

- C-3 東アジアにおける酸性雨原因物質排出制御手法の開発と緩急への影響評価に関する研究
(2) 酸性雨原因物質排出制御の実施に伴う環境影響評価に関する研究
④ 植物被害に関連する酸性・酸化性物質の生成過程への影響評価に関する研究

研究代表者 国立環境研究所大気圏環境部 畠山史郎

環境庁国立環境研究所

大気圏環境部大気反応研究室

畠山史郎

地球環境研究グループ

村野健太郎

平成9～11年度合計予算額 7,689千円
(平成11年度予算額 2,337千円)

[要旨] 酸性雨の森林植物への影響に関しては、その被害を受けているのではないかと考えられる地域で、被害の原因となりうる化学的・地球科学的現象とその変化を把握しておく必要がある。森林に被害を与えうる様々な要因のうち、大気化学的な見地からは、酸性雨と酸化性大気汚染物質が重要である。本研究では(1)大陸からの酸性物質輸送の影響を受けているのではないかと危惧される伯耆大山の山頂に到達する気塊の流跡線を計算してその通過地域を分類し、特に冬季には60%以上が大山と中国上海または韓国ソウル付近を結ぶ2本の直線によって構成される扇形の狭い領域を通過してきた気塊が大山山頂に到達していることを見いだした。また(2)強酸化性大気汚染物質として、植物に被害を与える可能性の高い、ガス状の過酸化水素の濃度を国立環境研究所の林内で測定し、その濃度変化に与える様々な気象要素・大気化学的要素の影響を解析した。さらに(3)ガス状の有機過酸化物の生成過程を明らかにすることを目的として、植物起源の天然炭化水素およびその類似化合物とオゾンの反応について、大型の光化学反応チャンバーを用いた実験室的な研究を行い、生成する過酸化物等の収率と、原料炭化水素の構造との関係調べて、反応機構を推定した。

[キーワード] 酸性大気汚染物質、酸化性大気汚染物質、流跡線、SO₂、過酸化物

1. 序

酸性雨や広域の大気汚染の影響が、様々な形で目に見えるようになってきているとの指摘がある。森林衰退も正にその一つである。アジア大陸、特に発生源として大きな中国からの酸性大気汚染物質は、気象条件によっては、大規模に我が国の上空にも輸送されてきている。現在のところ我が国における酸性雨による森林の被害は幸いまだきわめて深刻な状態には至っていない。しかし平成9年に発表された環境庁の第三次酸性雨対策調査の中間報告では酸性雨が日本でも生態系に影響を与えるレベルにまでなっていることを指摘しており、今後の事態の推移が注目される。東北、北陸、山陰の日本海沿岸では最近多くの森林被害地域の報告がなされ、大陸から輸送された酸性物質の影響ではないかと指摘もなされている。

また関東や近畿の大都市周辺の森林にも深刻な枯損が散見され、都市域に由来する大気汚染の影響ではないかと見られている。東アジア地域では、硫黄酸化物に限らず、窒素酸化物の放出も非常に勢いで増加しており、これによる我が国のバックグラウンドオゾンの濃度は大陸の大発生源地域の風下では、植物に被害を与えうる程度にまで上昇してきているとも指摘されている。¹⁾ 実際C-1の研究課題の下に行われた沖縄におけるオゾンの長期観測からは、冬季のアジア大陸からの気団が卓越する時期にはオゾン濃度がほとんど一定で、40ppbを越えていることが明らかにされた。²⁾ 高濃度のオゾンが森林に到達すると、森林樹木が放出するテルペン類と反応して、植物にとって毒性の高い過酸化物が生成することは既に我々が指摘してきたところである。³⁾

今後様々な手段によって、大陸における酸性雨原因物質の放出量の削減を図る必要があり、そのような目的に添って本地球環境研究総合推進費酸性雨研究課題C-3は開始されたものであるが、このような排出削減手法が取り入れられ削減が進むと植物に対してどのような影響が現れるかということは非常に興味を持たれる問題である。欧米では燃料の石炭から石油への転換が進むに伴って、硫黄酸化物系の大気汚染物質による酸性雨そのものの被害は軽減され、深刻な森林被害も酸性雨よりは大気汚染が原因ではないかと指摘されている。アジアでは今後もかなりの長期にわたって、硫黄酸化物による汚染ならびに酸性雨の影響を被るのではないかとと思われるが、同時に上記のような窒素酸化物系の汚染質に由来するオゾン濃度の上昇、過酸化物の生成の可能性も高まってきている。これらの問題に対処するためにも大気中の化学過程を明らかにしておくこと、ならびにオゾンや過酸化物の森林地域における濃度分布やそれを支配する様々な要因を明らかに、今後の東アジア地域全体にとっても、重要である。

