

衣服に付着した体臭成分の ガスクロマトグラフマスペクトルによる分析

(2009 年 11 月 20 日受付 ; 2010 年 3 月 20 日受理)

瀬谷 共美*, 永井 伸夫*, 田村 照子*

*文化女子大学

Analysis of Human Body Odor Components Adhered to Clothes by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

Tomomi SEYA, Nobuo NAGAI, and Teruko TAMURA

Bunka Women's University, Tokyo, Japan

Abstract

Human body odor consists of various kinds of odor components and sometimes causes a discomfort to other people. The purpose of this study is to determine the body odor components of young women quantitatively and clarify an individual difference among them. Ten healthy female subjects (21-34 years of age) volunteered to participate in this study. Each subject was given a shirt and socks (cotton 100%) to which rectangular cotton pieces (5×10cm in size) were attached at the dorsum, axilla and planta. Subjects wore the shirts for 32 hours for the purpose of collecting body odor components. The components that adhered to the cotton pieces were analyzed by headspace gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). Octanal, nonanal, 2-nonenal, 2-ethylhexanol and 6-methyl-5-heptenone were detected in all subjects. The amount of these aldehyde compounds and ketone were significantly more at the dorsal part in comparison with the other body parts. On the other hand, when an amount of detection individual was examined, nonanal and octanal were detected in all subjects with individual variation. We surmised that the aldehyde compounds were generated by oxidative degradation of fatty acids secreted from dorsal skin. Analysis of chemical components from human wearing clothes may provide useful information for improving quality of life at both the psychological and the physiological levels.

(Received November 20, 2009 ; Accepted March 20, 2010)

Key words: *aldehyde compound, body odor, clothes, GC/MS, fatty acid*

(Journal of the Japan Research Association for Textile End-Uses, Vol.51, pp.333-337, 2010)

要 旨

ヒトの体臭は、様々な種類のおい成分から成り、これらによって時には不快感がもたらされることがある。本研究では若年女子のおい成分について定量分析すると共に、被験者間の相違について検討することを目的とした。おい成分を採取するため、10 人の健康な女性（年齢は 21～34 歳）を被験者とし、背部、腋窩に長方形の試料布（100%綿製 5×10cm）を取り付けた T シャツと足底部に同様の試料布を取り付けた靴下を 32 時間着用させた。分析はガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）で、ヘッドスペース法により行った。結果、アルデヒド系化合物ではオクタナール、ノナナール、ノネナール、アルコール系化合物では 2-エチルヘキサノール、ケトン系化合物では 6-メチル-5-ヘプテン-2-オンがすべての被験者において共通して検出された。また、背部においてアルデヒドとケトンが、他の部位と比較して有意に多く検出された。ノネナールを含めアルデヒド系 3 種については、検出量に差はあるものの、全ての被験者において認められ、これらのアルデヒド系化合物は、背部の皮膚から分泌された脂肪酸の酸化分解反応によって産生されたものと考えられた。以上、衣服に付着した体臭成分を分析することは、心理学的及び生理学的に Quality of Life (QOL) の向上に貢献するものと思われる。

キーワード：体臭，GC/MS，衣服，アルデヒド系化合物，脂肪酸

1. 緒 言

近年、都市を中心とする人口密度の増加、閉塞的人工空間の増加、これに伴う人間相互空間距離の短縮、平均寿命の延長、介護・看護医療ニーズの拡大等を背景に、生活者がヒトの体臭を意識する機会が増加し、化粧品業界・医薬品業界・繊維業界を含む様々な分野で体臭に関する関心が高まっている。ヒトの体臭成分には、アルコール、ケトン、アルデヒド、エステルなどが含まれること^{1),2)}、その修飾要因として、性、年齢、気候、疾病、食事・飲酒・喫煙などの生活習慣が挙げられることが報告された^{3),4)}。また、Haze らは 26 歳～75 歳の被験者 22 名について、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）によって種々の体臭成分の加齢変化を精査し、体臭成分中の 2-ノネナールが 40 歳以下と比べて 40 歳以上で有意に増加することを明らかにした⁵⁾。このように皮膚表面から発する体臭に関する研究はここ数十年に多くの成果をあげ、体表で生成されるおい物質の種類のみならず、香料化合物による消臭・制菌などの研究も進展している。

