 5.3.3 “保存米”による応答電位の変化

コメは収穫してから1年間、次の新米が収穫されるまで、保存しながら食される。コメを長期間おいしく食べるためには、適切な条件で保存することが欠かせない。しかしながら時間の経過とともにコメの食味は低下していくからである。コメは古くなると粘りやつやがなくなり、においも変化することが知られているため、微妙な味も変化すると考えられる[59]。そこで購入直後の基準米と基準米を精米後1か月間直にコメを天日に干した“保存米”を測定した。図5.10より“保存米”は9:1膜、DA膜およびOA膜で大きく応答パターンが異なっていることがわかる。同じ品種のコメであっても保存管理方法が異なることで、品質に大きく影響を与え、この実験で味覚センサはコメの劣化を表すことが可能であることを示唆している。

### 5.3.4 主成分分析結果

マルチチャネル味覚センサは1つのサンプルにつき8チャネルの独立したデータを得ることができるが、データが多すぎるため、被測定対象間の違いを直感的に知るのは困難である。そこで今回得られたデータの分散共分散分析行列を用いて主成分分析を行った。なお主成分分析に使用したソフトは「C言語による最新アルゴリズム辞典 主成分分析

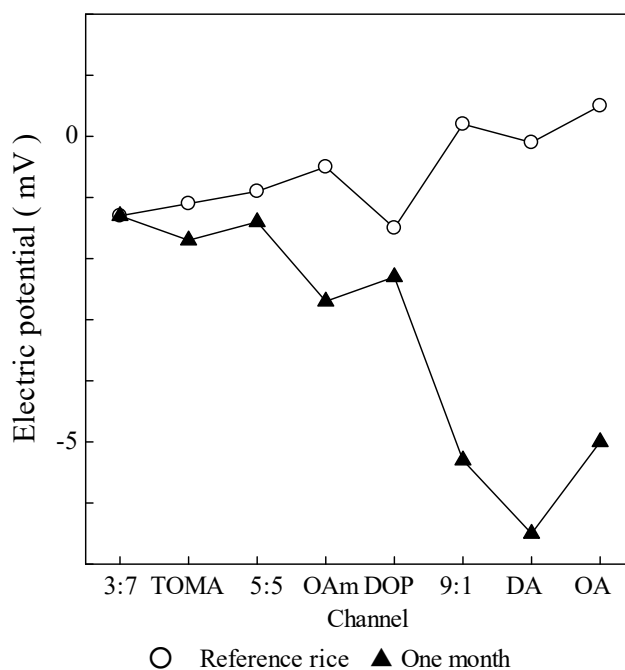


Fig.5.10 Response patterns of reference rice and rice stored for one month

princo.c] を改良したものである [69]。主成分分析は2次元以上あるデータの持つ情報をできるだけ情報量を失うことなく、少ない次元へ縮約する多変量解析の1つの方法である。つまり、8次元のバラツキのあるデータをそれより少ない次元の情報に縮約することでデータの説明を行う。

各チャンネルの固有ベクトルおよび固有値を表 5.3 に、第1主成分と第2主成分のプロットを図 5.11 に示す。OAm膜と9:1膜の第1主成分の固有ベクトルの値がそれぞれ0.5073、0.6593 と他のチャンネルより大きく、これら2チャンネルが第1主成分の特徴を決定していることがわかる。それぞれの第1主成分、第2主成分、第3主成分の寄与率は順に73.2%、16.7%、6.6%であり、この3つの主成分で累積寄与率は96.5%であった。つまり、第3主成分まででこの測定結果の説明ができた。図 5.11 の第1主成分で見ると外国産米は負方向に大きくその領域が広がり、国産米は正方向に位置している。第2主成分については負方向に国産米が広がっている。よって、コメを除く外国産米と国産米のクラスタリングが図 5.11 でほぼ可能であった。オーストラリア産米は国産米に近いところに位置していた。また、“保存米”は外国産米、国産米のどちらとも異なる8チャンネルの応答電位パターンを示し、長期保存による分類も可能であることが示唆された。

Table 5.3 Eigenvector and eigenvalue

| チャンネル     | 固有ベクトル |         |         |
|-----------|--------|---------|---------|
|           | 第1主成分  | 第2主成分   | 第3主成分   |
| 3:7       | 0.1636 | 0.1934  | -0.1885 |
| TOMA      | 0.3761 | 0.0968  | -0.1846 |
| 5:5       | 0.1532 | 0.1891  | -0.1091 |
| OAm       | 0.5073 | 0.3665  | 0.7397  |
| DOP       | 0.1593 | 0.0614  | 0.1133  |
| 9:1       | 0.6593 | -0.6888 | -0.1661 |
| DA        | 0.2173 | 0.2913  | -0.2891 |
| OA        | 0.2090 | 0.4691  | -0.4973 |
| 固有値       | 198.7  | 45.4    | 18.0    |
| 寄与率 (%)   | 73.2   | 16.7    | 6.6     |
| 累積寄与率 (%) | 73.2   | 89.9    | 96.5    |

### 5.3.5 米飯の官能評価結果

官能評価結果を表 5.4 に示す。総合値を見ると新潟産コシヒカリ、オーストラリア産米の順に良食味米と判断された。総合値と味との相関が 0.835、外観 0.733、香りでは 0.628 と高い相関を示し、各量は必ずしも独立ではないが、同様の報告が米飯食味試験値に関してなされていた[70]。

これら 6 項目の官能評価のデータを主成分分析した結果が図 5.12 である。外国産米は左側に、国産米は右側に位置し、図 5.11 と相対値が類似していることがわかる。類似する理由としては、最初のコメの成分の違いが、咀嚼した後もコメの味を生じる他の化学成分や組成の違いといった形で反映されているものと考えられる。つまり、センサは味を生じるコメの化学成分を拾い、官能評価では咀嚼した後の味を拾っているのであるが、官能評価での味の違いが当初の化学成分の違いに由来する要素を持っているため、結果的に味覚センサは官能評価と高い相関を示すものと考えられる。

また、センサ出力を用いてコメの味の定量化を試みる。そのため、表 5.4 に示すコメの味の官能評価結果を目的変数、センサ出力に由来する PC1、PC2 等を説明変数とした。ただその際注意しなければならないことは、説明変数の数を増やしていくと、たとえこの説明変数が意味のない量であっても、必然的に相関が高くなるという事実である。そこでまず目的変数（味）を 1 つの説明変数（PC1）で回帰分析し、そのときの自由度調整済み決定係数  $\hat{R}$  を計算する。次に 2 つの説明変数（PC1、PC2）で同様に  $\hat{R}$  を計算する。以下この操作を続け、 $\hat{R}$  が最大のところで重回帰式を求めるという 1 種のステップワイズ法を採用した[56]。結果を図 5.13 に示す。味覚センサ出力はかなりよくコメの味を表すことに成功していることがわかる。このとき自由度調整済み決定係数  $\hat{R}$  は 0.7987 であった。また回帰式 (5.1) を以下に示す。

$$Y = 0.046 \times PC1 - 0.050 \times PC2 - 1.060 \quad \dots \dots \dots (5.1)$$

つまり、コメの味は味覚センサ出力に基づく 2 つの説明変数で定量化することが可能である。

Table 5.4 Sensory Evaluation

| 品種        | 総合   | 外観   | 香り   | 味    | 粘り   | 硬さ   |
|-----------|------|------|------|------|------|------|
| アメリカ産米    | -2.4 | -2.0 | -2.5 | -2.1 | -1.3 | 0.8  |
| タイ産米      | -1.8 | -1.2 | -1.1 | -1.9 | -1.7 | 1.2  |
| 中国産米      | -2.5 | -2.6 | -2.2 | -2.3 | -1.6 | 2.1  |
| オーストラリア産米 | -0.6 | 0.1  | -0.4 | -1.0 | -1.0 | 0.7  |
| 新潟        | -0.1 | 0.0  | -0.4 | -0.7 | 0.8  | -0.4 |
| 佐賀        | -0.3 | -0.3 | -0.6 | -0.8 | -0.6 | 0.5  |

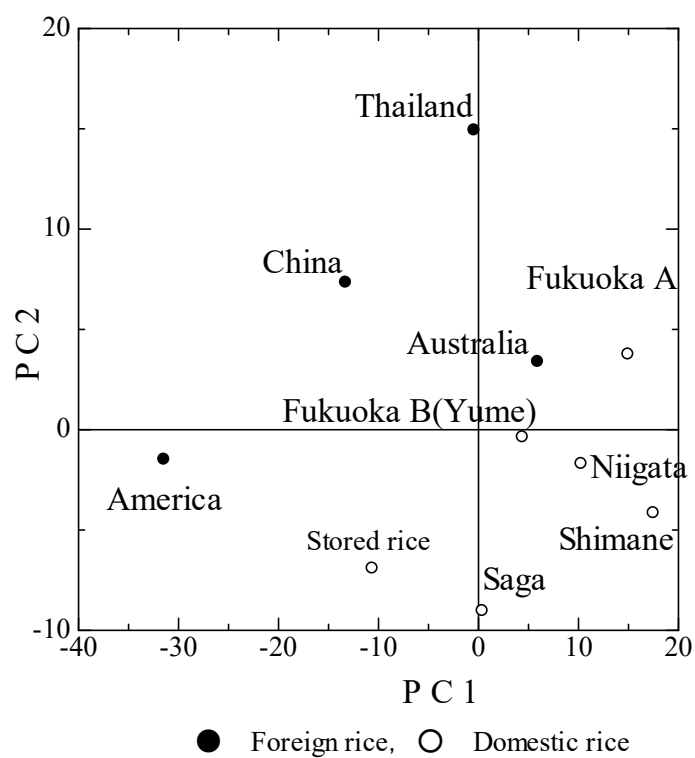


Fig.5.11 Principal component analysis using multichannel taste sensor

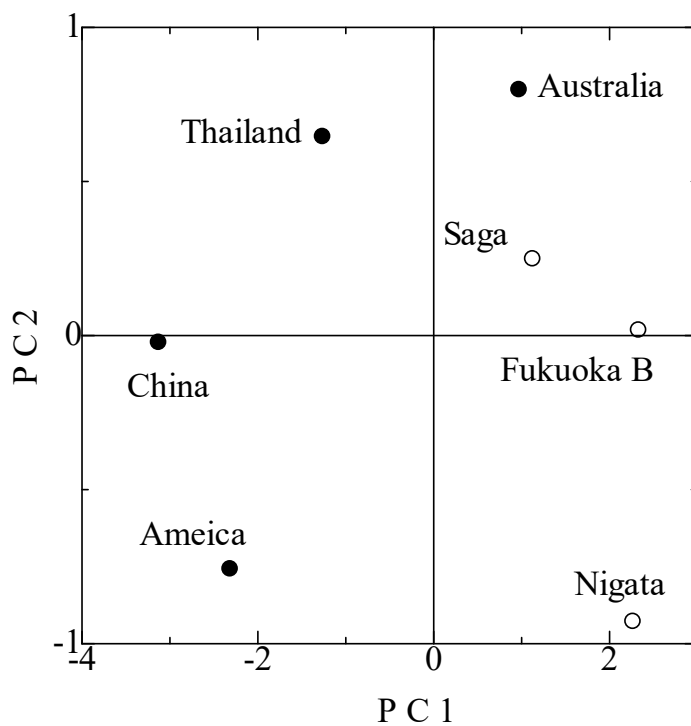


Fig.5.12 Principal component analysis using sensory evaluation

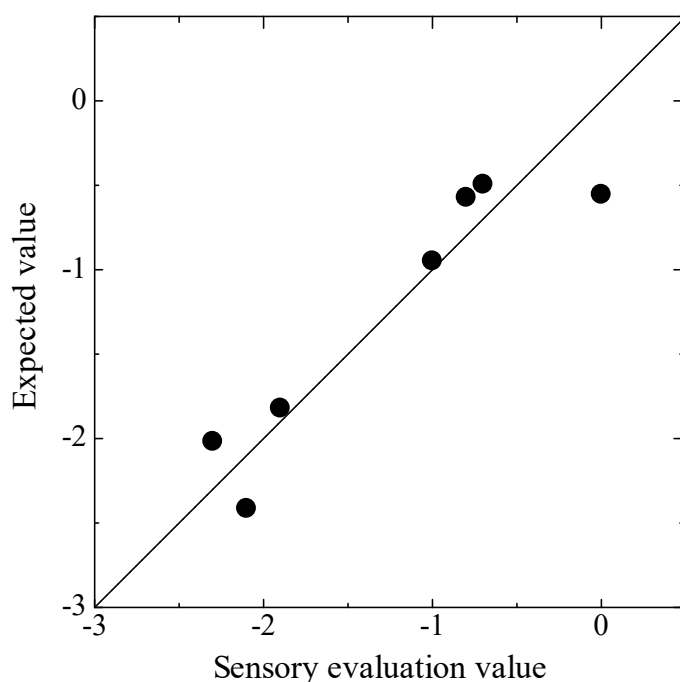


Fig.5.13 Result of multiple regression analysis

## 5.4 まとめ

コメのおいしさは外観、香り、粘り、硬さ、味などの評価項目で一般的に評価されている[67]。この中でも味は、定量的な評価がもっとも難しい部類に属している。コメの味は評価されることが多く、味を点数化することもすでに行われているが味以外の要素も含んだ広義の味を客観的に測定する方法がこれまで確立されていない。脂質膜を味のトランスデューサーとして用いるマルチチャネル味覚センサは、主観的に表現されていた味を定量的に評価する機器として開発された。味覚センサを用いてコメの味を評価することを試みた。コメを食するときは水を加え、浸漬したあとに加熱する。出来上がったご飯は固形であり、水溶液を得意とする味覚センサでは測定が困難である。そこで、水分を多くして粥状にすることで測定を可能にした。

