

[研究報告]

三点比較式臭袋法による臭気物質の閾値測定結果

Measurement of odor threshold value by triangle odor bag method

永田 好男* 竹内 教文*

Yoshio NAGATA and Norifumi TAKEUCHI

1 はじめに

嗅覚によるにおいの定量的な測定でまず第一に問題となるのは、最低限どれだけの刺激量が存在すれば感覚が生じるのかの限界、いわゆる刺激閾値を決定することである。たとえば、機器分析値と官能試験値とを対応付けてにおいの原因物質を検索する場合にも、閾値の測定データが必要となる。その際、Leonardos(53物質)¹⁾やHellman(101物質)²⁾らによる閾値の測定データが大いに参考にされてきた。しかし、これらの文献にも報告のない物質の閾値が必要となる場合や、測定方法の相違によっては、同一物質でも著しく異なる閾値が得られる場合もある³⁾ ことなどを考えると、独自に閾値測定を行うことの必要性が生じてきた。そこで、現場調査において検出された臭気物質を中心に、223の測定対象物質を選出し、三点比較式臭袋法⁴⁾によって嗅覚閾値の測定を行った。その結果について報告する。

2 臭気物質および測定方法

2.1 臭気物質

嗅覚閾値（以下単に閾値と称す。）の測定対象とした臭気物質の総数は223物質で、その内訳は、以下のとおりである。

硫黄化合物24物質、酸素化合物110物質、窒素化合物21物質、炭化水素62物質、塩素および塩素化合物6物質。

2.2 試験に供した標準ガスおよび試薬

(1) 標準ガス

試験に供した標準ガスは以下のものであった。

二酸化硫黄、二酸化窒素、アンモニア、塩素（以上日本酸素製）、硫化水素、メチルメルカプタン（以上製鉄化学製）、硫化カルボニル（MATHESON GAS PRODUCTS製）、C₄までの炭化水素（ガスクロ工業製）、オゾン（日本オゾン製のオゾン発生装置で発生）。

(2) 試薬

試薬は主に和光純薬工業および東京化成工業から購入した。また、一部は輸入品である。各対象毎にできるだけ純度の高いものを用いるようにしたが、品位は、JIS特級あるいは精密分析用から無規格のものまでさまざまである。試薬の品位とその物質数は、以下のとおりである。

JIS試薬特級23物質、JIS試薬1級4物質、社内規格特級97物質、社内規格1級55物質、精密分析用10物質、残留農薬試験用5物質、化学用3物質、無規格13物質。

2.3 原臭気の調製

亜硫酸ガス等の標準ガスについては、標準ガスボンベから採取した所定量の試料ガスを、ガスタイトシリンジを用いて窒素ガスを充てんしたポリエステル製バッグ中に注入し、原臭気を調製した。試薬が液体の場合は、所定量の試薬をマイクロシリンジを用いて窒素ガスを充てんしたポリエステル製バッグ中に注入した後、自然気化あるいは加熱気化させることによって、原臭気を調製した。また、スカトルのように試薬が固体の場合は、昇華ガスをバッグに捕集し、原臭気とした。いずれの場合もバッグ内のガス濃度を安定させるため、試料注入後2時間以上放置した後、官能試験

* (脚)日本環境衛生センター東日本支局環境科学部
Department of environmental Science, East
Japan Branch, Japan Environmental Sanitation
Center

に供した。なお、原臭気濃度は、予備試験を行ったうえで、できるかぎり閾希釈倍数が3万倍以下になるように調製したが、メルカプタン類などでは閾希釈倍数が数十万倍になる場合もあった。

2.4 原臭気濃度の測定

原臭気濃度は、官能試験の直前または直後に主にガスクロマトグラフ法により測定した。測定方法は、以下のとおりである。

アンモニア（インドフェノール法）、ジオスミン、スカトール、インドール（GC-MS法）、その他の物質（GC法-FID, FPD）、なお亜硫酸ガス、窒素酸化物等の標準ガスについては、ポンペの表示濃度を用いた。

2.5 閾希釈倍数の測定とパネル

閾希釈倍数の測定は、三点比較式臭袋法で行った。したがって、本法で得られた閾値は検知閾値に相当する。パネル人数は6名で、結果の求め方は検定法⁹⁾によった。

ここに示す閾値の測定結果は、昭和51年から63年までの12年間に測定したものであるが、この間全く測定を行わなかった年も3、4年ある。この12年間の間にパネルメンバーの交替もあったが、6名中4名は初回からのパネル（女性）であり、残りのパネルも普段から官能試験に参加している人達である。全員T&Tオルファクトメータによるパネル選定試験の合格者で、パネルの年齢は、20才～50才である。このパネル6名による測定結果は、必ずしも日本人の平均的な閾値を表すとは言い切れないが、これまでの経験（1道、3県および民間5機関とのクロスチェック等）から、比較的かたよりの少ない結果が得られたものと思っている。

なお、閾希釈倍数の測定に際し、測定場所や室温、換気状態等はできるかぎり同一条件になるようにしたが、パネル構成員の相違や測定年の相違等により、閾値測定結果にある程度の変動が見込まれる。閾値の測定は、ほとんどが1回限りであったが、223物質中30物質については2回以上繰り返して測定を行った。そして、この繰り返し測定においても、閾値に変動が認められた。ただし、その変動は桁が変わるほど大きいものではなかった。

2.6 閾値の算定

各臭気物質の閾値は、閾希釈倍数における実測濃度とすべきであるが、閾希釈倍数でのガス濃度測定が原臭気濃度のガス濃度測定に比べて一般に難しいことや、官能試験後直ちに濃度測定を行う時間的余裕のないこと等の理由により、本試験では原則として、原臭気濃度

濃度を閾希釈倍数で除した値を閾値とした。ただしアミン類、脂肪酸類、スカトール、インドール等十数物質の臭気については、表-1に示すように、とくに原臭気の希釈に用いたガラス製注射器への吸着が他の物質に比べて大きかったので、濃度回収率により閾値を補正した。また、閾値測定を繰り返して行った物質については、各測定結果の幾何平均値を閾値とした。

表-1 臭袋法における臭気希釈誤差

臭気物質	原臭気 (ppm)	希釈倍数	実測値 計算値 平均%
硫化水素	20	10~300	102
メチルメルカプタン	10	10~300	93
硫化メチル	80	10~300	100
n-ヘキサン	600	10~1000	98
トルエン	900	10~1000	94
n-ノナン	800	10~1000	93
o, m, p-キシレン	各23	10~1000	99
スチレン	22	10~1000	105
アンモニア	1100	10~1000	95
トリメチルアミン	5.0	30~3000	50
"	5.0	30~3000	93*
"	0.02	30	13
プロピオンアルデヒド	6.7	100~300	82
イソブチルアルデヒド	6.6	100~300	82
イソバレールアルデヒド	4.6	100~300	83
n-酪酸	0.3	10~30	40
イソ酪酸	83	1000~3000	35
イソ吉草酸	0.5	30~30	39
インドール	1.8	30~100	6.5
スカトール	1.7	30~3000	13

*プラスチック製注射器使用。他はすべてガラス製注射器使用。

3 測定結果と考察

3.1 閾値測定結果の全体概

測定した全臭気物質の閾値を表-2に示す。閾値の最小値はイソアミルメルカプタンの0.77ppt、最大値はプロバンの1500ppmであった。その差は約20億倍となる。

