

# 技 術 論 文

## 嗅覚測定法とガスクロマトグラフィーの相関考察

### A Study on the Correlation between Olfactory Measurement Method and Gas Chromatography



技術開発センター  
第二開発室 技師  
藤井 恵理子  
Eriko Fujii

技術開発センター  
第二開発室 リーダー  
博士(工学) 坂口 昇平  
Shohei Sakaguchi

技術開発センター  
第二開発室 主任技師  
樋口 友彦  
Tomohiko Higuchi

技術開発センター  
第二開発室 主任技師  
博士(工学) 裴 銀榮  
Eunyoung Bae

#### 要 旨

当社では、車載用小型空気清浄機から産業用大型脱臭装置を商品化してきた。製品を開発するにあたって、機器分析にてその脱臭効果を確認してきた。しかし、機器分析だけでは、複合ガスの相互作用から臭気の評価としては不十分である。そのため、悪臭防止法を参考に嗅覚測定法による臭気判定試験も脱臭効果の確認に取り入れている。

本稿では、嗅覚測定法より算出された臭気指数とガスクロマトグラフィーより検出された成分の閾希釈倍数との相関性を確認し、分析装置を使用した際の着目点を考察した。その結果、ガスクロマトグラフィーより検出された成分のうち、最大の閾希釈倍数と嗅覚測定法の結果に相関が認められた。

#### Synopsis:

FUJICO has been commercialized large industrial deodorant device from small in-vehicle air purifiers. In developing product, the deodorization effect has been confirmed by instrumental analysis. However, instrumental analysis alone is not sufficient to evaluate odor due to the interaction of complex gas. Therefore, an odor judgment test by the olfactory measurement method was also adopted with reference to the malodor prevention method.

In this paper, we confirm the correlation between the odor index calculated by the olfactory measurement method and the odor activity value of the components detected by gas chromatography. Further we consider the focus point when using the analyzer. As a result, this work shows the correlation between the maximum odor activity value and the olfactory measurement method among components detected from gas chromatography.

#### 1. はじめに

においを持つ分子は数十万種あると言われており、ありとあらゆる化学物質にはにおいがあるといえる。また、現場の臭気にはこれらの化学物質（臭気物質）が数十、数百成分含まれていることも多くの報告で

明らかになっている。さらに、それらの物質の間には単独で嗅いだ場合と、複合で嗅いだ場合とでは相互作用により、においの質、強度が変化することがある<sup>1)</sup>。このことから、現在悪臭防止法では、特定悪臭物質（22物質指定）の濃度を規制するだけでなく、

嗅覚を用いた測定法により算出される臭気指数でも規制を行っている。

当社では、車載用小型空気清浄機（商品名：MaSSC クリーン）から大規模工場のゴム生産ライン、汚泥処理場、厨房などの産業用大型脱臭装置（商品名：ソーラーリアクター）を商品化してきた<sup>2)</sup>。これらの製品を開発するにあたって、機器分析にてその脱臭効果を確認してきた。機器分析には、成分量の変化を確認するため、複合ガスを化合物ごとに分離、定量することができるガスクロマトグラフィーを用いている。しかし、この分析だけでは、機器検出感度の点から主要となる臭気成分の特定に限界があること、複合ガスの相互作用の点から評価が難しいことなどの問題がある。そのため、悪臭防止法を参考に嗅覚測定法も取り入れている。

本稿では、嗅覚測定法より算出された臭気指数とガスクロマトグラフィーより検出された成分の閾希釈倍数との相関性を確認し、分析装置を使用した際の着目点を考察する。ただし、ガスクロマトグラフ分析装置 (GC) での分析は、当社で分析可能なアルデヒド類、低級脂肪酸類、硫黄化合物類に含まれる特定悪臭物質の最大値および総和、または、検出成分の総和を比較対象とした。

## 2. 評価方法

### 2.1 嗅覚測定法<sup>3)</sup>

嗅覚測定法は、味や風合いなど、人の五感を用いて評価する官能試験のうち、人の嗅覚を用いて臭気を測る方法である。悪臭防止法で定められた嗅覚測定法のうち気体の臭気指数を測定する三点比較式臭袋法がある。この手法は、6人以上のパネル（18歳以上の嗅覚検査に合格した平均的な正常者の嗅覚を有している者）が、用意された3つの袋を嗅ぎ、においが入っている1つの袋を当てるもので、嗅ぎ当てられなくなるまで、徐々に希釈していく。パネル全員が不正解（不明も含む）になった時点で終了とする。得られた結果から、臭気指数を明らかにする。まず各パネルの個人閾値を計算する。パネルの個人閾値は、回答が正解である最大の希釈倍数の対数値と回答が不正解（または不明）である最小の希釈倍数の対数値の中間に設定されるため、以下の式で計算する。

$$X_i = \frac{(\log M_{li} + \log M_{oi})}{2}$$

$X_i$  : パネル  $i$  の個人閾値 (常用対数表示)