体臭に関しては、中高年層において多くの研究がなされているが、臭いに敏感なのは若年女性であり、自己の体臭に対しても非常に関心が高いと思われる。そこで本研究では、若年女性の衣服に吸着された体臭成分の定量分析を行い、各被験者において共通して検出された 5 種の物質、アルデヒド系化合物ではオクタナール (n-octanal)、ノナナール (n-nonanal)、ノネナール (2-nonenal)、アルコール系化合物では 2-エチルヘキサノール (2-ethylhexanol)、ケトン系化合物では 6-メチル-5-ヘプテン-2-オン (6-methyl-5-hepten-2-one) について分析し、各被験者間の相違について検討

を試みた。

2. 対象及び方法

2-1 被験者及び、体臭成分の採取方法

被験者は、21～34 歳の健康な女性 10 名で、平均年齢は 24.2 ± 4.7 歳（平均±標準偏差）で、試料採取に当たっては月経期を除外した。体臭成分の採取部位は、背部、腋窩部、足底部の 3 部位とした。被験者には、着用前に洗剤を使用せず 50℃の湯で 2 回洗濯を行った綿 100% の T シャツと靴下を着用させた。体臭成分採取用の試料は綿 100% のニット布で、あらかじめ 75℃～80℃の湯で 15 分間の洗浄を 3 回行い、イオン交換水ですすぎを繰り返した後、60℃のオーブンで 3 時間乾燥させたものを使用した。この処理を終了した試料から、5×10cm の試料片を切り出し、T シャツの背部と腋窩部、および靴下の足底部いずれも右側に縫い付けた。なお、用いた T シャツと靴下は、被験者の体格に合わせ S、M、L のサイズから適合したものを用いた。

実験は 2005 年 10 月 23 日～11 月 24 日に実施した。被験者には、前日の夜に入浴・洗髪してもらい、第 1 日目（当日）午前 10 時に大学において T シャツと靴下を着用、以降翌日の午後 6 時までの 32 時間は睡眠中も連続して着用させた。その間の入浴・洗髪は行わないものとし、被験者には特に厳しい生活統制をせず、普段と変わらぬ通常の生活行動を行ってもらった。第 2 日目（翌日）着用実験終了後 T シャツと靴下を脱衣させた。なお、被験者にはあらかじめ研究の目的・内容等を十分に説明し、実験参加への同意を得た。

2-2 ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）による体臭成分の分析

分析に用いた装置は、四重極型ガスクロマトグラフ質量分析計 (QP-2010, 島津製作所) で、ヘッドスペース法により分析を行った。身体各部位に、32 時間連続して装着した試料片から、さらに 1×5 cm の試料片を切り取り、バイアルに密封、110℃, 30 分間加温し、気化した成分を GC/MS のカラムに導入した。なお、カラムには微極性の DB-5 (J&W Scientific) を選択し、カラム恒温槽は 40℃ から 250℃ まで毎分 20℃ 上昇する昇温分析法を採用した。質量分析におけるイオン化法には電子衝撃イオン化法を用い、電子線の発生は 0.9 eV とした。

得られたクロマトグラムについてはピーク毎にマススペクトルを測定し、各スペクトルについてマススペクトル用コンピュータライブラリー (NIST, 島津製作所) で検索し、標準マススペクトルと 90% 以上一致した物質について同定した。同定された物質のうち、各被験者において共通して検出された 5 種の物質、アルデヒド系化合物でオクタナール、ノナナール、ノネナール、アルコール系化合物では 2-エチルヘキサノール、ケトン系化合物では 6-メチル-5-ヘプテン-2-オンについては標品 (和光純薬工業株式会社) を標準物質とし、保持時間およびマススペクトルを試料との直接比較により確認した。また、5 種の体臭成分の定量を目的として、各物質の標品をエチルアルコールで 1~1000 ppm の濃度に適宜希釈し、前述と同様に洗浄処理した綿試料布 (1×5 cm) に 10 μ l 滴下し、GC/MS による分析を行った。この結果を基に選択イオン検出モードによる検量線を作成し、各被験者・部位別体臭成分の定量処理を行った。

2-3 統計学的検討

Student's t-検定及び二元配置分散分析を行った。有意差は危険率 5% 未満の場合に有意性がある ($p < 0.05$) と判定した。

3. 結果

3-1 GC/MS により検出された体臭成分

本実験に先立ち、予備実験で 3 日間以上着用した衣服を対象に GC/MS により定性分析した結果、体臭成分に由来すると考えられる物質を抽出すると、アルデヒド系、アルコール系、ケトン系、炭化水素系の化合物が 20 数種検出された (データ示さず)。しかしこれらのうち、全被験者の全部位に共通して出現する代表的なピークを探索すると ①~⑤ のピークが観察され、コンピュータライブラリー NIST との照合により、これらは、保持時間の短い順に ① 6-メチル-5-ヘプテン-2-オン、② オクタナール、③ 2-エチルヘキサノール、④ ノナナール、⑤ ノネナールであることが明らかとなっ

