

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14841

研究課題名（和文）揮発性分子群の網羅的リアルタイムセンシングを利用した食品熟成過程の制御

研究課題名（英文）Control of food ripening stage using real-time sensing of volatile organic compounds

研究代表者

田中 航 (Wataru, Tanaka)

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・助教

研究者番号：70908300

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：酸化スズ薄膜を基軸とした4種類の半導体センサをアレイ化したものを作製した。バナナの熟成によって刻一刻と変化する匂い分子群をこのガスセンサアレイによって10日間に渡ってリアルタイムモニタリングした。その結果、バナナの匂いから得られるセンサシグナルから、果物の味の重要な指標となる糖酸比を高精度で推測するモデルを構築することに成功した。しかし、高湿度環境でバナナの匂いを測定し続けることで、センサの抵抗値や感度が測定前から変化してしまい、当初の目的であったフィードバック制御は達成できていない。現在、センサのエージング方法の最適化などによって、高湿度環境下におけるセンサの堅牢性の改善を図っている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、匂い分子群の網羅情報を機械学習によって解析することで、人や食品、環境の状態を識別する取り組みが研究・実用両面において活発に行われている。特に食品の揮発性分子群センシングでは、熟成度(腐敗度)の判別への応用が進んでいる。本研究では、申請者らが作製したガスセンサアレイを利用して、果実の熟成度・おいしさをリアルタイムで推測することに成功した。今後、堅牢なガスセンサアレイを作製し、果実の熟成度のフィードバックコントロールに挑戦する。これが達成できれば、個人の好みに合わせた果物の提供や、フードロスの削減など、様々な波及効果が得られることが予想される。

研究成果の概要（英文）：We fabricated a metal-oxide semiconductor gas sensors array and used it for real-time sensing of volatile organic compounds released from banana during 10 day's storage. From the sensing data, we successfully constructed a machine learning model that can predict an acid/sugar ratio, a important indicator for quality of fruits, with high accuracy. However, we have not achieved feedback control of banana ripening stage, an original purpose of this research, because the stability of the sensors array was not sufficient. We are improving the stability of the gas sensors array by optimization of the aging process, changing the semiconductor materials.

研究分野：ナノテク・材料

キーワード：化学センサ 揮発性分子群 フィードバック 食品

1. 研究開始当初の背景

従来、ガスセンサは単独で一酸化炭素や硫化水素などの有害ガスを特異かつ高感度に検出する事を主目的として開発されてきた。また、1980年代から、人の嗅覚システムを模倣して、応答性の異なるガスセンサを数個から数10個組み合わせることでガスセンサアレイを構築し、100を超える揮発性分子群の網羅情報を分子指紋として取り出すことで、匂いを理解・判別する“電子鼻”手法が盛んに研究されるようになった(Nature 1982, 299, 352)。特に近年では、機械学習アルゴリズムの爆発的な発展を受けて、呼気を利用した疾病診断や食品由来の匂いを利用した熟成度判別などが可能となっている。しかし、人が嗅覚によって料理中に焦げた匂いに気付いて火を止めるように、ガスセンサアレイ測定で得た分子指紋情報を元に測定対象へと介入(フィードバック)する研究は存在しない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、「独自の堅牢なガスセンサアレイを揮発性分子群の網羅的モニタリングに適用し、食品の熟成過程を“多成分分子群の言葉”で理解した上で、この過程を制御すること」である。測定対象とする食品としては、世界で最も消費されている果実であり、比較的簡単に熟成が進んでいないもの入手することが可能なバナナを選択した。

3. 研究の方法

(1) ガスセンサアレイの作製(図1)

初めに、スパッタリング・フォトリソグラフィ・リフトオフ技術を利用して、Si基板上にSnO₂ナノ薄膜センサ(厚さ20nm, 長さ100μm, 幅5μm)を作製した。得られたSnO₂ナノ薄膜に対して、Pt・Auナノ粒子修飾、およびOctadecylphosphonic acid (ODPA)修飾することで、選択性・応答性の異なる4種類(各4個合計16個)の半導体型ガスセンサを作製し、アレイ化した。

