

においと化学物質

安原 昭夫

においの原因と嗅覚

においの特性

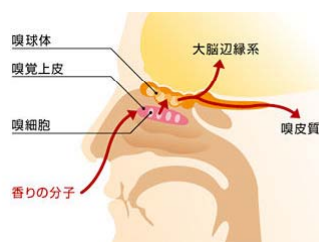
においの嗅覚測定

匂いの原因物質

におい成分の機器測定と官能試験

半導体匂いセンサーの活用

においの原因と嗅覚



- ・においを感知する嗅覚は五感のひとつ
 - ・嗅覚は他の五感と違って、感覚信号が直接大脳に送られる
 - ・色や音は波長や振動数で識別される
 - ・色には3原色、味には4原味がある
 - ・色や音は物理刺激、味は化学物質刺激
 - ・においではどうなのか？
- においは化学物質刺激（左図を参照）
かつて振動説や原香説が提案された

- ・においは味と同じように、化学物質によって引き起こされる感覚
- ・人間や犬などの哺乳動物は鼻に嗅覚があるので、揮発性の化学物質が原因
- ・魚類にも嗅覚があり、この場合は水溶性の化学物質がにおいを発現する

人間におけるにおいを感じる仕組み

1. 揮発性のにおい分子が嗅覚上皮に触れてとけ込み、嗅細胞に達する
2. 複数の嗅細胞からの信号が嗅球体を経て大脳の嗅皮質に送られる

人間はどのようにしてにおいを識別するのか？

アムーアの立体構造説……………鍵と鍵穴、7原香(しょうのう臭、エーテル臭、ハッカ臭、じゃこう臭、花臭、刺激臭、腐敗臭 → はじめの5種類は立体構造で決まり、刺激臭はプラスの電荷、腐敗臭はマイナスの電荷で決まる)

(1962年)

しかしながら、においを7種類に分類するのが合理的なのか

においには味よりもはるかに多彩な種類があり、同じ花臭でも花の種類で微妙に異なっており、原香説が証明されるまでには至っていない

アクセルとバックが分子生物学の研究で、においの識別機構を解明(1991年)
2人はこの業績(下記の2点)で2004年のノーベル医学生理学賞を受賞

① においの受容体(タンパク質)を作る遺伝子の特定。1つの遺伝子が1つのにおい受容体に対応。人間が持つにおい受容体の数(遺伝子の数)は400~500種類で、遺伝子総数の約3%を占める。これは分野別では最大数。

② 1つのにおい分子は複数のにおい受容体に反応する。このために、約500種類の受容体で約1万種類のにおいを識別することができる。

ただし、においの強度などについて説明することには成功していない

ここでにおいの特性を考えてみよう

1. 強度 2. 質 3. 認容性 4. 広播性

においの強度=臭気強度: 人間の主観的判断による6段階表示法

0: 無臭
1: やっと感知できる臭い (検知閾値濃度)
2: 何のにおいであるかわかる弱いにおい (認知閾値濃度)
3: 楽に感知できるにおい
4: 強いにおい
5: 強烈なにおい

悪臭防止法が定める規制基準値
事業所の敷地境界線における臭気強度が
2.5(住宅地域) ~ 3.5(工場地帯)

