

総 説

[Jpn. J. Toxicol. Environ. Health
衛 生 化 学
41 (2) 93-106 (1995)]

—Reviews—

二酸化窒素が関与する環境中での光化学反応—グリオキサール類、
ニトロフェノール類及びエポキシドの空気中での生成

野島一宏, 川嶋洋一
城西大学薬学部衛生化学教室

Photochemistry of Nitrogen Dioxide in the Environment-Formation of
Glyoxals, Nitrophenols and Epoxides in Air

KAZUHIRO NOJIMA and YOICHI KAWASHIMA

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Josai University, 1-1, Keyakidai,
Sakado, 350-02, Japan

Nitrogen dioxide is known to be an air pollutant inducing photochemical smog, in which reactive species such as an oxygen atom O (³P), ozone and hydroxyl radical etc. could take part in its appearance. Aromatic hydrocarbons released from automobiles into the troposphere underwent a ring fission leading to glyoxals (α -diketones) and the hydroxyl-nitration of the ring leading to nitrophenols under the circumstances. Their formation could be attributed to the action of the above active species. Moreover, α -diketones or suspended particulates, one of air pollutants, caused the photo-epoxidation, for example, converting aldrin into the corresponding epoxide, dieldrin.

Keywords — NO₂; oxygen atom O (³P); ozone; hydroxyl radical; α -diketone; suspended particulate

1. はじめに

地球を取り巻く大気層は対流圏と成層圏とからなり、人間を含む生物系全体がこの対流圏内で生活あるいは生長を繰り返している。産業活動及び生活に伴って放出された環境汚染物質は主として対流圏内を拡散し、生物系全体に影響を及ぼしている。

1940年代初めてロサンゼルスで観察された光化学スモッグを端緒として、対流圏における光化学反応が研究されるようになった。この光化学スモッグによる農作物への被害の主原因はそのスモッグ中に生成したオキシダントであった。¹⁾その後、Haagen-Smitらはオキシダントの正体がオゾンであることを明らかにすると同時に、二酸化窒素共存下における有機化合物(オレフィン類, アルカン類, カルボニル化合物)を光照射するか、希釈した自動車排出ガス(二酸化窒素も含む)を光照射すると、オゾン

が生成することを見出した。²⁾この研究を契機として、大気汚染との関連から光照射下における二酸化窒素の挙動について、活発な研究が展開されるようになった。³⁾

二酸化窒素と大気汚染物質との光化学反応に関する初期の研究では、主としてオレフィン類を対象として検討された。⁴⁾一方、1970年代、大気中に放出された鉛による中毒を避けるため、四エチル鉛の代わりに、芳香族炭化水素(ベンゼン, トルエン, キシレン)がアンチノック剤としてガソリンに添加され、これら芳香族炭化水素が排出されるようになった。実際、ガソリン中に含まれるこれらの芳香族炭化水素は約16-30%であり、排出ガス中の総炭化水素の約20%がこれらの芳香族炭化水素であった。

このような事実から、芳香族炭化水素とNO₂の光化学反応に対する関心が国際的に高まってきた。

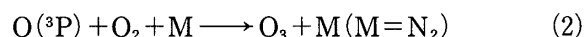
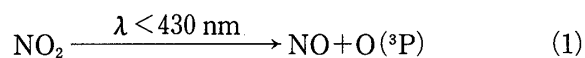
そこで、この総説では対流圏における光化学反応の最近の研究動向を概説する。

2. 環境汚染物質の種類と関係

環境汚染物質は、大別して大気汚染物質、水質汚染物質及び土壌汚染物質に分類される。Table I⁵⁾に大気汚染物質となりうる物質を示した。また、水質汚染物質であっても蒸気圧を持つ物質であれば部分的に気化して拡散し、大気汚染物質になりうる。さらに、土壌汚染物質の中には、塩素系農薬であるDDT, BHC, アルドリン, ディルドリンなど、あるいは農薬ではないが塩素系化合物のPCBなど難分解性で土壌に残留し、水系への流出あるいは大気中への移行などを考慮すべき物質もある。これら環境汚染物質は、Fig. 1に示すように、大気、水系あるいは土壌に相互に移行して汚染に関与することが予想されるので、大気中の光化学反応の対象として取り

扱う場合、その間に必ずしも厳密な境界線を設けることはできない。

Table Iに示した大気汚染物質の中で、窒素酸化物、特に二酸化窒素は太陽光(>290 nm)を吸収し光化学反応を開始させる物質であることが知られている。¹⁶⁾例えば、二酸化窒素は、430 nm以下の短波長領域で(1)式のように光解離して基底状態の酸素原子O(³P)と一酸化窒素(NO)になり、^{16,6)}さらに、ここで得られた酸素原子が空気中の酸素分子と反応して(2)式のようにオゾンになる。⁷⁾換言すれば、二酸化窒素は大気中においてこれら活性酸素を生成させる物質である。Table Iの炭化水素の中には、も



ちろん芳香族炭化水素(ベンゼン, トルエン, キシ

TABLE I. Classification of Air Pollutants

Major classes	Subclasses	Typical members of the subclasses
Inorganic gases	Oxides of nitrogen	Nitric oxide, nitrogen dioxide
	Oxides of sulfur	Sulfur dioxide, sulfur trioxide
	Oxides of carbon	Carbon monoxide, carbon dioxide
	Other inorganics	Hydrogen sulfide, hydrogen fluoride, ammonia, chlorine
Organic gases	Hydrocarbons	Methane, butane, octane, benzene, acetylene, ethylene, butadiene
	Aldehydes and ketones	Formaldehyde, acetone
	Other organics	Chlorinated hydrocarbons, benzo-[a]-pyrene, alcohols, organic acids
Particulates	Solid particulates	Fume, dust, smoke; ash, carbon, lead, asbestos
	Liquid particulates	Mist, spray; oil, grease, acids

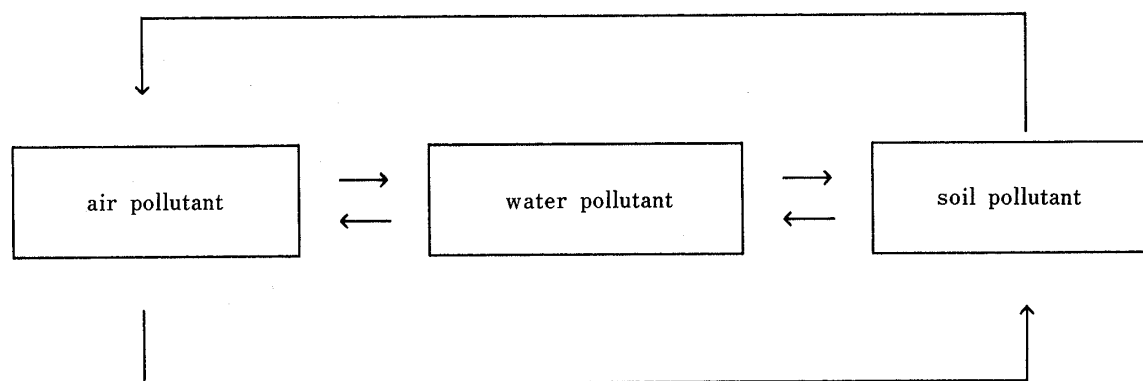


Fig. 1 Translation of Environmental Pollutants

レン) も含まれるが, それ自身には光化学反応を開始させる能力はない. このように大気汚染物質を大別すると, 光化学反応を開始させる物質とこれら物質から生じた活性体によって反応を受ける物質とに分類される.