た。Fig. 1 に、被験者 A の背部、腋窩部、足底部に 32 時間装着した試料片と装着前の試料片を分析したガスクロマトグラムの例を示す。

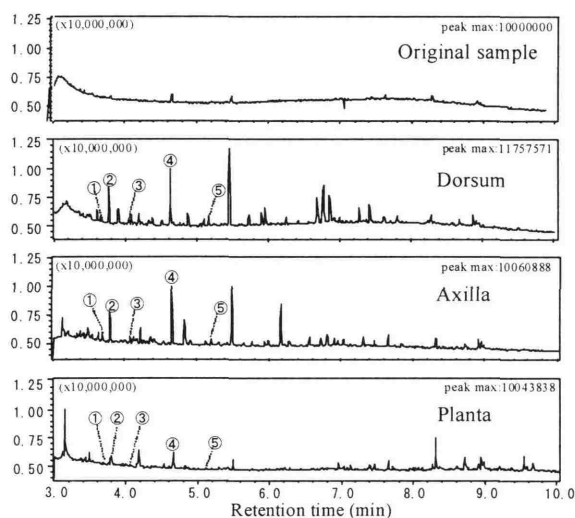


Fig. 1 Gas chromatograms of human body odor components analyzed by GC/MS

① 6-methyl-5-hepten-2-one, ② n-octanal, ③ 2-ethylhexanol, ④ n-nonanal, ⑤ 2-nonenal

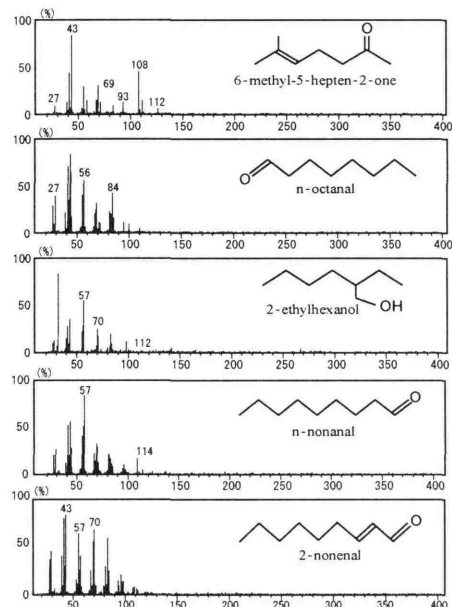


Fig. 2 Mass chromatograms of human body odor components: representative substances analyzed by GC/MS.

またこれらのピークは標準物質のクロマトグラムと保持時間が一致することも確認され、衣料に吸着される体臭成分として、上記 5 種の成分を同定することができた。Fig. 1 のクロマトグラムでは保持時間 3 分までは、水、窒素などの低分子の成分が検出され、本研究の目的とする成分は 3 分以降から検出されることを確認した。また保持時間 5.5 分、8.2 分の比較的大きなピークであるが、これらは洗浄後未使用の試料 (Original sample) でも若干検出されており、人体に由来す

る物質でなく、繊維製品加工上の化学物質であると考えられた。Fig. 2 に 5 種の物質のマスペクトルと分子構造を示す。また、これら 5 種の物質は、コンピュータライブラリーNISTでの検索において、標準マスペクトルと 95%以上の相同性を示した。

3-2 GC/MS による体臭成分の定量分析

次に前項で得られた 5 種の物質を対象として定量分析による検討を行った。Fig. 3 は、被験者 10 名における各物質検出量の結果を、平均値±標準誤差で部位別に示したものである。