筆者らは以前に、4 m³の無臭室を用い、51の臭気物質について、成分濃度と臭気強度の関係を求めた。⁹⁾ この51物質については、本実験でも閾値測定を行っている。

そこで、無臭室実験で求めた濃度と臭気強度の関係式に、臭袋法で求めた閾値を代入して臭気強度を算出

表-2 嗅覚閾値測定結果 (物質数: 223) 単位: ppm

No.	物質	閾値	No.	物質	閾値	No.	物質	閾値	No.	物質	閾値
硫黄化合物			ケトン類			イソ吉草酸n-ブチル			2,4-ジメチルペンタン		
1	二硫化イソ	0.87	1	アセトン	0.42	39	イソ吉草酸n-ブチル	0.000056	16	2,4-ジメチルペンタン	0.84
2	硫化カルボニル	0.055	2	メチルエチルケトン	0.44	40	イソ吉草酸n-ブチル	0.012	17	n-ヘキサン	1.7
3	硫化水素	0.00041	3	メチルn-ブチルケトン	0.028	41	イソ吉草酸イソブチル	0.0052	18	イソヘキサン(2-MHex)	0.11
4	硫化メチル	0.0030	4	メチルイソブチルケトン	0.50	43	アクリル酸エチル	0.00028	19	3-メチルペンタン	1.5
5	メチルアルキルアイト	0.00014	5	メチルn-ブチルケトン	0.024	44	アクリル酸n-ブチル	0.00055	20	4-メチルペンタン	1.7
6	硫化エチル	0.000033	6	メチルイソブチルケトン	0.17	45	アクリル酸イソブチル	0.00090	21	2,2,4-トリメチルペンタン	0.87
7	硫化アリル	0.00022	7	メチルsec-ブチルケトン	0.024	46	メタクリル酸メチル	0.21	22	n-ヘキサン	2.2
8	二硫化炭素	0.21	8	メチルtert-ブチルケトン	0.043	フェノール・クレゾール			23	2,2,5-トリメチルヘキサン	0.90
9	二硫化メチル	0.0022	9	メチルn-アミルケトン	0.0068	1	フェニル	0.0056	24	n-デカン	0.87
10	二硫化エチル	0.0020	10	メチルイソアミルケトン	0.0021	2	o-クレゾール	0.00028	25	n-ウンデカン	0.62
11	二硫化アリル	0.00022	11	シブチル	0.000050	3	m-クレゾール	0.00010	26	n-ドデカン	0.11
12	メチルカプタン	0.000070	脂肪酸類			4	p-クレゾール	0.000054	鎖式不飽和炭化水素		
13	エチルカプタン	0.000087	1	酢酸	0.0060	その他の酸素化合物			1	プロピレン	1.3
14	n-ブチルカプタン	0.000013	2	プロピオン酸	0.0057	1	2-エトキシエタノール	0.58	2	1-ブテン	0.36
15	イソブチルカプタン	0.0000060	3	n-酪酸	0.00019	2	2-n-ブトキシエタノール	0.043	3	イソブテン	1.0
16	n-ペンチルカプタン	0.0000028	4	イ酪酸	0.0015	3	1-オキシ2-プロパノール	0.16	4	1-ヘキセン	0.10
17	イソペンチルカプタン	0.0000068	5	n-吉草酸	0.000037	4	2-エトキシプロパノール	0.049	5	1-ヘキセン	0.14
18	sec-ペンチルカプタン	0.000030	6	イ吉草酸	0.000078	5	ジソキシン	0.0000065	6	1-ヘブテン	0.37
19	tert-ペンチルカプタン	0.000029	7	n-カプロン酸	0.00060	6	オゾン	0.0032	7	1-オクタテン	0.0010
20	n-ヘキシルカプタン	0.0000078	8	イカプロン酸	0.00040	7	ブロン	0.9	8	1-ノナン	0.00054
21	イソヘキシルカプタン	0.0000077	エステル類			8	2,5-ジシロタン	0.093	9	1,3-ブタジエン	0.23
22	n-ヘプシルカプタン	0.000015	1	キ酸メチル	1.30	アミン類			10	イソブレン	0.48
23	チオフェン	0.00056	2	キ酸エチル	2.7	1	メチルアミン	0.035	芳香族炭化水素		
24	チトフェン	0.00062	3	キ酸n-ブチル	0.98	2	エチルアミン	0.046	1	ベンゼン	2.7
アルコール類			4	キ酸イソブチル	0.29	3	n-プロピルアミン	0.061	2	トルエン	0.33
1	メチルアルコール	33	5	キ酸n-ペンチル	0.087	4	イソプロピルアミン	0.025	3	フェニル	0.035
2	エチルアルコール	0.52	6	キ酸イソペンチル	0.49	5	n-ブチルアミン	0.17	4	エチルベンゼン	0.17
3	n-プロピルアルコール	0.094	7	酢酸メチル	1.7	6	イソブチルアミン	0.0015	5	o-キシレン	0.38
4	イソプロピルアルコール	26	8	酢酸エチル	0.87	7	tert-ブチルアミン	0.17	6	n-キシレン	0.041
5	n-ブチルアルコール	0.038	9	酢酸n-ブチル	0.24	8	tert-ブチルアミン	0.17	7	p-キシレン	0.058
6	イソブチルアルコール	0.011	10	酢酸イソブチル	0.16	9	ジメチルアミン	0.033	8	n-プロピルベンゼン	0.0038
7	sec-ブチルアルコール	0.22	11	酢酸イソペンチル	0.018	10	ジエチルアミン	0.048	9	イソプロピルベンゼン	0.0084
8	tert-ブチルアルコール	4.5	12	酢酸n-ペンチル	0.0020	11	トリメチルアミン	0.000032	10	1,2,4-トリメチルベンゼン	0.12
9	n-ペンシルアルコール	0.10	13	酢酸sec-ブチル	0.0074	12	トリエチルアミン	0.0054	11	1,3,5-トリメチルベンゼン	0.17
10	イソペンシルアルコール	0.0017	14	酢酸tert-ブチル	0.071	その他の酸素化合物			12	o-エチルトルエン	0.074
11	sec-ペンシルアルコール	0.29	15	酢酸n-ヘキシル	0.0018	13	二酸化窒素	0.12	13	m-エチルトルエン	0.018
12	tert-ペンシルアルコール	0.088	16	プロピオン酸メチル	0.098	14	アモニア	1.5	14	p-エチルトルエン	0.0083
13	n-ヘキシルアルコール	0.0060	17	プロピオン酸エチル	0.0070	15	アセトニトリル	1.3	15	o-ジエチルベンゼン	0.0094
14	n-ヘブチルアルコール	0.0048	18	プロピオン酸n-ブチル	0.058	16	アクリロニトリル	8.8	16	m-ジエチルベンゼン	0.070
15	n-オクタールアルコール	0.0027	19	プロピオン酸イソブチル	0.0041	17	メタクリロニトリル	3.0	17	p-ジエチルベンゼン	0.00039
16	イソオクタールアルコール	0.0093	20	プロピオン酸n-ペンチル	0.038	18	ヒリジン	0.063	18	n-プロピルベンゼン	0.0085
17	n-ノニールアルコール	0.00090	21	プロピオン酸イソペンチル	0.020	19	イソトール	0.00030	19	1,2,3,4-テトラメチルベンゼン	0.011
18	n-デシルアルコール	0.00077	22	n-酪酸メチル	0.0071	20	スクアール	0.0000056	20	1,2,3,4-テトラメチルペンタン	0.0093
アルデヒド類			23	イ酪酸メチル	0.0019	21	エチル-オトリタン	0.026	鎖式飽和炭化水素		
1	ホルムアルデヒド	0.50	24	n-酪酸エチル	0.000040	1	プロパン	1500	モノテルペン		
2	アセトアルデヒド	0.0015	25	イ酪酸エチル	0.000022	2	n-ブタン	1200	1	α-ピネン	0.018
3	プロピオンアルデヒド	0.0010	26	n-酪酸n-ブチル	0.011	3	n-ペンタン	1.4	2	β-ピネン	0.033
4	n-ブチルアルデヒド	0.00067	27	n-酪酸イソブチル	0.0062	4	イヘキサン	1.3	3	リネン	0.038
5	イソブチルアルデヒド	0.00035	28	イ酪酸n-ペンチル	0.0020	5	n-ヘキサン	1.5	脂環式炭化水素		
6	n-ヘキシルアルデヒド	0.00041	29	イ酪酸イソペンチル	0.0035	6	イソキサン(2-MPen)	7.0	1	メチルシクロヘキサン	1.7
7	イノニールアルデヒド	0.00010	30	n-酪酸n-ブチル	0.0048	7	3-メチルヘキサン	3.9	2	シクロヘキサン	2.5
8	n-ヘキシルアルデヒド	0.00028	31	n-酪酸イソブチル	0.0018	8	2,2-ジメチルペンタン	20	3	メチルシクロヘキサン	0.15
9	n-ヘブチルアルデヒド	0.00018	32	イ酪酸n-ペンチル	0.022	9	2,3-ジメチルペンタン	0.42	塩素及び窒素化合物		
10	n-オクタールアルデヒド	0.00010	33	イ酪酸イソペンチル	0.075	10	n-ヘブタン	0.67	1	塩素	0.049
11	n-ノニールアルデヒド	0.00034	34	n-吉草酸メチル	0.0022	11	イヘキタン(2-MHex)	0.42	2	シクロヘキサン	160
12	n-デシルアルデヒド	0.00040	35	イ吉草酸メチル	0.0022	12	3-メチルヘキサン	0.84	3	クロロホルム	3.8
13	アクリロイン	0.0036	36	n-吉草酸エチル	0.00011	13	3-エチルヘキサン	0.37	4	トリクロロエチレン	3.9
14	メタアクリロイン	0.0085	37	イ吉草酸エチル	0.000013	14	2,2-ジメチルヘキサン	38	5	四塩化炭素	4.6
15	クロトンアルデヒド	0.023	38	n-吉草酸n-ブチル	0.0033	15	2,3-ジメチルヘキサン	1.5	6	トクロロエチレン	0.77

