

## 脂質高分子膜の電荷密度の調整による甘味物質の選択性向上

池崎, 秀和  
九州大学大学院システム情報科学府電子デバイス工学専攻 : 博士後期課程

谷口, 晃  
アンリツ株式会社研究所

都甲, 潔  
九州大学大学院システム情報科学府電子デバイス工学専攻

<https://doi.org/10.15017/1498363>

---

出版情報 : 九州大学大学院システム情報科学紀要. 3 (2), pp.239-243, 1998-06-22. 九州大学大学院システム情報科学研究所  
バージョン :  
権利関係 :

## 脂質高分子膜の電荷密度の調整による甘味物質の選択性向上

池崎 秀和\*・谷口 晃\*\*・都甲 潔\*\*\*

### An Improvement of Selectivity to Sweet Taste Substances by Changing the Charge Density of Lipid/polymer Membranes

Hidekazu IKEZAKI\*, Akira TANIGUCHI\*\*, Kiyoshi TOKO\*\*\*

(Received June 22, 1998)

**Abstract:** We have developed a multichannel taste sensor with lipid membranes which can detect and quantify taste substances in aqueous solution. The purpose of the present study is to improve selectivity to sweet taste substances by changing the charge density of lipid/polymer membranes. We found that the selectivity to sweet taste substances increases as the density of charged lipid is low and the membrane is neutralized.

**Keywords:** Taste sensor, Lipid/polymer membrane, Multichannel, Charge density

#### 1. はじめに

食品メーカーにおける味の評価は、現在でもパネラーと呼ばれる人間が実際に味わって行う官能検査に大きく依存している。しかし、パネラーの個人差や体調等による官能データの客観性・再現性に問題があり、さらに官能検査は大変神経を使い、疲労度が大きいという問題がある。このような現状から、食品の新製品開発や製造ラインでの品質管理において、人の感じる味を検出してパネラーをサポートする味センサの開発が望まれていた。

現在一般には、酸味はpHメーター、塩味は電気伝導度計、甘味は屈折率計等が使われている。しかし、これらは味を測定しているとは言えない。酸味は一般に水素イオン濃度に比例する量とされているが、人は同じpHの溶液でも酸の種類により味の違いを感じる。さらに電気伝導度には苦味を生じる塩化マグネシウム、屈折率には塩味を生じる塩化ナトリウムも大きく寄与し、味を総合的に論じることはできない。

そこで、細胞の生体膜の構成成分である脂質を利用した人工の味センサの開発が行われた<sup>1-3)</sup>。味センサは、生体を模倣した性質の異なる複数の脂質高分子膜から得られた信号をパターン認識することで味を識別しようというものである。その概要をFig.1に示す。味検出に重要な働きをする脂質を高分子化合物で固定化して脂質高分子膜センサを作り、呈味物質と脂質高分子膜と間の静電相互作用や、呈味物質の物理化学的吸着による脂質高分子膜の膜電位変化を情報として取り出す。その際、応答

特性の異なる脂質高分子膜センサから得られる複数の信号をパターン認識して味の識別を行う。測定方法の改良により<sup>4)</sup>、応答再現性も向上した結果、これまでビール、日本酒、コーヒー、牛乳、味噌、醤油等へ適用され、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った<sup>5-10)</sup>。また、情報量を増加する測定方法の改良により、官能とのマッチングも取れるようになってきている<sup>11-15)</sup>。

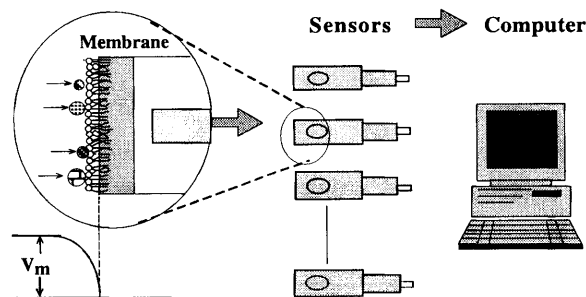


Fig.1 Taste-recognition system

本論文では、脂質高分子膜の電荷密度を調整することで、非電解質である甘味物質に対する選択性の向上を目指した。従来の脂質高分子膜の電位測定では、非電解質の甘味物質への感度は、電解質の味物質の感度に比較して、1/5~1/10と低く、両者が混合されたサンプル中では、甘味の信号を特徴抽出することが難しかった。他方、脂質高分子膜のインピーダンス測定では、脂質高分子膜を用いた非電解質の検知の可能性が示唆されたものの、応答再現性の点で課題が残っている<sup>16,17)</sup>。本研究では、膜電位計測を用いて、膜中の脂質の量と各基本味物質の感度の関係を調査し、甘味物質に対する選択性向上の可

