

酸化性的雰囲気下におけるテルペン類減衰のメカニズム

Degradation Mechanism of Terpenes in Oxidative Atmosphere

環境プロセス工学分野 柳沢研究室

46755 多田和弘

1. 序論

シックハウス症候群や化学物質過敏症といった健康影響の顕在化が、近年、室内における化学物質の挙動追跡の必要性を高めることとなった。そうした化学物質の挙動を追跡し、室内空気質を考慮する際、我々が普段取り扱うガス状物質は、安定に存在する物質だけであった。けれども、そうした VOCs(揮発性有機化合物)などの比較的安定的に存在する物質以外に、把握が困難であるがゆえに見逃してしまっていると考えられる物質こそが、人間に対して有毒に作用する可能性が存在する。実際に、Ozone/Limonene 共存下の動物実験において、測定可能な最終生成物からだけでは説明できない呼吸器障害が観察されている¹⁾。一方で、従来の分析手法では、不安定な中間生成物の挙動を実験的に把握するのが、非常に困難であった、という問題点が存在した。

本研究では、室内において生じる化学反応、具体的には、コピー機の使用、Ozone を用いた空気清浄機の利用、光化学スモッグに汚染された外気の導入といった要因により、室内の酸化性的雰囲気が促進される機会が増加している点、及び、Ozone によって酸化性的開裂が生じる二重結合をもつ Terpene 類が木造住宅において高濃度で検出される点に着目し、Ozone/Terpene 反応を取り扱う。そして、Ozone/Terpene 反応における不安定な中間生成物を、安定化して捕集する新規的な手法を考案し、室内環境で起こりうる反応系のメカニズムを把握することが、本研究の目的とする。

2. 中間体捕捉のための新規手法の開発

合成反応において、アスコルビン酸は非常に強力な還元剤として利用されている²⁾。そこで、アスコルビン酸の利用により、Ozone/Terpene 反応の反応過程におけるラジカル状態のもの、あるいは Ozonide や Molozonide を形成している段階のものなどといった不安定な中間生成物を、還元によってケトンやアルコールなどの安定的な形としてトラップしうるのでないか、と考えた。そこで、Ozone/Limonene の気相反応において、中間生成物を、安定化した形で捕集し、定性的な評価を行うことで、反応過程上に存在する物質の把握を行い、反応過程に関する知見を収集することを目的に以下の実験を行った。

実験系は Fig.1 の通りであり、Limonene は、パーミエーターを用い、約 10 ppm の濃度で流れるように約 400 mL/min の流量で反応器に送り込み、Ozone は、最大約 1 ppm の濃度で流れるように約 1600 ml の流量で反応器に送り込んだ。反応器内における混合気体は、ポンプによる吸引により、200 mL の超純水中にアスコルビン酸 5 g を溶解させた溶液中において、毎回約 0.8 L/min の流量で 1 時間のバブリングを行った。また、この際、安定的に一定の流速で吸引するために、反応器の末端には意図的にリークを設けた。1 時間のバブリング終了後、アスコルビン酸溶液 50 mL から Diethylether で目的物質を抽出し(15 mL, 3 回)、1 mL まで濃縮した。その濃縮溶液を、GC-MS によって分析した。(N=5)

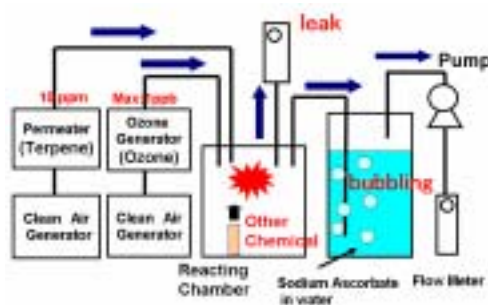


Fig.1 実験系

分析結果として Fig.2 のように、多数の物質のピークを検出することができた。これらの特徴として、直接溶液中に溶解したと考えられる未反応の Limonene 自身のピークとともに、Limonene の二重結合の酸化的開裂が進行する途上の反応中間体が還元され、捕集された物質(RS: Reduced Substances)を示唆しているのではないかと推測されるフラグメントを有したものが確認された。

