

山岳地域におけるオゾン、過酸化物の動態

畠山史郎（国立環境研究所）

1. はじめに 最近関東周辺の山岳地域で大規模な森林被害が見られ、大きな問題となっている。近畿圏でも規模の違いこそあれ、同様な森林被害が大都市の周辺で見られる。森林の樹木が枯れる原因としては、世代交代や樹種の更新、凍害・乾燥害・風害などの気象的な要因、昆虫や鹿などの草食動物等による食害、キノコなどの寄生植物による害、酸性雨や大気汚染等の人為的な要因など様々なものが考えられるが、日光の山を見ると、樹木の被害は主に南東側の斜面に集中し、北側の斜面は割合健全である。奥白根山の隣の前白根山につながる尾根筋では、尾根とその南東側では激しく木が枯れているのに、北側の斜面は青々としているというところがある。日光の山々の南東方向には東京・首都圏が控えており、首都圏で放出されている大量の大気汚染物質が、何らかの悪さをしているのではないかと疑われる。

2. 奥日光山岳域のオゾン 最近光化学スモッグという言葉が最近あまり耳にしなくなったが、光化学スモッグがなくなった訳ではない。確かに光化学スモッグ事件以降、自動車の排ガス規制なども厳しくなり、東京周辺の空気もきれいになって、スモッグがなくなったかのような感じを受ける。ところが、表1に示した平成6年度の、高い光化学オキシダント濃度が記録された測定局を見ると、東京や神奈川などの、人口が密集し、汚染ガスの発生源が多い地域よりも、山に近い北関東の群馬県に非常に多いことがわかる。近年では、最高オゾン濃度が首都圏の臨海地域よりも内陸部で記録されることが多くなっている。

表1 平成6年度の高濃度光化学オキシダント（5-20時の1時間
平均値が120ppb以上）が記録された測定局

	都道府県	市 区	120ppb 以上の日数
1	群馬	伊勢崎市	25
2	群馬	館林市	24
3	群馬	桐生市	20
3	群馬	藤岡市	20
5	群馬	渋川市	19
6	三重	四日市市	17
7	埼玉	川越市	16
7	三重	四日市市（南）	16
7	奈良	王寺町	16
10	群馬	高崎市	14
10	群馬	富岡市	14
10	群馬	箕郷市	14
10	群馬	新田町	14
10	東京	田無市	14

この光化学スモッグの中で最も悪役を演じるオキシダントの、主成分であるオゾンは、米国の全国酸性降下物評価プログラム（NAPAPと略称される）においても森林被害の第一原因として上げられている。オゾンの樹木に対する影響はすでに良く知られているところである（Sandermann et al., 1997）。我々は奥日光前白根山の頂上近く、標高2200m付近でオゾン濃度を測定し、夏、気象条件が整うと、100ppbを超えるような高い濃度のオゾンが届いていることを確認した。

