

NMF法による質量分析器を用いた近似臭作成方法-原理編

バーチャルリアリティー再現の一環として、香りを再生するシステムは、様々な分野で応用が期待されている。当研究室では「匂いを自由に遠隔地で再現する装置・システム」を目指して研究を行ってきた。匂いの情報を元に、その香りを要素臭とレシピを用いて調合する方法の開発を目指している。

香りは、異なる香りを混ぜて嗅ぐと異なるイメージの香りが作り出せることが知られている。匂いの情報を元に、要素臭とそのレシピを用いて調合することが可能である。

$$\begin{aligned}(\text{現実の香り } X1) &= a1 \times (\text{要素A}) + b1 \times (\text{要素B}) + c1 \times (\text{要素C}) + \dots + n1 \times (\text{要素N}) \\(\text{現実の香り } X2) &= a2 \times (\text{要素A}) + b2 \times (\text{要素B}) + c2 \times (\text{要素C}) + \dots + n2 \times (\text{要素N}) \\(\text{現実の香り } X3) &= a3 \times (\text{要素A}) + b3 \times (\text{要素B}) + c3 \times (\text{要素C}) + \dots + n3 \times (\text{要素N}) \\&\vdots \\(\text{現実の香り } Xm) &= am \times (\text{要素A}) + bm \times (\text{要素B}) + cm \times (\text{要素C}) + \dots + nm \times (\text{要素N})\end{aligned}$$

このように、いくつもの現実の香りを再現するためには、香りの要素(要素臭)と現実の香りを再現するときの各係数を同時に考える方法を開発しなくてはならない。香りの基本要素の探索が潜在的に求められているが、汎用的な要素臭はまだ明らかになっていない。要素臭の探索においては官能検査に基づくのが最良であるが、膨大なデータを得るのは困難である。

以上を踏まえて当研究室では、質量分析器によるマススペクトルデータから汎用的な要素臭の探索を行い、それらを用いたターゲット香気に対する近似臭の作成する研究について報告してきた。

質量分析器とは

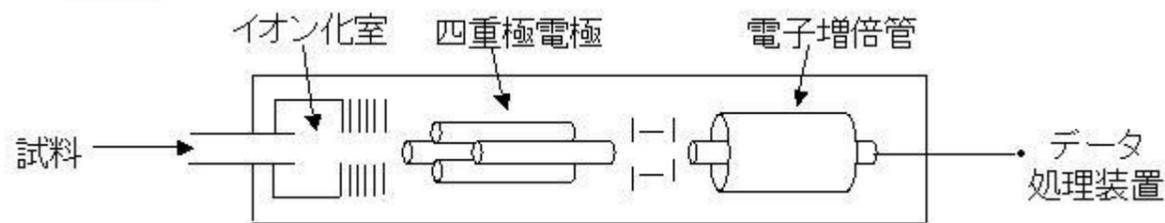


図1. 質量分析器の原理図

ここで、本研究で用いた質量分析器の原理(当研究室の質量分析器は、イオン化法はEI、分析部は四重極型である)について説明する。図1に示すように、まず試料を導入しイオン化室で電子流を当てることによりイオン化する(EIイオン化法)。次にこの四重極電極には交流電圧がかかっており、電圧の周波数を変化させることにより、検出器に到達できるイオンの m/z 値が変化する。四重極電極の交流を走査することにより、ある程度の時間分解能を持つ連続的なマススペクトルが得られる。

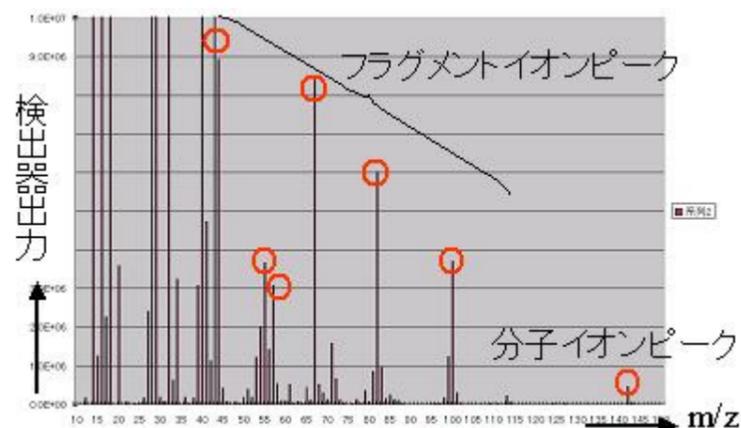


図2. 質量分析器の出力結果 (trans-2-hexenyl acetateの場合)

