

酸化了的雰団気下における テルペン類減衰のメカニズム

東京大学大学院 新領域創成科学研究科

環境学専攻 環境システムコース

2005 年度修士論文

環境プロセス工学分野

柳沢研究室

46755 多田 和弘

指導教官：柳沢幸雄

目次

1. 序論	
1.1. 緒言	・・・ 1
1.2. 背景	・・・ 2
1.2.1. 室内環境における二次的放散	
1.2.2. 室内環境において化学反応を促進させる要因	
1.2.3. Ozone と Terpenes	
1.2.3.1. Ozone/Terpene 反応について	
1.2.3.2. 室内における Ozone の挙動	
1.2.3.3. 室内における Terpene 類の挙動	
1.3. 既往の Ozone/Terpenes 反応に関する研究	・・・ 7
1.3.1. 大気圏化学	
1.3.2. 理論予測	
1.3.3. 室内における反応モデル	
1.4. 既往の手法による反応系理解	・・・ 9
1.4.1. 反応系理解のための手法	
1.4.2. 既往の研究の問題点	
1.4.3. 実験	
1.4.3.1. 安定物質の捕集	
1.4.3.2. FT-IR 実験	
1.4.3.3. 結果と考察	
1.5. 本研究の目的	・・・ 16
参考文献	
2. 中間体捕捉のための新規手法の開発	・・・ 20
2.1 序文	・・・ 20
2.1.1. 中間体捕捉の問題点	
2.1.2. 還元剤について	
2.1.3. 実験目的	
2.2. 実験手法	・・・ 20
2.2.1. 試料	
2.2.2. 実験装置	
2.2.3. 実験手順	
2.2.4. 分析手法	
2.3. 結果と考察	・・・ 29
2.3.1. 捕集物質の推測	
2.3.2. 反応経路の推測	
2.3.3. 還元剤による除去能	
2.3.4. 溶液中での安定性	
2.4. まとめ	・・・ 37
参考文献	
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	・・・ 39
3.1. 序文	・・・ 39
3.1.1. 反応機構の方法論	
3.1.2. 反応系理解のための戦略的方法論の提案	

3.1.3. 実験目的	
3.2. 実験手法	・・・42
3.2.1. 試料	
3.2.2. 実験装置	
3.2.3. 実験手順	
3.2.4. 分析手法	
3.3. 結果と考察	・・・43
3.3.1. 捕集物質の推測	
3.3.2. 反応経路の推測	
3.3.3. 新規経路の提案	
3.4. まとめ	・・・53
参考文献	
4. 客観証拠による論理補填	
4.1. 序文	・・・55
4.1.1. FT-IRについて	
4.1.2. 注目すべき官能基	
4.2. 実験手法	・・・55
4.2.1. 試料	
4.2.2. 実験装置	
4.2.3. 実験手順	
4.3. 結果と考察	・・・58
4.3.1. 気相分析から	
4.3.2. 溶媒分析から	
4.4. まとめ	・・・58
参考文献	
5. 反応経路	
5.1. 序文	・・・60
5.1.1. 予測される反応経路	
5.1.2. 巨大分子形成のメカニズム予測	
5.2. 経路図	・・・61
5.2.1. OzoneによるTerpenesの分解	
5.2.2. 巨大分子形成の可能性	
5.3. 自由エネルギー計算に基づく考察	・・・63
5.4. まとめ	・・・64
参考文献	
6. 毒性評価の可能性	
6.1. 序文	・・・66
6.1.1. 相対評価の問題点	
6.1.2. 相対評価の可能性	
6.1.3. Electron Abundance 観察実験	
6.2. 毒性の推測	・・・67
6.2.1. 安定物質の毒性の推測	
6.2.2. 不安定物質の毒性の推測	
6.3. 考察	・・・69

6.3.1. 総合評価	
6.3.2. 環境中への応用	
6.4. まとめ	・・・70
7. 結論	
7.1. 結言	・・・71
7.2. 今後の展望	・・・71

謝辞

付録

第1章序論

1.1. 緒言

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。だが、室内環境において化学物質に起因して発症すると考える症例を、実際の化学物質の測定結果から明確に説明するのは容易ではない。従来行われてきた症例と化学物質の因果関係を説明しようとする試みにおいても、測定された化学物質の種類と量をもって、個々の症例の原因として必ずしも因果関係をうまく説明できるとは限らなかった¹⁾。その原因として、指針値の1/10~1/20など、通常の人なら適応できるような化学物質の濃度で患者が症状を発現すること、化学物質の曝露から発症までの間に存在するであろう時間差が存在すること、また、未同定の化学物質が存在していること、などの点を指摘可能である。今後、環境中で考える諸原因について、こうした未知の部分が存在する以上、原因を模索していくことが求められる。

その際、考慮に入れるべきこととして、「従来、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」という点を挙げるができる。けれども、実は 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ある。そうした物質は無数に存在しうる以上、融通無碍に全てを取り扱うわけにはいかないが、その中でもとりわけ、室内で起こりうる化学反応に起因する不安定な中間生成物は、それらの富んだ反応性という性質から、一般的に人間に対する毒性を有することが予想される。もちろん、そういった中間生成物は、単離してとりだすことが困難であり、人間に対する毒性の程度を個々に判定することが事実上困難であるものの、それらの影響を無視すべきとはいえない。例えば、Ozone/Limonene 共存下の動物実験において観察された、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の存在は、上記予測の正当性を暗示している²⁾。生じている気相反応の状態を詳らかにするためには、連続的に供給されうる中間生成物の挙動を把握するのが、非常に困難であったという問題点を解消し、そうした物質の挙動を観察する必要がある。

具体的に、室内で化学反応を促進させる要因に目を向ければ、近年、室内のオゾン濃度を上昇させる要因として、コピー機の使用、オゾン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、室内の酸化的雰囲気が増進される機会が増えている点を指摘可能である。それに伴い、室内環境において木材由来のテルペン類がオゾン酸化を起こし、アルデヒド類や微小粒子を供給する反応系のもたらす健康影響が懸念されている。こうした背景を受けて、今後、OH ラジカルなどを含めた短寿命の物質を直接的に測定できる手法の確立が、期待されている³⁾。本研究では、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の把握を目的とする。

1.2. 背景

1.2.1. 室内環境における二次的放散

欧米においては1970年代頃のオフィスビル、日本では1990年代に一般住宅を中心として、高気密・高断熱化や新建材の使用などの要因による室内空気質の悪化が進行し、それに伴う健康影響が顕在化した⁴⁾。それらを受け、1998年以降、厚生労働省によりVOCsの室内濃度指針値の制定、2003年7月1日の建築基準法の改正による換気設備設置の義務付けや建材の使用制限規定といった対策が日本でもとられるようになり、室内における揮発性有機化合物(VOCs)やアルデヒド類、粒子状物質(PM)の動態を、詳細に把握する必要性がいや増した⁵⁾。そして、大気中のVOCsを捕集して分析する大気モニタリングや血液などの生体試料から行われる生物学的モニタリング、室内換気量の推定などといった研究が成されてきた。

従来、室内空気質の悪化の要因として重視されてきたのは、住宅の高気密・高断熱化や新建材の使用といった変化である。すなわち、空気質の悪化は、新建材からの化学物質の一次的な放散によるものとして説明することが可能であり、それによる放散モデルの検討等から、上記のような室内空気質改善の対策が成されることとなった。

だが、室内の空気質を考える上で二次的放散(Secondary Emission)の位置付けというのが今後、重要になってくると考えられている。近年、一次的な放散と同時に室内で生じうる二次的放散の存在が増加している点を指摘されている。具体的な例として、NO_xの燃焼、アクリル酸エステル系樹脂やウレタン樹脂の加水分解、ポリエチレンやポリスチレンと紫外線との反応などが考えうるとされてきた。従来、あまり考慮にいれられてこなかった、燃焼などの反応なしに室内で起こりうる汚染物質どうしの反応と、その際に生じる生成物に関する知見に対して関心が払われるようになったといえる⁶⁾。

具体的な既存の研究例としては、家庭での洗剤の影響や煙草とオゾンの反応などがある。前者については、薬品の使用の結果として各種VOCs濃度は洗浄を行う前よりも一時的に高くなり、その後希釈や換気によって減少していく様子を観察した研究⁷⁾、後者についてはEST(Environmental Tobacco Smoke)中のStyreneがOzoneと直接的な反応してBenzaldehydeが増加する様子を観察した研究⁸⁾等の報告がある。

1.2.2. 室内環境において化学反応を促進させる要因

室外のような紫外線を介する反応系が、室内において進行するとは考えられない。しかし、近年、室内において酸化的雰囲気をもたらし、化学反応を促進させる要因が増加していると考えられている。そうした具体的要因は、オゾン、二酸化窒素、あるいはチタニアなどとして名前を挙げることができる。

オゾン(O₃)は、通常の濃度レベルでの反応においては毒性のある副次物を生成しない、すなわち基本的に二次公害の心配がないと考えられてきたという利点、あるいは、原料は空気または酸素であるので、随時任意の量が容易に得られるという利点があるため、居住

域や食品製造工程での殺菌・脱臭、食品の原材料の処理、貯蔵など幅広い用途で利用されている⁹⁾。

二酸化窒素(NO₂)は、料理の際などを除いて、直接的には室内において大量に生成されないが、都市部での高い二酸化窒素濃度が報告されている現在、換気を行うことによって室内にとりこまれるとされている。従って、室内二酸化窒素濃度は、主に換気回数に依存すると考えられている¹⁰⁾。

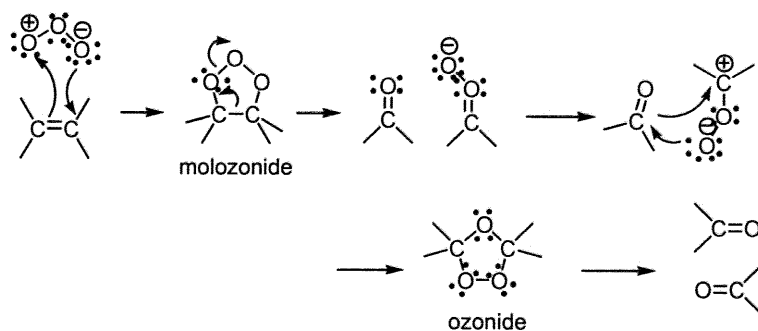
チタニア(TiO₂)は、壁剤などへの抗菌コーティング処理として様々な場所で用いられており、ホルムアルデヒドなどの分解を行う点から、シックハウス症候群への対策としての商品化も行われている¹¹⁾。

しかし、これらの要因によって室内環境を酸化的雰囲気へと導かれた結果、起こる分解メカニズムに関して、例えば、ホルムアルデヒド(HCHO)が安全な水(H₂O)と二酸化炭素(CO₂)まで十分に分解されているのかどうか、あるいは中間生成物として人体に有害な物質が形成されていたとしても問題ないといえるのかどうか、などという議論が不十分である点を言及できる。

1.2.3. Ozone と Terpenes

1.2.3.1. Ozone/Terpene 反応について

Ozone と Terpene の反応については、有機合成の分野で 1960 年代から利用されてきた。この反応は、現在、Terpene 類の有する二重結合に対して、Terpene 類の二重結合の開裂剤として作用し、モルオゾニド(Molozonide)からオゾニド(Ozonide)への転位を経ることで生じる二重結合の開裂を反応の開始点として理解されている¹²⁾。



(Fig.1-1 二重結合の酸化的開裂)

1.2.3.2. 室内における Ozone の挙動

室内のオゾン濃度は主に外気に依存している。以下、平均値の値として、外気濃度が 191 ppb であった際、開放系の室内における濃度が 113 ppb、また、外気濃度が 143 ppb であった際、閉鎖系の室内における濃度が 27ppb であったとする報告が存在する¹³⁾。

そして、昨今では日本において抗菌・脱臭などの目的でオゾン発生装置を使用する機会が増加しており、容易にオゾン発生装置が利用されている。その場合、人を排除して一時

的に室内に数 ppb 以上のオゾンが発生させる手法、あるいは人体に無害とされる低濃度で連続的にオゾンが発生させる手法がある。これらが利用される場としては、ホテルやパンコ店などの様々な人々が利用している場所や、衛生面にとりわけ気を遣う必要がある病院などを挙げることができ、日常生活を営む上で自然に我々が利用する場所といえる。さらに、シックハウス対策として建設された木造住宅においても、引き渡しの際にオゾン脱臭が検討されている、という現状が存在する。

オゾン濃度の規制値としては、日本では厚生労働省が定めているオゾン濃度の TWA（一日 8 時間、週 40 時間程度の労働時間中に、肉体的に激しくない労働に従事する場合の曝露濃度の時間平均値がこの数値以下であれば、ほとんど全ての労働者に健康上の悪影響が見られないと判断される濃度）として 0.1 ppm があり、この値は日本産業衛生学会も基準値として採用している¹³⁾。アメリカでは、TWA として 0.1 ppm、STEL（短時間曝露でも発現する生態影響を主とする有害物質について適用され、15 分の時間平均値がこの数値以下であれば、ほとんど全ての労働者に健康上の悪影響が見られないと判断される濃度）として、0.3 ppm の値が定められている。TWA を 0.1 ppm と定めている国として、スウェーデン、ドイツ、イタリアなどが存在し、TWA を 0.05 ppm として設定している国としてロシアなどが存在するが、世界的に俯瞰してもオゾン自体に対する有毒性の認識は同程度であるといえる。オゾンを曝露することによる健康障害としては、気道障害や頭痛、胸部痛、上部気道の渇きと咳などを挙げることができ、100 ppm 以上の高濃度では人間を死に至らしめる危険性があると考えられている¹⁴⁾。

一方、オゾンは、日本における規制値の 1/5 程度の 0.02 ppm 程度で感知できるほど強い臭いがあることから、人間がオゾンの危険性を察知するのが容易だとして、安全面を保障できるとする考え方も形成されている。

1.2.3.3. 室内における Terpene 類の挙動

Terpene 類は、植物を水蒸気とともに蒸留すると得られる植物精油(Essential oil; 芳香性の液体混合物)の大部分を構成するものである。従って、木造建築物中の室内環境において高濃度で検出することができる。こうした精油の抽出自体は何千年もの昔から行われており、薬、香辛料として用いられてきた。木の香り成分の抽出する際は、水蒸気蒸留法、有機溶媒抽出法などによって行われ、それにより、例えば、ヒノキの香りの主成分は α -pinene、 β -pinene、Myrcene、Limonene、あるいはトドマツの香りの主成分は、酢酸ボニル、カフェイン、 α -pinene、 β -pinene、myrcene、 α -Phellandrene、 β -Phellandrene であり、概して pinene が多く含まれているという知見が得られている^{15) 16) 17)}。Terpene の生合成に関しては、イソプレンを前駆体としては行われず、3つのアセチル CoA 単位の縮合によって作られるイソペンテルニリン酸とジメチルアリルニリン酸によって行われている¹⁵⁾。

Terpene 類は非常に多様な構造を持った有機分子であり、炭素数 5 個のイソプレン(Isoprene ; 2-Methyl-1,3-butadien)という成分単位の倍数として、そのほとんどが存在して

いる。モノテルペン(Monoterpene)は、2つのイソプレンから成る10炭素分子であり、香料、医薬中間体、樹脂原料などに幅広く用いられている。また、それより高次のテルペン類は、植物ホルモン中にも動物中にも存在しており、重要な生物学的役割を担っている。

2003年9月、欧州連合の共同研究センター(Joint Research Centre: JRC)が発表した、室内空気汚染の実態から鑑みた、今後検討すべき優先評価物質リストの中で、Terpene類が指摘されている。リストの中で、Benzene、Acetaldehyde、Formaldehyde、一酸化炭素、二酸化炭素が優先評価物質に設定される一方で、引き続き情報収集が必要な物質として、m-Xylene、p-Xylene、o-Xylene、ナフタレン、Styrene、Toluene、 α -pinene、d-Limoneneらが挙げられている。また、Terpene類である α -pinene、d-Limoneneは、Ozoneとの共存下での気道に対する強い刺激が、懸念材料として指摘されている¹⁸⁾。

他方、厚生省(現、厚生労働省)による室内実態調査において、室内で α -pineneが高濃度で検出された(室内濃度の平均値が、12.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平成9年)、77.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平成10年))¹⁹⁾から、室内濃度指針値を検討する動きがあったものの、業界からの反発もあり、空気汚染の目安であるVOCsにテルペン類を含めるのを見送った、という日本のケースも存在している。その根拠として、木材由来のテルペン類は、健康阻害するものではなく、むしろ他のVOCsを除去するのに役立つとされる点、日本の伝統的な木造住宅で、テルペン類が放散されるのは当然であり、そのリラックス効果も指摘することができる点などが言及されていた^{20) 21)}。このことは、Pineneのもつ気管および血管の平滑筋の弛緩作用によって説明することができ、森林の薬理効果の要因として認識することができる。あるいは、化粧品や芳香剤、食品における調合香料としての用途において、Terpene類は、自身の活性化によって生じる抗カビ性や抗ダニ性などの抗菌・防虫効果を有している。^{20) 21)}このように、Terpene類がもたらす人間社会に対する多様な効用を、我々は容易に挙げる事が可能である。

だが、今日、気密性の向上から、先に挙げたような室内でのTerpene類の挙動のリスクが懸念されている。とりわけ、日本のような木材起源の建材の多用した建築物内においてTerpene類の濃度が高いと考えられる。PineneやLimonene自体が、粘膜刺激性を有する化学物質であるという観点からすれば、それらの物質自体の量反応関係が存在しているといえるであろう。だが、同時にオゾン濃度の変動に準拠するTerpene類の人体へのリスクがおもんばかられている現状では、Terpene類由来の二次的放散によって生産される物質のリスクを明快に説明する必要があると考えられる。

木材由来のTerpene類は、とりわけ日本に伝統的な木造住宅家庭において高濃度で観察される。室内TVOC濃度を測定する最近の調査(改正建築基準法準拠後の新築住宅)において、TVOC濃度が552~1021 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった際、 α -pineneを除いたTVOCは365~684 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったとする報告がある²²⁾。すなわち、 α -pineneのTVOCへの寄与が大きいのがゆえに、室内濃度をTVOCで評価する際に α -pineneを含めるべきであるか否かという議論が未解決、という点を指摘可能であろう。

また、 α -pinene の規制値については、ACGIH（米国産業衛生専門家会議）が与える TWA20ppm という基準や、スウェーデンでの 25 ppm などといった数値がある²¹⁾ が、日本において Terpene 類の規制値は定められていない。

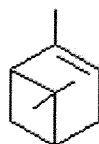
具体的な Terpene 類とその特性を以下に列挙する。

① α -pinene (CAS:80-56-8)

(1R)-(+)- α -pinene (CAS: 7785-70-8)

(1S)-(-)- α -pinene(CAS: 7785-26-4)

(+)- α -pinene (CAS: 2437-95-8)



(Fig. 1-2)

液体では無色透明。針葉樹的な香りを持つ。天然に最も多く存在するテルペン系炭水化物の一つで、ほとんどの天然精油中に存在している。

健康毒性情報として、ACGIH（米国産業衛生専門家会議）が、作業環境許容濃度として定めた TWA の 20 ppm があり、A4;ヒトに対して発がん性物質として分類できない物質、に分類されている²³⁾。一般的に、通気性のある塗料で木材の表面を処理した建材が用いられている住宅では、 α -pinene の濃度が高いとされている⁴⁾。

② β -pinene (CAS:127-91-3)

(1R)-(+)- β -pinene (CAS:127-91-3)

(1s)-(-)- β -pinene (CAS: 18172-67-3)

(+)- β -pinene (CAS: 23089-32-9)



(Fig. 1-3)

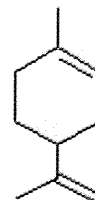
健康毒性情報として、ACGIH は、 α -pinene と同様に、作業環境許容濃度として TWA20 ppm を定めており、A4;ヒトに対して発がん性物質として分類できない物質、として分類している²³⁾。

化学反応が進行すると考えられる経路は α -pinene、 β -pinene とともに似たような経路が考えられており、Ozone による経路として酸化的開裂の進行が考えられる。三置換二重結合を持ったアルケンがオゾン化される場合、ケトンとアルデヒドなどを生じる。従って、 β -pinene の場合、Nopinone(ケトン類)と Formaldehyde (アルデヒド類) が生成される¹⁶⁾。また、NOx や OH ラジカルとの反応性についても確認されている²⁴⁾。シミュレーションモデル化により反応が進行する割合が研究されている例もあり、例えば、 α -pinene の 13.9% がホルムアルデヒドへの反応として進行すると結論づけている²⁵⁾。

③ Limonene (CAS: d 体 138-86-3、 1 体 5989-27-5)

Limonene はある種の樹木や灌木中に天然物として存在している他に、人工的には、工業的印刷の前に行われる脱脂の際の溶媒、電子および印刷工業での洗浄、塗料の溶媒に使わ

れ、また食品香料や芳香性の食品添加物、家庭用の洗剤、香料にも使われている。



(Fig.1-4)

Limonene の毒性については、実験動物およびヒトに対して皮膚刺激作用があることがわかっていたが、モルモットにおける試験で、Limonene 自体ではなく、空気酸化を受けた Limonene が接触アレルギーを起こすことが明らかになっている。D-Limonene と L-Limonene は鏡像異性体であり、いずれの Limonene および Diterpene (混合体) に対してもこういったことが生じると考えられる、という報告もある²⁶⁾。

1.3. 既往の Ozone/Terpenes 反応に関する研究

1.3.1. 大気圏化学

室外においては、紫外線を介した対流圏などでの反応系メカニズムの解明が、Finlayson-Pitts らをはじめとする研究者によって多数行われてきた^{27) 28)}。これらの貢献から、例えば、気相におけるオゾン分解の連鎖的反応を、我々は説明できることができる。こうした既存の知見を参考にすることで、室内環境の挙動に応用することができると考えられる。

1.3.2. 理論予測

オゾン酸化によって生成される生成物は、母体となる Terpene 類由来の物質だけではなく、何らかのフリーラジカルを生成すると考えられる。したがって、Terpene/Ozone 反応を理解するためには、前述の反応に引き続いて生じる生成したフリーラジカルと Terpene 類の反応の理解が必要である。

OH ラジカルの室内での生成の議論自体は、
 $\text{olefins} + \text{ozone} \rightarrow 0.5\text{RCHO} + 0.5\text{HCHO} + 0.3\text{HO}_2 + 0.31\text{RO}_2 + 0.14\text{OH} + 0.03\text{RO}$
という形で従前から行われていたが、当初は生成された OH ラジカルが反応開始物と起こす反応については触れられていなかった²⁹⁾。

さらに、オゾン酸化自体によって起こる生成物としては、例えば α -pinene のオゾン酸化の結果として Pinonaldehyde, Pinic acid, Acetone のような物質が考えられ、そうした反応経路はポテンシャルエネルギー計算から推測されている³⁰⁾。しかし、実測として捕集によって観察される濃度は、こうした結果から与えられる収率予測だけから満足に説明することはできない。

Ozone/Alkene(d-Limonene, α -terpinene, 2-methyl-2-butene, α -pinene など)/反応で OH ラジカルを生成後、OH ラジカルとその除去源として働く室内環境中の物質(d-Limonene, Nitrogen oxide, Ethanol, Formaldehyde など、濃度が高くても OH との反応性の低いものは除外)との反応を考え、上記 2 種の反応速度定数から数学的モデル化している研究がある³¹⁾。ここでは、ベースとなる OH 濃度、オゾン濃度を考慮して、これにより OH 濃度とオゾン濃度の関係を考察することが可能となっている。

また、 α -pinene、 β -pinene、Limonene、3-Carene 存在下でオゾンを入力した時の様子を追跡し、減少する Terpene 類の割合を、時間とオゾン濃度をパラメーターとして推測している研究がある。これは、OH ラジカルの補足剤として、2-Butanol を観察し、オゾン酸化による減衰と、オゾン酸化の際に生じる OH ラジカルの攻撃による減衰の寄与率を FACSMILE というソフトを用いてモデル化することにより計算している³²⁾。

こうした OH ラジカルのラジカル付加を考慮に入れることで、 α -pinene の分解の際、 α -pinene の OH 付加物の再転位が、 α -pinene から Acetone 生成へのキーとなっているとの理論予測が行え³³⁾、Acetone 生成する系の優位を説明することを可能にしている。

1.3.3. 室内における反応モデル

Terpene類 (Limonene, α -pinene, β -pinene, 3-Carene, Camphene, ……) も含めた VOCs が存在するチャンバーへOzoneの流入を行うことによる各種物質濃度の経時変化を観測した報告がいくつか存在する。

実験開始から20-50 hの間、VOCsが存在する29.8 m³のチャンバーにO₃ (最高で74 ppb) を流入させたところ、反応に使われたと思われる分のOzone濃度低下、 α -pineneなどの Terpene類の濃度減少、FormaldehydeやNopinoneなどの濃度増加を観測したという報告がある。粒子状物質に関しては、Ozone流入直後に増加し、Ozone流入をとめる以前に減衰しており、とりわけ、0.02-0.04 μ mのような小さな粒子にその傾向があった³⁴⁾。

また、23種類のVOC混合気体とO₃ (3 ppb以下、40-50 ppb) を25 m³の部屋に4 h流入させ、TVOC、O₃、0.1-0.2 μ mの微粒子を測定した実験がある。ここでは、O₃の流入とともにTerpene類の2種を除いた場合と含んだ場合とで比較し、Terpene類を加えたときの方が微粒子濃度は高かったという結果を得、

