

C-1 東アジアにおける酸性・酸化性物質の動態解明に関する研究

(3) 大陸からの大気汚染物質の移流解明のための酸性・酸化性物質の発生、移流、変質、沈着モデルの作成

③大気中における酸性・酸化性物質の生成過程に関する研究

研究代表者 国立環境研究所 畠山 史郎

環境庁 国立環境研究所

地球環境研究グループ 酸性雨研究チーム

村野健太郎・畠山史郎

(委託先) 埼玉大学

坂本和彦

広島大学

藤原祺多夫

平成6-7年度合計予算額 14,275千円)

(平成7年度予算額 6,190千円)

[要旨] オゾン-オレフィン反応における有機過酸化物の生成機構を検討した。主として検討を行った過酸化物はメチルヒドロペルオキシド (MHP、 CH_3OOH)、ヒドロキシメチルヒドロペルオキシド (HMHP、 HOCH_2OOH)、2-ヒドロキシエチルヒドロペルオキシド (2-HEHP、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OOH}$) である。実験には内容積 4 m^3 の光化学反応チャンバーを用いた。大気中のヒドロペルオキシドを捕集するためミストチャンバー法を用いた。分析には蛍光検出器を備えた高速液体クロマトグラフを用いた。その結果、オゾン-オレフィン反応の一次生成物であるCriegee中間体が水蒸気と反応することによりHMHPが生成することが明らかになった。また従来MHPに帰属されていたエチレンとオゾンとの反応生成物が2-HEHPであることを明らかにし、これがエチレンとOHラジカルの反応に由来するものであることを見いだした。

広範囲に森林被害の見られる日光白根山周辺に高濃度のオゾンが輸送されているか否かを調べた。電池駆動のオゾンセンサーを用いて前白根山の頂上近くで測定したところ、首都圏からの南東系の風が吹くときに100ppbを越える高濃度のオゾンが見いだされた。

大気中の過酸化物を測定するためのシステムを作り、これを応用して、実大気中の過酸化水素と前有機過酸化物の濃度を測定した。

流通型の反応容器を作成して、その表面に塗布した黄砂粒子と SO_2 の反応を調べた。黄砂粒子中の炭酸塩が SO_2 と反応していることが明らかになった。

[キーワード] 有機過酸化物、過酸化水素、黄砂粒子、OHラジカル

1. 序

酸性雨の現象は対流圏大気酸性化現象の一つの現れであり、これを理解するためには対流圏における大気汚染物質の放出、輸送・変質、沈着のあらゆる過程を理解する必要がある。特に酸性雨モデルによって、将来を予測するに当たっては、モデルを精密化し、信頼性を向上させることが必要である。そのためには従来十分な注意の払われていなかった重要な酸性・酸化性化学種の濃度の測定法を

開発するとともに、それらの生成・消滅過程に関する詳細な研究を行うことが重要である。酸性雨現象に関与する化学種、化学反応は数多く存在するが、本研究ではこのような観点から、3つの研究を行った。第一は、SO₂の硫酸への酸化過程に関与し、またそれ自身森林樹木等の植物に対しても毒性の高い有機過酸化物の生成機構の解明の研究であり、第二はこれの野外観測手法の開発の研究である。第三には、毎年春季にアジア大陸から大量に輸送されてくる黄砂粒子が、一方では粒子中に含まれる炭酸カルシウムによって大気中の酸性物質を中和していると同時に、他方ではその表面において、SO₂などの酸化反応を促進している可能性のあることから、黄砂粒子上における化学反応の研究を行った。これらは、いずれも酸性物質の生成に関与する重要な反応であるがこれまで十分な研究がなされていなかったものである。

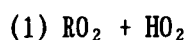
2. 研究方法、結果と考察

[1] 森林被害に関与し得る過酸化物の生成と、高山地域での高濃度オゾン

(1) 序 大気汚染対策がある程度進んだことにより、かつて見られたような急性の被害は影を潜めてきたが、光化学汚染は決して解決したわけではない。より広範囲な地域が汚染にさらされるようになったとも言えよう。また急性被害が減少したことにより、従来あまり注意の払われていなかった汚染物質にも目が向けられるようになってきた。このような二次汚染物質として重要なものには、有機酸類（ギ酸、酢酸等）、硝酸エステル類（硝酸メチル等）、有機過酸化物（MHP等）などがある。このうち有機過酸化物は大都市周辺の森林被害と結びつく可能性があり、重要である。

最近大都市近郊の平地林や、周辺の山間部の森林において大規模な樹木の枯損が散見されている。このような森林被害の原因としては、虫害、野生動物による食害、菌類による害、凍害や風害等の気象害、乾燥害、酸性雨による害など種々考えられるが、米国のNAPAP¹⁾ではオゾンなど光化学オキシダントの影響が最も大きいのではないかと指摘している。高橋²⁾らの報告によれば、関東地方の社寺林の杉枯れの被害地域は光化学オキシダントの高濃度地域と非常によく一致している。また降水量の影響も見られ、オキシダントが高くて降水量が多い地域では被害が比較的軽く、逆に降水量の少ない地域では低いオキシダント濃度でも顕著な被害が現れている。これらを考え合わせると過酸化水素やヒドロペルオキシド等の酸化力が高かつ水溶性の物質が関与している可能性も高いものと推定される。筆者はこの光化学オゾンと森林に特有の、樹木が大量に放出している天然炭化水素との反応で生成する有機過酸化物、特にヒドロペルオキシド類が森林被害に重要な役割を演じているのではないかと考えている。実際HewittとTerry³⁾によればヒドロペルオキシド類がオゾンよりも植物に対して毒性が高いものと考えられる。

