

車室内の臭気成分を対象とした
嗅覚測定法の検討と容認性評価

2018 年度

大同大学大学院 工学研究科 博士後期課程

材料・環境工学専攻

大黒 さゆり

目次

第 1 章 序論	1
1-1. 研究の背景と目的	1
1-2. 自動車のにおいに関する動向	3
1-3. 自動車の臭気に関する既往の研究	4
1-3-1. カーエアコンの臭気について	4
1-3-2. 化学物質について	5
1-4. 本論文で用いたにおいの評価方法	5
1-4-1. におい質の評価方法	5
1-4-2. 被験者スクリーニングの方法	6
1-5. 研究の位置づけ	7
1-6. 本論文の構成	8
参考文献	10
第 2 章 においの測定方法とにおい物質の嗅覚閾値	17
2-1. はじめに	17
2-2. 実験方法	18
2-2-1. におい試料と前処理方法	18
2-2-2. 公定法の測定方法	21
2-2-3. 簡易法の測定方法	21
2-2-4. 成分濃度の定量方法	22
2-2-5. 嗅覚閾値の算出方法	22
2-2-6. 実施期間	22
2-2-7. 被験室	22
2-2-8. 評価パネル	23
2-3. 結果と考察	25
2-3-1. 嗅覚閾値の測定結果	25

2-3-2. 公定法のパネル属性の検討	27
2-3-3. 沸点、分子量と嗅覚閾値の関係	28
2-3-4. 脂肪酸類の比較	30
2-4. まとめ	32
参考文献	32
第3章 構成成分との類似性の検討	34
3-1. はじめに	34
3-2. サンプルについて	34
3-2-1. サンプル情報	34
3-2-2. サンプルのにおい評価	35
3-2-2-1. サンプルのにおい評価方法	35
3-2-2-2. 実験結果	35
3-3. サンプルとにおい物質の類似性確認の実験方法	36
3-3-1. サンプルのにおい試料の作成方法	36
3-3-2. におい試料の作成方法	36
3-3-3. におい試料の評価方法	39
3-3-4. パネルについて	42
3-3-5. 被験室について	42
3-4. 結果と考察	42
3-4-1. 臭気強度、快・不快度の検討	42
3-4-2. 容認性の検討	45
3-4-3. 事物・状態評価結果の検討	46
3-4-4. SD 法によるにおい質評価結果の検討	48
3-4-5. SD 法を用いたにおい質評価によるパターン類似率の算出	50
3-5. まとめ	55
参考文献	56

第4章 主要成分の容認性 -フェニル酢酸とノナン酸について-	58
4-1. はじめに	58
4-2. 実験方法	59
4-2-1. におい試料の作成方法	59
4-2-2. におい試料の臭気濃度の算出方法	60
4-2-3. におい試料の成分濃度の測定方法	60
4-2-4. 嗅覚閾値の算出方法	61
4-2-5. 臭気強度、快・不快度、容認性、におい質の評価方法	61
4-2-6. 被験者	62
4-2-7. 被験室について	62
4-2-8. 実施期間	62
4-3. 結果および考察	65
4-3-1. 嗅覚閾値の検討	65
4-3-2. 臭気特性の検討	66
4-3-2-1. 臭気強度と快・不快度の検討	66
4-3-2-2. におい質の検討	68
4-3-2-3. 容認性評価に基づく臭気規準値の検討	70
4-4. まとめ	74
参考文献	75

第5章 容認性における年齢差の検討 -フェニル酢酸とノナン酸について-
.....77

5-1. はじめに	77
5-2. 実験方法	77
5-2-1. 嗅覚閾値実験	77
5-2-1-1. 試料作成方法	77
5-2-1-2. 嗅覚閾値の測定方法	78
5-2-1-3. 実験期間	78

5-2-2. 臭気強度、快・不快度、容認性の評価実験	78
5-2-2-1. 試料作成方法	78
5-2-2-2. 臭気強度、快・不快度、容認性の評価方法	79
5-2-2-3. 実験期間	80
5-2-3. 被験者の基本属性	81
5-3. 結果および考察	82
5-3-1. 被験者の属性の検討	82
5-3-1-1. 性別、喫煙習慣、職業などの属性について	82
5-3-1-2. 今回採用した被験者について	84
5-3-2. 嗅覚閾値の測定結果の検討	86
5-3-3. 臭気強度と快・不快度の測定結果の検討	87
5-3-4. 容認性評価結果の検討	89
5-3-5. 臭気強度による臭気基準値の検討	90
5-3-6. 快・不快度を考慮した臭気基準値の検討	93
5-4. まとめ	95
参考文献	96
第 6 章 まとめと今後の展望	98
6-1. 本研究のまとめ	98
6-2. 今後の展望	102
参考文献	103
学位論文の関連論文など	105
謝辞	107

第 1 章 序論

1-1. 研究の背景と目的

生活環境における悪臭苦情について、悪臭防止法が昭和 46 年に制定されて以降、畜産臭や工場からの排気などの臭気に対する住民からの苦情件数は制定当時の 14,000 件／年と比べて減少傾向にあった。平成に入ってから徐々に件数が増加し、20,000 件／年を超え、平成 15 年にはピークを迎えた¹⁾。それ以降は徐々に減少しているものの、現在でも 12,000～13,000 件／年もの苦情が発生しており、制定当時からあまり減少していない。近年は、最も件数が多い野外焼却に次いで、個人住宅やサービス業などのより身近な生活環境の中で発生するにおいて不満を抱く人が増えており、都市型の苦情の割合が目立っているといえる²⁾。

居住者を対象とした生活環境の中においてに関するアンケート調査では、居住者の中でも特に快適性に対して不満を持つ人が臭気を意識しており、その中で住居内の性能に満足し物質的に満たされている少数の居住者が、において生活環境の不満点にあげていることが指摘されている³⁾。生活環境中の臭気は、苦情とならないまでも不満を抱いている人が多いのも事実であり、個人レベルでの対処が行われていることが多い。

身近な生活空間の一つとして、自動車が挙げられる。自動車は単に移動手段というだけでなく、一日の大半を自動車内で過ごす場合には、より快適に空気質を制御する必要がある。高度経済成長期には自動車の所有台数は右肩上がりであったが、その反面、騒音や振動、大気汚染⁴⁾などさまざまな公害が発生した。

日本国内では、昭和 43 年に大気汚染防止法、平成 14 年に自動車の排ガス規制である NOx・PM 法が制定された。現在では、新車についてはエンジン種類（ガソリン・LPG、ディーゼル）、車両の重量、車種などの区分ごとに、排ガス中の規制物質（一酸化炭素や黒煙など）への規制値が設けられている。この規制は、エコカー減税の対象となるかを判断する基準にもなっており、カーメーカーと購入者の双方において重要な指標となっている⁵⁾⁶⁾。一方、欧州をはじめとした世界各国でも、独自に厳しい環境基準

を設けており⁷⁾、世界規模で電気自動車、水素エンジンなどの開発や、クリーンな燃料の開発が進められている⁸⁾。

車室内については、国内では新車の状態での揮発性有機化合物（VOC, Volatile Organic Compounds, 以下 VOC と記す）の濃度に関する規制として、厚生労働省の「シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会」が示した物質の室内濃度基準をもとに「車室内 VOC 試験方法」および「車室内 VOC 低減に関する自主取り組み」が制定されており、後に ISO 化されている⁹⁾⁻¹²⁾。また、ドイツ自動車工業会の VOC に関する規定では、VDA270 においてに関する規準が定められている¹³⁾。

車室外、車室内ともに環境が改善され、ユーザーは快適に過ごすことができるようになった。しかし、車室内はビルや住宅と比べて狭く、乗員から発生する臭気、カーエアコンの臭気や外部から持ち込まれるタバコやペットなどの臭気に対して厳しい状態にある。

車室内などの一つの区切られた空間の中で、さまざまなヒトが快適に過ごすためには空気質を適切に制御する必要がある。図 1-1 に、臭気物質低減のためのプロセスを示す。①では、制御が必要な空間に存在する臭気を抽出し、分析によって構成成分を明らかにする。②では、そのにおい物質がもつ基本的なにおいの特性、例えば嗅覚閾値やにおいの質などを把握する。③で臭気を構成している成分の中でも寄与度の高いにおい物質を選定する。④で、その物質の空間中における臭気濃度や臭気強度の基準値を定める。⑤で基準値に基づき除去・低減する。本論文では、車室内の臭気について②～④に取り組んだ。

空気質を快適に制御するためには、目標値として④の臭気基準値を求める必要がある。しかし、たとえ分析装置で成分濃度の定量を行うことができても、嗜好性（好き・嫌い）や快・不快などの感じ方の評価はヒトにしかなることができず、ヒトの嗅覚を用いた官能評価は必要不可欠であると考えた。そこで、本研究では、主にヒトの嗅覚を用いた官能評価に主眼を置き、臭気の評価および解析を行った。

本研究によって得られる成果は以下の通りである。

- ・新たに検出されたにおい物質の基本的特性
- ・臭気の寄与成分の特定方法
- ・簡易に行えるにおいの官能評価方法
- ・快適な空気質を創造するための基準となる物質濃度

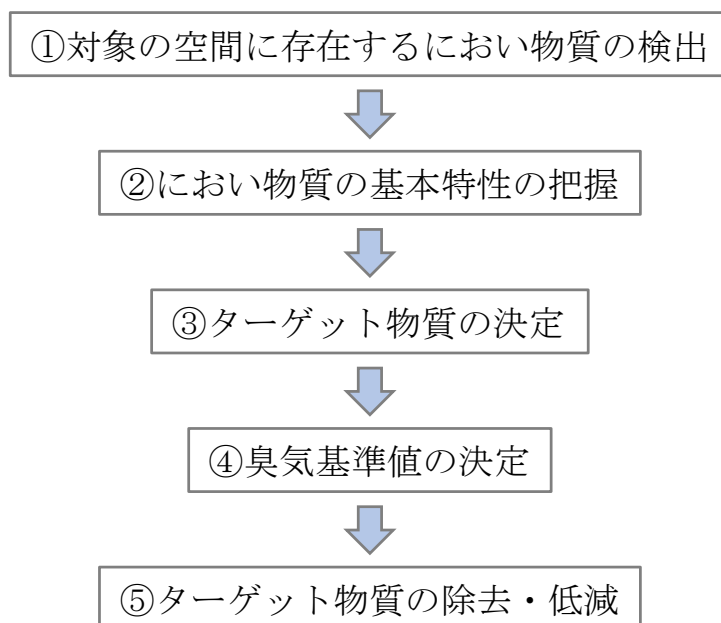


図 1-1 臭気低減プロセス

1-2. 自動車のにおいに関する動向

自動車業界では近年、IoT の活用、自動運転技術の開発や Maas (Mobility as a Service) の社会実装が進められている。トヨタ自動車の e-palette concept は小売りや宿泊といった目的に合わせて自由に車内設備を変えられる車両である¹⁴⁾。日産自動車からは、天井がガラス張りで、側面は映像を映し出すディスプレイを搭載するなど、快適かつ意匠性にこだわったコンセプト車「IMx」が発表されている¹⁵⁾。その他にも家電業界など異業種からの参入も増加して活発な動きを見せている¹⁶⁾。自動運転技術が搭載された車では、乗員が運転操作を行う必要がなくないため、軽い運動や勉強・仕事や食事をとることができるようになる。ルノーのゼロエミッションコンセプトでは内装のデザインも自宅やオフィスに近いものが採用されている¹⁷⁾。

近年では、バスや乗用車のカーエアコンで、ドライバーに機能性（精神的な沈着や興奮作用）をもつ香料を付加する製品の開発が実際の車両で進められている¹⁸⁾¹⁹⁾。におい・香りを使ったブランディングは自動車販売店で実用化されているが²⁰⁾、今後は車種個別のにおい・香り付けがされていく可能性もある。

センサを用いて二酸化炭素濃度、VOC などの空気質の状態をモニタリングするだけでなく²¹⁾、飲酒運転を検知するセンサ²²⁾、排気ガスや野外焼却の臭気を検知するセンサが搭載された車種も発売されている²³⁾。

一方で、車外から持ち込まれるペット臭、タバコ臭などの臭気、新車の内装材のにおい、消臭剤や脱臭剤、空気清浄機、脱臭器²⁴⁾²⁵⁾、そして、カーエアコンの臭気など車室内で発生するのにおいに対しては、脱臭フィルタ²⁶⁾やエアコンユニット専用の抗菌剤²⁷⁾などが開発されている。様々な商品が開発されていることにより、ユーザーの求める快適性は多岐に渡ってきているといえよう。

そのうえで、臭気の除去技術は必要不可欠となっており、東レリサーチセンターによる特許調査によると、**2009**年の車内空気環境に関する特許の出願件数は**379**件であった。具体的な除去成分としては、メルカプタン、硫化水素、アンモニアやアミンが大半を占めている²⁸⁾。しかし、近年の研究によると高沸点な脂肪酸類が車室内から検出されており、新たなおい物質として着目されている²⁹⁾³⁰⁾。

1-3. 自動車の臭気に関する既往の研究

1-3-1. カーエアコンの臭気について

カーエアコンからの臭気の原因として、大きく分けて微生物による汚染と外部からの付着臭が挙げられる。水野ら³¹⁾³²⁾はエアコンユニット内の微生物の種類と量を明らかにし、臭気強度や不快度との関係を調べた。濱田ら³³⁾³⁴⁾によると、カーエアコンの熱交換器に発生する菌について、その臭気の強さと菌数に相関があること、使用年数が多いほど菌数が多いことが報告されている。

付着臭の原因について、佐藤ら³⁵⁾、内山ら³⁶⁾は車室内のVOCの成分がカーエアコンに付着し、その臭気が車室内に吹き出される際に湿度を持つことで臭気が増加すると考察している。源中ら³⁷⁾はカーペットやカーテンなどの自動車用内装材に消臭繊維を用いてVOC量の低減を図っており、アンモニアやトリメチルアミンの量を検知管で測定している。

カーエアコンと同様に、家庭用のエアコンに関しても研究が行われてきた。家庭用エアコンのにおいは、家の中で感じる不快な臭気の中でも居住者が不満を抱くにおいの一つである。メンテナンスや清掃を専門で行う業者も存在し、一つのビジネスとなっている。家庭用エアコンのにおいの発生源としては、製品内部に発生する細菌やカビなどが挙げられており、好湿性のカビが原因となりカビ臭の原因になると指摘されている³⁸⁾³⁹⁾。また、熱交換器の表面処理に除菌機能を付加することによってカビや細菌の発生を抑制する製品や、エアフィルタにAgイオンを付加することで、空気清浄機能を設けたエアコンが家電メーカーによって開発されている⁴⁰⁾⁴¹⁾。

1-3-2. 化学物質について

車室内における空気の採取およびVOCの測定方法は達ら⁴²⁾によって研究がなされている。車室内の車載空気清浄機や消臭剤の化学物質除去性能に関しては、達ら⁴³⁾、野崎ら⁴⁴⁾により報告されている。車室内では、換気率を高めると余分な空調エネルギーが必要になってしまうため、津上ら⁴⁵⁾仲川ら⁴⁶⁾によって必要最低限の換気量についての検討が行われており、換気量と乗員の生理的影響については日比野ら⁴⁷⁾羽田ら⁴⁸⁾によって調査されている。そのほかに、尾関ら⁴⁹⁾⁵⁰⁾と永野ら⁵¹⁾によって、流体解析を用いて車室内の換気効率を検討する試みも行われている。喫煙車の臭気については、棚村ら⁵²⁾によって官能評価が実施されている。

1-4. 本論文で用いたにおいの評価方法

1-4-1. におい質の評価方法

本論文では、悪臭防止法の規制対象物質の評価にも採用されている、6段階臭気強度、9段階快・不快度の尺度を用いて、基本的なにおいの特性を評価した⁵³⁾。規制対象となっている悪臭原因物質のほかにも、主要な悪臭物質については、成分濃度と臭気強度および快・不快度の関係が算出されている⁵⁴⁾⁵⁵⁾。

また容認性については、日本建築学会の環境基準⁵⁶⁾に定められている。「受け入れられる」「受け入れられない」という2段階の尺度が用いられており、現場空間での臭気を入室法により評価する際に適した方法である。さらに「受け入れられない」人数の割合を非容認率と定め、非容認率20%のときの臭気濃度がトイレ臭、調理臭、生ごみ臭、タバコ臭などの室内臭気基準値として算出されている⁵⁷⁾⁻⁶⁰⁾。

臭気強度や快・不快度以外の尺度でにおいの質を評価する場合には、主にセマンティック・ディファレンシャル法 (SD法, Semantic Differential Scale Method, 以下SD法と示す) を用いた。SD法は、心理統計で用いられる手法で、複数個の尺度を用いて我々が対象について感じる主観的なイメージを測定するための方法である⁶¹⁾。因子分析を行うことで、尺度同士をまとめ、背後に潜んでいる高次の概念を明らかにすることができる⁶²⁾。

本論文で用いたにおいの用語は、特にことわりがない限り日本建築学会の環境規準⁵⁶⁾で定義されているものを使用した。また、本論文では不快なおいを扱う場合には「臭気」、心地よいにおいを示す場合には「香り」を、悪臭防止法に関する記述では「悪臭」、それ以外に、心地よいにおい、不快なおい両方を含め、嗅覚で感知するものを全般的に「におい」と示し、使い分けた。

1-4-2. 被験者スクリーニングの方法

においの感じ方は人それぞれ異なり、ある人にとっては心地よいにおいであっても、他の人にとっては不快という場合がある。また、その日の体調や薬の服用によっても嗅覚の感度には変化が現れることがある。このため、実験の前に被験者のスクリーニングを行い、においに関する嗜好性や

嗅覚で感知できるにおい物質の種類に偏りが無いことを調査することが重要である。

本論文では、5-2法と呼ばれるパネル選定試験を行い、においの有無を判別できるかどうかを確認した。5-2法とは、被験者が提示された5本のにおい紙のうち有臭の2本の番号を当てるもので、国家資格である臭気判定士⁶³⁾⁶⁴⁾の実技試験にも採用されている方法である。この試験に用いられる5つの基準臭は、耳鼻科で嗅覚テストに使用されているT&T オルファクトメーター⁶⁵⁾のものである。

このパネル選定試験に合格した者は「パネル」と呼ばれ、におい試料の評価に参加する資格を有するが、本論文ではより一般的なヒトの嗅覚の傾向を把握するために、パネル選定試験の合否に関わらず試験を受けたヒト全体を「被験者」として扱うことがある。

1-5. 研究の位置づけ

筆者らが近年行った付着臭の解析²⁹⁾³⁰⁾では、車室内に置かれた製品とその環境を構成する材料から臭気を抽出した。さらに、におい嗅ぎGC-MSを用いて高沸点、高分子量な脂肪酸やアルデヒドなどのにおい物質を多数検出した。しかし、これらはおい物質として世の中に認知されていないものが多く、嗅覚閾値やにおいの質など、においとしての基本的特性が解明されていない。

特に脂肪酸類では、悪臭防止法の規制物質となっている低級の直鎖脂肪酸類については研究が行われているが⁶⁶⁾⁻⁶⁸⁾、炭素数が7以上の化合物については、水中の嗅覚閾値は調査されているものの⁶⁹⁾、空気中の嗅覚閾値やにおいの質については明らかになっていないため、研究的な価値があると考えられる。

さらに、カーエアコンの臭気の中でキーとなる成分であるフェニル酢酸とノナン酸について、官能評価を用いて臭気強度や快・不快度などの基本的な臭気特性を把握した。さらに容認性評価の結果をもとに、空間としての臭気基準値となる臭気濃度を求めた。これらのにおい物質は、存在は知られていながら、これまでに詳細な調査をされたことがない

め、産業で利用されるだけでなく、学術的にも非常に貴重なデータであるといえる⁷⁰⁾。

また、空気中におけるにおいが存在するとき、一つのおいと言っても多数の成分から構成されている⁷¹⁾。においの試料に含まれる複数の成分をGC-MSで分離して定性・定量を行うが、確認するために検出されたにおい成分をその比率で混合しても、元のおいを再現できないことが多い⁷²⁾。この問題については調香師などが嗅覚を使って実際のおいと比較しながら合わせ込む作業を行っているが、高度な技術や知識、経験が必要である。このため、本論文では学術的なプロセスを用いて、サンプルと構成成分のガスがどの程度類似しているのかを、においの質の評価結果から求めた。今後、においの類似性を比較する際には様々な対象に応用できるため、評価法を構築することは有用であると考えられる。

1-6. 本論文の構成

本論文は6章からなり、その構成は図1-2に示すとおりである。

第1章では、研究の目的とその背景となる生活環境中および車室内のにおいの状況、それらを対象とする既往研究の状況、評価法の状況、研究の構成、概要を述べた。

第2章では、生活環境中の臭気の中でも、今までにおい物質として扱われてこなかった高沸点・高分子量の物質のにおいとしての特性を明らかにすることを試みた。最も基本的な特性である、嗅覚閾値を三点比較式臭袋法と簡易嗅覚測定法を用いて算出した。

第3章では、身近な生活環境の臭気として自動車の車室内のにおいを取り上げ、車室内から検出されたにおい物質と車室内から回収した実際のサンプルの類似性を検討し、寄与度の高いにおい物質を選定した。

第4章では、第3章で車室内のにおいと類似性の高かった、トイレ臭の成分であるフェニル酢酸と体臭の成分として有名なノナン酸について、におい物質としての特性を明らかにし、容認性から空間中の許容濃度を算出した。

第5章では、フェニル酢酸とノナン酸について、被験者を年齢別に2

つのグループに分け、においの特性や許容濃度の差異について比較・検討した。

第6章では、本論文の成果をまとめ、今後の展望を考察した。

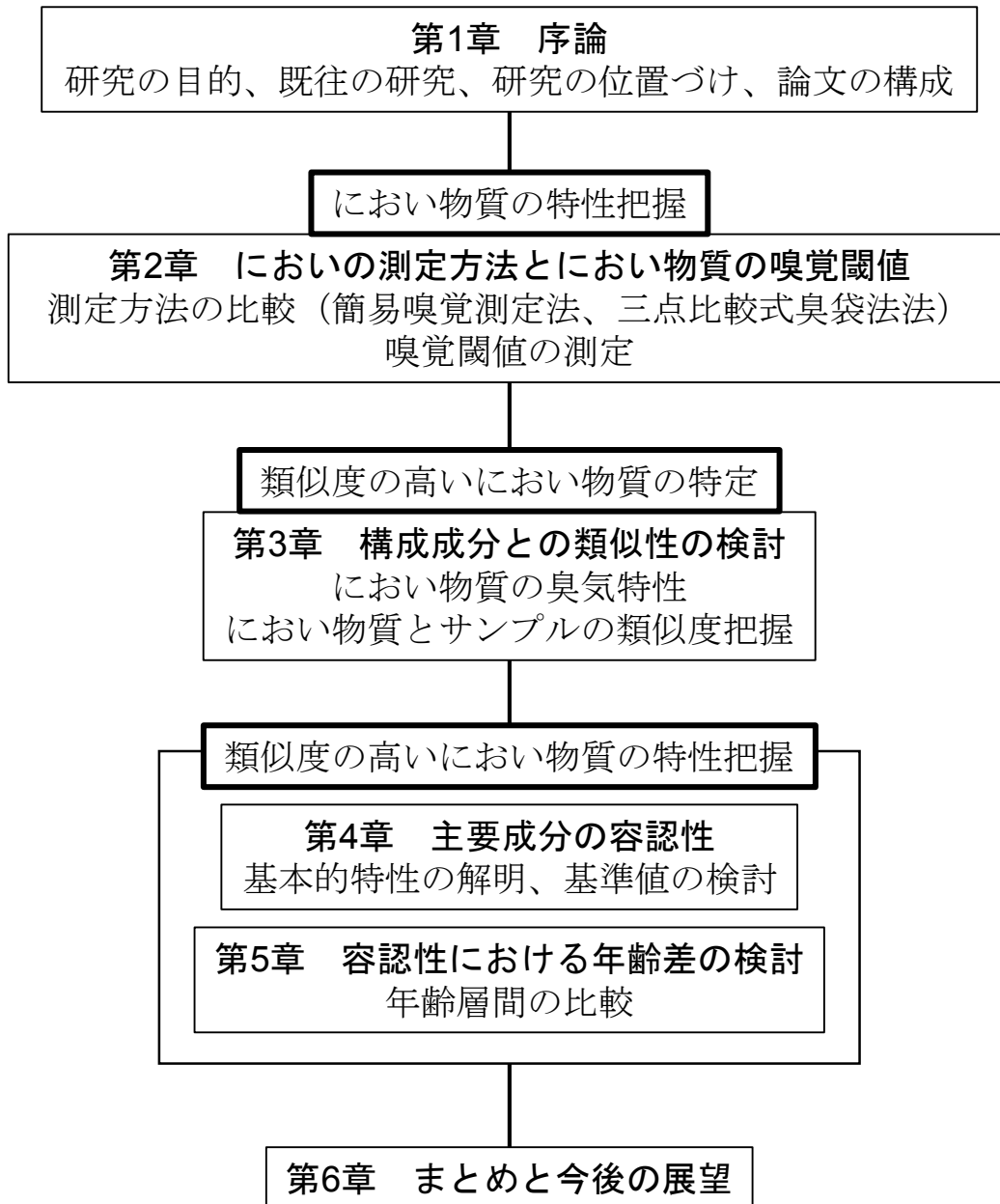


図 1-2 本論文の構成

参考文献

- 1) 環境省：「平成 24 年度悪臭防止法施工状況調査」， available from <http://www.env.go.jp/air/akushu/kujou_h24/>， (accessed 2018-10-28)
- 2) 北村清明：地方自治体のおい対策新展開，におい・かおり環境学会誌， Vol.38， No.2， pp.77， 2007
- 3) 光田恵，山崎古都子，大迫政浩，西田耕之助：生活環境の中のおいに対する居住者の意識に関する研究，家政学研究， Vol.38， No.2， pp.116-126， 1992
- 4) 野村順次：紙パルプ工業，高分子， Vol.21， No.12， pp.650-655， 1972
- 5) 国土交通省：「新車に対する排ガス規制について」， available from = <http://www.mlit.go.jp/jidosha/jidosha_tk10_000002.html>， (accessed 2019-2-14)
- 6) 国土交通省：「自動車関係税制について（エコカー減税、グリーン化特例等）」， available from = <http://www.mlit.go.jp/jidosha/jidosha_fr1_000028.html>， (accessed 2019-2-14)
- 7) 廣田純子：欧州自動車の未来を描くのは……， ジェトロセンサー， pp.68-69， 2014.7
- 8) 野北舜介：21 世紀のクリーンエネルギーを目指して 石炭ガス化技術の展開，日本機械学会誌， Vol.91， No.839， pp.1045-1049， 1988
- 9) 自動車工業会：「車室内 VOC（揮発性有機化合物）低減に対する自主取り組み」， available from =<<http://www.jama.or.jp/eco/voc/>>， (accessed 2018-11-01)
- 10) 市川智士：車室内 VOC 濃度の測定方法と自動車開発への適用，自動車技術会誌， Vol.65， No.7， pp.81-85， 2011
- 11) 石橋正人：室内空気汚染の低減対策と規制の動向 自動車車室内 VOC 低減の取り組み，環境技術， Vol.46， No.7， pp.361-365， 2017
- 12) 松永和彦：車室内 VOC 放散測定方法の国際標準化活動，自動車技術， Vol.67， No.5， pp.108-109， 2013.5
- 13) ドイツ自動車工業会：ドイツ自動車工業会規準 VDA270

- 14) トヨタ自動車:「トヨタ自動車、モビリティサービス専用 EV“e-Palette Concept” を CES で発表」, available from <<https://newsroom.toyota.co.jp/jp/corporate/20508200.html>>, (accessed 2018-10-26)
- 15) 日刊工業新聞:「自動運転、車内デザインの『快適』を競うサプライヤー」, available from <<https://newswitch.jp/p/11835?from=np>>, (accessed 2018-10-28)
- 16) ASCII.jp:「車はリビング、自動運転時代のパナソニックの大胆な提案」, available from <<http://news.line.me/issue/oa-ascii/qxzebddkkq44>> , (accessed 2018-10-28)
- 17) treehugger :「EZ-GO: A fully autonomous, zero emission concept from Renault」, available from <https://www.treehugger.com/cars/ez-go-fully-autonomous-zero-emission-concept-renault.html?utm_content=buffer98838&utm_medium=social&utm_source=twitter.com&utm_campaign=buffer>, (accessed 2018-10-28)
- 18) 中日新聞:夜行高速バス アロマで快適, 2016年11月18日朝刊
- 19) 吉浪讓:自動車空調用の香り発生システムの開発, におい・かおり環境学会誌, Vol.42, No.6, pp.399-403, 2011
- 20) CAORI MAISON :「CLIENTS 導入実績」, available from =<http://caorimaison.com/airq_diffuser/index.html>, (accessed 2018-11-01)
- 21) Digi-Key Electronics :「BOSCH BME680 統合型環境ユニット」, available from = <<https://www.digikey.jp/ja/product-highlight/b/bosch-sensortec/bme680-integrated-environmental-unit>>, (accessed 2018-11-01)
- 22) 日産自動車:「飲酒運転防止コンセプトカー」, available from =<<https://www.nissan-global.com/JP/TECHNOLOGY/OVERVIEW/dpcc.html>> (accessed 2018-11-01)
- 23) 大戸亀久美, 中原毅, 麻生功:自動車用内外気自動切り替えシステム, 電気学会論文誌 E (センサ・マイクロマシン部門誌), Vol.118, No.2, pp.68-71, 1998.02
- 24) 一條佑介, 野崎淳夫:車載脱臭器の化学物質除去性能に関する研究, 日本建築学会東北支部研究報告集径角形, Vol.77, pp.35-36, 2014.6

