植物起源テルペンアルコールの多相反応

江波進一

国立環境研究所

木や花の香り成分の主要な構成要素であるテルペノイドは、植物が合成し、気相に放出している化合物である。大気中に放出される揮発性有機化合物（Volatile Organic Compound, VOC）の中でも、植物によるテルペノイドの放出量は人為起源の VOC よりも多いことが知られている。テルペノイドは大気中において微粒子（Particulate Matter, PM、サイズが 2.5 μm 以下のものを $PM_{2.5}$ と呼ぶ）を生成する能力があることがわかってきた。PM は太陽光を散乱し、雲の生成に関与するため、気候変動に影響を与えている。また PM は深刻な大気汚染物質でもある。

植物内部で合成されたテルペノイドは主に植物の葉や花から気相に放出され、その後、気相、気液境界相、液相といった複数の相（多相）において酸化剤（オゾンやヒドロキシラジカル）と反応を起こしていく。しかし，どのように気体のテルペノイドから PM が発生し、成長・変質していくのかについてはまだよくわかっていない。また、植物から放出される多種多様なテルペノイドが、それぞれどの程度 PM に変換されているのかについてもよくわかっていない。特に分子構造に C=C 二重結合を複数持つテルペノイドはオゾンと非常に速く反応し、数分程度の大気寿命で別の物質に変換されることが予想されている。反応性の高いテルペノイドの森林大気における観測では、観測タワーの上部と下部では濃度が大きく異なる。その結果、テルペノイドの放出量の定量が困難になっている。

従来の研究では気相における化学反応を調べることで、テルペノイドとオゾンの反応速度定数を決定し、大気寿命の見積もりを行ってきた。しかし、テルペノイドが葉や花から揮発する前の液体の時、大気中のオゾンによって既に酸化反応が始まっている。また、PM を生成した後に、PM の表面に付着しているテルペノイドがさらに気体オゾンと反応することが予想される。このような反応は、気体と液体が関与する多相反応と呼ばれている。多相反応には気体オゾンの液体表面への吸着、気液界面での反応、液相に拡散した後の液相反応が含まれる。このような多相反応のメカニズムを室内実験で解明すること、特に気相・液相・気液界面反応のメカニズムの違いを明らかにすることが、テルペノイドからの PM 生成量を決定する上で重要になる。

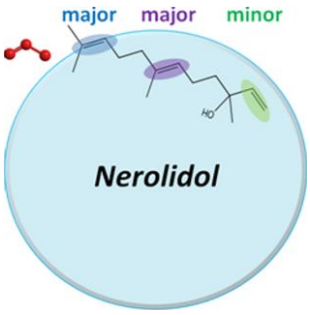

図１　オゾンガスとネロリドール水溶液の気液界面反応の模式図。

テルペノイドの中でもピネンやリモネンなどの炭化水素は揮発性が高いため、その放出量も多い。一方で、ネロリドール（図１）やα-テルピネオールなどのテルペンアルコールは、揮発性は炭化水素のテルペノイドより小さいが、オゾンに対して高い反応性を持ち、その結果 PM 生成に重要な寄与をしている可能性が示唆されている。ネロリドールはテーダマツや金魚草（Snapdragon）などからの放出が報告されている[1, 2]。また、テルペンアルコールは爽やかな花の香りを持つものが多いため、石鹸や洗剤、芳香剤などの室内用品としても広く用いられており、室内で起こる PM 発生に寄与している可能性が示唆されている[3]。

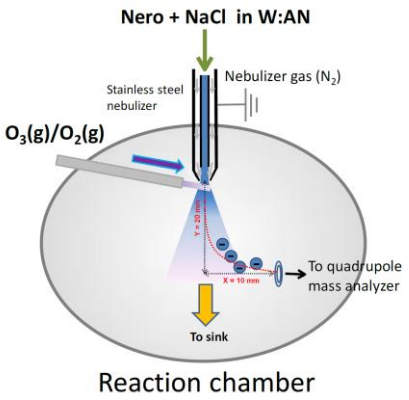

図２　オゾンガスとネロリドール水溶液の気液界面反応を調べる新規質量分析法の模式図。

筆者はこれまで気相・液相・気液界面を含む大気環境で起こる化学反応メカニズムの解明を目指した研究を行ってきた[4, 5]。質量分析法を応用した独自の手法（図２）によって、これまで測定不可能であった気液界面に生成する反応中間体の直接検出に成功している [6, 7]。本講演では、代表的なテルペンアルコールであるネロリドールとオゾンの多相反応メカニズムに関して紹介する。ネロリドールとオゾンの反応で生成する中間体・生成物は、気液界面と液相で異なることが明らかになった。また、非常に速い多相反応によって、液体のネロリドールは植物から揮発する前に既に別の化合物に一部変換されている可能性が示唆された。本研究結果の大気環境への影響について議論する。

References

1. Dudareva et al., The nonmevalonate pathway supports both monoterpene and sesquiterpene formation in snapdragon flowers. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102*, 933-938.
2. Helmig et al., Sesquiterpene emissions from pine trees − Identifications, emission rates and flux estimates for the contiguous United States. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 1545-1553.
3. Nazaroff and Weschler, Cleaning Products and Air Fresheners: Exposure to Primary and Secondary Air Pollutants. *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 2841-2865.
4. 江波, 新規質量分析法を用いた不均一ラジカル反応機構の研究. *Mol. Sci.* **2017**, *11*, A0090. https://www.jstage.jst.go.jp/article/molsci/11/1/11_A0090/_pdf/-char/ja
5. 江波, エアロゾルのエイジングを研究する-大気中のエアロゾル粒子はどのように変質していくのか？- *環境儀*. **2020**, *77*, 1-16. http://www.nies.go.jp/kanko/kankyogi/77/02-03.html
6. Qiu et al., Interfacial vs bulk ozonolysis of nerolidol, *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 5750-5757.
7. Qiu et al., Effects of pH on interfacial ozonolysis of α-terpineol. *J. Phys. Chem. A*, **2019**, *123*, 7148-7155.