

# 悪臭物質の濃度と臭気強度との関係\*

Relationship between concentration of  
odorants and odor intensity

永田好男\*\* 竹内教文\*\* 石黒智彦\*\* 長谷川隆\*\*

古川修\*\* 仲山伸次\*\* 重田芳廣\*\*

Yoshio Nagata, Norifumi Takeuchi, Tomohiko Ishiguro, Takashi Hasegawa,  
Osamu Furukawa, Shinzi Nakayama and Yoshihiro Shigeta

## はじめに

悪臭による苦情件数は、典型7公害の中でも騒音、振動について常に上位にランクされ、苦情の対象業種も、養豚、養鶏、化製場、化学工場、食品工場、ごみ、し尿、下水処理場等多岐にわたっている。

昭和46年6月に悪臭防止法が公布され、悪臭の規制が始められた。本法は悪臭の原因となっている代表的な物質を悪臭物質と特定し、悪臭物質の種類ごとに規制基準の範囲を定めるものである<sup>1)2)</sup>。この際、悪臭公害は人間の嗅覚を通して不快感を与えるものであるから、悪臭物質の濃度によって悪臭を評価するためには、悪臭物質の濃度と悪臭の強さとの関係を明らかにしておく必要があった。著者らはこれら一連の調査研究に参画した。従来悪臭物質の濃度と感覚量との関係については、ほとんどが閾値の測定に重点が置かれており、閾値以上の感覚強度の測定例は極めて少ない。そこで本研究では、主要な悪臭の原因と考えられる物質について、主として閾値以上の濃度における物質濃度と強度との関係について調べた。実験に供した臭気は48物質で、その中で現在、硫化水素、アンモニア等計8物質が規制対象物質として

\*) 本研究は環境庁委託業務「悪臭規制基準設定に関する調査研究」(昭和46年度)及び「悪臭物質の測定等に関する研究」(昭和47年度~54年度)によって実施された。

\*\*\*) 日本環境衛生センター公害部特殊公害課  
Odor Laboratory, Department of Environmental  
Pollution, Japan Environmental Sanitation Center

指定されている。

## 供試した装置

### 1 無臭室

1室の内容積4m<sup>3</sup>、ステンレス製2室からなる嗅ぎ窓式の無臭室を用いて実施した。嗅ぎ窓は1室につき6か所取付けられている。無臭室は当初屋外に設置されており(これを旧無臭室<sup>3)</sup>と称す)、被験物質の約1/3はこの無臭室を用いて実験を行った。しかし、本無臭室が屋外に設置されているという点で、周辺環境の影響を受け易く、嗅覚試験に悪影響が認められるのみならず、試料ガスを調製する際にも不都合な点が多かった。このことから、その後新しく屋内に無臭室を設置した(これを新無臭室と称す)。以後残り2/3以上の物質は、新無臭室で実験を行った。図1に新無臭室の配置図を示した。本無臭室の設置に当たっては、特に室内の気密性の

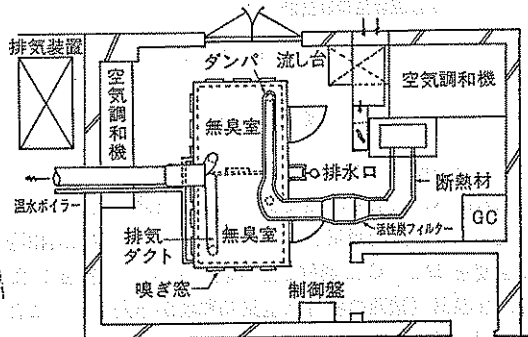


図1 新無臭室配置図

向上、吸・排気能力の増大、室内洗浄の省力化ならびに室内の温・湿度の調整が自動的にできるように設計した。吸・排気ダクトには活性炭層を取付けた。換気がある程度進み、無臭室内のにおいがほとんどなくなった時点では排気径路をバイパスダクトに切替え、排気能力を増すようにした。このように新・旧無臭室では機能的に異なる点があるが、両無臭室とも基本的な構造については同じである。

## 2 試料気化装置

本実験では無臭室の空気を希釈媒体として用いた。被験物質には常温で固体、気体、液体のものが含まれている。被験物質が気体の場合、注射器を用いて直接無臭室に試料ガスを注入することができるが、被験物質が液体あるいは固体の場合、試験に影響を与えない溶媒を用いて適宜希釈した溶液あるいは原液を気化させ、試料ガスを調製する必要があった。このため本実験では、図2に示すような試料気化装置を製作し、無臭室に取付けた。本装置は、試料注入口（シリコンゴム栓使用）、窒素ガス導入管を備えた内容積30mlのステンレス製の管を3段に接続したもので、試料ガス吐出部先端までニクロム線を巻き付けた。こうして熱の供給部分を大きくし、試料液がそのままの状態は無臭室内に入り込むことのないようにした。

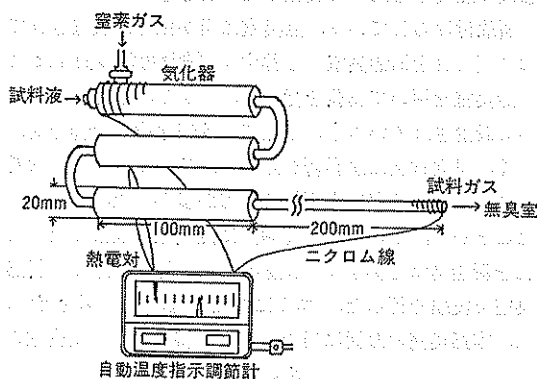


図2 試料気化装置

## 実験方法

### 1 無臭室内試料ガス濃度の調製方法

試料注入に先立ち、無臭室内の環境条件を次のように設定した。外気を吸気ダクトより取り入れ、空気調和器で温度を  $22 \pm 1^\circ\text{C}$  に調整し活性炭フィルターを通した後、加湿器（減湿の場合は空気調和器が作動する）により湿度（ $55 \pm 5\%$ ）の調整を行った。このようにして一定条件に調整された清浄空気を無臭室に送りこみ、室内

が所定の条件に設定されたところで吸気を止め、環境条件の設定を完了した。ただし温・湿度の調整は、新無臭室においてのみ可能であった。

新・旧無臭室とも試料ガスの注入前に、すでに臭気強度1程度のおいを感じられることがあり、すべての試験において相対的に無臭の状態を設定することは困難であった。しかしながら、少なくとも被験物質のにおいを感じられない環境条件を設定することは容易であった。