- (1) 不飽和アルカンとO₃の反応により微小粒子が生成
- (2) O₃とd-limoneneや α -pineneとの反応が主
- (3) O₃とTerpeneから生じるヒドロキシルラジカルが反応における重要な役割を果たしている

といった推論を導いている³⁵⁾。

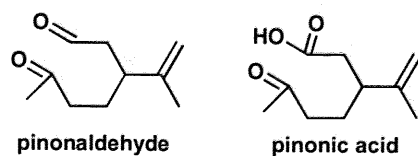
こうしたOzoneとTerpeneとの反応は、OzoneがTerpene類の二重結合の開裂剤として作用し、モルオゾニド(Molozonide)からオゾニド(Ozonide)への転位を経ることで生じる二重結合の開裂として理解されている¹²⁾。

こうした研究の結果のように、Formaldehyde濃度増加が確認されていることから、Ozone存在下においてはFormaldehyde自体がO原子の求核付加やH原子引抜きによって分解していく³⁶⁾点を考慮に入れると、こうした反応系ではFormaldehyde生成のプロセスの方が優位に働いていると考えられる。

このように、オゾンを供給する大規模チャンバー実験によって、時間推移に伴う各VOCsの濃度変化の観察、また、TVOC、O₃、0.1-0.2 μ mの微粒子の測定による不飽和アルカン

と O₃ の反応による微小粒子生成の可能性の言及、どの反応系が主たるメカニズムとして進行するかなどといった研究が行われてきている。

こうした反応過程において、比較的安定に存在すると考えられる Pinonaldehyde や Pinoic Acid は回収して同定することが可能である。



(Fig.1-5)

一方で、反応系のモデル化自体は 1980 年代頃から行われており、例えば、単一に存在する Terpene 類 (α -pinene、Limonene) のオゾン分解は、C=C 結合の酸化的開裂が主であると考えられている。すなわち、二重結合が開裂してモルオゾニド(Molozonide)を形成した後、転位してオゾニド(Ozonide)となって進行する反応が主となると考えられる。例えば、 β -pinene は、三置換二重結合を持ったアルケンであるため、オゾン化すれば、ケトンとアルデヒドを生じると考えられ、Formaldehyde を生成すると考えられる。また、NO₂ 存在下では、Terpene 類のニトロ化が進行するなどの多様な反応系の存在が予測される。³⁷⁾

1.4. 既存の手法による反応系理解

1.4.1. 反応系理解のための手法

こうした中間生成物を含めた動態把握を実験的に証明するために、いくつかの手法を我々は検討可能である。

連続測定が容易であるという利点を活かした FT-IR による同定を目指した例がある。不飽和 C₁₀ 化合物である Terpene 類の C=C 吸収帯である 1590 cm⁻¹ と 1655 cm⁻¹ のピークに着目して FT-IR 測定を行うことで、Camphene への Cl 付加とその分離の様子を観察した報告がある³⁸⁾。また、FT-IR での ONO₂ 基の観測が良好であることから、ニトロ化進行の様子を観察した例も存在する³⁹⁾。けれども、こうした測定は単一物質存在下での状態把握に最適ではあるが、複数物質のピークの重なりが生じると考えられる Ozone/Terpene 反応の把握にどこまで適応できるかの疑問が残る。

また、反応中に生じる Hydroperoxide(ROOH)の把握のために、元来、ペルオキシダーゼ酵素の定量のために使用されていた p-hydroxyphenylacetic acid と Hydroperoxide との反応³⁷⁾ が利用されることがある。Limonene と Ozone の反応による Hydroperoxide (Hydrogen peroxide(H₂O₂)と organic Hydroperoxide(ROOH)) を化学反応の利用によって捕集することで、換気率や湿度条件による変化を観察した研究が存在する。イオン除去水に溶解させた後、蛍光発色試薬と反応させて測定することで、数 ppb のレベルで H₂O₂ の把握が行われている⁴⁰⁾。

また、反応中間生成物である Molozonide の状態などの NMR 同定に、以下のような実験

手法で成功している例もある。気相でのオゾン酸化状態の把握のために、6 L のフラスコに対象試料((-)- β -pinene と(+)-Sabinene)をいれ、Ozone 1 mmol/L を流し、反応終了後(10min)、急速冷却、窒素置換し、ether で洗浄捕集した。減圧で ether をとばし、残渣をシリカゲルカラムにより分離して、NMR、GC で同定したところ、中間生成物と考えられる幾つかの生成物が得られた。この手法の場合、捕集方法の特徴上、収率としての数値を得ることはできないが、各生成物の存在比が与えられることで反応状態の解明に利用できる可能性を示唆できる⁴¹⁾。

1.4.2. 既往の研究の問題点

上記でレビューした研究について、以下のような問題点を指摘できると考えた。

- ・生じている気相反応の状態を詳らかにするためには、連続的に供給されうる中間生成物の挙動を把握する必要があるが、寿命の短い物質を把握するという操作は非常に困難であるという点
- ・多種混成のアルデヒド類に Ozone を曝露させ、既存の VOCs や生成されるアルデヒド類、微小粒子の経時変化を確認する実験は行われてきたが、戦略的に初期物質を選択した研究を行われておらず、実験的に反応系のメカニズムを追跡することは困難である点
- ・反応経路の推測の際、共存するアルデヒド類によるオゾン酸化の第一段階における他化合物との競合の影響は考慮されておらず、反応メカニズムの考察が不十分と考える点

1.4.3. 実験

本論に先立ち、反応系が生じていると考えられる環境の従来の手法によるラフな観測を行い、具体的に行った実験例を記すことで、反応機構を理解することの難しさを示す。

1.4.3.1. 安定物質の捕集

1) 既存の VOCs、アルデヒド類測定法^{1) 42) 43)}

何らかの反応系が生じていると考えられる環境で、VOCs、アルデヒド類濃度を測定した。測定方法は、当研究室の既存の測定方法を参照して行った。

VOCs の測定について、捕集管は吸着剤 Carbo-pack B [Supelco 製] を 200mg 充填し、ガラスウールで塞いでこぼれないようにしたステンレスチューブ (外径 ϕ 1/4inch) [Perkin Elmer 製] であった。使用装置は、ガス化装置 [ジーエルサイエンス製]、加熱脱着装置 (ATD400) [Perkin Elmer 製]、GC (HP6890 Series) [Hewlett Packard 製]、MS (HP5973 Series) [Hewlett Packard 製] であった。

GC-MS の分析条件は以下の通りであった。

- ・カラム：HP5ms (長さ 30 m×内径 ϕ =0.25 mm×膜厚 0.25 μ m) [Hewlett Packard 製]

- ・キャリアーガス (He) 流速：1 ml/min
- ・昇温条件：40 °C (hold 4 min) →10 °C/min→280 °C

アルデヒド類の測定について、回収は DNPH をコーティングしたシリカゲルによって行い、アセトニトリルによって誘導体化したアルデヒド類を、高速液体クロマトグラフィー (HPLC)・ダイオードアレイ検出器[HP1100Series, Hewlett Packard Ltd.]を使用して分析した。

HPLC の分析条件は以下のとおりであった。

- ・カラム：ZORBAX Eclipse XDB-C18 4.6 mm×250 mm(5 μm)
- ・流動層：CH₃CN:H₂O=65:35
- ・Flow rate 1.0 mL/min
- ・カラム温度 35 °C

対象とした分析環境は、トイレにおいて洗浄剤及び消臭剤が試用された空間であり、トイレの洗浄液に酸化剤としての役割を、消臭剤に香料成分として含有されていると考えられる Terpene 類の供給源としての役割を期待することで、何らかの洗浄剤成分と消臭剤成分による反応が生じる可能性を模索した。なお、使用洗浄剤および、消臭剤は、市販されている以下のものを使用した。

- ・洗浄剤：ライオン株式会社、トイレのルック
(液性：酸性、成分：界面活性剤 (アルキルアミンオキシド)、グリコール酸、塩素系成分使用なし、※フレッシュミントのさわやかな香り→香料使用していると思われる)
- ・消臭剤：エステー化学
(成分：香料、エチルアルコール、植物抽出物、使用目安：1回1秒1日2,3回)

実験としては、一般家庭のトイレの閉鎖空間において、平均流速 95.0 ml/min でカーボンチューブによる VOCs の回収、平均流速 970 ml/min で DNPH-Sampler によるアルデヒド類の回収を以下の捕集時間で行い、空気中の各物質の濃度を計算した。また、トイレの定常状態での濃度を一定にするため、室内の換気は行わず

- ① 定常状態で 1 時間捕集
- ② 洗浄剤によるトイレの洗浄を行った後、1 時間捕集
その後、2 時間ドアを開放して換気を行った
- ③ 定常状態で 1 時間捕集
- ④ 消臭剤を 5 秒間散布した後、1 時間捕集
その後、再び 2 時間ドアを開放して換気を行った。
- ⑤ 定常状態で 1 時間捕集
- ⑥ 洗浄剤によるトイレの洗浄を行った後、消臭剤を 5 秒吹きかけた後、1 時間捕集

これらの各時間における測定結果は以下の通りであった。

	①	②	③	④	⑤	⑥
α -pinene	36.17	39.63	22.10	141.48	35.60	151.42
β -pinene	1.08	0.98	0.30	55.13	1.51	55.18
Limonene	1.48	16.21	1.59	2183.86	37.23	2589.45

(Table.1-1 Terpene 類: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	①	②	③	④	⑤	⑥
Benzene	10.77	7.39	5.47	6.60	10.32	10.60
Toluene	69.08	53.04	38.23	47.34	63.41	70.81
Ethylbenzene	10.27	7.56	4.31	6.26	8.7	10.02
m,p-Xylene	7.03	5.46	2.63	4.99	5.86	8.16
Styrene	3.13	2.98	1.01	2.79	2.38	4.19
o-Xylene	4.94	3.93	1.97	3.75	4.1	5.55
Nonane	3.19	6.58	—	8.06	3.72	11.91
1,3,5-Trimethylbenzene	1.45	1.44	0.46	1.73	1.35	2.52
o-Ethyltoluene	1.15	1.42	1.03	1.74	1.21	2.61
1,2,4-Trimethylbenzene	3.09	5.39	0.8	7.46	4.36	11.2
p-Dichlorobenzene	5.44	6.14	1.69	7.05	5.15	9.81
1,2,3-Trimethylbenzene	0.8	1.92	0.25	27.97	1.64	34.01

(Table.1-2 その他 VOCs: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	①	②	③	④	⑤	⑥
Formaldehyde	7.87	8.46	7.48	8.83	6.54	9.8
Acetaldehyde	4.7	12.74	8.55	19.54	5.72	16.41
Acetone	12.37	13.11	12.57	12.78	10.39	15.04
propionaldehyde	0.64	0.67	<0.51	0.6	0.57	0.77
Benzaldehyde	<0.28	<0.28	<0.28	<0.28	<0.28	4.12

(Table.1-3 アルデヒド類)

1.4.3.2. FT-IR 実験

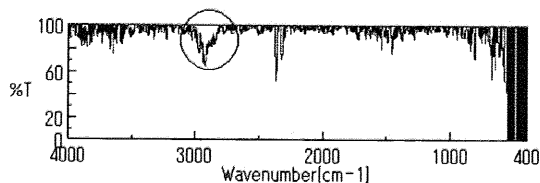
FT-IR により気相のテルペン類のピークを観察し、オゾンを供給したときのその変化を観察することを目的として実験を行った。

10 L のテドラーバック中に 100 mg の Limonene を添加し、Limonene を十分に放散させた空気をガスセル(Gemini 製、Model\$0.1L/2.4M)に注入し、FT-IR(日本分光製、FT/IR-480)一般的に考えられている Limonene 特有のピークを得ることができた。

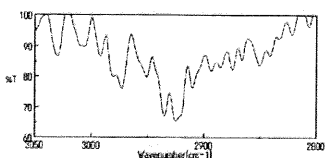
これを受けて、デシケーター中において Limonene を満たしたシャーレを置いて Limonene を放散させる一方で、同一デシケーター内で空気清浄機として市販されているオゾン発生装置を稼働させ、その気相を同様に FT-IR で測定した。オゾン発生装置を稼働させる以前において、観測しえた Limonene の吸収帯は、テドラーバックを用いた実験の際に比べて弱いものであったが、Fig.1-6 のように観察しえた。ただ、 $2850\sim 3050\text{ cm}^{-1}$

のアルケンや環式芳香族の C-H 伸縮などによる本来強いピークとして現れる部分は十分に確認できたので、この部分を追跡することで Limonene 減衰の観測ができると期待された。そこで、オゾン発生器を稼働させて FT-IR 観測を試みたところ、Limonene のピークが減少していく様子を確認できた。2850~3050 cm^{-1} の吸収帯における、装置稼働 0 分後、5 分後、10 分後における観測結果を Fig.1-7~Fig.1-11 に示す。

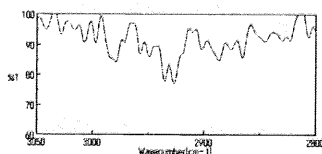
また、オゾンを発生させてから定常状態になってから後も、初期状態における吸収帯の誤差以上に、明確なピークの乱れが全ての吸収帯に渡って観測された。



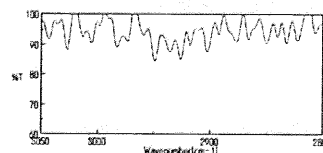
(Fig.1-6 Limonene のピーク)



(Fig.1-7 0 分後)



(Fig.1-8 5 分後)

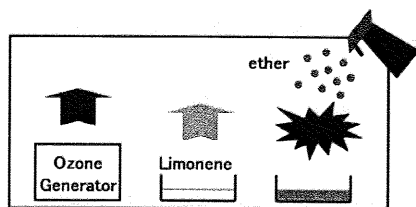


(Fig.1-9 10 分後)

また、測定では Ozone の吸収帯を明確に観測することはできなかった。

1.4.3.3. Ether 洗浄回収

急速冷却と Ar 置換を利用したエーテルによる洗浄回収により、反応生成物である Molozone の同定に成功したとする報告がある⁴¹⁾。それを踏まえ、特に急速冷却やアルゴン置換などを行わないまま、Diethylether による気相物質回収を試みた。開放系のデシケーター内でオゾン発生装置を稼働させ、同時に Limonene をシャーレ上から揮発させている環境下で、Diethylether を Fig.1-10 のように噴霧回収し、シャーレ上にどういった有機化合物が回収されてくるかを試した。



(Fig1-10 噴霧回収)

そうしたところ、回収した Diethylether 溶媒を直接、GC-MS 測定[Agilent 6890-5893]したところ、いくつかのシャープなピークが観測された。しかし、有機化合物らしきピークとしては現れず、通常カラムの汚れと考えられるようなフラグメントであった。

1.4.3.4. 考察

1) 安定物質の捕集

既存の手法における VOCs、アルデヒド類分析によって、洗浄剤、消臭剤双方が放散されている⑥のケースにおいてのみ濃度が向上している物質にいくつか注目した。

・検出された Terpene 類

香料散布の機会の④、⑥のケースに α -pinene、 β -pinene、とりわけ Limonene などの濃度増加が観察されたことで、消臭剤の影響が確認できた。

・塩素系物質

塩素系物質として、同定物質として P-dichlorobenzene、未同定物質として Tetrachlorinated benzene が⑥のケースにおいて、やや高濃度で検出されている。しかし、この濃度変化を塩素系物質のベンゼン環への反応の結果として捉えるには、定常状態でもある程度の濃度で塩素系物質が検出されていることから、難しい。

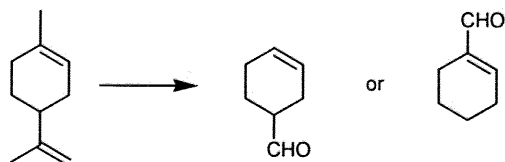
・Formaldehyde, Acetaldehyde

アルデヒド類は、定常状態の①、③、⑤よりも、作業後の②、④、⑥のケースの場合が高めであった。健康影響に大きく寄与する程度ではないが、こうした物質が何らかの反応生成物である可能性もありうる。

・Benzaldehyde

①～⑤で定量下限($0.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$)以下であった Benzaldehyde が消臭剤、洗浄両者存在時の⑥のケースのみ $4.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ という、ピーク面積で①～⑤の約 20 倍、定量下限からも約 15 倍という高濃度で検出された。

ベンゼン環側鎖のアルキル基が CHO まで酸化した反応が生じたとすれば、Styrene などベンゼン環を持つ物質の変化も観察できるはずだが、そうした物質濃度に顕著な変化は現れず、この反応では説明できない。そこで、Benzaldehyde として同定している物質を Benzaldehyde 類似の環状物質だと仮定して、反応系を考察した。



(Scheme.1-2)

Benzaldehyde は、例えば Styrene の Ozone 酸化によって生成されることが報告されているが、②や④の測定結果において、Benzaldehyde が生成されていなかったことから、①～⑥の測定結果に常に安定的な濃度で検出されている一置換芳香族が、Benzaldehyde の供給源になっているとは、考えにくい。ただ、測定②や④で Benzaldehyde の濃度上昇が観測されなかったことから、ベンゼン環上にカルボニル基を持った生成物ができたならば、それは、芳香剤と酸性洗浄液共存下での現象といえるであろう。

芳香族求電子置換における置換基効果として、Limonene の持つメチル基(アルキル基)、メチルビニル基は、オルト-パラ配向性の活性化基として働く。これは、官能基中の結合の極性により σ 結合を通じて電子を供与する誘起効果によって説明できる。また、これらの置換基は、共鳴効果による π 結合を通じた電子の環構造への供与や吸引はほぼないと考えられる。従って、本実験である程度の濃度で安定的に検出された Toluene や Styrene のような一置換ベンゼンよりも、オルト位の反応性の高まりによって、Limonene の方が置換基の酸化が進行しやすいと考えられる。

また、一般的に環からのびるアルキル基は酸化によって、カルボキシ基、カルボン酸への容易な反応進行が予想される。しかし、Tert-butyl benzene の KMnO_4 による酸化反応を行った際、Tert-butyl 基が反応しなかったという報告があり、この反応は芳香族の隣の位置で C-H 結合が攻撃され、中間体のベンジル型ラジカルを生成する反応であると考えられている。従って、この反応進行のためには、ベンゼン環の隣の炭素に水素が結合している必要があり、Limonene のメチルビニル基側の酸化反応は生じにくいのではないかと推測される。

そして、メチル基部位にパラ攻撃された場合、その後、正電荷がベンゼン環上で非局在化するが、第二級炭素上ではなく、第三級炭素上にある時に安定化する。

以上より、以下のような反応経路が主反応として進行した結果、カルボン酸まで酸化されなかった Benzaldehyde 類似物質が高濃度で検出されたのではないかと考えられる。

ただ、このように、安定に回収できる物質からでは、反応系に関与すると考える情報は、非常に限定されたものとなってしまう、その解釈は上記のように不十分なものになってしまう、といえる。

2) FT-IR 分析

FT-IR 分析は、物質の定性的に評価する目的で利用するには都合がよい。しかし、その場合、物質をできる限り高濃度で観察する必要がある。

今回の測定結果からも、Limonene 自体の減衰というものは説明できたとしても、それによって生成する、あるいは生成過程にある中間生成物といったものが、非常に低濃度でしか存在しえないと考えられる。Ozone を発生させてから定常状態になってから観測されたピークの乱れをもって、反応生成物の存在が示唆されていると考えることはできるが、どのような物質が存在しえるかという知見に関しては全く得ることができない。

これらのことから、FT-IR 測定によって Terpene/Ozone 反応を観測する際には、かなり高濃度の Terpene 類かつ低濃度の Ozone の存在する状態が望ましいといえる。そして、連続測定が可能な利点を活かして、反応が進行している状態の示唆として FT-IR を利用することであれば可能と考えられる。

3) Ether 回収

測定で観測されたピークは単純にカラムの汚れとして認識することができる。ただし、カラムの汚れだけとするには、数多くのピークが観測されていたことから、こうしたピークは単一種の化合物ではなく、気中にあったなんらかの微小粒子のかたまりを回収してきた結果ではないか、という可能性を考えた。これは、従前から指摘のある **Terpene/Ozone** 反応における微小粒子の生成を説明しているものとして理解可能である。

また、参考にした Ether 回収による手法は、精密な実験室的な手法であり、簡易な方法として中間生成物を回収方法に応用するのは困難であることを伺うことができた。

1.5. 本研究の目的

本研究の目的は、室内環境において起こりうるであろう化学反応を実験的に確認することで、室内において起こりうる二次的反応系をモデル化し、その定性し、メカニズムを解明することである。

大気中の化学物質濃度は、壁紙からの放散や換気などの **Primary Emission**(一次放散)だけではなく、化学反応による **Secondary Emission**(二次放散)の影響も受ける。そして、化学反応が生じうる環境では、その反応過程における中間体、中間生成物が存在する以上、場合によってはそうした物質が健康影響を引き起こす場合がある、と考えることができる。

こうした背景を受けて、室内の化学反応の生じやすさという点に今後注目が集まるであろうという将来的な展望から、実際に起こっている複雑な反応系を明らかにすることで、「今まで測定できていた物質だけでは、容易に安全性について言及できないケースがあるでしょう」ということを示唆することが、本研究の全体像としての目的である。そして、各オゾン濃度状況に対して **VOCs** の濃度レベルを融通無碍に応ずるべき必要性や、逆に、**VOCs** が存在するある種の環境下におけるオゾン濃度のコントロールの必要性を明示することが、その先にある具体的な目的となる。

しかし、大気中に存在する化学物質は無数に存在する（同定されたと報告されているものだけで 900 種類以上ある）ことから、対象物質自体を選択する組み合わせが無数にある点、さらに、温度や湿度などの環境因子の組み合わせも無限に考えられる点により、ターゲットとする環境設定を容易に行うことはできない。また、一方で、現在、室内環境での二次的反応系を解明する必要性から、現在進行形で盛んに研究が進められていることが想定され、その意味からも簡便なターゲット選択はできない。従って、具体的なターゲットの選択とそのモデル化は慎重に行う。その際、独創性として、当研究室において既に得られている知見から、より現実的に要求される知見の獲得を目指す。

また、ある反応メカニズムの存在を明らかにすることで、そのメカニズムが存在するか否かによる反応系の差異の比較検討を行う。

参考文献

- 1) 篠原 直秀 化学物質過敏症患者それぞれに過敏症状を発現させる化学物質の特定方法の確立とその応用 東京大学博士論文、2003
- 2) 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
- 3) Charles Weschler, IndoorAir 2005
- 4) 柳沢幸雄ら 化学物質過敏症 文春新書、2002
- 5) 大菅 力 シックハウス [法規☆健在☆換気] 完全マニュアル エクスナレッジ、2003
- 6) Charles J. Wescher and Ray Wells "Guest Editorial" Indoor air, 2004, 14, 373-375
- 7) Pwilliam W. Nazaroff, Charles J. Weschler "Cleaning producta and air fresheners: expose to primary and secondary air pollutants" Atmospheric Environment, 2004, 38, 2841-2865
- 8) Richard J. Shaughnessy, T. J. Mcdaniels, and Charles J. Weschler "Indoor Chemistry: Ozone and Volatile Organic Compounds Found in Tobacco Smoke" Environ. Sci. Technol., 2001, 35, 2758-2764
- 9) 日本オゾン協会オゾンハンドブック編集委員会編「オゾンハンドブック」サンユー書房
- 10) 日本建築学会編「室内空気質環境設計法」技報堂出版、2005
- 11) 藤嶋昭、橋本和仁、渡部俊也「光触媒のしくみ」日本実業出版会、2000
- 12) JohnMcMurry 「マクマリー有機化学(上) 第五版」237～241、2001
- 13) 経済産業省 省エネルギー技術開発プログラム 高濃度オゾン利用研究専門委員会「オゾンに関する安全管理基準」2005
- 14) Gold D. R., Allen G.; Damokosh, A.; Serrano, P.; Hayes, C.Castillejos, M. J. Air Waste Manage. Assoc. 1996, 46, 335-342
- 15) JohnMcMurry 「マクマリー有機化学(下) 第五版」1090～1096
- 16) 今村 博之、岡本 一、後藤 輝男、安江 保民、横田 徳郎、善本 知孝(編)「木材利用の化学」共立出版、1983
- 17) 神山 恵三、高居 貴美、山中 芳樹、渡辺 一弘、勝山 輝男、島上 和則、田中 伸介、岩田 信英、田中 和子『森林からの発散物質とその効用』 「環境科学」研究報告集、49-58 文部省環境科学特別研究 森林の環境調節作用研究班、1981
- 18) European Commission at its Joint Research Centre (JRC):Indoor air pollution: new EU research reveals higher risks than previously thought, Brussels, 2003
- 19) 厚生省生活衛生局企画課 生活化学安全対策室、「居住環境中の揮発性有機化合物の全国実態調査について」 1999

