高分子材料のにおい分析

小 山 博 之*

Analysis of Odor for Polymer Materials

Hiroyuki KOYAMA (Organic Analysis Section, Research Department, Nissan ARC, Ltd., 1 Natsushima-cho, Yokosuka, 237-0061)

It is paid attention the odor that occur from several engineering manufactures made polymers to set more value, and the estimation of odor is important by reason of the advance as the comfortable life environment. It is explained about the mechanism of human odor detection and the analysis methodology of odor, and is introduced about the solution for the odor include of vehicle cabin and polymers.

Key Word : Odor, Analysis, Gas Chromatography, Polymer, Human Engineering

1. は じ め に

近年、生活環境の多様化に伴いにおいへの関心が高まっている。我々をとりまく環境におけるにおいは、排水や排ガスの悪臭から香水や香料の香りなどさまざまである。現代人はにおいの無い生活を考えることは不可能といっても過言ではなく、日常生活で常ににおいを感じているといえる。特に日常の大半を過ごす住環境では、身の回りの化粧品から家電製品、建築部材に至るまで工業材料が数多く存在しており、これらがにおいの発生源となり、心地よい香りから不快に感じる異臭までさまざまなにおいが存在している。また、同様に日常使用している自動車の室内もゴムやプラスチックなどの高分子材料および接着剤から構成されており、自動車を購入した場合に新車のにおいとして感じ取れる。このように身近な場面でにおいを感じる環境は多く存在し、石油化学工業の発達により生み出された工業製品とにおいは密接に関連しているといえる。また、昨今の工業製品には多様な付加価値が求められており、快適な生活環境を創造していくうえで身近に存在する工業製品からのにおいを知ることは重要といえる。

本報では人間がにおいを感じるしくみや嗅覚の特徴を概説した後、においの分析方法および高分子材料に関するにおいの分析事例を紹介する。

2. 人 の 嗅 覚

人の嗅覚器は図1¹⁾に示すように鼻腔中の嗅領域にある嗅上皮、ここから発する神経繊維および嗅球から構成さ

れている。図2¹⁾に示すように嗅上皮の表面は粘液で覆われおり、粘液に溶け込んだにおい物質が嗅細胞を刺激する。人の嗅覚系すなわち人がにおいを感じる仕組みは、鼻孔を通して吸い込まれたにおい物質が受容器である嗅粘膜で検出され、この情報が嗅神経を経て、脳の一部である嗅球でにおい感覚として処理されると考えられている。また、食物の風味は口腔感覚である味覚に加え、食物が飲み込まれる時に、喉の後方で上がってくる蒸気中のにおいに対する嗅覚も含まれている。図3にこれらの嗅覚機構を示す²⁾。

3. 嗅 覚 の 特 徴

3.1 嗅覚の感度

鼻の感度すなわち嗅覚感度は、人が嗅ぎ出すことのできる有香物質の最低濃度で表され閾値と呼ぶ。におい物質の閾値は通常ppbで表される物質が多いが、表1に示す硫黄化合物のようにpptで表すのが望ましい物質も存在し、人の鼻の感度の高さが伺える。

また、においの物質濃度(物理量)Xとにおいの感覚強度Yの関係は図4に示すウェバー・フェヒナー(Weber-Fechner)の法則がよく当てはまり、濃度の対数と感覚強

*昭和58年山形大学工学部応用化学科卒業、昭和63年日産自動車(株)総合研究所材料研究所入社、平成3年(株)日産アーク出向、現在に至る。専門は、有機材料の分析および解析

図1 嗅覚に関与している部分を示す頭部の断面図

図2 嗅上皮の模式図

度の比例関係が知られている。この法則は、例えば図の $Y = \log X$ のように濃度が2倍になった場合、感覚強度は2倍にならず、10倍および100倍の濃度変化によりはじめて感覚強度の違いを感じることができることを意味する。これは消臭を考えた場合、対象物質の90%以上を除去しないとその効果が確認できないということでもある。

3.2 順応

分析機器によりある一定量の化学物質を持続的に検出することは可能であるが、嗅覚の場合、持続したにおいに対する感覚強度は減少していく傾向があり、順応とよばれている。悪臭でも長く嗅いでいると感じ方が弱くなるということである。また、同様に何回も同じにおいを繰り返し嗅いでいると、そのにおいを意識しなくなり嗅覚感度は低下するが、これは慣れや疲労によるものであり、閾値の上昇や感覚強度の低下を招く場合がある。これらは嗅覚の大きな特徴といえ、更に嗜好や個人差もあるため、においを評価するためにはこれらのことを充分知っておく必要がある。