試料の注入に際し、試料が気体の場合、原ガスあるいは空気を媒体として希釈した試料ガスを、1~1,500mlのガスタイトシリンジを用いて直接無臭室に注入した。

試料が液体の場合、試薬原液を用いることもあるが、通常は蒸留水あるいはメタノールを溶媒として2~3の濃度段階の希釈試料液を作成し、その所定量を10~500 $\mu\text{l}$ のマイクロシリンジで気化器に注入し、試料ガス濃度を調製した。

試料が固体の場合、その一定量を精秤し、溶媒に溶かして希釈試料液を作成した。たとえば、フェノールは蒸留水に溶かして希釈試料液を作成し、所定量をマイクロシリンジで気化器に注入することによって、試料ガス濃度を調製した。

試料ガス濃度の調製に当たり、各被験物質の標準液が十分に気化するよう気化器の温度を沸点プラス約  $30^\circ\text{C}$  に設定し、毎分1~30l（通常は1l）の速度で窒素ガスを送りながら、所定量の標準液をマイクロシリンジで気化器内に注入し、気化したガスを無臭室に送入した。試料ガス送入後、1分間無臭室内のファンで室内空気を攪拌して、濃度の均一化をはかった後、試料採取口より濃度測定のための試料を採取した。この間、毎分5lの速度で窒素ガスを気化器内に送り込み、器内に残存する試料ガスをできるだけ完全に無臭室内に送入するように努めた。無臭室への試料の導入は、そのつどパネルあるいはオペレータが無臭室のバックグラウンドの状態の良否を判断した後行った。

無臭室内の被験物質の濃度は、パネルの嗅覚に悪影響を及ぼさない程度に高・低不規則に調製した。濃度段階はほぼ3倍希釈系列とし、濃度の変化の割合に対する強度の変化の割合が大きい臭気については、さらに中間の

表1 臭気強度の尺度

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	強烈なにおい

濃度を調製した。このように濃度の変化の割合を大きくしたのは、パネルがにおいの強さの変化を検出しやすいようにしたためである。濃度の調製範囲は、閾値付近よりもむしろ若干高い濃度、すなわち臭気強度2~4あたりの試験回数が多くなるように調製した。また試料調製の間隔は、最低15分おき（通常は30分おき）とした。これは試験結果が、嗅覚疲労によって左右されないようにするためである。さらにこの時間は、室内を浄化したり、また次の試験のための濃度を調製し、試料ガスを採取するためにも必要であった。

## 2 無臭室内の試料ガス濃度の測定方法

### 1) 硫黄化合物

200 ml のリン酸処理した真空びんを用いて試料ガスを採取し、その後直ちに環境庁告示第9号および第47号に定める方法により試料ガスを濃縮し、ガスクロマトグラフ（以下 GC とする）分析（検出器 FPD）を行った。

### 2) アルデヒド類

#### イ) アセトアルデヒド, n-ブチルアルデヒド

0.1% の 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの 2N リン酸溶液を吸収液とし、これを吸引びんに入れ、毎分 1 l の吸引速度で試料ガスを捕集した。その後、5 ml の四塩化炭素を加えて抽出操作を行った。抽出試料は環境庁告示第47号に定める方法によって GC 分析した。

#### ロ) アクロレイン

試料ガスを 200 ml 程度濃縮管に低温濃縮し、これを GC 分析した。分析条件は以下のとおりである。

検出器：FID カラム：25% TCA クロモソルブ W, AW, 3 mmφ × 3 m, 30~110°C (4°C/min)

#### ハ) プロピオンアルデヒド, n-吉草アルデヒド

試料ガス数 l をテドラーバックに採取した後、濃縮管に低温濃縮し、GC-MS-SIM 法で分析した。分析条件は以下のとおりである。

カラム：25% 1,2,3 TCEP, シマライト AW, DMCS, 3 mmφ × 3 m, 20~140°C (6°C/min) 気化室およびセパレータ温度：200°C イオン源温度：270°C イオン化電圧：30 eV

### 3) エステル類

テナックス GC を充填した常温捕集管を用い、毎分 20 ml の吸引速度で試料ガスの計算濃度に応じて 100~1000 ml 試料ガスを採取した。採取試料は、環境庁告示第47号に定めるスチレンの分析方法と同様の操作で GC 分析を行った。なお、ppm オーダの試料については、直接試料ガスを GC に導入した。分析条件は以下のとおりである。

検出器：FID カラム：25%アピエゾングリース L, クロモソルブ W, AW, DMCS, 3 mmφ × 6 m, 230°C

#### 4) ケトン類

##### イ) アセトン

試料ガス数 ml を GC に導入し、分析した。分析条件は以下のとおりである。

検出器：FID カラム：25%TCP, 3 mmφ × 3 m, 70°C

##### ロ) メチルイソブチルケトン

エステル類の測定方法と同様の操作で GC 分析を行った。分析条件は以下のとおりである。

検出器：FID カラム：ポラパック Q, 3 mmφ × 3 m ガラス製, 250°C

#### 5) 低級脂肪酸類

1% の水酸化ストロンチウムを塗布したアルカリピーズを充填した採取管に試料ガスを通して脂肪酸を捕集した。その後、GC に捕集管を接続した状態で乙酸を注入し、脂肪酸を遊離させ GC に導入し、分析を行った。分析条件は以下のとおりである。

検出器：FID カラム：2%リン酸クロモソルブ101, 3 mmφ × 3 m ガラス製, 50~250°C (15°C/min)