有機過酸化物の生成については



の2種類の反応によるものが知られている。(1)については従来より重要性が指摘され、反応速度論的な研究は数多くなされているが⁴⁾、最近FT-IRを用いた生成物分析なども行われ^{5) 6)}詳細な反応過程が報告されている。一方(2)については1980年代後半よりいくつかの報告がなされ⁷⁻¹¹⁾最近の話題の一つとなっている。しかし、これまでの報告では実験に用いられている反応物の濃度が非常に

高かったりして、反応機構を論じるには不十分な点が多かった。

(2) 実験 反応機構解明のための実験は国立環境研究所の内容積 4 m³ の光化学反応チャンバーを用いて行った。反応物としてイソプレン、 α -ピネン、 β -ピネン、1-メチルシクロヘキセン、メチレンシクロヘキサン、エチレン、プロペン、2-ブテンを用い、炭化水素の半分以下の濃度のオゾンと反応させた。生成物をミストチャンバー (図1参照) で蒸留水に捕集し、高速液体クロマトグラフ-蛍光検出器で分析した。カラムは分離を向上させ、カラム内でのヒドロペルオキシドの分解を避けるため、約 1°C に冷却されている。MHP およびエチルヒドロペルオキシドは別途合成し、減圧蒸留にて精製したものをを用いて標準試料を調製した。またビスヒドロキシメチルペルオキシド (BHMP、HOCH₂OOCH₂OH) は 30% 過酸化水素とホルマリンの各水溶液を等量混合した後、水を除去して合成し、この溶液中における分解によって HMHP を確認した。

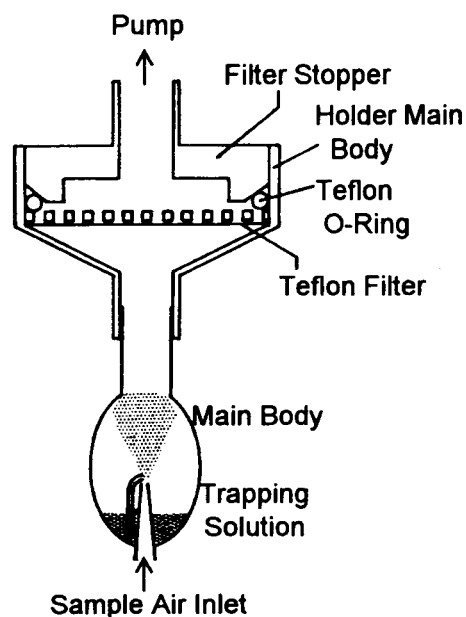
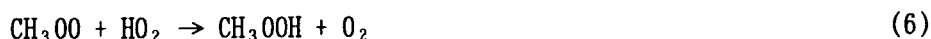
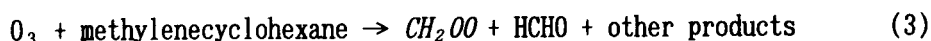
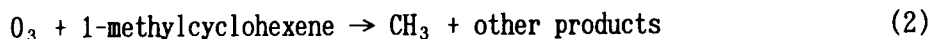
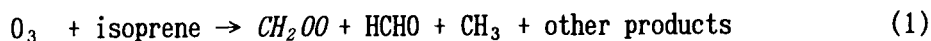


図1：ミストチャンバー概念図

(3) 結果と考察

① オゾン-オレフィン反応による過酸化物生成の機構

オゾン-オレフィン反応による過酸化物生成の機構の検討には主にイソプレン、1-メチルシクロヘキセン、およびメチレンシクロヘキサンを用いて行った。これらとオゾンの反応で生成した主な過酸化物は、イソプレンからは過酸化水素、MHP、HMHPの3種であり、1-メチルシクロヘキセンからは主に過酸化水素とMHPが、メチレンシクロヘキサンからは過酸化水素とHMHPが生成した (図2 a, b, c)。この結果は反応機構を考える上で非常に重要な情報となった。すなわち、メチレン基 (=CH₂) がないとHMHPが生成せず、メチル基 (-CH₃) がないとMHPが生成していない。このことから、各過酸化物の生成機構が以下のように推定された。すなわち、末端二重結合を持つオレフィンとオゾンの反応によって生成するCriegee 中間体 (式(1)~(6)中斜体で表示) と、水との直接反応により、まずエネルギーに富んだHMHP ([HOCH₂OOH][‡]) が生成する。



このHMHP[‡]の分解によってギ酸が生成すること (反応 4 a) は既に我々が報告している。^{1,2)} 今回の研究の結果から、分解によるギ酸の生成だけでなく、安定化したHMHPも生成しうる (反応 4 b) ことが

