

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測定に関する研究を行った。ポリ塩化ビニル(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、可塑剤の量や種類がセンサの特性に大きく影響していることが分かった。膜材としては、カルボキシル化ポリ塩化ビニル(PVC-COOH)膜が、測定開始直後から、他のPVC膜に比べて、安定な特性が得られた。これらの膜を用いた味噌の測定では、熟成日数、酸度との相関の高いデータが得られた。センサの安定性がさらに向上すれば、簡易型の熟成度センサとして利用できるものとする。

1. はじめに

ポリ塩化ビニル(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。昨年度はセンサの安定性や味噌の識別、熟成度に関する測定を行い、以下のことが分かった。

(1) ポリ塩化ビニル(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。

(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、アミノ酸量に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。

今年度は、味認識装置を用いて、昨年度と同様にセンサの安定性や味噌の測定に関する研究を行った。センサの安定性に関しては、膜材料の種類や量を変化させて実験を行った。味噌の測定では、センサの応答と熟成日数や酸度との相関について調べた。それらの結果について述べる。

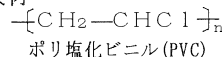
2. 安定性、応答性に関する実験

2.1 試薬

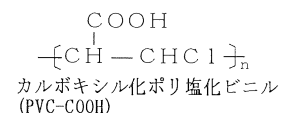
ポリ塩化ビニル(PVC)脂質膜センサは、正あるいは負イオンに反応する2種類に分類される。今回、正イオンに反応する材料として、オレイン酸(OA)を含むポリ塩化ビニル膜とカルボキシル化ポリ塩化ビニル(PVC-COOH)膜を使用

した。負イオンに反応する材料として、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド(TOMA)を使用した。可塑剤は、下記の4種類を使用した。(Fig.1 参照)

膜材

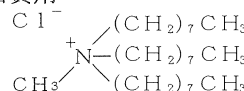


ポリ塩化ビニル(PVC)

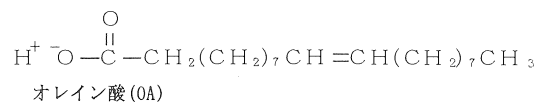


カルボキシル化ポリ塩化ビニル(PVC-COOH)

脂質剤

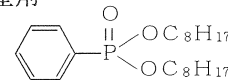


トリオクチルメチルアンモニウムクロライド(TOMA)

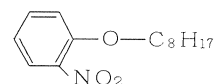


オレイン酸(OA)

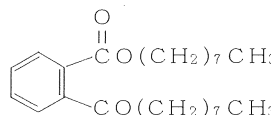
可塑剤



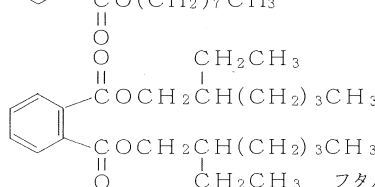
ジオクチルフェニルフォスフォネート(DOPP)



2-ニトロフェニルオクチルエーテル(NPOE)



フタル酸-n-オクチル(DnOP)



フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DOP)

Fig.1 試薬の構造

2.2 実験方法

2.2.1 脂質膜の作成

実験で使用した脂質膜は、以下の手順で作成した。

- (1) ビーカーに20mlのテトラヒドロフラン(THF)を取る。その中にポリ塩化ビニル(PVC)あるいはカルボキシル化ポリ塩化ビニル(PVC-COOH)の粉末800mgを入れる。超音波洗浄機を使用して完全に溶解させる。
- (2) その溶液の中に、各脂質剤や可塑剤を入れる。PVC-COOHの場合は可塑剤のみを入れる。
- (3) 溶液を直径90cmのシャーレに流し込み、水平なところで乾燥させて、膜を作成する。膜厚は約0.2mmである。

2.2.2 測定方法

参照電極は、プローブ本体、Ag/AgCl電極、内部液(飽和AgCl, 3.3MKCl, 電気化学計器)、電極端子、飽和KCl寒天(Agar powder, 和光)で構成されているものを使用した。

