食品製造へのガスセンサの応用

藤井正人・田島和成・水野正浩*

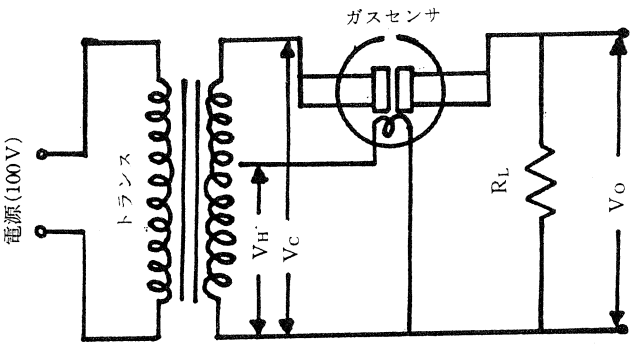
近年，食品製造業においてもコンピュータの導入による自動化，省力化が図られてきているが，他の製造業に比較すれば，特に製造工程における自動化ではかなり遅れていると思われる。その立ち後れの原因の１つには，食品の風味，即ち，味や匂い等を構成する複雑な化学成分の製造工程中の変化を連続計測できるようなセンサの開発が遅れていることが挙げられる。

そこで，各種のガスセンサの中でも高感度，小型，取扱簡単，長寿命で経済的等の理由から最も広範囲に利用されている半導体ガスセンサについて，食品の加熱加工工程で生成される揮発性成分の連続計測への利用の可能性を探るため，その感度特性を測定して比較検討し，更にビスケットをモデルにその焼成時の揮発性成分のガスセンサによる測定についても検討した。

実　験　方　法

１．測定装置

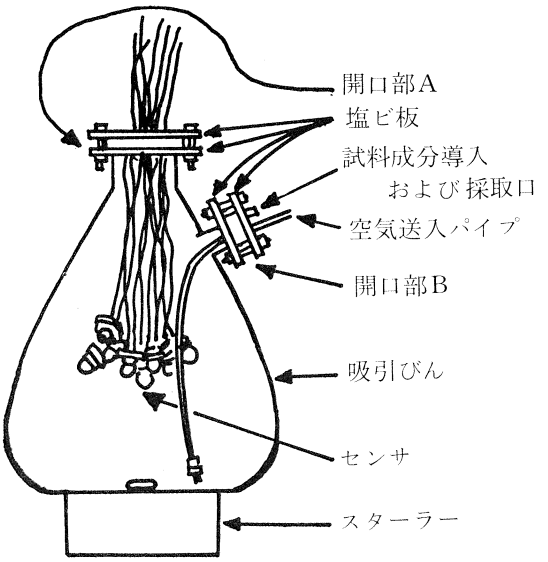
感度特性の測定装置の電気回路図を第１図に，また，各センサの測定条件を第１表に示した。第１図におけるガスセンサ部は，第２図に示したように５ℓ吸引びんに装着した。装置は25℃，60％RHの部屋にセットした。



第１図　センサ特性測定回路図

V_H：ヒーター電圧　　V_C：回路電圧
R_L：負荷抵抗　　V_O：出力電圧

*元愛工大生



第2図　測定装置

第1表　測　定　条　件

センサ	V_C(V)	V_H(V)	R_L(KΩ)
813	10	5.0	3.88
813C			8.63
812			3.88
815D			
816			
817			
814D			
911		1.2	
711		5.0	
712D		2.5	

センサ抵抗　$R_S = R_L \times \{(V_C/V_0)-1\}$

2．ガスセンサ

フィガロ技研㈱製の SnO_2 系半導体ガスセンサ10種類について検討した。

3．測定対象成分

食品の加熱フレーバーに関する文献，成書[1),2),3)]等を参考に，以下に挙げたような代表的な揮発性成分12種を選定した。試料成分ガスは，3個の3ℓ三角フラスコに各成分の特級試薬をそれぞれ10μℓ，50μℓ，500μℓ注入し，密封後，完全気化させ，また別の三角フラスコには数mℓを注入・密封し，ガス飽和状態とし，それらからガスシリンジでガスを採取し，第2図の吸引びん中に注入し，10余段階の成分濃度となるように調製し，測定に供した。

