混合脂質膜の透過光スペクトル特性と その自己相関関数に基づく味識別

向 恵 一*・三澤 顕次**・北間 正崇**・山下 政司**・有澤 準二**

Taste Discrimination Based on Spectrum Characteristics of the Mixed Lipid Membrane and its Autocorrelation Functions

Keiichi Mukai,* Kenji Misawa,** Masataka Kitama,** Masaji Yamashita,** Junji Arisawa**

A living body is receiving quite a lot of information from the external world through sensitive organs for life-supporting. Recently, various physical sensors which measure physical quantity have been developed rapidly. On the other hand, chemical sensors have not developed enough and they are limited to a pH meter, an ion selective electrode and an enzyme sensor. It is difficult to develop sensors for the sense of smell and taste became they have to sense various characters concurrently from chemical substances. We have been studying a possibility of taste sensing using a single artificial lipid membrane. We found that the conductance and transmittance show different characteristics in taste solutions. And we have suggested a way of the taste evaluation by showing features of electrical and optical characteristics as response patterns on a six axis radar-chart. Furthermore, applying the principal component analysis to the response patterns, we have also shown them on the two dimensional coordinate. In this study, we measured the spectrum characteristics of membrane for the purpose of discrimination in the commercial drinks and the condiments. We defined autocorrelation functions in order to evaluate the spectrum characteristics and we utilized Mahalanobis distance as a way of discriminant analysis. We selected two autocorrelation coefficients (hereafter cited as ACC1 and ACC2). One is ACC1 which was put as the value of x-axis and the other is ACC2 which was put as the value of y-axis. We had plots represented from the two ACCs on the two dimensional coordinate. We had known groups obtained by some sample plots. Mahalanobis distances were measured between those plots and the center of gravities of the known groups. As a result, the commercial drinks and the condiments were classified correctly in each category. Therefore, this method was effective to classify category among the commercial drinks and the condiments.

Keywords: taste sensing, spectrum characteristic, autocorrelation function.

1. はじめに

生体は、外界からの多種多様な物理・化学的刺激を五感と呼ばれる感覚器(視覚、聴覚、触覚、嗅覚、味覚)で受容することで生命活動を維持している。現在、実用に供されるセンサは物理及び化学センサに大別され、前者には視覚、聴覚、触覚に相当するものとして CCD カメラ、マイクロフォン、ひずみゲージなどがある。一方後者では、

生体医工学シンポジウム 2007 発表(2007 年 9 月,札幌) 2007 年 7 月 31 日受付,2007 年 12 月 3 日改訂 Received july 31,2007; revised December 3,2007. pH, イオン, ガスなどを測定する単機能センサが実用化されている. しかし, 嗅覚・味覚に相当するセンサは, 測定対象の化学物質が極めて多様なこと, 複数の化学物質の同時測定が必要なため定量化が困難なこと, 測定原理や評価手法が確立されていないなどの理由から開発が遅れている. なお, 味や匂いの評価方法については, 現在でも官能検査が主流であり, この方法では熟練した検査者の育成が要求され, またヒトの主観や体調の影響も無視できないため,これらを補完する工学的な支援や手法が望まれている.

このような状況下で近年、飲食料品の味の評価を目的とした味覚センサに関する研究が多数報告されており、例えば、複数の脂質膜電極の電位応答によりアミノ酸の苦味の定量及び市販飲料の識別を試みたもの[1]や電気化学測定に基づきオリーブオイルの識別を試みたもの[2]、QCMセンサで香気成分を、また脂質膜電極で味成分を測定しこれらを組み合わせてワインの分析を行ったもの[3]などがあ

^{*} 北海道工業大学大学院工学研究科応用電子工学専攻 Division of Applied Electronics, Graduate School of Engineering, Hokkaido Institute of Technology

^{**} 北海道工業大学医療福祉工学科
Department of Clinical and Rehabilitation Engineering,
Hokkaido Institute of Technology

る.このように、味や匂いの測定原理と評価方法は多様であるが、一般的には、各種デバイスで化学物質を検知し容易に扱える電気信号等に変換した後、その取得データを多変量解析などの統計的処理により分析及び評価するという手法が用いられている.

一方著者らはこれまでに、合成脂質のモノオレインとポリ塩化ビニル(PVC)からなるモノオレイン PVC 膜を作製し、その導電率や光透過性が味溶液に対して顕著に変化することを見出し、味の評価手法について継続的に検討してきた[4]. 最近では、同一の膜から交流電気特性と光学特性を計測できる実験装置を考案し[5]、これから得られる特徴量を基に 6 軸形式の応答パターンを描くと試料ごとに固有の形状になることを見出した[6]. さらには応答パターンの多変量データに対して主成分分析を適用すると、パターン形状の差異を 2 次元座標上のプロットで表現することが可能となり、プロットの位置関係と味の関連を見出すことで、5 基本味溶液や市販飲料を識別、評価してきた.

