報 文

混合臭気の強度、不快度および臭気質の変化

The Changes on Intensities, Unpleasantness and Qualities
of Complex Odor by the Variation of Odor Compositions

西田耕之助*・ 山川 正信**

は じ め に

臭いの質は極めて主観的なもので、同じ物質でも、個人・地域・文化・習慣などの違いで感じ方が大きく異なるとされているが、これらについての系統的研究はきわめて少なく、その基本となる臭気をどのように把握するかにおいて種々の問題を抱えている。¹⁾ 現在、臭気の測定には機器測定法と官能試験法が用いられているが、前者は臭気を人間にたいする感覚量との対応で、把握できないところに最大の問題点がある。とくに、複合臭気の強度・不快度をその成分濃度から単純に評価できない事²⁾が重大である。複合臭気では構成成分による感覚上の独立・付加・相乗・相殺効果により特有の強度・不快度・質を呈するが、その測定評価にたいする基礎的資料の不足が、悪臭問題の有効な対策・解決を一層困難にしている。そこで、従来から殆んど試みられることがなかった臭いの質にたいする研究の足掛りとして、まず悪臭物質2成分ずつの組み合わせについて強度・不快度および臭いの質の点から実験的検討を加えた。

1. 臭気試料および被検者

テスト臭気には、アンモニア(NH₃)、硫化水素(H₂S)、メチルメルカプタン(MM)、硫化メチル(DMS)およびトリメチルアミン(TMA)と化学的性質が似ているメチルアミン(MA)を用いた。すなわちそれぞれの単一臭気5種と2物質を組み合わせ混合臭気7種の合計12種について実験を行なった。なお、各混合臭気は表1に示す通りで、成分の濃度比を5段階に変えた合計35種である。

なお、本実験では、はじめ一定濃度に調整してプラスチックバッグに封入した原臭気をさらに適当に希釈

表1 テストに使用した原臭中の濃度

No	組合せ	成 分 濃 度		No	組合せ	NH ₃ ppm	DMSppb
	単 品 臭 気	NH ₃	97.8 ppm	16	NH ₃ + DMS	45.3	85.0
		H ₂ S	507 ppb	17		29.1	380
		MM	349 ppb	18		20.9	769
		MA	3130 ppb	19		4.80	790
		DMS	1540 ppb	20		1.90	1480
No	組合せ	NH ₃ ppm	H ₂ Sppb	No	組合せ	H ₂ Sppb	MMppb
1	NH ₃ + H ₂ S	105.5	19.4	21	H ₂ S + MM	550	10.0
2		96.0	40.3	22		480	66.0
3		55.8	141	23		267	330
4		10.3	257	24		85.0	560
5		2.94	414	25		50	550
No	組合せ	NH ₃ ppm	MMppb	No	組合せ	H ₂ Sppb	MAppb
6	NH ₃ + MM	74.0	10.0	26	H ₂ S + MA	733	13.9
7		99.6	60.0	27		690	121
8		58.6	392	28		334	1090
9		8.75	700	29		70.1	2670
10		1.53	776	30		7.00	1240
No	組合せ	NH ₃ ppm	MAppb	No	組合せ	H ₂ Sppb	DMSppb
11	NH ₃ + MA	74.7	60.0	31	H ₂ S + DMS	740	150
12		72.2	620	32		580	640
13		11.8	2750	33		340	1450
14		10.6	2300	34		110	2060
15		1.12	2720	35		100	4000

して臭気試料とした。ただし、バッグ(ポリエステル系)内に封入した臭気試料の長期間保存での問題も考えられることから各テスト臭気は測定日の前夜に調整準備し、バッグ内の成分濃度は被検者テストの終了直後に測定した。すなわち、NH₃はインドフェノール法³⁾ H₂Sはメチレンブルー法³⁾ MM, MA, DMSおよび複合臭気試料中のH₂SはGC法(柳本GC, G8000FID, FPD)⁴⁾を用いた。GC分析の条件は表2に示す。官能試験での被検者数は8人以上が望ましく、繰り返し実験を行なう場合には6人でもよいと述べている⁵⁾

