

論文

テルペン類の光化学反応性に関する研究

須山芳明、牧野 宏*
(大気環境部、*環境工学部)

Original

A Study on the Photochemical Reactivities of Terpene

Yoshiaki SUYAMA, Hiroshi MAKINO*
(Air Quality Division, *Environmental Engineering Division)

Summary

Substances that our body contact directly when we are walking in the forest are volatile materials. One of the volatile active materials is terpene. In the aspect of environmental science, this terpene belongs to Volatile Organic Compounds (VOC).

Because terpene recently belong to hydrocarbon that is one of the source materials of photochemical air pollution, terpene is attracted by public attention. The investigations to study of the behavior at the atmosphere to terpene were done by photochemical smogchamber under the coexistence of nitrogen oxide.

The compounds of experimental subjects are isoprene, and 7 species (α -pinene, β -pinene, Δ^3 -carene, myrcene, d-limonene, terpinol one, α -terpinene) and propylene that is a reference compound (its half-life 44 min.) to terpene compounds.

These terpene compounds were investigated about photochemical reactivities in the atmosphere under coexistence of nitrogen oxide by the photochemical smogchamber. Used photochemical reactivities are 5 scales [nitrogen oxide half-life, nitrogen oxide depletion rate (NO_{DR}), nitrogen dioxide formation rate (NO_{FR}), ozone maximum and ozone formation rate].

From the result of NO_{DR} , smallest NO_{DR} reactivity compound is β -pinene. Next is Δ^3 -carene. Third is α -pinene, fourth is d-limonene, fifth is isoprene, sixth is myrcene, seventh is terpinene and eighth is α -terpinene. Maximum values (α -terpinene) / minimum value (β -pinene) ratio is 31.2, which is very difference.

In general terpene have equal or more high photochemical reactivities to compare to propylene. This reason is that the terpene have one or few olefin bonds.

Key words : terpene, photochemical reactivities, α -pinene, smogchamber

1. はじめに




森林浴はわれわれの生活の中で、レクリエーションの1つとして、定着しつつある。森林浴に行き森林を歩き直接私たちの体に触れるのは森林の植物が放出する多種多様な揮発性活性物質^{1), 2), 3)}である。これらの物質は殺菌作用や疲労回復効果があるとされ、この揮発性活性物質の1つがテルペン類である。テルペンという名は古くから植物の精油成分の総称として用いられてきたが、より広い意味では炭素数が5の整数倍である化合物一般を指し、ここではテルペン類と呼ぶ。

テルペン類としては、炭素数5のイソプレン、炭素数10のモノテルペン、15のセスキテルペン、20のジテルペン、30のトリテルペン、40のテトラテルペン等に分類される。また、それぞれの官能基の付き方によっても種類分けされ、炭素数10のモノテルペンで見ると、炭素と水素分子のみからなる α -ピネン(溶剤、化学工

業原料)等炭化水素系、アルコール基を分子内に持つシトロネロール(香水等の原料)等のアルコール系等に分けられる。

樹木から揮散するテルペン類として、 α -ピネン、 β -ピネン、d-リモネン、ミルセン、テルピノレン等多岐に渡る物質^{1), 2), 3)}が環境大気中から検出されており、著者らの測定結果でも、ヒノキ、クスノキ、ク

表1 植物葉中のテルペン類の排出量 (単位: ng/g)

主要テルペン類	ヒノキ*	クスノキ**	クロマツ*
α -ピネン 	127	40.0	27.0
β -ピネン 	15.9	14.5	18.6
d-リモネン 	18.0	19.2	25.2

*: 針葉樹 **: 広葉樹

ロマツの葉部に含有されていた成分として、表1⁴⁾に示す α -ピネン、 β -ピネン、d-リモネンが検出されている。

なお、テルペン類のうち大気中でガス状として存在するものは、ある程度揮発性がある炭素数5のイソプレンと α -ピネンやd-リモネンなどの炭素10のモノテルペンに限られる。

テルペン類はその分子内に不飽和結合(オレフィン結合)を有し、この結合はOHラジカル、オゾン、硝酸ラジカルとの反応性^{5), 6)}が高いことが知られている。

神奈川県は東部地域に京浜工業地帯を含む都市地域が、西部には丹沢山地が存在し、東部地域で発生した1次汚染物質が拡散・移流しながら光化学反応を起こし、西部地域に運ばれることが報告⁷⁾されている。

また、丹沢山地の南東斜面でのモミ、ブナの枯損が顕在化⁸⁾しており、この植物被害は、二酸化硫黄、オゾン等大気汚染物質の移流や酸性雨、酸性霧の発生など大気汚染も一つの原因であるといわれている。

そこで、丹沢山地の樹木から発散するテルペン類の環境大気中における挙動を調べるため、光照射実験装置を用いて、一酸化窒素(NO)共存時におけるテルペン類の光化学反応性を調査したので報告する。

2. 方法

(1) 装置:

光照射実験に用いた装置の概要を、図1及び表2に示す。装置は光照射装置の本体(2面石英ガラス張りステンレス鋼製)、紫外線照射装置、清浄空気を供給する精製空気製造供給装置、各種計測器等から構成されている。

