コンソメスープの品質管理を目指した酸化物半導体センサシステムの開発

非会員 阿武裕一 (九州大学)

非会員 玉置 純 (九州大学)

非会員 浅野泰一 (電気化学計器)

非会員 林 研司 (ニチレイ)

正 員 三浦則雄 (九州大学)

正 員 山添 昇 (九州大学)

Development of Multi-Gas-Sensor System for evaluating Quality of Consomme Soup

Yuichi Anno, Non-member (Kyushu University), Jun Tamaki, Non-member (Kyushu University), Yasukazu Asano, Non-member (DKK Corp.), Kenji Hayashi, Non-member (NICHIREI Corp.), Norio Miura, Member (Kyushu University), Noboru Yamazoe, Member (Kyushu University).

A sensor array system was composed by using four gas sensor elements based on semiconducting oxides, i.e., Rh(0.4wt%)-WO₃, MoO₃(5wt%)-ZnO, Er₂O₃(5wt%)-ZnO and Pr₆O₁₁(5wt%)-Fe₂O₃. These elements were sensitive and selective to the important flavor components of beef consomme soup of methylpyrazine, acetone, capronaldehyde and dimethyldisulfide, respectively. Upon exposure to the vapor of consomme soup, the sensor array was found to give a sensitivity pattern which changed sensitively depending on the quality of consomme soup. This suggests the possibility of applying such a multi-sensor array system for the soup-quality control.

キーワード；半導体ガスセンサ，センサアレイ，コンソメスープ，品質管理，パターン認識

1. 緒 言

近年，食品工業の分野において製品の品質管理や熟成度・腐敗度を評価するためのにおいセンサの需要が高まっている。におい成分を検知する方式としてはいくつか挙げることができるが^{(1)~(7)}，その中でも酸化物半導体センサを用いる方式は，感度や安定性の面から考えて実用的にもかなり有利であると考えられる。実際，腐敗により魚介類から発生するトリメチルアミンやジメチルアミンなどのにおい成分に高感度に応答する半導体ガスセンサを用いて，魚介類の鮮度判定を行ったという報告がなされている^{(8)~(12)}。

著者らも最近，食品製造工程における品質管理を目指し，ビーフコンソメスープを1例として取り上げて，この用途に応用可能な半導体ガスセンサに関する基礎研究を始めた^{(13)~(15)}。ビーフコンソメスープは工場で大量生産されているが，原料の質が産地や季節により異なるため，その品質管理は，通常，熟練度の高い鑑定者による官能試験により行われている。一方，スープ中のいくつかのうま味成分をバイオセンサ等により検出して品質管理を行う試みもなされているが，官能試験との対応が十分ではないよう

である。これは官能試験により判定されたスープの品質が，うま味成分によってのみ決定されるのではなく，スープから発生するフレーバ成分にも大きく依存しているためと考えられる。以上のことから，フレーバ成分を検知できるにおいセンサシステムが構築できれば，スープの製造工程における品質管理を大幅に簡略化できると期待される。

コンソメスープのフレーバ画分中には約100種類の化学物質が含まれていることが，ガスクロマトグラフィー質量分析装置を用いた分析より明らかになっている。これらの中で香氣成分として重要なものは，その由来や特徴的な官能基などにより表1のように6つのグループに分類される。この表には，各グループの代表的な化学物質も一つずつ示した。このような成分が適当に混合されることによりコンソメスープ独特のにおいが生まれている。これまでに我々は，代表的なにおい成分のうち，メチルピラジン，アセトン，カブロンアルデヒド，二硫化ジメチルに対して優れた検知特性を示す半導体ガスセンサの開発を行ってきた。その結果，これらのにおい成分に対しては，Rh(0.4wt%)-WO₃⁽¹³⁾，MoO₃(5wt%)-ZnO⁽¹⁴⁾，Er₂O₃(5wt%)-ZnO，Pr₆O₁₁(5wt%)-Fe₂O₃⁽¹⁵⁾がそれぞれ最も優れた特性を示すことを見出している。

表 1 コンソメスープのフレーバ画分中の
6つの重要な香気成分

Tab. 1 Six important groups of flavor components
of consomme soup.

