

においの強度と濃度の間の相関に関する考察（第7報）

—嗅覚強度に与える浮遊粉塵の影響—

佐野 悞*・鶴泉 彰恵*・佐野 愛知**

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

—Odor Intensity of Air Holding Dust
in Addition to Odorants—

Isamu SANO, Akie TSURUIZUMI and Aichi SANO

The purpose of this study is to acquire certain knowledge about the influence of suspended dust upon the odor intensity of an odorous air.

With the end in view, we have supposed an air charged with one kind of odorant (molar weight 100) at the concentration of 1 ppb and one kind of dust (particle diameter $5\mu\text{m}$) at the concentration of 0.2 mg/m^3 , and we have calculated the amount of odorant adsorbed on the dust; based on the result, we have estimated the odor intensity of the air, taking into consideration the effective concentration of odorant obtained by averaging over adsorbed as well as non-adsorbed states, the kinetic behavior of odorant-bearing dust-particles against the surface of olfactory organ, or the like.

The findings are such that (1) it seems that the odor intensity is, in general, practically the same in both the absence and presence of dust, and further, (2) there is some possibility that the intensity becomes enhanced when a dust-containing air is inhaled vigorously, sniffed consciously and so on; the two findings should be regarded to be of limited applicability, and thus, to amplify them, it might be necessary to examine the other cases under various conditions.

Lastly, reference is made to the fact that, with a mixture of odors, it is hardly feasible to look into the influence of dust on account of lack of the information concerning adsorption of odorants.

緒言

においのある空気中へ粉塵が混ざり込むとにおいの強さが変わるであろうか、変わるとすればどの位であろうか？ この問題は我々が日常生活の上で屢々経験するところであるが、関心の低さのためか或は情報に乏しいためか、今日まで、殆ど解答が得られていないようである¹⁾。

筆者はにおい物質の嗅覚器官による吸着が嗅覚発生の根本的過程であろうとの見地から、特に悪臭を対象として取上げ、物質濃度、嗅覚強度および臭気濃度の3者の間の関係、嗅覚強度に及ぼす温度の影響などを考察し、これらを若干の報告²⁾として発表しているが、この程、同じ見地から、嗅覚強度に与える粉塵の影響に関して考察

したので、以下、これについて報告する。その内容は、まず、計算式の提出の後、これを使っての、粉塵によるにおい物質の吸着量の計算、さらにその結果から粉塵存在のために嗅覚強度がどう影響されるかの推測の順になっているが、概して単一臭の場合に終始し、混合臭の場合には殆ど触れていない。これは混合臭については余りにも知見が得られていないためである。

計算式の提出

統計力学によれば、におい物質の吸着量 (Y) と圧力 (P) の間に次式が成立する³⁾。

$$Y = \frac{S \cdot \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2} kT} \cdot \frac{f_a(T)}{f_g(T)} \cdot e^{(u_g - u_a)/kT} \cdot p}{1 + \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2} kT} \cdot \frac{f_a(T)}{f_g(T)} \cdot e^{(u_g - u_a)/kT} \cdot p} \quad (1)$$

* 愛工大環境工学研究所

** 愛知県環境部

- y : 空気 1 m³中の浮遊粉塵による吸着量, mol
 p : 吸着平衡の下のにおい物質 (ガス状態) の圧力, dyne/cm²
 S : 飽和吸着量
 h : Planck の定数
 k : Boltzmann の定数
 m : におい物質の分子質量
 T : 温度 (°K)
 f_a(T) : 吸着状態にあるにおい物質分子の全自由に関する分配関数 (温度の関数)
 f_g(T) : ガス状態にあるにおい物質分子の内部自由度に関する分配関数
 u_g : ガス状態の分子の位置のエネルギー
 u_a : 吸着状態の分子の位置のエネルギー

ここで次の通り

$$\frac{f_a(T)}{f_g(T)} = f_s(T), \quad u_g - u_a = q - \left(\frac{5}{2} kT - \epsilon_s\right) = q$$

f_s(T) : 吸着状態の分子の対面振動 (吸着面に対して垂直方向の振動) および沿面移動 (吸着面に沿っての二次元の移動) に関する分配関数

ε_s : 吸着分子の, 対面振動および沿面移動の, 運動のエネルギー

q : 脱着熱 (分子 1 個当たりの)