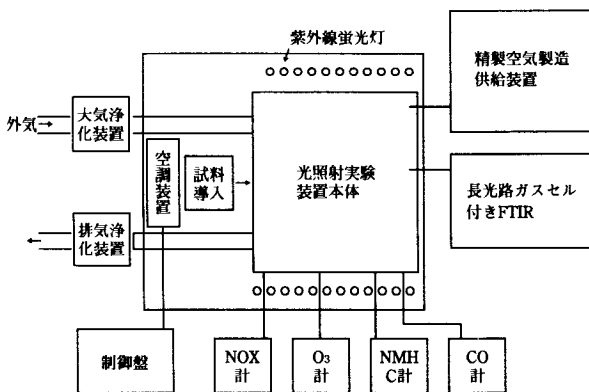


図1 光照射実験装置概要図

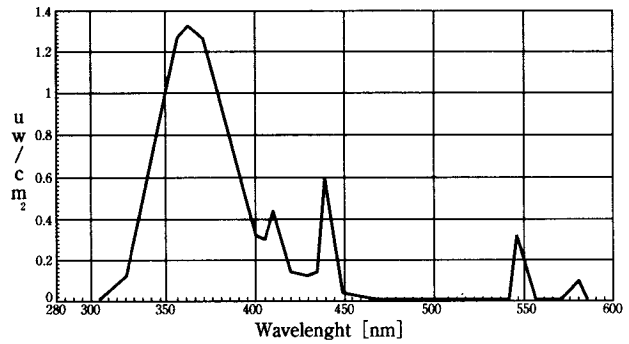


図2 光照射実験装置の光波長分布

本体内部にはテフロンバッグを配置してあり、これにより圧力補償する方式となっている。光照射は紫外線蛍光灯を用い、石英ガラス窓を通して行う方式である。実験時の光波長分布を図2に示す。

表2 光照射実験装置仕様

1	光照射実験装置本体(ステンレス容器)寸法 1200W × 1750D × 1400H mm
2	光照射実験装置本体収納恒温室寸法 1800W × 2700D × 2400H mm
3	実験装置内圧調整方式 計測器が実験空気試料を吸引するため、吸引量分を装置内に配置したテフロンバッグに外気を導入し、装置内の圧力を+0.5~3mmH ₂ Oに調整する方式である。吸引可能空気試料量は700リットルである。
4	紫外線照射方式 紫外線はケミカルランプ(東芝製FLR40SBL/A)2本、コピーライト(ナショナル製FL40BA-37)1本の合計3本を1組とし、光照射実験装置の2側面(図1参照)に22組66本配置し、側面の厚さ3mmの石英ガラス(30cm×30cm 2側面で20枚)を通して光照射する。今回の実験では光化学反応性が高いことが推定されたので全点灯の1/2強度で実施した。
5	温度制御方式 デジタル式冷却・加熱方式により光照射実験装置本体全体を外側から制御することにより、内部のチャンバーの温度を任意の温度に調節する。
6	湿度制御方式 乾燥した精製空気を充填して後、任意の湿度まで蒸気式加湿器により蒸気を補給する方式である。


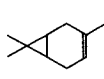






(2) 実験対象テルペン類：

今回実験対象とした物質は表3に示すとおり、炭素数5のイソプレンと炭素数10のモノテルペンのうちの炭化水素系に属する物質でスギ、ヒノキ、モミ等の葉中に含まれる7種の合計8物質を選び、以下に示す市販試薬及びボンベ詰め純ガスを用いた。

- ①β-ピネン (東京化成製 純度95%以上)、
- ②Δ³-カレン (東京化成製 純度90%以上)、
- ③α-ピネン (東京化成製 純度95%以上)、
- ④d-リモネン (東京化成製 純度95%以上)、
- ⑤イソプレン (和光純薬製 純度94%以上)、
- ⑥ミルセン (東京化成製 純度98%)、
- ⑦テルピノレン (東京化成製 純度90%以上)、
- ⑧α-テルピネン (東京化成製 純度99.8%)

また比較のため従来より光化学反応性実験の基準物質として当所⁹⁾が用いてきたプロピレン (この物質は光化学反応性が比較的高い物質であり、高千穂化学工業製ボンベ詰め純ガスを使用) についても実験を実施した。

表3 調査したテルペン類名とその構造式

α-ピネン 	Δ ³ -カレン 	α-ピネン 	d-リモネン 
イソプレン 	ミルセン 	テルピノレン 	α-テルピネン 
プロピレン C-C=C (比較対象標準物質)			

(3) 実験方法：

清浄な空気 {非メタン炭化水素(NMHC)0.2ppmC以下、窒素酸化物濃度 (NOx) 0.08ppm以下} を満たしたチャンバーにNOを注入し、NO濃度を1±0.05ppmに調製した後、試験対象テルペンを濃度が2ppmになるように添加して照射を開始した。

チャンバー実験は、温度30℃、湿度20%以下の条件で、光強度はNO₂光分解速度定数K₁=0.13 min⁻¹の照射条件で実施した。

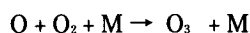
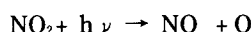
分析項目はNO, NO₂, NO_x, O₃, NMHC (非メタン炭化水素：テルペン類の計測値) とし、自動計測器を用い測定した。