膜の光学特性については、これまで光パワーメータによ り、単波長(625 nm:従来の装置における光源のピーク波 長) における膜の透過光強度の時間特性として求め、その 立ち上がり傾向や定常値を基に複数の特徴量を定義し、主 成分分析を適用することで味識別の可能性を検討してき た. この手法では、例えば複数の脂質膜電極による手法や 電気化学測定による手法と異なり、複数膜の個体差による 誤差の重畳がない[1,7], 試料の前処理の必要がないため [2.8]測定方法が簡易である、電解質・非電解質を問わない ことから対象試料に対して汎用性が高い、などの特徴を有 している. 一方問題点として, 主成分分析による結果の解 釈がある程度実験者に依存し, 明確な識別基準が存在しな いことが挙げられた. そこで本研究では、試料としてヒト の味覚で明確に識別できる三つのカテゴリ (清涼飲料, コーヒー飲料,醤油)を用い、これらの膜透過光スペクト ル特性 (波長 300 ~ 800 nm) を求め, さらに判別分析法で あるマハラノビス距離を適用することで, 客観的な基準に 基づく識別手法について検討した. すなわち, 膜は試料ご との組成・濃度・色合いなどに応答するため、スペクトル 特性はこれらの情報を含む2次元データ (ここでは波長に 対する透過光強度)として得られる.この特性から味識別 に有意な特徴を見出すため、スペクトル特性に対して自己 相関関数を求め、これから二つの特徴量を定義し2次元座 標のX軸及びY軸の値とすることで試料のプロットを得 た. 次にプロットのマハラノビス距離を算出することでカ テゴリ間の識別を試み, 本手法の市販飲料及び調味料の醬 油に対する有効性を検討した.

2. 実 験 方 法

2.1 膜作製方法

膜は、脂質のモノオレイン 300 mg 及びオレイン酸 100

mg, 可塑剤のリン酸トリ-n-ブチル 40 mg, 高分子支持体のポリ塩化ビニル 85 mg を有機溶媒のテトラヒドロフラン 6 ml で溶解させて、10 分間撹拌した後、直径 6 cm のシャーレに溶解液を 1 ml 滴下し、28 \mathbb{C} 一定のサーモプレート上で 24 時間乾燥させて作製した(以後、これを混合脂質膜と呼ぶ). この膜は味溶液が高濃度になるほど膜の光透過性が高くなる [4]. このため実験では、事前に膜を 1 mM KCl 溶液に 15 分間浸し膜の光透過性を充分に小さくし、それを膜の初期状態(プリコンディショニング)とした. なお、1 mM KCl 溶液は唾液の組成に近いものである [9].

2.2 測定試料

試料には、三つのカテゴリとして清涼飲料(市販のスポーツドリンク三種類)とコーヒー飲料(市販のブラックコーヒー三種類)及び調味料の醬油(市販の醤油二種類)を用いた.これらは、組成に由来する味が明確なこと、すなわち清涼飲料は複数のイオン種及び有機酸による塩味と酸味、コーヒー飲料は有機物による苦味、醤油は塩分とアミノ酸による塩味と旨味を有することから選定した.なお本研究では以後、試料名は清涼飲料の三種類をそれぞれ、SD-A、SD-B、SD-C、コーヒー飲料の三種類を CF-A、CF-B、CF-C、醤油の二種類を SS-A、SS-B と表記する.

2.3 測定方法

図1は実験装置の概略である。光源,ライトガイド,光 学セル及び外光を遮るための暗箱,分光測光装置で構成されており,光源は商用電源の変動を防ぐために交流安定化 電源で駆動した。また2·1節で作製した膜は,シャーレ上 に形成された状態から測定毎に一部分を切り出した。

まず暗箱内の光学セルに膜を装着せずに、試料溶液のみにおける透過光強度がピーク波長で 10,000 a.u. となるように入射光を調整し、次に膜を固定した状態で試料溶液を満たす。ハロゲン光源(Nikon 社製)からの光をライトガイドを介して膜に照射させて、波長 $300 \sim 800$ nm における膜透過光強度を分光測光装置(浜松フォトニクス社製 PMA-11-C5966-31)で測定した。なお、測定時間は膜の応答がほぼ安定するまでの 1,200 秒間とし[10]、液温と測定時の室温は $24 \sim 26$ \mathbb{C} で行った。

透過光スペクトル特性は、入射光が膜内の脂質会合体に よって散乱し大きな減衰が生じるため[11]、式(1)のよう

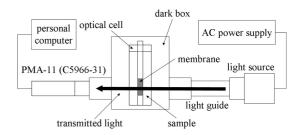


図1 実験装置概略

Fig. 1 Scheme of the apparatus.