2. においの質=においの表現法

悪臭の例

アンモニア様、にんにく様、焦げ臭い、フェノール様、汗様、嘔吐物臭、排せつ物臭、腐敗臭、酸臭、油様、樹脂臭、金属臭、肉様、かび臭、血のにおい、硫黄臭

芳香の例

果実香、石けん様、エーテル様、しょうのう臭、シナモン、はっか、レモン様、アーモンド様、ジャスミン、ラベンダー、バラ、バニラ、こはく、じゃこう

香料業界で使われる表現の例

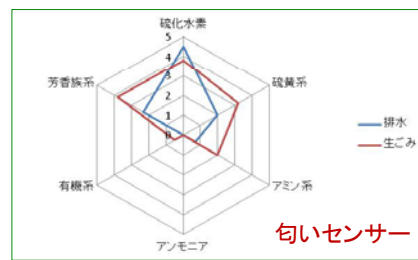
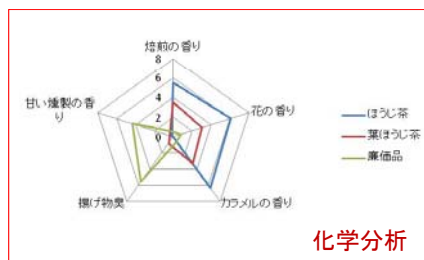
フローラル(花のような)、フルーティー(果実様)、シトラス(柑橘様)、アースィー(土様)、タバック(タバコのような)、バニラ、ミンティ(ハッカ様)、ウッディ(木の香り)、メタリック(金属臭)、モッシィ(コケのにおい)、グリーン(青臭い)、ハーバル(ハーブ様)、スパイシー(香辛料)、バルサムック(植物樹脂様)、アンバー(竜ぜん香)、レザー(なめし皮)、アニマル(動物臭)、ムスク(じゃこう)、カンファー(しょうのう様)

匂いの質を客観的に表示する

光や音は波長や振動数などで客観的に表示できる。味は甘い、苦い、酸っぱい、塩からいの4種類で表現できる。匂いはどう表現すればよいか？

大半の人間は個々の臭気成分の匂いを独立に感知できるわけではなく、総合的な匂い感覚として感知している。しかし、調香師は個々の臭気成分を独立に感知する能力を持っている。犬などは個々の臭気成分を個別に感知するために、個人などを識別できる。犯人の足跡を辿ることも可能になる。

レーダーチャートによる匂いの視覚化



芳香と悪臭;どこが違うの？

においては生物の生存において必須のもの。ただ、人間は文明の発達とともに匂いの役割を変化させてきた。最近では、無臭あるいは人工的な香りを好む傾向が強い。

像などは水の匂いを高感度で感じる
 犬などは微小な匂いを識別できる
 昆虫類はフェロモン(匂い物質)によって異性と出会うことができる
 狩猟生活が生活の中心としている人々は数km離れた場所にいる獣の匂いを感じる

人間にとって、においては危険信号でもあるので嗅覚の信号は脳に直接入り迅速な行動を可能にする
 刺激臭は呼吸器障害を引き起こす場合があるので、悪臭として識別する
 焦げ臭や腐敗臭は危険に繋がるので悪臭として識別する。ただし、学習によって修正される(クサヤなどの臭いを許容できる)
 芳香も強くなると悪臭になる。逆に、悪臭も薄めると芳香になる。
 じゃ香や竜ぜん香の原料は我慢できないほどの悪臭を放つ。
 香水のベースにはインドール(糞便臭)の希釈液が使われることがある。
 新米を炊いた時の香りや焼き海苔の香りでは硫黄系の悪臭物質が重要な役割

3. 認容性＝臭気の快・不快度

臭気の認容性は主観的判断による
 9段階表示法(右記)で表される

香水は良い匂いであるが、「過ぎたるは及ばざるがごとし」のように付けすぎると悪臭になってしまう。匂いの認容性は臭気強度によって変化するのである。

認容性と健康影響は関係があるのか？

答えは「無関係」

・シンナー遊びで使われる有機溶剤は薄ければ快適な匂いであるが、人体には有害
 ・低級脂肪酸は悪臭物質の代表であるが、人体に有害とはいえない
 ・フェノール臭、チーズ臭、納豆の匂いのように、人によって快にも不快にもなる