(4) 光化学反応性指標：

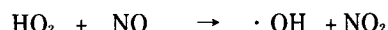
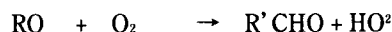
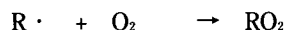
炭化水素 (RHと略記) は照射時に大気中に存在する活性物質 (OHラジカル、オゾン、NO₃ラジカル等) と反応する。以下にオゾン生成反応、炭化水素とOHラ

ジカルとの反応等の反応式を示す。

◎オゾン生成反応

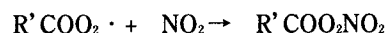
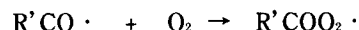
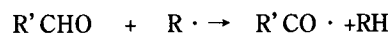
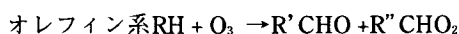


◎炭化水素とOHラジカル反応式

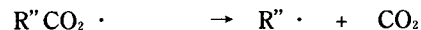
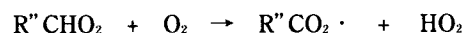


オレフィン系炭化水素においてはオゾンによる直接分解も重要な経路となり、ペルオキシアルキルナイトレート等を生じる。

◎オレフィン系炭化水素とオゾン反応式

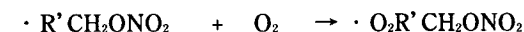


(ペルオキシアルキルナイトレート)



また、オレフィン系炭化水素は硝酸ラジカルと反応し、ニトロペルオキシナイトレート等を生成する。

◎オレフィン系炭化水素と硝酸ラジカル反応式



(ニトロペルオキシナイトレート)

炭化水素の光化学反応性指標として従来から用いられている指標^{9)~12)}は上記反応式に深く関与するNO、NO₂、O₃、実験対象炭化水素等を指標化したもので、NOの半減時間、NOの減少速度、NO₂の生成速度、炭化水素の減少速度、O₃生成速度、O₃の最大値、エアロゾルの生成量、目刺激性強度、植物損傷性等である。上記の指標のうち、今回指標としたものはNOの半減時間、NOの減少速度、NO₂の生成速度、O₃生成速度、O₃の最大値の5指標である。

NOの半減期とは添加したNO濃度が半減するまでの時間であり、この時間が短いほど添加した炭化水素の光化学反応性が高いことを示す。NOの減少速度とは、添加したNOの反応に伴う減少の程度を指標としたものであり、速度が大きいほど光化学反応性が高いことを

示す。NO₂の生成速度は、NOの反応に伴うNO₂への変換速度を示した指標であり、この速度が大きいほど光化学反応性が高いことを示す。

O₃の最高濃度は、実験時に生じるO₃の最高濃度(ppb)を指標としたものであり、最高濃度は炭化水素の種類により異なることが知られている。また、O₃の生成速度はO₃の最高濃度を最高濃度の1/2になるまでの時間(単位:分)の2倍で割るという従来からの手法¹⁰⁾で算出したものであり、1分当たりのO₃生成量で示した光化学反応性指標である。