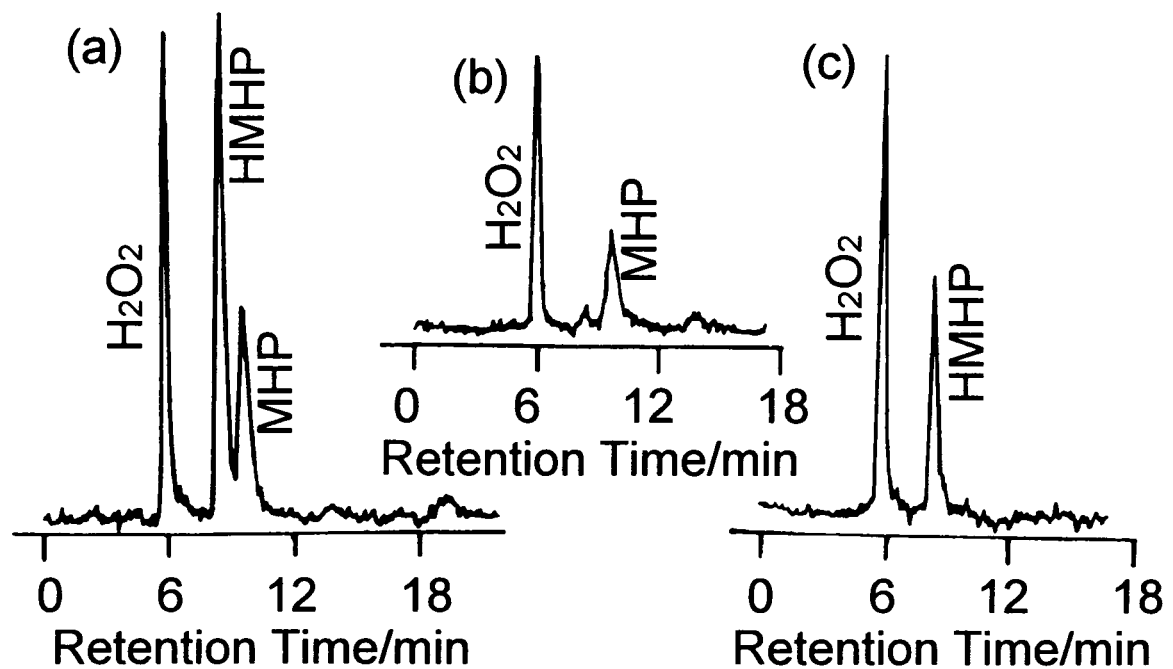


図2：オゾン-オレフィン反応によって生成する過酸化物のクロマトグラム。(a:オゾン+イソプレン、b:オゾン+1-メチルシクロヘキセン、c:オゾン+メチレンシクロヘキサン)

明らかになって、逆に4 aの反応経路が確認できたとも言える。MHPはペルオキシラジカル同士の反応(6)によって生成する。

②エチレン-OH反応による2-ヒドロキシエチルヒドロペルオキシド生成の機構

これまでオゾン-オレフィン反応による過酸化物生成を扱った報文中では、オゾンとエチレンの反応によってMHPが生成すると報告されていた。確かにオゾン-エチレン反応から過酸化水素、ヒドロキシメチルヒドロペルオキシド(HMHP)以外に保持時間9.4分の過酸化物が生成する(図3)。しかし図3と図1(a)を比較すると明らかかなように、オゾン-エチレン反応から生成する過酸化物のピークはMHPのものとはわずかながら異なっている。多数回実験を重ねた結果、この過酸化物の高速液体クロマトグラムの保持時間は 9.4 ± 0.06 分であり、合成したMHPや他のメチル基を有するオレフィンから生成するMHPの 9.6 ± 0.06 分とはわずかだが確かに異なることが明らかとなった。反応機構的にも、オゾン-エチレン反応ではメチル基が生成しないので、この帰属は誤りではないかと考えられる。オゾン-オレフィン反応によってOHラジカルが生成することが知られており、これとエチレンが反応すれば、2-HEHPが生成することが予想される。エチルヒドロペルオキシド(EHP)の高速液体クロマトグラム上の保持時間は約18分であるが、MHPよりHMHPの方が早く溶出

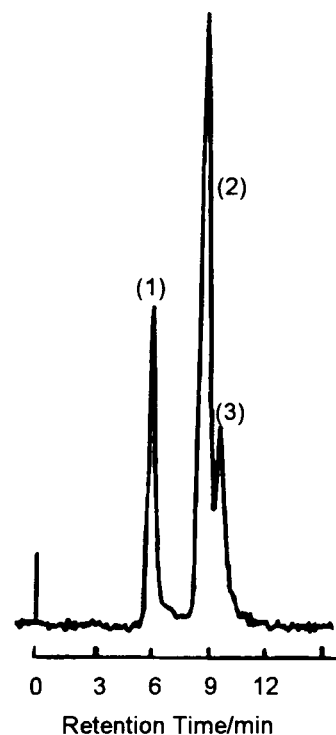


図3：オゾン-エチレン反応で生成する過酸化物のクロマトグラム (1)H₂O₂, (2)HMHP, (3)2-HEHP

することを考えれば、2-HEHP がEHP より早く溶出することは十分あり得る。これを確認するため、過酸化水素ガスをOH源とし、NOx の存在しない条件下でOH-エチレン反応を行った。その結果、短波長の紫外光照射によってオゾンが生成する前の、反応の初期から、上記と同一のヒドロペルオキシドが生成することが確認された。平均収率は約4%である。エチレンとOHとの反応でHEHPが生成することは以前から予想されていたが、確認されたのはこれが初めてである。これによって、炭化水素の大気中での光化学反応がより明確になった。

③山岳地域における高濃度オゾン

関東周辺の山間部では大規模な森林枯損が見られるが、その原因は未だ明らかではない。我々は光化学オゾンや、①で示したようなオゾンと、森林樹木が放出する天然炭化水素の反応で生成する過酸化物が有力な原因の一つではないかと考えている。森林被害の顕著な地域に高濃度オゾンが到達しているか否かを検証するため、平成7年8月に、日光前白根山頂上近くでオゾンを測定し、高濃度のオゾンを観測した。