#### 6) 脂肪酸アルコール類

##### イ) メチルアルコール, エチルアルコール

試料ガスを計算濃度に応じて適宜低温濃縮し、GC 分析を行った。分析条件は以下のとおりである。

検出器：FID カラム：25%PEG 600, 3 mmφ × 6 m ガラス製, 80°C

##### ロ) イソブチルアルコール

エステル類の測定方法と同様の操作で GC 分析を行った。分析条件はメチルイソブチルケトンと同じである。

#### 7) 芳香族アルコール

エステル類の測定方法と同様の操作で GC 分析を行った。分析条件は以下のとおりである。

検出器：FID カラム：10%FAL-M, シマライト TPA, 150°C

#### 8) アンモニア, アミン類

##### イ) アンモニア

環境庁告示第9号に定めるピリジンピラゾロン法によって測定した。

##### ロ) ジメチルアミン, ジエチルアミン

0.1 N 硫酸溶液 20 ml を入れた吸引びんに毎分 2 l の吸引速度で試料ガスを捕集した。その後、環境庁告示第9号に定めるトリメチルアミンの分析方法と同様の方法で測定した。

##### ハ) トリメチルアミン

環境庁告示第9号に定める敷地境界線における測定方

表2. 無臭室実験実施内容

化合物	物質名	パネル		濃度		化合物	物質名	パネル		濃度		化合物	物質名	パネル		濃度	
		専門	汎用	測定	計算			専門	汎用	測定	計算			専門	汎用	測定	計算
含硫黄化合物	硫化水素	○	○	○	○	エステル類	酢酸メチル	○	○	○	○	含窒素化合物	アミン	○	○	○	○
	メチルメルカプタン	○	○	○	○	エステル類	アクリル酸メチル	○	○	○	○	含窒素化合物	ニメチル	○	○	○	○
含硫黄化合物	エチルメルカプタン	○	○	○	○	エステル類	酢酸エチル	○	○	○	○	含窒素化合物	トリメチル	○	○	○	○
	メチルチオホル	○	○	○	○	エステル類	アクリル酸エチル	○	○	○	○	含窒素化合物	ジエチル	○	○	○	○
含硫黄化合物	二硫化メチル(1回目)	○	○	○	○	エステル類	酢酸n-ブチル	○	○	○	○	含窒素化合物	トリエチル	○	○	○	○
	二硫化メチル(2回目)	○	○	○	○	エステル類	アクリル酸n-ブチル	○	○	○	○	含窒素化合物	テトラエチル	○	○	○	○
含硫黄化合物	ホルムアルデヒド	○	○	○	○	脂防酸類	プロピオン酸	○	○	○	○	含窒素化合物	ペンタエチル	○	○	○	○
	アセトアルデヒド	○	○	○	○	脂防酸類	イソノジ酸	○	○	○	○	含窒素化合物	ヘキサエチル	○	○	○	○
含硫黄化合物	プロピオンアルデヒド	○	○	○	○	脂防酸類	イソノジ草酸	○	○	○	○	含窒素化合物	ヘプタエチル	○	○	○	○
	n-ブチルアルデヒド	○	○	○	○	脂防酸類	メチルアルコール	○	○	○	○	含窒素化合物	オクタエチル	○	○	○	○
含硫黄化合物	n-ブチルアルデヒド	○	○	○	○	脂防酸類	エチルアルコール	○	○	○	○	含窒素化合物	ノニル	○	○	○	○
	n-ブチルアルデヒド	○	○	○	○	脂防酸類	イソブチルアルコール	○	○	○	○	含窒素化合物	デカニル	○	○	○	○
含硫黄化合物	アセトアルデヒド	○	○	○	○	脂防酸類	アノール	○	○	○	○	含窒素化合物	ドデカニル	○	○	○	○
	ホルムアルデヒド	○	○	○	○	脂防酸類	フェノール	○	○	○	○	含窒素化合物	ヘキサデカニル	○	○	○	○
含硫黄化合物	ホルムアルデヒド	○	○	○	○	脂防酸類	m-クレゾール	○	○	○	○	含窒素化合物	オクタデカニル	○	○	○	○
	アセトアルデヒド	○	○	○	○	脂防酸類	p-クレゾール	○	○	○	○	含窒素化合物	ヘキサデカニル	○	○	○	○
含硫黄化合物	ホルムアルデヒド	○	○	○	○	脂防酸類	フェニール	○	○	○	○	含窒素化合物	ヘキサデカニル	○	○	○	○
	アセトアルデヒド	○	○	○	○	脂防酸類	フェニール	○	○	○	○	含窒素化合物	ヘキサデカニル	○	○	○	○

法 (硫酸汚紙法) によった。

9) 芳香族炭化水素

エステル類の測定方法と同様の操作で GC 分析を行った。分析条件は以下のとおりである。

検出器: FID カラム: 5%SP 1200+1.75% ペントン34, クロモソルブ W, AW, DMCS, 3mmφ×3m ガラス製, 80°C

3 嗅覚測定方法

パネルは、主として調香師 (専門パネル) で構成し、一部当研究室職員など (訓練パネル) が参加した。

臭気強度の表示は、表 1 に示す 6 段階法を用いた。

無臭室に所定の濃度の試料ガスを調製した後、6 名のパネルは椅子に腰を掛けた状態でそれぞれの嗅ぎ窓から同時に頭を入れ、そのときのにおいの強度を判断した。

1 回の測定時間は、1~4 回の呼吸で時間にして 2~8 秒程度であった。判断の結果は、あらかじめ配布された用紙に各自記録した。こうして試験が終了した後、パネルは次の試験が始まるまで別室で待機した。

なお 48 物質のうち 33 物質については、強度を専門パネルで判断し、かつ機器によって濃度の測定を行ったが、残り 15 物質は、強度を訓練パネルで判断したか、または濃度を試料ガスの注入量から計算して求めた。表 2 に各物質の実験内容を示した。

結果と考察

各物質について、濃度と臭気強度の関係を求めるに当たり、実験データをもとに分散分析を行った結果、全物質とも濃度を対数変換することによって臭気強度は直線回帰式によって十分説明されることが示され (危険率 1% 以下)、フェヒナーの法則<sup>5)6)7)</sup> を満足する結果が得られた。その代表的な例として、硫化水素、スチレン、

