

匂いの感性計測を行うセンサーシステムの開発

九州大学大学院 システム情報科学研究院

都 甲 潔

An odor sensor was developed using a surface polarity controlling method. In this method, changes of electric potentials of the electrode show the different surface electrical polarity, and hence the interaction between odor substances and the electrode surface is different in each electric potential. Thus the response ability and information about chemicals can be obtained through controlling surface polarity. Pt electrode was adopted and the surface polarization of the Pt electrode was controlled by sweeping electrode potential from negative to positive values (e.g. -0.7V to 0.3V) through a potentiostat. Chemicals with electrical charge and high polarity interact with polarized surface, and nonpolarized and hydrophobic substances interact with nonpolarized surface. Thus various chemicals can be detected with one electrode. Electrochemical impedance was measured at each electrode surface potential to detect the interactions between the electrode surface and chemical substances. Frequency dependencies of the surface impedance of the electrode were measured by superimposing small amplitude sinusoidal signal. Equivalent circuit of the electrode impedance was based on a surface roughness model. The equivalent circuit was determined by curve fitting procedures.

The sensor can detect various chemical substances; both electrolytes and nonelectrolytes (hydrophobic and hydrophilic substances) with high sensitivity. As a result, various odor substances can be detected using this sensor, and much information can be obtained through surface polarity control. Electrode potential profiles of the surface impedance had various patterns according to the characters of chemicals. Adsorption of chemicals to the surface altered the surface resistance and capacitance. Hydrophobic substances affected the surface resistance in the negative region and the surface capacitance in the potential area where the neutral surface was attained. Furthermore, response patterns to odor substances, especially hydrophobic odorants, could be modified by replacing base solutions in which the electrode was immersed; used base solutions were KCl solution with additive of acetone and triton X-100. Principal component analysis was carried out to response patterns, and the principal component map was able to be categorized into some groups by the quality of used odorants. Thus the information from the electrode can be utilized to distinguish the odor quality. The present method was simple and bio or organic materials were not used. So the results denote that odor sensations are dominated by physicochemical characteristics of chemicals interacting with the electrochemical surface. These results suggest that the surface polarity controlling method can be utilized for the mechanism of sensor transducers for odor sensor.

1. 緒 言

匂いの客観的な計測手段が欠けている現在、匂いの評価はガスクロマトグラフィなどの機器分析を補助とした官能検査に依存している。機器分析の結果は匂いの質的な評価手段としては非力であり、感性的な情報を必要不可欠とする匂い計測は実質的に人の嗅覚に頼らざるを得ないのが現状である。優れた嗅覚と経験を持つ人的な資源は限られており、単純な匂い計測にそのような資源を用いることは、本来、創造的な目的に使われるべき人の能力を無駄にしていると言える。一方、人の嗅覚は疲労や感度のばらつきなどがあるため計測手段としては極めて不安定であり、一般には人の嗅覚に頼った様々な工業製品の生産管理、環境計測では十分に目的を達成することはできない。

このような状況にあって、感性の測定を可能とする匂い

センサの開発は匂いを扱う様々な分野に対する影響・貢献は非常に大きいと考えられる。さらに、物質が持つ分子物理化学的な特性と匂いの感性的な特性の結び付きを明らかにすることは、人がどのようにして良い香り、心地好い香り、不快な香りといった感情を引き起こすのかを物質レベルで客観的に数値化できる可能性がある。人と人のコミュニケーションにおいて重要な意味を持つコスメトロジーに対し、その重要な要素である匂いの立場から匂いのセンシングが貢献する役割は大きい。

匂いのセンシングが困難である要因の一つに、対象となる化学物質の種類や数の多さと性質の多様性がある。匂い物質の中には非常に不快であったり刺激をもたらしたりする有機酸のような極性の強い物質から、極性がほとんど無く水への溶解度が非常に低い芳香をもたらす各種香料まで、化学物質として広い性質の幅を持っている。このように極性が強い物質と疎水性が強い中性物質を同時に検出することは難しい。また、匂いの質を決定する物質の要素は、官能基、分子の大きさと形、電気双極子、立体構造などであり、分子が感覚刺激をひき起こす濃度領域は物質ごとに大きく異なる^{1,2)}。このような物質の性質のうち、匂いとしての特徴を反映させるようなセンシング方法を用いることが、感性としての匂い測定を可能にする直接的な方法である。



