

官能試験と機器分析を組み合わせたにおいの評価
Odor Assessment with Combination of Sensory Analysis and Instrumental Analysis

榎本 長蔵

Chouzou ENOMOTO

株式会社環境管理センター 分析センター日野分室 臭気分析・対策グループ

〒191-0012 東京都日野市日野 304 - 9

042-582-1496

E-mail : cenomoto@kankyo-kanri.co.jp

1. はじめに

環境行政的な面からみたにおいについて、いわゆる典型 7 公害の 1 つである悪臭として社会問題化し、昭和 46 年に悪臭防止法が制定された。以降、法整備を始めとした社会的要求、企業努力、環境浄化技術の発展の積み重ねにより、水環境や大気環境は大幅な改善が成されてきた。悪臭については、苦情件数の総数からみると平成 24 年度で 14,411 件、昭和 45 年度で 14,997 件と大きな違いが無い⁽¹⁾。これは、工場に由来するような産業型の悪臭は改善されてきているものの、飲食店等による民生型の悪臭が問題となってきたことや、住民がより快適な生活環境を求めた結果に起因する。

なお、においに関する快適な生活環境への欲求とは、大気環境的な悪臭問題に留まらず、住居内のおい、衣類・洗剤・化粧品等の生活用具のおい、ヒトの呼気・体臭、食品のおい、または精神的な療養効果を期待して用いる香り等である。つまりヒトが生活を営むあらゆる場面におけるおい環境に対する欲求が高まっていることを示す。

これらの社会的背景から、今日では、おいを客観的に評価することが増々求められている。ヒトの感覚量であるおいを客観的に把握し、共通の尺度を持って議論をするには、少なくともおいの程度を数値化・可視化する必要があると考える。数値化の方法としては大きく分けて 2 つある。1 つは機器分析法により臭気成分自体の濃度を測定する方法である。そしてもう 1 つが実際にヒトの鼻を使っておいの程度を数値化する官能試験法、いわゆる嗅覚測定法による方法である。

さらに、おいの原因成分推定のように、おいを詳細に解析していく場合には機器分析法と官能試験法の両面からアプローチしていくことが必要になる。本稿では両者を組み合わせたおいの評価手法について紹介する。

2. 官能試験法（嗅覚測定法）によるおいの数値化

嗅覚測定法によるおいの数値化の主な尺度を表 - 1 に示した。

表 - 1 嗅覚測定法によるにおいの数値化の主な尺度

においの数値化尺度	測定方法	概要
臭気濃度・臭気指数	三点比較式臭袋法	においの広播性の尺度。そのにおいが判らなくなったときの希釈倍数をもって示される。
臭気強度	6段階臭気強度表示法	においの強さに着目した尺度
快・不快度	9段階快・不快度表示法	においの認容性に着目した尺度

(1) 臭気濃度表示法・臭気指数表示法

臭気濃度とはにおいの広播性（ひろがりやすさ）に着目した尺度であり、日本では三点比較式臭袋法により求められる。6名以上のパネルがトライアングルテストにて判定した「においが判らなくなったときの希釈倍数」を統計的に数値化する方法であり、再現性・客観性に優れた値が得られる。この「においが判らなくなったときの希釈倍数」が臭気濃度である。つまり、臭気濃度 1000 のにおいとは、1000 倍に薄めた時ににおいが判らなくなるようなにおいのことである。

臭気濃度は原則として臭気成分の濃度に比例するため、消臭・脱臭効率の算出や、においの経時変化を求めた場合は減衰曲線の作成も可能であり、脱臭理論に従った様々な解析も可能となる。

悪臭防止法で採用されている臭気指数尺度は、この臭気濃度の値をヒトの感覚に近づけるため、下式のように変換をしたものである。

式 1：臭気指数 = $10 \times \log_{10}$ （臭気濃度）

嗅覚測定法は試験統括者の技術レベルや実際ににおいを嗅ぐパネルの選定や管理はもとより、試験室環境や測定に用いる器材の管理も試験結果の精度に大きく影響してくる。公定法としての詳細な臭気指数の測定手順は関係告示⁽²⁾や「嗅覚測定法マニュアル」⁽³⁾を参照されたい。



