

## C-4 酸性・酸化性物質に係る陸域生態系の衰退現象の定量的解析に関する研究

### (1) 陸域生態系衰退地域における酸性沈着の実態とモニタリング手法に関する研究

独立行政法人 国立環境研究所

PM2.5・DEP プロジェクト エアロゾル測定研究チーム

福山 力

大気圏環境研究領域 大気反応研究室

畠山史郎・高見昭憲

大気動態研究室

内山政弘

東京農工大学 農学部

青木正敏

埼玉大学大学院 理工学研究科

坂本和彦

東洋大学 工学部

泉 克幸

産業医科大学

嵐谷奎一

平成11～13年度合計予算額

37,291 千円

(うち、平成13年度算額

11,916 千円)

[要旨] 森林衰退の原因解明に役立つ知見を得ることを目的として、栃木県奥日光および長野県大芝高原においてオゾン、窒素酸化物、過酸化物、エアロゾル等を対象とする野外観測を行った。その結果、日光前白根山山頂付近には高濃度の光化学オゾンが到達していることが明らかとなり、また前白根山の麓（国立環境研究所奥日光観測所）でもオゾンとともにこれと強い相関を持つ過酸化水素が観測され、森林衰退へ影響を与えている可能性が示された。大芝高原のアカマツ群落における観測では、canopy 上方で上向きオゾンフラックスが認められ、canopy 内垂直分布にもオゾン濃度の極大が見いだされた。さらに、オゾン濃度と日射強度や窒素酸化物濃度との時間相関から、森林内外で光化学的オゾン生成が進行しているという結論が得られ、これまでもっぱらオゾンの吸収源と考えられてきた森林が発生源にもなりうることを示された。また、従来、森林へのオゾンの沈着は外部の大気汚染によってもたらされると考えられてきたが、それだけでなく、森林それ自体の働きで生成するオゾンが内部から沈着して影響を与え得ることが判った。硫酸塩エアロゾルのフラックス等に関する観測結果も森林周辺での光化学反応の進行を支持するものであった。さらに、過酸化物の一つであるメチルヒドロペルオキシドが林内で生成し林外へ放出されている兆候が認められた。上記野外観測に加えて、植物へのガス状過酸化物の暴露、および土壌試料に対する二酸化硫黄とオゾンの沈着に関する室内実験を行った。前者においては、かいわれ大根に対する成長阻害、サツマイモに対する可視障害、ジャガイモやニンジンの収穫に対する影響などが見られた。後者においては、奥日光で採取した土壌に対する沈着速度を測定し、二酸化硫黄とオゾンが共存しかつ湿度が高いときに沈着速度が大きくなるという、実環境において重要な意味をもつ結果が得られた。

[キーワード] オゾン、過酸化物、奥日光、乾性沈着、アカマツ群落、暴露実験

#### 1. はじめに

近年世界の各地で森林の枯損ないし衰退が顕在化していることはしばしば報道されるとおりであるが、その発生過程には多くの要因が複雑に関係して原因の解明は難しい問題となっている。欧米で強く指摘されているように大気汚染が森林衰退をもたらす要因の一つであると考え

ことは妥当であるにせよ、どのような汚染物がどの程度存在すれば影響が現れるか、という点に関する知見は依然として不十分である。かつては硫酸、硝酸などの酸性物質が害をもたらすと見られたこともあったが、最近では、オゾンをはじめとする酸化性物質の影響が大きいであろうという見解が有力となっている。たとえば米国 NAPAP（米国酸性降下物アセスメント計画）の1992年の議会への報告書には“On a regional basis, the general order of importance of these pollutants to forested ecosystems is ozone, acidic deposition, sulfur dioxide, and nitrogen oxides.”とあるように、オゾンが森林樹木の衰退に対してかなり大きな役割を果たしていると考えられている。またマツなどは酸性降下物に対しては耐性が高く、米国においても現在の酸性雨レベルの10倍酸性度が上がっても、大きな影響は見られないものとされているのに対し、オゾンの影響は現在の濃度レベルでも現れ得ると指摘もなされている。日本においても、例えば、首都圏から100km以上離れている日光の山岳地帯において約2000haの森林がダメージを受けている。特徴的なこととして、樹木の枯損は首都圏の方角と一致する南東側斜面で顕著に見られ、人為起源の汚染やそれから引き起こされる二次生成物が森林衰退に大きく関与しているのではないかと推測されている。

酸性物質が大気から植物体へと運ばれる過程は、酸性雨の形で植物に降り注ぐ湿性沈着が主であるのに対して、酸化性物質の主要な輸送経路は直接植物体に接触し気孔などを經由して吸収される乾性沈着である。したがって、森林樹木に対する大気汚染物の影響評価の定量化を目指す上で、乾性沈着を観測することが必要である。人為起源の大気汚染物質の中でもオゾンと過酸化物は森林衰退に関して非常に重要な大気化学種である。オゾンはすでに種々の曝露実験により、植物に枯損をもたらすことが知られている。また過酸化物の生成はオゾン以上の被害をもたらす可能性があると言われている。

## 2. 研究目的

上で述べたような背景を考慮して、本研究では、森林衰退のみられる日光の山岳地帯および乾性沈着測定に適したフィールドである大芝高原において、オゾン、過酸化物およびそれらに関連する物質の森林樹木への乾性沈着に関する知見を得ることを目的として、濃度やフラックスの観測を行った。また過酸化物の毒性を評価するための過酸化水素の曝露実験、土壌試料に対するオゾンの沈着速度を評価するための沈着実験等の室内実験を行った。

## 3. 研究方法、結果および考察

### (3. 1) 前白根山山頂付近でのオゾンの測定

オゾンの観測は図1に示すような電池駆動のオゾンセンサーを用い、奥日光前白根山（標高2,377m）の頂上直下の稜線上、高度約2,320m付近で行われた。観測サイトは、前白根山と白根隠し山を結ぶ稜線の鞍部にあり、南東方向には戦場ヶ原、中禅寺湖と男体山を望み、北西方向は直下に五色沼、遠方には燧ヶ岳を見晴らす位置にある。南東斜面は外山沢となって中禅寺湖に流れ込む集水域を形成している。

平成11年7月31日～8月8日（9日間）に行われた観測では図2に示したように、晴天の続いた観測期間前半に高濃度のオゾンが見られた。測定期間中の最高オゾン濃度は1時間平均値で約90ppbであった。快晴の条件下では午前中に最高濃度が見られたことが特徴である。高濃度の

オゾンが観測されるときは南ないし南東の風が吹いていた。首都圏の方向から風が吹くときに高濃度が観測されることになる。

以上の結果から、奥日光山岳地域にはかなり高濃度の光化学オゾンが到達していることが明らかとなった。しかし短期間の集中観測では、測定結果が天候に左右され、平成12年や13年の観測のように、期間中ずっと天気が悪く、主に北西風が吹いて、オゾン濃度が上がらないことも多かった。高濃度オゾンが経常的に山岳地域に到達していることを示すには、長期的な連続観測がどうしても必要である。そこで、100Vの商用電源のない山岳域でのオゾンの連続観測を行うため、ダシビ型紫外線吸収式オゾン計を設計・製作し（実施：ダイレック株式会社）、大型のソーラーパネル（三洋電機 HIP-5517；外形 990x455x38mm、最大出力 55W）と大型ニッケルカドミウム電池（三洋電機 N-2000MC）の組み合わせで、運転することにした。（図3及び図4）

このオゾン観測システムを白根山の観測ポイントに設置するべく、ヘリコプターでの搬送を平成13年8月～9月に2回試みたが、いずれも台風など悪天候が数日続いてヘリコプターが飛ばず、観測を断念するに至った。今後このシステムを用いて山岳域での長期オゾン観測を行うことを計画している。

