

[研究報告]

単一臭気と複合臭気における の強さの比較 (その1)

Comparison of the odor intensity between single component and mixed ones (I)

永田好男^{*}

Yoshio NAGATA

1. はじめに

感覚公害といわれる悪臭公害の中には、その臭気が単一物質からなる場合と、複数の臭気からなる場合がある。単一臭気については、その濃度と感覚量（臭気強度および快・不快度）の関係¹⁾を求めることによって、現在12の悪臭物質について規制基準の濃度範囲が定められている。しかし、悪臭公害の大多数を占める複合臭気については、感覚量は、その臭気に含まれる特定の物質のみに支配されるか、それとも一般ににおいの相互作用といわれるような相乗、相殺、相加といった現象が見られるかどうかなど、複合臭気の嗅覚特性については未解明な問題点が多い。

においの相互作用について調べられた実験の一例をあげると、Berglundら²⁾はA、B二種類の臭気を混合した際その強度は、 $A^2+B^2+2AB \cos \alpha = (\text{Mixture})^2$ というベクトルモデルで表わされることを提言している。そして硫化メチルと二硫化メチルの場合、 α の値はほぼ 105° に、二硫化メチルとピリジンの場合では、 102° より少し小さくなると報告している。しかし、もしにおいの相乗作用があるとすれば、このベクトルモデルでは、説明できないことになる。

嗅覚以外の感覚について、たとえば味覚の相乗作用については、実験的に明らかにされている例が多い。その現象の最も著しい例は、グルタミン酸ナトリウムをはじめとするアミノ酸系の旨味物質とイノシン酸ナトリウムで代表される核酸系の旨味物質の間の相互効果である。³⁾

さて、人間の感覚による判断は、あいまいな面も多く、その感じ方や表現の仕方については、同一人であっても時と場合によって大きく異なることがしばしば起こる。そう考えると人間の感覚に頼って行う官能検査というものは、いかにも非科学的な印象を与えるかもしれない。しかし、測定条件を明確に規定し、パネル（実験の被験者）を適正に管理し、人間本来の心理的、生理的要因に由来する測定誤差の影響を合理的に排除できるように官能検査固有の測定手法を用い、さらにデータを統計的に取り扱うことによって、測定という名に十分値するだけの信頼性の高い結果を得ることができるという考えも、多くの官能試験にたずさわっているところである。また、機械とは本質的に異なる人間の感覚そのものを主体としてとらえるという積極的な意味も官能試験にはある。本報で扱う嗅覚閾値測定、臭気強度の測定などは、まさに人間の感覚を主体とするものである。

今回の実験は、複合臭気の相互作用について検討を加えるために実施したものである。試料としては主に2～3成分の調製複合臭気を用いた。また嗅覚測定にはすべて、におい袋を使用した。官能試験方法としてより精度の高い試験方法をめざし試行錯誤を繰り返したわけであるが、それらの結果から、複合臭気における強さに及ぼす相互作用について、若干の知見が得られたので報告する。

2. 全体としての実験方法

2.1 パネル

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、全員が普段から官能試験に参加している人達である。パネル員数は6～8名、うち女性が4～6名で、年齢は20才～48才である。

^{*}(財)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 Branch,
Japan Environmental Sanitation Center

2.2 原臭気の調製

供試臭気のうち硫化水素およびメチルメルカプタンについては、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ク中に注入し、原臭気を調製した。これ以外の試料については、試薬がすべて液体であるので、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ク中に注入した後、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。いずれの場合も、バック中のガス濃度を安定させるため、試料をバックに注入して2時間以上放置した後、官能試験に供した。

2.3 原臭気的气体濃度測定

原臭気的气体濃度は、官能試験の直前または直後にガスクロマトグラフ法で測定した。検出器は、硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチルおよび二硫化メチルについてはFPD、その他の被験物質についてはFIDである。

2.4 パネル提示試料とガス濃度

パネルに提示する試料は、あらかじめ一定濃度に調製した原臭気を、さらににおい袋中で適宜希釈することによって作製した。この希釈調製試料(パネル提示試料)のガス濃度は、原臭気的气体濃度を希釈倍数で除した値とした。なお、臭気希釈時に注射器やにおい袋への吸着等によって生じる濃度減衰率は、供試臭気のうちプロピオンアルデヒド等のアルデヒド類を除けば、すべて10%以下であり、アルデヒド類については20%以下であった。⁴⁾

3. 実験

3.1 (実験1) 閾値の比較

においの強さを数量的にとらえようとする場合、閾値測定と閾上濃度のにおいの強さの測定の2通りがある。ここでは、2~5種類の単一臭気と、これらの臭気を含む複合臭気の閾値を測定比較することによって、においの強さの相互作用についての検討を試みた。

3.1.1 供試臭気

硫化水素(製鉄化学製)、メチルメルカプタン(製鉄化学製)、硫化メチル(和光純薬工業製、社内規格特級)、二硫化メチル(和光純薬工業製、社内規格特級)、酢酸n-ブチル(和光純薬工業製、試薬特級)、イソブチルアルコール(和光純薬工業製、試薬特級)、プロピオンアルデヒド(和光純薬工業製、社内規格1

級)、n-ブチルアルデヒド(和光純薬工業製、無規格)、イソブチルアルデヒド(和光純薬工業製、社内規格1級)、n-吉草酸アルデヒド(和光純薬工業製、社内規格1級)、イソ吉草酸アルデヒド(和光純薬工業製、社内規格1級)および表-1に示す組み合わせによる複合臭気