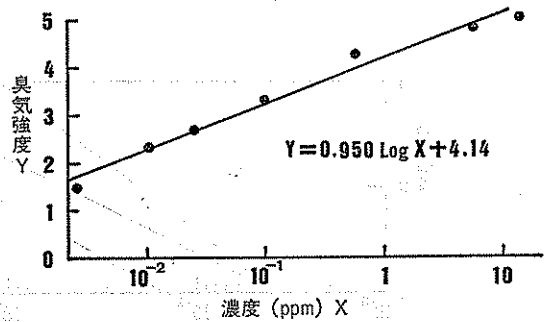


図 3 硫化水素濃度の対数と臭気強度との関係

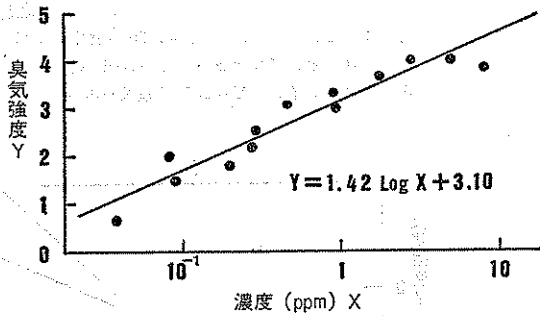


図 4 スチレン濃度の対数と臭気強度との関係

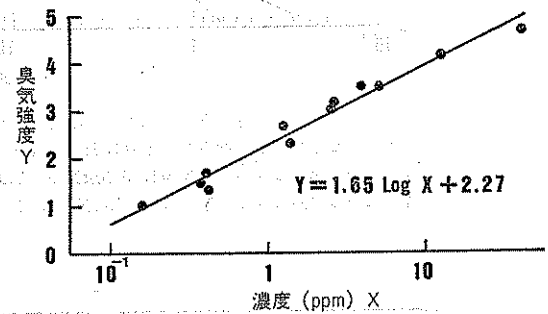


図 5 メチルイソブチルケトン濃度の対数と臭気強度との関係

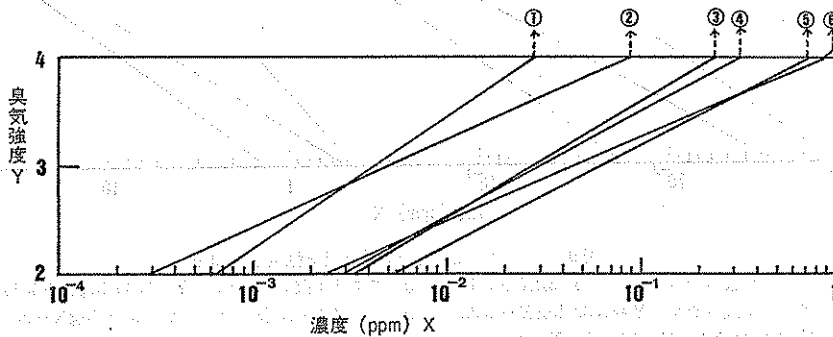


図 6 硫黄化合物濃度の対数と臭気強度との関係

- ① メチルメルカプタン  $Y=1.25 \log X+5.99$
- ② エチルメルカプタン  $Y=0.808 \log X+4.86$
- ③ 硫化エチル  $Y=1.08 \log X+4.69$
- ④ 二硫化メチル  $Y=0.985 \log X+4.51$
- ⑤ 硫化水素  $Y=0.950 \log X+4.14$
- ⑥ 硫化メチル  $Y=0.784 \log X+4.06$

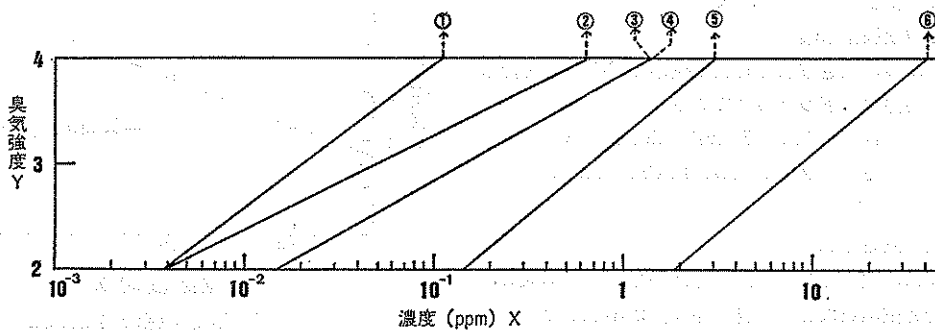


図7 アルデヒド類濃度の対数と臭気強度との関係

- ① n-吉草アルデヒド  $Y=1.36 \log X+5.28$     ② n-ブチルアルデヒド  $Y=0.900 \log X+4.18$   
 ③ プロピオンアルデヒド  $Y=1.01 \log X+3.86$     ④ アセトアルデヒド  $Y=1.01 \log X+3.85$   
 ⑤ アクロレイン  $Y=1.51 \log X+3.30$     ⑥ ホルムアルデヒド  $Y=1.53 \log X+1.59$

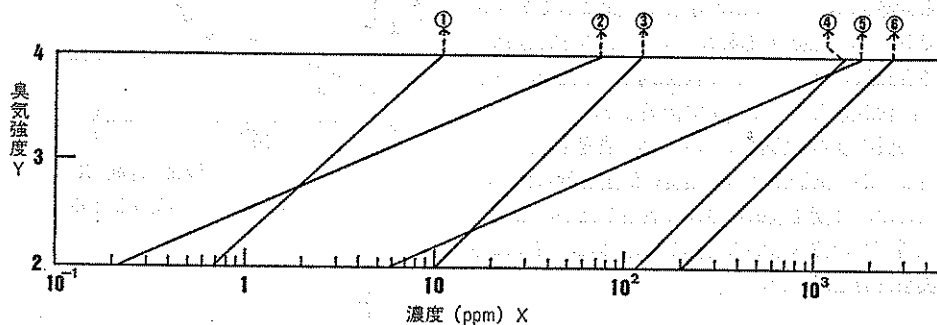


図8 ケトン類および脂肪族アルコール類濃度の対数と臭気強度との関係

- ① メチルイソブチルケトン  $Y=1.65 \log X+2.27$     ② イソブチルアルコール  $Y=0.790 \log X+2.53$   
 ③ メチルエチルケトン  $Y=1.85 \log X+0.149$     ④ アセトン  $Y=1.79 \log X-1.64$   
 ⑤ エチルアルコール  $Y=0.818 \log X+1.36$     ⑥ メチルアルコール  $Y=1.84 \log X-2.23$

