

## 食 品 分 析

都 甲 潔

## 1 食品の分析とは？

食品を分析するには何を測れば良いのだろうか。すぐ思いつくのは、食品中の化学物質、味や香り、新鮮さ、腐敗の有無、細菌の混入の有無、等であろうか。しかし、これらはかなりレベルの異なる量である。これらを大きく分けると、食品の品質と味や香りといえるかもしれない。食品の品質は、中に細菌や有害な物質が含まれているか否かが効いてくる。他方、味や香りだと人の感じる味覚<sup>きゅうかく</sup>、嗅覚といった感性が結果的には大事となる。

ここで読者の多くは「味や香りも化学物質に由来する。従って、味や香りも化学物質で決まる品質と同じ」と思われるのではなかろうか。

しかし、正確にはそうではない。なんとすれば、私たちは日常、苦いコーヒーに砂糖を入れると苦さが減るといったこと（抑制効果）をしばしば経験する。また、肉と野菜で煮込んだスープはコクがあっておいしい。これは、昆布のうま味成分であるグルタミン酸ナトリウム（MSG）と、肉のうま味成分であるイノシン酸ナトリウムが共存したことで、飛躍的にうま味が増したためだ。相乗効果である。つまり、味は化学物質の量で決まるのではなく、舌との相互作用で決まるのである。そういった意味で、味は難しい、主観の世界だ、ということにもなる。

ところで、センサーは五感を再現し、それを越えることを目的としており、人のもつ主観的かつあいまいな感覚を定量化することを目指すものである。近年の科学技術の発展に伴い、センサーは視覚・聴覚・触覚（光・音・圧力）といった、単一の物理量を捉えるものから、味覚や嗅覚を含めた総合的情報を捉えるものへと要求が高まってきている。五感の中でも味覚や嗅覚は、現時点でも多分に主観的・生物的感觉といえよう。しかし、科

学の発展の歴史が「主観的量」を「客観的量」で表現する計測技術の発展とともにあったことを思うと、味覚や嗅覚もその例外ではないであろう。

視覚や聴覚では、光や音波を受容するだけでも、センサーとしての当初の目的は十分に達せられるといえよう。実際、カメラやマイクロフォンは出力結果を解釈する人が介入することで、その目的を達成できる。ところが味覚や嗅覚においては、センサーレベルにおいて、人の感じる感覚を表現しなければ、センサーとしては失格である。つまり、化学物質を検出したからといって、その結果から一般に味や匂いは再現できず、対象に含まれる化学物質を測定したことの正当性が失われる。この事実は、味覚や嗅覚のセンサーは本質的にインテリジェントセンサーであることを要求しているともいえる。

本稿では、化学物質を測ることで鮮度の評価を可能としたセンサーと光で糖度を測るセンサーを紹介し、それに続き味そのものを測るセンサー、つまり味覚センサーの紹介を行うこととする。

## 2 化学物質を測るセンサー

2.1 鮮度センサー<sup>1)</sup>

魚の死後、高エネルギー化合物のアデノシン三リン酸（ATP）はアデノシン二リン酸（ADP）、アデノシン-5-リン酸（AMP）、イノシン-5-リン酸（IMP）、イノシン（HxR）、ヒポキサンチン（Hx）の順序で分解する。1959年に、魚肉中のHxRやHxなどの量が、人の判断による鮮度の評価と良い相関のあることが見いだされた。その後、さらに研究が進められ、今では次のK値なる指標が提案されるに至っている。

$$K \text{ 値}(\%) = \frac{[\text{HxR}] + [\text{Hx}]}{[\text{ATP}] + [\text{ADP}] + [\text{AMP}] + [\text{IMP}] + [\text{HxR}] + [\text{Hx}]}$$