* 京都大学工学部衛生工学教室 講師 工博 Konosuke NISHIDA

** 滋賀医科大学保健管理学校室 助手 工修 Masanobu YAMAKAWA

表2 GC分析条件

FPD	カラム Polyphenylether 5% on chromo-sorb W, 80/100AW-DMCS 5M Teflon Flusin T (FEP) 水素圧力 0.3kg/cm ² 空気圧力 0.3kg/cm ² キャリアーガス (ヘリウム) 圧力 0.6kg/cm ² カラム温度 67°C Detecr温度 100°C Inject温度 100°C
FID	カラム PEG 20M 水素圧力 0.4kg/cm ² 空気流量 0.56 l/min キャリアーガス (ヘリウム) 流量 10.0ml/min カラム温度 157°C Inject温度 160°C

ことから、1回の臭気テストの被検者数を6～7名とした。なお、被検者にはTdTにおい紙テスト法⁷⁾でとくに嗅能力に異常が認められなかった学生(男子、20～24才)を用いたが、いずれも臭いの嗅ぎ分けテストに参加した経験のある者である。

2. 実験方法

実験には動的希釈法であるサイクロオルファクター²⁾を用い、各被検者について無臭点および着臭点の測定、さらには一定濃度の臭気試料を与えたときの被検者の強度・不快度および臭いの表現に対する判定をさせた。

本実験での被検者の嗅ぎ分けテストには被検者ボックス(1.5×1.5m 高さ2m、扉面はガラス張り)を用いてボックスの上部から活性炭でろ過した外気を連続的に導入し、ボックスの下部(四周、30cm)の小孔から流出させてボックス内を無臭(自然状態)に保持してテストを行なった。なお、テスト臭気はボックス外に置いたサイクロオルファクターからボックス内へテフロンパイプ(内径5mm長さ1.5m)を通して送入了た。

被検者の嗅ぎわけテストは同一被検者について無臭点と着臭点の測定を2回繰り返し、つぎに濃度の異なる同種の臭気試料を与えて、強度・不快度ならびに臭いの質を判定させた。

強度および不快度の判断尺度は図-1に示すα-6段階表階表示法(京大方式)⁷⁾で、各段間の中間値の応答も可とし、臭いの質については、30種の表現²⁾を呈示して、その中からもっとも近く感じるものを判定させた。なお、ここで用いた強度尺度は環境庁告示尺度⁶⁾にほぼ準じるもので、既報⁷⁾の実験からカテゴリ表現の内容をやや修正したものである。さらに強度・不快度ならびに臭いの質についてのテスト臭気は希釈操作の都合から1回目にバッグ内の原臭を53～100倍に

臭気強度

不快度

図-1 α-6段階表示法

希釈したもので、2回目に95～1000倍に希釈したものとを嗅ぎ分け試料として被検者に呈示した。

3. 実験結果ならびに考察

3・1 混合臭気の強度と不快度の関係

従来の研究⁸⁾で単一臭気および複合臭気について、臭気強度および不快度を4～6段階尺度表示でとらえた場合に、試料臭気の閾希釈倍数(臭気濃度)の対数[log(C/T_H)]と強度・不快度が直線関係を示し、その勾配が強度線と不快度線とで同じ場合、やや異なる場合、および大きく異なる場合に分かれ、それらは事業場、すなわち臭いの質によって大きく支配されることが明らかになっている。

本実験においても各臭気試料について強度(X)、不快度(Z)の関係を測定した。一般に、両者の関係は次式で示されている。

$$Z = kX + a \cdots \cdots (2)$$

そこで、二種の臭気物質の濃度比を変えた試料について被検者による測定の結果から、(2)式のk値をNH₃(ppm)およびH₂S(ppb)との濃度比についてプロットすると図-2の通りである。なお、図中には各単品臭気の場合についても示す。NH₃およびH₂Sのいずれの場合も共存臭気との濃度比が約5(ppb/NH₃ppm, ppb/H₂Sppb)をこえると、kの値は1.2～1.4の範囲で横ばいを示すが、これより低い濃度比ではk値が大

図-2 複合系における強度・不快度式のK値と濃度比の関係 ($Z=k \times a$)