した。その結果、ほとんどの物質の臭気強度は0から2の範囲にあり、全物質の平均値は1.0となった。臭気強度1.0は六段階臭気強度表示法では、“やっと感知できるにおい”に相当する。このように、無臭室法と臭袋法の閾値測定結果に、かなり近い一致度が認められた。

3.2 化合物別にみた閾値の分布

測定物質を硫黄化合物や酸素化合物などに大きく5つのグループに分けて、それぞれの閾値の分布を棒グラフで示すと、図-1のようになる。

測定物質全体としては、10~100ppbに閾値の最頻値があり、左右におおむね正規分布しているように見られる。また、同一グループの化合物でも、物質によって閾値に相当のひろきがあるが、化合物別に閾値の分布を見ても、やはり正規性がうかがえる。それぞれの化合物の閾値の最頻値をみると、硫黄化合物が10ppt~1ppb、酸素化合物が1ppb~10ppb、窒素化合物が10ppb~100ppb、炭化水素が100ppb~1ppm、そして塩素化合物が1ppm~10ppmとなった。

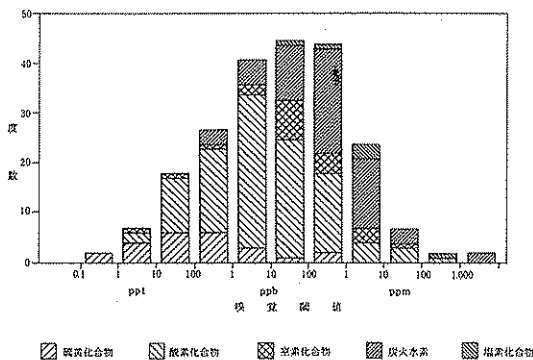


図-1 測定物質の閾値の分布

3.3 閾値と分子量との関係

臭気物質の物理的、化学的な種々の特性と閾値との関係を見ることは非常に興味深い問題である。不快度やにおいの質を含め、においの強さと物理化学的なパラメータとの相関については、パラメータとして分子量、蒸気圧、水その他の溶解度、石油エーテル/水界面での分配係数×分子断面積、水素結合等の関係について調べた報告がある。⁷⁾⁹⁾しかし、いずれの報告も限られた種類の化合物についての報告であったり、測定者の異なるデータについて解析した結果である場合が多い。物理化学的指標として、蒸気圧や溶解度などについては未知な物質があるのに対し、分子量は分子

式が判っているすべての物質について得られる値であり、容易に得られる点で物理化学的指標として有利である。そこで本報告では、閾値と分子量との関係について検討した。なお、本実験はあくまでも閾値を求めることを目的として始めたものであり、これらの検討結果は閾値測定結果の副産物である。

3.3.1 全測定対象物質を1つにまとめた場合

まず全測定物質の閾値と分子量の関係を図-2に示した。横軸は分子量で、縦軸は閾値 (ppm) の常用対数値を示す。したがって、縦軸の0が1ppmとなる。このように、閾値と分子量との間では、全体的にははっきりとした傾向は認められない。しいて言えば、分子量が120~130位までは、分子量が大きくなるにつれて閾値は小さくなる傾向にあると思われる。なお、測定物質のうち、分子量の最小値はアンモニアの17.03で、最大値はジオスミンの182である。また沸点では、最小値が硫化水素の-59.6℃で、最大値はジオスミンの270℃である。

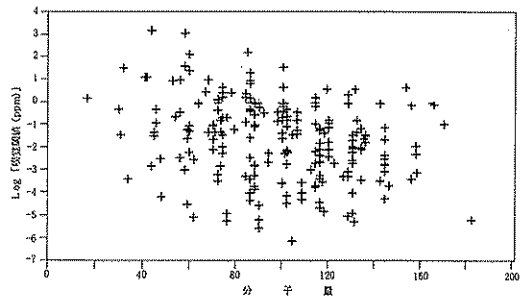


図-2 測定物質の閾値と分子量の関係

3.3.2 同種類の化合物および同族列について

(1) 硫黄化合物

測定対象物質のうち硫黄化合物について、閾値と分子量の関係を図-3に示した。

硫黄化合物は、相対的に閾値の小さい物質が多い。その中でもメルカプタン類に閾値の小さいものが多い。図中のプロットで、特にメルカプタン類の物質を白抜きにしたが、測定対象の223物質について閾値の小さいものから順に15物質を揚げると、このうちの10物質は、これらのメルカプタン類である。そして、アミルメルカプタンは、normal体 (以下単にn体と略す)、iso体ともその閾値は約0.8pptと測定対象物質中最も小さい値を示した。