炭水化物：n-ペンタン，n-ヘキサン

アルデヒド：アセトアルデヒド

ケトン：アセトン，メチルエチルケトン

エステル：酢酸エチル

アルコール：エチルアルコール

フラン：フラン，2-メチルフラン

塩基性化合物：アンモニア，メチルアミン

硫化物：メチルメルカプタン

4．測定方法

4．1．センサ抵抗値　第2図の吸引びん中のスターラーを回転させながらその中に3．の方法で気化した揮発性成分をガスシリンジで一定量注入し，2分後に別のガスシリンジで吸引びん中から一定量のガスを採取し，4．2．の方法で成分濃度を測定すると同時に，各センサの出力電圧（第1図のV_o）を測定し，次式により各濃度におけるセンサ抵抗値を求めた。

$$R_s = R_L \times \{(V_c / V_o) - 1\}$$

R_s：センサ抵抗

R_L：回路負荷抵抗

V_o：センサ出力電圧

V_c：回路電圧

測定終了後は吸引びん中に空気をコンプレッサーで送入し，前の測定成分の残留による影響がないことを確認してから次の測定を行った。

4．2．揮発性成分濃度　アンモニア，メチルアミン，メチルメルカプタン以外はガスクロマトグラフ（島津製GC−6AM型）で下記条件により測定した。

充塡剤：クロモソルブ101

カラム：3mmφ×1.5mステンレスカラム

カラム温度：170℃

試料注入口および検出器温度：200℃

キャリヤーガス：窒素ガス（30ml／min）

水素ガス：0.7kg／cm²

空気：1.0kg／cm²

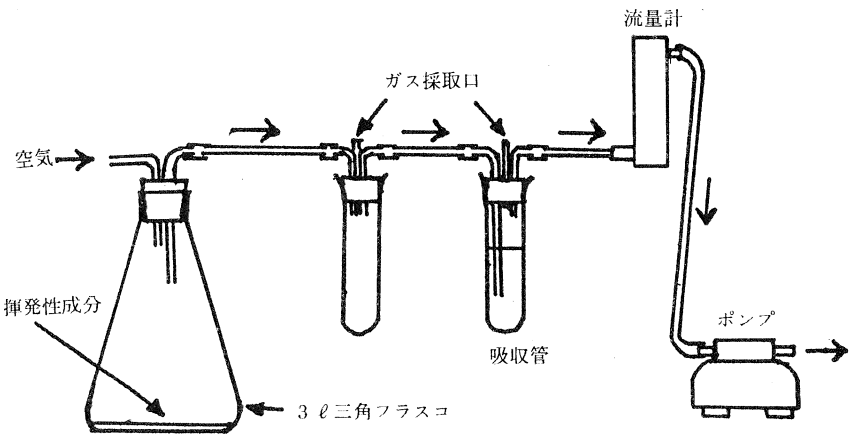
検出器：水素炎イオン化式

アンモニア等は北川式ガス検知管（ガステック製）により測定した。

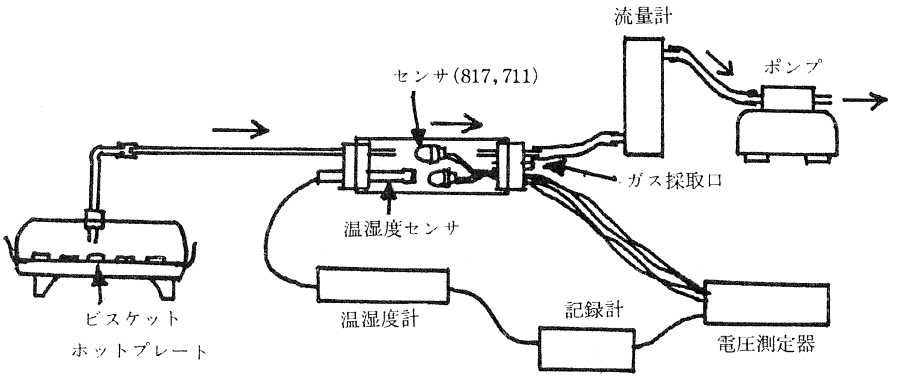
4．3．温度・湿度の測定　試料ガスの測定時の温度・湿度を温湿度計（ヤマト科学製AY−21）で測定し，レコーダー（理科電機製R−50型）で記録した。なお，温度・湿度の影響を検討した場合は吸引びん内の温度は吸引びんを恒温水中に入れて一定にし，湿度は吸引びん中にマイクロシリンジで水を注入し，一定にした後，測定成分を注入した。

5．混合成分からの特定成分の分画法

第3図に示した装置の50ml吸収管に吸収液20mlまたは吸着剤20gを入れて，小型エアーポンプで100ml／minの流速で吸引し，各成分の吸収管前後における濃度から回収率を経時的に測定した。



