

半導体匂いセンサの口臭測定への応用 I

試作装置の特性

An Application of the Semiconductor Odour Sensors
for the Measurement of Oral Malodor I

The Properties of a Trial Equipment

新潟歯学部 村 田 浩

東京工業大学工学部 江 原 勝 夫

新潟歯学部 大 森 みさき

長谷川 明

Hiroshi MURATA

The Nippon Dental University, Hamaura-cho 1-8, Niigata 951, JAPAN

Katuo EHARA

Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1, Meguro-ku, Tokyo 152, JAPAN

Misaki OOMORI and Akira HASEGAWA

The Nippon Dental University, Hamaura-cho 1-8, Niigata 951, JAPAN

(1993年12月1日 受理)

1. はじめに

現代人は匂いについてますます敏感になってきている。若者の多くは、過剰なほどに清潔にして、出来ることなら自分の匂いを完全に消して、香料などの二次特性の匂いによって飾りたいと思っている。ところが、もちろん、動物は本来臭いものである。その臭さによって、仲間の居所を知ったり、敵から身を遠ざけて来たのである。また、その臭いを詳しく調べることによって体の病を知ることもできるのである。

人間の感覚の中で、視覚、聴覚、触覚および温度覚は振動などの物理現象によるもので、物理的感覚と呼ばれ、その機構はかなり良く分かっている。しかし、嗅覚と味覚のように化学物質分子によって起こる、いわゆる化学的感覚については、まだ、ほとんど解明されていない。

2. 匂いの科学

匂いの感覚は、鼻の中に入ってくる空気の中に含まれている揮発性物質分子によるのであるが、その種類は極めて多く40万種にもなると言われている。このような多数の匂いの本態としては、振動説(放射説)や酵素説も唱えられてきたが、やはり、化学説が最も理解しやすい。これは、有香物質から発散される匂い分子の大きさと形という物理化学的要素と電子状態という化学反応的要素に着目した説である。その中で有名なのが、Amooreの“匂いの立体化学説”である¹⁾。

Amooreは化学文献に現れる有香物質の特徴についてまとめ、7つの原香が存在すると主張した。そのうちの5つ、すなわち、エーテル香、樟脳香、麝香、花香およびはっか香は、それぞれの香り分子の大きさと形およびその分子の形に合った臭受容サイトがあるという物理的パラメータで説明できる。そして、残りの2つ、刺激臭および腐敗臭は化学反応性の強い物質から発せられ、その臭分子の形状とはまったく無関係で、その電子状態で決まる。すなわち、これらはそれぞれ、電子親和性(電子受容性、酸化性)および核親和性(電子供与性、還元性)の強い化学物質であるとしている。しかし、彼自身も言っているように、さらにまだ20以上の原香が見つかる可能性があるし、そもそも原香があるのかさえも確かではない。

また、匂いを化学構造の面から見ると、アルコール(フェノール)、エーテル、チオール、スルフィド、アミン、カルボニル、酸、エステルなどの官能基をもつ化合物は、それぞれ共通の匂いをもつと言われている²⁾。このような官能基の化学的性質からも推察されるように、刺激臭(焦臭)と腐敗臭(悪臭)はもちろんであるが他の香り分子の多くも臭細胞の電子状態(膜電位)を変化させるものである³⁾、と言えよう。臭細胞の代わりに適当な半導体を置けば、臭分子の付着を電気信号として外部に取り出すことができる。これを半導体匂いのセンサと呼ぶ。

3. 半導体匂いセンサ

匂いのセンサとしては、永年ガスセンサとして使われてきて、その有用性が確立されている金属酸化物半導体を使用する。その代表的な化合物が SnO_2 である。 SnO_2 はルチル構造の結晶を作る、s-p 軌道からなる幅の広い伝導帯をもつ酸化物である。伝導帯と価電子帯とのエネルギーギャップは 3.6 eV ($\sim 4.2 \times 10^4$ K) であるから、正規組成の結晶の電気伝導度は低いはずである。ところが、 SnO_2 のような金属酸化物は正規組成の試料を作るのが難しく、通常は多くの格子欠陥をもっている。そのため、 SnO_2 は、透明電極としても用いられるような高い伝導度を示すのである。その格子欠陥は O の空孔か格子間位置への Sn の割り込みが多いので、 SnO_2 は、それらの原子がドナーとなる浅いドナー準位をもつ n 型半導体となる⁴⁾。

このような半導体に電流担体密度を変化させるような分子が吸着すると、その電気伝導度が増加する。すなわち、n 型半導体に電子供与性の匂い分子が吸着すると電流担体である電子の密度が増すから電気伝導度は増大し、電子受容性の分子の場合は減少する。このような変化はドナー準位の浅いほど、また、伝導帯の幅が広いほど大きい。したがって、 SnO_2 とかそれに類似した ZnO 等の酸化物半導体は、匂いセンサとして相応しいものである。