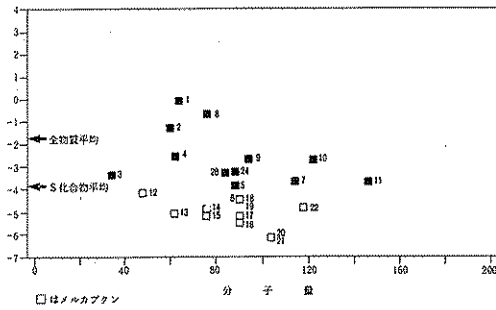


図-3 硫黄化合物の閾値と分子量の関係

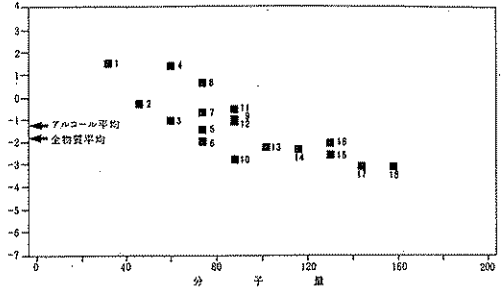


図-5 脂肪族アルコールの閾値と分子量の関係

n体のメルカプタン類で同族列の関係にある物質の閾値についてみると、図-4に示したように、C₁からC₆までは炭素数の増加(分子量の増加)とともに閾値は小さくなる傾向がある。そして、C₆では再び閾値が上昇している。

このような傾向について述べる場合、物質間の閾値の相違(変動)が、各物質の特性による意味のある変動なのか、単なる測定誤差による変動なのかの判断は難しいところである。ここでは一応、閾値の変動幅が3倍以内の場合は誤差変動の範囲内であるとみなし、そして3倍以上の変動幅がみられる場合は、物質が異なるがゆえの閾値の変動であるとみなした。これには、反復測定の結果や、繰り返し測定の結果が根拠となっている。⁹⁾

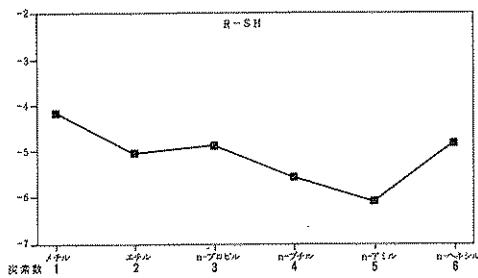


図-4 メルカプタンの同族体の閾値

(2) 脂肪族アルコール類

脂肪族アルコール類について、閾値と分子量の関係を図-5に示した。全体的に、分子量の増加とともに閾値は小さくなる傾向が認められた。

つぎに、n体で同族列の関係にある物質(C₁~C₁₀)について閾値を比較すると、図-6のよ

うになる。n-アルミアルコールのところでは少し閾値が上がっているが(測定誤差とも考えられる)、本測定の範囲では炭素数の増加とともに閾値は小さくなる傾向にある。閾値の最も大きいメチルアルコールと閾値の最も小さいn-デシルアルコールでは、約4万倍の差が見られる。

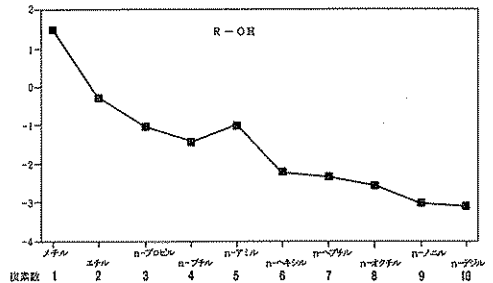


図-6 脂肪族アルコールの同族体の閾値

(3) 脂肪族アルデヒド類

脂肪族アルデヒド類について、閾値と分子量の関係を図-7に示した。アルデヒド類も相対的に閾値の小さい物質が多い。測定物質についてみれば、プロピオンアルデヒドより高位のアルデヒドの閾値はいずれもpptレベルである。

飽和炭化水素基を持つアルデヒドと不飽和炭化水素基を持つアルデヒドの閾値の比較を、分子量がほぼ同じであるプロピオンアルデヒドとアクロレイン、ブチルアルデヒドとクロトンアルデヒドおよびメタアクロレインについてみると、飽和炭化水素基をもつアルデヒド(プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド)のほうが、不飽和炭化水素基をもつアルデヒドよりも閾値が小さくなっている。

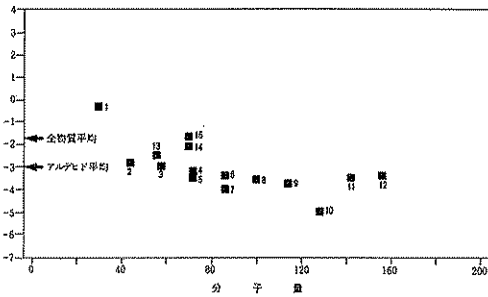


図-7 脂肪酸アルデヒドの閾値と分子量の関係

つぎに、n体のアルデヒドで同族列にあるものを選び出し(C₁~C₁₀)、その閾値を比較した。図-8に示したようにC₁からC₈までのアルデヒドの閾値は、分子量の増加とともに減少し、n-オクタールアルデヒド(C₈)を最小として、n-ノニールアルデヒドでは再び閾値は上昇している。ホルムアルデヒドとn-オクタールアルデヒドでは、閾値に5万倍の差が見られるが、この2物質を除けばその差は10倍程度と小さい。

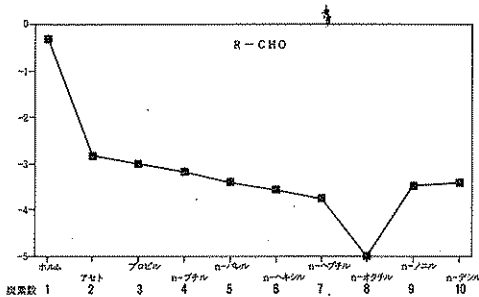


図-8 脂肪酸アルデヒドの同族体の閾値

(4) 脂肪酸ケトン類

ケトン類について、閾値と分子量の関係を図-9に示した。全体的にみて、分子量の増加とともに閾値は小さくなる傾向にある。

また、n体で同族列の関係にあるケトン類(C₃~C₇)について閾値を比較すると、図-10のようになる。物質間の閾値を比較すると、酢酸とプロピオン酸の閾値はほぼ同じであるが、n-酪酸はプロピオン酸の1/30、n-吉草酸はn-酪酸の1/4とい

