

## リモネン、ローズ-Pの香りの経時変化の追跡

牛腸ヒロミ 筒井知己 小見山二郎\*

## Time dependent odors of limonene and rose-P

HIROMI GOCHO, TOMOMI TSUTSUI and JIRO KOMIYAMA

For limonene and rose-P, time-dependent variations of the odors were traced with a six pole semiconductor odorsensor. It was found that within ten minutes after the opening of the freshly supplied bottles, the odors changed rapidly but they were consistent on keeping in a refrigerator for the following two years.

におい物質の量の測定方法は大きく分けて2つある。1つは機器を使って、物理量として測定する方法<sup>1)~4)</sup>でガスクロマトグラフィー、赤外分光法、半導体ガスセンサー法、水晶振動子法などがある。もう1つは人間の嗅覚を使って、心理的、生理的、すなわち官能量として測定する方法<sup>5)~8)</sup>で、T&Tオルファクトメータ法、一対比較法、SD(セマンティックディファレンシャル)法などの官能検査や脳波計測法などがある。物理的な測定方法は定量的ではあるが、いまだ、においの質を測定することができない。一方、心理、生理的測定方法はにおいの質を測定する場合は感度が良いが、疲労や順応のために感度が変動する上、定量的測定は難しい。

香りは数十種類、数百種類のにおい物質を調合して創られており<sup>9)</sup>、時間の経過とともに香りも変化していく。人間の嗅覚は香りの質の変化をとらえることができるが、量の変化は定量的にはとらえられない。一方、従来

の物理量測定機器では、物質の量の変化を定量的にとらえることはできるが、質の変化をとらえることができなかった。

この数値化しにくい香りを定性、定量化したうえで、より人間の嗅覚に近付けて評価判定する半導体ガスセンサーを使った香り測定装置が開発されている<sup>10)</sup>。本研究では、それを用いて、テルペン化合物の経時変化を定量的にとらえることができるかどうかを目的に計測を行った結果、におい物質は測定器に注入してから10分以内で感知出来るような成分と、2年以上放置してもほとんど変化しない成分から成っていることが定量的に分かった。

## 実験方法

## 1. 試料

長谷川香料(株)より供与されたばかりのにおい物質と、同社より供与されて冷暗所に2年以上保管していたそれを試料とした。

使用したにおい物質はレモンの香りのリモ

Key Words : odor, fragrance, semiconductor gas sensor, variation of odor

\*所属：実践女子大学生活科学部

ネンとばらの香りのフェニルエチルアルコール、別名ローズ-Pである。リモネンは含有精油を分留して、ローズ-Pは精油を精製して得られる単離香料である。

## 2. 香り測定装置の原理

香りを感じるのは金属酸化物の半導体に白金コイルをつけたもので、特にN(窒素系)、S(硫黄系)、C( hidroカーボン系)、H(水素系)、O(酸素系)、これらの元素の複合系(芳香族系)のそれぞれの元素を含む分子を特に感知する6種類の半導体と白金線コイルから成る。白金線コイルを300℃にまで加熱し、コイルに吸着される香りの分子を熱で反応を起こさせ、その電子を半導体へと移動させる。半導体は電子が多く集まると抵抗が低くなるので、その抵抗の変化を数値化し、チャートで表示する。この方式により、従来では香りの質が異なっても、トータルとしてのにおいの量または強弱でしか分からなかったものが、6種類とはいえ、分割され、その各々の量が測定できるようになった。この方法で、におい間のバランスの違いが測定できるようになり、新たな情報が得られるようになった。

## 3. 香り測定装置による測定

測定1時間以上前に測定装置のスイッチを入れ、測定開始の電圧が3 mV ± 2 mV以内におさまるようにセンサーを清浄にする。センサーである金属酸化物の半導体には、環境中

のさまざまな物質が吸着して汚染しているので予熱に十分時間をかけて清浄にする。6個のセンサーのうち、チャンネル1は窒素系、チャンネル2は水素系、チャンネル3はイオウ系、チャンネル4は炭化水素系、チャンネル5は酸素系、チャンネル6は芳香族系の分子を特に感知する。6個のセンサーの初期電圧が3 mV ± 2 mVになるよう調節し、所定容器にマイクロシリンジで試料を5 μl 注入して試料がセンサーに吸着していく過程を各センサーの電圧の変化として読み取る。

## 結果および考察

### 1. 時間経過に伴う電圧変化

図1に試料を注入した後の6種類のセンサーの電圧の変化を時間の経過に従ってプロットした。試料は供与されたばかりのリモネンで、電圧が大きいほど、そのセンサーが多量の物質を吸着したことを意味している。測定開始後10分くらいの間は、各々のセンサーへのおい物質の吸着速度は様々であるが、10分以降は、ほぼ一定の値をとっている。図2の試料は、供与後、2年以上保管してあったリモネンである。チャンネル2のセンサー以外は、測定開始直後からチャンネル3と6、チャンネル1と4と5は同じような吸着速度曲線を示していて5分後以降はほぼ一定の値をとっている。