粥をサンプルにするとしたが、ご飯との味の差が大きくないことを味覚センサの応答パターンを比較することで確認が出来た。サンプルには国産米、外国産米の数種を選び、測定後主成分分析を施すと国産米と外国産米に分類され、味覚センサがコメを識別できるこ

とがわかった。官能評価とセンサから得られたデータの第1主成分(PC1)、第2主成分(PC2)の2つの説明変数を用いて定量化することが可能である。

固形であるご飯では測定は不可能であったが、粥という形態は固形ではないがコメの味を十分に引き出された粥の液体の部分をサンプルとすることで、測定を可能にした。コメの味は食味評価を経験のあるパネル、また赤外線の評価により点数化する等評価が行われていた。これらは人が行うことから、体調による評価結果の違いや一度にたくさんの評価はパネルの負担にもなるため避けなければならないこともあった。しかし、味覚センサにおいてはサンプルを調整できることから、簡易な測定であることや客観的な評価を可能にすることでセンサとしての役割も果たすことができる。

しかし、粥は日常的には食さないことも多いことや粥の調整は煩雑であることから、コメの味を引き出すことができるサンプルの調整や測定についてさらに検討する必要がある。人の五感の代わりにするセンサはこれまでの測定方法やサンプル調整方法の全体を含め簡易であることが望まれる。

そこでコメの味をマルチチャネル味覚センサを用いて、外国産米4種、国産米6種の応答電位を測定し、次の結果を得た。

- (1) 各種の外国産米や国産米のマルチチャネル味覚センサ出力パターンはそれぞれ大きく異なっていた。このことから、味覚センサを用いてコメの種類や産地を識別する可能性が示された。
- (2) 主成分分析により、外国産米と国産米のクラスタリングができたが、オーストラリア産米は国産米に近いところに位置した。
- (3) 1か月”保存米“は、新米とは全く異なる応答電位パターンを示すことから、両者の識別も可能であった。
- (4) 官能評価結果との比較からマルチチャネル味覚センサはコメの味を総合して識別できる可能性が示唆された。

ただし、ここで行われた粥の測定は、ビールやコーヒーなどの飲料食品の測定[53][66][67]に比べ、不偏標準偏差が大きかったため、測定系や測定方法の改良が必要であると考えられる。また今回はマルチチャネル味覚センサを用いてコメの銘柄や品質の識別が行えるかどうかに的を絞ったことから、センサ出力と化学成分との対応付けは行わなかった。識別は可能であるが、品質評価を目的とする場合は、各種米の化学成分及び食味の差も作成し、センサ出力と比較することで、コメの味の定量化が可能になると推察され

た。



## 第6章 コメ抽出液の味の定量評価

### 6.1 味覚センサのコメ抽出液測定への試み

第6章では第5章の米粥の測定を踏まえ、測定方法の困難さおよび評価の対象が困難である食品の測定方法について提案をする。第5章では、固形のものや不均質であり、味の成分が少ないと考えられるコメの測定方法、および分類を可能にした。

コメは水を入れ、加熱して“飯”という状態で食することがほとんどである。飯は水分量が少なく、脂質高分子膜型味覚センサでは溶液中の化学物質と相互作用し、味質や味量に応じた電位を示すため、食品中に多くの水分を含む場合は測定対象として比較的容易である。逆に固形のものや不均質であるものは定量測定に困難をきたすことがあり、水分量の少ないことは測定には不向きである[6][26][71][72][73]。コメの味の定量化を目指しコメのとぎ汁を測定した実験も行われていた。とぎ汁は粥よりはサンプル調整に手間はかからないが、通常は食べられていない部分を測定しているというところが欠点であった。やはりコメの味そのものを測定する必要があるため、サンプルの調整が必要であると考えた。

そこで、この章において再現性を高くしかも、測定の簡易性を考慮しながら、コメの特性を損なうことなく識別性能を上げるための味覚センサの測定条件および味成分を抽出する最適な方法を探る。まずは、コメの成分を簡易な方法で抽出することができれば、サンプルの調整が容易になると考えた。官能評価結果と合わせることで、より人の感覚に近い味を定量化できると予想した。

第5章ではコメを粥状にしたものをサンプルとしたが、粥のような粘着性のある試料では飲料と比較すると十分な再現性が得られない。またサンプル自体の変化や脂質膜の完全な洗浄でない限り、電極の不安定性の問題が残っていた[74][75]。この問題を解決するために、測定前に電極を長時間浸して電極電位を安定させるプリコンディショニング法を採用した[76]–[83]。この方法では、安定を確保できたものの電極電位の特徴が初期とは異なり、十分な結果が得られなかった。また、洗米、浸漬、炊飯、蒸らしといった一連の作業により、測定準備に長い時間を要するという問題もあった。その他一度に多くのサンプルを作成すると粥状であることから、時間の経過とともに粥が吸水し、粥の状態が変化すること、そして繰り返し測定するとセンサの応答に差がみられるなどの課題も残っていた。大坪らは塩味、酸味、旨味等と味覚センサが高い相関があり、タンパク質含量やアミロース含量

等の成分分析から定量評価が可能性も報告されている[84]。上記問題を解決するために本章では、炊飯工程を経ずにコメの呈味物質の抽出・測定が可能であるのかを調べ、測定の簡易化やサンプルの調整方法の是非について述べる。

6章では、これをさらに発展させて、サンプルの調整方法の改善をはかることで、コメの客観的指標を作成しようとするものである。

日本にはたくさんの種類のコメが生産され、私たちの主食となっている。世界の多くの国でも、でんぷんを多く含む食品であるコメ、小麦粉、トウモロコシ、ジャガイモ等を主食としている。これまでの研究成果から、味覚センサを用いたコメの測定結果によると国産米と輸入米の味はかなり異なることが判明している。測定した米飯サンプルに水を加え、浸漬し、炊飯することで、人が食べる味に限りなく近づけることを検討したが、コメの液体に相当する量が少ないため測定が困難であった[75]。コメの味は曖昧であることから5基本味以外のコメの味覚センサで再現することを目的としている。

改良のため、コメの特徴を拾いながら、コメを炊かない条件でのコメエキスの調製を試みる。炊いたコメと同じ反応を示すコメ抽出液と、合成コメ溶液を用意した。合成コメ溶液で測定すれば、測定ごとにサンプルを用意することや基準米の違いを考慮したりする必要がなく、測定作業が簡略化されることを試みた。合成コメ溶液のように、測定対象物質の基準となる溶液を作るという考え方は、飲料や食品で用いられており、再現性が高いことが報告されている。

5基本味で表現することが難しいコメの味の評価・測定を容易にすることができれば、品種保存に寄与するとともに改善し、感覚的な人的負担を軽減することができます。味覚センサを用いてコメの味を再現するために試料を迅速かつ容易に測定する技術、そして人間の感覚と組み合わせた官能評価が不可欠である。

コメ抽出液の測定では、ご飯のおいしさを測る指標となるものとして、標準液の調製方法について説明し、基本味以外の味を探る。

## 6.2 測定方法

### 6.2.1 サンプル

- (1) 味覚センサ測定のためのコメ抽出液のサンプル

コメ抽出液のサンプルの作成には世界の市販米8種類（パキスタン、タイ、イタリア、アメリカ、オーストラリア）、中国産、日本産（コシヒカリ）、日本産（もち米）を選  
 択した。これらのコメ抽出液をマルチチャンネル味覚センサで測定し、得られた味覚セン  
 サの応答電位のデータを主成分分析（PCA）により検討した[57]。主成分分析とは多次元  
 の情報をできるだけ失うことなく低次元で表現する多変量解析の一手法である。図 6.1 に  
 測定の流れを示す。なお、測定は味覚センサの応答の安定性を確認するために5回のロー  
 テーション測定を行う。

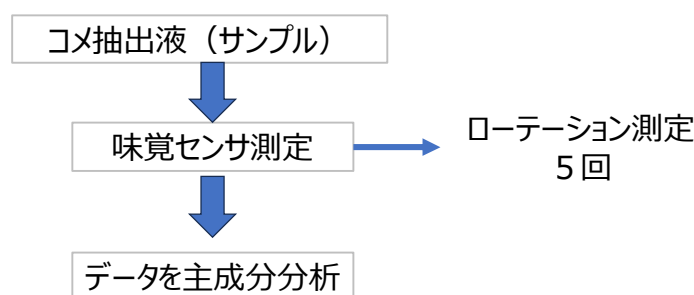


Fig6.1 Steps for measurement

## (2) 官能評価のサンプルとパネル

官能評価は第5章 5.2.5 官能評価と同様に行った。パネルは6名である。

## 6.2.2 測定手順

コメ抽出液の非加熱、加熱のサンプルは図 6.2 および以下の手順で準備した。

### 【非加熱】

- (i) コメ 100g を 300 ml のトールビーカーに入れ、10 mM KCl 溶液 200 ml をそれぞれ加え、3 分間攪拌した。
- (ii) この溶液を 1 時間放置する。
- (iii) (ii) を濾過してサンプルを得る。これをコメ抽出液とする。

### 【加熱 (Cooked Rice)】

次にコメに水 (10mMKCl) を加え加熱したサンプルを以下の手順で用意した。

- (i) サンプル 20g コメを 200ml の 10mM KCl で 10 秒間攪拌した。

- (ii) これにコメの重量の 1.5 倍の 10mM KCl を加えた。
- (iii) 30 分吸水させた後、炊飯し 炊飯器 (ナショナル SR-MF18、1.8L) の「ふつう」モードで 炊飯器) で炊いた。
- (iv) 3500rpm で 5 分間遠心分離し、分離した水相を濾過し炊飯コメ抽出液とする [83]。

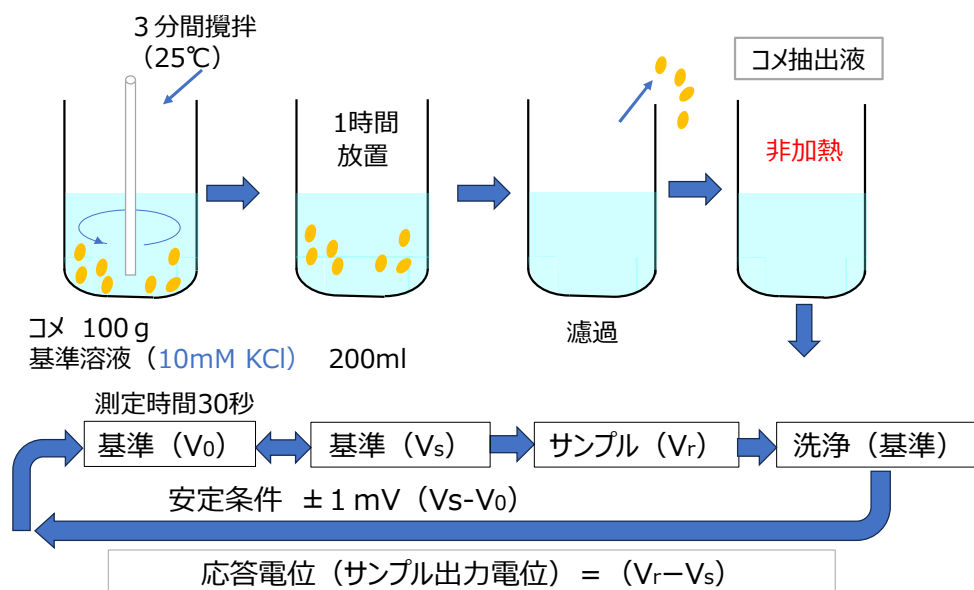


Fig.6.2 Prepared sample of rice extract

### 6.3 コメ抽出液中の陽イオン、陰イオンの測定

コメ抽出液の無機イオン濃度がセンサ出力に及ぼす影響を調べるためにキャピラリー電気泳動法(CE)を用いてセンサの応答を測定した[84][85]。測定条件を表6.1に示す。米抽出液の無機物(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Br<sup>-</sup>およびF<sup>-</sup>)が期待できる無機塩を測定液として選定した。