3.1.2 実験方法

(1) 閾希釈倍数の測定

三点比較式臭袋法で行った。⁵⁾

(2) パネル員数

パネル員数は6名である。

3.1.3 閾値の算定

原臭気的气体濃度を閾希釈倍数で除した値を閾値とした。なお、本法で得られた閾値は、検知閾値に相当する。

3.1.4 実験結果および考察

閾希釈倍数(臭気濃度)は、そのにおいが閾値(嗅覚で感知しうるにおい物質の最小濃度)に達するまでの希釈倍数で表される。したがって、においが単一の臭気物質からなる場合、閾希釈倍数の理論値は、その物質の濃度/閾値から求めることができる。

複合臭気において、閾希釈倍数を $(OU)_T$ 、各物質濃度を C_1, C_2, \dots, C_n 、個々の物質の閾値を Th_1, Th_2, \dots, Th_n とすると

$$(OU)_T = F(C_1/Th_1, C_2/Th_2, \dots, C_n/Th_n)$$

が成立する。そして、その関係については、独立的、付加(相加)的、相乗的および相殺的に作用する場合が考えられる⁶⁾。今2種類の臭気物質からなる複合臭気を閾値まで希釈した時のそれぞれの作用を式で表すと、

$$\text{独立} \quad 1 = \text{Max}(C_1/Th_1, C_2/Th_2)$$

$$\text{付加} \quad 1 = (C_1/Th_1 + C_2/Th_2)$$

$$\text{相乗} \quad 1 > (C_1/Th_1 + C_2/Th_2)$$

$$\text{相殺} \quad 1 < \text{Max}(C_1/Th_1, C_2/Th_2)$$

となる。ただし、このときの C_1, C_2 は、複合臭気の閾希釈倍数における物質濃度を示す。たとえば、独立の場合では、複合臭気の中で1物質でも閾値以上の濃度で存在しなければ、においを感知することはできない。言い換えれば、いくら閾値以下の濃度を混合しても、においを感知できる濃度レベルには達しないということを示している。そして独立の場合は、 C_i/Th_i の最大値が閾希釈倍数となる。

複合臭気を構成する各単一物質の閾値を表-1に示した。また、複合臭気を閾値まで希釈した時の各構成臭気濃度(閾希釈倍数における濃度)と、表-1に

示した各構成臭気個々の閾値との比（閾希釈倍数における各物質の濃度/閾値）を示したのが表-2である。

表-2において、試料1, 4, 7は独立的, 2, 5, 8は付加的, 3, 6, 9は相殺的な作用を示していることになるが、パネル員間の閾値のばらつきおよび測定結果の繰返し精度を考慮すると、かならずしも付加あるいは相殺といった相互作用が認められるまでには至らなかった。なぜならば、本実験での閾希釈倍数の繰返し精度は、従来の測定結果からみて測定値の2~3 (1/2~1/3) 倍と見込まれるからである。たとえ付加あるいは相乗といった効果が表れても、Engenの指摘のように、これらの効果は1物質でなく、2物質が存在するために知覚の可能性が増加したことの現れとも考えられる。たとえば硫化水素と硫化メチルの複合臭気の閾値を測定する際、パネルAは硫化水素に対して感度が良い、パネルBは硫化メチルに対して感度が良いというような傾向にある場合、複合臭気の閾

値測定では、感度の良い方の結果が集合されるので、おのずと複合臭気の閾値のほうが低くなることが予想される。

3.2 (実験2) ウェーバー・フェヒナーの法則に基づく臭気強度と濃度の関係

においの強さを知る目安として、閾値を用いることの問題は、閾値以上の濃度でのにおいの強さの伸びが、物質によって異なることである。すなわち、閾値がかならずしも認知閾値レベル以上の強度を反映していないことにある。そこで、実験2以降はすべて閾値以上の濃度レベルについて、単一物質と複合臭気のおいの強さを比較した。

一般に感覚の強さは、刺激量の対数に比例することが判っている（ウェーバー・フェヒナーの法則）。そこで単一臭気とこれら単一臭気を混合した複合臭気について、個々に濃度と強度の関係を求め、それぞれの関係式を比較することによってにおいの複合効果について検討した。^{7) 8)}

3.2.1 供試臭気

硫化水素、硫化メチルとその複合臭気、硫化水素、二硫化メチルとその複合臭気、硫化メチル、二硫化メチルとその複合臭気、イソブチルアルコール、酢酸n-ブチルとその複合臭気、o-キシレン（和光純薬製社内規格特級）、m-キシレン（和光純薬製社内規格特級）、p-キシレン（和光純薬製社内規格特級）とその複合臭気

3.2.2 実験方法

(1) 臭気強度の判断

無臭空気を満たしたにおい袋1袋と、試料ガスを

表-1 供試臭気の閾値

物質	閾値 (ppm)
硫化水素	0.00041
メチルメルカプタン	0.000070
硫化メチル	0.0030
二硫化メチル	0.0022
酢酸n-ブチル	0.016
イソブチルアルコール	0.011
トルエン	0.33
プロピオンアルデヒド	0.0010
n-ブチルアルデヒド	0.00035
イソブチルアルデヒド	0.00067
n-バレルアルデヒド	0.00010
イソバレルアルデヒド	0.00041