大きく変動し、明らかな傾向を示さないが H₂S-MA系、NH₃-MM系、およびNH₃-H₂S系では濃度比 (0.01~5) に比例してk値が増大するとみられる。これらの事からも前述のように、混合臭気では共存成分が一体として臭気の知覚に作用しており、構成成分の単品を指標とした取扱いが適当でないといわれる。一方、NH₃ および H₂S に添加される成分の濃度がそれらの5~10倍をこえると、混合臭の不快度と強度の対応関係は臭気の組み合わせに関係なく、ほぼ同様の傾向を呈するものと考えられ、これらは添加成分の臭気が混合臭の感覚量に大きく影響しはじめることを意味しているともみられる。

3・2 混合臭の質の変化

被検者に二種成分の組み合わせと、それぞれの濃度比が異なるテスト臭気を呈示し、予じめ与えた臭いの質の表現²⁾の中からもっとも近いと感じたものを付記させた。

その結果は表3(1)~(7)の通りで、表中の値は各テスト臭気に対する回答表示の割合を示す。いずれの組み合わせについても単品での臭いの質が他物質の混合によって大きく変化し、その傾向は濃度比に大きく左右されることが明らかである。一般に、これまでから、各単品について示されている臭いの質表示は、

NH₃ : アンモニア臭, 刺激臭

H₂S : 腐卵臭, イオウ臭

表3 混合によるにおい質の変化

(1) NH₃-H₂S

テスト臭気 表現	NH ₃ ppm 比	H ₂ S/NH ₃						H ₂ S ppb %
		1.00	0.018	0.042	0.239	2.50	14.1	1.00
胸を悪くする	0.25	0.06	0.14	0.16	0.19	0.04	0.20	
アンモニア様	0.59	0.56	0.55	0.38	0.09	0.09	0.07	
軽 い	0.09	0.06	0.04	0.03				
温 か い	0.03				0.05	0.04		
消 毒 剤 (フェノール)	0.03							
肉 様						0.04		
か び 様			0.09					
しょうのう					0.05			
重 い				0.03				
金 属 的				0.03				
焦 げ た					0.05			
木 材						0.09		
動 物 性				0.07	0.09	0.04		
糞 様						0.13		
花 様				0.03		0.04		
魚 臭		0.06			0.05			
薬 味 様				0.03				
ペパーミント						0.04		
汗 様			0.04					
粉 っ ぽ い						0.04	0.07	
甘 い						0.09	0.07	
酸 性	0.22		0.11				0.07	
血 様		0.04	0.03	0.05			0.13	
腐 敗 臭		0.09	0.08	0.19			0.13	
硫 黄 系	0.06		0.03	0.19	0.30	0.13	0.13	
た ま ご 臭							0.13	
n	32	18	22	27	21	23	15	

表3 混合によるにおい質の変化

(2) NH_3 -MM

テスト臭気比 表現	NH_3 ppm	MM/ NH_3					MMppb
		1.00	0.014	0.060	0.669	8.00	50.7
胸を悪くする	0.25	0.11	0.05	0.11	0.10	0.15	0.04
アンモニア様	0.59	0.53	0.38	0.26	0.14		0.04
軽 い	0.09			0.04		0.05	0.04
消 毒 剤	0.03						0.04
温 か い	0.03						
か び 様				0.04	0.05	0.05	
酸 性				0.13			
冷 た い			0.05				
汚 れ 様			0.095	0.09	0.05		
焦 げ た				0.05			
動 物 性			0.095	0.04	0.14	0.05	
油 っ ぽ い			0.05				
刺 激 臭				0.04			
生 臭 い	0.12						
バ ニ ラ 様							0.04
花 様							0.04
重 い					0.05	0.10	0.04
甘 い				0.09			0.04
粉 っ ぽ い				0.04		0.10	0.04
腐 敗 臭		0.12	0.095	0.06	0.14	0.30	0.13
草 様			0.05				0.09
木 材					0.05		0.04
糞 様		0.12	0.14	0.06	0.14	0.10	0.27
つけもの様					0.10	0.10	0.13
n	32	17	21	23	21	20	22