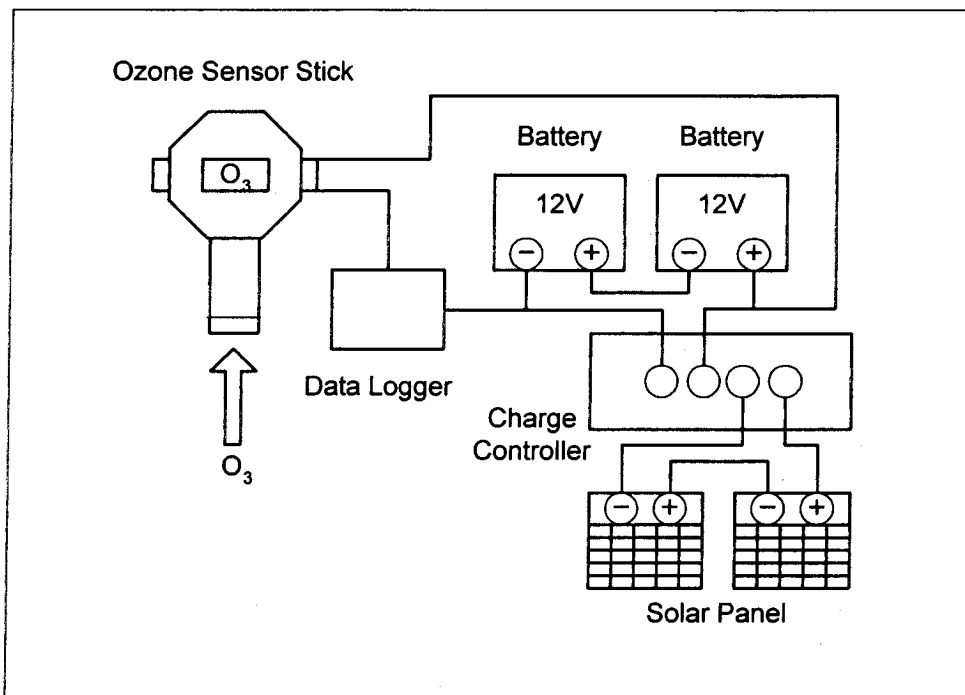


図1：オゾンセンサーおよび電源システム概念図

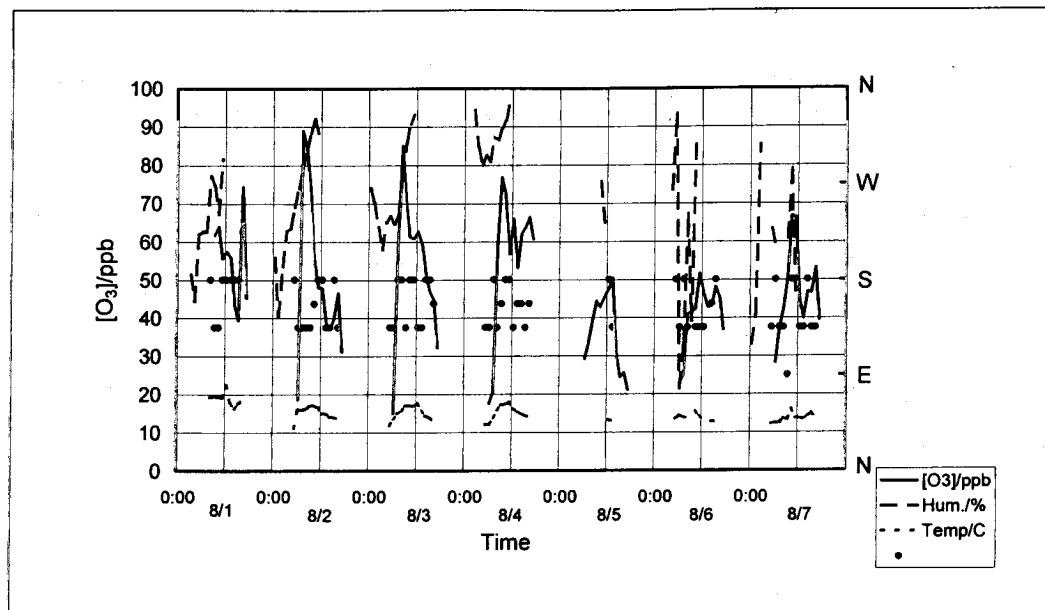


図 2 : 前白根山で観測されたオゾン濃度の変化

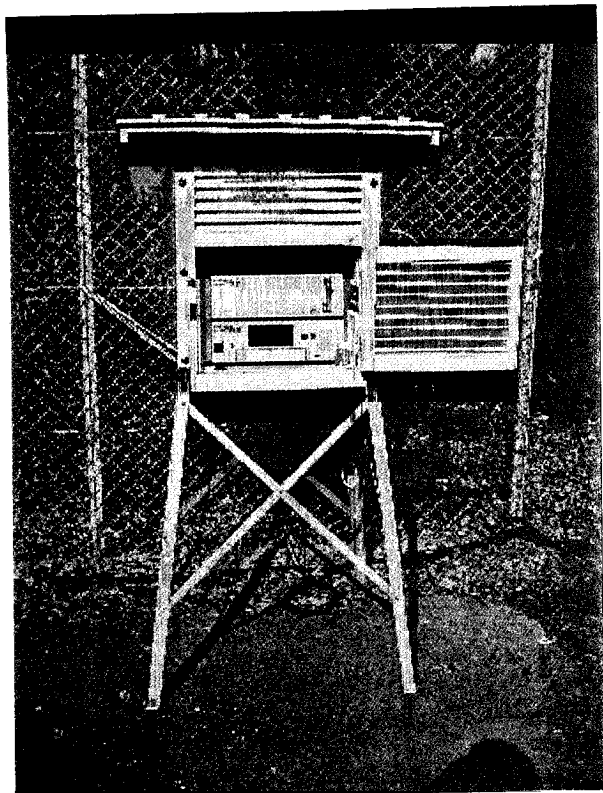


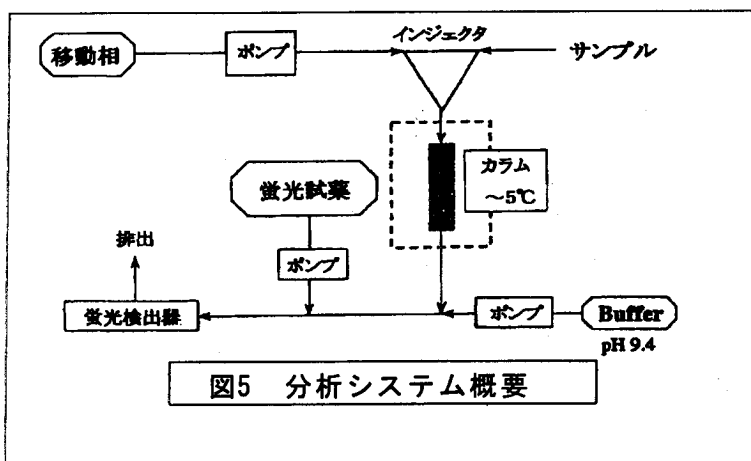
図 3 : 国立環境研究所内に仮設され  
たバッテリー駆動オゾン計  
図 4 : 同ソーラーパネル



### (3. 2) 奥日光観測所での過酸化物の測定

過酸化物は、国立環境研究所奥日光環境観測所（標高約 1500m）に設置してある、高さ 30m のタワー上において測定した。奥日光環境観測所は森林衰退のみられる前白根山の麓に位置している。またタワー上部は樹冠上に突き出ている。過酸化物のサンプリングはミストチャンバー法を用いた。リン酸溶液を入れたミストチャンバーをタワー上に固定し、ポンプを用いて大気を吸引してリン酸溶液を霧状にし、水に可溶性の過酸化物を捕集した。サンプリングは毎時 0 分から 30 分間行い、吸引した大気の体積は湿式流量計を用いて測定した。過酸化水素とメチルヒドロペルオキシド（MHP）の捕集効率はそれぞれ 100%と 70%とした。捕集溶液は高速液体クロマトグラフ（HPLC）で分析した。

分析システムの概略を図 5 に示す。各過酸化物は ODS-2 カラムを用いて分離し、検出にはペルオキシダーゼと呼ばれる酵素を用い、過酸化物存在下でのフェニル酢酸の二量化とそれに伴う発光（蛍光）を検出した。NO<sub>x</sub>、オゾン、非メタン炭化水素、その他日射量などの気象要素は奥日光観測所に設置してある機器を用いて観測した。またテルペン類はサンプルを採取し、研究所にて分析を行った。



観測は毎年好天が期待される 7 月下旬から 8 月上旬に行った。図 6 に観測結果の一例を示す。過酸化水素の日変化は昼間に濃度が高く夜間に濃度が低いというパターンを示した。これは一般的に地上付近の観測でこれまで見られたパターンである。過酸化水素の最高濃度は 2000 年 8 月 1 日に記録した 1.6 ppbv であり、当日午前 8 時から午後 7 時までの積算値は 13ppbv h であった。過酸化水素のピークは昼間だけでなく夕方から夜にかけても見られた。過酸化水素の濃度はオゾンの濃度変化と良い一致を示していた。MHP の濃度は 0.2ppbv 以下で変動しており、特に目立った日変化は示さなかった。オゾンは過酸化水素と同様の変動を示し、2000 年には最高 70ppbv を記録した。オゾンのピークもしばしば夕方や夜に見られた。イソプレンの濃度はある程度明確な日変動を示し、昼間に濃度が高く夜間に低くなる傾向があった。アルファピネンに関しては明確な日変動は観測されなかった。

過酸化水素に対し、他の化学種や気象要素について相関を調べた。一部を図 7 に示す。特徴としては、オゾンと気温に対し比較的明瞭な正の相関が見られ、相対湿度に対しては負の相関が見られた。また、NO<sub>x</sub> に対しては 1.5ppbv までは正の相関が見られそれ以上の NO<sub>x</sub> 濃度に対しては負の相関が見られた。日射や非メタン炭化水素、テルペン類などに関しては明確な相関は見られなかった。MHP に関して特に相関は見られなかった。

過酸化水素に対し、他の化学種や気象要素について相関を調べた。一部を図 7 に示す。特徴としては、オゾンと気温に対し比較的明瞭な正の相関が見られ、相対湿度に対しては負の相関が見られた。また、NO<sub>x</sub> に対しては 1.5ppbv までは正の相関が見られそれ以上の NO<sub>x</sub> 濃度に対しては負の相関が見られた。日射や非メタン炭化水素、テルペン類などに関しては明確な相関は見られなかった。MHP に関して特に相関は見られなかった。

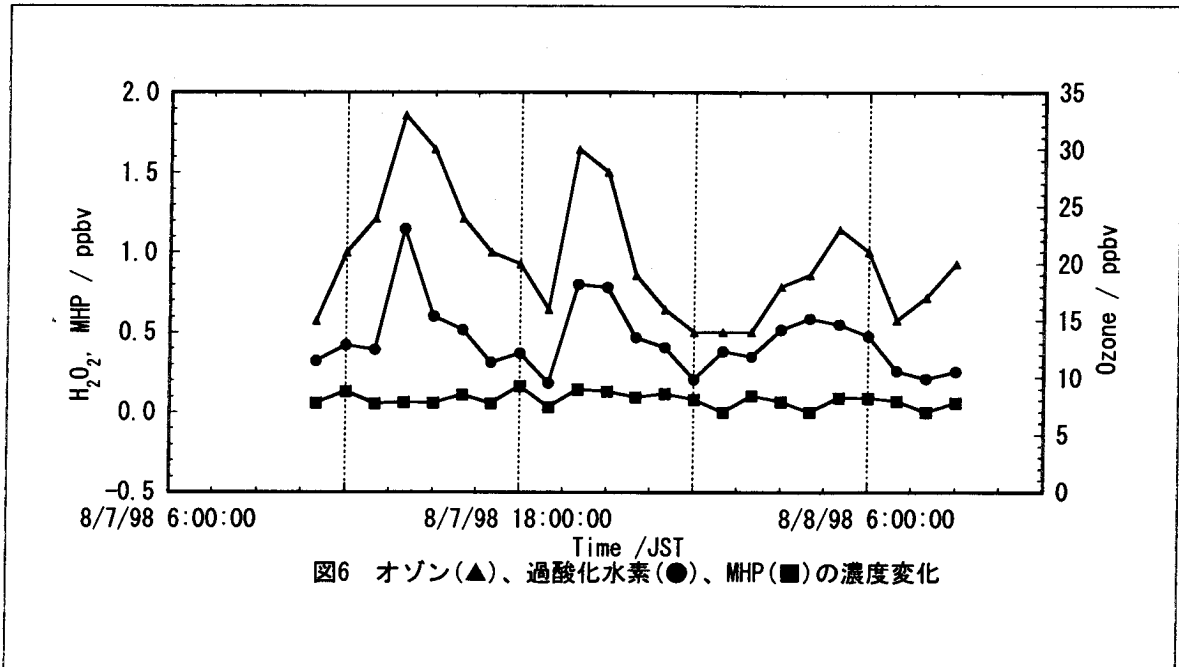


図6 オゾン(▲)、過酸化水素(●)、MHP(■)の濃度変化

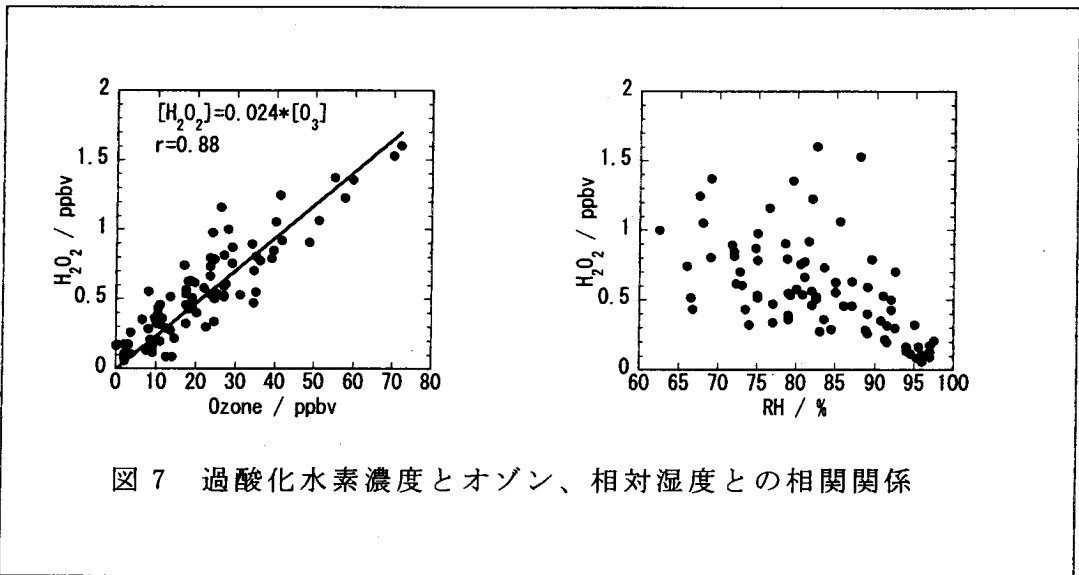


図7 過酸化水素濃度とオゾン、相対湿度との相関関係

これまでの山岳域での過酸化物の観測では、昼に濃度が低く夜に濃度が高いパターンを示している。これは、地上付近に比べて過酸化水素の濃度が高い自由対流圏から過酸化水素が沈降してくるためである。これに対し、地上付近の観測では、今回の観測と近い日変化が観測されており、主に光化学反応が日変化を支配している。奥日光観測所は高度としては1500mと比較的高いところに位置しているが、前白根山の中腹に位置しており、日変化のパターンも地上付近の観測に似た変化を示しているので、今回の観測で見られた日変化は主に光化学反応で支配されていると考えられる。

過酸化物はおもに、

1)  $\text{HO}_2$  ( $\text{RO}_2$ , R=alkyl group) ラジカルの不均化反応、  
2) テルペン類やイソプレン等の植物起源の不飽和炭化水素とオゾンの直接的反応で生成すると考えられる。 $\text{HO}_2$ などの不均化反応で重要な $\text{HO}_2$  ( $\text{RO}_2$ ) ラジカルは