表-2 閾希釈倍数における各成分の濃度/閾値

	複合臭気	閾希釈倍数における各成分の濃度/閾値			
		H ₂ S	MM	DMS	DMDS
1	H ₂ S(4.2)+DMS(72)	0.4	—	1.0	—
2	H ₂ S(4.5)+DMDS(7.5)	0.7	—	—	0.2
3	DMS(7.2)+DMDS(2.5)	—	—	1.3	0.4
4	DMS(7.2)+DMDS(7.5)	—	—	1.0	1.1
5	H ₂ S(0.32)+MM(0.015)+DMS(0.5)+DMDS(1.9)	0.6	0.2	0.2	0.6
		酢酸n-ブチル	イソブチルアルコール	トルエン	
6	酢酸n-ブチル(4.8)+イソブチルアルコール(19)	0.1	—	1.6	—
7	酢酸n-ブチル(18)+イソブチルアルコール(22)	0.8	—	0.9	—
8	酢酸n-ブチル(18)+イソブチルアルコール(22)+トルエン(100)	0.6	—	0.6	0.6
9	プロピオンアルデヒド(2.8)+n-ブチルアルデヒド(2.8)+イソブチルアルデヒド(3.0)+n-バレルアルデヒド(3.3)+イソバレルアルデヒド(2.0)	プロピオンアルデヒド		n-ブチルアルデヒド	
		0.6		0.5	
		イソブチルアルデヒド	n-バレルアルデヒド	イソバレルアルデヒド	
		0.9	0.8	2.0	

H₂S: 硫化水素 DMS: 硫化メチル DMDS: 二硫化メチル MM: メチルメルカプタン
() 内の値は、複合臭気中の成分濃度 (ppm) を表す。

注入したにおい袋1袋の計2袋を同時にパネルに提示した。パネルはまず、においを感じる方におい袋を選び、次にそのにおいの強さを表-3に示す6段階臭気強度表示法で判断し、各自記録した。この時、パネルが着臭袋を選ぶことができなかったときは、その試料の臭気強度は0とした。いずれも試料は、高低濃度不規則にパネルに提示した。同一希釈倍数での試験回数は、原則として2回である。

表-3 六段階臭気強度表示法

0	無 臭
1	やっと感知できるにおい
2	何のにおいであるかがわかる弱いにおい
3	らくに感知できるにおい
4	強いにおい
5	強烈なおい

(2) パネル員数

パネル員数は、7~8名である。

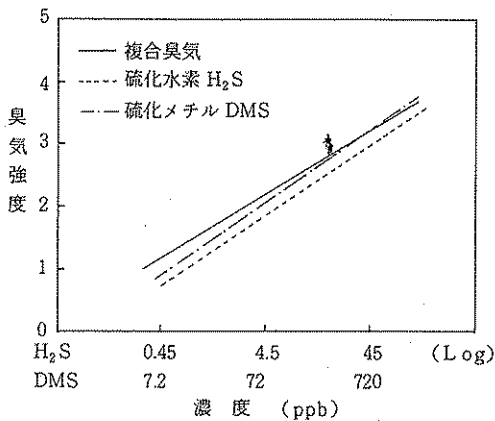


図-1 複合臭気及びその構成臭気の濃度と臭気強度の関係

3. 2. 3 実験結果および考察

実験結果を図-1から図-7に示した。実線が複合臭気の濃度と臭気強度の関係を示しており、破線および1点斜線がその構成臭気個々の濃度と臭気強度の関係を示している。これより複合臭気とその構成臭気の最大強度との差をみると、いずれも0.3以下であった。いずれも回帰式の95%信頼区間(回帰直線による各濃度ごとの臭気強度の区間推定)は $\pm 0.2 \sim \pm 0.3$ 程度であることから、この範囲に入る程度のおいへの強さの差については検出できないことになる。言い換えれば本試験の範囲では、2物質複合臭気の濃度と強度の関係は、どちらかにおいの強い方の構成臭気の濃度と強度の関係式に支配される傾向にあり、両回帰式に有意な差がでるほどの相互作用は認められなかったということになる。

本実験で求めた各臭気の濃度と臭気強度との関係式を表-4に示した。参考として、同濃度の同一臭気を2つ混合した場合(濃度が2倍)の臭気強度の増加は、回帰式から同表の右端のようになる。

