

においの強度と濃度の間の相関に関する考察（第10報）

——成分濃度による，混合臭の嗅覚強度の算出(2)——

佐野 悞*・鶴泉 彰恵*・大矢 公彦*・佐野 愛知**

An Attempt to Relate the Gross Intensity of a Compound Odor to the Total Concentration of Ingredients (X)

——Calculation of the Compound Odor Intensity by
Making Use of the Ingredient Concentrations——

Isamu SANO, Akie TSURUIZUMI,
Kimihiko OHYA and Aichi SANO

Eqs. (1) and (2) in text are ones by dint of which we are able to calculate the intensity of a compound odor in terms of ingredients; though both of these are of the form of the Weber-Fechner's relation, they have been derived by us based on an idea that the sense of smell be produced once odorants adsorbed onto the surface of olfactory organ, and, through the results of their applicability examinations, it has been found that eq. (2) has an advantage over eq. (1).

Further tests of eq. (2) were made in the present report utilizing odors emanating from a kraft-paper mill, and additionally, those associated with rendering plants, live-stock houses and night-soil processing plants, with the results so successful that it enables us to calculate the compound odor intensity.

Taking the findings into consideration, we have presented a view, on the mechanism of smell sense generation, that (1) the odorant adsorption is caused mainly by physical forces and, in some cases, by chemical forces; the latter should be rather weak, and (2) the surface of olfactory organ is in a state covered with a very thin layer of salt-containing water; the adsorption process is almost the same as a solution process.

Turning the view to account, we might understand some such empirical facts that (1) the fatigue as well as recovery of smell sense is easy and (2) the effect of temperature upon the smell sense is hardly observed.

前置き

筆者は第1報及び第2報¹⁾に於て吸着の観点から混合臭の全強度と全濃度の間の関係式を誘導したが，更に第3報²⁾に於てこれを修正・拡張した。これらの関係式の一，二を挙げると下の如くである。

$$I = \Sigma(k_i \ln c_i + K_i) \\ = \Sigma k_i \ln C + \Sigma(k_i \ln r_i + K_i) \quad (1)$$

$$I = \Sigma r_i k_i \ln C + \Sigma r_i K_i \quad (2)$$

I: 混合臭の全強度

k_i : 成分臭 i の滲透係数

c_i : 成分臭 i の濃度

K_i : 成分臭 i の基準強度

C: 混合臭の全濃度 (Σc_i)

r_i : 成分臭 i の濃度分率

式(1)については，成分臭の濃度の実測値を使って混合臭の全強度を計算すると実測値より過大な結果を与えることが多いが，混合臭の全濃度と全強度の間には，式の要求する通り，直線関係が成立するのでその勾配を読み取り，これを計算値と比較することによって成分間の相

* 環境工学研究所

** 愛知県環境部

相互作用指数(干渉係数)を求めたところ、1程度であることが窺われたが、確定的な結論を得るまでには至っていない(第3報)。これに反し、式(2)については、強度の実測値と計算値の間に良好な対応の存在することが認められたが、資料が充分でない憾みがあった(第3報及び第5報³⁾)。

今回、2、3の情報に基づいて式(2)を検討したので以下にその結果とこれに対する考察を報告する。

式(2)による、混合臭の嗅覚強度の算出

表1は春日井市内の、王子製紙榑春日井工場周辺に於ける調査成績^{*1}である。表には調査(a)~(f)を通じ、硫化水素単一臭の場合33例と硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化ジメチルなどの混合臭の場合21例が見られ、それぞれ、強度の実測値と計算値^{*2}が示してある。表2に単一成分の関係式⁴⁾を掲げたが、これから各成分の滲透係数と基準強度を知ることができる。

表1中、地点Iは対照^{*3}で、工場の風上側に選んであるけれども、殆どの場合、硫化水素が1~2 ppb 検出され、しかも強度は零と測定されている。他にも若干の地点、例えば(b)~D、E及びH、(f)~Aなどで同様の状況^{*4}が見られるけれどもこれら^{*5}を除けば実測値と計算値とは概して一致していると考えてよいであろう。