表3 混合によるにおい質の変化

(3) NH_3 -MA

テスト臭気比 表現	NH_3 ppm	MA/ NH_3					MA ppb
		1.00	0.803	0.859	23.3	21.7	243
胸を悪くする	0.28	0.16	0.05		0.12	0.11	0.07
アンモニア様	0.59	0.50	0.63	0.24	0.27	0.07	0.14
軽 い	0.09	0.05	0.05	0.04	0.03	0.04	
消 毒 剤	0.05						
刺 激 臭				0.08			
ゴ ム 臭				0.08			
肉 様						0.11	
酸 性			0.05	0.04			
冷 た い					0.03		
粉 っ ぽ い		0.05					
動 物 性						0.11	
糞 様						0.11	
薬 味 様					0.03		
温 か い						0.14	0.07
重 い							0.04
汗 様							0.04
焦 げ た		0.05	0.11	0.16	0.15	0.04	0.14
血 様		0.05		0.08	0.08	0.04	0.07
腐 敗 臭				0.08			0.07
甘 い						0.07	0.07

魚 臭		0.05	0.05	0.20	0.27	0.14	0.21
かつおぶし							0.07
ア ミ ン 臭		0.05			0.03	0.04	
石 け ん 様		0.05	0.05				
n	32	18	19	25	26	28	28

表3 混合によるにおい質の変化

(4) NH_3 -DMS

テスト臭気比 表現	NH_3 ppm	DMS/ NH_3					DMSppb
		1.00	0.188	1.31	3.68	16.5	17.9
胸を悪くする	0.25		0.22	0.04	0.16		
アンモニア様	0.59	0.73	0.43	0.28	0.05		
軽 い	0.11		0.04	0.07		0.06	
温 か い	0.03						
消 毒 剤 (フェノール)	0.03						
肉 様				0.04	0.11		
血 様					0.11		
粉 っ ぽ い			0.04	0.04	0.05	0.06	
糞 様				0.04	0.05	0.06	
花 様	0.09				0.05		
ベ ン キ 臭				0.04			
か び 様	0.09					0.06	0.04
酸 性							0.10
焦 げ た						0.06	0.14
草 様							0.10
腐 敗 臭				0.14	0.16	0.06	0.10
動 物 性			0.09		0.16	0.13	0.10
甘 い	0.09						0.04
魚 臭				0.09		0.13	0.04
薬 味 様							0.04
硫 黄 系				0.09		0.13	0.10
の り 臭			0.17	0.09	0.10	0.25	0.19
n	32	11	23	21	19	16	21

表3 混合によるにおい質の変化

(5) H_2S -MM

テスト臭気比 表現	H_2S ppb	MM/ H_2S					MMppb
		1.00	0.018	0.138	1.24	6.59	11.0
胸を悪くする	0.20	0.09	0.13	0.08	0.13		0.04
硫 黄 系	0.13	0.18	0.13	0.12	0.09	0.06	0.04
た ま ご 臭	0.13						
腐 敗 臭	0.13	0.09	0.13	0.16	0.17	0.19	0.09
酸 性	0.07						
血 様	0.13	0.14					
粉 っ ぽ い	0.07				0.08	0.13	0.04
甘 い	0.07						0.04
アンモニア様	0.07						0.04
肉 様		0.04	0.04		0.08		
か び 様		0.04	0.04	0.08	0.04	0.13	
温 か い		0.04			0.04		
汗 様		0.04		0.04	0.08		
焦 げ た		0.09	0.04	0.08			
動 物 性		0.09	0.04	0.08	0.08		

油 っ ば い						0.13	
魚 臭				0.04		0.06	
古 く さ い						0.06	
軽 い							0.04
重 い	0.04	0.08				0.13	0.04
消 毒 剤 (フェノール)							0.04
木 材							0.04
バ ニ ラ 様						0.06	0.04
花 様							0.04
草 様							0.09
糞 様		0.13	0.35	0.32	0.21	0.06	0.27
つ け も の 臭							0.13
n	15	22	23	25	24	16	22