第3図　実験装置図（分画法）



第4図　実験装置図

6．ビスケット焼成時の揮発性成分の測定

加熱工程を伴う代表的加工食品としてビスケットを選定し，その焼成時の揮発性成分測定へのガスセンサの応用について第4図に示した装置により検討した。

ビスケットは木咲らの方法[5]に従い，小麦粉（薄力粉）8g，砂糖2g，バター2g，重曹20mg，水2mlの割合で生地を作り，約180℃で焼いた。そして，センサを挿入したガラス管（φ28mm×100mm）を通して小型エアーポンプで100ml／minの流速で吸引しながら測定した。

実験結果および考察

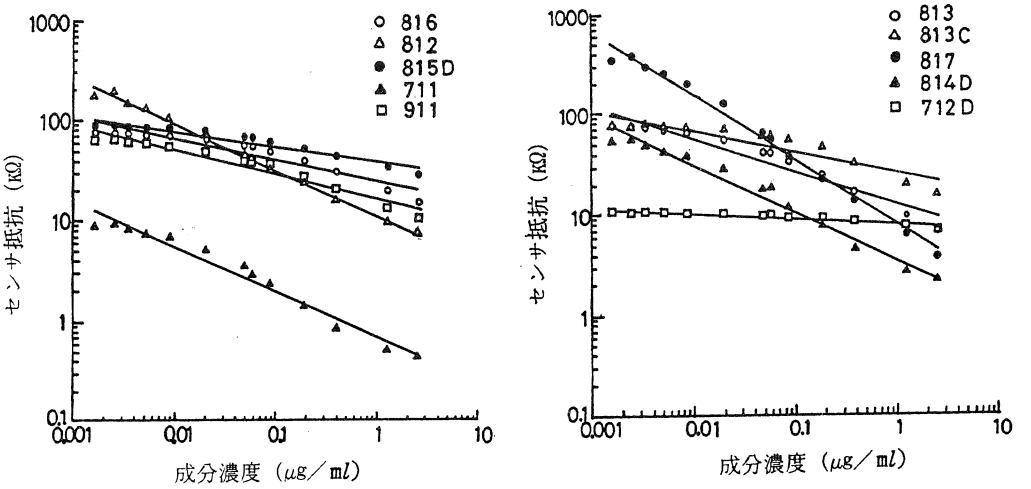
1．ガスセンサの感度特性

半導体ガスセンサの電気抵抗値R_sは空気中に含まれる被検ガスの濃度Cに依存し，経験的に両者の間には次式が成り立つことが知られている[4]。

$$\log R_s = m \log C + n$$

ここで，m，nはセンサやガスの種類，測定時の温度，湿度により決まる定数である。mはガス濃度変化に対する敏感性を表し，これが大きいほど感度が高いと考えることができる。

この式から，両対数グラフの縦軸にセンサ抵抗値を，横軸に揮発性成分の濃度をとり実験値をプロットすれば，両者間に直線関係が得られ，その直線の傾きの大小によりセンサの各成分に対する感度特性が判定できる。



第5図　センサ感度特性測定例（酢酸エチル）

第５図に一例として酢酸エチルにおける測定結果を示した。プロットした値に多少のバラツキはあるが，いずれもほぼ直線関係が認められた。センサによっては濃度の低いところや高いところで直線からのズレが大きいものがあった。また，第５図から817,814D,812等のセンサは酢酸エチルに対して感度が高く，反対に712Dは低いと言える。それぞれの成分における測定結果から得られた直線の回帰式を次式で表した場合の係数Ｂおよび相関係数Ｒを第２表に示した。

$Y = AX^{B}$　　Ｙ：センサ抵抗

Ｘ：揮発性成分濃度

係数Ｂは直線の傾き，即ち感度を表し，Ｒはデータのバラツキを示すものである。この表から，酢酸エチルおよびアンモニアに対して712Dの感度が特に低いのが目立った他，成分中ではアセトアルデヒド，n-ヘキサン，アセトン，メチルメルカプタン等がいずれのセンサに対しても感度が高く，逆にアンモニアは低いことが判明した。そこで，各センサの感度特性を比較した結果，いずれの成分に対しても比較的高い感度を示したのは817，814D，812等であり，逆に低かったのは712D,815D,816等であった。

相関係数Ｒはその絶対値が１に近いほど直線の回帰式の信頼性が高いことを示すが，第２表の結果からも明らかなように成分により，またセンサによりかなりの差を生ずることが認められた。成分ではn-ペンタン，アセトン，メチルエチルケトンが全体にＲ値が高く，逆にアンモニア，メチルアミン，メチルメルカプタン，エチルアルコール，ヘキサン等は低かった。センサ別では817，812が比較的高く，815D，814Dは全体的に低かった。