- 20) 厚生省、「シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会 第4回議事録」2000年
- 21) 谷田光克「ヒノキ科精油の抗菌作用と応用 *aromatopia* 9」フレグランスジャーナル社、1994
- 22) 野田耕右、長谷川麻子、石原修「新築戸建住宅における室内空気質の測定と引き渡し前における防水換気ガラリを使用した室内空気質の化学物質低減について」室内環境学会誌、2004、7、78-81
- 23) ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) "TLVs and BEIs (Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices)" 2003
- 24) Pommer, Linda ; Fick, Jerker ; Andersson, Barbro ; Nilsson, Calle:Development of a NO₂ scrubber for accurate sampling of ambient levels of terpenes.,*Atmospheric Environment*, 2002,.36(9), 1443-1452
- 25) Michael E. Jenkin, Dudley E. Shallcross and Jeremy N. Harvey, "Development and application of a possible mechanism for the generation of *cis*-pinic acid from the ozonolysis of α - and β -pinene" *Atmospheric Environment*, 34(18), 2000, 2837-2850
- 26) IPCS UNEP/ILO/WHO 「国際簡潔評価文書 (Concise International ChemicalAssessment Document) No.5 Limonene 」世界保健機関 国際化学物質安全計画 国立医薬品食品衛生研究所 化学物質情報部、1998
- 27) C. C. Lai, B. J. Finlayson-Pitts, W. V. Willis "Formation of secondary ozonides from the reaction of an unsaturated phosphatidylcholine with ozone" *Chem. Res. Toxicol.*, 1990, 3(6), 517-523
- 28) C. C. Lai, S. H. Yang, B. J. Finlayson-Pitts "Interactions of monolayers of unsaturated phosphocholines with ozone at the air-water interface" *Langmuir*, 1994, 10(12), 4637-4644
- 29) William W. Nazaroff, Glen R. Cass "Mathematical modeling of chemically reactive pollutants in indoor air" *Environ. Sci. Technol.*, 1986, 20, 924-934
- 30) Michael E. Jenkin, Dudley E. Shallcross and Jeremy N. Harvey "Development and application of a possible mechanism for the generation of *cis*-pinic acid from the ozonolysis of α - and β -pinene" *Atmospheric Environment*, 2000, 34(18), 2837-2850
- 31) Michael E. Jenkin, Dudley E. Shallcross and Jeremy N. Harvey "Development and application of a possible mechanism for the generation of *cis*-pinic acid from the ozonolysis of α - and β -pinene" *Atmospheric Environment*, 2000, 34(18), 2837-2850
- 32) Erker Fick, Linda Pommer, Barbro Andersson and Calle Nilsson"A study of the gas-phase ozonolysis of terpenes: the impact of radicals formed during the reaction" *Atmospheric Environment*, 2002, 36, 3299-3308
- 33) Theodore S. Dibble "Reactions of the Alkoxy Radicals Formed Following

- OH-Addition to α -Pinene and β -Pinene. C-C Bond Scission Reactions" *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 4228-4234
- 34) Xiaoyu Liu, Mark Mason, Kenneth Krebs, and Leslie Spark "Full-Scale Chamber Investigation and Simulation of Air Freshener Emissions in the Presence of Ozone" *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38, 2802-281
- 35) Zhihua Fan, Paul Liroy, Charles Weschler, Nancy Fiedler, Howard Kipen and Junfeng Zhang "Ozone-initiated Reaction of Volatile Organic Compounds under Simulated Indoor Conditions" *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37, 1811-1821
- 36) Pommer, Linda "Oxidation of terpenes in indoor environments: A study of influencing factors" Umeå University, Doctoral thesis, 2003
- 37) Jeehlun Lee and Joseph J. Grabowski "Reaction of the Atomic Oxygen Radical Anion and the Synthesis of Organic Reactive Intermediates" *Chem. Rev.* 1992, 92, 1611-1647
- 38) Lenka Kimmel, Mehmet Coelhan, Gunter Leupold, Walter Vetter, and Harun Parlar "FTIR Spectroscopic Characterization of Chlorinated Camphenes and Bornenes in Technical Toxaphene" *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 3041-3045
- 39) Hallquist, M. Wangberg, I., Ljungstrom, E., Barnes, I., Becker, K.-H. "Aerosol and Product Yields from NO₃ Radical-Initiated Oxidation of Selected Monoterpenes" *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33, 553-559
- 40) Tsung-Hung Li, Barbara J. Turpin, , Helen C. Shields, Charles J. Weschler "Indoor Hydrogen Peroxide Derived from Ozone/d-Limonene Reactions" *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36, 3295-3302
- 41) Karl Griesbaum, Vasile Miclaus "Isolation of Ozonides from Gas-Phase Ozonolyses of Terpenes" *Environ. Sci. Technol.* 1998, 32, 647-649
- 42) 篠原 直秀 化学物質過敏症患者の症状を発現させる化学物質の同定及び定量法の確立 東京大学修士論文、2000
- 43) 水越厚史 呼気分析による環境中VOCsへの曝露評価 東京大学修士論文、2003

第2章 中間体捕捉のための新規手法の開発

2.1. 序文

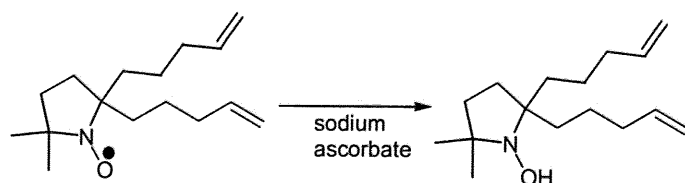
2.1.1. 中間体捕捉の問題点

第1章で示したように、シミュレーション上、どのような化学物質が生成されているかについて想定することはできても、実験的な手法によって得られる知見から室内環境における反応経路上の中間生成物を補足したり、想定したりすることで反応経路を追跡できることはできなかった。

2.1.2. 還元剤について

有機合成における手法として、2,2-Dipentenyl-5,5-dimethylpyrrolidin-1-yloxy radical や 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidyloxy radical のように、ラジカル状態の方がより安定に存在する物質のラジカル部分を還元しうる、アスコルビン酸による還元がある。

このように強力な還元剤として働くことのできるアスコルビン酸を用いることで、Terpene/Ozone 反応の反応過程におけるラジカル状態のもの、あるいはモルオゾニドを形成している段階のようなものなどといった不安定な物質を、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はないかと考えた。



(Scheme.2-1 ラジカルの還元)

2.1.3. 実験目的

本実験の目的は、Ozone/Limonene の気相反応において、強力な還元剤として使用されているアスコルビン酸を利用することで、反応過程上で形成されると予測される不安定な Ozonide、Molozonide などの中間体を、安定化した形で捕集することである。これにより、捕集されてきた物質を同定することで、反応過程上に存在する物質を把握することで、気相上で生じている反応過程に関する知見を収集する方法を模索する。

2.2. 実験手法

2.2.1. 試料

- ・ Diethylether [Wako 製]
- ・ d-Limonene [Wako 製]
- ・ Sodium Ascorbate [Wako 製]
- ・ 超純水 (Elix3, gradientA10 : MillPore Ltd. により生成)

- ・ シリカゲル [Wako 製]

2.2.2. 実験装置

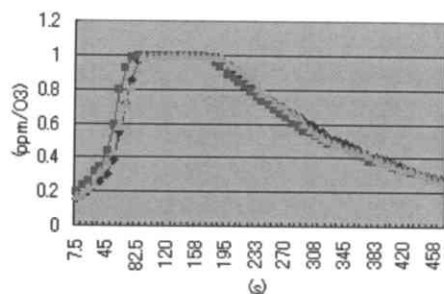
- ・ オゾン発生装置

一般に、オゾン発生装置はコロナ放電と紫外線を利用したものが存在する。今回の実験で使用したオゾン発生装置は、空気清浄機として市販されているものであり、オゾン発生方法としては、コイルの放電効果によって酸素分子を生成させる手法が採用されている。オゾン発生能力は 12 g~24 g/h、8 l/min として評価されており、20~40 m² 向けの家庭用とされている。

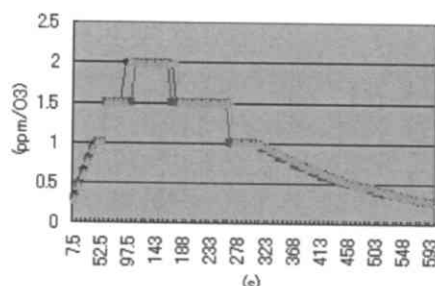


(Fig.2-1 オゾン発生装置)

実際のオゾン発生濃度について測定を行った。オゾン発生器は 10 分間隔の中で 2 分間の On、8 分間の Off を自動的に繰り返しており、Ozone 放散濃度スケールについては、オゾン発生器を安置したデシケーターから流入量が約 1400 ml/min の場合、最大濃度 1ppm で Fig.2-1 のような 10 min 刻みでの濃度変化(手法 1)、流入量が約 700ml/min の場合、最大濃度 2 ppm で Fig.2-2 のような 10 min 刻みでの濃度変化(手法 2)を行っている、測定結果から考えられた。なお、各 3 点は清浄空気発生装置稼動 30 分後、Ozone 発生装置を稼動させ、そのさらに 30 分後を時刻 0 とし、時刻 0、時刻 60 分、時刻 120 分を開始時間として記録をとったものである。この結果から、いずれの時間においても、同程度の Ozone 濃度を供給しえる、と考えた。また、反応系内部の Ozone 濃度変化を UV を利用した濃度測定法で観測したとしても、共存物質の干渉によって正確な Ozone 濃度は得られないと考え、実験系内部の Ozone 濃度の測定は行わなかった。



(Fig.2-2 手法 1 による Ozone 濃度)



(Fig.2-3 手法 2 による Ozone 濃度)

- ・ パーミエーター

Terpene 類は、パーミエーター(ガステック社製)を用いて、高濃度で放散させた。

ガステック資料より、パーミエーター (校正ガス発生装置) から一定濃度で放出される

標準ガス濃度の求め方は、以下のように与えられている。

$$C = \frac{K \times Dr \times 10^3}{F} \quad (1.1)$$

C:標準ガス濃度 (ppm)、 F:希釈ガス濃度 (ml/min)、 Dr:拡散速度 (μ g/min)

K:ガス重量を容積変換するための係数

$$K = \frac{22.4}{M} \times \frac{273+t}{273} \times \frac{760}{P} \quad (1.2)$$

M:分子量、 t:温度(°C)、 P:圧力(mmHg)

パーミエーター(校正ガス発生装置)内のディフュージョンチューブに液体 A(2 ml~4 ml)を導入することによって、一定濃度の気体 A を発生させる。これを装置系に流す際の、窒素を希釈ガスとして用いた場合の、気体 A の放散速度を理論計算で求める手法を用いて、Terpene 類として利用する Limonene, α -Pinene の濃度について検討する。

パーミエーターから放散される α -pinene の濃度について、物性値を化学便覧で参照して、偏心因子 ω を求める Edmister の式に代入すると

$$\theta = \frac{T_B}{T_C} = \frac{430}{235.3} = 1.827$$

$$\omega = -2.377$$

また、

$$\sigma (10^{-10} m) = \left(\frac{T_C(K)}{p_C(atm)} \right)^{1/3} (2.3551 - 0.087\omega)$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = T_C (0.7915 + 0.1693\omega)$$

このとき、ボルツマン定数 $k = 1.381 \times 10^{-23}$ (J·K⁻¹) である。

α -pinene については上記より、N₂ の物性値は化学工学便覧を参照すれば、

$$\sigma_{\alpha\text{-pinene}} = 5.176$$

$$\sigma_{N_2} = 7.85$$

$$\varepsilon_{\text{acetone}} = 4.738 \times 10^{-21}$$

$$\varepsilon_{N_2} = 1.39 \times 10^{-21}$$

清浄空気を N₂ がほぼ 100% の気体として、2 成分系とした場合より、

$$\sigma = \frac{\sigma_{\text{acetone}} + \sigma_{N_2}}{2} = 6.01$$

$$\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_{\text{acetone}} \varepsilon_{N_2}} = 2.57 \times 10^{-21}$$

室温 $T = 25$ (°C) $\doteq 298$ (K) の時、規格化温度 T_N (K) は

$$T_N = \frac{kT}{\varepsilon} = 1.60$$

この時、無極性気体の場合、拡散に関する還元衝突積分 Ω_D は、L-J 模型を用いて

$$\Omega_D (L-J) = \frac{1.06036}{T_N^{0.1561}} + \frac{0.19300}{\exp(0.47635T_N)} + \frac{1.03587}{\exp(1.57996T_N)} + \frac{1.76474}{\exp(3.89411T_N)} = 1.12$$

よって、拡散係数 D_{12} ($m^2 \cdot s^{-1}$) を Chapman-Enskog の第一近似式を用いて求めれば、大気圧 $p = 101.3$ (kPa)、分子量 $M_{\alpha\text{-pinene}} = 136.0$ 、 $M_{N_2} = 28.0$ より

$$D_{12} = 0.1883 \times 10^{-4} \times \frac{\{T^3 (M_{\alpha\text{-pinene}} + M_{N_2}) / M_{\alpha\text{-pinene}} M_{N_2}\}^{1/2}}{p \sigma^2 \Omega_D} = 4.86 \times 10^{-6} (m^2 \cdot s^{-1})$$

パーミエーター (校正ガス発生装置) 内のディフュージョンチューブに液体 A (2 ml~4 ml) を導入することによって、一定濃度の気体 A を発生させる。これを装置系に流す際の、窒素を希釈ガスとして用いた場合の、気体 A の放散速度を理論計算で求める手法について記述する。

パーミエーターで調製できるガスの最低流量は 200 mL/min であるから、この流量の時ガスの濃度は $200Dr$ (g / m^3) = $2Dr \times 10^5 = 0.972Dr$ ($\mu g / m^3$) となる。

実際のパーミエーターから目的の場所に入るまでの流路への吸着やリークを考慮に入れて、定量可能な濃度上げるためにどの程度の時間流せば良いのかを検討する必要がある。

D-tube の拡散長は $\Delta x = 0.10$ (m)、 α -pinene の 20°C での飽和蒸気圧は化学便覧を参照して、 $p_{\text{sat}} = 51.4$ (mmHg) = 6831 (Pa)、気体定数 $R = 8.314$ ($Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) であるので、チューブの外では濃度が 0 であることと、発生する気体が理想気体であることを仮定すると、液面での濃度を ΔC ($mol \cdot m^{-3}$) とおけば、Fick の法則より acetone の放散速度 J は

$$J = D_{12} \frac{\Delta C}{\Delta x} = D_{12} \frac{(p_{\text{sat}} / RT)}{\Delta x} = 1.34 \times 10^{-4} (mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}) = 3.28 (g \cdot m^{-2} \cdot min^{-1})$$

今回の二回の実験とも、用いたディフュージョンチューブ (D-tube) の内径は 30mm であるので J に断面積を換算して拡散速度 Dr は、

$$Dr = 3.285.48 \times (30 \times 10^{-3})^2 \pi (g/min) = 9.28 (\mu g / min)$$

従って、パーミエーターから放散される α -pinene 濃度の最大化を目指して、25°C、1.4atm より $K=0.59$ 、流速は 200 ml/min、ディフュージョンチューブの内径 30 mm で放散させた α -pinene の濃度は、

$$C = \frac{K \times Dr \times 10^3}{F} = 27(\text{ppm})$$

従って、約 400 ml/min で α -pinene を流入させることで、約 10ppm スケールでパーミエーターにより、 α -pinene を流入させることができる、と考えた。

Limonene についても、同様の検討を行い、約 400 ml/min で α -pinene を流入させることで、約 10ppm スケールでパーミエーターにより、 α -pinene を流入させることができる、と考えた。

・清浄空気発生装置

また、清浄空気発生装置(新菱エコビジネス社製)を使用し、これによって供給される清浄空気を利用して利用した。清浄空気発生装置の発生能について、発生した清浄空気のカルボニル類、VOC 類の濃度測定を行い、検証した。濃度測定方法は第 1 章と同様である。総運転時間は、60 時間の時点であった。電源を入れ、30 分間運転後、2 回測定を行った。測定時間は、それぞれ 1 回目 125 分、2 回目 145 分であった。結果を Table.2-1 に示す。平均すると、カルボニル類は、4.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、VOC 類は 9.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、特に本実験でターゲットとする Terpene 類が検出されなかった点、アルデヒド類が十分に低濃度である点から、この装置から供給される清浄空気をバックグラウンドと使用することに問題は無いと考えられる。

カルボニル類 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Carubonyl	1回目	2回目	平均
Formaldehyde	<0.4	<0.3	-
Acetone	4.4	4.0	4.2
Benzaldehyde	<0.3	0.4	-

VOC類 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

TVOC	10.0	8.9	9.4
TVOCid*1	6.4	4.7	5.6
TVOCunknown*2	3.5	4.2	3.9

1,1,1-Trichloroethane	-	-	-
1,2-dichloroethane	-	-	-
Benzene	0.0	0.0	0.0
2,2,4-Trimethylpentane	-	-	-
1,2-Dichloropropane	-	-	-
Trichloroethylene	-	-	-
Heptane	-	-	-
Methylisobutylketone	-	-	-
Toluene	1.3	1.0	1.1
Dibromochloromethane	-	-	-
Octane	-	-	-
Tetrachloroethylene	-	-	-
Ethylbenzene	0.6	0.4	0.5
m,p-Xylene	0.6	0.4	0.5
Styrene	1.0	0.9	1.0
o-Xylene	0.6	0.4	0.5
Nonane	-	0.2	0.2
alpha-Pinene	-	-	-
m,p-Ethyltoluene	-	-	-
1,3,5-Trimethylbenzene	0.1	-	0.1
beta-Pinene	-	-	-
o-Ethyltoluene	-	-	-
1,2,4-Trimethylbenzene	0.3	0.2	0.2
p-Dichlorobenzene	1.8	1.1	1.5
1,2,3-Trimethylbenzene	-	-	-
Limonene	-	-	-
1,2,4,5-Tetramethylbenzene	-	-	-

- 定量下限以下

*1 上記27物質の合計

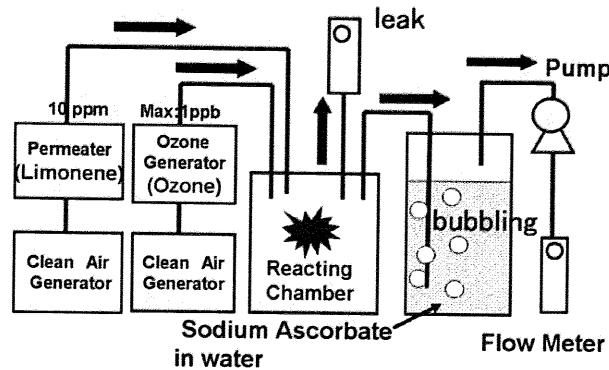
*2 上記以外の物質の総量をtoluene濃度に換算した値

(Table.2-1 Adclean による清浄空気のカルボニル類、VOC 類の濃度)

- ・ポンプ (Pocket Pump 210-1002) [SKC 製]
- ・石鹼膜流量計 (DC-Lite Primary Flowmeters) [SKC 製]
- ・GC-MSHP6890-HP5973 [HewlettPackard Ltd.]
- ・活性炭ガスタンク [柴田科学製]
- ・高速液体クロマトグラフィー(HPLC)-ダイオードアレイ検出器 [HP1100Series, Hewlett Packard Ltd.]
- ・Sep-PakXPoSure Aldehyde Sampler [Waters 社製]
- ・Ozone Scrubber

2.2.3. 実験手順

実験系は Fig.2-4 の通りであり、清浄空気発生装置を用い、反応器(約 3 L)内で Limonene と Ozone の反応を生じさせる設計とした。



(Fig.2-4 実験系)

Limonene は、パーミエーター(ガステック社製)を用い、毎回約 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んだ。また、Ozone は、毎回最大約 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。チャンバー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。

当初、安定的なバブリングができなかった問題については、清浄空気を送り込む一方で、それ以下の流量でのポンプ吸引によるバブリングを行い、意図的に設けたリークから空気を外に流す仕組みに工夫したことで改善できた。

反応開始前には、まず清浄空気発生装置を 1 時間稼働させて、反応器内の不純物を追い出した後、オゾン発生装置を 30 分稼働させ、反応器内へ推移が安定したと考えられる時間を測定開始点とした。

また、反応器内部にはシリカゲル 500 g を充填させることで、内部の湿度は 0 % とし、気温は Room Temperature (20 ± 5 °C) で測定を行った。

1) アスコルビン酸からの抽出

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 において分析を行った。(N=5) 各試行における流量は、Table.2-2 の通りである。

試行	Limonene 流量	Ozone 流量	回収部流量
1	435	1576	823
2	416	1612	834
3	422	1555	855
4	401	1642	826
5	425	1605	834

(Table.2-2 流量 : mL/min)

なお、Blank として、アスコルビン酸溶液のみからの抽出溶媒、Limonene のみ放散させた場合の抽出溶媒、Ozone のみ放散させた場合における抽出溶媒についても、回収した。

2) DNPH-Sampler

アスコルビン酸から抽出した約1 mLの溶媒をDNPH-Samplerに流し込んだ後、アセトニトリル10 mLを約1 mL/minでカートリッジ中に流すことで、DNPH誘導体をメスフラスコ内に抽出した。その後、抽出溶液2 mLをバイアル瓶に回収し、高速液体クロマトグラフィーダイオードアレイ検出器に打ち込み、分析を行った。

3) Terpene 類、アルデヒド類濃度測定

同一実験環境下において、反応器末端部にカーボンチューブ並びに DNPH-Sampler を付属させ、ポンプによる吸引回収を行うことで、反応器内の Terpene 類、アルデヒド類の濃度変化を観測した。Terpene 類回収のための流量、98 mL/min、吸引時間は 10 min とした。Aldehyde 類回収のための流量は、960 mL/min、吸引時間を 60 min とした。

また、本実験では高濃度で Ozone が放散されていることを考慮して、カーボンチューブ並びに DNPH-Sampler の直前に Ozone Scrubber を設置した。

2.2.4. 分析手法

1)

回収した溶媒は直接、GC-MS で分析した。分析条件は以下のとおりである。

Column	HP5-MS capillary column 30 m × 0.25 mm (0.25 μm)
Carrier gas	He
Flow rate	1 mL/min
Injection volume	20 μL
Split ratio	10 : 1
Injector temperature	250 °C
Column temperature	40 °C (4 min) - (10 °C /min) - 280 °C.

(Table.2-3 分析条件)

2)

従来のDNPHサンプラーによる捕集法によって、HCOHとして認識されるものは、HCOHそのもののみであった。一方、還元剤を用いた後の抽出溶液をDNPHサンプラーに打ち込んだ後、HPLCで分析してHCOHとして認識されるものは、アスコルビン酸による還元による作用により、HCOHそのものだけではなく、 CO^{2-} 、 HCO^- といった生成物も含まれると考えられる。両者を直接比較することはできないが、反応系を理解する上で有用であると考え、小さな分子構造である中間生成物の把握を試みた。

DNPH-Samplerからの抽出溶液2 mlをバイアル瓶に回収し、高速液体クロマトグラフィー-ダイオードアレイ検出器に打ち込み、分析を行った。

Column ZORBAX Eclipse XDB-C18
4.6mm × 250mm (5 μm)
Mobile phase CH ₃ CN : H ₂ O = 65 : 35 (v/v)
Flow rate 1.0 mL/min
Injection volume 20 μL
Column temperature 35 °C
Detector Diode Array Detector (DAD) 365 nm

(Table.2-4 分析条件)

3)

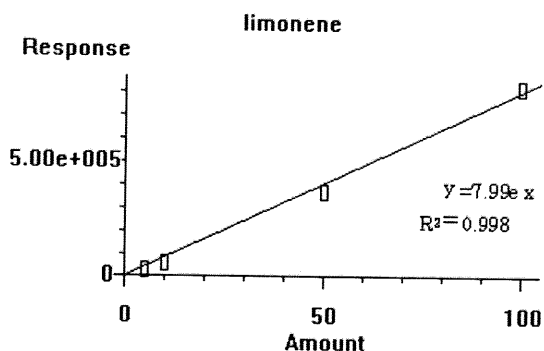
・Terpene 類濃度

Terpene 類の濃度測定手法については、従来本研究室で行われてきた手法を参考にして以下のように行った。

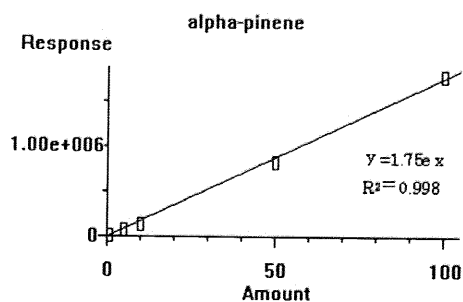
気相のVOCsの吸着、分析方法としては、アクティブサンプリングによる固相吸着・溶媒抽出法を採用した。捕集してきた活性炭チューブから活性炭を取り出し、褐色試験管に入れる。そこに1 mLの二硫化炭素(特級試薬 or 作業環境試験用, 和光純薬)を入れ、超音波に約10分かけて抽出した。GC-MSは感度のばらつきが大きいことから、内部標準法を用いることとし、内部標準試薬としてはトルエン d₈を抽出溶媒である二硫化炭素に入れて用いた。二硫化炭素のビンの開封時(500 mL)に、約0.5 mLのトルエン d₈を直接ビンに入れた。遠心分離器に約10分かけて活性炭を沈降させ、上澄み液をバイアルに移し、1 μLをオートサンプラーによってガスクロマトグラフィー-質量分析器(GC-MS, HP6890-HP5973, HewlettPackard Ltd.)に打ち込み分析した。VOCs類を分離するカラムとしては、HP5-MS capillary column (Hewlett Packard Ltd.; 30 m × 0.25 mm I.D.; film thickness 0.25 μm)を用いた。

なお、本実験では、Terpene類を一般の室内環境測定よりも高濃度で取り扱うことから、検量線の取り扱いに留意した。標準試薬(揮発性化学物質45種混合標準溶液(1 mg/mL)、

関東化学) を二硫化炭素液で希釈し、1.0、5.0、10、50、100 $\mu\text{g/mL}$ の標準液を作り、それらをGC-MSにより分析し、Terpene類のアバンダンス比を縦軸に、Terpene類の濃度を横軸にとって内標検量線を作成した。毎測定ごとに標準物質の調製および検量線の作成を行った。1.0 – 100 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で分析可能であり、10 ppm程度の分析も5分程度の短時間の回収で可能になると考えた。Limonene、 α -pineneの検量線及び分析条件は、以下のとおりである。



(Fig.2-5 Limoneneの検量線)



(Fig.2-6 α -pineneの検量線)

Column	HP5-MS capillary column 30 m \times 0.25 mm (0.25 μm)
Carrier gas	He
Flow rate	1 mL/min
Injection volume	20 μL
Split ratio	10 : 1
Injector temperature	250 $^{\circ}\text{C}$
Column temperature	40 $^{\circ}\text{C}$ (4 min) - (10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) - 280 $^{\circ}\text{C}$.