3. 芳香族炭化水素と二酸化窒素との空気中での光化学反応

1) 芳香環の開裂を伴う反応 (1) グリオキサル類の生成 —— アンチノック剤として使われているベンゼン, トルエン及びキシレンに, 窒素酸化物共存下, 太陽光と類似した連続波長分布を持つキセノンランプ光を照射すると, 光化学反応の進行に伴って, 4-クロロ-*o*-フェニレンジアミンと脱水縮合してキノキサリン誘導体として検出定量されるグリオキサル類 (α -ジケトン) が生成した.⁸⁾ Fig. 2 に示すようにベンゼンからはグリオキサールのみが生成し, トルエンからグリオキサルとメチलगリオキサルが生成した. また, キシレン類から同様にグリオキサルとメチलगリオキサルが生成したが, 特に *o*-キシレンからはジメチलगリオキサ-

ル (ビアセチル) が生成した. これらグリオキサル類の生成量は, 共存する二酸化窒素量が多くなる と増大する傾向を示した.⁸⁾

これらグリオキサル類には変異原性があり,⁹⁾ そのうち特にメチलगリオキサルに強い変異原性のあることが認められているので, 環境における二次汚染物質として健康上問題を提起する物質かもしれない.

(2) 芳香環開裂の機構 —— Bailey によると, 芳香族炭化水素とオゾンとの反応で, 用いた芳香族炭化水素に対応するグリオキサル類が生成する.¹³⁾ したがって芳香族炭化水素と二酸化窒素との空気中での光化学反応によるグリオキサル類の生成は, 換言すれば, 芳香族炭化水素とオゾンとの反応によるグリオキサル類の生成と考えられる.

Chart 1 に *o*-キシレンを例としたグリオキサル類の生成過程を示した. 二酸化窒素の光解離を通して生じたオゾンが *o*-キシレンに付加してオゾナイドを形成したのち, Criegee メカニズム¹⁴⁾ に従って分解し, グリオキサル, メチलगリオキサル及

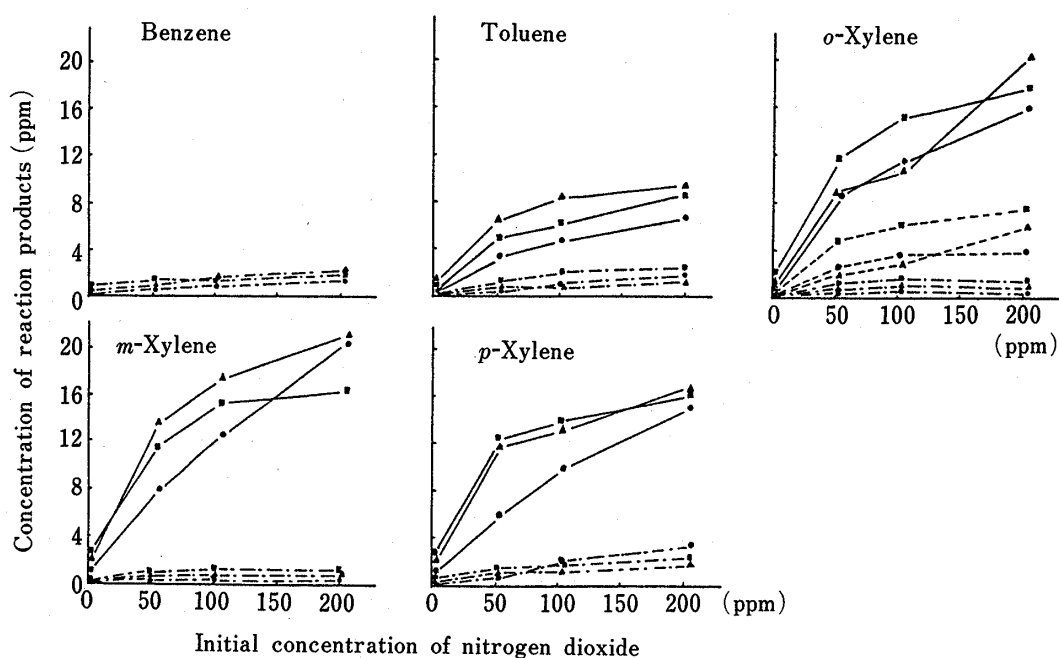


Fig. 2. Glyoxals (α -Diketone) Obtained by Photochemical Reactions of Aromatic Hydrocarbons with Nitrogen Dioxide in Air

Initial concentration of aromatic hydrocarbon: 1000 ppm

- : Glyoxal
- : Methylglyoxal
-: Biacetyl
- : 1 h Irradiation
- ▲ : 3 h Irradiation
- : 5 h Irradiation

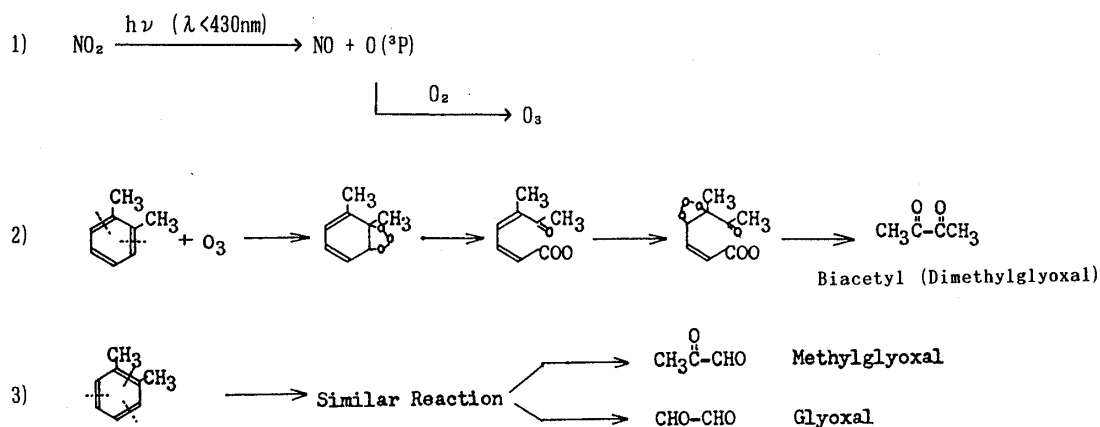


Chart 1

びピアセチルになるものと考えられる。⁹⁾

この反応機構に従えば、他の芳香族炭化水素からのグリオキサル類の生成についても説明が可能である。

一方、Atkinson らも、同一の系での光化学反応によって芳香環の開裂生成物である α -ジケトン類 (グリオキサル、メチルグリオキサル、ピアセチル) の生成を FT-IR 吸収スペクトル法などを用いて確認しているが、その生成に水酸基ラジカルが関与していると説明している。¹⁰⁾ また、Gery らは、*o*-キシレンと水酸基ラジカル (亜硝酸の光分解から得られたもの) の反応から同様に α -ジケトン類 (グリオキサル、メチルグリオキサル、ピアセチル) が得られ、¹¹⁾ さらに、Dumdi らは、トルエンと NO_x との混合物の光照射による水酸基ラジカルの生成を経て α -ジケトン類 (グリオキサル、メチルグリオキサル) が得られた¹²⁾ と報告している。

2) 芳香環の開裂を伴わない反応 (1) ニトロフェノール類の生成 — 空気中での芳香族炭化水素と二酸化窒素との光化学反応によって、芳香環の開裂を伴わない生成物も得られる。芳香族炭化水素としてベンゼン、トルエン、フェナンスレンを用いた例を Table II に示した。ベンゼンからはニトロベンゼンが主生成物として得られ、ついで *p*-ニトロフェノールが得られた。この反応は、光源としてキセノンランプ光を用いても太陽光を用いても同様に進行することが確認された。¹⁵⁾ また、トルエン及びフェナンスレンから主生成物として2-メチル-4-ニトロフェノール及び9,10-フェナンスレンキノンがそれぞれ得られた。^{16,17)} 一方、秋元らもトルエンと NO_2 との光化学反応を検討し、Table III に示すように生成物の一部としてニトロフェノール類 (ニトロクレゾール類) を得ている。¹⁸⁾