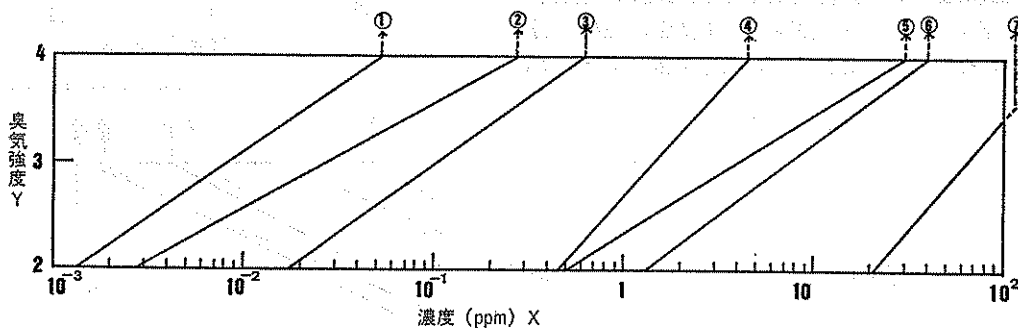


図9 エステル類濃度の対数と臭気強度との関係

- ① アクリル酸エチル  $Y=1.26 \log X+5.65$     ② アクリル酸n-ブチル  $Y=1.00 \log X+4.56$   
 ③ アクリル酸メチル  $Y=1.30 \log X+4.30$     ④ メタアクリル酸メチル  $Y=2.05 \log X+2.68$   
 ⑤ 酢酸n-ブチル  $Y=1.14 \log X+2.34$     ⑥ 酢酸エチル  $Y=1.36 \log X+1.82$   
 ⑦ 酢酸メチル  $Y=2.17 \log X-0.864$

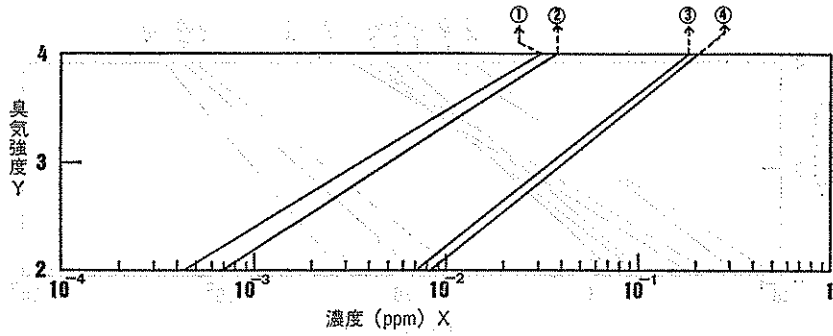


図10 脂肪酸類濃度の対数と臭気強度との関係

- ① イソ吉草酸  $Y=1.09 \log X+5.65$     ② n-酪酸  $Y=1.16 \log X+5.66$   
 ③ イソ酪酸  $Y=1.43 \log X+5.08$     ④ プロピオン酸  $Y=1.46 \log X+5.03$

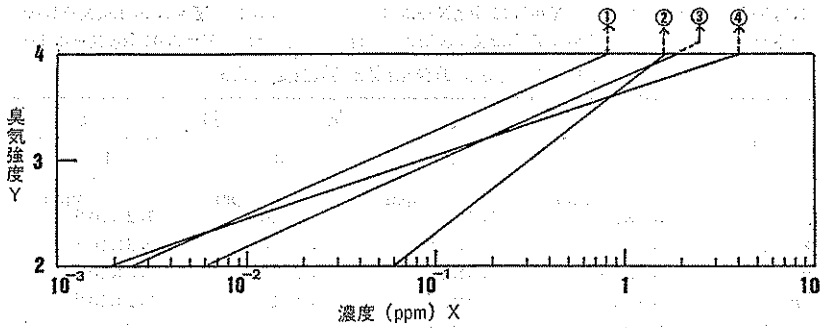


図11 芳香族アルコール類濃度の対数と臭気強度との関係

- ① m-クレゾール  $Y=0.792 \log X+4.08$     ② フェノール  $Y=1.42 \log X+3.74$   
 ③ o-クレゾール  $Y=0.826 \log X+3.83$     ④ p-クレゾール  $Y=0.604 \log X+3.64$

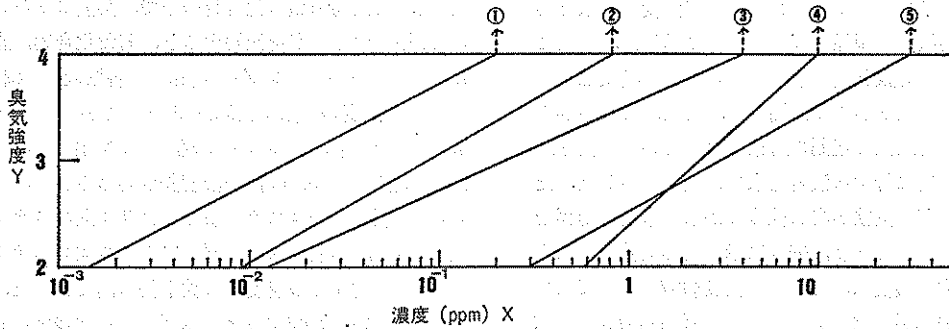


図12 含窒素化合物濃度の対数と臭気強度との関係

- ① トリメチルアミン  $Y=0.901 \log X+4.56$     ② メチルアミン  $Y=1.03 \log X+4.10$   
 ③ ジメチルアミン  $Y=0.811 \log X+3.52$     ④ アンモニア  $Y=1.67 \log X+2.38$   
 ⑤ ジエチルアミン  $Y=1.00 \log X+2.52$

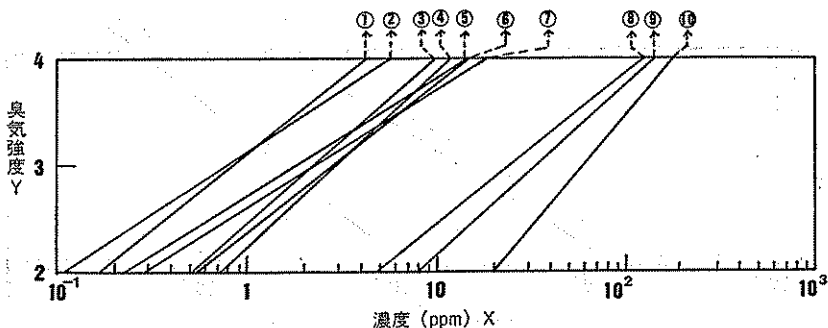


図13 芳香族炭化水素、テトラクロロエチレンおよびイソブテン濃度の対数と臭気強度との関係

- ① スチレン  $Y=1.42 \log X+3.10$
- ② イソプロピルベンゼン  $Y=1.16 \log X+3.12$
- ③ P-キシレン  $Y=1.57 \log X+2.44$
- ④ o-キシレン  $Y=1.66 \log X+2.24$
- ⑤ 1,2,4-トリメチルベンゼン  $Y=1.13 \log X+2.75$
- ⑥ m-キシレン  $Y=1.46 \log X+2.37$
- ⑦ 1,3,5-トリメチルベンゼン  $Y=1.11 \log X+2.60$
- ⑧ トルエン  $Y=1.40 \log X+1.05$
- ⑨ テトラクロロエチレン  $Y=1.57 \log X+0.583$
- ⑩ イソブテン  $Y=2.04 \log X-0.657$