- 25) 野崎淳夫, 橋本康弘, 成田泰章: 自動車用空気汚染対策製品の汚染物質除去性能に関する研究, 空気調和・衛生工学会大会 学術講演論文集 2010.1, pp.345-348, 2010.1
- 26) 本橋季之, 井上勝文: 常温触媒フィルタの開発, 日本機械学会関東支部総会講演会講演論文集 2007, pp.381-382, 2007
- 27) 原慎一: 車室内のにおい, におい・かおり環境学会誌, Vol.42, No.6, pp.392-398, 2011
- 28) 斉藤晋, 吉崎理華, 早麻里穂: [特集] 自動車関連, (9) 快適・安全な自動車開発の技術動向, The TRC News No.108, 2009.7
- 29) 大黒さゆり, 内山一寿, 加藤寛之, 光田恵, 棚村壽三: 付着したにの分析技術開発, 日本分析化学会第 65 年会公演要旨集, pp.218, 2016.9
- 30) 内山一寿, 大黒さゆり, 加藤寛之: 付着したにの分析技術の開発 (第 1 報), 第 76 回分析化学会討論会要旨集, pp.143, 2016.5
- 31) 水野博好, 竹中修, 内山一寿, 金子秀昭: 自動車用エアコンの臭気抑制-微生物に起因する腐敗臭とその抑制-, 表面技術, Vol.49, No.4, pp.391-395, 1998.4
- 32) 調査研究部門・看護短期大学: 自動車のエアコン吹き出し口における真菌類の汚染実態調査 (第 2 報), 京都市衛研年報, Vol.55, pp.102-104, 1989
- 33) 濱田信夫: カーエアコンとカビ汚染, におい・かおり環境学会誌, Vol.35, No.5, pp.230-233, 2004.9
- 34) 濱田信夫, 山田明男: カーエアコンのカビ汚染, 防菌防黴, Vol.22, pp.277-282, 1994
- 35) 佐藤重幸: 車室内空気質とにおい, におい・かおり環境学会誌, Vol.35, No.5, pp.226-229
- 36) 内山一寿, 加瀬部修, 小林健吾, 伊藤宏, 田嶋一郎, 浜田智恵, 早川和美: カーエアコンの付着臭解析 (第二報), 自動車技術会学術講演会前刷集, pp.37-40, 2003
- 37) 源中修一, 瀬戸保太郎: 自動車内装材の機能付加 消臭機能内装材提

- 案による快適空間への挑戦, におい・かおり環境学会誌, Vol.35, No.5, pp.234-237, 2004.9
- 38) 濱田信夫: 住まいや暮らしの変遷とカビ汚染, 生活衛生, Vol.50, No.5, pp.343-350, 2006
- 39) 井原望, 濱田信夫: 天然系抗菌・防カビ剤の利用の現状と将来, 生活衛生, Vol.54, No.4, pp.304-311, 2010
- 40) 杉尾 孝, 川添 大輔, 清水 明彦, 神野 寧, 横山 昭一, 嘉久 和孝, 本田 公康, 佐野 光宏, 中川 英明, 馬場 雅浩, 久保 次雄, 坂本 尚希: ものづくりにとって安全とは～家庭用エアコンの環境への取り組みについて～メンテナンスフリーエアコンの開発, 繊維製品消費科学, Vol.48, No.2, pp.102-109, 2007
- 41) 小沢哲朗, 三島毅睦: 「次世代家庭用ルームエアコン “大清快” GDR シリーズ」, 東芝レビュー10月号, available from =<http://www.toshiba.co.jp/tech/review/2006/10/61_10pdf/a05.pdf> (accessed 2019-02-14)
- 42) 達晃一, 田辺新一: 車室内から発生する揮発性有機化合物の測定, 空調和・衛生工学会論文集, Vol.34, No.153, pp.27-35, 2009
- 43) 達晃一, 中井里史: 車室内空気質の評価手法に関する基礎検討: 加熱条件と車室内VOC濃度, 人間-生活環境系シンポジウム報告集 37, pp.7-10, 2013
- 44) 野崎淳夫, 橋本康弘, 成田泰章: 自動車の車室内空気汚染と汚染対策技術に関する研究 (その1) 車室内のアルデヒド類濃度, 日本建築学会学術講演梗概集 2011, pp.625-626, 2011.7
- 45) 津上貴光, 永野秀明, 加藤信介, 郡逸平: 自動車室内の換気性状評価 (第三報): 吹出条件による SET*の評価, 人間-生活環境系シンポジウム報告集 37, pp.109-112, 2013
- 46) 仲川純子, 岩下剛, 吉浪讓, 永山啓樹, 横山雄樹: 自動車車室内の空気質に関する基礎的研究: (第2報) 換気量, VOCに関する報告, 空調和・衛生工学会大会 学術講演論文集 2007.1, pp.537-540, 2007.1
- 47) 日比野貴生, 岩下剛: 自動車車室内の空気質に関する基礎的研究: (第

- 5 報) 換気状況が被験者の作業効率および生理応答に及ぼす影響, 空気調和・衛生工学会大会 学術講演論文集 2010.1, pp.401-404, 2010.1
- 48) 羽田陽, 岩下剛, 横山雄樹, 永山啓樹, 吉浪讓, 井野龍之介: 自動車車室内の空気質に関する基礎的研究:(第3報)走行時の内気循環/外気導入による換気の差が乗員の知覚に及ぼす影響, 空気調和・衛生工学会大会 学術講演論文集 2008.3, pp.2023-2026, 2008
- 49) 尾関義一, 永野秀明, 加藤信介: 自動車車室内の換気効率評価(その4): トレーサガス法によるフットモード模型実験, 日本建築学会学術講演梗概集 2009, pp.675-676, 2009.7
- 50) 尾関義一, 加藤信介, 永野秀明, 朱晟偉: 自動車車室内の換気効率評価(その2): CFD と模型実験の比較, 日本建築学会学術講演梗概集 2007, pp.743-744, 2007.7
- 51) 永野秀明, 加藤信介, 尾関義一, 朱晟偉: 自動車車室内の換気効率評価(その2) FID を用いた模型実験, 日本建築学会学術講演梗概集 2007, pp.741-742, 2007.7
- 52) 棚村 壽三, 光田恵, 木村仁, 赤沼友実子, 武田望, 柴田吉見: たばこ臭の評価に関する研究: 第4報 喫煙車のおいのレベル, 人間-生活環境系シンポジウム報告集 34, pp.59-60, 2010
- 53) 公益社団法人 におい・かおり環境協会: ハンドブック悪臭防止法六訂版, ぎょうせい, 2012
- 54) 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: 悪臭物質の濃度と臭気強度との関係, 日本環境衛生センター所報論文集, No.7, pp.75-86, 1980
- 55) 永田好男, 石黒智彦, 長谷川隆, 竹内教文, 古川修, 仲山伸次, 重田芳廣: 悪臭物質の濃度と不快度に関する検討, 日本環境衛生センター所報論文集, No.8, pp.76-82, 1981
- 56) 日本建築学会: 日本建築学会環境基準 AIJES-A003-2005 室内の臭気に関する対策・維持管理規準・同解説, 丸善, 2005.7
- 57) 川合秀治, 山本圭介, 河村優希, 大橋哲二, 光田恵, 棚村壽三: 調湿建材による実空間での臭気低減性能に関する研究(その1) 実トイレ空

- 間での臭気低減性能, 日本建築学会大会学術講演梗概集(東海) pp.893-894, 2012.9
- 58) 山本雄輝, 棚村壽三, 光田恵, 毛利志保, 熊崎友則, 小林和幸, 濱中香也子: 住宅における調理臭の特性に関する研究: その1 夏期実験のデータに基づく許容レベルの検討, 日本建築学会東海支部研究報告集, Vol.46, pp.353-356, 2008.2
- 59) 光田恵: 室内臭気の評価・管理指標と制御方法, 臭気の研究, Vol.30, No.2, pp.77-85, 1999
- 60) 棚村壽三, 光田恵: たばこ臭評価におけるパネル属性による比較, 人間-生活環境系シンポジウム報告集 39, pp.19-20, 2015
- 61) 鶴沼秀行, 長谷川桐: 改訂版 はじめての心理統計学, 東京図書, 2016
- 62) 大村平: 改訂版 多変量解析のはなし, 日科技連, 2016
- 63) 藤倉まなみ: 悪臭防止政策の変遷—臭気判定士制度制定に至る経緯—, におい・かおり環境学会誌, Vol.43, No.6, pp.408-414, 2012
- 64) 佐々木静郎: 臭気判定士の仕事, におい・かおり環境学会誌, Vol.45, No.3, pp.177-178, 2014
- 65) 三輪高喜: 嗅覚障害の診断, 日本味と匂学会誌, Vol.10, No.1, pp.59-66, 2003
- 66) G. Leonaldos, D. Kandall, N. Barnard : Odor Threshold Determinations of Odorant Chemicals, Journal of the Air Pollution Control Association, pp.91-95, Vol.19, 1969
- 67) 1978T. M. Hellmann, F. H. Small : Characterization of the odor properties of 101 petrochemicals using sensory methods, Journal of the Air Pollution Control Association, Vol.24, No.10, pp.979-982, 1974
- 68) 岡林南洋, 石黒智彦, 長谷川隆, 重田芳広: ガスクロマトグラフによる大気中低級脂肪酸の定量, 分析化学, Vol.25, No.7, pp.436-440, 1976
- 69) Fazzalari, F A., editor, Compilation of Odor and Taste Threshold Data, ASTM Data Series DS 48A
- 70) 大黒さゆり, 棚村壽三, 内山一寿, 光田恵: フェニル酢酸とノナン酸の臭気特性に関する研究, におい・かおり環境学会誌, Vol.49, No.1,

pp.29-37, 2018.1

71) 岩崎好陽：臭気の測定，電気学会論文誌 E（センサ・マイクロマシン部門誌），Vol.125, No.2, pp.45-49, 2005

72) 黒林淑子：「におい」と私，におい・かおり環境学会誌，Vol.47, No.2, pp.142, 2016

第2章 においの測定方法とにおい物質の嗅覚閾値

2-1. はじめに

筆者らは、これまでに生活環境における臭気に主眼を置いた研究を行っており、車室内に置かれた製品表面の付着臭について GC-O-MS（におい嗅ぎ GC-MS 法）により炭素数 2~14 の脂肪酸類、アルデヒド類、芳香族化合物、ラクトン類、エステル類などの多数の成分が含まれることを明らかにした¹⁾。しかし、これらの成分は悪臭防止法で定められている特定悪臭物質²⁾等と比較しても高沸点で分子量が大きいものが含まれており、大気中に蒸散されにくいと考えられる。さらに、これらの成分は、これまでににおい物質として認知されていなかったため、におい物質としての基本的な特性の解明が進んでいない。

嗅覚閾値は、においの有無を嗅ぎ分けることができる最小濃度のことであり、ヒトのにおいの感度を表す重要な指標である。嗅覚閾値は、におい物質の基本的な特性であるため、においを扱う幅広い分野で用いられている。また、評価を行う際や機器分析において官能評価と結びつけるための重要なデータとして扱われている。

嗅覚閾値の測定方法としては、環境省で三点比較式臭袋法³⁾（以下、公定法と示す）が標準法として定められており、これまでに多数のにおい物質の嗅覚閾値が測定されている⁴⁾。一方、公定法とは別の嗅覚閾値の測定方法として、2000年に入ってから、環境省主導のもと簡易嗅覚測定法⁵⁾（以下、簡易法と示す）が開発された。簡易法は、臭気の発生している現場で迅速に結果を出すことを目的として、より短時間・少人数で評価を行えるように公定法をベースとして改良したものである。簡易法は、悪臭公害で発生する臭気を対象として開発した手法であるため、悪臭防止法の規制物質を中心に測定が行われてきた。さまざまなにおいの測定にも用いられつつある手法ではあるが、室内の不快なにおいを測定した例はほとんどない。

本章では、近年発見されたにおい物質の嗅覚閾値を簡易法で測定し、基本的な特性の解明を行うことを目的とする。さらに同じ物質を簡易法

と公定法の 2 種類の手法で測定し、嗅覚閾値の差異について検討するとともに、簡易に嗅覚閾値を測定する手法を構築する。

2-2. 実験方法

2-2-1. におい試料と前処理方法

測定に用いた 19 種類のおい物質の種類と組成式、CAS-No.、沸点および分子量を表 2-1 に示す。試料採取袋（フレックサンプラー、10 L、近江オドエアサービス）に窒素を 5 L 充填し、それぞれの試薬をあらかじめ計算で求めた濃度になるようにマイクロシリンジで計りとり、試料採取袋のゴム栓から挿入して注入を行った。ゴム栓の上からシールテープを巻き、100 °C の恒温槽で 1 時間放置して試薬を十分に加熱気化させたあと、常温で 2 時間放置して安定させた。その原臭を適宜希釈して、濃度の測定や実験に用いた。

室温 20°C~25°C において固体の物質は、そのままの状態ではマイクロシリンジで注入できないため、試薬 0.7 g を秤量しバイアル瓶に入れ、エタノールを 7 g になるように加え、10 %wt に調整した。さらに、バイアル瓶を 100 °C のウォーターバス中で加熱して全ての試薬が溶解したことを目視で確認後、常温に戻してから実験に使用した。室温 20°C~25°C において液体となっている試薬はそのまま用いた。デカン酸、ウンデカン酸は融点が室温付近であり、温度によっては固体状に変化することがあったため、におい試料を作成する前に湯煎を行い、試薬が液体状になっていることを目視で確認して使用した。成分ごとの前処理方法については、表 2-2 に示すとおりである。

固体試料の溶解に用いたエタノールの嗅覚閾値は 5.2×10^{-1} ppm である⁴⁾。今回測定した対象成分の嗅覚閾値は、エタノールの嗅覚閾値よりも低く、妨害成分とならないことが予想されるため、エタノールを溶媒として用いることとした。

19 成分のうち、酪酸、オクタン酸、ノナン酸、ウンデカン酸、3-メチル吉草酸、安息香酸の 6 成分については簡易法と比較するため公定法でも測定を行った。

表 2-1 におい物質の物性値

	化合物名	化学式	CAS No.	融点(°C)	沸点(°C)	分子量
1	酢酸	C ₂ H ₄ O ₂	64-19-7	16	118	60.05
2	プロピオン酸	C ₃ H ₆ O ₂	79-09-4	-24~-23	141	74.08
3	酪酸	C ₄ H ₈ O ₂	107-92-6	-7.9	163	88.11
4	吉草酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	109-52-4	-20~-18	186	102.13
5	ヘプタン酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	111-14-8	-9	223	130.18
6	オクタン酸	C ₈ H ₁₆ O ₂	124-07-2	17	238	144.21
7	ノナン酸	C ₉ H ₁₈ O ₂	112-05-0	12.24	270	158.24
8	デカン酸	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	334-48-5	30~32	268-270	172.26
9	ウンデカン酸	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	112-37-8	27~31	284	186.29
10	ラウリン酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	143-07-7	44~46	225	200.32
11	ミリスチン酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	544-63-8	53~56	250	228.37
12	パルミチン酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	57-10-3	60~64	390	256.42
13	ステアリン酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	57-11-4	56~72	386	284.48
14	4-メチルヘキサン酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	1561-11-1	データなし	109-112	130.18
15	3-メチル吉草酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	105-43-1	データなし	196-198	116.16
16	γ-オクタノラク톤	C ₈ H ₁₄ O ₂	104-50-7	データなし	234	142.19
17	ベンゾチアゾール	C ₇ H ₅ NS	95-16-9	2	235	135.19
18	安息香酸	C ₇ H ₆ O ₂	65-85-0	121~124	249	122.12
19	フェニル酢酸	C ₈ H ₈ O ₂	103-82-2	75~79	266	136.15

表 2-2 におい物質の調製方法

	化合物名	注入量 (μ L)	比重	試薬純度 (%)	試薬の前処理
1	酢酸	1	1.05	99.7	そのまま使用
2	プロピオン酸	2	0.99	99	そのまま使用
3	酪酸	3	0.96	99	そのまま使用
4	吉草酸	2	0.94	98	そのまま使用
5	ヘプタン酸	3	0.92	98	そのまま使用
6	オクタン酸	3	0.91	98	そのまま使用
7	ノナン酸	4	0.91	90	そのまま使用
8	デカン酸	4	0.89	98	湯煎
9	ウンデカン酸	4	0.99	98	湯煎
10	ラウリン酸	5	0.88	98	エタノール 10%溶液
11	ミリスチン酸	5	0.86	99	エタノール 10%溶液
12	パルミチン酸	6	0.85	95	エタノール 10%溶液
13	ステアリン酸	7	0.85	98	エタノール 10%溶液
14	4-メチルヘキサン酸	3	0.94	97	そのまま使用
15	3-メチル吉草酸	3	0.93	98	そのまま使用
16	γ -オクタノラクトン	3	0.98	96	そのまま使用
17	ベンゾチアゾール	2	1.25	97	そのまま使用
18	安息香酸	2	1.08	99	エタノール 10%溶液
19	フェニル酢酸	3	1.07	5	そのまま使用

2-2-2. 公定法の測定方法

平成7年環境庁告示第63号（最新改正平成28年環境省告示第79号）の排出口試料の方法に準じ、三点比較式臭袋法を用いて臭気濃度を測定した。3個の臭袋（フレックサンプラー、3L、近江オドエアーサービス）に無臭空気を入れ、そのうちの1個に最初の試験濃度となるよう2-2-1で作成した原臭を注入した。パネルはそれらを嗅ぎ比べてにのいの入った袋の番号を回答した。パネルが正解した場合には、にのいの濃度を順に3倍系列で（3倍、10倍、30倍、100倍の順に）希釈していき、不正解になるまで繰り返した。不正解となったときの希釈倍数と最後に正解したときの希釈倍数を個人閾値とし嗅覚閾値の算出に用いた。

2-2-3. 簡易法の測定方法

図2-1に簡易法の測定フローを、図2-2に簡易法で使用した解答用紙を示す。2つの臭袋に無臭空気を充填し、一方の袋に最初の試験濃度となるよう2-2-1で作成した原臭を注入した。パネルは2つの臭袋と手元に置いてある無臭袋とを嗅ぎ比べ、付臭袋の番号、にのいの強度、確信度を回答する。「強度：2以上」かつ「確信度：ウ or エ」で付臭袋の番号が正解した場合には、次の付臭袋の濃度を公定法と同様に3倍系列で希釈して評価を行い、不正解となるまで繰り返した。最後に正解したときの希釈倍数と、不正解となったときの希釈倍数の間に個人閾値があると考え、それぞれの対数値の算術平均をとり嗅覚閾値の算出に使用した。

もし「強度：2以上」かつ「確信度：ウ or エ」以外で付臭袋の番号が正解した場合には、同一の希釈倍数で2回目の評価を行った。2回とも「強度：0」かつ「確信度：ア」で正解した場合のみ、そのときの希釈倍数を個人閾値とし、対数をとって嗅覚閾値の算出に使用した。

表2-3に公定法と簡易法の試験の概要を示す。簡易法では評価を行うパネルが3人と少数で、試料数も少ないため試験の規模を小さくできる。また、公定法では試料の準備を行う専任オペレーターが必要だが、簡易法は試料数が少ないためパネルがオペレーターを兼務できる。試験の信頼性については、付臭袋の番号に合わせてにのいの強度と確信度を

回答させることで、偶然に正解してしまう可能性を減らす工夫が施されている。

2-2-4. 成分濃度の定量方法

原臭を作成した試料採取袋、捕集管、ポンプ（柴田科学, MP-Σ300N II）の順にシリコンチューブで接続し、500 mL/min の流量で吸引して捕集管に原臭を濃縮した。シリコンチューブの内側には成分が吸着しないよう、採取している原臭と接する面積が小さくなるように注意した。捕集管は GC-MS を用いて表 2-4 に示す条件で定量し、採取したガス中に含まれる成分量をモル数に換算してガス濃度の算出に用いた。GC-MS はスキャンモードと SIM モードの同時測定を行った。

2-2-5. 嗅覚閾値の算出方法

簡易法と公定法で算出した個人閾値の平均値から臭気指数を求め（式 2-1）、臭気指数を臭気濃度に変換した（式 2-2）。2-2-4 で求めたに試料の成分濃度を臭気濃度で除して各成分の嗅覚閾値を求めた（式 2-3）。個人閾値の対数値の平均値を T 、臭気指数を OI 、臭気濃度を OC 、成分濃度 C (ppm)、嗅覚閾値 OT (ppm) とし、 OI および OC は有効数字 2 桁となるよう四捨五入した。

$$OI = 10 \times T \quad (\text{式 2-1})$$

$$OC = 10^{OI/10} \quad (\text{式 2-2})$$

$$OT = C / OC \quad (\text{式 2-3})$$

2-2-6. 実施期間

簡易法の測定は 2016 年 9 月 15 日から 12 月 15 日、公定法の測定は 2017 年 6 月 22 日から 9 月 12 日にかけて実施した。

2-2-7. 被験室

室温 25°C、相対湿度 50% 程度の無臭に保たれた静かな会議室で行われ、

パネルを隣の人と一席ごとに間隔を空けて着席させた。試料の調製と測定は別室で行った。

2-2-8. 評価パネル

パネルはT&T オルファクトメーター法⁶⁾によるパネル選定試験(5-2法)に合格した19~22歳の健康な大学生の男女であった。公定法は7人のパネルの中から6人を選び、簡易法は8人のパネルの中から3人を選び試験を実施した。におい物質によって評価したパネルが異なるが、簡易法の測定でオペレーターを兼務した1人のみ、19種類全てのおい物質の評価に参加した。評価パネルは予備測定においてパネル間で成分ごとに嗅覚の差がないかを確認した。パネルの嗅覚疲労を考慮し、評価は1日に1人につき5物質までとした。

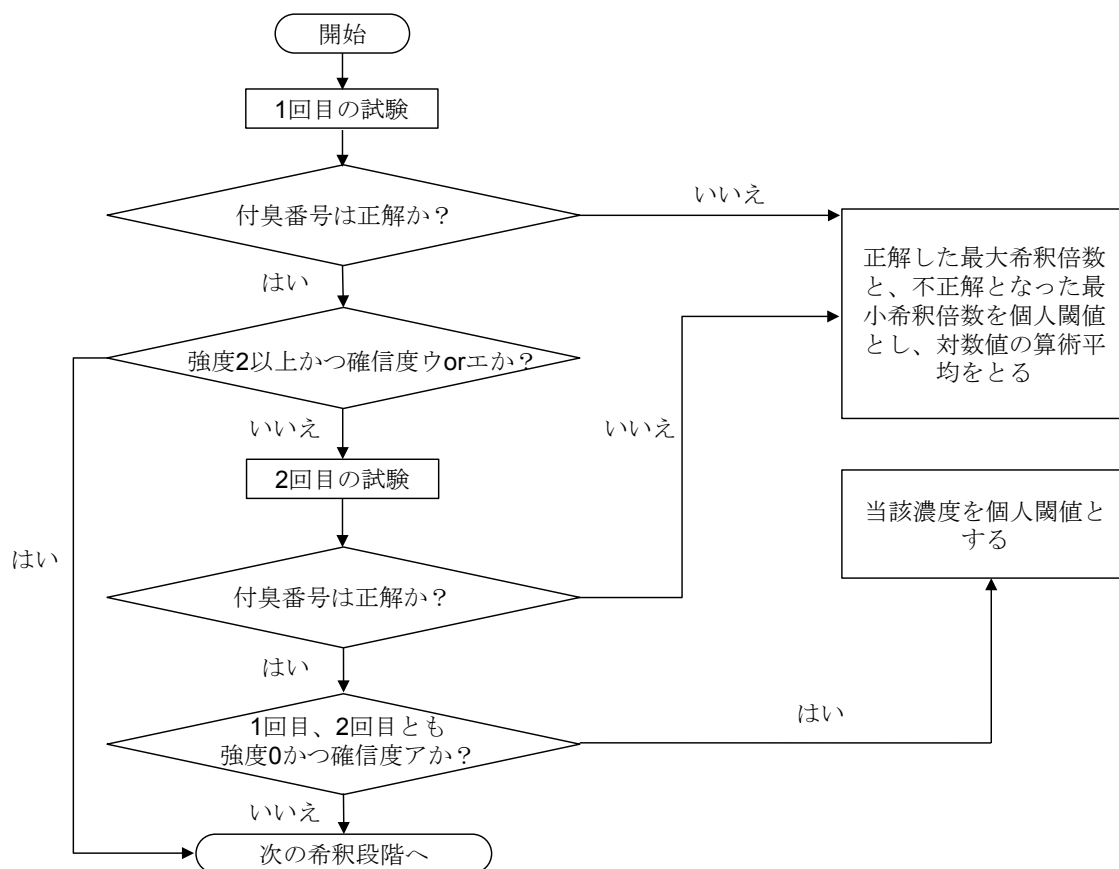


図 2-1 簡易嗅覚測定法の臭気濃度の測定フロー

パネル解答用紙【簡易法】		パネル氏名：	試験日： 年 月 日
Q1：無臭袋と嗅ぎ比べて、2つのうちどちらの袋が“におう”と思いますか？ ⇒			
Q2：そのにおいの強さはどのくらい？		Q3：Q1の回答の確信度は？	
<input type="checkbox"/> 0：特におわない（無臭袋と同じに感じる）	<input type="checkbox"/> 1：かすかに感じる	<input type="checkbox"/> ア：全く自信がない（当てずっぽう）	<input type="checkbox"/> イ：あまり自信がない（迷ったが強いて選ぶと）
<input type="checkbox"/> 2：弱く感じる	<input type="checkbox"/> 3：中ぐらいに感じる	<input type="checkbox"/> ウ：少し自信がある	<input type="checkbox"/> エ：自信がある
<input type="checkbox"/> 4：強く感じる			

図 2-2 簡易嗅覚測定法の評価用紙

表 2-3 測定法の比較

測定方法	三点比較式臭袋法 (公定法)	簡易嗅覚測定法 (簡易法)
パネル数	6人以上	3人以上 [*])
サンプル数	3点 付臭袋1袋+無臭袋2袋	2点 付臭袋1袋+無臭袋1袋 ^{**})
1回あたりのにおい袋の 必要枚数	72枚	39枚
1回あたりの測定時間	20~40分	10~20分
評価項目	・付臭番号	・付臭番号 ・においの強さ ・確信度

(注) *うち1人はオペレーターを兼務する
**比較として無臭袋を1つ置いておく

表 2-4 GC-MS の分析条件

GC	Agilent Technologies, GC 7890B
MS	Agilent Technologies, MS 5975C
前処理装置	MultiPurpose Sampler MPS, TDU, Gerstel KK
捕集管	tenax TA tube, 013741-000-KK, Gerstel KK.
加熱温度	40°C-(720°C/min)-300°C
クライオ温度	10°C
注入法	Splitless
カラム	HP-INNOWAX 19091N-133 30m / 0.250mm / 0.25µm
カラムオープン温度	60°C - (10°C/min) - 250°C
SIM モニターイオン (m/z)	プロピオン酸：74、γ-オクタノラクトン：85 ベンゾチアゾール：135、安息香酸：105 フェニル酢酸：136、その他の化合物：60

2-3. 結果と考察

2-3-1. 嗅覚閾値の測定結果

今回、簡易法と公定法を用いて求めた臭気濃度 OC と成分濃度 C 、成分濃度を臭気濃度で割って求めた嗅覚閾値 OT を表 2-5 に示す。既往研究における公定法による嗅覚閾値の測定結果では、永田ら⁴⁾による嗅覚閾値の算出結果は、酢酸は 6.0×10^{-3} ppm、プロピオン酸は 5.7×10^{-3} ppm、酪酸は 1.9×10^{-4} ppm、吉草酸は 3.7×10^{-5} ppm であり、棚村ら⁷⁾による測定結果によると、ノナン酸の嗅覚閾値は 4.5×10^{-4} ppm、フェニル酢酸は 6.8×10^{-8} ppm であった。

今回簡易法で測定した物質の中で嗅覚閾値が最も大きいのは、プロピオン酸の 49 ppb、最も小さいのは、フェニル酢酸の 2.4×10^{-6} ppb であった。固体試薬の溶解に用いたエタノールの嗅覚閾値は 5.2×10^{-1} ppm であり⁴⁾、対象成分の嗅覚閾値よりも高いため、評価の妨げにはならなかったことを確認した。

簡易法と公定法の結果を比較すると、酪酸、ウンデカン酸で簡易法の方が小さく、公定法の 0.34 倍、0.094 倍であった。オクタン酸、ノナン酸、3-メチル吉草酸、安息香酸の 4 物質で簡易法の方が大きく、それぞれ 2.9 倍、5.4 倍、38 倍、22 倍であった。