図1に示されているように、高い濃度のオゾンが観測されたとき風は南東から吹いており、北西の風が吹いているときはオゾンの濃度が低くなっていた。

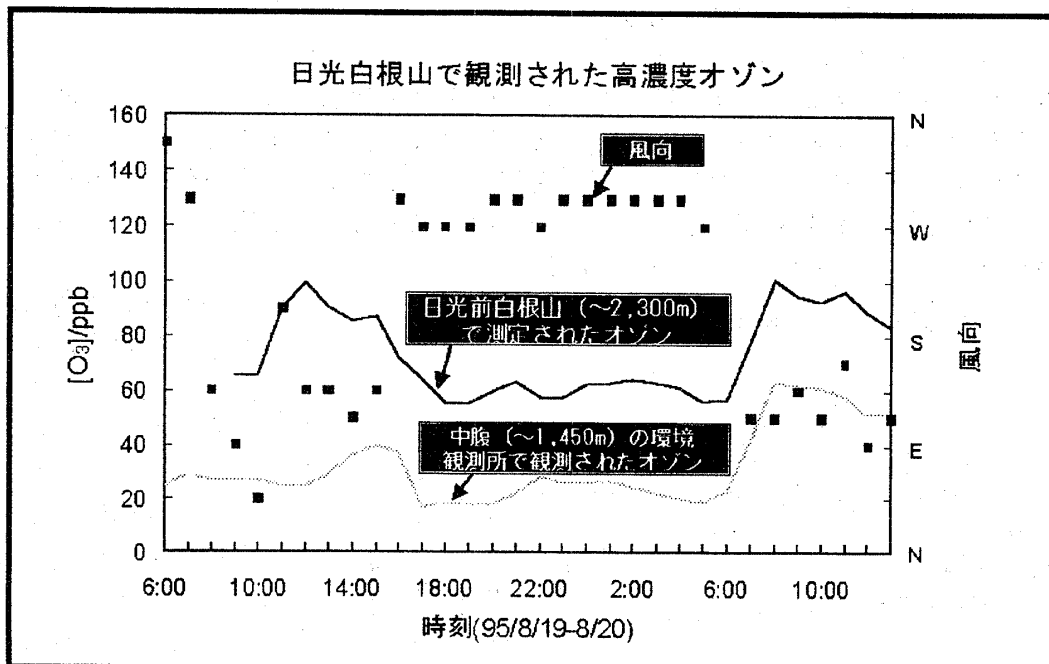


図1 白根でのオゾン濃度

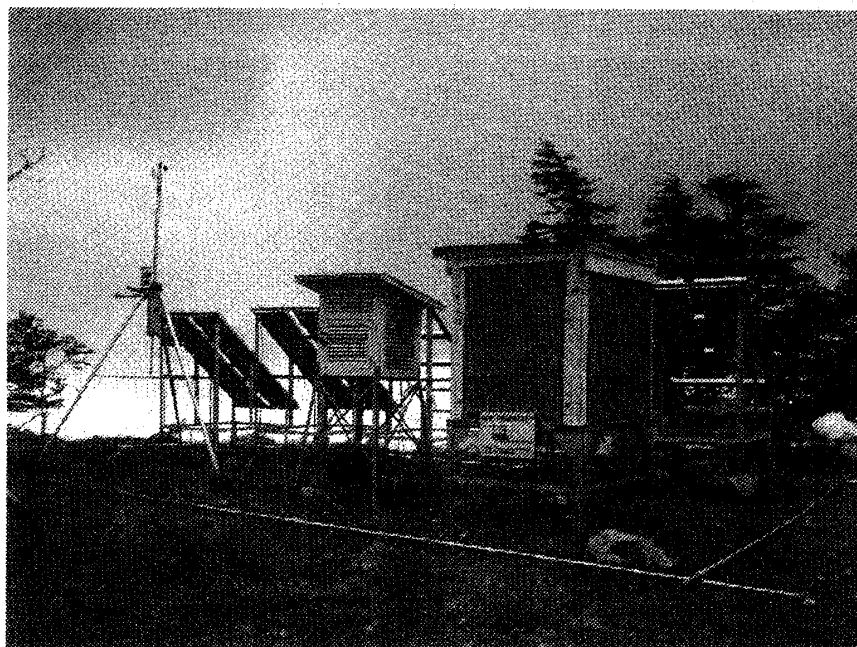
光化学スモッグの原因物質は窒素酸化物と炭化水素だが、これから光化学オキシダントが生成するまでには少し時間がかかる。関東で言えば、東京や横浜で出た排気ガスが海風によって埼玉や群馬の内陸部に輸送さ

れていく過程で太陽の光を受け、反応してオゾンが生成する。海風で内陸に輸送された汚染物質は夜間には陸風によって海上に押し戻される。夏に晴天が長く続くと、このような陸風・海風の循環が繰り返される。このとき、地上付近のオゾンは車などから放出されるNOと反応したり、地面や建造物、植物などと接触して分解したりして、少しずつなくなっていくが、上空ではオゾンの寿命がかなり長くなり、高濃度に蓄積されることがある。我々が奥日光の山の上で高濃度のオゾンを

観測したのと同じ年、国立環境研究所の若松さんらは飛行機を使って関東上空の大気汚染物質の濃度を調べ、関東平野の上空1000m付近で300ppbという非常に高いオゾンを観測した。上記のようにして蓄積されたオゾンだったと考えられる。

白根山でのオゾン濃度の長期的な変動を調べるため、本年7月に上記観測点に電池駆動ダシビ型オゾン計を設置した。

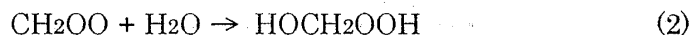
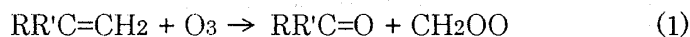
図2 前白根山頂上直下の鞍部に設置したオゾン計等