実用上はこれに種々の金属不純物 (Pd 等) を添加したり、表面構造や使用温度を変えたりして、電気的特性が異なる素子を作り、匂い分子がある程度識別できるようにする。

4. 匂いの識別装置

半導体センサは匂いを単なる電圧の変化としてとらえるので、単一のセンサではその強度しか分からない。匂いの質まで識別するためには感応特性の異なる複数個のセンサが必要である。我々は、互いに似かよった n 型半導体である、 SnO_2 と ZnO を用いて、図 1 のような焼結体センサと薄膜センサを試作した。前者は多孔質であるため、その内部にまで入りやすい比較的小さな分子 (軽質臭) に対して感度が良く、後者は分子の吸着確率がその大きさに関係しないので、前者に比して大きな分子 (重質臭) に対する感度が良い。試作したセンサの中から、アンモニア、硫化水素、炭化水素、芳香族、塩素および酸素に比較的感度の良いものを 6 個選んで一体化したセンサとして、図 2 のような、匂いの識別装置を作った^{5),6)}。ここでは、複合センサ 1 でとらえられた匂いの強度の時間変化をプロ

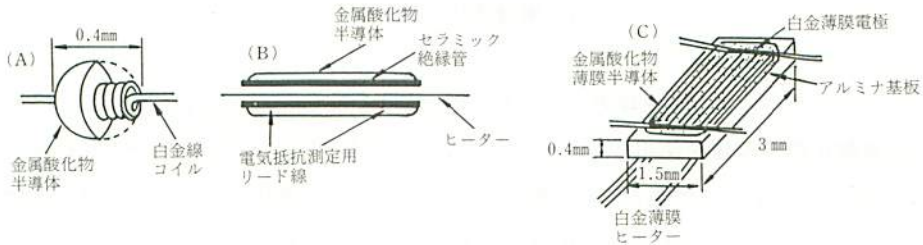


図1 金属酸化半導体匂いセンサの種類
(A)直接焼結体, (B)間接焼結体, (C)薄膜センサ

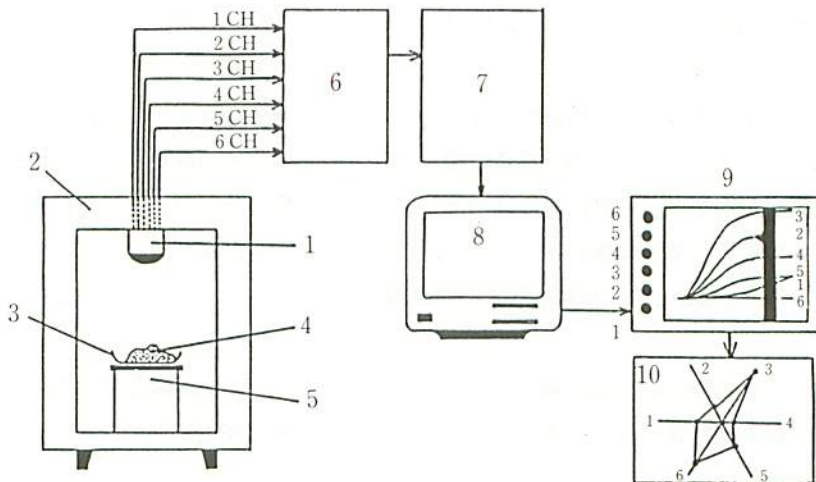


図2 複合センサを用いた匂いの識別装置
1. 複合センサ, 2. 香りチェンバー, 3. 容器, 4. 試料, 5. 試料保持台,
6. 増幅器, 7. データコレクター, 8. CRT, 9. 10. プロッター

ッター9に出力し、さらに、測定開始時から10分後の出力電圧を多次元チャートで表すことによって、その匂いを図形化した。

その結果の幾つかを図3に示した。匂いの良し悪しには個人差があるのであるが、比較的多数の人にとっての快適臭は3と6のセンサ出力が大きく、この方向に伸びた矢型パターンを示している。このほかにワサビ、カラシ、入浴剤、鮮魚、レモンなど同じようなパターンを示す。これに対して、不快(悪)臭といわれている匂いは大きくずれた形をしている。これらのことから、ある匂いのパターンが矢型からどれだけずれているかを数値

