

火のニオイ

Odor of Fire

能美 隆

Takashi Nohmi

TMS 研究会：〒155-0032 東京都世田谷区代沢 5-3-20

E-mail:colon_hans@yahoo.co.jp

1. はじめに

火事と喧嘩は江戸の花と火は威勢の良い物である。火には様々な顔がある。祭りの中、大勢の人々と共に勢いよく燃え盛る松明や漁火は、バチバチと音を立てて夜空に映え拡大と成長のシンボルのように勢いが良い。一方、静粛なお寺の中、お経や木魚の音とともにゆらめく線香の煙は、南無阿弥陀仏を唱え極楽浄土への往生を願う人々の思いを乗せて、静かに焚きあがる。脳裏に沁み入るお香や線香のニオイは、消えかかる火の化身として地上と天空を結ぶ架け橋となり、時空を超えて人生を振り返らせ、亡き人の記憶を呼び起こす。火が勢いを増す様、そして、火が勢いを無くし炎が消え喘ぎながら煙を上げる様は、正しく人生そのものである。火には炎を伴って勢い良く燃える場合と燻って燃えるが炎は見えない場合があり、特に火災では消火してもまた目に見えぬ所の残り火から容易に再着火により火災に進展するので、二度と火が出ないように鎮火させるのは厄介である。

人は唯一火を操る動物として生まれたが、時として火は人の手を離れ、人に牙を向いてきた、大火である。火が近寄る事をいち早く察知し、避難する事は全ての生命ある物にとって延命する条件である¹⁾。

狭い土地の日本、上方へと伸びる建築物の中で火は下から上に音も無く忍び寄るものであり、頭では煙の中から逃げる事は解っていても、地震や津波などの後に起こる火は、人々の逃げる精気と五感を狂わせる。



Fig. 1 Balefire 漁り火



Fig. 2 Fire from Kinkaku in 1925

大火で窓から飛び降りる人の心境は、“背後から力士に押し出されるよう”という証言も、火災により排出される熱と煙に対する人間の恐怖感を思えば理解できる。熱と煙が背後か

ら迫る圧迫感が飛び降りてはいけないと言う危機感を上回り、ベランダから飛び降り他の空間への脱出を促すのである。火災による死者は焼死、火傷死と一酸化炭素中毒死の三種に分類される。このうち 60%以上が一酸化炭素中毒死である。更に、出火時に居た場所から 2 m 以内で死亡したケースが 60%以上を占める事から、火に気がつき逃げる前に倒れたものと理解される。放火等により不意に火災が生じた場合、火は見えなくともニオイや煙を嗅ぐ事が大事である。また、火はいつも使っている為、ある程度の大きさにならぬと危険を感じなくなっている事も現代人の弱みである (Fig. 1, Fig. 2)。

人間が火災発見に至る 3 つの情報源は、1) 炎や煙が視覚によって発見されたものが 54%、2) 焦げ臭いニオイが嗅覚によって発見されたものが 16%、3) 燃える音が聴覚によって発見されたものが 14%である (Fig. 3) ²⁾。炭鉱内での事故防止ではカナリヤを使ったが、水素社会では水素燃焼が目では見えないので、正常な燃焼状態を逸脱して異常燃焼から火災に移行する事を素早く察知する為に、一層洗練されたニオイや音のセンサが必要となろう。