以上の結果から，今回実験に供したガスセンサは揮発性成分に対する感度の差は認められたが，いずれも全ての揮発性成分に対して応答を示し，特定成分のみに応答したり，しなかったりする選択性の高い，特異的なセンサは見い出せなかった。

半導体ガスセンサの場合，ガス成分に対する選択性を高めるため，貴金属を金属酸化物中に添加したり，種々の金属酸化物についてその特性を検討する等，開発研究が進められており，将来他の方式によるものも含めて，選択性の優れたガスセンサが出現し，食品製造への応用の道も開けるものと期待される。しかし，現時点においては，特定成分の測定はガスセンサのみでは出来ないため，混合成分系においては目的とする測定成分の分画等の前処理が必要であった。

第2表　各種成分におけるセンサの感度特性

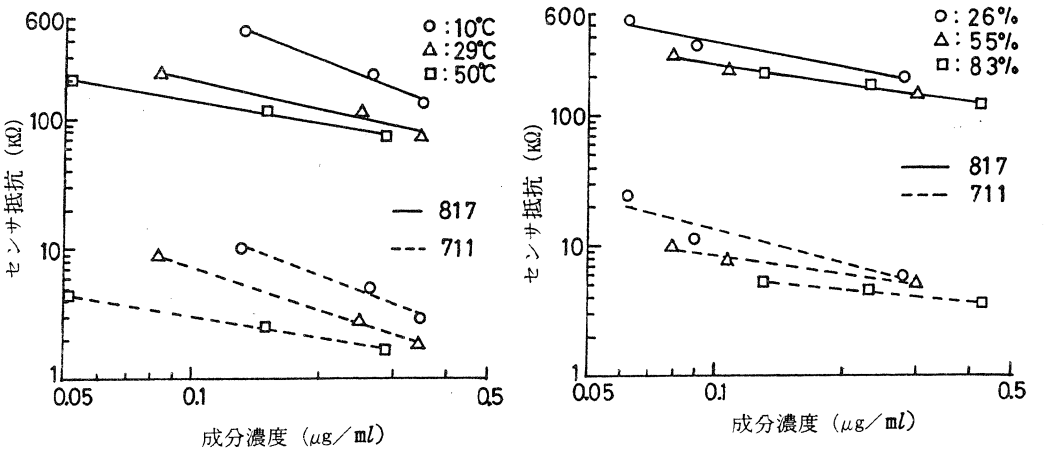
成分濃度とR_sの回帰式　　$Y = AX^B$

	n－ペンタン		n－ヘキサン		アセトアルデヒト		アセトン		メチルエチルケトン		酢酸エチル	
	B（順位）	R	B（順位）	R	B（順位）	R	B（順位）	R	B（順位）	R	B（順位）	R
813	-0.557 (6)	-0.992	-0.500 (7)	-0.978	-0.619 (4)	-0.991	-0.506 (4)	-0.998	-0.479 (5)	-0.997	-0.330 (5)	-0.967
813C	-0.571 (4)	-0.995	-0.510 (6)	-0.977	-0.568 (7)	-0.990	-0.471 (7)	-0.999	-0.334 (6)	-0.996	-0.209 (8)	-0.924
812	-0.491 (7)	-0.997	-0.530 (4)	-0.962	-0.624 (3)	-0.987	-0.560 (3)	-0.998	-0.638 (4)	-0.992	-0.458 (3)	-0.997
815D	-0.565 (5)	-0.988	-0.451 (9)	-0.986	-0.401(10)	-0.933	-0.335(10)	-0.999	-0.175(10)	-0.995	-0.148 (9)	-0.961
816	-0.574 (3)	-0.995	-0.519 (5)	-0.976	-0.563 (8)	-0.993	-0.478 (6)	-0.999	-0.316 (8)	-0.997	-0.210 (7)	-0.949
817	-0.576 (2)	-0.997	-0.609 (2)	-0.962	-0.766 (2)	-0.989	-0.653 (2)	-0.992	-0.819 (1)	-0.995	-0.650 (1)	-0.995
814D	-0.465 (8)	-0.988	-0.673 (1)	-0.914	-0.822 (1)	-0.879	-0.671 (1)	-0.994	-0.756 (2)	-0.996	-0.483 (2)	-0.987
911	-0.577 (1)	-0.993	-0.485 (8)	-0.972	-0.583 (6)	-0.991	-0.483 (5)	-0.999	-0.329 (7)	-0.996	-0.247 (6)	-0.968
711	-0.380 (9)	-0.989	-0.375(10)	-0.986	-0.484 (9)	-0.968	-0.470 (8)	-0.998	-0.736 (3)	-0.996	-0.448 (4)	-0.986
712D	-0.303(10)	-0.951	-0.575 (3)	-0.893	-0.596 (5)	-0.956	-0.403 (9)	-0.999	-0.232 (9)	-0.996	-0.057(10)	-0.931