測定結果は図2のようになり横軸には m/z 、縦軸には検出信号強度を示している。EIイオン化法は適用できる分子量範囲は1~1000程、試料の分子量を示す分子イオンピークの他に、イオン化の際に起きる開裂によりフラグメントイオンが発生する。この現象はフラグメンテーションと呼ばれ、マススペクトルは複雑になる。各 m/z のピークを1つのセンサ出力とみなしてマススペクトルをパターン認識することにより匂いの識別、濃度定量を行うことができる。

質量分析器による香り分析の特徴

匂いの記録・再生を実現するためには、対象臭のレシピを精度良く決定する必要がある。水晶振動子センサでは、成分数が多い場合多重共線性の問題があり、質量分析器を用いて対象臭のレシピ測定を行う方法を採用した。質量分析器は、複数成分のガスに対してすぐれた選択性および線形性が期待できるため、比較的容易にレシピ決定を行える可能性がある。質量分析器での測定結果より得られるマススペクトルデータベースを用いて、匂い物質のレシピを探る。

NMF法を用いた要素臭の作成

様々な匂い物質を質量分析器で測定することで得られる大規模な香りデータベースから、NMF法を用いて匂いの元となる要素臭データと係数を近似計算によって求める。NMF(Non-Negative Matrix Factorization)法とは、元のデータの持つ情報量を可能な限り維持しつつ、データの次元を圧縮する方法である。NMF法の具体的な計算内容を式(1)に示す。大規模なデータ(データ行列 V)を少数のデータ(基底行列 W)と係数行列(H)との積で近似的に表現することができる。基底行列と係数行列に関する更新則を繰り返すことで近似の精度が向上する。

NMF法

$$\begin{bmatrix} \text{データ行列} \\ V \\ n \times m \end{bmatrix} \simeq \begin{bmatrix} \text{基底行列} \\ W \\ n \times r \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \text{係数行列} \\ H \\ r \times m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{近似行列} \\ WH \\ n \times m \end{bmatrix} \quad (1)$$

NMF法により得られた要素臭のマススペクトルを持つフレーバーを作成するために、測定により得られた大規模な香りデータベースに非負拘束つき最小二乗法を適用し、近似要素臭を作る。マススペクトルデータベースから、近似要素臭を作成するための手順を図3に示す。