平成10年6月22日受付

\* 電子デバイス工学専攻博士後期課程

\*\* アンリツ株式会社研究所

\*\*\* 電子デバイス工学専攻

能性を探った。

## 2. 実験方法

脂質高分子膜は脂質とその支持材としてのポリ塩化ビニル80mgをテトラヒドロフラン10mlに溶かし、シャーレ上で乾燥させた。その結果、厚み10 $\mu$ mの無色透明のフィルム上のものが得られた。脂質高分子膜の略称、使用した脂質及び混入量をTable-1に示す。従来我々が使用している脂質高分子膜では、可塑剤としてジオクチルフェニルフォスフォネートを用いているが、この可塑剤中には電荷を持つ不純物があり、この不純物により膜の特性が影響を受けることが分かっている<sup>18-20)</sup>。そこで今回は、この影響を除くため敢えて可塑剤を使用しないで膜を作成した。また、膜のインピーダンスを下げて膜の安定性を図る目的で、従来我々が使用している脂質高分子膜の約1/10~1/20の厚みにした。この膜の強度を保つ目的で、膜のプロープ内部側に膜の補強剤として多孔質フィルタを装着した (Fig.2)。

Table-1 Used lipids

Symbol	Lipid	Conc.
T	Trioctyl methyl ammonium chloride	5 mg
C	Diocetyl phosphate	5 mg
B	T:C=1:2	5 mg

測定はアンリツ製のSA402味認識装置を用いた。本装置は検出部、オートサンプラー部及びデータ処理部により構成されている。検出部では、それぞれ脂質高分子膜を貼ったセンサプロープと参照電極とのセンサ部により脂質高分子膜の膜電位を検出する。オートサンプラー部では、パソコンからの制御により自動測定を行い、測定精度を高めている。データ処理部では、検出部からの信号をA/D変換してパソコンに取り込む。

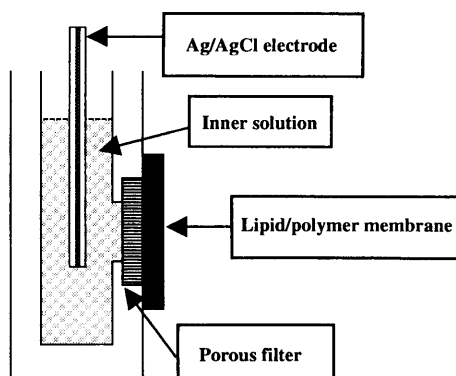


Fig.2 Sensor probe

センサプロープの構造をFig.2に示す。センサプロープはプロープ本体、脂質高分子膜、多孔質フィルタ (脂質高分子膜の支持用)、Ag/AgCl電極、内部液 (3.3M KCl飽和AgCl) から構成されている。参照電極は、一般のpHメータに使用されているものと同様の機構であり、プロープ本体、Ag/AgCl電極、内部液 (3.3M KCl飽和AgCl)、3.3M KCl寒天から構成される。

## 3. 実験結果と考察

Table-1に示す脂質を用いて、膜中の脂質含有量をパラメータとして各基本味に対する感度比較を行う。人の感じる領域は味物質毎で異なり、その領域でセンサの応答を調べた。応答感度をこの領域の中間の濃度における“感度 (mV/decade)”で評価した。感度は最小二乗法でグラフの傾きより求めた。用いた基本味物質と感度を評価した濃度をTable-2に示す。サッカロース以外は全て電解質の味物質である。なお、渋味は厳密にはいわゆる基本味ではなく広義の味に属するものであるが、食品の味の重要な要素なので、渋味物質に対する測定も行った。膜中の脂質の含有量は、Table-1に示す量に対して1倍、1/10倍、1/100倍、1/1000倍の4段階に変化させた。

Table-2 Used taste substances

Taste	Substance	Concentration (mM)
Sweet	Sucrose	300
Salty	NaCl	100
Sour	Tartaric acid	3
Umami	MSG	30
Bitter	Quinine	0.1
Astringent	Tannic acid	1

膜中の脂質の含有量に対する各味物質の感度の変化をFig.3に示す。サッカロース以外の電解質への感度は、脂質の濃度を下げると急激に下がる傾向が見られるが、サッカロースの感度の減少は緩慢である。そこで、各基本味毎の感度を規格化して、サッカロースの感度とその他の電解質の味物質の感度の比較を行う。規格化は、各基本味毎の感度の絶対値の (6つの味質にわたる) 和を1とした。その結果をFig.4に示す。サッカロースに対する規格化した感度が1に近づくほど、サッカロースに対する特異性が大きいことを意味している。