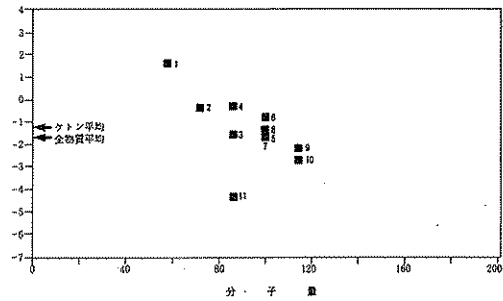


図-9 脂肪酸ケトンの閾値と分子量の関係

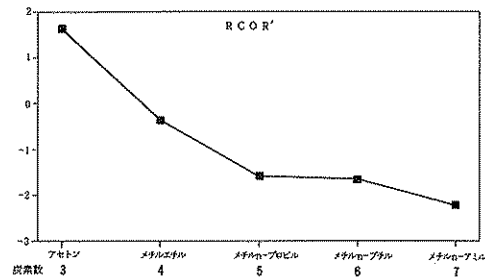


図-10 脂肪酸ケトンの同族体の閾値

(5) 脂肪酸類

飽和脂肪酸類について、閾値と分子量の関係を図-11に示した。脂肪酸類も相対的に閾値の小さい物質が多く、酪酸、吉草酸、カプロン酸の閾値はpptレベルである。

n体で同族列の関係にある脂肪酸(C₂~C₁₀)について閾値を比較すると、図-12のようになる。物質間の閾値を比較すると、酢酸とプロピオン酸の閾値はほぼ同じであるが、n-酪酸はプロピオン酸の1/30、n-吉草酸はn-酪酸の1/4とい

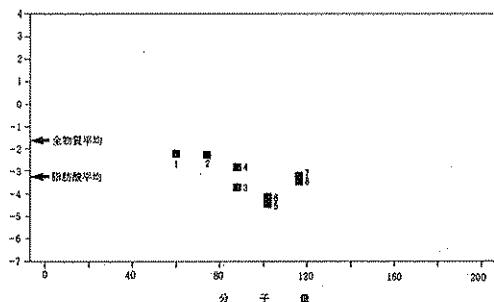


図-11 飽和脂肪酸の閾値と分子量の関係

うようにn-吉草酸までは分子量の増加とともに閾値は小さくなる傾向にある。しかし、n-カプロン酸では再び閾値は上昇している。

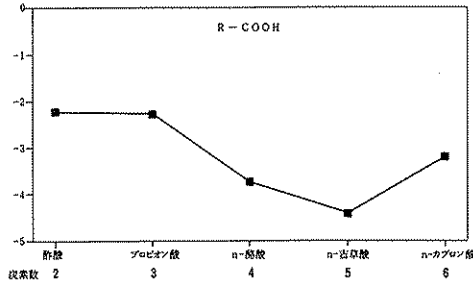


図-12 飽和脂肪酸の同族体の閾値

(6) エステル類

エステル類について、閾値と分子量の関係を図-13に示した。エステル類の中ではとくにアクリル酸、酪酸、および吉草酸のエチルエステルならびにイソ吉草酸n-プロピルの閾値は、いずれもpptレベルであった。エステル類全体のおおまかな傾向としては、分子量が120ないし140までは分子量が大きくなるにつれて閾値は小さくなる傾向がみられた。

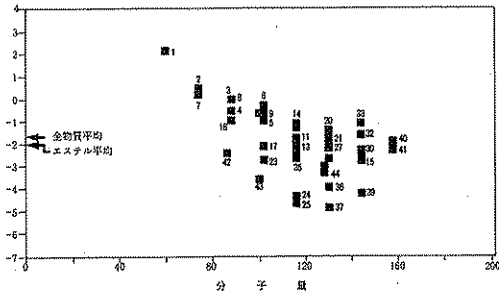


図-13 エステルの閾値と分子量の関係

つぎに、n体で同族列の関係にあるエステル類について閾値を比較すると、図-14のようになる。ギ酸エステル、酢酸エステルについては、分子量が大きくなるにつれて閾値は小さくなる傾向にある。プロピオン酸エステル、n-酪酸エステル、n-吉草酸エステルについては、ともにエチルエステルの閾値が最小となっている。

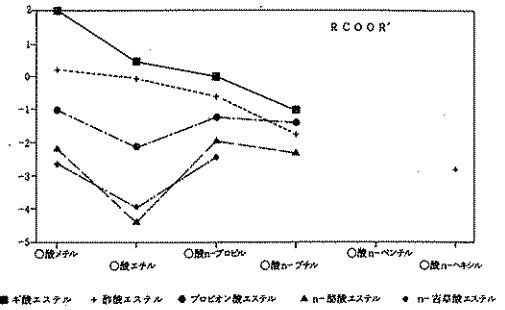


図-14 エステルの同族体の閾値

(7) フェノール、クレゾール類

フェノールのベンゼン核の1つの水素がメチル基と置換したクレゾールの閾値は、オルト体、メタ体、パラ体ともpptのレベルであり、フェノールの閾値の1/20以下であった。

(8) 窒素化合物

窒素化合物について、閾値と分子量の関係を図-15に示した。メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、およびトリメチルアミンのアミン類は、これらとそれぞれ同程度の分子量を有するアセトニトリル、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルのニトリル類に比べて閾値は小さかった。脂肪族アミン類の閾値では、トリメチルアミンが32ppbと最も小さく、他のアミン類は1~200ppbであった。

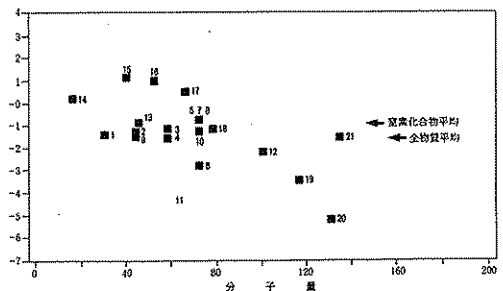


図-15 窒素化合物の閾値と分子量の関係

アミン類を脂肪族第一アミン、第二アミン、第三アミンに分け、それぞれ同族列についてみると、図-16のようになる。メルカプタン類、アルコール

ル類、アルデヒド類等は、メチル基を有する物質よりエチル基を有する物質の方がいずれも閾値が小さくなったが、アミン類については、いずれも逆の結果となっている。

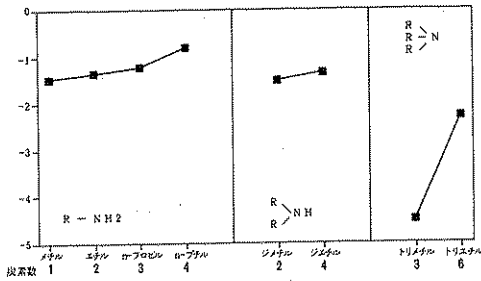


図-16 脂肪族アミンの同族体の閾値

(9) 炭化水素化合物

炭化水素化合物について、閾値と分子量の関係を図-17に示した。本測定物質について、それぞれの測定範囲内で、脂肪族、芳香族とも概ね分子量が多くなるほど閾値は小さくなる傾向を示している。またその中で、鎖式不飽和炭化水素あるいは芳香族炭化水素は鎖式飽和炭化水素に比べて閾値は小さくなる傾向にあった。

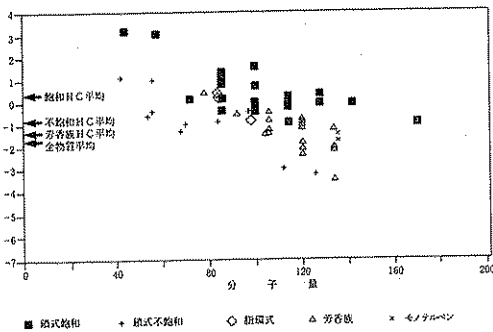


図-17 炭化水素化合物の閾値と分子量の関係

鎖式飽和炭化水素について、n体で同族列の関係にある炭化水素(C₃~C₁₂)の閾値を比較すると、図-18のようになる。n-ブタンからn-ペンタンのところで約1/1000に閾値は小さくなり、n-ペンタンからn-デカンにかけては閾値の変化はあまりみられない。そして、n-デカンからn-ドデカンにかけて再び閾値は下降している。