Group	Representative compound
Pyrazines	Methylpyrazine (MP, $C_4N_2H_3CH_3$)
Ketones	Acetone (Ac, CH_3COCH_3)
Aldehydes	Capronaldehyde (CA, $C_5H_{11}CHO$)
Sulfides	Dimethyldisulfide (DMDS, CH_3SSCH_3)
Esters	Ethylacetate (EA, $CH_3COOC_2H_5$)
Alcohols	Ethanol (EtOH, C_2H_5OH)

本研究では、これらの4つのセンサ素子を用いることによりにお検知システムを構築し、実際のコンソメスープの香りに対する応答からその品質の評価が可能かどうかを検討した。

2. 実験

センサ素子 (図1) は、水で練ってペースト状にした試料粉末を2本の白金線 (0.3 mm ϕ) 電極を取り付けたアルミナ管 (1.5 mm $\phi \times 0.5$ mm^l) に塗布した後、空气中で焼結 (700°C, 4 h) することにより作製した。ガス検知特性は、流通式セル内に4つのセンサを取り付けてセンサアレイとし、被検ガスあるいはコンソメスープの蒸気を流通させた時の素子の抵抗変化を電流検知法により測定した。ガス流量は300cm³/minとし、センサの作動温度は外部加熱により300°Cあるいは500°Cに設定した。実際のコンソメスープサンプルの蒸気に対するセンサ特性の評価法については後述する。センサの各ガスに対する感度 (S) は、センサの空気中での抵抗値 (R_a) を被検ガス中での抵抗値 (R_g) で割った値 ($S = R_a/R_g$) で定義した。

3. 結果および考察

<3・1> 各種にお成分用センサの特性 本研究で構築したセンサシステムに組み込んだ各センサは、前述の4つの代表的なにお成分に対する検知特性を検討した結果より得たものである。この場合、個々のセンサが持つべき性能として、(1) 迅速に応答すること、(2) 注目する成分に対する感度が大きいこと、(3) ガス感度がガス濃度変化に十分対応すること、(4) 共存する他のにお成分に対しては感度が低いことが挙げられ、これらの条件を満足するような検知材料の探索を行った。

図2には、本研究で採用した4つのセンサの代表的な各にお成分に対する応答曲線を示した。いずれのセンサについても90%応答時間は5分以内であり、比較的迅速な応答を示した。回復応答についても、改善を要するPr₆O₁₁-Fe₂O₃素子以外は比較的良好であった。図3には、これらのセンサの4種にお成分 (各濃度; 20 ppm) に対する

図1 焼結体型センサ素子の構造の模式図
Fig. 1 Schematic view of the structure of sintered-block-type sensor element.

図2 各センサ素子の最適作動温度における応答曲線

Fig. 2 Response transients of various sensor elements at optimum temperature.

(a) Rh-WO₃ sensor element for methylpyrazine at 300°C, (b) MoO₃-ZnO element for acetone at 500°C, (c) Er₂O₃-ZnO element for capronaldehyde at 300°C, (d) Pr₆O₁₁-Fe₂O₃ element for dimethyldisulfide at 300°C. Gas concentration was 20 ppm each in wet air.

図3 4つセンサの代表的なにおい成分に対する感度

Fig. 3 Sensitivities of four selected sensor elements to target gases (20 ppm).
(a) Rh-WO₃ (300°C), (b) MoO₃-ZnO (500°C), (c) Er₂O₃-ZnO (300°C), (d) Pr₆O₁₁-Fe₂O₃ (300°C).
[Cross-hatch]; dimethylsulfide (DMDS), [Diagonal lines]; capronaldehyde (CA), [Horizontal lines]; acetone (Ac), [Solid black]; methylpyrazine (MP).

感度を示した。これから、Rh (0.4wt%) -WO₃ 素子はメチルピラジンに対してのみ高感度で応答しており、ガス選択性が高いといえる。Er₂O₃ (5wt%) -ZnO 素子も二硫化ジメチルには多少の感度は示すものの、カプロンアルデヒドに対する選択性はかなり高い。一方、MoO₃ (5wt%) -ZnO と Pr₆O₁₁ (5wt%) -Fe₂O₃ 素子では、それぞれアセトンと二硫化ジメチルに対する感度が4種のおい成分中では最大ではあるが、他のにおい成分に対しても比較的高い感度を示しているため、今後さらなるセンサ特性の改善を行う必要がある。