Development of sensor system for odor sensation measurements

Kiyoshi Toko

Graduate School of Information Science and Electrical Engineering, Kyushu University

表面分極制御型センサは、このように物質の性質が異なり、広い範囲に渡る匂い物質を検出することを目的としている。さらに、匂いや味といった化学感覚を検出する場合に重要となるセンサから物質に関する情報をいかに取り出すか、という点に着目している。その際、化学物質が持つ匂いに関する属性が物質のどのような特性に依存しているかに着目する。既に実用的な領域に入りつつある味を計測するマルチチャンネルセンサも多くの情報をパターンとして引き出し、処理することで化学感覚情報に変換している³⁻⁶⁾。

ここで取り上げる表面分極制御型化学感覚センサはトランスデューサの情報を多重化させること、化学物質に関する連続的な情報を入手することに主眼点を置いている。単一のトランスデューサでその特性を連続的に変化させ、様々な化学物質と相互作用させ、物質に関する情報を連続的に入手し、センサの情報を多重化する。電極の特性を変化させる方法として、電極の表面分極制御を行った。これは極性の強い電解質と同時に、電気的に検出の困難である疎水性が強く水になかなか溶け込まない中性物質などの匂い物質の高感度な検出をめざしたものである。表面分極の制御方法としては、電極電位規制を用いた。この方法は電極表面の分極特性を変調することで、匂い物質と電極界面の相互作用を変化させ^{7,8)}、様々な極性の匂い物質を検出しようというものであり、物質識別に有効な手段になり得ると考えられる。化学感覚はそのレセプターが存在が明らかになるにつれ、分子認識的手法の重要性が強調される傾向があるが、実際には分子が持つ部分構造や物理化学的な特性がその質の発現には重要な要素を占める。このような感覚情報の測定において単なる分子認識的な手法は現状では工学的にも有利な手段とは言えない。本研究では、物質が持つ特徴や部分構造を反映した応答を大まかにとらえることで、その化学感覚としての質との対応付けが行なえるかどうかにも着目した。

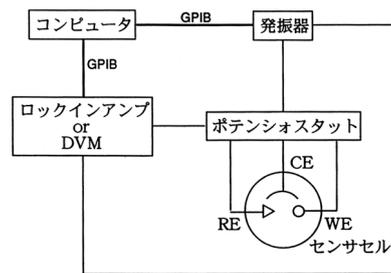
2. 実験

表面分極は水溶液中の化学物質と表面との相互作用を決める重要な要素である。一方、化学物質が持つ極性が匂いの質を大きく左右する事から、電極表面の分極を制御する事で、物質が持つ化学感覚刺激の質に関する情報を捉える事ができる可能性がある。表面分極の制御は直接、電極電位を変化させることで行なった。この場合、電極インピーダンスが測定量とした⁸⁻¹⁰⁾。

測定系を図1に示す。トランスデューサとして用いる白金電極はポテンシostatにより電位規制され、発振器とロックインアンプあるいはデジタルボルトメータにより微小振幅の正弦波と直流電圧を印加する。電極電位は水の電気分解反応など正味の反応電流が流れないように $-0.7V$ から $0.3V$ まで $0.05V$ ステップで変化させる。図

2に用いた白金電極の電極インピーダンスのベクトル軌跡を示す。電極インピーダンスの等価回路として電極表面のラフネスを考慮したモデルを採用し、周波数応答の軌跡からカーブフィッティングにより電極抵抗 (R_{45}) とそれと並列につながるキャパシタンス (C_{dl})、および直列につながる抵抗 (R_s) に分解した。 R_s は主に溶液と電極表面近傍を含んだ抵抗に起因する。一方、電極表面の抵抗成分は電極表面のラフネスのために周波数に依存するため、その

