

「におい」評価技術

大分事業所 川元 しのぶ

1 はじめに

私達の身の回りには数多くの「におい」が存在し、日常生活を営む上で密接な関わりをもっているが、これまでは科学的にはとらえられず何か感覚的なものとして広く受け止められてきた。

現在、「におい」を持つ化学種は約40万種以上あると言われており、あらゆる化学物質には「におい」があることになる¹⁾。また、それら「におい」物質は単独で嗅いだ場合と、複合で嗅いだ場合では相互作用や相殺作用により、その質や強度が大きく変化することも知られており、「におい」の同定ならびにその分析の難しさを示唆している²⁾。また昨今、分析機器感度が飛躍的に向上したとはいえ、人間の嗅覚はより優れているため、機器分析による解析を困難なものとしている。

一方、「におい」の一つである悪臭は約30年程前、「公害対策基本法」において公害と認定され、さらに

「悪臭防止法」

で制定され、窒素化合物、硫化物、アルデヒド類及び脂肪酸類等の悪臭22物質が規制の対象となった。また、「におい」を数

量化した官能試験もその尺度の一つとして用いられるようになった。

今回「におい」の概念と共に、その評価事例について紹介する。

2 「におい」成分と閾値

2.1 においの不思議

「におい」成分の分子量は約20～400程度と言われており、化学構造も多種多様であるが、「におい」成分は揮発性を有し、親油性、親水性ならびに官能基（発香基）を持つことが必須条件とされている。一般的に「におい」の質や強度の本質は「におい」分子を構成する元素、分子量

表1 「におい」成分の検知閾値の例⁵⁾⁶⁾

成分名	閾値(ppm)	成分名	閾値(ppm)
ホルムアルデヒド	0.5	硫化メチル	0.003
アセトアルデヒド	0.0015	二硫化メチル	0.0022
プロピオンアルデヒド	0.001	メチルメルカプタン	0.00007
メタノール	33	アンモニア	1.5
エタノール	0.52	トリメチルアミン	0.000032
ジェオスミン	0.0000065	インドール	0.0003
プロピオン酸	0.0057	n-プロパン	1500
n-酪酸	0.00019	ベンゼン	2.7
n-吉草酸	0.000037	アセトン	42
硫化水素	0.00041	メチルエチルケトン	0.44

ならびに分子構造にあり、それにはさまざまな経験則があることが知られている³⁾。

ここで「におい」成分の一例を紹介する。まず、光学異性体、立体異性体、幾何学異性体など構造が類似している分子同士で「におい」が異なる例を図1に示した。また、構造が異なるが「におい」が類似している分子もある(図2)。さらに、嗅覚特性の一つとして、同じ「におい」成分でも濃度が変化すると強度だけではなくその質までが変化する(図3)。また、官能基によって「におい」の質が全く異なる場合も知られている(図4)⁴⁾。

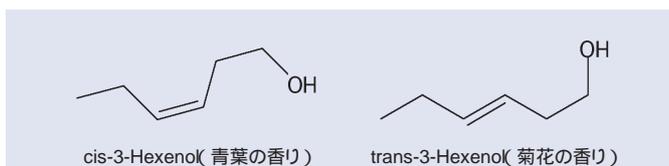


図1 化学構造が類似している成分でも「におい」の質が異なる例

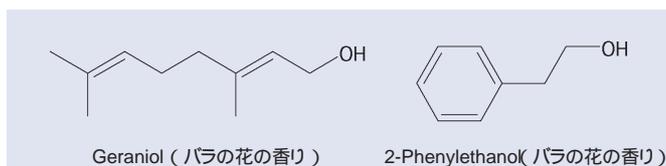


図2 化学構造が異なる成分で類似した「におい」の質を持つ例

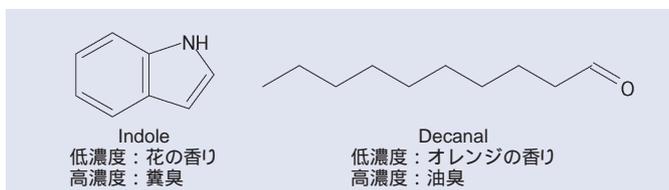


図3 濃度により「におい」の質が変化する成分の例

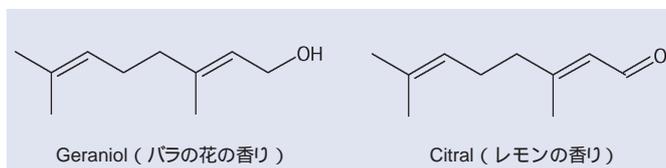


図4 官能基による「におい」の質の変化の例

2.2 「におい」成分の閾値

「におい」は成分毎に閾値(いきち)があり、その存在を検知できる最低濃度を検知閾値、どのような「におい」か識別できる濃度を認知閾値と呼んでいる。閾値のレベルは「におい」成分によりさまざまであるが、おおよそppm～ppb、成分によってはpptオーダーのものも存在する。検知閾値の例を表1に示す。