生成が確認されたニトロフェノール類のうち、9-

TABLE II. Products Obtained by Photochemical Reactions of Aromatic Hydrocarbons with Nitrogen Dioxide in Air

Reactants	Ratio of conversion	Products (yield) ^{c)}	
Benzene + NO_2 ^{a)}	10%	Nitrobenzene (5.5%)	2, 6-Dinitrophenol (1.1%)
		<i>o</i> -Nitrophenol (2.9%)	2, 4-Dinitrophenol (1.3%)
		<i>p</i> -Nitrophenol (4.8%)	
Toluene + NO_2 ^{a)}	25%	Benzaldehyde (0.82%)	2-Methyl-6-nitrophenol (0.34%)
		<i>o</i> -Cresol (0.35%)	2-Methyl-4-nitrophenol (5.9%)
		<i>m</i> -Nitrotoluene (0.69%)	3-Methyl-4-nitrophenol (1.2%)
		9-Phenanthrol (ND) ^{d)}	
Phenanthrene + NO_2 ^{b)}	8.0%	9-Hydroxy-10-nitrophenanthrene (1.3%)	
		9,10-Phenanthrenequinone (6.5%)	

a) Benzene or toluene, 89.2 μmol ; NO_2 , 44.6 μmol ; irradiation time, 5 h.

b) Phenanthrene, 44.6 μmol ; NO_2 , 44.6 μmol ; irradiation time, 3 h.

c) Yields are based on the quantity of aromatic hydrocarbon converted.

d) ND: not detected.

TABLE III. Relative Product Yield (cresols+nitrocresols=1.0) in the Photooxidation of the NO₂-Toluene-O₂/N₂ System (total pressure=760 torr)

Initial NO ₂ (ppm)	NO _{2eq} (ppm)	O ₂ (Torr)	Benzaldehyde	Cresols	Benzylnitrate	<i>m</i> -Nitrotoluene	Nitrocresols
174	92	160	0.26	0.23	0.052	0.021	0.77
145	64	160	0.21	0.45	0.040	0.015	0.55
38	13	160	0.21	0.89	0.033	0.062	0.11
20	7	160	0.18	0.91	0.023	0.060	0.09
11	5	160	0.20	0.89	0.021	0.071	0.11
24	6	47	0.15	0.93	0.016	0.030	0.07
30	12	418	0.21	0.84	0.018	0.043	0.16
30	23	760	0.24	0.68	0.017	0.045	0.32

TABLE IV. Nitrophenols in Suspended Particulates

Day	Particulate (mg/day)	Nitrophenols (μg/g particulate)							
		1a	1b	1c	1d	2a	2b	3b	5a
1982									
5/24—5/25	28.7	ND ^{a)}	5.1	3.0	2.4	0.52	0.9	1.7	ND ^{a)}
5/25—5/26	28.1	ND ^{a)}	7.3	3.2	2.6	1.1	3.0	2.7	ND ^{a)}
5/26—5/27	54.2	Tr ^{b)}	42	3.7	4.5	2.7	18	4.2	ND ^{a)}
5/27—5/28	67.0	3.9	10	5.8	12	0.75	4.0	1.2	ND ^{a)}
5/28—5/29	62.7	3.4	8.0	9.2	6.0	0.67	2.6	0.35	ND ^{a)}

a) Not detected.

b) Tr<0.55 μg/g particulate.

1a, *o*-nitrophenol; 1b, *p*-nitrophenol; 1c, 2,6-dinitrophenol;

1d, 2,4-dinitrophenol; 2a, 2-methyl-6-nitrophenol; 2b, 2-methyl-4-nitrophenol;

3b, 3-methyl-4-nitrophenol; 5a, 9-hydroxy-10-nitrophenanthrene.

ヒドロキシ-10-ニトロフェナンスレンに弱い変異原性活性が認められたが、他のニトロフェノール類では認められなかった。¹⁹⁾

環境大気中でもニトロフェノール類が生成しているとすれば、そのニトロフェノール類は、雨水に溶解するか、あるいはまた、大気中に浮遊している粉塵中に吸着されている可能性がある。横浜市旭区の神奈川県公害センターの屋上で採取した雨水 (21, July, 1975) を試料としたところ、その中に *p*-ニトロフェノール、2-メチル-6-ニトロフェノール及び2-メチル-4-ニトロフェノールが検出された。¹⁶⁾ また、横浜市金沢区の神奈川県工業試験所の屋上で採取した浮遊粉塵 (24—29, May, 1982) を試料としたところ、その中に Table IV に示したニトロフェノール類が存在した。²⁰⁾ なお、9-ヒドロキシ-10-ニトロフェナンスレン (5a) は検出されなかった。ニトロフェノール類のうち、検出量の多かった *p*-ニトロフェノール (1b) と2-メチル-4-ニトロフェノール (2b) の浮遊粉塵中の含量と、測定時における大気汚染物質であるオキシダント、一酸化窒素及び二酸化窒素濃度との間の相関を調べたところ、Table V に

示すように、この2つのニトロフェノール類と一酸化窒素との間に高い相関 (1b, $\gamma=0.972$; 2b, $\gamma=0.971$) が認められた。また、2つのニトロフェノール類 1b と 2b の浮遊粉塵中の含量の間に極めて高い相関 ($\gamma=0.999$) が認められた。これらの事実は、ベンゼンとトルエンの光化学反応が環境大気中において密接に進行していることを示唆している。さらに、ニトロフェノール類は浮遊粉塵ばかりでなく、大気、²¹⁾ 霧雨、雨、水、雪²²⁾ から検出されている。

(2) 芳香族炭化水素のエポキシドを経由するニトロフェノール類の生成——①二重結合及び芳香環のエポキシ化：芳香環の変化の前段としてオレフィン類でのエポキシ化については以下のである。

Jaffe らは、窒素中で、エチレンと二酸化窒素との混合物に 366 nm の光を照射して低収率ながらエチレンオキシドを得た。²³⁾ ところが、空気中であると、オレフィンの二酸化窒素による光化学的エポキシ化は、はるかに高率で進行する。Table VI に示すように、4種類のオレフィン類 (*trans*-スチルベン、シクロヘキセン、4,5-ジプロモシクロヘキセン、アルドリ

TABLE V. Contents of Nitrophenols (**1b** and **2b**) and Concentrations of Oxidants, NO and NO₂

Day	Nitrophenol ($\mu\text{g/day}$)		Oxidants (ppm) ^{a)}	NO (ppm) ^{a)}	NO (ppm) ^{a)}
	1b	2b			
1982			Ave	Ave	Ave
5/24—5/25	0.147	0.055	0.0442	0.00675	0.0251
5/25—5/26	0.205	0.084	0.0287	0.00854	0.0270
5/26—5/27	2.278	0.976	0.0282	0.01338	0.0306
5/27—5/28	0.670	0.268	0.0528	0.00910	0.0332
5/28—5/29	0.503	0.163	0.0367	0.00860	0.0228

a) These data were supplied by the Government of Kanagawa Prefecture, Yokohama, Kanagawa.

TABLE VI^{a)}. Formation of Epoxides by Photochemical Reactions of Olefinic Compounds with Nitrogen Dioxide in Air

Olefinic compound	Ratio of conversion	Product (yield)
<i>trans</i> -Stilbene	44%	<i>trans</i> -Stilbene oxide (23%) ^{c)}
Cyclohexene	— ^{b)}	Cyclohexene oxide (51%) ^{d)}
4, 5-Dibromocyclohexene	51%	4, 5-Dibromocyclohexene oxide (20%) ^{c)}
Aldrin	32%	Dieldrin (34%) ^{c)}

a) Olefinic compound, 44.6 μmol ; NO₂, 44.6 μmol ; irradiation time, 1 h.

b) After 1 h irradiation, cyclohexene almost disappeared.

c) Yields are based on the quantity of olefinic compound converted.

d) Yield is based on the quantity of olefinic compound used.