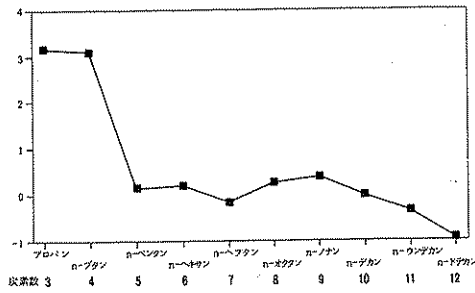


図-18 鎖式飽和炭化水素の同族体の閾値

鎖式不飽和炭化水素(C₃~C₉)の同族列については、図-19に示したようにプロピレンから1-ブテン、そしてとくに1-ペンテンから1-オクテンにかけて閾値は大きく減少している。

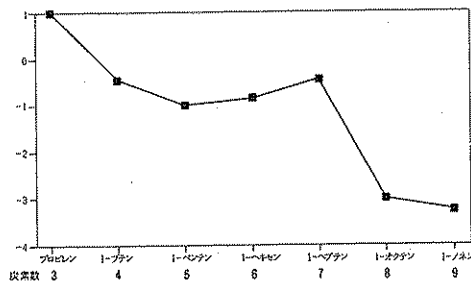


図-19 鎖式不飽和炭化水素の同族体の閾値

芳香族炭化水素(C₆~C₁₀)の同族列については、図-20に示したように炭素数の増加とともに閾値が小さくなる傾向にあった。しかし、C₁₀ではC₉より多少閾値が高くなっている。ベンゼン核のメチル基の置換についてみると、ベンゼン核の1つの水素がメチル基と置換したトルエンは、ベンゼンより閾値が1段階小さい濃度となっている。さらにメチル基に置換されたキシレンは、メタ体、パラ体でもう1段階閾値が小さくなっている。しかし、さらにメチル基の置換したトリメチルベンゼンの閾値は、キシレンと同程度か、ないしは少し大きくなっている。また、エチル基の置換についてみると、ベンゼン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼンの順に閾値は小さくなっている。これより、ベンゼン核における置換基の数、位置によって閾値に系統的な変動がみられることも考えられる。

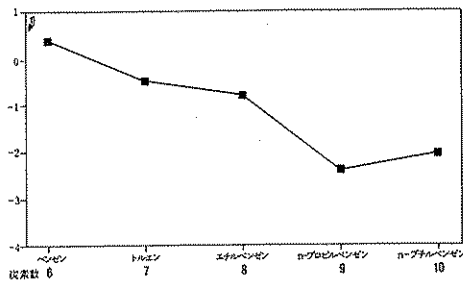


図-20 芳香族炭化水素の同族体の閾値

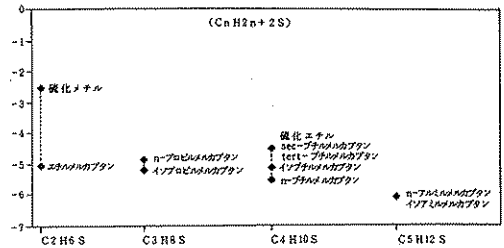


図-22 メルカプタン等の異性体の閾値

(10) 塩素および塩素化合物

塩素および塩素化合物について、閾値と分子量の関係を図-21に示した。有機塩素化合物の閾値は相対的に大きい。塩素の置換数についてみると、ジクロロメタンの水素が1つ塩素と置換したクロロホルムの閾値は、ジクロロメタンの約1/40になっている。しかし、残りの水素が塩素に置換した四塩化炭素の閾値は、クロロホルムとほぼ同じであった。また、トリクロロエチレンの水素が塩素で置換したテトラクロロエチレンの閾値は、トリクロロエチレンの約1/5であった。

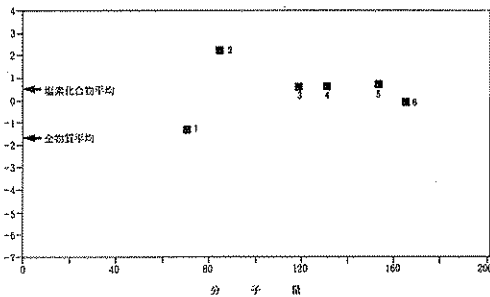


図-21 塩素および塩素化合物閾値と分子量の関係

(2) 脂肪族アルコールの異性体

脂肪族アルコールの異性体の閾値を図-23に示した。プロピルアルコールのn体とiso体では、n体の方が百倍以上閾値が大きい。ブチルアルコールについては、n体とiso体ではn体の方が約3倍閾値が大きい。tert体とiso体では、tert体の方が約4百倍閾値が大きい。アミルアルコールについても、n体とiso体では約60倍の差が、sec体とiso体では約2百倍の差がみられ、閾値はいずれもiso体の方が小さい。C₃からC₅のアルコールについては、iso体の方がn体、sec体、tert体に比べ閾値は小さくなった。

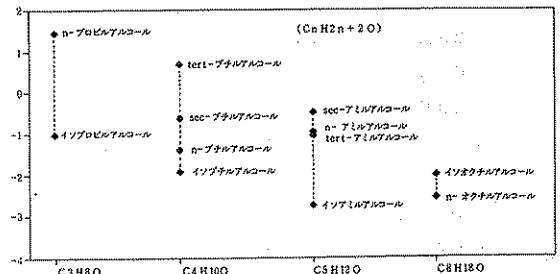


図-23 脂肪族アルコールの異性体の閾値

3.4 異性体の関係にある臭気物質の閾値について

ここにあげる異性体は、すべて構造異性体である。(位置異性体、官能基異性体も含む)

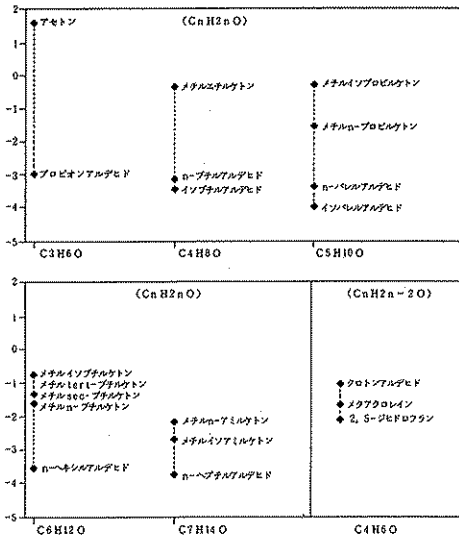
(1) メルカプタン等の異性体

メルカプタン等の異性体の閾値を図-22に示した。閾値の差は、メルカプタン間ではあまり見られないが、官能基が異なるエチルメルカプタンと硫化メチルでは、百倍以上の差が見られた。