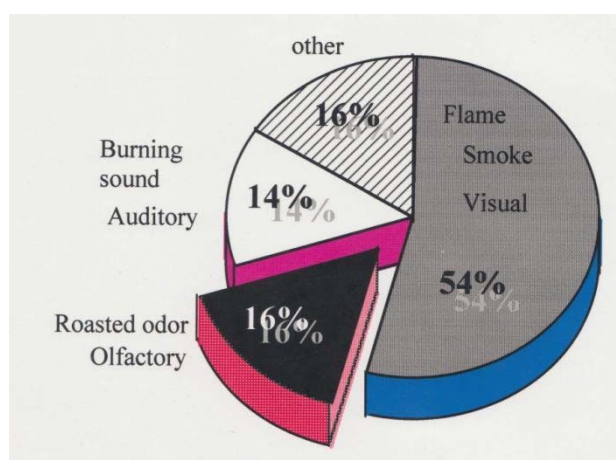


Fig. 3 Recognition of fires by the senses of human

2. 火のニオイを嗅ぐ生き物

我々は昔から香を楽しんできた。日本のみならず世界的にも香道の歴史は古く、例えば、乳香は紀元前 4000 年のエジプトの墳墓の埋葬品から出土し、人類が古くから香を焚いたり香水を利用していた事が理解される。香とは伽羅、沈香、白檀等の天然香木の香り、線香、焼香等の香りの総称で、仏教発祥の地インド等と東南アジアにある香木を利用した。主に酷暑気候による悪臭を防ぐ目的で使用されたものである。キリスト教でも正教会が振り香炉を頻繁に用いる。白檀や沈香、安息香、乳香などいずれも樹液に由来するものが多いが、ジャコウジカ由来の麝香やマッコウクジラの腸内結石の竜涎香等もあり、古来、人々があらゆる手段で良い香りを探求してきた事が伺える。“香華を手向ける”という言葉があるように、仏教では香を焚くと不浄が祓われ心識が浄化されるとされ香を焚き華や光明と共に仏殿に備える事を供養としている (Fig. 4-1 ~ 4-6)。



Fig. 4-1 Frankincense 乳香



Fig. 4-2 Frankincense *Boswellia carterii*
ボスウェリア属植物の花



Fig. 4-3 香炉



Fig. 4-4 火祭り



Fig. 4-5 Sequoia National Park



Fig. 4-6 黄熟香（おうじゅくこう）正倉院 長さ 156cm、重さ 11.6kg
錐形の沈香と呼ばれる高級香木 38 か所の切り取り跡

文明の進化と共に毎日火を使う生活の中で、現代人は火を使う事に慢心しきって、火を感じる本来の五感を退化させてしまったのだろうか。一方、自然に目を転じた時、そこに人よりも優れた五感、目や鼻を持つ生き物は居るだろうか。時として自然界には種族を生存させる目的で、類い稀な性能のセンサを持つ生物がいる。主に食物を探したり生殖の為に異性を探したりする目的で生命を次の世代に渡す為に、生き物の五感は研ぎ澄まされる。例えば、砂漠のガラガラヘビを例にとろう (Fig. 5)。



Fig.5 Rattle Snake



Fig. 6 Beetle of the genus Melanophila.

日中砂漠は暑い為に夜中獲物を追う、獲物は地面に居り、足跡と共にニオイの痕跡を残している。この蛇は優れた二つのセンサを持っている。一つは山火事の察知は勿論の事、獲物の体温を感知するための赤外線が見える目と、獲物が地面に残していった足跡のニオイを嗅ぎ分ける鼻である。その鼻にニオイを集める舌は絶妙に地表に残されたニオイを舌で絡め取りニオイ分子やコブソン器官に送り込む。この二つのセンサは夜の砂漠で獲物を捕るために洗練されている。もちろん、日中は照り返しと熱で赤外線の目が役立たないばかりか、熱砂上では足跡のニオイも直ぐに消失してしまう。

火のニオイを嗅ぐ生き物として Melanophila という一種の甲虫が居る (Fig.6)。この甲虫はガラガラヘビ同様に二つのセンサを持つ。すなわち、火のニオイを嗅ぐと 100 Hz 以上の周波数で合図の信号を出すピットオーガンと $2.5 \sim 4.0 \mu\text{m}$ を感知する赤外線センサである。研ぎすまされた目と鼻と言った複数のセンサーにより、いち早く卵を森林火災の焼け跡に産むために 50 km も遠くから火のニオイを察知する。通常生き物は焦げ臭に対して忌避行動を取るがこの甲虫は例外的に逆手を取り、種族の繁栄の為に他の生物の近づかない焼き場に敢えて卵を産みつける事を遺伝子に組み込んでいる。

