有機酸の呈味について

(第1報) 食添有機酸9種類の P.S.E. 測定

古川 秀子*・佐宗 初美*・前田 清一*・二宮 恒彦*

The Taste Tests of Organic Acids

Part I. Measurement of point of subjective equalities (P.S.E.) on sourness of nine organic acids permitted as food additives

HIDEKO FURUKAWA, HATSUMI SASO, SEIICHI MAEDA and TUNEHICO NINOMIYA

Sour taste is mainly associated with the hydrogen ion concentration, and to a lesser extent, with the degree of dissociation. From the results of P.S.E. determined by taste tests on nine organic acids, the sourness was more intensive in fumaric>tartaric>malic>acetic>succinic>citric>lactic>ascorbic and>gluconic acids.
(Received September 9, 1968)

近年、食品科学の進歩により食品の調理、加工の技術は長足の発展を遂げ、それに伴い食品の味覚という面でも多方面からの研究が盛んに行われつつある。

筆者らは食品に欠くことのできない重要な成分であるにもかかわらずその呈味性に関しては詳しく追求されていなかった有機酸に着目し、その呈味性を明らかにし、食品工業への応用資料とする目的で研究に着手した。

有機酸の呈味に関する研究としては、前田らが無機および有機の酸類のなかでとくに食品と関連の深い酸17種類の閾値 (threshold value) を求めた報告¹⁾がある。また和仁らはクエン酸とフマル酸およびフマル酸モノソーダ塩の P.S.E. を測定した²⁾。

本報は、食品添加物として認可されている9種類の有

機酸について主観的等価値 (point of subjective equality 略して P.S.E.) すなわち感覚的 (ここでは味覚) にみて酸味の強さが等しいと感じる濃度を測定したのでその結果を報告する。測定に使用した有機酸の種類を第1表に示す。

実験方法および結果

y 軸としてクエン酸の対数濃度 ($y=0$ の点を 10^{-2} モルとし、前後の濃度比を 15% とする。第2表参照) を、また x 軸に他の有機酸濃度 ($x=0$ の点を 10^{-2} モルとし、前後の濃度比を 100% とする。第3表参照) をとり、 x_i に相当する y_i の値を味覚検査によって求め、x と y との関係式を求めた。

たとえばフマル酸 $x=0(1/100 M; 0.1161 g/dl)$ に相当するクエン酸濃度 y を求めるために、このフマル酸溶液と $y=14$ (クエン酸 $7.08 M; 0.1487 g/dl$)、 $y=15$ (クエン酸 $8.14 M; 0.1710 g/dl$)、……、 $y=19$ (クエン酸 $14.23 M; 0.2995 g/dl$) とをそれぞれ組にして比較をし酸味のつよい方を選ばせ、その判定率を正規確率紙にプロットし、判定率が 50% になる点を probit analysis³⁾ によって求める。(第1図)

このように $x_i=y_i$ に相当する y の値を求めるために供された y 濃度および probit analysis の結果を第4表

第1表 使用した有機酸の種類

種 類	製 造 元
ク エ ン 酸	和光純薬工業
d-酒 石 酸	"
フ マ ル 酸	"
dl-リ ソ ゴ 酸	"
コ ハ ク 酸	純 正 化 学
乳 酸	日 産 化 学
L-アスコルビン酸	東京化成工業
水 酢 酸	純 正 化 学
ゲ ル コ ン 酸*	和 光 純 薬

注: *印は、abt. 50% 試薬。他はすべて特級試薬。

* 味の素株式会社中央研究所 (川崎市鈴木町 2964)

Central Research Laboratories, Ajinomoto Co., Inc. Kawasaki, Kanagawa.