に減光度として求め、その光強度は光学セル内を試料溶液のみとした状態で、透過光のピーク波長で1となるように規格化した。また解析には、膜透過光強度が充分に大きくなり定常値を示した膜応答の安定状態である、1,200 秒時のスペクトル特性を用いた。

$$A = log(I_0/I_t) \tag{1}$$

ここで、A: 減光度、 $I_0:$ 試料溶液のみの透過光強度、 $I_t: 1,200$ 秒後の膜の透過光強度である.

3. 解 析 方 法

3・1 自己相関関数によるスペクトル評価

自己相関関数は、一般的に原信号が①有限エネルギー信号(孤立波)、②周期信号、③ランダム信号のいずれかの区別のために用いられる。本研究のスペクトル特性は①と見なせ、原信号の波形の特徴を反映した固有の自己相関関数が求まるものと考えられ、この自己相関関数によってスペクトル特性の特徴を評価した。

3・2 マハラノビス距離による判別

本研究では、前述の自己相関関数を基にマハラノビス距離を算出することで、判別分析法を用いた客観的な試料の判別を試みた。なおマハラノビス距離を利用した試料の判別例として、山川らの報告がある[12]。本研究の具体的な方法を以下に述べる。図2に示すように、まず自己相関関数により得られた特徴量として、試料による差が出現した相関長50及び500における自己相関係数(Autocorrelation Coefficient: ACC)を選択し(4・2節で詳細を述べる)、これら二つをそれぞれ ACC1及び ACC2と定義する。次にACC1をX軸、ACC2をY軸の値として2次元座標に一つのプロットを得る。これを測定毎に繰り返すと、例えば一つの試料で4回の測定を行うと4つのプロットによる集団が作成される。このようにして試料の三つのカテゴリのプ

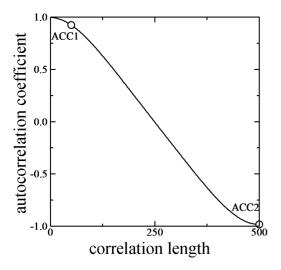


図2 自己相関関数による特徴量の定義 **Fig. 2** Definition of features by ACF.

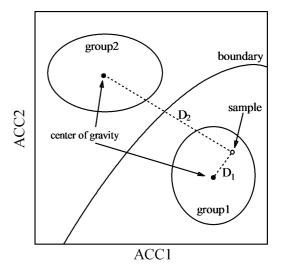


図3 マハラノビス距離による判別方法 Fig. 3 Classification method by Mahalanobis distance.

ロット集団を作成し、これから二つのカテゴリを選び 2 次元座標に表すと、図 3 のようにカテゴリ間の比較ができる.これを基に、サンプルと集団 1 及び集団 2 の重心とのマハラノビス距離の二乗(それぞれ D_1^2 、 D_2^2)を算出すると、 D_1^2 < D_2^2 の場合にはサンプルは集団 1 に属し、 D_1^2 > D_2^2 の場合には集団 2 に属することになる.よって、 D_1^2 $-D_2^2$ が負値であれば集団 1、正値であれば集団 2 と判別される.なお、 D_1^2 $-D_2^2$ = 0 の点の集まりが集団を判別する境界線となり、一般に 2 次曲線となる.よって D_1^2 と D_2^2 が等しいプロットは判別不能となる.

4. 実験結果

4・1 透過光スペクトル特性

図4は市販の清涼飲料とコーヒー飲料及び醤油に対する 混合脂質膜の1,200秒時における透過光スペクトル特性で ある. 横軸は波長, 縦軸は減光度を示しており, 測定回数 4回の平均である.なお、(a)及び(c)は比較のため同一 スケールで示す. 清涼飲料の特性(a)は, 波長 400 nm 付 近から減光度が高くなり、減光度は高い順に SD-C, SD-B, SD-Aで、SD-Aでは比較的低かった。コーヒー飲料の特性 (b)は, 波長500 nm付近から減光度が高くなり, 減光度は 高い順に CF-A, CF-B, CF-C で, CF-A では比較的高かっ た. 醤油の特性(c)は、波長 550 nm 付近から減光度が高 くなり、減光度は高い順にSS-B、SS-Aとなった. なお、 各試料で減光度が急激に高くなる波長が異なったのは、試 料固有の成分と色による入射光の吸収現象と考えられる. ここで図5に、膜を介さない試料のみの透過光強度特性及 び膜応答が安定状態となった 1,200 秒時の膜透過光強度特 性を比較したものを示す、縦軸はピーク波長で1となるよ う規格化している. 図5から透過光強度が急激に高くなる 波長に着目すると、その波長は図4の値とほぼ近く、清涼