3.3 マスキング

香料などにより悪臭を覆い隠すことをマスキングや隠蔽と呼ぶ。住宅や車室内で使用される芳香剤はマスキングの効果により消臭作用をねらったものといえ、弱いにおい

図3 嗅覚機構

図4 ウェバー・フェヒナーの法則

表1 硫黄化合物の閾値(ppm)

化合物	閾値
硫化水素	0.00041
メチルメルカプタン	0.00007
エチルメルカプタン	0.0000087
n-プロピルメルカプタン	0.000013

に対して効果的である。この作用は複数のにおい物質が存在する場合、個々の成分のにおいの強さが変化すると、においの感じかたが違ってくことを意味しており、特定のにおい物質の低減により、全く違ったにおいを感じることもある。

3.4 湿度とにおい

においの強さは湿度に影響されることが知られている。梅雨時期に車室内でエアコンを使用するとスイッチのONおよびOFFにより、不快なにおいを感じることもある。これはエアコン内に結露した湿気により、放散された滞留物のにおいが強調されるためであり、かび臭さや埃っぽいにおいを感じることもある。同様に夏場と冬場でもにおいの感じ方が異なることがあるため注意が必要である。

4. に お い 物 質

におい物質は鼻孔より取り込まれ、嗅細胞に到達しなければならないため、揮発性や粘膜へ分散するための両親媒性が必要である。また、においは分子量や分子構造により決定されるといえ、炭素数、不飽和度、官能基および分子内の硫黄(S)や窒素(N)の存在が、においの強さや質に大きく影響している。においのもととなる有香物質中の官能基は発香団と呼ばれ、不快なにおいを生ずるものに-SH-(チオール)、-S-(チオエーテル)、-NC(イソニ

表2 主要な発香団

有香物質	発香団	有香物質	発香団
アルコール	- OH	アルデヒド	- CHO
フェノール	- OH	チオエーテル	- S -
ケトン	- CO	ニトロ	- NO ₂
カルボン酸	- COOH	アミド	- NH ₂
エステル	- COOR	ニトリル	- CN
ラクトン	$\begin{pmatrix} \text{R} \\ \text{C}-\text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{pmatrix}$	イソニトリル	- NC
チオアルコール	- SH	チオシアン	- SCN
エーテル	- O -	イソチオシアン	- NCS

表3 嗅覚試験に用いる5つのにおい物質

成分	濃度(%)	においの質
β -フェネチルアルコール	10 ^{-4.0}	バラのにおい, 甘い軽いにおい
メチルシクロペンテン	10 ^{-4.5}	焦げたにおい, カラメルのおい
イソ吉草酸	10 ^{-5.0}	腐敗臭, 古い靴下のにおい
γ -ウンデカラクトン	10 ^{-4.5}	桃の缶詰のにおい, 甘く重いにおい
スカトール	10 ^{-5.0}	野菜くずのにおい

トリル)などがあり, 悪発香団と呼ばれている. また, -OH(アルコール), -O-(エーテル), -COOR(エステル)などは芳香を有することから芳発香団と称している. 発香団の主なものを表2に示す³⁾⁴⁾. なお, 構造式が同じでも各種異性体により, においの質や強度が顕著に変化する物質もある. これはにおいの受容機構に異性体を識別できる機構があるためと考えられている. アムーアはにおいの分類に立体化学説を唱え, 7種の原臭と嗅細胞上に図5に示すような5種の受容部を想定している. なお, 刺激臭と腐敗臭の受容部については, その形に共通性がなく, 電荷にのみ共通性が認められ刺激臭-と腐敗臭+としている⁵⁾⁶⁾.

これまで, においの分類は多くの研究者により提唱されてきたが, 瞬時ににおいを検知する嗅覚の普遍的なメカニズムは解明されておらず, 今後の研究が期待される.

5. においの計測および分析

においの原因を解析するためには, 問題となっているにおいを計測し分析する必要がある. そのための基本技術は図6に示すように, 三つの項目が考えられる. 一つ目は嗅覚で感じ取ったにおいを評価する技術で, 官能評価によりにおいの強さや質を表現するものである. 二つ目はにおいを計測および分析するために, におい自体を的確に捕集する技術であり, 三つ目は捕集したにおいを分析する技術である. これは機器分析による化学種の同定が主体となる. おい原因解析は, これらの技術により官能評価の結果と機器分析により得られた化学種の情報を総合的に捉えて実施する必要がある.

