

脂質含有 PVC 膜へ及ぼす各種飲料水の効果

小 島 洋一郎*

Effect of various drinking waters on the artificial lipid contained PVC membrane

Yohichiro KOJIMA

要 旨

本研究は、合成脂質膜の電気抵抗と電気容量が五基本味溶液に対して異なる応答を示すことに着目し、各種飲料水での膜の電氣的応答特性について検討したものである。各種飲料水の判別に、一種類の人工脂質を含有した膜から得られる複数の電氣的情報を利用したところ、時間の経過に伴いそれぞれ異なるパターンで変化した。さらに、膜の周波数特性についても測定し、似た傾向を示した飲料水の判別を明確にする一手法を提案した。その結果、飲料水中の化学物質の差異を判別できることが分かった。また、味物質検出用センサ素材としての有益な知見が得られた。

Abstract

This study pays attention to showing the membrane responses that electrical resistance and electrical capacitance of the synthetic lipid membrane are different for five basic taste solution, i.e., sweetness, saltiness, sourness, bitterness and umami, and the characteristic of the membrane to various drinking waters was examined. Two or more electrical informations obtained from the membrane which contained one kind of artificial lipid was used to distinguish various drinking waters. The characteristic of the membrane has changed by a different with pass time respectively pattern. In addition, the frequency characteristic of the membrane is measured. The distinction of the drinking water which showed the tendency which looked like was clarified. As a result, it has been understood to be able to distinguish the difference of a chemical material in the drinking water. Moreover, a profitable finding as the sensor for the taste material detection was obtained.

Key Words : membrane, tastes, resistance, capacitance, sensor

1. はじめに

生体は、刻々と変わる外界の変化を鋭敏に感知している。ときには、数個の分子とか光量子を的確にキャッチすると言われる。そのため、生体の持つ優れた見知能力を積極的に真似し取り入れたセンサの研究が、数多く報告されている¹⁾。

従来からよく知られているイオンセンサには、イオン選択性電極(ISE)やイオン選択性電界効果トランジスタ(ISFET)などの電位検出型のセンサ、化学修飾電極などの電流検出型の電気化学センサ、及びオプトロードと呼ばれる光学的センサ

がある。これらのセンサは、対象物質を特定すれば人間の感覚を越えた試料の識別ができるため、はやくから味覚や嗅覚を代替する化学的なセンサへの応用がなされてきた。

ヒトの味覚器を構成する主要成分は、リン脂質とタンパク質の有機物であることから、著者は味物質の受容に合成リン脂質(以下、DOPH)を用いて研究を行ってきた。その結果、5基本味、例えば甘味、塩味、酸味、苦味、うま味、などの溶液に対してポリ塩化ビニル(以下、PVC)でDOPHを支持した膜の電気抵抗や電気容量には変化が表われ、膜へ印可する交流電圧の周波数を可変することで様々な特性が生じた。さらに、これらの結果を応用することで、味物質検出の可能

* 講 師 一般教科

性を示唆することができた。

一方、味本来の「美味しさ」を表現するには、食品から唾液へと解けだした味物質を測定する化学センサからの情報、歯触りや舌触りといったテクスチャーや温度を検出する物理センサからの情報、視覚的な情報、さらには味わう個人に関する情報を加え、それらを総合的に表現しなければならないが、本論文では、まず味物質の差異を検出する化学センサとしての可能性を研究した。トランスデューサには、膜の基礎的電気特性がわかっている脂質含有PVC膜（以下、PVC膜）を使用し、各種飲料水ここでは、コーヒーとウイスキーに対する膜の電気的特性を測定した。その結果、それぞれの飲料水において有意な差異が見い出された。