センサプローブは、プローブ本体、Ag/AgCl電極、内部液(飽和AgCl, 3.3MKCl)、電極端子から構成され、先端に作成した膜を貼り付けている。膜はテトラヒドロフラン(THF)にPVCを約1%加えたもので接着した。

実際の測定は、アンリツ製SA401Ji味認識装置を使用した。この味認識装置は、各測定溶液をロボットアームの先に付けたセンサで測定することができる。測定プログラムに従って、自動測定ができ、再現性のよいデータを得ることができる。(平成8年度 大分県産業科学技術センター 研究報告p32参照)

安定性、応答性の評価は基準液に0.1mM NaCl、測定液に1mM NaCl、10mM NaCl、100mM NaClを使用した。

2.3 PVC脂質(TOMA)混入膜

膜材にポリ塩化ビニル(PVC)、脂質剤としてトリオクチルメチルアンモニウムクロライド(TOMA)、可塑剤としてジオクチルフェニルフォスフォネート(DOPP)を使用した膜の特性を測定した。

Fig.2はその結果を示している。PVC 800mgに対して、可塑剤DOPPの量を、1000mg、500mg、250mgとした膜を準備した。測定は、最初に、0.1mM NaCl溶液を基準溶液として、その電位(V_1)測定を行い、次に、100mM NaCl溶液を測定溶液として、その電位(V_2)測定をする。その相対電位($V_2 - V_1$)を各測定値とした。縦軸はその相対電位を、横軸は経過日数を示している。

可塑剤の量が1000mg、500mgの時は、約80日間の測定において、相対電位の変化は少ない。可塑剤の量が250mgになると経過日数とともに相対電位が低下した。これは、可塑剤の量が少なくなると、PVCの結合力が増加して、膜の中に入り込む水溶液中のイオン物質の量が減少するためと考えられる。また、可塑剤の減少により、脂質剤TOMA