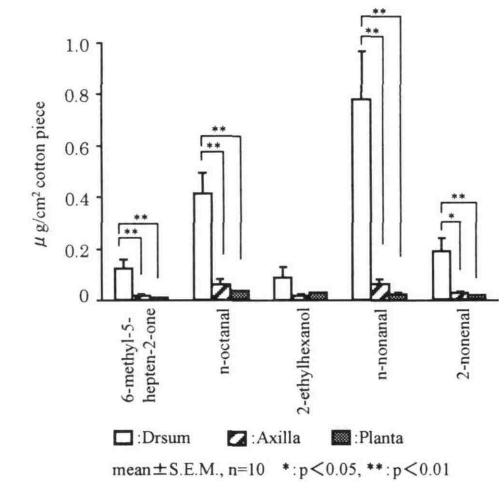


Fig. 3 Quantitative analysis of human body odor by GC/MS

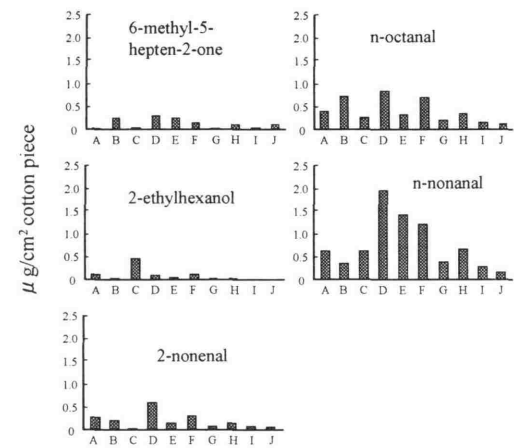


Fig. 4 Quantitative analysis of individual data of dorsum by GC/MS A~J: subjects

部位別に見ると、背部の検出量が他の 2 部位に比べて著しく高かった。また、検出量の高い背部においては、5 種の対象物質のうちノナナルとオクタナル、 $0.78 \pm 0.91 \mu\text{l}/\text{cm}^2$ と $0.41 \pm 0.08 \mu\text{l}/\text{cm}^2$ が特に高い値を示し、続くノネナルの $0.19 \pm 0.05 \mu\text{l}/\text{cm}^2$ を入れると検出量の高い上位 3 種はいずれもアルデヒド系化合物に属することが示された。Fig. 4 は、5 種の対象物質について、

A~J の被験者各人の背部における検出量を示したものであるが、ノネナルを含めアルデヒド系 3 種については、検出量に差はあるものの、全ての被験者において認められた。被験者と身体部位を 2 要因とする二元配置分散分析を行った結果、いずれの要因においても危険率 1%水準で有意差が認められ、また被験者と身体部位間の交互作用にも有意性が認められた (Table 1)。

Table 1 Analysis of human body odor by two-way ANOVA factor A(subject, factor B(body part)

	sum of squares	degrees of freedom	mean sum of square	F value	
factor A	0.674	9	0.075	3.862	**
factor B	2.321	2	1.160	59.858	**
A × B	0.943	18	0.052	2.702	**
error	1.745	90	0.019		
total	10.685	179			

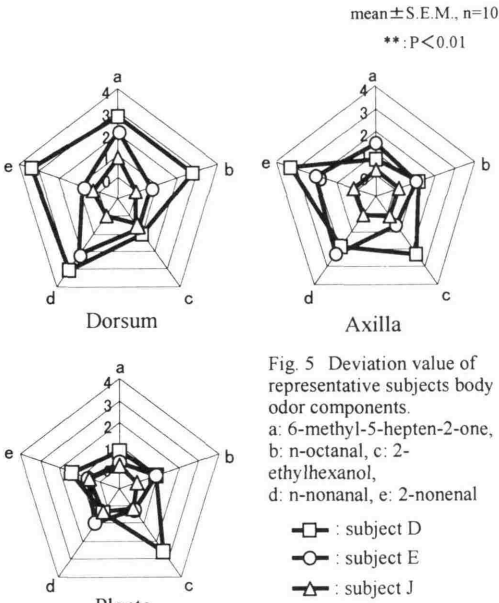


Fig. 5 Deviation value of representative subjects body odor components. a: 6-methyl-5-hepten-2-one, b: n-octanal, c: 2-ethylhexanol, d: n-nonanal, e: 2-nonenal

また Fig. 5 は被験者 10 人において、におい成分の検出量が比較的多い 2 人 (被験者 D, E) と検出量が少ない 1 人 (被験者 J) の計 3 人の被験者の定量値と平均値 (n=10) との差分を求め、レーダーチャートで示したものである。これによると、被験者 D は、各部位で多種の臭い成分において高値を示しており、特に背部では全ての物質で高値を示し、足底部においてはノナナルを除くすべての物質で 3 名中最も高い値を示している。反対に、被験者 J は、いずれの部位においても各物質の検出量が低く、被験者 E は、腋窩では比較的检测量が高いが足底では J と同程度に検出量が低いなど、被験者別に多様な事例が認められた。