4. 結果及び考察

(1) テルペン類の光化学反応性を調査する実験を行う

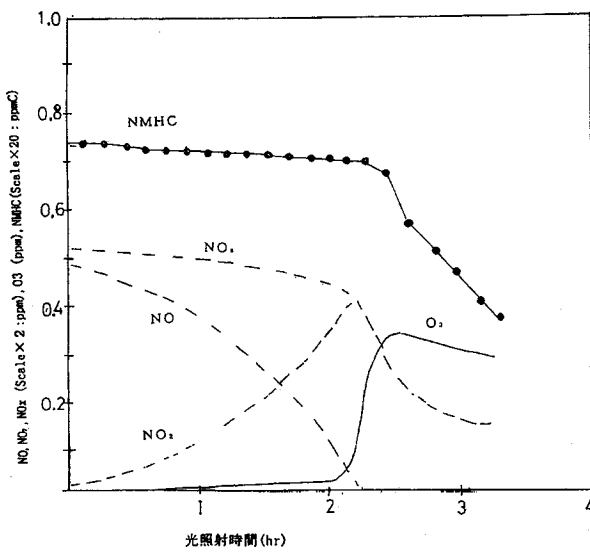


図3 α-ピネン-NO系の光照射時の経時変化

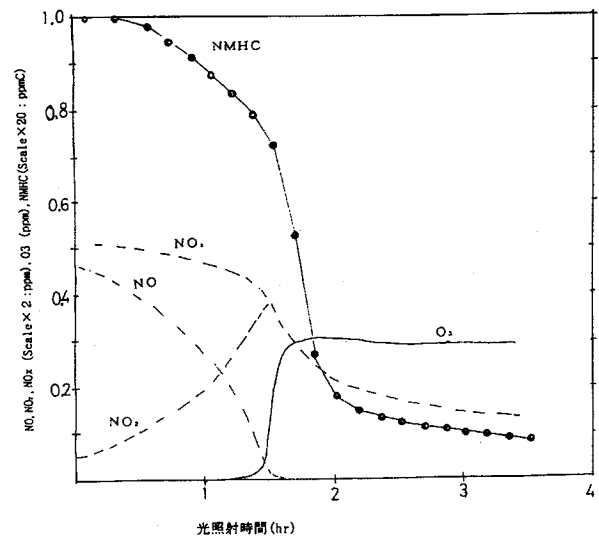


図4 d-リモネン-NO系の光照射時の経時変化

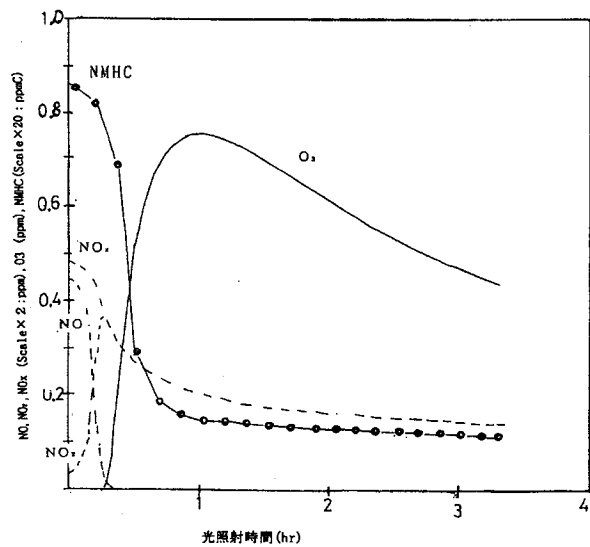


図5 テルピノレン-NO系の光照射時の経時変化

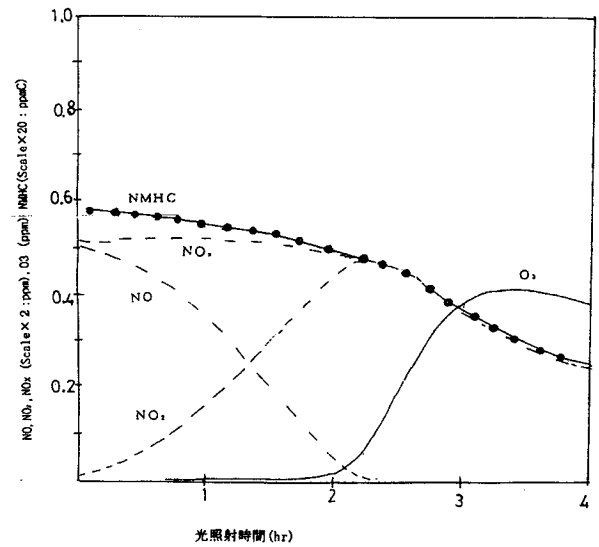
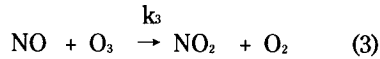
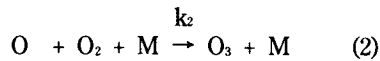
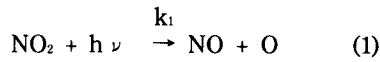


図6 プロピレン-NO系の光照射時の経時変化

たところ以下の結果が得られた。図3～図6に光照射実験に伴う事例としてα-ピネン、d-リモネン、テルピノレン及び対象としてプロピレンの事例を示した。

実験開始に伴い、添加したNOはNO₂となって減少し、NO₂は次第に増加し極大値を示したのち減少傾向を示す。NO濃度がある程度まで減少するとオゾンが生成し始める。オゾンは極大値を示したのち減少傾向を示す。これらの4物質の濃度変動は、テルペン類の光化学反応性の違いにより、異なる経時変化を示している。NO濃度がある程度まで減少するとオゾンが生成し始める現象は炭化水素を考慮しない以下に示す3つの化学反応式から概略説明される。



上記3式はNO₂の光照射 (λ<420nm) 下における光化学反応あるいは化学反応過程を示したものである。P.A.Leighton¹³⁾は光定常状態時においてオゾン濃度は式(4)で示されることを報告している。

$$[\text{O}_3] = \frac{k_1 [\text{NO}_2]}{k_3 [\text{NO}]} \quad (4)$$

[O₃]、[NO]、[NO₂] はそれぞれの光定常状態における濃度を示し、k₁は式(1)に示したNO₂の光分解速度定数、k₃は式(3)に示したNOとO₃からNO₂とO₂が生成する反応速度定数である。k₁は光強度により異なり、今回の実験条件ではk₁=0.13 min⁻¹であるが、夏期関東南部地域上空での計測事例¹⁴⁾では0.25~0.30min⁻¹を得ている。k₃の値は文献値¹⁵⁾で27ppm⁻¹min⁻¹である。今回の実験時の値を式(4)に代入して式を整理すると下式が得られる。

$$[\text{O}_3] = \frac{0.13 \times [\text{NO}_2]}{27 \times [\text{NO}]} = \frac{1}{208} \times \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} \quad (5)$$

式(5)の[O₃]、[NO₂]、[NO]の濃度単位はppm単位であり、この式から、例えば[O₃]の濃度が0.1ppmとなる[NO₂]と[NO]の比は式(5)を書き換えて式(6)か

