

Introduction

- ニオイ(嗅覚)
- ・生物の五感の一つ
- ・食品/飲料等の重要な品質指標
- ニオイ分析手法
- ・聴覚/視覚のように機器分析による評価が困難¹⁾ → 人(生物)の官能試験により評価
- ・ヒトによる官能試験には専門的に訓練された技術者が必要 → 嗅覚を電氣的に再現できるセンサ (e-Nose)が研究されている²⁾

1) 國枝里美, "官能評価技術の現状と今後の展望について," におい・かおり環境学会誌 45.5 (2014): 332-343.

2) Wilson, Alphus Dan, "Review of electronic-nose technologies and algorithms to detect hazardous chemicals in the environment," *Procedia Technology* 1 (2012): 453-463.

過去本学会での報告

- ・「清酒用官能評価試薬」と「焼酎用官能評価試薬」のニオイ官能情報とセンサの解析結果の紐づけができる可能性を確認

ニオイセンサの課題

- ・高感度な分析装置と比較するとニオイセンサは検出下限が劣る (GCMS : pptオーダー、ニオイセンサ : ppmオーダー)

本研究の目的

- ・希薄濃度の実環境条件でも吸着法を用いることでニオイセンサでの測定および解析が可能になるか検証を行った

Experimental

使用センサ (Aroma Coder®V2-EE)

QCM : Quartz crystal microbalance

センサ素子構成 : QCM x ニオイ吸着膜 (40種)

ニオイ分子

ニオイ吸着膜

水晶振動子 (QCM)

(共振周波数30MHz)

