

皮革製品の匂い物質について I. 嗅覚と匂い物質

日本皮革技術協会技術スタッフ 佐藤 恭司

1. はじめに

皮革製品からは種々の揮発性物質が放散されており、これらは無臭あるいは匂いのある物質の両方が数多く存在する。皮革から放散される揮発性物質の原因として、皮革製造工程中で使用した鞣し剤、加脂剤や仕上げ剤など様々な揮発性有機化合物を含んだ薬品によって生じることが考えられている。皮革中に存在する油剤や有機鞣剤などは空気中の酸素、紫外線や熱によって分解されて分子が小さくなり揮発しやすくなる。そのため皮革製品となったときに揮発性有機化合物（VOC）が大気中に徐々に放散されている。さらに製品革は使用中や保管中に微生物によって、手垢成分や油剤などが分解されて低分子量の物質が生成する。これらの物質が皮革の揮発性物質であり、皮革の匂いを構成している。そこで、まず匂いについて基礎的な問題である嗅覚や匂い物質の特徴および評価方法などを紹介する。

2. 人間の嗅覚

人間に匂いを感じさせる化合物は数多いが、それらの中で人間に快感として感じさせるものを、“香り (odor)” や “香料 (aroma)” と表現し、“匂い (smell)” と呼んでいる。不快なものを、“臭気 (malodor, offensive odor, bad smell, foul smellなど)” と表現し、“臭い (smell)” と呼んでいる。

匂いを知るにはまず人間の嗅覚についての基礎的な知識が必要である。人間の五感のうち同じ化学反応で感知される嗅覚と味覚について比較する。表1には味や匂いを感じる最低濃度である閾値（いきち）を示す。閾値が小さいほど、少量でも感じるため、その物質の味や匂いが強いことを示している。嗅覚と味覚とは感覚機構が異なるため、その厳密な意味での比較には無理があるが、単純に考えると明らかに嗅覚は味覚よりも敏感であることがわかる。現実的に、味覚が非常に鋭敏な場合を考えると食事が進まなくなることが考えられる。一方、物質によって閾値が大きく異なり、強烈な悪臭物質であるメチルメルカプタン（腐った玉ねぎ臭）やイソ吉草酸（銀杏や靴下臭）は超微量でも人の鼻は嗅ぎ分けることが可能であるが、アンモニア

表1 味覚と嗅覚の閾値濃度の比較¹⁾

五感	物質名	閾値濃度
味覚	甘味 蔗糖	7,000(mg/kg)
	酸味 塩酸	450
	塩味 食塩	550
	苦味 キニーネ	0.5
嗅覚	イソ吉草酸	0.000078
	メチルメルカプタン	0.00007
	トリメチルアミン	0.000032
	アンモニア	1.5
	トルエン	0.33
	n-ヘキサン	1.5

