

機関番号：17501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550080

研究課題名(和文) 色変化を利用した匂い判別方法の構築と
光ファイバセンサシステムの開発研究課題名(英文) Construction of method of distinguishing smell using color change
and development of optical fiber sensor system

研究代表者

井上 高教 (INOUE TAKANORI)

大分大学・工学部・准教授

研究者番号：40243969

研究成果の概要(和文)：

本課題は色素分子の溶媒極性による色変化を利用し、匂いセンサの開発を行っている。色素を光ファイバに塗布し光強度の変化による簡易な装置の開発を行った。また同時に感度の向上のため実験装置の改良等を行い、基準臭での応答及び多変量解析を行った。

2種類の色素(Alizarin Yellow, Phenol Pthalein)とアルコールや基準臭などの匂い成分を用いて実験を行った。匂い成分によって変化量や応答のパターンの違いが明確に見られた。この違いを数値化して比較を行うために、多変量解析の主成分分析を行った。

研究成果の概要(英文)：

The present study develops the smell sensor by using the color change by the solvent polarity of the dye molecule. The coloring matter was spread on the optical fiber and a simple device was developed by the change in the light intensity. Moreover, the pilot machine was improved at the same time for the improvement of sensitivity, and the response and the multivariate analysis in a standard smell were done. It experimented by using the smell elements of two kinds of coloring matters (Alizarin Yellow, Phenol Pthalein) and alcohol and standard smells, etc. It was thought that the difference of the pattern of the amount of the change and the response was clear by the smell element. To express numerically and to compare this difference, the principal component analysis on the multivariate analysis was done.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：分光分析化学

科研費の分科・細目：分析化学

キーワード：匂い, 色変化, センサ, 光ファイバ, 色素分子, pH指示薬

1. 研究開始当初の背景

現在、様々なセンサが開発され市販されている。人間の五感の中で、光、音と振動については、感度と精度ともかなり良い

センサが開発され、いたる所で使用されている。味と匂いに関しては、まだまだ研究段階であり、感度や精度は十分とはいえない。味と匂いは、成分を液体・ガスクロマ

トグラフィーで分離し、マススペクトルやMNRなどにより、分子種を同定する方法が一般的であるが、成分が複雑で、1つの味や匂いを決めるのに何百種類の分子種が含まれているとも言われているので、この方法では困難を伴う。また分析に時間を要し、コストが高いなどの欠点がある。最近、液膜や半導体ガスセンサを組み込んだ装置が市販されてきた。例えば家庭用のガス漏れ警報器や冷蔵庫の鮮度センサなどには半導体(SnO₂が主成分)ガスセンサが用いられているが、感度と選択性は十分ではなく、匂いの種類を判断するのは不向きである。匂い成分は数ppmという微量でも人間は感知すると言われており、より精度の高いセンサが求められている。

匂いセンサの現状を鑑み、感度・選択性が高く、人間の嗅覚に近いセンサの開発を行なうことを目的としている。測定する信号は、ガスによる色素の色変化(ソルバトクロニズム)とし、多変量解析(主成分分析、ニューラルネットワーク解析)を行い、匂い成分の汎用的な分析を目指す。

本提案研究において、においに対する選択性はセンサ素子を多数揃え、多変量解析を行うことで、十分達成できると予想される。また、感度に関しては、マススペクトルなどに比べると低いが、人間の嗅覚に匹敵するレベルは確保したい。さらに光ファイバを用いることで、遠隔モニタリングの可能なシステムとする。

本申請課題の成果により、従来のセンサには無い化学現象を用いた匂いの分析システムの構築を目指し、香料・食品などのライン管理などの工業的応用、壁紙や試験紙などの人間の視覚に訴える素子の開発を目指す。

2. 研究の目的

色素分子(ローダミン色素やポルフィリン系、pH指示薬など)を多数揃えて、官能部位とする。母材には、シリカゲル膜やポリマー膜を用いる。これにより多様なセン

サ素子を構築でき、お互い異なった応答パターンを示す多種の感応膜となる。マルチチャンネルの検出を行い、匂い成分の個々の成分を特定するのではなく、匂いの性質として検出する。このセンサにガスを曝し、膜の色変化を撮影し、得られるRGBカラー画像時系列の画像解析とパターン認識処理過程を検討し、匂いセンサとしての基本的機能をもったセンシングシステムを構築する。解析はニューラルネットワークを用いて行うと同時に、ガスの種類と濃度に対する応答パターンをトレーニングさせ、パラメーターを決定する。

次に、上記で作製した光ファイバセンサ素子をバンドルとして感応プローブを作る。そのプローブを用いて種々の基準ガスおよびそれらの混合ガスによる応答パターンを取得する。これらの膜は光学研磨した光ファイバ先端にディップコーティングによって調製する。多数本または多段のファイバを準備することで、複雑な匂いに対しても検出が可能になると考えられる。