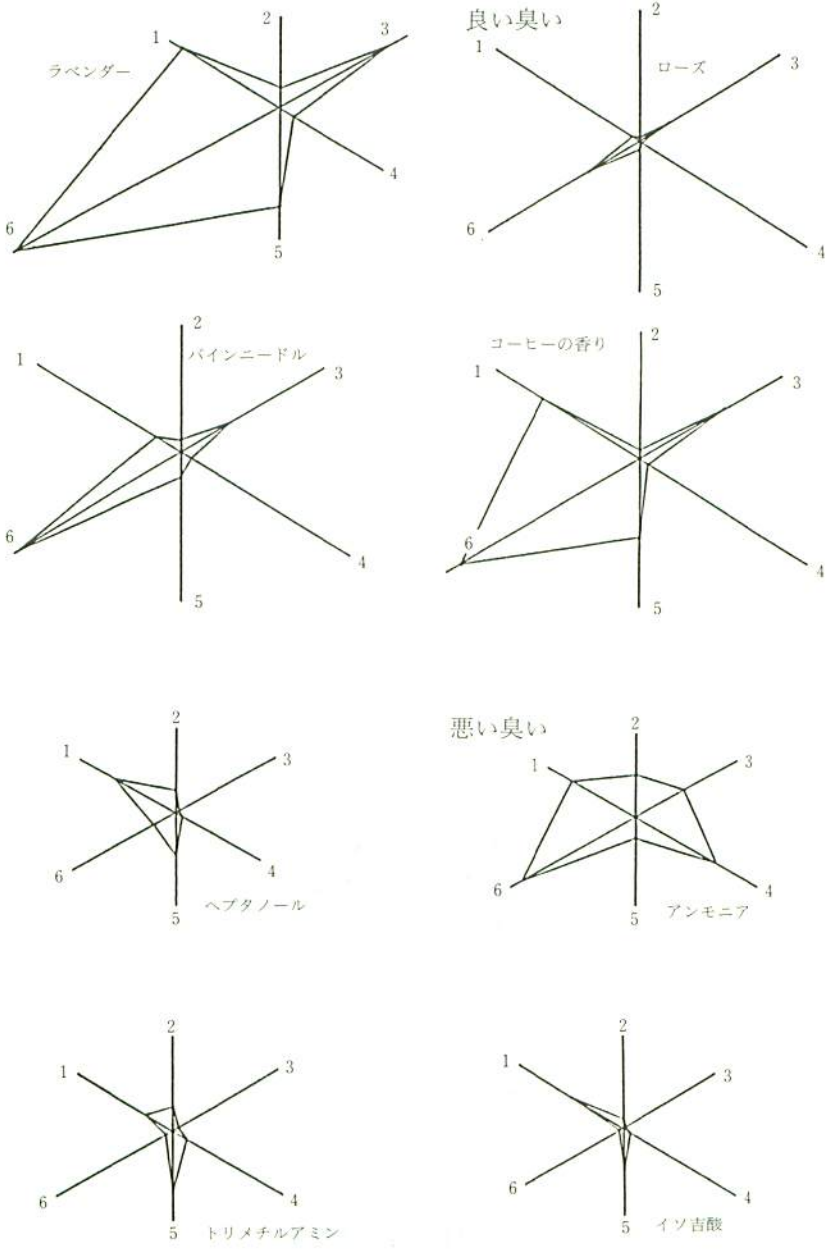


図3 匂いのチャート

で表せば、その快適度が求まる可能性があるともいえよう。

図4では、口臭分子でもある硫化水素とメチルメルカプタンのパターンと、この2つの匂いが加算的であることを示した。

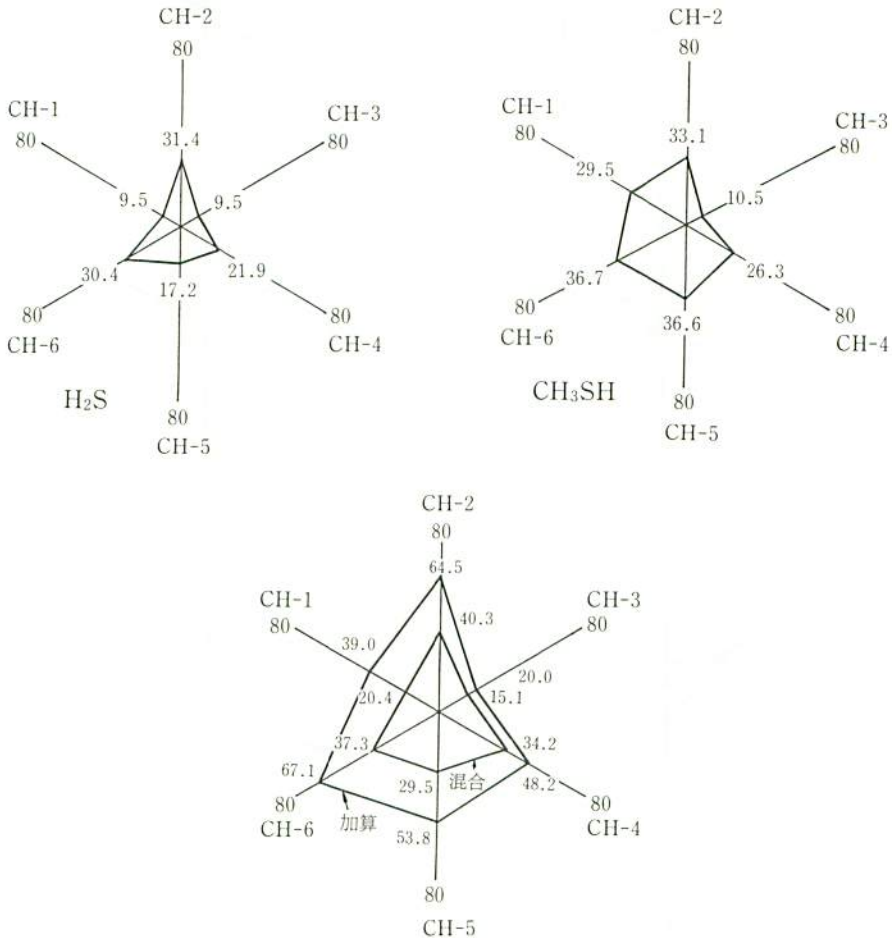


図4 加算性のある匂い

5. 口臭測定への応用

口臭の原因は、心理的要素を除けば、口腔内の疾患のみならず耳鼻科、消化器、呼吸器その他の全身疾患である。したがって、口臭物質を詳細に調べればその原因となる疾患を

知ることができるし、また、口臭を除去するためにはそれらの疾患の治療が必要である。

口腔内に限れば、近年ではガスクロマトグラフや質量分析器を使って、主要な口臭分子は硫化水素やメチルメルカプタンなどの揮発性硫化物 (VSC) (揮発性還元物質: VRS) であると同定されてきた⁷⁾。(アンモニアその他の低沸点アミンは主要な口臭物質ではなさそうである^{8),9)}。) また、半導体センサを用いた口臭検知器も開発されてきた^{10),11)}。

しかしながら、ガスクロマトグラフはその使用するカラムに限定された特定の物質しか検出できないし、ppm 濃度以下の微量成分の分析は難しい。また、その設備の大きさや価格などの点で臨床での使用は困難である。また、単一の半導体センサでは、特定の化学的性質をもった分子のみを検出し、他の化合物に対しては反応しない。

この点で、我々の複合半導体センサは口臭測定についても有用であるが、まだ幾つかの問題点が残されていて既存の装置ほどの精度を発揮できていない。問題点の1つは呼気の吸引方法であり、他は測定後(0点へ)の復元に時間がかかる点である。前者は単なる装置の改良であるし、後者は、場合によっては、紫外線照射によるオゾン効果を利用すれば良いであろう。後は、装置の小型化と、低価格化が残された課題である。

参考文献

- 1) J.E. Amoore: Molecular Basis of Odor, C.C. Thomas (1970)
(原 俊昭訳: 匂い—その分子構造, 恒星社厚生閣, 1972)
- 2) 藤巻正生他: 香料の事典1, 匂いの科学, 朝倉書店 (1980)