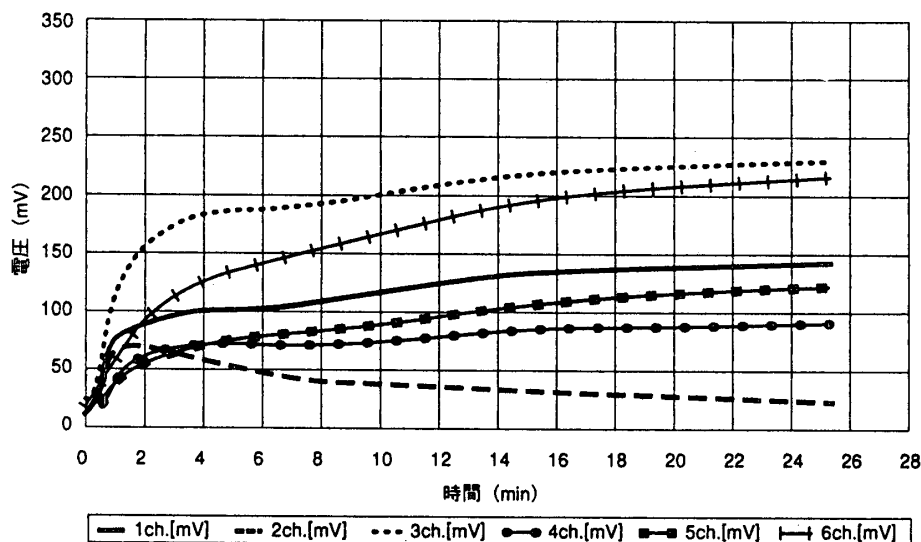


図1 リモネンを注入したときの6極のセンサーの電圧の経時変化

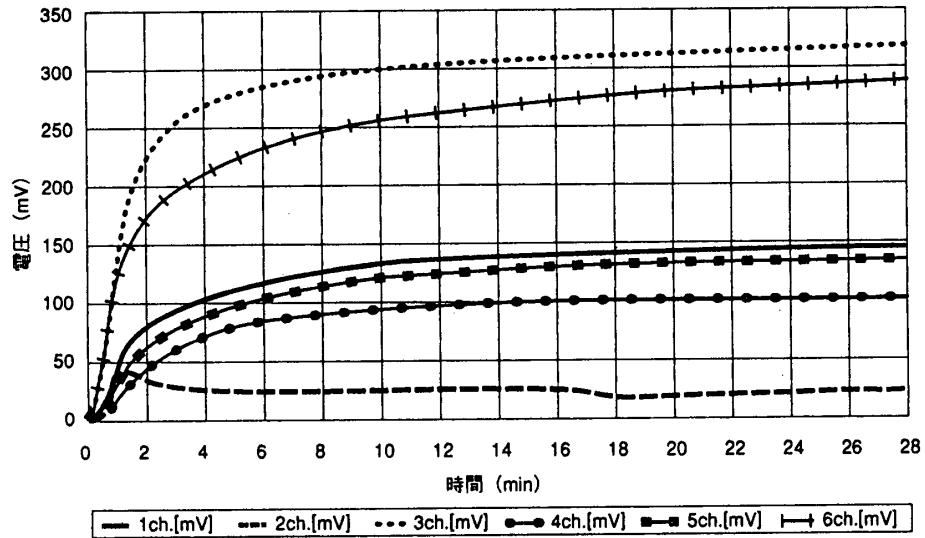


図2 保管リモンを注入したときの6極のセンサーの電圧の経時変化

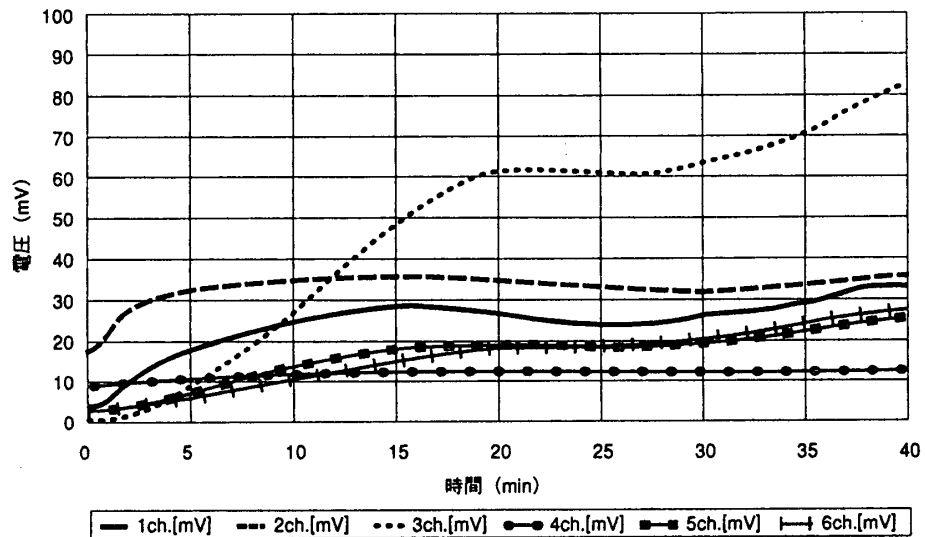


図3 ローズ-Pを注入したときの6極のセンサーの電圧の経時変化

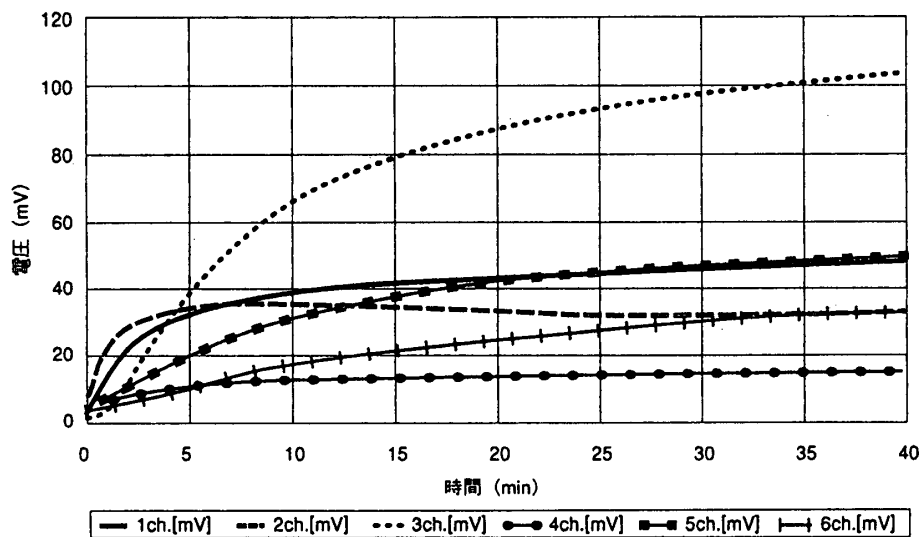


図4 保管ローズ-Pを注入したときの6極のセンサーの電圧の経時変化

同様に図3と図4は供与されたばかりのローズ-Pと供与後2年以上冷暗所に保管してあったローズ-Pの結果である。リモネンと同様に供与されたばかりのローズ-Pの方が2年以上経ったそれよりも、特に初期に不安定な挙動を示す。

## 2. レーダーチャートの形

6種類のセンサーに吸着したにおい物質の香りの経時変化を詳細に検討するために、各図をレーダーチャートにして、図5～図7に示す。このレーダーチャートの形から、においの質が判断できることが、経験的に分かっている<sup>11)</sup>。