脂質の含有倍率が1の場合は、サッカロースの感度は他の味物質に比べ低いが、含有倍率が0.1以下からこの関係は逆転する。特にT膜中の脂質含有倍率が0.1の場合、サッカロースに対する特異性が大きいことが分かる。

3種類の膜で共通に言えることは、脂質の電荷の種類に関わらず膜中の脂質含有量が0.01以下だと、類似のパターンを示すことである (相関係数0.98以上)。つまり、

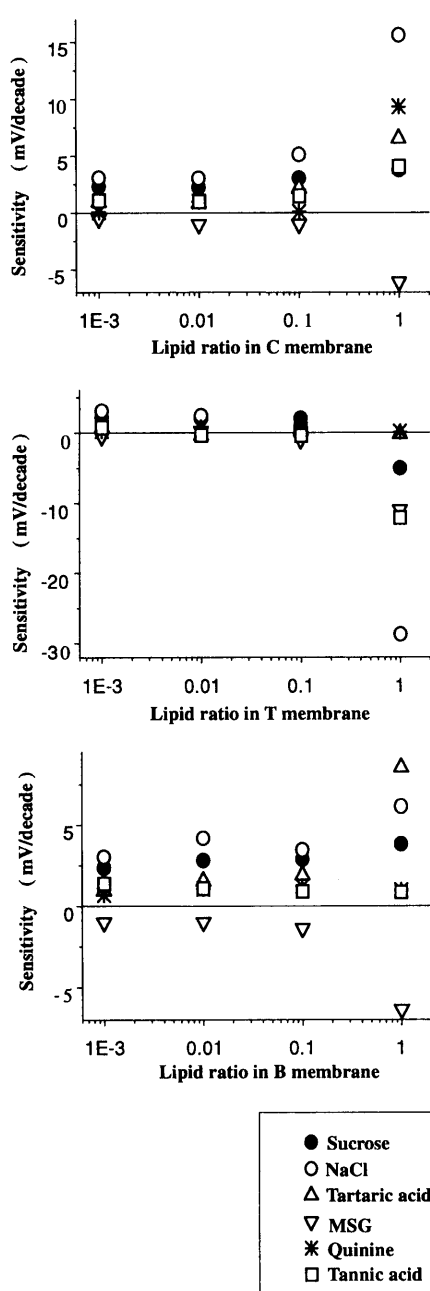


Fig.3 Sensitivity changes with the ratio of lipid contained in each membrane

MSG以外の味物質にはプラスに応答し、MSGでマイナスに反応している。この事実、用いた膜にマイナスの電荷を帯びた不純物が含まれていることを示唆する。ポリ塩化ビニルの製造工程においてカルボキシル基が微量残留するとされており<sup>21)</sup>、この影響と考えられる。

今回の条件下では、膜中の電荷密度がある程度低くなると、塩とサッカロースへの特異性が高くなる傾向が見いだされた。また、塩感度は一般にプラス電荷とマイナス電荷により打ち消しあうことから、プラス電荷の脂質の量を調整することで、サッカロースに対する特異性を

