

## においについて

## Odors

片倉 あすか・仲西 正

Asuka KATAKURA and Tadashi NAKANISHI

(お茶の水女子大学大学院 ライフサイエンス専攻)

## 1. はじめに

香水, 芳香剤, そして消臭剤などの市場規模の拡大から見て取れるように, 日常生活における快適性を高めるための因子のひとつとしてにおいが注目されている. 有香物質の数は約 40 万ともいわれているが, 人種, 年齢, 性別, 環境等によって感じ方が異なるので, よいにおいと悪臭の分類は困難であり, 不特定多数の人が生活する環境では, おいが取り除かれること(消臭)が望まれる. 私は含金属繊維の消臭機構を研究する予定である. 今回はにおいの基礎的事項についてまとめたので紹介する.

## 2. よいにおいと悪いにおい

においのよし悪しは個人的な嗜好にも左右されるため一般的な判定基準はないようだが, どんなよいにおいでも, しばらくかいていけると何も感じなくなるように嗅覚は疲労する. その結果, 悪臭に満ちた環境の中でもすぐに疲労してそれを感じなくなるので, 悪臭の中に平気でいられるようになる. 主な悪臭物質の閾値(においの感覚を起こすための, おいの最小量)を Table 1 に示す<sup>1)</sup>.

腐敗臭は悪臭の典型例だが, その原因となる物質の種類は少なく, これらの飽和蒸気圧は高い. 一方, よいにおいである野菜や草の搾汁にも悪臭とされる蒸気圧の高い物質が数多く含まれている. このことから, よいにおいと悪いにおいを, おい物質のスペクトルとして理解することも考えられる. つまり良いにおいとは, おいを構成しているそれぞれの物質の蒸気圧が, それぞれ一定領域に偏在しているのではなく, 連続した領域に存在し, 特定の蒸気圧領域で特定の物質のにおいが支配していないにおいであり, 悪いにおいとは, 飽和蒸気圧の高い物質, またはその集団のにおいが全体を支配しているにおいとする考え方である<sup>1)</sup>.

Table 1 主な悪臭物質の閾値

におい物質	においの質	閾値(mg/L)
硫化水素	腐卵臭	$4.1 \times 10^{-4}$
メチルカブタン	ニンニク臭	$7.0 \times 10^{-5}$
ジメチルスルフィド	タマネギ臭	$2.2 \times 10^{-3}$
トリメチルアミン	腐敗魚臭	$2.7 \times 10^{-5}$
アンモニア	強刺激臭	1.5
スカトール	糞尿臭	$5.6 \times 10^{-6}$
アセトアルデヒド	刺激臭	$1.5 \times 10^{-3}$
ジャコウ	香気	$5.0 \times 10^{-10} \sim 10^{-6}$

Weber-Fechner の法則(式 1)によると, おいの感覚の強度  $I$  は臭気物質の濃度  $C$  の対数に比例する<sup>2)</sup>. この法則は, 刺激を

強めていくと感覚量は初めは急激に変化するものの、比例するほどは増加せず、次第に緩やかになっていくという、直感的事実と対応しているといわれている(Fig. 1). 一方Stevensは(式1)をより経験的事実に適合するように、 $I = KC^{1/2}$ という、べき法則も提唱している。しかし、いずれにしても、悪臭の感覚は、複数のにおい物質の存在割合などにも依存するため、悪臭物質の濃度がそのまま感覚量にならないことは確かであり、悪臭対策は、におい物質濃度を低下させればよいというほど単純なものではない。

$$I = K \log C \quad (\text{式 1})$$

$I$ : 感覚量 (嗅覚の場合は臭気強度)

$C$ : 刺激強度

$K$ : 定数

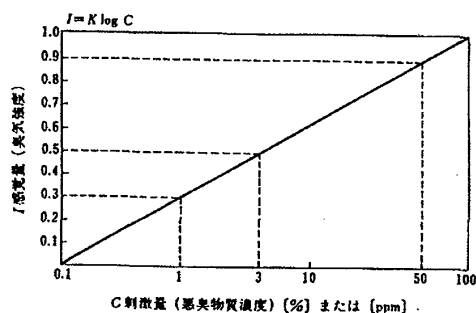


Fig. 1 Weber-Fechnerの法則の例

### 3. おいと化学構造

#### 3. 1 有香物質の条件

においを感じるためにはいくつかの条件が必要である。におい物質を形成する分子が揮発性をもたなければ、気相を通してとどかないので、分子量は約 300 以下でなければならない。また、鼻の粘膜から受容器