に示す。

なお1回のテストに供された試料は5対である。たとえば酒石酸であれば、 $x = -3, -2, -1, 0$ および1なる濃度の各々とクエン酸との比較で、クエン酸濃度は $x = -3$ に対しては、 $y = -1 \sim 4$ のなかの random な1つを、 $x = -2$ であれば $4 \sim 9$ の random な1つを……というようにできるかぎり実験を random 化した。他の有機酸に関しても同様である。

パネルは、当社川崎工場、中央研究所従業員によって組織されている味覚検査員——従業員を対象に味覚検査員の選定試験を行ない、味覚感度優秀なるもの約200名が味覚検査員として任命されている——によるもので1

対のくり返し数は $n = 50$ である。

第4表に示した結果から判断すると、変量 x と y (P. S.E. の値) との関係は一次式で表わされるものとして、この関係を最小二乗法⁴⁾ によって求めた(第5表)。

F_0 の値 $S_R/S_{y|x+(n-2)}$ の値は計算するに及ばぬほど非常に大きい値となる。したがって x と y との関係は回帰直線のあてはめで十分であることがわかる。したがって x と y との関係式は次のとおり。

酒石酸	$y = 5.04x + 16.77$
フマル酸	$y = 5.00x + 16.58$
リンゴ酸	$y = 5.10x + 15.39$
コハク酸	$y = 4.90x + 13.29$

第2表 クエン酸濃度 (y 軸)

y	Y(M)	Y(g/dl)	y	Y(M)	Y(g/dl)
-4	0.57×10^{-3}	0.0120	11	4.65×10^{-3}	0.0977
-3	0.66 "	0.0138	12	5.35 "	0.1124
-2	0.76 "	0.0159	13	6.15 "	0.1293
-1	0.87 "	0.0183	14	7.08 "	0.1487
0	1.00 "	0.0210	15	8.14 "	0.1710
1	1.15 "	0.0242	16	9.36 "	0.1966
2	1.32 "	0.0278	17	10.76 "	0.2265
3	1.52 "	0.0319	18	12.38 "	0.2605
4	1.75 "	0.0367	19	14.23 "	0.2995
5	2.01 "	0.0422	20	16.37 "	0.3445
6	2.31 "	0.0489	21	18.82 "	0.3961
7	2.66 "	0.0559	22	21.64 "	0.4556
8	3.06 "	0.0643	23	24.89 "	0.5239
9	3.52 "	0.0739	24	28.63 "	0.6025
10	4.05 "	0.0850	25	32.92 "	0.6928

$$Y = 1.15y \times 10^{-3} (M) \\ = 1.15y \times 0.021 (g/dl)$$

第1図 フマル酸 1/100 モル ($x = 0$) における例 ($n = 50$)

第3表 クエン酸と比較した他の有機酸濃度 (x 軸)

種別	X (M)						
	-3	-2	-1	0	1	2	$2^X \times 10^{-3} (M)$
	1/800	1/400	1/200	1/100	2/100	4/100	
	X (g/dl)						
酒石酸	0.0188	0.0375	0.0751	0.1501	0.3002		$0.1501 \times 2^X (g/dl)$
フマル酸	0.0145	0.0290	0.0580	0.1161	0.2322		$0.1161 \times "$
リンゴ酸	0.0168	0.0335	0.0671	0.1341	0.2682		$0.1341 \times "$
コハク酸	0.0148	0.0295	0.0590	0.1181	0.2362		$0.1181 \times "$
乳酸		0.0225	0.0450	0.0901	0.1802	0.3603	$0.0901 \times "$
アスコルビン酸		0.0440	0.0881	0.1761	0.3523	0.7045	$0.1761 \times "$
酢酸		0.0150	0.0300	0.0601	0.1201	0.2402	$0.0601 \times "$
グルコン酸		0.0490	0.0981	0.1962	0.3923	0.7846	$0.1962 \times "$