このK値が0～20%では刺身などに提供できる高い

鮮度の魚，20～40％では加熱による調理に向いた魚の状態となるので，K値が小さいほど新鮮な魚肉ということになる。また，ATPからIMPまでの物質はすばやく分解し，最終的にはなくなってしまうことから，上式を改良した式も提案されている。

$$K \text{ 値}(\%) = \frac{[\text{HxR}] + [\text{Hx}]}{[\text{IMP}] + [\text{HxR}] + [\text{Hx}]}$$

そこで，鮮度センサーシステムは，キサンチンオキシダーゼとヌクレオシドホスホリラーゼ固定化膜とヌクレオチダーゼ固定化膜のハイブリッド膜と酸素電極からなる。測定時間は20分程度である。本センサーで，ヒラメ，スズキ，タイ，アジなどの魚のK値をきちんと測れることが示されている。また，IMP，Hx，HxR量を放射3軸にとることで，パターンの形から鮮度を評価することも可能である。

なお，欧米諸国では，ヒスタミン量で鮮度を評価している。というのも，ヒスタミンは食中毒の原因となる物質で，魚肉が古くなると生成することが知られているからである。今後，K値と合わせてヒスタミン量も同時に測ることで，さらに食の安全性が保証されるものと思われる。

匂いセンサー（ガスセンサー）を用いて鮮度を評価することも可能である。アミン系のガスであるトリメチルアミン（TMA）は魚介類の代表的な鮮度低下臭（腐敗臭）である。TMAを酸化物半導体を用いたガスセンサーで測る試みがある。例えばRu-TiO<sub>2</sub>やMgO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がTMAに高感度である。Ru-TiO<sub>2</sub>を用いることで，その電気抵抗が魚の劣化と共に減少する。つまり，鮮度の低下が電気抵抗の減少で評価できる。

## 2.2 近赤外分析法

近赤外分光分析法は，可視光線と赤外線の間にある波長800nm～2500nmの近赤外領域における，対象物に含まれる化学成分の分子振動による光の吸収現象を利用して，食品成分などを測定する方法である<sup>2)</sup>。近赤外で見られる吸収は，主として赤外域における分子の基準振動の倍音または結合音による振動によって生じる。特に，水素原子が関与するO-H，N-H，C-Hの官能基による吸収が主となる。倍音は基準振動のおよそ整数倍で，結合音はいくつかの分子の基準振動の和で与えられる。これらの吸収の強度は赤外吸収に比べて弱いため，これまであまり利用されていなかったが，欧米では1970年頃から，日本では1980年頃から急速に広まってきた。

分析方法は，近赤外領域における食品成分の特徴的な複数の波長での吸収強度をパラメーターにして，目的の量（アミノ酸，タンパク質，アルコール，糖，水など）を線形の式で表す。光を使うため，本質的に非破壊測定

である。ただ，式の意味づけや校正にまだ熟練と手間を要するところがあり，誰でも使える簡便な装置とはいえないが，すでに青果工場の製造ラインなどには組み込まれて活躍している。

これまで幾多の食品に適用されている。まず，穀物では，すでに米の品質を評価するコンパクトな装置が数十万円で販売されている。米のおいしさは外観，香り，粘り，硬さ，味，総合評価の六つの項目で評価されている。この中でも味は定量的な評価が最も難しい部類に属している。味の項目を除く5項目については，測色色差計，ガスクロマトグラフィー，テクスチュロメーター，近赤外分光分析法などによる方法がある。近赤外分析法で，米をほとんど粉碎せずに全粒で「米の総合評価」を測定できる。人の官能と相関0.8程度を得ており，かなり良好といえる。

また緑茶に含まれるカフェイン量は，CH<sub>3</sub>に帰属される1690nmと2240nmにおける吸収で求めることができる。この方法は，酪製品にも適用され，生乳のタンパク質，脂質，乳糖の分析が可能である。また，ミンチ牛肉の脂肪計も開発されている。937nmと943nmの波長での吸収を利用したものである。醤油では，1993年にJAS格付検査の分析法として採用されている。