図5 アムーア説による7種のにおいの受容部

図6 におい分析における基本となる技術

5.1 官能評価

官能評価はひとの嗅覚で捉えたにおいを数値化あるいは言葉で客観的に表現するための手法である. 人間の嗅覚は前述の通り順応性や個人差があることからパネラー(嗅ぎ手)の選定には十分な配慮が必要である. パネラーを選定するための条件を以下に示す.

- ・嗅覚能力の検査に合格すること
 - ・長期の経験が積めること
 - ・化学薬品を取り扱っていること
 - ・ガスクロマトグラフィーなどの分析担当者であること
- 嗅覚能力の検査は官能評価を行うパネラーが, 正常な嗅覚の持ち主によって構成されることが必要であるため, 5種類の基準臭を無臭紙に含浸し, においを嗅ぐ嗅覚試験(T&Tオルファクトメーター法)に合格することが前提条件となる. T&Tオルファクトメーター法による基準臭を表3に示す. 臭気判定などの環境試験では, パネラーを無作為に選定するが, におい原因解析をする場合は, 経験や分析担当者であることが重要である.

以上の条件を満たしたパネラーにより, 臭気強度表示法, 快・不快度表示法および臭気濃度表示法などにより, ひとの嗅覚で得られたにおいの感覚を表現する.

臭気強度表示法や快・不快度表示法は, においをある尺

表4 6段階臭気強度表示法

臭気強度	内 容	程度の形容
0	無臭	全くにおいが無い
1	やっと感知できるにおい	においは感じるが質は不明
2	弱いにおい	花畑から香ってくる程度
3	楽に感知できるにおい	病院の消毒液臭
4	強いにおい	養鶏場の糞尿臭
5	強烈なにおい	思わず息を止めるにおい

表5 9段階快・不快度表示法

快・不快度	内 容
-4	極端に不快
-3	非常に不快
-2	不快
-1	やや不快
0	快でも不快でもない
+1	やや快
+2	快
+3	非常に快
+4	極端に快

表6 におい物質の捕集方法

捕集方法	内 容
バッグによる捕集	テドラーバッグやポリエステルバッグによりガス体全てを捕集
溶液による捕集	有機溶媒や水によるバブリング
冷却捕集	ドライアイスなどによる冷却管への吸着
吸着剤による捕集	TENAX管やDNPHカートリッジによる捕集

図7 ガスクロマトグラフの概念図

度で数値化したものであり、表4および表5に示すように臭気強度表示法は6段階、快・不快度表示法は9段階で表される。また、臭気濃度表示法は前述のウェバー・フェヒナーの法則から、下式のように臭気濃度尺度を変換し臭気指数として表したものである。

$$N = 10 \times \log S$$

Nは臭気指数、Sは臭気濃度である。この方法にはにおいを希釈していったときに、無臭に至るまでの希釈倍数を表したものであり、嗅覚の感度に対応したものといえる。なお、この他ににおいの質を直接言葉で形容することも重要であり、分析の内容により使い分けが必要である。

上述の表現法により官能試験を実施する場合に留意すべきことは、試料の有害性を十分に把握することが最も重要である。次に、試験を実施する場所・使用器具の選定および洗浄には細心の注意が必要であり、無臭であることが望ましい。また、パネラーに多くの経験を積ませることが、解析で大きな力となる。

5.2 においの捕集

におい物質は揮発性を有することからガス体である。これらの捕集には、表6に示すようにいくつかの方法が考えられる。表6中のバッグによる捕集は、ガス体をまるごと捕集できることから、最も簡便な方法といえる。バッグはポリエステルやフッ素樹脂製フィルムが用いられるが、ガス体の抜けや吸着には注意を要する。

また、ポーラスポリマーであるTENAX TAやGRは捕集量を調整することにより濃縮が可能であることから、微量の揮発性有機化合物の捕集に適している。ただし、捕集量を多くした場合の破過容量を把握して置くことが必要である。特に低分子量（炭素数4以下）の化合物では定量性が損なわれるため注意が必要である。

このように一つの捕集法ですべてを満足することは難しいため、目的成分や捕集後の分析手法も考慮しながら捕集方法を選択する必要がある。

5.3 捕集したにおいの分析

におい物質を機器分析により定性および定量的に測定することは、嗅覚で検知した官能評価とにおいの原因物質を結びつけるうえで重要である。しかしながら測定値と嗅覚特性をすべて結びつけることは困難であるため、前項の捕集法と同様に目的成分に応じた分析法の選択が必要である。