混合臭21例については、二成分系、三成分系、四成分系など色々あるが、(a)~B、(d)~E及び(e)~(A)などで喰違いが出ている位で、一般に実測値と計算値の間の対応は良好である。

その他、春日井市環境分析センターにより工場周辺で随時に測定が行われている。例えば昭57.4~58.3の間に本報告引用分(表1、(f)58.1.19調査)以外に混合臭(2成分以上)が39例報告され、その多くについて実測値と計算値の一致することが確かめられているが、紙面節約と冗長回避のため掲載を割愛する^{*6}。

表3は化製場に関する調査成績⁵⁾で、処理場(A)、製造室(C)、原料室(D)、製品室(E)の他脱臭装置入口(H)及び出口(I)

更に敷地境界線上(B、F、G)など種々の場所で測定されている。式(2)による計算値は表に示した通りで、処理場(A)を除き^{*7}、実測値と充分に対応していることが認められる。表4に各成分臭に対する強度・濃度間の関係式⁴⁾が掲げてあるが、i-吉草酸の式はn-吉草酸の式が得られないための代用である。

表5は尿尿処理場、化製場などに於ける調査成績⁶⁾で、嗅覚強度の実測値76例の中、計算値と合致する場合23例、実測値の方が大きい場合42例、小さい場合11例である^{*8}。この調査はアンモニア、硫化水素及びアクロレインを追跡し他の悪臭成分の存否には触れていないが、これらも測定されているならば対応良好の場合が更に増えるのではなかろうかと考えられる^{*9}。喰違いの目立つ場合はNo.16、76、77などであるが、No.16ではアンモニアが検出されているに過ぎないのでその濃度から強度を計算すると1.6と得られるが、実測では4.5と高く、他の成分の存在を暗示しているように思われる。

嗅覚発生に関する一見解

表1、3及び5に見られる如く混合臭の全強度の実測値と式(2)による計算値との間には充分に対応が存在するので式(2)は混合臭全強度の計算式として適格と考えてよいであろう。

式(1)は、Langmuirの局在型単分子層吸着の考え方にに基づき、嗅覚官能部面を一樣とし、これに異質多種類の成分臭が選ぶところなく吸着すると観点から誘導したものであるが、これに対し、式(2)は式(1)に準じて官能部面は同じく一樣であるが、成分臭は同質と想定したものであった³⁾。併し、式(2)を検討した結果は以上の通りで、異質成分の混合臭(表3及び5)に対しても適用できることが知られたので、ここで制限を取外し、式(2)は同種成分の混合臭はもとより異種成分の混合臭についても成立するものとするにすると吸着力は物理力(ファンデルワールス力)乃至弱い化学力であろうと思われる。これが果して妥当か否かについては今後の知見の展開に

* 1 詳細については春日井市環境分析センター資料集を参照のこと。

* 2 ND(0.5ppb未満)を零として計算。

* 3 調査日毎に天候により場所が変わる。他の地点についても同様。

* 4 この喰違いについては第9報(愛工大研報, No.19, 1984)に考察が行ってある。

* 5 硫化水素が存在し、強度は零の場合。

* 6 39例の中、喰違いの著しいものを挙げて実測値1.0:計算値2.3の場合が筆頭で、以下、次の4例1.0:2.2, 1.6:2.6, 1.5:2.5, 1.0:2.0があるに過ぎない。尚、この5例では実測値の方が小さいが、逆の場合も見られ、実測値と計算値の差が0.9以内34例(0.6以内28例, 0.4以内18例など)となっている。詳細は春日井市環境分析センター資料集を参照のこと。