青果物では，果皮が厚いと光が入りにくく近赤外法を使いにくかったが，最近著しい進展がみられ，モモやリンゴのみならず，（皮の厚い）メロンの糖度を測れるようになってきている。例えば，温州ミカンの糖度分析では，スペクトルを2回微分した値を用いて，4波長をパラメーターとした線形式で良好な結果を得ている。最近開発された透過光式オンライン近赤外分析装置では，3果実/秒のスピードでモモ，リンゴ，柿，日本梨，柑橘類の糖度や酸度の計測が可能となっている。

## 3 味覚センサー

### 3.1 味覚センサーの原理と構成

味覚センサーは脂質/高分子ブレンド膜を味物質の受容部分とし，この複数の脂質膜からなる電位出力応答パターンから味を識別する<sup>3)～5)</sup>。これは舌の細胞の生体膜が脂質とタンパク質からできていることに着目し，その構成成分の一つである脂質を実際に利用できる形で作り上げたものである。

図1に示すように，脂質膜電極はポリ塩化ビニルの中空棒にKCl溶液と銀・塩化銀線を入れ，その孔に脂質/高分子膜を貼り付けたものである。特性の異なる脂質/高分子膜を七つ（または八つ）準備し，脂質膜電極と参照電極との間の電位差を計測し，これら複数の出力電圧により構成されるパターンから味を識別・認識する。なお，これらの膜のことを以下「チャンネル」と呼ぶことにする。

脂質の選択には任意性があるが，まずは生体膜の脂質

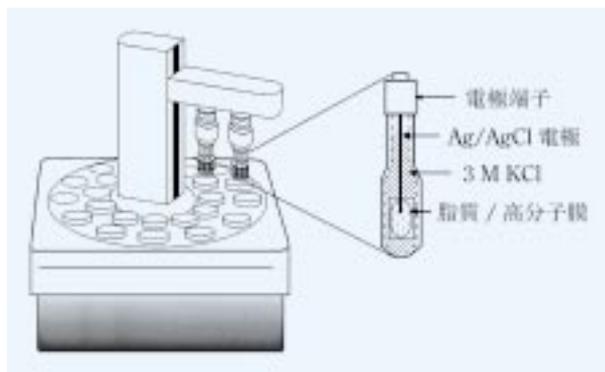


図1 味覚センサー (SA402, アンリツ株式会社) と脂質/高分子膜電極

の官能基を網羅する形で選ばれた。もちろん測定対象と目的に応じて適宜選択し直すべきである。

### 3.2 アミノ酸の味を測る

食品中のアミノ酸含量は高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で測れる。それでは、その味はどうだろうか？ HPLC では無理だ。

味覚センサーはアミノ酸に特によく応答し、食品中のアミノ酸を検出できるのみならず、各アミノ酸を酸味や苦味といった味質に応じて分類することが可能である。アミノ酸の測定データに主成分分析を施した。主成分分析とは、多次元空間のデータをできるだけ情報を失うことなく、少数次元で表す数学的手法の一つである。情報量の多い軸から順に第1主成分 (PC1)、第2主成分 (PC2)、第3主成分 (PC3)、...、という。今は、味覚センサーの八次元データを二次元で表そうというわけである。その結果、甘味を呈するアミノ酸、甘味と苦味を同時に呈するアミノ酸そして苦味のアミノ酸が、二次元平面上でシステムティックに区別された。

図2に苦味アミノ酸の一つであるトリプトファンの三つの異なる濃度について規格化パターンを示す。濃度に関係なくほぼ同一のパターンであることがわかる。また、比較のために HCl (酸味)、MSG (うま味) そしてキニーネ (苦味) の規格化パターンを示す。ここでも濃度に関係なく各味質が特徴的パターンを持つことがわかる。

