味認識に関する研究

小幡睦憲・秋本恭喜・宮崎芳郎* 機械電子部 *農水産物加工総合指導センター

Research on Discrimination of Taste

Mutsunori OBATA · Yasuki AKIMOTO · Yoshiro MIYAZAKI*

Mechanics & Electronics Division

*Agricultural and Fishery Products Processing Guidance Center

要旨

味認識装置を用いて、センサの安定性や味噌の識別に関する研究を行った。この装置は、PVC (ポリ塩化ビニル) 膜に混入する脂質の種類や配合比を変化させることで、7種類のセンサを用意し、その応答結果を主成分分析することで、食品の識別を行っている.

PVC膜に混入している可塑剤の量を変化させて、センサの応答性や安定性を調べた.その結果、可塑剤の量が減少すると、センサの応答性や安定性が低下することが分かった。可塑剤はセンサの応答性や安定性に強く影響与える.このため、今後、各脂質剤に対する最適な可塑剤の種類や量を調べていく必要がある.味噌の識別実験では、各種の味噌の分類が可能であることが分かった.また、味噌の熟成度とセンサの応答に関連性があったが、これは主として熟成していく過程において、pHが変化しているためと考えられる.

1. はじめに

PVC脂質膜センサを用いて,食品の識別や品質管理を 目的とした研究を行っている.昨年度はセンサの測定原理 やセンサの作成方法,経時変化,実際の食品への適応につ いて,調査及び実験を行った.その結果,以下のことが分 かった.

- 1.基本的な味物質は8種類のセンサの応答パターンより, 各味物質の識別ができることがわかった.ただし,非電解 物質であるしょ糖への応答は鈍かった.
- 2. センサの経時変化を調べた結果, 膜からの脂質の溶けだしとみられる現象があった. このため, 各センサの測定溶液は混合しないようにする必要がある.
- 3. 実際の食品を測定する場合は、測定の再現性を高めるために、基準液の選定、測定方法の工夫、センサの管理を十分にする必要がある.

今年度は、味認識装置を用いて、センサの安定性や味噌 の識別に関する研究を行ったので、それについて報告する.

2. 味認識装置

2.1 装置の構成

Fig. 1 は装置の構成を示している.装置は検出部,ハンドラー部(ロボットアーム),データ処理部より構成されている.検出部では、7本のセンサと参照電極で脂質膜の

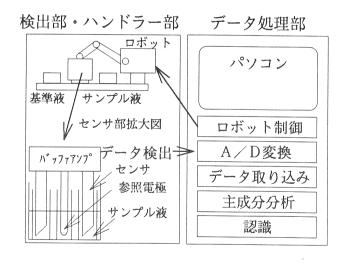


Fig.1 味認識装置

膜電位を検出している. 各センサ間の影響 (脂質の溶け出しによる汚染)を取り除くため, 各センサはガラス管により分離されている. データ処理部では, 検出部からのデータをA/D変換してパソコンに取り込み主成分分析を行っている. ハンドラー部では, ロボットがパソコンからの制御により自動測定を行い, 再現性の向上を図っている. 2.2 測定方法

味認識装置では、測定の再現性を向上させるために、安

定液の電位を繰り返して測定を行い、その測定結果が安定 条件を満たした後に、基準液、測定液の電位を測定するよ うにしている。その手順を示すと以下のようになる.

(1) 安定液を測定

安定液にセンサを浸けて30秒後に電位Vを測定. 前回の電位Vとの差の絶対値が安定判定条件(0.5mV)以下になるまで測定を繰り返す.安定判定条件を満たしたとき,このVをV b 0 とする.

(2) 基準液を測定

基準液に浸けて30秒後の電位Vbを測定。

(3) 安定液を測定

安定液にセンサを浸けて30秒後に電位Vを測定. 前回の電位Vとの差の絶対値が安定判定条件(0.5mV)以下になるまで測定を繰り返す.安定判定条件を満たしたとき,このVをVa0とする.

(4) サンプルを測定

サンプル液に浸けて30秒後の電位Vaを測定.