簡易法と公定法の差異の大きさについては物質により違いが見られたものの、パネル個人の中でも嗅覚閾値の変動があり⁸⁾、パネル選定試験に合格したパネルの間でも 100~1000 倍の幅を持つことが知られているが⁹⁾、今回の差はこれらの範囲内であった。簡易法は、パネル数が少ないことや上下カットを行わない点で、個人の持つにおいを嗅ぐ能力や嗜好性などの影響を受けやすいが、これらの影響は小さかったと考えられる。

測定の精度に影響を及ぼす年齢や性別、喫煙習慣などのパネルの属性、GC-MS による原臭濃度の定量誤差などについては、別途検討を行ってきたい。

表 2-5 19 成分の臭気濃度 OC 、原臭濃度 C (ppm)、嗅覚閾値 OT (ppm)

No.	化合物名	簡易法			公定法		
		OC	C	OT	OC	C	OT
1	酢酸	4.8×10^5	6.6×10^1	1.4×10^{-4}	—	—	—
2	プロピオン酸	9.6×10^4	4.7×10^3	4.9×10^{-2}	—	—	—
3	酪酸	4.0×10^2	1.7×10^{-2}	4.4×10^{-5}	2.5×10^2	3.1×10^{-2}	1.3×10^{-4}
4	吉草酸	1.2×10^6	1.2×10^1	1.0×10^{-5}	—	—	
5	ヘプタン酸	4.8×10^5	2.9×10^3	6.0×10^{-3}	—	—	
6	オクタン酸	7.9×10^1	2.7×10^{-1}	3.4×10^{-3}	8.0×10^1	9.6×10^{-2}	1.2×10^{-3}
7	ノナン酸	5.0×10^1	3.3×10^{-1}	6.5×10^{-3}	4.0×10^2	4.9×10^{-1}	1.2×10^{-3}
8	デカン酸	2.0×10^2	6.1×10^{-2}	3.0×10^{-4}	—	—	—
9	ウンデカン酸	7.9×10^1	1.2×10^{-1}	1.6×10^{-3}	1.0×10^2	1.7×10^{-0}	1.7×10^{-2}
10	ラウリン酸	5.0×10^2	2.1×10^{-2}	4.2×10^{-5}	—	—	—
11	ミリスチン酸	5.0×10^1	3.9×10^{-3}	7.8×10^{-5}	—	—	—
12	パルミチン酸	2.5×10^2	1.4×10^{-3}	5.5×10^{-6}	—	—	—
13	ステアリン酸	1.6×10^1	1.7×10^{-3}	1.1×10^{-4}	—	—	—
14	4-メチルヘキサン酸	4.8×10^4	3.4×10^1	7.0×10^{-4}	—	—	—
15	3-メチル吉草酸	1.2×10^6	1.2×10^2	9.6×10^{-5}	5.5×10^6	1.4×10^1	2.5×10^{-6}
16	γ -オクタノラクトン	7.5×10^6	1.5×10^3	2.0×10^{-4}	—	—	—
17	ベンズチアゾール	1.5×10^6	5.2×10^3	3.5×10^{-3}	—	—	—
18	安息香酸	1.3×10^2	1.0×10^0	7.8×10^{-3}	4.0×10^2	1.4×10^{-1}	3.6×10^{-4}
19	フェニル酢酸	1.5×10^5	3.6×10^{-4}	2.4×10^{-9}	—	—	—

(注) No.3、No.6、No.7、No.9、No.15、No.18 の 6 成分については簡易法と比較するため公定法でも測定を行った。

2-3-2. 公定法のパネル属性の検討

パネルのにおいを感知する能力の分布を把握するため、公定法の試験パネル 7 人について T&T オルファクトメーター法を用いて嗅覚閾値を測定した結果を表 2-6 に示す。5 種類の基準臭の中から、今回測定するにおい物質とにおい質や化学構造が似ている 3 種類の基準臭を選定した。

最も嗅覚閾値の高いパネルと最も嗅覚閾値の低いパネルの差異は、フェニルエチルアルコールでは約 300 倍、イソ吉草酸では 100 倍、 γ -ウンデカラクトンでは 10 倍であり、既往研究で言われているパネル個人差の範囲内であることが分かった⁹⁾。さらに、平均値から極端に大きくかけ離れたパネルは見受けられなかったため、今回採用したパネルは妥当であったと考えられる。

表 2-6 T&T オルファクトメーターによるパネルの嗅覚閾値分布

基準臭	嗅覚閾値 $Y = \text{Log} (OT)$								
	-4.0	-4.5	-5.0	-5.5	-6.0	-6.5	-7.0	-7.5	平均
フェニルエチルアルコール	1	0	3	2	0	1	0	0	-4.7
イソ吉草酸	0	0	1	1	2	2	1	0	-5.6
γ -ウンデカラクトン	0	2	3	2	0	0	0	0	-4.8

2-3-3. 沸点、分子量と嗅覚閾値の関係

簡易法で測定した 19 種類のにおい物質の嗅覚閾値について、分子量と嗅覚閾値の関係を図 2-3 に、沸点と嗅覚閾値の関係を図 2-4 に示す。縦軸は嗅覚閾値の対数値である。

全体的な傾向として、分子量が大きくなるにつれて嗅覚閾値が小さくなっており、斉藤らの研究¹⁰⁾や永田らの研究⁴⁾とも傾向が一致した。沸点についても同様に、沸点が高くなるにつれて嗅覚閾値が小さくなる傾向が見られた。表 2-1 から、分子量が大きくなるにつれて沸点が高くなる傾向があり、沸点と嗅覚閾値の関係についても、分子量と嗅覚閾値の関係と似た傾向を示したのではないかと推察される。しかしながら、双方において相関係数は小さく、分子量と沸点ともに嗅覚閾値との間に有意な傾向を見出すことは出来なかった。このため、嗅覚閾値は分子量や沸点のみで決定できるものではないと考えられる。

今回検討に含めていない、化合物の構造や官能基およびにおい質などにも起因していると考えられるため¹¹⁾、今後様々な物質について嗅覚閾値を測定していく必要があると考えられる。

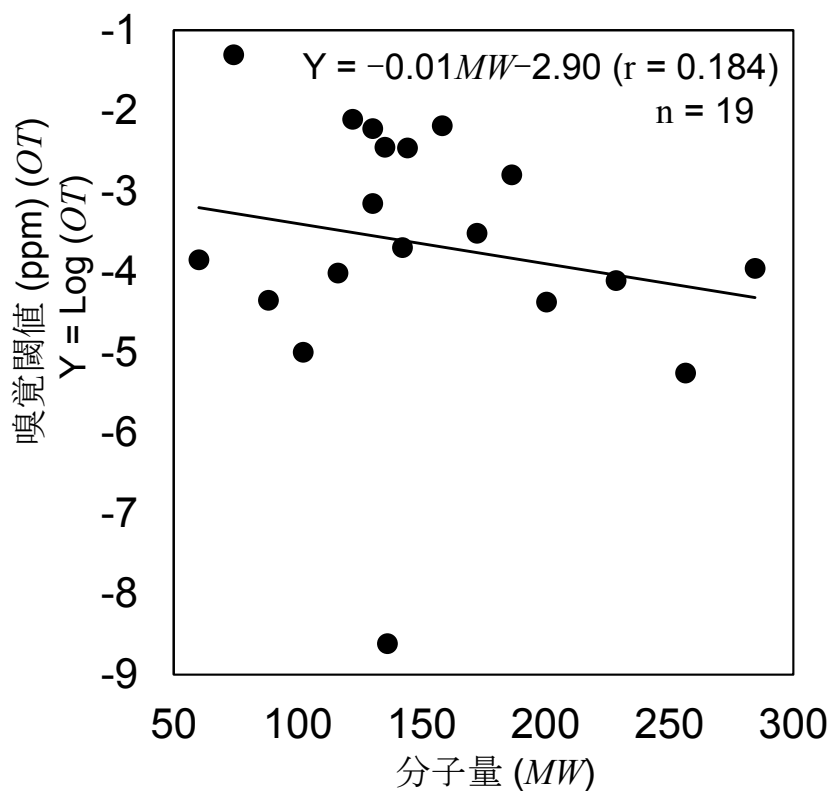


図 2-3 分子量と嗅覚閾値の関係

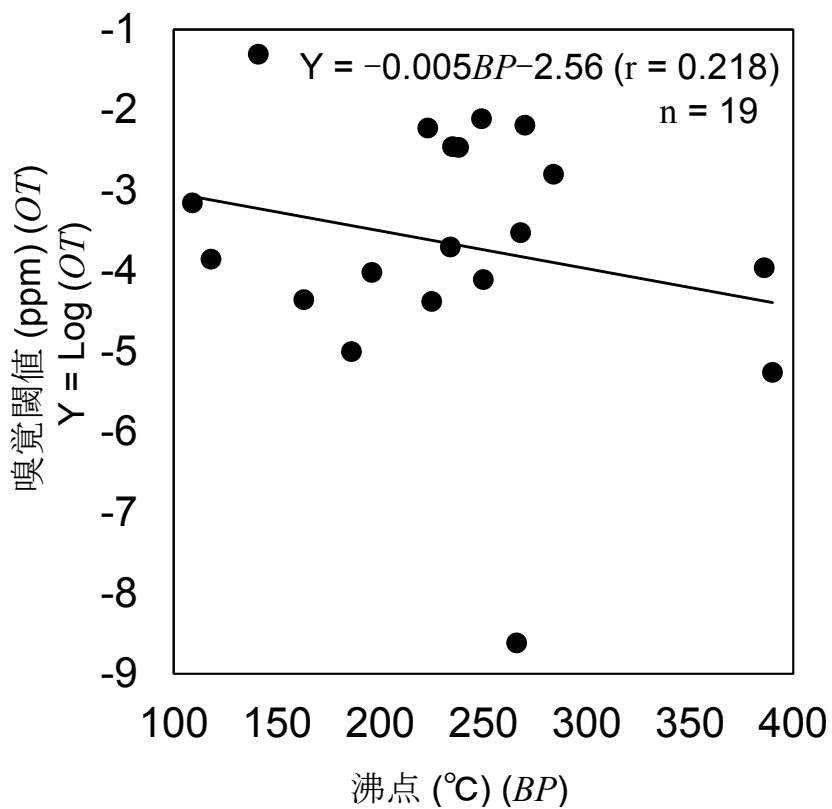


図 2-4 沸点と嗅覚閾値の関係

2-3-4. 脂肪酸類の比較

今回測定したにおい物質の中から、表 2-5 の No.1～No.13 の直鎖の飽和脂肪酸のみを抜き出し、炭素数と嗅覚閾値の関係を図 2-5 に示す。簡易法の嗅覚閾値は“●”、永田らによる公定法の嗅覚閾値⁴⁾は“△”、水中の嗅覚閾値¹²⁾は“□”で、それぞれ対数値で示した。

簡易法において嗅覚閾値は、炭素数 3 が最も大きく、炭素数 5 までは小さくなり、炭素数 6 で再び大きくなる傾向が見られた。これは永田による公定法の結果と同様の推移を示した。

さらに炭素数 6 以降は嗅覚閾値が上昇し、炭素数 9 で最も大きくなったのち再び下降した。直鎖の脂肪酸類においては、同じ官能基を持つ化合物であっても単に炭素数で嗅覚閾値の大小を予測、判断することは困難と考えられる。

また、空気中で測定している公定法、簡易法の嗅覚閾値は水中の嗅覚閾値と比較して変動が大きくなった。空気中の嗅覚閾値では、強制的に試薬を加熱気化させているが、水中の嗅覚閾値の場合には、水溶液から揮発したにおい成分のみを評価するため¹³⁾、成分による差が得られにくいことが要因と考えられる。水中の閾値との比較を行うためには、飽和蒸気圧などの検討が必要であると考えられる。

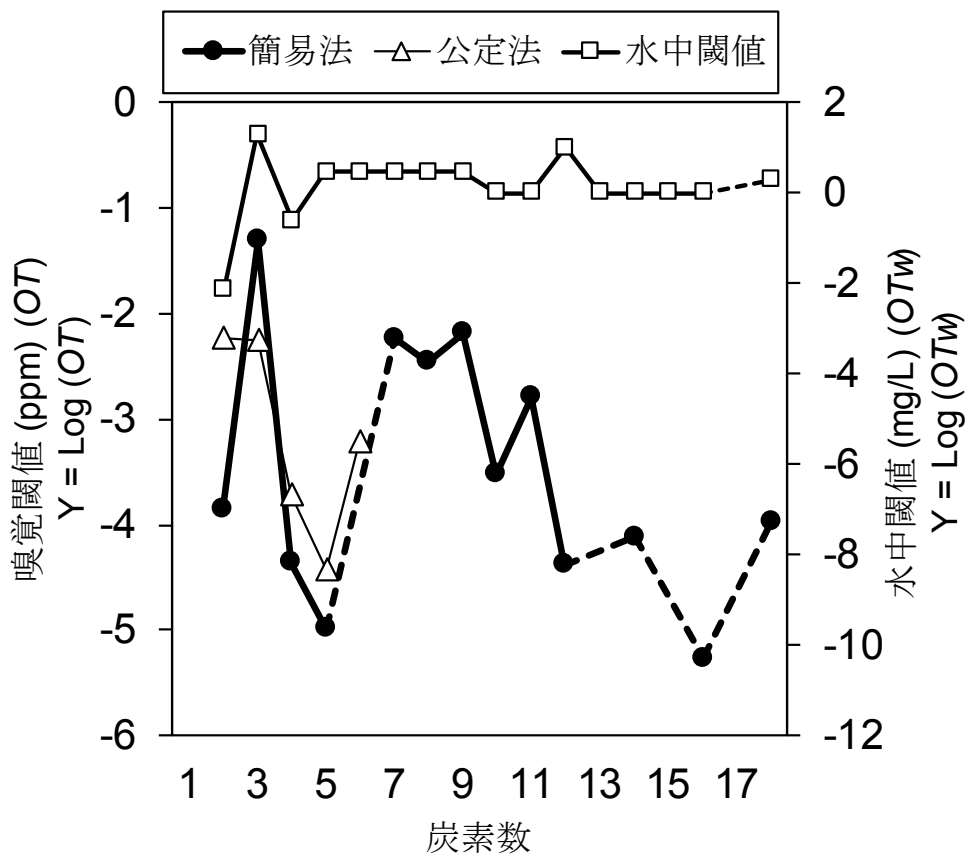


図 2-5 脂肪酸類の炭素数と嗅覚閾値の関係

2-4. まとめ

車室内のにおい成分について、簡易法を用いた嗅覚測定および成分濃度の測定を行い、嗅覚閾値を算出した。その結果、以下の傾向を見出すことができた。

- (1) 19 成分の嗅覚閾値について簡易法を用いて測定を行い、既往研究と比較して同等かそれ以下であることが分かった。今回測定したにおい物質の中では、嗅覚閾値が最も大きいのはプロピオン酸の **49 ppb** で、最も小さいのはフェニル酢酸の **2.4×10^{-6} ppb** であった。既往研究のにおい物質と比較しても同等かそれ以下の値であることが明らかとなった。
- (2) 今回測定した 6 成分の測定においては、簡易法は公定法と大きな差が無かったことから、パネル数が少なく、におい袋の消費枚数や測定時間などに関しても省くことができる簡易法も嗅覚閾値測定において有用な方法であることが分かった。
- (3) 全体的な傾向として、分子量および沸点が大きくなるにつれて嗅覚閾値は小さくなる傾向が見られたが、両者の間に有意な相関は得られなかった。
- (4) 直鎖脂肪酸に関して、炭素数と嗅覚閾値の関係について炭素数の小さい方から見ると、炭素数 5 までは小さくなるが炭素数 6 で大きくなる傾向が見られ、公定法と簡易法の傾向が一致した。

参考文献

- 1) 内山一寿，大黒さゆり，加藤寛之：付着したにおいの分析技術の開発（第 1 報），第 76 回分析化学会討論会要旨集，pp.143，2016
- 2) 公益社団法人 におい・かおり環境学会：ハンドブック悪臭防止法六訂版，ぎょうせい，2012
- 3) 岩崎好陽，福島悠，中浦久雄，矢島恒広，石黒辰吉：三点比較式臭袋法による臭気の測定 (I) - 発生源における測定 -，大気汚染学会誌，Vol.13，No.6，pp.34-39，1978

- 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, 日本環境衛生センター所報, pp.77-89, 1990
- 5) 畑野和広 : 簡易嗅覚測定法の開発—二点比較式臭袋法を用いた低濃度臭気指数の測定—, におい・かおり環境学会誌, Vol.41, No.5, pp.319-327, 2010
- 6) 岩崎好陽, 中浦久雄, 谷川昇, 石黒辰吉 : 悪臭官能試験に及ぼすパネルの影響, Vol.18, No.2, pp.156-163, 1983
- 7) 棚村壽三, 光田恵, 大黒さゆり, 内山一寿 : 生活環境における不快臭の臭気成分に関する臭気特性 第 1 報 フェニル酢酸とノナン酸のにおい評価, 日本建築学会大会学術講演梗概集 (九州), pp.637-638, 2016.8
- 8) 岩崎好陽, 中浦久雄, 石黒辰吉 : 嗅覚パネルの閾値の個人内変動について, 大気汚染学会誌, Vol.18, No.5, pp.464-468, 1983
- 9) 斉藤幸子, 井濃内順, 綾部早穂, 吉井文子, 中野詩織 : 嗅覚概論—臭気の評価の基礎—, 公益社団法人におい・かおり環境協会, 2014
- 10) 斉藤幸子, 飯田健夫, 坂口豁 : 臭気物質に対する嗅感覚特性, 製品科学研究所研究報告, No.102, pp.13-23, 1985
- 11) 川崎通昭, 堀内哲嗣郎 : 改訂 嗅覚とにおい物質, 公益社団法人におい・かおり環境協会, 2011
- 12) Fazzalari, F A., editor, Compilation of Odor and Taste Threshold Data, ASTM Data Series DS 48A, 1978
- 13) D.G.Guadagni, R.G.Buttery : Odor threshold of 2,3,6-Trichloroanisole in water, Journal of food science, Vol.43, No.4, p.1346-1347, 1978

第3章 構成成分との類似性の検討

3-1. はじめに

生活環境中の臭気の中でも、エアコンから発生する臭気はとりわけ身近であり、以前から問題になっている¹⁾。その発生源やメカニズムについての研究が進められている²⁾。カーエアコンは、運転者や乗員と吹き出し口の距離が近く、ヒトの鼻の近傍に臭気が運ばれることから、わずかな臭気であっても強く感じられやすい。カーエアコンの臭気に関する既往の研究では、外部から車室内に持ち込まれた臭気がカーエアコン内部の凝縮水に溶解込み、車室内に車室内を循環する際にたばこ臭などの不快な臭気が発生することが明らかになっている³⁾。

我々は近年、部品表面の付着臭を効率よく抽出する前処理方法を開発し、におい嗅ぎ GC-MS を使用して付着臭を構成するにおい物質を明らかにした⁴⁾。多数のにおい物質が検出されたものの、付着臭の主成分となる物質は明らかになっていない。もし付着臭の主成分が明らかとなれば、特定の物質を付着させにくい表面処理の開発や脱臭フィルタの低コスト化、空間中の濃度の制御指針を定めることができるなど、車室内の快適性向上に役立てることができる。

そこで本章では、構成成分の中でもどのような物質が実際のおいに寄与しているかをヒトの官能評価によって明らかにし、主要成分に絞り込むことを目的とした。

3-2. サンプルについて

3-2-1. サンプル情報

今回評価の対象としたサンプルは乗用車用カーエアコンを構成する部品である。サンプルは A、B、C の 3 台であり、それぞれ別の車両から同じ部品を回収した。サンプルを回収した車両の走行距離は 1 万 5 千キロ～3 万キロであり、比較的走行距離は短かった。これらのサンプルは事前においのおいの評価を行い、車室内の臭気として代表的と思われるものを選定した。

3-2-2. サンプルのにおい評価

3-2-2-1. サンプルのにおい評価方法

サンプルのにおいについて把握するため、パネルにサンプルを嗅いでどのように感じたかを回答させた。評価項目は臭気強度、快・不快度であった。

においを嗅ぐ方法としては、パネルの鼻から 30 cmの距離にサンプルを固定し、さらにその 30 cm先からパネルの方向に向けてドライヤーの温風モードを用いて送風し、パネルは風下側でサンプルのにおいを嗅いだ。サンプルの表面を超純水の入った霧吹きで適度に湿らせ、表面の水分が乾いていく過程で最もにおいが強く感じられたときのにおいを評価した。パネルは 3 人で臭気強度と快・不快度は平均値とした。パネルは業務の中でこのサンプルのにおいの評価を行っているが、あらかじめ嗅覚検査（においを嗅いで、何のにおいかを回答してもらう試験）の正答率が高く、正常な嗅覚を持っていると判断されたヒトを採用している。

なお、においの強さは 6 段階臭気強度により回答させた⁵⁾。0：無臭、1：やっと感知できるにおい、2：弱いにおい、3：楽に感知できるにおい、4：強いにおい、5：強烈なにおいであった。快・不快度は 9 段階快・不快度により回答させた。+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：極端に不快であった。

3-2-2-2. 実験結果

サンプル A～C について、6 段階 臭気強度、9 段階 快・不快度を評価した結果を表 3-1 に示す。パネル 3 人の平均値では、サンプル A は臭気強度 2.5 であり、何のにおいか分かるレベルだが、サンプル B とサンプル C は臭気強度 1.5 で、何のにおいか分からないがにおいを感じている。しかし、快・不快度はすべてのサンプルで-1.0 を下回り、明確に不快であると感じていることがわかった。

表 3-1 サンプル官能評価結果

サンプル	臭気強度	快・不快度
A	2.5	-1.0
B	1.5	-1.0
C	1.5	-1.5

3-3. サンプルとにおい物質の類似性確認の実験方法

3-3-1. サンプルのにおい試料の作成方法

サンプル表面に付着したにおいを以下の手順で採取した。サンプルを扱う際は手袋を使用し、外部のにおいが吸着しないよう保管の際にはアルミ箔とラップで包装した。

サンプルに約 10mL の超純水を霧吹きで偏りなく噴霧し、表面を湿らせた状態で 100L 容量のガスバッグに入れた。ガスバッグに空気なるべく入らないように注意しながらガスバッグ用テープで口をとめ、窒素 20L を充填した。このバッグを 40°C に保たれた恒温槽に 1 時間放置してサンプル表面の水分をバッグ内に気化させた。恒温槽から取り出し、常温に戻したあとさらに窒素 80L を追加で充填し、ガスバッグ内の窒素を 100L とした。この窒素ガスをにおい袋（フレックサンプラー、3L、近江オドエアーサービス）に分配し、試験に供した。

3-3-2. におい試料の作成方法

今回評価に用いた 21 種類のにおい物質の化合物名、化学式、CAS No.、沸点、分子量を表 3-2 に示す。第 2 章で用いたにおい物質の中でも、最も嗅覚閾値の高かったプロピオン酸を除き、におい質から車室内のにおいと似ていると経験的に判断された 3 種類のにおい物質を追加して評価を行った。これらの物質については、2-2-1 のにおい試料の作成要領に基づき、におい物質の沸点ごとに試薬に前処理を行い、各々の原臭を作成した。成分ごとの前処理方法については、表 3-3 に示すとおりである。

パネルが評価するにおい試料は、試料採取袋（フレックサンプラー、3L、近江オドエアーサービス）に無臭空気を充填し、予備検討で臭気強度 3 と

なるように計算した量の原臭をガスタイトシリンジで注入した。30分程度放置してにおい袋の中の濃度を均一にしたあと、実験に供した。

表 3-2 におい物質の物性値

No.	化合物名	化学式	CAS No.	沸点(°C)	分子量
1	酢酸	C ₂ H ₄ O ₂	64-19-7	118	60.05
2	酪酸	C ₄ H ₈ O ₂	107-92-6	163	88.11
3	吉草酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	109-52-4	186	102.13
4	ヘプタン酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	111-14-8	223	130.18
5	オクタン酸	C ₈ H ₁₆ O ₂	124-07-2	238	144.21
6	ノナン酸	C ₉ H ₁₈ O ₂	112-05-0	270	158.24
7	デカン酸	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	334-48-5	268-270	172.26
8	ウンデカン酸	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	112-37-8	284	186.29
9	ラウリン酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	143-07-7	225	200.32
10	ミリスチン酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	544-63-8	250	228.37
11	パルミチン酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	57-10-3	390	256.42
12	ステアリン酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	57-11-4	386	284.48
13	4-メチルヘキサン酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	1561-11-1	109-112	130.18
14	3-メチル吉草酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	105-43-1	196-198	116.16
15	γ-オクタノラク톤	C ₈ H ₁₄ O ₂	104-50-7	234	142.19
16	ベンゾチアゾール	C ₇ H ₅ NS	95-16-9	235	135.19
17	安息香酸	C ₇ H ₆ O ₂	65-85-0	249	122.12
18	フェニル酢酸	C ₈ H ₈ O ₂	103-82-2	266	136.15
19	2-メチルヘキサン酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	4536-23-6	209-210	130.18
20	(2-ブトキシエトキシ)酢酸	C ₈ H ₁₆ O ₄	82941-26-2	141	176.21
21	2-(2-ブトキシエトキシ)エチル	C ₁₀ H ₂₀ O ₄	124-17-4	245	204.26

表 3-3 におい物質の調製方法

No.	化合物名	注入量 (μ L)	比重	試薬純度 (%)	試薬の前処理
1	酢酸	1	1.05	99.7	そのまま使用
2	酪酸	3	0.96	99	そのまま使用
3	吉草酸	2	0.94	98	そのまま使用
4	ヘプタン酸	3	0.92	98	そのまま使用
5	オクタン酸	3	0.91	98	そのまま使用
6	ノナン酸	4	0.91	90	そのまま使用
7	デカン酸	4	0.89	98	湯煎
8	ウンデカン酸	4	0.99	98	湯煎
9	ラウリン酸	5	0.88	98	エタノール10%溶液
10	ミリスチン酸	5	0.86	99	エタノール10%溶液
11	パルミチン酸	6	0.85	95	エタノール10%溶液
12	ステアリン酸	7	0.85	98	エタノール10%溶液
13	4-メチルヘキサン酸	3	0.94	97	そのまま使用
14	3-メチル吉草酸	3	0.93	98	そのまま使用
15	γ -オクタノラクトン	3	0.98	96	そのまま使用
16	ベンゾチアゾール	2	1.25	97	そのまま使用
17	安息香酸	2	1.08	99	エタノール10%溶液
18	フェニル酢酸	3	1.07	98	そのまま使用
19	2-メチルヘキサン酸	6	0.92	98	そのまま使用
20	(2-ブトキシエトキシ)酢酸	6	1.05	98	そのまま使用
21	2-(2-ブトキシエトキシ)エチル	8	0.98	98	そのまま使用

3-3-3. におい試料の評価方法

3-2-1 で作成したサンプルのにおい試料と 3-2-2 で作成した単一成分のガス 21 種類のにおい試料を嗅いで、どのように感じたかをパネルに回答させた。評価項目は 6 段階臭気強度評価、9 段階快・不快度評価、2 段階容認性評価、におい質評価、事物・状態評価であり、におい質については SD 法を用いて評価させた⁶⁾。SD 法に用いた用語は 19 対であり、専門家が用いる用語ではなく、一般パネルの用語分類の中から偏りなく選定した。事物・状態評価は、今回のサンプルを評価する際に頻繁に表現される用語について、その用語がどの程度当てはまるかを回答させた。官能評価に用いた尺度は表 3-4 から表 3-8 のとおりである。

官能評価から得られた SD 法によるにおい質の評価結果を元に平均値プロフィールを作成し、平均値プロフィールのパターン類似率からサンプルのにおいと単一成分のガスのにおい質の類似性を検討した。

試料 A の SD 法による平均値プロフィールを a_1, a_2, \dots, a_n 、試料 B の SD 法による平均値プロフィールを b_1, b_2, \dots, b_n とすると、A と B のパターン類似率 $S(A, B)$ は式 3-1 から求められる。パターンが類似しているほど 1 に近い値になる⁷⁾⁸⁾。既往の研究よりパターン類似率 0.98 以上の場合には類似性が高いと判断しており、本論文でもこの数値を採用した⁹⁾。

$$S(A, B) = \frac{\sum_{i=1}^n a_i b_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^n a_i^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n b_i^2}}, \quad 0 \leq S(A, B) \leq 1 \quad (\text{式 3-1})$$

表 3-4 6 段階臭気強度評価

0	無臭
1	やっと感知できるにおい
2	何のにおいか分かる弱いにおい
3	楽に感知できるにおい
4	強いにおい
5	強烈なにおい

表 3-5 9段階快・不快度評価

+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

表 3-6 2段階容認性評価

0	受け入れられる
1	受け入れられない

表 3-7 事物・状態評価の評価項目

	0	1	2	3
	感じない	やや感じる	感じる	非常に感じる
ホコリっぽい				
汗くさい				
花のような				
獣のような				
酸化した油				
はちみつ				
猫のおしっこ				

表 3-8 SD 法を用いたにおい質の評価項目

		1	2	3	4	5	6	7	
		非常に	かなり	やや	どちらでも	やや	かなり	非常に	
1	油っぽい								水っぽい
2	不快								快適
3	甘い								すい
4	あいまい								はっきりした
5	温かい								冷たい
6	からい								苦い
7	つんとくる								おだやか
8	永続的								一時的
9	つよい								よわい
10	おもい								かるい
11	きたない								きれい
12	生臭い								新鮮な
13	うすい								あつい
14	にぶい								するどい
15	さっぱり								こってり
16	好き								嫌い
17	ありふれた								めずらしい
18	ホコリっぽい								澄んだ
19	刺激的な								退屈な