第4表 比較した試料および probit analysis の結果

種 類	x	xと比較した yの濃度	PSE (yの値)	種 類	x	xと比較した yの濃度	PSE (yの値)
酒石酸	-3	-1~4	1.55	乳 酸	-2	-3~2	-0.37
	-2	4~9	6.65		-1	3~7	4.93
	-1	10~14	12.11		0	8~12	10.00
	0	14~19	16.54		1	13~17	15.07
	1	19~25	21.81		2	17~23	19.84
フマル酸	-3	-1~4	1.68	アスコルビン酸	-2	-2~3	0.29
	-2	4~9	6.40		-1	3~7	4.94
	-1	9~14	11.64		0	7~12	9.54
	0	14~19	16.55		1	12~17	14.55
	1	19~24	21.62		2	18~22	19.91
リンゴ酸	-3	-2~3	0.13	酢 酸	-2	-2~3	0.23
	-2	3~7	5.21		-1	2~7	4.58
	-1	8~13	10.43		0	7~11	9.28
	0	13~17	14.93		1	12~16	14.12
	1	19~23	20.76		2	16~21	18.68
コハク酸	-3	-4~1	-1.33	グルコン酸	-2	-4~1	-1.42
	-2	1~6	3.70		-1	1~6	3.90
	-1	6~10	8.17		0	6~10	7.84
	0	11~15	13.12		1	11~15	13.10
	1	16~21	18.33		2	15~19	17.19

$$\text{乳 酸} \quad y = 5.06x + 9.89$$

$$\text{アスコルビン酸} \quad y = 4.88x + 9.85$$

$$\text{酢 酸} \quad y = 4.64x + 9.38$$

$$\text{グルコン酸} \quad y = 4.64x + 8.12$$

これらの関係を第2図に示す。

ここで例として、クエン酸0.21g/dl(1/100M)の酸味のつよさに相当する酒石酸の濃度を算出する方法を示す。

第3表に示した $Y = 1.15^x \times 0.021$ (g/dl) なる関係式に $Y = 0.21$ を代入すると、

$$y = \frac{\log 0.21 - \log 0.021}{\log 1.15} = 16.47$$

を得る。この値をさきに示した x と y との関係式 $y = 5.04x + 16.77$ に代入し

$$x = \frac{16.47 - 16.77}{5.04} = -0.06$$

となり、第2表の酒石酸の $X = 0.1501 \times 2^x$ (g/dl) に代入しその対数をとると

$$\log X = \log 0.1501 - 0.06 \log 2 = \bar{1}.1583$$

$$X = 0.1440 \text{ (g/dl)}$$

となる。すなわちクエン酸0.21%の酸味のつよさに相当する酒石酸の濃度は0.1440(g/dl)であることがわかる。

同様に、クエン酸0.42 g/dl (2/100 M), 0.21 g/dl (1/100 M), 0.105 g/dl (1/200 M), 0.0525 g/dl (1/400 M)

第5表 最小二乗法および回帰分析の結果

酸の種類	最小二乗法*1)			回 帰 分 析*2)			F ₀
	方向係数 b	載 片 a	残差平方和 S _E	回帰による平方和 S _R	回帰からの平方和 S _{y x}	S _{y x/8}	
酒石酸	5.0412	16.7740	0.2028	254.1360	0.2018	0.0673	いずれも非常に大きい値となる
フマル酸	5.0032	16.5840	0.0481	250.3191	0.0471	0.0157	
リンゴ酸	5.0987	15.3914	0.3121	259.9674	0.3121	0.1040	
コハク酸	4.8957	13.2908	0.1566	239.6778	0.1556	0.0519	
乳 酸	5.0558	9.8947	0.0830	255.6121	0.0841	0.0280	
アスコルビン酸	4.8842	9.8478	0.2620	238.5526	0.2606	0.0869	
酢 酸	4.6431	9.3769	0.0657	215.5828	0.0648	0.0216	
グルコン酸	4.6416	8.1241	0.4752	215.4431	0.4738	0.1579	