1) 炭化水素とOHラジカルの反応

2)  $\text{HCHO}$ の光解離で生成する水素原子と酸素分子との反応

3) オゾンの光分解でできる酸素原子と水が反応してOHラジカルができ、そのOHラジカルと一酸化炭素との反応

で主に生成する。過酸化物が生成する $\text{HO}_2$ ラジカルなどの不均化反応と競合する反応は $\text{HO}_2$ ラジカルとNOとの反応である。これに対し過酸化物の消失過程は光解離と沈着である。このような光化学反応過程を考え、過酸化物、特に過酸化水素の生成に対する他の大気化学種や気象要素の影響を検討してみる。

主に光化学反応が過酸化水素の日変化を支配しているとする、日射に対して過酸化水素は強い正の相関を示すことが期待される。しかし、実際には、夜間にピークが見られるように、過酸化水素の濃度に対して日射は相関が弱い。これは他に過酸化水素の日変化に影響を与える要因があることを示している。相対湿度に対して過酸化水素濃度は負の相関を示しているが、過酸化水素も $\text{HO}_2$  ( $\text{RO}_2$ ) ラジカルも両方とも水に溶けやすいことを考えると理解できる。実際、霧や雨の時には過酸化水素の濃度はゼロに近くなる。強い正の相関が気温とオゾンに対してみられた。気温に対しては、日の出とともに日射が強くなるにつれて光化学反応が進み過酸化水素濃度も増加していくが、同時に、日射によって気温も上昇するため、その結果、気温と過酸化水素の間に強い相関が見られると考えられる。オゾンと過酸化水素の間にも強い相関が見られるが、オゾンの増加は日射がある昼間ではOHラジカルの増加に寄与しており、結果として炭化水素との反応などにより $\text{HO}_2$ ラジカルや過酸化水素の増加に寄与するので、上記光化学反応の過程を考えると理解できる。しかし、この強い相関が本当に光化学反応の結果だけなのか、他の寄与（例えば $\text{NO}_x$ との濃度バランスや沈着の速度、風の影響など）も含まれて結果的に強く見えているだけなのかは、もう少し詳細な解析が必要と思われる。非メタン炭化水素やイソプレン、テルペン類と過酸化水素濃度との相関はあまり明確には見られない。炭化水素類はOHラジカルと反応し $\text{HO}_2$ ラジカルを生成し、オゾンとテルペン類は直接反応して過酸化水素を生成するので正の相関が期待されるが、結果は明確ではなかった。

オゾンと過酸化水素の濃度はしばしば夕方や夜間にピークをしめす。光化学反応の



みでは説明できず、輸送も考慮に入れる必要がある。自由対流圏からの過酸化水素の沈降は日変化のパターンが山頂付近での観測とは異なることから考えにくい。日光の外からの輸送については、トラジェクトリー計算等を参考にすると、南東風が卓越している場合、午前中に首都圏で発生したオキシダントは夕方から夜にかけて日光付近に到達することが示されている。その濃度は60から70ppbvに達することもある。また前白根山山頂付近の観測でも、南東風の時にオゾン濃度が高くなることが示されている。このことは、日光付近にも汚染気塊が流れ込む場合のあることを示しており、この高濃度オゾンと、オゾンと強い相関を示す過酸化水素が森林衰退に対し影響を与えている可能性がある。

2000年のオゾンの観測値から過酸化水素の量を推定した。オゾンと過酸化水素の相関図から比例定数を求め、それが、7月中旬から8月中旬の観測期間に近い時期にはあてはまるとして推定した。結果を図8に示す。夏季1ヶ月間に約280ppbv hの過酸化水素が曝露されていたという推定値になった。

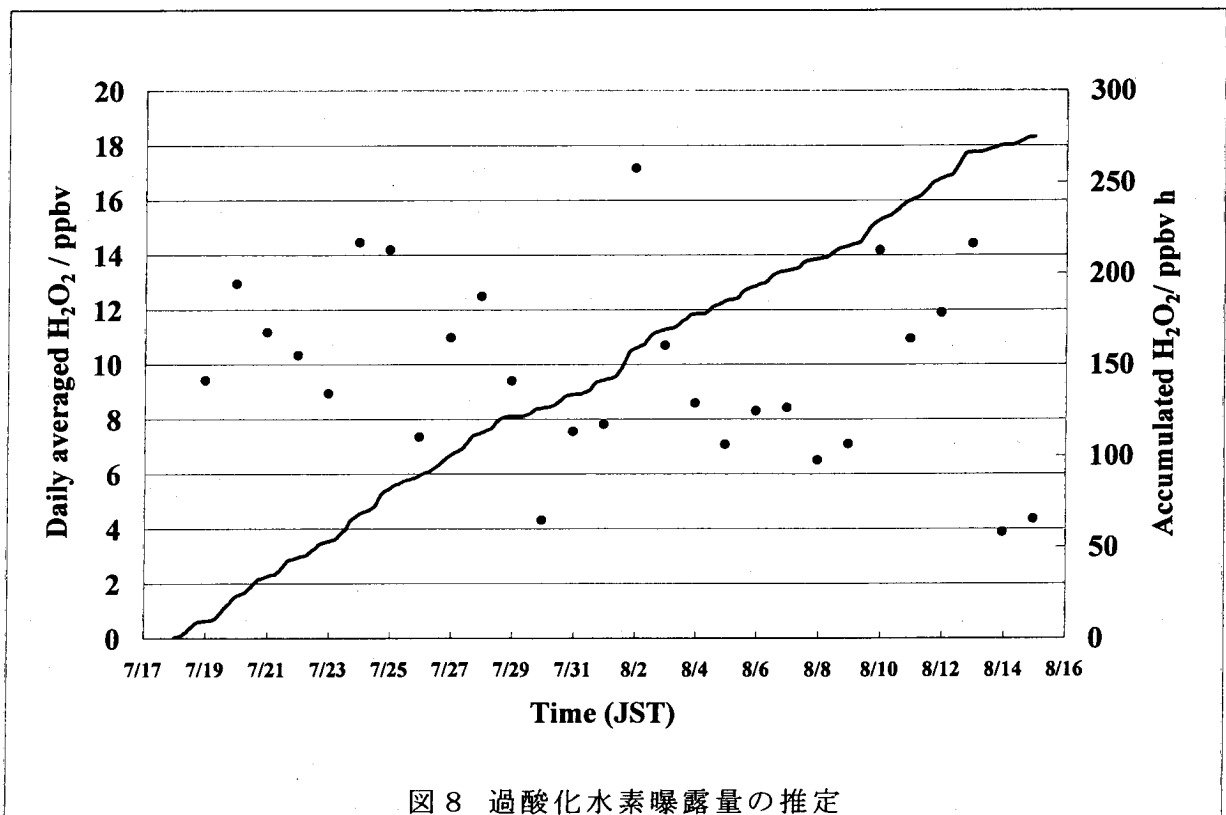


図8 過酸化水素曝露量の推定

### (3.3) 奥日光における $O_3$ およびエアロゾル中水溶性イオン成分の観測

#### (3.3.1) 方 法

観測地点は国立環境研究所奥日光環境観測所（栃木県日光市大字日光字奥日光）に設置された高さ 30 m の観測塔周辺で、期間は 2001 年 7 月 26 日～ 30 日の 5 日間である。

大芝高原におけると同様観測塔を用いて熱収支ボーエン比法により樹高約 10 m の canopy 上方で  $O_3$  および  $NO_2$  のフラックスを測定した他、 $O_3$  については canopy 下における測定も行った。後者においては、次章に記すように Aerodynamical 法を採用し、高さ約 4 m のポールを立て、約 1 m～3.5 m の範囲の 4 高度で測定した濃度と風速の垂直分布からフラックスを求めた。 $O_3$  は各高度に配管したテフロン製の採気管を通してサンプリングし、各配管をパソコン制御の全テフロン製電磁バルブにより 3 分毎に切り換えて 1 台の  $O_3$  計にて各点の濃度を測定した。 $O_3$  濃度の経時変化プロファイルからバルブ切替後 30 s 間は  $O_3$  計セル内ガス置換時間と判断しこの間のデータは採用しなかった。一方同じ高度で Ge 単結晶風速センサーにより風速の高度分布を測定した。

#### (3.3.2) $O_3$ および $NO_2$ の沈着速度

観測点周囲に傾斜地が迫りしかも地表面粗度が大きいため、熱収支ボーエン比法の摘要条件が必ずしも満たされていなかったが、canopy 上  $O_3$  については沈着速度の系統的日変化および日射との相関を測定することができた。結果の一例を図 9 に●で示す。日射が強いときの沈着速度は 2～4 cm/s であり、アカマツ林等における値と大差ない結果となった。 $NO_2$  の沈着速度はおおむね 0.2 cm/s 程度であったが、濃度レベルが低く推移した（ほとんどの時間 10 ppb 以下）ため、一定の傾向を認めるに至らなかった。一方 canopy 下での風速を鉛直高度の対数に対してプロットしたところ、高度 223 cm までの範囲で  $r > 0.8$  の直線関係が得られた。この結果より、この高度範囲が dynamic sublayer に属するものと判断される。そこで、この layer 内の風速に対して

$$K = \kappa^2 \Delta u(z) / \Delta \ln(z) \quad (\kappa \text{ は von Karman 定数})$$

を適用して運動量輸送係数  $K$  を求め、これに  $O_3$  濃度勾配を乗ずることによりフラックス  $F$  を導き、さらに  $F = Vd C$  の関係により沈着速度  $Vd$  を計算した。その結果を図 9 に○で示す。沈着速度は 0 に近い値から 3 cm/s の範囲で激しく変動しているが、平均的な値は canopy 上と大差ないことがわかる。 $O_3$  濃度は弱い日変化を示したものの、大芝高原の場合と異なって canopy におけるオゾン生成を明確に示す濃度プロファイルは認められなかった。

#### (3.3.3) エアロゾル中の水溶性イオン成分

主要なイオン成分である硝酸イオン ( $NO_3^-$ )、硫酸イオン ( $SO_4^{2-}$ )、アンモニウムイオン ( $NH_4^+$ ) および蓚酸イオン ( $(COO)_2^{2-}$ ) の粒径分布を測定した。

$NO_3^-$  は 27 日と 28 日の夜間を除き、粗大粒子側の 3～5  $\mu m$  付近に幅広いピークをもち、一方  $SO_4^{2-}$  と  $NH_4^+$  は 0.5  $\mu m$  を中心とするかなりシャープな一山型の分布を示

した。また、夜間のサンプルはピークが大粒径側にシフトしていた。このように夜間に分布が広がる観測結果は2000年以前にも見られたが、これは夜間に気温が低くなるため相対湿度が高くなり、エアロゾルが湿潤状態になって全体として大きくなったことを示唆している。湿潤状態になると液相が生ずるので液滴の中での硫酸生成も起こりうる。 $\text{SO}_4^{2-}$  と  $\text{NH}_4^+$  は粒径分布が全く相似形とってよいほどである。 $\text{SO}_4^{2-}$  と  $\text{NH}_4^+$  の当量比は  $\text{SO}_4^{2-}$  に比べて  $\text{NH}_4^+$  がやや過剰になっており、主要なエアロゾル成分が  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  であることを強く示唆するものである。これらの結果は2001年の大芝高原の観測結果と同様である。

$(\text{COO})_2^{2-}$  も微量ではあるが  $\text{SO}_4^{2-}$  と同じ粒径領域に存在していた。蔭酸イオンは植物に存在するために、土壌起源のエアロゾル中に含まれることが知られているが、 $\text{SO}_4^{2-}$  と同じ粒径領域にピークをもつことは光化学的生成の可能性を示している。