3-3-4. パネルについて

パネルは、パネル選定試験（5-2 法）に合格した 18～22 歳の大学生の男性 8 人、女性 14 人の合計 22 人であった。評価前にはパネル経験を有するオペレーターの指導に基づき、におい試料の嗅ぎ方の練習を実施し、パネル間で差が出ないように工夫した。

1 日の評価の中でパネル 22 人を 3 グループに分け評価する時間帯をずらし、一度に評価する人数は 7～8 人とした。パネルには 1 回につき 8 サンプルを提示し、3 日間に分けて合計 24 種類の試料を評価させた。におい試料はパネルの体調などで結果に偏りが生じてしまわないよう、1 日に全員が同じ物質を嗅ぐことがないようにグループごとに異なった試料を提示した。試料を提示する順番はランダムで行った。被験者は 1 つの試料を 1～3 分間で評価し、その後約 3 分間の休憩を取り、次の試料の評価に進んだ。におい試料の評価と休憩をセットで行うことで、嗅覚疲労や順応が起こらないように留意した。

3-3-5. 被験室について

におい試料の評価は室温 25℃、相対湿度 50%程度で無臭に保たれた静かな会議室で行い、パネルを隣の人と一席ごとに間隔を空けて着席させた。

3-4. 結果と考察

3-4-1. 臭気強度、快・不快度の検討

21 種類のにおい物質 No.1～No.21 と 3 種類のサンプル A～C のにおい試料を嗅いで、パネルに臭気強度と快・不快度を評価させた。臭気強度と快・不快度の平均値、標準偏差、Turkey-Kramer 法による分散分析多重比較¹⁰⁾の結果を図 3-1 と図 3-2 に示す。

酪酸とサンプル A、B、C の間で臭気強度に 0.1%の有意差が見られ、吉草酸とサンプル B で 1%の有意差が見られた。臭気強度 3 よりも下回ったものが多かったものの、ほぼ全てのにおい物質とサンプルで臭気強度 2 以上であったため、パネルはにおいの質を評価できていたことが分かった。

快・不快度については、酪酸とサンプル A、B、C の間で 0.1%、3-メチ

ル吉草酸とサンプル B の間で 1%、吉草酸とサンプル A、サンプル B および 3-メチル吉草酸とサンプル A の間で 5%の有意差がみられた。サンプル 3 種も含む大半のにおい試料で臭気強度が高いと不快度も高くなる傾向にあったが、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸では臭気強度 2 程度に対し、快・不快度が +0.5 程度を示していた。

におい試料の臭気強度と快・不快度は表 3-2 で求めたサンプルと近かった。No.2 や No.3 などでは臭気強度が平均よりも高いが、それらを除くと平均値と大きくかけ離れたものはなく、サンプルと単一成分のガスは同程度の強度であったと考えられる。

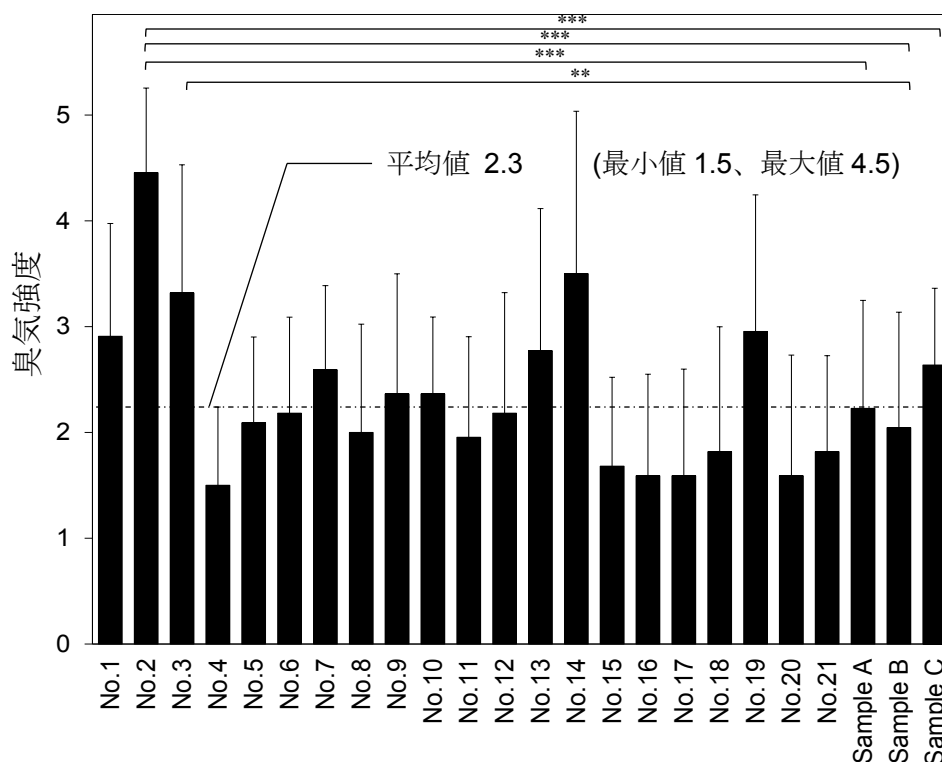


図 3-1 サンプル 3 種と 21 種のおい物質の臭気強度

(注) 分散分析多重比較による有意差 *** : $p < 0.001$ ** : $p < 0.01$ * : $p < 0.05$ である。

図中の各物質は下記のとおりである。

No.1 : 酢酸 No.2 : 酪酸 No.3 : 吉草酸 No.4 : ヘプタン酸 No.5 : オクタン酸 No.6 : ノナン酸
 No.7 : デカン酸 No.8 : ウンデカン酸 No.9 : ラウリン酸 No.10 : ミリスチン酸 No.11 : パルミチン酸
 No.12 : ステアリン酸 No.13 : 4-メチルヘキサン酸 No.14 : 3-メチル吉草酸 No.15 : γ -オクタノラクトン
 No.16 : ベンゾチアゾール No.17 : 安息香酸 No.18 : フェニル酢酸 No.19 : 2-メチルヘキサン酸
 No.20 : (2-プトキシエトキシ)酢酸 No.21 : 2-(2-プトキシエトキシ)エチル

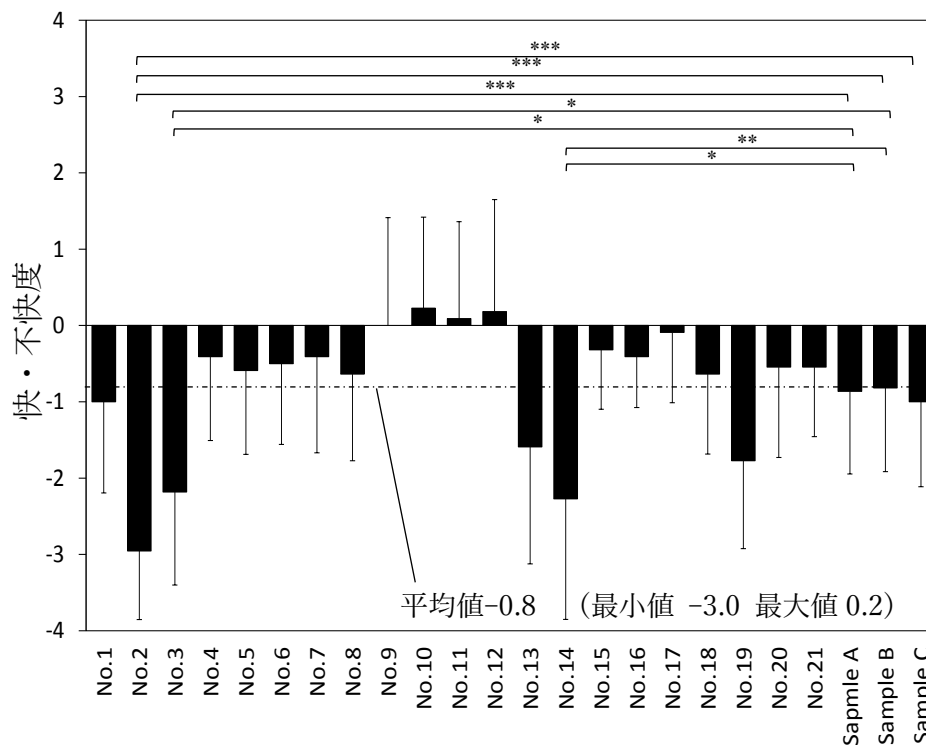


図 3-2 サンプル 3 種とにおい物質 21 種の快・不快度

(注) 分散分析多重比較による有意差 *** : $p < 0.001$ ** : $p < 0.01$ * : $p < 0.05$ である。

図中の各物質は下記のとおりである。

No.1 : 酢酸 No.2 : 酪酸 No.3 : 吉草酸 No.4 : ヘプタン酸 No.5 : オクタン酸 No.6 : ノナン酸
 No.7 : デカン酸 No.8 : ウンデカン酸 No.9 : ラウリン酸 No.10 : ミリスチン酸 No.11 : パルミチン酸
 No.12 : ステアリン酸 No.13 : 4-メチルヘキサン酸 No.14 : 3-メチル吉草酸 No.15 : γ -オクタノラクトン
 No.16 : ベンゾチアゾール No.17 : 安息香酸 No.18 : フェニル酢酸 No.19 : 2-メチルヘキサン酸
 No.20 : (2-プトキシエトキシ)酢酸 No.21 : 2-(2-プトキシエトキシ)エチル

3-4-2. 容認性の検討

2段階容認性評価で「受け入れられない」と回答した割合を非容認率として算出した結果を図3-3に示す。一般的に臭気強度が高いにおいはおおむね不快度、非容認率ともに高くなる傾向が見られるが¹¹⁾、3-4-1で快・不快度が快側であったラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸は他のにおいと比較して非容認率が低いことがわかった。サンプル3種類の非容認率は、単成分のにおいと同程度の水準であった。表3-1のサンプルの官能評価の結果では、サンプルの中でもサンプルCが最も不快度が高かったが、非容認率も同様に高く、不快と感ずることが示された。

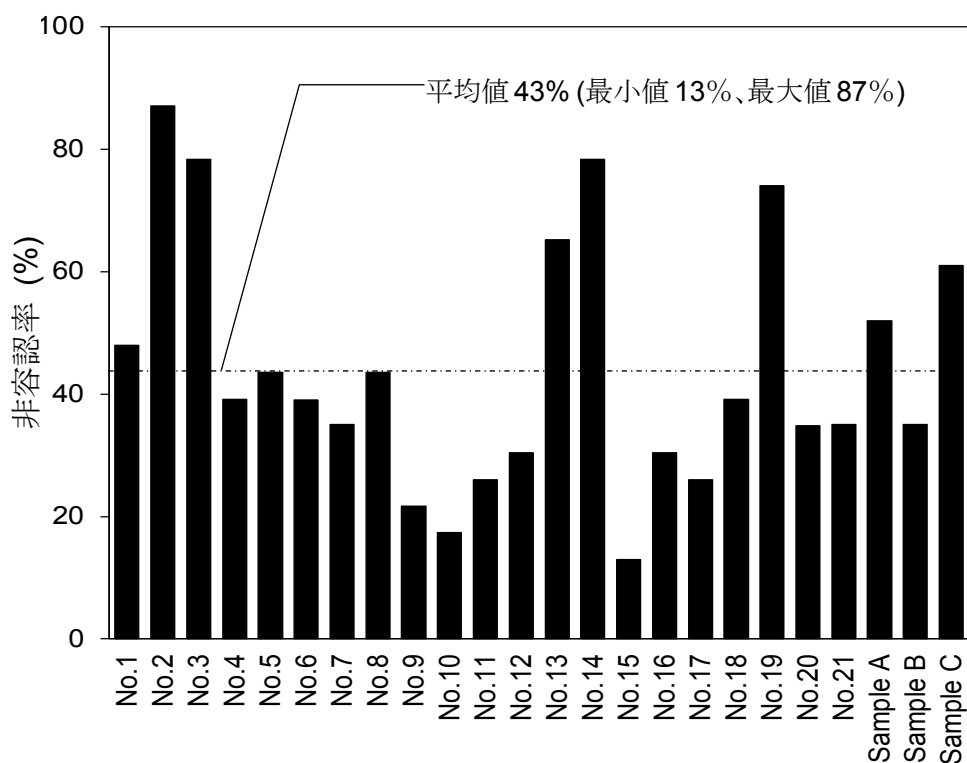


図3-3 サンプル3種と21種のおい物質の非容認率

(注) 図中の各物質は下記のとおりである。

No.1: 酢酸	No.2: 酪酸	No.3: 吉草酸	No.4: ヘプタン酸	No.5: オクタン酸	No.6: ノナン酸
No.7: デカン酸	No.8: ウンデカン酸	No.9: ラウリン酸	No.10: ミリスチン酸	No.11: パルミチン酸	
No.12: ステアリン酸	No.13: 4-メチルヘキサン酸	No.14: 3-メチル吉草酸	No.15: γ -オクタノラクトン		
No.16: ベンゾチアゾール	No.17: 安息香酸	No.18: フェニル酢酸	No.19: 2-メチルヘキサン酸		
No.20: (2-プトキシエトキシ)酢酸	No.21: 2-(2-プトキシエトキシ)エチル				

3-4-3. 事物・状態評価結果の検討

今回実験に用いたサンプルを評価する際には、日常的に評価に従事している評価者がよく使用している用語から、今回評価したにおい物質に近いものを抜き出し、どの程度当てはまるかをパネルに評価させた。その結果を図 3-4 に示す。

サンプル A~C はいずれも「ホコリっぽい」「酸化した油」の評価値が高く、サンプルに共通した特徴的なにおいを示していると考えられる。オクタン酸、ノナン酸やラウリン酸はサンプルとにおいの特徴が非常に似ていることが分かった。ヘプタン酸、オクタン酸、デカン酸、ベンゾチアゾール、安息香酸、フェニル酢酸のようにホコリっぽさの目立つにおい物質とミリスチン酸のように油っぽさの強いにおいは、単成分では傾向があまり似ていないものの、これらを組み合わせることでサンプルのにおいに近づくのではないかと考えられる。

サンプル A はサンプル B、C と比べて「汗くさい」「獣のような」の評価値が高くフェニル酢酸に近い形状だが、これは表 3-2 において他のサンプルよりも臭気強度が高かったことが原因と考えられる。また「猫のおしっこ」については、「汗くさい」の評価値が高くなると同時に高くなる傾向が見られた。

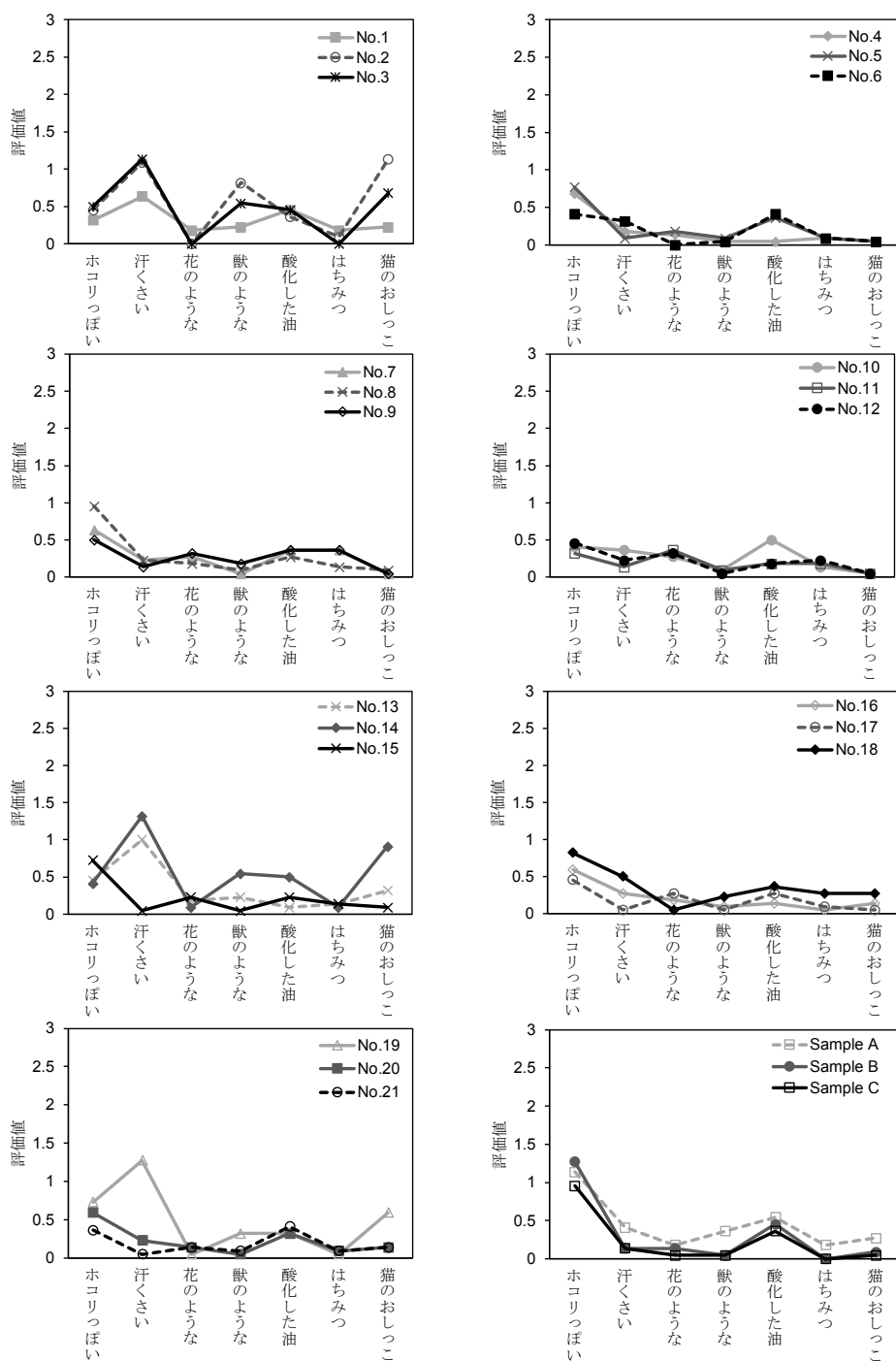


図 3-4 サンプル 3 種とにおい物質 21 種の事物・状態評価の評価結果

(注) 図中の評価値 0: 感じる 1: やや感じる 2: 感じる 3: 非常に感じる

図中の各物質は下記のとおりである。

No.1: 酢酸	No.2: 酪酸	No.3: 吉草酸	No.4: ヘプタン酸	No.5: オクタン酸	No.6: ノナン酸
No.7: デカン酸	No.8: ウンデカン酸	No.9: ラウリン酸	No.10: ミリスチン酸	No.11: パルミチン酸	No.12: ステアリン酸
No.13: 4-メチルヘキサン酸	No.14: 3-メチル吉草酸	No.15: γ -オクタノラクトン	No.16: ベンゾチアゾール	No.17: 安息香酸	No.18: フェニル酢酸
No.19: 2-メチルヘキサン酸	No.20: (2-プトキシエトキシ)酢酸	No.21: 2-(2-プトキシエトキシ)エチル			

3-4-4. SD 法によるにおい質評価結果の検討

SD 法によるにおい質の評価結果をもとに作成した平均値プロフィールを図 3-5 に示す。

サンプル A では、事物・状態評価と同様に「ホコリっぽい」が高く、次いで「不快」「きたない」「嫌い」などの評価値も高かった。サンプル B はサンプル A に似ており、さらにオクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ベンゾチアゾール、安息香酸などの物質と特徴が似ていた。サンプル C は、サンプル A、B と比較して「はっきりした」「嫌い」「つんとくる」「強い」などの表現が際立っており、パルミチン酸、フェニル酢酸と特徴が似ていた。ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸については「好き」「快適」などの評価値が高いものの、その他の項目は評価値が小さかったため、においの特徴が捉えにくかったのではないかと考えられる。

酢酸、酪酸、吉草酸など他の試料と比べて評価値が高かったにおい物質は、図 3-1 のとおり他のにおい試料と比べて臭気強度が高かったため、においの質を評価しやすかったのではないかと考えられる。

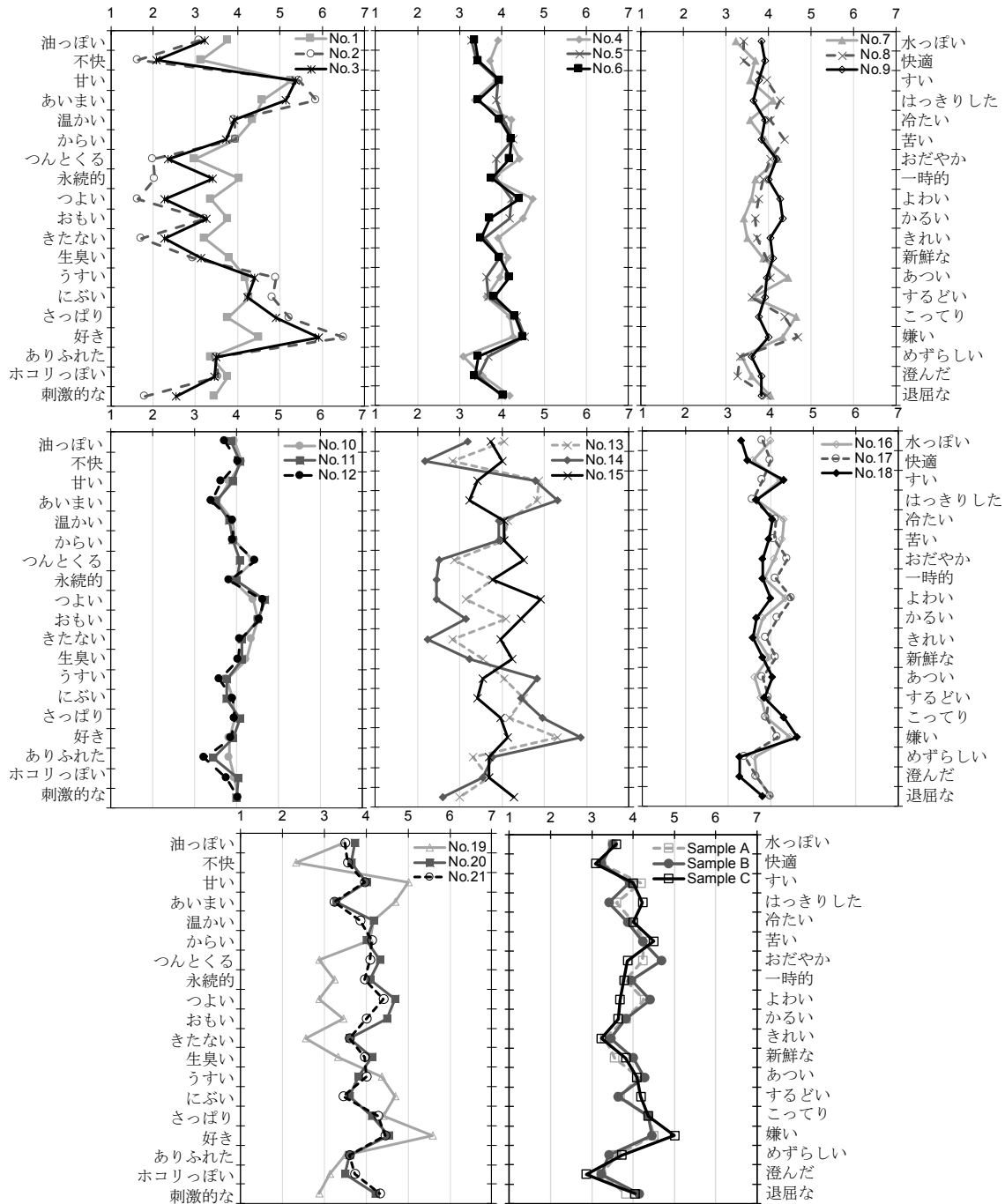


図 3-5 サンプル 3 種とにおい物質 21 種の平均値プロフィール

(注) 図中の各物質は下記のとおりである。

No.1: 酢酸 No.2: 酪酸 No.3: 吉草酸 No.4: ヘプタン酸 No.5: オクタン酸 No.6: ノナン酸
 No.7: デカン酸 No.8: ウンデカン酸 No.9: ラウリン酸 No.10: ミリスチン酸 No.11: パルミチン酸
 No.12: ステアリン酸 No.13: 4-メチルヘキサン酸 No.14: 3-メチル吉草酸 No.15: γ -オクタノラク톤
 No.16: ベンズチアゾール No.17: 安息香酸 No.18: フェニル酢酸 No.19: 2-メチルヘキサン酸
 No.20: (2-プトキシエトキシ)酢酸 No.21: 2-(2-プトキシエトキシ)エチル

3-4-5. SD 法を用いたにおい質評価によるパターン類似率の算出

サンプル A～C とにおい物質 No.1～No.21 の相互の関係を客観的に表現するため、SD 法によるにおい質評価結果の平均値プロフィールからパターン類似率を算出し、類似性の高い成分をサンプルの臭気に寄与している成分として扱うこととした。

SD 法の評価値は、においを表す用語がどの程度当てはまるか評価させる方法であるが、試料の臭気強度が高いほどにおいの質が明確に評価できることと、臭気強度が高くなると不快なおい質へと変化することがある。このため、臭気強度がにおい質評価に大きく影響する可能性があることから、類似性を算出するには試料の臭気強度を揃える必要があると考えた。

まず、臭気強度と SD 法の評価値の間に相関があるかを確認するため、SD 法の評価結果を基準化し、合計したスコアと臭気強度との関係を図 3-6 に示した。スコアの合計値の算出式を式 3-2 に示す。

$$S = \sum |(SD法の評価値) - 4| \quad (式 3-2)$$

臭気強度を I 、SD 法のスコアの合計値を S とすると、回帰直線式は $S = 7.13 I - 8.39$ 、相関係数 $R = 0.887$ であり、強い相関がみられた。プロットを確認すると、臭気強度の高い側で臭気強度と SD 法の合計スコアの間には直線性があり、臭気強度の高い成分が相関を高めている可能性があると考えた。このため、臭気強度の高い側から 4 つの成分 (No.2 : 酪酸、No.3 : 吉草酸、No.14 : 3-メチル吉草酸、No.19 : 2-メチルヘキサノ酸) を省き、図 3-7 に再度プロットした。その結果、回帰式は $S = 2.35 I + 1.07$ 、 $R = 0.531$ と傾きは小さくなり、相関も低くなった。

これより、今回用いたにおい物質に関しては、臭気強度が高くなると SD 法の評価結果も高くなる傾向があることが分かった。臭気強度 1.5～3.0 の間では SD 法の評価値との間に相関が見られないが、臭気強度 3.0 を超えると影響が大きくなり、相関が高くなることが分かった。

このため、これ以降では 4 つの成分を除いたにおい物質 17 種とサンプル 3 種のパターン類似率を算出することとする。

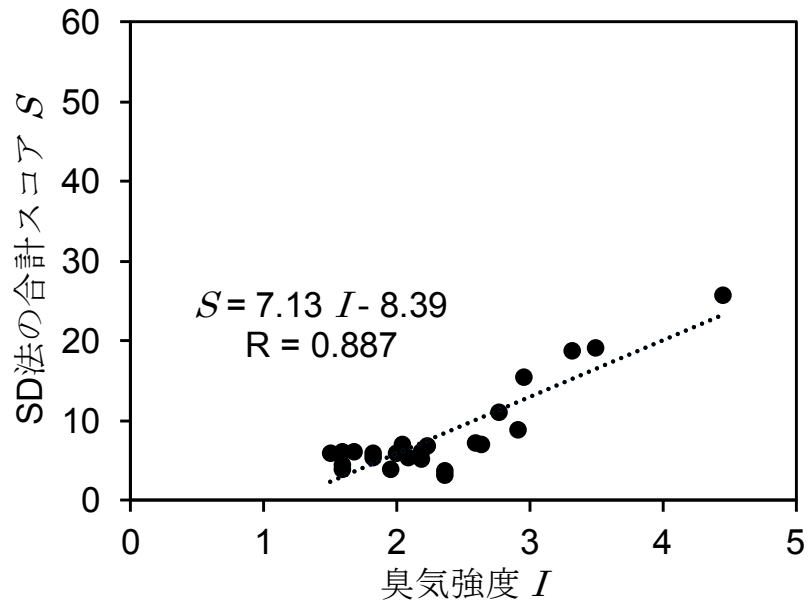


図 3-6 SD 法の合計値と臭気強度の関係（全成分のプロット）

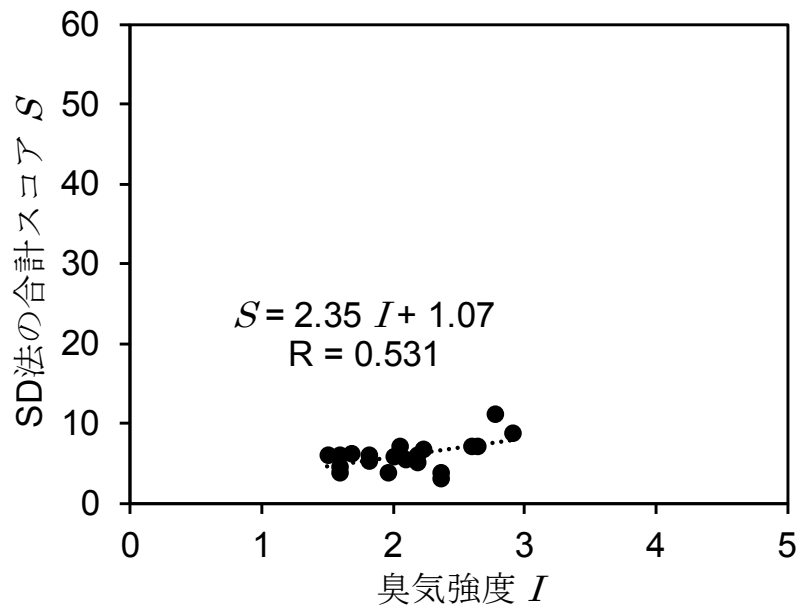


図 3-7 SD 法の合計値と臭気強度の関係
 (No.2、No.3、No.14、No.19 を除外)