表 3 混合によるにおい質の変化
(6) H₂S-MA

テスト臭気比	H ₂ Sppb	MA/H ₂ S						MAppb
		0.019	0.175	3.26	38.1	177		
表現	1.00							1.00
胸を悪くする	0.20	0.19	0.14	0.11	0.13	0.19		0.07
硫 黄 系	0.13	0.24	0.24		0.04	0.04		
た ま ご 臭	0.13							
腐 敗 臭	0.13	0.10	0.19	0.11				0.07
酸 性	0.07							
血 様	0.13		0.04		0.13	0.15		0.07
粉 っ ば い	0.07		0.10	0.07	0.04			
肉 様				0.11				
か び 様			0.04					
冷 た い			0.04					
動 物 性		0.10						
糞 様		0.19	0.14	0.19				
生 ぐ さ い		0.04	0.04	0.07	0.08	0.12		
にんにく臭						0.04		
甘 い	0.07	0.04		0.11		0.04		0.07
重 い				0.04	0.04	0.04		0.04
温 か い			0.04	0.04	0.04	0.04		0.07
汗 様				0.04	0.04			0.04
焦 げ た					0.04	0.12		0.14
アンモニア様	0.07	0.10		0.11	0.25	0.15		0.14
魚 臭					0.17	0.08		0.21
かつおぶし								0.07
n	15	21	21	27	24	26		28

表 3 混合によるにおい質の変化
(7) H₂S-DMS

テスト臭気比	H ₂ S	DMS/H ₂ S						DMS
		0.203	1.10	4.26	18.7	40.0		
表現	1.00							1.00
胸を悪くする	0.20	0.05	0.10	0.14	0.11	0.06		
血 様	0.13				0.05			
粉 っ ば い	0.07	0.21	0.10	0.04	0.05			
腐 敗 臭	0.13	0.16	0.30	0.21	0.05	0.06		0.10
硫 黄 系	0.13	0.32	0.20	0.07	0.05			0.10
た ま ご 臭	0.13							
アンモニア臭	0.07		0.05			0.06		
甘 い	0.07							0.04

肉 様				0.07		0.18	
軽 い		0.05				0.12	
重 い					0.05		
温 か い			0.05	0.07		0.12	
汗 様					0.05		
消 毒 剤 (フェノール)			0.05				
糞 様		0.11	0.10	0.11	0.11	0.18	
貝の腐敗臭				0.07		0.06	
軟 か い				0.04			
薬 味 様							0.04
酸 性	0.07		0.05				0.10
か び 様		0.11		0.07	0.11		0.04
焦 げ た				0.07	0.05		0.14
草 様							0.10
動 物 性				0.04	0.21		0.10
魚 臭					0.05		0.04
の り 臭					0.05	0.18	0.19
n	15	19	20	28	19	17	21

MM : スカンク臭, イオウ臭, 刺激臭, 腐ったタマネギ

MA : 魚臭, 生臭い, 刺激臭, 生魚臭

DMS : 腐キャベツ臭, 植物性イオウ臭

が挙げられる。ここで、各組合せごとに概要をみるとつぎの通りである。

(1) NH₃ と H₂S の混合

NH₃ 単品での表現は H₂S の添加量によって変化し、NH₃ : H₂S = 1 : 0.2 程度をこえて H₂S が増加すると、動物性、糞様など、H₂S 単品でもみられないにおい質の感じがかなり多く現れることがみとめられた。

(2) NH₃ と MM の混合

H₂S 混合臭の場合と同様に、MA の添加によって臭いの質がかなり変化することがみられる。とくに、N H₃, MM = 1 : 0.014 ときわめて少量の MM の存在によって、生臭い・腐敗臭・糞様などが現れ、さらに M M 量の増加により、汗様・動物性など、MM の単品でみられない質表現が感じられており、混合臭での特徴と云えよう。

(3) NH₃ と MA の混合

NH₃ 単品での「胸を悪くする」および「アンモニア様」の表現は MA 単品の場合にも現れ、両成分のにおい質に共通性がうかがわれる。両者を混合すると質にたいする表示が大きくなりばりを示し、それぞれの単品では全くみられない表現が現れる。とくに、MA の添加量の増大、(NH₃ 量の減少) により、MA に特徴的な「魚臭」が多く現れる。

(4) NH₃ と DMS の混合

両成分の間にはにおい質における類似性はなく、混合によって表現が多様化し、単品では全くみられない肉様・糞様などの表現が現れる。

(5) H_2S -MM

両者の質には腐敗臭などの類似した表現がみられる。混合によってそれぞれの単品ではみられない質表現が現れ、臭いの質が多様化する。また、両成分の混合割合には関係なく、動物性・汗様・焦げ臭・かび様のにおいとして知覚されることがみとめられる。