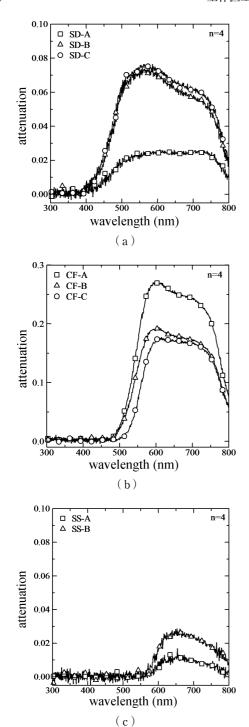


図 4 混合脂質膜の透過光スペクトル特性 (a) 清涼飲料,(b) コーヒー飲料,(c) 醤油

Fig. 4 Spectrum characteristics of membrane.

(a) soft drink, (b) coffee, (c) soy sauce.

飲料で 400 nm 付近, コーヒー飲料で 500 nm 付近, 醤油で 600 nm 付近であった. 醤油で図 4 と波長が異なったのは, 試料の色により $550 \sim 600 \text{ nm}$ で極端な吸収があったため と考えられる.

試料のみと膜の透過光強度特性を比較するとプロファイルは相似形に近い. 一方,図4の膜による減光度変化は,

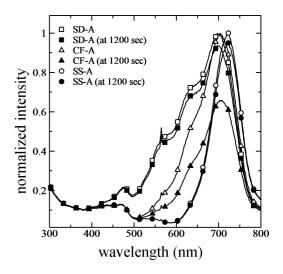


図 5 透過光強度特性 Fig. 5 Characteristics of transmitted light intensity.

式(1)から試料の色を考慮しない膜特性による透過光強度の変化と見なせ、これは味物質の作用による膜応答を各波長における透過光強度変化として計測したものと言える。よって従来の単波長による強度変化の計測と異なり、スペクトル特性を求め、試料溶液の特性(組成.濃度,色合い)に起因する膜特性に基づくスペクトル形状の差異を評価することで、味に関する有意なデータを得ることが可能と考えられる。

なお特性に見られる細かな変動は、光源変動の誤差(分光測光装置による光源のみの検出の場合)によるもので、この誤差は $\pm 1 \sim 5\%$ であり、膜の個体差を含めた減光度の誤差($\pm 15\%$ 程度)に比べ小さいため、測定精度に影響はないと考えられる。

4・2 透過光スペクトル特性の自己相関関数

図 6 は、透過光スペクトル特性から求めた自己相関関数であり、測定回数 4 回の平均である。なお原信号のデータは、測定で取得可能な波長 $303 \sim 802$ nm(最小分解能 1 nm)における減光度の値(全 500 データ)を用いた。また、横軸は相関長で最短の波長 303 nm を 0 として、波長 802 nm までの波長差を表し、縦軸は相関長 $0 \sim 500$ における自己相関係数である。清涼飲料及びコーヒー飲料の自己相関関数はどれも類似していたが、清涼飲料では SD-A が、コーヒー飲料では CF-C がやや異なる値を示した。相関長 500 で比較すると、清涼飲料では SD-A が -0.83、SD-C が -0.82 となり、コーヒー飲料では CF-A が -0.83、SD-C が -0.82 となり、コーヒー飲料では CF-A が -0.98、CF-B が -0.99、CF-C が -0.95 となった。醤油では 差異が見られ、SS-A が -0.47、SS-B が -0.61 であった。

自己相関関数はスペクトル特性のプロファイルを反映するため、例えば減光度が異なる場合でも、プロファイルが相似であれば、同一試料と見なし自己相関関数は類似する.このため、試料ごとの特徴を表現した有意な味の識別

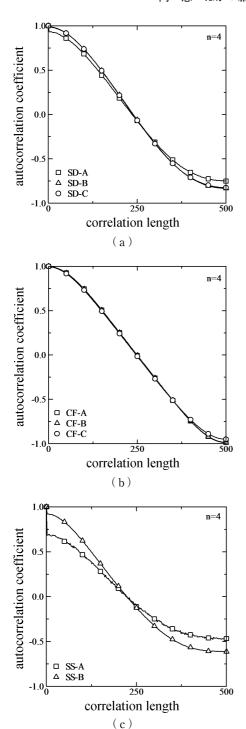


図6 透過光スペクトル特性の自己相関関数 (a) 清涼飲料,(b) コーヒー飲料,(c) 醤油

Fig. 6 Autocorrelation functions of spectrum characteristics. (a) soft drink, (b) coffee, (c) soy sauce.