* 7 実測値が異常ではなかろうかと思われる(第3報参照)。

* 8 計算式については表2(硫化水素)及び表4(アンモニア)を参照のこと。

* 9 アクロレインは測定を実施しても検出されなかった⁶⁾。

表1 クラフトパルプ工場周辺の調査成績

(a) 昭56. 1. 13 調査

調査地点	濃度 (ppb)					強度 (6点スケール)	
	硫化水	メチルメ	硫化メ	二硫化	合計	実測	計算
A	1.2	—	3.0	0.5	4.7	1.8	2.1
B	0.9	0.8	1.3	—	3.0	1.1	2.3
C	1.6	—	1.0	—	2.6	1.4	1.8
D	0.9	—	—	—	0.9	2.7	1.2
E	1.7	—	—	—	1.7	1.8	1.5
F	1.1	—	—	—	1.1	0.3	1.3
G	1.8	—	—	—	1.8	1.3	1.5
H	1.6	—	—	—	1.6	1.3	1.5
I	2.0	—	—	—	2.0	0	1.6

— : ND (0.5ppb未満)

I : 対照 (工場風上の地点)

(b) 昭56. 2. 18 調査

調査地点	濃度 (ppb)					強度 (6点スケール)	
	硫化水	メチルメ	硫化メ	二硫化	合計	実測	計算
A	0.6	—	—	—	0.6	0.5	1.1
B	0.7	—	—	—	0.7	0.6	1.1
C	0.6	—	—	—	0.6	1.5	1.1
D	0.8	—	—	—	0.8	0	1.2
E	0.6	—	—	—	0.6	0	1.1
F	0.7	—	—	—	0.7	0.7	1.1
G	0.8	—	—	—	0.8	0.2	1.2
H	0.8	—	—	—	0.8	0	1.2
I	0.8	—	—	—	0.8	0	1.2

(c) 昭56. 7. 22 調査

調査地点	濃度 (ppb)					強度 (6点スケール)	
	硫化水	メチルメ	硫化メ	二硫化	合計	実測	計算
A	5.2	1.1	2.5	0.5	9.3	2.6	2.4
B	5.9	0.7	1.8	—	8.4	0.9	2.1
C	1.8	—	—	—	1.8	0.5	1.5
D	8.1	1.9	6.2	1.0	17.2	2.1	2.7
E	7.7	1.2	2.8	0.6	12.3	2.8	2.5
F	2.9	1.6	3.6	0.7	8.8	1.8	2.5
G	1.6	—	—	—	1.6	0.3	1.5
H	1.4	—	—	—	1.4	0.2	1.4
I	0.7	—	—	—	0.7	0	1.1

(d) 昭57. 1. 19 調査

調査地点	濃 度 (ppb)					強 度 (6点スケール)	
	硫 化 水	メチルメ	硫 化 メ	二 硫 化	合 計	実 測	計 算
A	2.5	1.5	6.4	1.3	11.7	2.9	2.6
B	1.6	0.7	2.7	0.5	5.5	2.2	2.3
C	10	—	2.9	0.6	13.5	2.0	2.4
D	2.5	1.3	5.6	0.9	10.3	1.5	2.6
E	2.5	0.8	3.3	0.5	7.1	1.0	2.4
F	11	0.8	—	0.8	12.6	2.0	2.4
G	1.7	—	1.7	—	3.4	2.2	2.0
H	1.2	—	0.9	—	2.1	1.5	1.7
I	0.9	—	—	—	0.9	0	1.2

(e) 昭57. 7. 22 調査

調査地点	濃 度 (ppb)					強 度 (6点スケール)	
	硫 化 水	メチルメ	硫 化 メ	二 硫 化	合 計	実 測	計 算
A	0.8	0.8	1.2	—	2.8	1.0	2.2
B	0.6	—	—	—	0.6	0.4	1.1
C	0.8	—	0.8	—	1.6	1.6	1.7
D	—	—	—	—	—	1.6	} (1.4)* ^a
E	—	—	—	—	—	0.4	
F	—	—	—	—	—	1.3	
G	—	—	—	—	—	0.2	
H	—	—	—	—	—	0.9	
I	—	—	—	—	—	0	0.9* ^b