3. 研究の方法

(1)感応色素膜の調製：

ソルバトクロミックな色素として、予備研究の色素以外の可能性のある色素分子、例えば、2,6-ジフェニル-4-(2,4,6-トリフェニルピリジニオ)フェノラート(Reichardt ベタイン)誘導体、ローダミン色素、ポルフィリン誘導体やpH指示薬を選ぶ。膜素材としては、ゾル-ゲル法によってシリカゲル膜を調製する。アルキルトリメトキシシランのアルキル鎖長および混合割合によってガス分子との疎水性相互作用、双極子-双極子相互作用、水素結合に変化をもたせる。また、極性および官能基が異なったポリマーとの混合膜も作製する。これらの方法で多様なセンサ素子を構築する。お互い異なった応答パターンを示す多種の感応膜を取り揃えることができるので、情報量が格段に多くなる。その際、多くの化学的センサに

求められる基質特異性・選択性は必要でなく、むしろ汎受容性が要求される。従って、疎水性ないし極性を段階的に変化させた多くの感応膜を調製する。

(2)匂いガスに対する応答の測定：

調製した膜にガス(まずは、アルコールや酢酸などの基準臭)を曝し、膜の色変化を補助金により購入予定のカメラでビデオレートで撮影し、得られる RGB カラー画像時系列の画像解析とパターン認識処理過程を検討し、匂いセンサとしての基本的機能をもったセンシングシステムを構築する。必要に応じて、この測定は顕微鏡下で行い、膜のマイクロ構造と色変化の相関についても考察する。

(3)多変量解析：

解析はニューラルネットワークを用いて行うと同時に、画像処理の高速化を図るため、解析システムとして Unix を使い、必要に応じてソフトのプログラミングを行う。入力データとして応答パターンの積分値やある時間での応答値あるいは応答の化学的特徴を抽出した記述子を検討する。出力層では、ガス名だけではなく、ガスの疎水性や分子量等の化学的性質を出力させることを試みる。センサ素子の種々の基準ガスに対する応答パターンを観測し、その測定値から得ることができる多変量解析の偏ラムダ統計量 F 値から識別寄与率を評価し、寄与率の高い素子を抽出する。また、その結果をもとに識別寄与率の高い素子への改良を図る。

(4)光ファイバへの応用：

上記で作製した光ファイバセンサ素子をバンドルとして感応プローブを作る。そのプローブを用いて種々の基準ガスおよびそれらの混合ガスによる応答パターンを取得する。これらの膜は光学研磨した光ファイバ先端にディップコーティングによって調製する。

(5)感度の向上：

数 ppt レベルの人間の嗅覚の感度に相当か、それ以上の感度まで向上させる。

そのために、膜材料の探索と最適化、色素材料の混合、母剤(シリカゲルやポリマー)との混合比、膜厚などのパラメーターを絞り込む。

光源や検出器の最適化を行なう。ハロゲンランプ、LED やレーザーなどの光源の種類、ビデオカメラの撮影条件(ビデオレートや露光値)、光検出器のゲート動作など、光の変化(色の変化)を高精度で測定し、感度の向上を目指す。

画像解析の精度を向上させる。種々の演算処理(平均化、しきい値、フィルター)などにより、微弱な色変化を有意なデータとして抽出し、感度の向上を目指す。

(6)光ファイバのバンドル化(選択性の向上)：

それぞれ異なった色素を塗布した多数本または多段のファイバを準備し、混合基準臭や複雑な匂いに対しても、選択的な検出を行う。それぞれのファイバの1本1本は、同じような応答を示しても、多くのファイバでは、わずかなずれが生じると考えられ、パターン認識や統計処理で、ガスの成分を分けて、測定することが可能である。

(7)匂いの複雑系への適用：

実試料として、大分県の代表的な農産物である“カボス”を測定する。収穫時期や産地の違いや、保存方法の違いにより、匂い成分がどのように変化するのか検討する。さらに、香水などでも測定を行い、選択性と感度の優位性を立証する。

(8)耐久性の向上の検討：

センサシステムなので、数年は耐久性があり、繰り返しの再現性も要求される。有機色素分子を使っていることで、通常耐久性は悪いが、ポリマーやシリカゲルとの複合化素材であるので、耐久性は期待できる。長期の測定を繰り返し、その評価を行う。性能が要求基準に達しない場合には、水分

