水晶振動子型ガスセンサーによる嗅覚基準物質の識別

学生員 村上 正憲*(近畿大学)、 正員 甲藤 正人(近畿大学)
正員 大西 俊四郎(近畿大学)、 正員 栗岡 豊(近畿大学)

Discrimination of Standard Odorous Materials for Measuring Olfactory Sense by Quartz Resonator Gas Sensors
Murakami Masanori, Student Member (Kinki University), Masahito Katto, Member (Kinki University)
Shunshiro Ohnishi, Member (Kinki University), Yutaka Kurioka, Member (Kinki University)

Discrimination of odorous materials by the quartz resonator sensors with synthetic lipid membranes was investigated. Using five sensors with various membranes, we measure responses to five odorous materials which were included in the T&T olfactometer for testing a human olfactory sense. Discrimination from the patterns of the sensors' response were difficult, because the patterns were similar. We apply a principal component analysis to the sensor responses. The result was largely influenced by the concentrations of the odorous materials. With a discriminant analysis, the five odorous materials were found to be well discriminanted, even though the concentrations were different. We also found that the time constants of the sensor responses were also good parameters for discrimination and it enables to shorten the time for measurement.

キーワード: 水晶振動子型ガスセンサー、T&T オルファクトメーター、合成二分子膜、主成分分析、判別分析

1. はじめに

我々の鼻にニオイの元となるニオイ物質が入り込むと、「くさい」などと感じる。ニオイの計測は環境問題や公害対策において、また香りとしてのニオイは食品の製品管理などにおいて重要である。現在、ニオイの評価方法として、被験者による主観評価法による官能試験が多く用いられる。この方法は、人間の嗅覚によって、ニオイを評価することから、人間の感覚を評価する方法として適当である。しかし、人間の嗅覚は体調に大きく左右され、またニオイを嗅ぎ続けると順応してしまうことがあり、定量的な測定を行うには十分な訓練と習熟が必要となる。

近年、ガスセンサーが開発され、ニオイの元となるニオイ物質の検知が可能となった。ガスセンサーを用いて、人間が感じるニオイを評価できるようになれば、定量的にかつ簡便にニオイの評価が可能となる。ガスセンサーには大別して、半導体ガスセンサー¹⁾と水晶振動子

型ガスセンサー²⁾がある。水晶振動子型ガスセンサーは水晶振動子の電極上に、ニオイ物質が吸着するような膜を被覆して製作する。膜にニオイ物質が吸着すると、水晶振動子の共振周波数が変動する。つまりは共振周波数の変動分を測定することで、膜上に吸着したニオイ物質の量を知ることができる。被覆する膜を変えることでニオイ物質に対する応答特性を変えられることが水晶振動子型ガスセンサーの大きな利点である。被覆する吸着膜として、合成二分子膜³⁾、漆やエポキシ樹脂⁴⁾、ウレタン樹脂⁵⁾などが使用可能であることが報告されている。

ガスセンサーを用いて人間の感覚を評価するためには、センサーによる測定結果と、人間の感覚量を対比する必要がある、基準となるニオイ物質が必要である。現在、嗅覚検査用の基準臭として、T&T オルファクトメーターがある。これは、ニオイの独立性などを考慮されてニオイ物質が選定されており、また嗅覚の正常な日本人の嗅覚閾値の平均を求めて決定されたものであること

* 現在、関西電力(株)

図 1 ニオイ測定装置

Fig. 1. Odor measurement system

から、基準臭物質として適している。

我々は、水晶振動子型ガスセンサーを用いて、T&T オルファクトメーター 5 基準臭に対する感度応答特性を測定し、その結果からニオイ物質を識別することで、人間の感覚を判別することを目的としている。これまでに、市販の合成二分子膜被覆センサー素子およびウレタン樹脂膜を被覆し製作したセンサー素子により、5 基準臭を測定し、主成分分析を行うことで、ニオイの識別を行ってきた⁵⁾。

本論文では、合成二分子膜を被覆したセンサー素子を用いて、T&T オルファクトメーター 5 基準臭のニオイ物質の濃度を変えた時のセンサー素子の応答を測定し、その結果からニオイ物質を識別する方法について検討する。

2. 測定方法

測定に用いた装置の概略を図 1 に示す。センサー素子には、相互薬工(株)製の#91 から#95 の 5 種類を用いた。これらは、共振周波数 9MHz の AT カット水晶振動子の電極上に、ニオイ物質の吸着膜としてそれぞれ異なった構造の合成二分子膜を被覆したものである。水晶振動子型ガスセンサーの応答は、温度、湿度などに影響を受け易く、これらを同一条件で測定することが望ましい。このため、5 個のセンサー素子の共振周波数を計測