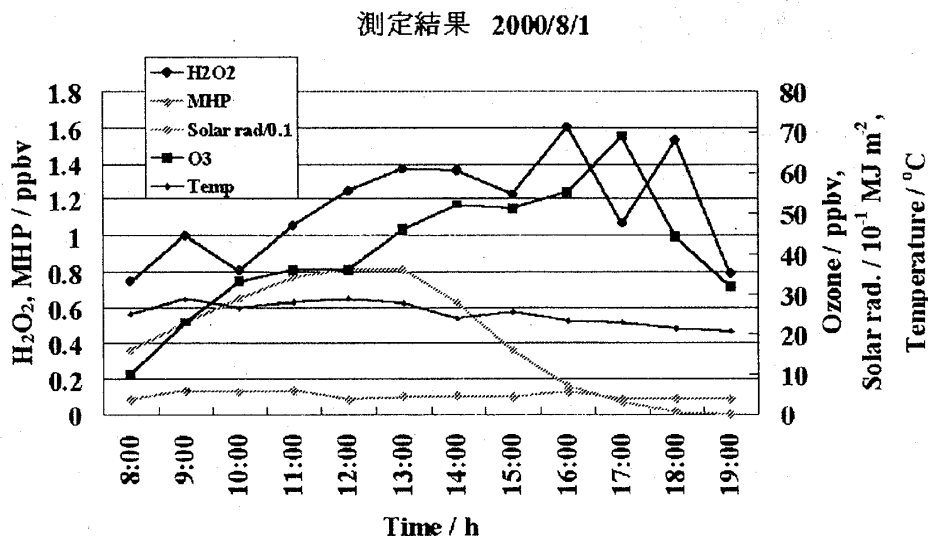
3. 森林地域での過酸化水素

オゾン自身も毒性の高いガスだが、高濃度のオゾンが森林に到達すると、そこで樹木が放出しているテルペン類などの天然炭化水素と反応して、過酸化水素や有機過酸化水素などの酸化力が強く、毒性の高い物質が森林内に生成することになる (Gab et al., 1985; Hewitt and Kok, 1990; Hatakeyama et al., 1993; Lee et al., 1993)。これが樹木にダメージを与えるのではないかと、我々は考えている。オゾンはエチレンやプロピレンのような分子内に二重結合を持つ炭化水素と

素早く反応する。



植物が放出しているイソプレンやテルペン類と呼ばれる天然の炭化水素は、ほとんどが分子内に二重結合を持っているため、オゾンと非常によく反応する。我々は大型の光化学反応チャンバーを使って、オゾンとこのような天然の炭化水素との反応を調べ、上記のように過酸化水素や有機の過酸化物が空气中に生成することを確認した。これらの過酸化物のガスは植物にとって非常に毒性が高いことが知られている(Hewitt and Terry, 1992)。



奥日光で過酸化物の濃度の変化を測定したところ、図3に見られるような日変動パターンを示した。また図4に見られるようにオゾン濃度ときわめてよい相関を示すことがわかった。また風向との相関を調べてみると、山の上での高濃度オゾンの出現と同じように、南東風との相関が見られた。

図3 国立環境研究所奥日光環境観測所で測定した過酸化物の日変化 (2000年8月)

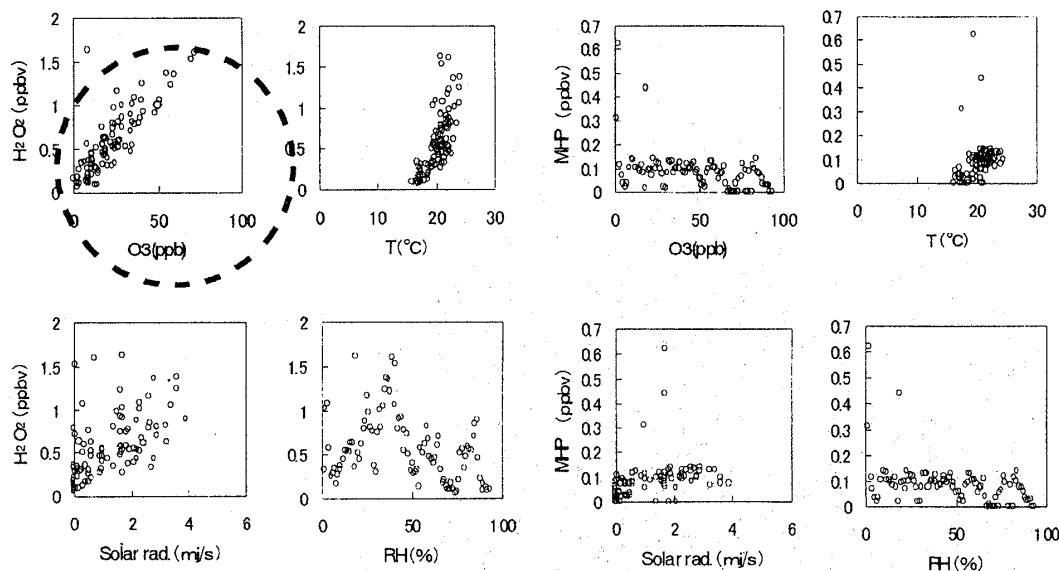


図4 奥日光環境観測所で測定した過酸化物濃度と種々のパラメーターとの相関

一方、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高度で測定したところ、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。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。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。