(6) H_2S と MA の混合

両者とも単品の場合には、胸を悪くする・腐敗臭・血様などの共通した表現で知覚される。混合系では単品ではみられない生ぐさい、糞様の表現が現れるが、MAの混合割合が増大すると糞様がなくなる。すなわち両者の混合割合によって臭いの質が大きく変化することを示している。

(7) H_2S と DMS の混合

両成分とも単品の臭いの質として硫黄系、腐敗臭が共通の表現として現れており、質的にはかなり類似性の大きいものとみられる。両者の混合系では、 H_2S の占める割合の大きい場合には全体の臭いの質の表現が H_2S に支配される傾向がみられる。これに対してDMSの割合が増大すると質表現が多様化するが、DMSのにおい質は大きな影響を示さないとみられる。また、混合系ではいずれも糞様の表現がみられ、その知覚率はほぼ同程度である。

以上の各単品と二種混合試料について臭いの質の変化傾向を検討した結果から、単品臭気のにおい質における類似性は、 NH_3 と MA、 H_2S と DMS にみとめられ、DMS と NH_3 には類似性が全くないと認められた。また、二種の混合臭気のにおい質は、混合による質表現の多様性が顕著であること、および単品ではみられない質表現となることが多いことが認められた。今回の単品の組合せで混合により現れる質表現には動物性・汗様・糞様・腐敗臭・生ぐさい、などが挙げられる。

なお、本実験で使用した臭いの質の表示は主観的に選んだもので、用語間の関連性や系統性がなく、きわめて定性的分類となっていることから、この点に関する今後の検討が必要である。

お わ り に

悪臭に関する基礎的知見の不足から、法的規制と技術的対策が非常に困難な状況となっている。ここでは

とくに混合臭に着目し、二種の悪臭物質の組み合わせにより調製した複合臭気試料が、相互的作用によって感覚的にどのような影響をもたらすかについて、若干の検討を行なった。すなわち、濃度および成分の異なる合計40のテスト臭気を調整し、6～8名の被検者による嗅ぎわけテストから、臭気強度、不快度および臭いの質に対する影響を実験的に検討した。その結果を要約すると、つぎの通りである。

1) 本実験に用いた臭気成分の組み合わせについては、混合臭気の成分間で何らかの相互作用が存在するとみとめられ、臭気成分はそれぞれが独立的に嗅覚に作用するとはみなし難いこと、および相互作用の程度は物質の組み合わせによってかなり違う事が認められた。

2) 被験者が答えた臭いの質についてみると、混合臭気の場合には、臭気に対する表現が、単一臭気に比べて非常に多様化する。また、単一臭気のアンモニアとメチルアミン、硫化水素とジメチルサルファイドには類似性がみられたが、アンモニアとジメチルサルファイドについては類似性が全く認められなかった。

今後は、複合臭気の閾における成分濃度の測定から、臭気成分と感覚量の関係、臭気成分の組み合わせと閾値変動の追求、さらには臭気の質や不快度の変化などと合わせて、臭気成分と感覚との関係を総合的にとらえる研究が必要である。たとえば、被験者が混合臭気の質にたいする回答表現の分類から、混合臭気の支配成分の推定も可能と考えられる。

こうしたことから、将来は特定の悪臭物質の組み合わせについて、規制基準値をより厳しくする事や、ある種の臭気については、特定の成分のみによってその不快性をとらえる事などが容易になるものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 西田耕之助; 悪臭制御概論(4), 環境技術 10(2), 73 ~ 78, 1981
- 2) 西田耕之助; 悪臭の測定法と評価, 環境技術 9(7), 37 ~ 49, 1980
- 3) 日本薬学会編; 衛生試験法註解, 1083 ~ 1084, 金原出版 1980
- 4) 環境庁告示 9号, 昭47
- 5) Mills, J. L., Walsh, R. T., Luedtke K. D., Smith, L. K.; Quantitative Odor Measurement, 56th Annual meeting, 1963
- 6) 環境庁大気保全局特殊公害課; 昭和52年度官能試験調査報告書, 悪臭の研究 7(31), 1 ~ 16, 1998
- 7) 西田耕之助, 山川正信, 本多常夫, 桑田政博; 悪臭の濃度と強度の関係について, 悪臭の研究 7(34), 9 ~ 29, 1979