2. 研究目的

大気汚染や酸性雨が深刻化したとき、どのような化学物質ないしは化学的・地球科学的現象が植物に被害を与えうるかを調査し、様々な発生源対策が施されたときそれがどのように変化するかを評価するのが本研究の目的である。

初年度は植物に被害を与え得る種々の化学的・地球科学的状況を把握し現状を明らかにしておくことを目的にした。発生源対策が進み、ある程度の時間が経過したときに、再度の調査研究を行い、明確な変化が確認できることを期待している。そのうえで、これらに關与する大気化学過程について野外観測を行い、考察を加えた。具体的には(1)鳥取県大山を対象としてそこにおける植物被害の状況を観察し、SO₂のレベルを調べる。(2)SO₂排出の削減が進み、光化学型大気汚染が進行したとき(NO_xや炭化水素の放出が重要となったとき)に植物にとって深刻な問題となる大気中の過酸化物の生成過程に關与する種々の気象的・大気化学的要因を明らかにする、の二点である。

2, 3年度は、窒素酸化物系大気汚染物質の放出が増加して、光化学反応が増進し、光化学オゾンの濃度が上昇したときに深刻化すると思われる、オゾンと森林植物との関わりを明らかにするため、植物が放出する天然炭化水素とオゾンの反応による過酸化物等の生成機構をより詳細に検討することを目的として、大型光化学反応チャンバーを用いた実験室的研究を行った。また、関東地方において、深刻な森林衰退が見られ、光化学オゾンやそれに由来する過酸化物の影響ではないかと考えられている、奥日光の森林内で過酸化物の濃度変化を調べ、これをコントロールしている要因について検討した。

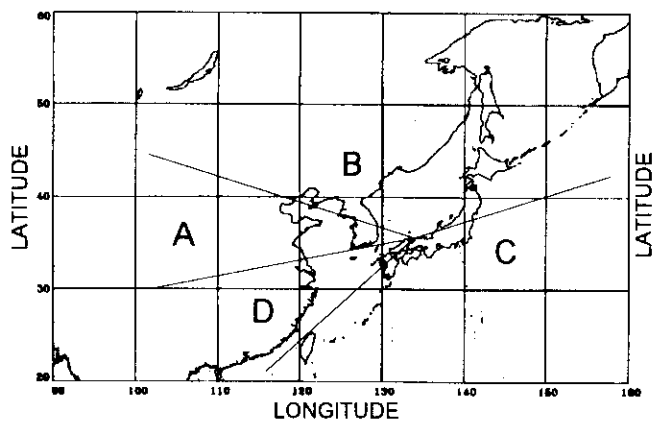


図1：大山に到達する気塊の通過地域分類

から北九州を含む地域（D）の四つの地域に分類し、気塊の通過地域の割合を計算した。また伯耆大山をフィールドとしてそこにおける植物の様子を視察するとともに、パッシブサンプラーを用いてSO₂濃度の測定を試みた。

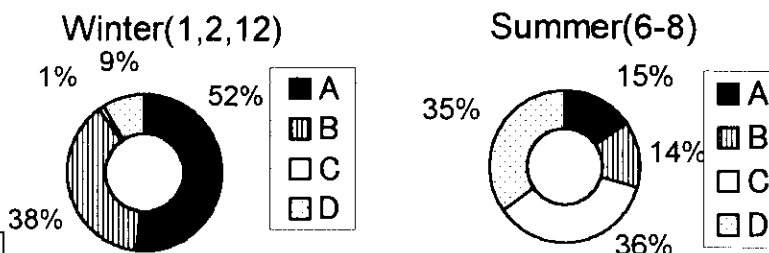
（2）植物被害に関連するガス状過酸化水素の大気中濃度の変化に与える気象および大気化学的要因の影響