この結果から、還元剤であるアスコルビン酸を用いて、Ozone/Limonene の反応系における中間生成物を安定化することで捕集する、新規的な実験手法を提案できたと考えられる。このことから、反応系におけるメカニズムを実験的に把握し、定性的な反応経路の推測、評価を行うことができた。そして、Scheme.1 で示された反応機構で反応が進行し、その反応過程にある中間生成物を安定化し、捕集することができた、と考えた。すなわち、完全に二重結合の酸化的開裂が終了する Molozonide、Ozonide の状態の物質を還元できたことで、環構造を維持したケトンやエポキシドを有すると考えられる安定化した RS として、回収することができた、と考えた。

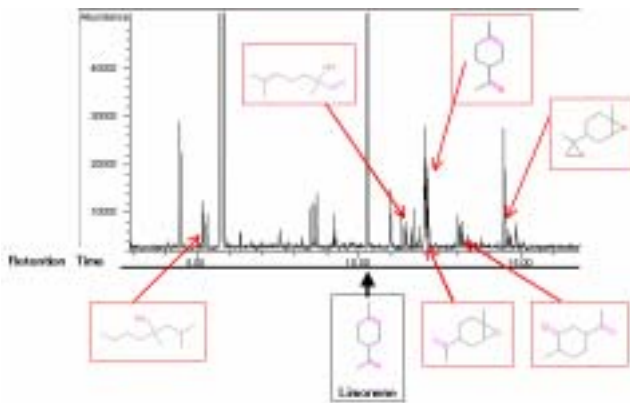
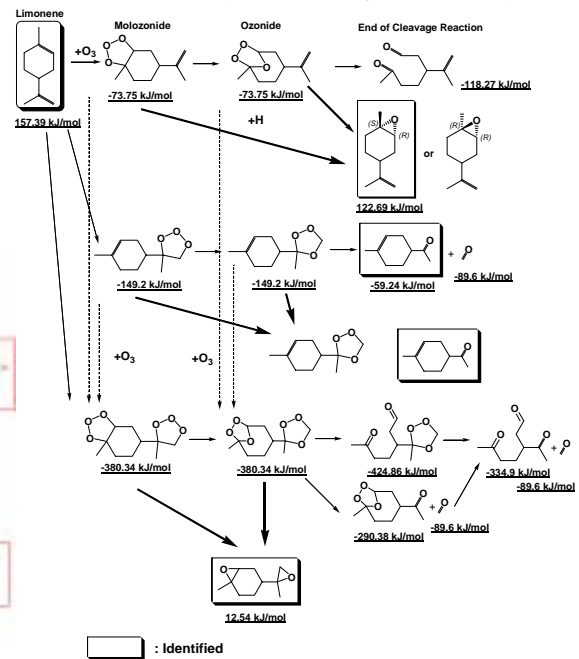


Fig2. GC-MS 分析結果



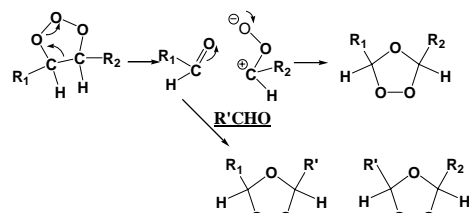
Scheme1. 反応経路と還元捕集機構

3. 新規手法の反応系理解への応用：アルデヒド類共存下での反応

アルデヒド存在下でアルケンに Ozone を低温で作用させると、付加環化反応による Molozonide を経て、アルデヒド(R'CHO)が取り込まれた Ozonide(交差生成物)が副生した、とする報告がある。このことは、Scheme.2 のように、カルボニル-o-オキシド化合物の RCHO または R'CHO との反応が競合して生じ、2 種の Ozonide を生じていると理解することができる³⁾。

一方で、この反応機構は、気相反応における反応系として重要視されていなかったが、Ozone/Terpene 反応の最終生成物としてアルデヒド類が生成されるという結果が得られていることから、アルデヒド類の関与というものに注意して、反応状態を観測する必要があると考えた。