表3 法規制対象物質の濃度と臭気強度の関係

物質名	臭気強度				
	1	2	3	4	5
硫化水素	$5.0 \times 10^{-4}$ ppm	$5.6 \times 10^{-3}$ ppm	$6.3 \times 10^{-2}$ ppm	$7.2 \times 10^{-1}$ ppm	8.1 ppm
メチルメルカプタン	$1.2 \times 10^{-4}$	$6.5 \times 10^{-4}$	$4.1 \times 10^{-3}$	$2.6 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^{-1}$
硫化メチル	$1.2 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-3}$	$4.4 \times 10^{-2}$	$8.3 \times 10^{-1}$	16
二硫化メチル	$2.8 \times 10^{-4}$	$2.9 \times 10^{-3}$	$3.0 \times 10^{-2}$	$3.1 \times 10^{-1}$	3.2
アンモニア	$1.5 \times 10^{-1}$	$5.9 \times 10^{-1}$	2.3	9.2	37
トリメチルアミン	$1.1 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{-2}$	$2.4 \times 10^{-1}$	3.0
アセトアルデヒド	$1.5 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-1}$	1.4	14
スチレン	$3.3 \times 10^{-2}$	$1.7 \times 10^{-1}$	$8.4 \times 10^{-1}$	4.3	22

およびメチルイソブチルケトンについて濃度の対数と臭気強度(平均値)の関係を図3から5に示した。同様に各物質の濃度の対数と臭気強度との関係を、臭気強度2から4の範囲で図6から13に掲げた。また、この中から特に現在悪臭防止法で規制の対象となっている物質を選び、各臭気強度に対する濃度を求め、表3に示した。ただし、ほとんどの実験が臭気強度2から5未満の範囲を中心に行ったものであり、表3に示した臭気強度1および5に相当する濃度は、これらの濃度領域においてもフェヒナーの法則が成立するものとして直線回帰式から求めた。

以上の結果から得られた知見は、次のとおりである。

1 悪臭物質の臭気強度

本実験に供した48物質について、例えば臭気強度2(何のにおいであるかわかる弱いにおい)に相当する濃度をみた場合、その濃度はエチルメルカプタンの0.29 ppb からメチルアルコールの200ppm まで約70万倍の濃度範囲に存在しており、また強度3(らくに感知できるにおい)においても、物質間で約20万倍の濃度差がみ

られた。また同種類の化合物の中で、強度2あるいは強度3に相当する濃度を比較すると、硫黄化合物、脂肪酸類、フェノール・クレゾール類、芳香族炭化水素類では、その濃度差は数十倍以内であったが、アルデヒド類、エステル類、アルコール類、アミン類では、物質間で約100倍から10,000倍の濃度差が認められた。ただしエステル類を酢酸エステル類とアクリル酸エステル類に区別すると、酢酸エステル類、アクリル酸エステル類とも、その物質間での濃度差は数十倍以内であった。個々の物質について比較すると(以下( )内の前の数値は臭気強度2に相当する濃度、後の数値は臭気強度3に相当する濃度を示す。単位はppm)、たとえば異性体の関係にある物質をみた場合、クレゾールのオルト体( $6.1 \times 10^{-3}$ ,  $9.9 \times 10^{-2}$ )、メタ体( $2.4 \times 10^{-3}$ ,  $4.4 \times 10^{-2}$ )、パラ体( $1.9 \times 10^{-3}$ ,  $8.6 \times 10^{-2}$ )間、キシレンのオルト体( $7.2 \times 10^{-1}$ , 2.9)、メタ体( $5.6 \times 10^{-1}$ , 2.7)、パラ体( $5.2 \times 10^{-1}$ , 1.7)間ならびに1,2,4-トリメチルベンゼン( $2.2 \times 10^{-1}$ , 1.7)、1,3,5-トリメチルベンゼン( $2.9 \times 10^{-1}$ , 2.3)、イソプロピルベンゼン( $1.1 \times 10^{-1}$ ,  $7.9 \times 10^{-1}$ )間



表4 臭気強度2および3に相当する濃度の区分

化合物	物質名	臭気強度2に相当する濃度の区分 (ppm)				臭気強度3に相当する濃度の区分 (ppm)			
		1×10 <sup>-3</sup> 以下	1×10 <sup>-3</sup> $\int$ 3×10 <sup>-2</sup>	3×10 <sup>-2</sup> $\int$ 1	1以上	1×10 <sup>-2</sup> 以下	1×10 <sup>-2</sup> $\int$ 3×10 <sup>-1</sup>	3×10 <sup>-1</sup> $\int$ 10	10以上
含硫黄化合物	硫化水素	○	○			○			
	メチルメルカプタン	○				○			
	エチルメルカプタン	○				○			
	硫化メチル		○				○		
	硫化エチル		○				○		
	二硫化メチル		○				○		
含アルデヒド類	ホルムアルデヒド				○			○	
	アセトアルデヒド		○				○		
	アクロレイン			○				○	
	プロピオンアルデヒド		○				○		
	n-ブチルアルデヒド		○				○		
	n-吉草アルデヒド		○				○		
含ケトン類	アセトン				○				○
	メチルエチルケトン				○				○
	メチルイソブチルケトン			○				○	
含エステル類	酢酸メチル				○				○
	酢酸エチル				○			○	
	酢酸n-ブチル			○				○	
	メタアクリル酸メチル			○				○	
	アクリル酸メチル		○				○		
	アクリル酸エチル		○			○			
	アクリル酸n-ブチル		○				○		
含脂肪酸類	プロピオン酸		○				○		
	n-酪酸	○				○			
	イソ酪酸		○				○		
	イソ吉草酸	○							
含脂肪酸アルコール類	メチルアルコール				○				○
	エチルアルコール				○				○
	イソブチルアルコール			○				○	
含芳香族アルコール類	フェノール			○			○		
	o-クレゾール		○				○		
	m-クレゾール		○				○		
	p-クレゾール		○				○		
含窒素化合物	アンモニア			○				○	
	メチルアミン		○				○		
	ジメチルアミン		○				○		
	トリメチルアミン		○				○		
	ジエチルアミン			○				○	
含芳香族炭化水素類	トルエン				○				○
	スチレン			○				○	
	o-キシレン			○				○	
	m-キシレン			○				○	
	p-キシレン			○				○	
	インプロピルベンゼン			○				○	
	1,2,4-トリメチルベンゼン			○				○	
	1,3,5-トリメチルベンゼン			○				○	