*a 硫化水素及び硫化メチルの濃度を共に 0.4ppbとし、メチルメルカプタン及び二硫化ジメチルを無視して計算

*b 硫化水素の濃度を 0.4ppbとし、他は無視して算出

(f) 昭58. 1. 19 調査

調査地点	濃 度 (ppb)					強 度 (6点スケール)	
	硫 化 水	メチルメ	硫 化 メ	二 硫 化	合 計	実 測	計 算
A	0.7	—	—	—	0.7	0	1.1
B	0.9	—	—	—	0.9	0.3	1.2
C	1.2	1.4	3.9	0.5	7.0	1.8	2.5
D	0.8	—	—	—	0.8	0.8	1.2
E	0.7	—	—	—	0.7	0.5	1.1
F	1.5	0.5	2.5	—	4.5	2.2	2.2
G	0.7	—	—	—	0.7	0.4	1.1
H	0.9	—	0.6	—	1.5	1.3	1.6
I	0.8	—	—	—	0.8	0	1.2

表2 嗅覚強度（y，6点スケール値）と物質濃度（x，ppb）の間の関係式⁴⁾

硫化水素	$y = 0.9502 \log x + 1.2873$	硫化メチル	$y = 0.7843 \log x + 1.7105$
メチルメルカプタン	$y = 1.2525 \log x + 2.2320$	二硫化ジメチル	$y = 0.9849 \log x + 1.5496$

表3 魚腸骨・獣骨処理場に於ける調査成績⁵⁾

調査場所	濃 強 (ppb)								強度 (6点スケール)	
	アセトアルデヒド	トリメチルアミン	アンモニア	n-酪酸	n-吉草酸	メチルメルカプタン	二硫化ジメチル	合計	実測	計算
A	16.1	17.1	380	24.8	2.4	0.7	0.8	441.9	4.5	2.4
B	3.1	3.0	210	7.8	3.3	< 0.5	< 0.6	228.2	2	1.7
C	13.9	131	1540	813	63.2	2.2	3.7	2567.0	4	(5) ^{*a}
D	22.9	102	1720	125	9.9	6.0	1.5	1987.3	3.5	3.5
E	17.9	71.7	3150	164	11.1	1.5	6.1	3422.3	3	3.7
F	3.6	4.3	280	2.1	1.7	< 0.5	< 1.0	293.2	1.5	1.5
G	2.0	0.7	100	1.5	0.9	< 0.5	< 1.0	106.6	1	1.0
H	46.8	2720	2290	4470	306	179	6.3	10018.1	4.5	(5) ^{*b}
I	38.1	36.7	410	2.8	2.5	9.0	3.7	502.8	3	2.4

*a 計算値 5.7

*b 計算値 8.3

表4 嗅覚強度（y，6点スケール値）と物質濃度（x，ppb）の間の関係式⁴⁾

アセトアルデヒド	$y = 1.01 \log x + 0.82$	i-吉草酸	$y = 1.09 \log x + 2.39$
トリメチルアミン	$y = 0.90 \log x + 1.86$	メチルメルカプタン	$y = 1.25 \log x + 2.23$
アンモニア	$y = 1.67 \log x - 2.64$	二硫化ジメチル	$y = 1.05 \log x + 1.30$
n-酪酸	$y = 2.57 \log x + 2.24$		

俟たなければなるまいが、斯う考えると、色々の経験的事実を都合よく説明することができるようである。例えば――

(1)におい物質の官能部面着・脱は容易の筈であるから嗅覚の疲労（順応）・回復も容易の筈であることが首肯できる。(2)吸着熱を数 kcal/mol 程度、従って吸着力を物理力など、とすると嗅覚強度に対する温度の影響の小さいことが推測⁷⁾されるが、これは、事実、その通りである。更に一步踏込むことが許されるならば、(3)嗅覚官能部の面膨張率が液体の体膨張率に殆ど等しいこと⁷⁾及びにお

い物質は水溶性であるか或は多少なりとも親水性をもつこと²⁾などから嗅覚官能部はその面が水（恐らく食塩水）との均一又は均一に近い混合体であるか或は寧ろ水（食塩水）の極薄い層で覆われている機構体^{*10)}であろうかなどと思われ、實際上、液体に近いと見てよいのではなかろうかと考えられるが、この場合には吸着は非局在型で、過程は殆ど溶解を意味し^{*11)}、吸着熱は溶解熱に近いものになるが、物理力などに原因するので数 kcal/mol 見当のものと思われる。例えばメチルメルカプタンの水に対する溶解の場合、溶解熱 6 kcal/mol と算出されて

