煎りゴマ抽出液に対する味センサの応答特性

正 員 江崎 秀 (近畿大)

正 員 飯山 悟 (近畿大)

Response Characteristics of Taste Sensor to Extract from Roasted Sesame Seeds
Shu Ezaki, Member and Satoru Iiyama, Member (Kinki University)

The flavor of roasted sesame seeds was measured using a multichannel taste sensor. The lipid/polymer membranes built into the taste sensor output the electric potential difference between taste solution and inner solution. To apply the dry food such as sesame seeds to the taste sensor, it is necessary to extract taste substances into water. Taste solutions from sesame seeds were made by three methods; filtrate from dispersion solution, solution after centrifuging and removing insoluble substance, filtrate using degreased sesame seeds. The taste sensor showed the stable response to the centrifuged solution, and the flavors of sesame seeds with different roasting process and different producing district were discriminated with highly sensitivity.

キーワード：味センサ，脂質高分子膜，膜電位，風味，味抽出，ゴマ

Key words: taste sensor, lipid/polymer membrane, membrane potential, flavor, extraction, sesame seed

1. まえがき

近年，生体の感覚受容にならう機構を備えた化学感覚センサシステムが提案されている^{1)~4)}。中でも脂質高分子膜を感応膜にもつ膜電位応答型マルチチャネル味センサは，林らによって提案されて以来様々な食品への応用が試みられてきた^{4, 5)}。

食品が人の感性に寄与する属性は味だけではなく，他に香り，食感，温度，外観や音などが挙げられるが，その主体となるのはやはり化学感覚に由来する味と香りである。味センサは，脂質高分子膜と呈味物質の相互作用が膜電位に反映されることにより，味情報を検出する。

この味センサは，水に基本味物質を加えた合成味溶液に対し，人の味覚に近い応答特性と人を超える感度を示す。また実際の食品に対しても，例えばビール，コーヒー，清酒や牛乳など多くの応用例で有効であることが示されている⁵⁾。しかし今のところ，この味センサが食品全般に適用できる事を保証するまでには至っていない。

そこで脂質高分子膜の感応膜としての特徴を生かしつつ，膜電位以外のいくつかの物理量を計測する試みも報告されている^{6~8)}。しかしながら，味センサの計測法の選択にかかわらず，脂質高分子膜を味センサの感応膜に用いて食品を測定するには幾つかの困難を伴う。なかでも実用化するうえで大きな課題のなかに，センサの応答である膜電位の定常性

の低さがある。脂質高分子膜を測定対象にさらすことが膜に対する刺激となり，応答にヒステリシス性を生じることや，膜に不可逆的な変化を生じることがある。

その主な要因は，食品中に含まれる種々の物質が脂質高分子膜へ吸着や浸透して汚染することにある。中でも疎水性の強い物質は吸着し易く，応答特性の変化が著しい。この性質を逆に利用して，吸着性の強い味物質の選択的検出法も提案されているが，膜の完全な洗浄が困難な場合，不安定性は免れられない^{9, 10)}。

従って，脂質高分子膜の定常性を保つにはなるべく味成分以外を含まない希薄な水溶液が測定対象として好ましい。しかし，飲料を除いて多くの食品は希薄水溶液とは程遠く，そのまま測定しても安定な応答は望めない。これまでの応用例は飲料が多く，一般的な食品に対する味センサの適用法は確立していないため，本研究では煎りゴマを例として非水溶液系食品に対する最適な応用法を探った。ゴマは水をほとんど含まず約半分が油脂成分であって，適用に課題が多い食材といえる。

吸着による脂質高分子膜の不安定化の問題に対し，感度を保持しつつ定常性の高い感応膜を開発する試みもなされているが，現在まで主として測定過程の改善によりこの問題を回避している。

そのひとつに，予め測定前に長時間食品に脂質高分子膜電極を浸しておくブリコン法と称する方法がある¹¹⁾。膜をブリコンディショニングしておき定常状態に達するまで吸着

図1 脂質高分子膜電極
Fig.1. Electrode with lipid/polymer membrane.