### 6.4 官能評価

官能評価用の米飯サンプルは5章2.5官能評価で示すような、外国産の米と国産米の官能評価をそれぞれ実施した。サンプルの作成方法を図5.5に示す。官能評価米160gを、360mlの蒸留水で10秒間攪拌することを数回繰り返し、コメの重量の1.5倍を加える。30分ほど吸水させた後、炊飯器の「ふつう」モードで炊いたもので、日本穀物検定協会の方法に準じて試験を行った。官能評価のパネルは6名である[59]。この2つの官能試験の基準米(ひとめぼれ)は、いずれも日本産である。

米飯は、基本的な味覚では評価することは困難である。そこで炊飯米のサンプル特性を粘り、硬さ、外観、総合的な官能評価で比較した。これらの特性はを7段階(-3~0~+3)で検討する。

基準米と試料米は1項目ずつ交互に比較した。「外観」と「全体」は「良い~悪い」、  
「粘り」は「強い~弱い」、「硬さ」は「硬い~柔らかい」と判定する。一口目で差が明

Table 6.1 Measurement conditions of capillary electrophoresis

| Item                      | Measurement conditions                               |
|---------------------------|--|
| Instrument                | Yokokawa Analytical Systems Inc. G1600A              |
| Capillary column          | Fused silica 75 μm x 1 = 56 cm BF3 (Hewlett-Packard) |
| Buffer                    | Buffer solution for anion HPCE (Agilent)             |
|                           | Buffer solution for cation HPCE (Agilent)            |
| Preconditioning           | 3 min at run buffer                                  |
| Injection                 | Pressure 4.0 sec at 50 mbar<br>Voltage: 30.0 kV      |
| Capillary temperature     | 20 °C  |
| Detector<br>(Diode array) | Signals: 350 nm( Bandwidth: 16 nm)                   |
|                           | Reference: 245 nm( Bandwidth: 10 nm)                 |

- 基準米に対するサンプルの食味評価
- 評価項目（6項目） 総合、外観、香り、味、粘り、硬さ

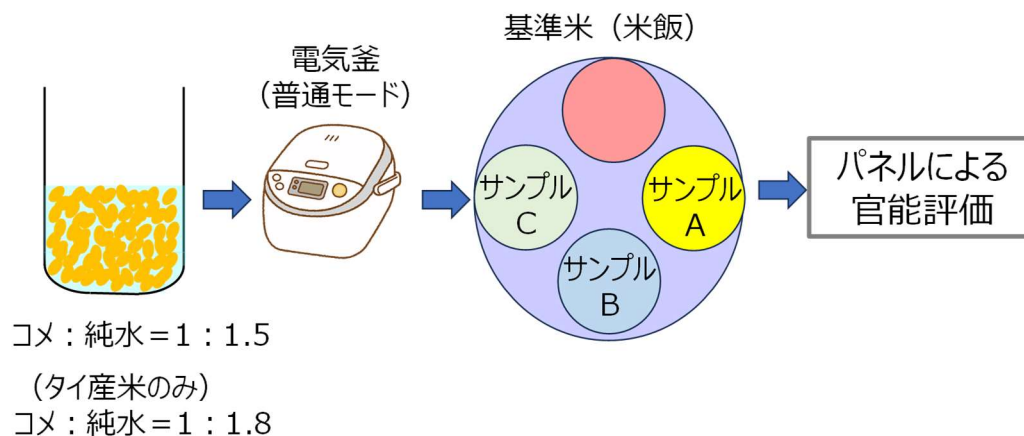


Fig6.3 Prepared samples for sensory evaluation

確にわかるコメをかなり（-3、+3）、差がやや明確なコメを（-2、+2）、二口目の差が不明瞭なコメをやや（-1、+1）と判断する。また、2口目以降も差がはっきりしない場合は、基準米と同じ（±0）と判断する。

官能評価で得られた結果を数値化し、各特性の平均値を算出する。さらに、官能評価の平均値の95%信頼区間を算出し、官能評価の判定を行う。

## 6.5 結果と考察

### 6.5.1 コメ抽出液に対する味覚センサの応答特性

図 6.4 に味覚センサによる炊飯米と 1 時間経過した抽出液および 1 日経過した抽出液の味覚センサの応答パターンを示す。被測定対象のコメは同銘柄とし、サンプル米は日本産（コシヒカリ）である。炊飯米と生米（抽出液）の違いは、多少の電位差はあるものの、OAm膜が負方向へ大きく応答しており、応答パターンに影響はなかった。

次にコメを水に浸漬をし、成分を抽出するための時間を検討した。抽出時間を 1 時間としたのは、以下の理由からである。通常米を炊くときに 30 分ほど水に浸して水分を吸収させ、その後加熱する。この浸漬と吸水のために、抽出時間は 1 時間あれば十分と考えられた。

抽出液を 1 日とした理由は炊飯器で炊飯する場合を想定している。炊飯器の場合は炊きあがりの時間を予約することがあるため吸水の時間が 1 時間よりも長くなる可能性がある。ただし、コメを炊飯器に 1 日以上浸けることは吸収したコメが砕けやすくなることや雑菌が増えやすく衛生的な問題もあるため、そのような使い方をすることはほとんどないと予

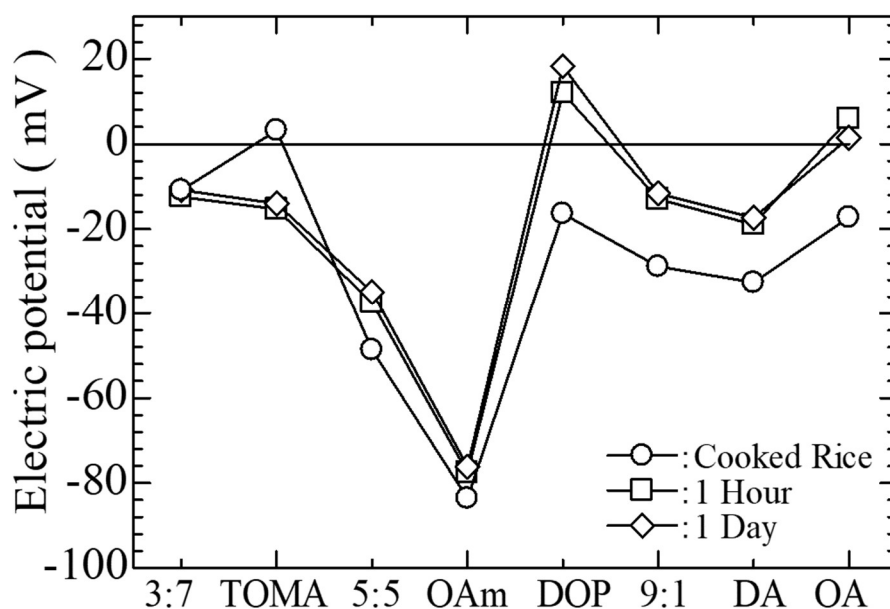


Fig.6.4 Response patterns to cooked rice and the extraction period of rice extract

Table 6.2 Estimated concentration of ion in the extract

| Type of ions |                                | Concentration (mM) |
|--------------|--------------------------------|--------------------|
| Cation       | K <sup>+</sup>                 | 2.34               |
|              | Ca <sup>2+</sup>               | 0.95               |
| Anion        | Cl <sup>-</sup>                | 3.44               |
|              | HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0.94               |

想した。したがって浸け置き時間は1日で十分であると推定された。

5章に示すように5:5膜と0Am膜の2種類の膜のコメの応答による電位パターンが旨味に反応し、米抽出物も同様の反応を示す。米抽出液の抽出期間、1日、1時間では応答電位パターンに有意は見られなかった。したがって、生米を水に1時間に浸すことで、炊飯したコメと同様の応答が得られることがわかった。これらのことを踏まえ、市販のコメを1時間浸漬して測定した。

### 6.5.2 コメ抽出液中の無機イオンの推量

図6.4のコメ抽出液の電位応答パターンから0Am膜への応答の特徴をリン酸イオンによるものではないかと推察し、コメ抽出液に含まれる無機イオンを検出し、エレクトロフェログラムを図6.5に示す。様々な種類のイオンが分析され、主要なイオンは、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>およびHPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>であることがわかった。これら4つのイオンのコメ抽出物液中の濃度(mM)は、分析の対象とする各無機イオンの異なる濃度の溶液を使用したキャピラリー電気泳動の分析結果から得た各ピーク面積と濃度から成分毎に検量線を作成した。次にコメ抽出液の分析を行い、ピーク面積を検量線にあてはめ、主要なイオンに相当する推定濃度を算出し、表6.2に示す。

電気泳動で推定した濃度と日本食品標準成分表の値から算出した濃度を比較した結果、カリウムイオンの推定濃度は2.34mM、日本食品標準成分表に示されているカリウムの値を濃度に置き換えた値は約2.23mMであり、推定値の濃度の方が若干高く算出された[12]。カルシウムイオン濃度も成分表の値から求めると0.12mMであったが、推定値は0.95mMであり、若干少なかった。これら2種のイオンの濃度を合計すると約7割の陽イオンが抽出液中に溶出されていると推察でき、他の陽イオンの抽出を予想するとコメ抽出液中にはかな



り高い割合で成分が浸出していると推定された。一方、キャピラリー電気泳動で検出されたコメ抽出液中の陰イオンのうち、高い濃度を示すイオンは  $\text{Cl}^-$  と  $\text{HPO}_4^{2-}$  であった。

$\text{HPO}_4^{2-}$  はコメなどの穀類に含まれ、フィチン酸として食品中に存在する[86]。フィチン酸は OAm 膜への応答があり、それはコメに含まれているリン酸塩にも応答する。有機リン酸であるフィチン酸はコメぬかに多く含まれるため、コメの浸漬時に抽出されると推定される[77]。フィチン酸は、ミネラルの強力なキレート剤であり、 $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Mg}^{2+}$  に強く結合する。さらに、水に溶けないため、試料調製時にリン酸が大量に失われているとも推察され

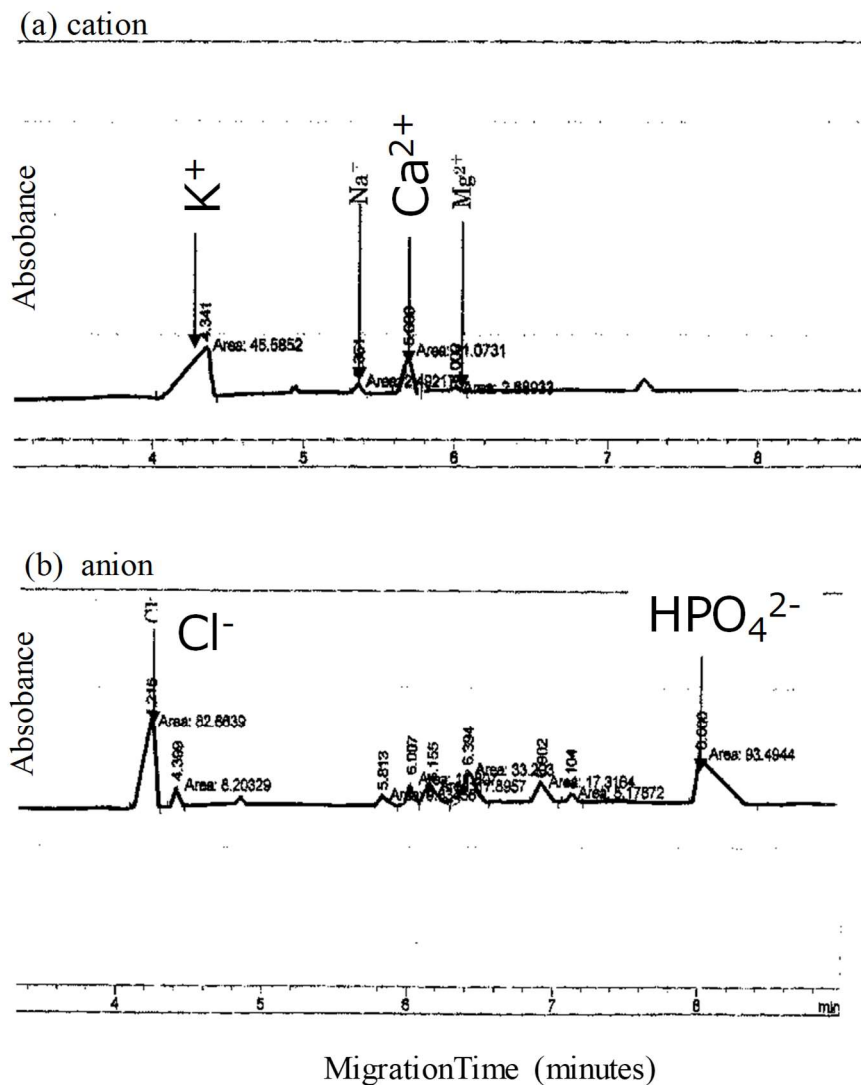


Fig.6.5 Electropherogram of rice extract

(a) upper : cation (b) lower : anion

る。したがってリン酸イオンに苦味を生じさせる  $\text{Ca}^{2+}$  がコメの食味に影響を与えていることも予想できる。5' -リボヌクレオチドである核酸中のリン酸イオンである  $\text{HPO}_4^{2-}$  は、イノシン酸二ナトリウム (IMP) やグアノシンーリン酸 (GMP) の中に存在し、旨味を生成していることがわかった。