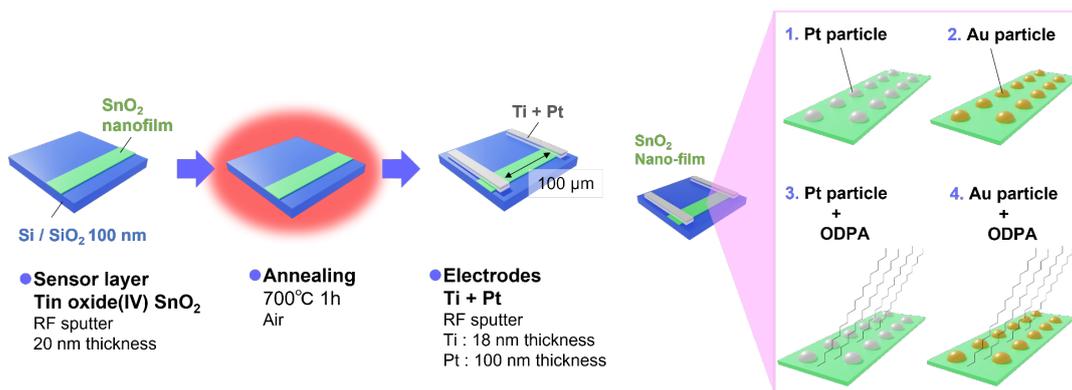


図1. 4種類のチャネルからなるSnO₂薄膜ガスセンサアレイの作製

(2) バナナ熟成度と匂い分子群との相関評価

未熟の緑色のバナナを20°C、湿度60%の恒温恒湿器に置き追熟を行った。恒温恒湿器から、毎日一本ずつバナナ取り出して、果肉部位の糖度および酸度をそれぞれbrix糖度計および中和滴定によって測定した。バナナの熟成度の指標として、糖酸比を算出した。また、糖酸比測定と並行して、追熟時にバナナから発生する匂い(揮発性分子群)を毎日一回GCMS測定した。その後、これらのデータを利用して、バナナの追熟と関連性のある揮発性分子を同定した。

(3) バナナ追熟過程のガスセンサアレイによるリアルタイムモニタリング(図2)

(1)で作製したガスセンサアレイを利用して、バナナ追熟時に放出される揮発性分子群のリアルタイムモニタリングを行った。バックグラウンドガスとバナナガスを10分ごとに切り替え、7日間に渡って測定し続けた。4種類のセンサ応答を利用することで、機械学習により糖酸比を推測するモデルを構築した。

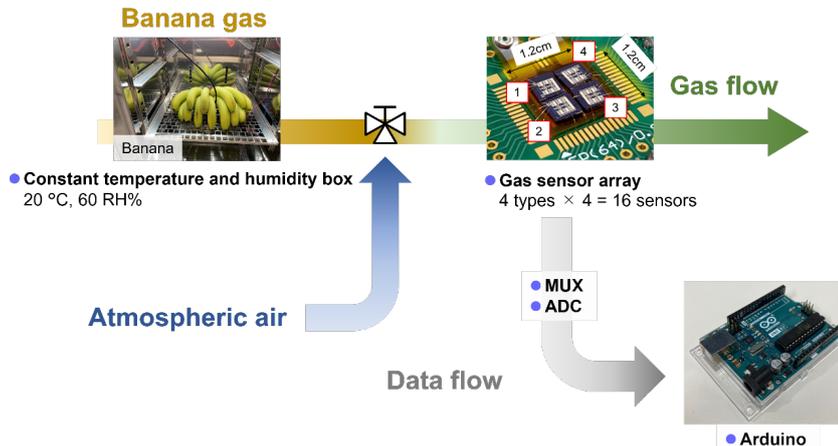


図2. バナナ揮発性分子リアルタイムセンシングの概略図

4. 研究成果

(1) バナナ追熟度と匂い分子群の相関評価

図 1 に追熟日数に依存した糖酸比の変化を示す。糖度は追熟日数に対して、単純増加する傾向が見られた。酸度は、初めの 3 日間は微増したが、その後、直線的に減少した。これらの結果として、糖酸比は 7 日間通して、常に単純増加傾向にあることがわかった (図 3)。また、GCMS 測定では、バナナの追熟が進行するにつれて、検出される分子の総量 (全イオン電流クロマトグラム) が増加することが示された。より詳細に、どの揮発性分子が糖酸比の増加 (追熟) に依存して増減するか調査するために、我々が以前独自開発した GCMS 分析手法を利用して解析を行った。図 4a に糖酸比の増加に伴って増減したピークを抽出した 2 次元 GCMS 画像を示す。糖酸比の増加に伴い増加、減少したピークがそれぞれ赤、青で示されており、色の濃さがそのピークの重要度を示す。この 2 次元画像から、追熟に伴う増加傾向が大きい分子を 11 分子抽出した。酢酸エチルをはじめとした所謂果物の匂いとされるエステル類や、アルコール類が多く同定された (図 4b)。さらに、これらの GCMS データから得られた揮発性分子群の情報から、糖酸比を推定する回帰モデル ($R^2 = 0.90$) を作成することに成功した。これらの結果は、揮発性分子群の種類・量がバナナの熟成度 (糖酸比) と相関することを明確に示しており、ガスセンサアレイによる揮発性分子群測定により、追熟度をリアルタイムモニタリング可能であることが強く示唆された。