オゾン濃度の測定は図4に示したような、電池駆動のエレクトロケミカル・オゾンセンサー (EIT、Model 4560) を用いて行った。本センサーは定電位電解セルを用いた検出システムで、粘性の電解液に測定ガスが入ると界面で酸化反応を起こし、その結果電極間に電子の流れが生ずる。この電流を増幅してよみとるものである。測定されたオゾン濃度は、小型データロガー (JMS-ACR, TL-7) に2分ごとのデータとして記録した。記録された値は測定地点の高度にあわせて気圧の補正を行った。また同時に前白根山南東麓、弓張峠付近の高度約1,450mにある国立環境研究所日光環境観測所において記録

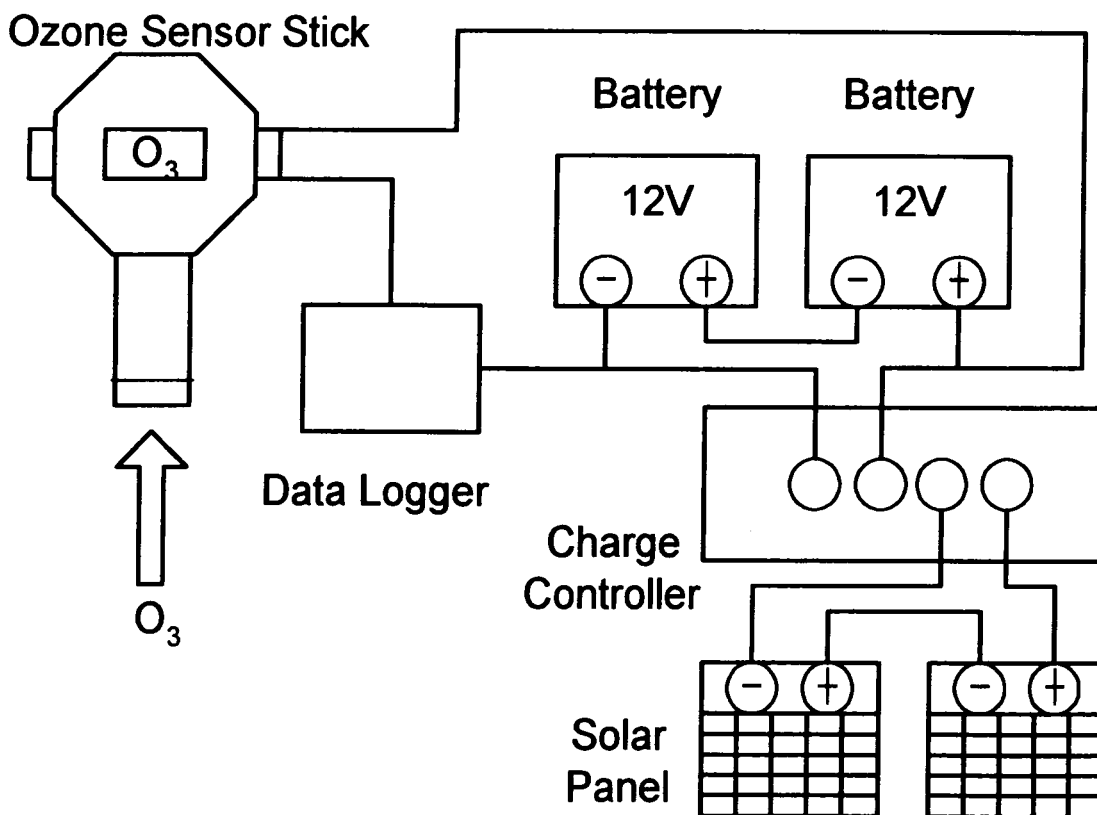


図4：オゾンセンサー、小型データロガー、蓄電池、太陽電池によるオゾン測定装置

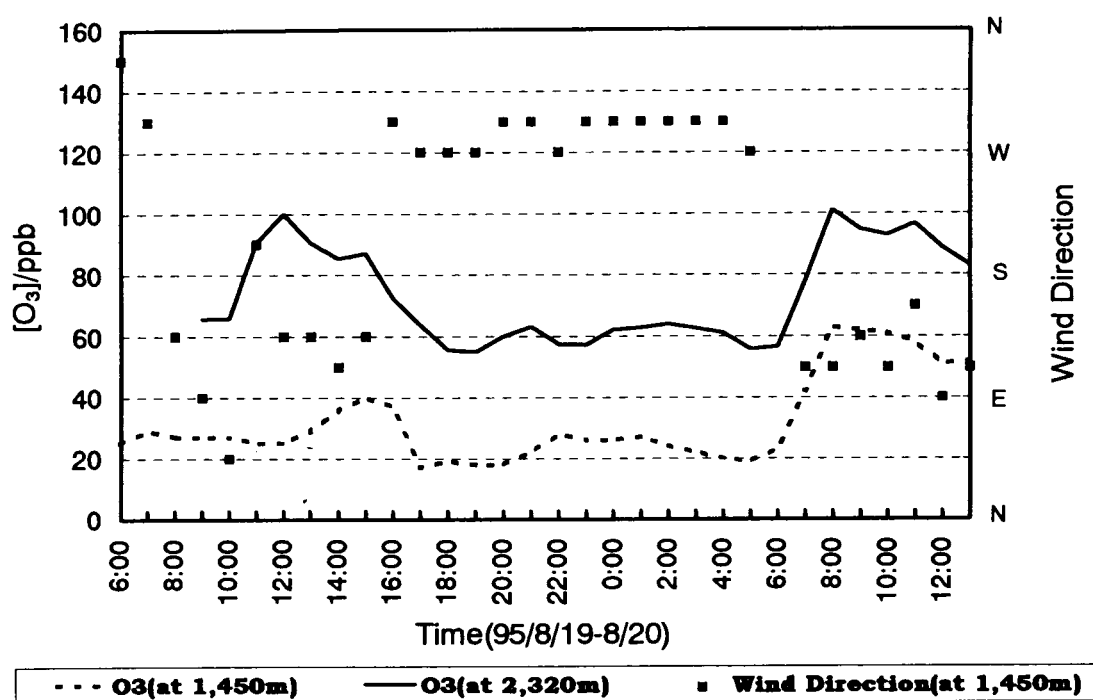


図5：山頂および国立環境研究所日光環境観測所で観測されたオゾン濃度および風向

されたオゾン濃度との比較も行った。

結果を図5に示す。観測地点と環境観測所とは直線距離にして約3.5 kmしか離れていない。図6から明らかなように、両地点で測定されたオゾン濃度の変動パターンは極めて類似しており、風向が南東のときに高く、北西の時に低いという傾向を示している。両者の相関はかなりよく、山上の方が平均して46 ppb程度高かった。山の上では、1時間平均値でも100ppbを越える高濃度のオゾンが観測された。最高瞬時値は109ppbであった。

観測地点と環境観測所ではオゾン濃度に大きな違いが見られたが、池田ら¹³⁾によれば、赤城山(標高約1,400m)およびその南東麓の大間々(標高差約1,000m、水平距離約11km)においても大きなオゾン濃度の差が観測された。三次元的な風の立体分布を検討した結果、地表付近と高層の風速場が異なっていて、上層に滞留した汚染気塊が直接山域に到達するときこのような地上と山域での大きなオゾン濃度の違いが現れることが指摘されている。本観測の日光においてもこのような状況になっていたのではないかと考えられる。今回の測定期間においても、3日以上晴天が連続しており、上層に汚染気塊が滞留していた可能性がある。今後気象条件等を詳細に検討する必要がある。

両観測地点の南東側は東京首都圏の方向であり、この方向から風が吹くときにオゾン濃度が高く、反対の北西から風が吹くときにオゾン濃度が低いということは、オゾンの前駆体となるNOxや炭化水素の大規模発生源である、東京地域における大気汚染物質放出の影響を受けていることを示唆するものである。