旨味を示すグルタミン酸ナトリウムのセンサ応答は、5:5 膜に対して大きな負の方向を示すことが知られているため、コメ抽出液の応答を MSG で置き換えることも考えた [14][81]。しかし、MSG はリン酸イオンを含んでいない。リン酸イオンである  $\text{HPO}_4$  は、核酸イオンであるリボヌクレオチドにも存在し、これらは風味を与えている IMP や GMP に含まれている。OAmチャネルには大きな応答は得られず、応答のメカニズムを考える上で有機リン酸よりも無機リン酸の方が考えやすい。合成のコメ抽出液を作成するために分析結果からカリウムイオンの他にナトリウムイオンも含まれていることが分かっているため、リン酸二水素ナトリウムをコメ抽出液の合成基準液として選択した。また、カリウムイオンを含むリン酸水素二カリウム ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) の味覚センサ応答も同様の応答の結果を得ることができるが、リン酸二水素ナトリウムの方が食品添加物としての利用が高い、つまり多くの食品に含まれていることが選択の理由である。

### 6.5.3 コメ抽出液と $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ による味覚センサの応答比較

合成コメ溶液を作成するために、コメ抽出液中に含まれるイオンの種類とイオン濃度を調査し、合成コメ溶液の組成を決定した。簡易な合成コメ溶液を作成すれば、各種米の味の違いを客観的に評価するための基準を設定することができると考えた。6.5.2 において、キャピラリー電気泳動の結果から溶液の組成に  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  と  $\text{CaCl}_2$  の2種類の呈味成分を選択し、コメ抽出液のセンサ出力に近くなるように合成液を作成し、呈味成分のそれぞれの軸からコメの定量的評価ができると考えた。合成コメ溶液はそれぞれの異なる水溶液でのセンサの応答を応答パターンと比較した。

図 6.6(a)、(b)は、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  と  $\text{CaCl}_2$  のそれぞれの応答パターンを示す。図 6.6(a) において、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  を 0.1 mM から 10 mM に濃度を変えて測定した。応答電位はすべてのチャンネルで負の値を示している。図 6.6(b) では、 $\text{CaCl}_2$  の濃度を 0.1 mM から 10 mM まで変化させた。応答電位は、負に帯電した DOP 膜、9:1 膜、DA 膜、OA 膜において正の値を示す。これらの負に帯電したチャンネルの応答は、陽イオン  $\text{Ca}^{2+}$  に対する応答であると考えられる。このよ

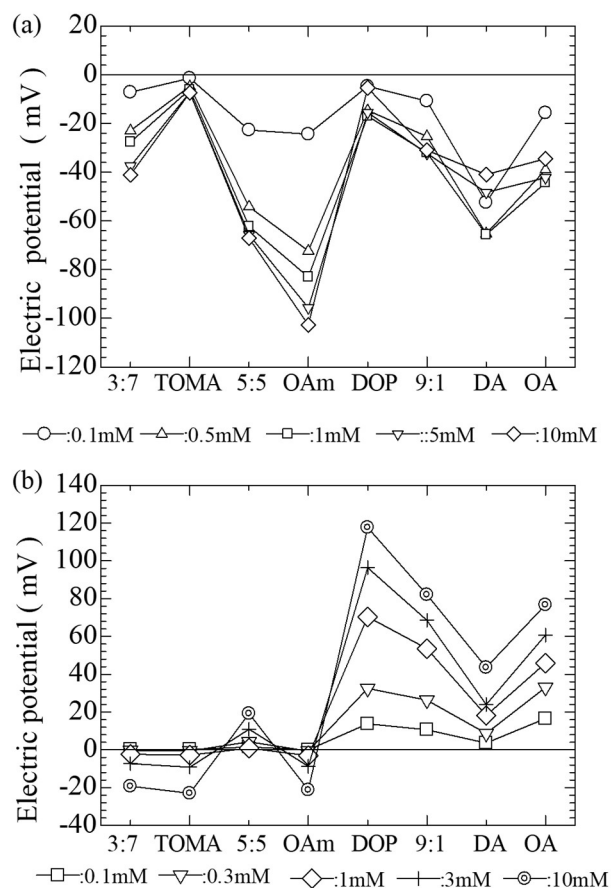


Fig.6.6 Response patterns to (a)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  and (b)  $\text{CaCl}_2$

うな大きな正の応答電位は、コメ抽出物に対する応答パターンでは生じなかった。

電気泳動の結果から得られた4つのイオンのうち、コメ抽出液の味を再現する可能性を考え、カルシウムイオンと塩化物イオンを含む塩化カルシウムで表現した。濃度を段階的に変化させながら応答電位を測定し、コメ抽出液の反応パターンを再現することができた。しかし、コメのエキスの味を1つの物質だけで表現することは困難であるためリン酸二水素ナトリウムの濃度依存性をイオンに近いパターンになるように調べた。

$\text{NaH}_2\text{PO}_4$  1.0 mM と  $\text{CaCl}_2$  0.5 mM を混合したものを合成コメ溶液とし、コメ抽出液に対する応答パターンと比較した結果が図 6.7 である。合成米液に対する反応パターンはコメ抽出液の応答パターンと一致していた。その結果、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  と  $\text{CaCl}_2$  の混合溶液を用いることでコメ抽出液の応答パターンを再現することができることから合成コメ溶液とした。

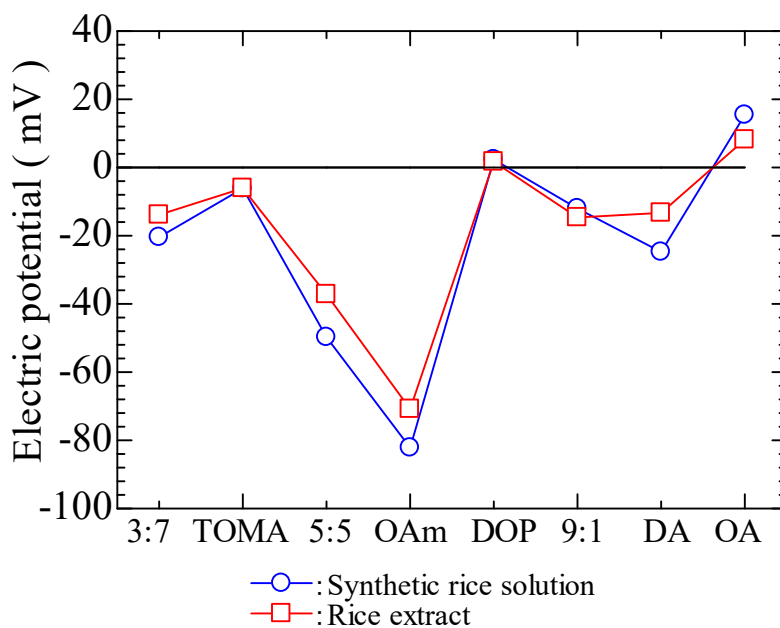


Fig.6.7 Response patterns to the synthetic rice solution and rice extract

### 6.5.4 味覚センサと官能評価の比較

世界各国の特徴の異なるコメ抽出液の識別が可能であれば、味の似ている国産米の識別の可能性も高くなると考えた。

世界のコメを含む市販米8種類（パキスタン、タイ、イタリア、アメリカ、オーストラリア、中国、日本（コシヒカリ））を原料としたコメ抽出物、およびセンサ応答のデータを主成分分析に施した結果を図 6.8 に示す。これらのコメは粒の長さにより、パキスタン、タイの長粒種米（インディカ米）、イタリア、アメリカ、オーストラリアの中粒種米（ジャバニカ米）、日本、中国の短粒種米（ジャポニカ米）の大きく3つに分類されることが分かった。この3つのカテゴリーが図 6.8 のクラスターを構成している。累計で PC1、PC2

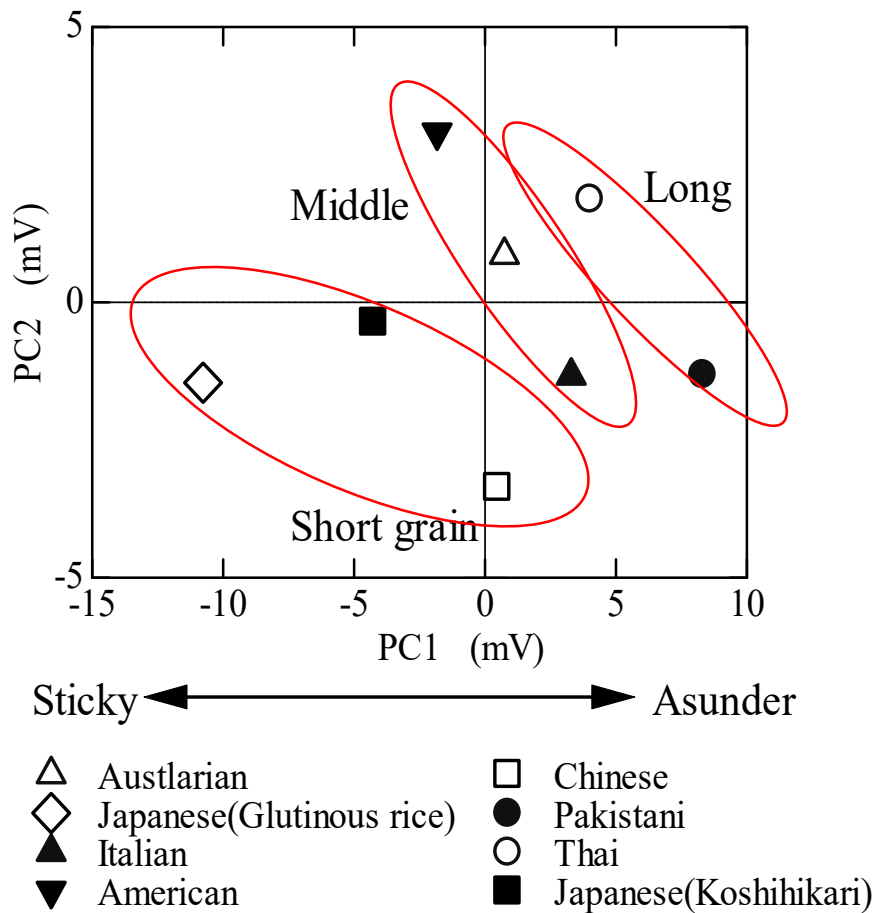


Fig.6.8 Principal component analysis of sensor output

の寄与率は 96.8%であった。特に PC1 は、正の値が大きいほど長粒種米、負の値が大きいほど短粒種米に分類される傾向がある。短粒米は、水をかけたり加熱したりすると粘りが出てツヤツヤになる。中粒種は粘りが少なく、あっさりしている。パエリアなどに使われる長粒米は、まとまりがなく粘りがあるのが特徴で、ピラフなどに使われる [87][88]。また、味覚センサを用いると長粒種インディカ米、中粒種ジャバニカ米、短粒種ジャポニカ米を分類することができることがわかった。(粒の形については図 5.2 参照)

長粒種や中粒種よりも粘りのある短粒種米を対象に、短粒種米の粘りとの関係を官能評価した。国産ブランド米 (短粒種) 8 種類 (ひとめぼれ、コシヒカリ (魚沼産)、コシヒカリ (佐賀産)、あきたこまち、夢つくし、ヒノヒカリ、ひとめぼれ (無洗米)、もち米) をセンサで測定し、同時に官能試験を行ってコメ抽出液に対するセンサ応答と官能評価の関連を確認した。その結果、センサ応答と官能評価との間に高い相関が得られ、官能評価をセンサ応答で良好に再現することができた。