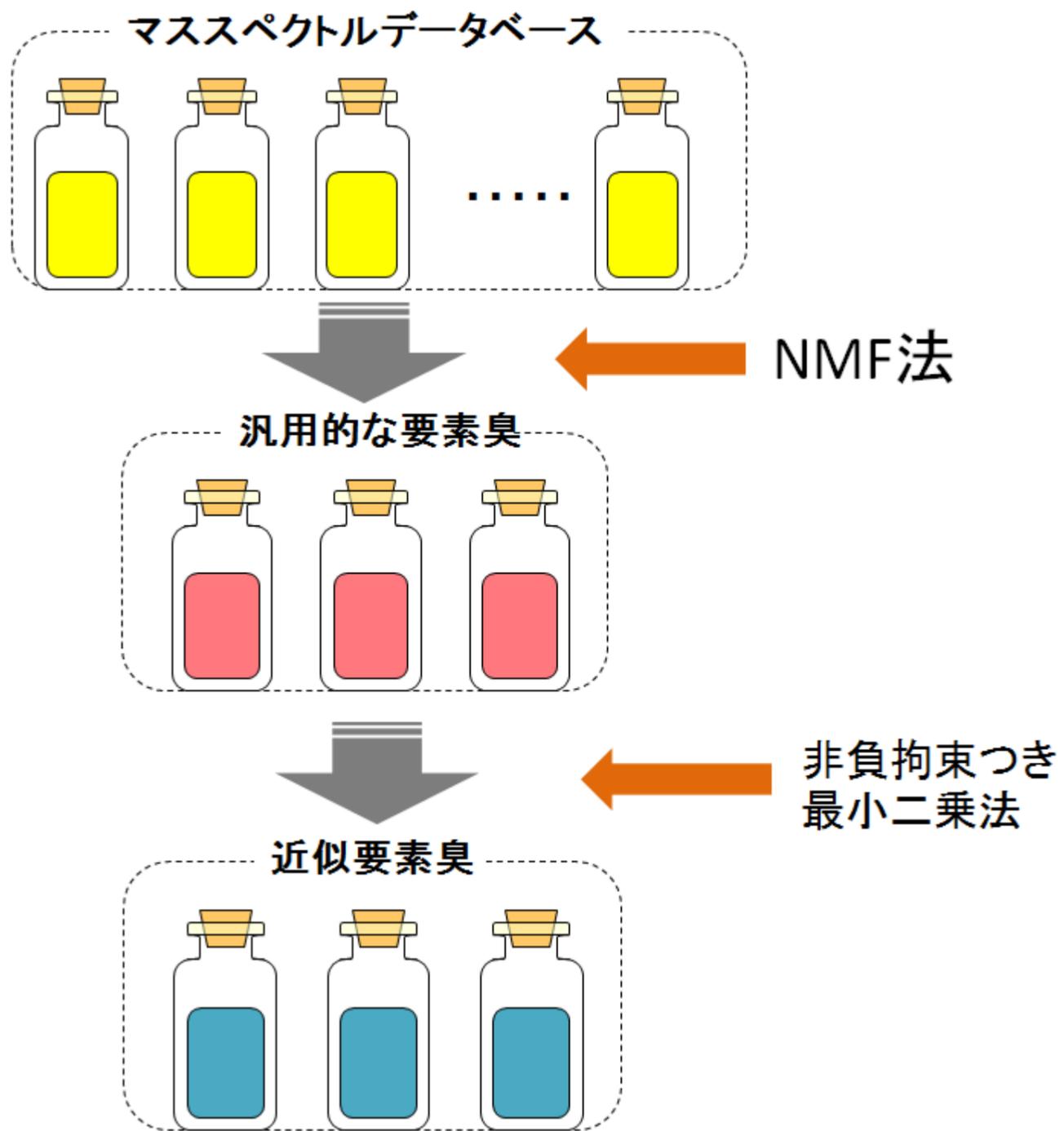


図3. 近似要素臭作成の流れ

また、近似要素臭から対象の近似臭を作る流れを図4に示す。

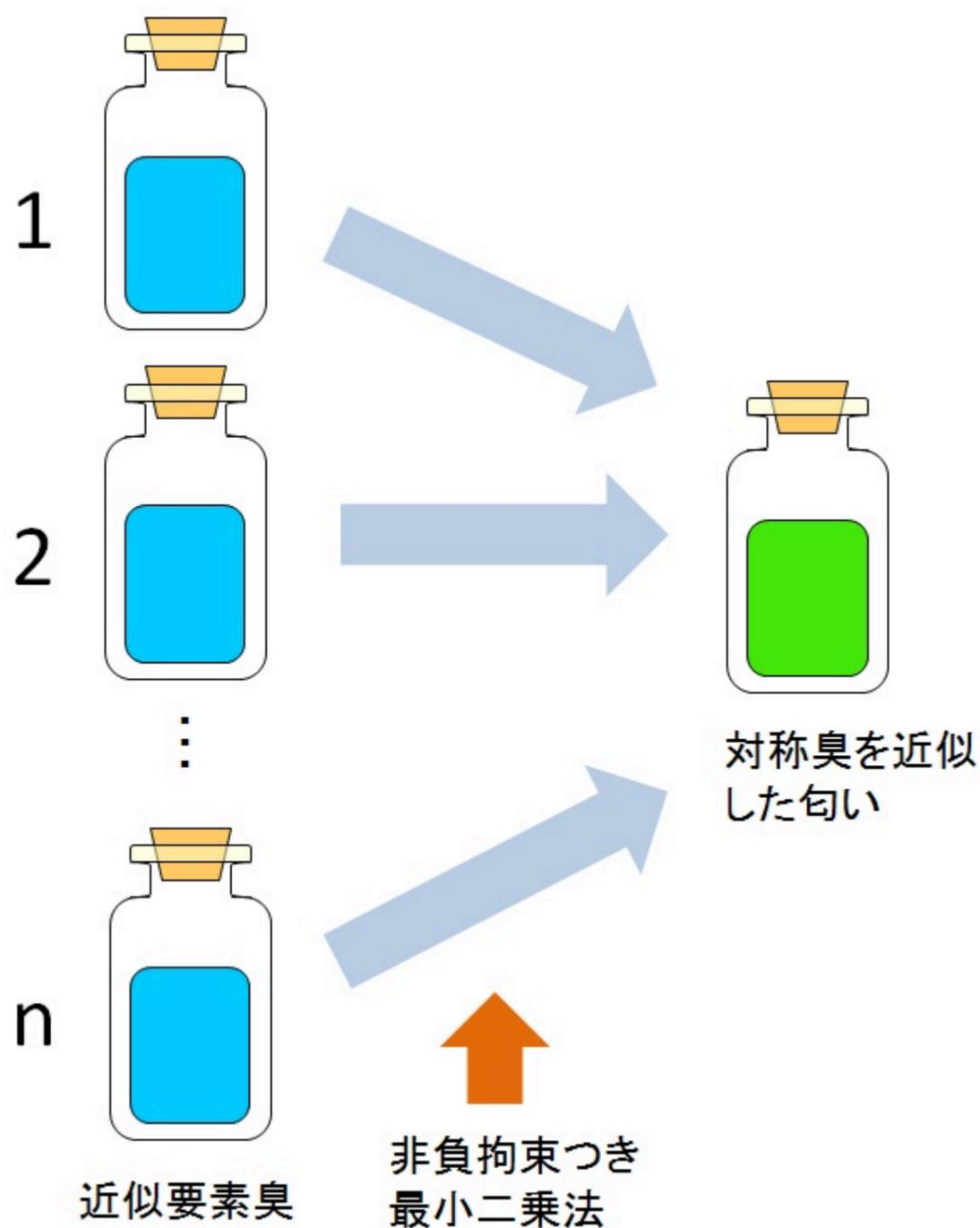


図4. 近似要素臭から対象の匂いを作る流れ

NMF法による質量分析器を用いた近似臭作成方法-実験編

NMF法による質量分析器を用いた近似臭作成

香料は原料あるいは製法によって、まず天然香料と単体香料とに分けられ、さらに、天然香料は花や葉などからとる植物性香料と動物性香料とに分けられる。調合は天然香料や合成香料をブレンドして、用途に合った一つのまとまった香りに仕上げることである。香料は調合という観点からいくつかの香調に分類できる。

今回、一般的にその香りがよく知られているオリジナルの精油(オーガニックオレンジ、ペパーミント、ブラックペッパー)を対象臭として、要素臭数が12と30の時の要素臭セットからそれぞれの近似臭を作成した。オーガニックオレンジ、ペパーミント、ブラックペッパーは、一般的にその香りがよく知られているだけではなく、それぞれの精油が精油のカテゴリーの中でも異なるカテゴリーに属している。