	物質名	臭気強度2に相当する濃度の区分 (ppm)				臭気強度3に相当する濃度の区分 (ppm)			
		1×10 <sup>-3</sup> 以下	1×10 <sup>-3</sup> } 3×10 <sup>-2</sup>	3×10 <sup>-2</sup> } 1	1以上	1×10 <sup>-2</sup> 以下	1×10 <sup>-2</sup> } 3×10 <sup>-1</sup>	3×10 <sup>-1</sup> } 10	10以上
その他	イソブテン				○				○
	テトラクロロエチレン				○				○

表5 無臭室実験から求めた臭気強度2に相当する濃度と Leonardos らの認知閾値との比較

物質名	臭気強度2に相当する濃度	Leonardos らの認知閾値	物質名	臭気強度2に相当する濃度	Leonardos らの認知閾値
硫化水素	5.6×10 <sup>-3</sup> ppm	4.7×10 <sup>-3</sup> ppm	メチルアルコール	200 ppm	100 ppm
メチルメルカプタン	6.5×10 <sup>-4</sup>	2.1×10 <sup>-3</sup>	エチルアルコール	6.1	10
エチルメルカプタン	2.9×10 <sup>-4</sup>	1.0×10 <sup>-3</sup>	フェノール	5.9×10 <sup>-2</sup>	4.7×10 <sup>-2</sup>
硫化メチル	2.3×10 <sup>-3</sup>	1.0×10 <sup>-3</sup>	p-クレゾール	1.9×10 <sup>-3</sup>	1.0×10 <sup>-3</sup>
ホルムアルデヒド	1.9	1.0	アンモニア	5.9×10 <sup>-1</sup>	46.8
アセトアルデヒド	1.5×10 <sup>-2</sup>	2.1×10 <sup>-1</sup>	メチルアミン	8.9×10 <sup>-3</sup>	2.1×10 <sup>-2</sup>
アクロレイン	1.4×10 <sup>-1</sup>	2.1×10 <sup>-1</sup>	ジメチルアミン	1.3×10 <sup>-2</sup>	4.7×10 <sup>-2</sup>
アセトン	110	100	トリメチルアミン	1.4×10 <sup>-3</sup>	2.1×10 <sup>-4</sup>
メチルエチルケトン	10	10	トルエン	4.8	2.14
メチルイソブチルケトン	6.8×10 <sup>-1</sup>	4.7×10 <sup>-1</sup>	スチレン	1.7×10 <sup>-1</sup>	1.0×10 <sup>-1</sup>
アクリル酸エチル	1.3×10 <sup>-3</sup>	4.7×10 <sup>-4</sup>	p-キシレン	5.2×10 <sup>-1</sup>	4.7×10 <sup>-1</sup>
メタアクリル酸メチル	4.7×10 <sup>-1</sup>	2.1×10 <sup>-1</sup>	テトラクロロエチレン	8.0	4.68
n-酪酸	7.0×10 <sup>-4</sup>	1.0×10 <sup>-3</sup>			

では、濃度と強度の関係に大きな相違は認められなかった。しかし、n-酪酸 ( $7.0 \times 10^{-4}$ ,  $5.1 \times 10^{-3}$ ) とイソ酪酸 ( $7.0 \times 10^{-3}$ ,  $3.5 \times 10^{-2}$ ) では、n-酪酸の方が約10倍低い濃度でにおいが感じられ、さらにアクリル酸エチル ( $1.3 \times 10^{-3}$ ,  $8.0 \times 10^{-3}$ ) とメタアクリル酸メチル ( $4.7 \times 10^{-1}$ , 1.4) では、アクリル酸エチルの方が100倍以上低い濃度でにおいが感じられた。その他エチルアルコール (6.1, 100) とメチルアルコール (200, 700), 酢酸エチル (1.4, 7.3) と酢酸メチル (21, 61), アクリル酸エチル ( $1.3 \times 10^{-3}$ ,  $8.0 \times 10^{-3}$ ) とアクリル酸メチル ( $1.7 \times 10^{-3}$ ,  $1.0 \times 10^{-1}$ ) のように、エチル基とメチル基を比較すると、エチル基の方が低い濃度でにおいが感じられるという傾向がみられた。

表4は、臭気強度2および3に相当する濃度を4つの濃度範囲に分類したものである。同種類の化合物でも濃度にかかりの差がみられる場合があることは先に述べたとおりであるが、大きく分けると、硫黄化合物、脂肪酸類、アミン類、アクリル酸エステル類、クレゾール類では、そのほとんどの物質が、数百 ppt から数十 ppb 以下でにおいが感じ始めるのに対し、ケトン類、酢酸エステル類、アルコール類、芳香族炭化水素類は一般に数十 ppb 以上でなければにおいは感じられない。

悪臭公害発生の要因を考えるうえで、表4の濃度の低い方から区分1, 区分2, 区分3, 区分4とした場合、

区分1および区分2にある物質は、悪臭公害を引き起す物質として大きな要因をもつと考えられる。実際に硫黄化合物はクラフトパルプ工場、へい獣処理場、石油化学工場、し尿処理場、下水処理場、養豚・養鶏場など多業種にわたってその悪臭の原因物質となっている。またアミン類、脂肪酸類は、硫黄化合物とともに、へい獣処理場、養豚・養鶏場などから発生する悪臭の原因物質の一部であると目されている。一方区分3, 区分4に属する物質は、アンモニア (ガラス製造業などの無機化学, 鶏糞乾燥機排ガスなど), テトラクロロエチレン (ドライクリーニング店などの洗浄剤), ホルムアルデヒド, フェノール (鋳物工場, 石油化学工場など), スチレン (FRP加工工場など), 酢酸エステル, ケトン類, 芳香族炭化水素類 (印刷, 塗装工場などの有機溶剤使用工場, 石油化学工場など) 等その発生源は、おおむね少数の業種に限られる場合が多い<sup>9)</sup>。

