

においの強度と濃度の間の相関に関する考察 (第8報)

—嗅覚強度におよぼす温度の影響 (その2)—

佐野 慄*・佐野 愛知**・大矢 公彦*

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

—Effect of Temperature upon the Sense of Smell (Part 2)—

Isamu SANŌ, Aichi SANŌ and Kimihiko OHYA

In the preceding report (VI), we have derived an equation representing the temperature dependence of the odor intensity, and, making use of it under some suppositions, we have found, as a first approximation, that, at ordinary temperature and thereabouts, the intensity decreases with the increase in temperature.

In the present report, we have re-examined, aiming at a better approximation, the characteristics of some quantities which had been regarded as independent of temperature in the preceding report. The results are as under.

(1) Eq. (8) in text, of just the same form as the previous one with the exception of only one numerical coefficient, was obtained by closely following the foregoing procedure, and it was shown that the influence of temperature was smaller than that found previously.

(2) On the assumption that the the surface area of olfactory organ might be affected by temperature, Eq. (9) was derived, indicating the possibility of the odor intensity reaching a peak at a definite temperature; reckoning it to be in the region of 25°-30°C according to literature, the expansion coefficient of the sensory area was found to be of the order of magnitude of 10⁻² 1/deg. The soundness of the finding was discussed, taking into account certain available data.

先に筆者は臭気成分の嗅覚器官による吸着を考察して空気温度と嗅覚強度の間の関係式を誘導し、温度の影響が僅少であることを示したが、その後さらに両者間の関係を立入って検討し、修正ないし拡張を試みたところ、2, 3の興味ある結果を得たのでここに続報を発表する次第である。

縮口

筆者は第6報¹⁾において次式

$$I = (\sum k_i) \ln C + \sum \left\{ k_i \ln \left(\gamma_i \cdot \frac{f_i(M; a, g)}{T^{5/2}} \cdot e^{Q_i/RT} \cdot B \right) \right\} + \sum (k_i \ln r_i) \quad *$$

I : 混合臭の全強度

C : 混合臭の全濃度

k_i : 成分臭 i の透過性指数

γ_i : 成分臭 i に関する、吸着量と刺激量の間、比例定数

T : 空気温度 (°K)

f_i : 成分臭 i の分子量 M の他、吸着状態にあるときの分子の分配関数 a(T) とガス状態にあるときの分子の分配関数 g(T) の比を含む量

Q_i : 成分臭 i の脱着熱 (cal/mol)

R : 気体定数

B : 嗅覚官能部の面積

r_i : 成分臭 i の、混合臭における濃度分率

を提出し、これを、γ_i, f_i(M; a, g) および B を温度に関せず一定と看做し、微分して下式

$$\frac{dI}{dT} = -(\sum k_i) \frac{5}{2T} - (\sum k_i Q_i) \frac{1}{RT^2} \quad (2)$$

* 応用化学科

** 愛知県環境部

を得、ここで $Q_i=Q$ と置いて次の如く

$$\frac{dI}{dT} = -\frac{\sum k_i}{2T} \left(5 + \frac{Q}{T} \right) \quad (3)$$

簡化した後、これに従って温度の影響を算定した。結果は第6報、表2の通りである。

式(1)中の $f_i(M; a, g)$ の処理

(1)式は Langmuir の吸着式

$$y_i = \frac{B\alpha_i p_i}{1 + \sum \alpha_i p_i} \quad (4)$$

y_i : 成分臭 i の吸着量

p_i : 成分臭 i の圧力

に基づいて誘導した関係で、式中の α_i は統計力学による次の如く与えられる²⁾。

$$\alpha_i = \frac{N h^3}{(2\pi M_i RT)^{3/2} RT} \cdot \frac{f_i^a(T)}{f_i^g(T)} \cdot e^{Q_i/RT}$$