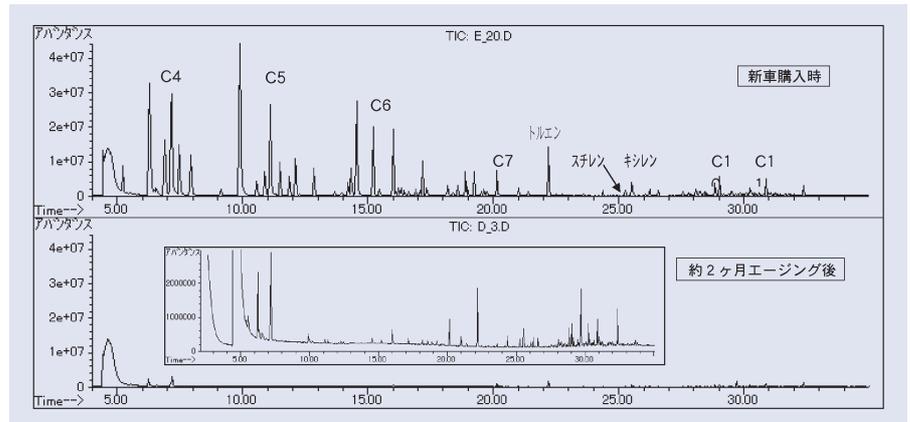


図5 自動車内の「におい」クロマトグラム

3 測定方法及び「におい」解析方法

3.1 サンプルング

「におい」分析において重要な点は、サンプルングにある。「におい」を発生する試料は気体だけでなく液体や固体の場合もある。試料の性状やその「におい」特性ならびに発生状況を事前調査し、最適な捕集方法を選択する必要がある⁷⁾。また、ターゲットとなる「におい」が無機もしくは有機由来なのかによっても捕集方法は変わる。発生要因を特定するためには、可能な限り周辺情報を集めることが望ましい。

今回着目した捕集方法は、キャニスターによるサンプルング方法である。「におい」成分は大部分が低濃度である場合が多く、表1に示したように閾値の低い成分も多いことから、内面吸着が少ないキャニスターを採用した。しかしながら本法だけでは対応できない場合もあり、目的に応じたサンプルング方法の選択も重要である。

3.2 測定手法

キャニスターでサンプルング後、最適な前処理を行い、採取した「におい」成分を濃縮し、ガスクロマト

グラフ質量分析計(GC/MS)にて測定を行う。検出されたピークを解析し、さらにその成分濃度を標準物質もしくは標準品のない場合にはトルエン換算として求める。

3.3 「におい」解析方法

香料の世界で閾値の違いを調香に生かすために考案された方法が、「におい」単位(Odor Unit)である。「におい」単位とは「におい」成分濃度を閾値で割ることにより得られ⁸⁾、その数値を用いて試料毎の「におい」寄与率を算出する。本手法では、検出された成分濃度に加え、どの種の成分が「におい」に寄与しているかが明らかとなり、その結果をもとに「におい」発生原因を解明する事ができる。

一般に、「におい」成分濃度と人間の嗅覚に感じる感覚量との間にはWeber-Fechnerの法則があり、人間の感覚量は物質濃度の対数に比例する。つまり物質濃度が10倍になっても人間の感覚ではおよそ2倍程度にしか感じないこと、反対に「におい」成分の90%濃度を除去しても人間の感覚ではせいぜい半分程度にしか減少したと感じないことを表している。

4 測定例

4.1 自動車内のにおい

新車購入時、車種にもよるが新車特有の「におい」を感じる事が多く、その原因調査を行った。新車購入時及び約2ヶ月エージング後、車内ガスをサンプルングし、測定を行った。得られた「におい」クロマトグラムを図5に示す。