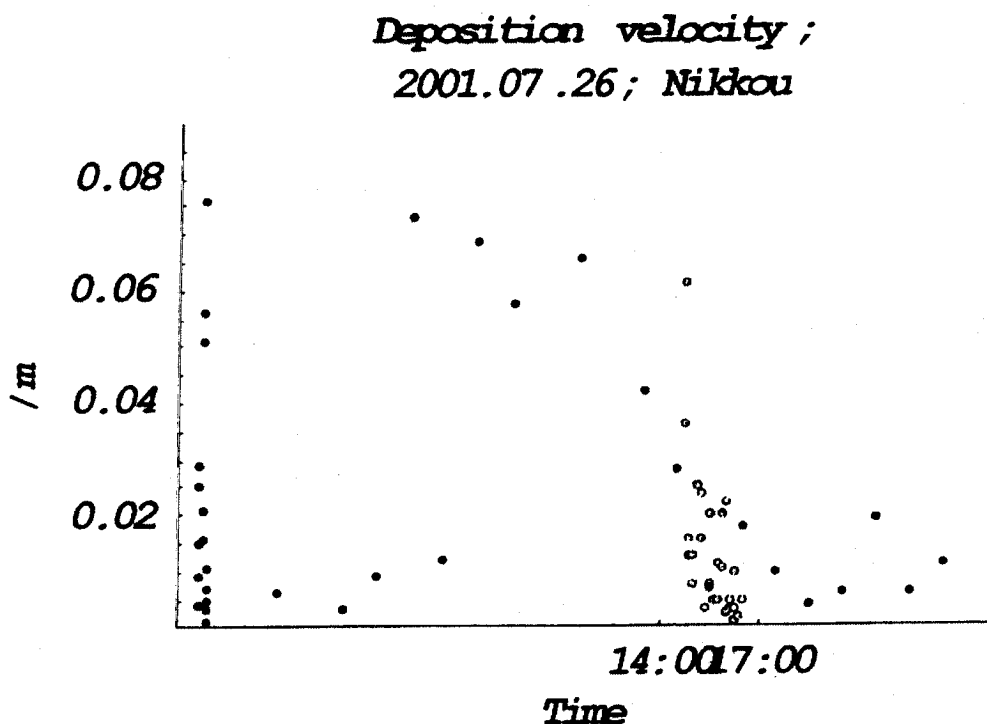


図9 奥日光におけるオゾンの沈着速度

- : 熱収支ボーエン比法による測定結果 (キャノピー上)
- : 風速プロファイル法による測定結果 (キャノピー下)

### (3.4) アカマツ群落における $O_3$ 、窒素酸化物、エアロゾル等の観測

#### (3.4.1) 方法

長野県上伊那郡南箕輪村、大芝高原にあるアカマツ林内（北緯  $35^{\circ} 52'$ 、東経  $137^{\circ} 58'$ 、海拔高度 800 m）で 1999 年 8 月 8 日～12 日、2000 年 8 月 29 日～9 月 1 日および同じ年の 10 月 17 日～20 日、2001 年 9 月 4 日～8 日、同年 10 月 19 日～22 日の計 5 回にわたって、 $O_3$ 、 $NO$ 、 $NO_2$  および粒子状硫酸塩の垂直フラックスや濃度分布を測定した。観測地は  $1.2 \times 1.2$  km の平地林で、樹種は約 90 % がアカマツ (*pinus densiflora*)、樹齢 20～29 年、平均樹高 14.7 m、植栽密度 1500 本/ha であった。アカマツの枝葉は高さ 9 m から上の範囲に存在して厚さ約 6 m の葉層を形作り、その下はほとんど枝のない幹だけが林立する空間である（この空間を trunk space と呼ぶことにする）。この林の中で主風向に関して風下の縁から 50 m ほど入った地点に高さ 22 m の観測塔を設置し、風上側に少なくとも 300 m の fetch を確保した。フラックスの測定には熱収支ボーエン比法を用いた。観測塔の高さは 15 m で上部に 6 m のはしごを立て、地上から 21.5 および 16.5 m の点に通風乾湿計を、また 16.4 m のところに放射収支計を設置した。熱流板は、時間帯によってアカマツの陰になることを考慮して 3 箇所に埋設し、3 点における測定値の平均を用いた。ガスサンプリング口は乾湿計と同じ高さの上下 2 点に置いた。用いた測定器は紫外吸収式  $O_3$  計 (Thermo Electron Model 49C) および化学発光式  $NO_x$  計 (Thermo Electron Model 42S) である。 $O_3$  については、canopy 内濃度プロファイルを観測するために 12, 6, 1.5 および 0.15 m の高度にもサンプリング口を設け計 6 点で測定した。 $O_3$  計と各サンプリング口は多岐官を介してテフロン管で接続し、パソコン制御の電動バルブにより 1 高度当たり 10 分間の測定を行い、後の 7 分間のデータをパソコンに転送した。さらに 1999 年の観測においては、高さ 1.5 m、往復光路長約 77 m の条件で Open-path DOAS (Thermo Electron Model 2000) による濃度測定を行った。また、11, 8, 7, 3, 1.5 m の各高度に固相比色式  $NO_2$  センサー (NTT-AT, Hyper Mobile Sensor) を置いて  $NO_2$  についても垂直分布を測定した。このセンサーには熱電対式温度計が付属していて温度の分布も得られた。センサーからの信号は PHS により 60 分毎にデータ処理系へ転送した。さらに、硫酸塩は 13 段分級の低圧アンダーセンサンプラー (東京ダイレック、Model LP-20) を 8 m の高さに設置し、直径 80 mm のテフロンフィルター上に捕集した。日中は 3～7 時間、夜間は 14 時間のサンプリングを行い、フィルターをカットして超純粋中で 1 時間振とうして水溶性成分を溶出させ、イオンクロマトグラフ (ダイオネックス、Model DX-100) により成分分析した。これに加えて、硫酸塩エアロゾルのフラックスを求めるため、多高度におけるサンプリングも行った。時期は 2000 年 6 月 22、26 日、8 月 29 日～9 月 1 日、10 月 17 日～19 日、2001 年 6 月 11 日、9 月 5～8 日、10 月 19～22 日で、捕集には多段ろ紙法を用いた。専用のサンプラーにテフロンフィルターを取り付け、微小粒子 (直径  $\phi \ll 2 \mu m$ ) のみを捕集した。2000 年は地上より 21、17、12m の 3 高度に 2 つずつサンプラーを設置し濃度測定の精度を検証した。2001 年は群落上空および内部の計 6 高度 (地上より 21、17、15、12、6、0.75m) でエアロゾルを捕集した。サンプリングは、基本的に日中 3 時間ごと、1 日 3 回行なっ

た。定量はイオンクロマトグラフィー (DX-100) により行なった。同高度に設置した 2 つのサンプラーの濃度差は平均  $1.5\text{nmol m}^{-3}$  であり、大気中濃度に対する相対誤差は 3 % 以下であった。

同時に自動分析計により  $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}$  濃度を測定するとともに、それぞれのフラックスも測定した。また、共同研究者らの協力によりテルペン類および過酸化物質 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ 、MHP) の濃度およびフラックスを測定した。

### (3.4.2) アカマツ群落における $\text{O}_3$ の生成と沈着

2000 年 8 月の観測で得られた各高度での  $\text{O}_3$  濃度日変動を図 10 に示す。いずれの高度においても、日中高く夜間に低いという変動パターンは同じである。図 11 は 1.5 m での濃度変化と 6 m における日射強度を比べたもので、 $\text{O}_3$  濃度の日変動は日射と並行していることがわかる。17 m の高さで測定した  $\text{NO}_2$  と  $\text{NO}$  濃度をそれぞれ図 12 (a) および (b) に示す。(b) には比較のため同じ高度における  $\text{O}_3$  濃度を再掲した。3 種の気体はほぼ同じ変動パターンを持っているが、詳しく見ると変動に時間的ずれがあることがわかる。すなわち、 $\text{NO}_2$  の極大が最も早く現れ、ついで  $\text{NO}$ 、さらに少し遅れて  $\text{O}_3$  が極大に達している。これはよく知られている光化学的  $\text{O}_3$  生成反応系列すなわち、 $\text{NO}_2$  の光分解  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$  とそれに引き続く酸素原子の反応  $\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$  から予想される挙動と一致するものである。次に canopy 内の  $\text{O}_3$  濃度の垂直分布を図 13 に示す。 $\text{O}_3$  についての観測結果に対して 3 つの特徴を指摘することができる：1) 最上点の  $\text{O}_3$  濃度は canopy 直上の濃度よりやや低く、上に向かって減少する濃度勾配が認められる。2) アカマツの枝が密集している高さに相当する 16.5 m の点で  $\text{O}_3$  濃度に著しい極小が現れている。3) 地表面付近から上に行くほど濃度が増大し、trunk space 内地上数 m の高さで幅広い極大を示し、 $\text{NO}_2$  濃度もほぼ同じ高さで極大となっていた。これらの結果を総合すると、キャノピー上方の空間および trunk space では光化学的オゾン生成反応が進行し、アカマツの葉の周辺においてはオゾンの除去過程が進んでいるものと推測される。図 14 に気温の垂直分布を示す。これを見ると日中の分布は、地表面付近と leaf layer で高くキャノピー内部で極小を持つ形であることがわかる。容易に理解できるように、このような形になるのは地面と葉が太陽光を受けて加熱されるからである。その結果、leaf layer の付近に一種の逆転層が形成されるためにこの部分で対流が起こりにくくなって、キャノピー内外の空気の混合が妨げられるであろうと推測される。端的に言えば leaf layer の下は上方とある程度切り離された空間となり、ここに入射した太陽光、樹木から放出される炭化水素、それに土壌からの窒素酸化物の 3 者により「光化学チャンバー」的な過程が進んでオゾンが蓄積されたとしても不思議ではない。キャノピー内に認められたオゾン濃度の極大はおそらくこのような現象であろう。図 13 からわかるように、trunk space では canopy 上方より日射強度は小さいにもかかわらず  $\text{O}_3$  濃度はむしろ高い。この事実も上記の推論を支持している。1999 年の観測においても図 13 と類似の結果が得られ、この年に行った DOAS の測定結果では、地上 1.5 m の 77 m 水平距離平均  $\text{O}_3$  濃度は 50 ppb に達して同時刻の canopy 上方濃度 30 ppb をはるかに上回ることがあった。図 1

5は硫酸塩エアロゾルの粒径分布である。このように微小な硫酸塩粒子は光化学的  $O_3$  生成反応に伴って生ずる過酸化物により二酸化硫黄が酸化されて生成すると考えられ、この観測結果も上記の推論に対する傍証となる。

図13に示した  $O_3$  濃度垂直分布は、「森林が  $O_3$  の吸収源である」、という従来の一般的認識に疑問を投げかけるものである。葉層で濃度が極小となることから、アカマツの葉が  $O_3$  除去に寄与していることは間違いない。しかしそれにもかかわらず、森林が全体として  $O_3$  を吸収するだけであるとは考えにくい。その理由の一つは、上部2点の観測値が示すように  $O_3$  濃度は canopy 直上に比べてその上方の空間で低くなり、この部分に上向きの放出フラックスが存在するという点である。図16はキャノピー上方における  $O_3$  沈着速度の時間変化をフラックスから導いたもので、2000年10月に得られた結果の一例である。夏期秋期を通して概して負の沈着すなわち放出が見いだされた。言い換えれば、canopy 上方で光化学的に生成した  $O_3$  の一部は下方に輸送されて葉層で除去されるが、一方では上に向かって放出されていると見ることができる。もう一つの理由は、canopy 下で生成する  $O_3$  もいずれ上方の自由大気へ向かって漏れ出ることができる、ということである。日中は上で述べた逆転層の「蓋」のために葉層を垂直に突き破る輸送は起こりにくいであろうが、夜になって葉層付近の逆転層が解消されるとき、あるいは水平方向に拡散して木の密度が低い場所に到達したときには「蓋」がなくなるので  $O_3$  は森林上方の空間へ流れ出ると考えられる。このように canopy 内外での光化学的生成により、森林は対流圏に対する  $O_3$  の供給源の働きをする可能性が示唆される。