N : アボガドロの定数

h : プランクの定数

$f_i^a(T)$: 吸着状態にある成分臭分子 i の全自由度に関する分配関数

$f_i^g(T)$: ガス状態にある成分臭分子 i の内部自由度に関する分配関数

ここで(4)式を下の通り

$$y = B\alpha_i p_i \quad (5)$$

と表わし、 $f_i^a(T)/f_i^g(T)$ を温度に関せず一定と考えて処理すると(2)式従って(3)式が得られるが、これを否定して次の如く

$$\frac{f_i^a(T)}{f_i^g(T)} = f_i^s(T)$$

$f_i^s(T)$: 吸着状態の分子 i 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

と看做し、さらに $f_i^s(T)$ について下の関係²⁾

$$f_i^s(T) = \frac{2\pi M_i (RT)^2}{N^3 h^3} \cdot \frac{\sigma_i}{\nu_i}$$

σ_i : 成分臭分子 i の分子面積

ν_i : 成分臭分子 i の嗅覚官能部面上における対面振動数 (sec^{-1})

が知られているのでこれを代入すると α_i は次の通り

$$\alpha_i = \frac{N}{(2\pi M_i RT)^{1/2}} \cdot \frac{\sigma_i}{\nu_i} \cdot e^{Q_i/RT}$$

となるが、これを数値的に理解するために下の場合*

$$M_i = 100, \sigma_i = 36.6 \times 10^{-16} \text{cm}^2, \nu_i = 1 \times$$

$$10^{10} \text{sec}^{-1}, Q_i = 4 \times 10^3 \text{cal/mol}, T = 300^\circ \text{K}$$

を計算すると $\alpha_i = 4.36 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{dyn}$ 、従って、例えば $p_i = 1.0 \text{dyn/cm}^2$ (1 ppm) の場合には $1 + \alpha_i p_i = 1 + 4.53 \times 10^{-5} \approx 1$ であることが見られる。以上により、濃度

* 各量の数値の選定理由、割り出し方法などについては文献2)を参照のこと。

が ppb 程度の場合には一般に(5)式を考えてよいであろう。

以下、第6報に倣って操作すると(6)式

$$I = \sum I_i = \sum k_i \ln(\gamma_i B \alpha_i p_i) \quad (6)$$

から出発して(7)式

$$\frac{dI}{dT} = -(\sum k_i) \frac{1}{2T} - (\sum k_i Q_i) \frac{1}{RT^2} \quad (7)$$

を導くことができ、さらに $Q_i = Q$ と置くと(8)式

$$\frac{dI}{dT} = -\frac{\sum k_i}{2T} \left(1 + \frac{Q}{T} \right) \quad (8)$$

が得られる。(8)式は第6報の(7)式と殆んど変わりがないが、これによる2, 3の計算値を表1に示した($k_i = 0.5$, $T = 300$)。表中の()内の数値は第6報、表2のものである。

表1 強度におよぼす気温の影響(室温付近)

Q (cal/mol)		3×10^3	3×10^4
$-\frac{dI}{dT}$	1成分臭	0.010 (0.013)	0.084 (0.093)
	4成分臭	0.037 (0.052)	0.336 (0.371)

嗅覚官能部面積の温度による変化

(6)式中の B は嗅覚官能部の飽和吸着量或は全面積であるが、以上ではこれを温度に関せず一定と看做して(8)式を得ている。これに対し、温度の関数と想定すると次式が成立する。

$$\frac{dI}{dT} = -\frac{\sum k_i}{2T} \left(1 + \frac{Q}{T} \right) + (\sum k_i) \cdot \frac{d \ln B}{dT} \quad (9)$$

右辺第二項は面膨張率を意味し、従って正であろうと思われるので(9)式は嗅覚強度に極大値或は極小値の存在することを示している。この温度を T_m とすると、下の関係

$$\frac{1}{2T_m} \left(1 + \frac{Q}{T_m} \right) = \epsilon(T_m) \quad (10)$$

$\epsilon(T)$: 面膨張率

が得られる。文献³⁾によると、 $25^\circ \sim 30^\circ \text{C}$ 辺に嗅覚強度の極大値が現われるとのことであるから $T_m = 300^\circ \text{K}$ と置いて $\epsilon(300^\circ \text{K})$ を算出すると結果は表2のようになる。