植生の存在する高山におけるオゾン濃度の観測例は少ない。成層圏オゾンの降下の影響といわれる春季に高濃度を記録することは多いものの、夏季に100ppbを越える高濃度を観測した例はあまりない。日光は大規模発生源である東京に近い、海陸風循環など気象の条件によって夏季にも高濃度の出

現が見られたものであろう。

前白根山や近傍の白根山では、ダケカンバ、ミヤマハンノキ、ミネヤナギ等の広葉樹やオオシラビソ等の針葉樹が大規模に立ち枯れを起こしている。一方非常に近傍でありながら、弓張峠付近では大規模な立ち枯れは見られない。高所特有の気象条件の違いは考慮に入れる必要があるものと思われるが、本観測の結果は人為起源の光化学オゾンが森林被害に何らかの影響を及ぼしていることを示しているものと考えられる。

[2] 大気での過酸化物の計測と挙動の解明

(1) 序 雨水の酸性化にあたっては、硫酸と硝酸が主要な酸性化因子となっているが、硫酸については、その天然および人為的起源の主要物質である二酸化硫黄は、水に溶解しても弱酸である亜硫酸にしかならない。すなわち硫酸の生成にあたっては、液相での酸化過程が重要であり、主な酸化剤として過酸化水素の働きは重要である。本研究では過酸化水素の測定その他、大気の光化学的酸化に由来すると思われる有機過酸化物の大気の濃度の測定、およびオゾンの通年での連続モニタリング等を行った。

(2) 過酸化物の測定

過酸化水素および有機過酸化物はp-ヒドロキシフェニル酢酸のペルオキシダーゼ存在下での2量反応を利用したフローインジェクション自動分析計で行った。キャリアーは水であり、0.35 Mフタル酸水素カリウム緩衝液(水酸化ナトリウムでpH5.5に調製)に0.05ME DTA、2 mM p-ヒドロキシフェニル酢酸、2 purpurogallin unitsペルオキシダーゼを蛍光試薬溶液として試料の流れに合わせて反応を行い、1 m反応させた後、0.6 M 水酸化ナトリウムでpHを12に上げ励起320 nm、蛍光400 nmで測定した。なおカタラーゼ無添加の試料と500 units/mL添加試料の差を過酸化水素とし、50000 unit/mLカタラーゼ添加と500unit/mLカタラーゼ添加試料との差を有機過酸化物とした。東広島におけるオゾン、過酸化水素、有機酸化物の日周変化の典型的な一例として1995年8月25日の様子を図6に示す。オゾンおよび過酸化水素は、似たような挙動を示すが、有機過酸化物は少し異なるように思われる。しかしいずれもほぼ日照に対応した日周変化を示しているが、日射量の低い場合には、それぞれ複雑な変化を示した。また日射量の多い8月では過酸化水素、有機酸化物それぞれが5 ppb、4 ppbに達しているが、4月では有機過