3. 火のニオイカプセル 強力な鈍臭

火のニオイが濃厚に残存し消えないのは焼け跡である。焼け跡はマイクロカプセル化した鈍臭の巣であり、焚き火をした後衣服についた焦げ臭はしつこいものである。煙突のニオイは正露丸、クレオソート油のニオイ等、人間の鼻は火に由来するキナ臭さや焦げ臭にとっても敏感である。煤煙のニオイがなかなか消えないのは、このような不揮発性の焦げ臭

成分が耐熱性の膜で覆われマイクロカプセル化して焦げ跡に残っており、これが衣服に付着し、徐々に焦げ臭を放出するからである。一般に、木や竹の蒸気や焼残物からは木酢酸、竹酢酸が取れる。これらの液体は虫や動物を寄せ付けない忌避効果がある。嫌なニオイなのである。

木材は難燃物である。木材を火に曝すと、外表皮を焼かれた木材は黒く木炭のようになる。これはセルロース分子が水分子を放出して炭素だけとなりお互いに強固に結合して、グラファイト構造を形成した訳で、火に熱せられれば熱せられるほど結晶成長してグラファイト層は厚く密になり断熱性を増すから耐火性が向上難燃化する。ろうそくに火をつけると下層に青い炎と上層に黄色の炎が見える。上方に白い板を置くと黒い煤が上がり板にこびりつく。一方、ろうそくを消すと白い煙を発生してワックスのニオイがする。

木材を燃焼させた際に出てくる煙を顕微鏡で見ると、水滴の周りにグラファイト構造の高分子が皮膜を形成したマイクロカプセルが観察される。構造を反転させて、中身が高分子、外皮が水や油の透明液体は白い煙として先の黒い煙と区別される。一方、白い煙はメタノールや水素などクリーンなエネルギー源では燃焼により水が生じ、豊富な為に水の水滴に近い構造となり、白い煙が出やすい (Fig. 7-1, Fig. 7-2)。

一方、ろうそくやガソリンなどを不完全燃焼させた際に発生するふわふわと飛ぶ煤は、直ぐに他の煤と連結して大きく成長し、壁などの表面に付着して層状構造を形成する。煤の生成機構は燃焼時 ms というごく短い時間にラジカル反応を含む複雑な過程を経て形成される。煤の構造は一種のマイクロカプセル構造であり、外皮はグラファイト構造で、その中身はニオイ等を含む水である。外皮がグラファイト構造である為に、煤は熱に強い構造である。ニオイ分子はこのグラファイト外皮を通して外部に放出される。煤の構造をモデルに示す (Fig. 7-3)。