(a) 測定系



(b) 作用電極

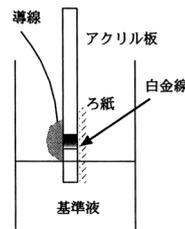
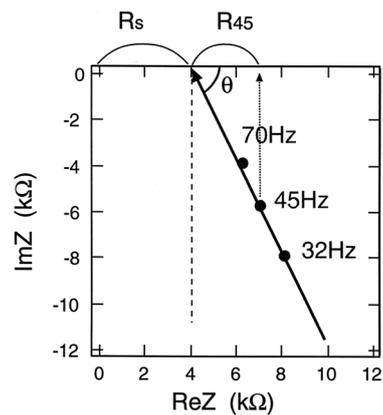


図1 測定系

a) ベクトル軌跡



b) 等価回路

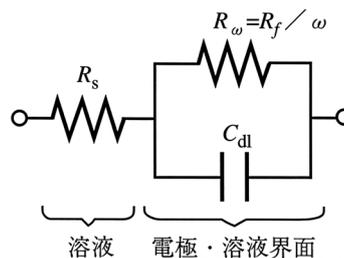


図2 電極インピーダンスのベクトル軌跡と等価回路

45 Hz における値を推定して R_{45} とする。 C_{dl} は電気二重層部分の静電容量である。図には匂い物質を測定する場合の電極系のセットアップを示しているが、水溶液中の化学物質を直接検出する場合は電極を水溶液に浸漬した状態で測定する。

実験はまず基準液である 100 mM KCl を測定し、その値をベースラインとし、匂い物質による変化を匂い物質への応答値とする。ベースラインとなるインピーダンスの電極電位依存性は白金電極表面への水素イオンの吸着と脱着（負電位領域）と酸素の吸脱着（正電位領域）により生じる。匂い物質の検出はこの基本特性が匂い分子の電極表面への吸脱着により変化することにより行うことになる。

3. 結果

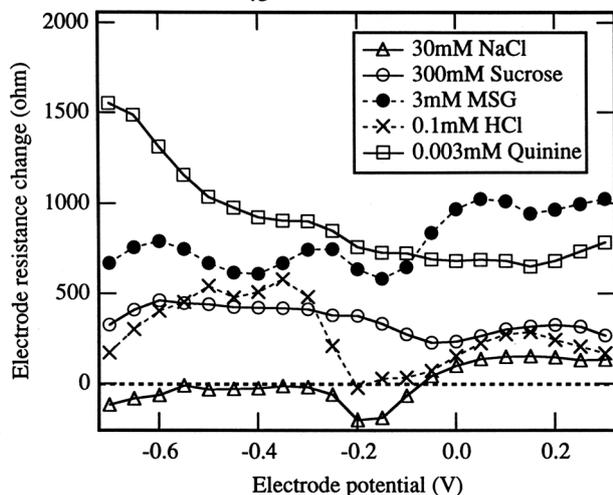
3.1 化学物質応答

本研究で開発を目指す表面分極を制御し、情報を増やすセンサの特徴の1つは電解質や極性が強い物質だけでなく、中性および疎水性の化学物質の検出が可能である事である。本研究で開発を行ったセンサは電極電位を変化させる事で化学物質応答パターンを引き出す。水溶液に浸漬した電極の電気化学インピーダンスと、その電極電位依存性を調べることで、様々な化学物質、特に匂い物質の検出を行う。図3は化学物質により引き起こされる感性として代表的な味に関する物質への応答例である。応答を電気化学インピーダンスの変化（電極電位プロファイル）として示している。電極電位依存のパターンが現れることから分かるように、電極電位プロファイルは電極電位により変化する領域、すなわち主に電極の表面近傍での状態変化を反映している。電極抵抗は味物質の吸着性を示すと考えられ、味物質の種類によりそのプロファイルは大きなバラエティー

を持つ。電極キャパシタンスについては味の種類による差は小さく、吸着性の有無に大きく依存する。ここでは示さないがそれぞれの基本味物質に類似の味を示す味物質についてもそれぞれの味の質に依存した類似パターンが得られる。これは本方法で測定される単純な物理化学現象である化学物質の吸着などによる電極の電気化学インピーダンス変化が物質の味としての特徴を大きく反映していることを意味する。逆に物質が持つ味としての属性のかなりの部分が単純な物理化学現象に依っている事を示唆すると言える。