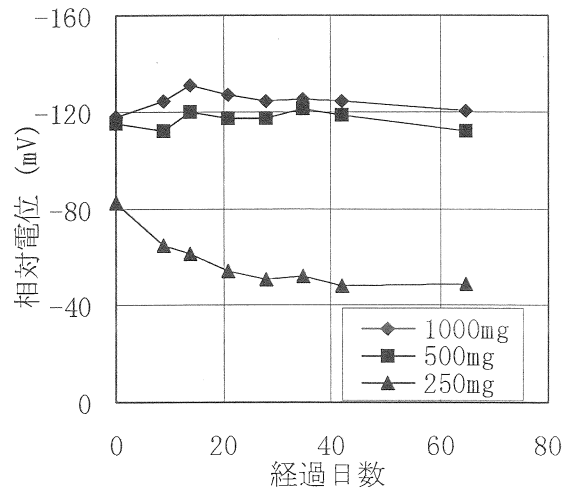


Fig.2 TOMA膜の安定性

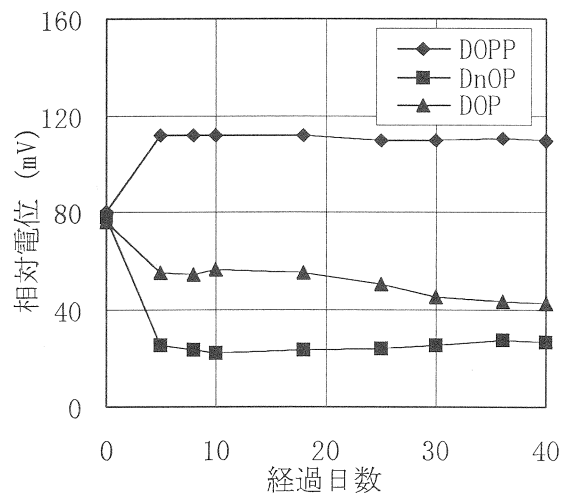


Fig.3 OA膜の安定性

が膜中から離脱していることも考えられる。

2.4 PVC脂質(OA)混入膜

膜材にポリ塩化ビニル(PVC)、脂質剤としてオレイン酸(OA)、可塑剤としてDOPP、DnOP、DOPを使用した膜の特性を測定した。

Fig.3はその結果を示している。PVCと可塑剤の配合比は、1:2(重量比)とした。縦軸の相対電位はFig.2と同様に、0.1mM NaClに対する100mM NaClの測定電位を示している。DnOP、DOPでは、経過日数とともに、応答値が低下している。これは、可塑剤の種類によって、PVC、OAとの相溶性が異なるためと考える。つまり、DnOP、DOPでは、DOPPと比較して、PVC膜内のOAの量が減少している。しかし、8日以降になると、応答値の低下はDnOP、DOPとも少なくなっている。これは、一定時間後では、OAが膜から離脱しなくなり、膜の組成が安定したためと考えられる。今回の実験では、OAの可塑剤としてはDOPPが適していた。

2.5 PVC-COOH 膜

カルボキシル化ポリ塩化ビニル(PVC-COOH)は、官能基COOHが電離することで、OA膜と同じように正イオンに応答を示す。ポリ塩化ビニル膜(PVC)を使用した場合は、脂質剤(TOMA, OA)や可塑剤との3者の相溶性を考慮しなければならない。しかし、PVC-COOHの場合は脂質剤が不要となるので、可塑剤との相溶性によってのみ、センサの特性が決まる。また、PVC-COOH膜はPVC膜より膜抵抗が小さいため、ノイズ等の影響を受けにくい。

Fig. 4はその測定結果を示している。PVC-COOHと可塑剤の配合比は1:2とした。可塑剤として、DOPPとNPOEを使用した。測定方法は2.3,4と同様に、基準液は0.1mM NaCl, 測定液は100mM NaClを使用した。

測定開始直後は、電位変動があるが、PVCを膜材として使用した場合よりも、応答が大きく、経過日数による電位変化も小さく安定している。可塑剤DOPPでは、測定開始直後の電位変化が小さく、相対電位値は150mVと理論値に近い値が得られた。

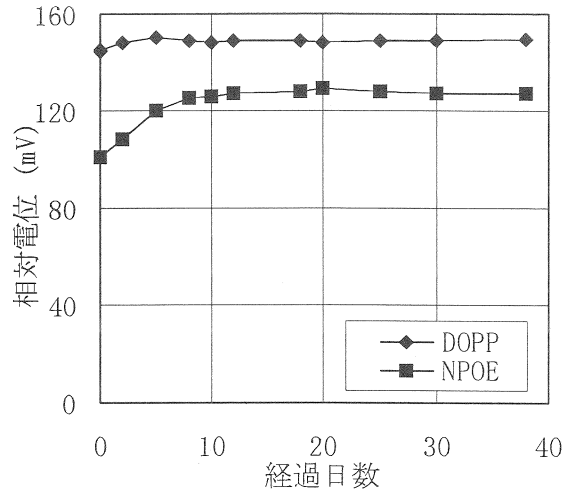


Fig. 4 PVC-COOH膜の安定性

3. 味噌の測定

3.1 測定方法

6種類のセンサを準備して、味噌の熟成日数による変化を測定した。各センサの配合はTable 1に示している。各測定溶液のpH, 酸度I, 酸度IIの測定をして、センサの応答値との関係を調べた。各酸度は、みそ10gに水を加え分させた後、1/10N苛性ソーダでpH 7.0まで滴定し、その滴定mlをもって酸度I, 次に引き続いてpH 8.3まで滴定し、それを酸度IIとした。

測定溶液として、麴歩合10, 塩分濃度12%, と麴歩合20, 塩分の濃度12%の麦味噌を室温で熟成し、各熟成日数で味噌を冷凍保存したものを使用した。基準溶液として、麴歩合10, 塩分濃度11%の熟成日数278日の米味噌を使用した。各溶液は塩分濃度を1%にした。測定方法としては、最初に、基準溶液の電位 (V_1) 測定を行い、次に、測定溶液の電位 (V_2) 測定し、その相対電位 ($V_2 - V_1$) を各測定値とした。