外国における最近の嗅覚閾値の測定例として、Leonardos ら<sup>9)</sup>あるいは Hellman ら<sup>10)</sup>による測定値があるが、その他の測定値<sup>11)12)13)14)</sup> (測定方法の不明の測定値もある) を含めてみると、同じ物質でも文献によって大幅に異なる値を与える結果もみられる。この大きな要因として測定方法の相違があげられる。この中で Leonardos らによる測定値は、本実験と同じように無臭室法を用いており、また測定値が認知閾値 (ここでは4名のパネル

メンバー全員が、その物質のにおいを明確に認知できる最低の濃度)であることが明示されていることから、本実験に供した物質と共通する25物質について両測定値を比較すると、表5に示すように、1~2の物質に例外はみられるもののおおむね一致した測定結果が得られた。ただしここでは、無臭室実験での認知閾値として臭気強度2に相当する濃度を用いており、この値が濃度と臭気強度の関係式から求めた値であるという点で、両者の認知閾値としての意味が若干異なる。

## 2. 濃度の変化に伴う強度の変化について

図6から13に、各物質の濃度(X)と臭気強度(Y)の関数関係式  $y = \log X + a$  を示したが、この式のbの値は、におい物質の濃度を $1/10$ に減少させても臭気強度はbだけしか減少しないことを意味している。

同図から、濃度の変化に対して強度の変化する割合が物質によって異なることが判る。例えば各物質について、濃度が $1/10$ に希釈されたときの臭気強度の減少の割合を求めると、p-クレゾールの0.6から酢酸メチルの2.1までと広い範囲にわたっている。また臭気強度を1段階下げる場合を考えると、例えば酢酸メチルやメタアクリル酸メチルなどは濃度を $1/10$ 程度に減少させればよいことになるが、アミン類、クレゾール類、硫黄化合物のほとんどの物質では、濃度を $1/10$ 以下に減少させなければならない。このようなことが悪臭対策あるいは悪臭の影響範囲を考えるうえでの一つの要因となる。

## まとめ

主要な悪臭の原因と考えられる物質について、その濃度と臭気強度との関係について調べた。

4m<sup>3</sup>の嗅ぎ窓式無臭室に既知量の試料ガスを注入することによって種々の濃度を調製し、その時の臭気強度(0~5)を調香師を主体とする6名のパネル員によって判断させた。被験試料は48物質で、そのうち41物質は、無臭室内の濃度をそのつどガスクロマトグラフ法等で測定した。

結果は、次のとおりであった。

(1) 物質濃度と臭気強度との関係は、すべての物質でフェヒナーの法則を満足する結果が得られた。

(2) 臭気強度の測定結果から、臭気強度2あるいは臭気強度3に相当する濃度を比較すると、物質間で20万倍以上の濃度差がみられ、特に脂肪酸類、硫黄化合物などは、極めて低濃度でにおいが感知された。

(3) また同種類の化合物、例えばエステル類あるいはアルデヒド類などでは、においの強さが同程度であっても、物質間で約100倍~10,000倍の濃度差が認められた。

さらにアクリル酸エチルとメタアクリル酸メチルなど、異性体間でも濃度と強度の關係に大きな相違を生じる場合のあることなどが判った。

(4) また濃度の変化に伴う強度の変化の割合が、物質によって大きく異なる様子も具体的なものとなった。すなわち各物質について、濃度が $1/10$ に希釈されたときの臭気強度の減少の割合を求めると、p-クレゾールの0.6から酢酸メチルの2.1まで広い範囲にわたっていた。

なお、本研究は環境庁の委託によって行ったものをまとめたものであり、御指導御助言を賜った高砂香料工業(株)甲斐荘正泰先生、国税庁醸造試験所佐藤信先生、国立公衆衛生院松下秀鶴先生他官能試験分科会の各委員の方々に深く感謝の意を表します。

## 引用文献

- 1) 厚生省公害部編：悪臭防止法解説：52~54，日本環境衛生センター刊，1971。
- 2) 環境庁大気保全局編：逐条解説悪臭防止法：1~21，1973。
- 3) 重田芳廣：悪臭の官能試験。公害分析指針，大気編3-C：38~39，1973。
- 4) 日本環境衛生センター：悪臭物質の測定等に関する研究報告書(昭和48年度環境庁委託研究)：224~230，1974。
- 5) 田中良久：心理学的測定法：115~116，東京大学出版会，1971。
- 6) 日科技連官能検査委員会：官能検査ハンドブック：31，140，191，日科技連，1973。
- 7) 佐藤 信：悪臭防止法に関する統計的基礎，悪臭公害対策セミナー概要集：1~18，悪臭公害研究会，1972。
- 8) 重田芳廣：官能試験方法の概要，悪臭と官能試験：156，悪臭公害研究会編，1980。
- 9) Leonardos, G., D. Kendall and N. Barnard: Odor threshold determinations of 53 odorant chemicals. J. of APCA., 19(2) : 91~95, 1969.
- 10) Hellman, T. M. and F. H. Small: Characterization of the odor properties of 101 petrochemicals using sensory methods. J. of APCA., 24(10) : 979~982, 1974.
- 11) May, J.: Odor thresholds of solvents for assessment of solvent odors in the air. Staub, 26(9) : 1966.
- 12) Stern, A. C. (Ed.): Air pollution (II) : 324~327, 1968.
- 13) Wilby, F. V.: Variation in recognition odor threshold of a panel. J. of APCA., 19(2) : 96~100, 1969.
- 14) Summer, W.: Odor pollution of air : 22~24, 1972.

Summary

Substances which are considered to be major sources of offensive odors were examined on the relationship between their concentration and the odor intensity.

For the experiments, an odorless room of 4 m<sup>3</sup> in capacity was used. Known quantities of each tested gas was introduced into the odorless room to prepare the test samples of various concentrations. The odor intensity and acceptability were evaluated by a panel of six members predominated by perfumers. The odor intensity was evaluated according to the six grade intensity method. The number of test substances was 48. The results were as follows.

In respect to the relationship between the concentration and the odor intensity, the results sho-

wed that the Fechner's law holds in every case of test substances. When the concentrations corresponding to the identical level of odor intensity were compared with one another, the results revealed a concentration difference of 200,000-fold or more among the substances. In particular, the odors of free fatty acids and sulfur compounds were sensible at an extremely low concentration. Among homologous compounds such as carbonyl compounds, much differences of concentration as well as 10,000-fold were observed at the identical level of odor intensity. It was further found that a great difference in the concentrations-odor intensity relationships occurs even among isomers. It was suggested that the rate of change in odor intensity with the change in concentration varies greatly depending on the substances.