と看做し^{*1}, これらを(1)式に代入すると下式が得られる。

$$y = \frac{Sap}{1+ap} \quad (2)$$

$$\text{ただし, } a = \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2} kT} \cdot f_s(T) \cdot e^{Q/RT}$$

Q : 脱着熱 (分子 1 モル当りの)

R : ガス定数

なお, f_s(T)は次式³⁾

$$f_s(T) = \frac{2\pi mkT}{h^2} \cdot \sigma \cdot \frac{kT}{h\nu} \quad (3)$$

の如く与えられる量で, σ および ν はにおい物質分子の吸着面上における, それぞれ, 分子面積および対面振動数 (sec⁻¹) である。後者は脱着熱と並行的に変化し, 脱着熱が大きい場合には振動数も大きい⁴⁾。

悪臭一粉塵系の指定

経験の可能性とか計算の便宜上などから次の通り関係各量を選定し, これを代表的の場合として計算を行った。

悪臭物質の分子量および濃度: 法定悪臭 8 物質の分子量はアンモニア 17 と スチレン 104 の間にあるが, 一方, 3. 点比較臭袋法のパネル選定用基準 5 物質の分子量はイソ-吉草酸 102 と γ-ウンデカラクトン 152 の間にあるのでこれらを勘案して分子量を 100 と看做した。なお, 悪臭物質の凝縮状態の密度を 1 g/cm³ とすると, 分子量 100 の場

合, 分子面積(σ)は, 分子を球状とみたとき, 36.6×10⁻¹⁶ cm²と算出される。濃度については日常生活における許容限度レベルとして 1 ppb を想定した。濃度 1 ppb の悪臭物質の圧力は, 理想気体として計算すると, 1×10⁻⁹ atm 或は 1.0₁×10⁻³ dyne/cm² である。

粉塵の濃度および粒度: 粉塵に関する環境基準は, 粒度(直径)10 μm 以下の場合^{*2}, 1 時間値 0.2 mg/m³ (空気) 以下と取決められているので, これに倣い, 濃度を 0.2 mg/m³, 粒度を 5 μm と設定した。ここで, さらに粉塵物質の密度を 1 g/cm³ と看做すことにすると粉塵粒子群の総面積および総体積は, それぞれ, 2.3₉ cm²/m³ (空気) および 2.0₀×10⁻⁴ cm³/m³ (空気) と算出される (粒子総数 3.0₅×10⁶ 個/m³)。従って

$$\begin{aligned} \text{飽和吸着量}(S) &= \frac{2.3_9}{36.6 \times 10^{-16} \times 6.0 \times 10^{23}} \\ &= 1.0_9 \times 10^{-9} \text{ mol} \end{aligned}$$

対面振動数: 炭素面上におけるクリプトンの場合 (-80°~0 °C), 1.08×10¹⁰ sec⁻¹ と算定され³⁾, また, 水銀面上におけるキセノン, クリプトン, アセトンなどの場合 (室温), 10¹¹ sec⁻¹ 程度さらに水銀面上におけるベンゼンの場合, 10¹³~10¹⁴ 程度と見出され, これらの結果から一般に 10¹³ 以上と評価されている⁴⁾ ので, 表 1 の如く二つの場合を考慮して f_s(T) を計算した。結果は表の通りである (σ=36.6×10⁻¹⁶ cm², T=293°K)。

表 1 吸着分子の, 対面振動数(ν)と分配関数(f_s)

ν	f _s (293)
1 × 10 ¹⁰	2.1 ₅ × 10 ⁶
1 × 10 ¹³	2.1 ₅ × 10 ⁹

以上の関係各量を代入すると(2)式は次の如くなる。

$$y = \frac{2.8_9 \times 10^{-26} \times f_s(293) e^{Q/586}}{1 + 2.6_5 \times 10^{-17} \times f_s(293) e^{Q/586}} \quad (4)$$

ただし, f_s(293)は, 表 1 に従い, a=2.1₅×10⁶ 或は b=2.1₅×10⁹。

計算結果とその考察

表 2 に結果の一例を掲げた。表中の吸着量の欄の a および b は, それぞれ, f_s(293)=2.1₅×10⁶ および 2.1₅×10⁹ の場合を表わし, 悪臭均らし濃度 (c₀) は次式

$$c_0 = c \times (1-v) + \frac{y}{v} \times \frac{1}{4.1_6 \times 10^{-8}} \times v$$

c : 系中の悪臭物質の濃度で, 当面, c = 1 ppb。

なお, 20°C のとき, 1 ppb = 4.1₆ × 10⁻⁸ mol/m³ (空気)

v : 系中の粉塵総体積 (2.0₀ × 10⁻¹⁰ m³)