*10 この層内に嗅線毛が揺動し、におい分子を捕獲する役割をもつのであろうかとも想われるが、詳細不明。

*11 この過程が嗅覚発生の律速段階であろうと見られる。

表5 衛生センター及びフェザーミール工場等に於ける調査成績

調査場所	測定番号	濃 度 (ppm)		強 度 (6点スケール)	
		アンモニア	硫化水素	実 測	計 算
A 衛 生 セ ン タ ー	1	0.070	0.004	2	11
	2	0.277	0.007	3	22
	3	0.447	0.009	2	22
	4	0.430	0.003	1	2
	5	0.218	0.004	1	1
	6	0.378	0.012	3	2
	7	0.374	0.009	3	2
	8	0.531	0.006	3	2
	9	0.551	0	2	2
	10	0.206	0	2	1
	11	0.167	0.002	3	1
	12	0.328	0.010	3	2
	13	0.586	0.129	2	2
	14	0.368	0	2	2
	15	0.388	0	3	2
	16	0.346	0	4.5	1.6
	17	0.905	0.531	5	4.2
	18	0.335	0	4	2
	19	0.312	0.006	3.3	1.6
B 衛 生 セ ン タ ー	20	0.185	0.009	3	1
	21	0.405	0.009	2	2
	22	0.577	0.003	2	2
	23	0.371	0.011	1.5	1.7
	24	0.466	0.005	3	2
	25	0.360	0	2	2
	26	0.147	0.001	3	1
	27	0.228	0.004	2	1
	28	0.210	0.013	1	1
	29	0.547	0.003	2	2
	30	0.416	0.004	3	2
	31	0.691	0.015	2	2
	32	0.433	0.012	1	2
	33	0.480	0.012	1	2
	34	0.248	0.002	2	1
	35	0.084	0.002	2	1
	36	0.910	0.002	2	2
	37	0.335	0.003	1	2
	38	0.336	0.002	2	2
	39	0.315	0	1	1

調査場所	測定番号	濃 度 (p p m)		強 度 (6点スケール)	
		アンモニア	硫化水素	実 測	計 算
C 衛 生 セ ン タ ー	40	0.390	0.026	1	2
	41	1.167	0.072	1	3
	42	0.390	0.010	1	2
	43	0.684	0.010	1	2
	44	0.833	0.014	3	2
	45	1.313	0.853	3	3
	46	0.559	0.001	4	2
	48	0.238	0.007	2	1
	49	0.439	0.014	1	1
D 畜 産 セ ン タ ー	59	0.129	0	3	1
	60	0.595	0.005	3	2
	61	0.287	0	2	2
	62	0.237	0.003	2	1
	63	0.151	0	2	1
	64	0.668	0	2	2
	65	0.206	0	3	1
	66	0.432	0.007	1	2
	67	0.066	0	1	0
E フ ェ ザ ー ミ ー ル 工 場	69	0.978	0.005	1	2
	70	1.065	0.125	3	3
	71	3.132	0.003	2.5	3.2
	72	0.699	0.005	3	2
	73	1.096	0.003	1	2
	74	1.026	0.005	2	2
	75	0.701	0.005	4.3	2.1
	76	0.910	0.006	5	2
	77	1.055	0.003	5	2
	78	4.024	0.022	4.7	3.4
	79	6.133	0.108	5	4
80	1.295	0.011	4.5	2.6	
81	1.797	0.011	4.8	2.8	
82	1.023	0.127	4	3	
84	0.800	0.002	4	2	
84	0.685	0.170	4	2	
85	2.347	0.117	4	3	
86	14.757	2.397	5	5	
87	0.545	0.061	3.8	2.2	

いる⁹⁾。

以上を要するに、吸着力として物理力などを想定し、嗅覚に関する経験的事実の若干に対して理由付けを試みたが、嗅覚作用については、現在猶、解明の行届いていない事柄が多く釈然としない状態にあるので、情報入手を心がけつつ、更に考察を進める予定である。