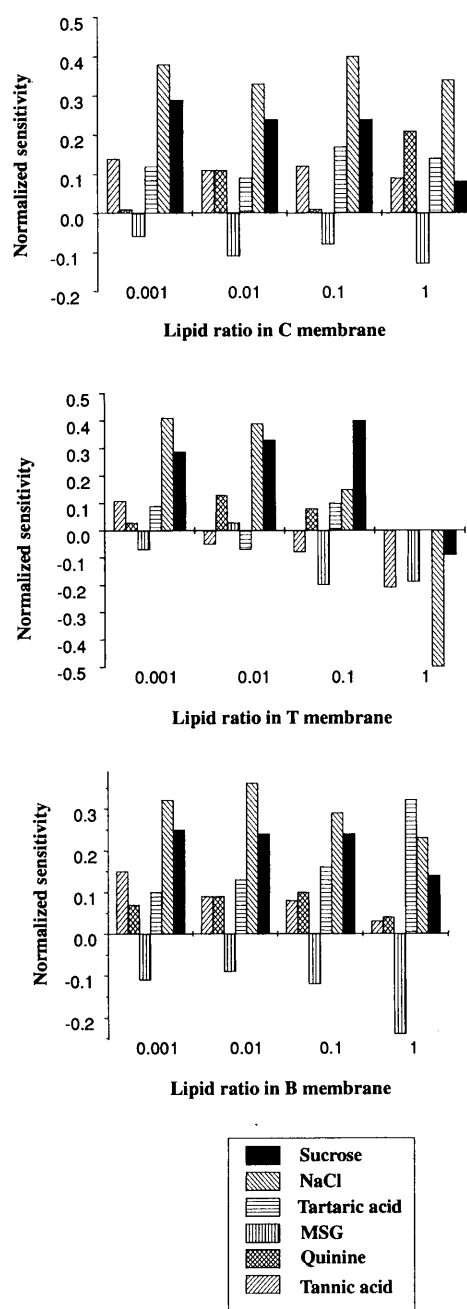


Fig.4 Lipid ratio and the normalized sensitivity

上げることが期待できる。T膜中の脂質含有量0.1の場合がこれにあたる。実際T膜では脂質含有倍率1では、プラスの荷電をもつ脂質膜としての応答を示しており、これは脂質Tがプラスに荷電していることから妥当な結果である。他方前述のように脂質含有倍率を下げると、マイナス荷電をもつ膜としての応答を示している。膜の電荷密度のプラスからマイナスへの変化が、脂質含有倍率0.1付近で生じているものと考えられる。つまり脂質含有倍率0.1付近で膜電荷密度がほぼゼロとなっているものと推定される。以上まとめると、サッカロースの応答特異性を上げるためには、ある程度脂質の含有量を下げてお

き、プラス電荷とマイナス電荷を中和させるとよいものと結論される。

T膜中の脂質含有倍率が0.1の膜を用いて、代表的な甘味物質3種に関して濃度に対するセンサ応答をFig.5に示す。人の感じる領域は数10 mM以上であり<sup>22)</sup>、Fig.5よりセンサの応答領域は人とよく一致していることが分かる。

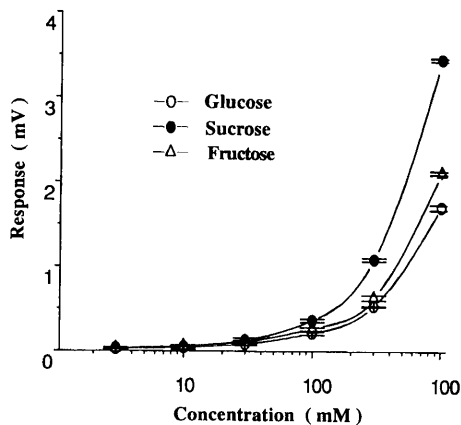


Fig.5 Responses to sweet substances

加えて3種類の甘味物質に対して官能評価を行った結果、センサ出力は人の味覚とよく一致していることが分かった。グルコースとフラクトース各々に対して、300mMのサッカロースと同等の甘さを感じる濃度を官能検査をして求めた。同様にしてセンサでは、グルコースとフラクトース各々に対して、300mMのサッカロースと同じ出力が得られる濃度をFig.5より求めた。その結果をTable-3に示す。官能検査は10人で行い、平均値を採用した。10人のばらつき(標準偏差)をTable-3中の土で示した。この結果から高い相関(相関係数0.90)があり、センサ出力は官能検査とよく一致していることが分かった。

Table-3 Concentrations of glucose and fructose equivalent to 300 mM sucrose

	Sucrose	Glucose	Fructose
Sensor	300	580 ± 20	450 ± 20
Human	300	620 ± 40	380 ± 30

従来の可塑剤入りの脂質高分子膜に比べると、今回開発した電荷密度の小さい膜では、全般に約1/10の感度であるが、繰り返し測定誤差の標準偏差は0.02mV程度である。また、ジュースや日本酒に含まれるサッカロース濃度は約300mM前後であり、この膜は300mM前後で1mVの応答がある。従って約2%程度の誤差率であり、十分な情報が得られているといえる。

#### 4. む す び

Table-1に示す脂質を用いて、膜中の脂質含有量をパラメータとして各基本味に対する感度比較を行った結果、膜中の電荷密度をある程度下げ、かつプラス電荷とマイナス電荷を中和させるとサッカロースに対する応答特異性が上がることが分かった。今後、さらに最適な脂質の濃度を調査する予定である。

従来の可塑剤入りの脂質高分子膜に比べると、本研究で用いた電荷密度の小さい膜は、全般に約1/10の感度であるが、繰り返し測定誤差の標準偏差は0.02mV程度であり、サッカロースの出力が数mVに対して約2%の誤差率であり、十分に大きな応答とみなせる。