はじめに最も簡便な手法として、検知管法があげられる。検知管法は検知剤を充てんしたガラス管にガス体を流し、変色した長さから検知物質の濃度を測定する手法であるが、妨害成分などの影響も考えられるため、他の機器分析手法に比べ測定精度はやや低いといえる。しかしながら測定が短時間で容易に行えるため、大まかな濃度や濃度変化を捉えるには有効である。

次に機器分析法で最も広く使われる手法としてガスクロマトグラフがあげられる。ガスクロマトグラフは図7に示すように、気化した物質をカラム内で分離し、分離した成分を検出器により定性および定量する手法である。検出器は有機化合物一般に用いられるFID（水素炎イオン化検出器）やCO₂、H₂など無機ガスの検出に用いられるTCD（熱伝導度検出器）など、検出物質によりいくつか存在するが、化学種の定性手段としては、質量分析計（MSD）が有効である。

また、嗅覚と機器分析を直接結びつけるための手法として嗅ぎガスクロマトグラフ（GC-Olfactometry）があげられる。嗅ぎガスクロマトグラフは図8に示すようにカラムで分離された物質のにおいを嗅ぎ、検出器からの情報を重ね

図8 嗅覚ガスクロマトグラフ

ガスクロマトグラフの検出器と臭い評価口により、臭いを放っている成分を特定する。

図10 複合臭の分析イメージ

分析を進めることも必要といえる。なお、混合臭ではにおいが変調するため、単一物質を分析してもにおいの原因を明らかにすることが困難であるため、図10に示すように、ガスクロマトグラフで得られた成分を分画し、官能評価と併せることにより有臭区間の構成物質を解析することが有効である。

6. 高分子材料のにおい分析事例

(a) 自動車室内のにおい

自動車室内の内装を構成している部材は高分子材料が主体であり、そのほとんどがにおいを有する部材である。

図11に嗅覚ガスクロマトグラフおよびガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MSD)を用いた新車室内のにおい分析の結果を示す。においの捕集は、冷却管に自動車室内の空気を取り込むことにより行った。この分析では、嗅覚ガスクロマトグラフおよびガスクロマトグラフ-質量分析計の双方の分析を実施したため、試料量を多く必要とし、吸着剤による捕集よりも冷却管による捕集のほうが適していた。

図9 におい分析の手順

合わせることで、におい物質を解析する手法であり、微量の検出成分でも、嗅覚でにおい物質として捉えられることが特徴といえる。

5.4 におい分析の手順

におい分析の手順は図9に示すように、官能評価をもとに複数の分析経路が存在するため、分析手順の決定にはパネルの経験が大きく影響するといえる。また、段階的に

図11 車室内の揮発性有機化合物のマスプロットグラム

嗅覚による官能評価とガスクロマトグラムから得られた自動車室内のにおいの質とにおい物質を表7のように整理することができる⁷⁾。この結果は自動車室内のにおい由来している部材を推定するには有効と思われるが、ガスク

表7 車室内臭気と成分

臭気質	成分名
ウレタン臭	トリメチルアミン
アミン臭	4-エチルモルフォリン
	NNジメチルベンゼンメタンアミン
ビニール臭	n-ノナン・デカン・ウンデカン等
	高級パラフィン類
	n-ドデカノール・トリドデカノール等
	高級アルコール類
エステル臭	酢酸エチル
	酢酸nブチル
石油臭	トルエン、キシレン
	エチルベンゼン等
	アルキルベンゼン類
その他	ナフタリン、フェノール
	シクロヘキサン

ロマトグラム上、ピーク強度の低い物質でも嗅覚で敏感に感じ取れるものがあることや、検出される成分も50成分以上になるため、マスキングや変調を伴う自動車室内全体の複合臭は複雑である。自動車室内の複合臭については、これまでいくつかの報告があるが、未解明な部分も多い⁸⁾⁹⁾。

(b) ゴム材料のにおい分析

ゴム材料の多くは、加硫時の変性物がにおいの原因になっていると考えられる。これらの物質は一般的な溶剤類にくらべ閾値が低くにおいとして感じられる。

無臭の空気を充てんしたバッグ内にEPDM部品を封入し、においを分析した事例を以下に示す。図12はこの処理によりバッグ内に発生した揮発性有機化合物のマスキロマトグラムである。マスキロマトグラムには、一般的な溶剤類の他に加硫時に生成したと推定される二硫化炭素が検出されている。この試料では閾値以上の二硫化炭素が検出されており、生臭さや溶剤臭として感じられた。このようにゴム材料は主に硫黄系の化合物がにおいの支配的な役割