本研究で得られたもう一つの重要な知見は、樹木への  $O_3$  の沈着が森林上方からばかりでなく内部からも起こり得るということである。 $O_3$  濃度の垂直分布について先に記した3つの特徴のうちの2) (葉層における極小) および3) (trunk space における極大) から、canopy 下にも2方向の輸送過程が存在して、 $O_3$  は一方で地表面に他方で葉層に向かって輸送されていることがわかる。この場合の葉層への輸送はこれまで考えられてきたような「上からの」輸送でない、という点に注意すべきであろう。従来オゾンの森林に対する影響は、森林外部で生成した大気汚染物としてのオゾンが上から沈着することによる、という描像で捉えられてきたが、それとは異なって、森林内部で生成・蓄積されるオゾンの影響もあるのかも知れないことを我々の観測結果は示している。すなわち、樹木は外部の汚染の影響を受けるだけでなく、森林それ自体の働きによって生ずる  $O_3$  の影響をうける可能性があるわけで、これまで看過されてきたこの点にもっと注意する必要がある。もとよりここで述べたのは定性的な推測の段階であるが、我々の得た観測結果はオゾンと森林の関わりについて新たな検討課題を提供するものと言うことができるであろう。

図17は2000年10月の観測で得られた  $O_3$  濃度垂直分布で、夏期の結果と異なり葉層における極小が見られないことが大きな特徴である。葉層における  $O_3$  の除去過程としては、葉に対する乾性沈着、および葉から放出される炭化水素との反応、の2つの可能性が考えられる。前者であれば、秋には夏に比して気孔開度が小さくなり乾性沈着速度が低下することが上述の季節変化の原因と思われる。また後者であるとすれば、炭化水素放出量が秋に小さくなることにより  $O_3$  除去が遅くなったものと推測さ

れる。

### (3.4.3) アカマツ林における硫酸エアロゾル濃度の高度分布とフラックス

#### (3.4.3.1) $\text{SO}_2$ 濃度と $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の関係

2000年6月、8月、10月における、 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度と $\text{SO}_2$ 濃度の経時変化を見ると2000年8月では、 $\text{SO}_2$ 濃度は最高で18ppb(30分平均値)に達し、三宅島噴火以前に比べ非常に高濃度であった。大気中において、 $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{SO}_2$ の両者の変動パターンは良く一致していた。このことから、大部分の $\text{SO}_4^{2-}$ が $\text{SO}_2$ と同一の生成源から発生していると考えられる。全データから求めた $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$ 比の平均値は0.44で、大気中で平均的に $\text{SO}_4^{2-}:\text{SO}_2=1:2$ の割合で存在していることが分かった。

#### (3.4.3.2) $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の高度分布

2000年8~9月および2001年6月、9月、10月の硫酸エアロゾル濃度の高度分布に基づいて群落上の2つの高度を比較すると、樹冠表面部(17m)でその上方(21m)よりも濃度が高かった。このことから、 $\text{SO}_4^{2-}$ フラックスはほとんどの場合で上向きであり、群落直上からの放出を示していた。ただし群落内部の濃度がその上方よりも低く、 $\text{SO}_4^{2-}$ が森林に沈着していることが分かった。

#### (3.4.3.3) $\text{SO}_4^{2-}$ フラックス

日中(7:00~16:00)3回の測定(計9時間)から見積もった、2001年6月および9月における $\text{SO}_4^{2-}$ フラックス( $\text{FSO}_4^{2-}$ )は放出が卓越していた。一方10月では放出量は小さく、沈着が卓越していた。 $\text{FSO}_4^{2-}$ および $\text{FH}_2\text{O}_2$ の関係を調べたところ、 $\text{FH}_2\text{O}_2$ がゼロの場合、 $\text{FSO}_4^{2-}$ は沈着であった。また、 $\text{FSO}_4^{2-}$ が放出の場合、 $\text{H}_2\text{O}_2$ も放出していることが分かった。このことから、 $\text{H}_2\text{O}_2$ が $\text{SO}_4^{2-}$ を生成に強く関わっていることが示唆された。

#### (3.4.3.4) $\text{FSO}_4^{2-}$ に影響を及ぼす要因

$\text{FSO}_4^{2-}$ を従属変数として、その他の環境要因との多変量解析を行った。2000年および2001年の全データを用いて、変数減少法により解析した結果、以下のような関係式(1)が得られた。

$$\text{FSO}_4^{2-} = (\text{NO}_2, -\text{SO}_2, \text{WS}, -\text{I}, \text{T}, \text{FNO}, -\text{FSO}_2, \alpha\text{-pinene}, \text{F}\alpha\text{-pinene}, \text{FH}_2\text{O}_2) \quad (1)$$

この式(1)から求めた $\text{FSO}_4^{2-}$ 予測値は、 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度が低濃度の場合と、高濃度の場合では異なった傾向を示した。そこで、 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度が $50\text{nmol m}^{-3}$ 以下の場合と、それ以上の場合で2つのグループに分け再び解析を行った結果、式(2)および式(3)が得られた。

$$[\text{SO}_4^{2-}\text{低濃度}] \text{FSO}_4^{2-} = (\text{FH}_2\text{O}_2, -\text{FSO}_2) \quad (2)$$

$$[\text{SO}_4^{2-}\text{高濃度}] \text{FSO}_4^{2-} = (\text{FNO}_2, \alpha\text{-pinene}, -\text{MHP}) \quad (3)$$

$\text{SO}_4^{2-}$ が低濃度の場合、群落内部からの $\text{SO}_4^{2-}$ 放出フラックスは、 $\text{SO}_2$ 沈着フラックスと $\text{H}_2\text{O}_2$ 放出フラックスにより約50%が説明できた。また、 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度が高い場合での多変量解析の結果から、 $\text{FSO}_4^{2-}$ はテルペン類の $\alpha$ -pinene濃度と最も強く関連している

事が分かった。また、大気中過酸化物の一種である MHP (メチルヒドロペルオキシド、 $\text{CH}_3\text{OOH}$ ) 濃度および  $\text{NO}_2$  フラックスとも関係していることが分かった。

以上の多変量解析結果から考察した、アカマツ群落直上における  $\text{SO}_4^{2-}$  およびその他の環境要因との関係について、群落表面付近における硫酸エアロゾル放出および沈着フラックスには、 $\text{SO}_2$  フラックスおよび  $\text{H}_2\text{O}_2$  フラックスが強く寄与していることが分かった。ただし、 $\text{SO}_2$  濃度が高くなると、 $\text{H}_2\text{O}_2$  は  $\text{SO}_2$  と急速に反応してしまうため、大気中の  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度およびフラックスはほとんどゼロになる。そのために、 $\text{SO}_4^{2-}$  が高濃度の場合には、 $\text{FSO}_4^{2-}$  の決定因子に  $\text{H}_2\text{O}_2$  が表れなかったと推察した。また  $\text{O}_3$  とテルペンの反応により  $\text{H}_2\text{O}_2$  および MHP が生成されていることが知られている。本観測においてテルペン濃度が低い時ほど  $\text{SO}_4^{2-}$  放出量が大きくなったことは、この事実に対して矛盾しないと考えた。

#### (3.4.3.5) まとめ

アカマツ林における硫酸エアロゾル濃度の高度分布から、群落表面において  $\text{SO}_4^{2-}$  が沈着だけでなく生成されている場合があることが分かった。また  $\text{H}_2\text{O}_2$  が沈着の場合は  $\text{SO}_4^{2-}$  も沈着を示すことが分かった。さらに、 $\text{H}_2\text{O}_2$  が放出の時は  $\text{SO}_4^{2-}$  も放出を示し、 $\text{H}_2\text{O}_2$  放出量が大きい時ほど、 $\text{SO}_4^{2-}$  も放出も大きくなる傾向であった。アカマツ群落における  $\text{SO}_4^{2-}$  の放出量は沈着量よりも大きく、アカマツ林が  $\text{SO}_4^{2-}$  の生成源となっている場合が多いことが分かった。ただし、樹冠直上付近で生成された  $\text{SO}_4^{2-}$  の多くは森林内部に沈着していると考えられるため、生態系への酸の負荷は実際よりも多くなっている可能性が示唆された。