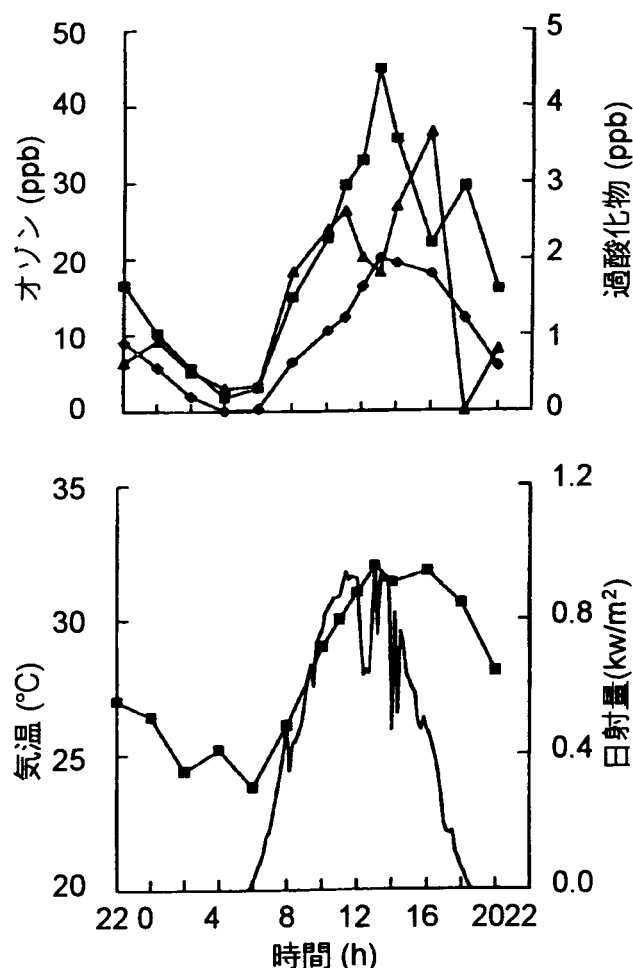


図6 : 1995年8月25日の東広島におけるオゾン、過酸化物、気温、日射量の経時変化

多い8月では過酸化水素、有機酸化物それぞれが5 ppb、4 ppbに達しているが、4月では有機過

酸化物が 1 ppbv, 9月では 3 ppb 減少傾向が見られた。

なお広島県西部廿日市市極楽寺山でも観測を行ったが、松枯れの激しい南側斜面（バイパス）で過酸化水素は大きくなく、むしろ山頂の方が過酸化水素濃度が高い結果となった。測定を行った日の天候も悪く、今後さらに有機過酸化物を含め検討が必要と考えられる。

[3] 黄砂上における SO_2 の酸化反応

(1) 序 現在、東アジア地域は急速に工業化されつつあり、中国では大量の石炭がエネルギー源として使用され、二酸化硫黄や粉塵が大量に放出されている。中国で排出された酸性物質が、黄砂の長距離輸送をになうのと同様の気象現象により日本に運ばれてくる可能性が強い。飛来黄砂エアロゾルの発現地や上空での黄砂への酸性ガスの沈着・変換過程を解明することは、硫黄酸化物などの越境汚染を検出・評価する手段を与えるものと考えられる。

塩基性の土壌粒子である黄砂エアロゾル飛来時には、降水の pH が通常時に比べてかなり高くなることが知られている。日本に堆積した後も黄砂粒子は大気や土壌の酸性化を緩和をする働きがあると考えられ、環境の酸性化が深刻化している現在、酸性ガスとの挙動が注目されている。

本研究では、黄砂粒子への SO_2 ガスの反応性ならびにその沈着挙動を解明することを目的として、黄砂の発塵地と推定される黄土地帯やタクラマカン砂漠で採取された土壌粒子を用いてモデル実験を行った。

(2) 実験方法

黄砂粒子への酸性ガスの沈着実験は、図 7 のように内部に 10 個のシリンダーを装着した円筒型流通反応器を用いた。反応器内にめのう乳鉢ですりつぶした黄砂粒子を塗布し、そこに実験ガス (SO_2 : 400ppb) を、温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で 20 時間または 15 時間通気した。その濃度は、溶液導電率式 SO_2 計 (紀本電子工業 (株) 製, Model-317) を用いて、反応器の入口および出口において連続的に測定した。

沈着実験終了後、奇数番目のシリンダーは沈着成分を調べるために、偶数番目のシリンダーは、 SO_2 通気に伴う黄砂中の炭酸塩含有率の変化を調べるために用いた。

黄砂粒子中の水溶性成分は、陰イオン (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) はイオンクロマトグラフ

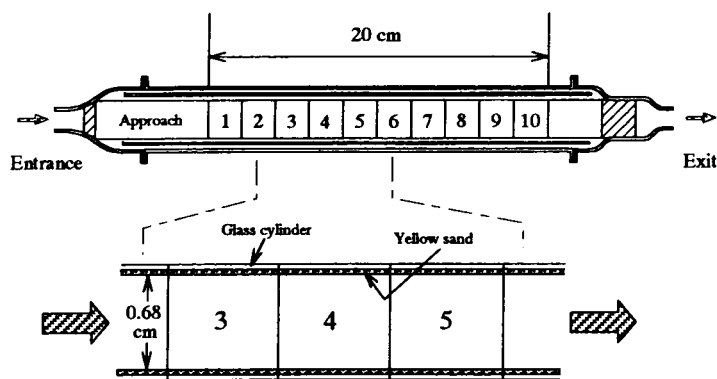


図 7 : 流通型反応容器

(IC : 横河電機製作所製, IC-100)、陽イオン (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) は、フレーム分光光度計/原子吸光光度計 (AFES/AAS : 島津製, Model AA-630-12) を用いて分析した。また含有元素の全量分析は、混酸 (HNO_3 - HF - HClO_4) による加熱分解・抽出試料を誘導結合プラズマ発光分析法 (IC P-AES : Jarell-Ash 製, Model 975) で、炭酸塩の分析は、黄砂試料にりん酸を滴下して発生する CO_2 を