注: $S_{(xx)} = \sum x_i^2 - (\sum x)^2/n$

$S_{(xy)} = \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i / n$

$S_{(yy)} = \sum y_i^2 - (\sum y)^2/n$

とすれば

*1) $b = S_{(xy)} / S_{(xx)}$

$a = \{\bar{y} S_{(xx)} - \bar{x} S_{(xy)}\} / S_{(xx)}$

$S_E = S_{(yy)} - S_{(xy)}^2 / S_{(xx)}$

*2) 回帰分析の分散分析表

要 因	S.S.	d.f.	m.S.	F
回 帰 に よ る	$S_R = b S_{(xy)}$	1	S_R	$\frac{S_R}{S_{y x/n-2}}$
回 帰 か ら の	$S_{y x} = S_{(yy)} - b S_{(xy)}$	n-2	$S_{y x/n-2}$	
計	$S_{(yy)}$	n-1

第2図 クエン酸と他の有機酸との酸味のつよさの関係

① 酒石酸 ② フマル酸 ③ リンゴ酸 ④ コハク酸
⑤ 乳酸 ⑥ アスコルビン酸 ⑦ 酢酸 ⑧ グルコン酸

400 M) および 0.0263 g/dl (1/800 M) の酸味のつよさに相当する他の8種の有機酸濃度を算出したのが第6表である。

これら9種類なる有機酸の酸味のつよさにおける相互関係をさらにわかりやすくするために、クエン酸を100使用した場合の他の有機酸使用濃度を第7表に示す。一応今回の測定に用いた範囲の5段階についてその結果を示す。

以上が水溶液における食添有機酸9種類のP.S.E.測定結果であるが、次に蔗糖10%、食塩1%およびカフェイン0.036%の各溶媒においてP.S.E.の確認実験(第6表に示した5段階濃度につき、クエン酸と酒石酸、クエン酸とフマル酸……、クエン酸とグルコン酸との酸味のつよさを比較)を行なったところ、いずれも水溶液で示した値との差はみられなかった。したがって上記3者の溶媒においてもxとyとの関係式が成り立つことがわかる。

次にこれら9種類の有機酸を併用した場合に酸味のつよさがどう変わるかについての検討を行なった。まず9種類の有機酸のP.S.E.濃度溶液において2種類ずつを1:1の割合で混合(組合わせは全部で $C_2=36$ 通り)し、それら各々とクエン酸単体のP.S.E.濃度溶液との酸味のつよさを比較した。その結果を第8表に示す。

一般に酸味のある物質同志を混ぜるとますます酸味が増大するといわれているが、第8表の結果から判断すると9種類の有機酸同志の間ではかような効果があるとはいえない。また2者併用した場合にも前述のP.S.E.関係は成り立つようである。おそらく3者以上の併用でも同様なことがいえると思われる。

なお最後に味覚検査結果から得られたP.S.E.濃度(第6表の5段階濃度の1つ)における水素イオン濃度およ

第6表 有機酸9種類のP.S.E.濃度(%) (()内はモル濃度)

クエン酸	0.0263 (0.125×10^{-2})	0.0525 (0.250×10^{-2})	0.1050 (0.500×10^{-2})	0.2100 (1×10^{-2})	0.4200 (2×10^{-2})
酒石酸	0.0186 (0.124×10^{-2})	0.0368 (0.245×10^{-2})	0.0728 (0.485×10^{-2})	0.1440 (0.960×10^{-2})	0.2849 (1.897×10^{-2})
フマル酸	0.0146 (0.125×10^{-2})	0.0289 (0.249×10^{-2})	0.0575 (0.496×10^{-2})	0.1144 (0.985×10^{-2})	0.2273 (1.957×10^{-2})
リンゴ酸	0.0206 (0.153×10^{-2})	0.0403 (0.301×10^{-2})	0.0792 (0.590×10^{-2})	0.1554 (1.159×10^{-2})	0.3049 (2.273×10^{-2})
コハク酸	0.0226 (0.191×10^{-2})	0.0455 (0.385×10^{-2})	0.0919 (0.778×10^{-2})	0.1853 (1.570×10^{-2})	0.3740 (3.167×10^{-2})
乳酸	0.0289 (0.321×10^{-2})	0.0570 (0.633×10^{-2})	0.1125 (1.249×10^{-2})	0.2220 (2.465×10^{-2})	0.4382 (4.865×10^{-2})
アスコルビン酸	0.0546 (0.310×10^{-2})	0.1103 (0.627×10^{-2})	0.2231 (1.267×10^{-2})	0.4509 (2.561×10^{-2})	0.9114 (5.177×10^{-2})
酢酸	0.0188 (0.313×10^{-2})	0.0394 (0.656×10^{-2})	0.0827 (1.374×10^{-2})	0.1734 (2.885×10^{-2})	0.3635 (6.047×10^{-2})
グルコン酸*	0.0740 (0.377×10^{-2})	0.1552 (0.791×10^{-2})	0.3255 (1.660×10^{-2})	0.6827 (3.479×10^{-2})	1.4320 (7.297×10^{-2})