写真 1 臭気指数の測定（試料調整）



写真 2 臭気指数の測定（パネルによる判定）

(2) 臭気強度表示法

臭気強度とは、においの強さに着目して臭気を数値化する嗅覚測定法の1つである。日本では表-2に示した「6段階臭気強度表示法」が広く使われている。「複合臭への対応が可能である」、「においを嗅いですぐに数値化できる」、「低濃度臭気の数値化ができる」などの利点があるが、数値が相対的、主観的になりやすい。このため、客観的な値を得るには、ある程度訓練を積んだ複数のパネルが必要となる。臭気指数や臭気指数算出の基礎となる臭気濃度のような公定法は定められていない。しかし「嗅覚測定法マニュアル」⁽³⁾に、「臭気強度調査方法(当面の方法)」として臭気指数の測定に準じた採取方法、統括者、判定者(6人以上)が行う旨と判定方法(0.5刻み)、算出方法(最大・最小カット後の平均を0.5単位で丸める)などが記されている。

なお、臭気強度は原則として、そのにおい全体の強さを数値化するものである。例えば固有臭を有する消臭剤の消臭効果を評価する場合等、評価の目的によっては複合臭の中の特定のにおいの強さにだけ対象を絞ってパネルに回答させて数値化するという応用も可能である。

また、臭気濃度の測定対象が希釈可能な気体や液体であるのに対して、臭気強度は製品や原材料等の固体をパネルに直接嗅がせることで、においを数値化することができる。

表-2 6段階臭気強度表示法

臭気強度	強 さ の 程 度
0	無臭
1	やっと感知できるにおい
2	何のにおいかがわかる弱いにおい
3	楽に感知できるにおい
4	強いにおい
5	強烈なにおい

(3) 快・不快度表示法

快・不快度とは、においの快・不快の度合いを数値化する方法であり、臭気による被害感を評価するのに適している。日本では表-3に示した「9段階快・不快度表示法」が主に使われている。

焼肉屋のにおい、コーヒーを入れた時のにおい、パンを焼くにおいなど一般的には快いにおいでも、嫌いなヒトにとっては不快である。また短時間の曝露では快いにおいでも、長時間の曝露や濃度が濃ければ嫌悪感を持つ場合もある。このように快・不快度の数値化にはいくつかの問題点があり、具体的な判定方法が文書化されたマニュアルはない。従って、客観性のある絶対的な数値を得ることはできないが、例えば、消臭剤や香料を使用したときのにおいの認容性の変化の把握などには有効な方法である。

表 - 3 9段階快・不快度表示法

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

3．官能試験法と機器分析法を組み合わせたにのいの評価

室内環境や製品・食品等の異臭クレームを受けた臭気成分調査や、脱臭装置設計のための詳細な臭気成分調査をするような場合には、官能試験法と機器分析法の両面からのアプローチが必要になる場合が多い。両者を組み合わせて、にのいの主要成分を推定する手法の例と主な課題を表 - 4 に示した。

表 - 4 官能試験法と機器分析法を組み合わせたにのいの主要成分推定手法の例

推定手法	主な課題
【臭気濃度】と【臭気成分の定量値をその成分の嗅覚閾値濃度 ^{*1} で除した閾希釈倍数 ^{*2} 】から推定する方法	GC / MS 等で検出された各臭気成分のうち、嗅覚閾値濃度の文献値が無いものについては実測する必要がある。
【臭気強度】と【臭気成分濃度】の関係式から推定する方法	GC / MS 等で検出された各臭気成分について臭気強度と臭気成分濃度の関係式を求める必要が有る。
【にのい嗅ぎ GC / MS 分析システム】により推定する方法	「にのい嗅ぎ」における官能評価は通常少人数で実施されるため、オペレータの主観を排除しきれない。

上記の手法は何れも一長一短が有り、これを行えば万能という方法は無い。評価を行う対象物やにのいによって手法を選択する、もしくは組み合わせて評価を行う必要がある。

にのいは主に揮発性化合物に起因するものであるため、特に広範な未知成分を機器分析対象とする場合にはガスクロマトグラフ質量分析計（以下、GC / MS と示す）が使用さ