2. 実験方法

2.1 実験装置

作製した膜を直径1 cmの穴を有するシリコンゴム製のガスケットで挟み、それを同径の穴を持つアクリル製のセルに装着した。それぞれのセルには同じ濃度のKCl溶液を40 mlずつ満たして、測定中はマグネティックスタラを用いて常時攪拌した。各セルには直径が1 cmである円盤状の銀-塩化銀電極を膜からそれぞれ2 mmずつ離して取り付けた¹⁾。膜抵抗と膜容量の同時計測はインピーダンスメータ（NF回路設計ブロック社製、2340型LCZメータ）を用いて行った。測定周波数は電極における分極を少なくするために1 kHzとし、測定電圧は膜への電界影響が小さくなるように電極両端の印加電圧を50 mVに設定した。測定は、コンピュータからGP-IBを介してインピーダンスメータを自動制御することで行い、得られたデータをコンピュータで解析し、その後保存した。各実験は、膜を作製時の25℃、300 mMのKCl溶液から1 mMのKCl溶液に浸し替え、膜抵抗が数100 Ω程度から数10 k Ω以上に上昇することを確認した後行った。

2.2 PVC・DOPH膜の作製法

DOPHは、オレイルアルコールとオキシ塩化リンの反応物を加水分解することにより合成した^{2,3)}。PVC膜の作製は、G.J.Moodyらの方法を参考にし⁴⁾、ここでは合成脂質のDOPHを0.05 g、PVCを0.05 g、2つの物質を溶かす有機溶媒のtetrahydrofuran（以下、THF）を3 mlとし、

これらを5分間以上混ぜ合わせた後、直ちにスライドガラス上に0.1 g滴下して直径2 cmの円盤状に延ばした。その後、空气中（約25℃）でTHFの残留による膜特性への影響が少なくなるように、最低でも6時間以上乾燥させ、スライドガラスごと25℃のKCl溶液300 mMに12時間以上浸し、取り出したスライドガラスからPVC膜を剥がしてPVC膜とした。ここで得られた膜の厚さは約20 μmであった。

3. 実験結果

3.1 コーヒーに対する膜応答特性

実際に市販されているコーヒーについて測定を行った結果を示す。実験方法はプリコンディショニング液として用いているKCl溶液も入ってい

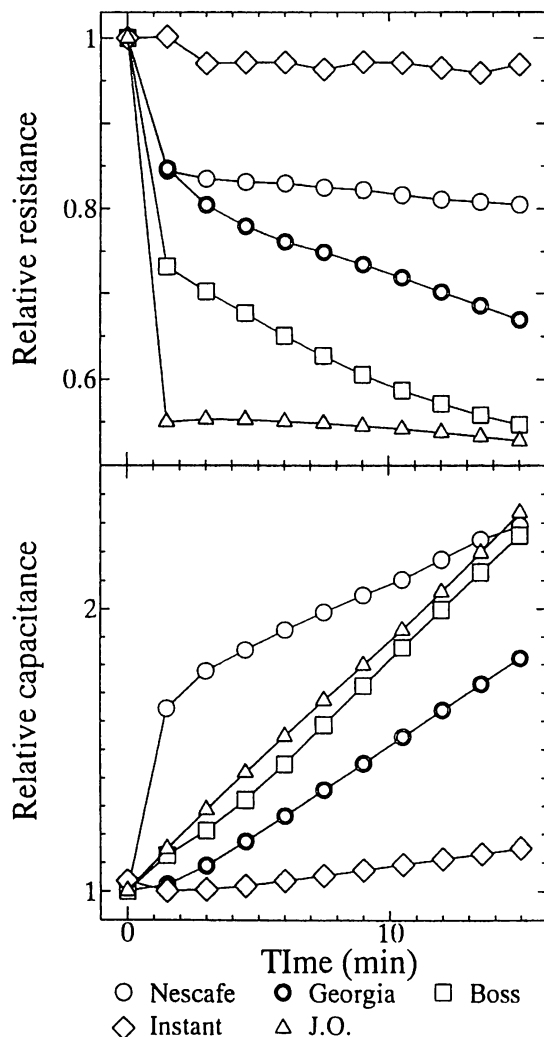


図1 コーヒーに対する時間応答特性

ない空のセルにコーヒーを入れた瞬間から測定を開始した。図 1 にコーヒーを滴下した時の膜抵抗・膜容量を示す。測定では一般にどこでも入手できる缶コーヒ 4 種類 (Nescafe, Georgia, Boss, J.O.) とインスタントコーヒー 1 種類 (Nescafe) を選んだ。なお測定は室温 27℃ で行った。この五つの溶液に対する膜抵抗では変化率の小さい順から, Instant, Nescafe, Georgia, Boss, J.O. の順になった。また膜容量では変化率の小さい順から Instant, Georgia, Boss, J.O., Nescafe となり, 膜抵抗・膜容量それぞれにおいて差異がみられた。膜容量で似た傾向を示した Boss と J.O. の膜抵抗を比較すると, 15 分後の値は近似しているが溶液滴下後の 1 分から 2 分での経時的変化率には約 20% の差が生じている。図 2 に示した周波数特性では, Instant の膜容量変化率だけが