に到達し、さらに脂肪層に入り込むためには、水および脂質の両方に対してある程度の溶解性が必要である。そして分子内においの原因と考えられる官能基や不飽和結合を有していなければならない。このような官能基は発香団と呼ばれる。Table 2<sup>1)</sup>に主な発香団を示す。

Table 2 主な発香団(官能基)

アルコール	—OH	アルデヒド	—CHO
フェノール	—OH	チオエーテル	—S—
ケトン	>CO	ニトロ基	—NO <sub>2</sub>
カルボン酸	—COOH	アミド	—NH <sub>2</sub>
エステル	—COOR	ニトリル	—CN
ラクトン	—CO—O—	イソニトリル	—NC
チオール	—SH	チオシアン	—SCN
エーテル	—O—	イソチオシアン	—NCS

炭化水素の場合、低級なものはほとんど無臭であるが、高級になるにつれてにおいが強くなりC<sub>8</sub>~C<sub>15</sub>で最強となる。高分子量になると不揮発性になるため、においは弱くなる。鎖状化合物は環状化合物よりにおいは強く、不飽和度が増すにつれて強くなる傾向がある。アルコールの水酸基は強い発香団であり、分子中に二重結合、三重結合があるとより強くなり、逆に水酸基が増えると弱くなり、無臭になる。フェノールは水酸基 1 個の場合が最もにおいが強く、カルボン酸は低級であるほど強い。アルデヒドとケトンはにおいが強いものが多く、不飽和結合が存在すると鎖状でも環状でもにおいが強い。ラクトンはエステルと近似構造のためにおいも似ているが、ラクトン環が大きくなるとにおいが強くなる傾向がある。このような官能基や不飽和度の他に、におい物質の分子の立体構造の影響が大きいともいわれている。次に異性体間のおいについて述べ、このことを説明する。

### 3. 2 異性体間のおい

グレープフルーツ様のおいを有する(+)ヌートカトン<sup>1)</sup>はヒトの閾値濃度が **0.8 ppm** であり、木の香りを有する(-)ヌートカトンは **600 ppm** であるように、光学異性体がおいの閾値濃度および質に影響を与える例が多く報告されている。しかし、メントールについては共にハッカ香を有し、シトロネロールは共に柑橘類のおいを有する。したがって光学異性体間では、おいの質よりも強さが違う場合が多いと報告されている<sup>1)</sup>。

シス、トランス配位の差による幾何異性体で、おいが異なる例も多く報告されている。例えば、トランス型のゲラニオールはバラ様香気を有し、シス型のネロールは異なる花様香気を有する。また、トランス-ジャスモンは脂肪酸香気を有し、シス-ジャスモンはジャスモン様香気を有する。

平面構造が同じでも、立体構造の違いでおいが非常に異なる例も多く報告されている。例えばジヒドロアンブリノールは水酸基の立体配座によって Fig. 2 の①と②の形が存在する<sup>3)</sup>。①はアーバン香を有するが、②にはおいが無い。

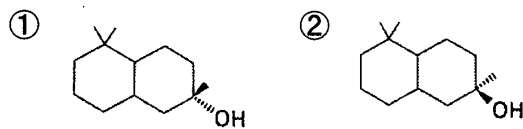


Fig. 2 ジヒドロアンブリノールの立体構造

## 4. おいの感覚受容から認識まで

### 4. 1 嗅細胞

おいの分子は、嗅細胞に存在する受容体に結合し、嗅細胞の細胞電位を変化させ

る。細胞電位はインパルス信号に変換され、嗅神経を介してにおい情報として脳に送られる。嗅細胞は、無数と言ってもよい数のおい分子を高感度で感知し、微小な化学構造の違いを識別する。

嗅細胞は無数にあるにおい物質を検知し、識別している。嗅上皮は嗅粘液で被われているので、わずかでも水に溶ける性質をもっている物質でないと嗅受容膜まで到達できない。メタン、エタン、プロパン等水にほとんど溶けない物質は、におい物質として受容されない。水に溶けない物質にはおいはないが、水に溶けやすい物質ほどにおいが強いわけではない。むしろ、水に溶けにくい疎水性の高い物質ほど低濃度で匂う。

ヒトのおいの閾値濃度と脂質への吸着性を表す疎水性度には、高い相関関係がみられる(Fig. 3)<sup>4)</sup>。水に溶けやすい物質ほど高濃度で、疎水性度の高い物質ほど低濃度でおいを呈するという関係は、におい物質が疎水結合により受容部位に結合するためである。また、脂質への吸着度がにおい感度によく相関するので、脂質もおいの受容部位であるとも考えられている。