や酸性水（またはアルカリ水）による再生効果、特殊コーティング（多孔性膜）による効果を検討する。

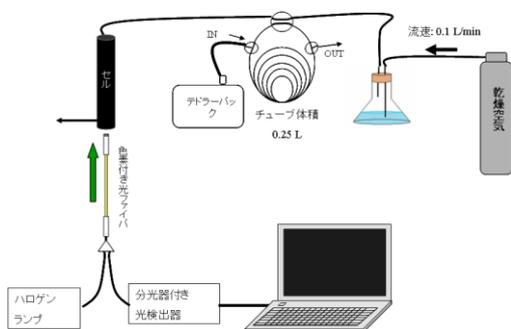
4. 研究成果

4-1 銀鏡膜ファイバの作製

クラッド径 1mm の石英製光ファイバを 80mm に切断し、両端をサンドペーパー(#600、#1500)と 0.5 μ L のダイヤモンドスラリーで研磨した。このファイバの両端 1.5cm までポリ塩化ビニル溶液にディッピングして保護膜を形成し、46%フッ化水素酸に 40 分浸漬してファイバのクラッドを除去した。ファイバの片側の先端を 0.5mol/L NaOH 水溶液と 1.5% ブドウ糖溶液をそれぞれ 2mL ずつ混合溶液に浸漬させ、その状態でアンモニア過剰のアンモニア性硝酸銀水溶液を 2mL 加えると溶液が黒くにごった。10 分放置し、銀鏡膜が作製される。

1 $\times 10^{-3}$ M の色素/MeOH 溶液を作成する。この MeOH 溶液に作製した銀鏡膜ファイバをディッピングし乾燥させた。この操作を 5 回繰り返しファイバ膜とした。

作製したファイバ膜を装置内（下図）のセルにセットし、10 分湿った空気を流し、その後 2.5 分においガスを流入し、再び 10 分湿った空気を流した。この時各時間での光強度を測定した。光源としてハロゲンランプを使用しコイルチューブの容量は 0.25L であった。



4-2 測定結果

ハロゲンランプ（白色光に近い）光をファ

イバーに通し、反射した光を分光器付き光検出器で反射スペクトルを測定した（図 1）。

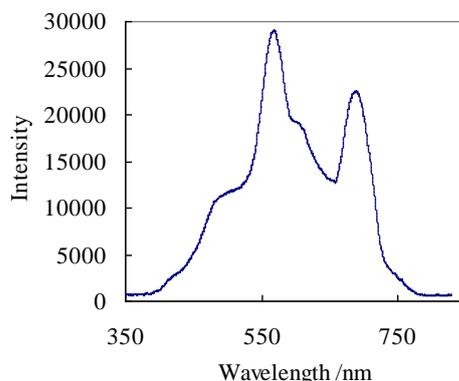


図 1 空気中での反射スペクトル。

空気 0 分での反射スペクトルをブランクとし、匂いガスを流した時の各時間での反射スペクトルを測定し、そのスペクトル差を計算で求めた（図 2）。550nm 付近にピークが認められ、その付近の反射スペクトルが変化し、匂いガスにより色変化をしていることによる。

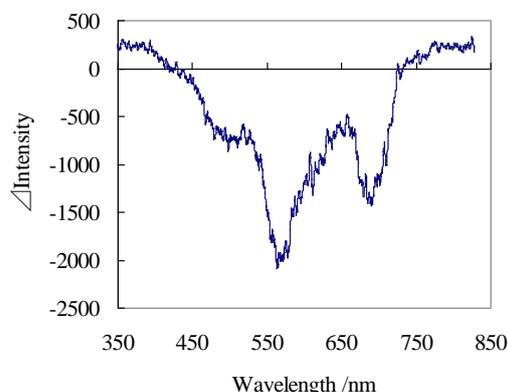


図 2 差分スペクトル。

次に、551nm のスペクトル強度を時間変化として測定した。0 分～10 分の間は空気中の強度であり、10～15 分間に匂いガスに曝し、強度が変化し、さらに 15 分以降に空気中に戻すと、スペクトル強度も元の値に戻っている事が確認できた。

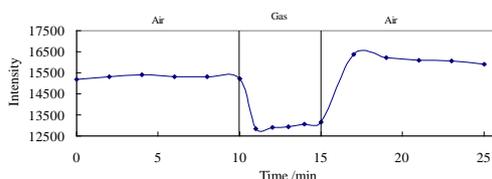


図3 時間変化.

Alizarin Yellow の色素をフアーバーの応答膜に使った場合に、種々のガスに曝した時の変化量の最大値を波長の関数として、図4に示す。

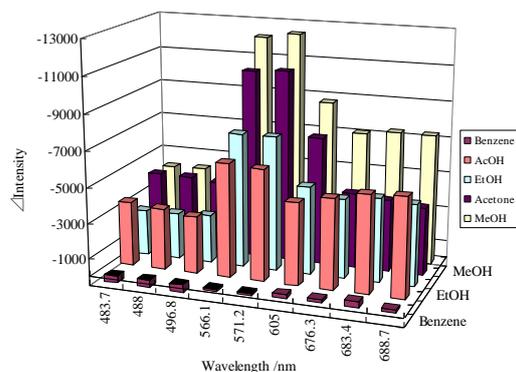


図4 Alizarin Yellow 応答膜の強度変化.