No.	精油	No.	精油	No.	精油	No.	精油
No.1	Angelica root	No.41	Lavandine	No.81	Goodnight	No.121	Perilla
No.2	Basil	No.42	Lavender	No.82	Headaid	No.122	Davana
No.3	BAY	No.43	Lemon	No.83	MOBILITY	No.123	Mint Marigold
No.4	Benzoin	No.44	Lemongrass	No.84	Noel	No.124	Narcissus
No.5	Bergamot	No.45	Lime	No.85	Refresh	No.125	Honeysuckle
No.6	Black pepper	No.46	Mandarin	No.86	Relaxation	No.126	Japanese cypress
No.7	Cajeput	No.47	MANUKA	No.87	Romance	No.127	Hyacinth
No.8	CAMPHOR(WHITE)	No.48	May chang	No.88	Travel	No.128	Fir tree
No.9	CARAWAY	No.49	Melissa	No.89	Ceder wood	No.129	Yuzu
No.10	Cardamon	No.50	Myrtle	No.90	Litsea	No.130	Anise
No.11	Carrot Seed	No.51	Neroli	No.91	Rosewood	No.131	Inula
No.12	Cedarwood (Atlas)	No.52	Niaouli	No.92	Winter green	No.132	Turmeric
No.13	Cedarwood (Himalayan)	No.53	NUTME G	No.93	Ajowan	No.133	Exotic
No.14	Cedarwood (Virginian)	No.54	Organic orange	No.94	Atlas fern	No.134	Cajuput
No.15	CELERY SEED	No.55	Palmarosa	No.95	Mentha arvensis	No.135	Calophyllum inophyllum
No.16	Chamomile (German)	No.56	Patchouli	No.96	Oregano	No.136	Cumin
No.17	Chamomile (Maroc)	No.57	Peppermint	No.97	Calamint	No.137	Mediterranean Cypress
No.18	Chamomile (Roman)	No.58	Petitgrain	No.98	Khella	No.138	Corn mint
No.19	Cinnamon (leaf)	No.59	Pine	No.99	Cinnamosma fragrans	No.139	Copaifera officinalis
No.20	Citronella	No.60	RABENSARA	No.100	Star anise	No.140	Santolina
No.21	Clary sage	No.61	Rose otto	No.101	Spikenard	No.141	Cistus ladaniferus
No.22	Clove bud	No.62	Rosemary	No.102	Celery	No.142	Siam wood
No.23	Coriander	No.63	Sage (Spanish)	No.103	Blue Tansy	No.143	White birch
No.24	Cypress	No.64	Sandalwood	No.104	Tarragon	No.144	Spike lavender
No.25	ELEMI	No.65	Spanish marjoram	No.105	Dill	No.145	Savory
No.26	Eucalyptus (Citriodra)	No.66	Spearmint	No.106	Balsam fir	No.146	Gentle breeze
No.27	Eucalyptus (Globulus)	No.67	Spikenard	No.107	Himalayan cedar	No.147	Tangerine
No.28	Eucalyptus (Radiata)	No.68	Sweet marjoram	No.108	Black Spruce	No.148	Artemisia arborescens
No.29	Fennel (sweet)	No.69	Sweet orange	No.109	Helichrysum	No.149	Tonic
No.30	FIR (Siberian)	No.70	Tea tree	No.110	Bergamot mint	No.150	Tropical
No.31	FIR BALSAM	No.71	Thyme	No.111	Ponderosa pine	No.151	Lippia citriodora
No.32	Frankincense	No.72	Valerian	No.112	Mastic tree	No.152	Parsley
No.33	GALBANUM	No.73	Vetiver	No.113	European red pine	No.153	Hyssop
No.34	Geranium	No.74	Yarrow	No.114	Labrador Tea	No.154	Thujopsis dolabrata
No.35	Ginger	No.75	Ylang Ylang	No.115	Lantana	No.155	Province
No.36	Grapefruit	No.76	Breatheasy	No.116	Laurel	No.156	Penny royal mint
No.37	Helichrysum	No.77	Daybreak	No.117	Rock rose	No.157	Chenopodium ambrosioides
No.38	Ho Wood	No.78	De-stress	No.118	Wild carrot	No.158	Refreshing
No.39	Jasmine	No.79	Equilibrium	No.119	Apricot		
No.40	Juniperberry	No.80	FOCUS	No.120	Oak moss		