ら推定できる

$$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} = [\text{O}_3] \times 208 \quad (6)$$

すなわち、[O₃]に0.1ppmを代入すると、その比は20.8と求められる。今回の光化学反応性実験は[NO]を添加し、[NO]の減少速度、[NO₂]の生成速度等を検討する実験を行ったものであり、[NO₂]の濃度が[NO]の20.8倍でオゾン濃度が0.1ppmとなる可能性を示している。厳密には、上式は炭化水素が存在していない場合の反応式であり、生成したオゾンが炭化水素と反応・分解することを考えると、炭化水素の種類によってはオゾン濃度はこの推定値からずれる可能性が大きいと考えられる。概略として[NO₂]/[NO]比が大きくなるにつれて、オゾンが生成するという傾向は、今回実施した実験結果と一致した傾向であった。

NOの減少速度、NO₂の生成速度等5種類の光化学反応性指標を上記例の経時変化図から計算で求めた結果が表4である。この表は調査したテルペン類の光化学反応性指標のうちのNO_x系指標(NOの半減期、NOの減少速度、NO₂の生成速度)について反応性が低い物質から順番に列記したものである。表の右側の物質ほど反応性が高い値を示す配列である。NOの減少速度、NO₂の生成速度を図7に示したが、横軸の1から8の番号は先に示した試料番号を、縦軸は、黒丸がNOの減少速度を白丸がNO₂の生成速度を示している。これらの図表から、光化学反応性が最も小さかったのは、β-ピネンで、次いでΔ³-カレン、α-ピネン、d-リモネン、イソプレン、ミルセンの順に増加した。7及び8番目のテルピノレン、α-テルピネンでは急激に反応性の増加が認められ、光

表4 テルペン類の光化学反応性

項目 (光化学反応性指標)	試料番号	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	比較対象物質
	物質名	β-ピネン	Δ ³ -カレン	α-ピネン	d-リモネン	イソプレン	ミルセン	テルピノレン	α-テルピネン	
1 NOの半減期 (分)		169	93.9	91.2	66.2	66.0	37.2	12.0	4.56	82.8
2 NOの減少速度 (ppb/min) NO _{DR} = (A ₀ -A) / 2 * t _{1/2}		2.90	4.90	5.26	6.87	7.81	13.4	37.1	90.5	6.06
3 NO ₂ 生成速度 (ppb/min) NO _{2FR} = (A-A ₀) / 2 * t _{1/2}		2.01	3.80	4.18	6.53	7.57	12.0	27.9	50.0	6.03
4 O ₃ の最高濃度 (ppb)		320	450	333	568	568	379	753	585	415
5 O ₃ の生成速度 O _{3FR} = (A-A ₀) / 2 * t _{1/2}		0.51	1.66	1.12	1.68	2.57	3.61	7.30	22.0	1.37

注1): A₀ 各物質の初期濃度、A:各物質の最高あるいは最低濃度、t_{1/2}:各物質の半減期または最高値の1/2濃度までの時間

注2): 比較対象物質としたプロピレンは光化学反応性5段階評価法では4ランクに当たりこれより反応性が高ければ光化学反応性ランクが最高の5ランクに評価される。

化学反応性が最も大きい物質は、 α -テルピネンであった。NOの減少速度及びNO₂の生成速度の最大値 (α -テルピネン) / 最小値 (β -ピネン) の値は、それぞれ31.2、24.9となっており、テルペン類の種類により大きな相違が認められた。

つぎに、O₃系指標であるO₃の生成速度及びO₃の最高濃度について示すと、O₃の生成速度は表4及び図8に示すとおり、 α -ピネンが低いほかはNO_x系指標の傾向に近似しており、1番の β -ピネンが最も反応性が小さく、8番の α -テルピネンが最も大きい値を示した。最大値 (α -テルピネン) / 最小値 (β -ピネン) の値は43.1で、大きな相違が見られた。