そこで、Ozone/Terpene/Other Chemical の 3 成分系において、前節の手法を利用して測定を行った。操作の違いとしては、反応器内において Other Chemical を放散させるか、否か、という点である。

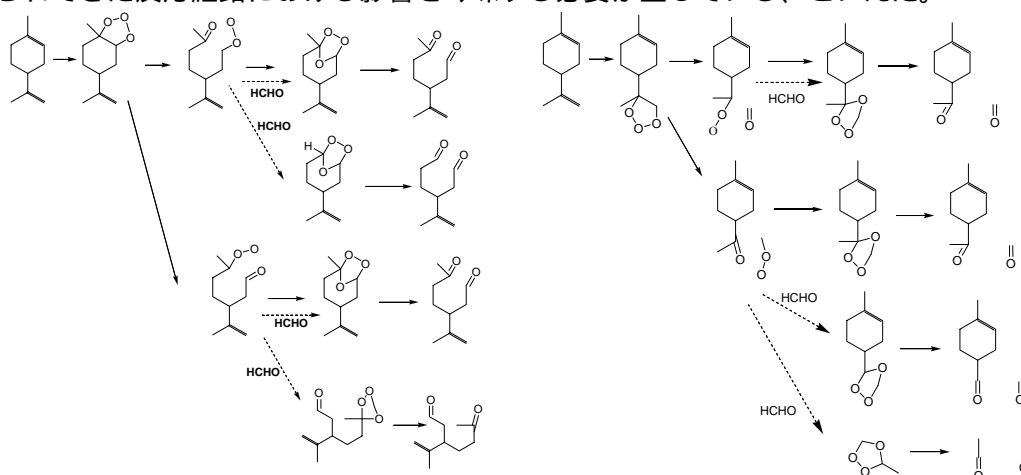


Scheme.2 交差生成物の副生

なお、Terpene 類としては、Limonene、 α -pinene を、Other Chemicals としては、上記の条件から戦略的に Formaldehyde、Acetaldehyde、Acetone を選択した。

分析結果として、Acetaldehyde や Formaldehyde の存在如何によって、得られた GC-MS 測定結果を詳細に分析することで、RS と考えられるピークの傾向に差異を認めることができた (ピーク強度の相対的弱まり、新規ピークの検出など)。こうした変化は、アルデヒド類の共存によって生じる新規的な反応経路を想定することで説明できると考察することができた。そうした経路の一例として、Formaldehyde の共存によって、Limonene 末端二重結合の Ozone 酸化の障害を生じる例を、Scheme.3 に示す。

また、こうしたアルデヒド類は、反応の最終生成物としても供給されることから、従来考えられてきた反応経路における影響を吟味する必要が生じている、といえた。



Scheme.3 Formaldehyde 共存下での Limonene 末端二重結合の Ozone 酸化

4. 客観証拠による論理補填

前節で同定した酸素含化合物の有する官能基情報を確かめるため、FT-IR を利用して、多数の中間生成物の還元物が混合した Ether 溶媒の特徴を観察した。Ozone/Limonene の溶液反応に伴うアスコルビン酸溶液による還元で、回収 Diethylether 溶媒中に高濃度で還元物質が存在している状態をつくった。その溶媒を KBr 錠剤に塗付して FT-IR 観測を行い、Limonene/Ether 溶媒を Background として差スペクトルを観察したところ、Fig.4-2 のような波数領域にピークを観察することができた。