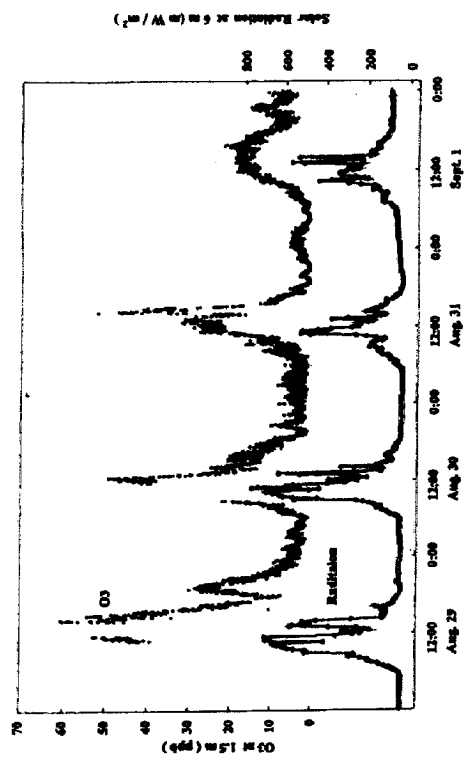


図 11 オゾン濃度と日射強度の日変化

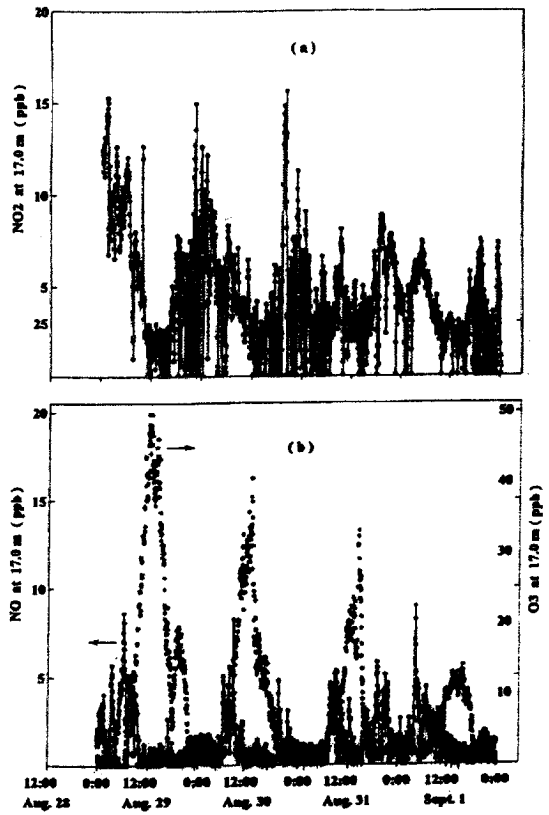


図 12 (a): NO<sub>2</sub> および (b) NO 濃度の日変化

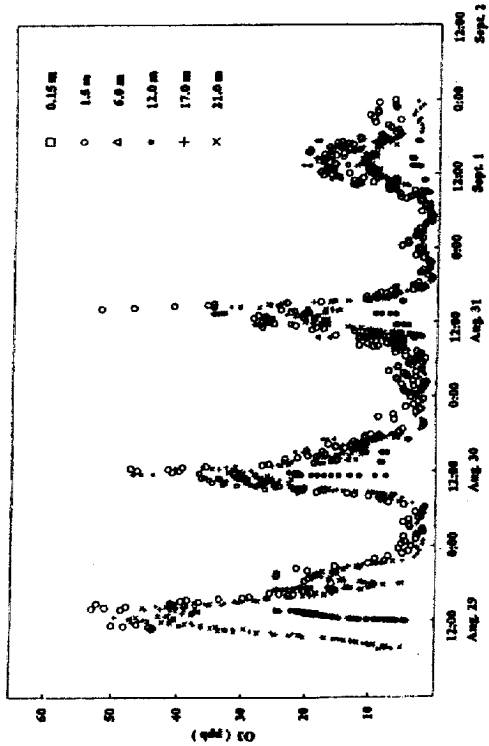


図 10 2000 年 8 月大芝高原におけるオゾン濃度の日変化

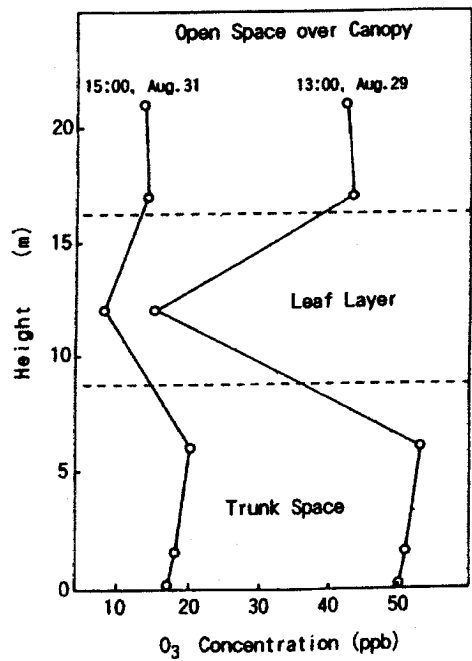


図 13 オゾン濃度の垂直分布

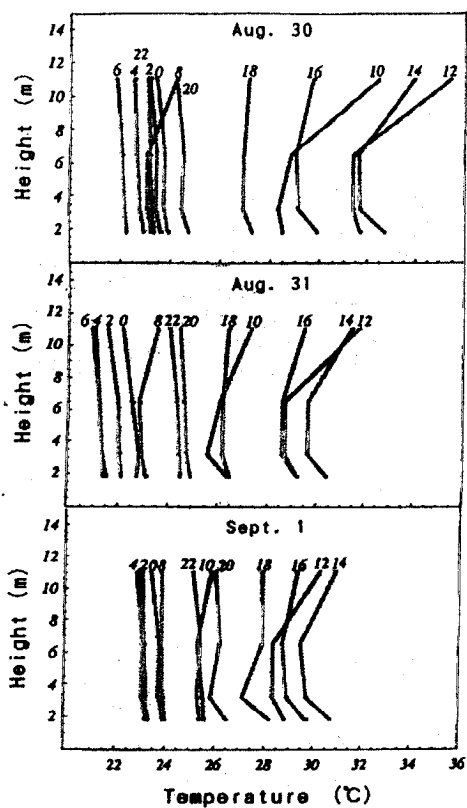


図14 気温の垂直分布

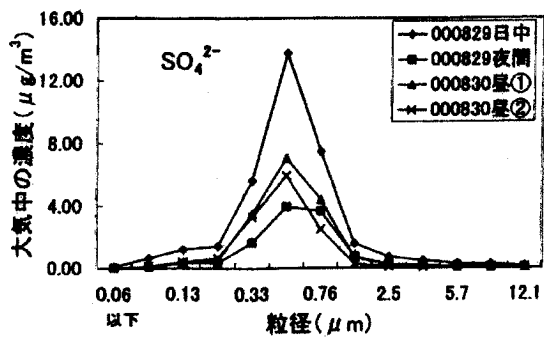


図15 硫酸塩エアロゾルの粒径分布

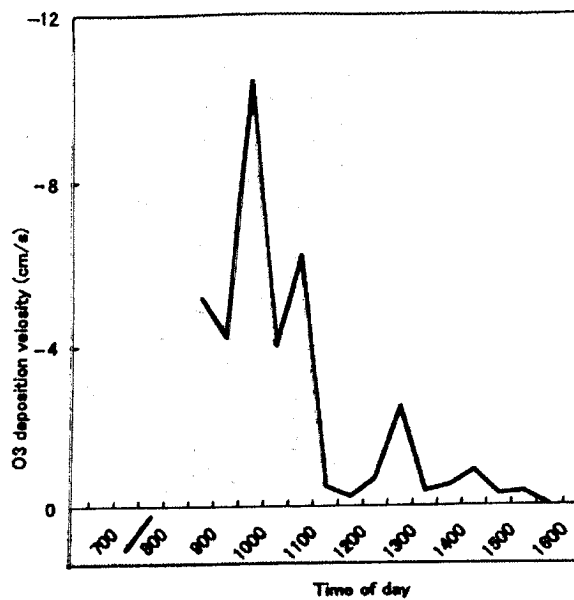


図16 キャンピー上方におけるオゾンフラックス (負の値が放出)

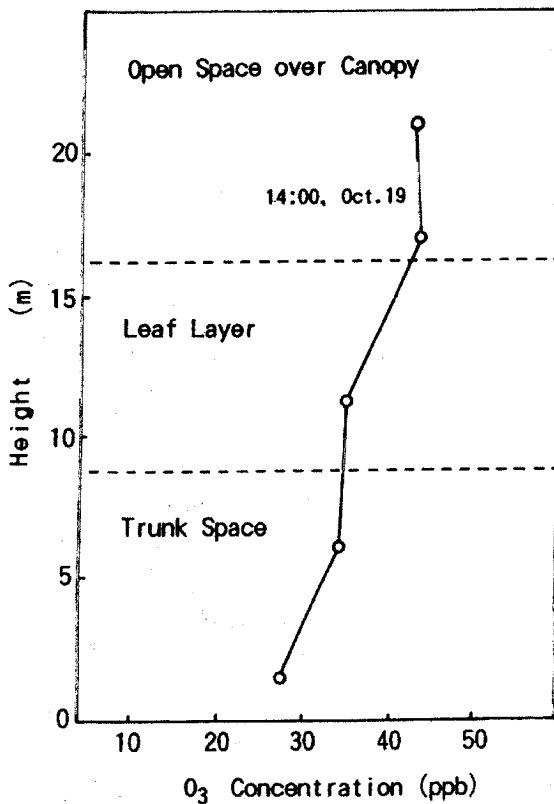


図17 オゾン濃度の垂直分布：秋季の結果

(3. 5) 大芝高原における過酸化物の森林からの放出の傾向

森林への大気汚染物質の乾性沈着についてはいまだ十分な情報が得られていない。大気汚染物質による森林衰退の可能性を解明するためにもこのような乾性沈着量の見積もりは重要である。今回我々は森林樹木への大気中過酸化物の乾性沈着フラックスを測定し、沈着速度に及ぼす諸条件を明らかにすることを目的に、長野県大芝高原において過酸化水素およびメチルヒドロペロキシド(MHP)の濃度を樹冠上2高度で測定した。

観測は2000年の6月～10月にかけて何回も行われた。特に8月29日～9月1日と10月17日～21日に各4日間の集中観測を行った。観測サイトは長野県南箕輪村の大芝高原で、アカマツの平地林が広がる所である。林内に設置された約22mのタワーの、樹冠より上に出ている17mおよび22mの2高度において空気のサンプリングを行った。サンプルはガス状水溶性化合物捕集装置であるミストチャンバーによって捕集した。1回につき60分、約300Lの空気をポンプによって吸引して、大気中の過酸化物を霧状に噴霧された捕集液に溶解させた。得られたサンプルはHPLCによって分離し、ペルオキシダーゼによるp-ヒドロキシフェニル酢酸の二量化による蛍光検出法により濃度分析を行った。

大芝高原の観測サイトは標高800m、広さ120x1200mの平坦なアカマツ林の中にある。林の上空には均一な場が形成されている。風向も南南西を主風向とする安定した環境であり、アカマツ林が関与している大気中物質の収支を調査するには最適である。大芝高原においてフラックスは $H_2O_2$ 、MHPともに、イベント的には放出、吸収のどちらも見られたが、全体的には $H_2O_2$ は吸収、MHPは放出という傾向が見られた。すなわち、過酸化水素は外気から林内に沈着しているのに対し、MHPは林内で生成して林外に放出されていることになる。

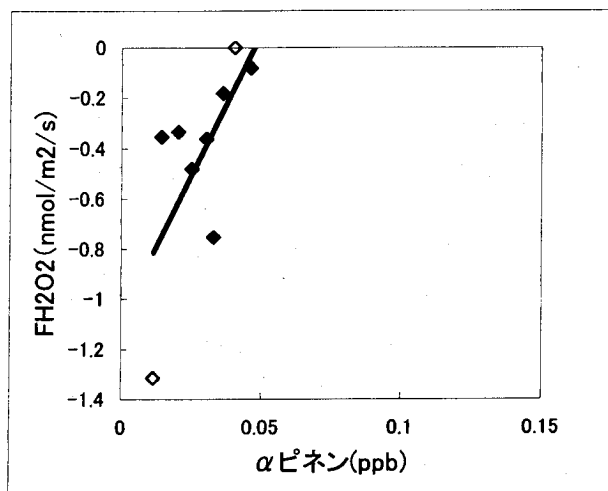


図18 :  $H_2O_2$  フラックスのピネン濃度に対する依存性

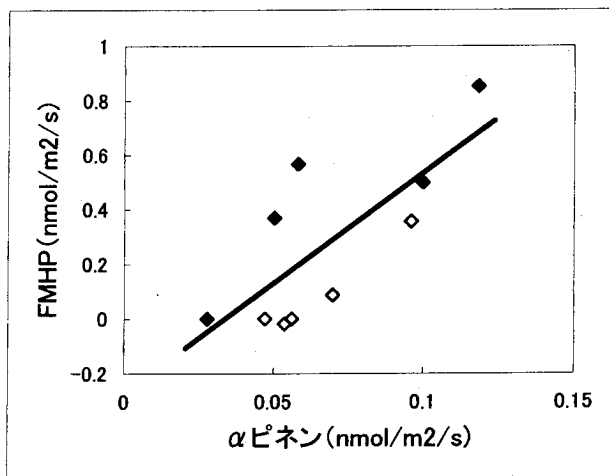


図19 :  $H_2O_2$  フラックスのピネン濃度に対する依存性

図18及び図19に示した過酸化水素およびMHPフラックスのテルペン濃度に対する依存性も、上記の考察を支持している。MHPのフラックスは放出であった。検出濃度の比較的高かったテルペン類についての解析を行ったところ、テルペン類と、MHPのフラックスの間に高い相関が見られた。これはMHPの生成量がテルペン類の放出量に大きく依存していることを示している。一方、 $H_2O_2$ のフラックスは吸収であった。 $H_2O_2$ は主に大気中の $HO_2$ ラジカルの不均化反応( $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ )によって生成されていると考えられる。しかし、MHPと同様にテルペン類との相関についての解析を行ったところ、テルペン類の濃度と $H_2O_2$ フラックスにMHPの場合と同様、正の相関が見られ、テルペン濃度が増加すると吸収のフラックスが減少した。これは、テルペンの濃度が高くなるにつれて $O_3$ -olefins反応による $H_2O_2$ の生成量が増え、林内からの放出分が増えて、2高度の測定地間の濃度差が小さくなったためと考えられる。

### (3.6) 過酸化水素の曝露実験

有機過氧化物やガス状過酸化水素森林衰退の原因として関与しているか否かを確認するため、過酸化水素ガスが植物の生育に影響するかどうかを観察した。

#### (3.6.1) かいわれ大根およびサツマイモ

材料及び栽培観察に用いた植物は生長速度が速く、生育期間が短いかいわれ大根と、比較的成育期間の長いサツマイモの2種類である。栽培はかいわれ大根の場合、種に十分水を含ませ、水はけの良い山砂に播種したのち、昨年度作成した自然光型植物曝露装置に入れ、直ちに過酸化水素曝露を開始した。サツマイモの場合は、イモを半分切り水の張ったシャーレで水耕栽培し、葉が7~8枚になるまで成長したものを曝露装置内に、曝露群、対照群につき一株ずつ入れ、50日間、24時間連続して曝露を行った。

過酸化水素ガスは30%過酸化水素溶液の入った発生器に流量1L/minで空気を送り、バブリングさせ、過酸化水素蒸気を発生させた。この蒸気をフィルターで浄化した空気で希釈し、曝露装置内に導入した。

かいわれ大根の場合、表1に示したように、茎の長さは設定濃度200ppbでは過酸化水素曝露群で有意に低下し、また曝露期間の延長に伴い両群間の差が大きくなった。これはかいわれ大根の成長段階で早い時期から生育阻害を受け、長期曝露は植物への影響を強めることが示唆された。一方、設定濃度20ppbでは短期間では曝露影響は認められなかったが、期間の延長に伴い曝露群で成長が阻害されることが示唆された。