(Table.2-5 分析条件)

・カルボニル類濃度測定

DNPHSamplerの開口部に10 mLのガラスシリンジを接続し、アセトニトリル10 mLを約1 mL/minでカートリッジ中に流すことで、DNPH誘導体をメスフラスコ内に抽出した。

その後、

抽出溶液2 mLをバイアル瓶に回収し、高速液体クロマトグラフィー-ダイオードアレイ検出器に打ち込み、分析を行った。

Column ZORBAX Eclipse XDB-C18
 4.6mm × 250mm (5 μm)
 Mobile phase CH₃CN : H₂O = 65 : 35 (v/v)
 Flow rate 1.0 mL/min
 Injection volume 20 μL
 Column temperature 35 °C
 Detector Diode Array Detector (DAD) 365 nm

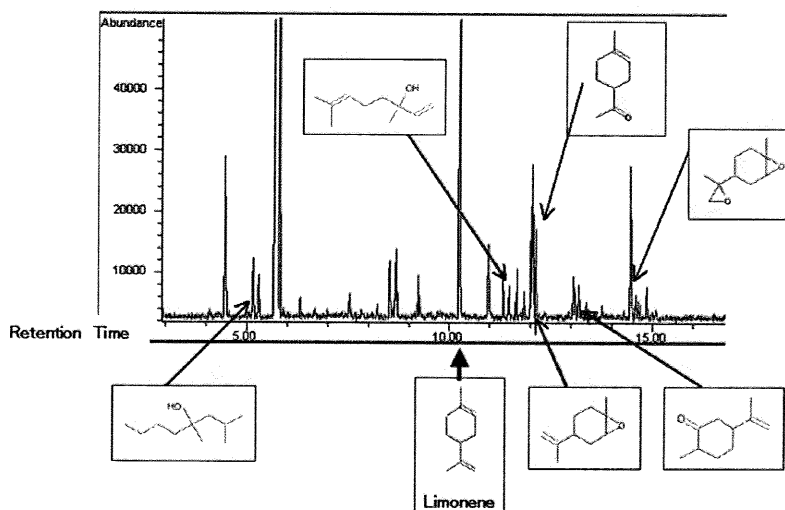
(Table.2-6 分析条件)

2.3. 結果と考察

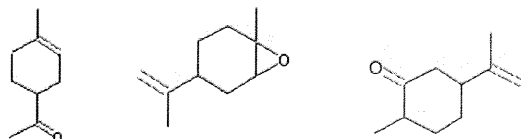
2.3.1. 捕集物質の推測

Blank として回収した溶媒の GC-MS 分析で、顕著なピークは基本的に観察されず、バックグラウンドとして、これらのピークを取り扱うことができると考える。ただし、Limonene のみを放散させた場合において、注目すべきピークが検出された一例があり、それについては例外として後述する。

この実験による GC-MS 分析を行った結果の一例を Fig.2-7 で示す。5 回の試行においていずれも Fig.2-7 のように、多数の物質のピークを検出することができた。これらのピークは、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前後の反応中間体が還元され、捕集された物質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もっていた。すなわち、Fig.2-8 で一部示しているようなケトン類、エポキシド類のような物質が溶液中に回収されたと考えられる。



(Fig.2-7 GC-MS 分析結果)



(Fig.2-8 Reduced Substances)

本稿では、こうした物質を酸化物が還元された物質として **RS(Reduced Substances)** として記載する。また、二重結合開裂以前の 1 段階目の反応途上で物質が還元されたと考えるものを **RS1**、それ以降の 2 段階目以降の物質が還元されたと考えるものを **RS2** として記載する。

これらの物質の同定に関しては、限定された物質のみが存在する環境下での実験である点、フラグメントのアルゴリズム計算上 90%以上の高い適合度でこれらの物質が説明されている点から、ある程度の確からしさを持って説明できているといえる。とりわけ、**Limonene** の有する 2 つの二重結合のうち、どちら側で酸化が進行しているかについては、**Methylvinyl** 基の存在の有無から推測ができる点、**Mc Lafferty** 転移の観察など特徴を十分認めることができる点など、各フラグメントにおいて満足する説明が可能であった。

Limonene 由来の **RS** の詳細な定性については、以下のような観点と、想定しうる物質の検討による複合的な観点からの同定を行った。得られた情報の一例である表 1 を用いながら、ここでは考察を行う。^{6) 7) 8)}

・適合率

フラグメントの傾向から、アルゴリズムによって想定される物質と適合率を得ることができる。**Reference** との比較で、**BasePeak** などとの比較を行うことが可能である。

・最大の m/z (質量電荷)

基準となる分子イオンピークの見当となる。ただし、明白な分子イオンピークは確認されないことも多いため、「奇数の分子数を持つ分子は窒素原子を持つ」などといった規則からの排除や、**M-15** ピーク (CH_3 の離脱)、**M-18** ピーク (H_2O) などの存在は、分子イオンピークの確認になること、あるいは、分子イオンの安定度の考察などから、分子イオンピークを考察することになる。

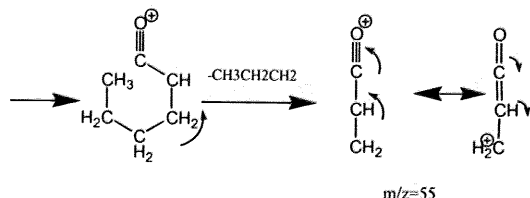
・ケトン類の特徴

今回の分析において、「55」のピークの存在の有無が非常に重要となる。

55 近辺で炭素と水素のみから構造が形成されると仮定すると、 $\text{C}_4\text{H}_6(54)$ 、 $\text{C}_4\text{H}_7(55)$ 、 $\text{C}_4\text{H}_8(56)$ などであり、脱離するフラグメントとして考えるのは、 $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCHCH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ などである。今回予測されうる環状物質からの脱離で、これらのフラグメントが強度をもって脱離するようなピークが炭素水素とのみの化合物から形成されることは考えにくい。(Limonene で見られるフラグメントが、136,121,107,93,79,68,53 であるように、55 からずれる)

図3の特異な脱離機構で表現される C_3H_3O の存在が高く支持され、還元物由来の脱離フラグメントを観察している可能性が支持される。

また、(57, 71)は、脂肪族ケトンの特徴である。



(Scheme.2-2 ケトンの特徴)

・ M 近傍の変化

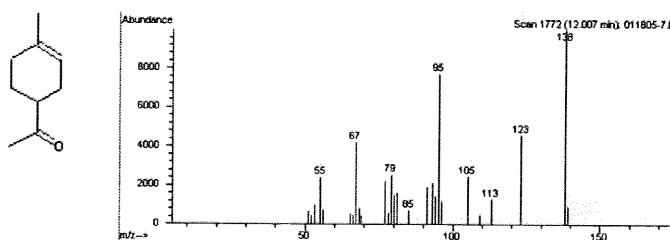
存在量の少ない同位体を含んだピークが M+1 や M+2 などの同位体ピークを与えることから、検出されるイオンピーク強度を想定することで、C,H,O の原子数が推定でき、情報を得ることができる。ただし、明白に検出されることは少なく、濃い濃度でのピーク観察、同定が期待される。

・ その他

RT(Retention Time)の位置と各フラグメントピークを精緻に観察することで、多くの情報を得ることができる。

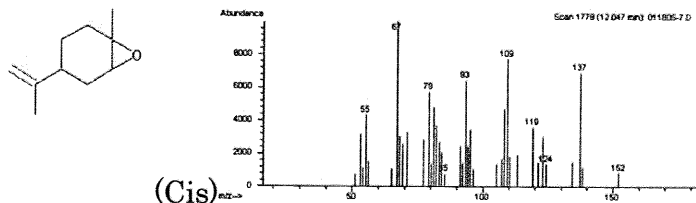
これらの解析から、特に以下の6箇所の Retention Time における物質の定性が以下のような物質として同定できたと考えられる。測定されたフラグメントと同時に記載する。

・ RT : 12.00



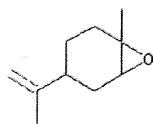
(Fig.2-9)

・ RT : 12.05

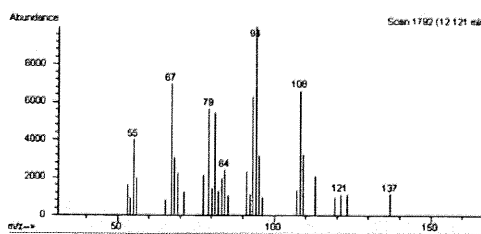


(Fig.2-10)

• RT:12.12

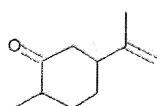


(Trans)

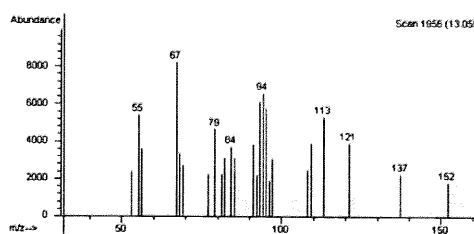


(Fig.2-11)

• RT : 13.06

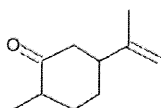


(Trans)

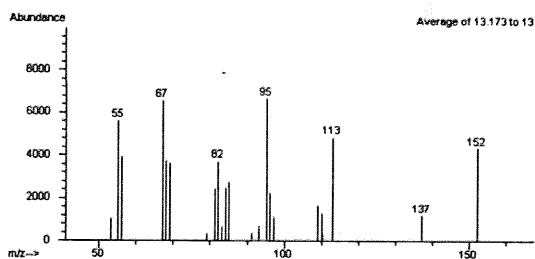


(Fig.2-12)

• RT:13.16

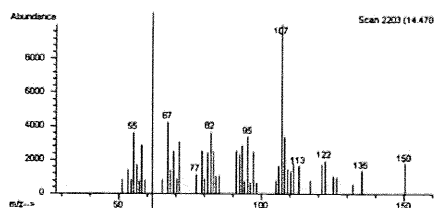
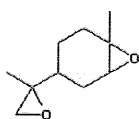


(Cis)



(Fig.2-13)

• RT : 14.47



(Fig2-14)

また、この反応系における Limonene およびアルデヒド類の濃度変化は Table.2-3 の通りであった。これにより、従来報告されているように、Ozone 共存下で Limonene 濃度の減少、反応系の生成物としてのアルデヒド類の増加が観察された。

	反応開始前	1 h 後	2 h 後
Limonene	3314.29	1415.31	435.71
Formaldehyde	<1.57	70.67	78.27
Acetaldehyde	<2.00	41.67	36.41
Acetone	<6.33	27.64	27.94

(Table.2-3 濃度変化、 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

また、各反応開始前の時点では、以下のように Limonene 濃度が確認され、約 10 ppm の濃度で反応器内に供給されていることが確認された。

N	1	2	3	4	5
Limonene	3314.29	3601.02	4488.78	3918.37	3622.45

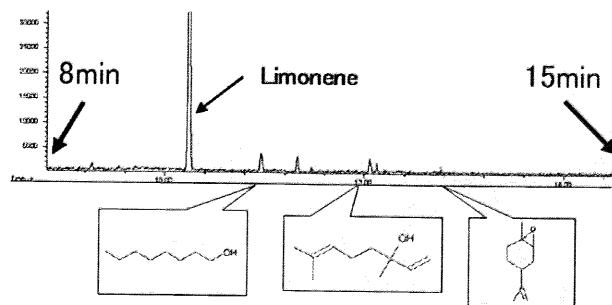
(Table.2-4 開始前 Limonene 濃度、 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

一方で、環状の二重結合が酸化的開裂を起こした後の物質が、Retention Time 5 min~11 min の位置に検出されていると考えられる。しかし、二段階以上の反応経路を経て生成された化合物の明確なピークは同定するのは困難であった。ただ、中には高い同定率で物質を確認できるピークも存在した。現在、これは、酸化的開裂によって二重結合が切断されて以降の酸化物質が、アスコルビン酸によって還元されているとすると説明できるが、今後、引き続き検討が必要である。

例として次のような物質の可能性が示唆された。

- ・ Butanoic Acid (カルボン酸) や Tetrahydro linalool(アルコール)のような酸化物である可能性
- ・ 同定推測物質の中では、M=130 の Hexanol や M=146 の 3,4-Hexanodiol が取りうる形として、高い可能性
- ・ 121 が分子イオンピークとなることはなく、136 や 152、154 の分子イオンピークの物質がありうる。その中で、Linalool 系または、そのアルコール部位がケトンになったものが高い可能性

なお、Limonene だけを放散させた場合において、下記の Fig.2-15 ように、非常に微弱なピークながら、RS ではないかと考えることのできるピークをいくつか判断することができた例があった。同定を行ったが、先に示した Retention Time の位置や同定化学物質とは異なった。これを単純に測定上のミスとして認識することもできるが、解釈としては、Limonene が Ozone のほぼ存在していない状況下でも自然に空気酸化しており、その結果としてこのようなピークを観察しえたという解釈も可能である。ただし、ピークとしては非常に微弱であり、今回の測定レベルではこうしたピークは無視できると考えた。



(Fig.2-15)

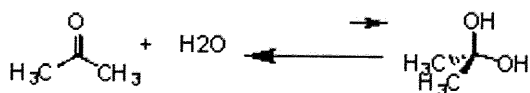
なお、抽出物質を打ち込んだ DNP-H-Sampler による HPLC 分析では、顕著なピークを得ることができなかった。

これは、Formaldehyde 類物質(HCOH 、 CO^{2-} 、 HCO^- など)をアスコルビン酸水溶液中で捕集しようとした時、水溶液中で Formaldehyde の水和が起こり、水和された状態となったものを捕集してしまうため、目的物質を判別できていない可能性がある。これに対して、エーテル中を硫酸ナトリウムで脱水するという対策が考えられるが、水和された状態ではエーテルへの溶解が困難となる可能性があり、うまく抽出できていない可能性がある。

ただし、Acetone の水和はメチル基の立体障害によって阻害されるため、Acetone 分子は DNP-H によって誘導体化可能と考えられるので、この手法については、感度の観点から今後検討する必要がある。



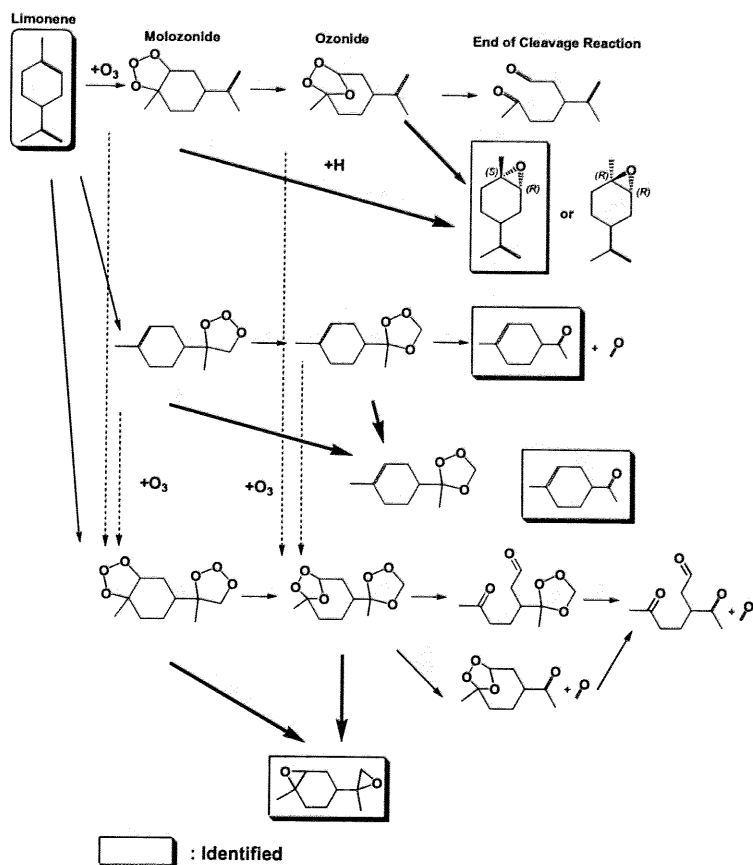
(Scheme.2-3 Formaldehyde の水和)



(Scheme.2-4 Acetone の水和)

2.3.2. 反応経路の推測

これらの結果から、同定物質の捕集メカニズム、および、予測される第一段階の反応経路は、Scheme.2-5 の通りであると考えられる。環状構造が維持されている点から、アスコルビン酸による還元は、Ozone による酸化的開裂が完全に進行する前の段階で生じていると考えられる。すなわち、Molozonide、Ozonide 形成の段階で還元作用が生じることで、安定的なエポキシドやケトンの形で、反応中間体が回収されてきている、と考えることができた。



(Scheme.2-5 捕集メカニズムと予測される反応経路)

また、ここで、各物質の存在比について考慮を行う。GC-MS 分析による Electron Abundance が各物質の存在量を表現していると仮定して、各思考におけるピークの Electron Abundance を算出すると、Table.2-5 の通りであった。

RT	同定構造		1	2	3	4	5
12		-	291208	218547	-	245061	291870
12.05		Cis	434670	323717	2073184	386714	366534
12.12		Trans	220712	200496	337635	234155	246532
13.06		Trans	124423	76235	23186	96753	102894
13.16		Cis	101263	56911	99514	81827	88678
14.48		-	390589	315383	-	364512	336712

(Table.2-5 各ピークにおける Electron Abundance)

ピークの重なりなどで検出するのが困難であった 3 回目の試行のとき以外、相対比として同様の傾向が見られた。この相対比が各反応系における物質の存在比を表していると考ええると、環内二重結合が反応したと考えるピークよりも、環外二重結合が反応したと考えるピークの方が顕著に観察されている点、あるいは立体構造的に容易に形成しうると納得しうる構造のピークがより顕著に観察されている点から、既存の知見と照らし合わせて、この結果は反応系をよく説明していると考えられる。

また、ここで、Limonene の二重結合の酸化が同時に進行していると考えうる物質も把握できたことから、一方のオゾン酸化が終了する前にもう一方が Ozone によって攻撃を受ける系が存在することが示唆された。このような反応機構は今までに想定されておらず、もしこのような同時に 2 点の酸化が進行する爆発的な反応が進行しているとするならば、新たな反応経路を模索する必要があるといえる。

2.3.3. 還元剤による除去能

1 つの還元剤溶液で十分な Reduced Substances の回収が可能であることを確かめるために、回収末端のアスコルビン酸溶液のバブリング部位を 2 重に接続し、同様にポンプで吸引した。それぞれのアスコルビン酸溶液から RS の同様の方法で抽出、GC-MS 測定を行った結果、1 つ目のアスコルビン酸溶液抽出物から検出されたピークは、2 つ目のアスコルビン酸溶液抽出物から検出された分析結果からほとんど検出されなかった。

このことから、ひとつのバブリング部位で十分に物質を回収できていると考えた。

2.3.4. 溶液中での安定性

アスコルビン酸溶液中での安定性を考察するため、N=1 回目の試行において得られたアスコルビン酸溶液 200 mL の分析を 50 mL ずつ、当日、2 日目、7 日後、30 日後に分けて行った。結果として 2 日目に分析したものは、Raw Material である Limonene のピーク以外、1 日目に分析したものとほとんど同様の結果が得られた。また、7 日後に分析したものについては、若干ピークが脆弱になっている点、フラグメントが読み取りにくくなっている点などを指摘可能であったが基本的に同様の分析結果を得ることができた。基本的に、Limonene のような VOCs に比べて、今回回収している RS は、安定的に溶媒中に存在しえることがいえた。

これらのことから、回収してから分析までの期間は 2 日以内に行うことにした。実際、今回の実験では、分析終了後、当日に抽出、分析作業を行った。

2.4. まとめ

本報告において、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、反応系における反応メカニズムを実験的に定性的な反応経路の推測、評価ができた、といえる。今後、同定したとする物質の明確化、及び、この手法での観察のために適切な原料の濃度レベルの模索が必要となると考えられる。

なお、定量に関しては、バブリングによる圧力損失が存在している点や、従来考慮されていない反応メカニズムを利用している点などを鑑みて、正確に評価するのが非常に困難であることが予測された。そこで、本研究では、個々の物質質量としては、**Electron Abundance** による相対評価にとどめ、定性的な評価をフラグメントのできるかぎり正確な分析から目指すことにした。

参考文献

- 1) 新井英敬、ポリウレタンの熱分解によるジイソシアネート類の放散に関する研究、東京大学卒業論文、2003
- 2) 日本化学会、化学便覧（基礎編Ⅱ）、1993
- 3) 化学工学会、化学工学便覧(第6版)、1999
- 4) 多田和弘、ニトロキシドスピンラベル剤の合成とその利用、京都大学卒業論文、2003
- 5) J, Edgar Andereson and John E. T. Corrie J. Chem. Soc., 1992, 1027-1031
- 6) R. M. Silverstein, F. X. Webster著、荒木峻・益子洋一郎、山本修、鎌田利紘「有機化合物のスペクトルによる同定法・MS, IR, NMRの併用・第6版」東京化学同人
- 7) 田中誠之編「有機化合物の構造決定法」産業図書、1979
- 8) 竹内敬人「有機化合物の構造を決める」化学同人、1982

第3章 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

3.1. 序文

3.1.1. 反応機構の方法論

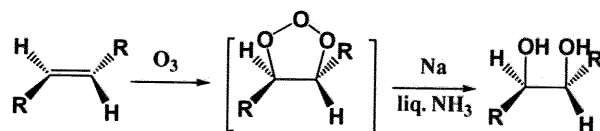
反応機構を考える上で、 S_N2 反応 や $E2$ 反応のように遷移状態を経て1段階で反応が進行する例外ももちろんあるが、ほとんどの有機反応は多段階反応であり、最終生成物が生成されるまでに中間生成物を經由することになる。今回、取り扱っている有機反応は多段階反応であり、複数の中間体を経て最終生成物が生成される。この際、同一条件下の反応において再現性をもって単離される中間体が、反応の真の中間体と認められるであろう。けれども、現実には、ほとんどの有機反応において中間体が単離できる例は極めてまれである。そのため、反応機構を解明するためには、必要十分条件を完全に満たすことは困難にしても、種々の実験的結果を総合的に解析する必要性が生じてくる。ここでは、今まで議論してきた視点に対して以下の視点を添加することで、論理構築の一助とすることを目指す^{1) 2) 3)}。

3.1.2. 反応系理解のための戦略的方法論の提案

反応の中間体を直接単離しなくても、種々の捕捉剤を添加して、生じた中間体と反応させることにより、間接的に確認することは可能である。ここでは、具体的な例を挙げる。

・オゾン酸化

オゾン酸化の反応機構は、 2π 系のアルケンと 4π 系のオゾンが付加環化してMolozonideを形成し、その後の転位によりOzonideを形成すると考えられている。Na/液体アンモニアを加えた還元により、ジオールが得られることから、二重結合を形成する炭素のうち片方だけが参加されてはいないことが示され、Molozonideの中間体の存在が、間接的に支持された⁴⁾。



(Scheme.3-1 ジオールの確認)

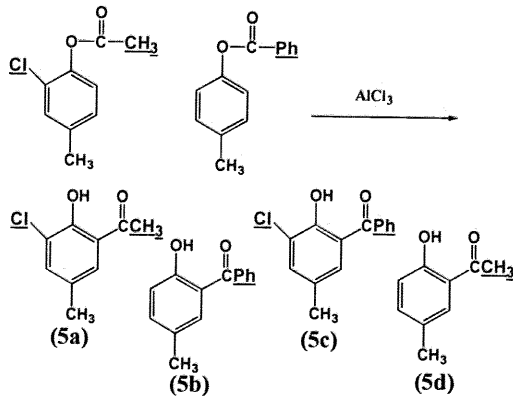
・交差実験-Fries 転位反応

交差実験とは、異なる物質を共存させた際の生成物を調べることで、ある反応が分子内反応か分子間反応かを区別する方法である¹⁾。

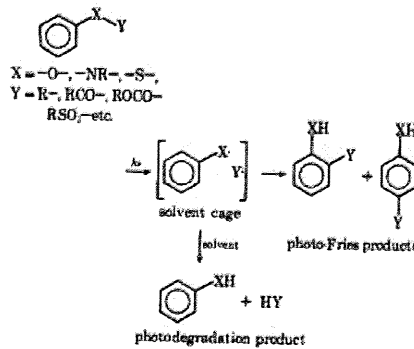
Fries 反応は、2種類のフェニル化合物が存在した場合、塩化アルミニウムの存在下で加熱すると、Scheme.3-2のように4つのケトンが得られる反応の進行が確認された。これが、