図 6.9 は、センサ応答の主成分分析から得られた PC1 と官能評価の「ねばり」の相関を調べた結果である。官能評価で得られた「粘り」の 7 段階 (-3 ~ 0 ~ +3) を 0 ~ 10 に換算したものである。もち米の場合、センサレスポンスの PC1 が大きな負の値を示し、官能評価において「粘り」の評価値が高いことが分かった。その他の銘柄米では、PC1 の値が小さいほど「粘り」が高いという結果となった。図 6.9 の PC1 と「粘り」の相関係数は -0.966 であり負への高い相関がみられた。この結果から米の粘りを明確に反映しているこ

Table 6.3 Correlation coefficient

| Sensory test items | PC1      | PC2      |
|--------------------|----------|----------|
| Appearance         | 0.4669   | 0.8391   |
| Hardness           | 0.4317   | 0.6893   |
| Flavor             | - 0.6368 | 0.3618   |
| Taste              | 0.8904   | - 0.2266 |
| Over all           | 0.6393   | 0.3628   |

とがわかる。マルチチャンネル味覚センサは、粒の長さの違いによる粘りの違いや、短粒コメの違いを識別できることがわかった。さらに味覚センサ応答とサンプルの関係は、図6.9のPC1の「粘り」とセンサレスポンスの関係とも一致する。

図6.9の「粘り」以外の官能評価項目とPC1、PC2の相関係数を表6.3に示す。PC1は「味」、PC2は「外観」でそれぞれ0.8904、0.8391と高い相関係数が得られている。しかし、その他の官能評価項目の結果を検討してもコメの味を評価するには、従来の評価項目では不十分であった。コメの測定の簡略化は、「粘り」の点で試料間を差別化することができた。コメの狭義の味を明らかにするには不十分であるが、評価の基準尺度を作るためにはコメの呈味成分を含む $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ と $\text{CaCl}_2$ の混合液を利用した測定が有効であると推察する。これらの呈味物質のそれぞれの濃度に対する味覚センサ出力の2つの軸でコメの味を表現できるのではないかと考えた。

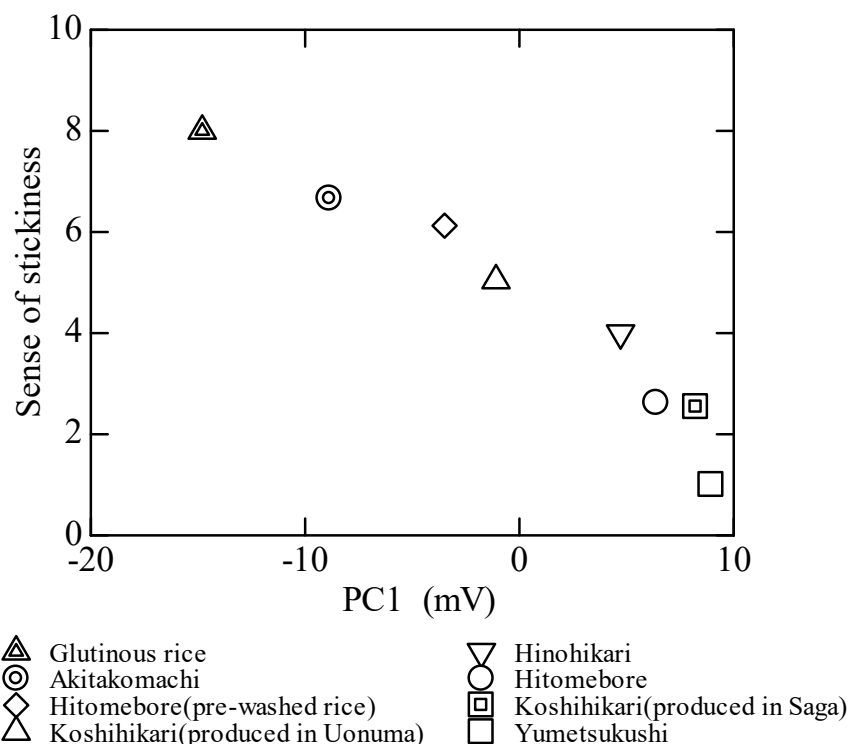


Fig.6.9 Correlation between PC1 of sensor and stickiness

## 6.6 まとめ

本章では味覚センサを用いてコメ（ご飯）の味の再現を試みた。味を再現するにあたりコメの味のおいしさの評価項目を確認した。人がコメの味のおいしさを示すにはいくつかの評価項目がある。評価は人の五感を利用した官能評価により行われるが、評価日の体調により結果が左右されることもあるため、客観的評価を行うためには手間と時間がかかる。味覚センサを用いたコメの測定においてもこれまでは再現性に問題が残っていた。そこで粥状ではなく粘りの小さい生米の抽出液をサンプルとして測定した結果は以下のようである。

(1) 炊飯したコメ抽出液のパターンの応答は生のコメ抽出液のパターンと類似していることが分かった。しかも被測定溶液としてのコメ抽出液の抽出時間は1時間で十分であり、従来の洗米や浸漬および炊飯などに費やす時間を削減でき、これまでの測定よりも測定の簡易化を進めることが出来た。

(2) 生米からの浸出液は抽出液中のイオンの種類をキャピラリー電気泳動で分析することで生米に含まれる陽イオンが抽出液に溶出されていることを推定した。抽出液に含まれるイオンを混合することで合成コメ溶液を作成することが出来た。

(3) コメ抽出液と加熱したコメ抽出液の応答パターンは似通っていることがわかり、コメ抽出液と加熱したコメ抽出液は同じような味であると判断した。似通った応答パターンの特徴は旨味に対する応答パターンと共通するものであることからマルチチャンネル味覚センサの出力特性とコメに含まれる成分を比較し、コメの味を再現するための味覚物質として  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  と  $\text{CaCl}_2$  を選定した。コメ抽出液の代わりにこの混合水溶液を合成標準液として使用することでコメの応答パターンを再現すること、そして精米の度合いや洗米の個体差に左右されることなく、測定することが可能になった。

(4) 人による官能評価の結果、粘着性に有意差が認められ、センサ出力の主成分分析結果と高い相関があることが示された。コメの「粘り」については試料間で識別できることが明らかとなった。

(5) コメの味を評価するには現状では不十分ではあるが味覚センサ出力の  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  と  $\text{CaCl}_2$  の2軸でコメの味を表現できると推察した。



## 第7章 総括

本研究は脂質高分子膜型味覚センサを用いて、食品の味の温度依存性を味覚センサで再現することを試みた。また、これまで測定対象物として適していなかった油脂を含む食品および固形物についての測定方法を確立した。食品の味には基本味以外の味も含まれているが、基本味以外の味は繊細であり、それらを表現するためには広義の味を測定できることが必要であった。研究の目的であった「味覚の温度依存性の再現」、「油脂分を含む食品および固形食品の安定した測定」、「基本味での評価が困難な食品の味の定量評価法」について下記の成果が得られた。

### (1) 味覚の温度依存性の再現

第3章では基本味の温度依存性を測定するために作用電極（人工脂質膜電極）、参照電極の内部温度を一定にした状態での測定を人工脂質膜電極が溶液に浸漬する深さや時間の条件を変えて検討した。その結果、第3章 3.2.2 において銀/塩化銀線の長さを 20 mm、脂質膜が溶液に浸かる深さ 1 mm、測定時間を 5 秒にすることで人工脂質膜電極の温度を一定する測定方法を確立した。温度依存性の測定は電極が温度により影響を及ぼされないように測定デバイスを改良することで可能となった（第3章 3.3.1）。

基本味の温度依存性については苦味を呈するキニーネ塩酸塩についてのみ官能評価において温度依存性を確認でき、味覚センサでもその相関が認められた。旨味や塩味についても味覚センサを膜電位の理論より温度補償を行えば、人の味覚との温度依存性は一致することがわかり、味覚センサの温度依存性を確認できた（第3章 3.4） [89]。

### (2) 油脂および固形物の味覚センサ測定

食品の成分の中には水溶液中に不溶なものもある。特に油脂は多くの食品に多少とも含まれていることが多く、調理や加工された食品の場合には含まれていることが多いため、味覚センサにて油脂の測定を確立する必要がある。油脂は測定時に脂質高分子膜の表面に吸着し、脂質膜特性を妨げた。特に味の評価が困難である食品は食品同士の味の差があまり大きくない場合、その評価を妨げている原因ともなる。これらの味の微妙な差を定量化することや測定時の安定性を図り、高い再現性を保つことを目的として測定方法の改良を行った。

第4章の測定対象物である牛乳および第5、6章のコメに関しては、測定時の安定性を得るために被測定溶液を従来の塩化カリウム (KCl) を使った基準溶液ではなく、被測定溶液の1種類を基準溶液とし、その中にあらかじめ脂質膜を浸すプリコンディショニング法を導入した。浸す溶液つまりサンプル等を測定時に基準溶液とすることで、受容膜の特性変化を少なくするようにした。このことは第4章 4.2 および第5章、6章の測定に導入している。これは池崎の“プリコン測定”がビールのロット間差など極めて微妙な味の識別が可能になったことから習ったものである。この方法で、ビールやコーヒー、日本酒や味噌など適用され、品質管理や評価につながっている[3]。

また、第4章の牛乳の味の定量評価においてもプリコンディショニング法を採用した。この方法は脂質膜の特性を抑制してしまう欠点もあったが、測定日が異なってもデータを校正することで、サンプル間の比較が可能となるようにした。さらに乳脂肪分が多い食品である牛乳や粘度のあるコメでは洗浄方法を検討することで電極の安定性も得られた。これにより測定に手間がかかる食品であっても、食品の味を定量的に評価でき、脂質膜を長期間利用できる方法を提案した。また、同じ脂質膜を長期間利用し、再現性が高いこともわかり、脂質膜の耐久性と基準溶液に脂質膜を浸漬してもデータに影響がないという結果も示す。これまでは異なる日のデータの比較はできなかったが、校正により異なる日のデータの比較も可能となり、客観的な定量評価が可能になった[75][90]。油脂を含む食品のおいしさは第1章の図14にも示したが、おいしさの要因の「コク」に関係していることから、研究の目的である広義の味の中でも風味に関する領域にまで適用範囲を広げる成果であった。

### (3) 基本味での評価が困難な食品の味の定量評価法

抽出液の利用は第6章のコメの測定によって明らかとなった。この測定方法は味覚センサの測定の簡素化にもつながっていくと考えられる。

繊細な味である上、食する場合は、調理が必要、または、その食品の状態では食するよりも抽出することが多い食品の測定系の改良ここでは被測定溶液の調整方法を提案した。対象物はコメ(第5、6章)である。従来、味覚センサを用いた飲料の測定は被測定溶液が液体であるから測定も容易であった。しかし、食品は液体がすべてではなく、固体のものも多く存在しているのが事実である。特にコメの場合は生のままでは消化が悪いため生食することはなく、蒸す、炊くなど加熱処理を行う。また、加熱後も粒状であるから、味

覚センサで下処理なしに測定することは困難である。このような固体はまず、コメに含まれている成分を抽出されている状態にするために粥に置き換えることで味覚センサの測定の可能性を明らかにした。

味覚センサの使いやすさや利用しやすさ、いわゆるインターフェイスを構築しようとする場合、粥で測定を行うのは手間がかかるため、さらに簡易な測定方法を探すことを試みることを第6章で行った。元の食品の成分を保ったまま液体にすることができれば、調整する手間を省くことが可能となる。第6章 6.5.1 に示したようにコメを水に抽出した液と粥ではその応答パターンが類似し、抽出液で測定が可能であることが明らかとなり、成分の調査からもコメ抽出液を人工的に作成することに成功した(第6章 6.5.3)。さらに官能評価との相関から粘りとの相関が高く、客観的に評価できた(第6章 6.5.4)。そしてコメの味に含まれる基本味以外の味を味覚センサで測定し、合成コメ溶液の作成することでコメの味の絶対評価の指標づくりを可能にすることができた[91]。

最後に、味覚センサは食品に含まれる成分を基本味に集約する役割があり、それは 25℃に限られていた。しかし食べ物には適温があるため、人の味覚の代わりとなるセンサであるならば、適温のままの測定も求められる。そのため味覚センサを用いた温度依存性の再現ができたことは、食品の評価がより人の感覚に近づくことを意味する。そして食品の温度はおいしさの要因の一つであるから、基本味のみでの評価ではなく風味を加えた広義の味の評価にも役立つと言える。また、牛乳を事例とした油脂を含む食品の不安定性の解消および基本味以外の風味に分類される食品に広がりや深みに影響を与えるコクを評価できたことは、新たな測定の領域を実現した。さらにコメを事例とする固形食品であるコメは液体を得意とするこれまでの測定対象をさらに広げること、合成コメ溶液を応用し、食品の広い範囲で利用できる指標を用いることで、絶対評価の可能性が示唆された。本論文の成果より味覚センサは基本味に加え、広義の味を評価に加えることで食品のおいしさをさらに客観的、総合的に評価できるようになる。