指標になりうると考えた. さらに,膜の個体差による誤差の影響が大きい減光度に比べ誤差範囲が小さくなり,図中にはエラーバー等は示さないが,測定 4 回における相関長 500 での相対誤差は $0.2 \sim 8.1$ %となった.以上から,自己 相関関数を用いることで,味識別に有意な特徴量の定義ができ,また判別分析の精度も高まると考えられた.

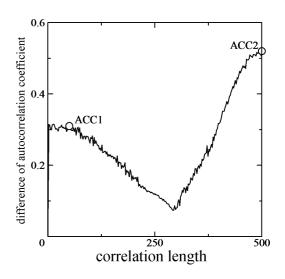


図7 自己相関係数の差 Fig. 7 Difference of autocorrelation coefficients.

 $3\cdot 2$ 節で示したように、マハラノビス距離による判別には二つの自己相関係数が必要になる。このため図 6 で示したすべての自己相関関数の中から、各相関長の自己相関係数の最大値と最小値の差を求め(図 7)、相関長 250 以下で値の差が大きかった相関長 50 の自己相関係数と、相関長 250 以上で値の差が大きかった相関長 500 の自己相関係数をそれぞれ ACC1、ACC2 と定義した。なお、相関長 50 未満では、図 6 (c)の SS-A のように安定性を欠くことから、ACC の定義からは除外した。

4・3 マハラノビス距離によるカテゴリ判別

図8にマハラノビス距離による判別結果を示す. プロッ トの内訳は、清涼飲料とコーヒー飲料については、三つの 試料の測定4回の計12のデータであり、同様に醤油では二 つの試料の測定4回の計8のデータである.また、図中の 曲線は $D_1^2 - D_2^2 = 0$ となる判別境界で、計算上、虚数を含む 場合2次関数の近似曲線で描いた. (a)の清涼飲料とコー ヒー飲料において、各プロットと集団の重心とのマハラノ ビス距離の二乗を算出し $D_1^2 - D_2^2$ を求めたところ、清涼飲 料はすべて負値となり各プロットの $D_1^2 - D_2^2$ は-71.6~ -220.5 であった. 一方コーヒー飲料ではすべて正値とな り各プロットの $D_1^2 - D_2^2$ は $27.8 \sim 67.5$ であった. (b)の清 涼飲料と醤油についても、清涼飲料が負値(-4.4~ -22.6), 醤油が正値(34.1~163.7)となり, (c)のコーヒー 飲料と醤油についてもコーヒー飲料が負値(-44.4~ -67.2), 醤油が正値 (297.3~14332.0) であったため, カテ ゴリ間の比較においてすべての試料で正しく識別された.

従来の主成分分析によるカテゴリ間の識別[13, 14]では、 既知試料のグループ分けはある程度実験者の解釈に依存し 客観性を欠く点が問題視されるが、上述のマハラノビス距 離を用いると、統計学的基準に基づく試料の識別が可能と 言える。

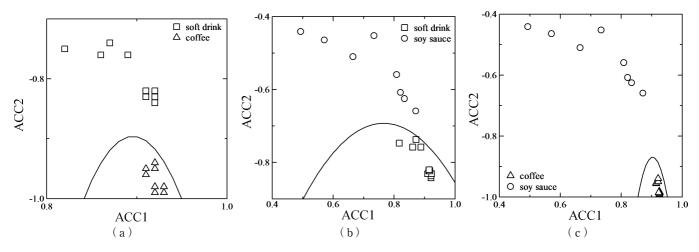


図8 マハラノビス距離による判別

(a) 清涼飲料とコーヒー飲料,(b) 清涼飲料と醤油,(c) コーヒー飲料と醤油

Fig. 8 Classifications by Mahalanobis distance.

(a) soft dink and coffee, (b) soft drink and soy sauce, (c) coffee and soy sauce.