図4には各センサにおいて最も高い感度を示したにおい成分について、それらに対する感度と濃度との関係を示した。いずれのセンサにおいても1~100 ppmの濃度範囲では、感度の対数とにおい成分濃度の対数とは良好な直線関係を示すことがわかる。このことから、各センサはそれぞれのおい成分に対しては、比較的良好な濃度検定が可能であると考えられる。直線の傾きはガス成分によって異なるが、カプロンアルデヒドに対する傾きが最も大きく、精度が良いことを示している。また、いずれのセンサも1

図4 4つのセンサについての各におい成分に対する感度の濃度依存性 (湿潤空气中)

Fig. 4 Sensitivity vs. concentration of target gas for the sensor elements tested in wet air.

- △; Rh-WO₃ element for methylpyrazine (300°C).
- ; MoO₃-ZnO element for acetone (500°C).
- ; Er₂O₃-ZnO element for capronaldehyde (300°C).
- ; Pr₆O₁₁-Fe₂O₃ element for dimethyldisulfide (300°C).

ppm 付近の感度が5~20であるため、さらに低濃度のおい成分の検知も可能と考えられる。

これらの結果から、各センサは条件(1)~(3)については十分満足しているといえる。条件(4)については、メチルピラジンに対するRh-WO₃素子およびカプロンアルデヒドに対するEr₂O₃-ZnO素子では十分であるといえるが、アセトンに対するMoO₃-ZnO素子および二硫化ジメチルに対するPr₆O₁₁-Fe₂O₃素子についてはさらなる改良の余地があると思われる。したがって、これら4つの素子により構成されるセンサシステムは、メチルピラジンとカプロンアルデヒドをかなり選択的に精度良く検知することができるが、アセトンと二硫化ジメチルに対してはあまり検知精度は良くないことを示している。なお、各素子の最適動作温度は、MoO₃-ZnO素子だけが500°Cであり、他の3つの素子は300°Cであったため、実際のスープサンプル蒸気に対する応答を調べる以下の実験においても、各素子をこれらの温度に設定した。

<3・2> コンソメスープ蒸気に対する応答 構築したセンサシステムを用いて実際のコンソメスープサンプル蒸気に対する応答を調べるために、以下のようにしてスープ蒸気を発生させた。すなわち、図5に示すように、まずコンソメスープサンプル(15cm³)を入れたガラス製のサンプル管(50cm³)をガス流通系上流部に組み込んだ。このサンプルを60°Cで30分間保持したのち、乾燥空気を300cm³/minで流通させて素子部へ蒸気を導入し、センサ

図5 スープサンプルの評価用測定装置
Fig. 5 Flow apparatus for testing soup samples.

図6 4つのセンサのスープサンプル2に対する
応答曲線
Fig. 6 Response transients of four selected sensor
elements to the vapor of soup sample 2.
(a) Rh-WO₃ (300°C), (b) Er₂O₃-ZnO (300°C), (c)
MoO₃-ZnO (500°C), (d) Pr₆O₁₁-Fe₂O₃ (300°C).

表2 4つのセンサ素子の水およびスープ蒸気に対する感度

Tab. 2 Sensitivity (Ra/Rg) of four sensor elements to the vapors of consomme soup samples and water.

	Water	Sample 1	Sample 2	Sample 3
Rh-WO ₃	20	42	52	77
Er ₂ O ₃ -ZnO	14	36	36	66
MoO ₃ -ZnO	8	18	26	24
Pr ₆ O ₁₁ -Fe ₂ O ₃	5	17	16	30

感度を測定した。スープサンプルを60℃に保ったのは、これが実際のコンソメスープの適温といわれているためである。

本研究では、(株)ニチレイ製の3種類のビーフコンソメスープサンプルを用いた。いずれも出発原料や仕込み方法はすべて同じであるが、サンプル1と2はおなじロットで製造されたもので、前者は製造途中で取り出した中間製品、後者は最終製品である。また、サンプル3はサンプル1、2とは別のロットで製造された最終製品である。5人の鑑定者による官能試験では、サンプル2は標準的な製品、サンプル3は高品質な製品という結果が得られている。