他の 4 種類に比べて異なっているのが分かる。この特性から缶コーヒ 4 種には乳脂肪分や様々な添加剤の混入による影響が反映しているように思われる。これらの結果より PVC 膜を用いたコーヒーの識別への可能性は高いと思われる。

3. 2 ビールに対する膜応答特性

図 3 にビールに対する膜抵抗及び膜容量の時間応答特性を示す。膜抵抗では DRY, Z において抵抗が大きく上昇しているが, その他の溶液ではほぼ同じような変化を示した。膜容量では Z, DRY に減少傾向が見られるが, 他においては 1.2 倍近くまで上昇している。図 4 の周波数特性では, 周波数を上昇させるに従い膜抵抗・膜容量ともに減少しているのがみられるが, 各溶液に大きな差

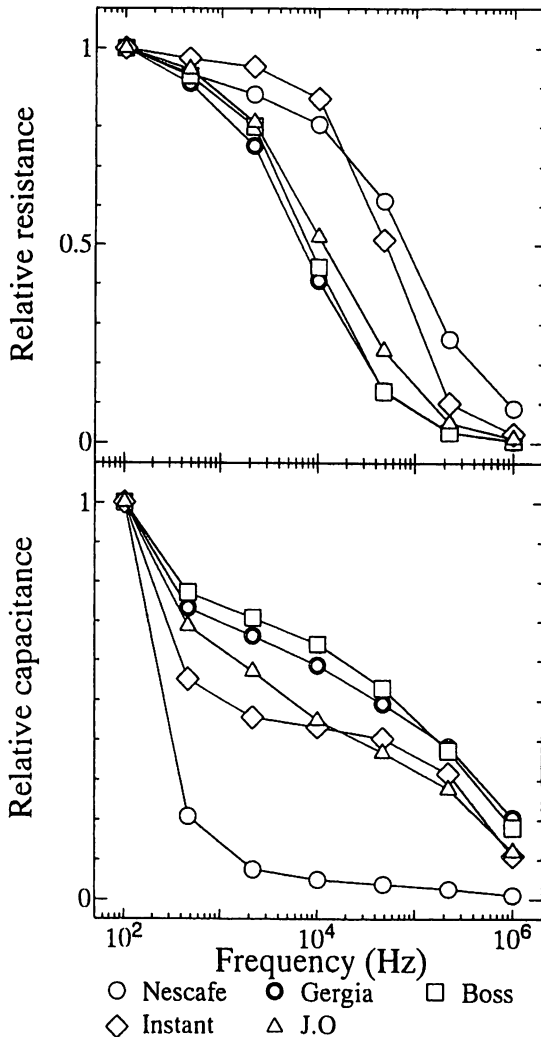


図 2 コーヒーに対する周波数特性

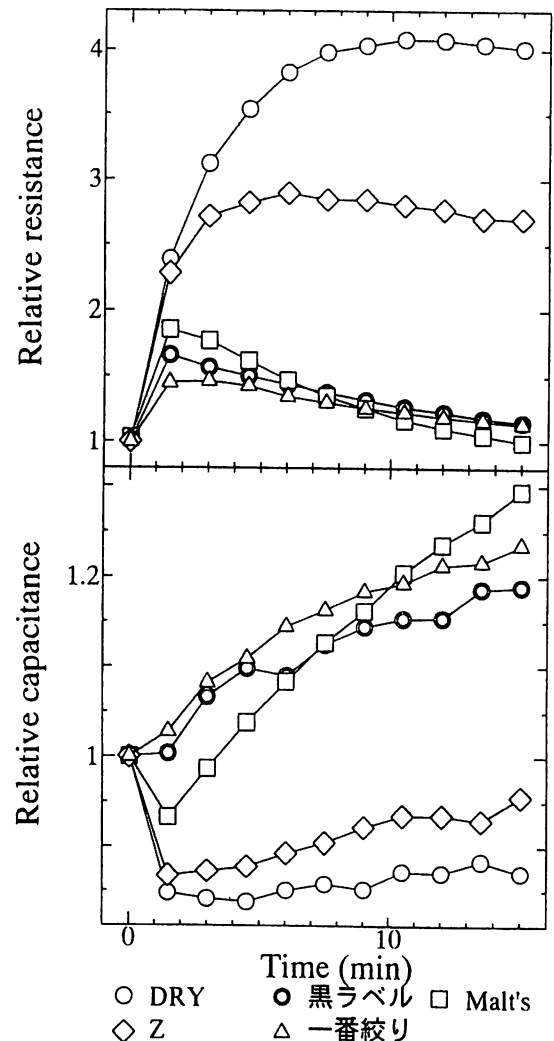


図 3 ビールに対する時間応答特性