附 記

筆者は、先きに、式(1)を使って嗅覚強度と臭気濃度の間の関係式を誘導し(第4報⁹⁾)、又嗅覚強度に与える温度の影響を推定した(第6報⁷⁾及び第8報⁷⁾)が、式(2)を使っても同様に処理し、同様の結果に到達することができる。一、二を例示すると下の通りである。

$$I = \Sigma(r_i k_i) \cdot \ln n + \Delta$$

n : 混合臭の臭気濃度

Δ : 容器定数

$$-\frac{\partial I}{\partial T} = \Sigma(r_i k_i) \cdot \frac{5}{2T} + \Sigma(r_i k_i Q_i) \cdot \frac{1}{RT^2}$$

$$k_i \simeq k, Q_i \simeq Q$$

$$\simeq \frac{k}{2T} \left(5 + \frac{Q}{T}\right)$$

Q : におい物質の脱着熱

$$-\frac{\partial I}{\partial T} \simeq \frac{k}{2T} \left(1 + \frac{Q}{T}\right) + k \cdot \frac{\partial \ln B}{\partial T}$$

B : 嗅覚官能部の面積

まとめ

本文中の式(1)及び(2)は、共に、混合臭の全強度を成分臭の強度・濃度間の関係(Weber-Fechnerの式)を利用して算出するためのもので、混合臭が嗅覚官能部に吸着されることから嗅覚が発生するとの見解に基づいて誘導されているが、既報告によると、これらの式の実際との適合性は式(2)の方が優るようである。

本報告は式(2)をクラフト紙工場、化製場、尿尿処理場及び畜舎などの臭気に適用して計算値と実測値の間の対応を検討した結果を示した後、この結果から嗅覚発生機構に関して次の如く、即ち(1)吸着力は物理力(ファン

デルワールス力)、弱い化学力などで、(2)嗅覚官能部は表面が水(食塩水)との混合の状態或は極薄層で覆われた状態にあり、従って(3)吸着は溶解の過程に近いものであろう、などと解釈することが可能であることを述べたものである。

更にこの考え方によって嗅覚の疲労・回復が容易であるとか嗅覚が温度の影響を殆ど受けないとかの事実を説明できることに言及し、式(2)からも式(1)からと同様な関係を誘導し得ることが付記されている。

引用文献

- 1) 佐野 惲 : 愛工大研報, No.13(1978), 27; 悪臭研究, 7(1978), No.33, 1; 佐野 惲, 佐野 愛知 : 愛工大研報, No.14(1979), 31; 悪臭研究, 9(1980), No.42, 1
- 2) 佐野 惲, 佐野 愛知 : No.16(1981), 35; 悪臭研究, 10(1982), No.50, 12
- 3) 佐野 惲, 佐野 愛知, 坪井 勇 : 愛工大研報, No.17(1982), 47; 悪臭研究, 11(1982), No.52, 1
- 4) 悪臭公害研究会 : 悪臭と官能試験(1980. 3), 153~155(重田 芳広, 表19~22)
- 5) 堀場 祐子, 山中 伸一 : 悪臭研究, 9(1980), No.42, 36
- 6) 小瀬 洋喜, 佐藤 孝彦, 加藤 訓男 : 悪臭研究, 4(1974), No.16, 27
- 7) 佐野 惲, 佐野 愛知 : 愛工大研報, No.17(1982), 59; 悪臭研究, 11(1982), No.52, 11; 佐野 惲, 佐野 愛知, 大矢 公彦 : 愛工大研報, No.18(1983), 33; 悪臭研究, 12(1982), No.55, 5
- 8) 佐野 惲, 市川 俊子, 村手 哲雄, 坪井 勇, 太田 洋 : 愛工大研報, No.15(1980), 273; 悪臭研究, 9(1980), No.43, 1
- 9) 佐野 惲, 佐野 愛知 : 愛工大研報, No.16(1981), 45; 佐野 惲, 佐野 愛知, 坪井 勇 : 悪臭研究, 10(1982), No.51, 1

(受理 昭和60年1月30日)