^{*1}嗅覚閾値濃度とは、その成分のにのいを感じる最低濃度を示す。すなわちこの値が小さいほど低濃度でもにのいを感じることを意味する。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，17，77-89(1990)では200成分を超す成分の嗅覚閾値濃度が報告されている。

^{*2}閾希釈倍数とは各成分濃度の実測値をその成分の嗅覚閾値濃度で除した値。つまり単成分毎のにのいが感じとれなくなるまでの希釈倍数、臭気濃度相当値を示す。この値が高いものほど、検出成分の中で臭気全体への寄与が高いと推定される。

れることが多い。表 - 4 に示した手法例に共通する機器分析上の課題としては、なおに影響することが多い極性化合物を精度良く検出及び定量し、可能な限り嗅覚閾値濃度レベルまでの微量分析を可能とする GC / MS の分析系を如何に組めるかという課題がある。

4 . においの主要成分の推定

(1)臭気濃度と閾希釈倍数から推定する方法

「嗅覚測定法により求めた臭気濃度」と「GC / MS 等の機器分析法による各臭気成分の定量値をその成分の嗅覚閾値濃度で除した閾希釈倍数」から、においの主要成分を推定する方法の手順を表 - 5 に示し、得られた結果の解析例を表 - 6 に示す。

表 - 5 臭気濃度と閾希釈倍数からにおいの主要成分を推定する方法の手順

においを気体試料としてサンプリングバッグに採取もしくは所定条件でバッグ内に発生させる。バッグ中の気体の臭気濃度を三点比較式臭袋法で測定する。

直ちに、バッグ中の気体中の臭気成分濃度を GC / MS 等で測定する。(大半の場合、この時点では臭気成分に関する情報が多くは無いため、機器分析は GC / MS による定性及び半定量分析^{*3}を実施する)

機器分析にて得られた各成分の定量値(もしくは半定量値)をその成分の嗅覚閾値濃度で除し、閾希釈倍数を算出する。嗅覚閾値濃度が不明な臭気成分は、必要に応じて閾値濃度を実測する。

臭気濃度と各臭気成分の閾希釈倍数を比較して、なおに寄与が大きい成分を推定する。

表 - 6 においの主要成分の解析の例

測定項目	測定結果	嗅覚閾値濃度	閾希釈倍数	臭気濃度への寄与度合
臭気濃度	1000	-	-	-
臭気成分 A	1ppm	1ppm	1	0.1%
臭気成分 B	0.1ppm	0.01ppm	10	1%
臭気成分 C	0.1ppm	0.0001ppm	1000	100%

・臭気濃度への寄与度合 = (臭気濃度 / 閾希釈倍数) × 100

臭気濃度、閾希釈倍数は単位なし

臭気濃度が「におい全体のおおなくなるまでの希釈倍数」を示すのに対して、各臭気成分の閾希釈倍数は「その臭気成分単体のおおなくなるまでの希釈倍数」を示す。従って、臭気濃度に対する各臭気成分の閾希釈倍数の比率(臭気濃度への寄与度合)を比較することで、その臭気の主要成分を推定することができる。上記の解析例では「臭気成分 C」がにおいの主要成分であると推定することができる。

(2)臭気強度と臭気成分濃度の関係式から推定する方法

約 50 成分ほどの臭気成分について、臭気強度と臭気成分濃度の関係式が報告⁽⁴⁾されている。一例として悪臭防止法に定められた特定悪臭物質の 1 つでもあるメチルメルカプタンについて表 - 7 に示す。

^{*3}「半定量」とはトルエン等の単一物質を標準物質として用いて定量分析を行い、およその濃度を把握するものであり、「半定量値」は検出オーダー確認のための数値である。

表 - 7 メチルメルカプタン濃度と臭気強度の関係

単位：ppm

臭気成分名	臭気強度						
	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	2.5	3 楽に感知で きるにおい	3.5	4 強い におい	5 強烈な におい
メチル メルカプタン	0.00012	0.00065	0.0016	0.0041	0.010	0.026	0.16