物質を吸着させることにより、応答の安定性は格段に向上する。その反面、本来の脂質高分子膜が持っていたものとは異なる特性となってしまう、センサの応答特性を制御できない偶然性に頼る側面も生じてしまう。従って、応答の絶対値を評価するためにはプリコン法を採用しないことが好ましい。そのためには、測定過程で脂質高分子膜の定常性を保てる程度の希薄な水溶液を用意しなければならない。

煎りゴマのような固形食品に対しては、何らかの前処理を行い味センサに適用可能な味溶液を作る必要がある。過去に煎りゴマを水に分散させた液をプリコン法により測定したが、識別精度は充分とは言えなかった^{1,2)}。

そこで、本研究ではプリコン法によらない測定を基本とし、煎りゴマ以外の広い適用も念頭において、幾つかの方法で煎りゴマから味成分を抽出した水溶液を作り、味センサで測定した。その結果、産地や焙煎条件を変えた煎りゴマに対し、その風味の良好な識別能と安定性を得ることができた。

2. 実験方法

用いた味センサは、従来の8チャンネルの脂質高分子膜を持つ膜電位計測型味センサと同じ構成である。図1にマルチチャンネル脂質高分子膜電極の構造を示し、電極に貼り付ける8チャンネルの脂質高分子膜に含まれる脂質の一覧を表1に示す。脂質高分子膜は、表1の脂質と可塑剤ジオクチルフェニルフォスフォネートとポリ塩化ビニルを、溶媒テトラヒドロフランに溶かし乾燥させ、厚さ約0.2mmにフィルム化したものであり、テトラヒドロフランによりアクリル製電極本体に接着した^{4, 13)}。

電極は、図1のように4チャンネル分が一体となっており、表1で3:7膜からOA膜までの正荷電を持つ4チャンネルの+

表1 脂質高分子膜に使用した脂質
Table 1. Lipid in lipid/polymer membranes.

極性	チャンネル略称	脂質の種類
+	3 : 7	DOP 30% + TOMA 70%
	TOMA	トリオクチルメチルアンモニウムクロライド
	5 : 5	DOP 50% + TOMA 50%
	OAm	オレイルアミン
-	DOP	ジオクチルフォスフェート
	9 : 1	DOP 90% + TOMA 10%
	DA	n-デシルアルコール
	OA	オレイン酸

電極と、それ以外の負荷電を持つチャンネルの-電極の2本からなる。幅10mm奥行20mm高さ50mmの本体に対し、内液容量約0.4ml、有効直径4mmの脂質高分子膜のチャンネルが4個並ぶ。8チャンネル総てを1本の電極に統合した場合、膜中の脂質は水溶液中でごく微量溶けだし応答特性に影響を与えるが、表1のとおり4チャンネルずつ2本に統合することで回避される。

ゴマから味成分を抽出する水溶液の作成法を3通り採用し、それらの応答を比較した。測定したゴマは総て市販の白ゴマの煎りゴマである。

ひとつは、10 mM 塩化カリウム水溶液に煎りゴマを加え、ホモジナイザ (T-25, イカジャパン) で5分間 8500rpm、さらに続けて5分間 9500rpm で破砕分散させたものを、90 μ mのメッシュで大きな固形物を取り除き、抽出液としたものである。これは過去に報告したものと同じ作成法である^{1,2)}。今回は水溶液に対し5%重量のゴマを加えた。

ふたつめは同じ条件でホモジナイザにかけた後、10分間 3500rpm で遠心分離機にかけ、分離した水相部を抽出液とした。ゴマの分量は水溶液に対し主に10%とした。

第3は脱脂したゴマを水溶液に分散させる方法である。ミルによりゴマを細かく粉砕した後、エーテル蒸気を5時間循環させ、粉末中の油脂成分をエーテル中に抽出させ脱脂した。この脱脂ゴマをホモジナイザにより5分間 8500rpm で分散させ、沈殿後ろ過したものを抽出液とした。

測定の基準とする液は10mM 塩化カリウム水溶液である。基準液、基準液と同じ10mM 塩化カリウム水溶液の電極洗浄液および上述のゴマ抽出液を、+電極用と-電極用にそれぞれ2セット用意する。これは±電極間の汚染を防ぐためである。電極毎に参照電極を用意して一体化し、各チャンネルと参照電極間の電位差が膜電位として測定される。

各チャンネルの電位は高入力インピーダンスのバッファアンプを通し、スキャナ付デジタルマルチメータに入力される。マルチメータはコンピュータにより制御される。入力チャンネルを逐次切り替えながら測定される電圧は、コンピュータで収集され解析される。

図2 煎りゴマ抽出液に対する応答パターン
Fig. 2. Response patterns of extract from sesame seeds.