	エチルアルコール		フラン		2－メチルフラン		アンモニア		メチルアミン		メチルメルカプタン	
	B（順位）	R	B（順位）	R	B（順位）	R	B（順位）	R	B（順位）	R	B（順位）	R
813	-0.334 (5)	-0.957	-0.349 (5)	-0.988	-0.307 (6)	-0.976	-0.264 (5)	-0.960	-0.297 (6)	-0.972	-0.535 (6)	-0.979
813C	-0.241 (7)	-0.949	-0.221 (8)	-0.920	-0.178 (9)	-0.916	-0.149 (8)	-0.890	-0.159 (9)	-0.969	-0.366 (9)	-0.975
812	-0.436 (2)	-0.937	-0.558 (3)	-0.997	-0.485 (3)	-0.995	-0.399 (2)	-0.978	-0.661 (1)	-0.982	-0.901 (2)	-0.982
815D	-0.184(10)	-0.873	-0.164(10)	-0.984	-0.137(10)	-0.989	-0.117 (9)	-0.908	-0.107(10)	-0.952	-0.456 (7)	-0.979
816	-0.230 (8)	-0.956	-0.224 (7)	-0.953	-0.188 (8)	-0.947	-0.159 (7)	-0.890	-0.172 (8)	-0.966	-0.395 (8)	-0.974
817	-0.638 (1)	-0.964	-0.711 (1)	-0.992	-0.609 (2)	-0.991	-0.412 (1)	-0.975	-0.659 (2)	-0.984	-0.953 (1)	-0.974
814D	-0.428 (3)	-0.963	-0.536 (4)	-0.984	-0.476 (4)	-0.972	-0.293 (3)	-0.939	-0.467 (4)	-0.985	-0.760 (3)	-0.974
911	-0.268 (6)	-0.961	-0.243 (6)	-0.969	-0.210 (7)	-0.963	-0.228 (6)	-0.937	-0.321 (5)	-0.976	-0.570 (5)	-0.984
711	-0.428 (3)	-0.960	-0.621 (2)	-0.990	-0.766 (1)	-0.983	-0.269 (4)	-0.967	-0.620 (3)	-0.969	-0.717 (4)	-0.977
712D	-0.202 (9)	-0.961	-0.213 (9)	-0.996	-0.328 (5)	-0.995	-0.054(10)	-0.926	-0.239 (7)	-0.899	-0.321(10)	-0.959

2．感度特性に及ぼす温度・湿度の影響

2．1．温度の影響　湿度30%において温度を26℃，36℃，46℃と変えた場合のメチルエチルケトンの感度特性への影響を全センサについて検討した結果，817，711，814D以外はその影響はほとんど認められなかった。そこで，各成分に対して感度の高かった817と，成分によって感度の差が大きかった711の2種類のセンサについて再度検討をした結果，第6図の左に示したように両センサとも低温ほど感度がやや高かった。このことから，センサを利用する場合低温の方が感度良く測定でき，また，精度を高めるためには一定温度で測る必要があることが確かめられた。



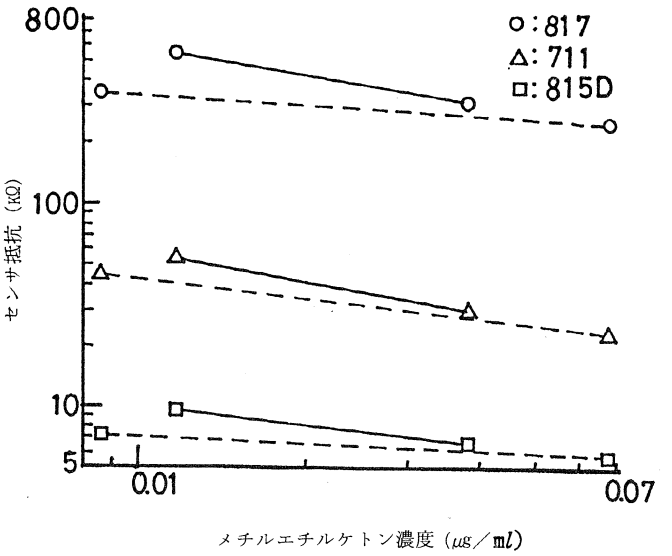
第6図　温度・湿度の影響（メチルエチルケトン　20μg／ml）

2．2．湿度の影響　温度27℃において湿度を26%，55%，83%と変えた場合の影響について，2．1．と同様にして検討した結果を第6図の右に示した。湿度の場合も温度と同様な結果であった。