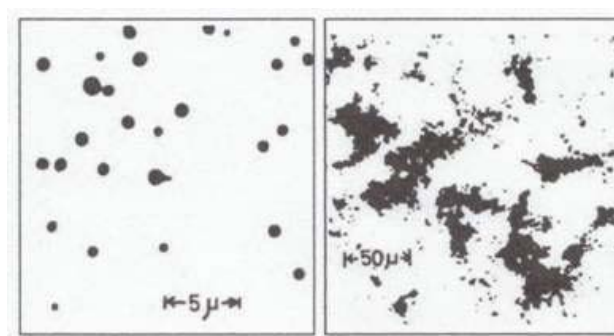


Fig. 7-1 White smoke particles 7-2 Black smoke particles

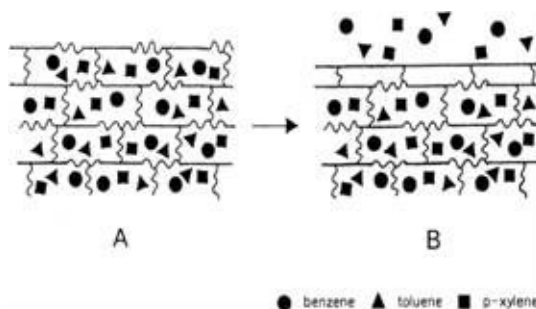


Fig. 7-3 Structure of alkylbenzenes in soot

- A) 煤の外皮を形成する高分子は、様々な脱水状態の高分子炭化水素から成りグラファイト構造を含む多核芳香族核を含む複雑な縮合体で、部分的に層状構造の骨格を形成している。煤中の燃焼生成物はこれらの層状の骨格間へ包み込まれている。
- B) 直線部分は層状構造を形成している大きな平面構造を形成しているグラファイト類で、破線部分はより小さな分子による不規則な結合からなる。生成物はこれら平板上に広がる煤骨格に、あたかも、ラップで包み込まれたような状態で存在している為に、容易に揮発散逸しない。熱を受けると煤骨格の間に存在する不規則部分が更に熱分解して平面グラファイト構造に変化しようとする際、裂け目が生じ平面状に広がる煤骨格間に存在する燃焼生成物やニオイ分子が出てくる。
- C) 煤を加熱すると、グラファイト構造は積層化および高密度化して耐熱性が向上するので、層の間に存在する燃焼生成物は内部で加熱により分解するまで外部には放出されにくい。このように、煤中の燃焼生成物は振りかかる熱履歴によって一定値を取る。また、煤骨格はラジカルを含むので不安定な物質である。ニオイ分子の放出速度は煤中に内包されている分子の性質よりも、それらを覆っている煤骨格構造の違いによる所が多いと考えられる(Fig. 7-3)。
- D) 燃焼生成物は煤骨格の構造変化により、裂け目ができて放出されると考えられ、各種燃料から生成した煤の燃焼生成物の放出しにくさ、煤骨格構造の変化しにくさ、堅さを堅牢性として比較するとベンゼン > トルエン > p - キシレンの順に堅牢性は減少する。すなわち、ベンゼンから生成した煤は燃料のベンゼンを含むが、煤中に存在するベンゼンは放出されにくい。

このように火事場では、火が起こる前の状態がグラファイト皮膜にマイクロカプセル化される為に様々な事が解る。例えば、近年増加する放火の出火原因を検証する場合、焼け跡からの灯油やガソリン等の油分分析等は大変有効である。畳に撒かれた灯油も速やかに解析が可能である。

4. 焦げ臭とニオイセンサ

火災現場で原因を調査したり人を捜したりする者にとって、長時間焼け跡で働く事は消耗そのものである。次第に鼻は利かなくなる。これは鼻の粘膜に煤のニオイカプセルがコーティングされてしまい、こびりつくため、犬の鼻も同じである。火事場で使える人口鼻の出現が待たれる。

江原ら³⁾の指導で完成した半導体ニオイセンサは、それまで官能評価で定量化出来なかったニオイを数値化する事に成功した。複数の性質の異なる半導体ニオイセンサを組み合わせたニオイ識別装置では、科学的に表現の難しかった風味、お茶やコーヒー、更にはキリマンジェロとコロンビアの香りの相違、こくの深さ等が数値化され、品質が管理できるようになった。また、悪臭や口臭、更に脱臭の効果等が定量的な議論ができるようになってきた。

コーヒーや紅茶は豆や葉を焙煎させた物で、焼く事により脱水反応が進行して種々な酸化物が生成し、味を調和させる事で風味を醸し出す。焙煎や燻焼では熱のかけ方が異なり、

これらの風味の違いは微妙な温度によって生ずるニオイの違いを意味する。ニオイ測定の難しさは、ニオイや香りが人間の官能と対比して初めて生きてくることである。個人差が大きい点、また、他の分析機器でセンサによる出力が小さく測定しづらかった為に、実際の濃度との相関が取れなかった事が原因として考えられる。卑近な例で、使用した靴下から発する悪臭成分のイソ吉草酸は、敏感な人では鈍感な人に比べて 1/1000 程度の濃度でも嗅ぎ分ける能力が有る。また、人間の嗅覚は加齢変化して衰え、22 年で半減すると言われている。一方、ニオイ分子自身の多くは活性が高く反応性である為に、酸化劣化したり脱水によってニオイが変化するばかりか、複合臭は官能的に相乗効果や相殺効果をもたらし解析を難しくする。例えば、メチルアミンやメチルメルカプタンと硫化水素の組み合わせではニオイの相殺作用が、イソ吉草酸と硫化水素との複合臭では相乗作用が働く。ニオイ分子濃度が一定でも湿度や気温が変化すると官能評価難しくなるのでニオイセンサによる定量化は望まれる所である。