3. 結果と考察

煎りゴマから作った抽出液に対する味センサの応答パターンの例を図2に示す。図に示した4種の味溶液は、同一ロットの煎りゴマから作られた。メッシュで固形物を分離した溶液と、遠心分離して作った抽出液の応答パターンは、ゴマ分量5%の液で比較するとほぼ一致している。遠心分離液についてゴマ分量を2.5%から10%まで変えると、チャンネルによりやや変化率は異なるが、おおむねパターンを維持したまま応答が大きくなっている。

また、ここには示していないが脱脂ゴマによる抽出液と遠心分離液を同時に測定すると、何れの応答パターンも図2と同様の似通ったものになった。ただし、煎りゴマと脱脂ゴマの分量が同じでは脱脂ゴマによる抽出液の方が大きな応答パターンを示し、脱脂ゴマ5%の応答パターンは、煎りゴマ10%の応答パターンとほぼ一致する結果になった。

脱脂ゴマは、脱脂過程で油脂成分以外にもロスが出るため元の煎りゴマとの正確な重量比は判らない。しかしゴマに含まれる油脂含量が平均50%前後である事実から¹⁴⁾、5%の脱脂ゴマは元の煎りゴマにして約10%の分量に相当すると見積もられる。

これらの結果から、メッシュ分離、遠心分離および脱脂ゴマによる3通りの方法で同量の煎りゴマから作った抽出液のすべてに対し、味センサの応答はほぼ等しいことが判った。このことはほぼ等しい味成分を含んでいることを意味する。

一方、これらの抽出液に含まれる物質は相当異なる。プ

図3 抽出法毎の応答電位の標準偏差
Fig.3. Standard deviation of repeated measurements.

リコン法によらない10mM塩化カリウム水溶液を基準液とした測定の場合、前に述べたとおり疎水性や吸着性が強い物質を含まない希薄な水溶液が好ましい。ここでは遠心分離あるいは脱脂によりこれらの物質の除去を試みた。

メッシュにより固形物分離した抽出液は煎りゴマの味成分を総て含んでいる。しかし、油脂成分など脂質高分子膜の汚染要因も多く含み白濁している。油脂成分と粉末状の固形成分が分離してくるため、スターラで攪拌する必要があった。これに対し遠心分離による抽出液と脱脂ゴマから作る抽出液は、透明度も高く分離度が高かった。

応答の精度と定常性を調べるために、同一サンプルに対する測定は10回繰り返されている。その際の標準偏差を、チャンネル毎に図3に示す。抽出液のゴマ分量は抽出法毎にメッシュ、遠心分離、脱脂ゴマでそれぞれ5%、10%、5%とした時のものである。チャンネル毎に異なるものの、メッシュ分離による抽出液では偏差が最大3mVを超えているだけでなく、一定のドリフトが続き定常性を保てなかった。遠心分離と脱脂ゴマによる抽出法では何れもゴマ分量を倍に上げても偏差は格段に低く、ほぼ1mV以内の良好な再現性が得られている。以上の結果から、遠心分離と脱脂による抽出液は、何れも膜の汚染要因を除去し、かつゴマの味成分を抽出できたと言える。

遠心分離による抽出液と脱脂ゴマによる抽出液の間で、応答パターンに大差は見られなかった。しかし、味の異なるサンプル間の識別能力は遠心分離法と脱脂法で違いが見られた。結果を図4に示す。

図4は、ロットが異なり風味の評価が若干異なるふたつのゴマに対し、それぞれ遠心分離と脱脂による抽出液を作り、味センサの応答を比較したものである。図2に示したような応答パターン同士では、パターンの大きさに比べて

図4 サンプル間の識別例
Fig. 4. Responses from two samples.

サンプル間の差が見づらいため、遠心分離による1サンプルの抽出液に対する応答パターンを基準に取り直した相対値を示した。遠心分離による抽出液のサンプル間で応答の差は最大 3mV で、図3に示した標準偏差と比較すると有意に識別できているが、脱脂ゴマによる抽出液では、同じふたつのサンプルに対する差は有意とは言にくい。

これら抽出法の違いを比較した図2、図3および図4の結果を総合すると、ゴマを味センサに適用するには、煎りゴマ全量を水中で破碎分散させたうえで、水相を遠心分離する抽出法が最も有効であると判断できた。