異はみられなかった。以上のことより、すべてのビールの種類を識別するのは、DRY, Zにおいては可能であるが、他の3種については困難であるといえる。

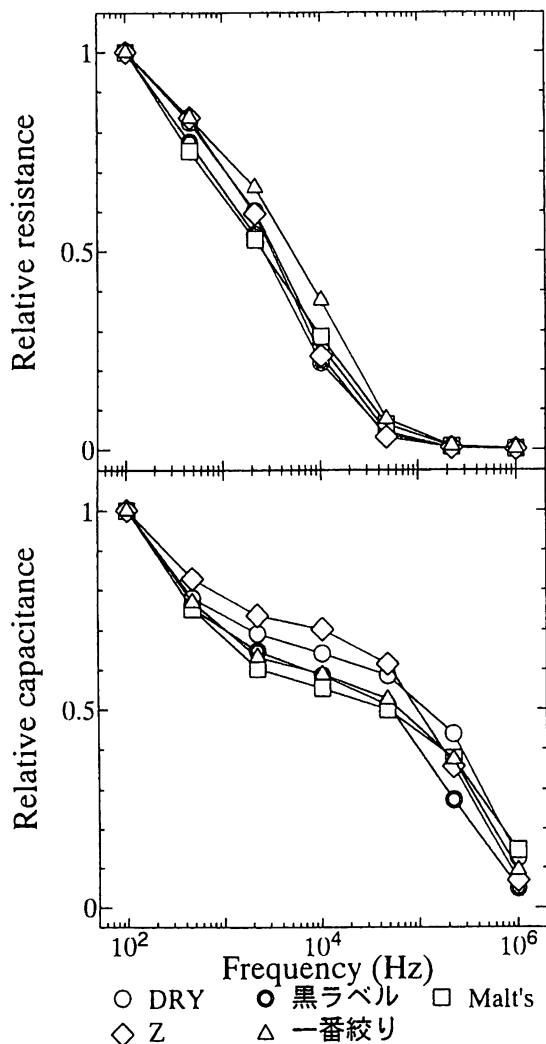


図4 ビールに対する周波数特性

4. 検 討

4. 1 味の評価と化学センサ

食べ物が人の感覚全てに満足感を与えたとき、おいしさを感じるが、この美味しさは主観的で、個人差は非常に大きい。たとえばビールの味一つにしても、嗜好が異なっており、誰が飲んでも全員が美味しいということはほとんどありえない。家庭料理の美味しさが主観的であってもおかしくないが、食品工場などの生産管理分野においてはそのような事があっては大変困る。そこで多くの人が、美味しいと評価・判断する飲食物を作らな

ければならない。すなわち、美味しさに対して客観的評価が求められる。そのため、ヒトの五つの感覚器官を利用した味の科学的検査方法として官能検査が用いられてきた。この検査は大きく二つに分けられ、識別テストと嗜好テストがある。