3．混合成分におけるセンサの感度特性

同じケトン類のアセトンとメチルエチルケトンに対して感度が高かったセンサ817，逆に低かった815D，そしてメチルエチルケトンの感度が高く，アセトンでは低かった711の3種類のセンサについて，メチルエチルケトンの感度特性に対して共存するアセトンの影響を検討した。その結果を第7図に示した。共存するアセトン濃度が大きくなると各センサとも感度が低下した。当然の結果ではあるが，その影響はアセトンに対する感度が高い817に最も大きく現れ，アセトンの感度が低い711，815Dでは小さかった。

混合成分中の特定成分をセンサで検出するためには，共存する成分の濃度変化に影響されず，一定の感度を示すようなセンサが理想であるが，この結果からも判るように，今回検討した半導体ガスセンサではいずれも共存成分による影響は免れず，特定成分の検出には混合成分からの分画が必要であった。



——：アセトン250μℓ添加（吸引びん中）

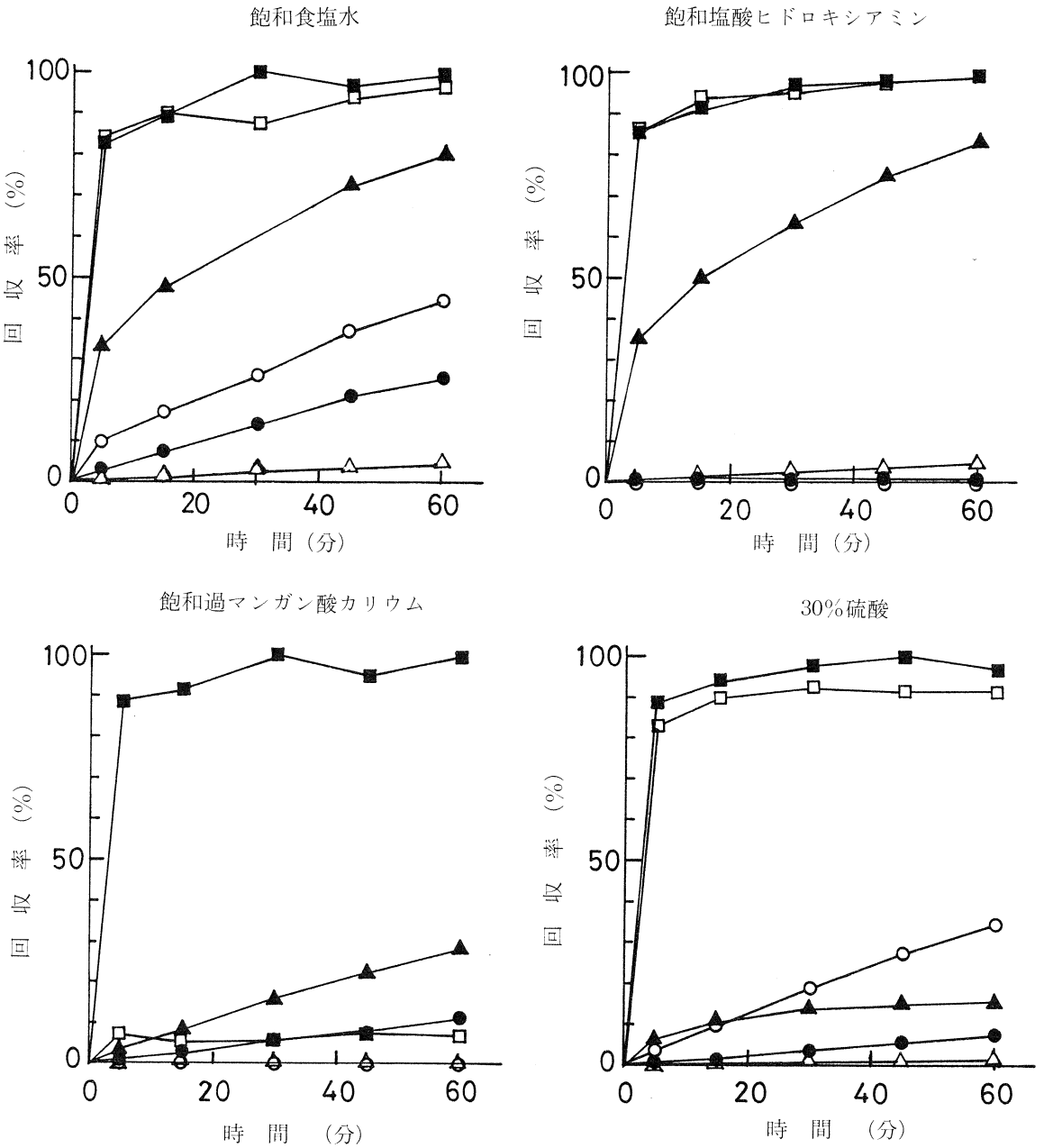
……：　〃　500μℓ　〃　（　〃　）

第７図　混合成分における感度特性（アセトン共存時のメチルエチルケトン）

４．　混合成分からの特定成分の分画

４．１．化学的分画法　　化学反応を伴う吸収液として30％硫酸，塩酸ヒドロキシアミン飽和水溶液，過マンガン酸カリウム飽和水溶液，および対照区として飽和食塩水を各々吸収管に入れて，アセトアルデヒド，アセトン，エチルアルコール，酢酸エチル，フラン，n-ヘキサンの吸収について検討し，その結果を第８図に示した。回収率は吸収管前後における各成分のＧＣ分析のピーク面積比を用いた。