サツマイモの場合、設定濃度20ppbにおいて50日間連続して曝露を行った結果、曝露群のサツマイモの葉に白色斑点と褐色斑点の出現が認められた。一方、対照群では認められないことから、過酸化水素による影響であることが示唆された。

過酸化水素はかいわれ大根に対して、高濃度では早い時期から、また低濃度でも長期間の曝露で茎の成長阻害が確認された。一方、湿重量、乾燥重量においては曝露群で減少傾向が認められ、過酸化水素曝露の影響が示唆された。サツマイモの曝露では表面的な被害として、葉の組織破壊が起きていることが示唆された。

表 1. 茎の長さの比較

	対照群	曝露群 (200ppb)		対照群	曝露群 (20ppb)	
第 1 回	4.6±0.8	4.3±0.8**	第 5 回	5 日目	4.5±0.9	4.5±0.7
第 2 回	5.7±0.8	5.3±1.0*		7 日目	5.2±0.8	4.7±1.0*
第 3 回	7.6±1.1	6.7±1.1**	第 6 回	8 日目	3.9±0.8	3.4±0.8**
第 4 回	8.4±1.3	8.0±1.2*		10 日目	5.0±0.7	4.3±0.8**
		(n=78)		14 日目	5.2±0.9	4.5±1.2*
						(n=26)

第 1 回・第 2 回：4 日間 6 時間曝露、第 3 回・第 4 回：7 日間連続曝露

第 5 回：7 日間連続曝露、第 6 回：14 日間連続曝露

\*\*：p<0.01      \*：p<0.05 (t-test)

### (3.6.2) ゴールドクレスト、ジャガイモおよびにんじん

(3.6.1)とは対称的に葉面積の小さく、成木のゴールドクレストと、収穫量を見るじゃがいも、にんじんの 3 種類に対しても曝露実験を行った。植物を自然光型植物曝露装置 (容積：1m<sup>3</sup>、柴田科学製) に入れ、カバー等で日照量も考慮し、過酸化水素曝露を行った。ゴールドクレストは成木を購入した後対照群、曝露群ともに 3 株ずつ装置に入れた。じゃがいもは種芋を重量、芽の数を揃えた 2 株を用い、にんじんは 50 粒ずつ播種し、それぞれ直ちに過酸化水素の曝露を開始した。曝露期間は 1 日 8 時間の、3 ヶ月間の連続曝露を行った。過酸化水素濃度調整は 30%過酸化水素溶液の入った発生器に流量 1L/min で空気を送り、バブリングさせ、発生した過酸化水素蒸気をフィルターで浄化した空気で希釈し、装置内に導入した。昨年度に引続き、濃度設定は 200ppb と 20ppb で行ない、対照群には浄化空気のみを導入した。濃度は湿度の増加に伴って減少することが分かっているので、給気流量、恒温槽の設定条件や、バブリングの流量等を随時調節した。ゴールドクレストは葉表面の可視害の有無を観察した。じゃがいもは、収穫された個体の重量、個体乾燥重量を曝露終了直後に測定した。乾燥重量は、80℃で 10 時間乾燥させて求めた。にんじんは種子から生育した数を数え、同様に重量、乾重量を測定した。

#### ゴールドクレスト

葉の表面状態は、200ppb 曝露群では曝露開始後 2 ヶ月後から曝露群の先端部より茶色に変色し始めた。水分が無くなり、全域にわたって変色した。最終的に枝が枯れ落ち、堆積した。20ppb 曝露群では、可視的な害があまり観察されなかった。

#### じゃがいも

過酸化水素曝露濃度は 20ppb で、3 ヶ月間行った。曝露群は重量の小さな物が多数で、重量の大きなものが少なく収穫され、対照群は 4g 以上の大きな物が多く収穫された。総個体数は曝露群が 31 個、対照群が 48 個で、総重量は曝露群が乾燥重量として 92.0g、対照群が 95.4g と、曝露群が収穫重量は少ない傾向であった (図 20)。

にんじん

過酸化水素曝露濃度は 200ppb で、3 ヶ月間行った。曝露群は重量の小さなものが多く、50 個種子を播種した時点から曝露を始めたが、2 株は発芽しなかった。対照群では重量の大きなものが収穫され、播種した 50 個の種子すべてが発芽した (図 2 1)。

ゴールドクレストへの過酸化水素曝露では可視害が観察された。対照群では確認されなかったことから、過酸化水素による影響が示唆された。成木からの曝露で、土壌からの影響も考えられ、今後の研究課題である。じゃがいもに関しては、過酸化水素濃度 20ppb の低濃度曝露で、成長阻害が確認された。葉への直接作用と推定しているが、土壌からの影響も考えられ、今後の検討課題である。にんじんは 200ppb の高濃度曝露で、発芽・収穫に過酸化水素の影響が示唆された。

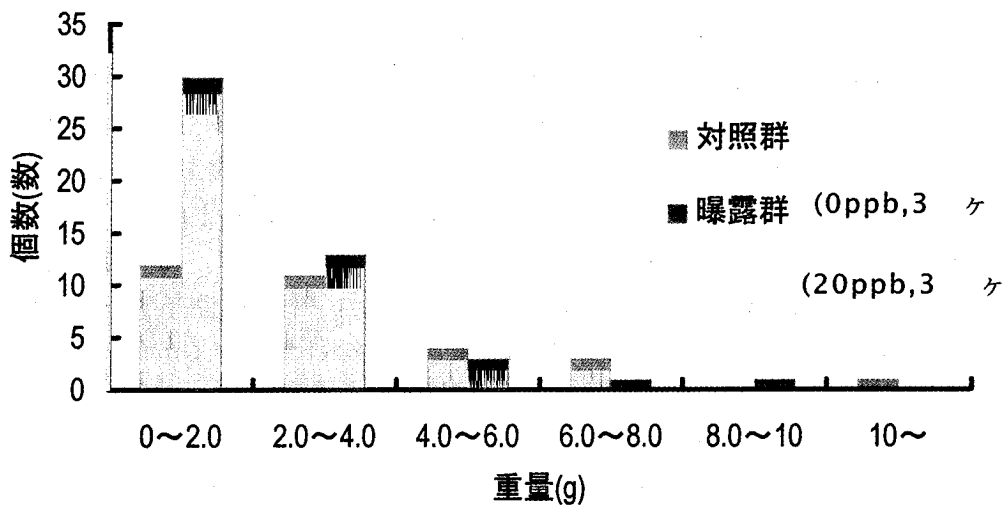


図 2 0 じゃがいもの収穫数の比較 (t-test : p<.05)

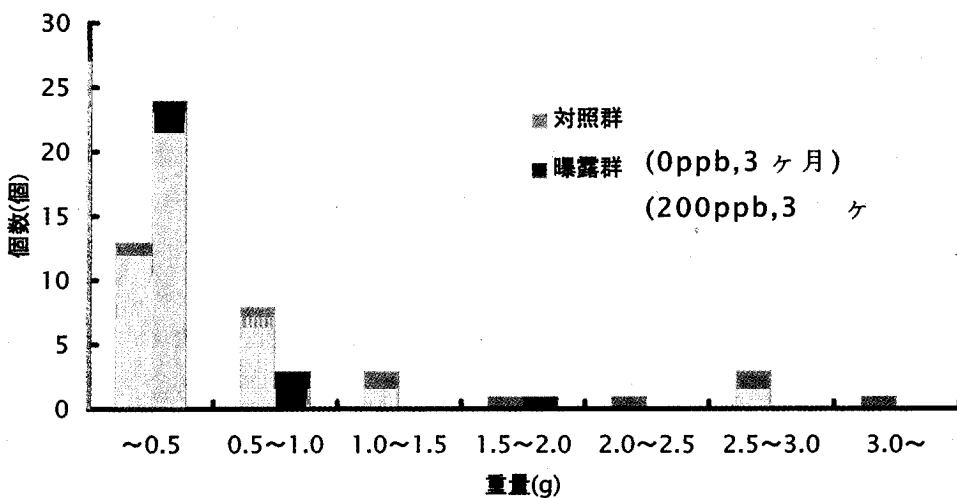


図 2 1 にんじんの収穫量の比較 (t-test : p<.01)

### (3.7) 土壤試料に対する SO<sub>2</sub> および O<sub>3</sub> 沈着速度の測定

#### (3.7.1) 方法

基本的な方法は流通反応法である。流通管内に土壤試料を塗布した面を置き、一定濃度の試料ガスを含む空気を一定流量で流し、管の入り口および出口で濃度を測定する。土壤試料への沈着により出口でのガス濃度は入り口での値よりも小さくなる。その減少率に試料の面積、流速等を考慮すれば沈着速度が得られる。測定の手順は次の通りである：

入口および出口濃度をそれぞれ  $C_{in}$ 、 $C_{out}$ 、流速を  $Q$  とすると沈着速度  $V_d$  は

$$V_d = Q (C_{in} - C_{out}) / S C_{av}$$

ここで、 $S$ ：土壤試料塗布面積、また  $C_{av}$  は流通管内の平均ガス濃度である。濃度は対数関数的に減少するので対数平均を用いる：

$$C_{av} = (C_{in} - C_{out}) / \ln (C_{in}/C_{out})$$

これらの式をまとめると

$$V_d = (Q/S) \ln (C_{in}/C_{out})$$

により沈着速度が得られる。

本研究では、実際の森林枯損地域の土壤として奥日光前白根山の頂上直下の稜線上高度約 2,320 m 付近で採取した土壤試料について測定を行った。

#### (3.7.2) 土壤試料に対する SO<sub>2</sub> および O<sub>3</sub> の沈着速度の測定

奥日光土壤試料を用いた乾燥系における実験で測定された沈着速度の時間変化を調べた結果、SO<sub>2</sub> の沈着速度は O<sub>3</sub> の共存によって大幅に増大するが、O<sub>3</sub> の沈着速度の方は SO<sub>2</sub> の影響をさほど受けない、という特徴的結果が得られた。次に、実環境では湿度変化があり、SO<sub>2</sub> および O<sub>3</sub> と土壤の反応性に大きな関わりがあると思われることから、流通ガスを加湿して沈着速度への影響を調べた。その結果として興味深いのは共存の場合で、O<sub>3</sub> の沈着速度は RH < 10 % から 50 % にかけて低下するが、RH が 50 % を越えると増大に転じることである。同時に SO<sub>2</sub> の沈着速度も大幅に増大することから、高湿度条件では SO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> 共存効果が強まっていることが示唆される。この原因として考えられるのは、高湿度条件では土壤周辺に水が十分存在するために O<sub>3</sub> による SO<sub>2</sub> の液相酸化が起こることである。SO<sub>2</sub> の液相酸化は pH の低い場合には H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> により、高い場合には O<sub>3</sub> により主に進むことが知られている。奥日光土壤を懸濁させた水溶液の pH は 6.7 と高く、土壤表面に水膜が形成されたときに O<sub>3</sub> が有効に働いて SO<sub>2</sub> を酸化する可能性があり、SO<sub>2</sub> の溶け込みにより pH の低下が起こるまで土壤表面が SO<sub>2</sub> や O<sub>3</sub> の重要な吸収源となることが考えられる。

#### 4. 本研究により得られた成果

- 1) 奥日光における酸化性大気汚染物について他地域からの流入の寄与を認めた。
- 2) 同じく奥日光において、オゾンおよびこれと強い相関を持つ過酸化水素が観測され、森林衰退へ影響を与えている可能性が示唆された。
- 3) 奥日光植生に対するオゾン沈着速度が得られた。

- 4) 森林内外での光化学的オゾン生成を見出し、これまでオゾンの吸収源と考えられてきた森林が発生源にもなり得ることを示した。また過酸化物の光化学的生成も認められた。
- 5) 森林へのオゾンの沈着は外部の大気汚染によってもたらされると考えられてきたが、それだけでなく森林それ自体の働きで生成するオゾンが内部から沈着することを示した。
- 6) かいわれ大根、サツマイモ、ジャガイモ、ニンジン等に対する過酸化物暴露影響を評価した。
- 7) 奥日光土壌に対するオゾンおよび二酸化硫黄の沈着速度を測定し、湿度が高いときに両者の共存効果により沈着速度が大きくなるという結果を得た。

#### 参考文献

- 1) Sandermann, H., A. R. Wellburn, and R. L. Heath (eds.) (1997): *Forest Decline and Ozone*, Springer, Berlin.