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

人間の嗅覚を使って
 匂いを調べる
 ↓
 嗅覚測定法
 官能試験法

4. 広播性＝臭気の広がり

臭気が広がっていき、匂いを感じなくなるときの広がりの大きさ＝広播性

広播性はどのように表示されるのか？ → 臭気濃度、臭気指数

臭気濃度＝臭気を無臭空気で希釈していき、匂わなくなる時の希釈倍数

臭気指数＝ $10 \times (\text{臭気濃度の常用対数})$

臭気濃度は大きな数字になるので、扱い易くするために対数変換した臭気指数が広く使われる。臭気濃度は嗅覚測定法で求められる。

臭気指数と臭気強度の関係

臭気強度	臭気指数
2.5	10 ~ 15
3.0	12 ~ 18
3.5	14 ~ 21

大気濃度 5 ppm の悪臭物質を含有する空気

悪臭物質	臭気濃度	臭気指数
アンモニア	50	17
硫化水素	10,000	40
イソ吉草酸	100,000	50

嗅覚測定法はどのようなものか？

臭気の強度、質、認容性、広播性は人間の嗅覚でしか測定できない

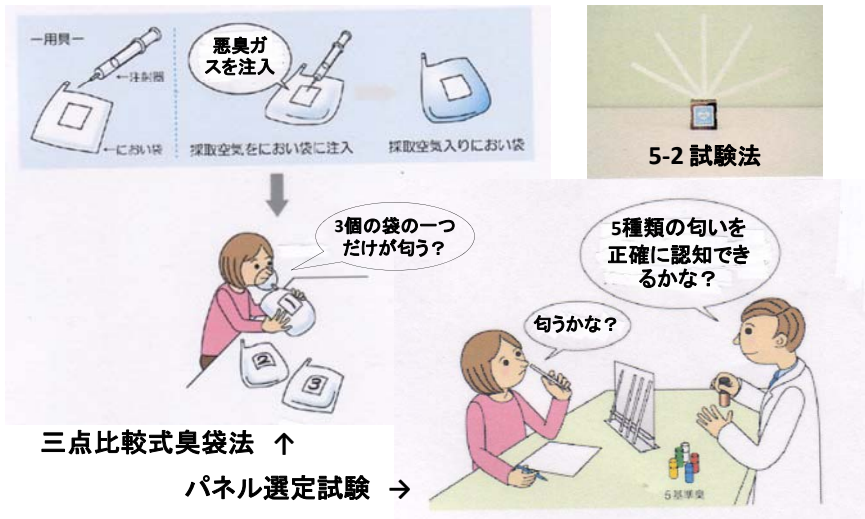
人間の嗅覚は疲労しやすいという欠点をもっている。また個人差がある。これらをカバーする測定法でなければならない。

嗅覚測定を行う被験者(パネルと呼ぶ)が正常な嗅覚を持つことの確認試験

基準物質	匂いの質	試験濃度
フェネチルアルコール	バラの花	10,000倍希釈液
メチルシクロペンテノン	プリン様の焦げ臭	約31,600倍希釈液
イソ吉草酸	蒸れた靴下の匂い	100,000倍希釈液
ウンデカラクトン	熟した桃の香り	約31,600倍希釈液
スクアール	糞便臭	100,000倍希釈液

- ★ニオイ紙を使う5-2試験法。複数名のパネル(25～59歳、非喫煙者)が必要
- ★嗅覚が鋭敏すぎても、鈍感すぎても嗅覚測定法のパネルにはなれない
- ★広播性は三点比較式臭袋法で調べられる

官能試験の実際



匂い物質とはどのようなものか？

揮発性を有する化学物質で、分子量がおおよそ300位までの物質

気体：塩素、ホスゲン、塩化水素、アンモニアなど

液体：エーテル、ガソリン、酢酸、ベンゼン、アルコールなど

固体：しょうのう、ナフタレン、パラゾールなど

強く匂うのは炭素数が10個程度のものが中心

個々の揮発性化学物質は特有の臭気を示すが、同じ濃度の空気を調製しても臭気強度は大きく異なる。これが匂いを複雑にする。悪臭物質の例を示す。表の単位は ppm である。