電極表面がゼロ電荷状態になる電位は本実験系では 0.05 V 付近であると考えられるが、この電位では物質の添加により電極キャパシタンスに大きな変化が現れる。このようにキャパシタンスに影響を及ぼすのは吸着性を示す物質と考えられる。単純で特異吸着性が無い電解質では変化が現れない。特に、キニーネなどの吸着性味物質では大きな変化がゼロ電荷点のキャパシタンスに現れる。一方、電極抵抗についてはゼロ電荷点以外で多くのピークが現れるが、これは水素イオンと酸素の吸着をプローブとした表面状態測定と考えられ、化学物質の吸着を鋭敏に反映する。例えばベンゼン環などの疎水部分を持つ物質は電極電位が負の領域で応答のピークが現れる傾向がある。カプサイシンやペペリンなどの辛味物質、さらには環境ホルモン様物質などもこの部分で高感度な検出が可能である。分極制御による化学物質の検出は、従来の電気化学的手法のベースにあった酸化還元反応などに着目している訳ではなく、表面分極による表面と水溶液中の化学物質との相互作用を変化させ検出する事に基本的な考えを置いている。そして、この方法が物質と表面との相互作用を検出し、物質の極性を反映する事から、化学感覚のセンシングに有効であり、この考えは、匂い測定においても成り立つと考える。

a) 電極抵抗 (R_{45}) 変化



b) キャパシタンス (C_{dl}) 変化

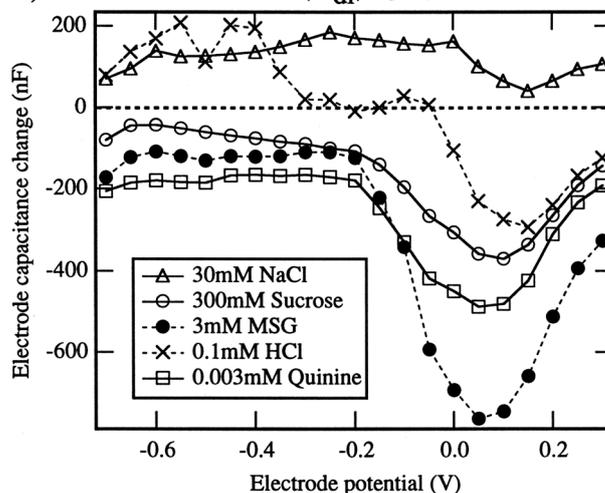


図3 味物質応答

3.2 匂い物質応答

この電極を匂いセンサに応用した結果を示す。図4にエタノールへの応答を示す。5%エタノール水溶液をバブリングすることで匂いを発生させ、無臭の空気との混合比を変えることで匂い濃度を变化させた。電極インピーダンスの電極電位プロファイルは味物質の場合に比べると単純である。なお、匂い物質については電極インピーダンスを成分に分けずインピーダンスの絶対値で示した。様々な匂い物質について応答を調べたが、応答感度は親水性の物質については人より高いものが得られたが疎水性物質については人には及ばなかった。これは本方法が匂い物質を一旦水溶液に溶かし、電極への影響を調べるため疎水性物質については水溶液への分配が小さく、応答速度も遅い事が原因であると考えられる。