による計算値 (ppb) である。

表 2 の均らし濃度による限り, 粉塵の存在は悪臭の嗅

* 1 恐らく $\frac{5}{2} kT - \epsilon_s \approx \frac{1}{2} kT$

* 2 これが浮遊粒子状物質と呼ばれる粉塵である。

表2 粉塵による吸着量と悪臭均らし濃度

脱着熱, Q (kcal/mol)	吸着量, y (mol/m ³ , 空気)	悪臭均らし濃度, \bar{c}_s (ppb)
3	a 1.04×10^{-17}	1.0 ₀
	b 1.04×10^{-20}	1.0 ₀
5	a 3.15×10^{-16}	1.0 ₀
	b 3.15×10^{-19}	1.0 ₀
6	a 1.74×10^{-15}	1.0 ₀
	b 1.74×10^{-18}	1.0 ₀
10	a 1.60×10^{-12}	1.0 ₀
	b 1.60×10^{-15}	1.0 ₀
15	a 9.60×10^{-10}	1.0 ₂
	b 8.03×10^{-12}	1.0 ₀
20	a 1.09×10^{-9}	1.0 ₃
	b 1.06×10^{-9}	1.0 ₃
30	a 1.09×10^{-9}	1.0 ₃
	b 1.09×10^{-9}	1.0 ₃

表3 悪臭分子の嗅覚面到達量比

脱着熱, Q (kcal/mol)	吸着量, y (mol/m ³ , 空気)	到達量比
5	3.15×10^{-16}	3.34×10^{-15} *
15	8.03×10^{-12}	8.52×10^{-11}
30	1.09×10^{-9}	1.16×10^{-8}

* $\frac{4.90 \times 10^{-8} \times 3.15 \times 10^{-16}}{1.11 \times 10^{-1} \times 4.16 \times 10^{-8}} = 3.34 \times 10^{-15}$

覚強度に影響を及ぼさないように見える。しかし、この結果は粉塵粒子も悪臭分子と同じ拡散性をもつとの見方に立って得られたものであるから必ずしも事実ではないかも知れない。表3はこれを考慮して計算した結果の一部で、表中の到達量比は、Fickの拡散の法則に則り、
(粉塵粒子1個の拡散定数) × (粉塵粒子1個の悪臭分子吸着量, モル) × (粉塵粒子の総数) / (悪臭分子1個の拡散定数) × (悪臭分子1個当りのモル量) × (悪臭分子の総数) と定義した量である。因みに、粉塵粒子および悪臭分子の拡散定数(D)は次式⁵⁾

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \left\{ 1 + \frac{1 \times 10^{-4}}{p \cdot r} (6.32 + 2.01 \cdot e^{-2.190 \times pr}) \right\} \quad (5)$$

η : 空気粘性係数, 1.81×10^{-4} g/cm²·sec(20℃)

p : 空気の圧力 (cmHg)

r : 粉塵粒子或は悪臭分子の半径 (cm)

によって勘定したところ ($p=76$), 粉塵粒子 ($r=2.5 \times 10^{-4}$ cm) および悪臭分子 ($r=3.4 \times 10^{-8}$ cm) に対し、それぞれ、 4.90×10^{-8} および 1.11×10^{-1} cm²/secと得られた。表3によれば粉塵に吸着された悪臭物質が嗅覚強度に与える影響は、表2と同様に、無視できることが窺われる。

併し乍ら、粉塵粒子は鼻腔内を通過する際、粒度が数 μ m程度の場合には遠心力のために気流から外れて嗅覚器官(嗅粘膜)の面上に集中する可能性がある⁶⁾。例えば、

表4 遠心効果のあるときの嗅覚強度

脱着熱, Q (kcal/mol)	嗅覚器面上濃度, \bar{c}_s (ppb)	嗅覚強度* β (6点スケール)
3	a 1.1 * α	2.4
	b 0.50	1.7
5	a 19	3.3
	b 0.52	1.7
6	a 105	4.0
	b 0.60	1.8
10	a 96×10^3	(5)
	b 97	3.9
15	a 5.8×10^7	(5)
	b 4.8×10^5	(5)