5. 考 察

本研究では, 試料の三つのカテゴリ(清涼飲料, コーヒー 飲料、醤油)により膜のスペクトル特性に差異が現れたが、 この違いと試料の味質の関連について考察する.表1に, 試料の糖度 brix% (溶液 100 g 中に含まれる可溶性固形成 分のパーセント濃度),塩分濃度,pH をそれぞれ光学式糖 度計, 塩分濃度計, pH 計で測定した結果を示す. なお糖度 は光学式のため、スクロース濃度に限らず試料に溶存する 物質の総量として示される. 表から, 同一カテゴリ内では 各試料は類似傾向を示すが、カテゴリ間では大きく異なる ことがわかる. 糖度は醤油, 清涼飲料, コーヒー飲料の順 で高く, 塩分濃度は醤油のみ高い値を示し, pH はコーヒー 飲料,醤油,清涼飲料の順で高かった.よって物質濃度に 由来する味質の強さは、いくつかの塩味物質と有機物を含 む醤油、多種類のイオンを含む清涼飲料、微量の有機物を 含むコーヒー飲料の順と考えられる. なお味質とはヒトが 感じる味の種類や強さを定性的に表現したものである. こ こで、膜特性と味物質の関係について考えると、プリコン ディショニング直後の膜は減光度が高く肉眼では乳白色と して観察される. この状態の膜を試料に浸漬させると時間 経過とともに減光度が減少する(透明度が増す). これは後 述する膜内の脂質会合体と味物質の相互作用によるもので あり、高濃度の溶液ほど会合体に強く作用し減光度を低下 させる.よって膜に味物質が充分に作用した1,200秒時で の減光度は、試料の溶存物質や濃度に依存して異なる. 図 4(a)~(c)から、減光度は醤油が最も低く、次に清涼飲 料, コーヒー飲料の順となっており, これは前述した味質 の強さと一致する. このためスペクトル特性は、同一カテ ゴリでは相似形のプロファイルとなり、カテゴリ間では試 料の味質や溶存する物質濃度の違い及び試料の色を反映し

表1 試料の糖度,塩分濃度, pH Table1 Sugar concentration, salt concentration and pH of samples.

sample		brix(%)	salt (%)	pН
soft drink	SD-A	6.5	0.1	3.5
	SD-B	4.4	0.1	3.4
	SD-C	4.2	0.1	3.4
coffee	CF-A	0.9	0.1	5.7
	CF-B	1.0	0.1	5.9
	CF-C	1.4	0.1	5.8
soy sauce	SS-A	37.1	5.4	4.9
	SS-B	33.1	3.1	4.6

て異なるプロファイルとなる. なお, このことはマハラノ ビス距離による判別, すなわち同一カテゴリの試料はプロ ット位置が近接し, カテゴリ間の比較ではすべての試料が 正しく判別されたという結果からも示される.

一方、従来の主成分分析による判別は、データからの複数の変量を基に第1~n主成分を求め、これを尺度として試料の違いを表現する方法であり、本研究のように味が明確に異なる試料を用いた場合、適切な変量の定義で、各カテゴリで異なる位置にプロット集団が形成される.しかし、この尺度と試料との関連付けは実験者の解釈によること、プロット間の距離がプロット数により不定なことなどから、客観的な判別は難しい.他方で、本手法は試料の分布におけるプロット位置は測定ごとに固有なため、プロット間の距離の比較で、主観が入り込まない判別が可能である.

次に、味溶液の浸漬による膜の呈色変化について考察する。両親媒性分子である脂質は、親水基と疎水基のバランスにより分子会合状態が支配されるが[15]、プリコンディショニング直後、脂質は水和され親水基を外側に向けたミ

セル構造をとる.このときミセルはコロイド粒子として振る舞うため入射光が散乱し、膜は乳白色を呈する[16].膜内に存在するコロイド粒子の大きさは SEM 及び光学顕微鏡撮影像[4,11],コロイドの光学的性質[16]などから,20~100 nm またはそれ以上と考えられる.一般に,この程度の大きさの粒子は入射光を強く散乱させる.また膜は見た目にも乳白色を呈することから,入射光は全波長において散乱されていると考えられる.よって,本膜内に形成されたコロイド粒子が大きい状態では,充分な透過光量が得られないため減光度が高くなり,一方,味溶液が充分に浸漬した状態の膜は,コロイド粒子が小さい状態か,または単分子膜やラメラ相に移行していると考えられる.このような集合状態では,ミセル形成時に比べて減光度が低下することになり,結果的に本研究のような特性(プロファイル)が出現したと考えられる.