(3) 脂肪族アルデヒドおよび脂肪族ケトンの異性体

脂肪族アルデヒドおよび脂肪族ケトンの異性体の閾値を図-24に示した。アセトンとプロピオンアルデヒド、メチルイソプロピルケトンとイソパレルアルデヒドでは、閾値に1万倍位の差がみられる。いずれも閾値は、ケトンよりアルデヒドの方

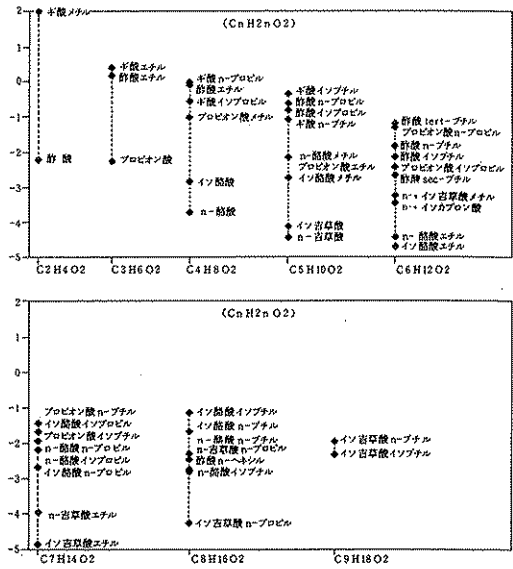
が小さい。分子式が同じであっても、アルデヒドとケトンというように官能基異性の場合、臭気物質としても全く性質の異なる物質となる。



図一24 脂肪族アルデヒドおよび脂肪族ケトンの異性体の閾値

(4) 飽和脂肪酸および飽和脂肪酸エステルの異性体

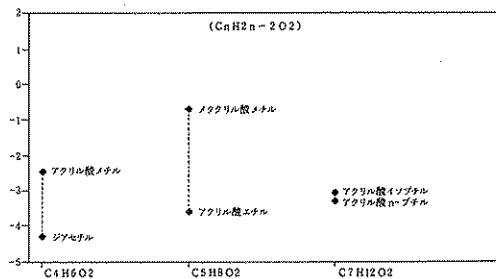
図一25に各異性体の閾値を示したが、このように異性体間でもかなりの相違がみられる。たとえば、C₆以上の各異性体の閾値をみると、エステル間だけでも約1万倍の差がみられる。そしてC₆以下でも官能基が異なると閾値はかなり違ってくる。たとえば、構造異性の関係にあるプロピオン酸とギ酸エステルでは約5百倍、同じくn-酪酸とギ酸n-プロピルでは約5千倍、n-吉草酸とギ酸イソブチルでは約1万倍の差があり、いずれも脂肪酸の方がエステルに比べて閾値が小さい。しかし、分子量が異なる場合も含めてみると、たとえば、n-, イソ酪酸およびイソ吉草酸のエチルエステルは、酪酸あるいはイソ吉草酸よりむしろ閾値が小さくなっている。n体とiso体の閾値の比較については、明確な傾向は認められなかった。



図一25 飽和脂肪酸および飽和脂肪酸エステルの異性体の閾値

(5) 不飽和脂肪酸エステルの異性体

不飽和脂肪酸エステルの異性体の閾値を図一26に示した。アクリル酸メチルとジアセチル（ジメチルジケトン）では、エステルとケトンと官能基が異なり、閾値はアクリル酸メチルの方が約百倍大きい。またメタクリル酸メチルとアクリル酸エチルとでは、メタクリル酸メチルの方が閾値が約千倍大きいという結果が得られた。



図一26 不飽和脂肪酸エステルの異性体の閾値

(6) クレゾールの異性体

オルト体、メタ体、パラ体の各クレゾールの閾値は、オルト体、メタ体、パラ体の順に小さくなったが、その差は10倍程度であった。

(7) 脂肪族アミンの異性体

脂肪族アミンの異性体の閾値を図-27に示した。エチルアミンとジメチルアミン，n体およびiso体のプロピルアミン，n体，sec体，tert体のブチルアミンおよびジエチルアミンのそれぞれの異性体間では，閾値にさほどの違いはみられなかった。一方，閾値の差が大きい異性体についてみると，プロピルアミンとトリメチルアミンでは，トリメチルアミンの閾値がプロピルアミンの1/1000以下であり，またイソブチルアミンの閾値は，n体，sec体およびtert体の約1/100であった。

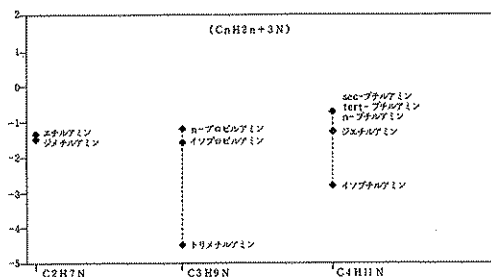


図-27 脂肪族アミンの異性体の閾値

(8) 鎖式飽和炭化水素の異性体

鎖式飽和炭化水素の異性体の閾値を図-28に示した。ヘキサンおよびヘプタンの位置異性体は，ともに2,2-に側鎖が枝分かれしているより2,3-あるいは2,4-の位置に枝分かれしている方が，閾値が小さい傾向にあった。たとえば，2,3-ジメチルブタンの閾値は2,2-ジメチルブタンの約1/50，そしてジメチルペンタンについては，2,2-,2,3-,2,4-の順に閾値は小さくなり，2,2-と2,4-では約40倍の差がみられた。n体とiso体で閾値を比較すると，オクタンではn体の方がiso体より約40倍閾値が大きいという結果になったが，ペンタン，ヘキサン，ヘプタンについては，n体とiso体間の閾値の差はいずれも5倍以内であり，系統的な傾向はとくにみられなかった。

(9) 鎖式不飽和炭化水素および脂環式炭化水素の異性体

鎖式不飽和炭化水素および脂環式炭化水素の異性体の閾値を図-29に示した。イソプレンと1-

ブテンで約30倍の差，シクロヘキサンと1-ヘキセンで約20倍の差がみられた。

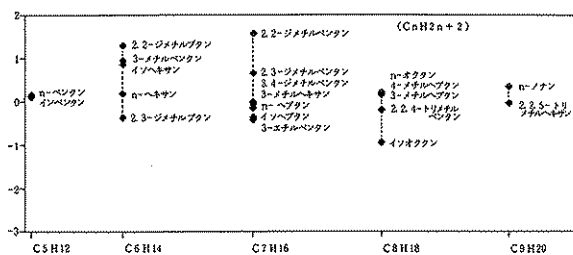


図-28 鎖式飽和炭化水素の異性体の閾値

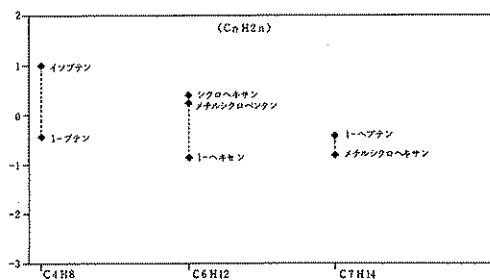


図-29 鎖式不飽和炭化水素および脂環式炭化水素の異性体の閾値

(10) 芳香族炭化水素の異性体

芳香族炭化水素の異性体の閾値を図-30に示した。ここではオルト体，メタ体およびパラ体というように互いに位置異性の関係にある物質に注目した。キシレン，エチルトルエン，ジエチルベンゼンに共通して言えることは，オルト体よりパラ体の方が常に閾値が小さくなっていることである。このように位置異性においても閾値に10倍以上の差がみられ，ジエチルベンゼンでは，メタ体とパラ体では閾値に100倍以上の差が認められた。