ところで、これら四つのパターンを眺めると興味あることに気づく。それは、トリプトファンのパターンがキニーネのパターンに極めて似通っていることである。実際、トリプトファンとこれらの味物質のパターン間の相関をとると、キニーネ、MSG、NaCl、HCl、ショ糖の順に 0.90、0.58、0.28、0.79、0.52 となり、トリプトファンはキニーネと高い相関を持つ。つまり、苦味を呈するトリプトファンは確かにキニーネなどの苦味物質に特有のパターンをしており、味覚センサーがアミノ酸の味を拾っていることがわかる。

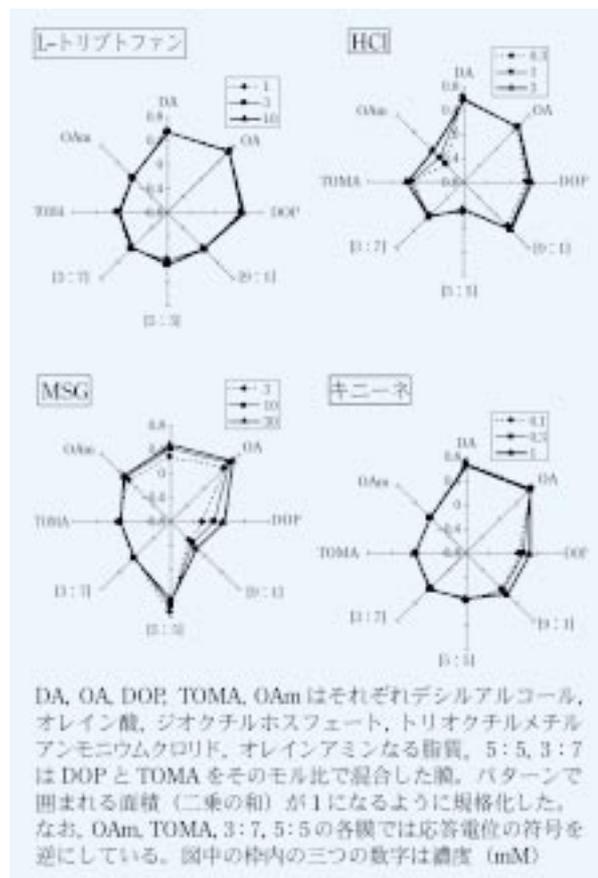


図2 トリプトファン、HCl、キニーネ、MSG に対する規格化応答パターン

さらに、味覚センサー出力から味のものさし (尺度、スケール) を作ることも可能である。苦味を例にとると、まず典型的苦味物質であるキニーネを低濃度から高濃度まで味覚センサーで測る。その出力はキニーネ濃度の対数に比例する。これは生体でよく知られている、感覚は刺激の対数に比例するというウェーバー・フェヒナーの法則と同じである。従って、生体で知られたこの関係式を、そのまま味覚センサー出力に置き換えることが可能である。このものさしをいったん作ってしまえば、あとは任意の苦味物質を測り、それがキニーネの応答パターンに近ければ、その苦味強度が評価できることになる。例えば、トリプトファンの 10 mM は味覚センサーを用いるとキニーネの 20 μM に相当するという結果を得たが、実際に官能検査を行うことで同一の結果を得ることができた。これは世界で初めて成功した味の数値化である。

また、苦味の抑制効果を測り、数値化することもできる。キニーネに甘味物質であるショ糖を添加することで、キニーネの苦味が減ることを定量的に示すことができたのである。このように、味覚センサーを用いて各味質の分類そして定量化が行えるのである。この事実は、味覚センサーを利用して作った味のものさしは、確かに人の感じる味そのものを数値化できることを意味してい

る。

また最近、L-アミノ酸とD-アミノ酸の識別にも成功している。これは、受容膜にも光学異性体を用いることで、溶液中のアミノ酸と膜との間でジアステレオマー相互作用を利用した酸・塩基反応を起こさせ、L形、D形の反応の違いを膜インピーダンスまたは膜電位で測ったものである。

