においの客観的測定法

—においセンサによるかおり濃度測定装置—

江 原 勝 夫*

技術解説

1. 開発背景と目的

水質を始め溶液を対象にした分析装置は、pH メータ、電気伝導度計、濁度計、比重計、各種イオン選択機能を持つ電極によるイオン濃度計等簡単な測定機から、NMR、高速イオンクロマトグラフ (HPLC)、又、最近では、イオンクロマトグラフといった高度な分析装置まで、多種多様な装置があり、高精度化され広く活用されている。

一方、空気を始めとする気体の分析装置は、それほど多いわけではなく、においを対象とした場合は、ガスクロマトグラフ、UV、IR 等ごく限られた装置が用いられているにすぎない。又、装置自体も取扱いが複雑である。

このような観点から、空気を対象にした簡単にその性質を測定できる装置の出現が望まれると同時に、その応用は限りなく多いと思われる。

又、水質計の中でも最も汎用化されている電導度計については、水に含まれているイオンの種類の判別能力は全くなく、イオンの総計された量を計るものであるにもかかわらず、半導体製造工程に必要な純水度の測定や医療上必要な純水の監視等に広く適用されている。

つまり、水質組成がわかっている系については、その総計された量の変化から、どの組成濃度の変動かが推定でき、広くその用途が拡大されているものである。

従って、空気を始めとする気体についても、空気組成の総計された変動を容易にとらえる、いわば、空気の電導度系が存在すれば、その応用範囲は広いと思われ、ここではその活用を香気測定に見出すことを検討してみた。

香気とは、官能を含んだ表現であり、客観性の乏しいものであるということを明記した上で¹⁾センサ

出力と官能との対比付けをここで開発された装置の測定原理を通して理解することができれば幸いである。

2. 従来のかおり測定センサ

2.1 液晶を利用したセンサ

生体物質にはよく液晶構造がみられ、生体の重要な働きをしている。液晶は、X 線的には構造を有したものであるが、力学的には液体の性質を持つものである。

大きな特徴としては、温度、圧力、電圧、光に対して容易に分子配列が変化し、表示素材として電力消費が少ないものとして幅広く使用されている。

又、これは、微量ガスの吸着によっても構造変化、つまりピッチの変化をきたして、温度に対して色が変わるのと同様に、色彩変化を起こす。この現象を利用して、最近コレステリック液晶を用いポリスチレン、塩化ビニール、ポリメタクリルサンメチルのような高分子物質を混ぜ、薄いガラス板に塗り、これをセンサにして、トルエン、スチレン、キシレンなどの悪臭物質の測定に可能性を見い出しているが、今後ケトン類、アミン類、有機酸といった生活環境から出る悪臭物質の検出を目的とする研究が課題とされている。

現状では、

- ① 排気セットを必要とする点、
- ② アンモニアガスに対して感じない、
- ③ 応答に数分かかりレスポンスが悪い点、
- ④ 精度の高い分光器を必要とする点等実用性に問題が多い。

図1は、各種ガスを液晶に吹付けたときの液晶の色の変化で、吹付け時にも系の変化によるピークが生じる²⁾。

*K. Ehara, 東京工業大学工学部高分子学科教授

図1 種々のガスによる液晶の色の変化を光電素子により散乱光量としてとらえたもの²⁾

2.2 化学物質を利用したセンサ

金属酸化物半導体が、一般にガス吸着により、その表面に形成された電氣的ポテンシャルバリアに変化を与え、その結果、電気抵抗が変化する性質と同様な現象を有機半導体に見出したもので、 β -カロチンがその例とされる。これは、カロチノイド系色素が臭覚機能に密接に関係していることが指摘されている。

現状では、応答速度が数分から数10分と極めておそい点、又、有機物質一般に見られる酸化劣化が生じやすい点、アンモニアガスに対して非可逆的特性を示す点等、実用性に欠ける面が多い。

2.3 生体物質をそのまま利用したセンサ

犬の嗅上皮をはがし、その組織に、におい成分を与えると1mVから6mVの電圧変化が起こり、数百ミリ秒持続することが観測されている。

Ottoson はカエルの嗅上皮を用い実験した結果、最初のにおいが強いほど、刺激後の回復は遅くなり、生物同様疲労現象が生じること、又、刺激間隔が短いほどピークは小さくなることなど明らかにした³⁾。

原理は、細胞膜表面は一般に電氣的に正、内面は負にチャージしているが、この膜に刺激が加わると、膜電位が一時的に減少することを利用したもので、この測定法は electro-olfactogram と呼ばれ、生理学上重要な測定法の1つであるが、かおりセンサとして利用する上では実用上これも問題が多い。