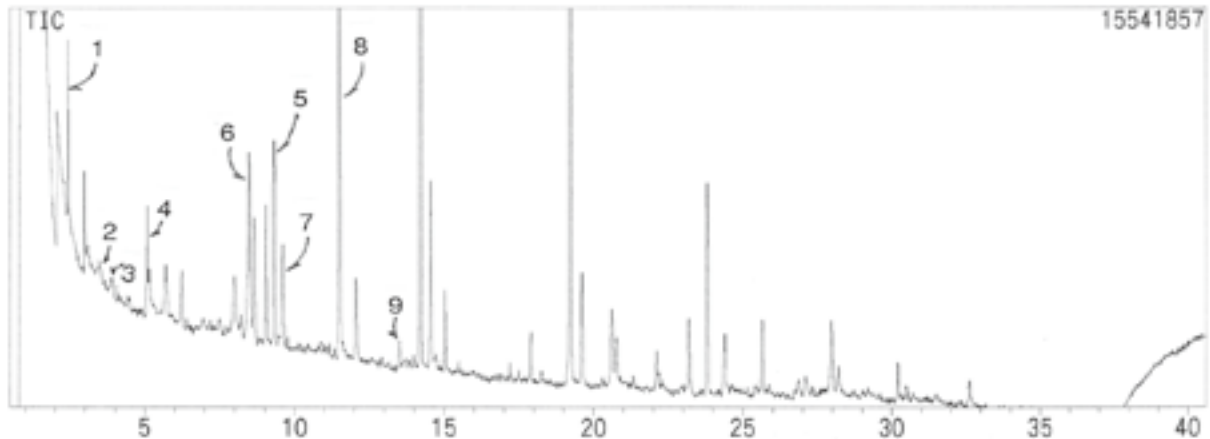


図1 2日間着用した靴下から検出した揮発性成分のGC-MSスペクトル

1：酢酸、2：酪酸、3：吉草酸、4：イソ吉草酸、5：ノナン、6：p-ジクロロベンゼン、7：リモネン、8：ノナナール、9：デカナール

やトルエンの閾値とは4～5桁も異なっている。このように、嗅覚は敏感であるが、物質の違い（化学構造）によって匂いの強度が大きく異なっていることがわかる。

匂い成分の組成を高感度（人間や動物の嗅覚には劣る）で知ることができる分析装置として、ガスクロマトグラフ-質量分析計（GC-MS）がある。そこで、GC-MSを使用して種々の皮革試料や製造工程から揮発する物質を分析したが、ここでは閾値を反映する例として、13歳の子供が2日間連続着用した靴下から揮発した匂い成分の分析例を紹介する。分析法については後で紹介することにして、分析結果を図1に示す。

図中の横軸はピークが現れる時間（分）、縦軸はピーク強度（イオン数）を示している。ピーク1本は揮発した1種類の分子を示し、ピーク高さ（面積）はほぼその量を反映している。最初の方で現れるピークは、低分子量で揮発性が高く、後になるほど分子量が大きく沸点が高くなるので揮発性は低くなり、匂いは弱くなっていく。最初の1～2分に現れる大きなピークは空気成分で匂い成分ではない。

一部のピークに番号を付けてあり、番号2～4はそれぞれ酪酸、吉草酸、イソ吉草

酸などの有機酸で、これらは微生物の代謝生産物と言われ、長時間着用した靴下などから発生する典型的な悪臭成分である。ところが、これら3成分のピーク高さを他の物質と比較すると特別に高くはないことがわかる。これらの物質は閾値が低く、少量でも人間の嗅覚に感じやすいということがわかる。

その他の揮発性成分は、8：ノナナールや9：デカナールは皮脂の酸化生成物でこれらも靴下の匂い成分として重要な成分である。6：p-ジクロロベンゼンは家庭用防虫剤成分。7：リモネンは柑橘類の成分で、家庭用洗剤に配合された香料が靴下に残留していたものと考えられる。このように、揮発性成分の分析により皮革などに異臭が発生した時に組成分析を行うとその発生原因がわかることが多い。

人間の嗅覚はさまざまな条件によって感じ方が変わる。たとえば加齢によって嗅覚能力は低下することは体験等によっても明らかであるが、加齢による男女差は男性の方が低下の度合いが大きいことが分かっている。メルカプタン類は硫黄化合物で悪臭成分の一つであり、脱毛石灰液、温泉、糞便などに含まれる匂い成分であり、これを

不快と感じる割合が加齢とともに急速に減少するという。タバコも嗅覚を減退させることが分かっており、1日20本以上の喫煙者では統計上明らかに嗅覚が減退していることがわかっている。日内変動もあり、昼の活動期は早朝や夜に比べて嗅覚は活発であることが報告されている。社会的な学習効果である幼児からの体験に基づく匂いがある。一方、初めてかぐ匂いや焦げ臭、腐敗臭など危険を感知させる匂いのような、本能的に嫌う匂いなどがある。物質の濃度によっても嗅覚は異なる刺激を受ける。例えば、高級アルデヒドであるオクタナールやデカナールなどは、濃厚な場合は酸敗油脂の悪臭であるが、濃度が薄い場合は、香料にも配合されているようにオレンジやハーブの香りに変身する。

3. 匂い物質

物質の違い（化学構造）によって匂いの強度が大きく異なっていることを先に紹介した。そこで化学構造と匂いの性質について考える。

匂い物質には有機化合物が多く、約40万種類の物質が存在すると言われている。物質の匂いが感知されるためには次の条件が必要である。分子中において、揮発性、両親媒性、官能基（発香基）などがあることである。すなわち、

1) 揮発性：匂いを感じるためには物質が揮発する必要がある、分子量が小さいほど揮発しやすい傾向がある。匂い物質中最も分子量が小さいものはアンモニア（分子量17）で、最大の分子量は約300でこれ以上では揮発することが困難である。革タン