新車購入時では、車内の内装材料(シート、フロアカーペット等の構成部材)からと推定される炭化水素類(脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素)ならびにプラスチックモノマー等多数の「におい」成分が検出された。新車購入時及び約2ヶ月エージングの濃度構成は炭化水素類が大半であるが、濃度が約2ヶ月で1/30にまで減少した(図6)。

これら試料について「におい」解析を行ったところ(図7)、新車購入時は炭化水素類の寄与率がほぼ100%であったが、約2ヶ月エージング後には炭化水素類濃度の減少と共にその寄与率は減少したものの、逆にアルデヒド類の寄与率が大きくなる事が判明した。これは構成部材の劣化による発生、環境からの流入、さらには乗員の嗜好や体臭など

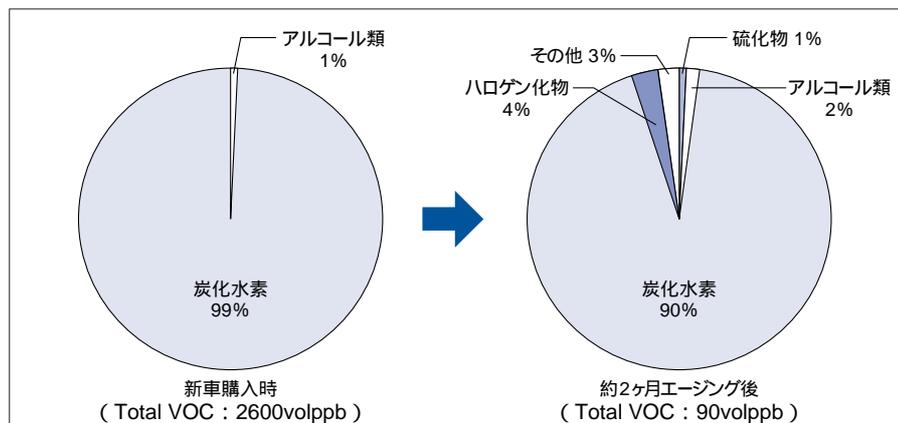


図6 自動車内の濃度構成

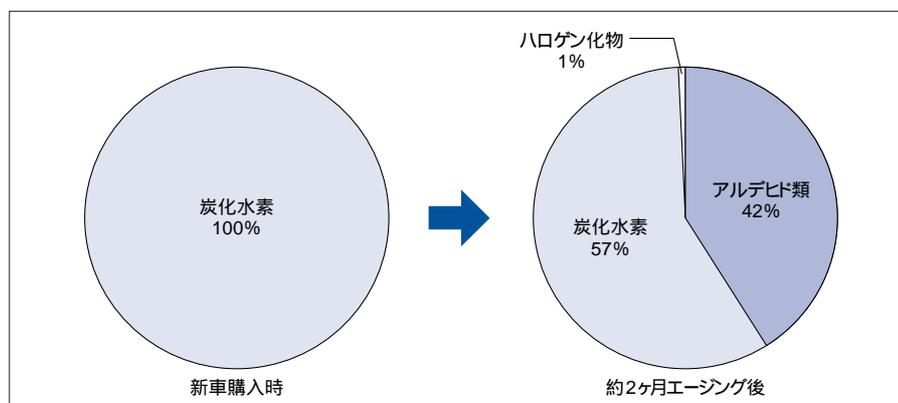


図7 自動車内のにおい構成

活の一部となっている場合が多く、その消臭対策は生活空間をいかに快適にするかのキーポイントになるものと思われる。

4.3 体臭

人間が敏感に感じる体臭の一つである「汗臭」を対象に測定を試みた。20代の男女、各々3名がTシャツを1日着用し、衣類に付着した「におい」を解析したところ、図9に示す「におい」クロマトグラムが得られた。

男性と女性のクロマトグラムのパターンは類似しているものの、特に高沸点成分において濃度差があることが判明した。

人体からは、汗臭、頭皮・頭髮臭、口臭、腋臭、足臭などさまざまな「におい」が発生している。最近では、表2に示す「におい」キー成分が解明され話題を呼んでいる。さらに中高年の人の体臭に含まれている特有な「におい」がノネナールであることも明らかとなっている⁴⁾¹¹⁾¹²⁾¹³⁾。