SD 法による平均値プロフィールからパターン類似率を算出した結果を表 3-9 に示す。この数字が 1 に近いほど、相互間のおいの質が類似していることを示している。サンプル A は 0.986~0.999、サンプル B は 0.979~0.999、サンプル C は 0.986~0.998 の範囲にあり、いずれの組み合わせにおいても非常によく類似していた¹²⁾。

今回使用したサンプル A~C の 3 種類すべてで、水準として設けた 0.98 を超えており、いずれの成分もサンプルと類似していると言える。その中でも特にサンプルに共通して類似率が高かったのは、オクタン酸、ノナン酸、ウンデカン酸、フェニル酢酸であった。特にノナン酸とフェニル酢酸については、第 2 章において測定した嗅覚閾値も非常に小さく、サンプル中に微量に含まれていてもおいを感知できると考えられる。

一方で、おいの質の類似度が低かったにおい物質は、ウンデカン酸、4-メチルヘキサン酸であった。

表 3-9 SD 法の評価結果に基づくサンプル 3 種とにおい物質 21 種の
パターン類似率

No	化合物名	サンプル A	サンプル B	サンプル C
1	酢酸	<u>0.989</u>	<u>0.984</u>	0.991
2	酪酸	—	—	—
3	吉草酸	—	—	—
4	ヘプタン酸	0.996	0.997 *	<u>0.990</u>
5	オクタン酸	0.998 *	0.997 *	0.996 *
6	ノナン酸	0.999 *	0.999 *	0.996 *
7	デカン酸	0.996	0.996	0.995
8	ウンデカン酸	0.998 *	0.997 *	0.998 *
9	ラウリン酸	0.995	0.995	<u>0.990</u>
10	ミリスチン酸	<u>0.993</u>	<u>0.993</u>	<u>0.987</u>
11	パルミチン酸	0.994	0.994	<u>0.987</u>
12	ステアリン酸	<u>0.993</u>	0.994	<u>0.987</u>
13	4-メチルヘキサン酸	<u>0.986</u>	<u>0.979</u>	<u>0.990</u>
14	3-メチル吉草酸	—	—	—
15	γ-オクタノラクトン	<u>0.993</u>	0.995	<u>0.986</u>
16	ベンゾチアゾール	0.998 *	0.997 *	0.995
17	安息香酸	0.996	0.997 *	0.991
18	フェニル酢酸	0.999 *	0.997 *	0.997 *
19	2-メチルヘキサン酸	—	—	—
20	(2-ブトキシエトキシ)酢酸	0.997 *	0.998 *	0.992
21	2-(2-ブトキシエトキシ)エチル	0.998 *	0.998 *	0.993

(注) 上位 3 物質には数値の右に“*”を付け、下位 3 物質は下線で示した。“—”は今回対象から除外した物質である。

さらに、類似度の高い成分の中でもより近いにおい物質を絞り込むために、サンプル A～C とオクタン酸、ノナン酸、ウンデカン酸、フェニル酢酸の SD 法の各項目の平均値プロフィールを用いてピアソン相関係数を算出し、検討を行うこととした。ピアソン相関係数は、2 組の数値からなるデータ列 (x_i, y_i) ($i = 1, 2, \dots, n$) があるとき、式 3-3 で示される。結果を表 3-10 に示す。

ピアソン相関係数は 0.698～0.940 であり、全てのサンプルとにおい物質の間に正の相関が見られた。ノナン酸は、サンプル A、サンプル B とのピアソン相関係数が 0.9 を超え高い相関が得られた。また、フェニル酢酸はサンプル A とのピアソン相関係数が 0.854 と高く、ウンデカン酸はサンプル C とのピアソン相関係数が 0.850 と高かった。このため、ピアソン相関係数の合計値から、サンプルに共通して類似している成分は、フェニル酢酸とノナン酸であると判断した。

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}, \quad -1 \leq r \leq 1 \quad (\text{式 3-3})$$

表 3-10 SD 法評価結果に基づくサンプルとにおい物質間のピアソン相関係数

	サンプル A	サンプル B	サンプル C
オクタン酸	0.793	0.712	0.720
ノナン酸	0.913	0.940	0.698
ウンデカン酸	0.758	0.700	0.850
フェニル酢酸	0.854	0.741	0.781

3-5. まとめ

サンプルの付着臭から検出された、単成分のにおい物質のガスと、実際のサンプルから採取したにおいを嗅ぎ比べ、においの質を評価した結果、以下の知見を得た。

- (1) パネルが評価したにおい試料は、臭気強度の最小値は 1.5、最大値は 4.5、平均値は 2.3 であった。快・不快度の最小値は -3.0、最大値は 0.2、平均値は -0.8 であった。におい物質によってばらつきはあるものの、サンプルとにおい物質のにおいは同等であることが分かった。
- (2) 事物・状態評価から、サンプルの特徴を示す用語は「ホコリっぽい」「酸化した油」であり、オクタン酸、ノナン酸、ラウリン酸と近いにおいであることが示された。特にサンプル A はフェニル酢酸に近いにおいであることが分かった。
- (3) SD 法によるにおい質評価から平均値プロフィールを作成した結果、サンプル A、B では「ホコリっぽい」「不快」「きたない」などの評価値が高く、オクタン酸、ノナン酸、ベンゾチアゾールなどのにおいと近いことが分かった。サンプル C はサンプル A、サンプル B と比べて「はっきりした」「強い」などの評価値が高く、ステアリン酸、フェニル酢酸のパターンに近かった。
- (4) SD 法によるにおい質の平均値プロフィールからにおい物質とサンプル A～C のパターン類似率を計算した結果、サンプル A は 0.986～0.999、サンプル B は 0.979～0.999、サンプル C は 0.986～0.998 の範囲でありいずれの組み合わせにおいても類似していると判断した。サンプルに共通して類似率が高かったのがオクタン酸、ノナン酸、ウンデカン酸、フェニル酢酸であった。類似度が低いのは、ミリスチン酸、4-メチルヘキサン酸であった。
- (5) SD 法の評価結果を用いてピアソン相関係数を求めた結果、サンプルに共通して相関が大きかったのはフェニル酢酸とノナン酸であることが分かった。

今後は、サンプルに共通して類似性の高かったフェニル酢酸、ノナン酸について、車室内の臭気の対策のために基本的な特性を解明し、臭気基準値について検討する。

参考文献

- 1) 水野博好, 竹中修, 内山一寿, 金子秀昭: 自動車用エアコンの臭気抑制 -微生物に起因する腐敗臭とその抑制-, 表面技術, Vol.49, No.4, pp.391-395, 1998.4
- 2) 内山一寿, 加瀬部修, 小林健吾, 伊藤宏, 田嶋一郎, 浜田智恵, 早川和美: カーエアコンの付着臭解析 (第二報), 自動車技術会学術講演会前刷集, pp.37-40, 2003
- 3) 内山一寿, 加瀬部修, 木下真希, 佐藤重幸, 伊藤宏, 榊原清美: カーエアコンの付着臭解析 -多変量解析を用いたニオイの官能評価と機器分析データの解析-, デンソーテクニカルレビュー, Vol.4, No.2, pp.101-106, 1999
- 4) 大黒さゆり, 内山一寿, 加藤寛之, 光田恵, 棚村壽三: 付着したにおける分析技術開発, 日本分析化学会第 65 年会公演要旨集, pp.218, 2016.9
- 5) 佐藤重幸: 車室内空気質, 豊田中央研究所 R&D レビュー, Vol.33, No.4, pp.15-23, 1998.12
- 6) 片平建史, 武藤和仁, 橋本翔, 飛谷謙介, 長田典子: SD 法を用いた感性の測定における評価の階層性 -EPA 構造の評価性因子の多義性に注目して-, 日本感性工学会論文誌, Vol.17, No.4, pp.453-463, 2018.5
- 7) 今井徹, 柴田茂久: 小麦粉の粒度分布による用途分類, 日本食品科学工学会誌, Vol.47, No.1, pp.17-22, 2000.1
- 8) Kaori Kohara, Yukari Sakamoto, Harumi Hasegawa, Hiroshi Kozuka, Koji Sakamoto, and Yasuyoshi Hayata : Fluctuations in Volatile Compounds in Leaves, Stems, and Fruits of Growing Coriander (Coriandrum sativum L.) Plants, 園芸学会雑誌, Vol.75, No.3, pp.267-

269, 2006.5

- 9) 棚村壽三, 光田恵, 小林和幸, 濱中香也子: 調理臭の臭気濃度の経時変化に関する検討, におい・かおり環境学会誌, No.42, Vol.4, pp.285-293, 2011.7
- 10) 吉田 道弘: 不等標本サイズの場合の Tukey の多重比較法: 精密計算に基づく Tukey-Kramer 法の評価, 計算機統計学, No.2, Vol.1, pp.17-24, 1989.5
- 11) 竹村明久, 山中俊夫, 相良和伸, 甲谷寿史, 桃井良尚: においの主観評価実験におけるパネル数と評価回数が評価に及ぼす影響(その2) 60名の評価に基づく臭気強度と非容認率に関する検討, 空気調和・衛生工学会大会 近畿支部発表会論文集, 2010.3
- 12) 大迫政浩: におい質パターンによる複合臭の評価方法の検討(第2報) 複合臭の強度およびにおい質の推定, 大気汚染学会誌, Vol.25, pp.56-65, 1990

第 4 章 主要成分の容認性 –フェニル酢酸とノナン酸について–

4-1. はじめに

前章では、車室内のにおいを対象として、車室内から採取したサンプルのにおいと車室内から検出されたにおい物質の単一成分のガスについて、SD 法から求めたにおい質の平均値プロフィールをもとに、におい物質との類似性を算出した。サンプルに共通して類似性の高い成分の中でも、トイレ臭の成分や体臭の成分として、生活環境のにおい成分としても注目されているフェニル酢酸とノナン酸について検討する。

フェニル酢酸は分子量 136.15、沸点 265.5°Cで、においの質は濃度が高いときは尿臭、低いときははちみつや花のようなにおいと言われている。ノナン酸は分子量 158.24、沸点 247-259°Cで、脂っぽい体臭のようなにおいと言われている（表 4-1）。

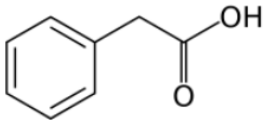
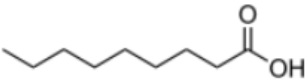
尿臭（トイレ臭）の代表成分としては、これまで排泄物に含まれるアンモニアや硫化水素などの含有量が指標とされてきた¹⁾²⁾。しかし、2-フェニルアミンの主要代謝産物として知られているフェニル酢酸が、ヒトの尿中から検出されることが明らかになっている³⁾。フェニルケトン尿症の患者はフェニル酢酸の代謝が阻害されることで尿中にフェニル酢酸が多量に残存しているため⁴⁾、尿のにおいが健常者と異なることが知られている。また、フェニル酢酸は清酒⁵⁾、みりん⁶⁾、食酢⁷⁾などの発酵食品中から検出される香气成分であり、これまでに多数報告されている。その他にも、高級天然香料の霊猫香（シベット）の代用として香料中に添加される成分であり、芳香剤や香水に添加されている⁸⁾。

一方、加齢臭に代表される油っぽい体臭の成分には、脂肪酸の一種であるノナン酸が含まれることが明らかにされている⁹⁾¹⁰⁾。しかし、ノナン酸もフェニル酢酸と同様、食品などにフレーバーとして添加されるような一般的な香料に含まれている成分であり、この 2 つの成分は、生活環境中のあらゆる場所に存在している。

しかし、これらの成分は悪臭防止法で規制対象とされている特定悪臭物質と比べ、高沸点で気化しにくく、空間において蒸散されにくいと考えられるため、これまでににおい物質としてほとんど扱われてこなかった。

本論文では、フェニル酢酸とノナン酸について、各成分の嗅覚閾値や濃度に対するヒトの感じ方について検討し、においとしての特性を明らかにする。また、室内空間に存在するときの許容濃度を算出することにより、居住空間に求められる基準値を提案することを目的とする。

表 4-1 フェニル酢酸とノナン酸

	フェニル酢酸	ノナン酸
構造式		
CAS No.	103-82-2	112-05-0
分子量	136.15	158.24
沸点	265.5 °C	247-259 °C
においの質	(濃い)尿臭 (薄い)はちみつ、花	油っぽい体臭

4-2. 実験方法

4-2-1. におい試料の作成方法

試料の調製に用いたにおい物質の試薬は、フェニル酢酸（和光純薬工業(株)）、トリアセチン溶媒、濃度 5%、CAS 登録番号：103-82-2）、ノナン酸（東京化成工業(株)、濃度 90%以上、CAS 登録番号：112-5-0）であった。嗅覚閾値測定の実験においては、フェニル酢酸 0.025 μL、ノナン酸 7.9 μL をマイクロシリンジで計りとり、窒素 20 L を充填した試料採取袋（近江オドエアーサービス(株)製、容積 20 L、PET 製）にそれぞれ注入し、100～120°Cの温風により加熱し気化させて原臭を作成した。この原臭を適宜

希釈して嗅覚測定に用いた。臭気強度、快・不快度、容認性、におい質の評価に用いる試料の原臭については、試薬の注入量を嗅覚閾値測定実験の10倍とした。被験者に提示する試料は、活性炭（近江オドエアーサービス(株), 9 方分配活性炭槽）を通した清浄な空気をにおい袋（近江オドエアーサービス(株), 容積 3 L, ポリエチレンテレフタレート製）に充填し、あらかじめ検討した濃度になるよう原臭注入量を調整した。

4-2-2. におい試料の臭気濃度の算出方法

嗅覚閾値は平成 7 年環境庁告示第 63 号（最新改正平成 28 年環境省告示第 79 号）の排出口試料の方法に準じて行った。ただし上下カットは行わずに算出した。嗅覚閾値は、式 4-1 により個人閾値の 10 人分の平均値から臭気指数を求め、式 4-2 により臭気指数を臭気濃度に変換した。被験者数 i 、個人閾値の対数值 T_i 、臭気指数 OI 、臭気濃度 OC とし、 OI および OC は有効数字 2 桁となるよう四捨五入した。

$$OI = 10 \times \frac{\sum_{i=1}^{10} T_i}{10} \quad (\text{式 4-1})$$

$$OC = 10^{\frac{OI}{10}} \quad (\text{式 4-2})$$

4-2-3. におい試料の成分濃度の測定方法

濃度測定用の試料は、原臭を作成した試料採取袋と捕集管（Gerstel, TENAX TA 充填 TDU チューブ, 013741-000-KK）とポンプ（柴田科学, MP-Σ300N II）をシリコンチューブで接続し、500 mL/min の流量で吸引して捕集管に原臭を濃縮した。シリコンチューブににおい成分が吸着しないよう、採取している原臭と接する面積が小さくなるように注意した。捕集管はガスクロマトグラフ質量分析計を用いて表 4-2 に示す条件で定量し、採取したガス中に含まれる成分量をモル数に換算して濃度の算出に用いた（式 4-3）。

$$C = \left\{ \frac{w}{M} \times R \times (273.15 + T_e) \right\} / V \quad (\text{式 4-3})$$

成分濃度 C (ppm)、分子量 M 、検出量 w (g)、気体定数 R は 0.0821 (L · atm · K⁻¹ · mol⁻¹)、室温 T_e (°C)、採取量 V (L)、圧力 P は 1 (atm) とした。

表 4-2 分析条件

ガスクロマトグラフ	Agilent Technologies, GC 7890B
質量分析計	Agilent Technologies, MS 5975C
濃縮導入装置	Gerstel オートサンプラー MPS Controller, TDU
吸着管加熱温度	40°C → (720°C/min) → 300°C
クライオフォーカス	10°C
試料注入法	スプリットレス
カラム	HP-INNOWAX 19091N-133 30m/0.250mm/0.25µm
昇温	60°C → (10°C/min) → 250°C
SIM ターゲットイオン	フェニル酢酸: m/z = 136 ノナン酸: m/z = 60

4-2-4. 嗅覚閾値の算出方法

式 4-3 で求めた成分濃度を式 4-2 で求めた臭気濃度で除して各成分の嗅覚閾値を求めた。嗅覚閾値の算出に用いた計算式は以下である。臭気濃度 OC 、成分濃度 C (ppm)、嗅覚閾値 OT (ppm) とした。

$$OT = \frac{C}{OC} \quad (\text{式 4-4})$$

4-2-5. 臭気強度、快・不快度、容認性、におい質の評価方法

被験者に、試料を嗅いでどのように感じたかを回答させた。評価項目は、6 段階 臭気強度、9 段階 快・不快度、2 段階 容認性、においの質であり、におい質については SD 法を用いて評価させた。SD 法に用いた用語は 19 対であり、専門家が用いる用語ではなく、一般パネルの用語分類の中から

偏りなく選定した¹⁰⁾。評価に使用した尺度と項目は表 4-3 から表 4-6 に示すとおりである。臭気強度、快・不快度、容認性、におい質の評価に用いる試料については、被験者の負担を考慮して一度に評価する試料数を 8 個とし、各成分について 4 段階の臭気濃度水準で試料を作成した。臭気濃度の予備検討を行った結果、フェニル酢酸については、におい質の違いを検知できる臭気濃度として 10、100、300、1000 に設定した。ノナン酸についても同じ水準となるよう試料を作成したが、臭気濃度 1000 に調整したとき、ガスバッグ内の試薬が完全に気化していないことが目視で確認できた。そこで、完全に気化した臭気濃度の中で、最も臭気濃度の高い試料を 300 とし、それ以下の臭気濃度を 10、30、100 に設定した。

4-2-6. 被験者

嗅覚閾値はパネル選定試験（5-2 法）に合格した 19～22 歳の大学生の男女 10 人とした。臭気強度、快・不快度、容認性、におい質の評価については、19～66 歳の健康な 138 人の男女を採用し、パネル選定試験の可否は考慮しなかった。評価前には被験者経験を有するオペレーターの指導に基づき嗅ぎ方の練習を実施し、嗅ぎ方において被験者間で差が出ないよう工夫した。

4-2-7. 被験室について

嗅覚測定は室温 25℃、相対湿度 50%程度で無臭に保たれた静かな会議室で行い、被験者を隣の人と一席ごとに間隔を空けて着席させた。評価は一度に 3～10 人ずつ 1 日に 1～3 回に分けて実施した。

4-2-8. 実施期間

2015 年 11 月 12 日から 2016 年 3 月 4 日に実施した。

表 4-3 6段階臭気強度評価

0	無臭
1	やっと感知できるにおい
2	何のにおいかが分かる弱いにおい
3	楽に感知できるにおい
4	強いにおい
5	強烈なにおい

表 4-4 9段階快・不快度評価

+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

表 4-5 2段階容認性評価

0	受け入れられる
1	受け入れられない

表 4-6 SD 法を用いたにの質評価

		1	2	3	4	5	6	7	
		非常に	かなり	やや	どちらでもない	やや	かなり	非常に	
1	油っぽい								水っぽい
2	不快								快適
3	甘い								すい
4	あいまい								はっきりした
5	温かい								冷たい
6	からい								苦い
7	つんとくる								おだやか
8	永続的								一時的
9	つよい								よわい
10	おもい								かるい
11	きたない								きれい
12	生臭い								新鮮な
13	うすい								あつい
14	にぶい								するどい
15	さっぱり								こってり
16	好き								嫌い
17	ありふれた								めずらしい
18	ホコリっぽい								澄んだ
19	刺激的な								退屈な

4-3. 結果および考察

4-3-1. 嗅覚閾値の検討

三点比較式臭袋法を用いてフェニル酢酸とノナン酸の嗅覚閾値を算出した結果を表 4-7 に示す。式 4-1、式 4-2 から、原臭の臭気指数の平均はそれぞれ 19、28 となり、臭気濃度 79、630 を得た。式 4-3 から成分濃度は 5.8×10^{-5} ppm、 4.5×10^{-1} ppm となり、式 4-4 から嗅覚閾値 7.3×10^{-7} ppm、 7.1×10^{-4} ppm を得た。今回の結果は Louis Appeli¹¹⁾や永田ら¹²⁾の示す脂肪酸類やアルデヒド類と比べても、同程度かそれ以下であり、いずれの成分も低濃度で検知できることが分かった。また、5-2 法によるパネル選定試験用の基準臭を用いたパネル属性の影響についての研究によると、年齢が高くなるにつれて嗅覚の感度が低下することが明らかになっている¹³⁾ため、今回のパネルにおいては年齢が 19~22 歳と若年であり、既往研究と比較して嗅覚感度が高いため、嗅覚閾値が低くなったことが原因として考えられる。

表 4-7 嗅覚閾値の算出結果

被験者	フェニル酢酸			ノナン酸		
	臭気指数	臭気濃度	嗅覚閾値 [ppm]	臭気指数	臭気濃度	嗅覚閾値 [ppm]
A	12	16	3.6×10^{-6}	27	500	8.9×10^{-4}
B	17	50	1.2×10^{-6}	17	50	8.9×10^{-3}
C	27	500	1.2×10^{-7}	37	5000	8.9×10^{-5}
D	12	16	3.6×10^{-6}	22	160	2.8×10^{-3}
E	22	160	3.6×10^{-7}	27	500	8.9×10^{-4}
F	17	50	1.2×10^{-6}	32	1600	2.8×10^{-4}
G	22	160	3.6×10^{-7}	27	500	8.9×10^{-4}
H	17	50	1.2×10^{-6}	27	500	8.9×10^{-4}
I	27	500	1.2×10^{-7}	37	5000	8.9×10^{-5}
J	17	50	1.2×10^{-6}	27	500	8.9×10^{-4}
平均	19	79	7.3×10^{-7}	28	630	7.1×10^{-4}
成分濃度 [ppm]	5.8×10^{-5}			4.5×10^{-1}		

4-3-2. 臭気特性の検討

4-3-2-1. 臭気強度と快・不快度の検討

フェニル酢酸とノナン酸について 4 段階の臭気濃度となるよう試料を調製し、被験者に臭気強度と快・不快度を評価させた。臭気強度と快・不快度の平均値、標準偏差、Tukey-Kramer 法による分散分析多重比較検定の結果を図 4-1 と図 4-2 に示す。ここでは、今回扱ったにおい物質の濃度によるにおい質の変化を確認すること、さらにはにおい質の変化にともない臭気強度や快・不快度がどのように変化するかを比較する。また、成分間では同じ臭気濃度のとき臭気強度や快・不快度に差が現れるのか調べるため、臭気濃度間の分散分析多重比較検定を行い定量的に確認した。

まず、フェニル酢酸について、臭気強度および快・不快度の全ての臭気濃度間において有意水準 1% で有意差があり、臭気濃度の上昇に伴って臭気強度および不快度が有意に上昇することが分かった。一方ノナン酸において、フェニル酢酸と同様に臭気濃度の上昇とともに臭気強度と快・不快度が上昇する傾向が見られたが、フェニル酢酸と比べて上昇幅は小さくなった。臭気濃度 10-30 間以外の区間で臭気強度に有意水準 0.1% の有意差がみられ、快・不快度では 10-300 間および 30-300 間は有意水準 0.1%、10-100 間は 5% で有意差がみられた。ノナン酸の臭気濃度 10 と 30 を比較すると、臭気強度と快・不快度にほとんど差が見られないため、被験者にはにおいの差を嗅ぎ分けることが困難であったと考えられる。また、臭気濃度 300 において臭気強度 2.2 であり、フェニル酢酸と比べて臭気濃度が高いときでもにおい自体を強く感じていないことが分かった。

また、フェニル酢酸とノナン酸の間では、臭気強度において臭気強度 300 のとき有意水準 5%、快・不快度は臭気濃度 100 のとき有意水準 1%、臭気濃度 300 のとき有意水準 0.1% で有意差があり、臭気濃度が高くなると両成分の評価に有意差が現れることが分かった。

臭気強度の標準偏差はどちらの成分についても全ての臭気濃度において同程度であったが、快・不快度については臭気濃度が高くなるほど標準偏差が大きくなる傾向があり、回答に個人差が出ると考えられる。

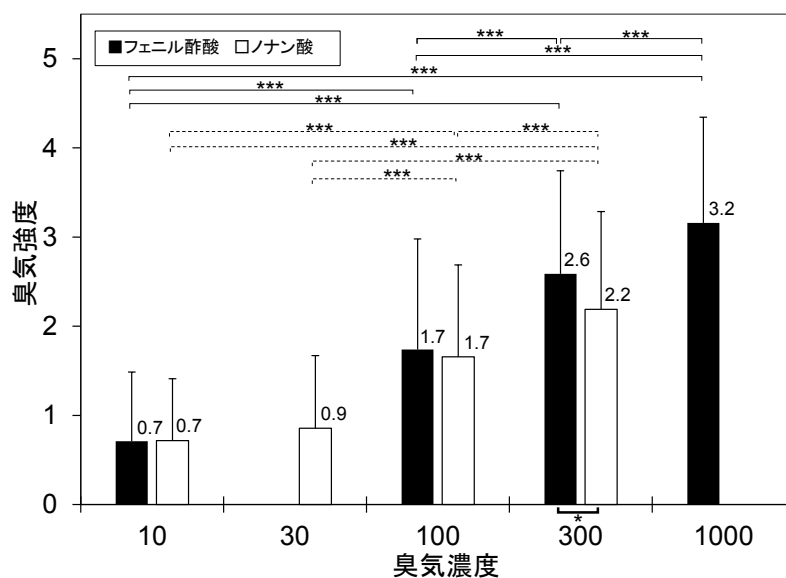


図 4-1 臭気強度

(注) 1)分散分析多重比較による有意差 —フェニル酢酸 ---ノナン酸 —フェニル酢酸と

ノナン酸 *** : $p < 0.001$ ** : $p < 0.01$ * $p < 0.05$

2)フェニル酢酸の臭気濃度 30,ノナン酸の臭気濃度 1000 は実験条件として設定していない

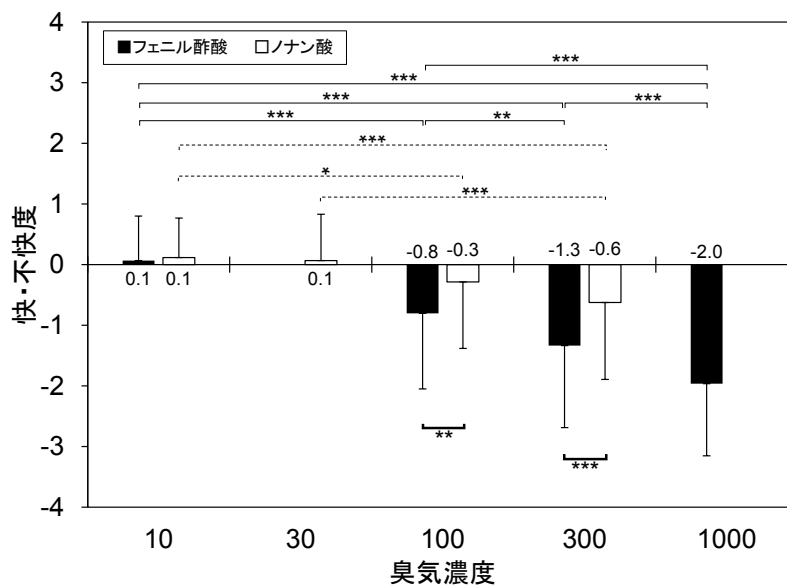


図 4-2 快・不快度

(注) 1)分散分析多重比較による有意差—フェニル酢酸 ---ノナン酸 —フェニル酢酸と

ノナン酸 *** : $p < 0.001$ ** : $p < 0.01$ * $p < 0.05$

2)フェニル酢酸の臭気濃度 30,ノナン酸の臭気濃度 1000 は実験条件として設定していない

4-3-2-2. におい質の検討

SD法によるにおい質評価結果を基に因子分析¹⁴⁾を行い、得られたバリマックス回転後の因子負荷量を表4-8に示す。最小固有値を1とすると、3つの因子が抽出され、第三因子までの累積寄与率は約70%であった。第一因子では「きたない⇔きれい」「好き⇔嫌い」「不快⇔快適」などの負荷量が大きく、「快・不快性」を表す因子であると解釈した。第二因子では「おもい⇔かるい」「うすい⇔あつい」などの負荷量が大きいため、「重厚感」を表す因子であると解釈した。第三因子は「あいまい⇔はっきりした」「つよい⇔よわい」などの負荷量が大きいため、「刺激性」を表す因子であると解釈した。第一因子は感情を表す用語が多く、第二因子と第三因子は物理化学的な表現や印象表現用語で占められた。