もし分子内のみで転位が起こっているならば、交差生成物 5c や 5d は存在しないはずであり、4つのケトンが得られたという結果に反することになる。

これらの結果から、Fries 反応は分子間反応であることが判明した。光化学反応においても、Scheme.3-3 に示されるように、中間体として、一旦 X-Y 結合が形成された物質が存在した上で、反応が進行していると考えられた⁵⁾。



(Scheme.3-2 交差実験例)

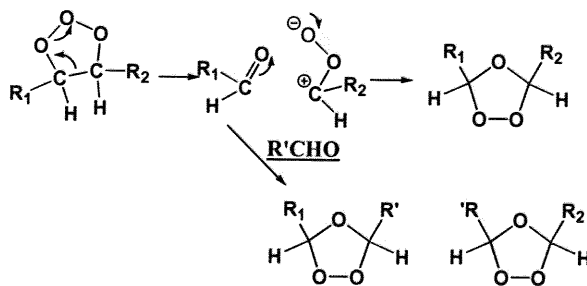


(Scheme.3-3 反応予測)

・交差実験-オゾン酸化

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 Molozone 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。このことは、Molozone から生成した RCHO とカルボニル- α -オキシド化合物が再び 2,3-付加環化して Ozonide を生成していることを示す。従って、カルボニル- α -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された。

すなわち、2種の混合オゾニドの捕捉、検出が、Scheme.3-4 の反応機構を立証するための、きわめて有効な証拠となった⁶⁾。



(Scheme.3-4 R' CHO 存在による異なる反応の開始)

この上記反応の存在を予測することで、Ozone/Terpene/Others の3成分系において戦略的に3種類の物質を選択することで、Ozone/Terpene のみとは異なる化学物質が観測でき、その評価ができるのではないかと考えた。

3.1.3. 実験目的

本実験の目的は、第2章において提案したアスコルビン酸による中間生成物の捕集方法を用いて、戦略的に選択したその他の物質を共存させた際の、Ozone/Terpene 反応を観察することである。

先に示したように、アルデヒドの共存によって、交差反応が起きることによって異なる反応経路が生まれるのではないかと、この点を考慮し、共存物質として Formaldehyde、Acetaldehyde、Acetone を選択した。また、Terpene 類としては2つの2重結合を有する Limonene と、1つの2重結合を有する α -pinene を利用した。

また、Formaldehyde や Acetaldehyde、Acetone は Ozone/Terpene 反応において2章で確認したように濃度上昇が生じ、これは Ozone/Terpene 反応系の生成物だと考えられている^{7) 8)}。この観点からも、反応メカニズムを理解する上で、観測に影響を与えることができる高濃度の Formaldehyde や Acetaldehyde、Acetone 共存下での観測が有効であると考えられる。

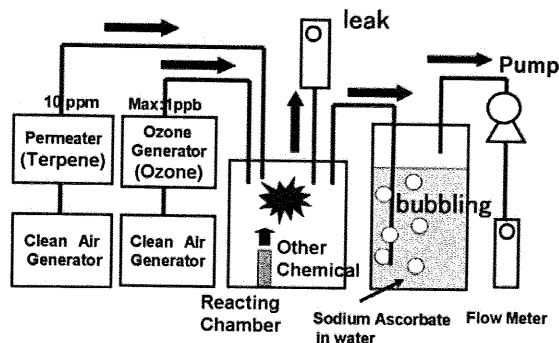
3.2. 実験手法

3.2.1. 試料

- ・ Diethylether [Wako 製]
- ・ d-Limonene [Wako 製]
- ・ α -pinene [Wako 製]
- ・ Formaldehyde [Wako 製]
- ・ Acetaldehyde [Wako 製]
- ・ Acetone [Wako 製]
- ・ Sodium Ascorbate [Wako 製]
- ・ 超純水 (純粋製造装置、Elix3 及び超純水製造装置 GradientA10: Millipore Ltd. から生成)

3.2.2. 実験装置

基本的に2章と同様の系で装置、実験系で実験を行った。異なる点は、反応系内部で Acetaldehyde、Formaldehyde、Acetone を高濃度で放散させている点である。



(Fig.3-1 実験装置)

3.2.3. 実験手順

1) 直接反応の確認

Terpene(Limonene、 α -pinene)は、パーミューターを用い、毎回約 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んだ。また、Ozone は、毎回最大約 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。チャンバー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 時間バブリングを行った。

反応開始前には、まず清浄空気発生装置を 1 時間稼働させて、反応器内の不純物を追い出した後、オゾン発生装置を 30 分稼働させ、反応器内への Ozone の推移が安定したと考えられる時間を測定開始点とした。

なお、他の化学物質を共存させる場合については、反応器内において 18 mm 口径のディフュージョンチューブから、直接高濃度で放散を行った。

実験において、3 成分系の組み合わせは以下の通りで、測定を行った。

Blank の測定として、(1)～(15)の測定を行った。

- (1) Ozone のみ放散 (第 2 章)
- (2) Limonene のみ放散 (第 2 章)
- (3) α -pinene のみ放散
- (4) Formaldehyde のみ放散
- (5) Acetaldehyde のみ放散
- (6) Acetone のみ放散
- (7) Limonene/Formaldehyde の放散
- (8) Limonene/Acetaldehyde の放散
- (9) Limonene/Acetone の放散
- (10) α -pinene/Formaldehyde の放散
- (11) α -pinene/Acetaldehyde の放散
- (12) α -pinene/Acetone の放散
- (13) Ozone/Formaldehyde の放散
- (14) Ozone/Acetaldehyde の放散
- (15) Ozone/Acetone の放散

何らかの RS のピーク観測が期待できるものとして、(16)～(23)の測定を行った。

- (16) Ozone/Limonene (N=5, 第 2 章)
- (17) Ozone/Limonene/Formaldehyde
- (18) Ozone/Limonene/Acetaldehyde (N=3)
- (19) Ozone/Limonene/Acetone
- (20) Ozone/ α -pinene (N=3)

- (21) Ozone/ α -pinene/Formaldehyde
- (22) Ozone/ α -pinene/Acetaldehyde (N=3)
- (23) Ozone/ α -pinene/Acetone

3.2.4. 分析手法

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 において分析を行った。分析条件は、第 2 章と同様である。

3.3. 結果と考察

3.3.1. 捕集物質の推測

Blank について、(1)～(15)の分析結果において RS(Reduced Substances)と考えるピークは観察されず、観察されたのは Terpene 類を放散させたときにおいて、直接溶液に溶け込んだと考える Terpene 類のピークのみであった。

ここで注目すべきは、測定(7)～(12)において、RS と考えるピークが検出されなかったことで、清浄空気の下において、Terpene 類と今回選択した共存物質とがターゲットとしているような中間生成物を供給する反応を進行させていない、と考えることができる点である。

これらの Blank の結果を受けて、測定(16)～(23)で分析結果として検出されるピークそのものが RS であると考えた。測定(16)～(23)で検出された各ピークの特徴の要点として、以下のような結果が得られた。

(16) Ozone/Limonene の場合

6つの RS1 と多数の RS2 と考えるピークを検出することができた。(第 2 章を参照)

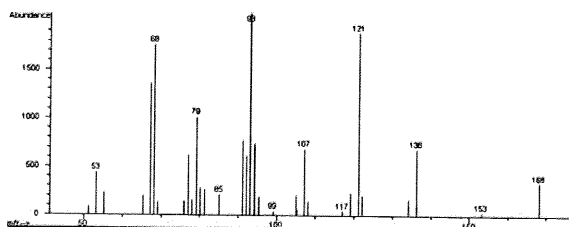
(17) Ozone/Limonene/Formaldehyde

Ozone/Limonene 反応の際に見られていたピーク位置には、ピーク強度の変化はあれ、RS と考えるピークが、ほとんどそのまま検出された。ただし、エポキシドとして検出されていたと思われる RT(Retention Time)12.05 や RT12.12 に検出されていた RS1 は、依然相対的に強く検出されていたのに対し、RT12.00 や RT13.06、RT13.16 に検出されていたようなケトン系の物質のピークが非常に脆弱になっていた。その他に、(16)の分析で検出されていなかったピークを検出することができた。

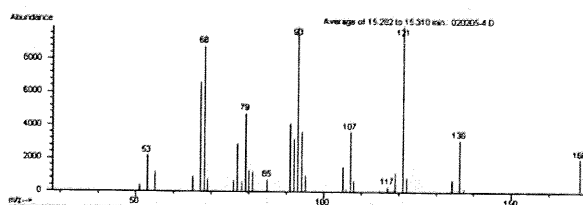
(18) Ozone/Limonene/Acetaldehyde

RS1 のピークについて、Ozone/Limonene/Formaldehyde の傾向で見られたようなエポキシド類の検出、ケトン類ピークの脆弱化が観察された。

一方で、RT15 以降で、Formaldehyde 共存下で検出されていなかったようなピークを得ることができた。これらの分子イオンピークは明確に測定できない場合もあったが、RT15.2 の位置に Fig.3-2、RT15.3 の位置に Fig.3-3 のようなフラグメントを得ることができた。RT の位置から考えても、今まで Acetaldehyde が共存していなかった場合よりも分子量の大きな RS ではないかと考えることができた。



(Fig.3-2)



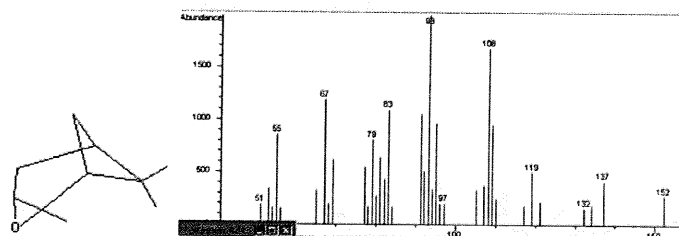
(Fig.3-3)

(19) Ozone/Limonene/Acetone

Ozone/Limonene の際に検出されたピークと類似したピークが検出された。

(20) Ozone/ α -pinene

Limonene と比較して、 α -pinene の構造は四員環の存在の影響と考えると、正確な同定が困難であった。例えば、Retention Time(RT)11.50 付近のピーク検出された物質について、Fig.3-4 のような構造を 80 %という高い適合率を示しつつ、フラグメントの形状からも同定することができた。



(Fig.3-4)

これ以外にも、分子イオンピークが 152 で、ケトンやエポキシドの特徴を有している構造の RS と考えうるピークを検出することができたが、四員環構造の消失や二重結合が残存したまま別の位置にケトンやエポキシドが付加しているのではないかなどと正確な同定が非常に困難であった。

(21) Ozone/ α -pinene/Formaldehyde

Ozone/ α -pinene で検出されていた RT11.05 の RS1 は検出され、ピーク強度の変化はあったものの、Formaldehyde が存在しなかった場合に検出されたピークと類似したピークが得られた。それと同時に、今まで検出されていなかったピークを観察することができた。

(22) Ozone/ α -pinene/Acetaldehyde

Acetaldehyde が存在しなかった場合に検出されていたピークと類似したピークが得られた。それと同時に、今まで検出されていなかったピークの増加を観察することができた。

また、Acetaldehyde の関与を考察する上で、検出されたフラグメントの比較を行ったとき、残念ながら分子イオンピークの明白な観察は困難であった。けれども、増加したピークにおいて、Acetaldehyde の関与物質と考えられる基準ピークの明白な変化が表れているものが存在した。すなわち、Basepeak の 91 から強い 108 への変化を観察することができたピークが存在した。また、これらのピークについて、検出可能な最大ピークが 152 から 150 へ変化しており、構造の変化を説明できる。こうした事象は、Acetaldehyde の交差反応による CH_3 基の付加で説明できると考えられ、Acetaldehyde 共存下における Acetaldehyde の Ozone 酸化反応への関与が間接的に支持された。

(23) Ozone/ α -pinene/Acetone

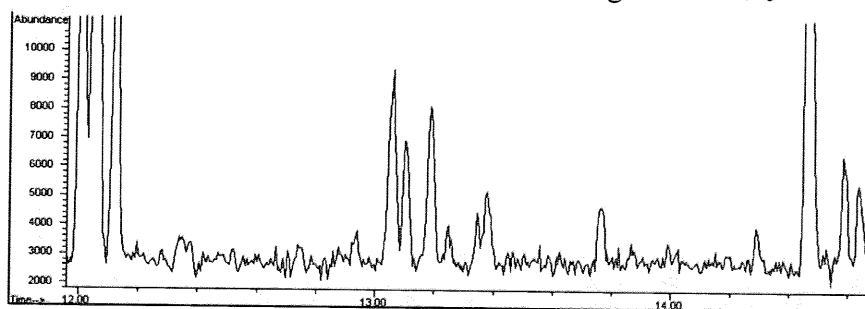
Ozone/ α -pinene での測定の際に検出されていた結果と類似した分析結果が得られた。

以上の結果をふまえて、各フラグメントピークの差異を詳細に検証することで、以下の観点のような考察を行った。

・ Acetaldehyde や Formaldehyde の共存による影響について

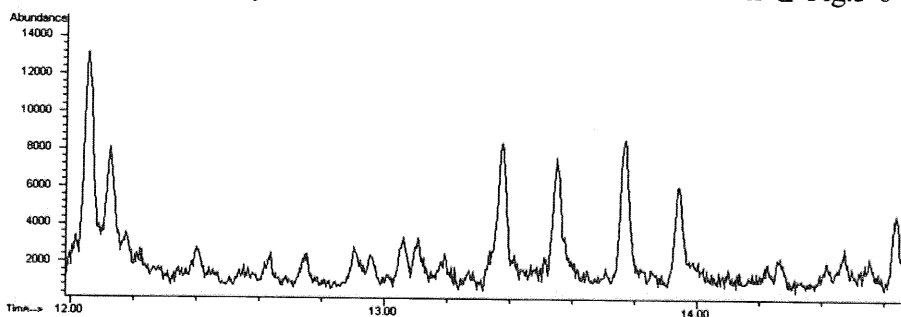
RS1 が確認されていると考えられる近辺のピークの違いに注目した。

Ozone/Limonene での TIC、RT12 min~RT15 min を Fig.3-5 で示す。



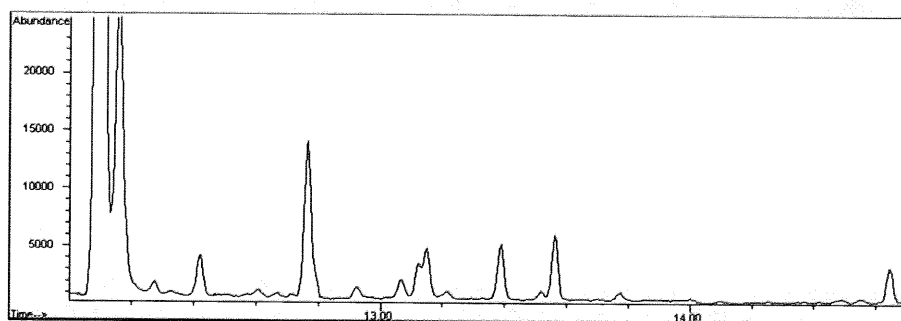
(Fig.3-5)

Ozone/Limonene/Formaldehyde での TIC、RT12 min~RT15 min を Fig.3-6 で示す。



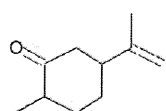
(Fig.3-6)

Ozone/Limonene/Acetaldehyde での TIC、RT 12min~RT 15min を Fig.3-7 で示す。



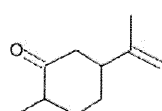
(Fig.3-7)

ここで注目すべき点は、Ozone/Limonene での分析結果において明確に観察されていた RT13.0 のピーク(Fig.3-8 の化合物と同定)、RT13.2 のピーク(Fig.3-9 の化合物と同定)のピークが、アルデヒド共存下では相対的に観察されにくくなっている点である。Formaldehyde の存在下での場合、それらのフラグメントを確認することができたが、アルデヒドの存在如何にかかわらず、確認されている RS1 と考えている物質のピークである RT12.05 や RT12.12 の Electron Abundance と比較して脆弱なピークとして確認された。また、環内二重結合において酸化が進行した物質が還元されて生成されると考える RT12.00 にあったピークの物質や、2 か所の二重結合が進行したと物質が還元されて生成されたと考える RT14.46 のピーク物質の存在は、Formaldehyde 存在下においてかろうじて確認はできるものの、において、Electron Abundance が相対的に弱い。



(Trans)

(Fig.3-8)



(Cis)

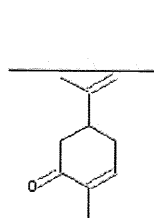
(Fig.3-9)

こうした結果から、二重結合のオゾン酸化自体の進行は、アルデヒド類の存在如何にかかわらず、存在を確認することができるといえる。一方で、第 2 章で行った物質の同定を信頼すれば、アルデヒド類共存下において、エポキシドとして同定されている RS と比較して、ケトン類として同定されている RS の相対量が、残存していることがいえた。アルデヒド類によって反応進行の障害が生じると考えるのは、Molozonide から Ozonide への転位が生じて以降であり、回収される際のエポキシド、ケトンの相違は、この段階を区別している可能性が示唆された。

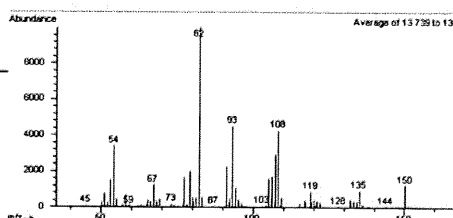
また、こうした環内二重結合のオゾン酸化が進行したと考えられる物質に代わって顕著に確認しうるのが、RT13.36、RT13.55、RT13.76、RT13.95 における物質であった。

なかでも、Ozone/Limonene/Formaldehyde の RT13.76 で検出されているピークは、93 %という高い適合率で Fig.3-10 の物質であると同定された。このフラグメントは、Fig.3-11 であり、Reference(Fig.3-12)とよく一致している。また、RT13.36 のピークのフラグメント(Fig.3-13)や RT13.55 のフラグメント(Fig.3-14)のように、これらのピークの共有す

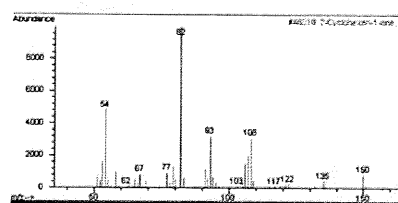
るフラグメントの特徴として、観測ピークが(150, 134, 119, 91)などにあるという点指摘できた。



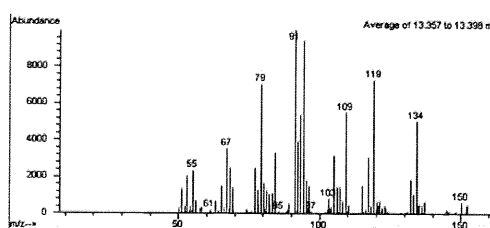
(Fig.3-10)



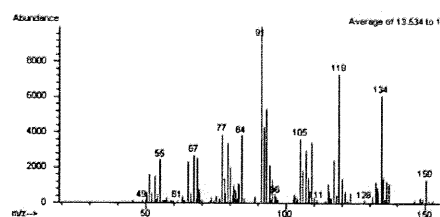
(Fig.3-11)



(Fig.3-12)

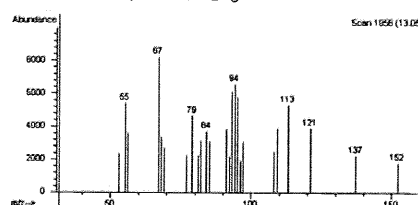


(Fig.3-13)



(Fig.3-14)

一方で、先述の Fig.3-8 で観測されているフラグメントは、Fig.3-15 の通りであり、(152,137, 121, 94)などにピークを持っていた。また、これらは、いずれもケトンの特徴を持っているため、酸素をひとつ以上含有する物質であると考えて、C、H、O で構成される分子式は、 $C_{10}H_{14}O$ (MW:150)、 $C_{10}H_{16}O$ (MW:152)である。



(Fig.3-15)

二重結合を2つ含有していた Limonene の構造から考慮して、 $C_{10}H_{16}O$ が二重結合の酸化的開裂によって二重結合がひとつ失われた構造であるから、 $C_{10}H_{14}O$ は二重結合が2つとも残存していると考えれば、Fig.3-6 の物質のフラグメントに対して、M-2 付近にピークを持つことが説明できる。すなわち、M-15 及び M-42 のピークがいずれの場合も残っていることから、Methyl 基、Methylvinyl 基ともに残存が確認される。

以上から、アルデヒドの追加で新規に検出されたこれら4つのピークは、二重結合が2つとも残存し、Methyl 基、Methylvinyl 基も残存した Fig.3-6 の類似構造であるケトンやエポキシドである可能性が高い。

付加する物質がケトンであるとする、環内に付加する位置は、フラグメントから説明できないものの、残存したと考える Methyl 基、Methylvinyl 基の配向性から、電子供与基である Methyl 基のオルトパラ配向性活性化の効果が優位に働き、Fig.3-10 のような Methyl 基に隣接する形で付加するのが適当であると納得しうる。従って、今回検出されたピークは、Methyl 基に隣接した位置にケトン、エポキシドが付加した構造の R 体、S 体ではない

かと考える。

また、環外での付加場所として、Methylvinyl 基の末端 Methyl 基部位という場所も想定することができ、現に RT13.55 の物質はこの位置にアルコールが付加した物質を適合率 50%で同定している。置換基がアルコールであるかケトンであるかの判断は困難であるが、環外での付加位置としてこの場所が想定できる。

以上の検出物質の類推より、起こりえた反応を考慮すれば、二重結合の開裂が起これば、Methyl 基のβ位の酸化が起こったということになる。これについて2通りの解釈ができる。

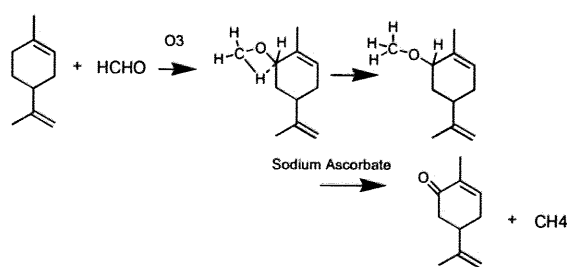
①Ozone が二重結合以外の位置を攻撃した

Ozone 酸化が二重結合以外の Methyl 基のβ位に対して生じたという見方も可能である。ただ、この場合、この反応よりも二重結合への酸化が優先されるとは客観的に考えられず、アルデヒド類の競合によって環内二重結合部位のオゾン酸化反応を阻害する影響を考慮に入れても、これで現象を説明するのは難しい。

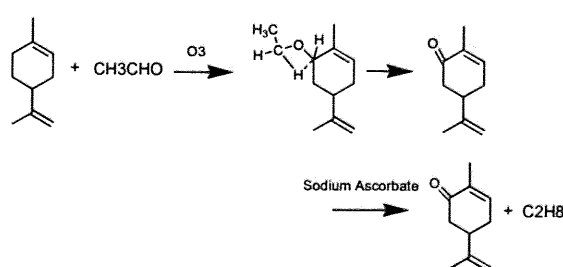
②Ozone 雰囲気下においてアルデヒド類と Limonene の反応が生じた。

今回、対象として考えている物質に相当する物質は、Limonene/Formaldehyde を混合させたものからの抽出物での酸化物のピークとして、あるいは、Limonene/Formaldehyde 混合物質からのアスコルビン酸による抽出で還元物のピークとしては検出されていない。また、Acetone 共存下でこのような MW150 の物質は観測されていないため、アルデヒド類の存在があつてこの物質が生成すると考えられる。

従って、以下の Scheme.3-5 や Scheme.3-6 のような反応が Ozone 雰囲気下で生じたのではないかと考察することができる。



(Scheme3-5)



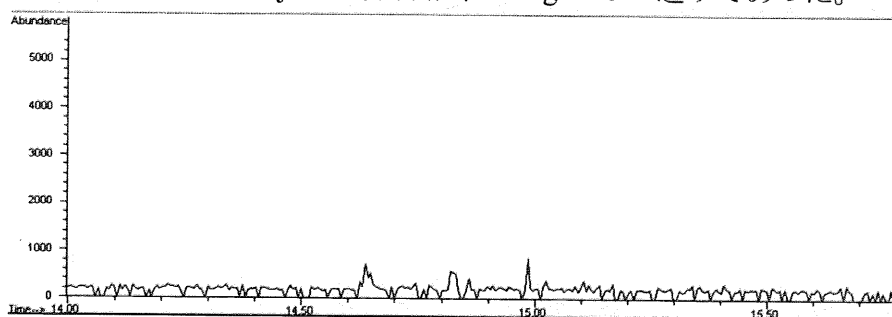
(scheme.3-6)