残された今後の課題と展望について2点述べる。1点目は味覚センサを用いた五基本味の温度依存性の定量化である。本研究の温度条件だけではなく、さらに詳細な温度依存性の測定と官能評価との関連付けを行い、データ解析を施すことで五基本味の温度依存性を含めた定量化、およびおいしさとの関連を検討する。

2点目は表現が難しい食品の味の定量化である。基本味のみでは評価するには十分ではない食品である。第6章において合成コメ溶液を元にコメの味の絶対的指標づくりの成果

から発展させると測定対象物に合う合成味溶液を用いた測定も予想でき、新たな指標作りが検討できるようになると推察できる。表現が難しい食品としてコメのように諸外国で主食となるじゃがいも、三大穀物の一つであるトウモロコシ、他にもあずきや片栗粉、サラダ油や生クリームやバター、ナッツ類などがある。それ自体の味は強くないが種類も多く、その風味やコクがおいしさを評価する要因となる食品がある。味覚センサからの情報および官能評価との関連を把握、基本味やその周辺用要素の広義の味のデータベースを構築し、さらなる味覚センサの汎用化の可能性を目指す。

上記のように味覚センサの利用はおいしさの評価の実現に向けてその仕方は様々である。今後も味覚センサが形態の異なる様々な食の領域に応用できれば私たちの食生活、そして生活の質がよりよいものとなり、健康の維持増進のためにも家庭や社会における食の情報として役立つことを願う。

## 謝辞

本論文をまとめるにあたって有益なご検討とご助言をいただきました近畿大学産業理工学部 電気電子工学科の白土 浩准教授、今宿 互教授、喜屋武 毅教授に深く御礼申し上げます。

長きにわたるご支援とご指導を賜りました電気電子工学科の江崎 秀教授に深く感謝の意を表します。

生物環境科学科 飯山 悟教授には、研究の姿勢やありかた、分析において指導をいただきました。心より感謝いたします。

九州大学 都甲 潔教授には実験の道筋や分析および考察の方法など、懇切丁寧なご指導をいただきました。心より感謝いたします。

元有明工業高等専門学校 高松竜二氏とは共同研究においてデータの解析にご協力くださりましたこと御礼申し上げます。

江崎研究室および飯山研究室の皆様には、実験室の使用を温かく受け入れてくださったことを感謝いたします。そして、本研究の趣旨を理解し快く協力していただいた、両研究室の学部生、院生、九州短期大学の学生はじめ研究に関わってくださった多くの方々の協力を心から感謝いたします。

元近畿大学九州短期大学 田中千佳子先生にはこの研究活動を通していつも温かく見守ってくださいました。ここに感謝申し上げます。

味覚センサの測定プログラムの作成ならびに共同研究を共にいたしました夫である東海大学 八尋剛規教授に御礼申しあげます。

長期間のご支援、ご指導ならびにご協力、そして温かい励ましをくださいました皆様に深く感謝いたします。

## 参考文献

- [1] 藤澤良知 編著：栄養・健康データハンドブック 2020・2021, 同文書院, p.208, 2020年
- [2] 藤平眞紀子, 久保博子, 星野聡子：“コロナ禍による女子大学生の日常生活への影響”, 日本家政学会誌, 第72巻9号, 2021年
- [3] 二見大介・齋藤麗子 編著：新 保育ライブラリ 子どもの食と栄養[新版], 北大路書房, p.172, 2020年
- [4] 都甲 潔 編著：感性バイオセンサ ―味覚と嗅覚の科学―, 朝倉書店, p.162, 2001年
- [5] 都甲 潔, 飯山 悟著：トコトン追及 食品・料理・味覚の科学, 講談社, 2011年
- [6] K. Toko: “Biomimetic Sensor Technology”, Cambridge University Press, Cambridge (2000)
- [7] 都甲 潔, 宮城幸一郎 共著：センサがわかる本, オーム社, 平成14年
- [8] 都甲 潔：味覚を科学する, 角川書店, 平成14年
- [9] <https://astro-dic.jp/spectrum/> 天文学辞典 (アクセス日: 2023.10.25)
- [10] <https://e-words.jp/> (アクセス日: IT用語辞典 e-Words 2023.11.13)
- [11] 玉村豊男：料理の四面体, 中公文庫, 2016年
- [12] 新しい生活を考える会 編著：食品解説つき 八訂準拠 ビジュアル食品成分表, 株式会社大修館書店, 2021年
- [13] 矢嶋摂子, 長岡 勉, 椎木 弘著：分析化学実技シリーズ応用分析編2 化学センサ・バイオセンサ, 共立出版, 2021年
- [14] 都甲 潔 編著：味覚センサ, 朝倉書店, 1993年
- [15] 都甲 潔 編著：光琳テクノブックス19 食と感性, 光琳, 平成11年
- [16] 栗原堅三：1999 味覚のしくみ, 日本化学会 (編), 味とにおいの分子認識 季刊科学総説, No.40. 5, 1999年
- [17] 都甲 潔：“特集 化学センサー III 化学センサの応用分野”, ぶんせき, pp.566-613, 2003年
- [18] K.Hayashi, M.Yamanaka, K.Toko and K.Yamafuji: “Multichannel taste sensor using lipid membranes”, Sens. Actuators, B2, pp.205 - 214 (1990)
- [19] S.Iiyama, Y.Miyazaki, K.Hayashi, K.Toko, K.Yamafuji, H. Ikezaki and K.Sato: ”Highly-sensitive detection of taste substances using monolayer lipid membrane”, Sensors and Materials, 4, pp.21 - 27 (1992)

- [20] 安田隆一, 都甲 潔, 秋山秀之, 兼石崇弘, 松野哲也, 江崎 秀, 山藤 馨: “表面プラズモン共鳴法を用いた脂質 LB 膜と味物質の相互作用の検出”, 電子情報通信学会論文誌 C-2, 80 号, pp. 1 - 7, 1997 年
- [21] 張 文芸, 畠山秀之, 内田秀和, 前川 仁, 勝部昭明: “半導体イオンセンサを用いた集積化味覚センサ”, 電気学会論文誌 E (センサ・マイクロマシン部門誌), 117 巻 6 号, pp.326 - 331, 1997 年
- [22] 鈴木隆一: “AISSY,” AISSY 株式会社, <https://aissy.co.jp/> (アクセス日: 2023 年 3 月 3 日)
- [23] T&A 味トレンドレポート 08 年 8 月 緑茶飲料, 味香り戦略研究所 提供資料, 2008 年
- [24] 近藤 淳, 塩川 祥子: “すべり弾性表面波センサを用いた混合溶液の評価”, 電子情報通信学会論文誌(エレクトロニクス C), Vol.82-CI No.12, pp.784 - 790, 1999 年
- [25] 都甲 潔: “味覚機構の解明およびそのセンサ化”, 計測と制御 第 37 巻第 7 号, 1998 年
- [26] 都甲 潔・宮城幸一郎 共著: センサ工学, 培風館, p.175, 1995 年
- [27] 安浦雅人, 都甲 潔: “味覚センサの開発に関するレビュー”, 電気学会論文誌 E (センサ・マイクロマシン部門誌), 135 巻 2 号, pp.51 - 56, 2015 年
- [28] 太田静行: 食品調味の基礎知識, 幸書房, 2001 年
- [29] 日本味と匂学会編: 味のなんでも小事典, 講談社, pp.132 - 133, 2004 年
- [30] 伏木 亨 編著: 光琳選書① 食品と味, 光琳, 平成 15 年
- [31] 左巻健男・稲山ますみ 編著: 科学的に正しい料理のコツ, 日本実業出版社, 2002 年
- [32] Rose Marie Pangborn, Rosalind B.Chrisp & Linda L. Bertolero :” Gustatory, salivary, and oral thermal responses to solutions of sodium chloride at four temperatures”, Perception & Psychophysics 8, pp.69 - 75 ( 1970 )
- [33] Dolald H.McBurney, Virginia B.Collings, Lawrence M.Glanz : “Temperature dependence of human taste responses”, Physiology & Behavior, Volume 11, Issue 1, pp.89 - 94 ( 1973 )
- [34] Howard R.Moskowitz : “Effects of solution temperature on taste Intensity in humans”, Physiology & Behavior, Volume 10, Issue 2, pp.289 - 292 ( 1973 )
- [35] 日本調理科学会 編: BLUE BACKS 料理なんでも小事典, 講談社, p.24, p.43, 2008 年
- [36] 日本フードスペシャリスト協会 編: 新版 食品の官能価・鑑別演習, 建帛社, p.14, 2004 年
- [37] 古川秀子: おいしさを測る 食品官能検査の実際, 幸書房, 2007 年
- [38] 古川秀子 編著・上田玲子 共著: 改訂 続 おいしさを測る 食品開発と官能評価,

幸書房, 2019年

- [39] H.Ogawa, M.Sato and S.Yamashita: “Multiple sensitivity of chorda tympani fibers of the rat and hamster to gustatory and thermal stimuli”, *J. Physiol.*, 199, pp.223 - 240 ( 1968 )
- [40] M.Sato, H.Ogawa and S.Yamashita: “Response properties of macaque monkey chorda tympani fibers”, *The Journal of General Physiology*, 66, pp.781 - 810 ( 1975)
- [41] 柏柳 誠: “味覚の生理学”, *口腔・咽頭科*, 18 卷, 2 号, pp.207 - 215, 2006 年
- [42] 池崎秀和: “味覚の視覚化”, *オレオサイエンス* 第 20 卷第 11 号, pp.507 - 513, 2020 年
- [43] 池崎秀和, 谷口 晃, 都甲 潔: “味覚センサを用いた緑茶の味の定量化”, *電気学会論文誌 E (センサ・マイクロマシン部門誌)*, 117 巻 9 号, pp.465 - 470, 1997 年
- [44] K. Toko, T. Murata, T. Matsuno, Y. Kikkawa and K. Yamafuji: “Taste Map of Beer by a Multichannel Taste Sensor”, *Sensors and Materials*, 4, pp.145 - 152 ( 1992 )
- [45] 江崎 秀, 幸 利彦, 都甲 潔, 津田 泰弘, 中谷 和夫: “味覚センサによるビールの味質と成分の分析”, *電気学会論文誌 E (センサ・マイクロマシン部門誌)*, 117 巻 9 号, pp.449 - 455, 1997 年.
- [46] Y. Arikawa, K. Toko, H. Ikezaki, Y. Shinha, T. Ito, I. Oguri and S. Baba: “Analysis of Sake Taste Using Multielectrode Taste Sensor”, *Sensors and Materials*, 7( 4 ), pp.261 - 270 ( 1995 )
- [47] T. Fukunaga, K. Toko, S. Mori, Y. Nakabayashi and M. Kanda: “Quantification of Taste of Coffee Using Sensor with Global Selectivity”, *Sensors and Materials*, 8( 1 ), pp.47 - 56 ( 1996 )
- [48] Kiyoshi Toko, Teru Iyota, Yasumichi Mizota, Tetsuya Matsuno, Toshihiro Yoshioka, Toyohiko Doi, Satoru Iiyama, Tomihisa Kato, Kaoru Yamafuji: “Heat Effect on the Taste of Milk Studied Using a Taste Sensor”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol.34, pp.6287 - 6291 ( 1995 )
- [49] H. Yamada, Y. Mizota, K. Toko and T. Doi: “Highly Sensitive Discrimination of Taste of Milk with Homogenization Treatment Using Taste Sensor”, *Materials Science & Engineering*, C5, pp.41 - 45 ( 1997 )
- [50] T. Imamura, K. Toko, S. Yanagisawa and T. Kume: “Monitoring of Fermentation Process of Miso (Soybean Paste) Using Multichannel Taste Sensor”, *Sensors and Actuators B*, 37, pp.179 - 185 ( 1996 )
- [51] 飯山 悟, 池田 知宏, 都甲 潔, 八尋 美希: “マルチチャンネル味覚センサを用いた醤油の味の評価”, *日本食品科学工学会誌*, 44 巻 9 号, pp.615 - 622, 1997 年
- [52] H.Yamada, Y.Mizota, K.Toko and T.Doi: “Highly sensitive discrimination of taste of milk with