図12 EPDM部品の揮発性有機化合物のマスキロマトグラム

図13 PE部品の揮発性有機化合物のマスキロマトグラム

をする場合が多いが、加硫の状態によってはアルキルフェノール類などの生成により焦げ臭を発することもある。また、アルデヒド類が検出されることも多く、この場合ゴムを強く連想するにおいではないが、混合臭として中心的な役割をしていることがある。

(c) プラスチック材料のにおい

プラスチック類は自動車室内のにおい分析からもわかるように素材によりにおいもさまざまであるが、その多くは素材からの低分子化合物がにおいの原因となっている場合が多い。

上述のEPDM部品と同様の方法で、バッグ内に封入したPE部品からの揮発性有機化合物のマスキロマトグラムを図13に示す。マスキロマトグラムには、炭素数6～炭素数8程度の溶剤類の他に、炭素数10～炭素数13程度のイソパラフィンが多く検出されている。PEの場合、検出される成分はパラフィン類やオレフィン類が主であり、主にロウ臭などのにおいとして感じられる。また、これらの異臭品では成型時の熱による素材や添加剤類の酸化や分解で生成したと思われる低級脂肪酸からの甘酸っぱいにおいが感じられることがある。

7. お わ り に

におい分析はひとの嗅覚で評価をすることから、まずにおいを確認し、関係者の認識を一致させることが重要と思われる。また、分析をするにあたりにおいを確保(保存)できることを確認しなければならない。次ににおいの強さや質から濃縮方法および分析装置を決定し、におい物質が選択した分析装置で確実に測定されていることを確認したうえで、においの原因物質を絞り込んでいくことが重要である。

これまでに述べた通り、ひとがにおいを検知するメカニ

ズムは複雑であり、におい分析により、すべてのにおいの原因物質を解析することは困難と思われる。しかしながら工業製品の高付加価値や快適指向の高まりに伴い、においへの関心は高く、これらのニーズに対して分析法に工夫を加えながら答えていくことが必要と思われる。

引 用 文 献

- 1) E. Amore (Hara, T. yaku). : "Nioi-Sono bunshi koushou", Kouseishakouseikaku (1972), p.7, p.9
- 2) Asaga, H. : "Nioi no kagaku", Takagi, S., Shibuya, T., Asakura-shoten (1989), p.196
- 3) Akahoshi, R. : "Kouryou no kagaku", Nihon kagaku kai, Dainip-pontoshou (1983), p.43
- 4) Kawasaki, M., Horiuchi, T. : "Kyukaku to nioibussitsu", Shuuki taisaku kenkyukai (1998), p.20
- 5) Nihon kagakukai hen, "Aji to nioi no kagaku", (1976), p.64
- 6) Amore, J. E. : *Perfum Essent Oil Rec*, **43**, 321 (1952)
- 7) Goto, H., Hayano, Y., Narutomi, M., Akutsu, Y. : *Jidousya gijyutsu*, **45**, 10 (1991)
- 8) Hayano, Y. hoka : Nihon kikai gakkai dai 3 kai koutsu. but-suryu bumon taikai ronbunshuu, **940-57**, 268 (1994)
- 9) Satou, S. hoka : Nihon aji to nioi gakkaiishi, **3**(3), 696 (1996)

日本語表記参考文献

- 1) E. アムーア(原俊明訳) : 「匂いーその分子構造ー」, 恒星社厚生閣 (1972), p.7, p.9
- 2) 朝賀英世 : 「匂いの科学」 高木貞敬, 渋谷達明編, 朝倉書店 (1989), p.196
- 3) 赤星亮一 : 「香料の化学」 日本化学会編, 大日本図書 (1983), p.43
- 4) 川崎通昭, 堀内哲嗣郎 : 「嗅覚とにおい物質」 臭気対策研究会 (1998), p.20
- 5) 「味とにおいの化学」 日本化学会編 (1976), p.64
- 7) 後藤 博, 早野陽子, 成富光義, 阿久津康久 : 自動車技術, **45**, 10 (1991)
- 8) 早野陽子他 : 日本機会学会第3回交通・物流部門大会講演論文集, **940-57**, 268 (1994)
- 9) 佐藤重幸他 : 日本味と匂学会誌, **3**(3), 696 (1996)

*

*

*

*

*