セルロースを含む高分子の焦げ臭に関して、加熱分解した時に出て来るニオイ分子の臭気知覚限界濃度と有害物質許容濃度に関しては文献を参照されたい。可燃性のガスが測定対象の場合、センサは%オーダーの測定誤差があれば良いが、ニオイ分子濃度はごく希薄で PPM~PPB オーダー以上の精度良い測定が要求される。

木を熱すると実に様々なニオイを発する。200 くらいまでは香しいニオイ、あたかもおいしいパンが焼けたニオイに等しい。しかし、それ以上ではキナ臭いニオイ、更には明らかに焦げ臭へと変化する。これは天ぷらを揚げる時、温度により美味しいニオイからコゲ臭さへと変化するのと同じ温度感覚である。また、木は日本の伝統的な建材であり、法隆寺や薬師寺で実証されているように 1300 年にも亘って風雪に耐える。年輪の数だけの耐久性があり、木曽桧は 500 年から千年、石川桧は 100 から 200 年と言われ建材として耐久性がある。これら神社仏閣に使用される木を熱分解して各種項目を比較してみた。すなわち、松、竹、石川桧、木曽桧をサンプルとして、熱天秤質量分析計(TG/MS と略称)により燃焼生成物を温度上昇と共に測定した (Fig. 8, Fig. 9)。

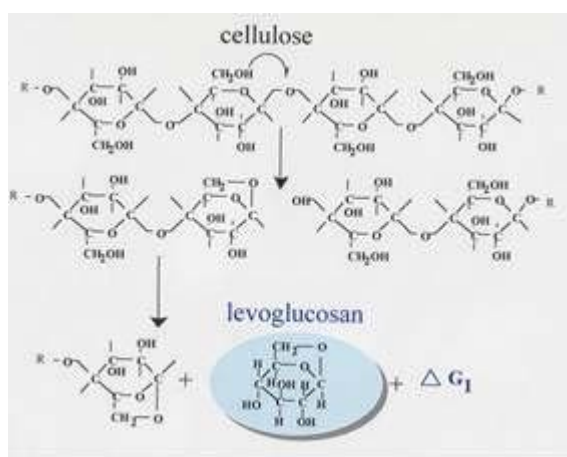


Fig. 8 TG-MS of pine, bamboo, Ishikawa cypress etc.

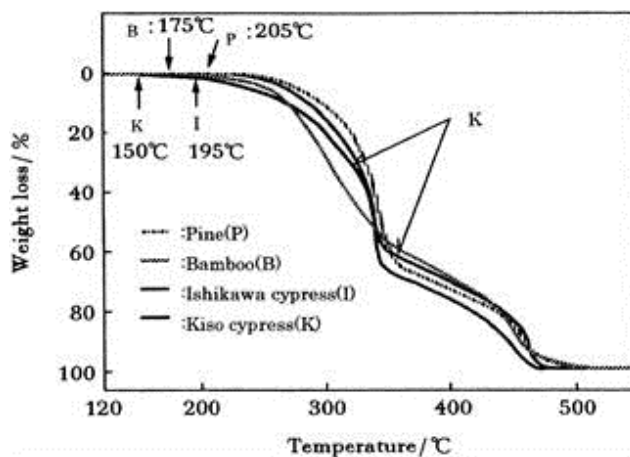


Fig. 9 Pyrolysis of Cellulose

TG/MS は熱天秤と質量分析計をキャピラリーで直結して、温度上昇に伴う重量減少と発生するニオイ分子を測定する物である。木材を 10 /min の昇温速度で熱し、重量減少を測定すると 150 付近から 205 にかけて減少開始し、重量変化は 1 %前後、更に 350 にかけて第一段目の分解により重量変化は 6-70%を失う。この過程では主鎖が熱分解により連続的に脱水して生成物を発する。別な言い方をすると、高温で出てくるものは低温に比べて更に分子内から水が取れたものであり、焦げ臭が増す。更に 480 にかけて第二段目の分解が進行するが、この過程は炭化物の熱分解過程であり、二酸化炭素と水が主要な生成物で無臭である。この中で、木特有のニオイが出てくるのは 180 から 350 にかけてであり、温度と共にニオイ成分は変化する。木材の主成分はセルロースであり、全てのサンプルからセルロースの熱分解により脱水縮合反応が順次進行しリボグルコサンからフランそして 2-フルフラール類が出て来る。また、それぞれの木の種類によって異なるニオイ成分として、松では松脂に含まれるカンフェンやピマール酸、桧では桧オールに含まれるピネンやテルピネオールが生成する。松が燃えると松のニオイ、桧が燃えると桧のニオイに代表されるように、加熱により発生するニオイを嗅ぐ事によって識別できる。半導体ニオイセンサで解析した結果を示す。ニオイセンサでは重量減少が始まる 10-20 低い温度で熱分解が始まり、リボグルコサンが出ている事が測定できる。Table 1 にセルロースの熱分解生成物の融点、沸点と官能テストによる焦げ臭識別結果を示した。リボグルコサンのみが焦げ臭を示し、他の分解物からは焦げ臭は無かった⁴⁾。