* $\alpha \left(0.5 \times \frac{1.04 \times 10^{-17}}{2.00 \times 10^{-4}} + 0.5 \times 4.16 \times 10^{-14} \right) / 4.16 \times 10^{-14} = 1.12$

* $\beta I = 1.0 \log \bar{c}_s + 2.0$ による算定値

空気をくぐると嗅ぐ場合とか一気に勢い強く吸込む場合などがその例であろうと考えられるが、表4はこれらの場合の嗅覚強度を計算した結果を示したものである。ただし、嗅粘膜の広さは約4.8cm²⁷⁾と見られているが* β , これは粉塵粒子群の総面積(2.3₀cm²)の殆ど2倍に等しいので嗅粘膜面上の悪臭物質の濃度(\bar{c}_s)を粉塵粒子に吸着して嗅粘膜面上に到達した分0.5部とガス分子のままに嗅粘膜面と接触している分0.5部との合計値と看做して計算が行ってある。なお、表中の嗅覚強度(6点スケール)は次式

$$I = 1.0 \log x(\text{ppb}) + 2.0 \quad (6)$$

によって求めたもので、文献⁸⁾を総合すると、大体のところ、強度(I)と濃度(x)の間に(6)式の関係が存在すると思われる。(6)式によると、濃度1ppbのとき、強度2.0であるが、これは、また、この場合の基準強度に他ならない。

補記

単一臭(分子量100, 濃度1ppb)の空气中に粉塵(粒度5 μ m, 濃度0.2mg/m³)が混在している場合を例として計算し考察した結果は以上の通りであるが、実際上では、単一臭のことは稀であるし、粉塵も粒度が多分散でしかも形状が球でないことが多く、濃度も高低種々である。

混合臭の場合には事情が一段と複雑で、各成分臭の粉塵による吸着量の算定とかこれらの吸着量が嗅覚官能部面上で展開する濃度の評価などに関する問題が基本的な争点を形成するであろうと考えられるが、現在のところ、これに対するアプローチは経験的にも理論的にも皆無に等しい状態であるように思われる。悪臭-粉塵系に関する現象の追求と事実の把握を目標とし、これに向って努力が重ねられること、これが刻下の急務として要望されるべきであろう。

*3 約12.8cm²とも。詳しくは、文献7)を参照のこと

まとめ

悪臭の強度が粉塵の存在により果して変化するかどうか、変化するものならばどの程度であるかを推測すること——これがこの研究の目的である。このために筆者は日常経験するチャンスが多かろうと思われるような悪臭—粉塵系を想定し、粉塵粒子による悪臭物質の吸着量を、ファンデルワールス力型から化学力型までを含む種々の吸着熱の場合について算出した(表2)。

この結果を粉塵粒子の挙動に関する一、二の場合と組合わせて考察し、においをくぐくと嗅ぐときのように勢い強く吸込む際にはにおいの強度が増幅される可能性のあることを示した。なお、混合臭については情報が乏しく、知見が殆どないため臭気強度に及ぼす粉塵粒子の影響の計算は容易でないことを付言した。

引用文献

- 1) 星加 安之: 化学と工業, 35(昭57), No. 5, 358; E. G. Hammond, C. Fedler and R. J. Smith: Agric. and Environm., 6 (1981), 395.
- 2) 例えば, 第6報, 佐野 悞, 他: 愛工大研報, No.17 (1982), 59.
- 3) E. A. Moelwyn-Hughes: Phys. Chem., 925~931, Cambridge, 1957.
- 4) J. H. de Boer: the Dynamic Character of Adsorption, 117~121, Oxford, 1953.
- 5) H. L. Green and W. R. Lane: Particulate Clouds—Dusts, Smokes and Mists, 65~69, Spon, 1957; C. N. Davies: Aerosol Science, 408, Academic, 1966.
- 6) 例えば, 公害防止の技術と法規(大気編), 23~24, 産業公害防止協会(昭56, 8月)
- 7) 悪臭公害研究会: 悪臭と官能試験(1980, 3), 高木 貞敬, p.21
- 8) 悪臭公害研究会: 悪臭と官能試験(1980, 3), 重田 芳広, p.153~155

(受理 昭和58年1月16日)