オゾンや過酸化水素のような酸化性大気汚染物質は植物被害の重要な原因とされている。このうち過酸化水素は水溶液の散布などによる暴露実験ではあまり影響が現れないとされているが、ガス状の過酸化水素の暴露実験は行われておらず、大気中の濃度の変動に対する様々な要因についての検討もなされていない。本研究では都市域に属する国立環境研究所内、および自然環境地域に属する、奥日光地域の国立環境研究所奥日光環境観測所においてガラス製ミストチャンバーを用いて大気中の水溶性物質を捕集し、蛍光検出器付き高速液体クロマトグラフで過酸化水素の濃度を測定した。気温、湿度、日射量、風向、風速等の気象パラメータおよびオゾン、NO_x等の大気化学的パラメータの変動と比較し、過酸化水素の濃度を支配している要因を抽出することを試みた。

（3）植物被害に関連するガス状過酸化水素の大気中における生成過程

実験は国立環境研究所の内容積6 m³の大型光化学チャンバーを用い、精製空気1気圧のもと、所定量のオゾンと炭化水素を導入し、オゾンが消費されるまで反応させた後、反応物の炭化水素および生成物のギ酸はFT-IRによって分析・定量した。過酸化水素などの水溶性の化合物はチャンバー内の空気をミストチャンバーと呼ばれる捕集装置を通して約10分間サンプリングして水溶液中に捕集した。約50Lの空気をサンプリングした。捕集された過酸化水素は蛍光検出器付きの高速液体クロマトグラフによって分析した。

図2：大山山頂に到達する気塊の分類と寄与



3. 研究方法

（1）伯耆大山山頂に到達する気塊の流跡線解析と大山における植物被害の観察

鳥取県の大山山頂付近で見られる植物被害と大陸から輸送される酸性大気汚染物質との関連を明らかにするため、1992年1年分のECMWFのデータを用いて大山山頂に到達する気塊の三日間までの流跡線を解析した。気塊が通過する地域を図1のように、中国中部から韓国を含む地域（A）、アジア大陸から日本北部、太平洋北部を含む地域（B）、太平洋（C）、および中国南部

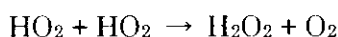
4. 結果と考察

(1) 伯耆大山山頂に到達する気塊の流跡線解析と大山における植物被害の観察

伯耆大山山頂に到達する気塊の流跡線を1992年1年分1日1回朝9時について計算した。この年は我々が航空機調査を行い、隠岐島西方沖日本海上空で10ppbに達する高濃度のSO₂を観測した年である。一年分のデータを図1のA～Dで分類すると、各季節毎にまとめてみた結果図2のようになった。すなわち、いずれの季節においても、AおよびDの中国中南部から中北部および韓国上空を通過する気塊が50%以上を占める。特に冬季は60%以上がこの地域を通過してきていることが明らかとなった。上記の通り、この年に実際大山付近の海上で高濃度のSO₂が観測されている⁴⁾ことを考え合わせると、大山山頂にはかなりの確率で酸性物質またはその前駆物質が輸送され、沈着しているものと考えられる。大山山頂においては平成8年6月に天然記念物大山キャラボクが大規模に枯れ、問題となった。平成9年10月に観察した際にはキャラボクのみでなく他の樹種にも被害が現れていた。この地域を含め日本海側では広い範囲で森林の被害が見られ、酸性雨(雪)の影響も否定できない。今後十分な注意を払う必要がある。

(2) 植物被害に関連するガス状過酸化水素の大気中濃度の変化に与える気象および大気化学的要因の影響

日光周辺の森林被害に見られるように、光化学大気汚染が森林に対しても大きな被害を与える可能性が高いが、特に過酸化水素等の過酸化物は植物に対する毒性も高く、重要である。国立環境研究所構内で測定したガス状過酸化水素の濃度と種々の気象要素および大気化学要素との相関を検討した。その結果、日射量との間に図3に示すような良い相関があり、基本的には過酸化水素の生成過程は日射量に支配されているものと考えられる。気相の過酸化水素は主に