表1. NMF法による要素臭抽出計算に用いた158種類の精油

調査実験結果

計算結果に従って近似臭を調査してみた結果、30要素臭の場合は対象臭と近似臭のマスペクトラムはほぼ一致した。

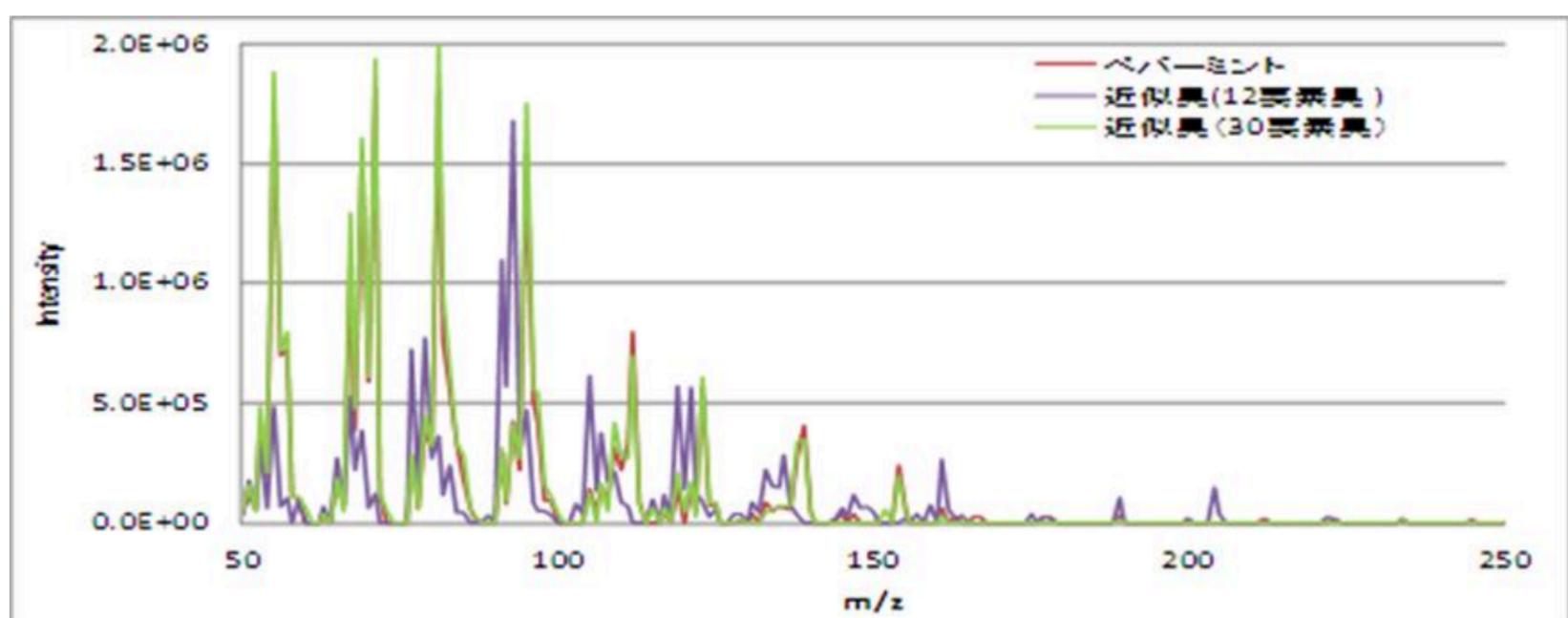


図5. 対象臭と近似臭のマスペクトラムの比較 精油158種類より要素臭(12もしくは30)を抽出(ペパーミント)