機器分析にて検出された臭気成分の濃度が、嗅覚では実際どの程度の強さで感じるにおいであるかの情報を得て、その臭気成分のにおいへの寄与を推定することができる。

(3)におい嗅ぎ GC / MS システムにより推定する方法

におい嗅ぎ GC / MS システムとは、様々な臭気成分を含むガスを GC 本体のカラムを通して成分毎に分離し、カラム出口で分離された成分を含むガスを分岐し、MS でデータ取得を行うと同時に、その成分のにおいをヒトが嗅ぐシステムである。すなわちカラムで分離された各成分ピークの出現位置や質量数の情報からその成分を特定し、同時に各ピークのにおいを嗅ぎ、臭質やその強さ等の臭気成分に関する官能情報を得るシステムである。図 - 1 に弊社使用システムの概要を示す。また図 - 2 に低濃度の臭気成分をヒトが嗅げる濃度に濃縮するトラップ - ヘッドスペースサンブラの原理を示す。

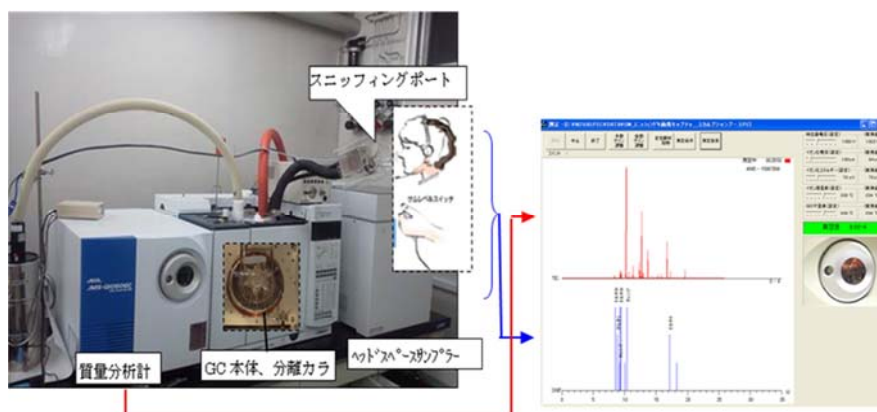


図 - 1 スニッフィング GC / MS システム概要

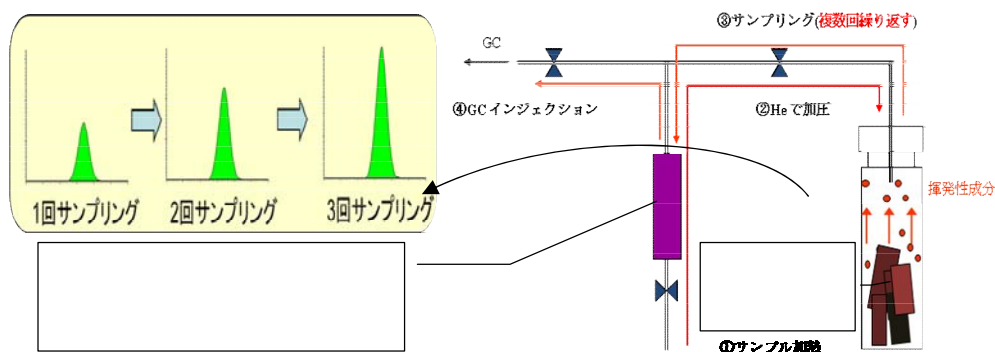


図 - 2 トラップ - ヘッドスペースサンブラの原理

5 . おわりに

近年の衣食住における快適なおい環境への欲求の高まりは非常に大きいものがある。感覚量であるおいを評価するには、ヒトの鼻を使った官能試験法は必須な技術である。しかし、おいを客観的に評価するためには、官能試験法と機器分析法の両方をうまく組み合わせるおいの数値化や可視化をしていかなければその十分な実現は困難であろう。おいの評価はまだ未解明なことが多く、更なる嗅覚測定技術、機器分析技術の発展が望まれる。

【参考文献】

- (1) 環境省, 平成 24 年度悪臭防止法施行状況調査について
- (2) 平成 7 年 9 月 13 日環境庁告示第 63 号 別表
- (3) 環境省編集, 嗅覚測定法マニュアル
- (4) (公社)におい・かおり環境協会編集 ハンドブック悪臭防止法「代表的な悪臭原因物質の濃度と臭気強度の関係」

-MEMO-