ン)は、かなりの収率で相当するエポキシドに変換された。¹⁷⁾このうち、特にシクロヘキセンオキシドが高収率で得られたが、これは原料のシクロヘキセンの揮発性が高く、気相での反応が進行しやすいためと考えられる。

これらエポキシドの生成は、二酸化窒素の光解離から生じた基底状態の酸素原子とオレフィン類との反応によるものと考えられ、²⁴⁾福井は、酸素原子によるエポキシ化反応をフロンティア電子理論で説明している。²⁵⁾

なお、*trans*-スチルベンと二酸化窒素との空気中での光化学反応による生成物中には、*cis*-スチルベンオキシドの存在は認められなかった。この事実は、*trans*-スチルベンのエポキシ化が、*cis*-スチルベンへの異性化よりも早く進行するためと考えられる。

オレフィン類と同様に芳香族炭化水素でもエポキシドを生成することが知られている。

例えば、Cvetanovicらはベンゼンあるいはトルエンと酸素原子との反応を検討し、その中でフェノールあるいはクレゾールの生成を確認し、その反応中間体としてのアレンオキシドの存在を指摘している。²⁶⁾

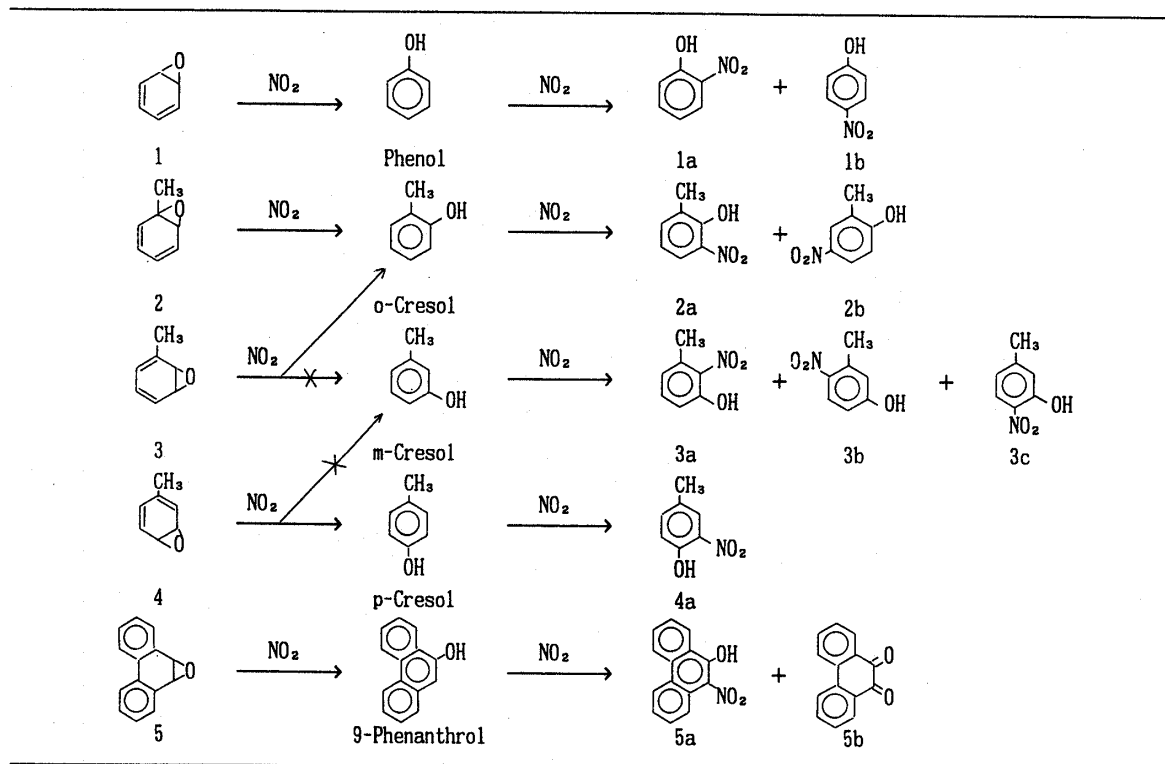
② アレンオキシドのフェノール類への異性化と

フェノール類のニトロ化：一方、アレンオキシドとしてベンゼンオキシド²⁷⁾(**1**)、1-メチルベンゼンオキシド²⁸⁾(**2**)、3-メチルベンゼンオキシド²⁹⁾(**3**)、4-メチルベンゼンオキシド³⁰⁾(**4**)及びフェナンスレン-9, 10-オキシド³¹⁾(**5**)と二酸化窒素との空気中での反応を検討したところ、光照射の有無に関わらず Table VII に示すようなフェノール類とともにニトロフェノール類の生成することを確認した。^{32,33)}

また、これらの反応を観察すると、ベンゼンオキシドあるいは1-メチルベンゼンオキシドの蒸気が二酸化窒素ガスと接触すると fog が発生することを認めた。この事実は、光化学スモッグの発生時に視程を悪化させることで知られているエアロゾルの生成と関連しているのかもしれない。

一般にアレンオキシドは、Brönsted 酸(プロトン酸)や Lewis 酸の存在下で極めて容易に相当するフェノール類に異性化することが知られている。²⁸⁾Mulliken による電子供与体と電子受容体の分類から、³⁴⁾二酸化窒素は Lewis 酸の 1 つと見なすことができ、二酸化窒素はアレンオキシドからフェノール類への異性化を促進すると考えられる。また、二酸化窒素はヒドロキノンを経由してキノンに変える酸化剤³⁵⁾として働くことも知られている。

TABLE VII Schemes for the Reactions of Arene Oxides or Phenols with Nitrogen Dioxide in Air



1a, *o*-nitrophenol; 1b, *p*-nitrophenol; 2a, 2-methyl-6-nitrophenol;
 2b, 2-methyl-4-nitrophenol; 3a, 3-methyl-2-nitrophenol;
 3b, 3-methyl-4-nitrophenol; 3c, 5-methyl-2-nitrophenol;
 4a, 4-methyl-2-nitrophenol; 5a, 9-hydroxy-10-nitrophenanthrene;
 5b, 9,10-phenanthrenequinone

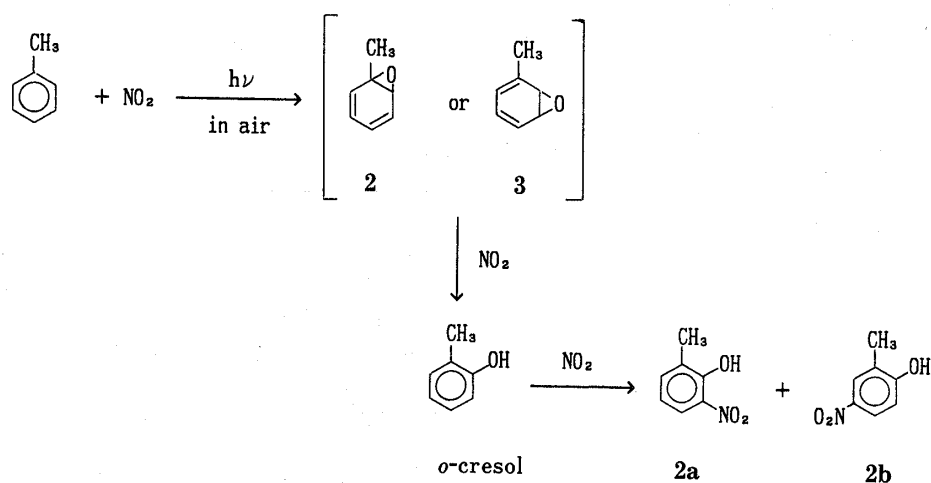


Chart 2

また、二酸化窒素は光照射を必要としないでフェノール類と反応して、Table VIIに示したようなニトロフェノール類を生成させるニトロ化試薬であり、この二酸化窒素によるニトロ化はニトロニウムイオン (NO_2^+) と同様にフェノール類の電子密度の