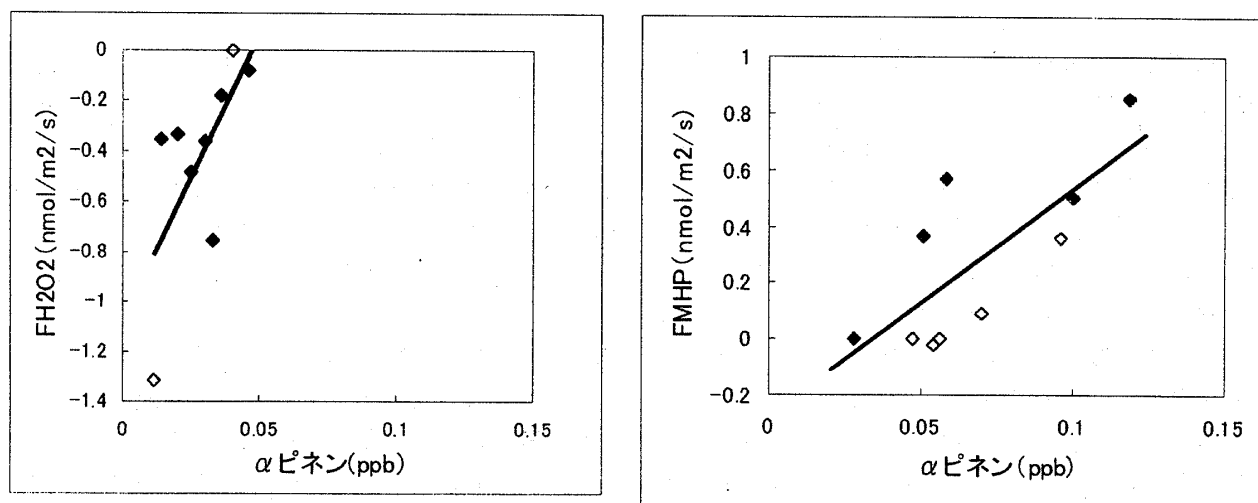
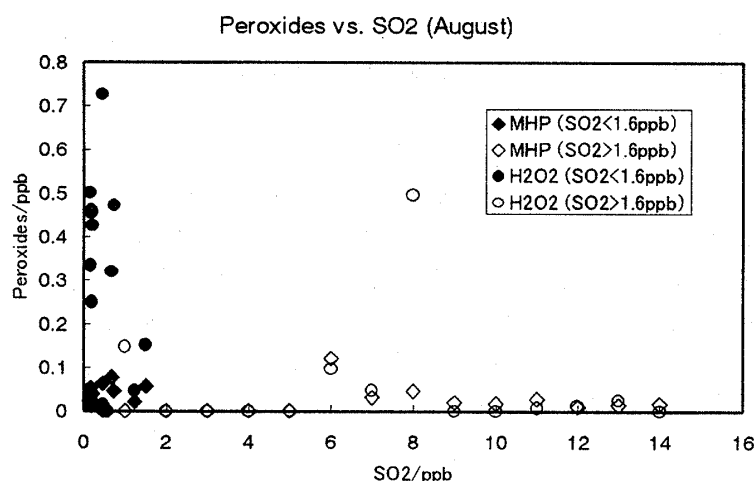


図 5 : テルペン (代表として α -ピネン) 濃度に対する過酸化水素と MHP のフラックスの依存性



また三宅島噴煙の影響と思われる SO_2 濃度が高い条件下では MHP、 H_2O_2 のいずれも濃度が低下したが、 H_2O_2 の濃度低下が顕著であり、 SO_2 との反応速度定数の差が現れているものと見られ興味深い。

図 6 : H_2O_2 vs SO_2

文献

- Gab, S., E. Hellpointner, W. Turner, and W. V. Korte (1985): Hydroxymethylhydroperoxide and bis(hydroxymethyl)peroxide from gas-phase ozonolysis of naturally occurring alkenes. *Nature (London)*, 316, 535-536.
- Hatakeyama, S., H. Lai, S. Gao, and K. Murano (1993): Production of hydrogen peroxide and organic hydroperoxides in the reactions of ozone with natural hydrocarbons in air. *Chem. Lett.*, 1993, 1287-1290.
- Hewitt C. N., and G. L. Kok (1990): Hydroperoxides in plant exposed to ozone mediate air pollution damage to alkene emitters. *Nature (London)*, 344, 56-58.
- Hewitt, N. and G. Terry, Understanding ozone plant chemistry, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1891-1892 (1992).
- Lee, J.H., D. F. Leahy, I. N. Tang, and L. Newman (1993): Measurement and speciation of gas phase peroxides in the atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 98, 2911-2915.
- Sandermann, H., A. R. Wellburn, and R. L. Heath (eds.) (1997): Forest Decline and Ozone. Springer, Berlin.