注: * グルコン酸は第1表に示したように abt. 50% のものを使用した、100% 換算して2倍量使用しているのてこの値は純度100%とみなしての算出である。

第7表 クエン酸100とした場合の使用基準量

クエン酸	100	100	100	100	100	範 囲	文 献 値 ^{*)}	文 献 値 ^{*)}
酒石酸	70.86	70.10	69.33	68.57	67.83	68~71	78~80	77~83
フマル酸	55.62	55.05	54.76	54.48	54.12	54~56	—	56~67
リンゴ酸	78.48	76.76	75.43	74.00	72.60	73~78	—	77~83
コハク酸	86.10	86.67	87.52	88.24	89.05	86~89	—	—
乳酸	110.10	108.57	107.14	105.71	104.33	104~110	80~88	83~90
アスコルビン酸	208.10	210.10	212.48	214.71	217.00	208~217	—	200~250
酢酸	71.62	75.05	78.76	82.57	86.55	72~87	78~80	100
グルコン酸	281.90	295.62	310.00	325.10	340.95	282~341	—	200
味のつよさの程度を クエン酸の g/dl で 示す	(0.0263)	(0.0525)	(0.1050)	(0.2100)	(0.4200)			

注：* クエン酸 0.005, 0.0100, 0.0200, 0.0400 % の酸のつよさに相当する酢酸, 酒石酸, 乳酸の濃度を出しているが, この値を左表と同様に計算しなおした値

第8表 有機酸を2種併用したものの酸味のつよさ（クエン酸との比較結果）

	クエン酸 クエン酸 混合	酒石酸 クエン酸 混合	フマル酸 クエン酸 混合	リンゴ酸 クエン酸 混合	コハク酸 クエン酸 混合	乳酸 クエン酸 混合	アスコルビン酸 クエン酸 混合	酢酸 クエン酸 混合	グルコン酸 クエン酸 混合	濃 度 (%)	
クエン酸		14 6	13 7	9 11	12 8	12 8	14 6	11 9	10 10	0.1050	各溶液を
酒石酸	11 9		12 8	10 10	8 12	13 7	13 7	10 10	10 10	0.0728	1:1 の割
フマル酸	8 12	10 10		9 11	10 10	10 10	10 10	13 7	9 11	0.0525	合て混合
リンゴ酸	11 9	7 13	12 8		8 12	12 8	10 10	12 8	11 9	0.0792	したもの
コハク酸	10 10	12 8	14 6	12 8		8 12	11 9	9 11	10 10	0.0919	とクエン
乳酸	12 8	10 10	13 7	10 10	8 12		13 7	15 5	13 7	0.1125	酸0.1050%
アスコルビン酸	10 10	10 10	14 6	12 8	13 7	10 10		10 10	10 10	0.2231	溶液とを
酢酸	13 7	10 10	11 9	8 12	9 11	9 11	11 9		8 12	0.0827	比較した時
グルコン酸	9 11	10 10	8 12	11 9	10 10	8 12	8 12	9 11		0.3255	の結果
濃 度 (%)	0.0525	0.0368	0.0289	0.0403	0.0455	0.0570	0.1103	0.0394	0.1550		
	各溶液を 1:1 の割合で混合したものとクエン酸 0.0525% 溶液とを比較した時の結果										