過マンガン酸カリウムの場合，疎水性のn-ヘキサンは他の溶液と同様ほぼ100％回収されたのに比べ，同じ疎水性のフランは殆ど回収されないことから，過マンガンカリウムによるこの２種類の成分の分画の可能性が示された。また，酢酸エチルは塩酸ヒドロキシアミンに通した場合，飽和食塩水とほぼ同じ回収率を示し，疎水性のn-ヘキサン，フランは別として他の水溶性成分が殆ど回収されないことから，これらの成分との分画に利用可能と思われた。



第8図　吸収液による混合成分の分画

○：アセトアルデヒド　●：アセトン　△：エチルアルコール

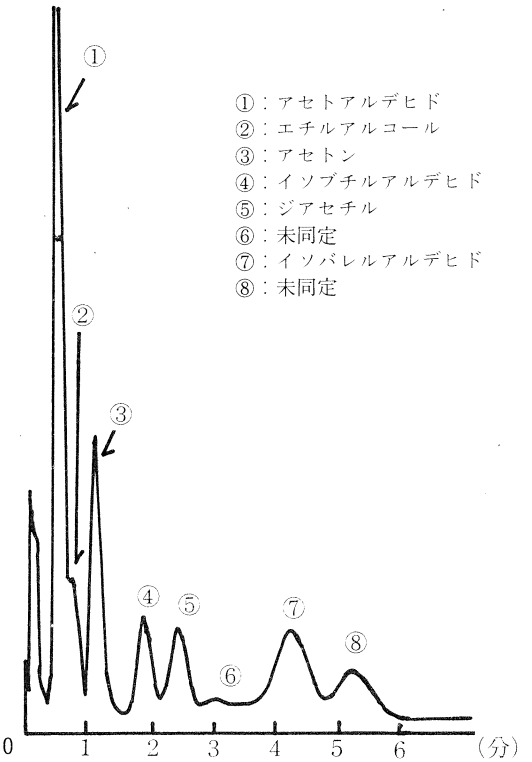
▲：酢酸エチル　□：フラン　■：n－ヘキサン

4．2．物理的分画法　シリカゲル，活性炭，モレキュラーシーブ等を用い，物理吸着による分画について検討したが，吸着剤の量が多すぎたためか，いずれの成分も完全に吸着され，回収できなかった。

分画法，特に物理的方法については未だ充分に検討していないため，本法の実用性については結論が得られなかった。

3．ビスケット焼成時の揮発性成分測定への利用

これまでの検討結果から，実際の食品製造工程への応用にはガス選択性の向上等すぐには解決出来ない問題もあり，未だ先のことと思われるが，ここではモデルケースとして，ビスケットの焼成時に生成される揮発性成分の総量変化の測定へのガスセンサの利用について検討した。