表2 主な官能基（発香団）

官能基（発香団）		代表的化合物と匂い（閾値： $\mu\text{L}/\text{L}$ ）
水酸基（アルコール）	-OH	エタノール（閾値：0.52）（溶剤臭） 1-オクテン-3-オール（カビ臭）
フェノール性水酸基	Φ -OH	フェノール（石炭酸臭、タンニン臭） カテコール（タンニン臭）
カルボン酸（有機酸）	-COOH	イソ吉草酸（閾値：0.000078） （古い靴下臭、納豆臭、銀杏臭） 酪酸（閾値：0.00019）（チーズ、銀杏臭） カプリル酸（閾値：0.00060）（マトン臭、古い油の匂い）
アルデヒド	-CHO	オクタナール（閾値：0.00001） （油臭い酸敗脂肪臭、低濃度でオレンジの香り） 2-ノネナール（油臭い酸敗脂肪臭、加齢臭） デカナール（閾値：0.00040） （酸敗脂肪臭、低濃度でオレンジやハーブの香り）
ケトン	>C=O	アセトン（閾値：42）（溶剤臭） 3-オクタノン（カビ臭）
エステル	-C(=O)-O-	酢酸エチル（閾値：0.87） （果実の香り、濃厚な場合は溶剤臭） イソ吉草酸エチル（閾値：0.000013）（果実の香り） 酪酸ブチル（閾値：0.0084）（メロンなど果実の香り） カプリル酸エチル（果実、ブランデー等の香り）
アミン	-NH ₂	トリメチルアミン（閾値：0.000032） （魚臭、高濃度でアンモニア臭）
チオエーテル	-S-	ジエチルチオエーテル（腐敗タマネギ臭）
チオール	-SH	硫化水素（閾値：0.00041）（腐卵臭、温泉臭） エチルメルカプタン（閾値：0.0000087）（ニンニク臭）
炭化水素	CH ₃ -(CH ₂) _n -CH ₃	（閾値：1.7）（溶剤臭、ガソリン臭、加脂剤臭）

パク質のコラーゲンや合成樹脂など分子量が大きいものは揮発することができないために無臭である。

2) 両親媒性：匂いを感知する嗅細胞が粘液に覆われているために、粘液への溶解性や細胞膜との親和性のために両親媒性が必要とされている。

3) 官能基：一般に匂い物質は化学反応性に富んでいる。これは嗅覚が化学反応によるためである。匂い物質の分子には、表2に示すような化学反応に関与する二重結合、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、チオール基などの官能基を持っている。これらの官能基は匂いの発現と関係しており、分子構造中にこれらの官能基が存在することにより匂い強度が高まったり、匂いの質が変化するなど嗅覚と密接に関係していることが知られている。主な官能基と代表的な化合物と匂いを示す。

アミン化合物、硫黄化合物など官能基特有の匂いは認められるが、匂いと化学構造との関係は、匂い分子の種類が多く構造が複雑であるために統一した規則性を見出しにくい。

4. 匂いの評価²⁾

匂いの評価は先にも述べたように、実体がなく個人差や年齢差など不確実な要素が多いため客観的な評価が困難である。皮革製品の匂いの場合、仕上げ剤や加脂剤による揮発性成分が皮革製品の主たる匂いであるが、ときどき、皮革製品の匂いは動物生体の匂いと思っている人も見受けられる。従って匂いを評価する場合は、これらによる先入観念の是正、匂いの強さや匂い成分の量および皮革に付着したカビ臭、石油臭、腐敗臭や魚油臭などの異臭を判別する必要もある。

嗅覚には個人差があり、これを評価するには個人の嗅覚能力の検査方法として“T

&Tオルファクトメータ”が使用されている。この検査用キットは嗅覚診断用としても市販されている。そこで、皮革製品の臭気評価を行った事例を紹介する。

4.1 試料革

匂い評価方法に関する研究に使用した革試料は次の6種類である。市販豚スエード、市販馬ヌメ革、市販牛白革、牛仕上げ革（3種類）である。

4.2 官能試験

4.2.1 T & Tオルファクトメータ試験

ヒトの嗅覚検査方法は世界的に統一されていない。嗅覚検査方法に関して厚生省委託事業として検討され、1982年に本方法が診断薬として認められた。1995年制定の悪臭防止法における“臭気判定士”の要件として、本法による検査に合格した者であることが必要である。そこで今回の皮革の臭気判定員選定のために、正常な嗅覚を有しているかどうかを本方法により決定した。