表 1 T&T オルファクトメーター基準臭

Table 1 Five standard odors of T&T olfactometer

薬品名	表現法
β -フェニルエチルアルコール β -Phenylethyl Alcohol	バラの花のニオイ 軽くて甘いニオイ
メチルシクロペンテノン Methyl-Cyclopentenolone	カaramel 焦げたニオイ
イソ吉草酸 Isovaleric Acid	腐敗臭 古靴下 汗くさいニオイ
γ -ウンデカラク톤 γ -Undecalactone	モモの缶詰め 重くて甘いニオイ
スカトール Skatole	野菜くずのニオイ 糞様臭 口臭

できるように、5 チャンネルの発振回路および周波数カウンタ回路を製作し、測定に用いた。

エアーコンプレッサで圧縮空気を作り、集塵フィルター(F)やシリカゲルフィルター(S)および活性炭フィルター(C)を通して空気中の水分や不純物をできるだけ取り除いた。この空気を流量調整弁で 6 l/min に調整して、センサーを取り付けた測定容器に送り込む。各センサー素子の共振周波数は周波数カウンタ回路で計測し、コンピュータに送信される。空気に対するセンサー素子の共振周波数が安定した点をバックグラウンド値として、基準周波数に設定した。

次に空気を二分配する。一方をニオイ溶液が入った容器に送りニオイ溶液をバブリングすることでニオイガスを発生させる。このときの流量は 3 l/min である。ニオイ物質として表 1 に示す T&T オルファクトメーター基準臭の 5 種類の物質を用いた。各ニオイ物質は、日本人の平均嗅覚閾値濃度の 100 倍であるレベル 2(Lv.2)の濃度およびレベル 2 の 2 倍(Lv.2x2)の濃度に希釈した溶液を用いた。希釈溶媒としては、T&T オルファクトメーターの希釈にも用いられている流動パラフィンを選んだ。また、センサー素子#91 から#95 は、流動パラフィンに対しては、感度を示さないことを確認し、溶媒として使用した。希釈したニオイ溶液は測定ごとに新しいものを使用した。

二分したもう一方は、3 l/min の空気をそのまま測定容器に注入する。ニオイガスと空気をそれぞれ 3l/min ずつ混合し、合計 6l/min として、テフロンチューブを通じて測定容器内に送り込み、測定を開始する。センサー素子の共振周波数からコンピュータで周波数変化量を計算し、ニオイ物質に対する応答として記録する。空気およびニオイガスがセンサーに直接当たり、共振周波数の変動が生じるのを防ぐため、センサー素子の前に拡散スクリーンを設置した。

測定は、5 種類の各ニオイ物質に対し、各々 10 回繰り返した。

図 2 レベル 2 の β -フェニルエチルアルコールに対する各センサー素子の応答の一例

Fig. 2. An example of response of sensors to β -phenylethyl alcohol with Lv.2 concentration

3. 測定結果

測定結果の一例として、 β -フェニルエチルアルコールに対する#91から#95の各センサー素子の応答を図2に示す。縦軸は周波数減少分、横軸は測定開始つまりはニオイガスをセンサー部に注入してから経過時間である。ニオイ物質がセンサー素子の吸着膜上に吸着して周波数が減少し、周波数変化が飽和に至る様子がわかる。

図2からも判るように、測定を開始してから10分後には、各センサー素子の周波数変化が、ほぼ飽和することから、測定を開始してから10分経過時の周波数変化の値を各々のニオイ物質に対する応答値とした。

5種類のニオイ物質に対する各センサー素子の応答値の平均を極グラフにプロットし、応答パターンを求めたものを図3に示す。図中の○印はレベル2(Lv.2)の濃度を測定した結果、●印はレベル2の2倍(Lv.2x2)の濃度を測定した結果である。

図3より、 β -フェニルエチルアルコール、メチルシクロペンテノロン、イソ吉草酸に対しては応答があるが、 γ -ウンデカラクトン、スカトールに対しては応答がないことがわかる。これは、今回用いたセンサー素子がOH基を有する β -フェニルエチルアルコール、メチルシクロペンテノロン、イソ吉草酸に対してのみ感度を示したが、OH基を持たない物質である γ -ウンデカラクトン、スカトールに対して感度がなかったためと考えている。