匂い物質への電極電位プロファイルは図4に示した通

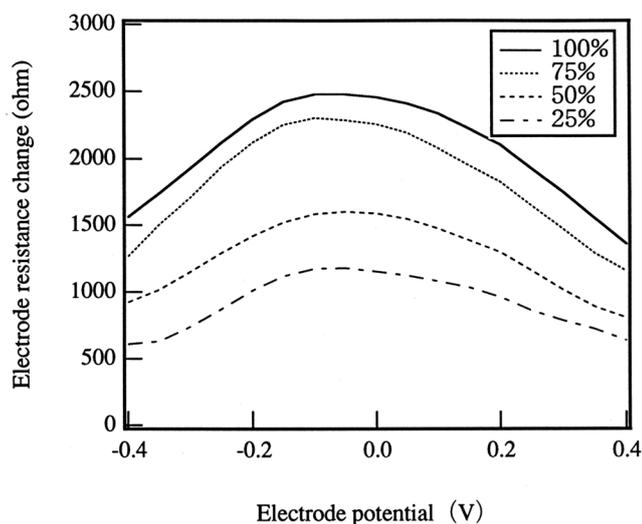


図4 エタノール応答

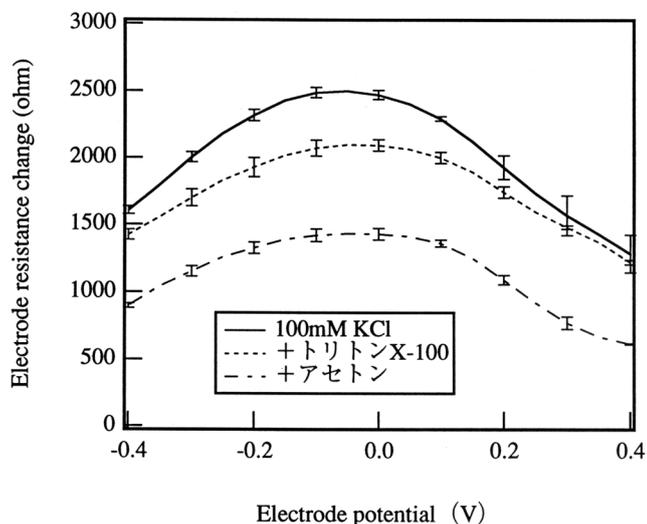


図5 基準溶液によるエタノール応答の変化

りピークの数はいくつか単調である。味物質場合と同じように0.05Vステップで電極電位プロファイルを得ているが、味物質の場合とは異なり細かなピークは現れない。良く知られている通り、匂い物質の種類と質の数は非常に多く、匂いセンサはその識別を可能とする多くの情報を出力できる能力が要求される。今回は、電極表面に存在する基準溶液の組成を变化させることで応答プロファイルを变化させ、匂い物質に対する応答性を変調させた。味の場合と異なり匂い物質は気体として作用させるため基準溶液の変更は容易であり、物質を作用させた際に基準溶液の組成への影響は小さい。基準溶液にトリトン X-100 およびアセトンを混合した場合の応答を図5にエタノールを、図6にベンズアルデヒドを示す。なお図中には応答の標準偏差も示している。エタノールに対する基準溶液の効果は小さく、ベンズアルデヒドの電極電位プロファイルへの影響は大きい。エタノールのように親水性が強く主に水酸基により白金電極と相互作用する物質は基準溶液の影響を大きくは受けない。一方、アルコール類でも炭素鎖が長くなると基準溶液により電極電位プロファイル（応答パターン）が变化する。図に示したベンズアルデヒドもそのような物質であり、香料など多くの疎水性の匂い物質では基準溶液により情報を増やすことが可能であり、これは匂いセンサでは有効な方法であると言える。

基準溶液に混合された物質は味物質の場合と同じように表面に吸着すると考えられる。これは実質的な電極の表面修飾に相当する。修飾電極は化学物質センシングでは応答特異性を変える有効な手段であるが一般に修飾に要する手間、修飾電極の安定性や再現性などが問題となることが多い。本研究で用いた方法は基準溶液に電極表面の特性を变化させる物質を添加するだけで、容易にしかも安定に電極の特性を变化させることができる。さらに、気体中の匂い

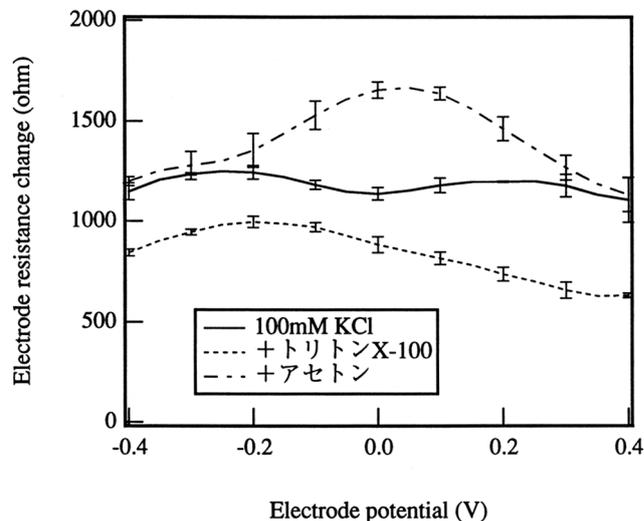


図6 基準溶液によるベンズアルデヒド応答の変化

物質の基準溶液への分配も変化すると考えられるが、電極電位プロファイルが変化することから考えて分配が影響するのは応答感度に対してであり、匂い物質情報には基準溶液の組成は大きな寄与はしないと考えられる。