3種類の甘味物質に対して、センサ感度は人の感度とよく一致しており、甘味センサとしての可能性が高いことが分かった。

また電解質の味物質への脂質高分子膜応答とサッカロースへの応答のメカニズムは異なると思われる、脂質高分子膜のサッカロースへの応答メカニズムの解明が今後の課題である。

#### 参 考 文 献

- 1) K. Toko: "Taste sensor with global selectivity", *Materials Sci. Eng.*, **C4**, 69-82 (1996)
- 2) K. Hayashi, M. Yamanaka, K. Toko, K. Yamafuji: "Multichannel taste sensor using lipid membranes", *Sens. Actuators*, **B2**, 205-215 (1990)
- 3) 都甲編: "味覚センサ", 朝倉書店 (1993)
- 4) 池崎・林・山中・立川・都甲・山藤: "人工脂質高分子膜を用いたマルチチャネル味覚センサ", 信学論, **J74-C-II**, 434-442 (1991)
- 5) Y. Arikawa, K. Toko, H. Ikezaki, Y. Shinha, T. Ito, I. Oguri, S. Baba: "Analysis of sake mash using multielectrode taste sensor", *Sens. Materials*, **7**, 261-270 (1995)
- 6) 池崎・駒井・内藤・東久保・佐藤・前田: "SA401 味認識装置", アンリツテクニカル, **71**, 159-166 (1996)
- 7) T. Imamura, K. Toko, S. Yanagisawa, T. Kume: "Monitoring of fermentation process of miso (soybean paste) using multichannel taste sensor", *Sens. Actuators*, **B37**, 179-185 (1996)
- 8) 飯山・池田・都甲・八尋: "マルチチャ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**, 615-622 (1997)
- 9) K. Toko, T. Iyota, Y. Mizota, T. Matsuno, T. Yoshioka, T. Doi, S. Iiyama, T. Kato, K. Yamafuji, R. Watanabe: "Heat effect on the taste of milk studied using a taste sensor", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 6287-6291 (1995)
- 10) 江崎・幸・都甲・津田・中谷: "味覚センサによるビールの味質と成分の分析", 電気論E, **117**, 449-455 (1997)
- 11) 池崎・谷口・都甲: "マルチチャネル脂質膜センサによる味の定量化", 電気学会E部門研究会, **CS-98-3** (1998)
- 12) 中山・斎藤・桜井・中井・池崎: "味覚センサによる清酒鑑評値の推定", 岩手県工業技術センタ研究報告, **2**, 97-113 (1996)
- 13) 川本・木崎・福田・後藤・池崎・谷口・高橋: "全国新酒鑑

- 評会酒の味覚センサによる評価”, 日本醸造学会大会, p.15 (1997)
- 14) 池崎・谷口・都甲: “味センサを用いた緑茶の味定量化”, 電気論 E, **117**, 465-470 (1997)
- 15) 佐藤・東久保・駒井・谷口・都甲: “味センサによるビールの苦味と酸味の分析”, 日本農芸化学学会大会, p.190 (1995)
- 16) H. Akiyama, T. Tsuzaki, K. Toko, K. Yamafuji: “Taste sensor using membrane impedance change”, *Trans.IEE Japan*, **117-E**, 89-91 (1997)
- 17) K. Toko, H. Akiyama, K. Chishaki, S. Ezaki, T. Iyota, K. Yamafuji: “Detection of taste substances using impedance change in lipid /polymer membranes”, *Sens. Materials*, **9**, 1-9 (1997)
- 18) K. Oohira, K. Toko: “Theory of electric characteristics of the lipid/PVC/DOPP membrane and PVC/DOPP membrane in response to taste stimuli”, *Biophys. Chem.*, **61**, 29-35 (1996)
- 19) M. Watanabe, K. Toko, K. Sato, K. Kina, Y. Takahashi, S. Iiyama: “Charged impurities of plasticizer used for ion-selective electrode and taste sensor”, *Sens. Materials*, **10**, 103-112 (1998)
- 20) K. N. Mikhelson: “Ion-selective electrodes in PVC matrix”, *Sens. Actuators*, **B18-19**, 31-37 (1994)
- 21) 白濱: “両親媒性イオンセンサー”, 蛋白質核酸酵素, **35**, 2874-2882 (1990)
- 22) 小俣: “美味しさと味覚の科学”, 日本工業新聞, p.141 (1986)
- ~~~~~