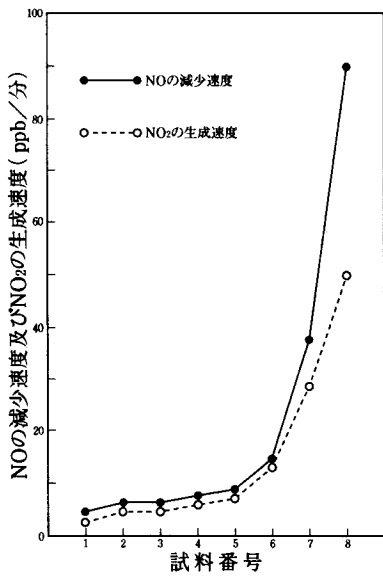


図7 テルペン類の光化学反応性
—NOの減少速度—
—NO₂の生成速度—

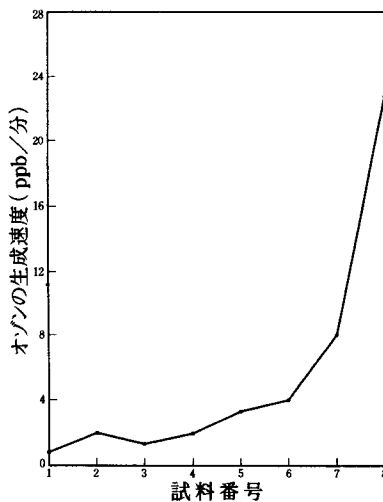


図8 テルペン類の光化学反応性
—オゾンの生成速度—

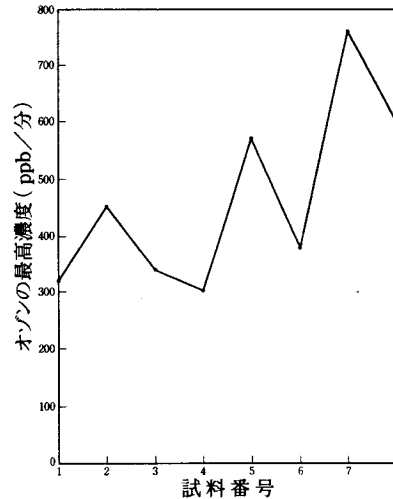


図9 テルペン類の光化学反応性
—オゾンの最高濃度—

O₃の最高濃度は表4及び図9に示すとおり、NO_x系指標と明瞭な一致性は認められなかったが、NO_x系指標が大きいテルピノレン、 α -テルピネンはO₃の最高濃度も高い傾向であった。また、炭素数が5のイソプレンが高いO₃濃度を示している。

米国カリフォルニア州の「Low Emission Vehicle and Clean Fuel Regulations」に用いられているMIR (Maximum Incremental Reactivity: 最大オゾン増加反応性指標)¹⁶⁾によればイソプレン、プロピレンの値は β -ピネン、 α -ピネンの2~3倍高くなっている。今回の実験結果ではイソプレン、プロピレンと β -ピネン、 α -ピネンのO₃最高濃度の差は表4に示すとおり1.3~1.8倍となっており、MIRの値より小さいが同傾向であった。

日本における研究でも炭化水素全般について、O₃の最高濃度値が個々の炭化水素固有の値¹⁷⁾を示すことが知られており、今回のテルペン類のデータもO₃の最高濃度は個々に異なっていた。









以上のとおり光化学反応性はテルペン類の種類により大きく異なる傾向を示していた。

化学構造式による光化学反応性の違いをみるため、プロピレンを1としたときの各テルペン類の一酸化窒素の減少速度の比を、その化学構造式とともに表5に示した。

Glassonら¹¹⁾が報告しているオレフィン系炭化水素についての結果をまとめたものが表6である。

この表から、プロピレンの二重結合炭素にメチル基が付加したtrans-2-ブテン及びcis-2-ブテンは3.2倍と2.0倍に反応性が増加した。ついで、これにまた1つのメチル基が付いた2メチル-2-ブテンは5.4倍、2つのメチル基が付加した2,3-ジメチル-2-ブテンはさらに反応性が大きく16.9倍に増加している。

表5 テルペン類のNO減少速度比
(プロピレンを1とした時の比)

β -ピネン  0.48 イソプレン	Δ^3 -カレン  0.81 ミルセン	α -ピネン  0.87 テルピノレン	d-リモネン  1.13 α -テルピネン
 1.29 プロピレン c-c=c (比較対象標準物質) 1	 2.21	 6.12	 14.9

このように、二重結合の左右の炭素原子にメチル基が付加することにより、光化学反応性が増加するという傾向が知られている。

表6 Glasson等の光化学反応実験結果
-NOの減少速度指標*-

物質名	構造式	NOの減少速度指標
プロピレン	C-C=C	1.0
trans-2-ブテン	C-C=C-C	3.2
cis-2-ブテン	C-C=C-C	2.0
2メチル-2-ブテン	C-C=C-C C	5.4
2,3-ジメチル-2-ブテン	C-C=C-C C C	16.9

注：プロピレンの減少速度を1としたときの他の物質の減少速度で示してある。

今回実験対象としたテルペン類は環状炭化水素であり、Glassonら¹¹⁾が報告しているオレフィン系炭化水素とは分子構造が異なっているが、テルペン類の二重結合が存在する分子構造内の位置関係により光化学反応性はかなり相違する結果を得た。すなわち、表5に示すとおり分子構造から二重結合の位置を見ると、二重結合が末端に1つある物質が β -ピネンで最も反応性が低い結果を得た。ついで二重結合が炭素原子数で2番目に1個ある Δ^3 -カレン及び α -ピネンとつづく。つぎには、二重結合が炭素原子数で第1及び第2番目にあるd-リモネン、二重結合が炭素原子数で第1番目に2個と第2番目に1個存在するミルセン、二重結合が炭素原子数で第2番目に2個存在するテルピノレン、二重結合が炭素原子数で第2番目に2個、第3番目に1個存在する α -テルピネンと続いている。

テルピノレンと α -テルピネンは分子構造が近似しており、異なるのは2重結合位置だけである。末端炭素原子から数えて2番目(テルピノレン)が3番目(α -テルピネン)に変わっただけで、NO減少速度が