識別テストは、二つ以上の試料について、味の強さ、香りの強さ、触感などの区別を判定するもので、被験者の嗜好は考慮されない。このテストの結果から、試料の強弱、順位、品質の評価が得られる。このテストに参加する被験者はよく訓練されている事が大切で、あらかじめ基本的な味の甘味、酸味、塩味、苦味について、味覚感度のテストを行ない、ある程度の味覚能力を持ったもので構成されている。

嗜好テストは、好き嫌いの評価を行い、飲食物の良否を判定する。この場合、香りなどの強弱は問題ではない。好みと美味しさが判定の重要な要点となる。このようなテストの被験者は、識別テストの被験者のように訓練された繊細な味覚能力を持つよりも、年齢層や生活環境の方が重要な要素であり、広く一般から選ぶのが望ましいとされている。

また、これらのテストを行う環境も大いに影響する。そこで検査室は人工照明で全面照明と局部照明を併用し、各々の被験者の位置する所の明るさが一様である事が望ましく、室温は20℃、湿度は60%程度を保ち、騒音や振動がなく、落ち着いた雰囲気である事が重要である。さらに換気に気をつけ、臭気がこもらないようにする。室内やテーブルなどの色も、心理的に安定するように明るい灰色系統がよい。各席には仕切りがあり、各テーブルには簡易型の流しを設置する。その他、検査日や時刻についても、週末の土曜日や食後30分は避けるのがよいとされる。

識別テストと嗜好テストの手法を具体的にいくつか説明する。

2点比較法は、2種類の試料を同時にテストして、どちらの味が強いかを答えさせる方法で、識別力がはっきりしている反面、でたらめな回答でも確率は1/2となる。

3点比較法は、3個の試料のうち、2個は同種類で、1個は異種類にして、3個から異種類の1個を選び出すテストである。正解率は1/3となり、まぐれ当たりは減るが、差を検出した場合は2点比較法が勝っている。

一対比較試験法は4～5種類、結果をまとめて総合的な良否または嗜好順位を判定する方法であ

る。

極限法は嗜好テストによく使われる。標準試料があり、他に異なる濃度の試料 N 個と濃度を比べていき、標準試料と同じ刺激を与える試料濃度を計算する方法である。この方法は弁別域や閾値も求めることが出来る。

採点法は、嗜好テストによく使われる。この方法は二つ以上の試料をテストし採点する方法と、一定尺度をもうけて評価する方法がある。

順位法は二つ以上の試料を比較して、指示された性質について順位を考える方法である。普通は、多数の試料をテストして順位を答える多点比較順位法が良く用いられる。

これらの方法は、様々な対象物質に応じてテストし、判定を行い、分散分析や t 検定法を用いて数値を求めたり、尺度の言葉を点数に換算したりと味の評価を数字に表すことによって味の定量化を行っている。

人間の感覚を用いた官能検査手法は、現在のところ国際的標準がない。また、標準となる味物質を用いる数量化も、単一の基本味が対象の場合には精度が高いが、味の総合的な判断の場合にはやはり官能検査の方法に左右される。また、数量化の手法としてどの官能検査を用いるか、被験者の感覚感度、年齢、性別、文化的な背景、体調、さらに検査を行う部屋の雰囲気や温度・湿度などの環境的要素によっても結果が左右されてしまう。今回実験に用いた脂質含有 PVC 膜によるシステムの第一の利点は、これらの問題を容易に回避でき、被験者によらない客観的な結果が期待されることである。

一方これまでの化学センサは、高選択性と好感度を必要としたが、選択性の高いセンサで味覚をセンシングするには、全ての味物質に対応したセンサを用意しなければならないため現実的ではなくなる。たとえば、私たちが毎日飲むコーヒーやお茶には千種類ともいわれる味や匂いの物質が含まれているので約千ものセンサを用意しないといけなくなる。

さらに、食品の製造管理、特に酒、ワイン、ビールといった醸造のプロセス管理に用いることを想定すると、微妙な味の差の識別能力をヒトと同等もしくはそれ以上に高めることが必要になり、実際食品製造工程において味の検査をすれば、味そのものよりも製品ごとの微妙な味の差を検出することが主の目的となる。