(5) 測定値(相対電位)の計算

(Vb-Vb0) - (Va-Va0)をサンプル測定値(相対電位)とする。

3. 応答性, 安定性に関する実験

3.1 目的

PVC脂質膜センサには、可塑剤を混入させている。可塑剤は本来、ポリマー分子間に浸透して分子間力を弱め、分子鎖を運動しやすくして、ポリマーを軟化させるものである。また、可塑剤は、極性、非極性部分をもち、非極性部分が過大であると高分子鎖との結合力が弱まり、過小だと結合力が弱すぎて可塑剤としての効果が期待できなくなる。このため、高分子の種類によって適当な可塑剤を選択する必要がある。現在、使用している可塑剤は DOPP (Di-n-octylphenylphosphonate)である。可塑剤の量によって、PVC間の結合力が変化するために、水溶液中のイオンが膜に入り込む量が変化して、感度や安定性に影響を及ぼす。そこで、可塑剤の量を変化させて、応答性や安定性に対する影響を調べた。

3.2 実験方法

常温に戻した THF (テトラヒドロフラン) 18ml を 3 つの各ビーカー入れ、PVC 800mg を攪拌しながらビーカーに加えて、完全に溶解させた(完全に溶けないときは超音波にかける). これに、トリオクテルンテャスンモニウムクロライドを 0. 269ml を加え、それぞれに DOPP 1ml, 1.5ml, 0.25ml を加えて攪拌した. この溶液をシャーレに流し込み、常温で湿度の保たれた水平なところで乾燥させ、膜 3 枚を作成した. この膜はプローブの先に、THF に PVC を 1%(重量%)溶解させた液を塗って貼りつけた. 基準液、安定液、保存液は、0.1mMNaCl を用

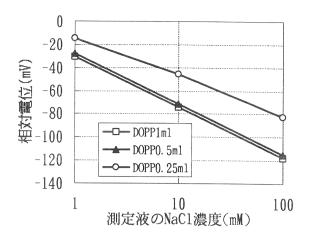


Fig. 2 可塑剤の量に対する応答性

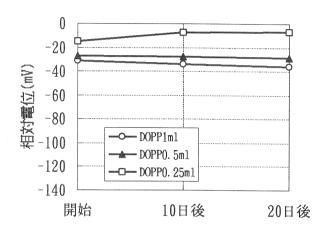


Fig. 3 測定液 1mMNaCl に対する安定性

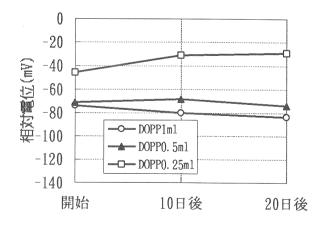


Fig. 4 測定液 10mMNaCl に対する安定性

い, 測定液は, 1mM, 10mM, 100mMNaC1とした.

3.3 結果

Fig. 2 は可塑剤の量に対する応答性を示している. 相対電位は基準液 0.1mMNaCl に対する測定液の電位を示している. 図からも分かるように、可塑剤の量が 0.25ml のときに応答性が悪くなっている. これは、可塑剤の量が減少

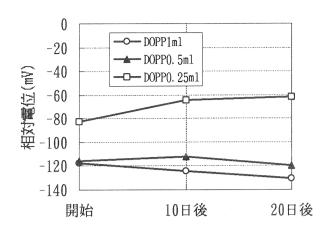


Fig. 5 測定液 100mMNaCl に対する安定性

して、PVCの結合力が増加したために、膜の中に入り込む水溶液中のイオン物質の量が減少したためと考えられる.

Fig. 3, 4, 5 は安定性の結果を示している. なお, センサは測定をしない時は, 0.1mMNaCl 溶液中に保管をした. 図からも分かるように, 可塑剤が 0.25ml のときセンサの応答が 10日後, 20日後と減少しているのが分かる.0.5mlと 1ml の時は, わずかに増加した. まだデータ数が少ないので, はっきりしたことは言えないが, 可塑剤が安定性に影響を及ぼしていることが分かった. 今後, 再現性や可塑剤の種類を変化させて, 実験を継続していく予定である.

4. 実際の食品の測定

実際の食品を測定する場合,測定の再現性を高めるために以下のことが重要となる.

- a) 基準液の選定.
- b) 測定方法の工夫.
- c) センサの管理.

4.1 基準液の選定

基本的な指針としては、相対電位値を10mV以下にするように基準液を選定する必要がある.

このため、味噌の測定では、あるメーカーの製品を基準液として使用している.これは、仮に1mM KCl溶液を基準液に使用した場合、相対電位が大きくなり、再現性が悪くなるためである.