- homogenization treatment using a taste sensor”, *Mater.Sci.Eng.*, C5, pp. 41 - 45 ( 1997 )
- [53] 池崎秀和, 林 健司, 山中章己, 立川理江子, 都甲 潔, 山藤 馨 : “人工脂質膜を用いたマルチチャネル味覚センサ”, *電子通信学会論文誌 C-2*, 74 号 , pp.434 - p441, 1991 年
- [54] 山野善正, 山口静子編 : おいしさの科学, 朝倉書店, p98, 1994 年
- [55] 福場博保・宮川金二郎 : 調理科学実験ハンドブック, 建帛社, 1990 年
- [56] 川端晶子 : 新版 身近な食べ物の調理学実験, 建帛社, 1993 年
- [57] 石村 貞夫 : すぐわかる多変量解析, 東京図書, 1992 年
- [58] 女子栄養大学出版部 : 栄養と料理 5 月号, pp.184 - 185, 1994 年
- [59] 倉澤文夫 : 米とその加工, 建帛社, 1982 年
- [60] 竹生新治郎 : 米の科学, 朝倉書店, 1995 年
- [61] 三上隆司 : ”米の食味品質評価装置の開発”, *日本食品工学会*, 10 巻 4 号, pp.191 - 197, 2009 年
- [62] Y.kikkawa, K.Toko, T.Matsuno, K.Yamafuji : “Discrimination of taste of amino acids with a multichannel taste sensor”, *Jpn.J.Appl.Phys.*, 3 , pp.5731 - 5736 ( 1993 )
- [63] K.Hayashi, M.Yamanaka, K.Toko, K.Yamafuji : “Multichannel taste sensor using lipid membranes”, *Sensors and Actuators, B*, 2, pp.205 - 213 ( 1990 )
- [64] K.Toko, T.Matsuno, K.Yamafuji, K.Hayashi, H.Ikezaki, K.Sato, R.Tokubo, S.Kawarai : “Multichannel Taste Sensor Using Electric Potential Changes in Lipid Membranes”, *Biosensors and Bioelectronics*, 9, pp.359 – 364 ( 1994 )
- [65] K.Oohira, K.Toko, H.Akiyama, H.Yoshihara, K.Yamafuji ; “Electric Characteristics of Hybrid Polymer Membranes Composed of Two Lipid Species”, *J.Phys.Soc.Jpn.*, 64, pp.3554 - 3561 ( 1995 )
- [66] K.Toko, T.Murata, T.Matsuno, Y.Kikkawa, K.Yamafuji : “Taste Map of Beer by Multichannel Taste Sensor”, *Sensors and Materials*, 4, pp.145 - 151 ( 1992 )
- [67] Y.Kikkawa, K.Toko, K.Yamafuji : “Taste Sensing of Tomatoes with a Multichannel Taste Sensor”, *Sensors and Materials*, 5, pp.83 - 90 ( 1993 )
- [68] 横尾政雄 : 米のはなし I, 技報堂出版, 1993 年
- [69] 奥村晴彦 : C 言語による最新アルゴリズム時点, 技術評論者, 1991 年
- [70] 堀野利郎, 岡本正弘 : *中国農研報*, 10, pp.1 - 15, 1992 年
- [71] K. Hayashi, M. Yamanaka, K. Toko and K. Yamafuji: “Multichannel taste sensor using lipid

- membranes”, *Sensors and Actuators, Volume B2*, pp.205 – 215 ( 1990 )
- [72] 和島孝浩, 上野華子, 深田正博, 工藤康文, 三牧奈美, 中嶋名奈, 北野直子, 松添直隆 : ”味覚センサ分析によるトマト果実の食味評価の検討”, *美味技術学会誌*, 11 巻 2 号, pp.5 - 14, 2012 年
- [73] 藤井 沙代子, 塩見 和世, 古田 到真, 永井 幸枝, 河合 俊和, 平田 昭夫 : ”味認識装置による黒糖の評価”, *日本食品化学工学会誌*, 66 巻 7 号, pp 249 - 260, 2019 年
- [74] K.Toko, H.Akiyama, K.Chishki, S.Ezaki, T.Iyota and K.Yamafuji: “Detection of taste substances using impedance change in lipid/polymer membranes”, *Sensors and Materials, Volume 9*, pp.321 - 329 ( 1997 )
- [75] 八尋美希, 都甲 潔, 飯山 悟 : ”マルチチャンネル味覚センサを用いた米の味の識別”, *電気学会誌 E (センサ・マイクロマシン部門誌)* , 117 巻 4 号, pp187 - 194, 1997 年
- [76] 高野克己, 谷口亜樹子 編 : *米の科学*, 朝倉書店, p.77, 2021 年
- [77] T.Iwai, M.Takahashi, K.Oda, Y.Terada, K.T. Yoshida:” Dynamic changes in the distribution of minerals in relation to phytic-acid accumulation during rice seed development”, *Plant Physiology, Volume 160, Issue 4*, pp.2007 - 2014 ( 2012 )
- [78] 池崎秀和, 谷口 晃, 都甲 潔:”味センサを用いた緑茶の味の定量化”, *電気学会誌 E (センサ・マイクロマシン部門誌)* ,117 巻 9 号, pp.465 - 470, 1997 年
- [79] 江崎 秀, 幸 利彦, 都甲 潔 , 津田泰弘 , 中谷和夫 : ”味覚センサによるビールの味質と成分の分析”, *電気学会 E (センサ・マイクロマシン部門誌)* , 117 巻 9 号, pp.449 - 455, 1997 年
- [80] H.Yamada, Y.Mizota, K.Toko and T.Doi: “Highly Sensitive Discrimination of Taste of Milk with Homogenization Treatment Using Taste Sensor”, *Materials Science & Engineering, C5*, pp.41 - 45 ( 1997 )
- [81]Ikezaki,H.,Toko,K.,Hayashi,K.,Tokubo,R.,Yamanaka, M., Sato,K.and Yamafuji,K. : ”Intelligent multi-channel taste sensor with lipid membranes, *Tech.Digest 10th Sens.Symp.*, pp.173 - 176 ( 1991 )
- [82] S.Ezaki, H.Watanabe, S.Iiyama and K.Toko : ”Response Characteristics of Taste Sensor to Extract from Polished Rice”, *Proc.ICEE, (3-1)*, pp.1250 - 1253 ( 2004 )
- [83]江崎 秀, 飯山 悟 : ”煎りゴマ抽出液に対する味センサ応答特性”, *電気学会誌 E (センサ・マイクロマシン部門誌)* , 122 巻 7 号, pp.374 - 379, 2002 年

- [84] 大坪 研一, 池崎 秀和, 谷口 晃, 岡留 停司, 豊島 英親, 井邊 時雄:“OME2000 - 62 味認識装置による米食味評価の検討”, 電子情報通信学会技術研究報告.OME, 有機エレクトロニクス 100 (252), pp.25 - 29, 2000 年
- [85] 北側文彦・大塚浩二著：分析化学実技シリーズ 機器分析編・11 電気泳動分析, 共立出版, 2010 年
- [86] 床波志保・前田耕治・安川智之編：分析機器ハンドブック 2, 化学同人, pp.66 - 79, 2021 年 (電子書籍)
- [87] 竹生新治郎 監修：米の科学, 朝倉書店, p35, p126, 1995 年
- [88] 高野克己・谷口亜樹子編：米の科学, 朝倉書店, pp.77 - 78, 2021 年
- [89] Miki Yahiro, Shu Ezaki, Ryuji Takamatsu and Kiyoshi Toko: “Temperature Dependence of Bitter Taste and Output Characteristics of Taste Sensor”, Sensors and Materials, 20, pp.161 - 169 ( 2008 )
- [90] 八尋美希, 都甲 潔, 吉川由紀子, 八尋剛規：”味覚センサによる牛乳の味の計測”, 電気学会誌 E (センサ・マイクロマシン準部門誌) , 120 巻 1 号, pp20 - 25, 2000 年
- [91] Miki Yahiro, Shu Ezaki, Satoru Iiyama: “Characteristics of Response to Extracted Solution of Rice using Multichannel Taste Sensor”, IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines, Vol.143 No.4, pp.62 - 67 ( 2023 )

# 博士学位論文

## 論文要旨

脂質高分子膜型味覚センサの汎用化に関する研究

令和5年12月22日

八尋美希

## 論文内容の要旨

脂質高分子膜型味覚センサは、生体膜を模倣した人工脂質高分子膜の膜電位により、食品に含まれる様々な味成分を基本味強度に圧縮し、人の味覚を再現する。この味覚センサは開発当初、基本味物質を含む水溶液に対して基本味の検出と識別を保証したが、食品に含まれる基本味物質以外の様々な物質は、味覚センサによる測定を不安定化させる要因にもなった。また、食品の美味しさには基本味以外の客観的評価も求められた。このような背景から、本研究では以下の三つを大きな目的とした。まず味覚の温度依存性の再現を試みること、次に脂質高分子膜の汚染をもたらす油脂分を含む食品や固形食品を安定に測定すること、さらに基本味での評価が困難な食品の味の定量評価法を検討することである。これらにより、味覚センサをさらに汎用化することを目指した。

第1章では、これまで味覚センサが対象としてきた5つの基本味に加え、美味しさを構成する広義の味を再現する広域選択性を持ったセンサとして、さらに発展させるための研究の背景について述べた。都甲らが開発した味覚センサ以前の化学センサや分析機器は、特定物質の選択性・特異性が求められた。これに対し、脂質高分子膜型味覚センサは生体膜を模倣した人工脂質膜を用いたマルチチャンネル型味覚センサであり、多種類の味物質を5つの基本味にカテゴライズする広域選択性を有する点が特徴である。すでに様々な食品への定量評価も可能にしている。本章では脂質高分子型味覚センサの基本構造および水溶液中の味物質に対する膜電位応答原理を解説した後、食品への適用例について述べ、最後に本研究が対象とした課題について述べた。

第2章では、味覚センサの仕組みと基本味の応答特性を述べた。人の舌の上にある生体膜を構成する脂質二分子膜に着目し、8種類の人工脂質高分子膜を作成した。脂質膜は水溶液中で正負の電荷を帯び、そこに荷電性の味物質が吸着することなどで膜電位が変化する。5つの基本味はそれぞれの味質に対して応答パターンが異なる。味覚センサにおいては基準溶液とサンプル溶液を交互に測定し、相対値を応答とする。膜電位は温度に依存するため、測定は25°Cで実施された。

第3章では、基本味の温度依存性の再現について述べた。まず味覚センサにおいて脂質膜のみ温度変化をさせる測定装置を構築した。それには電極内液のAg/AgCl電極に影響を与えない条件を模索し、脂質膜の浸漬の深さと測定時間の最適な条件を得ることができた。味覚センサの特性を評価する方法として人の官能評価を採用した。塩味および酸味の味覚センサ応答については官能評価による温度依存性と一致しなかった。一方、高温で減少した苦味、高温で強度が増した旨味については官能評価と一致した。味質によって異なる結果となったが、味覚センサの応答に対して温度比例成分を補正すると塩味と酸味についても官能評価の温度依存性と一致したことから、味覚センサにより味覚の温度依存性の再現が可能となった。

第4章では、牛乳の味の定量評価について述べた。牛乳に含まれる油脂成分は電極の

脂質高分子膜に作用し、応答電位の不安定性の原因となる。そこで基準溶液、サンプル溶液ともに牛乳を用いるプリコンディション法を導入することで電極の不安定性を取り除くことが出来た。また6か月間用いた脂質膜電極にデータの重心校正を施すことで、異なる測定日との比較が可能になった。さらに5:5膜は牛乳の官能評価の「こく」との相関が高く、「こく」を用いて牛乳の味が定量化できることが示唆された。

第5章では、コメの識別と定量評価について述べた。官能評価は通常の米飯を対象とした一方、味覚センサは固形物を除いた粥を測定対象とした。第4章と同様にプリコンディション法を採用し、測定が可能となった。味覚センサから得られたデータに主成分分析を施すことで外国産米、国産米のクラスタリングが明確になった。官能評価も味覚センサと同じ結果であることを確認した。さらに官能評価の「味」とセンサ出力からの回帰分析によりコメの「味」の定量化が可能となった。他方、プリコンディションが脂質高分子膜電極本来の特性を変えてしまい、味の評価をサンプル間の相対評価でしか行えなくなった。また、基準溶液やサンプルの調整が煩雑であることの問題も残った。

第6章では、コメ抽出液を用いた米飯の味の絶対評価について述べた。第5章の基準溶液における課題解決のために改善策としてコメの抽出液を作成し、非加熱処理を試みた。抽出液および粥の応答パターンの特徴は類似しており、コメ抽出液は溶液調整の手間やプリコンディションを不要とし、電極の不安定性を解消することができた。さらに、抽出液の成分分析を併用することでコメの味を決定する2つの物質を特定し、合成コメ溶液を作成することで、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 濃度と $\text{CaCl}_2$ 濃度の2軸を評価軸としてコメの味を表現できた。