基準臭

5種類の匂い成分を5倍単位の濃度で選定基準濃度を中心に5段階の濃度で構成されている。5種類は次の成分で、A→Eの順番に検査する。

A：β-フェニルエチルアルコール(バラの花の匂い) (濃度 10^{-4} w/w)

B：メチルシクロペンテノロン(甘い焦げ臭、プリン焦げた部分の匂い) ($10^{-4.5}$)

C：イソ吉草酸(蒸れた靴下、銀杏の匂い) ($10^{-4.5}$)

D：ウンデカラクトン(熟した果実の匂い) ($10^{-4.5}$)

E：スカトール(糞便臭、カビ臭) ($10^{-5.0}$)

各濃度はそれぞれの匂い成分の濃度であり、検知閾値とほぼ一致している。

検査方法

試験者は0.7×15cmの無臭ろ紙に匂い成分溶液と対照液を1cm程度浸して被験者に渡す。被験者は1cm程度の鼻先に近づけて匂いをかぐ。試験紙は3本用意し、そのうち1本だけに匂いをつけ、どれに匂いがあるかを当てさせる。(トライアングルテスト)

合格するには、5種類の成分の選定基準濃度についてすべて正解する必要がある。

以下の官能検査による検討は、以上の検査を行い選定試験に全問正解した6名の検査員によって行った。

4.2.2 三点比較式臭袋法

順位法で評価した。すなわち、15cm×15cmの試料革1枚と1Lの清浄空気を10L容積のテドラーバッグに入れ、50℃で1時間放置した。室温まで冷却したテドラーバッグ内の空気を希釈率0として評価に用いた。

順位法による評価は、匂い袋として3L容積のテドラーバッグを使用して4個の匂い袋のうち3個に例えば1, 10, 100倍希釈空気、1個には無臭空気を入れて評価者によって希釈した空気の匂いを嗅ぐことによって順位付けを行った。次に3, 30, 300倍のように3倍ずらして再度順位付けした。検査結果は臭気指数で表示した。

4.2.3 6段階臭気表示方法および快、不快感表示方法

6段階臭気表示方法および9段階の快、不快感表示法で匂いを評価した。すなわち、独自の方法として標準匂い物質を検知閾値濃度の物質(例えばT&Tオルファクト

メータ試験に使用した匂い成分)を評価1として、裁断した革試料の匂いを直接嗅ぐことによって次の判定を行った。さらに、検査員が感じた匂いの原因成分と思われる物質名を記入した。

1) 6段階臭気表示方法

- 0 無臭
- 1 やっと検知できる匂い(閾値)
- 2 何の臭いかわかる弱い匂い
- 3 楽に感知できる匂い
- 4 強い匂い
- 5 強烈な匂い

オルファクトメータ試験で使用した基準臭であるスカトールを“1”として革試料を直接嗅いで6段階で評価し、検査結果は平均値で示した。

2) 快、不快表示方法

- 4 極端に不快
- 3 非常に不快
- 2 不快
- 1 やや不快
- 0 快でも不快でもない
- 1 やや快
- 2 快
- 3 非常に快
- 4 極端に快

同様に直接嗅いで上記の感覚に相当する番号を選択し、それぞれ選択した等級の数および各等級の数値の和で示した。

4.2.4 機器分析法

4.2.4.1 GC-MS法

捕集管による捕集方法で、吸着剤としてTenax^Rを用いてテドラーバッグ中の試料から発散する揮発成分をGC-MSによって分析した。分析方法と分析条件は次の通りである。

3Lのテドラーバッグに試料革と2Lの空気を封入し、50℃で一定時間放置して揮

発性成分を革から追い出した後、Tenax TAカートリッジの注射針を差し込んで中の空気を1Lサンプリングし、空気中の揮発性成分をTenax^Rに吸着させた。Tenax^RはGC-MSに付属した加熱装置に装着し、200℃で加熱により吸着した成分を追い出してGC-MSにより定性分析を行った。