図6には、本センサシステムにおいて得られた各素子のサンプル2に対する応答曲線を示した。これより、応答初期にややオーバーシュートする傾向が見られる場合もあり、8分間の応答後に完全に定常値に達するものはMoO₃-ZnO素子以外にはないことがわかる。ただし、3度の繰り返し応答の感度の値はほぼ等しく、再現性は十分にあることより、ここで得られた応答挙動は測定したスープサンプルの特性を十分に反映しているものと考えられる。表2には、得られた3種類のスープ蒸気に対する各素子の8分間応答後の感度をまとめた。これより各素子の感度は、サンプル1、2、3の順で増加していることがわかる。ただし、測定したスープ蒸気中には大量の水蒸気が共存しているため、スープ蒸気に対する感度にはにお成分だけでなく水蒸気に対する感度も含まれていると考えられる。そのため、表2にはスープサンプルと同様な方法で測定した水蒸気だけに対する感度も示した。これより、水蒸気に対する感度は、いずれの素子においても各スープサンプルの蒸気に対する感度より小さく、また水蒸気の寄与の大きさは、Rh-WO₃ > Er₂O₃-ZnO > MoO₃-ZnO > Pr₆O₁₁-Fe₂O₃であることがわかる。

<3・3> 感度パターンを用いた評価 各素子のスープサンプル蒸気に対する感度を、上下左右の4軸方向へ出力して得られたパターンを図7に示した。得られた感度パターンは、形状や大きさがスープサンプルの種類により異なっている。各軸(指標)方向の感度の大きさ(強度)は、にお成分の濃度と相関があると考えられるが、個々

図7 3種類のスープサンプルに対する感度パターン
Fig.7 Sensitivity patterns for three soup samples.

の素子のガス選択性が完全ではないため、これらの強度より各におい成分の濃度を正確に見積もることは難しい。しかし、各サンプル蒸気に対する感度パターンにおける各強度の相対的な違いは、各におい成分濃度の相対的な違いを反映していると考えられる。また、各サンプルのパターンにおいて、サンプル1ではいずれの指標においても最小値を示しており、製造途中の不完全な品質が反映されていると思われる。MoO₃-ZnOおよびRh-WO₃素子に対する軸方向の指標は、サンプル1より2の方が大きいため、最終製品では中間製品よりもピラジン類やケトン類の濃度が高いことを示していると考えられる。一方、高品質であるサンプル3では、いずれの指標も大きな値を示している。このことは、標準的な製品であるサンプル2と比べて高品質製品では、ケトン類の濃度はあまり変わらないが、他の成分の濃度は高いことを示唆している。

以上のように、感度パターンの形状がスープサンプルの品質により変化するため、このことを利用すれば本検知システムによりスープの品質管理がある程度可能であると思われる。今後は、表1に示した他の2種類のおい成分であるエステル類やアルコール類を選択的に検知できる半導体センサを開発し、これらを本システムに加えて6軸方向へ出力した感度パターンを得ることにより、スープサンプルの品質間の差異をより明瞭に判定できるものと考えられる。

4. まとめ

コンソメスープのフレーバ画分中の代表的なおい成分であるメチルピラジン、アセトン、カプロンアルデヒド、二硫化ジメチルのそれぞれのガスに対して優れた検知特性

を示す半導体センサ素子を用いることにより、におい検知システムを構築した。このシステムを用いて実際のコンソメスープ蒸気に対する測定を行ったところ、その感度パターンはサンプルの品質に応じて変化することがわかった。実用化には今後多数のサンプルを測定する必要があるが、このようなセンサシステムを用いることにより、実際にスープの製造工程の管理や最終製品の品質管理が可能になると考えられる。(平成7年11月30日受付)