次に、煎りゴマの風味を識別するためのサンプルを用意し、味センサ出力と官能評価との対応を調べた。風味の差を明確に変えるため、同じ生ゴマ（洗いゴマ）を用いて焙煎条件を変えたサンプルを用意した。焙煎条件として、時間と温度を標準的な条件から上下させた。用いたサンプルの焙煎条件の一覧を表2に示す。

表2に示したサンプルから作った遠心分離による抽出液に対する味センサの応答パターンを図5(a)に示す。図4と同じく焙煎基準とした No.1 サンプルに対する応答パターンからの差を示している。

応答はチャンネルによって異なり、最も焙煎条件の違いを強く反映しているチャンネルは DA チャンネルとなった。基準条件の No.1 より焙煎が強いサンプルは+側、弱いサンプルは-側に位置している。誤差棒は標準偏差で、一部のチャンネルは識別が有意とは言えないが、大半のチャンネルで有意に識別されている。

官能評価は、煎りゴマメーカーで製品の品質管理に携わる8人により行われた。煎りゴマを小さじ1杯食味し、各評価項目について1：弱から5：強までの0.5刻みで評価し、その平均値を評価値とした。評価項目は、煎りゴマの風味

表2 焙煎条件一覧
Table 2. Roasting conditions

サンプル	焙煎時間	焙煎温度
1	基準 (1)	基準 ($\pm 0^{\circ}\text{C}$)
2	0.66	0
3	1.66	0
4	2.5	0
5	1	-15
6	1	+15

図5 焙煎条件の識別
(a) 応答パターン (b) 応答と官能評価の関係

Fig. 5. Detection of roasting conditions.

(a) response patterns,
(b) correlation between taste sensor and sensory test.

図6 官能評価に対する相関係数

Fig. 6. Coefficient of correlation between taste sensor and sensory test.

と関連性が深いと思われる苦味、酸味、甘味、渋味、油分、コク、香り、香ばしさの8項目を挙げたが、パネラ間の評価値の標準偏差は総て0.3以内だった。そのなかで焙煎条件によって最も明確に変わる風味を苦味と捉えた。

これらの味センサの出力と苦味の官能評価との関係を調べた。その結果が図5(b)である。苦味評価と最も相関の高いチャンネルは5:5チャンネルだった。図5(b)は表2の6サンプルにおける5:5チャンネルの応答と苦味評価の相関関係を示したもので、強い負の相関が見られることが判る。

つぎに、産地の異なる煎りゴマ7種を同様に味センサで測定し、官能評価との関係を調べた。味センサの応答と官能評価の関係を図6に示す。

ここではチャンネル毎の応答の性質を調べるため、主成分分析や重回帰分析は行わず、各官能評価値と各チャンネルの応答値との間の相関係数を総て求めた。その結果、単独のチャンネルでも官能評価との間には0.9を越す強い相関性があることが判った。

図6には、8チャンネルとの相関係数の中の最高値を示したほか、最も特徴的だった5:5チャンネルとDAチャンネルの相関係数を個別に示した。チャンネル毎に特徴は異なったが、官能評価との相関性がこれらふたつのチャンネルよりも顕著に見られたチャンネルはなかった。

DAチャンネルと5:5チャンネルを比較すると、渋みや苦味をよく表現したDAは油分やコクとは相関性が低く、5:5はその逆である。これらの2チャンネルで多くの官能評価と高い相関を示している反面、香り、香ばしさといった嗅覚的表現に対しては何れのチャンネルでも十分な相関を得ることはできず、香り成分の感度に対しては課題を残した。

以上述べてきたように脂質高分子膜型の味センサは、10mM塩化カリウム水溶液に10%重量の煎りゴマを破碎分散し遠心分離した抽出液に対して安定で再現性のある応答を

示した。また、このとき抽出液に対する基準液は10mM塩化カリウム溶液であり、電極のプリコンディンングは不要であった。牛乳など油脂を多く含む食品の応用例では、油脂成分の吸着のためプリコン法が使われたが、強い吸着から大半のチャンネルで応答が似通ってしまう情報量の低下の問題が避けられず、パターン分析をすることはできなかった^{15,16)}。一方、図2に示した応答パターンはプリコン法が不要になってはじめて得られたパターンであって、3通りの抽出液に共通するパターンであることから煎りゴマ固有の味のパターンと解釈できる。煎りゴマの味成分についてはよく判っておらず、このパターンの特徴と基本味物質の応答パターンの特徴を比較して同じ応答パターンを示す溶液を基本味物質により再現できれば、サンプル間の相対評価ではなく絶対評価が可能になることも期待できる。