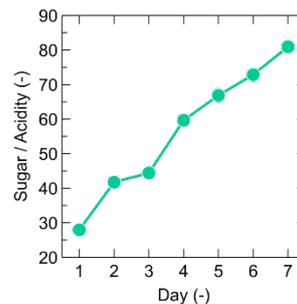


図 3. 追熟日数と糖酸比

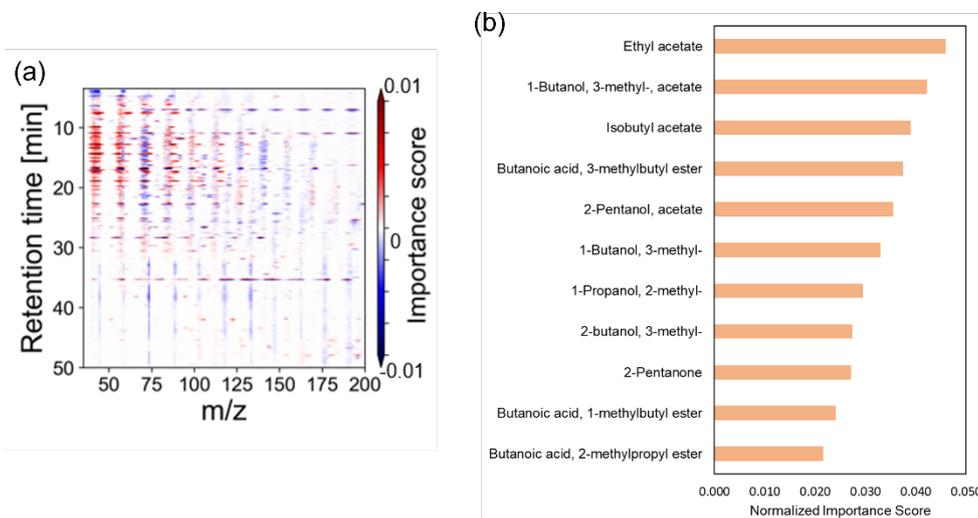


図 4. (a) 糖酸比と相関性の高いピークの 2 次元 GCMS 画像. (b) 糖酸比と関連性の高い分子

(2) ガスセンサアレイによる追熟度の非侵襲リアルタイム分析

ガスセンサアレイによって、7 日間に渡りバナナガスのリアルタイムセンシングを行った。センシングデータの例として、1 日目 (Unripe)、5 日目 (Fully ripe)、7 日目 (Over ripe) における Au 粒子修飾 SnO₂ センサの応答を示す (図 5a)。追熟が進行するにつれて、応答が大きくなっていることが分かる。これは、GCMS で追熟の進行に伴い、分子の総量が増加していたことと一致する。他の 3 種類のセンサについても同様の傾向が見られたが、応答の大きくなる割合は異なっていた。貴金属・有機分子修飾により、狙い通り SnO₂ 薄膜センサの分子応答性を変化させることができていることが示唆された。作製した 16 個全てのセンサ (4 種類、各 4 個) から得られたデータを利用して、糖酸比を推定する回帰モデル ($R^2 = 0.92$, MAE = 8.25) を作成することに成功した (図 5b)。

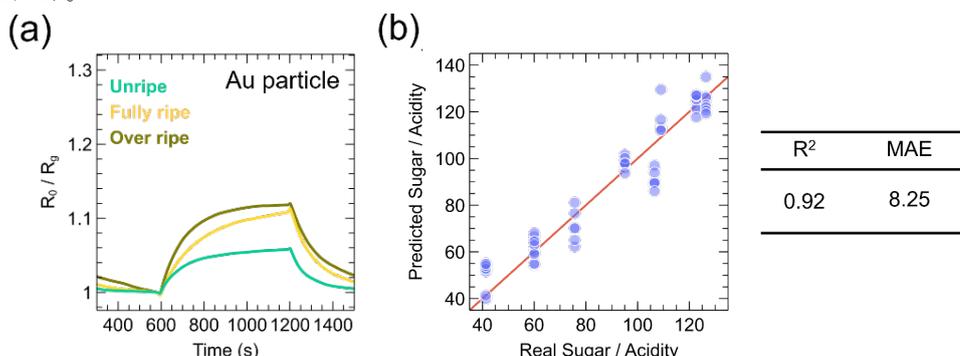


図 5. (a) SnO₂/Au 粒子センサのバナナガスに対する応答. (b) センシングデータを利用した糖酸比推定

(3) 将来展望

本研究で構築したセンサアレイ測定システムでは、GCMS 測定と異なり、自動的かつ迅速にバナナの匂い分子のモニタリングを行い、糖酸比を推定することが可能である。そのため、刻一刻と変化する糖酸比の推定値を利用して、恒温器の温度をその場制御することで、追熟度・追熟時間のコントロールができる可能性を秘めている。実際、本研究の当初の目的は、そのような追熟度のフィードバックコントロールを行うことであった。しかし、一週間以上に及ぶ高湿度バナナガスセンシングによって、センサの応答性が変化してしまい、一度取得した糖酸比とセンサ応答の関係性が、2回目以降の実験で利用できないという問題が発生した。現在、測定前のセンサのエイジング方法の最適化やセンサ材料の変更によって、高湿度環境下におけるセンサの堅牢性の改善を図っている段階である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 本田 陽翔、Xi Wang、高橋 綱己、田中 航、細見 拓郎、長島 一樹、柳田 剛
2. 発表標題 金属酸化物ナノ薄膜ガスセンサアレイによるバナナの追熟度の判定
3. 学会等名 日本化学会第103春期年会
4. 発表年 2022年～2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------