MeOH が一番大きい応答を示し、Benzene がほとんど応答を示さない結果となった。また 560~580nm の応答が大きく出たのは、この色素の pH 変化による色変化が、黄から橙であることから、緑領域の波長で大きく変化したと考えられる。また各匂い成分での応答のパターンは大きい応答が出た 560~580nm に対してほぼ左右対称なカタチであるが、匂い成分に対して若干の違いが出ている。

さらに、色素の種類を Phenol Pthalein に替えた場合の結果を図5に示す。

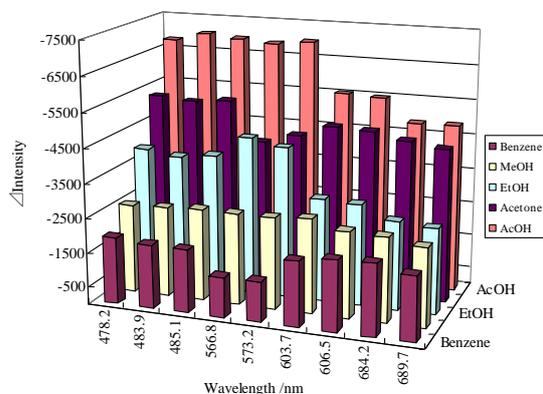


図5 Phenol Pthalein 応答膜の強度変化.

酢酸が一番大きい応答を示し、Alizarin Yellow で応答のなかった Benzene が応答を示す結果となった。また 470~490nm の応答が大きく出たのは、この色素の pH 変化による色変化が、赤から無色であることから、青領域の波長で大きく変化したと考えられる。また各匂い成分での応答のパターンは、酢酸の場合、短波長で大きく長波長で小さい応答のカタチとなり、MeOH の場合、どの波長でもほぼ同じ応答が出るというカタチになり、各匂い成分によって応答のカタチの違いが顕著に現れた。

上記で述べたような、匂い成分や色素による応答のパターンの違いを定量的に見るため、多変量解析の主成分分析を行い、パターンを数値化しマッピングをした結果を図6に示す。

マッピングの結果、MeOH、EtOH、酢酸は色素に関係なく、1部分に固まって現れ、Benzene、Acetone は色素によってプロットにの位置が異なっていた。これらの結果を極性の有無で考えると、極性をもつアルコール類は①の部分に分布され、非極性の有機溶媒である Benzene は②の部分に分布されると考えられる。Acetone は AY では極性領域付近に、PP では非極性領域付近に分布される特殊なパターンであると考えられる。

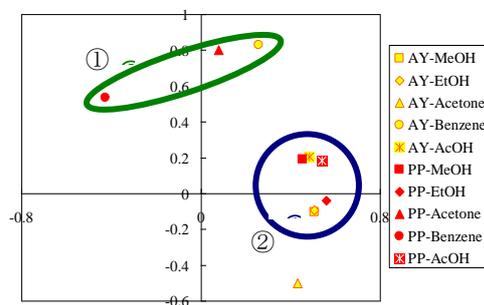


図6 主成分分析によるマッピング.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計6件)

1. 色変化を利用した光ファイバ型匂いセンサシステムの構築 IV, 堤由布, 倉内芳秋, 井上高教, 日本分析化学会第 58 年会(2010.9 札幌).
2. マイクロチャンネルを用いた新規反応システムの開発, 梶田未希, 井上高教, 倉内芳秋, 第 27 回九州分析化学若手の会夏季セミナー(2010.7 宮崎).
3. 色変化を利用した光ファイバ型匂いセンサシステムの構築, 堤由布, 倉内芳秋, 井上高教, 第 46 回化学関連支部合同九州大会(2010.7.11 北九州).
4. 色変化を利用した光ファイバ型匂いセンサシステムの開発 I, 堤由布, 倉内芳秋, 井上高教, 日本分析化学会第 57 年会(2009.9 福岡).
5. 色変化を利用した光ファイバ型匂いセンサシステムの開発 II, 堤由布, 倉内芳秋, 井上高教, 第 26 回九州分析化学若手の会夏季セミナー(2009.7 熊本).
6. 色変化を利用した光ファイバー型匂いセンサシステムの開発, 堤由布, 倉内芳秋, 井上高教, 第 45 回化学関連支部合同九州大会(2009.7.5 北九州).

[その他]

ホームページ等

<http://anal.appc.oita-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井上 高教 (INOUE TAKANORI)

大分大学・工学部・准教授

研究者番号：40243969