4. ニオイ物質の識別

γ -ウンデカラクトン、スカトールに対しては、センサー素子が感度を有しておらず、したがって残りの3臭の識別について考える。

図3よりニオイの濃度が2倍になった場合、メチルシクロペンテノロンにおいては、ほぼ同じ応答パターンが得られているが、 β -フェニルエチルアルコールおよびイソ吉草酸においては応答パターンが大きくなっている。しかし、応答の大きさは異なるものの、各物質に対する応答パターンが類似しており、応答パターンからの3種類のニオイ物質を識別することは困難である。

そこで、主成分分析と判別分析によりニオイ物質の識別を行う。

<4.1> 主成分分析によるニオイ物質の識別

主成分分析とは、相関のある多くの変数の値を、少数個の合成変数(主成分)で表す方法である。複数のセンサー素子による測定データに対して主成分分析を行うことにより、測定データと同じだけの情報を含んだ、いくつかの主成分を得る。各ニオイ物質の主成分得点をプロットすることにより、その配置からニオイ物質の識別を行うことができる。

図3 各センサー素子の応答パターン

Fig. 3. Response patterns of sensors

測定開始から10分経過時の周波数変化分を変数として主成分分析を行った。分散共分散行列を計算し固有値、固有ベクトルを求めた。第1主成分による寄与率が90.1%で第2主成分が9.8%、その他が0.1%となった。第2主成分までの累積寄与率が99.9%となるので、ほぼすべての情報が含まれていると考えて第2主成分ま

図4 主成分得点

Fig. 4. Principle component scores

でを取り扱う。

主成分分析結果から主成分得点を求め、プロットした結果を図 4 に示す。横軸は第 1 主成分得点で、縦軸は第 2 主成分得点である。図 3 から明らかなように、メチルシクロペンテノロンについてはレベル 2(Lv.2)の濃度とレベル 2 の 2 倍(Lv.2x2)の濃度に対するセンサー素子#91 から#95 の応答の大きさにあまり差がない。したがって、主成分分析結果では同じグループに分類されている。しかし、 β -フェニルエチルアルコール、イソ吉草酸では、濃度がレベル 2 からレベル 2 の 2 倍に変化すると、同じニオイ物質であるにもかかわらず、別のグループに分類されていることがわかる。これは、周波数変化をパラメータとして主成分分析を行ったために、第 1 主成分および第 2 主成分が周波数変化量、つまりはセンサー素子の応答の大きさと相関があるためである。したがって、主成分分析を行った場合、濃度が異なるニオイ物質を同一の物質であると判断することはできない。つまり、ニオイ物質を正しく識別し、同定することはできない。

<4.2> 判別分析によるニオイ物質の識別

判別分析は、量的に与えられた説明変数を用いて、質的に与えられた基準に基づき判別することができる。つまり、情報（パラメータ）に重みをつけることで、各データがどのグループに属するかを分析により知ることができ、ニオイ物質の識別には適している。

センサー素子に反応のあった β -フェニルエチルアルコール、メチルシクロペンテノロン、イソ吉草酸（ニオイ A から C）を群として、センサー#91 から#95 の測定開始から 10 分経過時の周波数変化分を変数とし、2 個の判別関数を求めることで判別分析を行った。各センサー素子の判別係数より、各ニオイ物質の判別関数値をも

とめ、関数値 1 と関数値 2 とし、プロットしたものを図 5 に示す。

β -フェニルエチルアルコール、メチルシクロペンテノロン、イソ吉草酸がそれぞれ濃度が異なる場合でも同じグループに分類され、濃度によらないニオイ物質の識別が可能であることがわかる。この際、各データがどのニオイ物質のグループに属するかを判別する精度を示す尺度である判別率の中率は 100%であった。

<4.3> 応答の時定数によるニオイ物質の識別

測定開始より 10 分経過時の応答を応答値として分析を行ったが、分析に用いるパラメータをより短時間で測定することで測定時間の短縮が見込める。

水晶振動子型ガスセンサーにおいて、周波数変化の時定数をパラメータとして加えると、周波数変化量のみをパラメータにしたときに比べて、主成分分析による分類が明確に行えることが実証されている⁶⁾。

我々は時間短縮という目的から、図 2 のような各センサー素子の応答の時間変化における、立ち上がりの時定数のみをパラメータに用いた識別を試みた。

各センサー素子における周波数応答の時間変化は以下の式を用いて近似を行った。

$$f = k \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + b \quad (1)$$

ここで f [Hz] は周波数変化、 τ [sec] は時定数、 t [sec] は測定時間、 k, b はパラメータである。各測定結果を(1)式で近似したところ、誤差率 3% 以下で近似することができ、時定数 τ が求められた。