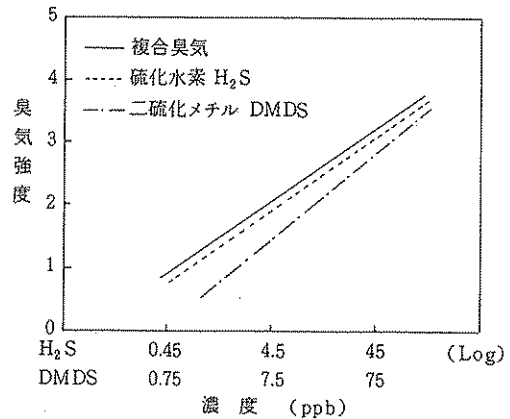


図-2 複合臭気及びその構成臭気の濃度と臭気強度の関係

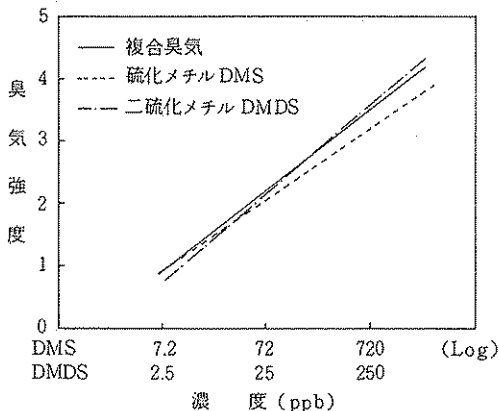


図-3 複合臭気及びその構成臭気の濃度と臭気強度の関係

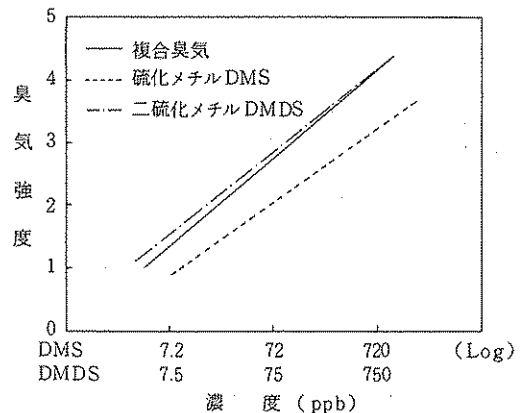


図-4 複合臭気及びその構成臭気の濃度と臭気強度の関係

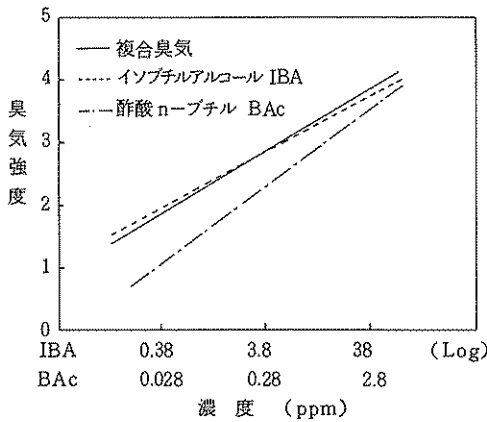


図-5 複合臭気及びその構成臭気の濃度と臭気強度の関係

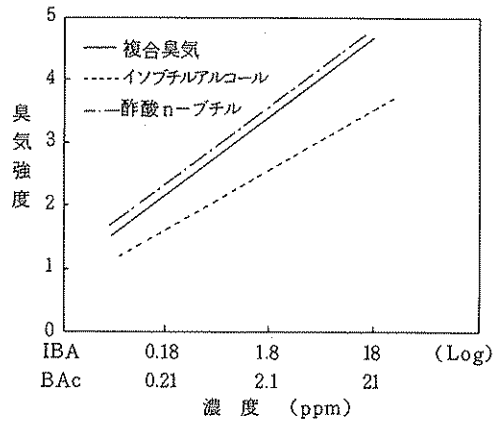


図-6 複合臭気及びその構成臭気の濃度と臭気強度の関係

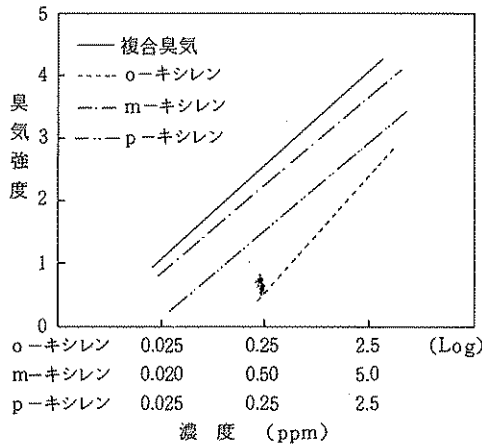


図-7 複合臭気及びその構成臭気の濃度と臭気強度の関係

表-4 供試臭気の濃度と臭気強度の関係

臭気物質	回帰式 y : 臭気強度 x : 濃度 (ppm)	濃度が2倍 になった時の 臭気強度 の増加
硫化水素	$y=1.14 \text{ Log } x+4.54$	0.34
硫化メチル	$y=1.16 \text{ Log } x+3.35$	0.35
二硫化メチル	$y=1.35 \text{ Log } x+4.30$	0.41
イソブチルアルコール	$y=0.947 \text{ Log } x+2.25$	0.29
酢酸 n-ブチル	$y=1.24 \text{ Log } x+3.09$	0.37
o-キシレン	$y=1.91 \text{ Log } x+1.56$	0.57
m-キシレン	$y=1.42 \text{ Log } x+2.67$	0.43
p-キシレン	$y=1.37 \text{ Log } x+2.35$	0.41

いずれの回帰式も危険率1%以下で有意

3.3 (実験3) 2点比較法⁹⁾によるにおいの強さの比較
官能検査では、実験2のように単独に与えられたにおいの強さを個々に絶対判断することは一般に評価の基準が明瞭でなく変動しやすいため、判断しにくい場合が多いが、2つのにおいを交互に比較しながらどちらのにおいが強いかを判断し、順位あるいは評点をつける程度なら比較的容易にできる。しかも、同一パネルが同時に行った実験結果であれば、数値の比較もかなりの精度で可能であり、実験の手続きも簡単というメリットがある。実験3では、この2点比較法という官能試験法を用いて実験を行い、複合臭気の相互作用について検討した。