以上述べたセンサはいずれもかおり種の判別機能はないが、判別機能を持たせたものとして、最近、人間の脳波を利用したものが実用化されてきてい

る。

これは大阪電総研で研究開発されたもので、被験者の呼吸を同期してにおいをかがせる呼吸同期式刺激法と、安定した脳波を得るための波形加算法を組合せたもので、嗅覚誘発脳波応答を記録し解析する。この測定により不快なおいにはすぐ麻痺するが、よいにおいに対しては嗅覚が長時間働くことが明らかにされた。

この他、ウサギの嗅球、嗅上皮、鼻腔粘膜の異なる位置に電極を設け、異なった臭気に対して反応がそれぞれ特異的な変化をすることを電氣的に取出し、そのパターンから臭気を識別することも研究されている⁴⁾。

又、生体物質を用いない方法として、清浄空気到高電場を印加してイオン化した場合のイオン電流の変化を読取る方法も研究されてきているが、これはやはりかおり種の判定能力はないが、応答性に優れている利点がありその実用化が期待されている。

生体物質を利用するセンサやバイオセンサについては酸化劣化が著しい点、又、保守監理の点から実用性に乏しい性質を持つため、工業計測用のセンサとして問題が多く、電氣的に計測できるソリッドステートのセンサが今後実用化の指針となるように思われる。

3. 実用化されたかおりセンサと計測装置の構成

耐久性のある工業計測用のかおりセンサとして、金属酸化物半導体を選びその実用性を検討した。

一般にガスセンサとして用いられている金属酸化物半導体には、 SnO_2 、 ZnO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 のように、水素や炭化水素 (HC) などの電子供与性の還元気体が吸着した場合には、これら n-type の半導体の活性点での電子密度が増加して、電導性が増す性質がある。一方ではこれに O_2 などの電子吸引性の気体が吸着すると、半導体内部の電子が減り、電導性が減少することが知られている。

我々は種々の実験から、真性欠陥が浅いドナー準位を形成し、しかも大きな移動度を持つ広帯域半導体 (broad band semiconductor) である SnO_2 を選定し、特に香気の測定に適したセンサとして、種々の条件下で製作し実用化した^{5,6)}。

SnO_2 については、その研究は古く1931年に Littleton によって、良好な電導性を示すことが発見されて以来、主に電気抵抗器の材料として、又、透明電極体として、触媒をはじめ種々の添加物の導入により改良され、広く今日でも利用されているもので

ある。

その香気測定用に改良したセンサの特徴は、

- ① 香気成分の濃度変化を電導度の変化として、直接電気信号に変換でき、その変化量が大きい。
- ② 香気濃度に対するセンサ抵抗値の変化は指数関数的に変化する。
- ③ 単位濃度当りの抵抗値の変化量は、高濃度領域では小さいが、低濃度領域では大きく、従って低濃度に存在している香気成分の測定に適したセンサである。
- ④ 物理、化学的に安定な酸化物を使用しているため、長期安定性に優れている。
- ⑤ 選択性がなく、幅広くすべての香気成分に感じる。
- ⑥ バンオセンサと比較して、その香気濃度の変化に対する応答性と著しく速い。

等があげられる。

図2は、プレート型の香り測定用のセンサとその周辺部を示したものである。

図2 かわりセンサの構成図

これは、セラミック板上①に金属酸化物半導体②を真空蒸着し、これに特別な処理を施して安定化させ、両端より電極③を取出し、その抵抗値の変化を読取る。

図3は、上記センサを組込んだかわり濃度測定装置のブロックダイアグラムである。

図3 かわり濃度測定装置の構成図

試料は、粉末試料、液体試料、固体試料と種々の状態にあるものが考えられるが、例えば粉末状のものについては、試料①をシャーレのような試料容器

②に定量入れかおり Box ③の内部に設けた円筒形の試料保持台④に乗せ、透明アクリル製の板状扉を閉じて測定を開始する。

Box は塩化ビニール板で製作したが、その内面の壁は、かおり分子が付着しても容易に清浄しやすいステンレス板を張付けてある。

又、測定完了後に Box 内に残留しているかおり分子を外へ出し、内部を清浄化し無臭にするために活性炭を入れたフィルタ⑤を設け、ファン⑥により無臭空気が Box 内に導入される。

試料から発生する香気成分は、センサ⑦によりとらえられる。

センサ⑦により香気成分の Box 内での拡散されていく様子が、拡散濃度に比例するかたちで検出され、その経時変化は記録計により記録されると同時に、ピークホールド付のデジタルメータにより数値として表示され、測定後も香気濃度の最高値が表示されている。