4.2 測定方法の工夫

電極電位の再現性,安定性は重要である.本来,電位(ポテンシオメトリック)測定は高インピーダンスの測定であるため,電気的誘導を拾いやすい.さらに,PVC膜表面の電位を測定するために,汚れの吸着,脂質分子の脱離などにより電位が変動しやすい.これらの問題に対処するために,測定サイクル中に基準液に電極を数回浸して膜表面

を洗浄し、その後試料液に浸し、すぐに電位変化を測定する過渡的測定法により、再現性、安定性の向上を図っている。その面では、測定前後のプロセスの影響を受けるということになる。このため、測定前後のプロセスを測定サンプルに最適な条件に設定する必要がある。

4.3 センサの管理

センサは少なくなくとも、7日前から基準液に浸して、十分センサを基準液に馴染ませておく必要がある.これは経時変化の結果からも分かるように、脂質の溶けだし等による影響をなくすためである.また、基準液がPVC膜内に浸透するため、これによる電気的な特性の変化も少なくする必要がある.例えば、味噌を測定する電極は、常に味噌を溶かした溶液に冷蔵庫内で浸しておいて、定期的に液の交換をする必要がある.

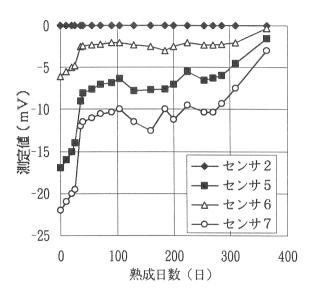


Fig.6 味噌熟成過程での応答

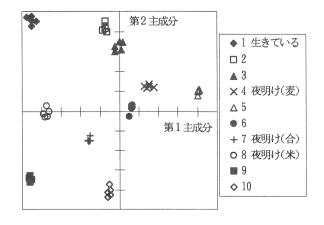


Fig.7 各種味噌の主成分分析結果

4.4 味噌の測定結果

4.4.1 実験方法

味噌の熟成過程における応答と各種味噌の識別を目的 として、主成分分析を行った.

熟成過程の実験に用いたサンプルは、平成6年9月に仕込み、室温で平成7年9月まで熟成させた麹歩合10、食塩濃度11%の米味噌を熟成中に20回サンプリングして、冷凍保管していたものを使用した。識別実験では、市販の味噌を冷凍保管したものを使用した。各味噌とも、あらかじめ塩分濃度をモール法で測定し、ホモジナイザーで十分に拡散して、塩分が1%になるように調整した。

基準液は仕込み後287日目の米味噌を用い,各測定ごとに新しいものと交換した. センサは基準液に浸し,チルド域の冷蔵庫で保管し,プリコンディションを行った.

4.4.2 結果

Fig. 6 は味噌の熟成過程における各センサの応答結果を示している。センサ1、3はセンサ6とほぼ同じような応答を示した。センサ2、4はほとんど応答がなかった。センサ7の動きがもっとも大きく、その動きから、1ヶ月目まで、 $1\sim9$ ヶ月、9ヶ月以降の3グループに分けることができる。1ヶ月目までは分解が急速に進む時期であり、また、仕込んで9ヶ月目は7月の夏の時期で、室温の上昇により熟成が速まる時期に当たる。熟成過程においてセンサの応答に関連性が認められたが、これは、熟成していく過程において、アミノ酸の量が変化しているためと考えられる。この結果、塩分濃度を一定にした米味噌の熟成度について、ある程度の熟成期間の判断が可能である。

Fig. 7 は各種味噌の主成分分析結果を示している. 各味噌において、5回の測定を行った. 図からも分かるように、測定結果を主成分分析することで、はっきりと各種味噌の識別ができている. しかし、主成分分析が各分布の距離が最大になるように配置するために、分析結果の軸が具体的に何を示すのかはよく分からなかった. ただし、センサ7の応答値のみを見ると、熟成過程の実験結果と同様に、熟成期間の長いものと短いものに分類することができた.

5. 結言

味認識装置を用いて,センサの安定性や味噌の識別に関する研究を行った。その結果以下のことが分かった。

(1) PVC膜に混入している可塑剤の量が減少すると、センサの応答性や安定性が低下することが分かった。これは、可塑剤の量が減少して、PVCの結合力が増加したために、膜の中に入り込む水溶液中のイオン物質の量が減少したためと考えられる。また、可塑剤はセンサの安定性に強く影響与える。今回の実験では、可塑剤の量が 0.25mlの時に、センサの応答が10日後、20日後と減少した。

このため、今後、各脂質剤に対する最適な可塑剤の種類や量を調べていく必要がある.

(2) 味噌の熟成度とセンサの応答に関連性があったが、これは主として熟成していく過程において、アミノ酸量が変化しているためと考えられる. また、味噌の識別実験では、各種の味噌の分類が可能であることが分かった.