3.3.1 供試臭気

試験1: 硫化水素, 硫化メチルとその複合臭気

試験2: 硫化メチル, 二硫化メチルとその複合臭気

試験3: イソブチルアルコール, 酢酸 n-ブチルとその複合臭気

3.3.2 実験方法

(1) 2点比較法

2種類の単一臭気のうちどちらか1試料と、この2物質を混合した複合臭気とを同時にパネルに提示し、どちらのほうがおいが強いかという判断を、1名につき2~3回繰返し行った。そして次に、もう一方の単一臭気と複合臭気との間で同様の試験を行った。試料を混合する際の濃度は、単一臭気の臭気強度で1から4に相当する濃度の範囲で、しかも予備実験から2つの臭気物質について、においの強さが互いに同じくらいである濃度レベルのものを混合した。得られた単一臭気の濃度は、硫化水素と硫化メチルについては、硫化水素が0.045, 0.015, 0.0045, 0.00150, 0.00045 ppm, 硫化メチルが0.72, 0.24, 0.072, 0.024, 0.0072 ppmであった。ほぼ同じ強度レベルの濃度をあわせることにより、濃度の異なる5つの複合臭気ができる。複合臭気中の2物質の濃度の合計は、それぞれ0.765, 0.255, 0.0765, 0.0255, 0.00765 ppmとなる。また、硫化メチルと二硫化メチルでは、硫化メチルが2.4, 0.72, 0.24, 0.072

ppm, 二硫化メチルが0.75, 0.25, 0.075, 0.025 ppmで、複合臭気中の2物質の濃度の合計は、それぞれ3.15, 0.97, 0.315, 0.097 ppmとなる。イソブチルアルコールと酢酸n-ブチルでは、イソブチルアルコールが42, 13, 4.2, 1.3, 0.31, 0.16 ppm, 酢酸n-ブチルが5.2, 2.1, 0.52, 0.21, 0.091, 0.052 ppmで、複合臭気中の2物質の濃度の合計は、47.2, 15.1, 4.72, 1.51, 0.401, 0.212 ppmとなる。さらに、2点比較法によるおのの強弱の判断に加えて、両試料間のおのの強さの差の程度を、

1. ほとんど差がない
2. 少し差がある
3. かなり差がある
4. 非常に差がある

の尺度で答えさせた。いずれの試験の際にも、できるだけにおいの質に影響されず、強度だけで判断す

るように指示した。

なお、臭気強度のはほぼ等しい臭気物質のペアで試験したのは、複合臭気間の相互作用は、構成臭気の種類、物質数、混合濃度比等によって異なると考えられるが、強度的にはほぼ同じである物質を混合させたときに、最も相互作用が顕著に現れると思われたからである。

(2) パネル員数

試験1：パネル員数は7名で、繰返し試験回数は、2回。

試験2：パネル員数は7名で、繰返し試験回数は、2回。

試験3：パネル員数は7名で、繰返し試験回数は、3回。

3.3.3 実験結果および考察

試験結果を表-5から表-7に示した。

表-5 硫化水素(H₂S)および硫化メチル(DMS)とその複合臭気とのにおいの強さの比較

比較臭気			判断回数(計)	複合臭気の方がにおいが強いと判断した回数	においの強さの差				単一臭気の方がにおいが強いと判断した回数
複合臭気(ppm)	単一臭気(ppm)	臭気強度			ほとんど差がない	少し差がある	かなり差がある	非常に差がある	
H ₂ S 0.045 + DMS 0.72	H ₂ S 0.045	3.0	14	12**	0	6	6	0	2
H ₂ S 0.015 + DMS 0.24	H ₂ S 0.015	2.5	14	11*	4	7	0	0	3
H ₂ S 0.0045 + DMS 0.072	H ₂ S 0.0045	1.9	14	8	3	4	1	0	6
H ₂ S 0.0015 + DMS 0.024	H ₂ S 0.0015	1.3	14	5	3	2	0	0	9
H ₂ S 0.00045 + DMS 0.0072	H ₂ S 0.00045	0.7	14	10△	7	2	1	0	4
	DMS 0.72	3.2	14	10△	3	5	2	0	4
	DMS 0.24	2.6	14	10△	2	5	1	2	4
	DMS 0.072	2.0	14	8	1	5	2	0	6
	DMS 0.024	1.5	14	9	7	2	0	0	5
	DMS 0.0072	0.9	14	6	6	0	0	0	8

**危険率1%以下 *危険率5%以下 △危険率10%以下で複合臭気の方がにおいが強いと言える。

表-6 硫化メチル(DMS)および二硫化メチル(DMDS)とその複合臭気とのにおいの強さの比較

比較臭気			判断回数(計)	複合臭気の方がにおいが強いと判断した回数	においの強さの差				単一臭気の方がにおいが強いと判断した回数
複合臭気(ppm)	単一臭気(ppm)	臭気強度			ほとんど差がない	少し差がある	かなり差がある	非常に差がある	
DMS 2.4 + DMDS 0.75	DMS 2.4	4.5	14	10△	2	7	0	1	4
DMS 0.72 + DMDS 0.25	DMS 0.72	3.2	14	11*	1	7	3	0	3
DMS 0.24 + DMDS 0.075	DMS 0.24	2.6	14	11*	0	7	4	0	3
DMS 0.072 + DMDS 0.025	DMS 0.072	2.2	14	6	2	4	0	0	8
	DMDS 0.75	4.1	14	12**	3	4	5	0	2
	DMDS 0.25	3.5	14	13**	2	5	6	0	1
	DMDS 0.075	2.8	14	11*	2	5	4	0	3
	DMDS 0.025	2.1	14	13**	4	9	0	0	1