さらに、味溶液への浸漬による膜の透明度の変化要因を 考察すると、一般に透明度は脂質の溶解性に関連し[17]、 水への溶解度が高いほど透明度が増すことから、脂質分子 への味物質の吸着が溶解性の変化をもたらしたものと考え られる. 脂質の溶解度を示すパラメータに Hydrophile-Lipophile Balance (HLB) がある. HLB は親水基と疎水基 の分子量の比で表され、親水基の分子量が大きいほど親水 性となって、その溶解度は高くなる. このことから膜の透 明度の変化は,極性をもつ味物質が脂質の親水基(極性基) に吸着することで、親水基のサイズが見掛け上増大し、そ の結果として生じたものと考えられる. 本研究では、アミ ノ酸や高濃度の塩分を含む醤油は親水基に強く作用して脂 質の溶解度を高め、比較的分子量の小さいイオンを含む清 涼飲料は、その作用は醤油に比べて小さく、微量の有機物 しか含まないコーヒー飲料は最も溶解度を高める作用が小 さかったと考えられる. またこの関係は、従来の同一濃度 の基本味溶液の比較でも得られており、NaCl (塩味)、HCl (酸味)溶液は,有機化合物であるスクロース(甘味), MSG (旨味),塩酸キニーネ (苦味)溶液に比べて減光度が高く なる[18].

以上のような吸着作用は、味物質の化学的性質により異なる様式を示す。例えば、苦味を呈する物質はその強い疎水性から脂質の疎水基との相互作用により強く吸着し[15]、極性を持つイオンなどは脂質の親水基の極性部分に静電的に吸着する[15]。さらに非電解質(糖類など)は水分子への溶解性の高さから、前述のように、見掛けの HLB値に変化を及ぼす[17]。従って膜の吸着現象を応用した本手法では、膜に用いる脂質の種類やその混合比及び極性脂質の利用などで、センサとしての性能向上を図ることも可能である。さらには、データ解析手法においても、濃度差を考慮した評価方法や市販飲料を薄めた希釈溶液を用いた場合のカテゴリ判別に対する有効性についても検討すべきと考えている。

6. おわりに

本研究では、混合脂質膜の光学特性における有意な味識 別の指標を得ること及びマハラノビス距離を用いた試料の 識別手法について検討した. その結果, 波長 300~800 nm における膜の透過光スペクトル特性を基に自己相関関数を 求め、さらに二つの自己相関係数を2次元座標軸として用 い、これによって得たプロットから判別分析法のマハラノ ビス距離を算出することで,清涼飲料,コーヒー飲料,醤 油がカテゴリ間で正しく識別された.これにより、本手法 が味質の差異に基づく識別手法になり得ることが示唆され た. 以上から、透過光スペクトル特性とその自己相関関数 を指標として、市販飲料及び調味料の醤油に対して客観的 な基準に基づく識別手法の有効性が示された. 今後は、セ ンサフュージョン[19]の考え方に基づき、従来から継続的 に検討している膜の電気特性と透過光スペクトル特性を組 み合わせ、高次なセンシングシステムの構築を検討する予 定である.

文 献

- 1. Toko K: Taste sensor. Sens Actuators B. 64: 205-215, 2000.
- 2. Apetrei C, Gutierez F, Rodriguez-Mendez M L, J A de Saja: Novel method based on carbon paste electrodes for the evaluation of bitterness in extra virgin olive oils. Sens Actuators B. **121**: 567–575, 2007.
- 3. Natale C D, Paolesse R, Macagnano A, Mantini A, D'Amico A, Ubigli M, Legin A, Lvova L, Rudnitskaya A, Vlasov Y: Application of a combined artificial olfaction and taste system to the quantification of relevant compounds in red wine. Sens Actuators B. **69**: 342–347, 2000.
- 4. 三澤顕次, 小島洋一郎, 佐伯吾一, 有澤準二, 松本伍良: モノオレイン PVC 膜の味溶液に対する導電率・光透過率変化. 電学論 C. **114**(9): 938-945, 1994.
- 横濱敦史, 三澤顕次, 有澤準二: 単一人工膜の基本味溶液に対する電気・光学的特性. 電学論 E. 119(7): 396-397, 1999.
- 6. 向 恵一, 三澤顕次, 有澤準二: 合成脂質膜の電気・光学的応 答パターンに基づく基本味溶液と清涼飲料の識別. 電学論 E. **123**(8): 293-299, 2003.
- Szpakowska M, Szwacki J, Lisowska-Oleksiak A: Investigation of some taste substances using a set of electrodes with lipid-modified membranes. Desalination. 163: 55–59, 2004.
- 8. Olsson J, Winquist F, Lundstrom I: A self polishing electronic tongue. Sens Actuators B. **118**: 461–465, 2006.
- 9. 山内昭雄, 鮎川武二: 感覚の地図帳. 講談社, 東京, 2001, pp. 56-65.
- 10. 横山 徹, 三澤顕次, 有澤準二: モノオレイン PVC 膜の酸味 溶液に対する透過光変化. 医用電子と生体工学. **34**(2): 25-32, 1996.
- 11. 三澤顕次, 矢久保無用ノ介, 横山 徹, 有澤準二: 光学的手法 による合成脂質膜の味応答検出. 表面科学. **16**(11): 37-42, 1995.
- 12. 山川進三, 山口晃史: 膜電位感受性色素膜を用いた光ファイバ味覚センサ. 電学論 C. **112**(12): 798-804, 1992.
- 13. 張 文芸, 安彦剛志, 渡部俊一郎, Elder Alpes de Vasconcelos, 内田秀和, 勝部昭明: SPV 法とイオンセンサを用いた高