#### [研究成果の発表状況]

##### (1) 誌上発表

- ① H. Yonekura, Y. Dokiya, Y. Tsutsumi, Y. Sawa, Y. Igarashi, and S. Hatakeyama: *Proc. Int. Symp. on Oxidants/Acidic Species and Forest Decline in East Asia*, Nagoya, Japan 29-30 Nov., 1999, pp132-135 (2000). "Concentrations of peroxides in mountainous area."
- ② 畠山史郎：化学と教育, 48(10), 644-646 (2000)  
「森はなぜ枯れるのか？」
- ③ 畠山史郎：土器屋由紀子、岩坂泰信、長田和雄、直江寛明、編著 「山の大气環境科学」、養賢堂、pp94-97 (2001)  
「第2部7章b. 奥日光地域における光化学オゾン」
- ④ S. Hatakeyama and H. Yonekura  
"Photochemical Ozone and Hydroperoxides --- Possible Causes for Forest Decline"  
*Proc. 12<sup>th</sup> World Clean Air & Environment Congress and Exhibition (CD-ROM)*, Seoul, Korea, 26-31 Aug. 2001, Paper No. F-0015 (2001).
- ⑤ S. Hatakeyama, S. Sivanesan, and T. Urabe  
"Formation Mechanisms of Peroxides in the Reactions of Ozone with Cyclic Olefins in Air", *Chem. Lett.*, **2001**, 1248-1249.
- ⑥ M. Utiyama, T. Fukuyama, K. Izumi, K. Sakamoto, K. Sekiguchi, W. Kim, A. Koyama, M. Aoki, H. Hara : *Water, Air, and Soil Pollution* 130, 547-552 (2001)  
"Fine Particle Dry Deposition onto a Cropland - A Trial to Estimate Deposition Velocity"



- ⑦ H. Suzuki, H. Hara, M. Aoki, K. Takano, K. Izumi, T. Fukuyama, M. Utiyama: Water, Air, and Soil Pollution 130, 595-600 (2001)  
"Sulfate Aerosol Concentration in and above a Pine Canopy"

(2) 口頭発表

- ① 米倉寛人、畠山史郎：日本化学会第76春季年会、(横浜)、(1999)  
「奥日光地域における過酸化物質濃度レベルとそれをコントロールする要因」
- ② H. Yonekura, Y. Dokiya, Y. Tsutsumi, Y. Sawa, Y. Igarashi, and S. Hatakeyama: Int. Symp. on Oxidants/Acidic Species and Forest Decline in East Asia, (Nagoya), (1999)  
"Concentrations of peroxides in mountainous area"
- ③ 畠山史郎：環境・教育土曜フォーラム (シリーズ1)、(東京)、(2000)  
「森はなぜ枯れるのか？」
- ④ 泉 克幸、久米 博、内山政弘、福山 力、小山彩子、高野賢一、堀江勝年、青木正敏、原 宏、大喜多敏一、坂本和彦：第17回エアロゾル科学・技術研究討論会、(広島)、(2000)  
「アカマツ群落内におけるエアロゾル成分の粒径分布」
- ⑤ 畠山史郎、占部太郎、S. Sivanesan：第41回大気環境学会年会 (2000)  
「環状オレフィンとオゾンの反応からの過酸化物質生成の特徴と反応機構」
- ⑥ 畠山史郎、S. Sivanesan, M. Subbaiyan：第41回大気環境学会年会 (2000)  
「多メチル置換オレフィンとオゾンとの反応からの過酢酸の生成機構」
- ⑦ 青木正敏、高野賢一、鈴木晴子、堀江勝年、原 宏、福山 力、内山政弘、泉克幸、大喜多敏一：第41回大気環境学会年会 (2000)  
「アカマツ林におけるNO<sub>2</sub>およびO<sub>3</sub>沈着速度の季節変化」
- ⑧ 鈴木晴子、原 宏、高野賢一、堀江勝年、青木正敏、泉 克幸、福山 力、内山政弘、大喜多敏一：第41回大気環境学会年会 (2000)  
「アカマツ林における夏季のサルフェートエアロゾルの放出と沈着の動態」
- ⑨ 高野賢一、鈴木晴子、堀江勝年、青木正敏、内山政弘、福山 力、泉 克幸、原 宏、大喜多敏一：第41回大気環境学会年会 (2000)  
「水稲、トウモロコシおよびアカマツ群落におけるO<sub>3</sub>・NO<sub>2</sub>・SO<sub>2</sub>沈着速度の比較」
- ⑩ 泉 克幸、久米 博、内山政弘、福山 力、小山彩子、高野賢一、堀江勝年、青木正敏、原 宏、大喜多敏一、坂本和彦：第41回大気環境学会年会 (2000)  
「アカマツ群落における水溶性エアロゾル成分の粒径分布」
- ⑪ M. Aoki, K. Takano, H. Suzuki, T. Fukuyama, M. Utiyama, H. Hara, K. Izumi  
6th International Conference on Acidic Deposition, Tsukuba, Japan, 2000  
"Seasonal Dry Deposition Fluxes and Velocities of O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> in a Pine Forest"

- ⑫ H. Suzuki, H. Hara, M. Aoki, K. Takano, K. Izumi, T. Fukuyama, M. Utiyama :  
6th International Conference on Acidic Deposition , Tsukuba, Japan, 2000  
"Sulfate Aerosol Concentration in and above a Pine Canopy"
- ⑬ K. Izumi, M. Utiyama, T. Fukuyama, H. Kume, M. Aoki, H. Hara, T. Okita :  
6th International Conference on Acidic Deposition , Tsukuba, Japan, 2000  
"Measurement of the Particle Size Distribution of Sulfate and Nitrate Aerosol in a  
Forest Canopy of Red Pine"
- ⑭ M. Aoki, K. Takano, H. Suzuki, T. Fukuyama, M. Utiyama, H. Hara, K. Izumi : The 6th  
International Conference on Acidic Deposition, Tsukuba Japan, 2000  
"Seasonal Dry Deposition Fluxes and Velocities of O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> in a Pine Forest"
- ⑮ H. Suzuki, H. Hara, M. Aoki, K. Takano, K. Izumi, T. Fukuyama, M. Utiyama : The 6th  
International Conference on Acidic Deposition, Tsukuba Japan, 2000  
"Sulfate Aerosol Concentration in and above a Pine Canopy"
- ⑯ M. Utiyama, T. Fukuyama, K. Izumi, K. Sakamoto, K. Sekiguchi, W. Kim, A. Koyama,  
M. Aoki, H. Hara : The 6th International Conference on Acidic Deposition, Tsukuba  
Japan, 2000  
"Fine Particle Dry Deposition onto a Cropland"
- ⑰ 畠山史郎、白鳥奈美、青木正敏：日本化学会第79春季年会、(神戸)、(2001)  
「夏季の森林内における大気中過酸化物の測定」
- ⑱ 高見昭憲、畠山史郎、白鳥奈美、米倉寛人、青木正敏：第7回大気化学討論会、  
(雄琴)、(2001)  
「深刻な森林被害の見られる亜高山域での過酸化物の測定」
- ⑲ 畠山史郎：第16回酸性雨問題研究会シンポジウム、(府中)、(2001)  
「森林内での化学反応と過酸化物のフラックス」
- ⑳ S. Hatakeyama and H. Yonekura: 12<sup>th</sup> World Clean Air & Environment Congress and  
Exhibition, (Seoul), (2001)  
"Photochemical ozone and hydroperoxides - Possible causes for forest decline"
- (21) 原 宏、鈴木晴子、青木正敏、大喜多敏一、福山 力、内山政弘、坂本和彦、  
泉 克幸：第18回エアロゾル科学・技術研究討論会 (2001)  
「森林内部における硫酸エアロゾル濃度の高度分布」
- (22) 畠山史郎、高見昭憲、陳炫、白鳥奈美、青木正敏、米倉寛人、土器屋由紀子：  
第42回大気環境学会、(北九州)、(2001)  
「奥日光における過酸化物の測定」
- (23) 畠山史郎、白鳥奈美、青木正敏：第42回大気環境学会、(北九州)、(2001)  
「大気中過酸化物の森林への乾性沈着」
- (24) 嵐谷奎一、松井康人、大谷仁美、保利一、佐伯愛子、畠山史郎：第42回大気  
環境学会、(北九州)、(2001)  
「過酸化水素暴露による植物影響に関する研究」

(25) 泉 克幸、勝亦 徹、久米 博、内山政弘、福山 力、鈴木晴子、堀江勝年、青木正敏、

原 宏、谷 晃、大喜多敏一、坂本和彦：第 42 回大気環境学会年会（2001）

「蛍光 X 線を用いた森林大気エアロゾル中の硫黄の分析」

(26) 泉 克幸、久米 博、内山政弘、福山 力、鈴木晴子、堀江勝年、青木正敏、

原 宏、谷 晃、大喜多敏一、坂本和彦：第 42 回大気環境学会年会（2001）

「アカマツ群落内における水溶性エアロゾル成分の粒径分布（2）」

(27) 青木正敏、高野賢一、鈴木晴子、張 尚勲、S. Chotochakonpant、堀江勝年、福

山 力、内山政弘、畠山史郎、原 宏、泉 克幸、松田和秀：第 42 回大気環境学会年会（2001）

「数種の植生間における  $O_3$ 、 $SO_2$  および  $NO_2$  の沈着速度比較」

(28) 内山政弘、福山 力、丸尾容子、市野敏弘、泉 克幸、原 宏、高野賢一、鈴木晴子、青木正敏：第 42 回大気環境学会年会（2001）

「松林内でのオゾン生成と葉層でのオゾン破壊」

(29) 張 尚勲、高野賢一、鈴木晴子、S. Chotochakonpant、堀江勝年、青木正敏、泉克幸、原 宏、福山 力、内山政弘、畠山史郎：第 42 回大気環境学会年会（2001）

「数種の草本植物群落における  $O_3$ 、 $SO_2$  および  $NO_2$  の沈着速度と気象要因の関係」

(30) 原 宏、鈴木晴子、高野賢一、白鳥奈美、堀江勝年、青木正敏、福山 力、内山政弘、畠山史郎、泉 克幸、谷 晃、大喜多敏一：第 42 回大気環境学会年会（2001）

「アカマツ林における硫酸エアロゾルの動態」

(31) 反町篤行、坂本和彦、石原日出一、酒井美緒、石谷 治、福山 力、内山政弘、王 偉、湯 大綱、董 旭輝、全 浩：第 42 回大気環境学会年会（2001）

「北京市における  $SO_2$  と  $O_3$  の乾性沈着」

(32) S. Chotchakornpant, K. Takano, H. Suzuki, K. Horie, M. Aoki, T. Fukuyama, M. Utiyama, S. Hatakeyama, K. Izumi, H. Hara : The 42nd Annual Meeting of Japan Society for Atmospheric Environment (2001).

“Seasonal Changes in Dry Deposition Velocity of Ozone for Three Crops Field”

(33) S. Chotchakornpant, K. Takano, H. Suzuki, K. Horie, M. Aoki, T. Fukuyama, M. Utiyama, S. Hatakeyama, K. Izumi, H. Hara : The 42nd Annual Meeting of Japan Society for Atmospheric Environment (2001).

“Comparison of Dry Deposition Velocities of  $O_3$  between Measured and Estimated by Empirical and Wesely Models in Bean, Corn and Wheat Fields”

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

VISALA News, 158, 15-16 (2002)

(6) その他成果の普及、政策的な寄与・貢献について

とくに記すべきことなし。