良い香りはチャンネル3と6への吸着が大きく、やり型となることが多く、嫌なにおいは、ブーメラン型になることが多いと言われている。図1で測定開始後10分くらいは値が不安定であったことが図5でもよく表れ、1、2、3、5、10分後とその形は逐次変化している。チャートの形は1分ごとに变化している変形の六角形であった。しかし10分を過ぎると、20分、30分と形は変化せず安定した。その形は5チャンネルがふくらんでいて、3チャンネルと6チャンネルが伸びている変形のやり型であった。図2の安定化も図6ではっきり分かる。1、2分後ころまでしかチャートの形は変化せず、3分以降は10、20、30分と形の変化はない。1、2分後のチャートは2チャンネルと6チャンネルが伸びたひし型で3分以降のチャートは図5と同様な変形のやり型であった。これらのグラフは次のことを示す。すなわち、揮発性の高い物質や沸点の低い物質など不安定な物質は測定開始後、10分くらいの間に検出され、それ以降は比較的安定な成分だけが残っており、その成分は2年以上にわたっても安定である。供与されたばかりのリモネンを少量、共栓付き容器に移し、室温放置して1週間後に測定したものを図7に示す。図7に示されているように、測定開始後10分くらいのあいだで検出された不安定な成分は室温放置1週間後には検出されなくなっており、そのレーダーチャートは2年以上保管したリモネンのそれと