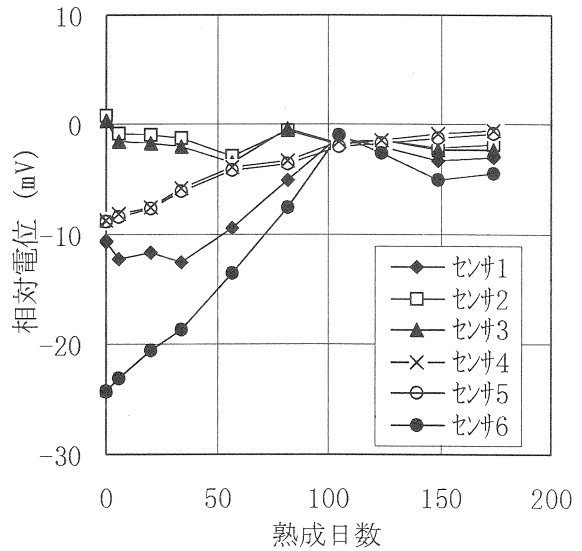


Fig. 5 味噌の相対電位変化

Table 1

	膜材	脂質剤	可塑剤
センサ1	PVC 800mg	OA 360mg	DOP 1600mg
センサ2	PVC-COOH 800mg	なし	DOP 1600mg
センサ3	PVC-COOH 800mg	なし	DnOP 1600mg
センサ4	PVC 800mg	オレイルアミン 50mg	DOPP 1600mg
センサ5	PVC-COOH 800mg	オレイルアミン 50mg	DOPP 1600mg
センサ6	PVC 800mg	OA 360mg	DnOP 1600mg

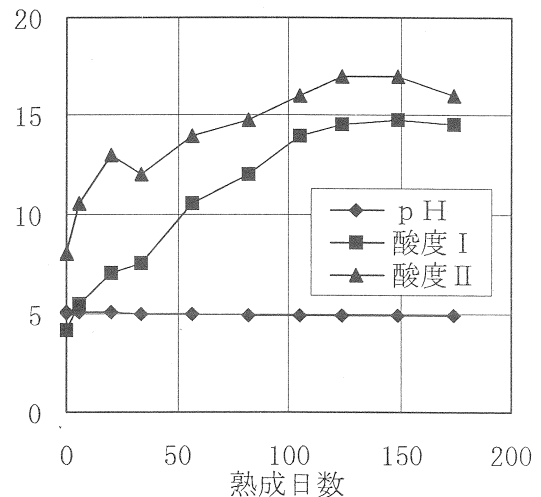


Fig. 6 味噌の成分変化

3.2 測定結果

Fig. 5は相対電位の測定結果, Fig. 6は熟成日数による成分変化を示している. センサの応答と成分変化の相関を見ると, センサ1, 4, 5, 6は酸度I, IIとの相関が高く, センサ2, 3は相関があまり高くない. 特にセンサ6の酸度に対する相関が高い. センサ6はNaCl(塩分)の測定では, 応答が小さかった(Fig. 3参照). 従って, 味噌などの塩分を含む溶液での成分の変化を測定するには, NaCl(塩分)に応答の小さいセンサの方が, NaCl(塩分)の影響が小さく, 適していると考えられる. 今回の熟成度の測定から, 味噌の簡易型の酸度測定として, このセンサがある程度使用できることが分かった.

4. まとめ

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) 可塑剤の量や種類がセンサの特性に大きく影響していた. 可塑剤の量が減少すると, センサの応答も小さくなる傾向があった. これは, 可塑剤が減少することで, PVC膜中の脂質量が減少するためと考える. PVC-TOMA膜, PVC-OA膜の可塑剤としてはDOPPが最適であった. カルボキシル化ポリ塩化ビニル膜では, 測定開始直後から, 他のPVC膜に比べて, 安定な特性が得られた.

(2) 味噌の測定では, 熟成日数, 酸度との相関の高いデータが得られた. センサの安定性がさらに向上すれば, 簡易型の熟成度センサとして利用できる.