非分散型赤外線吸収装置(NDIR：富士電気製，ZAL)を用いて行った。

(3) 結果と考察

円筒型流通反応器に各黄砂粒子を塗布して、入口側の濃度を約400ppb、相対湿度を約25%に調整し、実験ガスを安定させた後、実験室の温度を 25 ± 1 °Cに保って、20時間通気した。その後精製空気を5時間反応器に通気する事によって、沈着したガスの脱離を調べる一連の実験を行った。ここでは黄砂中のアルカリ度を大きく支配している炭酸塩の含有率の違う3種の黄砂粒子を用いて沈着実験を行い、その結果を図8に示した。この結果より次のようなことが推測された。

①炭酸塩含有率の低い武川(Wuchuan)の黄砂試料を用いた実験では、反応器出口でのガス濃度がすぐに上昇するのに対して、銀川(Yinchuan)、策勒(Cele)と炭酸塩含有率が高くなって行くにしたがって、時間が経過してもほとんど出口濃度が増加しておらず、黄砂粒子へのSO₂ガスの吸着率が減衰していないことがわかる。このことはSO₂ガスが黄砂粒子中の炭酸塩と反応していることを示唆している。

②20時間経過した後、精製空気を反応器内に通気しても黄砂粒子からのSO₂ガスの脱離

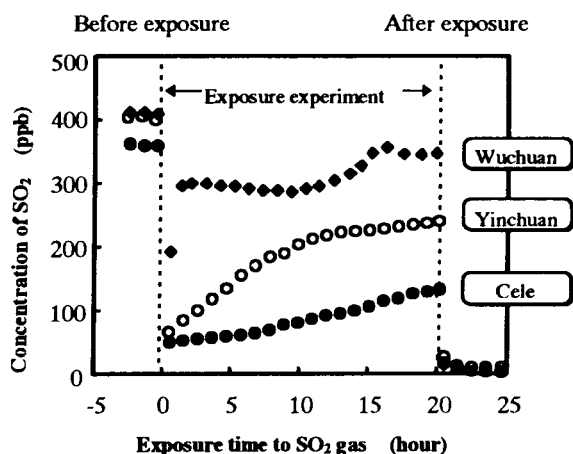


図8：黄砂粒子へのSO₂暴露実験

からガラスシリンダーを取り出し、奇数番目のシリンダーは黄砂粒子上の沈着成分を調べるために、偶数番目のシリンダーはSO₂ガス通気に伴う黄砂中の炭酸塩含有率の変化を調べるために用いた。分析結果を図9に示す。炭酸塩含有率の低い武川の黄砂試料では、反応器入口での沈着量と出口での沈着量にほとんど差は見られず、図8の結果からも考えてほぼ黄砂粒子とSO₂ガスとの反応が飽和状態に達しているのがわかる。それに対して炭酸塩含有率の高い火焰山では、入口付近の沈着量が大きく、出口の方へ行くにしたがって沈着量が急激に減少していることがわかる。このことから黄砂粒子中の炭酸塩の含有率

はほとんどみられなかった。このことからSO₂ガスの黄砂粒子への沈着が、物理的な吸着ではなく、化学反応によるものであると推測される。

一方、SO₂が黄砂粒子上に沈着するときに、黄砂粒子中の炭酸塩と反応していることが上記の結果より推測されたが、さらに詳しく調べるために、炭酸塩含有率の異なる2つの試料を用いてSO₂ガス通気実験(SO₂濃度 約400ppb，相対湿度 約25%，通気時間20時間)を行い、通気実験終了後反応器

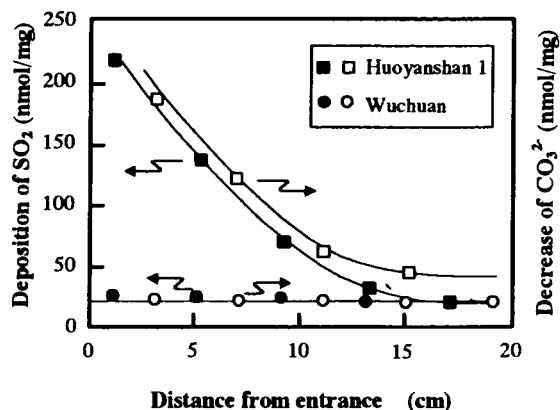


図9：沈着したSO₂と減少したCO₃²⁻の関係

が高いものほどSO₂の沈着率が高くなっていることがわかる。

また、武川と火焰山の2地点の両方の結果でSO₂沈着量と炭酸塩脱離量がほぼ等しくなっており、SO₂は黄砂粒子上への沈着に伴って、黄砂粒子中の炭酸塩と反応していることがわかった。

3. 本研究により得られた成果

- (1) 森林被害に結びつく可能性のある大気汚染物質として、森林樹木が放出している天然炭化水素とオゾンの反応によって生成する有機過酸化物の生成機構を明らかにした。
- (2) 実際に樹木の被害が目立つ関東周辺の高山地帯に高濃度のオゾンが到達していることが明らかになり、オゾンやそれに由来する過酸化物と森林被害とを結びつける状況証拠は益々増えている。
- (3) 野外観測で過酸化水素や有機過酸化物の濃度を測定する方法を開発し、実際に野外における観測を行って、過酸化物濃度と気温、日射量に相関のあることを確認した。
- (4) 黄砂粒子上でのSO₂酸化反応の実験を行い、黄砂粒子に含まれる炭酸塩濃度が高いとSO₂の吸着量が増えること、吸着されるSO₂の量と、反応によってCO₂となって失われる炭酸塩の濃度はほぼ一致することなどを見いだして、黄砂粒子上でSO₂が黄砂粒子に含まれている炭酸塩と反応していることを明らかにした。