$M_{li}$  : パネル  $i$  の回答が正解である最大の希釈倍数

$M_{oi}$  : パネル  $i$  の回答が不正解である最小の希釈倍

次に、パネルの個人閾値からパネル全体の閾値を算出する。パネルの個人閾値の最大値と最小値をそれぞれ

1つずつ除き、この2つ以外のパネルの個人閾値を加算していた値をパネルの人数から2を減じた値で除す。パネル6人の場合のパネル全体の閾値は以下の式で算出する。

$$X = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4}{4}$$

$X$  : パネル全体の閾値 (常用対数表示)

$X_i$  : パネル  $i$  の閾値

このパネル全体の閾値を10倍したものが臭気指数となる。臭気指数は小数点以下第一位を四捨五入し、整数で表示する。

$$Y = 10X$$

$Y$  : 臭気指数 (整数表示)

$X$  : パネル全体の閾値 (常用対数表示)

### 2.2 ガスクロマトグラフィー<sup>4)</sup>

ガスクロマトグラフィーは液体及び気体の分析手法であり、ガスクロマトグラフ分析装置 (GC) を用いて、複合気体あるいは液体(気化しやすい化合物)を分離、検出する方法である。GCは、「液体試料を加熱し、気化するための試料気化室」、「各化合物に分離するためのカラム」、「各化合物を検出し、その濃度を電気信号として出力する検出器」の3つで構成されている。複数成分の試料が装置に導入されると、試料気化室で加熱、気化(液体の場合)され、キャリアガスと呼ばれる移動相によりカラムへ運ばれる。そのカラム内を進む速度は成分によって異なるため、カラムの出口にそれぞれの成分が到着する時間に差が生じ、結果として成分ごとに分離されて検知される。検知されると、検出器から電気信号として出力され、経過時間を横軸、電気信号を縦軸としてピークが現れる。この試料導入からピークが現れるまでの時間を保持時間(リテンションタイム)といい、各成分特有のリテンションタイムから成分を定性する。また、検出されたピークの大さ(面積や高さ)から、定量する。

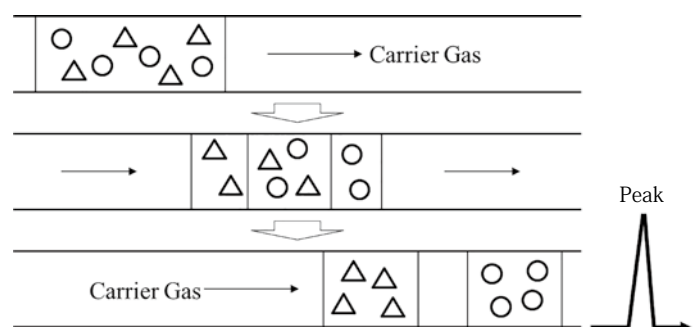


Fig. 1 Schematic illustration showing the separation principle of GC column.

## 2.3 相関性の評価

2つの変数・変数が概ね直線関係にある場合、それらの相関関係の強さを示す指標として相関係数がある。散布図を取ることで相関の有無をある程度確認することができるが、相関係数は2つの変数の関係性を数値で表すことができる。相関係数は-1から1までの値を取り、以下のような特徴を持つ。

- (1) 正の相関が強いと相関係数が1に近づく
- (2) 負の相関が強いと相関係数が-1に近づく
- (3) 相関係数が1または-1のときは完全相関という
- (4) 相関係数が0付近は相関がないといえる

相関強弱の明確な基準は決まっていないが一般的に以下のように判断されることが多い<sup>5)</sup>。

- .00 ~ ± .20 ほとんど相関がない (.00は無相関)
- .20 ~ ± .40 低い(弱い)相関がある
- .40 ~ ± .70 かなり(比較的強い)相関がある
- .70 ~ ± 1.00 高い(強い)相関がある

xとyの相関係数rは以下の式で求まる。

$$r = \frac{S_{xy}}{S_x \cdot S_y}$$

$$= \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}$$

$S_{xy}$  : xとyの共分散

$S_x$  : xの標準偏差

$S_y$  : yの標準偏差

n : 2変数データの総数

$x_i, y_i$  : 個々の数値

$\bar{x}, \bar{y}$  : それぞれの平均値

## 3. 実験方法

### 3.1 嗅覚測定法

ガス採取は直接採取法により某工場の排ガスを無臭性の高いガスバッグに5L採取した。臭気の測定は三点比較式臭袋法により行った。パネルは6名とし、1日最大4検体とした。手順等は平成7年9月13日環境庁告示63号「臭気指数及び臭気排出強度の算定の方法」に則して実施した。