今回実験に用いた脂質含有 PVC 膜によるシス

テムの第二の利点は、生体膜の主要構成成分である脂質を模倣した材料を用いることにより、味物質が持つ固有の性質を測定できることである。

4. 2 PVC 膜への吸着作用と膜の電気的特性

ビールなどの苦味を呈する溶液に膜をつけると膜表面へ苦味物質が吸着する。ここでは代表的な苦味物質である塩酸キニーネと PVC 膜の吸着作用について膜構造とともに考察する。塩酸キニーネは、その分子が正の電荷を保有していること、疎水性部位を有していることが知られている⁵⁾。また、疎水性を持つ物質が生体の感覚細胞に存在する疎水基に吸着することも報告されている^{6,7)}。このため、キニーネ分子の持つ疎水性部位が膜内の DOPH 分子の疎水基に浸透、吸着し、前述のような脂質分子構造の変化が起きたために膜抵抗の減少や膜容量の増加現象が見られたものと考えられる。

味物質が吸着や付着する PVC 膜の構造は、PVC マトリクスが形成する多層スポンジ状孔内に、人工脂質である DOPH が包み込まれた形状をしている⁸⁾。この DOPH は水溶液中でリン酸基の H^+ を解離するため、負の極性を有する荷電膜となる。よって、1 価の K^+ イオン濃度が高い場合には、DOPH が親水性を示し、膜は低抵抗となる性質を持つ⁹⁾。

一方、生体の電気特性は強い周波数依存性を持つことが知られている¹⁰⁾。この PVC 膜でも 2 図と 4 図に示したような各種飲料水それぞれに異なる周波数分散が現れた。このような現象については、味物質吸着後の膜構造がそれぞれ異なるため、不明確な点が多いが、次のような分極に起因すると思われる。PVC 膜は前述したように、PVC が脂質を包含した多重層構造をしており、この構造の境目に電荷が集まって界面分極を起こしていると推察される。一般にこの分極は電荷の移動とトラップを伴うので非常に応答の遅い現象¹¹⁾である。また、DOPH は有極性分子であることから、永久双極子モーメント μ を持っている。この DOPH 分子に電界 E を印加すると、偶力 μE を受けるため分子の回転が起き、電界の方向に向こうとする。この作用によって配向分極¹¹⁾が生じると考えられる。

5. おわりに

本研究では PVC・DOPH 膜を味受容モデル膜

として用い、膜電気抵抗と膜電気容量の同時計測を各種飲料水に適用した。その結果、それぞれの物質によって膜抵抗と膜容量の経時特性に違いが現れ、乳性脂肪や甘味料が混合したコーヒーでは味の相互作用である対比効果を膜容量の変化として捉えることもでき、PVC膜による味物質検出センサへの基礎的な知見を得ることができた。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、多くの御助言を頂いた北海道大学の松本伍良名誉教授、ならびに北海道工業大学の有澤準二教授、三澤顕次教授に深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 都甲潔編：味覚センサ, 朝倉書店, 東京(1993)
- 2) Y.Kobatake et al. : Studies of electric capacitance of membranes I , biophys.J., 10, 728/744 (1970)
- 3) M.Yoshida et al. : Studies of electric capacitance of membranes II , J.Membrane Bio., 5, 185/199 (1971)
- 4) G.J.Moody et al. : A calcium-sensitive electrode based on a liquid ion exchanger in a poly (vinylchloride) matrix, Analyst, 95, 910/918 (1970)
- 5) 飯山, 都甲, 山藤：合成脂質膜における味覚応答, 膜, 12-4, 231/237 (1987)
- 6) 佐藤 編：味覚の化学, 朝倉書店, 東京(1981)
- 7) 栗原：味覚・嗅覚, 75/83, 化学同人, 京都(1992)
- 8) 小島, 有澤, 三澤, 松本：PVC・DOPH人工膜の電気抵抗・容量特性, 膜, 19-5, 325/331 (1994)
- 9) J.Arisawa et al. : Sustained oscillation of membrane potential in a DOPH model membrane in a constant applied pressure gradient, J.Membrane Sci., 2, 303/307 (1977)
- 10) 金井：生体物性(2) - 電気特性, 医用電子と生体工学, 13-5, 307/315 (1975)
- 11) 青木：応用物性論, 257/266, 朝倉書店(1969)
(平成10年11月30日受理)