特定悪臭物質	検知閾値濃度	認知閾値濃度	住宅地における排出規制値
アンモニア	0.1	0.6	1
メチルメルカプタン	0.0001	0.0007	0.002
硫化水素	0.0005	0.006	0.02
トリメチルアミン	0.0001	0.001	0.005
イソブチルアルデヒド	0.0009	0.008	0.02
イソブタノール	0.01	0.2	0.9
酢酸エチル	0.3	1	3
トルエン	0.9	5	10
スチレン	0.03	0.2	0.4
酪酸	0.00007	0.0004	0.001
イソ吉草酸	0.00005	0.0004	0.001

現実の匂いは複数成分で構成

バラの花の香りは100種類以上の臭気物質の匂いが混じり合ったもの自然界での匂い(香り)は同じような状況である。これに対して、各種の工場や多くの化学製品からの匂いは特定の化学物質による場合が多い。

花や果実の香りには多くの臭気成分が含まれているが、特有の匂いを持つ成分が見つかる場合(下記)もある。

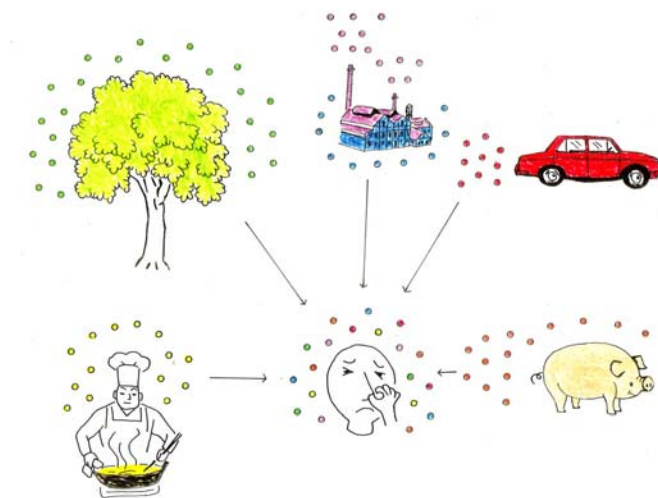
シナモン・・・シナナムアルデヒド、アニス・・・アネトール、グレープフルーツ(果実)・・・ヌートカトン、シトロネラ・・・シトロネラール、ジャスミン・・・ジャスモンなど、バニラ・・・バニリン、桃(果実)・・・ウンデカラクトン

匂いの原因となる物質を調べるには、揮発性物質分離分析法が役立つ。広く利用されている技術は、ガスクロマトグラフィ質量分析法(GC/MS)。

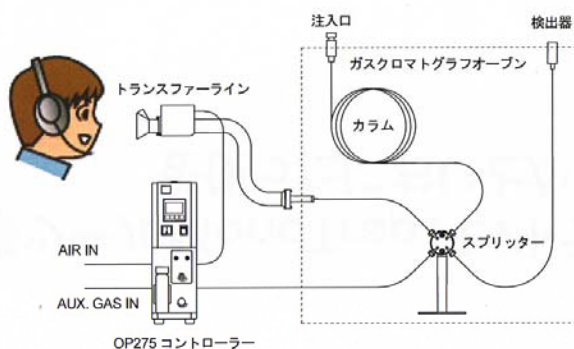
GC部: 長い細管に臭気物をガス化して通すと、各成分に分離する
MS部: 化合物に電子を衝突させてばらばらに壊すと、分子構造に特徴的な破片になるので、この破片の質量を測定する。