37.1ppb/minから90.5ppb/minと2.4倍に光化学反応性が増加している。

Glassonら¹¹⁾が示した二重結合の左右の炭素原子に付加する炭素の数量により非常に光化学反応性が異なるという結果と今回調査したテルペン類が分子構造の内部に二重結合を持つほど光化学反応性が高いという結果は同傾向の結果と考えられる。

以上、テルペン類の光化学反応性は光化学反応性が比較的高いプロピレンと比較して、 β -ピネンは約半分、 Δ^3 -カレン、 α -ピネン、d-リモネン、イソプレンはほぼ近似していたが、ミルセンは2倍、テルピノレン6倍、 α -テルピネン15倍と高い値を示した。

これらのことから、テルペン類は光化学反応性が比較的高いプロピレン(大気中における半減時間44分)と比較して大部分が同等かそれより高い光化学反応性をもつ物質であることが分かった。

5. まとめ

テルペン類の大気中における挙動を調査するため、光照射実験装置を用いて、NO共存時の光化学反応性を調査した。用いた反応性指標はNOの半減期、NOの減少速度、NO₂の生成速度、オゾンの最高濃度、オゾンの生成速度である。調査したテルペン類は β -ピネン、 Δ^3 -カレン、 α -ピネン、d-リモネン、イソプレン、ミルセン、テルピノレン、 α -テルピネンの8種類である。なお、比較対象として、化石燃料由来の炭化水素の代表成分であり、光化学反応性が比較的高いプロピレン(半減時間44分程度)を選び、テルペン類との比較を行った。









光化学反応性指標として最も一般的な一酸化窒素(NO)の減少速度で比較すると光化学反応性が最も小さかったのは β -ピネンで、次いで Δ^3 -カレン、 α -ピネン、プロピレン、d-リモネン、イソプレン、ミルセン、テルピノレン、 α -テルピネンの順になっており、光化学反応性が最も大きかったのは α -テルピネンであった。最大値(α -テルピネン)/最小値(β -ピネン)の値は31.2で、大きな相違が認められた。炭化水素の中で比較的光化学反応性が高いプロピレンと比較して同等あるいはより高い反応性を示していた。

以上、テルペン類の光化学反応性は、種類により、非常に異なり、また、光化学反応性は比較的高い物質が多いことが分かった。

6. あとがき

植物由来テルペン類は発生量等の検討はいろいろの研究者がその推定値を報告^{12), 13)}しているおり、地球全体で年間1億tの発生量があると推定されている。テル

表5 テルペン類のNO減少速度比
(プロピレンを1とした時の比)

β -ピネン  0.48 イソプレン	Δ^3 -カレン  0.81 ミルセン	α -ピネン  0.87 テルピノレン	d-リモネン  1.13 α -テルピネン
 1.29 プロピレン C-C=C (比較対象標準物質) 1	 2.21	 6.12	 14.9

このように、二重結合の左右の炭素原子にメチル基が付加することにより、光化学反応性が増加するという傾向が知られている。

表6 Glasson等の光化学反応実験結果
-NOの減少速度指標*-

物質名	構造式	NOの減少速度指標
プロピレン	C-C=C	1.0
trans-2-ブテン	C-C=C-C	3.2
cis-2-ブテン	C-C=C-C	2.0
2メチル-2-ブテン	C-C=C-C C	5.4
2,3-ジメチル-2-ブテン	C-C=C-C C C	16.9

注：プロピレンの減少速度を1としたときの他の物質の減少速度で示してある。

今回実験対象としたテルペン類は環状炭化水素であり、Glassonら¹¹⁾が報告しているオレフィン系炭化水素とは分子構造が異なっているが、テルペン類の二重結合が存在する分子構造内の位置関係により光化学反応性はかなり相違する結果を得た。すなわち、表5に示すとおり分子構造から二重結合の位置を見ると、二重結合が末端に1つある物質が β -ピネンで最も反応性が低い結果を得た。ついで二重結合が炭素原子数で2番目に1個ある Δ^3 -カレン及び α -ピネンとつづく。つぎには、二重結合が炭素原子数で第1及び第2番目にあるd-リモネン、二重結合が炭素原子数で第1番目に2個と第2番目に1個存在するミルセン、二重結合が炭素原子数で第2番目に2個存在するテルピノレン、二重結合が炭素原子数で第2番目に2個、第3番目に1個存在する α -テルピネンと続いている。

テルピノレンと α -テルピネンは分子構造が近似しており、異なるのは2重結合位置だけである。末端炭素原子から数えて2番目(テルピノレン)が3番目(α -テルピネン)に変わっただけで、NO減少速度が

37.1ppb/minから90.5ppb/minと2.4倍に光化学反応性が増加している。

Glassonら¹¹⁾が示した二重結合の左右の炭素原子に付加する炭素の数量により非常に光化学反応性が異なるという結果と今回調査したテルペン類が分子構造の内部に二重結合を持つほど光化学反応性が高いという結果は同傾向の結果と考えられる。

以上、テルペン類の光化学反応性は光化学反応性が比較的高いプロピレンと比較して、 β -ピネンは約半分、 Δ^3 -カレン、 α -ピネン、d-リモネン、イソプレンはほぼ近似していたが、ミルセンは2倍、テルピノレン6倍、 α -テルピネン15倍と高い値を示した。