高い位置、すなわち水酸基に対してオルト位あるいはパラ位で選択的に起こることが知られている。^{17,36)}

ところで、Jerina はトルエンのラット肝臓による代謝産物の同定から主代謝産物は *o*-クレゾールで、

副代謝産物は *p*-クレゾールであることを報告し、代謝過程で生成が推定されている 1-メチルベンゼンオキシドと 3-メチルベンゼンオキシドが *o*-クレゾールに異性化し、あるいは 4-メチルベンゼンオキシドが *p*-クレゾールに異性化することでこれを説明している。³⁰⁾ また、この中で異性化はメチル基の超共役によるエネルギー的な安定性に基づく方向に進行すると説明している。

以上の知見をもとに、トルエンを例として二酸化窒素との空気中での光化学反応によるニトロフェノール類の生成を考えると Chart 2 のように要約できる。すなわち、二酸化窒素の光解離から生じた基底状態の酸素原子 O (³P) は、トルエンと反応し、主として 1-メチルベンゼンオキシドあるいは 3-メチルベンゼンオキシドとなる。このトルエンオキシドは Lewis 酸である二酸化窒素によって *o*-クレゾールに異性化した後、ニトロ化試薬である二酸化窒素によってこの水酸基に対してオルト位あるいはパラ位でのニトロ化を受け、最終的に 2-メチル-6-ニトロフェノールと 2-メチル-4-ニトロフェノールになるものと考えられる。

(3) 芳香族ニトロ化合物からのニトロフェノール類の生成——芳香族炭化水素と二酸化窒素との空気中での光化学反応によって、ニトロフェノール類とともに芳香族ニトロ化合物も生成する (Table II)。このことは、ニトロフェノール類の生成に関連して、芳香族ニトロ化合物が key material として作用する pathway も否定できない。芳香族ニトロ化合

物 (ニトロベンゼン, *o*-ニトロトルエン, *m*-ニトロトルエン, *p*-ニトロトルエン, 9-ニトロフェナンスレン) の光照射下における反応生成物を調べてみると,^{36a,37)} Table VIII に示すように窒素中での光照射では、生成物として各々の化合物中のニトロ基が水酸基に変化したフェノール類が確認された。一方、空気中での光照射では、ニトロフェノール類の生成が確認された。空気中での光照射によっては、ニトロトルエン類が直接水酸化されたようなニトロフェノール類は生成しない。

ところで、Hastings と Matsen はニトロベンゼンの気相中における光化学反応でニトロベンゼンからニトロソベンゼンと *p*-ニトロフェノールが得られることを示し、その生成はニトロベンゼンが 260 nm の光照射に伴い、酸素原子とニトロソベンゼンに分解し、ここで得られた酸素原子がニトロベンゼンと反応して *p*-ニトロフェノールになると説明している。³⁸⁾ 一方、Kitaura と Matsuura は、2,6-ジメチルニトロベンゼンあるいは 2,6-ジクロロニトロベンゼンのように立体障害のあるニトロ基を持つニトロベンゼン誘導体のイソプロピルアルコール中における光化学反応によってニトロベンゼン誘導体中のニトロ基が水酸基に変化したフェノール類が得られることを示し、このフェノール類の生成は、Chart 3 に示すように、ニトロベンゼン誘導体のニトロ・ナイトライト転位^{38b,39)}に基づくものと説明している。⁴⁰⁾

著者らが観察した芳香族ニトロ化合物からのニトロフェノール類の生成は、上述した Hastings と

TABLE VIII. Products Obtained by the Photolysis of Aromatic Nitro Compounds

Material	Ratio of conversion	Product (yield) ^{c)}
Nitrobenzene ^{a)}	38%	<i>o</i> -Nitrophenol (3.1%), <i>p</i> -Nitrophenol (4.6%)
Nitrobenzene ^{b)}	25%	Phenol (5.8%)
<i>o</i> -Nitrotoluene ^{a)}	79%	2-Methyl-4-nitrophenol (7.5%) 2-Methyl-6-nitrophenol (6.1%)
<i>o</i> -Nitrotoluene ^{b)}	71%	<i>o</i> -Cresol (8.5%) 3-Methyl-2-nitrophenol (trace)
<i>m</i> -Nitrotoluene ^{a)}	20%	3-Methyl-4-nitrophenol (4.6%) 3-Methyl-6-nitrophenol (trace)
<i>m</i> -Nitrotoluene ^{b)}	18%	<i>m</i> -Cresol (9.8%)
<i>p</i> -Nitrotoluene ^{a)}	38%	4-Methyl-2-nitrophenol (6.1%)
<i>p</i> -Nitrotoluene ^{b)}	20%	<i>p</i> -Cresol (2.9%)
9-Nitrophenanthrene ^{a)}	8.1%	9-Hydroxy-10-nitrophenanthrene (0.7%) 9, 10-Phenanthrenequinone (2.5%)
9-Nitrophenanthrene ^{b)}	7.0%	9-Phenanthrol (2.2%)

a) Reacted in air. b) Reacted in nitrogen. c) Yields are based on the quantity of material converted, respectively.

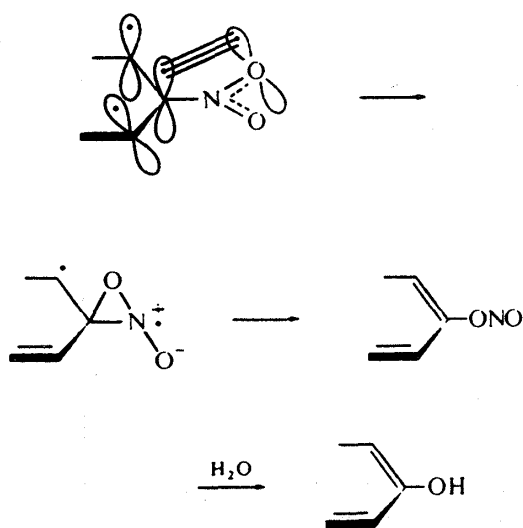


Chart 3

Matsen の提唱する機構では説明することができない。一方 Kitaura と Matsuura が提示したニトロ・ナイトライト転位を本反応に適用すれば、その生成物分布を説明することが可能である。この場合、気相中での反応は溶液中での反応と異なり、芳香族ニトロ化合物が光エネルギーによって振動状態が高められ、彼らが指摘した立体的要因を満たすものと考えられる。Chart 4 にニトロ・ナイトライト転位による *m*-ニトロトルエンからのニトロフェノール類の生成過程を示した。すなわち、*m*-ニトロトルエンは、光照射下ニトロ・ナイトライト転移してトリルナイトライトになったのち、このものが加水分解して *m*-クレゾールと亜硝酸になる。さらに、*m*-クレゾールは亜硝酸の光分解⁴¹⁾ から得られた一酸化窒素の

空気酸化で生じた二酸化窒素によって、この水酸基に対してオルト位あるいはパラ位でのニトロ化を受け、最終的に 3-メチル-2-ニトロフェノール、3-メチル-4-ニトロフェノール及び 5-メチル-2-ニトロフェノールになるものとする。

(4) ニトロフェノール類の生成機構——炭化水素と二酸化窒素との空気中での光化学反応の中で、活性酸素の 1 つであるオゾンや基底状態の酸素原子が生成あるいは生じることをすでに述べた。しかし、その反応の中で他の活性酸素種、例えば一重項酸素、⁴²⁾ 水酸基ラジカル^{41,43)} などが生成することも報告されている。