4.4 クリーンルームのにおい

クリーンルーム内では、多種多様な有機溶剤が使用されているため「におい」が漂う場合が多い。クリー

も要因ではないかと推察される⁹⁾¹⁰⁾。

本測定事例以外にも電化製品（冷蔵庫，掃除機，空調機等）の「におい」評価に応用できると思われる。

4.2 ペットのにおい

ペットの糞尿等の「におい」は我々の身近に経験する悪臭の一つであり、この「におい」について測定を行った。測定モデルとして、ペット（うさぎ）の糞尿処理後の砂および使用後のペットシートを入れた容器内ガスを試料とした。ペットの「におい」に対する消臭効果を確認するため、消臭前後の試料ガスを採取した。得られた「におい」クロマトグラムを図8に示す。なお、消臭には固形消臭剤及びスプレー式の消臭剤を併せて使用した。

消臭前には、糞尿由来と思われるアルデヒド類や硫化物等、ペットシート由来と思われる - ピネン等のテルペン類が検出された。消臭後では、濃度の高かったテルペン類および糞尿由来成分は減少し、約70%が消臭により減衰したことが判明した。

ペット類の飼育は現在の私達の生

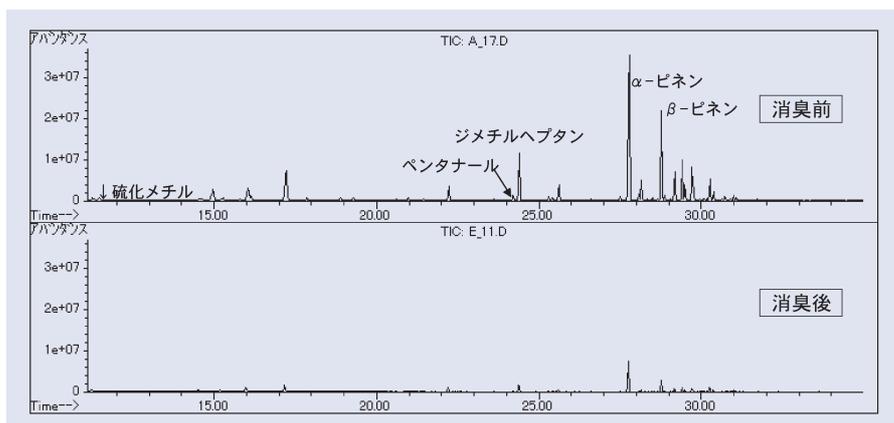


図8 ペットの「におい」クロマトグラム

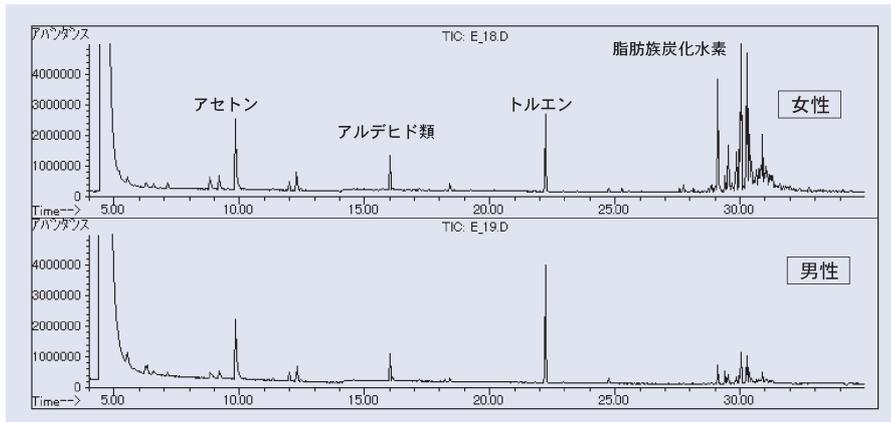


図9 体臭(男性、女性)の「におい」クロマトグラム

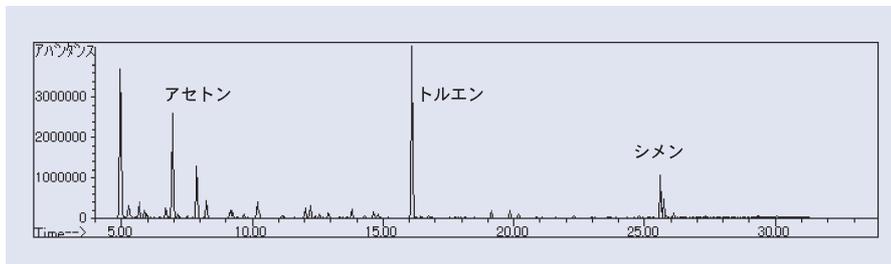


図10 クリーンルーム内の「におい」クロマトグラム

表2 体臭のキー成分⁴⁾

におい	「におい」のキー成分
汗臭	イソ吉草酸
頭皮・頭髪臭	低級脂肪酸、アルデヒド類
口臭	揮発性硫黄化合物
腋臭	3-メチル-2-ヘキセン酸、 アンドロステノン、アンドロステノール
足臭	イソ吉草酸、酪酸
加齢臭	ノネナール