第7章では、以上の結果を総括して述べた。

# 研究業績一覧表

| 論文題目  | 著者   | 発表誌名等<br>(巻・発表年月・ページ等)  | 博士学位論文<br>内容との対比     |
|---|--|---|----------------------|
| Temperature Dependence of Bitter Taste and Output Characteristics of Taste Sensor         | Miki Yahiro, Shu Ezaki, Ryuji Takamatsu and Kiyoshi Toko | Sensors and Materials, Vol.20, No. 4 ,pp.161-169 (2008)                       | 第3章 基本味の温度依存性の再現 に該当 |
| 味覚センサによる牛乳の味の計測   | 八尋美希, 都甲 潔, 吉川由紀子, 八尋剛規                                  | 電気学会論文誌E (センサ・マイクロマシン部門誌), 120巻1号, 20~25頁 (2000年1月号)                          | 第4章 牛乳の味の定量評価 に該当    |
| マルチチャネル味覚センサを用いた米の味の識別  | 八尋美希, 都甲 潔, 飯山 悟   | 電気学会論文誌E (センサ・マイクロマシン部門誌), 117巻4号, 187~194頁 (1997年4月)                         | 第5章 コメの識別と定量評価 に該当   |
| Characteristics of Response to Extracted Solution of Rice using Multichannel Taste Sensor | Miki Yahiro, Shu Ezaki, Satoru Iiyama                    | IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines, Vol.143 No. 4 ,pp.62-67(2023) | 第6章 コメ抽出液の味の定量評価 に該当 |

# 博士学位論文

## 論文目録

八尋美希



## 【主 論 文】

- (1) 電気学会論文誌E(センサ・マイクロマシン部門誌), 117巻4号, 187~194頁(1997年4月)に公表済  
公表題目 マルチチャンネル味覚センサを用いた米の味の識別  
著者氏名 八尋美希, 都甲 潔, 飯山 悟
- (2) 電気学会論文誌E(センサ・マイクロマシン準部門誌), 120巻1号, 20~25頁(2000年1月)に公表済  
公表題目 味覚センサによる牛乳の味の計測  
著者氏名 八尋美希, 都甲 潔, 吉川由紀子, 八尋剛規
- (3) Sensors and Materials, Vol.20, No.4, pp.161-169 (2008年9月)に公表済  
公表題目 Temperature Dependence of Bitter Taste and Output Characteristics of Taste Sensor  
著者氏名 Miki Yahiro, Shu Ezaki, Ryuji Takamatsu and Kiyoshi Toko
- (4) IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines, Vol.143 No.4, pp.62-67(2023年4月)に公表済  
公表題目 Characteristics of Response to Extracted Solution of Rice using Multichannel Taste Sensor  
著者氏名 Miki Yahiro, Shu Ezaki, Satoru Iiyama

## 【参 考 論 文】

### 1. 学術論文誌

- (1) S Iiyama, M Yahiro, K Toko, "Quantitative sensing of mineral water with multichannel taste sensor", Sensors and Materials, Vol.7, No.3, pp.191-201(1995年)
- (2) S Iiyama, T Ikeda, K Toko, M Yahiro, "Measurements of shoyu (soy sauce) with multichannel taste sensor", Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology -Nippon Shokuhin Kagaku Kougaku Kaishi, Vol.44, No.9, pp. 615-622 (1997年9月)

- (3) S Iiyama, M Yahiro, K Toko, "Measurements of soy sauce using taste sensor", *Sensors and Actuators B :Chemical*, Vol.66, Issues 1-3, pp. 205-206 (2000年7月)
- (4) 橋本俊行, 八尋美希, 有田 信夫, 杉岡 昭夫:「ケーキに関する味とデザインおよび情報発信の研究」, *日本フードサービス学会年報 第12号*, pp. 46-59 (2008年)
- (5) 大学調理教育研究グループ北九州(秋永 優子, 楠瀬 千春, 園田 順子, 八尋 美希, 廣田 幸子, 池田 博子, 米田 寿子, 二木 榮子 ):「大学における調理実習教育の現状と担当教員の把握する学生の実態」, *日本調理科学会誌* ,Vol.45, No4, pp. 19-28 (2012年4月)
- (6) 本田 藍, 秋永優子, 八尋 美希, 糟須海圭子:「大学教員養成課程における調理実習に見られる課題と実施形態の検討」, *日本家庭科教育学会誌*, 58(4), pp. 249-259 (2016年)

## 2. Proceedings

- (1) S Iiyama, M Yahiro, K Toko, "Measurements of soy sauce using taste sensor", *TECHNICAL DIGEST OF THE SEVENTH INTERNATIONAL MEETING ON CHEMICAL SENSORS*, pp. 613-615 (1998年6月)
- (2) 八尋 美希, 小野寺武, 末永博子, 都甲潔, 安達利昭," Measurement of Taste of Green Tea Using a Multichannel Taste Sensor", *International Symposium on Information Science and Electrical Engineering* , pp.545-548 (2003年11月)

## 3. 査読なし論文

- (1) 近葉美希, 八尋剛規, 澤田吉苗:「料理組み合わせの最適化のための料理分類法の検討」: *近畿大学九州短期大学研究紀要*, 第23号, pp77-88 (1993年12月)
- (2) 近葉美希:「短大生の食品のイメージ分析」: *近畿大学九州短期大学研究紀要*, 第24号, pp.1-8 (1994年12月)
- (3) 飯山 悟, 江崎 秀, 八尋美希, 都甲 潔:「マルチチャネル電極で調べた含イオウ化合物の味」, *近畿大学九州工学部研究報告 32(32)*, pp.9-14 (2004年12月)

- (4) 橋本俊行, 八尋美希, 瓜生隆弘, 有田信夫:「洋菓子のWebサイトに関する制作指針の検討」, 近畿大学九州短期大学研究紀要, 第36号, pp.45-56 (2006年12月)
- (5) 橋本俊行, 八尋美希, 有田信夫, 杉岡昭夫:「ケーキに関するアンケート調査」  
近畿大学九州短期大学研究紀要, 第37号, pp.33-46 (2007年12月)
- (6) 高松竜二, 永守知見, 八尋美希, 江崎 秀;都甲 潔:「脂質膜の温度特性」有明工業高等専門学校紀要, 43(43), pp.39-42 (2007年7月)
- (7) 八尋美希, 秋武由子:「短大生の調理技術に関する調査」, 近畿大学九州短期大学研究紀要 第43号, pp.1-9 (2013年12月)
- (8) 秋永優子, 上池葉月, 久川佐紀子, 桃田美幸, 精須海圭子, 八尋美希, 甲斐純子:「炊飯用調理器具の観点からみた小学校家庭科における炊飯学習の在り方」  
福岡教育大学紀要 (第63号) 第5分冊, pp.151-159 (2013年2月)
- (9) 八尋美希:「幼児園児の弁当の現状とその課題」近畿大学九州短期大学研究紀要, 第44号, pp.1-9 (2014年12月)
- (10) 八尋美希:「学生の調理経験と調理実習における自己評価との関連性」, 近畿大学九州短期大学研究紀要, 第45号, pp.1-9 (2015年12月)
- (11) 八尋美希:「自由記述による学生の調理工程に関する調査」, 近畿大学九州短期大学研究紀要, 第47号, pp.1-12 (2017年12月)
- (12) 八尋美希:「自由記述による学生の調理工程に関する調査 (その2)」, 近畿大学九州短期大学研究紀要, 第48号, pp.1-9 (2018年12月)
- (13) 八尋美希:「学生の調理工程の認識と調理実習の役割」, 近畿大学九州短期大学研究紀要, 第50号, pp.7-15 (2020年12月)
- (14) 八尋美希, 秋武由子:「コロナ禍における調理実習と1人調理へ向けた調理動画の制作とその効果」, 近畿大学九州短期大学研究紀要, 第51号, pp.7-14 (2021年12月)

# SUMMARY

A STUDY ON GENERALIZATION OF  
TASTE SENSOR WITH  
LIPID POLYMER MEMBRANE

MIKI YAHIRO

Taste sensor with lipid polymer membrane compresses various taste components in food to basic taste intensity by the membrane potential of artificial lipid polymer membrane, which can imitate biological membranes, and reproduces human taste sensation. Taste sensor, at the beginning of development, guaranteed the detection and discrimination of basic taste for solution containing basic taste substances. However, a variety of substances other than basic taste in foods caused instability in the measurement of the taste sensor. Objective evaluations other than basic taste were required to evaluate the deliciousness of food stuffs. In this background, the three main objectives of this study were set as follows. The first is to try to reproduce the temperature dependence of taste, the second is to stably measure foods containing fats and oils that cause contamination of lipid polymer membranes and solid foods, and the third is to consider quantitative evaluation methods for tastes of foods that difficult to evaluate with basic tastes. On these objectives, we aimed to generalize the taste sensor more.

Chapter 1 describes the background of our research to develop further as a sensor with a global selectivity to reproduce the broad sense of taste that constitutes deliciousness, in addition to the five basic tastes that have been targeted by taste sensors previously. Chemical sensors and analytical instruments before the taste sensor developed by Toko et al. were selective and specific to substances. In constant, taste sensor with lipid polymer membrane is a multichannel taste sensor using artificial lipid membranes that imitate biological membranes and is a characteristic of global selectivity that categorizes many kinds of taste substances into five basic tastes. It has already enabled quantitative evaluation of various foods. In this chapter, the basic structure of taste sensor with lipid polymer membrane and the principle of the membrane potential response to taste substances in aqueous solution are described, followed by examples of application

to food stuffs, and finally, the issues targeted by this research are described.

Chapter 2 describes the mechanism of taste sensors and their basic taste response characteristics. Eight types of artificial lipid polymeric membranes were made, focusing on the lipid biological membrane on the human tongue. Lipid membranes have a positive and negative charge in liquid solution, and the adsorption of charged taste substances and other substances there changes the membrane potential. Five basic tastes have different response patterns for each taste substance. In the taste sensor, measurements were repeated alternately with reference and sample solutions, and the measured relative values were taken as the response. Measurements were carried out at 25°C because the electric potential of the membrane is the temperature dependent.

Chapter 3 describes the reproduction of temperature dependence of basic taste by a taste sensor. First, a measurement system was constructed to change the temperature of only the lipid membrane in the taste sensor. Searching for conditions that would not affect the Ag/AgCl electrode in the electrode inner solution, best conditions for the depth of lipid film soaking and the measurement time were obtained. Sensory evaluation by humans was adopted as a method to evaluate the characteristics of the taste sensor. The taste sensor responses for saltiness and acidity were not consistent with the temperature dependence of the sensory evaluation. On the other hand, bitterness decreased at higher temperatures and umami increased in intensity at higher temperatures, consistent with the sensory evaluation. Although the results differed depending on the taste quality, it was possible to reproduce the temperature dependence of taste by the taste sensor, because the temperature dependence of salty and sour tastes also agreed with the temperature dependence of the sensory evaluation when the temperature proportional component was corrected for the response of the taste sensor.

Chapter 4 describes the quantitative evaluation of the taste of milk. The oil and fat contained in milk causes instability of the response potential due to its effect on the lipid polymer membrane of the electrode. The implementation of a method, pre-condition measurement, using milk for both reference and sample solutions, removed the instability of the electrode. Lipid membrane electrodes used for six months to calibrate the center of gravity of the data, which enabled comparisons to be made with different measurement date. Furthermore, the 5:5 membrane showed a high correlation with the "koku" of milk, suggesting the use of "koku" to quantify the taste of milk.

Chapter 5 describes the identification and quantitative evaluation of rice. Sensory evaluation was performed on cooked rice. On the other hand, a taste sensor was used to measure porridge rice except for solids. As in Chapter 4, the pre-conditioning measurement method was used to make the measurements. Principal component analysis of the data obtained from the taste sensor clarified the clustering of foreign and domestic rice. The sensory evaluation also confirmed the same results as the taste sensor. Furthermore, the "taste" of rice could be quantified from regression analysis based on sensory evaluation of "taste" and sensor output. The pre-conditioning changed the original properties of the lipid polymer membrane electrode, and taste evaluation could only be done relative to the samples. The pre-conditioning measurement method was applied for the measurement, but there remained the problem of complicated preparation of the reference solution and sample.

Chapter 6 describes the quantitative evaluation of the taste of rice extracts. In solving the problem in the reference solution in Chapter 5, rice extract was prepared as an improvement measure and non-heat treatment was attempted. The response patterns of the heated rice and the extracted solution were similar. Therefore, the rice extract

solution did not need solution preparation or pre-conditioning, and the instability of the electrode could be eliminated. Furthermore, the two substances that determine the taste of rice were identified by combining component analysis of the extracts, and by creating a synthetic rice solution, the taste of rice could be expressed using two axes of evaluation:  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  concentration and  $\text{CaCl}_2$  concentration.

Chapter 7 summarizes and discusses the above results.