安定なお茶味検出. 電学論 E. 118(12): 608-613, 1998.

- Parra V, Arrieta A A, Fernandez-Escudero Jose-A, Luz M, Rodriguez-Mendez, Jose Antonio De Saja: Electronic tongue based on chemically modified electrodes and voltammetry for the detection of adulterations in wines. Sens Actuators B. 118: 448–453, 2006.
- 15. 中垣正幸: 膜物理化学. 喜多見書房, 東京, 1987, pp. 34-43.
- 16. Jirgensons B, Straumanis M E: A short textbook of colloid chemistry, 2nd ed. Pergamon Press, England, 1962, pp. 96–100. 玉虫文一: コロイド化学. 培風館, 東京, 1967, pp. 96–100.
- 17. 鈴木 洋: 界面と界面活性物質. 産業図書, 東京, 1990, pp. 33-42.
- 18. Mukai K, Misawa K, Kitama M, Yamashita M, Arisawa J: Discrimination of taste solutions based on a spectrum of transmitted light through the mixed lipid membrane and its autocorrelation functions. Proc. of the International Conference on Electrical Engineering 2007 (CD-ROM). The Hong Kong Institute of Engineers, Hong Kong, 2007.
- 山崎弘郎, 石川正俊: センサフュージョン. コロナ社, 東京, 1992.

向 恵一 (ムカイ ケイイチ)

平成15年3月北海道工業大学大学院修士課程修了.同年コーナシステム株式会社入社. 平成18年4月北海道工業大学大学院博士課程 入学,現在に至る.人工膜による味センシングの研究に従事.

日本生体医工学会,電気学会の会員.

三澤 顕次 (ミサワ ケンジ)

昭和51年北海道工業大学電気工学科卒業.同年同学科助手.同大学応用電子工学科講師,助教授,教授を経て平成13年同大学福祉生体工学科(平成19年医療福祉工学科に改称)教授,現在に至る.この間,生体機能類似膜,人工膜による味センシングなどの研究



に従事. 工学博士 (昭和 62 年北海道大学). 平成 10 年度日本表面科学会論文賞受賞. 平成 16 年生体医工学シンポジウム・ベストリサーチアワード受賞.

電気学会,電子情報通信学会,日本表面科学会等の会員.

北間 正崇(キタマ マサタカ)

平成7年北海道大学大学院工学研究科博士 課程修了.博士(工学).平成6年日本学術振 興会特別研究員.平成8年北海道工業大学応 用電子工学科講師,平成9年同助教授.平成 13年同福祉生体工学科助教授,平成18年同医療福祉工学科准教授.現在に至る.光応用生



体計測,無侵襲計測,人工膜を用いた味センシングなどの研究 に従事.

日本生体医工学会,電子情報通信学会の会員.

山下 政司 (ヤマシタ マサジ)

昭和63年北海道大学大学院工学研究科博士課程を修了し、工学博士号取得。同年北海道工業大学電気工学科講師となり、現在北海道工業大学医療福祉工学科教授。専門分野は生体工学、特に感性の自律神経応答、電磁界の生体影響、バイオテレメトリなどを研究。



日本生体医工学会,電子情報通信学会,計測自動制御学会会 員.

有澤 準二 (アリサワ ジュンジ)

昭和55年3月北海道大学大学院電子工学専攻博士課程修了. 現在, 北海道工業大学医療福祉工学科教授. 工学博士.

電子情報通信学会,日本生体医工学会,日本膜学会,日本生物物理学会等の会員.