本研究では、遠心分離という比較的単純な物理的処理により、煎りゴマから油脂成分を含む脂質高分子膜への汚染物質の大半を除去できることが判った。約半分が油脂成分である煎りゴマに適用できたことは、他の食品に対しても同様の手法の有効性を示唆するものである。

4. む す び

脂質高分子膜の膜電位計測型味センサによる煎りゴマの風味計測を行うために、煎りゴマの味成分の抽出法を検討した。水溶液系を測定対象とした膜電位計測に適用させるために、ゴマを水中で破碎分散した液、それを遠心分離した水相部と、ゴマを予め脱脂した後で水中に分散させた液の計3通りの味抽出液に対して味センサの応答を求めた。その結果、破碎分散後遠心分離した抽出液に対し、味センサは応答の安定性と識別能力ともに最も良好な結果を出した。また、この味溶液を測定した結果から、焙煎条件や産地の違うゴマの風味をよく再現できた。

(平成13年10月24日受付、平成14年4月4日再受付)

文 献

- (1) 都甲 潔, 宮城幸一郎:「センサ工学」, 培風館(平7)
- (2) T. Nakamoto, K. Fukunishi and K. Moriizumi: *Sens. Actuators*, **B1**, 473 (1990)
- (3) T. Katsube, Y. Sasaki and H. Uchida: *Tech. Dig. 13th Sensor Symp.*, 49 (1995)
- (4) K. Hayashi, M. Yamanaka, K. Toko and K. Yamafuji: *Sens. Actuators*, **B2**, 205 (1990)
- (5) 都甲 潔(編著):「食と感性」, 光琳(平11)
- (6) K. Toko, H. Akiyama, K. Chishaki, S. Ezaki, T. Iyota and K. Yamafuji: *Sens. Materials*, **9**, 321 (1997)
- (7) R. Yasuda, K. Toko, H. Akiyama, T. Kaneishi, T. Matsuno, S. Ezaki and K. Yamafuji: *Trans. IEICE Jpn.*, **J80-C-II**, 1

(1997)

- (8) S. Ezaki, H. Kunihiro, N. Yahazu, K. Taketoshi, S. Iiyama and K. Toko: *Jpn. Sens. Newsletter*, **12**, 4, 64 (1998)
- (9) 池崎秀和, 谷口 晃, 都甲 潔: 電学論, **117-E**, 465 (1997)
- (10) S. Ezaki, T. Yuki, S. Iiyama, H. Ikezaki and K. Toko: *Jpn. Sens. Newsletter*, **11**, 4, 19 (1997)
- (11) 江崎 秀, 幸 利彦, 都甲 潔, 津田泰弘, 中谷和夫: 電学論, **117-E**, 449 (1997)
- (12) 江崎 秀, 飯山 悟, 都甲 潔: 電気学会化学センサ研究会資料, **CS-99-23**, 7 (平 11)
- (13) 都甲 潔 (編著): 「感性バイオセンサ」, 朝倉書店 (平 13)
- (14) 並木満夫, 小林貞作 (編著): 「ゴマの科学」, 朝倉書店 (平 1)
- (15) K. Toko, T. Iyota, Y. Mizota, T. Matsuno, T. Yoshioka, T. Doi, S. Iiyama, K. Kato, K. Yamafuji and R. Watanabe: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 6287 (1995)
- (16) 秋山祐一郎, 黒木涼子, 飯山 悟, 小林真実子, 加藤千尋, 都甲 潔, 江崎 秀: 近畿大学九州工学部研究報告, **26**, 77 (平 9)

江崎 秀 (正員) 1958 年 6 月 22 日生まれ。83 年 3 月九州大学大学院工学研究科修士課程修了。同年東京芝浦電気 (株) 入社。86 年 4 月近畿大学九州工学部電気工学科助手, 現在同電気情報工学科助教授。工博。味センサと生体計測の研究に従事。電子情報通信学会, 応用物理学会, 日本生物物理学会会員。

飯山 悟 (正員) 1946 年 7 月 1 日生まれ。73 年 3 月九州大学大学院農学研究科食糧化学工学専攻博士課程修了。農学博士。91 年 4 月近畿大学九州工学部工業化学科教授, 現在同生物環境化学科教授。味センサの研究に従事。農芸化学会, 生物物理学会会員。