**危険率1%以下 *危険率5%以下 △危険率10%以下で複合臭気の方がにおいが強いと言える。

表一 7 イソブチルアルコール(IBA)および酢酸 n-ブチル(BAc)とその複合臭気とのにおいの強さの比較

比較臭気			判断回数(計)	複合臭気の方がにおいが強いと判断した回数	においの強さの差				単一臭気の方がにおいが強いと判断した回数
複合臭気(ppm)	単一臭気(ppm)	臭気強度			ほとんど差がない	少し差がある	かなり差がある	非常に差がある	
IBA 42 +	IBA 42	3.8	24	18*	0	13	5	0	6
BAC 5.2	BAC 5.2	4.0	24	20**	2	14	4	0	4
IBA 13 +	IBA 13	3.3	24	23**	2	11	8	2	1
BAC 2.1	BAC 2.1	3.5	24	20**	8	11	1	0	4
IBA 4.2 +	IBA 4.2	2.8	24	22**	3	14	5	0	2
BAC 0.52	BAC 0.52	2.7	24	16△	4	11	1	0	8
IBA 1.3 +	IBA 1.3	2.4	24	23**	5	9	9	0	1
BAC 0.21	BAC 0.21	2.2	24	23**	5	15	3	0	1
IBA 0.31 +	IBA 0.31	1.8	24	18*	8	10	0	0	6
BAC 0.091	BAC 0.091	1.8	24	12	3	9	0	0	12
IBA 0.16 +	IBA 0.16	1.5	24	20**	4	14	2	0	4
BAC 0.052	BAC 0.052	1.5	24	12	5	7	0	0	12

**危険率1%以下 *危険率5%以下 △危険率10%以下で複合臭気の方がにおいが強いと言える。

3つの試験結果とも、混合前の臭気の強度が概ね2以上の場合に、単一臭気より複合臭気の方がにおいが強く感じられるという結果が得られた(危険率10%以下で有意)。臭気強度1程度のにおいの強さでは、においの強弱の比較判断まではできないかもしれない。そして、単一臭気と複合臭気との強度差については、“少し差がある”という回答が最も多かった。

パネルのコメントによると、今回調製した複合臭気は、質的にそれぞれの物質のにおいを複合臭気中に持っており、構成臭気のおいの質が独立的に知覚されているようである。すなわち、混合したにおいを与えても、パネルはその構成成分を個々に感知している。たとえば、硫化メチルと二硫化メチルとは比較的質的に類似しているが、この2物質を混合すると、混合された試料の中にも硫化メチルと二硫化メチル個々の強度レベルをおおまかに評価することができる。このことは、イソブチルアルコールと酢酸 n-ブチルのように質的に非類似物質の場合もっと明白である。もちろん、複合臭気の強度も判断できている。なお、複合臭気の作製にあたり、単一物質の強度レベルについて、ほぼ等しいものを混合させたが、予備試験から選んだ刺激濃度がパネル全員に主観的に等しいとは判断されず、においの相互作用はこういう個人の感じ方の相違によっても影響される。

3.4 (実験4) 等価濃度の測定

等価濃度の測定は、味覚強度の測定³⁾などによく用いられている官能試験方法であり、一般に手間がかかるが

精度が高いと言われている。この方法を嗅覚強度の測定に応用した。

3.4.1 供試臭気

イソブチルアルコール1.3ppm、酢酸 n-ブチル0.21ppmとその複合臭気(2物質の合計濃度1.51ppm)

3.4.2 実験方法

(1) 等価濃度の測定

検体(供試臭気)のにおいの強さをはさむようにして、感覚的に等間隔(対数等間隔)な数段階の濃度のトルエンガス(比較試料)を調製し、検体とそれぞれ対にして与え、においの強い方を答えさせる。これを8名のパネルに行い、各対で検体のほうが強いと判断された比率を求めて正規確率紙上にプロットする。これに直線をあてはめ、50%線上を切る点を横軸上に下ろした垂線の足の濃度を読めば、トルエンに換算した等価濃度が得られる。なお、比較試料としてトルエンを選んだのは、検体と同様溶剤の一種であり、検体に比べて相対弁別閾が小さかったからである。

(2) 弁別閾の測定

等価濃度の測定の際に、比較試料として用いる数段階のトルエンガス濃度の間隔をどの程度にするかを決定するため、弁別閾を測定した。弁別閾とは、標準の刺激Sに比し、それよりにおいが強い(または弱い)と判断できる最小の刺激変化量 ΔS をいう。一般にこの ΔS を絶対弁別閾、比をとって $\Delta S/S$ としたときを相対弁別閾(Weber比とよぶこともある)という。嗅覚の場合、物質によって相違はある

が、一般に15～50%の範囲にあるといわれている。¹⁰⁾

(3) パネル員数および繰返し試験回数

パネル員数は8名で、繰返し試験回数は2回。

3.4.3 実験結果および考察

等価濃度の測定に先立って実施した弁別閾の測定結果を表-8に示した。被験試料3物質のうちトルエンが最も小さい弁別閾を示し、その相対弁別閾は、30%以下であった。この結果をもとに比較試料として、トルエンガスを約1.4倍ずつ濃度を変化させ、計6段階の濃度の試料を作製した。臭気強度の換算値としては、1.5～2.8の範囲にある。なお、トルエン濃度をこれより小さく変化させることは、やたら比較試料の濃度段階を増やすだけで特にメリットはなく、むしろ濃度調製の正確さや再現性の問題、判断回数が多くなることによるパネルの嗅覚疲労等の問題が生じるだけである。参考のために試験した酢酸n-ブチルとイソブチルアルコールの相対弁別閾は、ともに50～30%であった。