また、抽出された因子を組み合わせて構成した平面上に各試料の臭気濃度における因子スコアをプロットした結果を図4-3に示す。両成分において、臭気濃度の上昇に伴って不快側に移行し、「重厚感」「刺激性」も上昇する傾向が見られた。フェニル酢酸とノナン酸を比較すると。フェニル酢酸は臭気濃度が高くなるにつれて「重厚感」「刺激性」両方が上昇し、特に「刺激性」が高くなった。アンモニアなど刺激性のあるのにおいに対しては同じ臭気濃度であっても臭気強度を高く評価する傾向があることが知られており¹⁵⁾、フェニル酢酸においても傾向が一致した。ノナン酸では、臭気濃度300で初めて「重厚感」「刺激性」ともに強い側に転じた。ノナン酸はフェニル酢酸と比較して臭気濃度の上昇に対する因子スコアの変化量が小さく、臭気濃度によるにおい質の変化を捉えにくい成分であると考えられる。ノナン酸は前述のとおり、臭気濃度の上昇によって臭気強度と快・不快度の上昇幅がフェニル酢酸と比べて小さかったため、におい質評価においても同様の傾向が見られたと考えられる。

表 4-8 におい質評価に基づく因子負荷量

因子	変数	因子1	因子2	因子3	因子名
I	きたない	0.787	0.341	0.227	快・不快性
	嫌い	0.778	0.181	0.410	
	不快	0.773	0.164	0.388	
	生臭い	0.659	0.404	0.109	
II	おもい	0.267	0.786	0.252	重厚感
	あつい	0.129	0.702	0.294	
	こってり	0.434	0.651	0.065	
III	はっきりした	0.167	0.151	0.758	刺激性
	つよい	0.263	0.418	0.723	
	つんとくる	0.424	0.172	0.678	
	寄与率 (%)	28.1	21.0	20.9	
	累積寄与率 (%)	28.1	49.1	70.0	

(a) 第一因子と第二因子軸

(b) 第一因子と第三因子軸

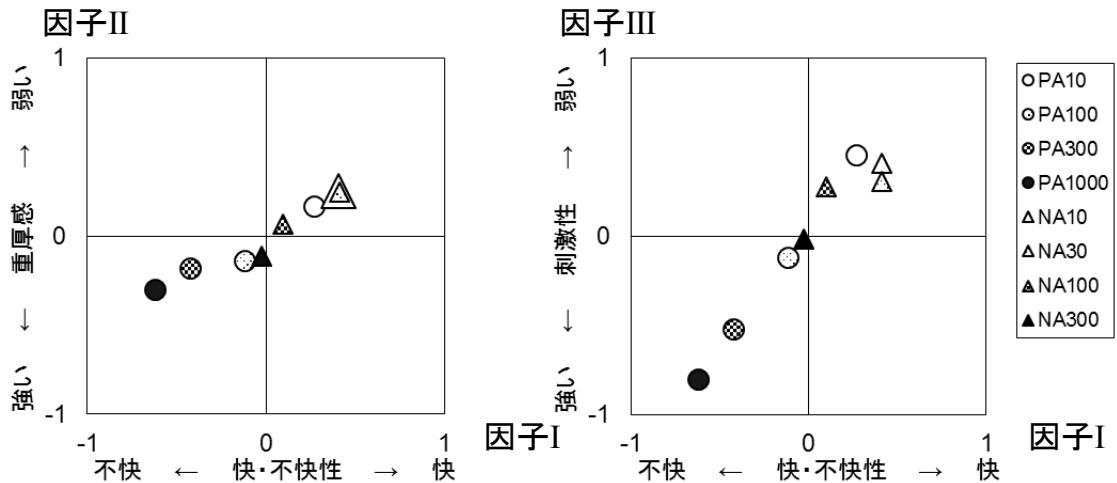


図 4-3 各試料の因子得点のプロット図

(注)フェニル酢酸 (Phenylacetic Acid) を PA, ノナン酸 (Nonanoic Acid) を NA と略し,
臭気濃度を数字で表した

4-3-2-3. 容認性評価に基づく臭気規準値の検討

日本建築学会環境規準¹⁶⁾では、被験者 60 人以上で臭気濃度と非容認率（容認性評価で「受け入れられない」と回答した人の割合）の関係をロジスティック回帰で求め、非容認率 20%の臭気濃度を臭気規準値とされている。P を非容認率、D を臭気濃度、A と B を定数とすると、ロジスティック回帰式は式 4-5 で表される。

$$\text{Ln} \{P/(100 - P)\} = A \times \log D - B \quad \dots \text{ (式 4-5)}$$

138 人の評価に基づいて求めたフェニル酢酸とノナン酸の臭気指数と非容認率の関係について式 4-5 を用いて求め、図 4-4 に示した。さらに近似式を求めると、フェニル酢酸は式 4-6、ノナン酸は式 4-7 で表され、決定係数 R^2 はそれぞれ $R^2 = 0.965$ 、 $R^2 = 0.955$ となった。

$$\text{Ln} \{P / (100 - P)\} = 2.11 \times (OI / 10) - 4.85 \quad (R^2 = 0.965) \quad \text{ (式 4-6)}$$

$$\text{Ln} \{P / (100 - P)\} = 1.85 \times (OI / 10) - 5.15 \quad (R^2 = 0.955) \quad \text{ (式 4-7)}$$

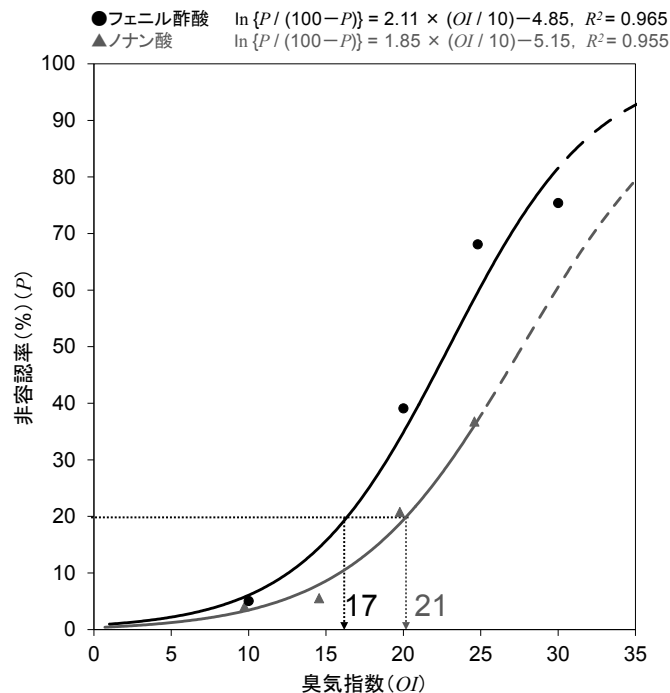


図 4-4 各試料の非容認率

これ以降、臭気指数のあとに（ ）で臭気濃度を示す。臭気指数と臭気濃度の関係は式 4-2 で表される。非容認率 20%となる臭気指数は、フェニル酢酸で 17 (50)、ノナン酸で 21 (130) であり、日本建築学会の環境基準として定められている生活環境中の臭気の臭気基準値¹⁶⁾を臭気指数に直すと、生ごみ臭 8 (6)、タバコ臭 7 (5)、排泄物臭 7 (5)、調理臭 11 (13) となる。これらの臭気がすべて臭気濃度 13 以下であることと比較すると、フェニル酢酸で約 4 倍、ノナン酸で 10 倍高い値となった。この理由の一つに、今回用いたにおい物質において実際の臭気は複合臭気であるのに対し、単一成分になったことで不快と感じにくくなった可能性があると考えられるため、臭気を取り扱う際には成分が複合することによるにおい質への影響を考慮する必要があると考えられる。

また、図 4-5 と図 4-6 に 138 人の評価に基づいて求めたフェニル酢酸とノナン酸の臭気指数 OI と臭気強度 I の関係をプロットし、近似式と相関係数を求めたところフェニル酢酸は式 4-8、ノナン酸は式 4-9 の近似式で表され、相関係数 r はそれぞれ $r = 0.991$ 、 $r = 0.996$ になった。なお、臭気強度 1 未満のデータはヒェヒナー則が成り立たないと考えられるため¹⁰⁾、回帰直線の算出データから除外した。

$$I = 0.14OI - 1.0 \quad (\text{式 4-8})$$

$$I = 0.13OI - 1.1 \quad (\text{式 4-9})$$

今回行った評価では、臭気強度と臭気指数に強い相関が得られたため、フェヒナーの法則が成り立つといえる。また、非容認率 20%のときの臭気指数を臭気強度に換算すると、フェニル酢酸で 1.38、ノナン酸で 1.63 であった。臭気強度 1 が検知閾値、臭気強度 2 を認知閾値とすると、どちらの成分についても臭気強度 1~2 の間であることが分かった。

さらにフェニル酢酸とノナン酸の臭気強度 I と快・不快度 P の関係をプロットし、近似式と相関係数を求めたところフェニル酢酸は式 4-10、ノナン酸は式 4-11 で表され、相関係数 r はそれぞれ $r = -0.996$ 、 $r = -0.999$ となった。

$$P = -0.80I + 0.64 \quad (\text{式 4-10})$$

$$P = -0.51I + 0.49 \quad (\text{式 4-11})$$

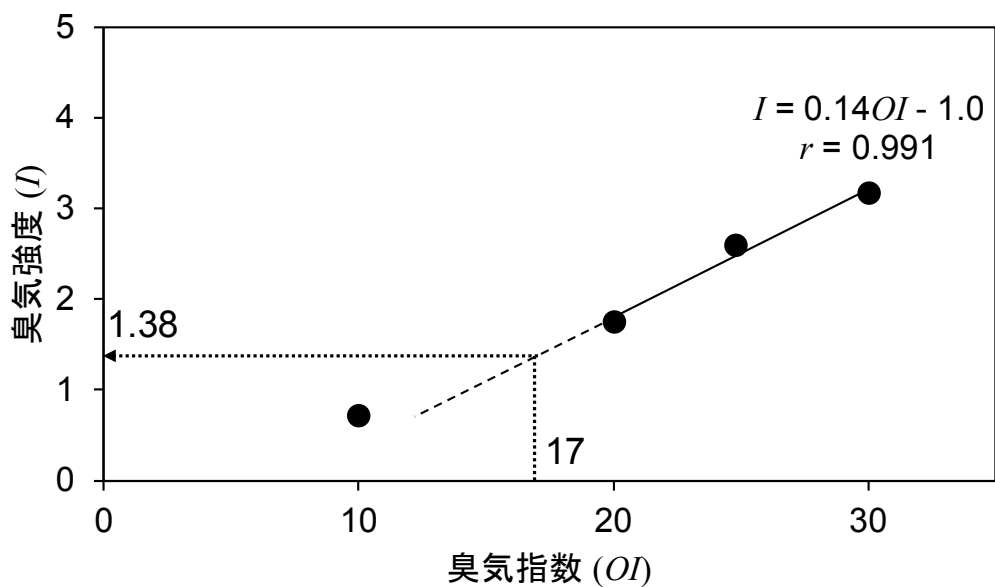


図 4-5 臭気指数と臭気強度（フェニル酢酸）

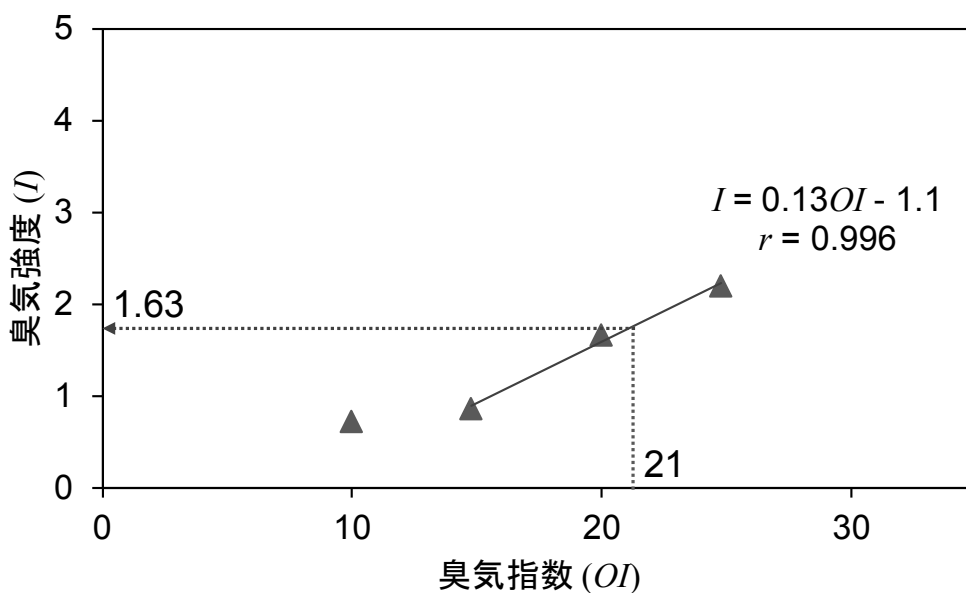


図 4-6 臭気指数と臭気強度（ノナン酸）

悪臭防止法で規制されている悪臭原因物質の成分濃度と臭気強度および快・不快度¹⁵⁾の関係式から、従来トイレ臭の原因物質とされていたアンモニア、体臭の成分としてよく取り上げられているプロピオン酸とイソ吉草酸の臭気強度と快・不快度¹⁵⁾の関係式を導出し、フェニル酢酸とノナン酸とともに図4-7に示した。ここでは、これらの成分を臭気物質として扱うため、快・不快度は0以下の領域を図示した。フェニル酢酸はアンモニアと比較して傾きが小さく、また、ノナン酸においてもプロピオン酸やイソ吉草酸と比較して傾きが小さくなった。今回扱った2つの成分について、従来の臭気成分と比較して傾きが小さい傾向が見られ、臭気強度が高くなっても不快と感じにくいにおいであることが分かった。

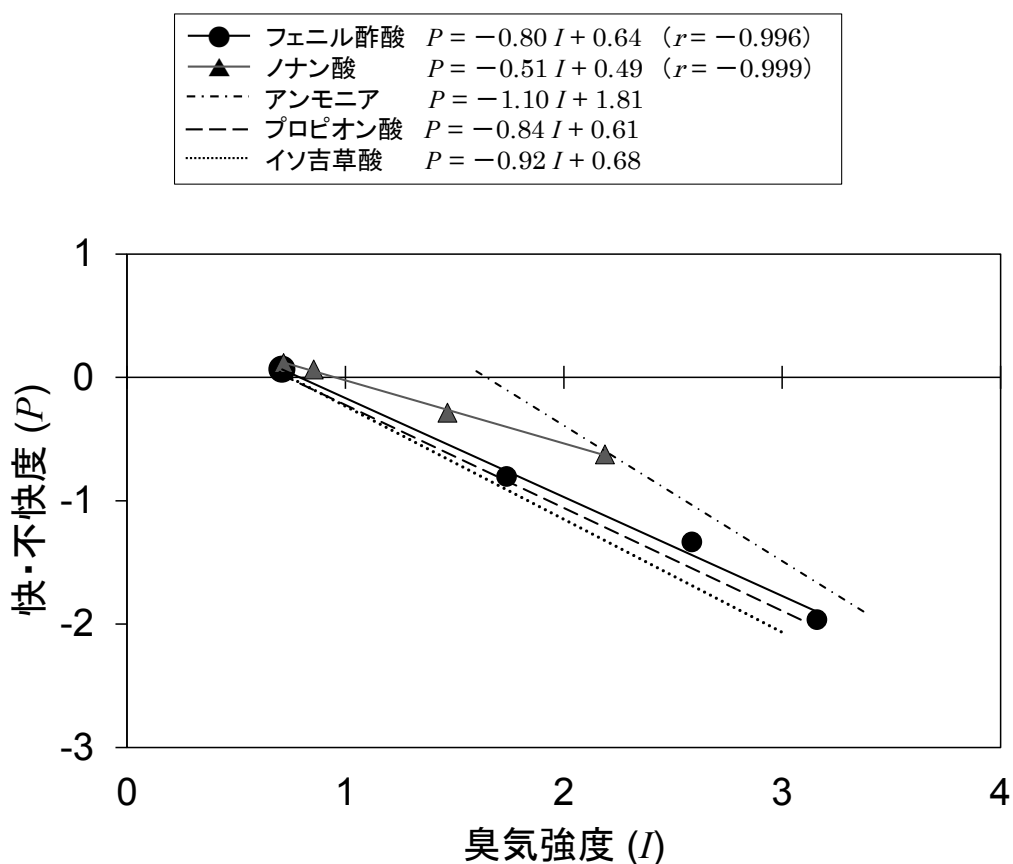


図4-7 臭気強度と快・不快度¹⁵⁾の関係

4-4. まとめ

今回、生活環境中の臭気の成分としてフェニル酢酸とノナン酸を取り上げ、基本的なにおいの特性を明らかにし、生活環境での制御指針となる臭気基準値を求めた。

その結果、以下の傾向を見出すことができた。

- (1) 3点比較式臭袋法で嗅覚閾値を求めた結果、フェニル酢酸で 7.3×10^{-7} ppm、ノナン酸で 7.1×10^{-4} ppm となった。既往研究の脂肪酸やアルデヒドの結果と同等かそれ以下であり、低濃度でもにおいの有無を検知できることが分かった。
- (2) 4段階の臭気濃度になるよう作成したにおい試料について、臭気強度、快・不快度を評価した結果、いずれの成分についても臭気濃度が上昇するにつれて臭気強度と不快度が高くなり、ほぼ全ての臭気濃度間に有意差が見られた。臭気濃度が高くなると、快・不快度のばらつきが大きくなる傾向が見られた。
- (3) 19のにおい質を表す表現とその対となる用語を用いてSD法評価を行った。SD法の評価値の平均値に基づき因子分析を行った結果、3つの因子が抽出された。これらは快・不快性、重厚感、刺激性を表す用語であると解釈した。
- (4) 因子分析で抽出された因子軸に因子得点をプロットした結果、臭気濃度の上昇に伴い不快性、重厚感、刺激性がともに増す傾向が見られた。ノナン酸は臭気濃度300で不快側に転じ、フェニル酢酸よりも不快性が低かった。
- (5) 非容認率20%となるときの臭気指数は、フェニル酢酸で17、ノナン酸で21となり、臭気濃度に換算すると50と130であった。この値は、既往研究のトイレ臭や調理臭と比較してともに高く、単一成分ではより高い臭気濃度でも許容できることが分かった。

今後の課題は、被験者の年齢や喫煙歴、性別などの属性で分類して、統計的な検討を加えることである。

参考文献

- 1) 守屋好文, 中野幸一, 口野邦和: 微量臭気ガスの除去技術について, 日本建築学会学術講演梗概集 (関東), pp.989-990, 2001
- 2) 山本圭介, 川合秀治, 河村優希, 大橋哲二, 光田恵, 棚村壽三: 調質建材による実空間での臭気低減性能に関する研究 その2: チャンバー法による実空間想定でのトイレ臭の低減性能の検討, 日本建築学会学術講演梗概集 (東海), pp.895-896, 2012
- 3) 山田茂人, 石橋正彦, 西彰五郎, 横尾秀康, 横山敏登: 覚醒剤中毒者尿中の 2-phenyl-ethylamine と phenylacetic acid の定量, 薬物・精神・行動, Vol.10, No.1, pp.247, 1990
- 4) 末光力作, 生体内におけるベンゼン環の還元-ヘキサヒドロ馬尿酸とシクロヘキサンカルボン酸の発見-, 生物と化学, Vol.9, No.3, pp.167-168, 1971
- 5) 山本淳: 清酒香気成分に関する研究 (第7報), 日本農芸化学会誌, Vol.35, No.11, pp.1082-1086, 1961
- 6) 森田日出男, 大林晃, 田辺脩: みりんの香気成分, 日本醸造協会雑誌, Vol.70, No.1, pp.33-38, 1975
- 7) 久保田昭正, 沖裕治, 上原廣子, 腹巻ゆかり: 食酢中のフェニル酢酸, 日本農芸化学会誌, Vol.63, No.1, pp.49-50, 1989
- 8) 日本香料協会: 新装版 香りの百科 シベット (霊猫香), pp.209-210, 朝倉書店, 2011
- 9) 倉橋隆, 福井寛, 光田恵: 今日からモノ知りシリーズ トコトンやさしいにおいとかおりの本 53 嫌な体臭の発生を抑制, pp.122-123, 日刊工業新聞社, 2011
- 10) 川崎通昭, 堀内哲嗣郎: 改訂 嗅覚とにおい物質, 公益社団法人 におい・かおり環境協会, 2011
- 11) Louis Appeli: Physical foundations in perfumery VIII. The minimum perceptible, American Perfumer and Cosmetics, Vol.84, pp.45-50, 1969
- 12) 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，日本環境衛生センター所報論文集，No.17，pp.77-89，1990
- 13) 岩崎好陽，中浦久雄，谷川昇，石黒辰吉：悪臭官能試験に及ぼすパネルの影響，大気汚染学会誌，Vol.18，No.2，pp.156-163，1983
- 14) 鵜沼秀行，長谷川桐：改訂版 はじめての心理統計学，pp.290-301，東京図書，2016
- 15) 公益社団法人 におい・かおり環境協会：ハンドブック悪臭防止法六訂版，pp.380-382，ぎょうせい，2012
- 16) 日本建築学会：室内の臭気に関する対策・維持管理規準・同解説（4章 運用規準），丸善，2005

第5章 容認性における年齢差の検討

－フェニル酢酸とノナン酸について－

5-1. はじめに

前章では、フェニル酢酸とノナン酸について、19～66歳の健康な138人の男女を対象とした各物質の検知閾値や濃度変化に対するヒトの感じ方について検討した。また、その物質の持つにおいの特性を明らかにした上で、室内空間に存在するときの許容濃度を算定した。一般消費者の嗅覚の特性を把握するために、幅広い年齢で嗅覚検査の可否を問わず被験者として採用したが、複数のヒトが同じ空間で快適に過ごす空間を作るうえで、年齢や性別などの属性についての詳細な検討は欠かせないものであると考える。また、ヒトの嗅覚は年齢とともに衰え、嗅覚閾値が上昇する傾向にあるが、年齢によって許容できる濃度がどの程度変わるのかまでは明らかになっていない。

そこで本章では、前章の実験結果をもとに、被験者を20代前後の若年齢層のグループと55歳以上の中高年齢層のグループに分けた。そして、最も基本的な特性である嗅覚閾値を年齢層間で比較した。また、年齢層間での臭気強度、快・不快度、容認性の比較検討を行い、生活環境において求められるフェニル酢酸とノナン酸の基準値を年齢層別に提案することを目的とした。

5-2. 実験方法

5-2-1. 嗅覚閾値実験

5-2-1-1. 試料作成方法

前章の若年齢層に続き、中高年齢層の嗅覚閾値の測定を行った。におい物質の試薬はフェニル酢酸(和光純薬工業(株)、トリアセチン溶媒、濃度5%、CAS登録番号:103-82-2)とノナン酸(東京化成工業(株)、濃度90%以上、CAS登録番号:112-05-0)を用いた。フェニル酢酸0.25 μL、ノナン酸79 μLをマイクロシリンジで計りとり、窒素20 Lを充填した試料採取袋(近江オドエアーサービス(株)製、容積20 L、ポリエチレンテレフタ

レート製) にそれぞれ注入した。試薬を加熱気化させて原臭を作成し、適宜希釈して嗅覚閾値の測定に用いた。

5-2-1-2. 嗅覚閾値の測定方法

平成 7 年環境庁告示第 63 号（最新改正平成 28 年環境省告示第 79 号）の排出口試料の方法に準じて、フェニル酢酸とノナン酸の原臭を用いて臭気濃度の測定を行った。ただし若年齢層の実験方法に従い上下カットは行わなかった。室温約 25°C、湿度約 50% で無臭に保たれた静かな会議室で行い、パネル選定試験に合格したパネルを隣のヒトと一席ごとに間隔を空けて着席させた。

原臭の入った試料採取袋と捕集管とポンプを接続し、0.5 L/min の流量で吸引して捕集管に原臭を濃縮した。捕集管は加熱脱着装置を用いて GC-MS で分析した。詳細な分析条件は表 5-1 に示す。採取したガス中に含まれる成分量をモル数に換算して原臭の成分濃度の算出に用いた。最後に原臭の成分濃度を臭気濃度で除して各成分の嗅覚閾値を求めた。

臭気濃度とは試料を希釈していき、においを感じなくなったときの希釈倍数のことを表す。また、臭気指数は臭気濃度の対数を 10 倍したものである。嗅覚閾値を OT 、成分濃度を C 、臭気濃度を OC 、臭気指数を OI としたとき、その関係は式 5-1 と式 5-2 で示される。

$$OI = 10 \times \log(OC) \quad (\text{式 5-1})$$

$$OT = C \div OC \quad (\text{式 5-2})$$

5-2-1-3. 実験期間

2016 年 1 月 6 日に実施した。

5-2-2. 臭気強度、快・不快度、容認性の評価実験

5-2-2-1. 試料作成方法

試料に用いる原臭は、5-2-1. と同じ作成方法で調整し、適宜希釈して評価に用いた。被験者に提示するに際し試料は、活性炭を通した清浄な空気

をにおい袋（近江オドエアーサービス(株)、容積 3L、ポリエチレンテレフタレート製）に充填し、あらかじめ設定した臭気濃度になるよう原臭を注入した。臭気濃度は若年齢層の試験結果をもとに決定した。試料の臭気濃度は若年齢層の測定結果を基準に決定し、フェニル酢酸は 10、100、300、1000 の 4 水準、ノナン酸は 10、30、100、300 の 4 水準であった。評価時の被験者の負担を考慮して、一度に評価する試料数を 2 種類のにおい物質についてそれぞれ 4 個ずつ、合計 8 個とした。

表 5-1 GC-MS 分析条件

ガスクロマトグラフ	GC 7890B, Agilent Technologies
質量分析計	MS 5975C, Agilent Technologies
前処理装置	Multi Purpose Sampler MPS, TDU, Gerstel KK
捕集管	Tenax TA
加熱温度	40°C-(720°C / min)-300°C
クライオ温度	10°C
注入法	スプリットレス
カラム	HP-INNOWAX 19091N-133 30m / 0.250mm / 0.25µm
カラムオープン温度	60°C-(10°C / min)-250°C
SIM モニターイオン	フェニル酢酸 m/z = 136, ノナン酸 m/z = 60

5-2-2-2. 臭気強度、快・不快度、容認性の評価方法

被験者に対し、試料を嗅いだ際の臭気強度、快・不快度、容認性を回答させた。臭気強度と快・不快度の評価尺度は環境省制定の 6 段階臭気強度および 9 段階快・不快度を用い、容認性は試料を嗅いで容認できる、容認できないという 2 段階尺度を用いた¹⁾。実際の評価に用いた尺度は表 5-2～表 5-4 に示す。試料は、におい物質ごとに徐々に濃度が高くなるように提示した、においは 1 サンプルにつき最大でも 5 分程度であった。被験者は、サンプルのにおいを嗅いで、その直後にどのように感じたかを回答用

紙に記入した。評価時間は、開始前の説明等も含め 1 時間程度であった。

実験はヘルシンキ宣言に従い実施した。被験者には、評価前にその日の体調について聞き、評価中に気分が悪くなった場合にはすぐに申し出るように説明した。また、評価を開始するときの試料の臭気濃度は、パネルが正解できる最小濃度となるように事前の評価で決定し、できる限り低濃度の試料を評価するようにした。そして、試験を中断しても被験者に不利益はなく、実験の内容に同意した場合のみ参加してもらうよう説明した。

評価室は室温約 25°C、湿度約 50%で無臭に保たれた静かな会議室で行い、被験者を隣のヒトと一席ごとに間隔を空けて着席させた。官能評価を開始する前には、被験者の経験を有するオペレーターの指導に基づき嗅ぎ方の練習を実施し、嗅ぎ方において被験者間で差が出ないように工夫した。

臭気強度と快・不快度評価結果の分析については、エクセル統計 2012 を用い、それぞれのにおい物質について年齢層ごとに成分濃度間で分散分析多重解析を行い、濃度の差および年齢差で有意差があるかどうかについて確認した。

5-2-2-3. 実験期間

若年齢層は 2015 年 12 月 8 日～2016 年 1 月 7 日、中高年齢層は 2015 年 12 月 7 日～2016 年 3 月 4 日に評価を実施した。

表 5-2 臭気強度

5	強烈なにおい
4	強いにおい
3	楽に感知できるにおい
2	何のにおいか分かる弱いにおい
1	やっと感知できるにおい
0	無臭

表 5-3 快・不快度

4	極端に快
3	非常に快
2	快
1	比較的快
0	快でも不快でもない
-1	比較的不快
-2	不快
-3	非常に不快
-4	極端に不快

表 5-4 容認性

1	受け入れられない
0	受け入れられる

5-2-3. 被験者の基本属性

臭気強度、快・不快度、容認性の評価実験の被験者は、若年齢層は 19～22 歳の 66 名、中高年齢層は 55～66 歳の 69 名の健康な男女であった。全ての被験者にはパネル選定試験を実施した。5 種類の基準臭液（ β -フェニルエチルアルコール，メチルシクロペンテノロン，イソ吉草酸， γ -ウンデカラクトン，スカトール）を使用した。5 本のおい紙のうち、2 本の有臭におい紙の番号を当てる 5-2 法試験であった²⁾。