表2 嗅覚官能部の面膨張率($25^\circ \sim 30^\circ \text{C}$)

Q (cal/mol) *	$\epsilon (\text{deg}^{-1})$
0	1.7×10^{-3}
1×10^3	7.2×10^{-3}
2×10^3	1.3×10^{-2}
3×10^3	1.8×10^{-2}
4×10^3	2.4×10^{-2}

* Q は厳密には脱着熱より RT 程度小さい量で、例えば $Q = 0$ に対応する脱着熱は約 $300 \text{cal} (300^\circ \text{K})$ である (第7報参照)。

表2の如く面膨張率は、大体のところ、 10^{-2} 程度と得られたが、その妥当性については知見皆無のため明らかでない。Q = $0 \sim 1 \times 10^3$ の場合には $(1.7 \sim 7.2) \times 10^{-3}$ と算出されているが、これは例えば金、ナトリウム、ポリスチレン、パラフィンおよび蠟などの固体の線膨張率 ($\times 10^4$)⁴⁾ 0.14 (20°~40°C), 0.70 (0°~50°C), 0.34~2.1 (室温), 1.1~4.8 (0°~49°C) および 2.3~15.2 (10°~57°C) などより1桁大きい値であるが、水、食塩水 (20.6%), 酢酸、ベンゼンおよびエチルエーテルなどの液体の体膨張率 ($\times 10^3$)⁴⁾ 0.15~0.30 (10°~40°C), 0.41 (20°C), 1.1 (20°C), 1.2 (20°C) および 1.6 (20°C) と比べるとこれらに近い値であることが知られる。表2の ϵ の数値 ($10^{-3} \sim 10^{-2}$) が妥当であるならばこれに対応する脱着熱が数 kcal/mol 程度であることから吸着力は物理力 (ファンデルワールス力その他)⁵⁾ であろうかとも考えられるが、これはまた嗅覚が順応 (疲労) の状態に在る際でも無臭の空気を吸込めば忽ち機能が回復するなどの事実とも矛盾しない見方であると思われるが、これ以上に立入ることは差控え、今後、情報入手の上でさらに考察を試みることにしたい。

まとめ

第6報で提出した、嗅覚強度—空気温度間の基本式(本文, (1)式)を検討して若干の修正と拡張を行い、下の結果を得た。

(1)強度におよぼす温度の影響について本文(8)式を導

き、これを使って計算したところ、第6報と同様に温度が上るにつれて影響は弱くなることが見られたが、表1の如く、第6報の場合より小さい。

(2)しかし、さらに嗅覚官能部の面積が温度によって変化すると仮定を置いて計算を進めると(9)式が得られ、(a)強度に極大の現われる可能性があり、(b)この温度を25°~30°Cの間とすると嗅覚官能部のこの温度辺りの膨張率は $10^{-2}(\text{deg}^{-1})$ 程度である、などのことが知られる。

これらの(1)および(2)の結果の妥当性については今後の吟味に俟たなければならないが、後者(b)に対して多少の考察を付記した。

引用文献

- 1) 佐野 慄, 佐野 愛知: 愛工大研報, No.17 (1982), 59
- 2) 佐野 慄, 鶴泉 彰恵, 佐野 愛知: 愛工大研報, No.18 (1983), 29
- 3) 悪臭公害研究会: 悪臭と官能試験(昭55), 西田 耕之助, p.255
- 4) 日本化学会, 化学便覧 (基礎編), 昭56 (丸善); 理化学辞典, 昭56(岩波); 東京天文台, 理科年表, 昭56, 58 (丸善), など
- 5) J. H. de Boer: the Dynamic Character of Adsorption, 31~36, 118~121, Oxford, 1953

(受理 昭和58年1月16日)