ンルーム内環境ガスの「におい」クロマトグラムを図10に示すが、極めて多数の有機成分がクリーンルーム内に存在していることが判明した。これらの有機成分は、デバイス特性や製造上のトラブルに大きな影響を及ぼす¹⁴⁾可能性があるだけでなく、作業員への安全衛生面においても大きな問題となる場合がある。

5 おわりに

今回紹介した「におい」評価はさまざまな産業分野で活用出来ると思われる。本法の検出感度は、大半の「におい」成分の閾値と同等レベルも

しくはそれ以上であり、有効な評価手段である。

2000年6月、環境庁より「におい環境指針の策定について」¹⁵⁾が発表され、その中で「臭気環境目標」及び「かおり環境目標」が公表され、今後ますます「におい」への感心は高まるものと予想される。環境庁指針からもうかがえるように、いわゆる「悪臭」だけが対象ではなく、より快適な生活環境を過ごすための「かおり」評価も重要なポイントとなってくると思われる。今後、「Health」「Amenity」分野の「快適さ」評価も提案していきたい。



川元 しのぶ
(かわもと しのぶ)
大分事業所

文献

- 1) 高木貞敬, 土門徹, 重田芳廣, 石黒辰吉, 岩崎好陽, 西田耕之助: 悪臭と官能試験, 悪臭公害研究会 (1980)
- 2) 岩崎好陽: 臭気の嗅覚測定法マニュアル 三点比較式臭袋法測定マニュアル, 臭気対策研究協会 (1997)
- 3) 川崎通昭, 堀内哲嗣郎: 嗅覚とにおい物質 (1998)
- 4) 土師信一郎, 合津陽子: 体臭について - 生物学的見地から -, 臭気の研究, Vol.31 No.2, 77-85 (2000)
- 5) 永田好男, 竹内教文: 三点比較式臭袋法による臭気物質の閾値測定結果, 第29回大気汚染学会講演要旨集, 528 (1998)
- 6) G. Leonardos, D. Kendall, N. Barnard: Odor Threshold Determinations of 53 Odorant Chemicals, J Air Poll. Control Association, 19, 2, 91-95 (1969)
- 7) 安原昭夫: 臭気物質の機器分析法の現状と今後の課題, 環境と測定技術, Vol.25 No.11, 54-68 (1998)
- 8) 倉橋隆, 外池光雄, 斉藤幸子, 織部早穂, 下田満哉, 代島茂樹, 佐久井徳広, 南戸秀仁, 中本高道, 都甲潔, 粟野健一, 池山豊, 國枝里美, 鈴木潤: 香りのメカニズムとその測定・分析, 評価技術, 技術情報協会 (1999)
- 9) 佐藤重幸, 伊藤宏, 榊原清美, 貝谷和美, 浜田智恵, 松尾美穂, 水野博好, 内山一寿: 車室内のにおい解析, 日本味と匂学会誌, Vol.4, No.3, 617-620 (1997)
- 10) 榊原清美, 貝谷和美, 浜田智恵, 松尾美穂, 佐藤重幸: 車室内のにおい解析 第2報, 日本味と匂学会誌, Vol.4, No.3, 621-624 (1997)
- 11) 澤野清仁: 体臭とは何か ヒトから発散される揮発性物質, 香料, No.182, 123-130 (1994)
- 12) 土師信一郎, 合津陽子: 中高年齢層のための体臭ケア製品の開発, フレグランスジャーナル, 27, 42-46 (1999)
- 13) Phillips M, Herrera J, Krishnan S, Zain M, Greenberg J, Cataneo RN: Variation in volatile organic compounds in breath of normal humans, J Chromatography B, 729, 75-88 (1999)
- 14) 竹田菊男: 半導体製造プロセスにおける有機物汚染, SCAS NEWS Vol.7 (1998)
- 15) 環境庁大気保全局大気生活環境室: におい環境指針の策定について, (2000.06.28)