3.3 匂い物質の質の推定

図7に12種類の様々な質を持つ匂い物質への応答を主成分分析した結果を示す。用いた応答データは3種類の基準液を用いた場合の電極インピーダンスの電極電位プロファイルである。なお、酢酸やアセトアルデヒドといった物

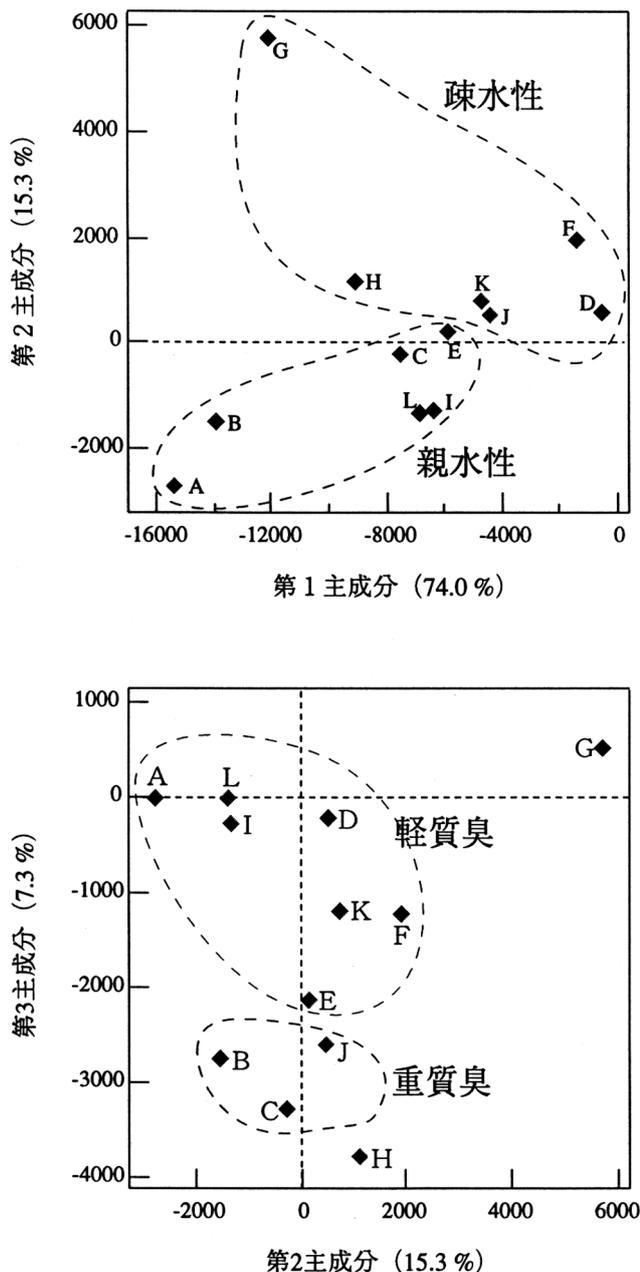


図7 匂い物質の主成分マップ(A: エタノール、B: プロパノール、C: ブタノール、D: フェニルエチルアルコール、E: アセトン、F: メントール、G: β イオン、H: ベンズアルデヒド、I: シトラール、J: ベンゼン、K: クロロホルム、L: テトラヒドロフラン)

質へは非常に大きな応答が得られ、この主成分マップの同一面上には描けないため省いた。このように物質の極性が大きく異なる場合、応答の差は人の嗅覚においても応答メカニズムに違いがあるものと考えられる。今回用いたトランスデューサは物質が持つ極性をその応答に大きく反映させることができ、極性による化学物質が持つ化学感覚情報への質の差を検出することができる。