### 3.2 ガスクロマトグラフィー

分析対象ガスには事前に溶剤系、アミン類がほぼ含まれていないことが確認されているため、分析成分はアルデヒド類、低級脂肪酸類、硫黄化合物類とした。

アルデヒド類は、吸引ポンプを使用し、ガスバッグに採取後、捕集管捕集し、溶出させ調整した試験液を

GC(GC-2014, 島津製作所)/アルカリ熱イオン化検出器(FTD)を用いて定性及び定量分析を行った。分析成分はホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ノルマルブチルアルデヒド、イソバレールアルデヒド、ノルマルバレールアルデヒドの7種とした。

低級脂肪酸類は試料捕集管に捕集し、ギ酸注入-加熱導入法でGC(GC-2014, 島津製作所)/水素炎イオン化検出器(FID)を用いて定性及び定量分析を行った。分析成分は酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、ノルマル酪酸、イソ吉草酸、ノルマル吉草酸、イソカプロン酸、ノルマルカプロン酸の8種とした。

硫黄化合物類は吸引ポンプを使用し、ガスバッグに採取し、採取したガスを低温濃縮-加熱導入法でGC(GC-2014, 島津製作所)/炎光光度検出器(FPD)を用いて定性及び定量分析を行った。分析成分は硫化水素、硫化カルボニル、メチルメルカプタン、二硫化炭素、エチルメルカプタン、硫化ジメチル、二硫化ジメチルの7種とした。

## 4. 結果と考察

嗅覚測定法より算出した臭気指数とガスクロマトグラフィーより定量した閾希釈倍数の関係をFig.2~4に示す。各グラフの閾希釈倍数の値は、Fig.2がGC分析した全22種のうちの検出成分の閾希釈倍数の総和、Fig.3がGC分析した全22種のうち悪臭防止法で規制されている22物質に該当する15種の検出成分の閾希釈倍数の総和、Fig.4が悪臭防止法22物質のGC分析による検出成分の閾希釈倍数の最大値である。この値は分析した全22種の検出成分の最大値でもあった。Fig.2~4の場合のそれぞれの相関係数をTable 1に示す。

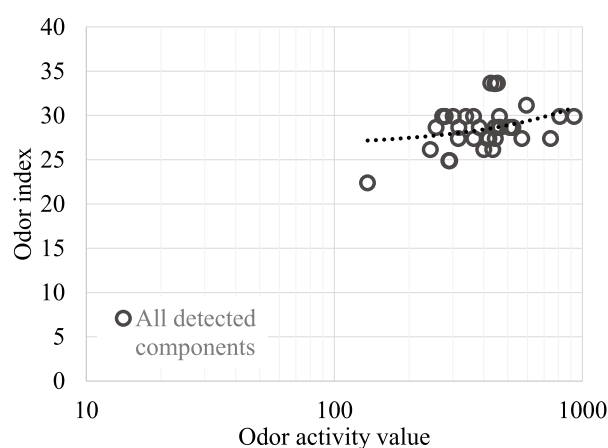


Fig. 2 Relationship between odor index and odor activity value of all detected components.

Fig.2~4 および Table 1 より、相関係数rは臭気指数とGC分析による全検出成分の閾希釈倍数の総和が0.32、臭気指数とGC分析による悪臭防止法該当検出成分の閾希釈倍数の総和が0.34で、ともに $0.2 \leq r < 0.4$ であることから、相関性が低いと言える。臭気指数と

GC 分析による検出成分の閾希釈倍数の最大値は 0.53 であり、相関係数  $r$  は  $0.4 \leq r < 0.7$  であることから、相関性があると言える。嗅覚測定法では、人の嗅覚を用いているため、ガス成分によって相乗作用や相殺作用の相互作用が起こる。最大の成分は人の嗅覚への影響が大きく、低い成分はほとんど影響がないと考えられ、におい成分は相加の相互作用は少ないと考えられる。機器分析では、この相互作用は起きないので、検出成分の総和よりも検出成分の最大値の方が高い相関性になると考える。

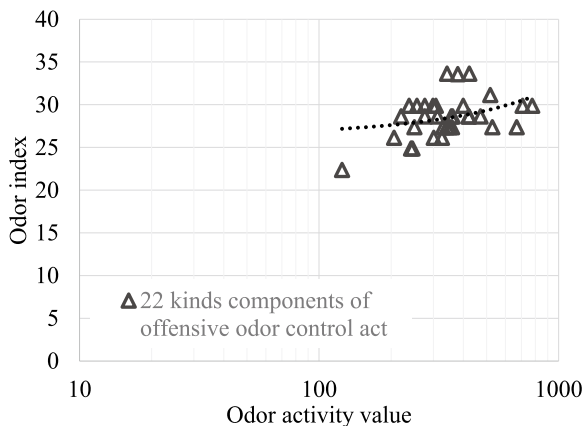


Fig. 3 Relationship between odor index and odor activity value of 22 kinds components of offensive odor control act.