等価濃度の測定結果として、図-8の結果を得た。単一臭気および複合臭気の等価濃度は、酢酸n-ブチルが5.7ppm、イソブチルアルコールが6.8ppm、複合臭気は7.9ppmであった。トルエンの臭気強度換算値で示すと、それぞれ2.0、2.1および2.3となる。したがって、においの強さは混合臭気>イソブチルアルコール>酢酸n-ブチルの順となり、その差はトルエンの強度換算で、複合臭気とイソブチルアルコールの差は0.2程度、複合臭気と酢酸n-ブチルの差は0.3程度と微小であった。実験2のような濃度-臭気強度の回帰

直線に有意差がみられないのも当然といえる。

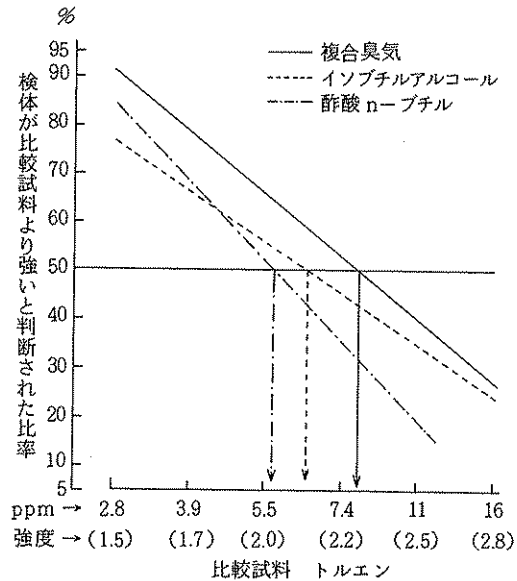


図-8 等 価 濃 度

3.5 (実験5) シェッフエの一对比較法(浦の変法)¹¹⁾

官能検査手法の特徴は、統計・数理理論を土台として、いかに人間の判断要素を考慮するかにある。というのは、人間はものごとを判断する場合、もの自体の本質だけで判断するわけではなく、多分に周囲の状況や個人的事情によって影響を受けるからである。以上の点に関していえば、一对比較法は、官能検査手法の特徴をよく表したものであるし、実際よく使われている。

3.5.1 供試臭気

硫化水素0.045ppm、硫化メチル0.72ppmとその複合臭気(2物質の合計濃度0.765ppm)

3.5.2 実験方法

(1) 一对比較法

硫化水素、硫化メチルとその複合臭気の3種類の試料から2試料ずつ組み合わせる組合せの数は、3である。往復判断を入れると一人6回比較試験を行うことになる。これを数段階の濃度レベルについて試験した。なお、往復判断とは、最初に試料Aのにおいを嗅いで、つぎに試料Bのにおいを嗅ぐことで1回の判断、今度は後先ににおいを嗅ぐ順序を変えてもう1回判断することをいう。判断は、次の評点(7点法)で行った。Aiが先ににおいを嗅いだ試料、Ajが後でにおいを嗅いだ試料である。

AiがAjに比べて非常ににおいが強かったら 3点

AiがAjに比べてかなりにおいが強かったら 2点

表-8 弁 別 正 解 率

試料ガス	臭気強度	S (ppm)	$\Delta S/S$	
			50%	30%
トル エン	2.0	5.5	93.8%	93.8%
	2.5	11	100.0	93.8
	3.0	21	87.5	87.5
	3.5	40	93.8	87.5
酢n ー ブ チ ル 酸 ル	2.0	0.13	93.8	56.3
	2.5	0.33	87.5	62.5
	3.0	0.85	93.8	62.5
	3.5	2.1	93.8	75.0
イ ア ソ ル ブ コ チ ー ル	2.0	0.54	87.5	18.8
	2.5	1.8	75.0	43.8
	3.0	6.1	87.5	81.3
	3.5	21	93.8	87.5
	4.0	70	75.0	62.5

- AiがAjに比べて少しにおいが強かったら 1点
- AiとAjのにおいの強さが同じであったら 0点
- AiがAjに比べて少しにおいが弱かったら -1点
- AiがAjに比べてかなりにおいが弱かったら -2点
- AiがAjに比べて非常ににおいが弱かったら -3点

(2) パネル員数

パネル員数は、7名である。

3.5.3 実験結果および考察

実験の結果を集計し、表-9が得られた。この表は、各組合わせについて、それぞれの評点を与えた人

表-9 集 計 結 果

組合せ	評 点 の 度 数							計
	-3	-2	-1	0	1	2	3	
H-D		3	1		2	1		-3
D-H		1	2		1	3		3
H-M		3	3	1				-9
M-H			1		3	3		8
D-M		1	3	1	2			-3
M-D			1	3	2	1		3

H: 硫化水素 D: 硫化メチル M: 複合臭気

数を表したものである。

集計結果をもとに分散分析表を作成し、表-10に示

表-10 分 散 分 析 表

要 因	平方和	自由度	不偏分散	F
主 効 果	25.19	2	12.60	13.81**
主効果×個人	38.48	12	3.21	3.52**
組合せ効果	0.60	1	0.60	0.65
順 序 効 果	0.02	1	0.02	0.03
順序×個人	2.48	6	0.41	0.45
誤 差	18.24	20	0.91	
総 平 方 和	85.01	42		