の反応によって生成するが、HO₂ラジカルの濃度は日射強度に依存するので、このような結果が得られたものと考えられる。

一方、1,700m以上の高高度域で甚だしい森林衰退の見られる奥日光地域には、高濃度のオゾンが到達していることが報告されている。⁵⁾森林衰退の激しい地域で、過酸化物の濃度がどのような変動をしているかは非常に興味を持たれるところである。奥日光は大都市圏である関東平野を囲む山々の中で北側に位置するものであり、日光白根山、男体山など多くの山々で森林衰退が確認されている。森林衰退地域は人が自動車移動できる場所からさらに奥地に存在する。過酸化物の分解性、サンプリング装置と分析機器の可搬性が低いこと、また電源の問題から実際に森林衰退の起こっている場所における観測は現段階では非常に困難であるため、森林衰退地にできるだけ近く、観測環境の整っている国立環境研究所奥日光環境観測所をサンプリングポイントとして利用した。この観測所は山頂に顕著な森林枯損が見られる奥日光前白根山の麓に位置する。奥日光環境観測所には、高さ30mのタワーがあり、その上部は樹冠上に出ている。そこで、その

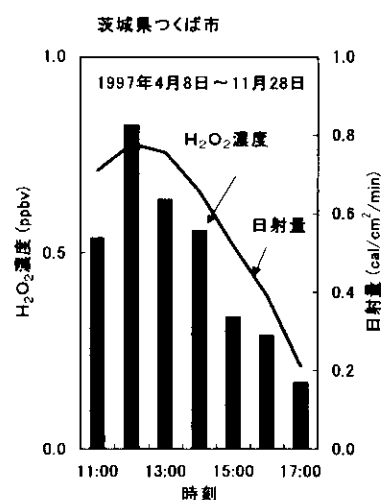


図3：H₂O₂濃度と日射量の変化

上部と地上である露場において過酸化物のサンプリングを行った。

その結果、奥日光においては、過酸化物がある一定の濃度で日変化がなく推移しているところに、首都圏からの汚染気塊の到達により午後にピークが見られた。奥日光における過酸化物に関しては、 O_3 -terpenes 反応による過酸化物の生成の寄与は小さく、汚染気塊の到達による過酸化物濃度上昇の方が、濃度レベルとしては高いものであった。奥日光地域において、過酸化物、 O_3 の大気汚染によるインパクトがあり、これが植物の生長に影響を与えている可能性が考えられた。

大気中のガス状過酸化物は、さまざまなファクターの影響を受けている。本研究において観測を行った項目以外のファクターが無数に関与していることや、過酸化物の生成・分解の両方に作用するファクターも存在することから、過酸化物の挙動を説明するのは非常に困難なことである。本研究において、場所により過酸化物の挙動は異なり、さまざまな挙動のパターンがあることがわかった。また、人為起源による大気汚染の影響が大きなファクターとして関わっており、これが自然への大きなインパクトとなっていることも示唆された。

(3) 植物被害に関連するガス状過酸化水素の大気中における生成過程

代表的な過酸化物およびギ酸の収率を表1に示した。二重結合に直接メチル基が付いているAタイプの2つの炭化水素と、そうでないBタイプの2つの炭化水素では①メチルヒドロペロキシド、②過酢酸、③ギ酸の収率にそれぞれ顕著な違いが現れた。

表1：オゾン反応による過酸化物、ギ酸の生成収率

タイプ	反応炭化水素	[HC] ₀ ppm	[O ₃] ₀ ppm	H ₂ O ₂ /%	CH ₃ OOH /%	Peracetic Acid /%	Formic Acid /%
A	α-pinene	1.3-1.8	0.9-1.2	0.73	0.7	0.36	15
A	1-Me-cyclohexene	4.7-4.9	2.0-2.4	0.80	1.0	0.19	5.8
B	3-Me-cyclohexene	4.7-4.8	1.7-2.4	0.47	0.03	0	34
B	4-Me-cyclohexene	4.7-4.9	2.1-2.3	0.61	0.04	0	19

メチルヒドロペロキシドはメチルラジカルの酸素との反応とその後の HO₂ ラジカルとの反応によって生成する。①の違いはオゾン-オレフィン反応によって中間に生成するクリーギー・ビラジカル (Criegee 中間体、図4で四角で囲んだ部分) の分解の際、メチル基がクリーギー・ビラジカルに直結しているかどうかによって放出されるメチル基の割合が異なること、すなわち図の (a) と (d) の違いにより説明される。(d) の場合、メチル基はラジカルポイントからいくつかの結合を介して離れているため、分解が起こりにくいものと考えられる。

過酢酸の生成経路についてはこれまでよく分かっていなかった。②の違いは多置換オレフィンのオゾン反応から生成するクリーギー・ビラジカルの水素移動によるヒドロペロキシオレフィンの生成と、これとオゾンの反応が起こっていることを示している。