活性炭フィルタを通した室内空気でも、室内空気が汚れていると、測定開始時の空気レベルにもどらない場合が生じるため、室内空気の汚れには注意を払う必要がある。

かわり濃度測定上の注意事項

かわり濃度の測定であるため、目的とするかわり以外に、他のかわり発生源とみなされるものが室内に存在すると、そのかわりも加算されて検出される場合があるため、他の分析機器と違い、特に装置周辺の環境に気をつけなければならない。

かわり成分のほとんどは、炭素数20、分子量として300程度のもが多く、又、水素基を持つ分子も多いために物質としての吸着性、親和性 (affinity) がよいこともあり、測定 Box 内の清浄化には特に注意が必要である。

この装置は、現場に適応しやすい状態を考慮し、試料の導入法については扉の開閉で行うが、その場合、室内空気が測定 Box 内に流れ込み、測定初期にそれに原因する小さなゴーストピークが現れるときがある。

この現象は、室内空気が汚れている場合など顕著に生じるため、測定室内に人間が入ったとき、においを感じることがない環境が必要である。

特に化学薬品等を扱う研究室などでは注意が必要で特異なおいがする場合、窓を開いて外気を入れるなどの配慮が必要である。

装置の取扱上の注意事項として、

- ① 測定開始時には、記録計のベースラインが安定していることを確認してから試料をセットする。

- ② 最近では、オーデコロンや香水といった香料を身につけている人が多いことと、又、人間は必ず体臭を持っているため、測定室にはなるべく人の出入りを避ける。
- ③ 測定室は、無臭であることはもちろんのこと恒温、恒湿であることが望ましい。
- ④ 検出感度を高めると、Box 内の空気の微妙なゆらぎをセンサが感じ取り、時間に対してピークを作る場合がある。これは測定の初期段階によく現れる現象で、このような場合、センサ感度を下げた状態で測定するか、又は濃度変化の全体のパターンを検討し補正することが必要である。

図 4 に、森林浴入浴剤についての測定例を示す。

図 4 森林浴入浴剤のかおり測定
A：低感度センサ，B：高感度センサ

縦軸はセンサのとらえた香気濃度で、横軸は測定開始からの時間経過である。

B は高感度状態で測定したもので、初期段階でピークを示すが、Box 内の香気濃度が、時間とともに高濃度になるにつれ飽和状態になる。

A は同一試料をセンサ感度を低めて測定した場合であり、初期段階の低濃度領域ではセンサ出力の立上がりはゆるやかであるが、高濃度領域でも飽和せず、B に比較して測定濃度範囲が広がっている。しかしこの場合センサの応答性は悪くなるため、どの程度の香気濃度を測定対象にするかにより、センサの検出感度を定めることが必要である。

- ⑤ 測定後、Box 内を活性炭を通した空気で清浄してもなお、ベースライン（空気相）が測定開始時の位置にもどらない場合がある。

このような場合、室内の空気相の微妙な変化に原因しているときが多く、室内空気に特別な変化がない限り、記録計のベースラインを観測しやすい位置に、電氣的に設定し測定を開始する。

- ⑥ 揮発速度の速い香気成分の測定では、④で説明したように、測定開始の初期段階でピークを生じやすいため検出感度を下げる必要がある。

又、官能にかおりが強く感じるものでも、揮発速度の遅いものもある。

図 5 は、Vanillin の測定であるが、測定開始後、センサの出力変化をきたすまでに 2 分以上要するものもある。検出に要する時間はもちろん Box 容量に関係する。

図 5 Vanillin の測定
A：低感度センサ，B：高感度センサ

ここでの測定は、常温、常圧での測定であるが、このような方法で検出できないものについては、試料を加熱して香気成分を揮発させる方法もあり、現在実用化が検討されている。

4. 実測例

ここで実用化したかおり濃度測定装置は、単一センサによる測定であるため、かおり種の判別はできないが、測定物質を特定すれば、その物質の発する香気成分の総計された強弱を定量化できるものである。

図 6 は、コーヒー豆を粉末にした直後のかおりの測

図 6 コーヒーの測定
A：コーヒー豆を粉末にしてすぐ測定したもの
B：A を 60 分後測定したもの

定(A)と、同一試料を60分間放置して測定した結果(B)を比較したものである。

一定時間経過後の香り濃度を比較すると、顕著な差が観測され、かおりを楽しむ食品は、時間の経過とともに、その風味も消失してしまい、その価値を減らしてしまうことを示唆した結果が得られる。

又、コーヒーについてはその産地によりかおりも異なり、官能的に強く感じるものは、やはり高いセンサ出力が得られている。

コーヒーのかおり成分は数 ppm と極めて低濃度であるにもかかわらず、そのかおり成分の揮発拡散過程を、はっきり記録計で観測されている。

又、種々のかおり成分の揮発挙動については、あらかじめ、ヘッドスペースガスクロマトと並用させることにより、なお詳しく知ることができる。

図7は調整した昆虫の性ホルモンであるフェロモンのにおいの経時変化を測定したもので、時間とともに揮発速度及び濃度が減衰されていく様子が定量的に検出される。

昆虫や動物などの忌避剤の開発が最近特に研究され開発されてきているが、揮発成分の持続性については、これまで人間の官能や、実際にその効果の有無を野外テストに依頼してきたが、この面について広い活用が期待されている。