ニオイ分子の吸着

→ 吸着膜の重量増加

→ QCMの共振周波数変化

＜理論式＞

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho\mu}}\Delta m$$

$$\Delta m$$
: 吸着膜重量変化

$$\Delta f$$
: QCM周波数変化量

$$f_0$$
: QCMの共振周波数

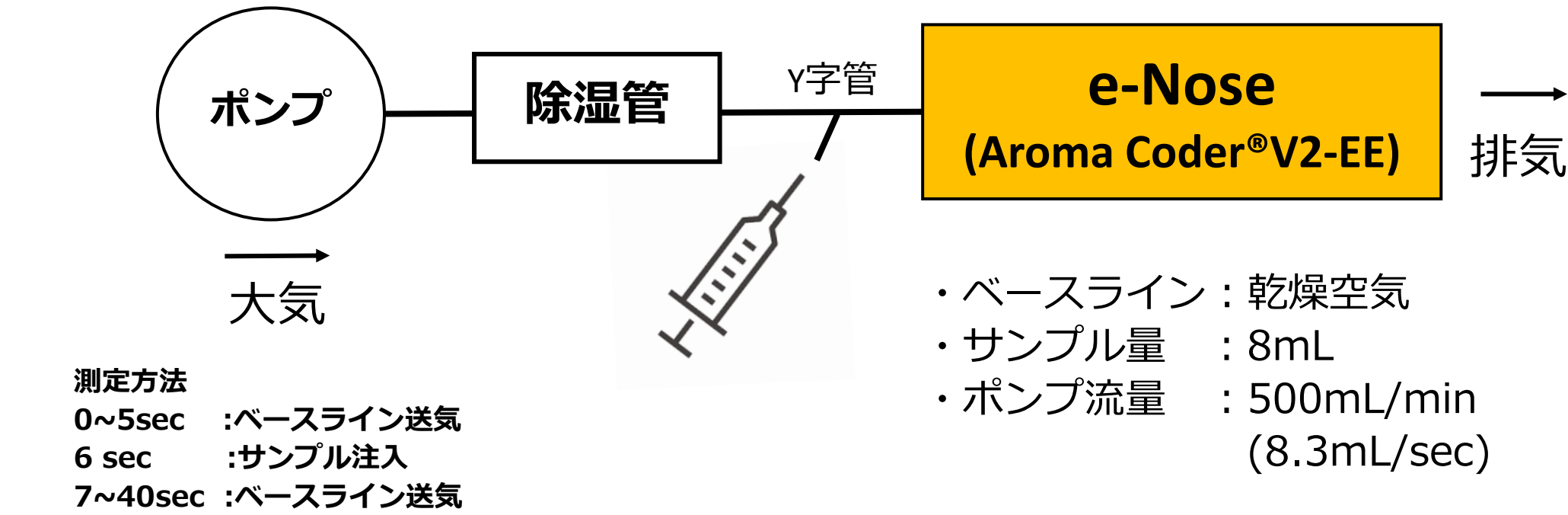
$$A$$
: QCM面積

$$\rho, \mu$$
: 水晶密度, 弾性率

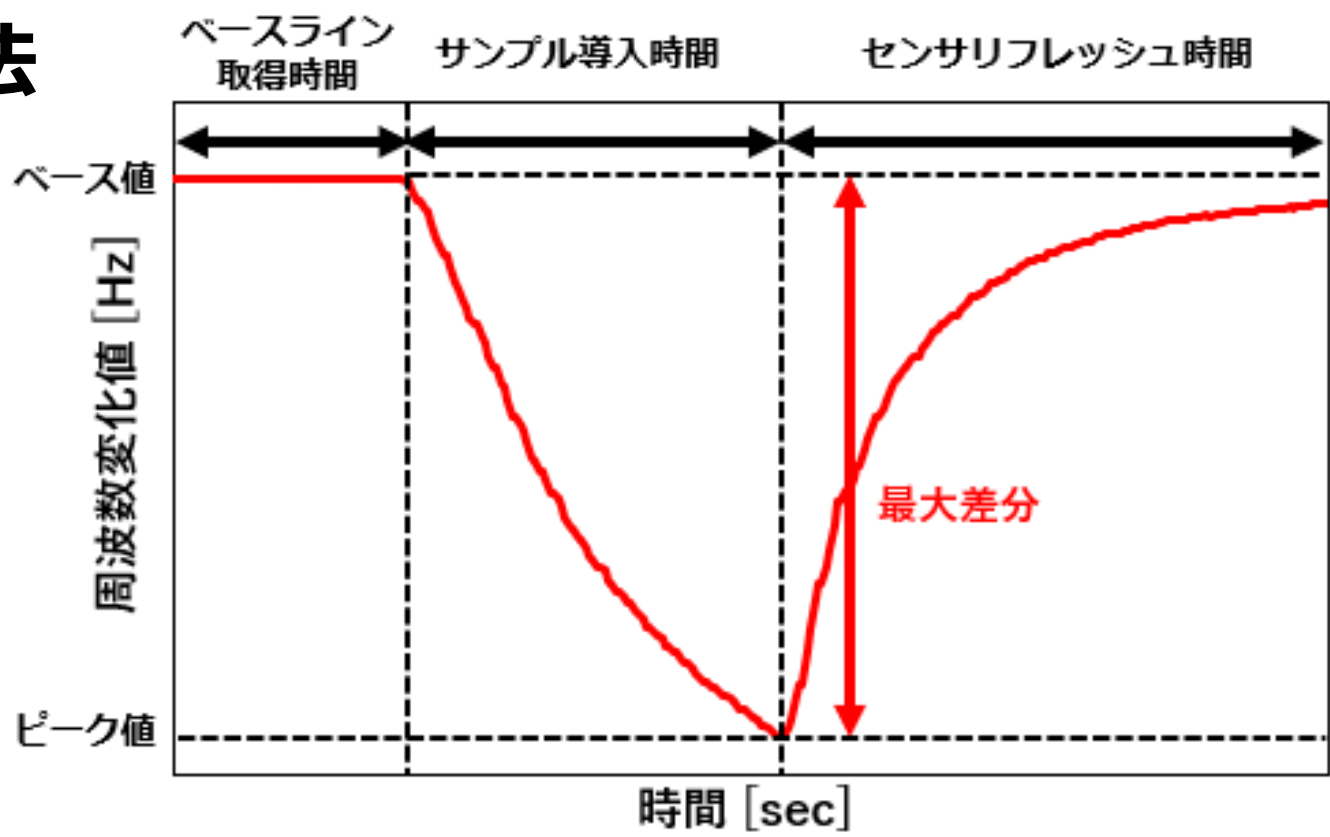
センサ基板外観

- ・ニオイ吸着膜の種類によって異なる分子種の検知可能