これらのことから、テルペン類は光化学反応性が比較的高いプロピレン(大気中における半減時間44分)と比較して大部分が同等かそれより高い光化学反応性をもつ物質であることが分かった。

5. まとめ

テルペン類の大気中における挙動を調査するため、光照射実験装置を用いて、NO共存時の光化学反応性を調査した。用いた反応性指標はNOの半減期、NOの減少速度、NO₂の生成速度、オゾンの最高濃度、オゾンの生成速度である。調査したテルペン類は β -ピネン、 Δ^3 -カレン、 α -ピネン、d-リモネン、イソプレン、ミルセン、テルピノレン、 α -テルピネンの8種類である。なお、比較対象として、化石燃料由来の炭化水素の代表成分であり、光化学反応性が比較的高いプロピレン(半減時間44分程度)を選び、テルペン類との比較を行った。

光化学反応性指標として最も一般的な一酸化窒素(NO)の減少速度で比較すると光化学反応性が最も小さかったのは β -ピネンで、次いで Δ^3 -カレン、 α -ピネン、プロピレン、d-リモネン、イソプレン、ミルセン、テルピノレン、 α -テルピネンの順になっており、光化学反応性が最も大きかったのは α -テルピネンであった。最大値(α -テルピネン)/最小値(β -ピネン)の値は31.2で、大きな相違が認められた。炭化水素の中で比較的光化学反応性が高いプロピレンと比較して同等あるいはより高い反応性を示していた。

以上、テルペン類の光化学反応性は、種類により、非常に異なり、また、光化学反応性は比較的高い物質が多いことが分かった。

6. あとがき

植物由来テルペン類は発生量等の検討はいろいろの研究者がその推定値を報告^{12), 13)}しているおり、地球全体で年間1億tの発生量があると推定されている。テル

ペン類は光化学反応性の高さから、大気汚染に及ぼす影響は大きいものと推定され、テルペン類の地域的発生量を今後把握し、森林地域に光化学オキシダント等の大気汚染の移流時を想定した研究を実施する予定である。

文 献

- 1) 谷田貝光克：森林は放出する揮発性物質とその効用,臭気の研究, **21**,249-257 (1990)
- 2) M.A.K.Khall,R.A.Rasmussen: Forest Hydrocarbon Emission: Relationships Between Fluxes and Ambient Concentrations., *J.Air Waste Manage.Assoc.*, **42**,810-813 (1992).
- 3) 横内陽子, 阿部喜也：大気中モノテルペンの挙動に関する研究, 国立公害研究所報告,R-76 (1985)
- 4) 須山芳明, 三村春雄, 相原敬次, 牧野 宏, 矢島 巖：樹木からのテルペン類の排出状況, 神奈川県環境科学センター年報 **24**,40 (1992).
- 5) R.Atkinson:Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds.,*Atmos.Envi.*,**24**-1,1 (1990)
- 6) R.Atkinson,W.P.L.Carter:Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions.,*Chem. Rev.*, **84**,437 (1984).
- 7) 阿相敏明, 三村春雄, 須山芳明, 相原敬次, 牧野 宏, 高橋照美, 清水源治, 若松伸司：神奈川県西部地域における大気汚染発生機構の解明 (2) -丹沢後背地への光化学オキシダンの流入過程-, 神奈川県環境科学センター研究報告,**18**,7 (1995).
- 8) 神奈川県：酸性雨に係わる調査研究報告書, **167** (1994).
- 9) 須山芳明, 檜村広秋, 才木義夫, 山本明夫：塗料溶剤等に使用される炭化水素系物質の光化学反応性, 大気汚染学会誌, **18**,346 (1983).
- 10) 神奈川県炭化水素規制検討委員会：同委員会報告書 (1977).
- 11) W.A.Glasson,C.S.Tuesday:Hydrocarbon Reactivities in the Atmospheric Photooxidation of Nitric Oxide.,*Environ.Sci.Technol.*, **4**,916 (1970).
- 12) 柳原 茂, 嶋田 勇, 篠山鋭一, 千阪文武, 斉藤敬三, 石井 猛：有機溶剤などの光化学反応性, 機械技術研究所報告, **86** (1976).
- 13) P.A.Leighton :Photochemistry of Air Pollution ,*Academic Press,New York* (1961).
- 14) 神奈川県臨海地区大気汚染調査協議会：昭和55年度神奈川県臨海地区大気汚染調査報告書, **60** (1982).
- 15) 秋元 肇：炭化水素混合物に対するHC-NOx系光化学反応の一般化モデル, 第17回大気汚染研究全国協議会講演要旨集, **11**, 359 (1976).
- 16) W.P.L.Carter :Development of Ozone Reactivities Scales for Volatile Organic Compounds.,*AIR & WASTE*, **44** , 881 (1994).
- 17) 酒巻史郎, 秋元 肇, 奥田典夫：各種炭化水素のオゾン生成能と実効オゾン生成速度定数, 大気環境学会講演要旨集, **22**,207 (1981).
- 18) R.A.Rasmussen:What Do the Hydrocarbons from Trees Contribute to Air Pollution., *J.A.P.C.A.* , **22**,537 (1972).