TABLE1. Olfactory test of the thermal decomposition products of cellulose.

Thermal decomposition product of cellulose	m.p.(°C)	b.p.(°C)	Roasted odor	
			less than m.p.	greater than m.p.
levoglucosan	178	281	—	○ cellulose Roasted
hydroxyacetone	-17	145		×
α-angelicalactone	18	56(b.p.12mmHg)		×
furfuryl alcohol	<RT	170		×
pyruvic aldehyde	<RT	72		×
furan	-85	31		×
5-methylfurfural	<RT	187		×
diacetyl	-2.4	88		×
furfural	-36.5	162		×

RT: Room Temperature
 ○: Roasted odor by cellulose
 ×: No smell or other than roasted odor

火のニオイを如何に早く嗅ぎつけるか、先に述べた Melanophila は種族の存命のために早く嗅ぎつけることに長けたが、人は正常なら、忍び寄る火から出るニオイを嗅ぐ事ができる。料理から出るニオイを嗅ぎ分けて美味しいニオイから不味い焦げたニオイに変化する温度を見分けるように、材料の温度が上昇する加熱温度に従って、甘い香りから焦げ臭に至るニオイ変化を嗅ぎ分ける事が出来る訳で、キナ臭さの中に低温で木が燃えているか高温で燃えているか、あたたかも、配電盤のベークライトが焦げて電気配線が加熱状態にあることを判断するがごとく識別する能力がある。

5. 火のニオイを嗅ぐ

APCI 法により塩化ビニルを 60 ° で加熱したときに発生したニオイ分子については、60 ° ではベンゼン、120 ° ではクロロメタンが発生して、ビフェニル、フルオレン、アントラセンと言った比較的分子量の大きなニオイ分子が 300 ° で確認できる。ここでは、API 法により塩化ビニルを窒素ガス流動下で加熱して出てきた燃焼生成物を含んだ気体を、高電圧グロー放電によりイオン化して得られたピークを紹介する。60 ° から 300 ° 以上まで加熱した時に発生したニオイ分子について、それぞれの温度による燃焼生成物のピークは、60 ° ではベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ナフタレン、120 ° ではメチルナフタレンやクロロメタン、230 ° ではスチレン、インデン、メチルインデン、300 ° ではビフェニル、フルオレン、アントラセンと言った比較的分子量の大きなニオイ分子が確認できた。これらの生成物はいずれも人間の鼻では鈍臭として捕らえられ、感度は悪い。人が火災で塩化ビニルが燃えた時には、むしろ、発生する塩化水素や塩素を刺激臭として捕らえるが鈍臭は感じる事が難しい。

このようなソフトイオン化法はオリンピックのドーピングテストには欠くことのできないものである。そればかりか、人が侵入する際には、空気中のサンプリングで人のニオイすなわち、人間が呼気中から発生するアセトン(呼気中に 0.42ppm 含有している)を検出して、人の侵入識別が可能である³⁾。

ESI 法では、セルロースを空気中で加熱することにより発生したニオイ分子を含む気体を、水/メタノール混合溶液で溶液中に捕獲する。この液体をエレクトロスプレーイオン化した時に見られたリボグルコサンの m/z 185 イオンピークを紹介する。木や紙を 300 ° 以上に熱した時にはセルロース分子が脱水縮合して効率よくリボグルコサンを生成する。リボグルコサンは燃焼時に高温で蒸発するので空気中からリボグルコサンを検出すれば火が燃えている可能性がある。われわれは、木が燃えたときに出る焦げ臭がリボグルコサンによっていることを突き止めた。