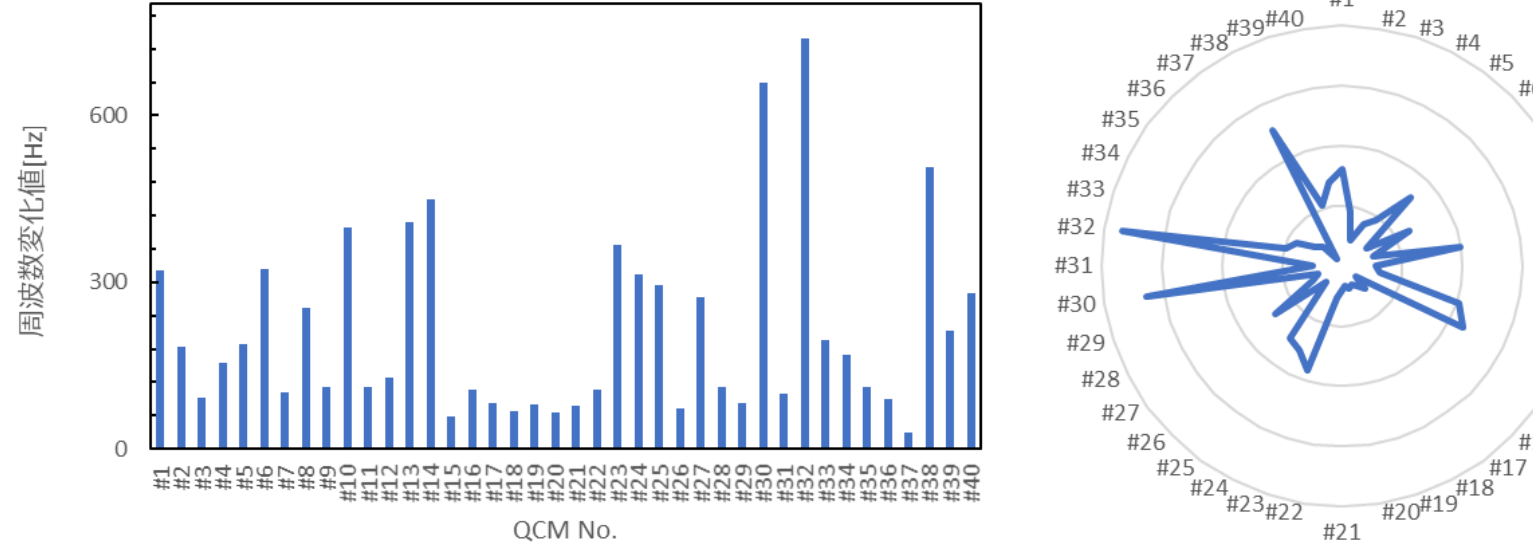
測定セットアップ



解析方法



ニオイデータ例(アンモニア)



- ・ベースライン出力とニオイサンプル送気時出力の周波数差分値を計測
- ・40種吸着膜より40次元ニオイデータを取得 → 主成分分析/線形判別分析で解析

評価サンプル

- ・特定悪臭物質：トリメチルアミン (TMA) メチルメルカプタン (MM) アンモニア (NH₃) の低濃度ガスとBlankをそれぞれガスバックに作製し、その中に吸着剤シートを入れ約1日間静置
- ・吸着剤シートを20mLバイアル瓶に沿うように入れホットプレート+アルミブロックで200℃/30分加熱
- ・加熱後、ヘッドスペースガスをシリンジで8 mL採取しニオイセンサへ注入