いずれも有意差なし (n=20)

第9表 P.S.E. 濃度における $[H^+]$ および pH 値

有機酸の種類	解離定数 ^{*1} (第1解離)	P.S.E. (M 濃度)	$[H^+]$ ^{*2}	pH	
				計 算 値	測 定 値 ^{*3}
クエン酸	8.4×10^{-4}	0.5×10^{-2}	1.672×10^{-3}	2.78	2.80
酒石酸	1.04×10^{-3}	0.485×10^{-2}	1.785×10^{-3}	2.75	2.80
フマル酸	9.50×10^{-4}	0.496×10^{-2}	1.747×10^{-3}	2.76	2.79
リンゴ酸	3.76×10^{-4}	0.590×10^{-2}	1.313×10^{-3}	2.88	2.91
コハク酸	8.71×10^{-5}	0.778×10^{-2}	0.7808×10^{-3}	3.11	3.20
乳酸	1.26×10^{-4}	1.249×10^{-2}	1.193×10^{-3}	2.92	2.87
アスコルビン酸	7.94×10^{-5}	1.267×10^{-2}	0.964×10^{-3}	3.02	3.11
酢酸	1.75×10^{-5}	1.374×10^{-2}	0.4822×10^{-3}	3.32	3.35
グルコン酸	—	1.660×10^{-2}	—	—	2.82

注：*1 化学便覧より (25°C における値)

*2 すべての弱酸なので第1次解離とみなして計算

*3 東亜電波工業 HM-5 により測定

び pH 値を第9表に示す。pH 値をみると、酸味のつよさが等しい濃度であるにもかかわらず pH はそれぞれ異なった値を示している。このことは pH のみでは酸味のつよさはきめられないことを意味している。

またコハク酸、グルコン酸を除いた7種類の有機酸について P.S.E. におけるモル濃度の低い順位は酒石酸、フマル酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、アスコルビン酸、酢酸の順でこの順位は解離恒数の高い順位と一致する。したがってモル濃度からみた酸味のつよさというのは、解離恒数と相関が非常に高いものであることがわかる。

考 察

(1) われわれは一般食品に使用される濃度範囲において食添有機酸9種類間の酸味のつよさの関係式を求め、それらが一次式で表わされることがわかった。

(2) 上式より、酸味のつよさを同程度に感じる濃度を算出すると、もっとも使用量が少なくてすむのはフマル酸(クエン酸使用量を100とした場合のフマル酸使用量54~56範囲内)で次いで酒石酸(68~71)、リンゴ酸、酢酸、コハク酸(70~90)の順で次いでクエン酸、乳酸(104~110)、これより一段と多くなってアスコルビン酸(208~217)、さらに多くなってグルコン酸(282~341)の順であった。

(3) 蔗糖、食塩、カフェインなどを溶媒とした場合においても、前述の関係式が成り立つことがわかった。

(4) ここで用いた有機酸の2種あるいは3種以上を併用する場合にも、この関係式があてはまることが推測できる。

(5) pH の値のみによって酸味のつよさをきめることはできない。

(6) P.S.E. におけるモル濃度の低いものは、その解離恒数は大きく、したがって pH も低い。しかしコハク酸とグルコン酸は例外である。

終りに本研究に御助力頂きました山田ふじ、鈴木一江両氏および実験に御協力くださいました当社味覚検査員諸氏に深謝致します。

文 献

- 1) 前田・中尾: 家政学雑誌, 14, (3), 1 (1963).
- 2) 和仁・相馬: 品質管理, 12, (10), 122 (1961).
- 3) 日科技研官能検査委員会: 工業における官能検査ハンドブック, (日科技連), p. 345~354 (1962).
- 4) 品質管理便覧編集委員会: 品質管理便覧, (日本規格協会), p. 213~221 (1962).
- 5) PANGBORN, R.M.: *J. Food Sci.*, 28, (6), 726 (1963).
- 6) 小曾戸和夫: 缶詰技術, 8, (6), 292 (1967).
(1968年9月9日受理)