公定法の臭気指数測定法にならない、嗅覚閾値の測定実験にはパネル選定試験の合格者のみを採用した³⁾。その中でも、今回と同様の評価に参加した経験のあるヒトの中から、男女 8 名を中高年齢層のパネルとして嗅覚閾値を算出し、過去に行った若年齢層の結果と比較した。本研究では一般の生活者のおい紙の感じ方を把握するため、嗅覚閾値以外の評価ではパネル選定試験の不合格者も採用している。このため、被験者のうち嗅覚閾値の測定実験の参加者を“パネル”、パネルを含むすべての実験参加者を“被験者”と記して区別することとする。

5-3. 結果および考察

5-3-1. 被験者の属性の検討

5-3-1-1. 性別、喫煙習慣、職業などの属性について

本研究の被験者に関して、パネル選定試験の合格率、性別と喫煙習慣について検討した。若年齢層 66 名の年齢の平均値は 20.8 ± 0.9 歳、中高年齢層 69 名の年齢の平均値は 58.9 ± 3.0 歳であった。パネル選定試験については、若年齢層の合格者数は 60 名で合格率は 91%、中高年齢層の 69 名のうち合格者数は 27 名で合格率は 39%であった。

被験者の喫煙習慣と性別の内訳を表 5-5 に示す。非喫煙者には、過去に喫煙していたが現在は禁煙しているヒトも人数として含めた。若年齢層は男女比がほぼ同じであるが、中高年齢層は女性の比率が低かった。各年齢層の男性、女性の群において T 検定を行ったところ、女性の年齢層間で有意水準 5% の有意差がみられたが、男女間での有意差は認められなかった。喫煙習慣について、中高年齢層の非喫煙者 55 名のうち、今まで喫煙したことがない人が 26 名、禁煙している人が 29 名で、禁煙している人の禁煙年数の最小値は 3 年、最大値は 40 年、平均年数は 21.4 年であった。被験者の職業は、若年齢層は大学生で、中高年齢層はにおい関連の業務に従事していない技術職・事務職の会社員、または大学教員・教員であった。

被験者の喫煙習慣が嗅覚に影響するかを確認するため、年齢層別に喫煙者と非喫煙者のパネル選定試験の合格率を図 5-1 に示した。岡本らの結果と同様に、パネル選定試験の合格率は中高年齢層で低下していた⁴⁾。喫煙者と非喫煙者と比較すると、中高年齢層の喫煙者のグループは非喫煙者と比べて合格率の低下が顕著であり、岩崎らの結果とも一致した⁵⁾。以上より、喫煙習慣は臭気特性の評価に影響を与える可能性があると考えられる。

表 5-5 実験参加者の内訳

	若年齢層	中高年齢層
喫煙者	7 [2]	14 [0]
非喫煙者	59 [34]	55 [9]
合計	66 [36]	69 [9]

注) []内の数字は女性の人数とする。

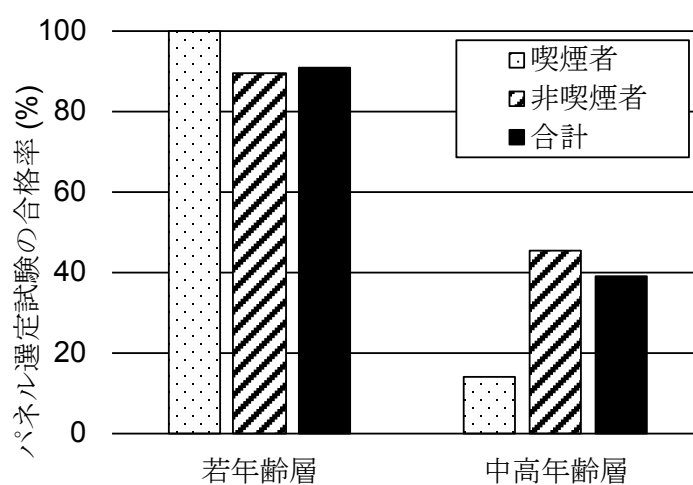
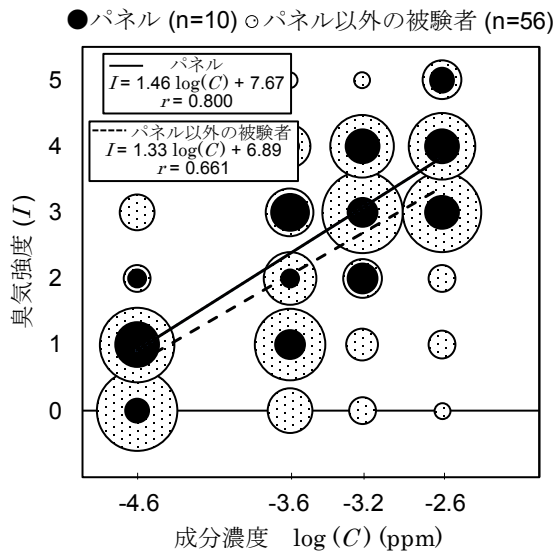


図 5-1 パネル選定試験合格率と喫煙歴の有無

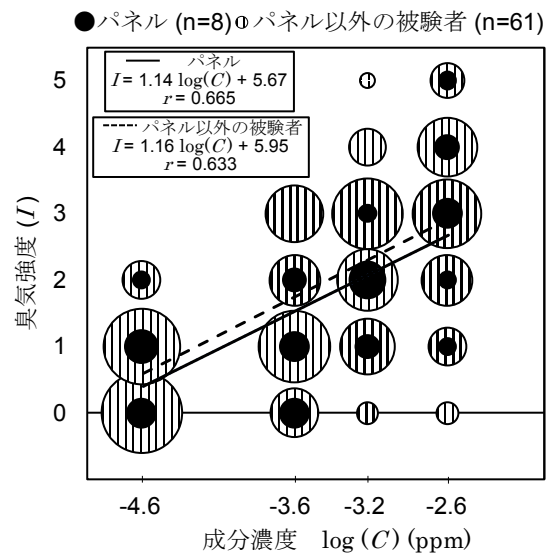
5-3-1-2. 今回採用した被験者について

嗅覚閾値の測定に採用したパネルの嗅覚の感度が実験に参加した被験者全体の中でどのような位置に属していたかを確認するために、フェニル酢酸とノナン酸の臭気強度の結果を「嗅覚閾値のパネル（図中では **Panel** と表記する）」と「パネル以外の被験者（図中では **Other subjects** と表記する）」に分け、それぞれの人数の分布を図 5-2、図 5-3 にバブルチャートで示した。横軸を成分濃度の対数とし、縦軸を臭気強度とした。パネルとパネル以外の被験者の人数は、若年齢層でそれぞれ 10 人と 56 人、中高年齢層でそれぞれ 8 人と 61 人であった。

フェニル酢酸の中高年齢層とノナン酸の若年齢層では臭気強度に大きな差異が見られず、選定したパネルは被験者全体とほぼ同様の評価をされると考えられる。一方でフェニル酢酸の若年齢層とノナン酸の中高年齢層では、パネルとパネル以外の被験者の評価値に差異が見られ、最も高い濃度水準において臭気強度 1 程度の差が読み取れた。また両物質について、中高年齢層ではパネルの方が臭気強度を低く評価しており、パネル選定試験の合格者が必ずしも同じ試料の臭気強度を高く評価する訳ではないことがわかった。

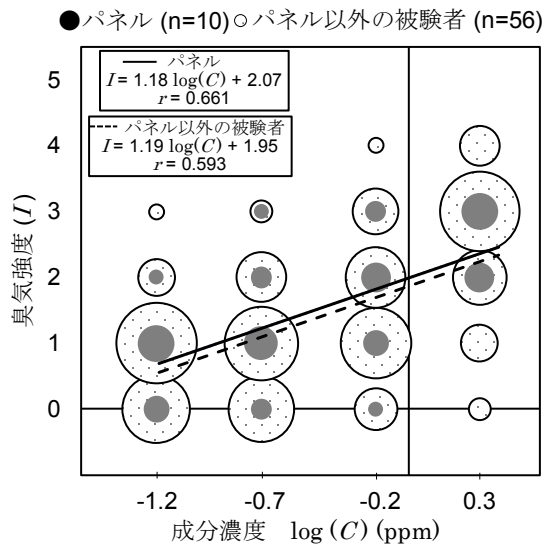


(a) 若年齢層

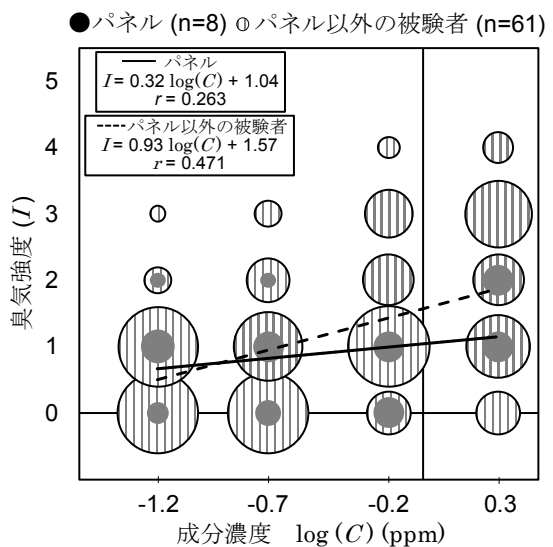


(b) 中高年齢層

図 5-2 臭気強度の分布 (フェニル酢酸)



(a) 若年齢層



(b) 中高年齢層

図 5-3 臭気強度の分布 (ノナン酸)

5-3-2. 嗅覚閾値の測定結果の検討

フェニル酢酸とノナン酸の中高年齢層の嗅覚閾値を算出し、若年齢層の結果と合わせて表 5-6 に示す⁶⁾。フェニル酢酸の臭気濃度は若年齢層で 79、中高年齢層で 400、原臭の成分濃度は若年齢層で 5.8×10^{-5} ppm、中高年齢層で 6.0×10^{-3} ppm であった。式 5-2 を用いて嗅覚閾値を求めると、それぞれ 7.3×10^{-7} ppm、 1.5×10^{-5} ppm となった。ノナン酸の臭気濃度は若年齢層で 630、中高年齢層で 130 となった。原臭の成分濃度は若年齢層で 4.5×10^{-1} ppm、中高年齢層で 2.4×10^{-1} ppm であった。式 5-2 を用いて嗅覚閾値を求めると、それぞれ 7.1×10^{-4} ppm、 1.9×10^{-3} ppm となった。

永田らの研究によると、同じ方法で測定した脂肪酸類の嗅覚閾値はイソ吉草酸で 7.8×10^{-5} ppm、カプロン酸で 6.0×10^{-4} ppm であった⁷⁾。今回測定した 2 つの物質の嗅覚閾値は同じ官能基を持つこれらの臭気成分と同程度かそれ以下であり、低濃度で検知できることが分かった。中高年齢層は若年齢層と比べてフェニル酢酸で約 20 倍、ノナン酸で約 3 倍嗅覚閾値が高いため、低濃度のおいさを嗅ぎ分けにくいことが分かった。おいさを嗅いだとき、おい物質は鼻腔内にある嗅粘膜に到達し、嗅細胞のレセプターへ受容され、電気信号に変換されたあと嗅神経系へ伝達される仕組みである⁸⁾。しかし、加齢によって嗅粘膜の面積が減少することが知られている⁹⁾。このため、中高年齢層の嗅覚閾値が高くなったと考えられる。

表 5-6 嗅覚閾値

化合物	フェニル酢酸		ノナン酸	
	若年齢層	中高年齢層	若年齢層	中高年齢層
臭気指数	19	26	28	21
臭気濃度	79	400	630	130
原臭濃度 (ppm)	5.8×10^{-5}	6.0×10^{-3}	4.5×10^{-1}	2.4×10^{-1}
嗅覚閾値 (ppm)	7.3×10^{-7}	1.5×10^{-5}	7.1×10^{-4}	1.9×10^{-3}

注) 若年齢層の結果は前章で報告

5-3-3. 臭気強度と快・不快度の評価結果の検討

フェニル酢酸とノナン酸の臭気強度と快・不快度について、横軸を成分濃度、縦軸をそれぞれの平均値および標準偏差とし、図 5-4、図 5-5 に示す。また、各々のにおい物質に関して、濃度間および年齢層間で Tukey-Kramer 法による分散分析多重比較検定を行った結果をあわせて示す。

フェニル酢酸では、成分濃度 6.8×10^{-4} ppm の臭気強度において年齢層間で有意水準 1% の有意差があり、ノナン酸は成分濃度 2.0 ppm のときの臭気強度において年齢層間で有意水準 0.1% の有意差があった。両物質について成分濃度の上昇に伴って臭気強度が上昇する傾向が見られたが、中高年齢層は若年齢層の 1 水準低い成分濃度における評価値に留まっており、3 倍近い濃度にならないと同じ臭気強度まで評価できないことが分かった。

また、ノナン酸は成分濃度 0.07 ppm と 0.2 ppm の臭気強度にほとんど差が見られず、においの差を嗅ぎ分けることが困難であったと考えられるが、成分濃度 0.7 ppm からようやくにおいの濃度の違いを識別できたと考えられる。

快・不快度については、フェニル酢酸では成分濃度の上昇により明らかに不快側に移行するが、ノナン酸では成分濃度 2.0 ppm でも -1 以内となっており、年齢に関わらず不快度が低いことがわかった。同じ成分濃度で比較すると、つねに若年齢層の臭気強度が高く不快側に偏っており、中高年齢層よりもにおいを強く不快に感じていることが分かった。嗅覚閾値についても中高年齢層の方が高かったため、年齢が上がるのが要因であると考えられる。

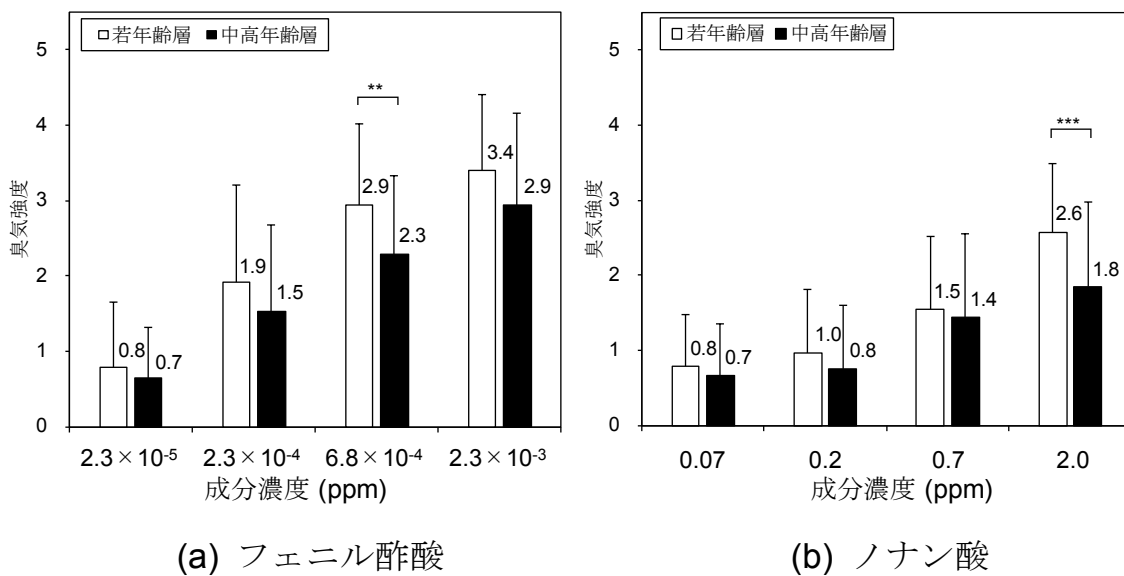


図 5-4 臭気強度

(注)分散分析多重比較による有意差 *** : $p < 0.001$ ** : $p < 0.01$ * $p < 0.05$

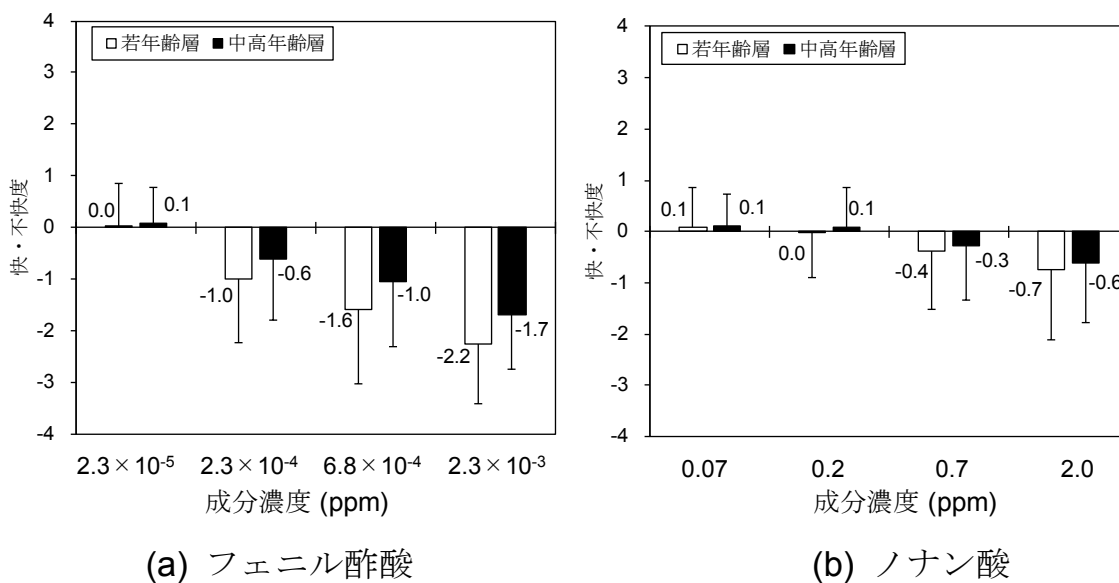


図 5-5 快・不快度

(注)分散分析多重比較による有意差 *** : $p < 0.001$ ** : $p < 0.01$ * $p < 0.05$

5-3-4. 容認性評価結果の検討

容認性の評価において「受け入れられない」と回答したヒトの割合を非容認率として算出した結果を図 5-6 に示す。

同じ成分濃度で若年齢層と中高年齢層の非容認率を比較すると、その差異は最大でもフェニル酢酸で 3%、ノナン酸で 8%であり、わずかにノナン酸の方が年齢層間の差が大きかった。フェニル酢酸は若年齢層と中高年齢層の差がほとんど無かったが、ノナン酸においては中高年齢層の方が非容認率は低かった。非容認率が 20%を超えるのは、フェニル酢酸は両年齢層とも成分濃度 2.3×10^{-4} ppm のときであり、ノナン酸では若年齢層で成分濃度 0.7 ppm、中高年齢層で臭気濃度 2.0 ppm であった。両物質において、中高年齢層は若年齢層と比べて臭気強度が低く、快・不快度の下降幅も小さい傾向があったが、非容認率についてはあまり差がなかった。たばこ臭などに関しては、年齢が高くなると容認性も高くなる（非容認率は低下する）ことが報告されているが¹⁰、今回測定対象としたフェニル酢酸とノナン酸の単成分のガスに関してはこの傾向に反し、中高年齢層で容認性が高くなる傾向は認められなかった。

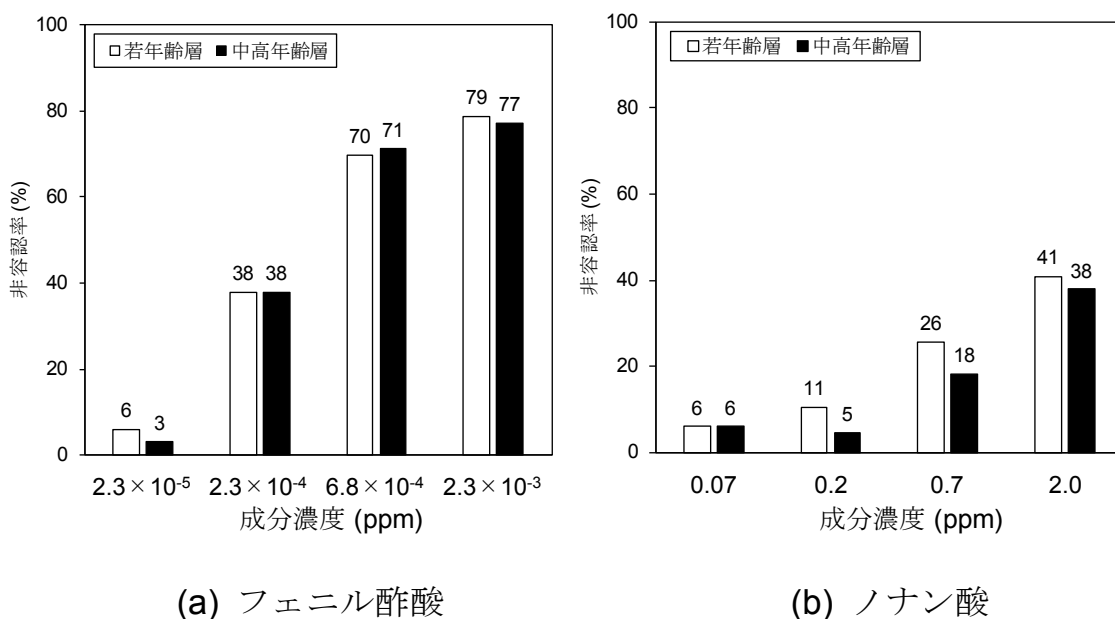


図 5-6 非容認率

5-3-5. 臭気強度による臭気基準値の検討

5-3-1. の結果から、喫煙習慣は臭気特性の評価に影響を与える可能性があると考えられるため、臭気基準値の検討では喫煙者を除き、若年齢層 59 名、中高年齢層 55 名を解析の対象とする。日本建築学会の環境規準では、60 名以上の臭気濃度と非容認率の関係を求め、非容認率 20%のときの臭気濃度を臭気基準値とするとされているが¹⁾、今回の被験者数は 60 名に満たないため、算出した基準値は参考値として扱うこととする。

図 5-6 の横軸の成分濃度を臭気濃度に変換し、臭気濃度 OC と非容認率 P の関係を求めると、フェニル酢酸の若年齢層は式 5-3、中高年齢層は式 5-4、ノナン酸の若年齢層は式 5-5、中高年齢層は式 5-6 となった。

$$P = 16.6 \times \ln(OC) - 33.0 \quad (R^2 = 0.968) \quad (\text{式 5-3})$$

$$P = 17.1 \times \ln(OC) - 36.3 \quad (R^2 = 0.960) \quad (\text{式 5-4})$$

$$P = 10.5 \times \ln(OC) - 21.2 \quad (R^2 = 0.958) \quad (\text{式 5-5})$$

$$P = 9.6 \times \ln(OC) - 21.7 \quad (R^2 = 0.888) \quad (\text{式 5-6})$$

非容認率 20%のときの臭気濃度を求めると、フェニル酢酸の若年齢層は 24、中高年齢層は 27、ノナン酸の若年齢層は 51、中高年齢層は 78 となり、中高年齢層のほうが許容できる成分濃度が高くなった。嗅覚閾値、臭気強度および快・不快度と同様の傾向が見られたが、5-3-4. の容認性の評価結果から、年齢が高く嗅覚器が衰えた場合でもにおいを感知することさえできれば、においの質や容認性について判断することができると考えられる。そこで、年齢で比較する際には従来のように空間許容値を臭気濃度で定めるのではなく、臭気強度を用いて設定することを試みた。

非容認率 20%となる臭気強度を求めるため、図 5-4 の横軸の成分濃度を臭気濃度に変換し、臭気濃度 OC と臭気強度 I の関係を求めると、フェニル酢酸の若年齢層は式 5-7、中高年齢層は式 5-8、ノナン酸の若年齢層は式 5-9、中高年齢層は式 5-10 で表された。そのときの臭気強度 I を用いて非容認率 P 、臭気強度 I の関係をロジスティック回帰により求めると、フェニル酢酸の若年齢層は式 5-11、中高年齢層は式 5-12、ノナン酸の若

年齢層は式 5-13、中高年齢層は式 5-14 となった。ロジスティック回帰の結果を図 5-7 と図 5-8 に示す。なお、図中の点線部分は臭気強度の実測データがない箇所であり、回帰による予測値を示している。

$$I = 1.36 \times \log(OC) - 0.63 \quad (\text{式 5-7})$$

$$I = 1.07 \times \log(OC) - 0.49 \quad (\text{式 5-8})$$

$$I = 1.16 \times \log(OC) - 0.62 \quad (\text{式 5-9})$$

$$I = 0.81 \times \log(OC) - 0.27 \quad (\text{式 5-10})$$

$$\text{Ln} \{P / (100-P)\} = 1.35 I - 1.89 \quad (R^2 = 0.975) \quad (\text{式 5-11})$$

$$\text{Ln} \{P / (100-P)\} = 1.94 I - 2.35 \quad (R^2 = 0.944) \quad (\text{式 5-12})$$

$$\text{Ln} \{P / (100-P)\} = 1.12 I - 1.89 \quad (R^2 = 0.909) \quad (\text{式 5-13})$$

$$\text{Ln} \{P / (100-P)\} = 2.09 I - 3.62 \quad (R^2 = 0.984) \quad (\text{式 5-14})$$

非容認率 20%となる臭気強度は、フェニル酢酸における若年齢層では 1.6、中高年齢層では 1.5、ノナン酸の若年齢層では 1.7、中高年齢層では 1.6 であり、フェニル酢酸とノナン酸どちらのにおいもほぼ同等となった。同じ成分濃度の試料を嗅いだときは、中高年齢層は若年齢層と比べて評価値を低く付ける傾向があったが、同じ非容認率のときの臭気強度は同程度となった。

実際の環境で評価する際には、評価者は 0~5 の 6 段階の臭気強度で評価を行う。検知閾値である臭気強度 1; やっと感知できるにおいでは非容認率 20%の基準値を満たすが、認知閾値である臭気強度 2; 何のにおいかわかる弱いにおいに達すると非容認率 20%の基準値を満たさない。このため、フェニル酢酸とノナン酸の単一物質においては、においの質が分かるまでに至らない臭気強度 2 以下に制御することを、年齢層を問わず臭気基準値として設けることが望ましいと考えられる。

また、成分濃度と臭気強度の関係をパネル属性やにおい物質ごとに求めておくことで、臭気強度から各基準値を濃度へ変換できると考えられる。嗅覚閾値の差がここに表れないのは、成分濃度ではなくヒトの感じ方が容

認性に影響しているためと考えられる。

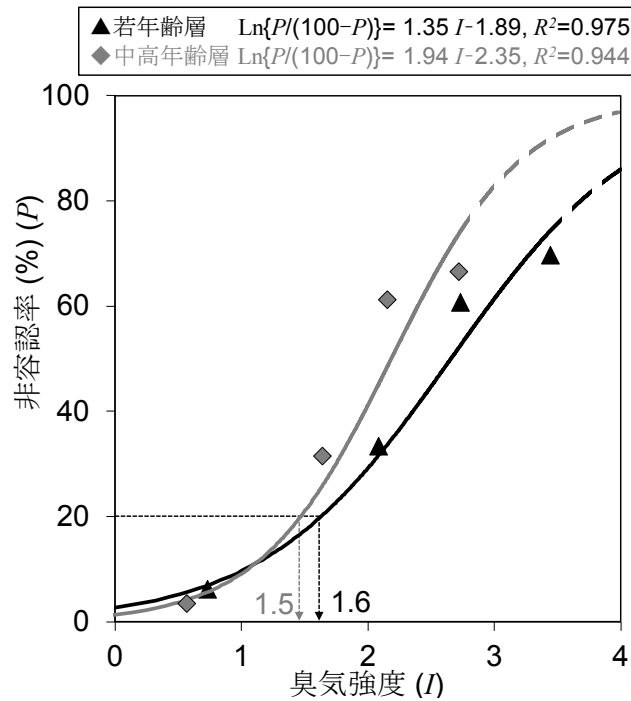


図 5-7 非容認率（フェニル酢酸）

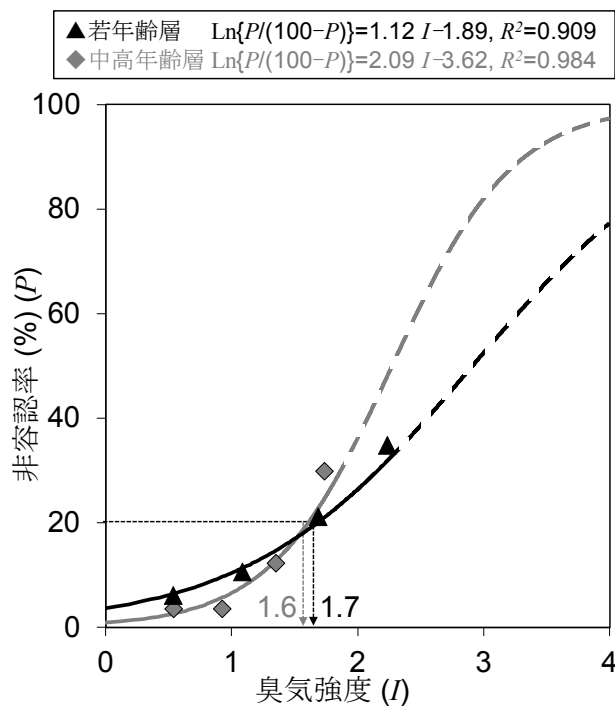


図 5-8 非容認率（ノナン酸）

5-3-6. 快・不快度を考慮した臭気基準値の検討

臭気強度が高いにおいであっても、不快感の低いにおいは非容認率が低くなると考えられるため、臭気強度と快・不快度の関係について検討することは非常に重要である。そこで図 5-9 と図 5-10 に非喫煙者の評価に基づいて求めたフェニル酢酸とノナン酸の臭気強度 I と快・不快度 PL の関係をプロットし、回帰式を求めた。フェニル酢酸の若年齢層を式 5-15、中高年齢層を式 5-16、ノナン酸の若年齢層を式 5-17、中高年齢層を式 5-18 に示す。

$$PL = -0.69 \times I + 0.33 \quad (r = 0.699) \quad \text{(式 5-15)}$$

$$PL = -0.69 \times I + 0.44 \quad (r = 0.717) \quad \text{(式 5-16)}$$

$$PL = -0.39 \times I + 0.28 \quad (r = 0.403) \quad \text{(式 5-17)}$$

$$PL = -0.48 \times I + 0.40 \quad (r = 0.510) \quad \text{(式 5-18)}$$

両物質において、若年齢層と中高年齢層で傾きがほぼ同程度であり、臭気強度に対する不快度の上昇は同程度であると言える。さらに非容認率 20%となる臭気強度のときの快・不快度は、フェニル酢酸における若年齢層では-0.8、中高年齢層は-0.6、ノナン酸の若年齢層は-0.4、中高年齢層は-0.4 であり、すべて-1 以内に収まっていた。年齢とともに嗅覚器が衰え、同じ濃度のときには臭気強度と快・不快度が低下するものの、臭気強度に対する不快度には年齢層間で大きな差異は見られなかった。