この水酸基ラジカルが反応中に生成存在することで、トルエンと二酸化窒素との空気中での光化学反応によって得られたベンツアルデヒド、*o*-クレゾール及び *m*-ニトロトルエンの生成過程が長によって Chart 5 のように示されている。⁴⁴⁾ また秋元もトルエンと二酸化窒素との空気中での光化学反応を検討し、*m*-ニトロトルエンの生成には水酸基ラジカルが関与し、*o*-クレゾールと 2-メチル-6-ニトロフェノールの生成には基底状態の酸素原子が関与すると説明している。¹⁸⁾ さらに Atkinson は、フェノール類が水酸基ラジカルあるいは NO_3 ラジカルとの反応でニトロフェノール類に変化する際、そのニトロフェノール類中の水酸基に対してニトロ基がオルト位のみ生成物が生成する理由として、Table IX に示すようなニトロフェノール類の生成をもとに、フェノキシラジカル経由で二酸化窒素が作用すると説明している。⁴⁵⁾ 一方、Grosjean は *o*-クレゾールと NO_2-O_3 空気の系の反応あるいは *o*-クレゾール- NO_x -空気の系を光照射して 2-メチル-6-ニトロフェノール

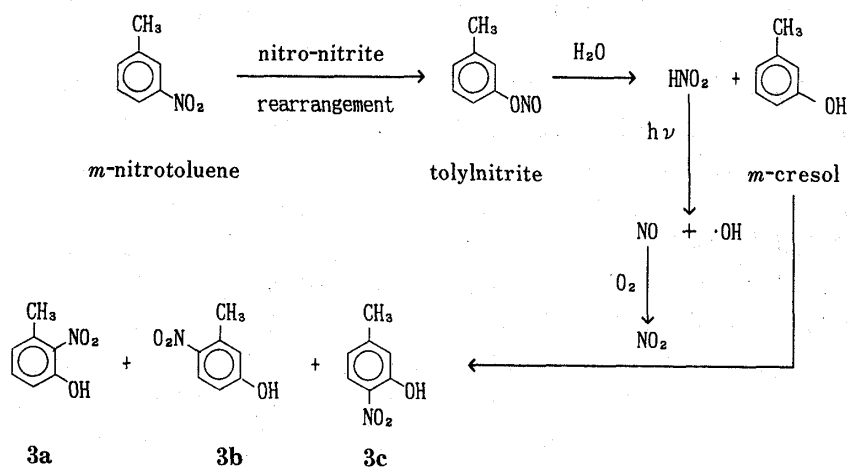


Chart 4

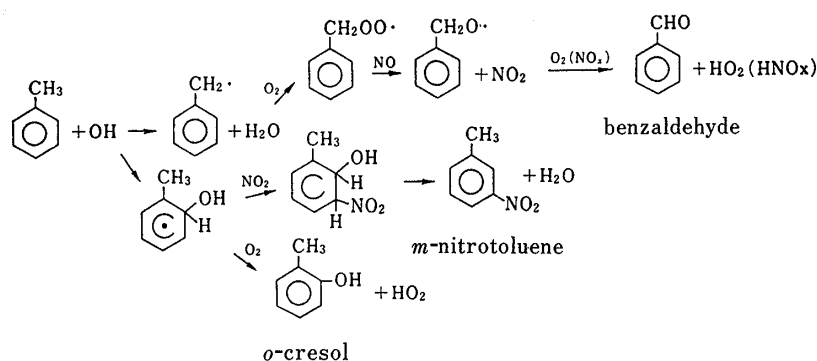


Chart 5

TABLE IX. Nitrophenol Formation Yields from the Gas-Phase Reactions of OH and NO₃ Radicals with Phenol and the Cresols, in the Presence of NO_x

Reactant	Product	Reaction with	
		OH ^{a)}	NO ₃ ^{a)}
Phenol	2-Nitrophenol	0.067 ± 0.015	0.251 ± 0.051
<i>o</i> -Cresol	6-Methyl-2-nitrophenol	0.051 ± 0.015	0.128 ± 0.028
<i>m</i> -Cresol	3-Methyl-2-nitrophenol	0.016 ± 0.010	0.168 ± 0.029
	5-Methyl-2-nitrophenol	0.016 ± 0.010 ^{b)}	0.196 ± 0.036
<i>p</i> -Cresol	4-Methyl-2-nitrophenol	0.10 ± 0.04 ^{c)}	0.74 ± 0.16

a) Indicated errors are 2 least-squares standard deviations combined with estimated overall uncertainties in the GC-FID calibration factors for the reactants and products of ±10% each, unless indicated otherwise.

b) Interference on GC-FID analysis; GC/MS analysis indicated a similar yield to 3-methyl-2-nitrophenol.

c) See text.

ルと2-メチル-4-ニトロフェノールの生成を確認し、さらに、これらの生成に関しては水酸基ラジカルの芳香環への付加と水素引き抜きの過程で説明している。⁴⁶⁾

しかし、著者らは、光照射しない（換言すれば水酸基ラジカルあるいはNO₃ラジカルの生成を伴わない）で、フェノール類と二酸化窒素との反応でニトロフェノール類を得ている。³⁶⁾

これまで得られた知見を総合すると、芳香族炭化水素と二酸化窒素との空気中での光化学反応によるニトロフェノール類の生成機構は、トルエンを例にすると、以下のように説明できる。まず第1にはChart 2で示した基底状態の酸素原子が反応活性体としてトルエンに作用して、*o*-クレゾールとなる系が考えられる。第2には水酸基ラジカルが反応活性体としてトルエンに作用する系で、Chart 5に示すように、付加体を形成したのち、酸素と反応して*o*-クレゾールとなる過程を経て2-メチル-6-ニトロフェノール及び2-メチル-4-ニトロフェノールになる系と、水酸基ラジカルがトルエンに作用して *m*-

ニトロトルエンを経て、Chart 4に示したニトロ・ナイトライト転位後加水分解し、*m*-クレゾールとなる過程を経て、主に3-メチル-4-ニトロフェノールになる系が考えられる。

4. 光化学的エポキシ化能を有する環境汚染物質

環境汚染物質は、放出時の性質を保持する一次汚染物質と、その性質が環境中で変化し生じる二次汚染物質とに分類される。これら多くの環境汚染物質の中には、種々の反応性に富んだ化合物が存在する。例えば、目に強い刺激を与え、植物に対して被害をもたらすPAN⁴⁷⁾ (peroxyacetyl nitrate) は、オレフィン類（例えばプロピレン）と窒素酸化物との空気中での光化学反応によって生成する二次汚染物質の1つであるが、⁴⁸⁾ PANにはオレフィン類をエポキシ化する能力のあることも知られている。⁴⁹⁾ また、一次汚染物質である二酸化窒素は、すでに明らかにしたようにニトロ化や酸化試剤として働くと同時に光化学的エポキシ化能を持っている。このように、環境汚染物質の中であって、光化学的エポキシ化に関与し、あたかも生体内におけるエポキシ化に

類似した反応を引き起こす物質の存在について毒理学と環境内代謝学の見地から探索した。

1) **グリオキサール類** グリオキサール類 (α -ジケトン) は、前述したように光化学反応によって生成する二次汚染物質の1つである。

Shimizu と Bartlett はオレフィン類と α -ジケトンのベンゼン溶液中に酸素を通気しながら光照射して相当するエポキシドを得ている。⁵⁰⁾ 彼らの用いた α -ジケトンにはピアセチルとベンジルで、その中で、光活性化された α -ジケトンに① $O_2 \rightarrow$ オレフィンあるいは② オレフィン $\rightarrow O_2$ の順に結合し付加体を形成したのち分解してエポキシドを生じると説明している。一方、Sawaki は同一の系でのエポキシドの生成を、光活性化された α -ジケトンに O_2 が結合し付加体を形成したのち、さらに O_2 が作用して分解、生成する peroxy radical が、オレフィンをエポキシ化すると考えている。⁵¹⁾