図から分かる通り、匂い物質は第2主成分により親水性と疎水性に大きく分られる。第3主成分は匂いの質を反映しており軽質でどちらかと言えば良い匂いの物質が第3主成分軸の中央付近に集まる。なお、第1主成分は応答の大きさを反映しており、主成分分析の結果として得られるサイズファクターとなっており質を表す軸とはなっていない。この場合、第2主成分以降の軸が質に関連するシェイプファクターであるが、さらに高次の成分が匂いの質とどのような相関があるかが重要であるが、これについては再現性などを考慮して解析を進める必要がある。

4. 考察

本研究では匂い物質の検出の手がかりとして匂い物質の持つ極性に着目し、トランスデューサの表面分極規制による電極インピーダンスの測定が、匂い物質をはじめとして化学物質の検出とその感性量の推定に有効であることを示した。実験の結果から、親水性物質のエタノール等は人よりも高い感度で応答することが分かったが、疎水性物質については人の応答感度には及ばなかった。これは今後のもっとも大きな課題である。

この分極制御型センサは表面での化学物質との相互作用を捉えるもので、そのため一般的な電気化学的手法と異なり、広く化学物質を測定可能である。これは生物の化学受容が行なっている機構にも近い。しかも、その応答パターンが匂いの質に関する情報を含んでいることは、このセンサが匂いの感性量を測定できる可能性を示唆している。このような化学物質の測定方法は化学感覚のセンサとしてだけでなく、広く化学物質検出に用いることができる。また、特に匂いセンサのように化学物質の検出手法から派生した化学物質検出由来の化学感覚センサとは異なったアプローチである¹¹⁾。

匂い測定では水溶液を介することで、より生物に近い応答機構で匂い物質を検出し、生物の嗅覚に近い応答特性を得ることを目指しているが、現段階では匂い物質への感度が不足しており、特に疎水性の匂い物質に対する実用的なセンサの構築には電極材料の選択や電極表面の改質など電極系の改良が必要である。本方法が基準溶液を用いる事を活かし、基準溶液中に様々な物質をあらかじめ溶解しておくことで化学物質への応答特性が変化する事を示した。この方法は特に気体を基準液に溶かし込むことで応答させ

る匂い物質の場合に有効である。応答感度に関しては、一般的に生物の嗅覚に対して劣っているが、電極系と測定手順により変更可能であることは、感性計測を目的としたセンサとしては重要である。そのため、応答濃度範囲が広く、しかも検出閾の幅も広い生物の嗅覚に合わせる事ができる。

本方式はトランスデューサ材料という点では生物由来のものは全く用いていないが、応答メカニズムという点では匂い物質を生物と似た方法で捉えている。このような方法は実用化の上で常に困難がつきまとう有機材料を用いない新しいタイプのバイオセンシング方式の一つとして有効な手段であると考えられる。

(参考文献)

- 1) E. アムーア: 匂い—その分子構造, 恒星社恒星閣, 1972.
- 2) 日本化学会編: 味と匂いの科学, 学会出版センター, 1976.
- 3) K. Hayashi, M. Yamanaka, K. Toko and K. Yamafuji: Multichannel taste sensor using lipid membranes, *Sens. Actuators, B2*, 205-212, 1990.
- 4) 都甲編: 味覚センサ, 朝倉書店 (1993).
- 5) T. Nakamoto, K. Fukunishi and T. Moriizumi: Identification capability of odor sensor using quartz-resonator array and neural network pattern recognition, *Sens. Actuators, B1*, 473-476 (1990).
- 6) K. Toko: *Biomimetic Sensor Technology*, Cambridge Univ. Press. 2000.
- 7) J. N. Israelachvili: *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, 1985.
- 8) 田村, 松田: 現代電気化学, 培風館, 1977.
- 9) 玉虫: 電気化学, 東京化学同人, 1991
- 10) 藤嶋, 相澤, 井上: 電気化学測定法, 技報堂出版, 1984.
- 11) C. Ziegler, W. Gopel, H. Hammerle et al.: Bioelectronic noses, *Biosensors and Bioelectronics*, 13, 539-560, 1998.