③は非対称に置換された置換オレフィンの Criegee 解裂の方向に選択性があること、すなわちAタイプの炭化水素からは図1の (a) と (b) の反応経路があり、無置換のクリーギー・ビラジカルが生成する (b) の経路からのみギ酸が生成すると考えると説明できる。α-ピネンのよう

にメチル基の置換が多い場合には、ギ酸生成が促進されている可能性がある。Bタイプの炭化水素からは（d）の経路により、無置換のクリーギー・ビラジカルのみが生成するので、ギ酸の収率が高くなるものと考えられる。

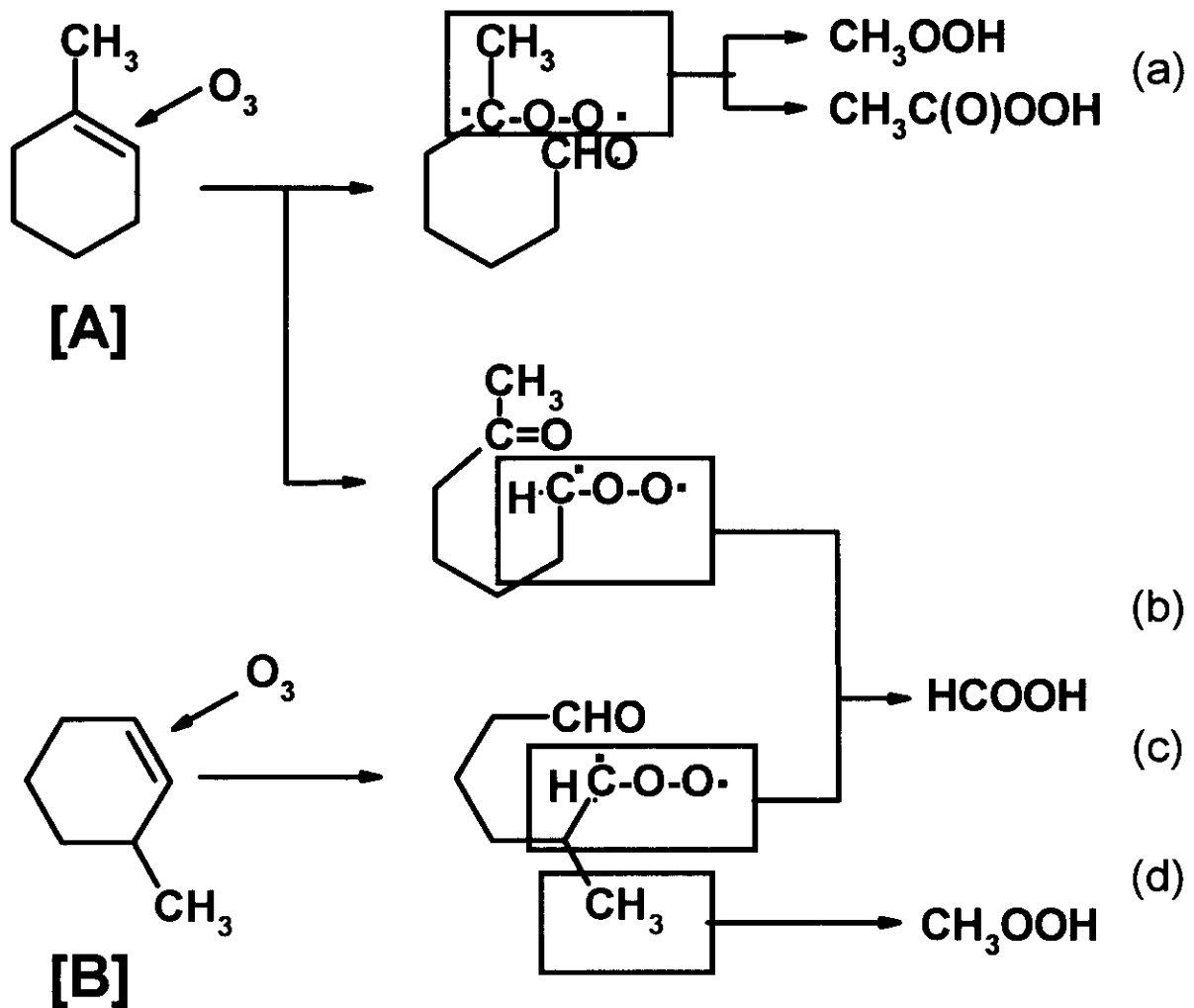
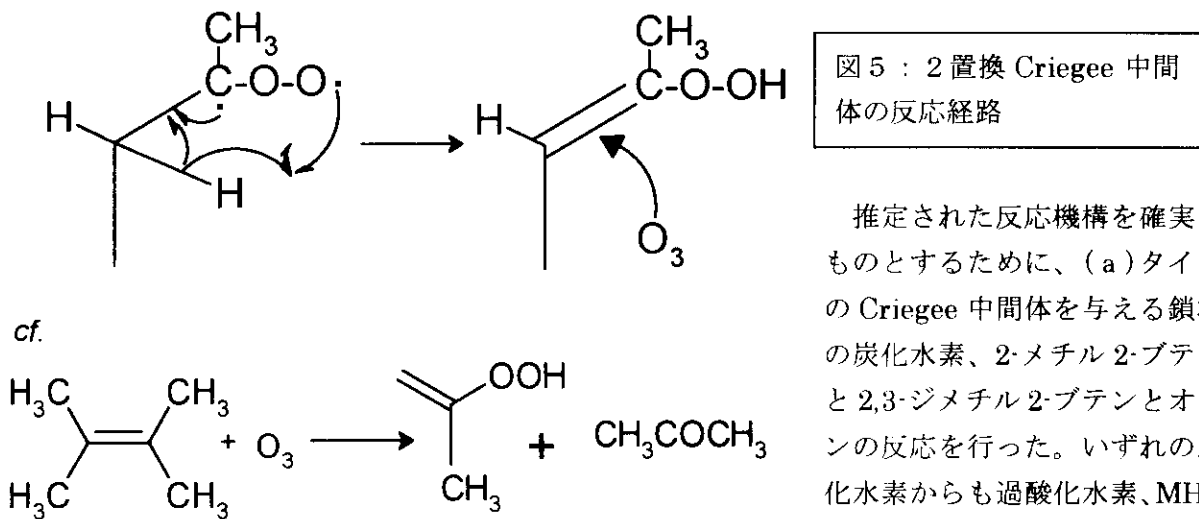