### 3.3 プリンに醤油でウニ！

巷で「プリンに醤油でウニ」というのがある。本当なのだろうか。「麦茶と牛乳と砂糖でコーヒー牛乳」というのもある。「アボカドとワサビ醤油でトロ」というのもある。プリンもウニも、もとは卵だから、化学成分が類似している。醤油で少し塩分を加えて、甘いプリンがウニらしくなっているのだろう。食感が似ていることもある。アボカドは脂が多いので、トロの特徴をよくつかんでいる気がする。コーヒー牛乳の話はとても不思議である。麦茶にあのコーヒーのカフェインは入っているの？、とすぐ思ってしまう。それでも、麦茶の代わりにウーロン茶を使うと、ミルクティーとなるから、少しは納得のいく話ではある。

図3にウニの応答パターンと「プリン+醤油」のパターンを比較している。なんと似ているではないか。そう、確かにこれら二つは同じ味といえる。巷の俗説は正しかったのである。しかし、プリンと醤油では、味は値段の安いウニにしか近づかない。高いウニの、あの豊潤な味は作れない。

実はもっと驚くべき話がある。なんとウニの味を、いくつかのアミノ酸と、イノシン酸やグアニル酸という核酸系列の物質の組み合わせで再現できるというのであ

る<sup>6)</sup>。食塩水にグリシン、アラニン、バリン、メチオニン、グルタミン酸（以上がアミノ酸）、イノシン酸、グアニル酸を適当に混ぜるとウニの味になるのである。センサーで測ってみた。確かにウニと同じパターンを示したのである。しかも、先の「プリン+醤油」よりもウニに近い。

## 4 味覚センサーを用いた食品の分析

### 4.1 食品の味の測定

スポーツ飲料、ビール、コーヒーを測定した結果、これら三つの食品に対する応答パターンは数十mV以上異なっており、当然のことながら識別可能である。なおビールは、ビンや缶からコップに注いですぐに測定可能である。一般にドライ系のビールは大きなパターンを示し、モルツ系のビールは電位が負の方向のパターンを示す傾向にある。

図4は6種類のビールを測定した結果である。放射軸のフルスケールは20mVである。各種ビールが異なる電位応答パターンを示すことがよくわかる。ビールの応答電位パターンにデータ解析を施した結果、図5に示す「刺激的」、「さわやか」、「こく」、「まるやか」からなるテイストマップ（味の地図）を得た。つまり、人が感じるビールの味を測ることができるのであるが、ここで強調すべきことは、味覚センサーは味を定量的にかつ再現性よく測ることができるという点である。つまり、味覚センサーは食品の単なる識別にとどまらず、アミノ酸のところでも述べたように、味の相互作用を含めた形で、人の感じる味そのものを数値化できるのである。

次に、米の味の計測を紹介しよう。米を粥状にして味覚センサーで測定した。測定データに主成分分析を施した結果、国産米と輸入米とにグルーピングできている中で、オーストラリア米は国産米に比較的近い位置にある