・競合反応物質の影響

Ozone/Limonene/Others の3成分系における RT14~16 付近の TIC を示す。

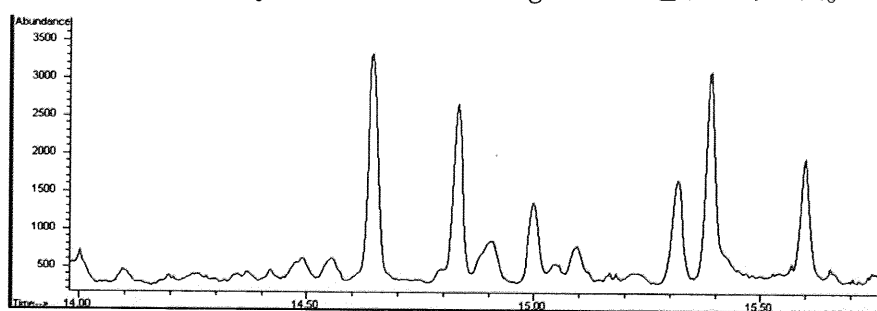
Ozone/Limonene の分析結果において、目立ったピークは検出されなかった。

Ozone/Limonene/Formaldehyde の分析結果は Fig.3-16 の通りであった。



(Fig.3-16)

Ozone/Limonene/Acetaldehyde の分析結果は Fig.3-17 の通りであった。

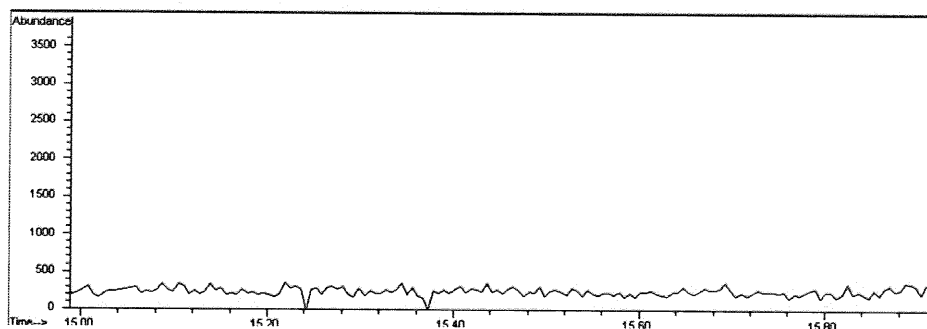


(Fig.3-17)

また、Ozone/ α -pinene/Others3 成分系における RT15~16 付近の TIC を以下に示す。

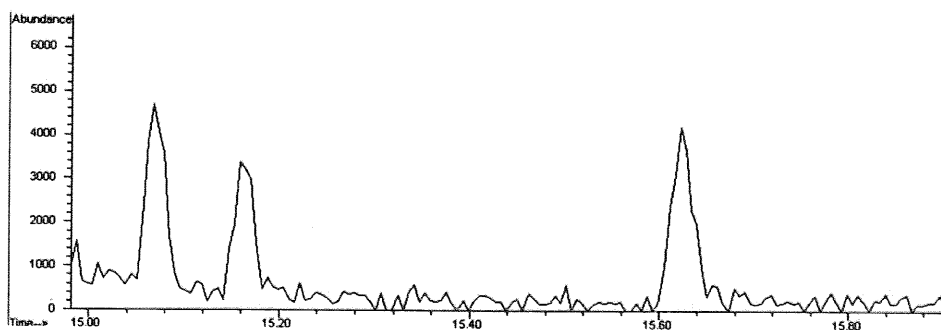
Ozone/ α -pinene の分析結果において、目立ったピークは検出されなかった。

Ozone/ α -Pinene/Formaldehyde の分析結果は、Fig.3-18 の通りであった。



(Fig.3-18)

Ozone/ α -Pinene/Acetaldehyde の分析結果は、Fig.3-19 の通りであった。

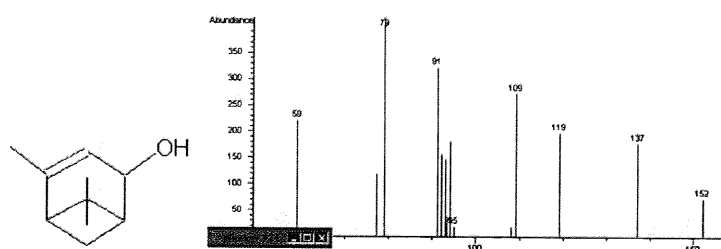


(Fig.3-19)

Limonene、 α -pinene いずれの場合においても、Acetaldehyde 共存下においてのみ、検出されたピークがより遅い RT において存在した。これらの同定は不完全であったが、交差反応による CH_3 基の付加した、より高分子になった RS 1 ではないかと考えることができる。

・ Ozone/ α -pinene 反応における同定の難解さ

例えば、Ozone/ α -Pinene のピーク RT15.65 に 50 %以上の適合率で、Fig.3-20 のような物質を同定することができた。



(Fig.3-20)

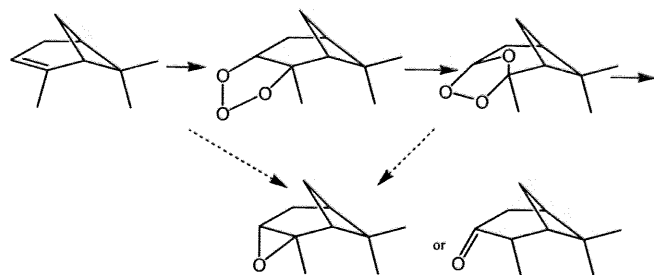
しかし、この物質が存在するためには、二重結合が残存したまま、何らかの酸化が進行する必要があり、反応経路上、この物質は想定しにくい。考えうる反応系路上から考察すると、フラグメントの分子イオンピークは 152 であり、二重結合の開裂が進行し、その位置がケトンやアルコールとして還元されている物質という可能性が示唆されるものの、正確な個別の同定は困難であった。ただし、フラグメントの傾向から、 α -pinene の構造をある程度維持した RS ではないかと考えるピークは多く存在した。

3.3.2. 反応経路の推測

・ α -pinene のオゾン酸化について

Fig.3-2 のようなエポキシドが高い適合率とフラグメント解釈から同定された。すなわち、 α -pinene のオゾン酸化においても、Limonene のオゾン酸化と同様に、中間生成物である Ozonide や Molozonide の状態が還元されたことで、安定化した RS の形で捕集されたピークを観察することができたと考えうる。

こうした考察を受けて、以下のような α -pinene のオゾン酸化における、還元捕集のメカニズムを提示することができた。明確に同定はできなかったが、RS1 と考えうる分子イオンピーク 152 をもったいずれかが、ケトンのような状態で安定化捕集されていると考えることができる。(Scheme.3-7)



(Scheme.3-7 α -pinene の酸化、還元捕集)

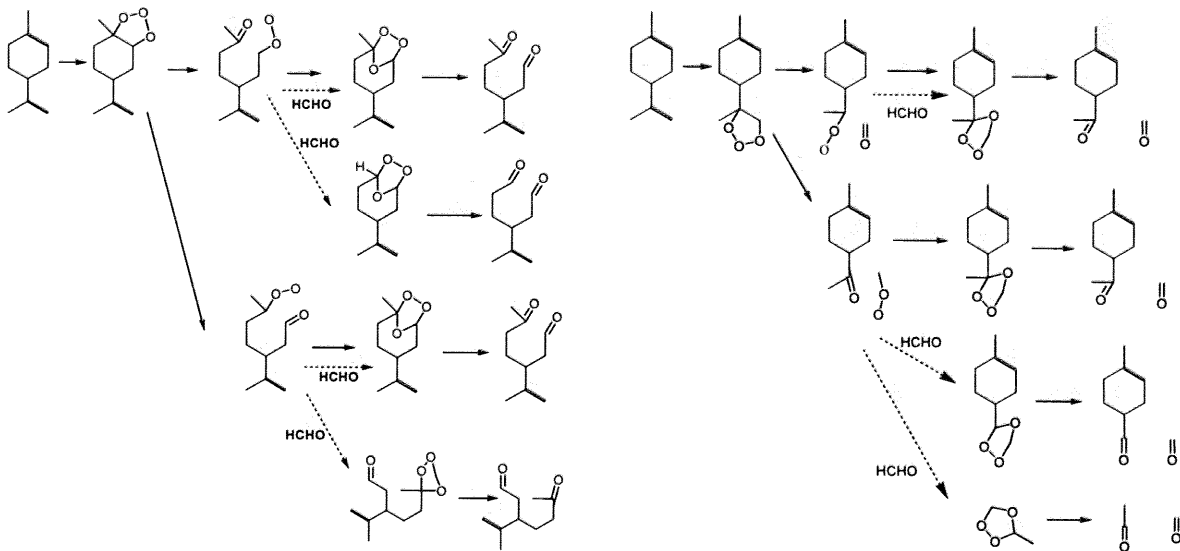
・アルデヒドの寄与

Formaldehyde や Acetaldehyde が共存した時に、傾向として類似した TIC を得ることができたが、詳細にピークを観察すると、Electron Abundance の強度が弱くなったり、またはまったく検出されなくなったりと、相対的な存在量が減少している RS が存在する一方で、新たに RS として検出することができたピークも存在した。これは、Scheme.3-4 で示したような R'CHO 存在によって生じる、異なる反応の開始が影響しているのではないかと解釈できる。Acetone 共存下においては、顕著なピークの変化が見られなかった点は、このことを支持している。

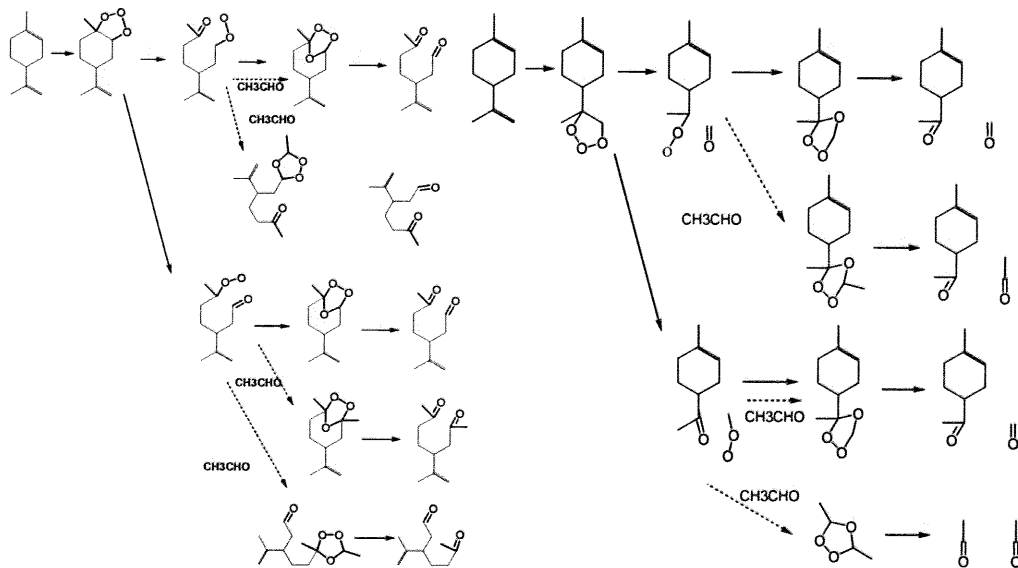
3.3.3. 新規経路の提案

アルデヒド類の混入で、いくつかの異なる反応が生じると考えた場合、Limonene に対して考えうる新規的反応は、各2つの二重結合に対して、Ozonide から Molozonide に転移する際に、C=O、COO⁻を形成する側がどちらになるか、その際のアルデヒドが入れ替わるアルキル基がどちら側になるか、を考慮に入れると、Scheme.3-8 や Scheme.3-9 のような経路が考えうる。

この経路図が示すように、二重結合部位が、アルデヒド類の共存によって異なる反応を生じさせている、と考えることができた。



(Scheme3-8. Formaldehyde 共存下、Limonene 末端二重結合の Ozone 酸化)

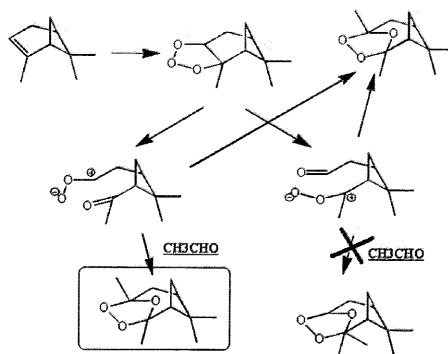


(Scheme3-9. Acetaldehyde 共存下、Limonene 環内二重結合の Ozone 酸化)

α -pinene/Ozone 反応において、明確に RS1 であると同定した RT11.5 をはじめとして、RS1 と考える物質のピークの Electron Abundance の強度を Acetaldehyde の存在の有無で比較すると、Table.3-1 のようになった。とりわけ、Acetaldehyde の関与によって、RT11.5 の RS1 の相対比が減少している、という結果が得られた。このことは、このピークが RS であることを示す証拠となると同時に、Acetaldehyde の関与によって反応が阻害されているという有力な証拠となり、Scheme.3-10 のような経路による反応阻害を提案できる。

RT	いずれの場合も生成				Acetaldehydeの関与		
	11.5	11.9	12.2	13	12.5	13.3	16.1
Ozone/ α -pinene1	570720	401058	621310 (?)	252797	×	×	×
Ozone/ α -pinene2	568298	386411	215243	241205	×	×	×
Ozone/ α -pinene3	630120	493126	269343	337888	×	×	×
Ozone/ α - pinene/Acetal dehyde1	327286	602327	336936	386124	132910	541636	×
Ozone/ α - pinene/Acetal dehyde2	312884	556829	242242	348835	117881	487765	7682
Ozone/ α - pinene/Acetal dehyde3	274304	493726	1070837 (?)	327888	117441	460046	×

(Table.3-1 Acetaldehydeの有無による Electron Abundance 比較)



(Scheme.3-10 Acetaldehyde 共存下における交差反応)

3.4. まとめ

得られた GC-MS 測定結果を詳細に分析することで、同様の Ozone/Terpene 反応においても、Acetaldehyde や Formaldehyde の存在によって、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。これらの変化は、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。また、Acetone 共存下において、明確なピークの差異が得られなかったことは、この考察を支持する。

こうしたアルデヒド類は、Ozone/Terpene 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性が生じている、といえる。

そして、今後、気相の反応状態を勘案する際には、無作為に数十種類の化学物質が存在する系を考えるだけでなく、起こりうる反応を予測した上で、選択的に構築した反応系を観察することが望まれている、といえる。

参考文献

- 1) 東郷秀雄「有機反応のしくみと考え方」講談社、2002
- 2) Peter Sykes 著、久保田尚志訳「有機反応経路の調べ方 第1版」東京化学同人 1974
- 3) 長倉三郎、細矢尚夫著「現代物理化学講座 11 化学反応の機構」、1970
- 4) Lois J. Durham, Fred L. Greenwood "Ozonolysis. X. Molozonide as an intermediate in the ozonolysis of cis- and trans-alkenes" *J. Org. Chem.*, 1968, 33(4), 1629-1632
- 5) William H. Bunelle, Terry A. Isbell "The influence of remote heteroatom substituents on the stereoselectivity of cyclopentene ozonolysis" *J. Org. Chem.*, 1992, 57(2), 729-740
- 6) Itshak Granoth, Yoffi Segall, Haim Leader, Rivka Alkabetz "Chemical consequences of hydride addition to aromatic olefins" *J. Org. Chem.*, 1976, 41(23), 3682-3687
- 7) Xiaoyu Liu, Mark Mason, Kenneth Krebs, and Leslie Spark "Full-Scale Chamber Investigation and Simulation of Air Freshener Emissions in the Presence of Ozone" *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38, 2802-281
- 8) Zhihua Fan, Paul Liroy, Charles Weschler, Nancy Fiedler, Howard Kipen and Junfeng Zhang "Ozone-initiated Reaction of Volatile Organic Compounds under Simulated Indoor Conditions" *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37, 1811-1821

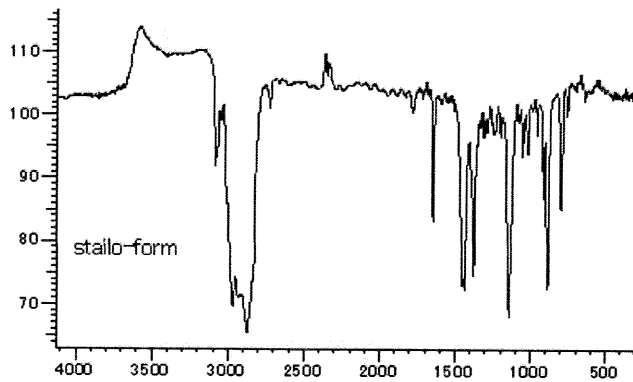
第4章 客観証拠による論理補填

4.1. 序文

4.1.1. FT-IRについて

気相状態を連続的に分析する際には、FT-IR による測定がよく利用される。今回のような Limonene/Ozone の反応を観察する際は、第2章、第3章における実験系末端に、ガスセルを接続し、FT-IR で測定を行ったところ、Fig.4-1 のような測定結果が得られた。このように、Limonene の特徴である Alkene の振動を明確に確認することはできた。けれども、中間生成物の特徴を捉えるために、こうした吸収帯の変化を追跡したとしても、気相状態における Limonene に対する中間生成物の相対的存在量が少ないがゆえに、中間生成物の特性把握は困難であった。

そこで、回収溶媒中に高濃度で還元物質が存在している状態についての FT-IR 分析を行うことで、中間生成物と考える混合溶媒の官能基情報の収集を試みた。



(Fig.4-1)

4.1.2. 注目すべき官能基

注目すべき官能基としては、存在が予測されるエーテルやエポキシド、アルコールなどの特徴、また、還元剤の効果によって存在しないと考えるカルボン酸やアルデヒド類の特徴である。検出された FT-IR データから、それぞれの理想的なピーク位置を注目して、定性的な評価を行うことができる、と考えた¹⁾²⁾。

特に、特徴的な $900\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ ($750\text{ cm}^{-1}\sim 860\text{ cm}^{-1}$ 、 $815\text{ cm}^{-1}\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 、 $1240\text{ cm}^{-1}\sim 1260\text{ cm}^{-1}$) におけるエポキシド三員環の収縮振動に注目すべきである、と考えた。

また、回収溶媒中の酸素含有物の性質がカルボン酸やエステル、アルデヒドの状態の主として存在していたとするならば、 $900\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯に非常にシャープな C=O 伸縮振動が観測される、と考えた。

4.2. 実験手法

4.2.1. 試料

- ・ α -pinene[Wako 製]
- ・ Limonene[Wako 製]
- ・ KBr 粉末[Wako 製]
- ・ Diethylether[Wako 製]

4.2.2. 実験装置

- ・ FT-IR[日本分光製、FT/IR-480]
- ・ 錠剤形成器
- ・ GC-MS HP6890-HP5973 [Hewlett Packard Ltd.]

4.2.3. 実験手順

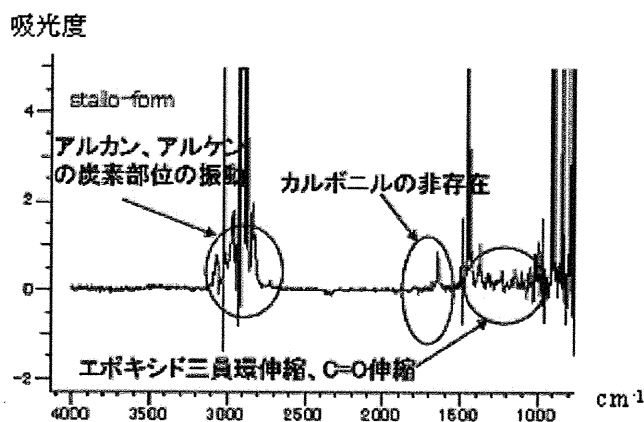
錠剤形成器を用いて、0.5 mm の KBr 薄膜を形成し、薄膜に赤外線を透過させることで、溶媒分析を行った。

まず、Background として KBr 錠剤を置いた状態を設定し、IR 透過を確認した。

Limonene/Diethylether 溶媒を塗付した KBr 錠剤の FT-IR スペクトル変化を観察したところ、一定のエーテルの揮発が終了したと思われる 5 分後以降、顕著な変化は表れなかった。そこで、Limonene/Diethylether 溶媒を塗付して 5 分後の KBr 錠剤の FT-IR スペクトルを、各測定における測定結果を Background (差スペクトル) として設定し、その後、対象となる中間生成物を含むと考える Ether 溶媒を KBr 錠剤に塗付することで、測定を行った。

(1) バブリング回収物

第 2 章と同様の実験でにより、Limonene/Ozone 反応実験において回収された 1 mL に濃縮した還元物質を含む Ether 溶媒を、KBr 錠剤に塗付し、FT-IR 分析を行うことすることで、以下の Fig.4-2 のような波数領域に吸光度のピークを観察することができた。



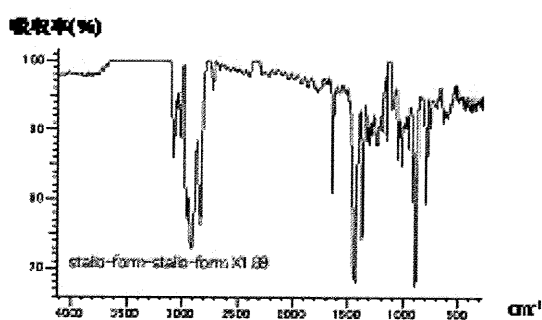
(Fig. 4-2)

(2) 液相反応-Limonene

より高濃度の試料で FT-IR 分析を行うために、生成物の相違はあるかもしれないが、液相へのオゾン酸化による酸化物を還元回収した混合物を生成した。

- ① Limonene 5 mL に対してアスコルビン酸溶液による還元、Diethylether による抽出を行い、(1) と同様の作業により、FT-IR で分析を行った。
- ② Limonene 5 mL に対してオゾン発生装置によって直接の Ozone の吹きかけを、アスコルビン酸溶液による還元、Diethylether による抽出を行い、(1) と同様の作業により、FT-IR で分析を行った。

①と②の差スペクトルを FT-IR によって観測したところ、Fig.4-3 のような波長領域に吸収が確認される結果が得られた。



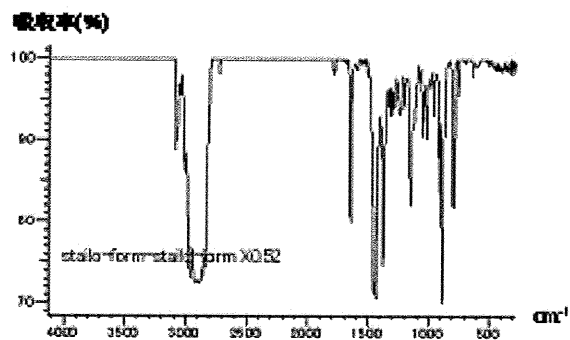
(Fig. 4-3)

(3) 液相反応- α -pinene

① α -pinene 5 mL に対してアスコルビン酸溶液による還元、Diethylether による抽出を行い、(1) と同様の作業により、FT-IR で分析を行った。

② α -pinene 5 mL に対してオゾン発生装置によって直接の Ozone の吹きかけを、アスコルビン酸溶液による還元、Diethylether による抽出を行い、(1) と同様の作業により、FT-IR で分析を行った。

①と②の差スペクトルを FT-IR によって観測したところ、Fig.4-4 のような波長領域に吸収が確認される結果が得られた



(Fig.4-4)

また、(2)、(3)の回収物について、第2章、第3章と同等の分析条件でGC-MS測定を行ったところ、高濃度で気相反応とやや異なったピークも観察された。ただ、同時に、フラグメントの分析から構造の特性としては、気相反応の結果と類似した物質が高い適合率で同定された。

また、こうした結果の傾向は、Acetaldehyde、Formaldehyde、Acetone 共存下での実験においても検出された。

4.3. 結果と考察

気相分析では、中間生成物と思われるピークを確認することは困難ではあるが、高濃度のRSが含有されていると考える溶媒によるFT-IR分析によって、いくつかの差スペクトルを見出すことができた。

バブリングによる回収物からのピークからも傾向を確認することができたが、情報はあいまいなものであった。また、GC-MS分析の結果から、構造の官能基分析において、液相反応の結果を気相反応の結果に代用できると考えた。

具体的には、エポキシド類の三員環収縮や、C=O収縮と考える $900\text{cm}^{-1}\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 近辺に顕著なピークを得ることができた。また、そうした吸収の強度と比較して、カルボニル特有の $1700\text{cm}^{-1}\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 近辺に顕著な吸収帯は得られなかった。もし、多種多様なカルボニル類が残っていた場合、この周辺にも多種類のピークが観察可能なはずである。従って、多種の還元物質が存在していると考えうる回収溶媒中に、カルボニル酸やアルデヒド類ではない、還元された状態での酸素含有物質の存在を、ある程度客観的に観察することができた、といえる。

4.4. まとめ

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で、第2章や第3章でRSとして認識した物質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観測する結果が、FT-IR分析によって得られた。