第９図　ビスケット焼成時の揮発性成分のガスクロマトグラム

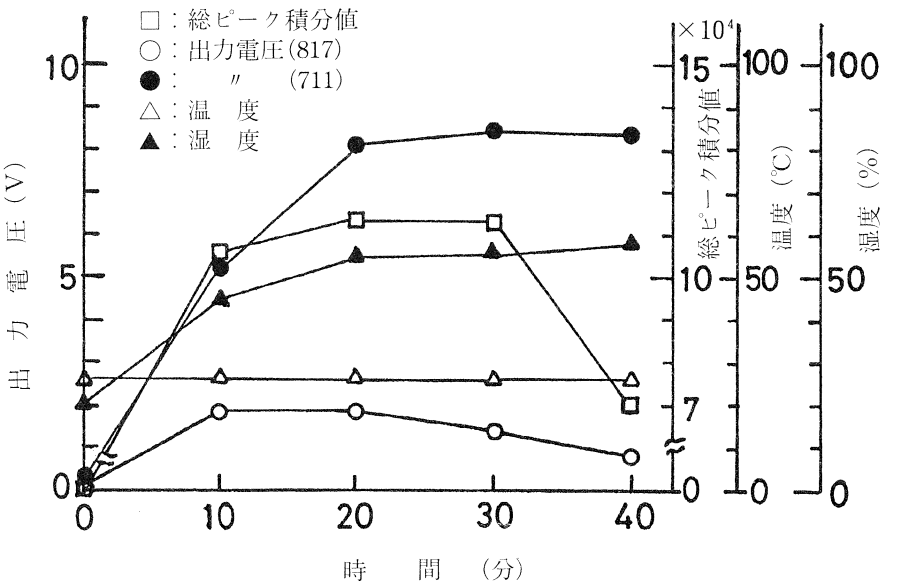
第４図のように家庭用ホットプレートで蓋をし，ビスケットを焼き上げた場合に生成する揮発性成分をＧＣで分析して得たクロマトグラムを第９図に示した。これらの揮発性成分は木咲らによるビスケットの香気成分についての報告[5]とほぼ同様であり，成分中ではアセトアルデヒドの生成が顕著であった。

このような組成を有する揮発性成分総量の測定に817と711の両センサを用い，そこにおける出力電圧の経時変化と、伴せて測定時の温度・湿度およびＧＣ分析による揮発性成分総量の変化を第10図に示し

た。

第10図から711が817より出力電圧が大きく，成分総量の測定には適しているように見えるが，ピーク面積（成分総量）の変化と比べると，711の応答にはズレが認められた。これに対して817は出力電圧の変化は小さいが応答性で優っていると考えられた。個々のピーク面積の変化と総ピーク面積の変化を比較した場合，10分経過後のアセトンの減少が他の成分に比べて著しかった。そのためアセトンに対して感度の高かった817の出力電圧が，総ピーク面積の変化よりもやや早く減少していった要因の１つではないかと推察された。

以上の結果より，ビスケットの焼き上がり状態の判定方法の１つとして，センサの出力電圧の時間に対する積分値を予め設定しておき，その数値への到達をキャッチする等の方法を用いれば，現時点でもガスセンサを応用することが可能ではないかと考えられた。



第10図　ビスケットの揮発性成分量とセンサ出力電圧

要　　約

食品製造中の加熱工程で生成する各種揮発性成分を検知し，それら成分の連続測定を可能とするガスセンサの検索を行い，加熱工程管理における自動計測システムへのガスセンサの応用を図るための基礎資料を得た。

１．加熱加工食品の代表的な揮発性成分12種類に対するSnO_2系半導体ガスセンサ10種類の感度特性について検討した結果，センサーの種類により各成分に対する感度の差違は認められたが，特定成分のみ

に応答性を有する選択性の高いセンサは見い出せなかった。

2．測定時の温度・湿度によるセンサの感度への影響は，両者とも高いほど，センサの感度がやや低下し，その影響は感度の高いセンサほど大であった。

3．共存成分の濃度により感度特性が変化するため，混合成分中の特定成分の測定は不可能であり，混合成分からの分画が必要であった。

4．混合成分からの特定成分の選択的な分画法について検討した結果，n-ヘキサン，フラン等の疎水性成分と他の親水性成分との分画，n-ヘキサンとフランの分画，酢酸エチルと他の親水性成分との分画等の可能性を認めたが，実用性についてはさらに検討が必要であった。

5．ビスケットの焼成をモデルとして，加熱工程管理へのガスセンサの応用について検討した結果，選択性の高いガスセンサがなく，また特定成分の分画可能な方法も確立されていない現状においても，揮発性成分総量に対するガスセンサの出力電圧の測定や，さらには時間に対する積分値の測定等により応用の可能性があるものと思われた。

文　　献

1）　藤巻正生他編：香料の事典（朝倉書店）

2）　同　上：フレーバーの化学と生理学（建帛社）

3）　日本香料協会：香料，No.126、No.138、No.144、No.146

4）　高橋　清編：センサエレクトロニクス（昭晃堂）

5）　木咲　弘ら：農化，42，128（1968）