文 献

- (1) T. Nakamoto, A. Fukuda, T. Moriizumi: "Improvement of identification capability in an odor-sensing system", *Sensors and Actuators B*, **3**, 211 (1991)
- (2) T. Nakamoto, S. Sasaki, A. Fukuda, T. Moriizumi: "Selection method of sensing membranes in odor-sensing system", *Sensors and Materials*, **4**, 111 (1992)
- (3) Y. Shimizu, Y. Takao, M. Egashira: "Detection of freshness of fish by a semiconductive Ru/TiO₂ sensor", *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2539 (1988)
- (4) H. Nanto, T. Kawai, H. Sokooshi, T. Usuda: "Aroma identification using a quartz-resonator sensor in conjunction with pattern recognition", *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 718 (1993)
- (5) D. W. Galipeau, J. F. Vetelino, C. Feger: "Measurement of relative adhesion and surface properties of polyimide films using a surface acoustic wave sensor", *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 432 (1993).
- (6) M. Matsuoka, Y. Yamada, S. Dousaki, Y. Nemoto, A. Shinohara, A. Satoh: "Application of teflon particle column to an odor-sensing system", *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 358 (1993)
- (7) K. Utsunomiya, M. Nakagawa, N. Sanari, M. Kohata, T. Tomiyama, I. Yamamoto, T. Wada, N. Yamashita, Y. Yamashita: "Continuous determination and discrimination of mixed odour vapors by a new chemiluminescence-based sensor system", *Sensors and Actuators B*, **24-25**, 790 (1995)
- (8) M. Egashira, Y. Shimizu, Y. Takao: "Trimethylamine sensor based on semiconductive metal oxide for detection of fish freshness", *Sensors and Actuators B*, **1**, 108 (1990)
- (9) Y. Takao, Y. Iwanaga, Y. Shimizu, M. Egashira: "Trimethylamine-sensing mechanism of TiO₂-based sensors 1. Effects of metal additives on TMA sensing properties of TiO₂ sensor", *Sensors and Actuators B*, **10**, 229 (1993)
- (10) Y. Takao, K. Fukuda, Y. Shimizu, M. Egashira: "Trimethylamine-sensing mechanism of TiO₂-based sensors 2. Effects of catalytic activity of TiO₂-based specimens on their TMA-sensing properties", *Sensors and Actuators B*, **10**, 235 (1993)
- (11) H. Nanto, H. Sokooshi, T. Usuda: "Smell sensor using aluminium-doped zinc oxide thin film prepared by sputtering technique", *Sensors and Actuators B*, **10**, 79 (1993)
- (12) H. Nanto, H. Sokooshi, T. Kawai: "Aluminium-doped ZnO thin film gas sensor capable of detecting freshness of seafoods", *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 175 (1993)
- (13) Y. Anno, T. Maekawa, J. Tamaki, Y. Asano, K. Hayashi, N. Miura, N. Yamazoe: "Development of semiconductor gas sensor for 2-methylpyrazine from consomme soup", *Sensors and Materials*, **5**, 135 (1993)
- (14) Y. Anno, J. Tamaki, Y. Asano, K. Hayashi, N. Miura, N. Yamazoe: "Zinc-oxide-based semiconductor sensors for detecting acetone and capronaldehyde in the vapour of consomme soup", *Sensors and Actuators B*, **24-25**, 623 (1995)
- (15) 阿武・玉置・浅野・林・三浦・山添: 「酸化鉄材料を用いた二硫化ジメチル検知用半導体ガスセンサ」, 表面科学, **16**, 474 (1995)

阿武裕一 (非会員) 1969年10月12日生。1994年九州大学大学院総合理工学研究科修士課程修了。現在、同研究科博士後期課程2年在学中。酸化物半導体を用いたにおいセンサの研究に従事。

林 研司 (非会員) 1954年11月28日生。1980年東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻修士課程修了。1987年(株)ニチレイ入社。1993年より同社味覚評価室勤務、現在に至る。食品用のセンサの開発に従事。

玉置 純 (非会員) 1961年1月28日生。1988年大阪大学大学院基礎工学研究科博士後期課程修了。同年九州大学大学院総合理工学研究科助手、現在に至る。工学博士。主として半導体ガスセンサ、酸化物触媒の研究に従事。

三浦則雄 (正員) 1950年7月5日生。1978年九州大学大学院工学研究科博士後期課程単位取得後退学。1982年九州大学大学院総合理工学研究科助教授、現在に至る。工学博士。主に、新しい機能性セラミックスの設計・開発とそれらの化学センサ、二次電池、電気化学的表示素子などへの応用に関する研究に従事。

浅野泰一 (非会員) 1939年9月13日生。1966年東京都立大学工学部工業化学科卒業。同年電気化学計器(株)入社。1991年開発本部次長、現在に至る。工学博士。主として、化学センサの開発とその応用に関する研究に従事。

山添 昇 (正員) 1940年12月23日生。1968年九州大学大学院工学研究科博士後期課程単位取得後退学。1981年同大学大学院総合理工学研究科教授、現在に至る。工学博士。主に機能性セラミックスを用いた化学センサなどの機能性デバイスの設計・開発に関する研究に従事。