GC/MS装置で得られるのは、各成分の存在比率(ほぼ重量比率)であり、臭気の強さとは無関係である。オルファクトメーターが必要である。

悪臭の原因物質探求の難しさ

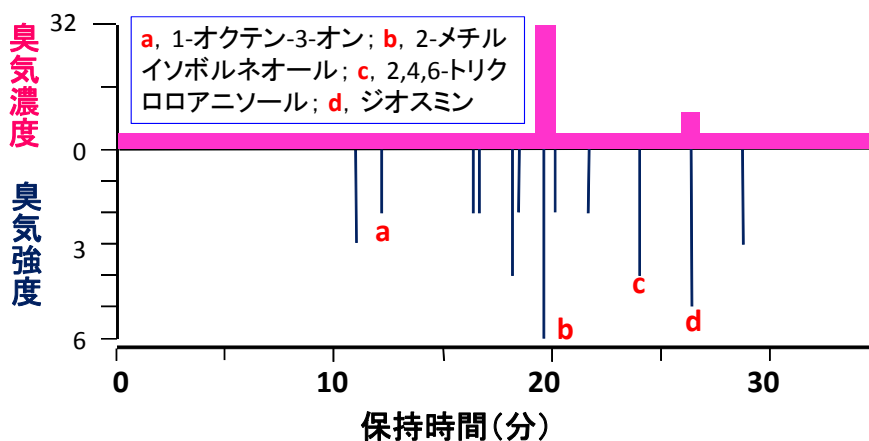


におい成分の測定手法のひとつに GC/Olfactometry(GC/Sniffing)法がある



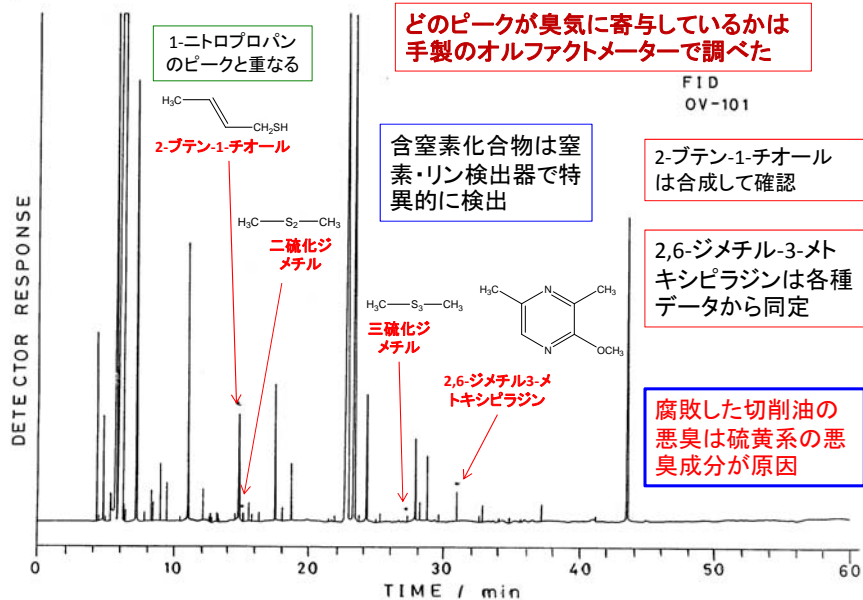
混合成分をGCカラムで分離 → 単一成分を検出器や嗅覚で検知

カビ臭を有する河川水抽出物の官能試験クロマトグラム



臭気強度; ガスクロマトグラフの出口で臭いを嗅いで記録したもの。6を最強として表示。
臭気濃度; ガスクロマトグラフの出口で流出ガスを無臭の水で捕集後、無臭の水で希釈して求めたもの。