図4：オゾン反応による解裂の方向による生成物の違い



の他に過酢酸の生成が確認され、多置換オレフィンのオゾン反応から生成する全て置換されたクリーギー・ピラジカルでは分子内水素移動によるヒドロペロキシオレフィンが生成し、これとオゾンの反応が起こっていることを示している (図5)。

従来ヒドロペロキシオレフィンは不安定で生成してもすぐ分解してしまうものと考えられていたが、本研究の結果、オゾン反応に与るくらいの寿命があることが明らかとなった。

5. 本研究により得られた成果

- (1) 酸性雨の影響があるのではないかと懸念される伯耆大山山頂に到達する気塊の流跡線を解析した結果、通年でも50%以上、冬季には60%以上の割合で中国中南部から中北部および韓国上空を経由する経路で大山山頂に到達していることが分かった。大山西北方の日本海上空は高濃度のSO₂が観測された地域であり、⁴⁾大陸由来の酸性物質が沈着している可能性は高いものと考えられる。
- (2) SO₂の排出制御が進むと、中国においても森林被害に対して光化学大気汚染の影響が大きくなるものと考えられるが、その際重要な役割を果たすものと考えられる過酸化水素の生成過程について、気象要素や大気化学要素との相関から、生成過程を支配している因子を抽出した。その結果、まだ確認すべき要素は多く残されているが、日射量との相関が強いことが明らかとなった。
- (3) 奥日光地域でも森林衰退の進んでいない所での観測からは、オゾンと過酸化物の強い相関は認められなかった。分析手法の制限を克服する必要があるが、実際に深刻な衰退の見られる高山地域で観測を進める必要がある。
- (4) 天然炭化水素 α -ピネンとその類似体であるメチルシクロヘキセン類のオゾン反応による過酸化物生成機構を検討し、メチルヒドロペロキシド、過酢酸やギ酸の収率から、反応機構を推定した。全て置換されたCriegee中間体からの過酢酸生成の機構が明らかになった。