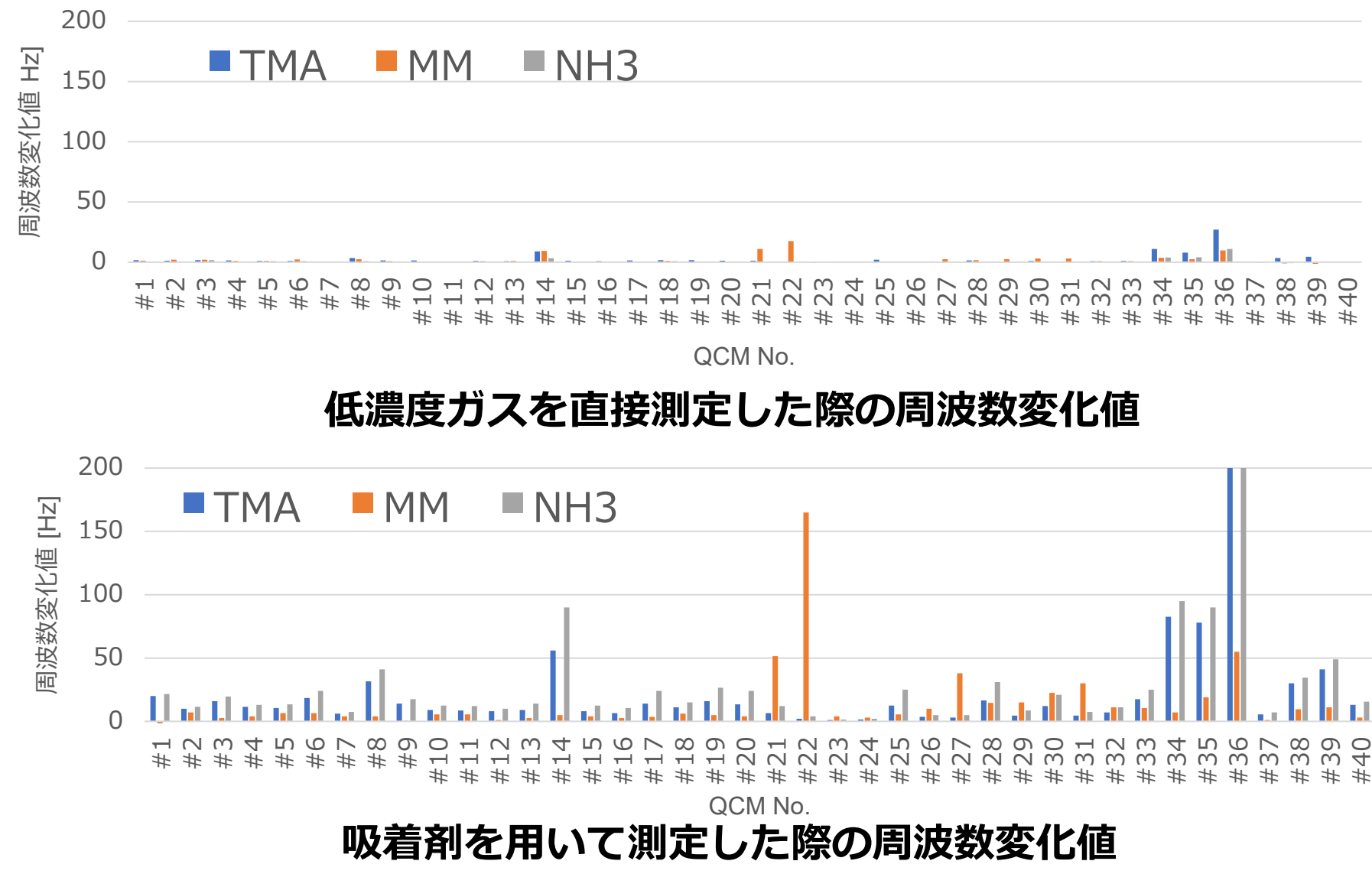
物質	濃度範囲 (低/高) [ppm]	備考
TMA	低: 0.01~0.03 / 高: 1.5~4	魚や腐敗臭の代表。微量で臭気問題に。
MM	低: 0.3 / 高: 3.5~4.8	腐った玉ねぎ臭。悪臭强度高。低濃度でも強烈な悪臭。
NH ₃	低: 0.25~0.5 / 高: 5~8	下水処理、家庭環境で代表的悪臭物質。刺激臭が強い。