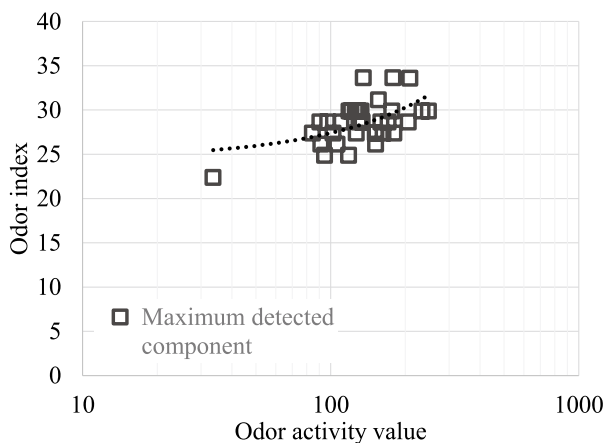


Fig. 4 Relationship between odor index and odor activity value of maximum detected component.

	Correlation Coefficient
All detected components	0.32
22 components of Offensive Odor Control Act	0.34
Maximum detected component	0.53

嗅覚測定法より算出した臭気濃度とガスクロマトグラフィーより定量した閾希釈倍数の関係を Fig.5 に示す。閾希釈倍数の値は、検出成分の閾希釈倍数の最大値とする。

Fig.5 より臭気濃度に比べ、閾希釈倍数は低く、約 5 倍の差がある。これは、それぞれの測定方法の利点欠

点が影響していると考えられる。嗅覚測定法では、人間の嗅覚を用いて臭気を測定しているため、ppt レベルのような極微量濃度の成分であっても嗅覚閾値以上であれば、臭気を感じることができる。しかし、相互作用や、疲労や順応などによる測定の不安定さがある。ガスクロマトグラフィーでは、特定成分を安定して定量可能である。しかし、ガスに含まれるすべての成分を定性、定量することはできず、特定成分であっても検出感度未満では定量することができない。これらの要因で臭気濃度および閾希釈倍数の差が生じていると考える。

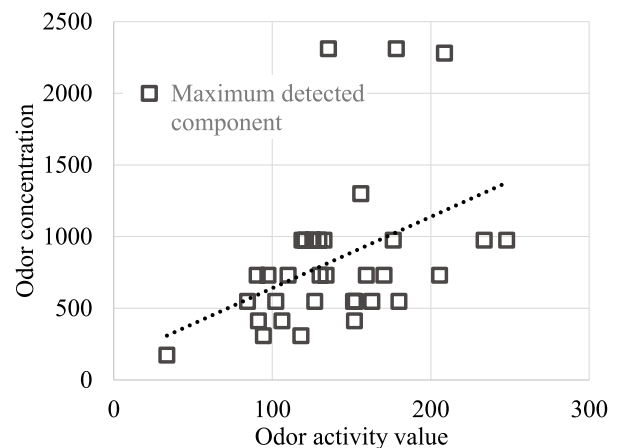


Fig. 5 Relationship between odor concentration and odor activity value of maximum detected component.

### 5. 結言

嗅覚測定法より算出された臭気指数とガスクロマトグラフィーより検出された成分の閾希釈倍数との相関性の確認において、アルデヒド類、低級脂肪酸類、硫黄化合物類の中で悪臭防止法に該当する検出成分の閾希釈倍数の総和および全検出成分の閾希釈倍数の総和は相関が低かったが、検出成分の閾希釈倍数の最大値は相関がみられた。この検出成分の閾希釈倍数の最大値で、同測定法より得られた臭気濃度と閾希釈倍数を比較すると、臭気濃度に比べ、閾希釈倍数は低く、約 5 倍の差があった。

これより、対策すべき環境の臭気指数を把握するには嗅覚測定法による臭気判定試験は欠かせない。しかし、嗅覚測定法と相関性があることから、ガスクロマトグラフィーで検出された成分の閾希釈倍数の最大値を調べることで、簡易的な製品効果の検証や対策すべき成分の把握が可能になる。脱臭装置を開発する上では、この閾希釈倍数が最大の成分に着目することが重要であると考えられる。

### 参考文献

- 1) 岩崎好陽：臭気の嗅覚測定法 (2010)
- 2) フジコー技報 18 (2010) ~ 22 (2014), 25 (2017) ~ 27 (2019) 新製品
- 3) 公益社団法人におい・かおり環境協会：嗅覚測定

法マニュアル (2012)

- 4) 株式会社島津製作所：GC 分析の基礎  
<https://www.an.shimadzu.co.jp/gc/support/faq/fundamentals/index.htm>
- 5) 水本篤：質問紙調査における相関係数の解釈について (2012)  
<https://core.ac.uk/reader/228724980>