腐敗して悪臭を放つ切削油中の揮発性成分のガスクロマトグラム



科学的な計測手法は匂いの解明にどこまで迫れるか

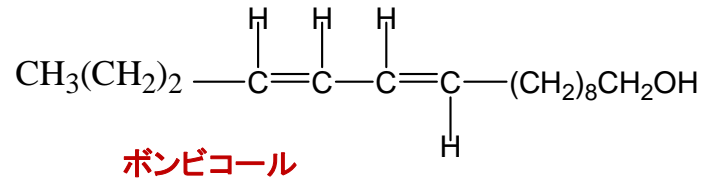
化学分析の特徴と限界

- ・ガスクロマトグラフィ(GC)： カラム(内径 0.2 mm程度、長さ 30 m～ 60 m)中に臭気成分(混合物)をガス化して通すと個々の成分に分離される。この方法によって数多くの臭気成分の存在が明らかにされた。この方法の欠点は、臭気成分を加熱してガス化するために、熱分解しやすい物質や反応性の高い物質は分解してしまうために、偽のデータにだまされやすいことである。特に、含窒素化合物は注意が必要である。
- ・食品や化粧品などに使われる香料は、企業秘密であり、他社が化学分析で匂い成分を解明できないようにする目的で、GCを妨害するような化学物質が意図的に添加されている場合もある。
- ・物質の同定法： GCで分離された多くの臭気成分が何という物質であるか、を調べるには、質量分析法(MS)や窒素・リン検出器(NPD)、硫黄検出器(FPD)などが使われる。残念ながら、これらの装置は可能性を示すだけなので、標準品を入手して確認作業が不可欠である。この作業を怠ったために、間違った情報を発信する例が後を絶たない。
- ・これらの検出器は高感度装置であるが、臭気成分によっては嗅覚の方がさらに高感度である(次のスライドで説明する)。このような場合には、濃縮操作が必要となる。

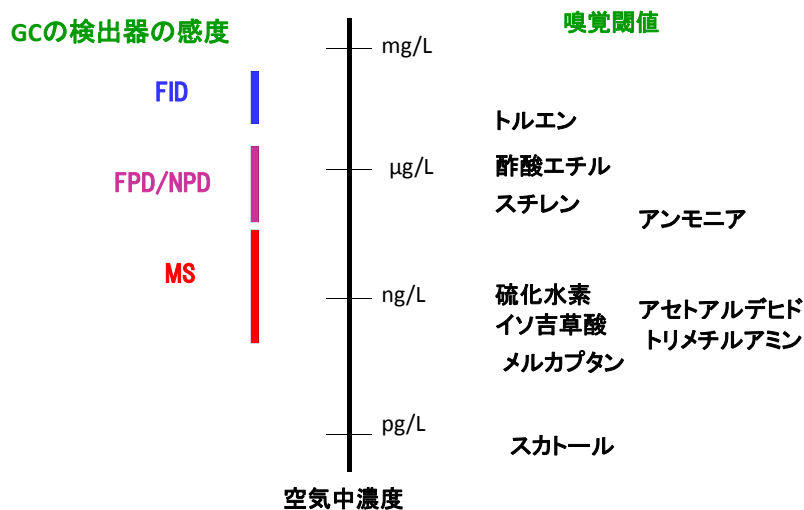
カイコ蛾の性フェロモン

フェロモンは昆虫が情報伝達の道具にしている揮発性有機物で、人間にとっての臭気成分と同じである。性フェロモンはメスがオスに存在を知らせるために空気中に放出されるもので、生物の生存をかけた物質である。

ドイツの生化学者 Butenandt (1939年ノーベル化学賞受賞) が1939年から20年余りの時間をかけて構造決定に成功(1961年)。日本が提供したカイコの幼虫83万匹を材料にした。