※各Blankは物質のガスに含まれる水分量を考慮し作製
※吸着剤シート：粉末活性炭を混抄した活性炭ペーパー
※本実験では実際に吸着された各物質濃度を定量的に分析していないため、吸着濃度に関する言及は控える

Results & Discussion

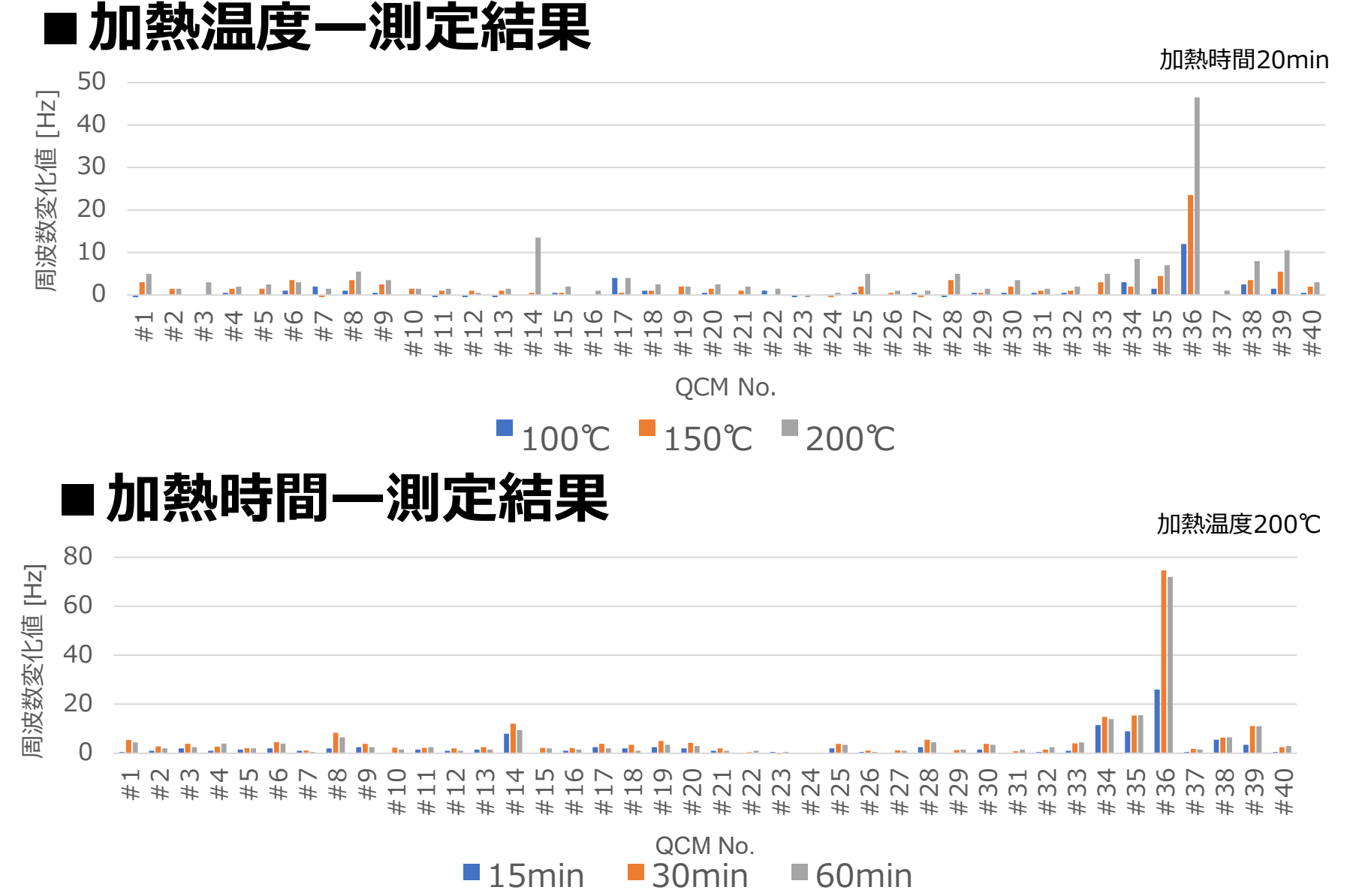
*棒グラフ：全てBlankからの差分値で表示

① 低濃度ガスvs 吸着剤



- ・低濃度ガスはほぼ応答なし。吸着剤を用いた測定では応答量が増加
- 吸着剤による濃縮効果により低濃度ガスを検知できる可能性を確認

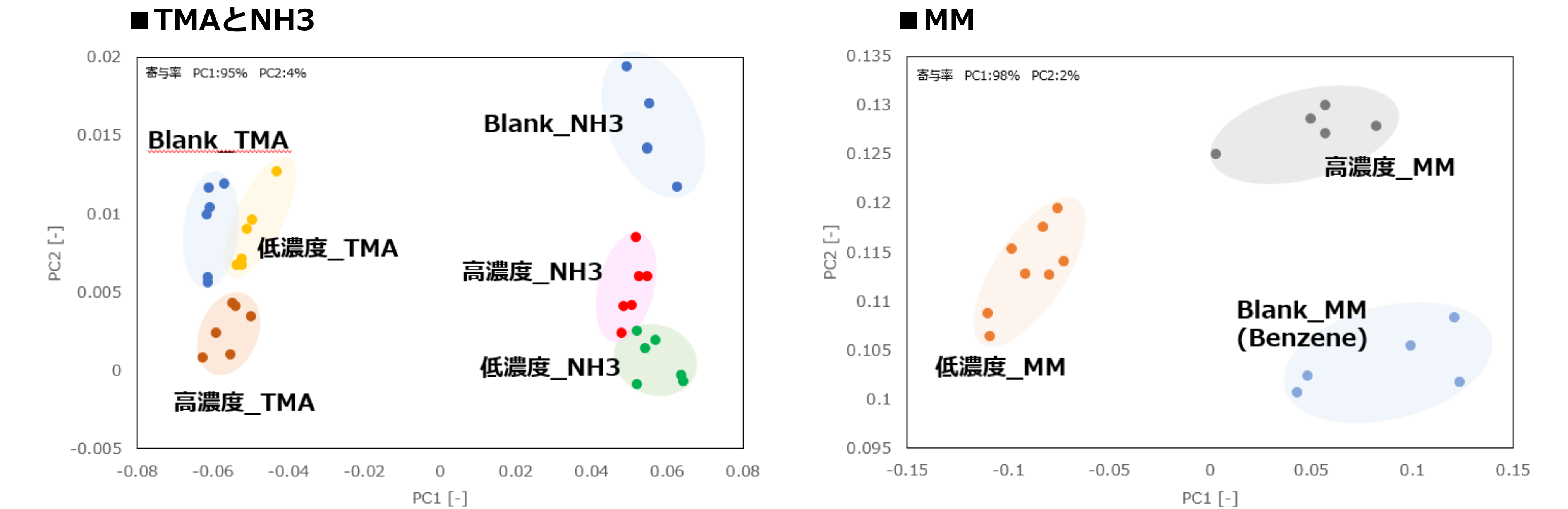
② 加熱温度・加熱時間の検証結果



- ・応答量より200℃/30minにて設定

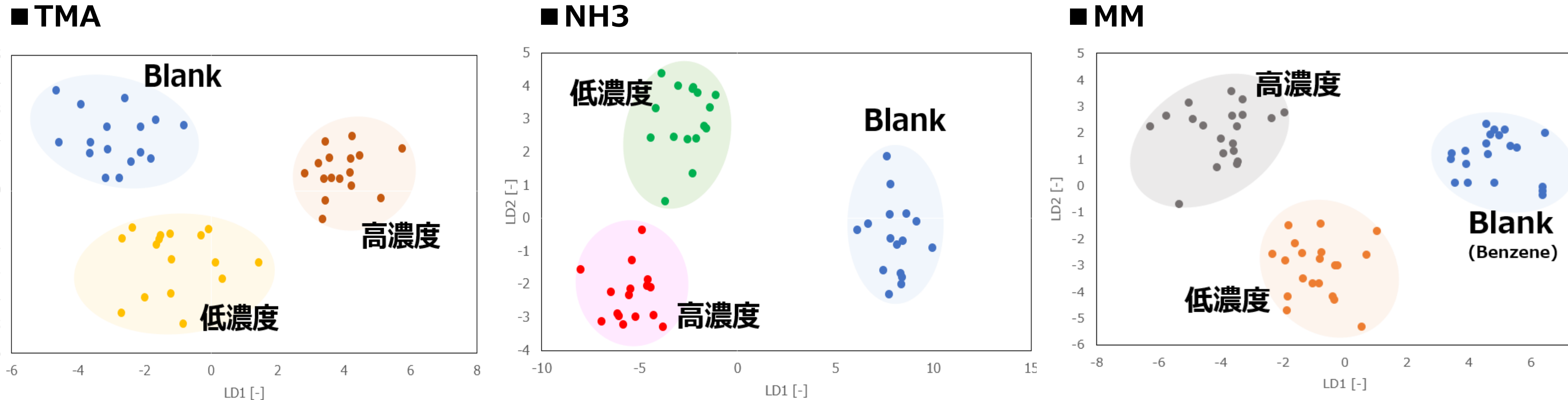