α -ジケトン (グリオキサール, メチルグリオキサール, ピアセチル, フェニルグリオキサール, 1-フェニル-1,2-プロパンジオン, ベンジル) は、アルドリンを空气中で光化学的にエポキシ化して、ディルドリンに変換した。このうち、1-フェニル-1,2-プロパンジオンによる光化学的エポキシ化の効率が一

50%と最も大きかった。⁵²⁾ またディルドリンの生成に関与するのは100%空气中の酸素であり、 α -ジケトン中の酸素原子ではないことを $^{18}O_2$ を用いた実験で確認したが、エポキシド生成の詳細な機構については未解明であり今後の検討課題である。⁵²⁾

2) **浮遊粉塵** 浮遊粉塵は、大気中の一次汚染物質あるいは二次汚染物質を問わず吸着する性質を持っていることから、その中の化合物を同定することによって、逆に、大気中で起こった光化学反応を推察することが可能である。その例として、浮遊粉塵中の多環芳香族キノン化合物,⁵³⁾ 脂肪酸ジカルボン酸,⁵⁴⁾ 多環芳香族ニトロ化合物⁵⁵⁾ あるいはニトロフェノール類の同定²⁰⁾ などがある。しかし、浮遊粉塵自身が関与する光化学反応についてはあまり知られていない。

ここでは浮遊粉塵が光化学的エポキシ化に関与するかについて調べるため、横浜市金沢区の神奈川県工業試験所の屋上で採取した浮遊粉塵を用い、これにオレフィン化合物としてアルドリンを塗布し、光照射してディルドリンの生成を調べた。その結果、Table X に示すような好収率でディルドリンが得られ、浮遊粉塵によって光化学的エポキシ化が進行することを確認した⁵⁶⁾ が光化学反応に用いた所要

TABLE X^{a)}. Photochemical Epoxidation of Aldrin with Suspended Particulates in Air

Run	Day	Particulate (mg/d)	Reactants	Ratio of conversion ^{b)}	Product (yield) ^{c)}
1993					
1 ^{d)}	1/21—1/22	30	Aldrin+1.7 mg particulate	39±1.8%	Dieldrin (14±0.6%)
2 ^{d)}	3/ 3—3/4	60	Aldrin+3.4 mg particulate	37±1.5%	Dieldrin (17±0.7%)
3 ^{d)}	4/ 6—4/7	47	Aldrin+2.4 mg particulate	30±1.3%	Dieldrin (9±0.4%)
4 ^{d)}	4/12—4/13	46	Aldrin+2.3 mg particulate	41±2.0%	Dieldrin (21±0.9%)
5 ^{d)}	4/19—4/20	55	Aldrin+2.8 mg particulate	22±1.1%	Dieldrin (14±0.7%)

Data reported represents the mean±S. D. of three experiments.

a) Aldrin, 44.6 μ mol; irradiation time, 5h.

b) Ratio of conversions are [the molar amounts of aldrin reacted/the molar amounts of aldrin used] $\times 100$.

c) Yields are [the molar amounts of dieldrin formed/the molar amounts of aldrin used] $\times 100$.

d) Cellulose fiber filter.

e) Glass fiber filter.

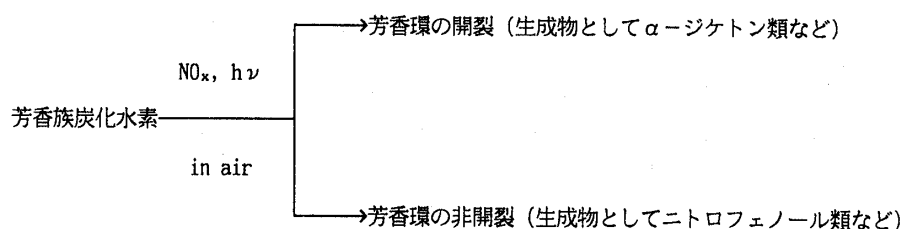


Chart 6

量から考えると、この浮遊粉塵によるエポキシ化能は、グリオキサール類のそれと比べて大きいことも判明した。この場合にも、ディルドリン中の酸素原子が浮遊粉塵に由来するものか空気中の酸素に由来するものかを、 $^{18}\text{O}_2$ を用いた実験を検討し、エポキシ化に使われた酸素原子は、100%空気中の酸素に由来することが明らかとなった。⁵⁶⁾

近年、この浮遊粉塵に吸着された化合物が光照射を受けてどのような化合物に変化するかに焦点をあてた研究が増加してきた。⁵⁷⁾

5. まとめ

対流圏における環境汚染物質の光化学反応として、主に芳香族炭化水素と二酸化窒素との空気中における光化学反応について現在までの研究結果を紹介したが、それらをまとめると Chart 6 のようになる。すなわち、環境大気中において芳香族炭化水素は、その芳香環が開裂してグリオキサール類を生成する反応と、その芳香環にニトロ基と水酸基が置換してニトロフェノール類を生成する反応を受ける。

さらに環境汚染物質の種類は極めて多く、その中

には、光化学反応活性の高いものも存在することが十分考えられ、今後の環境問題を考える場合、これらの点を考慮するとともに、環境汚染物質の代謝と生体への毒性の両面から考察する必要がある。例えばフロンのような物質は、対流圏においては代謝されず毒性もなく環境汚染物質として見逃されてきたという過去の苦い経験がある。また、ベンゾ[a]ピレンのような物質が、対流圏において光化学的にエポキシ化されれば、直接吸収あるいは接触した組織での発ガンを促進する可能性がある。このような意味で、環境汚染物質が相互に光化学反応に関与する実態を把握する必要がある。その際、対流圏に存在する酸素がどのような活性体になり、反応に参加するかについて明らかにすることも必要であろう。

謝辞 本総説に関する研究に関して、御指導を賜りました元城西大学薬学部教授菅野三郎先生並びに東京大学薬学部教授広部雅昭先生に深く感謝致します。

引用文献

- 1) a) "Third Interim Report on the Smog Problem in Los Angeles Country," Stanford Research Institute, 1950; b) P.A. Leighton, "Photochemistry of Air Pollution," Academic Press, New York, 1961, and references therein.
- 2) a) A.J. Haagen-Smit, E.F. Darley, M. Zaitlin, H. Hull, W. Noble, *Plant. Physiol.*, **27**, 18 (1951); b) A.J. Haagen-Smit, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1342 (1952); c) A.J. Haagen-Smit, C.E. Bradley, M. M. Fox, *ibid.*, **45**, 2086 (1953); d) A.J. Haagen-Smit, M.M. Fox, *J. Air Pollut. Contr. Ass.*, **4**, 105 (1954).
- 3) J.N. Pitts, Jr, B.J. Finlayson, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **14**, 1 (1975).
- 4) E.R. Stephens, "The Photochemical Olefin-Nitrogen Oxides Reaction, Chemical Reactions in the Lower and Upper Atmosphere," Interscience Publishers, New York, London, 1961, p.51.
- 5) Lucy T. Pryde, "Environmental Chemistry: An Introduction," Cummings Publishing Company, Menlo Park, California, 1973.
- 6) W.A. Noyes, Jr., P.A. Leighton, "The Photochemistry of Gases," Dover Publications, Inc., 1966.
- 7) a) R.E. Huie, J.T. Herron, D.D. Davis, *J. Phys. Chem.*, **76**, 2653 (1972); b) M.J. Ball, F.S. Larkin, *Nature (Phys. Sci.)*, **245**, 63 (1973), and references therein.
- 8) K. Nojima, K. Fukaya, S. Fukui, S. Kanno, *Chemosphere*, **3**, 247 (1974).
- 9) Y. Sayato, K. Nakamuro, H. Ueno, *Mutat. Res.*, **226**, 151 (1989).
- 10) a) E.C. Tuazon, R. Atkinson, H. MacLeod, H.W. Biermann, A.M. Winer, W.P.L. Carter, J.N. Pitts Jr., *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 981 (1984); b) E.C. Tuazon, H. MacLeod, R. Atkinson, W. P.L. Carter, *ibid.*, **20**, 383 (1986).
- 11) M.W. Gery, D.L. Fox, R.M. Kamens, L. Stockburger, *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 339 (1987).
- 12) B.E. Dumdi, D.V. Kenny, P.B. Shepson, T.E. Kleindienst, C.M. Nero, L.T. Cupitt, L.D. Claxton, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 1493 (1988).
- 13) P.S. Bailey, *Chem. Rev.*, **58**, 958 (1958).
- 14) R. Criegee, *Rec. Chem. Prog. (Kresge-Hooker Sci. Lib.)*, **18**, 111 (1957).
- 15) K. Nojima, K. Fukaya, S. Fukui, S. Kanno, *Chemosphere*, **4**, 77 (1975).