図8は冷蔵庫用脱臭剤の脱臭効果の測定である。

Aは冷蔵庫内にコーヒーのかおりを定量揮発させたときの濃度変化であり、Bは同時に脱臭剤を入れたときの経時変化である。この結果から、ここで用いた脱臭剤の効果が評価される。

最近各方面からクリーンルームが必要とされ空気清浄化の技術開発が盛んに行われているが、その主役とでもいえる活性炭やガス吸着機能の高いフィルタの性能試験に、簡単な方法として活用できるもの

図7 フェロモンのかおり測定

試料調製後、1.5時間、3時間、16時間経過後の香気成分減衰試験

図8 冷蔵庫用臭気吸着剤の効果度測定

A：コーヒーのかおりの測定、B：臭気吸着剤を使用した場合の測定、この両者の差により、吸着度評価ができる

と思われる。

その他、かおりが重要な品質をきめる食品の品質監視にも、製品として出荷基準を決めるものとして、広い活用されていくように思われる。

以上のようないくつかの実測例から、単一センサであるために香気成分のトータル量しか表示できないまでも、その目的に応じた活用がいろいろ考えられることがわかる。

5. 今後の開発目標

上述したかおり濃度測定装置は、最近アラバスタ (ALABASTER) という商品名で実用化され、品質チェックに広く活用されてきた。しかし単一センサであるため、香気成分の総計された量的変化の検出にとどまるが、ヘッドスペースガスクロマトとの並用により、今後、かおり成分の詳しい分析が、簡単にリアルタイムで把握されることが期待できる。

又、最近、ガスに対して感度特性を異にするセンサを複数個用いて1つの複合化センサを製作した。

この複合化センサを用い、複雑なかおりを持つ香気を測定させ、各センサのとらえる信号を同時記録させれば、そのセンサの出力信号変化のパターンに

図9 実用化されたかおり濃度測定装置 (アラバスタ) B & H. Lab 社製

*アラバスタ (ALABASTER)：ラテン語。古代ギリシャローマ時代に使用された香料を入れる小さな壺の意

図10 複合型電極をセンサに用いた場合のかおり種の判別（ここでは4個の特性を異にするセンサを複合化した）

より、そのかおりの種類を容易に判別することが可能である。

図10は、このような原理に基づいて、複合型センサでとらえたチーズのかおりと、石鹸のかおりのパターンの違いを記録させたものである。

このパターンを、一定時間の経過で比較すると、各4個のセンサでとらえた濃度順位が明らかに違った順位になっている。

従って、そのパターン解析によって、チーズのようなかおりかどうかをリアルタイムで判定できる。

この分析装置については、未だ実用化する上で問題点があるが、近々これを解決し、かおり種の判別機として、広い活用を期待している。

なお、この装置の製作にご協力いただいた B & H. Lab. 若林保佑氏、又、かおり測定の意義とその応用についてご指導いただいた東京農大教授、小泉武夫氏に紙上をお借りして感謝します。

参考文献

- 1) 江原勝夫：順天堂医学, **32**, 2 (1986)
- 2) 塚原 進：メカトロニクス, **6**, 102 (1981)
- 3) S. F. Takagi, H. Kitamura, K. Imai, H. Takeuchi : J. Gen. Physiol., **53**, 115～130 (1969)
- 4) 兼安, 有馬, 佐藤, 岩永, 池上：日立製作所, センサ技術, **4**, 2 (1984)
- 5) 江原勝夫, 若林保佑, 小泉武夫：食品機械装置, **22**, 12 (1985)
- 6) 江原勝夫：エレクトロニク・セラミックス, **17**, 7 (1986)

Vol. 40, No. 2「空隙率による織物の層別、白根睦巳」に次の誤りがありましたので、お詫びして訂正します。

	(誤)	(正)
P 81, 表 4, ℓ 1	(10)式	(12)式
〃, 左 ℓ 5	交差	交点
〃, 左 ℓ 11	883.600	883,600
〃, 左 ℓ 12	29.844	29,844
〃, 右 ℓ 16	940	988
〃, 表 5, ℓ 12, 左から 5	33.8	33.3
P 82, 表 6, ℓ 1	(10)式	(12)式
P 84, 表 9, ギャバジン欄	64.4	64.8
P 86, 表10, タフタ芯地欄	64.7	54.7
〃, 右 ℓ 6	合紙	台紙