臭気成分と分析機器の検出下限



匂いそのものの解析はどうするのか？

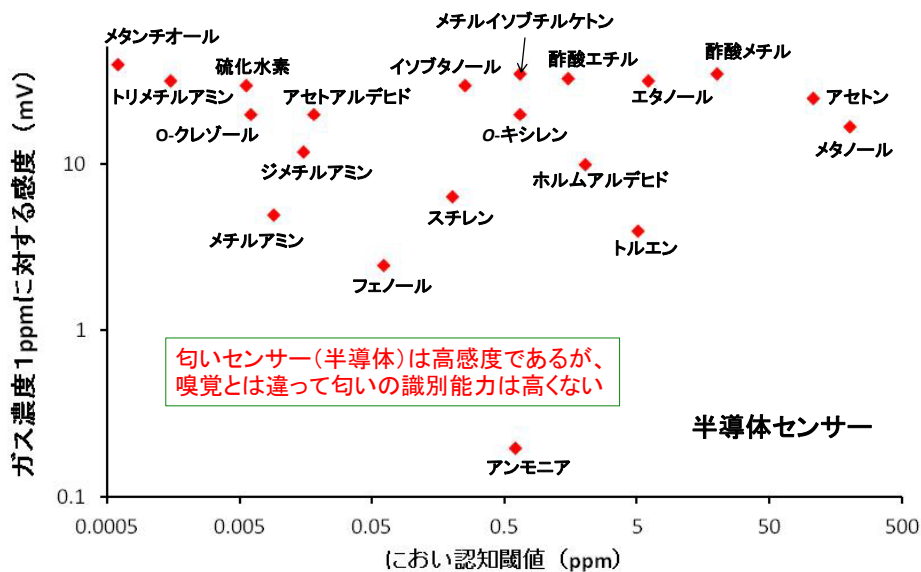
オルファクトメリーによる臭気計測の特徴と限界

- ・カラムから流出するガスは温度上昇とともにバックグラウンドの異臭が含まれ、正しい判定が困難になる。また、流出ガスは乾燥した状態なので、嗅覚が疲労しやすい。
- ・GCで分離された成分の臭気が元の原臭気とは異なっていることが多く、匂いがどこまで解析できたのか、分かりにくい。

化学分析などで臭気成分を解明した後の作業

1. 最大値モデルと付加モデル
最大値モデル； 原臭気の臭気濃度 \div 各成分の推定臭気濃度の中の最大値
付加モデル； 原臭気の臭気濃度 \div 各成分の推定臭気濃度の総和
ここで、推定臭気濃度 = (試料中の濃度) \div (認知閾値)
2. 最大値モデルが成立する場合、臭気質の整合性をチェックする
3. 付加モデルが成立する場合、化学分析に従って調合した溶液の臭気質と原臭気の整合性をチェックする

種々の匂い分子の認知閾値と匂いセンサーの感度



半導体匂いセンサーの利用

臭気に対する対策

GC/MSなどの機器分析で原因を究明して脱臭対策・・・本格的
半導体匂いセンサーで臭気発生源と臭気状況を把握して対策・・・暫定的

半導体匂いセンサーの使い方（東京理科大学の例）

神楽坂校舎の化学研究棟では屋上に6個の半導体臭気センサーが設置してあり、研究室のドラフト(100以上)からの排ガスを常時モニタリングしている。シグナル強度(最大9)が設定値以上になると警報が発令される仕組み。このシステムの設置により、周辺住民への臭気被害を激減させることに成功した。

ポータブル半導体匂いセンサーの使い方

大阪大学で起こったシックハウス事件(2008年)

新築の文系総合研究棟(豊中キャンパス)で女性職員2名が体調不良。病院でシックハウスと診断。
ポータブル半導体匂いセンサーで対処。

東京理科大学での臭気対策(2005年～)

悪臭苦情の発生源特定や日常的監視にポータブル半導体匂いセンサーを使用。



匂いが人間に及ぼす影響

- 匂いの快・不快は人間の心理に大きく作用する
- ジャスミンの香りは脳の活動を活性化し、ラベンダーの香りは沈静化されると言われる
- 人間の嗅覚は疲労しやすい。弱い匂いは疲労しにくく、強い匂いは疲労しやすい。強すぎる匂いは健康障害を引き起こす
- シックハウス症や化学物質過敏症の人は検知閾値以下の濃度でも感知できるのではないかな？
- 芳香でも有害な場合があり、悪臭でも有害性が弱い場合がある