各センサー素子の各ニオイ物質に対する時定数 τ を変数とし、判別係数を計算し、判別関数値を求めた結果をプロットし、図 6 に示す。周波数変化量を変数として

図 5 周波数変化の判別分析による関数値

Fig. 5. Function values obtained by discriminant analysis with parameters of frequency changes

図 6 時定数の判別分析による関数値

Fig. 6. Function values obtained by discriminant analysis with parameters of time constants

判別分析を行った結果と同様に、 β -フェニルエチルアルコール、メチルシクロペンテノロン、イソ吉草酸がそれぞれのグループに分類されており、判別の中率 100%で濃度によらないニオイ物質の識別ができた。したがってセンサー素子の周波数変化を測定し、その時間変化から(1)式を用いて時定数 τ を求めて判別分析を適用することにより、検知したニオイ物質の同定、識別が、より短時間で行うことができる。

5. 結論

本研究では、水晶振動子型ガスセンサーを使用して嗅覚検査用の基準臭である T&T オルファクトメーターについて測定を行い、ニオイ物質の識別を行った。

合成二分子膜を被覆した水晶振動子型ガスセンサー素子である#91 から#95 は、T&T オルファクトメーターの基準臭に含まれる 5 種類のニオイ物質のうち、OH 基を有する β -フェニルエチルアルコール、メチルシクロペンテノロン、イソ吉草酸に対してのみ感度を示した。

周波数減少量を変数として主成分分析を行い、主成分得点を求めた。その結果、メチルシクロペンテノロンは濃度が変化しても同じグループであったが、 β -フェニルエチルアルコール、イソ吉草酸は濃度が変化すると主成分得点が変わり、別のグループに分類された。よって濃度が異なる場合、主成分分析では正しくニオイ物質を識別することができない。

判別分析を用いて周波数変化量を変数として判別した結果、判別の中率 100%で各ニオイ物質のグループに分類され、濃度によらない識別が可能となった。

各センサー素子の応答の時間変化から、得られた時定数を変数として判別分析を行った。その結果、周波数変化量を判別分析した結果と同様に濃度によらない識別ができた。これにより、測定時間の短縮が見込める。

謝辞

本研究ならびに当研究室に対し、御援助頂いております住友電設(株)ならびに三栄電気工事(株)に感謝の意を表します。また、センサー素子を御提供して頂いた相互薬工(株)に感謝の意を表します。

(平成 10 年 4 月 27 日受付、平成 10 年 8 月 3 日再受付)

参考文献

- 1) 鈴木健吾:「半導体式センサを用いたポータブルニオイ測定器」, センサ技術, 3, 84-89 (1993)
- 2) 渡部浩二 他:「ニオイセンサーの開発および利用」, NewFoodInd, 35(2), 47-53
- 3) 岡畑恵雄:「脂質二分子膜を利用したニオイセンサ」, センサ技術, 2, 49-51 (1989)
- 4) 北川成樹、羽原正秋、森田崇、椿野史朗、筒口善央、ルースウェイト、中澄博行、南戸秀仁:「ガスセンサの応答波形の解析による酒類の判別(II)」, 第 42 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 364(1995)
- 5) 濱中史紀、甲藤正人、大西俊四郎、栗岡豊:「水晶振動子型ガスセンサによる T&T オルファクトメーター基準臭の計測」, 電気学会論文誌 C, 11, 1276-1280 (1996)
- 6) Iwao Sugimoto, Masayuki Nakamura and Hiroki Kuwano: "Molecular sensing using plasma polymer thin-film probes", Sensors and Actuators B, 10, 117-122 (1993)

村上正憲

(学生員)1973 年 6 月 3 日生まれ。1998 年 3 月近畿大学大学院工学研究科博士前期課程(電子工学専攻)修了見込み。電気学会

甲藤正人

(正員) 1965 年 4 月 27 日生まれ。1994 年 3 月大阪府立大学大学院工学研究科博士後期課程(電子工学専攻)修了。同年 4 月近畿大学理工学部電気工学科助手、現在に至る。博士(工学)。応用物理学会、レーザー学会会員。

大西俊四郎

(正員) 1940 年 4 月 27 日生まれ。1970 年関西大学大学院工学研究科修士課程(電気工学専攻)修了。同年 4 月近畿大学理工学部電気工学科助手。1994 年同大学助教授、現在に至る。工学博士。計測自動制御学会、日本人間工学会、日本 ME 学会、システム制御情報学会会員。

栗岡豊

(正員) 1934 年 1 月 16 日生まれ。1956 年大阪大学工学部通信工学科卒業。同年 4 月電気試験所(現電子技術総合研究所)入所。1983 年大阪支所長。1987 年近畿大学理工学部電気工学科教授、現在に至る。工学博士