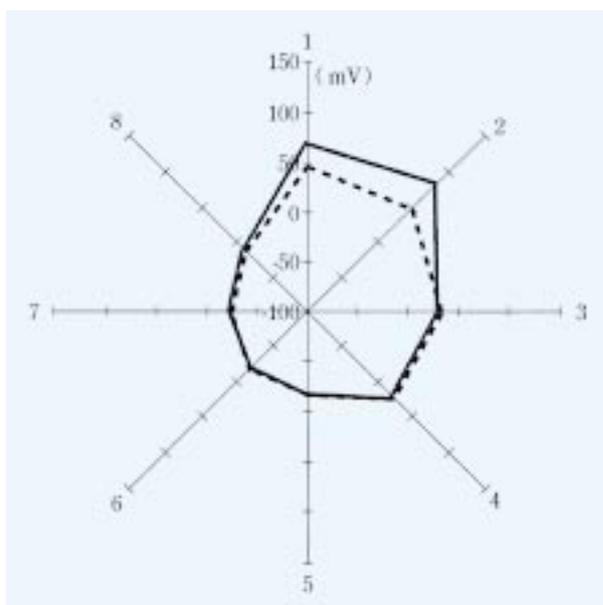


図3 ウニ(…)と「プリンに醤油」(—)の応答パターン

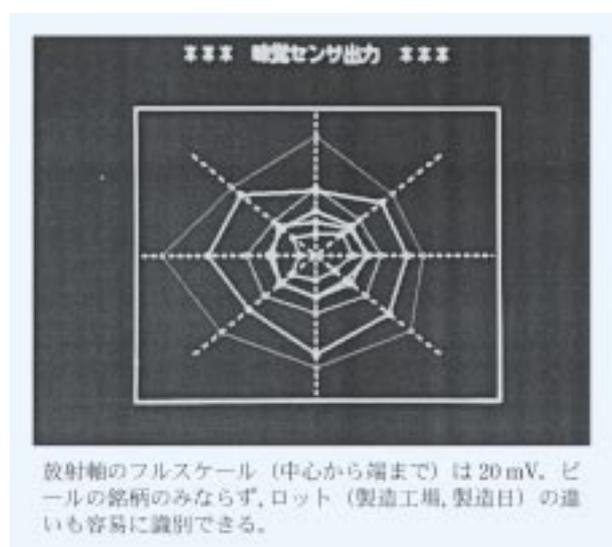


図4 ビールに対する応答パターン

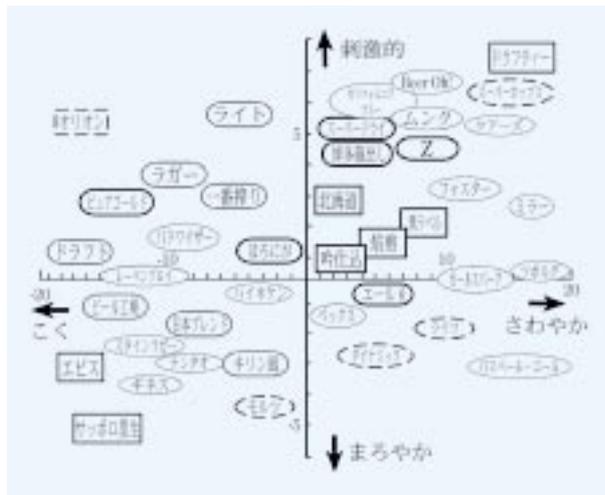


図5 ビールのテイストマップ

のがわかった。この結果は、実際に人による官能検査でも確かめることができた。

また、国産米を1か月の間天日にさらし、古米に相当する米を人為的に作り、測定した結果（保存米）は上述の国産米、輸入米とは異なる味質の点に位置した。これは、米の品質の劣化を反映しているものと考えられ、食品の品質保証にも味覚センサーが使える可能性を示している。

#### 4.2 ブドウ果汁の劣化の検出

次に、ブドウ果汁の劣化の検出を試みた。ブドウジュースは信州産のブドウを瓶詰めしたものであり、室温で1週間（w）、3w、4w、35℃及び45℃で2日間（d）、1w、2w、3w保存したものをを用いた。

まず、ジュースの官能検査を行った。実際に口で味わって劣化の程度を評点したところ、次の順であった。室温3w、室温1w、室温4w、45℃2d、35℃1w、35℃3w、35℃2d、45℃1w、45℃2w、45℃3w。最後の45℃3wは誰もが、かなり劣化していると評価した。ところが、この結果の中には、35℃2dのほうが35℃3wより劣化が大きいという奇異なものもあり（室温3wと室温1wも同様）、必ずしも正しい判断がなされていないことがわかる。