4. 考 察

根本らは健常者 (3 名) と臭いを有する患者 (3 名) の皮膚拭い試料を GC/MS により定性分析し、健常者の皮膚の背部、腋窩部、足底部からは脂肪

酸系の化合物を検出しており、非常に強い臭いを有する患者からはこの他には、患部浸出液、癌患者腹水ドレーン内液、褥瘡交換ガーゼからインドールやスカトールを検出している⁶⁾。本研究での若年女性の結果において、アルデヒド系化合物が検出されており、根本らの健常者の結果と一部一致した。また、Haze らがシャツの内面に縫い付けた綿ガーゼを用いて皮膚表面の皮脂を3日間におたり夜間に採取しGC/MSにより分析したところ、40歳以上の被験者からはノネナールが検出され、40歳以下の被験者との間に有意な差があることを報告している。本研究においては、20歳代の被験者8名、30歳代の被験者2名を対象として分析を行ったところ、どの被験者からもノネナールが検出され、特に背部では他の部位（腋窩部、足底部）と比較して高値が得られた。Haze らは、ノネナールの産生がパルミトレイン酸の酸化によることから、その反応を促す過酸化ヒドロペルオキシドをチオバルビツール酸（TBA）反応により定量した。この報告において、過酸化ヒドロペルオキシドは加齢と共に増加し、特に40歳以上では高値を示していたが、20～30歳代の被験者からは検出されなかった。本研究において、20～30歳代の被験者からもノネナールが検出された要因として、対象とした年齢層においても過酸化ヒドロペルオキシドは生体内に存在すると推定され、これによるパルミトレイン酸の酸化および、皮脂腺や皮膚の常在菌による分解によりノネナールが産生したものであることが推察された。しかし、体臭成分の採取方法や分析方法の違い、被験者の人種による差、生活行動による差、女性の周産期や生活活動、季節等、様々な要因についても検討が必要であると考えられる。また背部においては、ノネナール以外にもオクタナール、ノナナールなどのアルデヒド系化合物が検出されたが、これらは体内に存在するカプリル酸、ペラルゴン酸などの脂肪酸の酸化分解により産生されたものと考えられ、皮脂分泌の多い背部での検出値が高かったことと相応する。

本研究ではGC/MSを用いてヘッドスペース法により、衣服に付着した体臭成分を分析した。また、分析に用いたカラムは微極性のDB-5であるが、これは生活における不快臭のうちアルデヒド系、アルコール系、ケトン系などの物質を幅広く検出することができ、本研究では特にアルデヒド系化合物に着目し、これらが体臭の要因になっていることが示唆された。体臭要因となる物質には、本研究の検出条件では検出できないものもあり、今後は極性の強いカラムDB-WAX、FFAP等を用いることにより、他の種類のアルデヒド、脂肪酸類にも

着目していきたいと思う。ヒトに不快感をもたらす体臭成分にはこれらの成分以外に、アンモニア系、有機酸系、硫黄系などの物質があると考えられるが、これらについても合わせて精査していきたいと考えている。さらに、嗅覚的な感覚との関係において、ヒトの嗅覚との関連も含めて検討していきたいと考えている。

臭いは、生活の中で各種の効果をもたらすが、不快感をもたらす体臭成分の産生機構を解明し、悪臭を軽減することにより、Quality of Life (QOL)の向上に貢献するものと思われる。

5. 結語

本研究では、若年女性の衣服に吸着された体臭成分についてGC/MSを用いて分析した。検出された成分のうち主なものとして、ケトン系化合物では6-メチル-5-ヘプテン-2-オン、アルコール系化合物では2-エチルヘキサノール、アルデヒド系化合物ではオクタナール、ノナナール、ノネナールが検出された。本研究の被験者は、20歳代女性が8名、30歳代女性が2名であったが、どの被験者からもノネナールが検出され、特に背部では他の部位（腋窩部、足底部）と比較して高値が得られた。これまで、ノネナールは40歳以上の中高年齢層において検出される体臭成分と報告されてきたが、若年女性においても検出されることを確認した。また、10人の被験者各々について成分の定量値をみると、ノネナールを含めアルデヒド系3種については、検出量に差はあるものの、全ての被験者において認められた。

今後は極性の異なるカラムについても検討し、他の種類のアルデヒド、脂肪酸類にも着目していきたいと思う。ヒトに不快感をもたらす体臭成分にはこれらの成分以外に、アンモニア系、有機酸系、硫黄系などの物質があると考えられるが、これらについても合わせて精査していきたいと考えている。

引用文献

- 1) R.I.Ellin, R.L.Farrand, et al., *J. Chromatogr.*, **100**, 137(1974)
- 2) U.R.Bernier, D.L.Kline, et al., *Anal. Chem.*, **72**, 747(2000)
- 3) J.N.Labows; *Perf. Flavor*, **4**, 12(1979).
- 4) M.Senol, P.Fireman, *Cutis.*, **63**, 107(1999)
- 5) S.Haze, Y.Gozu, et al., *The Journal of Investigative Dermatology*, **1** (116), 520(2001)
- 6) S.Nemoto, T.Kawaguti, et al, CNAS Hyogo Bulletin, **4**, 103(1997)