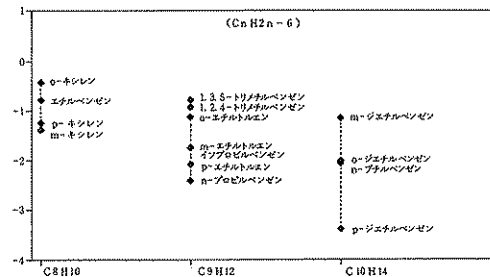


図-30 芳香族炭化水素の異性体の閾値

(11) モノテルペン炭化水素の異性体

モノテルペン炭化水素としては、リモネンおよび α -ピネン、 β -ピネンの3物質について閾値測定を行なった。その結果、3物質の閾値には、ほとんど差はみられなかった。

4 閾値測定結果に対する問題点

4.1 不純物の影響

臭気物質においては、不純物の影響を受けやすく、微量の不純物によってにおいの質や強さが変わることが知られている。試験に供した試薬は、水溶液の試薬を除いて、約6割が純度98%以上のものであったが、中には純度95%以上あるいは97%以上といった試薬も3割程度あり、逆に純度100%を保証できるものは皆無であった。またオゾンについては、本試験では室内空気を原料ガスとして高圧放電法で発生させたが、同一のオゾンナイザーで発生させても、電流密度の高い場合と低い場合とではにおいが異なるとの報告や、原料ガスとして空気を使用する場合と純酸素を使用する場合とでも、においの質が異なるとの報告がある。¹⁰ このように、極微量の不純物が閾値測定結果に大きな影響を与えているのではないかという不安は解消していない。

4.2 比較試料(ブランク)の質の相違

比較試料となる空気は、ポンプで吸引した室内空気を活性炭層に通すことによって作成した。活性炭は、吸引ポンプの固有臭を除くために使用した。

二酸化窒素(NO_2)の閾値測定において、通常の試験どおり活性炭層を通過した空気をブランクとしたときの NO_2 の閾値は、0.036ppm(3回平均)であった。そして、このときのブランク中の NO_2 の濃度は、0.001ppm以下であった。つぎに、活性炭層もポンプも通さずに室内空気を吸引し、これをブランクとして閾値を測定した。その結果、 NO_2 の閾値は0.12ppm(3回平均)となり、またこのときの室内空気(ブランク)中の NO_2 濃度は0.032ppmであった。この結果は、ブランク自体の微妙な質の違いによって、閾値が変動することを示唆している。表-2の測定結果には、 NO_2 の閾値として0.12ppmの方を載せた。これは、0.04ppm程度では一般環境においては NO_2 のにおいは感知されないという経験的なことと、一般環境大気を比較試料として閾値を測定した方が、実際的であると考えたからである。

その他閾値の変動要因として、パネル内変動およびパネル間変動、提示試料の濃度調製誤差などがあげら

れる。

5 まとめ

223の臭気物質を対象として、嗅覚閾値を三点比較式臭袋法により測定した。その結果、イソアミルメルカプタンの0.77pptからプロパンの1500ppmまで約20億倍の範囲にある閾値が得られた。この結果をもとに、閾値と分子量の関係および異性体間の閾値の相違について検討した。その要点を以下に述べる。

(1) 同族列のある範囲で、分子量の増加とともに閾値は小さくなるという系統的な傾向がアルコール類、アルデヒド類、メルカプタン類、ケトン類および炭化水素等多くの化合物で認められた。ただし、その閾値の変化の傾向は、臭気物質の種類によって異なる。

(2) 異性体の関係にある物質間の閾値についてみると、たとえばアルデヒドとケトン、脂肪酸とエステルのように官能基の異なる場合には、1万倍位の閾値の相違が生じることもまれではなかった。においとしても、文字通り互いに異性なる物質と言える。

(3) n体とiso体の物質間の閾値の比較では、n体の方が閾値が小さいが7列、逆にiso体の方が閾値が小さいが11列、両者ほぼ同じが12列であった。したがって、分子の構造として枝分かれしている方が常に閾値が小さくなるとか、大きくなるといった傾向はとくに認められなかった。

(4) アルコール類、メルカプタン類およびアミン類においては、sec体、tert体はn体、iso体よりも閾値は大きくなる傾向にあった。

(5) 位置異性の関係にある物質間でも、10倍から100倍位閾値の異なる場合があった。

これらの結果は、今後さらに嗅覚閾値と物理化学的特性との関連性を検討するうえでの材料になると考える。

最後に、本調査において、GC-MS分析をしていただいた仲山伸次氏、GC分析の指導をいただいた石黒智彦氏、長谷川隆氏他当センター旧特殊公害課の方々に謝意を表します。なお、本閾値測定結果については、昭和63年第29回大気汚染学会の講演でその要旨を発表した。

参考文献

- 1) Leonardos, G., D. Kendall and N. Barnard: Odor threshold determinations of 53 odors

- t chemicals, J. of APCA., 19(2) : P.91~95, 1969.
- 2) Hellman, T.M. and F.H.Small : Characterization of the odor properties of 101 petrochemicals using sensory methods, J. of APCA., 24(10) : P.979~982, 1974.
 - 3) Karel, v. : HANDBOOK OF ENVIRONMENTAL DATA ON ORGANIC CHEMICALS : P.12~27, VANNOSTRAND REINHOLD COMPANY, 1977.
 - 4) 岩崎好陽, 石黒辰吉 : 三点比較式臭袋による臭気の測定(I) : 大気汚染学会誌, 13(6) : p.34~39, 1978.
 - 5) 環境庁大気保全局特殊公害課 : 官能試験法調査報告書 : P.41~43, 1978.
 - 6) 永田好男, 竹内教文, 石黒智彦他 : 悪臭物質の濃度と臭気強度の関係, 日環セ所報, No.7 : P.75~86, 1980.
 - 7) R.H.ライト著, 菊池俊英訳 : 匂いの科学 : p.98~109, みすず書房, 1971.
 - 8) 西田耕之助, 石川義紀共訳 : 化学分析による臭気強度と質の予測に対する可能性(II) : 悪臭の研究, 3(15) p.24~29, 1974.
 - 9) 永田好男, 竹内教文, 重田芳広 : 三点比較式臭袋

- 法による臭気濃度測定結果に関する2, 3の考察, 日環セ所報, No.3 : P.90~96, 1976.
- 10) 電気学会オゾンナイザ専門委員会編 : オゾンナイザハンドブック : P.269, コロナ社, 1960.

Summary

Detection odor thresholds have been determined in the laboratory by a trained panel for 223 odorants. Threshold values were measured by the triangle test using odor bags.

As a result, much difference of concentration as well as 2×10^3 fold were observed in the threshold values. Of the 223 odorants, isoamylmercaptan exhibited the lowest threshold (0.77 ppt). Propane, maximum threshold observed, was not perceived below 1500 ppm. In most case of homologous series, it was showed the tendency that threshold value becomes low as an increase of molecular weight. It was further found that a great difference in the threshold values even among isomers.