図6に、味覚センサーによる測定結果との相関を示す。味覚センサー出力に主成分分析を施し、その第1主成分（PC1）と官能検査の劣化に関する順位合計との間の相関をみたものである。グラフが右にいくほど、また上にいくほど劣化している。相関係数は0.91であり、高い相関が得られている。また、官能検査では、35℃2dのほうが35℃3wより劣化している（室温3wと室温1wも同様）と判断されているが、味覚センサーでは正しく判断できている。つまり、味覚センサーを用いることで、精度良く鮮度評価を行うことが可能である。

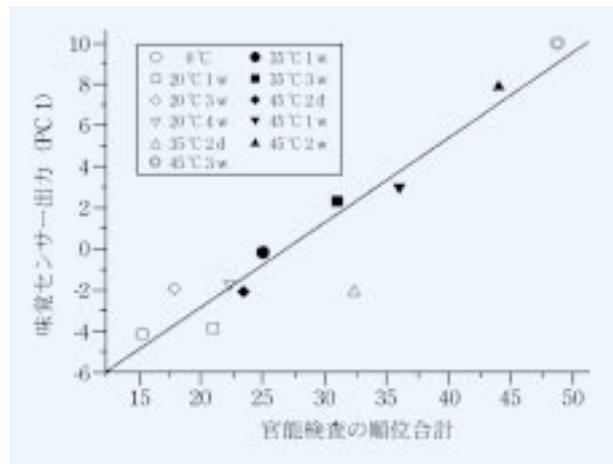


図6 ブドウ果汁に対する味覚センサー出力の主成分分析結果と官能検査との相関

#### 4.3 熟成管理

次に、清酒もろみのオンライン測定用センサーとしての可能性を調べた。約1か月間の醸造過程において酸度は徐々に増加し、センサー出力と高い相関（0.99）を示した。清酒の場合、滴定酸度は10mlの酒をpH7.2まで上昇させるのに要した0.1N NaOHの量で表す。酒に含まれる成分（アミノ酸、有機酸等）による緩衝効果があるため、必ずしも初期pHが低いからといって、滴定酸度が高いとは限らない。滴定酸度は、清酒製造にあたり、発酵管理、ブレンド、成分指標としてきわめて重要な量である。

また、日本酒中のエタノール濃度にも0~20%の範囲で線形に応答し、簡便なエタノールセンサーとして使うことも可能である。味覚センサーの最大の長所は、サンプルをそのまま計測することが可能である点であり、事実汚過などの操作なしにエタノール濃度を測れることが示されている。このようなポータブルセンサーの普及には、今の複数のチャンネルからなるロボットアーム駆動の固定型センサーシステムを、2チャンネル程度のコンパクトな形に作り上げることが必要であり、現在このラインを検討中である。0.5%エタノールの精度で簡便に測ることができ、値段を30万円程度にできれば、商品価値はかなり高いものと考えられる。

このような努力により、味覚センサーは「味を測る」という本来の機能から、特定の「物理化学量を測る」といった簡易型モニター用センサーへと分化し、清酒醸造のオンライン自動化、省力化に威力を発揮すると考えられる。