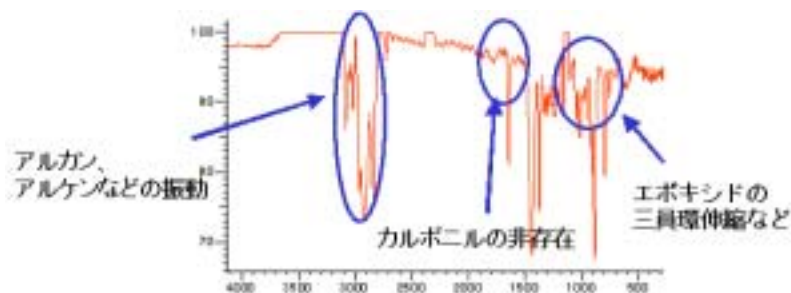


Fig.3 FT-IR 分析結果

一方、GC-MS 分析によって、回収される RS の官能基の傾向は溶液反応でも気相反応でも類似していると考えた。多種類の化合物が混合した溶媒中ではあるが、傾向として、 $1800\text{cm}^{-1} \sim 1600\text{cm}^{-1}$ のカルボン酸特有のピークが顕著に検出されなかったことなどから、第2章や第3章で RS をアルコールやエポキシド還元物とした同定を支持する結果が得られた、と捉えることができた。

5. 反応経路

Ozone/Terpene 反応の過程において、アルデヒド類が共存した場合、第一段階の Ozone による酸化開裂において競合反応を引き起こす、という観点から反応経路を再検討すると、全体的な経路は非常に複雑なものになることがいえた。同時に、アルデヒド類の存在がこうした反応に寄与を成すとすれば、Ozone/Terpene 反応を考慮すべき環境下において、新規的な経路に注目して議論を進める必要があるといえた。

また、こうしたアルデヒド類のオゾン酸化反応における共存を考えることで、炭素数の増加した化合物⁴⁾の生成機構に対して一定の説明ができた。

6. 毒性評価の可能性

RS の絶対量を正確に評価する為にはいくつかの問題点も存在するが、ある単一の反応系の中で、こうした中間生成物の定量的な評価を行うための足がかりとして、GC-MS 分析による Electron Abundance の値を利用した。指標として以下の 3 種類を計測した。

1) Total Electron Abundance (TEA)

すべての検出されたピークにおける Total の Electron Abundance から、Raw Material (Terpene など)と考えられる Electron Abundance を除外したものを合計する。

2) Electron Abundance of Total RS1 and RS2 (TRS)

物性として、フラグメントから RS の特性を持つと考えうるピークについて、反応の段階を区別せず、合計する。

3) Electron Abundance of Total RS1 (RS1)

明確に同定できた、第一段階のオゾン酸化が進行していると考えられる過程の物質のピークについてのみ、合計する。

流量変化に伴う、Limonene の濃度変化に対して、高濃度の環境下ではあるが、安定物質捕集による比較検討が困難である際に、こうした指標にある程度の傾向が確認された。これらの値をもって、何らかの健康影響評価の指標として暫定的に位置づけることは、詳細なピーク分析の後に、可能になると考えられた。

7. 結言

本研究において、従来、把握が困難であった、室内で起こりうる気相反応系における中間生成物の定性的な分析を、アスコルビン酸を用いた新規的な捕集方法により、可能とすることができた。そして、この手法を利用することで、実験的手法によって理解しえた、新規的な反応経路の提示を行うことができた。

また、こうした健康影響が未知な中間生成物の挙動の存在が実験的に示されたことで、Terpene 類自体での健康影響が重視されていない環境下においても、Ozone 濃度が上昇する可能性が存在する可能性がある場合、Terpene 濃度を注視する必要があるといえる。

参考文献

- 1) Per Axel Clausen, Cornelius Ken Wilkins, Peder Wolkoff, Gunner Damgard Nielsen "Chemical and biological evaluation of reaction mixture of R-(+) Limonene/Ozone Formation of a strong airway irritants" Environmental international, 2001, 26, 511-522
- 2) J, Edgar Andereson and John E. T. Corrie, J. Chem. Soc., 1992, 1027-1031
- 3) Itshak Granoth, Yoffi Segall, Haim Leader, Rivka Alkabetz "Chemical consequences of hydride addition to aromatic olefins" J. Org. Chem., 1976, 41(23), 3682-3687
- 4) G Iwashita, Basic study on the chemical reaction between ozone and sesqui-terpenes emitted from cedarwood, IndoorAir 2005