4.2.4.2 匂いセンサー法

半導体を用いた匂いセンサー（新コスモス電機(株)製 XP-329型）による方法で、テドラーバッグに採取した一定量の空気中において皮革試料から発散する揮発分量を測定し、官能検査やGC-MS測定の結果などと比較した。センサーで検出される数値が高くなるほど揮発性分量が多くなる。ただし、今回使用した匂いセンサーはセンサーが経年変化により劣化していたために、参考値である。

4.3 結果

1) 表3には皮革試料を6段階臭気表示法によって6名の検査員で評価した結果を平均値で示す。評価結果は牛仕上げ革3の

革試料が6段階臭気表示法で臭気が3.3と最も強かった。それ以外の革試料では2.5～2.8と大差は認められなかった。本方法の評価方法は匂いの強弱を判定する方法であり、標準の匂い成分の選択を確立すれば比較的容易である。

2) 快、不快表示法では表3に示すように、豚スエード、牛仕上げ革1と3でそれぞれ-1、-2と-5で不快と評価された。一方、表4の検査結果の分布では、牛仕上げ革1と3の試料革で-2以上の不快を感じる検査員が各1名存在したが、仕上げ革3以外の試料革では“快でも不快でもない”と評価する検査員がもっとも多かった。

3) 3点比較式臭袋法の結果から、数値が高い場合は低い濃度でも匂いを感知できることから臭気が強いことになる。馬ヌメ革、牛白革、牛仕上げ革2, 3の試料革の数値が高く臭気が強いという結果が得られた。3点比較式臭袋法の簡便法は1試験で8枚の匂い袋を使用し、それぞれに希釈した匂い成分をバッチ式に注入して評価した。この方法はコストや試料調整の時間、評価者の疲労等により、評価できる試料数

表3 6種類の試料革の匂い評価結果

試料名	6段階臭気表示	快、不快表示	3点比較式臭袋法	匂いセンサー
豚スエード	2.5	-1	10.0	104
馬ヌメ革	2.8	1	15.2	362
牛白革	2.5	0	15.2	172
牛仕上げ革1	2.5	-2	4.8	552
牛仕上げ革2	2.5	2	15.2	329
牛仕上げ革3	3.3	-5	15.2	344

表4 快・不快表示法による評価結果の分布

試料名	快、不快表示 (各等級選択人数)								
	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4
豚スエード				2	3	1			
馬ヌメ革				1	3	2			
牛白革				1	4	1			
牛仕上げ1			1	1	3	1			
牛仕上げ2					4	2			
牛仕上げ3		1		2	2				

に限界がある。

4) 検査員の官能検査による匂い成分を表現した結果から、牛仕上げ革1と3の試料革を不快と感じた検査員の匂いの原因臭(仕上げ剤臭、油臭)はほかの検査員も同様に表現したにもかかわらず“快でも不快でもない”、“やや快”と感じている。快、不快による表現方法は個人差があり、評価結果に大きな影響を及ぼすことは明らかである。

5) GC-MSによる分析結果から、牛白革3の試料革からは加脂剤成分や加脂剤の酸化に起因すると思われる多種類のアルデヒド化合物(ヘキサナール、ヘプタナール、オクタナール、ノナナール)が検出されており、これらが不快と感じさせたものと考えられる。

6) 匂いセンサーによる測定結果は測定方法が容易であり、数値が高くなるほど揮発性成分が多いことを示している。しかし無臭物質、臭気の低い物質や強い物質も同様に検出されていることを考慮する必要がある。

以上の結果から、皮革製品の匂い評価は個人差が大きく困難であるが、6段階臭気評価方法のような匂いの強弱に基づく官能検査と匂いセンサーやGC-MS分析のような機器分析を組み合わせることによって信頼性が高まるものと考えられる。

5. まとめ

皮革の匂い成分を紹介する前に、人の嗅覚の特徴と匂い成分の基礎的知識について紹介した。すなわち、匂いを判断する嗅覚は嗅覚細胞と匂い物質との化学反応で感知し、感知する能力は個人差があり、種々の要因で変化すること。また数多い匂い物質は分子内の反応性に富む官能基によって匂いの強さや質が変化すること。このため、匂い

を評価するためには個人差を最小限にした客観的な結果が得られる方法が必要である。

参考文献

- 1) 河崎通昭、中島基貴、外池光雄編：6 臭い物質の特性と分析・評価、フレグランスジャーナル社(2003)
- 2) K. Sato and K. Kita: Proceeding of the 5th Asian International Conference of Leather Science and Technology, p. 137 (2002)