酸性雨による森林被害と、オゾンや過酸化物による森林被害を考えたとき、現在の先進諸国では後者の影響の方が多いと考えられている。今後中国でもNO_x排出の増大により、過酸化物系による森林影響が現れるおそれがあるので、注意深くその推移を見守り早くから対策に着手する必要がある。

6. 参考文献

- 1) P. Pochanart, et al.: *J. Geophys. Res.*, 104, 3621-3631 (1999)
"Influence of regional-scale anthropogenic activity in northeast Asia on seasonal variations of surface ozone and carbon monoxide observed at Oki, Japan"
- 2) 環境庁地球環境研究総合推進費終了研究報告書、平成5～7年度、国立環境研究所 (1996)
「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) S. Hatakeyama, H. Lai, S. Gao, and K. Murano: *Chem. Lett.*, 1993, 1287-1290 (1993)
"Production of Hydrogen Peroxide and Organic Hydroperoxides in the Reactions of Ozone with Natural Hydrocarbons."
- 4) Shiro Hatakeyama, K. Murano, H. Bandow, H. Mukai, and H. Akimoto, *Terre. Atmos. Oceanic Sci.*, 6, 403-408 (1995)

"High Concentration of SO₂ Observed over the Sea of Japan."

5) 畠山史郎、村野健太郎：大気環境学会誌、31, 106-110 (1996).

「奥日光前白根山における高濃度オゾンの観測」

[研究成果の発表状況]

(1) 口頭発表

① S. Hatakeyama, N. Kurihara, and K. Murano: International Symposium on Atmospheric Chemistry and Future Global Environment, (Nagoya), (1997)

"Yields of hydroxymethyl hydroperoxide (HMHP) from the reactions of ozone with various 1-olefins"

② 米倉寛人、畠山史郎、村野健太郎：日本化学会第74春季年会、(京田辺)、(1998)

「ミストチャンバーと高速液体クロマトグラフィーを用いた大気中の過酸化水素の測定」

③ 畠山史郎：第39回大気環境学会、(札幌)、(1998)

「亜高山地域での森林被害と大気化学——実験と観測」

④ 大原利眞、神成陽容、飯豊修司、植田洋匡、秋元肇、鶴野伊津志、北田敏広、畠山史郎、福山力：第39回大気環境学会、(札幌)、(1998)

「関東北部山岳地域における高濃度オゾンの数値解析」

⑤ 畠山史郎：公開シンポジウム「森林衰退に係わる大気汚染物質」、(横浜)、(1998)

「日光奥白根山周辺の森林衰退とオゾン、過酸化物の測定」

⑥ 畠山史郎、占部太一郎、S. Sivanesan：日本化学会第76春季年会、(横浜)、(1999)

「メチルシクロヘキセン類とオゾンの反応による過酸化物の生成と反応機構」

⑦ 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濃度レベルとそれをコントロールする要因」

⑧ 畠山史郎、占部太一郎、S. Sivanesan：第5回大気化学討論会、(熱海)、(1999)

「大気中におけるメチルシクロヘキセン類とオゾンの反応による過酸化物の生成とその機構」

⑨ Shiro Hatakeyama, Subramanian Sivanesan, and Taichiro Urabe: Int. Symp. on Oxidants/Acidic Species and Forest Decline in East Asia, (Nagoya), (1999)

"Formation mechanisms of peroxides in the reactions of ozone with olefins in air"

⑩ 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"

(2) 論文発表

① 畠山史郎：地球環境研究センターニュース、8 (12), 1-7 (1998).

「アジア大陸からの酸性・酸化性物質の輸送と発生源対策技術」

○② 畠山史郎：環境科学会誌、12, 227-232 (1999)

「奥日光地方における森林衰退と酸性降下物・酸化性大気汚染物質」

③ 畠山史郎：食べもの通信、No. 342, 8-10, (1999)

「光化学スモッグは終わっていないー車の急増で汚染が拡大ー」

④ 畠山史郎 : *JOYOARC*, 31(11), 40-41 (1999)

「山紫水明の環境を子孫に残せるか？」

⑤ Shiro Hatakeyama, Subramanian Sivanesan, and Taichiro Urabe: *Proc. Int. Symp. on Oxidants/Acidic Species and Forest Decline in East Asia*, Nagoya, Japan 29-30 Nov., 1999, pp47-50 (2000).

"Formation Mechanisms of Peroxides in the Reactions of Ozone with Olefins in Air."

⑥ 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."