## 5 食 譜

味覚センサーは味を定量的に測り、味を認識する世界初の装置である。このセンサーは、測るべきものが個々の化学物質ではなく、味そのものでなければならないと

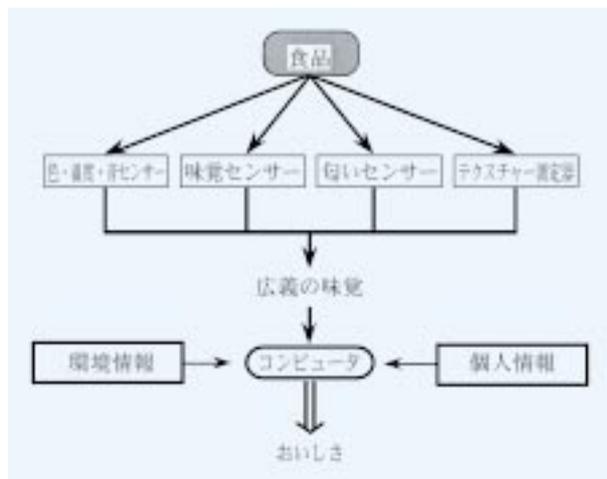


図7 おいしさの数値化

いうことを現実に示すことに成功したセンサーである。さらに今後は、食品製造ライン専用のコンパクトなモニタリング味覚センサーも望まれるところである。

また、味の相互作用や味の受容メカニズムの解明に向けて、味覚センサーを用いることも可能である。今後、食品のおいしさについて、いくつかのセンサーを用いることで客観的な議論がある程度は可能となっていくことであろう。また、センサーのデバイス特性と人の生理学的特性のすりあわせ、人の感性的な特徴のセンサー情報処理への取り込み、感性データベースによる感性量の出力を行うソフトウェア開発を行うことで、感性センシングシステムの構築とそれを用いた感性スケールの確立が可能となる。

音楽は、本来聴覚の分野に属する文化である。しかし、それを視覚で処理できる楽譜が普及したために、私

たちは21世紀にあってバッハやベートーベンの曲を再現できる。味覚も、確かに今は主観だけが一人歩きをしている。しかし、この状況は、今後どんどん変わっていくことだろう。味を客観化できる機器を用いることで、万人共通の「食譜」を創ることも夢ではない。今後、マルチメディアの振興とあいまって、味や匂いの共通言語を構築することで、万人が共通の尺度をもって味や匂いの生じる感性を語り合う時代が来るであろう。私たちは今や、長さや時間の尺度が発明されたあのエジプト時代に相当する食文化の黎明期に入ろうとしている。

#### 文 献

- 1) 大橋 実, 大熊廣一: “食と感性”, 都甲 潔編, p. 81 (1999), (光琳).
- 2) 尾崎幸洋, 河田 聡編: “近赤外分光法”, (1996), (学会出版センター).
- 3) 都甲 潔編著: “感性バイオセンサー”, (2001), (朝倉書店).
- 4) K. Toko: “Biomimetic Sensor Technology”, Chap. 6, (2000), (Cambridge University Press).
- 5) 都甲 潔: “旨いメシには理由がある”, (2001), (角川書店).
- 6) S. Fuke, S. Konosu: Physiology & Behavior, 49 863 (1991).



都甲 潔 (Kiyoshi Toko)

九州大学大学院システム情報科学研究院  
(〒812-8581 福岡市東区箱崎6-10-1)  
九州大学大学院工学研究科電子工学専攻修了。工学博士。現在の研究テーマ バイオエレクトロニクス、味覚センサ。主な著書 “Biomimetic Sensor Technology” (Cambridge University Press)  
E-mail: toko@ed.kyushu-u.ac.jp

#### 原 稿 募 集

話題欄の原稿を募集しています

内容：読者に分析化学・分析技術及びその関連分野の話題を提供するもので、分析に関係ある技術、化合物、装置、公的な基準や標準に関すること、又それらに関連する提案、時評的な記事などを分かりやすく述べたもの。

但し、他誌に未発表のものに限ります。

執筆上の注意：1) 広い読者層を対象とするので、用語、略語などは分かりやすく記述すること。2) 啓蒙的であること。3) 図表は適宜用いてもよい。4) 図表を含めて4000字以内(原則として

図・表は1枚500字に換算)とする。

なお、執筆者自身の研究紹介の場とすることのないよう御留意ください。

採用の可否は編集委員会にご一任ください。採用分については規定の原稿料をお支払いします。原稿の送付先及び問い合わせは下記へ。

〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2

五反田サンハイツ 304号

社団法人日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会

[電話：03-3490-3537]