③ 各物質の測定分析結果__主成分分析

※MMはバックグラウンドがベンゼンのため別で解析を行う (0.1%溶液使用)



- ・吸着剤により応答量は向上したが、応答の出力パターン差 (ニオイの差) があるか主成分分析を行い確認
- 各物質ごとにクラスタリングされたことから、各ニオイ物質の特徴を捉えていることを確認
- 微量なニオイ物質の濃縮が可能であることが主成分分析より示唆された

④ 吸着剤を使用した測定分析結果__線形判別分析



線形判別分析により各サンプルの濃度ごとにクラスタリングを確認 → 濃度範囲ごとで判別できる可能性を確認

Discussion

- ～より信頼性の高い評価や再現性の確保にはさらなる検討が必要である
- ・吸着剤の選定：今回用いた吸着剤が、全てのにおい物質に対して最適な性能を発揮するとは限らないため、幅広いにおい物質に対応できるような最適な材料やそのサイズを探索する
- ・加熱条件の最適化：濃縮したにおい物質を効率的かつ安定して脱着させるため、加熱温度や加熱時間の最適な組み合わせを検証する
- ・測定方法の改善：サンプル採取等の手動による工程を減らすことで、センサ応答の変動要因を低減させ、測定方法の標準化とデータの信頼性向上を図る

Conclusion

- ・低濃度ガスを直接測定した際のニオイセンサ応答がほとんど確認されなかったのに対し、吸着剤シートを用いることで応答が増加する傾向を確認した
- 本来、ニオイセンサの検出下限以下で検知が困難であった成分も、吸着剤による濃縮効果で応答が得られる可能性が示唆された
- ・今後はこの吸着剤とニオイセンサを組み合わせた手法の信頼性をさらに高め、従来の検出限界を補完する実用的なおい評価技術の確立を目指す