- 3) 栗原堅三: 味覚と臭覚の分子構造, 科学, 54, No. 11, 669 (1984)
- 4) 津田惟雄他: 電気伝導性酸化物, 裳華房 (1993)
- 5) 江原勝夫: においの視覚化とその応用, 香料, 177, 67 (1993)
- 6) 江原勝夫: 半導体によるにおいの検出, 応用物理, 62, No. 3, 261 (1993)
- 7) J. Tonzetich: Direct Gas Chromatographic Analysis of Sulphur Compounds in Mouth Air in Man, Archs oral Biol, 16, 587 (1971)
J. Tonzetich and P.W. Johnson: Chemical Analysis of Thiol, Disulphide and Total Sulphur Content of Human Saliva, Archs oral Biol, 22, 125 (1977) et al.
K. Yaegaki and K. Sanada: Volatile Sulfur Compounds in Mouth Air from Clinically Healthy Subjects and Patients with Periodontal Disease, J. Periodont Res 27, 233 (1992)
- 角田正健: 口臭患者呼気の高クロマトグラフィによる分析, 日歯周誌, 17, 1号 (1975)
- 海津健樹: ガスクロマトグラフィによる口腔内揮発性硫化物の分析, 日歯周誌, 18, 1号, 1 (1976)
- 8) J. Tonzetich and V.J. Richter: Evaluation of Volatile Odoriferous Components of Saliva, Archs oral Biol, 9, 39 (1964)
- 9) 青木栄夫: 口腔内有機揮発物質の高クロマトグラフィによる分析, 日歯周誌, 11, 1号, 3 (1970)
- 10) 角田正健他: 口臭検知器の開発 (第一, 二報), 日歯周誌, 30, 4号, 1128 (1988)
- 11) 徳山ソーダ社製 BB checker (1988)