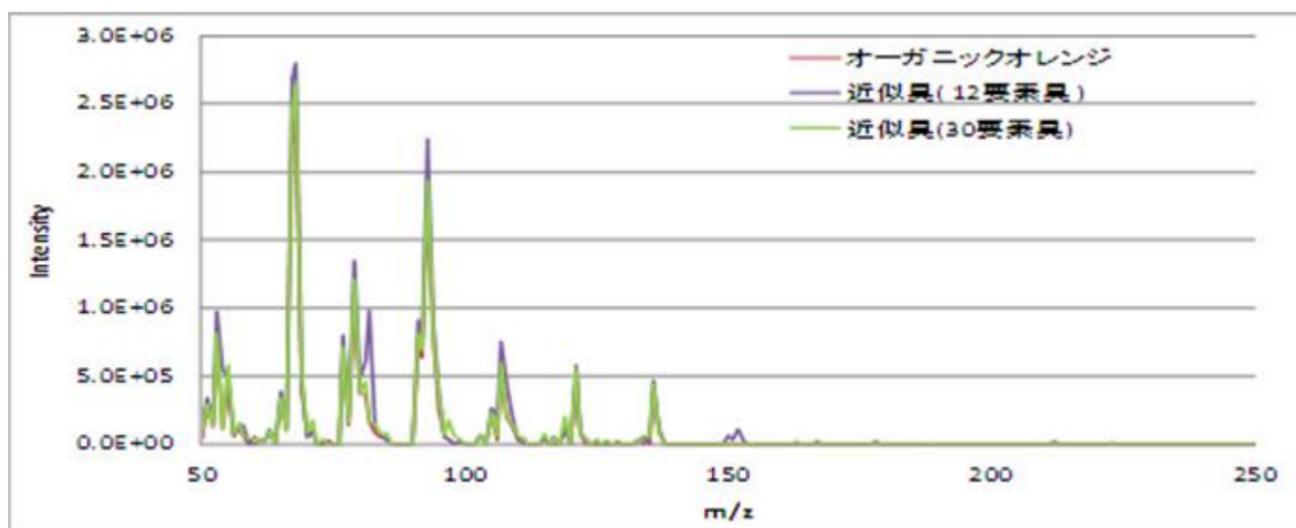


図6. 対象臭と近似臭のマススペクトラムの比較 精油158種類より要素臭(12もしくは30)を抽出(オレンジオーガニック)

近似臭の精度とマススペクトル残差の関係

匂い物質のマススペクトルと、近似要素臭から作成した近似臭のマススペクトルとの間の残差が、小さければ小さいほど、対象となる匂い物質を再現できていると考えられる。官能検査を行い、近似要素臭の精度と残差の関係を調べた。

図7に、研究室のメンバーを対象にして、三点識別法により行われた官能検査の結果を示す。この方法は、対象となる匂い物質を2つと、その近似臭を1つ用意して、3つの匂い物質から近似臭を嗅ぎ分けてもらうという方法である。つまり、近似臭の再現性が良ければ、識別率は33%に近づくと考えられる。