参考文献

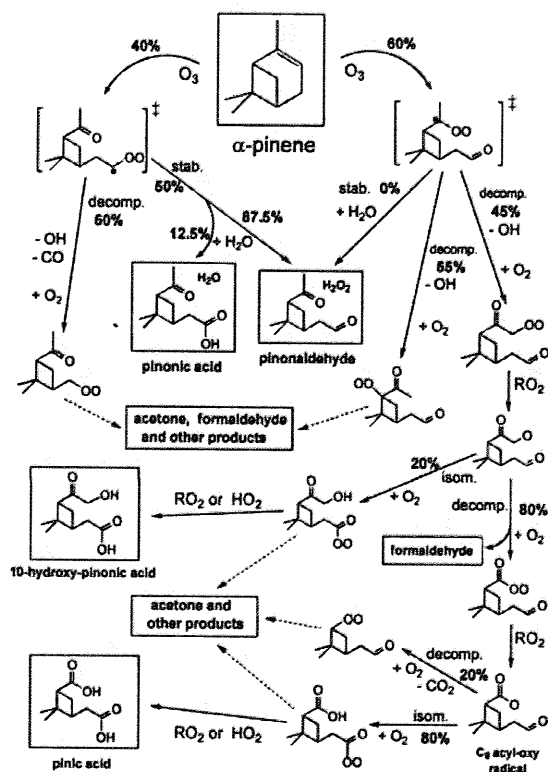
- 1) R. M. Silverstein, F. X. Webster 著、荒木峻・益子洋一郎、山本修、鎌田利紘「有機化合物のスペクトルによる同定法-MS, IR, NMRの併用- 第6版」東京化学同人、1999
- 2) 独立行政法人産業技術総合研究所「有機化学スペクトルデータベース」
(http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre_index.cgi)

第5章 反応経路

5.1. 序文

5.1.1. 予測される反応経路

2章から4章で得られた知見を元に、Ozone/Limonene 反応、および Ozone/ α -pinene 反応自身の予測される反応経路の整理を行う。従来の Ozone/Terpene 反応経路図においては、最終的に生成されるとする Formaldehyde や Acetaldehyde の再反応は考慮に入れていなかった。この点に、注目して、独自の経路図を提案することができる。

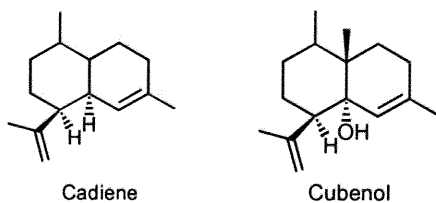


(Schme.5-1 Ozone/ α -pinene 反応経路図)

5.1.2. 巨大分子形成のメカニズム予測

また、こうした上記反応機構の中で、全く未知な反応メカニズムが生じている可能性が存在する。

Terpene/Ozone の反応系に関する研究で、炭素数 15 の Cadiene や Cubenol などといった化学物質を同定できたとする報告があった²⁾。



(Fig.5-1 Cadiene, Cubenol)

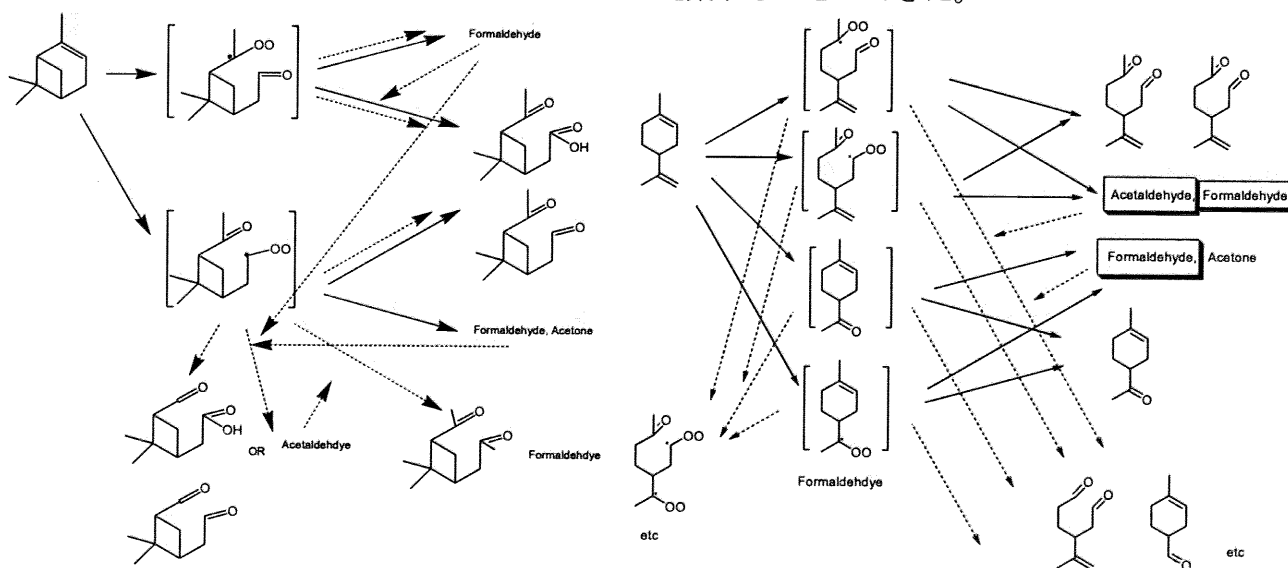
その報告において、反応経路等は考察されていなかったものの、今回アルデヒド類の反応系への関与が実験的に示されたことで、反応環境上に存在するアルデヒド類に着目してそのような巨大分子生成の経路を想定することができる。Ozone/Terpene 反応由来で形成される物質の中にも、Scheme.5-1 が示すように、Pinoicacid や Pinonaldehyde のようなアルデヒド類が存在する。こうしたアルデヒド類が巨大分子生成のために、利用される経路というものを考察することができる。

5.2. 経路図

5.2.1. Ozone による Terpenes の分解

全体的な反応経路図は、反応系末端を考慮に入れると、Schem.5-3、Scheme.5-4 のように表すことができる。最終生成物として生成されたアルデヒド類が反応系に再び関与しているのではないかと考えた。

そうした観点から、反応経路を考察しなおし、簡略的に描くことで、Scheme.5-2 や Scheme.5-3 のような非常に複雑な全体経路を提案することができた。



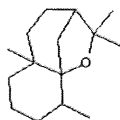
(Scheme.5-1 Ozone/ α -pinene 反応系)

(Scheme.5-2 Ozone/Limonene 反応系)

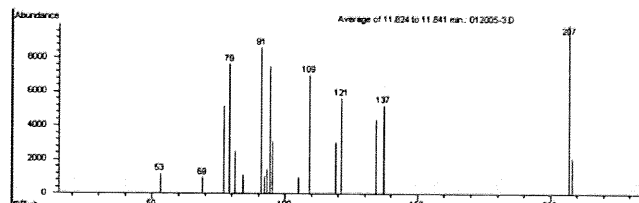
点線部分で記載した経路が、今回新規的に提案した経路である。このように、反応の最終生成物が、Ozone による酸化的開裂という第一段階の反応に寄与することで、全体の反応機構は非常に複雑になると考えられる。そして、こうした経路が存在することで、アルデヒド類が消費されたり、あるいは新たに供給されたりとする反応が存在することとなり、最終生成物である Acetaldehyde や Formaldehyde の濃度自体にも影響を与える、ということが考えられる。従って、健康影響を及ぼす、最終生成物の濃度自体を理論的に解釈する上でも、こうした反応系を理解したうえで、環境を評価する必要があるといえる。

5.2.2. 巨大分子形成の可能性

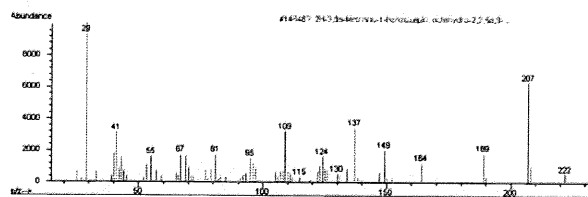
2章、3章の GC-MS 分析において、以下の Fig.5-2 のような構造を有することが可能性として考えうる Fig.5-3 のフラグメントを有するピークがいくつか検出された。この構造の Reference は、Fig.5-4 の通りである。



(Fig.5-2)

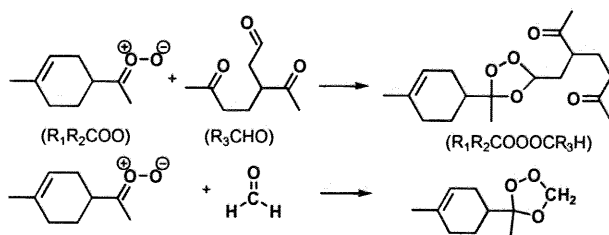


(Fig.5-3)



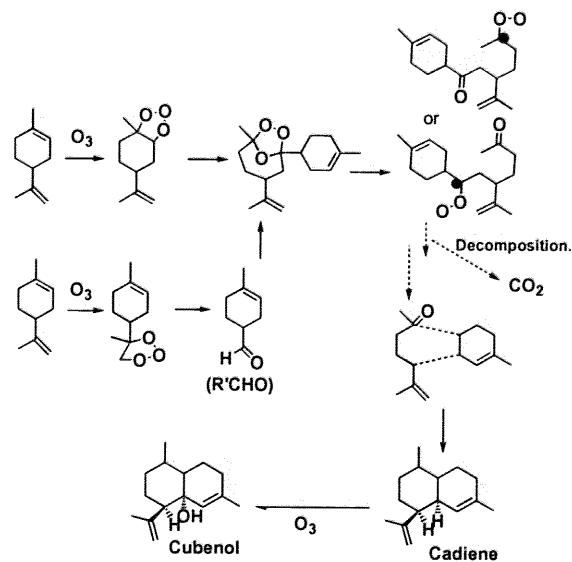
(Fig.5-4)

このピークが、間違いなく Fig.5-2 の構造を有している可能性は高いとはいえない。けれども、もし、このような構造に類似した構造を有する化合物が存在するのであれば、炭素数の増加を説明するためには、酸化反応の過程で2つの Terpene 類が重合した物質が形成され、還元された物質が捕集された、と考える必要がある。通常、酸化的分解としてのみ考慮されてきた Ozone 雰囲気下の環境において、炭素数の増加を引き起こすような反応は想定されてこなかった。しかし、今回示唆できたアルデヒド類のオゾン酸化反応への競合を取り上げれば、炭素数の増加も説明可能である。すなわち、反応過程上で生産された炭素数を維持したアルデヒド類が、Scheme.5-4 のように、オゾン酸化の過程に関与することで、炭素数を増加させた構造をもつ分子を形成しうる、とする説明が可能である。



(Scheme.5-4)

こうした反応が進行しえたとすると、これに伴う CO₂ の脱離や転位などが生じることで、Scheme.5-5 のような、先に報告された Cadiene や Cubenol といった C₁₅ の構造を持った分子の生成が説明可能であるといえる。



(Scheme.5-5)

5.3. 自由エネルギー計算に基づく考察

反応がある方向へ自発的に進行するかどうかを把握する際、自由エネルギー $\Delta G = G_{\text{生成系}} - G_{\text{原料}}$ が、負であれば、原則として、この系は原系から生成系へ向かう。従来の反応系を考えられる経路図から整理し、

考慮すべきは、基準となるのはオゾン酸化の進行度、及び、還元作用の進行度である。Limonene/Ozone の反応において、従来得られた知見を整理し、ChemDraw Ultra ver.8 から Gibbs の自由エネルギーを求めたところ、以下のような結果が得られた。

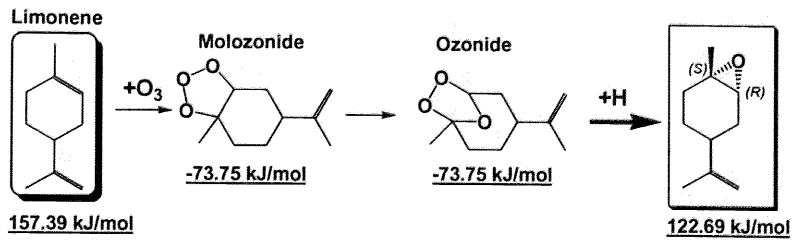
$$\Delta G_{\text{Scheme5-6}} = -231.4 > \Delta G_{\text{O}_3} > \Delta G_{\text{Scheme5-7}} = -306.59 < \Delta G_{\text{O}_3} \text{ (kJ/mol)}$$

すなわち、Scheme.5-6 と Scheme.5-7 の比較において、Scheme.5-7 を経て捕集される物質が、Scheme.5-6 を経て捕集されてくる物質よりも相対的に多く得られるという結果を支持する。さらにこの2つの反応機構において、こうした物質の、Cleavage 反応の終了への反応よりも2つ目の二重結合酸化が優先される場合があるという点、すなわち、Molozonide、Ozonide から連続的に開裂が進行するよりも、2つの二重結合が同時に爆発的に反応しうることが起こりえることが、自由エネルギー計算から推測され、Scheme.5-8 へ向かう経路の存在が支持される。また、同一経路内での還元剤における捕集の進み方について、例えば、Scheme.5-7 においてエポキシド環形成とケトン形成の比較から、ケトン基の形成が優位づけられたことは、実験結果を支持する。

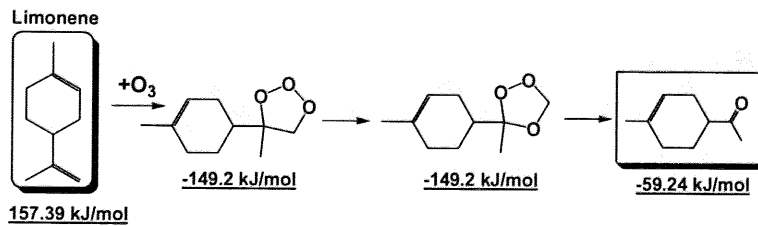
$$\Delta G_{\text{Scheme5-7, Epoxide}} = -102.06 > \Delta G_{\text{Scheme5-7, Ketone}} = -208.44 \text{ (KJ/mol)}$$

(なお、この際、 ΔG_{O_3} は ChemDraw 上で Ozone は三員環の生成物としてしか表現できない為、一定の定数として、考えた)

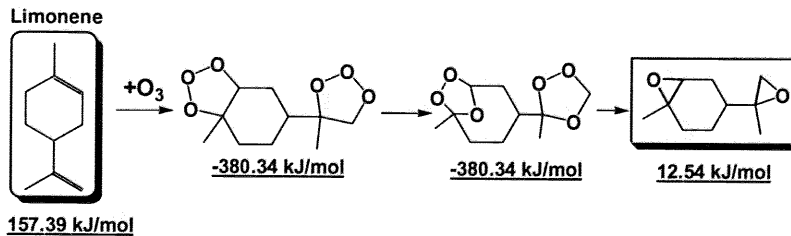
こうした結果からも、経路上の概要が説明しえた。



(Scheme.5-6)



(Scheme.5-7)



(Scheme.5-8)

5.4. まとめ

Ozone/Terpene 反応の過程において供給されるアルデヒド類が、第一段階の Ozone 反応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りうるということがいえる。同時に、アルデヒド類の濃度自体に、こうした反応が重大な寄与を成す点から、Ozone/Terpene 反応を考慮すべき環境下において、こうした経路に注目して議論を進める必要があるといえる。また、こうしたアルデヒド類がオゾン酸化反応において共存することで、炭素数の増加した化合物の説明に一定の説明ができた、といえる。

参考文献

- 1) Michael E. Jenkin, Dudley E. Shallcross and Jeremy N. Harvey, "Development and application of a possible mechanism for the generation of *cis*-pinic acid from the ozonolysis of α - and β -pinene" *Atmospheric Environment*, Volume 34, Issue 18, 2000, Pages 2837-2850
- 2) G Iwashita, Basic study on the chemical reaction between ozone and sesqui-terpenes emitted from cedarwood, *IndoorAir 2005*

第6章 毒性評価の可能性

6.1. 序文

6.1.1. 相対評価の問題点

定性的な評価に着目することで、本研究における議論を進めてきたが、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分析による各ピークにおける Electron Abundance の値が存在する。けれども、各物質の正確な同定に伴う分子量が Unknown な状態では正確な濃度が不明である点、このバブリングという手法でどこまで安定的な回収が可能か未知な部分が多い点、あるいは各ピークが意味する反応系路上の物質を個別に把握するのは非常に煩雑である点、などといった問題点が存在するため、Electron Abundance の値を定量的な評価として直接用いるのは、難しい。

ここでは、Electron Abundance の値が必ずしも反応系路上の中間生成物の値を正確に反映していない点を認識した上で、唯一判断可能な Electron Abundance の値を暫定的に用いることで、中間生成物の挙動を吟味して、毒性評価の指標としての可能性を探る。

6.1.2. 相対評価の可能性

観察することができるピークのフラグメントから、値として認識できる数値は、以下の3通りである

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 や Diethylether などのピーク) と考えられる Electron Abundance を除外したピークを計算する。

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

物性として、フラグメントから Reduced Substances の特性を持つと考えうるピークについて、反応の第一段階過程であるか、あるいは、第二段階以降の過程であるかを区別せず、計算する。

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、計算する。

RS の区別において、MS の分析の際に、ある程度の恣意性が存在することについては、認めなければならない。従って、できうる限り客観的に何パターンかの評価結果を提示することが、望ましいといえる。

6.1.3. Electron Abundance 観察実験

あるレベルで不安定に存在する中間生成物の存在量というものを区別するために、第 2 章、第 3 章において用いたのと同じ実験系において、Limonene/Ozone 反応を観察した。流量を変化させることで、Limonene 濃度および Ozone 濃度を約 2 倍に増加させた環境において中間生成物捕集の実験を行い、同様の MS の解析ならびに Electron Abundance の計測を行った。

- 1-1) 従来の Ozone/Limonene 反応における分析結果 1 (第 2 章)
- 1-2) 従来の Ozone/Limonene 反応における分析結果 2 (第 2 章)
- 1-3) 従来の Ozone/Limonene 反応における分析結果 3 (第 2 章)
- 2) Ozone 供給流量を 825 ml/min とし、Ozone 濃度を手法 2 (第 2 章) で最大 2 ppm となるように放散した
- 3) Limonene 供給流量を 215 ml/min とし、Ozone 濃度を手法 1 で放散したことで、Limonene 供給量を 2 倍にした
- 4) Ozone 供給流量を 789 ml/min とし、Ozone 濃度を手法 2 (第 2 章) で最大 2 ppm となるように放散しながら、Limonene 供給流量を 238 ml/min とし、Limonene 供給量を 2 倍にした
- 5) Ozone/Limonene/Formaldehyde 反応における分析結果 (第 3 章)
- 6) Ozone/Limonene/Acetaldehyde 反応における分析結果 (第 3 章)
- 7) Ozone/Limonene/Acetone 反応における分析結果 (第 3 章)

6.2. 毒性の推測

6.2.1. 安定物質の毒性の推測

安定的に捕集可能な物質である Terpene 類について、Table.6-1 に示した。

実験 5) 6) 7) において初期段階においてアルデヒド類を高濃度で放散しており、正確な定量はできないと考えた。

また、同定できる物質について Terpene 濃度については、反応過程において減少していく傾向にあり、実験 3) 4) において、初期濃度が 2 倍になっている状態は、その濃度上昇を反映した結果となっている。Limonene については、高濃度で放散しているというラフな実験条件から、ほぼ同一の環境だと考えることができた。Aldehyde 濃度について、明確に顕著な差異は見られなかった。

実験	反応開始前 Limonene	1 時間後 Limonene	1 時間後 Formaldehyde	1 時間後 Acetaldehyde	1 時間後 Formaldehyde
1-1)	3314.29	1415.31	70.67	41.67	27.64
1-2)	3601.02	1325.65	65.88	33.39	25.55
1-3)	4488.78	1675.66	57.65	33.34	20.46
2)	4655.66	1550.78	89.28	47.52	26.78
3)	7652.32	2035.99	78.88	28.55	28.88
4)	7781.22	2451.03	82.68	35.02	17.65
5)	2988.87	1027.22	—	—	—
6)	3675.22	987.55	—	—	—
7)	3451.91	1029.88	—	—	—

(Table.6-1 安定物質濃度、 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

6.2.2. 不安定物質の毒性の推測

一方で、GC-MS 分析によって得られたピークの解析を、6.1.2.で記した計算方法に由来して行ったところ、Table.6-2 のような計算結果を得ることができた。傾向として、Limonene 濃度上昇の際に、TEA、TRS、RS1 とどの解析方法においても、Electron Abundance の総量が大きくなる傾向を見いだすことができた。また、アルデヒド類共存下では、同定できる RS1 の減少が観察された為、RS1 の数値は減少しているものの、TEA 並びに TRS としては増加の傾向が確認された。

実験	TEA	TRS	RS1
1-1)	3984726	3801855	1618109
1-2)	3131552	2593329	1191289
1-3)	2654829	3367524	1465523
2)	9847531	9847531	2577786
3)	3366966	3138585	1243649
4)	5579245	5564345	2089494
5)	6382917	5968924	982867
6)	12484185	11772527	451917
7)	4678916	4462517	1060163

(Table.6-2 Electron Abundance)

6.3. 考察

6.3.1. 総合評価

高濃度の環境下ではあるが、安定物質による評価が比較困難である再、ある程度の傾向として Electron Abundance の総量进行评估することができた。こうした数値をもって、何らかの健康影響評価の指標として位置付けることは、詳細なピーク分析の後に、可能になると考えられる。

ただし、アルデヒド類の競合によって、Ozone/ α -pinene における RT11.5 の RS1 のように、存在量が減少する傾向のあるピークも確認されているため、そうした評価も含めた解釈は困難なものになるといえる。Limonene/Ozone のケースにおいても、実験 5) 6) の結果のように、指標 RS1 としての数値は、アルデヒド類共存下においてアルデヒド類が存在していない場合よりも減少している。これは、明確に同定できていた物質ピークの減少による。一方、指標 TEA、TRS としての数値は上昇しており、より客観的にはこちらの指標を取るべきとも考えることができる。ただし、この指標は Unknown な化合物を含めた評価であるため、正確に RS の総量を反映しているのか、という点は疑問として提起される。

6.3.2. 環境中への応用

捕集に必要な濃度レベルの観点から、環境中への困難であるが、こうした知見を木造住宅での測定などに適応することができたならば、オゾン濃度上昇に伴う健康障害をひきおこすおそれを表現することが可能となり、オゾン脱臭装置やコピー機を稼働させるべきではないのではないか、という議論に結び付けていくことが可能になるといえる。また、換気率に関しては 0.5 回という言葉が既になされているが、とりわけ日中の屋外光化学スモッグ濃度が上昇すると考えられる都市部では、換気を夜間にするか日中にするかという議論の必要性を喚起にもつながると考えうる。

現在、健康影響の観点から室内環境における空気質を評価する指標として、化学物質濃度や換気率といったものがあるのが、室内で起こりうる化学反応を直接扱う明確な指標は存在していない。こうした中間生成物の挙動を確認することができれば、各オゾン濃度状況に対して VOCs(Terpen 類)の濃度規制値を設定する必要性、あるいは逆に、VOCs(テルペン類)が存在する環境下に対するオゾン濃度のコントロールの必要性を明示することができると思われる。

そうした目的で、この手法を敷衍させるためには、より精密な分析手法の確立が必要となるといえる。

6.4. まとめ

ラフな実験環境下においても、GC-MS 分析による Electron Abundance 強度を評価することによって、ある程度の傾向を観察することができた。そこで、Electron Abundance の総量評価では、正確な物質の毒性評価は困難である点、またその数値自体に分析結果を解釈する際の恣意性が含まれてしまう点など、問題点が存在するものの、中間生成物の挙動を示したひとつの指標として成立しうると考えることができた。また、そうした手法を確立するためには、正確なフラグメント分析が要求されるといえる。

第7章 結論

7.1. 結言

本研究において、従来、実験的な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。

これにより、室内で Ozone 濃度が上昇している際に、人体に危険性を及ぼしうる可能性がある、今まで考慮にいれられてこなかった物質の存在を実験的に示すことができた。それと同時に、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、および従来考慮されていなかった巨大分子生成などの反応メカニズムの可能性を示唆することができた。また、今後、環境を把握するためのチャンバー実験を行う際には、無作為に物質を放散させる手法ではなく、戦略的に初期物質をコントロールすることで、反応系を具体的に把握できる点を提言することができた。

一方で、この中間生成物の分析手法における問題点としては、実環境よりも高い濃度環境で実験を行った今回の分析結果においても、分析段階でのフラグメントピークの弱さ、そして、それに伴う各ピークにおける物質同定の困難さが存在する点を挙げる事ができる。

また、これらの結果を敷衍して、実環境への指摘を考慮すれば、室内の酸化性雰囲気が高まる機会において、今まで測定できていた物質だけでは、容易に安全性について言及できないとする指摘が可能となる。従って、室内空気質に起因する数々の症例の原因といったものを模索するためにも、今後、室内環境における酸化性雰囲気の向上する機会を注視していく必要があるといえる。

7.2. 今後の展望

アスコルビン酸による中間生成物の捕集方法を、反応が起こりうる実環境下に応用するためには、GC-MS 測定を高感度で行うか、あるいは高濃度でサンプルを回収する必要があるといえる。また、こうした分析の結果、測定されうる Electron Abundance に対して正確に定量的な判断を下すためには、回収部分でのバブリング装置の精緻な設計や十分な各ピーク物質の同定が必要とされる。また、これらの評価を人体影響にどこまで還元するかについては、動物実験において安定的に回収される物質では説明できない健康影響の分析などの、別種の研究が要されると考えられる。

また、Ozone/Terpene 反応が生じている環境では、短寿命であっても常に中間生成物が供給されているという本研究の結果を受けて、今現在とりうる対策としては、Terpene 類自体での毒性というものが重視されていない現状の中で、Ozone 濃度が上昇する可能性が存在する地点における Terpene 濃度の監視というものを行っていく必要があるといえる。

謝辞

本研究は、東京大学新領域創成科学研究科環境学専攻環境システムコース柳沢研究室で行われました。

本研究は東京大学大学院新領域創成科学研究科環境学専攻環境システムコース柳沢研究室で行われました。

本研究の指導教官である柳沢幸雄教授には、研究の全期間を通じてご指導を賜りました。深く感謝いたします。

本研究室の熊谷一清助手には、研究の進め方や研究室生活に関して多くの適切な助言をしていただきました。深く感謝いたします。

環境健康システムコースの吉永淳助教授、産業技術総合研究所の山崎章弘主任研究員、には、研究に関してディスカッションを通じて多くの適切な助言をして頂き、深く感謝いたします。

最後に、随時ご助言ご指導を頂き、また、公私にわたりお世話になりました柳沢研究室の皆様にご心から御礼申し上げます。

もしも、本研究で得られた知見が、室内環境問題の改善への一助となることができたならば、それは決して私一人で成したのではなく、数多くの支えてくださった方々のものでもあることを明記して、謝辞とさせていただきます。

平成 16 年 2 月

多田 和弘

付録

Appendix A

- ・ IndoorAir2005 発表要旨

Modelling the degradation mechanism of terpenes in indoor air
and comparison with experimental study

Appendix B

- ・ 2005 年度室内環境学会要旨

酸化的雰囲気下におけるテルペン類減衰のメカニズム

Modelling the degradation mechanism of terpenes in indoor air and comparison with experimental study

K Tada^{1,*}, K Kumagai¹ and Y Yanagisawa¹

¹Institute of Environmental Studies, Graduate School of Frontier Sciences,
The University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Japan,

ABSTRACT

Importance of “Secondary Emission“ has pointed out recently, thinking about indoor air quality. Now we attend “Terpene/Ozone” reaction among secondary emissions that can be sometimes happened in timbered houses. So, we tried to solve mechanism and schemes of “Terpene/Ozone” reaction in detail by experiment studies, which made unstable terpene oxides stable by using reducing agents, sodium ascorbate. As the results, we could find and might identify many reducing substances of terpene oxides by GC-MS. So, we conclude that such peaks show how Terpene and Ozone reacted. And, we could focus on intermediates in the Terpene/Ozone reaction.