** : p < 0.001

した。これより以下のことがわかる。

- 3種類の臭気に対する臭気強度に差が認められる (主効果が有意)。
- パネルが判断した強度に個人差が認められる (主効果×個人が有意)。
- 強度の比較判断は、組合わせ、においを嗅ぐ順序によって特に影響を受けていない (組合わせ効果, 順序効果が有意でない)。

3種類の臭気のスケール上の強度は、図-9のとおりである。

本実験での強度の有意差 ($q\sqrt{\sigma^2/2nt}$, q: スチューデント化された範囲, σ^2 : 分散分析表での誤差の不偏分散, n: パネル員数, t: 試料数) は、±

0.528 (危険率5%), ±0.684 (危険率1%) であった。したがって、においの強さは信頼度95%で、複合

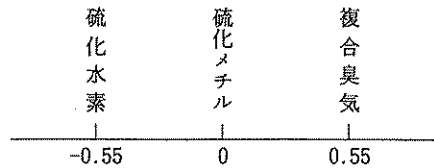


図-9 平均強度 (相対値) の推定値

臭気>硫化メチル>硫化水素となる。

4. ま と め

本実験は、複合臭気の相互作用について検討を加えるために実施した。試料としては、主に臭気強度のほぼ等しい2~3物質からなる調製複合臭気を用い、混合前の単一臭気との間でのにおいの強さを比較した。この際、嗅覚測定にはにおい袋を使用した。実験過程においては、より精度の高い官能試験方法をめざして試行錯誤したが、それらの結果から、においの強さに及ぼす複合臭気の相互作用について、次のような知見が得られた。

実験1) 閾値測定結果からは、閾希釈倍数の測定に伴う誤差を考慮すると、かならずしも複合臭気の相互作用が認められるまでには至らなかった。

実験2) 2物質複合臭気の濃度と強度の関係は、どちらかの物質の濃度と強度の関係式に支配される傾向にあり、本実験の範囲では、特に物質間の有意な相互作用は認められなかった。

実験3) 2点比較法によるにおいの強さの比較試験では、混合前の臭気の強度が共に2以上の場合、2物質複合臭気の方が個々の構成臭気に対して、ややにおいが強く感じられるという結果が得られた。

実験4) 等価濃度の測定の結果、においの強さは、2物質複合臭気>イソブチルアルコール>酢酸n-ブチルとなり、複合臭気とイソブチルアルコールとの強度差は0.1程度、複合臭気と酢酸n-ブチルとの差は0.2程度と、その差はいずれも微小であった。

実験5) 一対比較法による測定の結果、においの強さは2物質複合臭気>硫化メチル>硫化水素となった。また、パネルが判断した強度については、試料の組合わせや、においを嗅ぐ順序によってとくに影響されるということとはなかった。

複合臭気の方が複合臭気を構成する各単一臭気よりもにおいが強く感じられたという結果は、比較試験法で行った実験3, 4, 5に共通する結果であった。このこ

とは複合臭気中の臭気物質の絶対量が単一物質より多いということであるが、その差は、両試料を比較してやっとわかる程度の差であり、同一濃度の同一試料を2試料混合したときの強度の増加よりも小さいと思われる。まして相乗作用あるいは相殺作用といった顕著な相互作用は、本実験では認められなかった。それゆえ、個々の試料について求めた閾値の比較(実験1)や強度と濃度との関係式の比較(実験2)からは強度差を明確に判断できなかつたと考えられる。

今回試験に供した複合臭気については、質的に各構成臭気と大きく異なるものではなく、それぞれの構成臭気のおおの質を複合臭気中のおも感じられた。このような質的内容や知覚レベルの類似性がにおおの相互作用とどのように関係しているかを試験することも今後の課題の一つである。¹²⁾

5. 引用文献

- 1) 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.
- 2) Berglund, B., Berglund, U., Lindvall, T. and Svensson, L. T.: A quantitative principle of perceived intensity summation in odor mixtures, *Journal of Experimental Psychology*, 100: 29~38, 1973.
- 3) 山口静子: 味覚の官能検査, ぶんせき, 226~232, 1978.
- 4) 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, 日環セ所報, No. 17: 78, 1990.
- 5) 岩崎好陽, 石黒辰吉: 三点比較式臭袋法による臭気の測定(1), 大気汚染学会誌, 13(6): 34~39, 1978.
- 6) A. A. Rosen, J. B. Peter and F. M. Mindleton: Odor thresholds of mixed organic chemicals, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 34, (1): 7~14, 1962.
- 7) 斉藤幸子, 平畑奈美: 複合臭気の強度の推定方法の検討, *The Japanese Journal of Psychology*, 62(2): 75~81, 1991.
- 8) 山川正信, 西田耕之助, 本田常夫: 官能試験による臭気の評価(複合臭気における構成成分間の相互作用について), 大気汚染学会誌, 14(1): 1~11, 1979.
- 9) 日科技連官能検査委員会編: 官能検査ハンドブック: 249, 日科技連, 1973.
- 10) 吉田正昭: 嗅覚の理論(5) 嗅覚の定量的側面, 悪臭の研究, 1(5): 3, 1971.
- 11) 日科技連官能検査委員会編: 官能検査ハンドブック: 366~385, 日科技連, 1973.
- 12) 大迫政浩: 嗅覚のモデル化にもとづく環境臭気の評価に関する基礎的研究: 70~87, 1991.