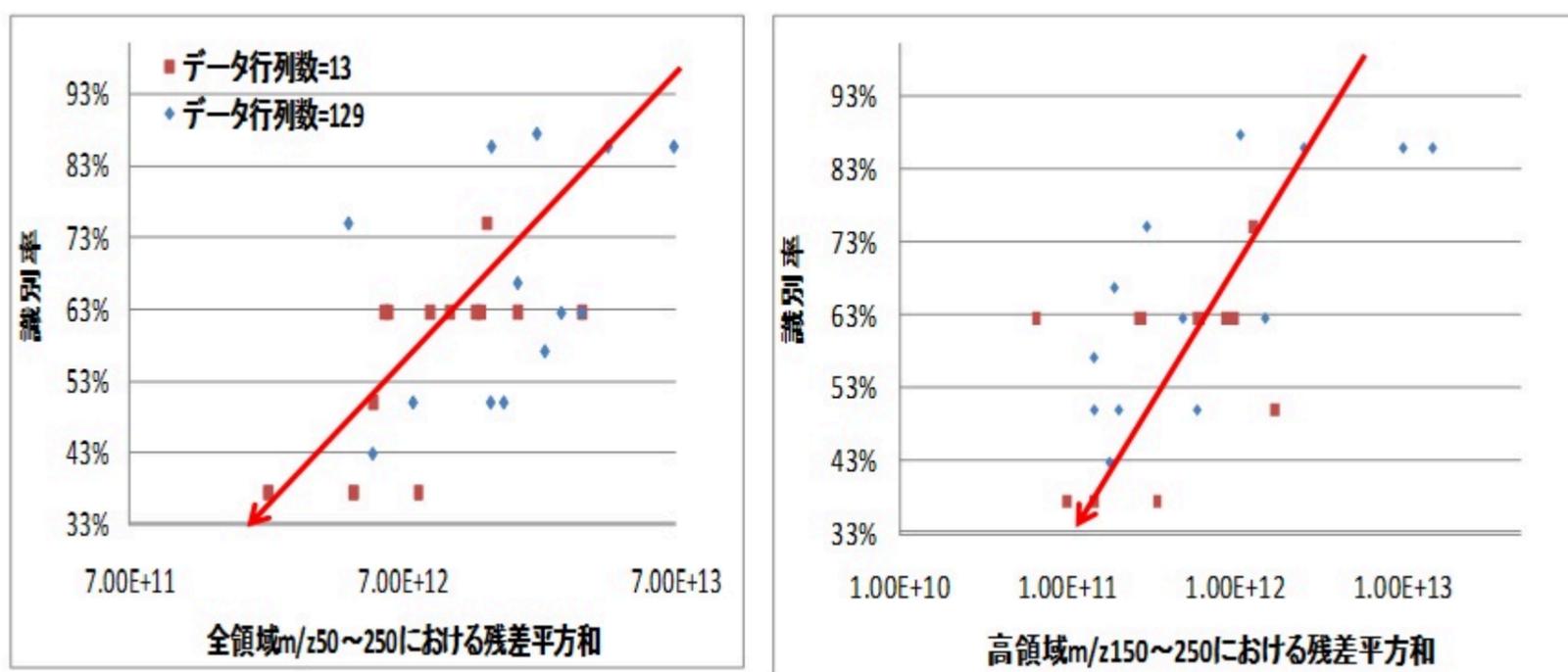


図7. 判別率と残差の関係

残差と近似臭の精度の程度にはある程度相関がある事が分かる。また右の図より、m/zが高領域の方が識別率が残差に大きく影響されていると考えられる。

官能評価(2010年工大祭にて一般の方172人に対して実施した結果)

要素臭が12及び30の場合のオリジナル精油と近似精油の識別率(精油:オーガニックオレンジ、ペパーミント、ブラックペッパー)12要素臭の場合は識別率が不十分だが、30要素臭では十分な識別率が得られた。また、対象臭としてオーガニックオレンジ、ペパーミント、ブラックペッパー精油を使用して、12種類の要素臭から作成した近似臭と30種類の要素臭から作成した近似臭の近似精度の差が人間の嗅覚に対して与える影響を官能検査により調査した。結果を表2に示す。なお、この実験の被験者は工大祭に来て頂いた172人の男女である。30種類の要素臭から作成した近似臭は被験者がそれぞれの近似臭を高い精度で嗅ぎ分けることが可能であることを示した。

オリジナル精油			
	識別された精油		
検査対象となる精油	オーガニックオレンジ	ペパーミント	ブラックペッパー
オーガニックオレンジ	98.68%	0.66%	0.66%
ペパーミント	0.66%	96.05%	3.29%
ブラックペッパー	0.66%	3.29%	96.05%
12要素臭による近似精油			
	識別された精油		
検査対象となる精油	オーガニックオレンジ	ペパーミント	ブラックペッパー
オーガニックオレンジ	82.89%	10.53%	6.58%
ペパーミント	9.21%	51.97%	38.82%
ブラックペッパー	7.89%	36.18%	54.61%
30要素臭による近似精油			
	識別された精油		
検査対象となる精油	オーガニックオレンジ	ペパーミント	ブラックペッパー
オーガニックオレンジ	95.39%	3.29%	1.32%
ペパーミント	2.63%	87.50%	9.87%
ブラックペッパー	1.97%	9.21%	88.82%

表2. 2010年工大祭にて一般の方172人に対して実施した結果