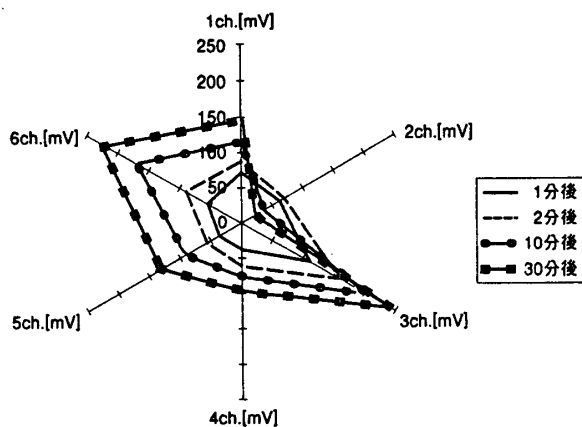


図5 リモネンのレコーダーチャート

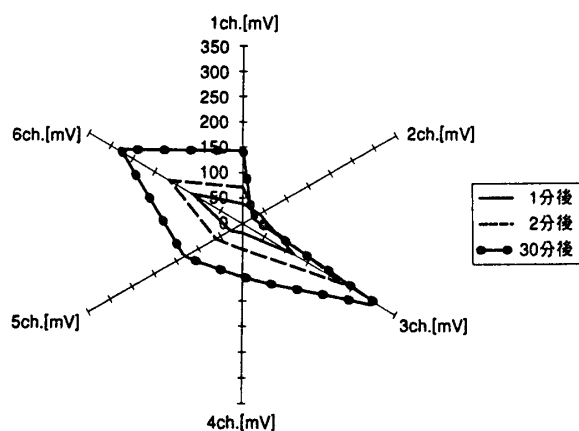


図6 保管リモネンのレコーダーチャート

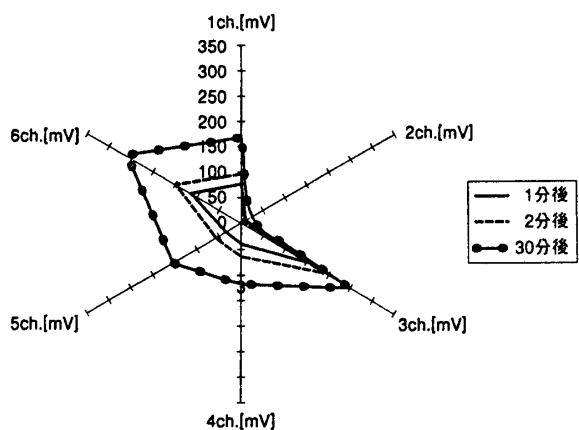


図7 一週間後のリモネンのレーダーチャート

同じような挙動を示している。ローズ-Pにおいても同様な傾向を示した。

## 結 論

6極から成る半導体ガスセンサーを用いて、入手直後から2年後までのリモネンとローズ

-Pの香り成分の変化を追跡した結果、以下のことが明らかになった。

1) 6種類の半導体センサーの電圧の変化で微量のにおい物質を定量的にとらえることが出来た。

2) 測定器に注入してから数分で感知できるような、揮発性の高い物質や沸点の低い物質は1週間程度の短期間でその成分のバランスが崩れることが明らかになった。

3) 測定器に注入してから数十分以上経たないと感知されないような物質は冷暗所に2年以上放置しても、その成分のバランスは崩れないことが確認できた。

今後は人間による官能検査からの結果と突き合わせ、これらの数値の意味するところを明らかにする予定である。

最後に、この研究は日本学術振興会平成13年度科学研究費補助金基盤研究(C)“衣食住分野における色とにおいの相互作用に関する基礎研究”によったことを付記し、ご援助を賜りました皆様に深感謝します。

## 文 献

- 1) 長沼雅浩, 応用物理, **39**, (5), 465(1970)
- 2) Sato, H., Yoshino, M., Miyasaka, S., Seta, S., Sensors and Materials, **4**, 41 (1992)
- 3) Chisowa, E.H., Chishimba, W.K., Hall, D.R., Farman, D.I., J. Essent, Oil Res., **11**, (4), 461(1999)
- 4) Bao, M., Mascini, M., Griffini, O., Burrini, D., Santianni, D., Barbieri, K., Analyst, **124**, (4), 459(1999)
- 5) 元木澤文昭, 小川陽一, 日本生理誌, **49**, 701(1987)
- 6) Cain, W.S., Gent, J.F., Goodspeed, R.B., Leonard, G., Laryngoscope, **98**, 83 (1988)
- 7) 牛腸ヒロミ, 高木史恵, 聖徳栄養短期大学紀要, **30**, 7(1999)
- 8) Van Toller, S. and G. Dodd (eds.) "The Psychology and Biology of Fragrance", Chapman Hall(1988)
- 9) 高木貞敬, 渋谷達明「匂いの科学」朝倉書店(1989)
- 10) 江原勝夫, センサ技術, **9**, 59(1989)
- 11) 栗岡豊, 外池光雄編「匂いの応用工学」朝倉書店(1994)