INDEX TERMS

Terpene, Ozone, Secondary Emission, Intermediates, Reducing Agent

INTRODUCTION

It was conventionally considered that diffusion from wallpaper or floor agent and ventilation mainly contribute VOCs concentrations and health risk. Of course, it is true, but it is considered that not only such a primary emission but also “Secondary emission”, or chemical reaction in indoor air, influence VOCs concentrations depending on situations. So, much information about not only primary emission but also secondary emission was needed to evaluate indoor air more exactly. (European Commission at its Joint Research Centre 2003)

Terpenes (for example, limonene, α -pinene, β -pinene, etc) are detected by high concentrations in timbered house often seen in Japan. So, the high rate of α -pinene occupied in TVOC is taken up as a problem, and it is discussed whether regulation values of terpenes should be decided or not (Ministry of Health and Welfare, Japan 1999). It is because that target value of almost terpenes is not recognized with the global standard. Regarding ozone in indoor air, its concentrations are highly depended on the rate of ventilation and ozone concentration of outdoor air that was affected by photochemical smog. Furthermore, in order to deodorize and clean room, many kinds of ozone generators are used lately and high ozone concentration is made. (Michael E. Jenkin. 2000)

So, considering increase of chances that terpenes are oxidized in indoor environments, especially in timbered house, to deodorize by ozone or introduce photochemical smog, either stable compounds or transients in the degradation mechanism of terpenes are already attended in further researches (Liu et al. 2004, Fan et al. 2003). In the oxidation process, for example, pathway, which double bond of terpenes was attacked by ozone and formaldehyde was formed

* Corresponding author email: kazuhito.tada@yy.t.u-tokyo.ac.jp

have already pointed out. To explain secondary emission only from experimental study, however, was difficult, because there are many possible reaction pathways and intermediates (Calogirou Larsen and Kotzias 1999). And unpredictable hazard by VOCs or aldehydes can be measured is observed in animal experiments (Clausen et al. 2001). Therefore, we should grasp effects of unstable compounds to evaluate indoor air quality when terpene/ozone reaction is occurred.

Aim of this study is that evaluation of Terpenes/Ozone reaction quantitatively by gas concentration measurement and novel gathering methods, which make unstable intermediates of terpene oxides stable by using reducing agents. On a basis such experiments, we would propose adequate terpenes concentrations by each oxidation-atmosphere, grasping the effect of ventilation in cities or ozone generator.

RESEARCH METHODS

Design of this experiment was shown as figure1. Using clean generation device, diffusion of terpene from permeator and diffusion of ozone from ozone generation device were mixed and reacted in the reacting place. One flowing air contained about 120 ppb (1L/min) and another contained about 100 ppb ozone (1L/min). Then, chemicals in the air were sucked with the pump in order to passed and bubbled in the solution of the reducing agent. At that time, leak from reacting place was made by intention, since we tried to make amount of flowing air constant quantity. And flowing quantity of pump was 0.25L/min. The flow rate was decided to lose the pressure loss. Temperature in the reacting place was about 298K and humidity was under 5%.

R-(+)-Limonene (>98%(purum)), (1R)-(+)- α -pinene (>98%(purum)) and sodium ascorbate(>99%(puriss)) are obtained from Wako.

In this experiment, we used sodium ascorbate, which is often used as reducing agent in organic synthesis as reducing agent (Andereson and Corrie 1992). We thought reducing substances of limonene oxide were gathered in the water, because we expected that reduced reaction in the solution made unstable intermediates stable. So, after air was flowed for 1 hour and bubbling was over, the mixture in the solution was extracted with ether (15ml x 3) and the extract, or organic layer, was evaporated until 1ml. Then, the concentrated solvent was analysed by GC-MS.

At the same conditions, we measure the concentration change of terpenes, aldehydes and ketones, which thought to be generated by past method. The sampling of terpenes was done using stainless steel tubes filled with 200mg Tenax TA for 1 hour and we analyse them by GC-MS. The sampling of aldehydes and ketones was done using DNPH (2,4-Dinitrophenylhydrazine) sampler for 1 hour and we analyse them by HPLC.

We measured five times about diffusion of limonene and α -pinene each other in the above conditions.

RESULTS

Here, the mean value of five times was described as the numerical value.

In the case we used limonene as terpene, we could get GC-MS analysis of the extracts like figure 2. The peak of limonene could be identified as largest peak, which RT (Retention Time) was about 10.5 minute. And there were many sharp peaks of chemicals, which Maximum Molecular Weights were 152 or 168 among from 10 minute to 15 minute of RT. Table 1 was relationship between RT of their peaks and Abundance of Electron. Many peaks, which RT was earlier than 10 min were also observed. In the case we used α -pinene as terpene, there were many peaks near the peak that was identified as α -pinene.

Moreover, concentrations of terpenes are detected as 105ppb(limonene) and 86ppb (α -pinene) Under this condition, acetone and formaldehyde were below the quantity limit.

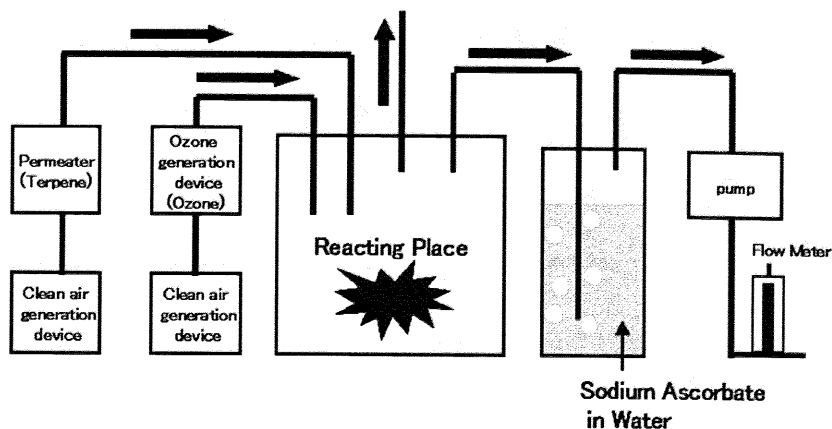


Figure 1. Experiment system

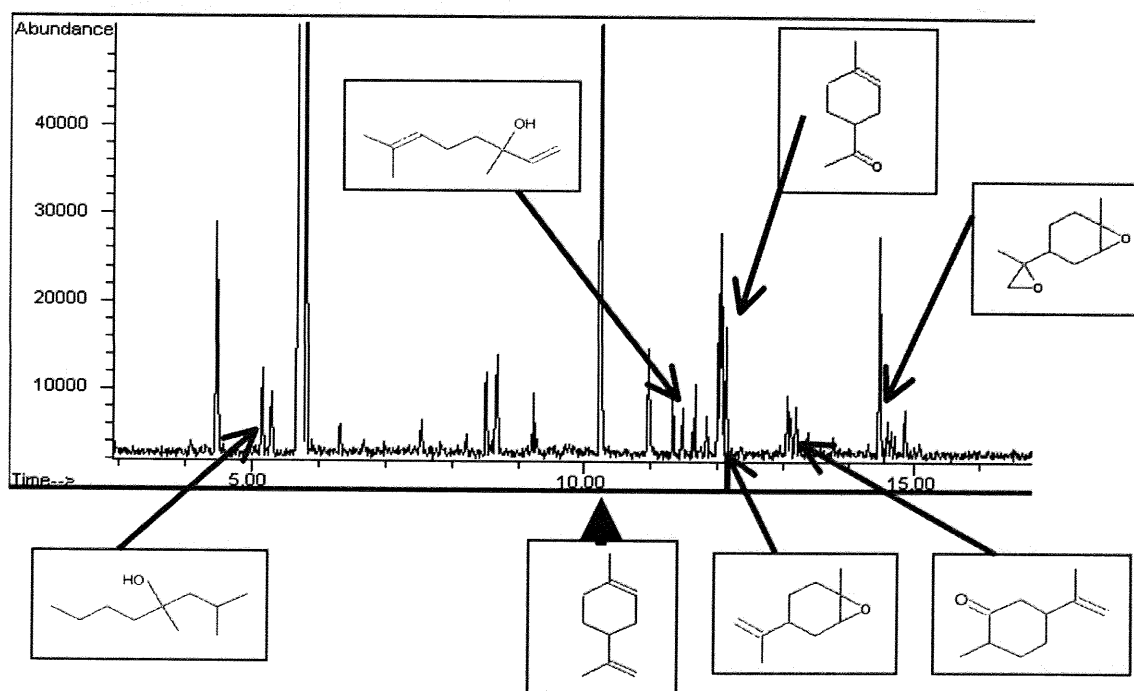


Figure 2. Analysis by GC-MS (Diffusion of Limonene)

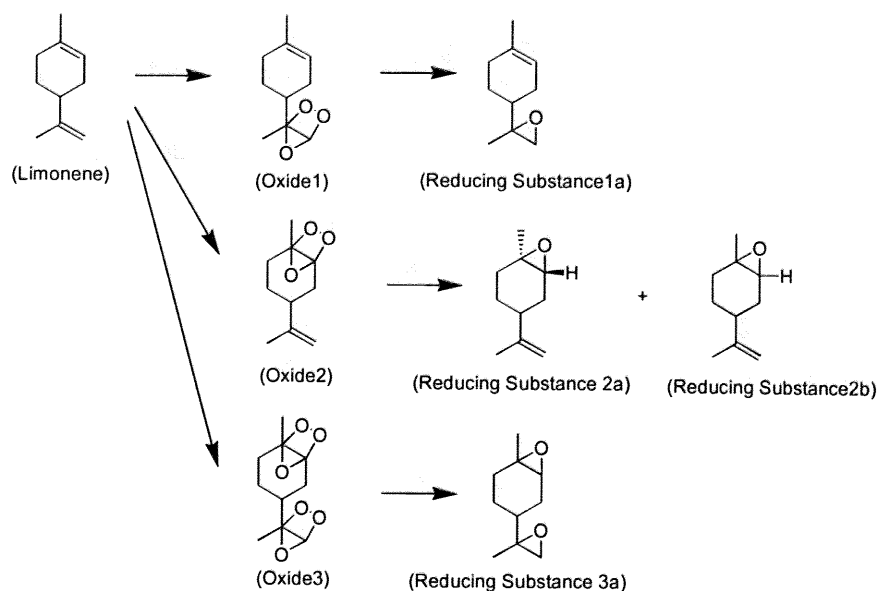


Figure 3. Scheme of Gathering Reducing Substances of Limonene oxide

Retention Time	Identified Reducing Substance	Abundance of Electron
12.007	1a	24322
12.047	2a	29470
12.121	2b	17325
13.059	2 ketone1	12964
13.184	2 ketone2	9221
14.470	3a	28772

Table 1. Relationship between Retention time and Abundance of Electron

DISCUSSION

In the first stage of Terpene/Ozone reaction, double bond of terpene is attacked by ozone. Then they turn to be molozonide, translocate ozonide by a forward 1,3-dipolar addition and a reverse 1,3-dipolar addition and cleave double bonds (Atkinson Arey 2003). But, identification of materials after ozone oxides was not easy (Griesbaum, Hilfl, and Bosch, 1996). In this experiments, it was thought that we could easily gather reducing substances of terpene oxide that was preceded in such a process. That was, we use scheme of figure 3 and measure unstable limonene oxides as stable compounds by reducing process.

It is true that identification of reducing substances of limonene oxide is difficult only by fragment of GC-MS, but their structures can be analogized from restricted condition. Especially, we can judge which double bond was oxidised, because we almost understand secession of methylic vinyl group (C₃H₅) by fragment. And peak that RT was 14.470 show as reducing (substances 3a) by analysis of fragment. It is interesting that not only compounds to which reaction of one of double bonds progresses but also compounds to which reaction of both double bonds progress exist. As other respects, comparing compound RT was 12.047 and compound RT was 12.121, electron abundance of the former is larger than that of the later. From the viewpoint of the apace structure, it is easier for cis-compound to be formed than trans-compound. Fragment analysis supported this way of thinking, so, (Reducing substance 2a) is chemical RT of peak was 12.121 and (Reducing substance 2b) is chemical RT of peak was 12.047.

After such a judgment, we can analogy which double bond reaction is dominant from abundance of electron. So, it is thought that ratio of limonene oxide 1: limonene oxide 2: limonene oxide 3 is about 22: 52: 27 in this experiment situations, thinking baseline of GC-

MS. In the case of α -pinene, we can also observed reducing substances at a certain constant rate. These results can be consented, comparing with further studies (Jenkin. 2000, Jerker. 2002).

And both Terpenes/ozone reaction produce stable compounds after oxidative cleavage was finished. If we can judge compounds of small molecular weight, it will be possible to analogize mechanism of real Terpene/Ozone reaction more in detail.

CONCLUSION AND IMPLICATIONS

In this report, we were able to show the possibility of pursuit that real mechanism of Terpene/Ozone reaction easier by using reducing agent. By this novel technique, we can focus on real behavior of intermediates in indoor air.

It is thought that the influence on health of human whom the intermediate product gives can be guessed in the future by using this technique.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by laboratory in the Institute of Environmental Studies, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo.

REFERENCES

- Atkinson Roger. and Arey Janet. 2003. "Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds," Chem. Rev., Volume103, 4605-4638
- Andereson J. Edgar. and Corrie John. E. T. 1992. J. Chem. Soc. Perkin Trans, 1027-1031
- Calogirou A. Larsen B. R. and Kotzias D. 1999. "Gas-phase terpene oxidation products: a review" Atmospheric Environment, Volume 33, 1423-1439
- Clausen Per Axel. Wilkins Cornelius Ken. Wolkoff Peder and Nielsen Gunner Damgard. 2001. "Chemical and biological evaluation of reaction mixture of R-(+)-Limonene/Ozone Formation of a strong airway irritants," Environmental international, Volume26, 511-522
- European Commission at its Joint Research Centre (JRC), 2003 "Indoor air pollution: new EU research reveals higher risks than previously thought, Brussels"
- Fan Zhihua. Liroy Paul. Weschler Charles. Fiedler Nancy. Kipen Howard. and Zhang Junfeng. 2003. "Ozone-initiated Reaction of Volatile Organic Compounds under Simulated Indoor Conditions," Environ. Sci. Technol., Volume37,1811-1821
- Fick Jerker. Pommer Linda. Andersson Barbro. and Nilsson Calle. 2002. "A study of the gas-phase ozonolysis of terpenes: the impact of radicals formed during the reaction" Atmospheric Environment, Volume 36, Issue 20, 3299-3308
- Griesbaum Karl. Hilfl Michael. and Bosch Joachim. 1996 "Ozonides of mono-, bi- and tricyclic terpenes" Tetrahedron, Volume 52, 14813-14826
- Jenkin Michael E. Shallcross Dudley E. and Harvey Jeremy N. 2000. "Development and application of a possible mechanism for the generation of *cis*-pinic acid from the ozonolysis of α - and β -pinene," Atmospheric Environment, Volume 34, Issue 18, 2837-2850
- Ministry of Health and Welfare, Environmental Health Bureau Planning Section Office for Environmental Chemicals Safety, Japan, 1999 "Nationwide investigation of actual conditions of volatile organic compound in residence environment"
- Liu Xiaoyu. Mason Mark. Krebs Kenneth. and Spark Leslie. 2004. "Full-Scale Chamber Investigation and Simulation of Air Freshener Emissions in the Presence of Ozone," Environ. Sci. Technol., Volume38, 2802-2812

酸化臭気下におけるテルペン類減衰のメカニズム

○多田和弘(学生会員)、熊谷一清(会員)、柳澤幸雄(会員)
 東京大学大学院新領域創成科学研究科環境学専攻

1. 背景

近年、室内のオゾン濃度を上昇させる要因として、コピー機の使用、オゾンを利用し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などがある。それに伴い、室内環境において木材由来のテルペン類がオゾン酸化を起こし、アルデヒド類や微小粒子を供給する反応系のもたらす健康影響が懸念されている。そして、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、リモネン/オゾン共存下の動物実験において観察されたとする研究もある。¹⁾

しかし、こうした酸化臭気における空気質を観察する際に、安定な最終生成物だけではなく、不安定な中間生成物の挙動を直接把握することは、従来の手法では困難であった。

2. 目的

本研究では、テルペン類/オゾンの反応系で存在しうる不安定な中間生成物を、還元剤の利用により安定的に捕集、把握する新規的手法を考案することを目的とする。

3. 実験

本実験では、テルペン類としてリモネンを用い、リモネン/オゾンの気相反応において、形成されると予測される不安定なオゾニド、モルオゾニドなどの中間体を安定化して捕集するために、強力な還元剤として一般に使用されているアスコルビン酸を用いた。²⁾

実験系は図1の通りであり、清浄空気発生装置(新菱エコビジネス社製)を用い、反応器(2L)内でリモネンとオゾンの反応を生じさせる設計とした。リモネンは、パーミューター(ガステック社製)を用い、活性炭チューブによる捕集方法で検出限界を超える高濃度で放散させた。オゾンは、オゾン発生能が12~24 mg/h、8 L/minで、20~40 m²向

けの家庭用として市販されているオゾン発生装置を用いて放散させた。

チャンバー内における混合気体は、ポンプによる吸引により、200 mLの純水中にアスコルビン酸5gを溶解させた溶液中において、0.8 L/minの流量で1時間バブリングさせた。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。

バブリング終了後、溶液中からジエチルエーテルで目的物質を抽出し(15 mL、3回)、抽出溶液を1 mLまで濃縮した。その濃縮溶液を、表1の分析条件でGC-MS(アジレント社製、5973-6890)において分析を行った。

Column	HP5-MS capillary column 30 m × 0.25 mm (0.25 μm)
Carrier gas	He
Flow rate	1 mL/min
Injection volume	20 μL
Split ratio	20 : 1
Column temperature	40 °C (4 min) - (10 °C /min) - 280 °C.

表1. 分析条件

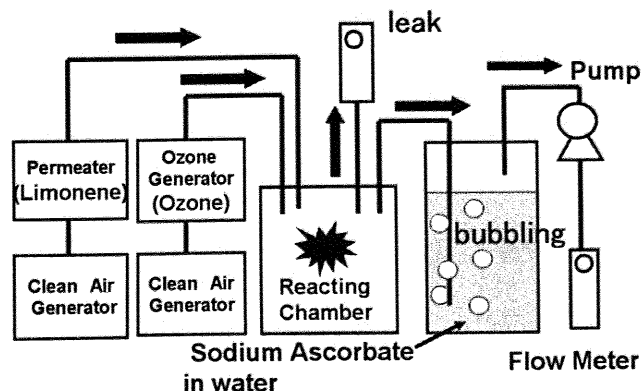


図1. 実験系

4. 結果及び考察

この実験によるGC-MS分析を行った結果の一例を図2で示す。図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。これらのピークは、直接溶液中に溶解したと考えられる未反応のリモネン自身のピークとともに、リモネンの二重結合の酸化的開裂が進行する前後の反応中間体が還元され、捕集された物質を示唆していると推測される。すなわち、図2で一部示しているようなケトン類、エポキシド類のような物質が溶液中に回収されたと考えられる。

これらの物質の同定に関しては、限定された物質のみが存在する環境下での実験である点、フラグメントのアルゴリズム計算上 90%以上の高い適合度でこれらの物質が説明されている点から、ある程度の確からしさを有して説明できるといえる。とりわけ、リモネンの有する2つの二重結合のどちらが酸化されているかについては、メチルビニル基の存在の有無から推測ができること、Mc Lafferty 転移の観察など特徴を十分認めることができることなど、各フラグメントにおいて満足する説明が可能であった。

これらの結果から、同定物質の捕集メカニズム、および、予測される第一段階の反応経路は、経路図1の通りであると考えられる。ここで、リモネンの二重結合の酸化が同時に進行していると考えうる物質も把握できたことから、一方のオゾン酸化が終了する前にもう一方がオゾンによって攻撃を受ける系が存在することが示唆された。

また、各ピーク強度が相対的な各物質の存在比を示すと仮定した時、Chem Drawを用いたGibbsの自由エネルギー計算を満足させる反応経路の優先順位づけができた。

5. 結論

本報告において、還元剤であるアスコルビン酸を用いて、リモネン/オゾンの反応系における中間生成物を安定化することで捕集でき、実際に実験的に生じている反応経路を推測できた、と考えられる。今後、同定したとする物質の明確化、及び、この手法での観察のために適切な原料の濃度レベルの模索が必要となると考えられる。

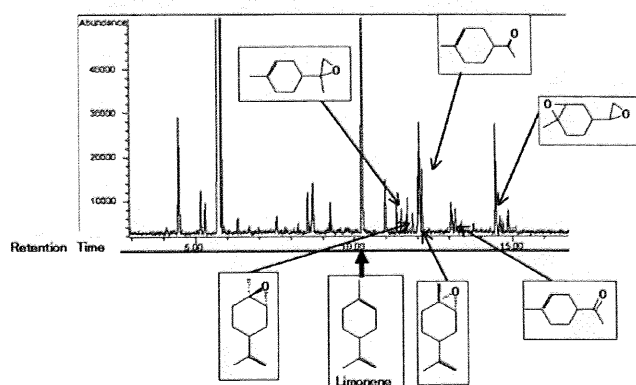
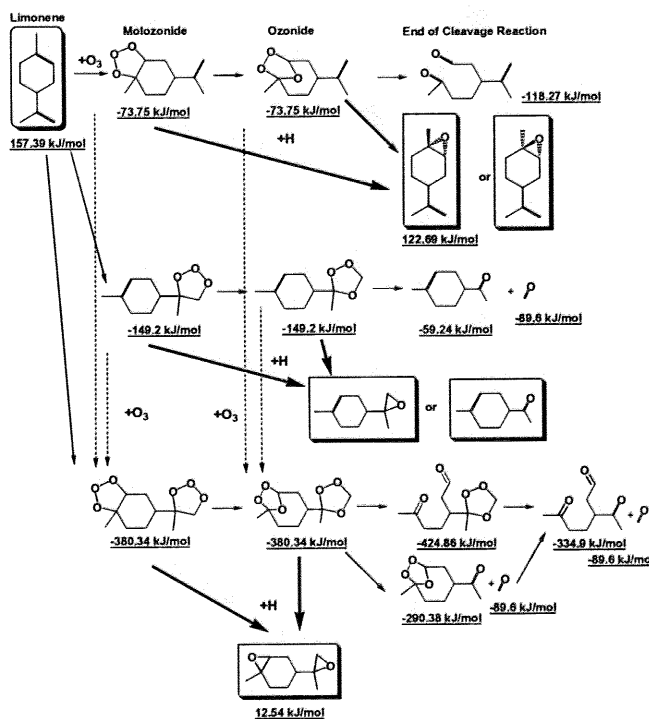


図2. GC-MS 分析結果



□ : Identified

経路図1. 捕集メカニズムと予測される反応経路

引用文献

- 1) Clausen Per Axel. et al., 2001. Environmental International, 511-522
- 2) Anderson J. Edgar. and Corrie John. E. T. 1992. J. Chem. Soc. Perkin Trans, 1027-1031