燃焼では二酸化炭素などの燃焼生成ガスが発生するばかりか、共存する材料の熱分解ガスも出て来るので燃焼生成ガスの同時測定は火元の特定に役立つ (Fig. 10)。

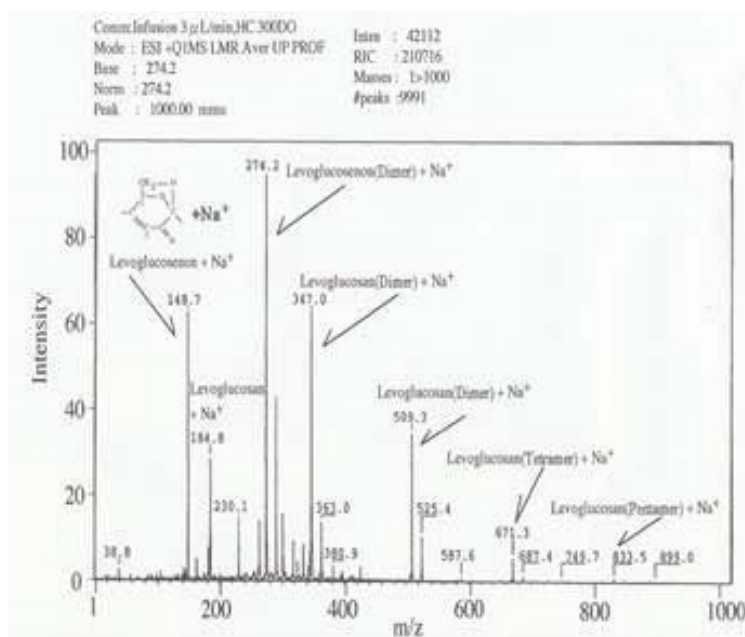


Fig. 10 Thermal decomposition residue of Cellulose

6. 結び

人はキナ臭さや焦げ臭を精確に感じ取る能力を持つ。しかし、火は地震や津波と言った複合災害の中で起きる為、時として人の持つ察知能力を削ぎ落とす。直接見ることでできない火が身近に迫る危険を察知する能力は、ニオイや音といった新しいセンシング技術の進歩によってのみ克服されるものである。その昔、火源は、不完全燃焼して焦げ臭やキナ臭さを伴ったが、クリーンエネルギーの燃焼は無色無臭で不完全燃焼を伴わない。異常現象を見つけにくいばかりか、社会が高齢化して行く事を加味すると、劣化する人の五感を補うセンサ開発は急務である。

本稿をまとめるにあたり、長年焦げ臭やニオイセンサの応用を中心に火災とニオイ研究を続け、TMS 研究会では二回にわたる Yale Uni. J. B. Fenn 先生来日講演会、2002 年ノーベル化学賞受賞時に発刊した Nobel 特集号、TMS 特集号の編集で大活躍された前川麻弥博士(2011 年 8 月 6 日御逝去)、そして、ニオイセンサ生みの親、江原勝夫博士(2003 年 10 月 9 日御逝去)の論文を多く解説した (Fig.11)。



Fig. 11 ありがとう!!! John & Maya at Seikei Uni 2004/7/3 TMS 研究会
Happy New Year 2015!! By TMS 研究会

参考文献

- 1) 能美 隆, 前川麻弥, BUNSEKI KAGAKU, Vol. 62, No. 4, pp. 285-296 (2013)
- 2) T. Nohmi: 火災, 58, 19 (2008)
- 3) T. Nohmi, M. Maekawa, K. Ehara: J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., 46, 317 (1998)
- 4) 能美 隆, 前川麻弥: バイオセンサ・ケミカルセンサ事典, 軽部征夫監修, テクノシステム, p. 691 (2007)
- 5) T. Nohmi, M. Maekawa, J. B. Fenn: 膜, 35, 105 (2010).