- 16) K. Nojima, K. Fukaya, S. Fukui, S. Kanno, S. Nishiyama, Y. Wada, *Chemosphere*, **5**, 25 (1976).
- 17) K. Nojima, T. Ohya, S. Kanno, M. Hirobe, *Chem. Pharm. Bull.*, **30**, 4500 (1982).
- 18) H. Akimoto, M. Hoshino, G. Inoue, M. Okuda, N. Washida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2496 (1978).
- 19) C.W. Chiu, L.H. Lee, C.Y. Wang, G.T. Bryan, *Muta. Res.*, **58**, 11 (1978).
- 20) K. Nojima, A. Kawaguchi, T. Ohya, S. Kanno, M. Hirobe, *Chem. Pharm. Bull.*, **31**, 1047 (1983).
- 21) R. Herterich, R. Herrmann, *Environ. Technol.*, **11**, 961 (1990).
- 22) a) C. Leuenberger, M.P. Ligocki, J.F. Pankow, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1053 (1985); b) C. Leuenberger, J. Czuczwa, J. Tremp, W. Giger, *Chemosphere*, **17**, 511 (1988); c) H.B. Böhm, J. Feltes, D. Volmer, K. Levsen, *J. Chromatogr.*, **478**, 399 (1989); d) M. Alber, H.B. Böhm, *J. Bresenius Z. Anal. Chem.*, **334**, 540 (1989); e) H. Richartz, A. Reischl, F. Trautner, O. Hutzinger, *Atmos. Environ.*, **24A**, 3067 (1990); f) G. Rippen, E. Zietz, R. Frank, T. Knacker, W. Klöpfler, *Environ. Technol. Lett.*, **8**, 475 (1987).
- 23) a) S. Jaffe, J. Keith, *J. Chem. Phys.*, **48**, 2805 (1968); b) S. Jaffe, R.C.S. Grant, *ibid.*, **50**, 3477 (1969).
- 24) G.O. Schenk, K. Ziegler, *Naturwissenschaften*, **32**, 157 (1944).
- 25) 福井謙一, “化学反応と電子の軌道,” 丸善, 1976.
- 26) a) G. Boocock, R.J. Cvetanovic, *Can. J. Chem.*, **39**, 2436 (1961); b) G.R.H. Jones, R.J. Cvetanovic, *ibid.*, **39**, 2444 (1961).
- 27) a) E. Vogel, R. Schubart, W.A. Böll, *Angew. Chem.*, **76**, 535 (1964); b) E. Vogel, W.A. Böll, H. Günther, *Tetrahedron Lett.*, **1965**, 609.
- 28) a) E. Vogel, H. Günther, *Angew. Chem.*, **10**, 429 (1967); b) H. Günther, R. Schubart, E. Vogel, *Z. Naturforsch.*, **22b**, 25 (1967).
- 29) K. Nojima, C. Isogami, M. Hirobe, *Chem. Pharm. Bull.*, **41**, 2106 (1993).
- 30) a) D.M. Jerina, J.W. Daly, B. Witkop, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6523 (1968); b) D.M. Jerina, N. Kaubisch, J.W. Daly, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **68**, 2545 (1971); c) N. Kaubisch, J.W. Daly, D.M. Jerina, *Biochemistry*, **11**, 3080 (1972).
- 31) S. Krishnan, D.G. Kuhn, G.A. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8121 (1977).
- 32) K. Nojima, T. Ohya, S. Kanno, M. Hirobe, *Chem. Pharm. Bull.*, **30**, 4566 (1982).
- 33) K. Nojima, C. Isogami, *Chem. Pharm. Bull.*, **42**, 2426 (1994).
- 34) R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833 (1955).
- 35) A.G. Brook, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 5040.
- 36) a) K. Nojima, S. Kanno, *Chemosphere*, **6**, 371 (1977); b) S. Kanno, K. Nojima, *ibid.*, **8**, 225 (1979); c) K. Nojima, T. Ikarigawa, S. Kanno, *ibid.*, **9**, 421 (1980); d) K. Nojima, S. Kanno, *ibid.*, **9**, 437 (1980).
- 37) 野島一宏, 未発表
- 38) a) S. Hastings, F. Matsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3514 (1948); b) H.A. Morrison, “The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups,” ed. by H. Feuer, Wiley, New York, 1969.
- 39) O.L. Chapmann, D.C. Heckert, J.W. Reasoner, S.P. Thackaberry, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5550 (1966).
- 40) Y. Kitaura, T. Matsuura, *Tetrahedron*, **27**, 1583 (1971).
- 41) H.S. Johnston, R. Graham, *Can. J. Chem.*, **52**, 1415 (1974).
- 42) a) J.N. Pitts, Jr., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **171**, 239 (1970); b) R.H. Kummeler, M.H. Bortner, T. Baurer, *Environ. Sci. Technol.*, **3**, 248 (1969); c) R.P. Wayne, *Advan. Photochem.*, **7**, 311 (1969); d) K.H. Welge, *Can. J. Chem.*, **52**, 1424 (1974).
- 43) R. Simonaitis, J. Heicklen, *Int. J. Chem. Kinet.*, **5**, 231 (1973).
- 44) 長哲郎編, “NO_x の化学,” 共立出版, 1978.
- 45) R. Atkinson, S.M. Aschmann, J. Arey, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1397 (1992).
- 46) D. Grosjean, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 968 (1985).
- 47) E.R. Stephens, P.L. Hanst, R.C. Doerr, W.E. Scott, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1498 (1956).
- 48) E.R. Stephens, *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **1**, 119 (1969).

- 49) K.R. Darnall, J.N. Pitts, Jr., *J. Chem. Soc. D*, **1970**, 1305.
- 50) N. Shimizu, P.D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4193 (1976).
- 51) Y. Sawaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3464 (1983).
- 52) K. Nojima, C. Isogami, *Chemosphere*, **26**, 921 (1993).
- 53) R.C. Pierce, M. Katz, *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 45 (1976).
- 54) D. Grosjean, K. Van Cauwenberghe, J.P. Schmid, P.E. Kelley, J.N. Pitts, Jr., *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 313 (1978).
- 55) T. Ramdahl, G. Becher, A. Bjørseth, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 857 (1982).
- 56) K. Nojima, C. Isogami, H. Itoh, A. Kawaguchi, *Biol. Pharm. Bull.*, **17**, 815 (1994).
- 57) a) T.D. Behymer, R.A. Hites, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1004 (1985); b) R.M. Kamens, H. Karam, J. Guo, J.M. Perry, L. Stockburger, *ibid.*, **23**, 801 (1989); c) K. Hasegawa, M. Murase, M. Kuboshita, H. Saida, M. Shinoda, M. Miyamoto, C. Shimasaki, T. Yoshimura, E. Tsukurimichi, S. Takeuchi, *ibid.*, **27**, 1819 (1993).