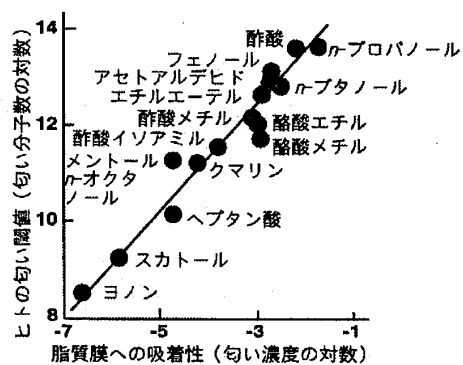


Fig. 3 ヒトのおいの閾値とにおい物質の脂質膜への吸着性との関係

#### 4. 2 におい情報の電氣的な情報への変換

静止時の嗅細胞では、細胞内が細胞外と比べて  $70\text{ mV}$  負となる膜電位が形成されている。細胞の電位は、細胞膜を隔てて濃度比が著しく異なっている  $\text{Na}^+$  と  $\text{K}^+$  より形成される拡散電位と細胞膜の表面に存在するタンパク質や脂質に由来する固定電荷により生ずる界面電位の総和である (Fig. 4)<sup>4)</sup>。ATP を消費することにより產生されるエネルギーは、細胞内が負に分極している状態を維持するために用いられる。細胞の興奮により細胞内に  $\text{Na}^+$  や  $\text{Ca}^{2+}$  が流入すると、細胞内外に非対称に存在するイオン濃度の違いが解消される方向に変化する。ここで ATP の消費で細胞内外のイオンの非対称的な分布を維持するので、におい刺激により一時的に細胞内に形成された負の電位の大きさが軽減される。つまり、脱分極すると神経インパルスが発生し、におい情報を受け取ったことを中枢に伝える。

また、におい物質が細胞膜に吸着すると化学エネルギーを利用して脂質やタンパク質の構造変化が生じる。すると細胞表面に露出している固定電荷の密度が変化し、界面電位の変化を介した膜電位の変化を引き起こすことも考えられる。この時、細胞膜のイオン透過性が増大しても拡散電位の変化は生じない。したがって、におい物質の識別は界面電位変化が要因となる。

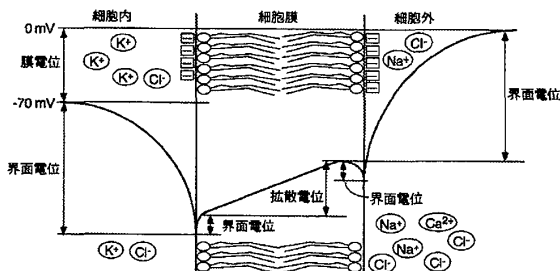


Fig. 4 膜に発生する電位

#### 4. 3 においの認識と識別

嗅細胞だけがにおい分子の受容機能を持ち、におい情報を中枢に送っている。代表的な嗅覚受容体である G タンパク質共役型受容体 (GPCR, G-protein coupled receptor) は、哺乳類については 1000 種類以上の揮発性のにおい物質を受容する。それぞれの種類の嗅覚 GPCR はにおい物質に対して高い選択性をもち、ひとつの嗅細胞には 1 種類の嗅覚 GPCR が発現することが確認されている。しかし、ひとつの嗅細胞はいくつかの複数のにおい物質に対しても応答する場合があることから、嗅細胞には嗅覚 GPCR 以外のにおい受容機構も存在すると考えられている<sup>5)</sup>。

嗅覚 GPCR を嗅細胞に強制発現させ、においに対する電氣的な応答を測定すると、炭素鎖や官能基が少しでも異なると応答性が変化する。このことから嗅覚系はにおい分子の分子構造のわずかな変化を検知できるような高度の認識能力を有するということがわかる<sup>4)</sup>。そして、最終的な特定されたにおいとしての識別は、におい物質応答選択性が異なる多数の嗅細胞からの情報を中枢で処理することにより行われる<sup>5)</sup>。

#### 【文献】

- 1) 高木貞敬, 渋谷達明編, 匂いの科学, 朝倉書店, 1989.
- 2) 石黒智彦, 加藤龍夫, 重田芳廣, 悪臭の機器測定, 講談社, 1984, pp.13~14.
- 3) 栗原堅三, 味覚・嗅覚, 化学同人, 1990, pp.121~123.
- 4) 都甲潔編著, 感性バイオセンサー味覚と嗅覚の科学一, 朝倉書店, 2001.
- 5) 繊維学会編, 第 3 版 繊維便覧, 丸善, 2004, pp.453~454.