また認知閾値である臭気強度 2 のときの快・不快度は、フェニル酢酸における若年齢層では-1.1、中高年齢層で-0.9、ノナン酸の若年齢層で-0.5、中高年齢層で-0.6 であった。今回評価を行った両物質ともに臭気強度 2 のときほぼ-1 以内に収まっており、何のにおいか分かって明瞭に不快にはならないため、5-3-5. での提案の通り、年齢を問わず臭気強度 2 で制御すれば良いことが分かった。

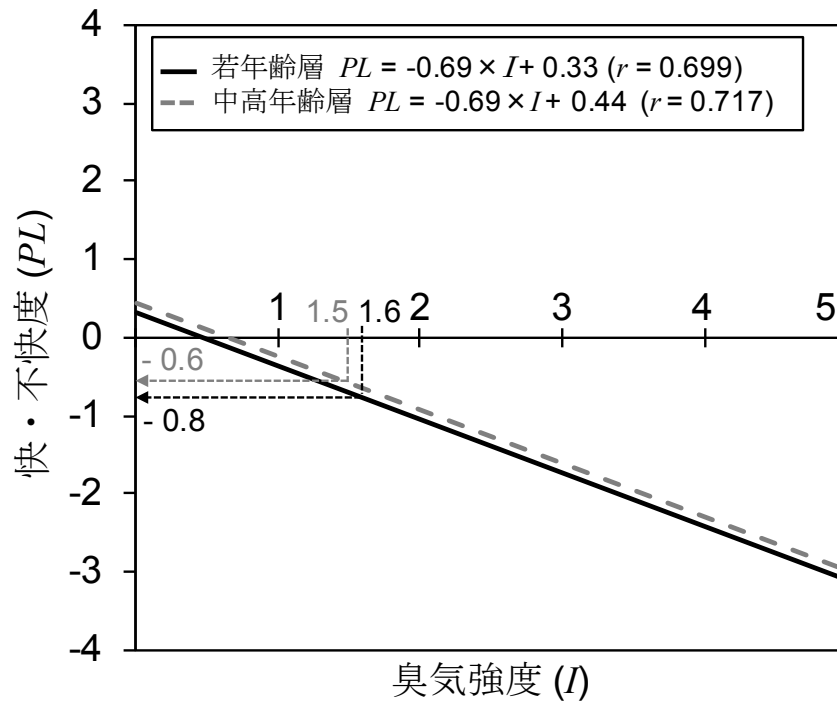


図 5-9 臭気強度と快・不快度の関係（フェニル酢酸）

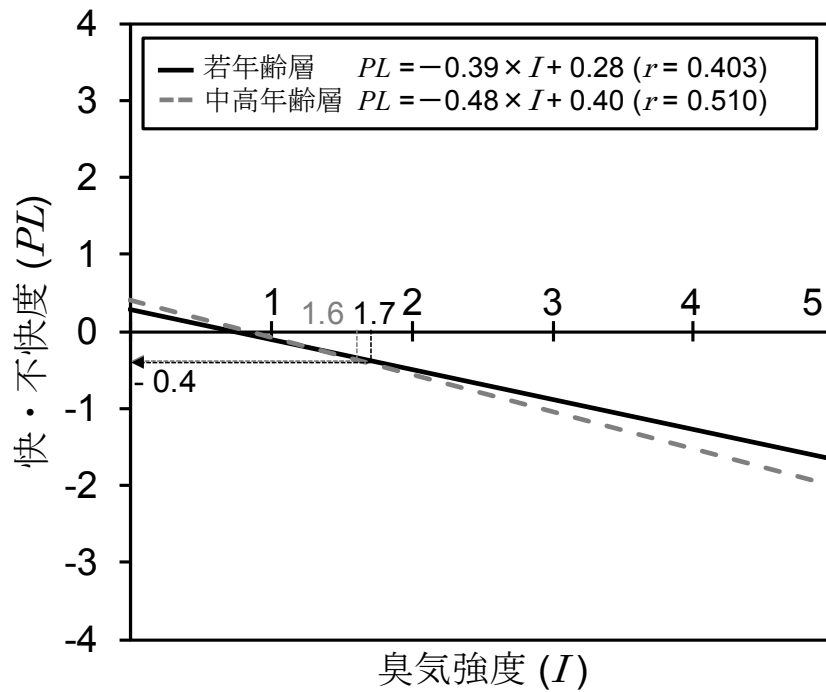


図 5-10 臭気強度と快・不快度の関係（ノナン酸）

5-4. まとめ

今回、第 4 章で求めたフェニル酢酸とノナン酸のにおいの特性について、年齢によって 2 つのグループに分け、若年齢層と中高年齢層のにおいの特性を比較し、生活環境において求められる臭気基準値を年齢層ごとに提案した。

その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 嗅覚閾値を求めた結果、フェニル酢酸の若年齢層で 7.3×10^{-7} ppm、中高年齢層で 1.5×10^{-5} ppm となった。ノナン酸については若年齢層で 7.1×10^{-4} ppm、中高年齢層では 1.9×10^{-3} ppm となり、どちらの物質についても中高年齢層の方が高い結果となった。また、既往研究のにおい物質の嗅覚閾値と同等かそれ以下であり、低濃度でもにおいの有無を検知できることが分かった。
- (2) 4 段階の濃度になるよう作成したにおい試料について、臭気強度と快・不快度を評価した結果、両物質において若年齢層の方が中高年齢層と比べてにおいを強く、不快に感じる傾向が見られた。フェニル酢酸の臭気強度では、中高年齢層は約 3 倍の濃度にならないと若年齢層と同程度の値に達しないことが分かった。また、ノナン酸よりもフェニル酢酸の方が臭気強度は高く、不快側に偏っている結果となった。
- (3) 非容認率 20% となるときの臭気濃度は、フェニル酢酸の若年齢層で 24、中高年齢層で 27、ノナン酸の若年齢層で 51、中高年齢層で 78 となった。嗅覚器の衰えにより若年齢層よりも濃度が高くならないとにおいを嗅ぐことができないが、においを嗅ぐことさえできれば容認性などを判断できるのではないかと考えられた。そこで、許容できる臭気基準値を臭気強度で求めようと考えた。
- (4) 非容認率の臭気強度をロジスティック回帰から求めた結果フェニル酢酸の若年齢層で 1.6、中高年齢層で 1.5、ノナン酸の若年齢層で 1.7、中高年齢層で 1.6 であり、どちらの物質もほぼ同等の結果となった。すべての臭気強度が認知閾値である 2 以下に収まっているため、フェニル酢酸とノナン酸においては年齢を問わず臭気強度 2 以下に制御することが望ましいと考えられる。

(5) 非容認率 20%となる臭気強度のときの快・不快度は、フェニル酢酸における若年齢層では-0.8、中高年齢層は-0.6、ノナン酸の若年齢層は-0.4、中高年齢層は-0.4 であり、すべて-1 以内に収まっていた。さらに、臭気強度 2 のときの快・不快度は、フェニル酢酸の若年齢層で-1.1、中高年齢層で-0.9、ノナン酸の若年齢層で-0.5、中高年齢層で-0.6 であり、ほぼ-1 に収まっているため、明確に不快とならないことが確認できた。

参考文献

- 1) 公益社団法人 におい・かおり環境学会：ハンドブック悪臭防止法六訂版，ぎょうせい，2012.7
- 2) 川崎通昭，堀内哲嗣郎：改訂 嗅覚とにおい物質，公益社団法人 におい・かおり環境協会，1998.9
- 3) 公益社団法人 におい・かおり環境学会：ハンドブック悪臭防止法六訂版，ぎょうせい，2012.7
- 4) 岡本途也，浅賀英世，塩川久代，長野治啓，福島淑子：嗅覚閾値の年令的分布，日本耳鼻咽喉科学会会報，第 77 卷，第 3 号，pp.41，1974
- 5) 岩崎好陽，中浦久雄，谷川昇，石黒辰吉：悪臭官能試験に及ぼすパネルの影響，大気汚染学会誌，第 18 卷，第 2 号，pp.156-163，1983
- 6) 大黒さゆり，棚村壽三，内山一寿，光田恵：フェニル酢酸とノナン酸の臭気特性に関する研究，におい・かおり環境学会誌，第 49 卷，第 1 号，pp.29-37，2018.1
- 7) 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，日本環境衛生センター所報論文集，Vol.17，pp.77-89，1990
- 8) 大迫政浩：嗅感覚と臭気物質の特性，環境技術，第 21 卷，第 8 号，pp.494-498，1992
- 9) 斉藤幸子，井濃内順，綾部早穂，嗅覚概論 臭気の評価の基礎，公益社団法人におい・かおり環境協会，2014.6

- 10) 棚村壽三, 光田恵, 西澤れい, 笹川叶実, 佐藤香澄: たばこの種類による臭気評価の比較, 第28回におい・かおり環境学会講演要旨集, pp.32-33, 2015.8
- 11) 日本建築学会: 室内の臭気に関する対策・維持管理規準・同解説, 丸善, 2005.7

第6章 まとめと今後の展望

6-1. 本研究のまとめ

本研究では、車室内の臭気成分の中でも臭気特性の研究が進められていない高沸点なにおい物質に関して、主要成分を明らかにし、その物質の臭気特性を明らかにし、空間中の濃度を臭気基準値として提案する目的で検討を行った。その結果、以下の知見が得られた。

第1章では、本研究の背景と目的を示すとともに、自動車における臭気に関する既往の研究および本研究で用いた評価手法、被験者スクリーニングの方法についてまとめ、本研究の位置づけを明確にした。また、本論文の構成についても述べた。

第2章では、臭気の成分について、簡易法を用いた嗅覚測定および成分濃度の測定を行い、嗅覚閾値を算出した。その結果、以下の傾向を見出すことができた。

- (1) 19成分の嗅覚閾値について簡易法を用いて測定を行い、既往研究の悪臭物質と比較して同等かそれ以下であることが分かった。嗅覚閾値が最も大きいのはプロピオン酸の **49 ppb** で、最も小さいのはフェニル酢酸の 2.4×10^{-6} ppb であった。
- (2) 今回測定した6つのにおい物質の測定においては、簡易法は公定法と大きな差がなかったことから、パネル数が少なく、におい袋の消費枚数も少なく実施できる簡易法も、嗅覚閾値測定において有用な方法であることが分かった。
- (3) 全体的には、分子量および沸点が大きくなるにつれて嗅覚閾値は小さくなる傾向が見られたが、両者の間に有意な相関は見られなかった。
- (4) 直鎖脂肪酸に関して、炭素数と嗅覚閾値の関係について炭素数の小さい方から見ると、炭素数5までは小さくなるが炭素数6で大きくなる傾向が見られ、公定法と簡易法の傾向が一致した。

第3章では、サンプルの付着臭から検出された単成分のにおい物質のガスと実際のサンプルから採取したにおいを嗅ぎ比べ、においの質を評価した結果、以下の知見を得た。

- (1) パネルが評価したにおい試料は、臭気強度の最小値は 1.5、最大値は 4.5、平均値は 2.3 であった。快・不快度の最小値は -3.0、最大値は 0.2、平均値は -0.8 であった。におい物質によってばらつきはあるものの、サンプルとにおい物質のにおいは同等であることが分かった。
- (2) 事物・状態評価から、サンプルの特徴を示す用語は「ホコリっぽい」「酸化した油」であり、オクタン酸、ノナン酸、ラウリン酸と近いにおいであることが示された。特にサンプル A はフェニル酢酸に近い特徴を持つことが分かった。
- (3) SD 法によるにおい質評価から平均値プロフィールを作成した結果、サンプル A、B では「ホコリっぽい」「不快」「きたない」などの評価値が高く、オクタン酸、ノナン酸、ベンゾチアゾールなどのにおいと近いことが分かった。サンプル C はサンプル A、サンプル B と比べて「はつきりした」「強い」などの評価値が高く、ステアリン酸、フェニル酢酸のパターンに近かった。
- (4) SD 法によるにおい質の平均値プロフィールからにおい物質とサンプル A～C のパターン類似率を計算した結果、サンプル A は 0.986～0.999、サンプル B は 0.979～0.999、サンプル C は 0.946～0.998 の範囲でありいずれの組み合わせにおいても非常によく類似していた。サンプルに共通して類似率が高かったのがノナン酸、フェニル酢酸であった。類似度が低いのは、ミリスチン酸、4-メチルヘキサン酸であった。
- (5) SD 法の評価結果に基づき相関係数を求めた結果、サンプルに共通して相関係数が大きかったのはフェニル酢酸とノナン酸であることが分かった。

第4章では、第3章でも臭気の構成成分として明らかになったフェニル酢酸とノナン酸を取り上げ、嗅覚測定を行った結果、以下の傾向を見出すことができた。

- (1) 3点比較式臭袋法で嗅覚閾値を求めた結果、フェニル酢酸で 7.3×10^{-7} ppm、ノナン酸で 7.1×10^{-4} ppm となった。既往研究の脂肪酸やアルデヒドの結果と同等かそれ以下であり、低濃度でもにおいの有無を検知できることが分かった。
- (2) 4段階の臭気濃度になるよう作成したにおい試料について、臭気強度、快・不快度を評価した結果、いずれの成分についても臭気濃度が上昇するにつれて臭気強度と不快度が高くなり、ほぼ全ての臭気濃度間に有意差が見られた。臭気濃度が高くなると、快・不快度のばらつきが大きくなる傾向が見られた。
- (3) 19個のにおい質を表す表現とその対となる用語を用いて SD 法評価を行い、その結果に対し因子分析を行った結果、3つの因子が抽出され、これらは快・不快性、重厚感、刺激性を表す用語であると解釈された。
- (4) 因子分析で抽出された因子軸に因子得点をプロットした結果、臭気濃度の上昇に伴い不快性、重厚感、刺激性がともに増す傾向が見られた。ノナン酸は臭気濃度 300 で不快側に転じ、フェニル酢酸よりも不快性が低かった。
- (5) 非容認率 20% となるときの臭気指数は、フェニル酢酸で 17、ノナン酸で 21 となり、既往研究のトイレ臭や調理臭と比較してともに高く、単一成分ではより高い臭気濃度でも許容できることが分かった。

第5章では、フェニル酢酸とノナン酸について年齢層に分けて嗅覚測定を行った結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 中高年齢層の嗅覚閾値を求めた結果、フェニル酢酸は 1.5×10^{-5} ppm、ノナン酸は 1.9×10^{-3} ppm となり、どちらの物質についても若年齢層に比べ中高年齢層の方が高い結果となった。また、既往研究のにおい物質の嗅覚閾値と同等かそれ以下であり、低濃度でもにおいの有無を検知できることが分かった。
- (2) 4段階の臭気濃度になるよう作成したにおい試料について、臭気強度と快・不快度を評価した結果、両物質において若年齢層の方が中高年齢層と比べてにおいを強く、不快に感じる傾向が見られた。フェニル酢酸

の臭気強度では、中高年齢層は約 3 倍の濃度にならないと若年齢層と同程度の値に達しない。また、ノナン酸よりもフェニル酢酸の方が臭気強度は高く、不快側に偏っている結果となった。

- (3) 非容認率 20%となるときの臭気濃度は、フェニル酢酸の若年齢層で 24、中高年齢層で 27、ノナン酸の若年齢層で 51、中高年齢層で 78 となった。嗅覚器の衰えにより若年齢層よりも濃度が高くないとにおいを嗅ぐことができないが、においを嗅ぐことさえできれば容認性などを判断できるのではないかと考えられた。そこで、許容できる臭気基準値を臭気強度で求めようと考えた。
- (4) 非容認率の臭気強度をロジスティック回帰から求めた結果フェニル酢酸の若年齢層で 1.6、中高年齢層で 1.5、ノナン酸の若年齢層で 1.7、中高年齢層で 1.6 であり、どちらの物質もほぼ同等の結果となった。すべての臭気強度が認知閾値である 2 以下に収まっているため、フェニル酢酸とノナン酸においては年齢を問わず臭気強度 2 以下に制御することが望ましいと考えられる。
- (5) 臭気強度 2 のときの快・不快度はフェニル酢酸の若年齢層で -1.1、中高年齢層で -0.9、ノナン酸の若年齢層で -0.5、中高年齢層で -0.6 であり、ほぼ -1 に収まっているため、明確に不快とならないことが確認できた。

以上のように、生活環境中の臭気成分として検出された高沸点なにおい成分を対象として、嗅覚閾値などの基本的な臭気特性を明らかにし、実環境に置かれたサンプルとの類似性を把握することによって寄与している成分を明らかにした。さらに、生活環境中の臭気の中でも特にトイレ臭の成分であるフェニル酢酸と体臭の成分であるノナン酸の臭気特性について明らかにし、その容認性から空間中の許容レベルを被験者の年齢による差も考慮して把握した。

本研究で得られたにおい物質の嗅覚閾値、臭気強度、快・不快度、容認性に基づく臭気基準値については、車室内の臭気基準値として社内の開発

基準に反映するほか、空気質を向上させるための快適性関連製品の制御指針として実際の開発での評価に活用してきたいと考えている。

今回開発した一連の官能評価の手法をもとに、においの発生現場で迅速に臭気を測定する手法を確立するとともに、車室内におけるフェニル酢酸、ノナン酸以外の不快なにおい成分や VOC 等についても検討を行っていきたいと考えている。

また、本研究では、複合している不快なにおいの中から特定の成分を取り上げて特性を検討したが、車室内で内装材やユーザーの持ち込みによる臭気の存在下での検討は行われていない。このため、今回求めたにおいの特性は、実環境の臭気基準値を検討するための基礎データとしたい。

6-2. 今後の展望

本研究では、ヒトによる官能評価に焦点を当てて評価を進めた。どのような評価にも言えることであるが、評価の過程で生じる誤差について、一つ一つのプロセスを詳細に検討していくことが重要であると考え。QC手法¹⁻³⁾の5M1Eの観点から分類すると、測定 (Measurement) は、GC-MSによる分析誤差、におい試料の作成時の調製誤差、材料 (Material) については試薬の劣化、GC-MS用の捕集剤の劣化、環境 (Environment) については、被験室の室温や湿度、調整室のにおい、ヒト (Man) については、被験者の選定方法やオペレーターの経験値、機械 (Machine) については、無臭空気ポンプおよび試料採取用のポンプの精度、方法 (Method) については、解答用紙の質問の順番や項目の妥当性などが挙げられる。

本研究では第5章において、被験者の属性について喫煙歴と年齢の検討ができたが、性別、居住地域、既往歴、日々の体調の変化などの項目については検討できていない。今後、本評価法を日本人以外にも適用する場合には、人種や文化によってどの程度の差があるものなのか、事前に検証すべきであると考え。

実際に現場で発生しているにおいは複合臭であるが、今回検討したにおいの特性は単成分によるものであった。においには相互作用を持つものがあることが知られているため⁴⁾⁵⁾、今後複合化したにおいを評価する際に

は試料の準備や調製の手間を考慮することや、官能評価におけるおの表現用語の選択など、評価方法の検討が必要である。また、まさににおいが発生している現場では人体に有害な物質が含まれている可能性もあるため、評価方法については官能評価だけではなく嗅覚の代替となる簡易的な方法⁶⁾、例えばガス検知管⁷⁾⁸⁾やガスセンサ⁹⁾⁻¹³⁾での測定も検討していく必要があると考える。

参考文献

- 1) 三浦篤史, 青木芙美, 桃井宏樹, 柳沢国道, 大井敬子, 大橋正明, 竹内玲子, 小林由美子, 佐々木由美, 大倉輝明, 跡部治: **Quality Control (QC) 手法を用いたインスリン投与エラーの分析と改善**, 日本農村医学界雑誌, Vol.57, No.5, pp.719-725, 2009
- 2) 今里健一郎: **図解入門ビジネス QC 七つ道具がよ〜くわかる本 (How-nual Business Guide Book)**, 秀和システム, 2009
- 3) 大村平: **改訂版 QC 数学のはなし—品質管理を支える統計の初歩**, 日科技連, 2014
- 4) 呉清彦: **口臭の官能試験法に関する基礎研究 複合臭気的感覺量に及ぼす影響について**, 日本歯周病学会会誌, Vol.20, No.2, pp.137-146, 1978
- 5) 西田耕之助, 本多常夫, 山川正信: **二成分系複合臭気における感覺的相互作用について**, 環境技術, Vol.8, No.4, pp.399-408, 1979
- 6) 増田淳二: **臭気簡易評価技術の動向**, 大気環境学会年会講演要旨集 42, pp.186-187, 2001
- 7) 米田登貴彦: **北川式ガス検知管開発と普及の歴史--一酸化炭素検知管の応用例にみる検知管法の可能性**, セイフティ ダイジェスト, Vol.45, No.7, pp.3-14, 1999.7

- 8) 海福雄一郎, 大塚俊雄, 姫野修司, 浦野紘平: 有機汚染物質の検知管の高感度化による簡易測定技術の開発, 大気環境学会年会講演要旨集 40, pp.349, 1999
- 9) 喜多純一: におい分析におけるにおい識別装置の位置づけと食品評価への応用例, 日本調理科学会誌, Vol.48, No.5, pp.367-373, 2015
- 10) 新コスモス電機: 「ニオイセンサ/空気質検知」, available from =<<https://www.new-cosmos.co.jp/product/?c=smell10>>, (accessed 2018-11-01)
- 11) 中本高道, 森泉豊栄: ニューラルネットワークを用いたにおいセンサー, 応用物理, Vol.58, No.7, pp.1045-1054, 1989
- 12) 伊藤敏雄, 三輪俊夫, 鶴田彰宏, 赤松貴文, 伊豆典哉, 申ウソク, 朴将哲, 樋田豊明, 作村論一, 江田健, 瀬戸口泰弘: 半導体式センサーによる呼気 VOC 検知器の開発と統計解析, Proceedings of the Chemical Sensor Symposium 62, pp.58-60, 2017.9
- 13) 南皓輔, 柴弘太, Ngo Thien Huynh, 今村岳, 吉川元起: ナノメカニカルセンサ (MSS/AMA) によるニオイ/質量分析, 質量分析, Vol.66, No.1, pp.25-29, 2018

【学位論文の関連論文】

1. 大黒さゆり，棚村壽三，内山一寿，光田恵：フェニル酢酸とノナン酸の臭気特性に関する研究，*におい・かおり環境学会誌*，第 49 卷，第 1 号，pp.29-37，2018.1（第 4 章に掲載）
2. 大黒さゆり，光田恵，棚村壽三，内山一寿：フェニル酢酸とノナン酸の臭気特性に関する年齢層間の比較 - 嗅覚閾値、臭気強度、快・不快度、容認性と臭気基準値 -、*日本建築学会環境系論文集*，（2019 年 3 月 25 日に採用決定）（第 5 章に掲載）
3. Sayuri DAIKOKU, Megumi MITSUDA, Toshimi TANAMURA and Kazuhisa UCHIYAMA : Measuring Odor Threshold Using a Simplified Olfactory Measurement Method, *Journal of the Human-Environment System*, Vo.21, No.1, pp. 1-8, 2019（第 2 章に掲載）
4. 大黒さゆり，棚村壽三，内山一寿，光田恵：不快臭成分のにおいプロフィールを用いた類似度の推定，*におい・かおり環境学会誌*，（投稿準備中）（第 3 章に掲載）

【学位論文の関連学会発表】

1. 山村冴未，棚村壽三，光田恵，大黒さゆり，内山一寿：生活環境における不快臭の主成分に対する臭気特性-フェニル酢酸とノナン酸について-，*2015 年度におい研究交流会研究論文集*，pp.42-43，2016.2
2. 内山一寿，大黒さゆり，加藤寛之：付着したにおいの分析技術の開発（第 1 報），*第 76 回分析化学会討論会要旨集*，pp.143，2016.5
3. 大黒さゆり，棚村壽三，光田恵，内山一寿：生活環境における不快臭の臭気成分に関する臭気特性，*2016 年度におい研究交流会研究論文集*，pp.2，2017.2
4. 木塚真帆，大黒さゆり，内山一寿，棚村壽三，光田恵：生活環境における不快臭の閾値測定，*2016 年度におい研究交流会研究論文集*，pp.6，

2017.2

5. 棚村壽三, 光田恵, 大黒さゆり, 内山一寿: 生活環境における不快臭の臭気成分に関する臭気特性 第 1 報 フェニル酢酸とノナン酸のにおい評価, 日本建築学会大会学術講演梗概集 (九州), pp.637-638, 2016.8
6. 大黒さゆり, 光田恵, 棚村壽三, 内山一寿: 生活環境における不快臭の臭気成分に関する臭気特性 第 2 報 年齢によるにおい評価の差に関する検討, 日本建築学会大会学術講演梗概集 (九州), pp.639-640, 2016.8
7. 大黒さゆり, 棚村壽三, 光田恵, 山村冴未, 内山一寿: 生活環境における不快臭の臭気成分に関する臭気特性, 第 29 回におい・かおり環境学会講演要旨集, pp.53-54, 2016.8
8. 大黒さゆり, 内山一寿, 加藤寛之, 光田恵, 棚村壽三: 付着したにおいの分析技術開発, 日本分析化学会第 65 年会公演要旨集, pp.218, 2016.9
9. 大黒さゆり, 棚村壽三, 内山一寿, 光田恵: 簡易嗅覚測定法を用いた不快臭の閾値測定, 日本建築学会大会学術講演梗概集 (中国), pp.681-682, 2017.8
10. 畠中梢, 光田恵, 棚村壽三, 大黒さゆり, 内山一寿: 官能評価による模擬臭の作成に関する研究, 2017 年度におい研究交流会研究論文集, p.10, 2018.2
11. 大黒さゆり, 棚村壽三, 内山一寿, 光田恵: 車室内の臭気成分を対象とした嗅覚測定法の検討と容認性評価, 2018 年度におい研究交流会研究論文集, p.1, 2019.2

謝辞

本研究を進めるにあたり、長期間に渡り実験計画の立案から論文の作成まで貴重なご指導ならびにご鞭撻を賜りました大同大学工学部 建築学科 かおりデザイン専攻 光田 恵 教授 に深く感謝いたします。

有益なご助言とご指導を頂きました、大同大学工学部 建築学科 かおりデザイン専攻 棚村 壽三 准教授、適切なお助言とご示唆をいただきました、大同大学大学院研究科長 徳納 一成 教授、同材料・環境工学専攻 棚橋 秀行 教授、堀内 将人 教授、大阪大学大学院工学研究科 山中俊夫 教授に深く感謝いたします。

大和サービス株式会社 においテクニカルセンター長 加藤 寛之 理学博士、株式会社デンソー 内山 一寿 応用生物学博士、常に暖かい激励を下さいました大同大学工学部 建築学科 かおりデザイン専攻特任教員 岩橋 尊嗣 先生に感謝致します。

本研究に関わる実験に協力して頂きました、大同大学 卒業生である山村 冴未 氏、木塚 真帆 氏、畠中 梢 氏ならびに、かおりデザイン専攻関係者の皆様に感謝致します。

共に学んだ大同大学 光田研究室の在学生、卒業生の方々には、常に暖かい励ましの言葉を頂きました。深く感謝致します。

今回の研究遂行にご理解とご協力を戴きました、株式会社デンソー 生産革新センター 山崎 康彦 常務、材料技術部 石川 智則 部長、生産技術部 杉浦 慎也 部長、終始助言と激励を下さった材料技術部 材料基盤技術室 村上 洋一 担当次長、分析技術室 分根 聖司 室長、武藤 正誉 課長、宮川 敏彦 担当課長を始めとする皆様に感謝の意を表します。

最後に、多大なる応援と協力をしてくれた家族に感謝致します。

本研究における実験に被験者としてご協力下さいました方々に、厚く御礼申し上げます。