4. 参考文献

- 1) NAPAP, "1992 Report to Congress", NAPAP Office of the Director, Washington, DC, pp130, 1992.
- 2) 高橋啓二、沖津進、植田洋匡：関東・甲信地方におけるスギの衰退と大気二次汚染物質の分布、98回日林論、177-180、(1987).
- 3) Hewitt, N.; Terry G.: Understanding ozone plant chemistry, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1891-1892, (1992).
- 4) Atkinson, R; Baulch, D.L.; Cox, R.A.; Hampson, R.F., Jr.; Kerr, J.A.; Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric Chemistry, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **21**, 1125-1568 (1992).
- 5) Wallington, T.J.; Japar, S.M.: FTIR product study of the reaction of C₂H₅O₂ + HO₂ in air at 295 K., *Chem. Phys. Lett.*, **166**, 495-499 (1990).
- 6) Wallington, T.J.; Japar, S.M.: Reaction of CH₃O₂ + HO₂ in air at 295 K: A product study, *Chem. Phys. Lett.*, **167**, 513-518 (1990).
- 7) Gab, S.; Hellpointner, E.; Turner, W.V.; Korte, F.: Hydroxymethyl hydroperoxide and bis(hydroxymethyl) peroxide from gas-phase ozonolysis of naturally occurring alkenes, *Nature (London)*, **316**, 535-536 (1985).
- 8) Hellpointner, E.; Gab, S.: Detection of methyl, hydroxymethyl and hydroxyethyl hydroperoxides in air and precipitation, *Nature (London)*, **337**, 631-634 (1989).
- 9) Hewitt, C.N.; Kok, G.L.; Fall, R.: Hydroperoxides in plants exposed to ozone mediate air pollution damage to alkane emitters, *Nature (London)*, **344**, 56-58 (1990).
- 10) Hewitt, C.N.; Kok, G.L.: Formation and occurrence of organic hydroperoxides in the troposphere: Laboratory and field observations, *J. Atmos. Chem.*, **12**, 181-194 (1991).
- 11) Horie, O; Neeb, P.; Limbach, S.; Moortgat, G.K.: Formation of formic acid and organic peroxides in the

ozonolysis of ethene with added water vapour, *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 1523-1526 (1994).

12) Hatakeyama, S.; Lai, H.; Gao, S.; Murano, K.: Production of hydrogen peroxide and organic hydroperoxides in the reactions of ozone with natural hydrocarbons in air, *Chem. Lett.*, **1993**, 1287-1290 (1993).

13) 池田有光、安田龍介、東野晴行、渡辺竜馬、畠山史郎、村野健太郎：赤城山で発生する酸性霧と大気汚染の解析、大気汚染学会誌、**30**，113-125 (1995).

研究発表の状況

論文(○は査読誌)

- 1) 畠山史郎、都市近郊の森林の周辺大気中における硫黄酸化物の酸化反応、環境技術、**23**，18-21 (1994).
- 2) 山下敏広、佐久川弘、藤原祺多夫、広島および東広島における大気並びに雨水中の過酸化水素の測定、日本化学会誌、**1994**，1127-1133 (1994).
- 3) 坂本和彦、石原日出一、坪田美佐、君島克憲、奥山正喜、岩本一星、低濃度フッ化水素ガスの発生方法、大気汚染学会誌、**29**，278-285(1994).
- 4) 全浩、黄業茹、西川雅高、相馬光之、森田昌敏、坂本和彦、岩坂泰信、溝口次夫、1993年5月5日に中国甘肅省で発生した砂じん嵐粒子の化学、環境科学、**4**，857-861 (1994).
- 5) K. Sakamoto, H. Ishihara, M. Kato, K. Kimijima, M. Okuyama, and I. Iwamoto, "Simultaneous Deposition of Sulfur Dioxide and Hydrogen Fluoride onto Yellow Sand", *Proceedings of 7th IUPPA Regional Conference for Pacific Rim on Air Pollution and Waste Issues*, Vol. 1, pp.323-324 (1994).
- 6) 畠山史郎、大気中の有機過酸化物の生成過程と測定、大気環境学会誌、**30**，215-223 (1995).
- 7) Shiro Hatakeyama, Haiping Lai, and Kentaro Murano, "Formation of 2-Hydroxyethyl Hydroperoxide in an OH Initiated Reaction of Ethylene in Air in the Absence of NO", *Environ. Sci. Technol.*, **29**，833-835 (1995).
- 8) 佐久川弘、竹野律子、松木佳奈子、三宅隆之、竹田一彦、藤原祺多夫、広島県における大気および雨水中の有機酸の測定、日本化学会誌、**1995**，823-829 (1995).
- 9) 畠山史郎、村野健太郎、奥日光前白根山における高濃度オゾンの観測、大気環境学会誌、**31**，106-110 (1996).
- 10) K. Sakamoto, Y. Kawanaka, K. Sasaki, O. Ishitani, M. Tsubota-Kato, and H. Ishihara, "Long-range Transportation of Yellow Sand and Deposition-Oxidation of SO₂ onto It", *Proceedings of the International Conference on Acid Deposition in East Asia*, accepted.

学会等における発表

- 1) S. Hatakeyama, H. Lai, S. Gao, and K. Murano, "Formation of Organic Peroxides by the Reactions of Ozone or OH with Alkenes", *Workshop on Local Air Pollution in Rapidly Developing Countries*, (Cheng De), (1994).
- 2) 畠山史郎、有機過酸化物の測定－最近注目されている二次汚染質の測定の一例として－、第35回大気汚染学会、(盛岡)、(1994).
- 3) 畠山史郎、自然起源炭化水素からの過酸化物の生成とその影響、第35回大気汚染学会、(盛岡)、