

沖縄島沿岸における大気—海水間の過酸化水素の挙動

新垣 雄光^{*†}・伊古田 博嗣^{**}・岡田 孝一郎^{**}
黒木 由貴子^{**}・中島 仁美^{**}・棚原 朗^{***}

(2007年1月22日受付, 2007年4月18日受理)

Behavior of hydrogen peroxide between atmosphere and coastal seawater around Okinawa Island

Takemitsu ARAKAKI^{*}, Hirotsugu IKOTA^{**}, Kouichirou OKADA^{**},
Yukiko KUROKI^{**}, Hitomi NAKAJIMA^{**} and Akira TANAHARA^{***}

* Department of Chemistry, Biology and Marine Science,
University of the Ryukyus

1 Senbaru Nishihara-cho, Okinawa 903-0213, Japan

** Graduate School of Engineering and Science, University of the Ryukyus

1 Senbaru Nishihara-cho, Okinawa 903-0213, Japan

*** Instrument Research Center, University of the Ryukyus

1 Senbaru Nishihara-cho, Okinawa 903-0213, Japan

† Corresponding author (arakakit@sci.u-ryukyu.ac.jp)

We studied hydrogen peroxide (H_2O_2) concentrations in seawater to better understand contribution of air-to-seawater partitioning of gaseous H_2O_2 during clear-sky conditions. Hydrogen peroxide concentrations were determined by POHPAA dimmer technique with a flow injection system. We collected coastal seawater at Sesoko Island and Hama-gyokou fishing port in Okinawa Island. The seawater samples were exposed to solar radiation in three different conditions. First condition is natural seawater, named "Open seawater", which is influenced by all the natural conditions such as solar radiation, seawater mixing, tidal movement, and microbial and phytoplankton activities. Second condition is seawater kept in the plastic container, named "Closed seawater", which avoids influences of seawater mixing and tidal movement. Third condition is seawater kept in quartz test tubes, named "Test Tube seawater", which avoids influences of seawater movement and air-to-seawater partitioning of H_2O_2 . Comparison between Open and Closed seawaters showed that H_2O_2 concentrations in Open seawater were almost always lower than that of Closed seawaters, indicating that H_2O_2 concentrations were strongly influenced by seawater mixing, tidal movement, and microbial and phytoplankton activities. Comparison between Closed and Test Tube seawaters showed little difference in H_2O_2 concentrations between the two conditions, indicating that air-to-seawater partitioning of H_2O_2 had little influence on H_2O_2 concentrations in seawater during clear-sky conditions, and that increase in H_2O_2 concentration was mainly due to in situ photochemical reactions.

Key words: Hydrogen Peroxide, Air-seawater interface, Flow injection analysis, Photochemistry, Okinawa

* 琉球大学理学部海洋自然科学科
〒903-0213 沖縄県西原町千原1番地
** 琉球大学大学院理工学研究科
〒903-0213 沖縄県西原町千原1番地
*** 琉球大学機器分析支援センター
〒903-0213 沖縄県西原町千原1番地

1. はじめに

大気中の過酸化水素 (H_2O_2) は、有機化合物 (例えば、ホルムアルデヒド) が太陽光で光分解して生成するヒドロペルオキシドラジカル (HO_2) 2分子が不均化反応して生成する (Gunz and Hoffmann, 1990;

Sakugawa *et al.*, 1990; Lee *et al.*, 2000)。 H_2O_2 はヘンリー定数が比較的大きい ($1 \times 10^5 \text{ M atm}^{-1}$) ため、降水などの液相に溶けやすい (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Seinfeld and Pandis, 1998)。降水に溶け込んだ H_2O_2 は、雨などの湿性沈着として海水に溶けていく。Avery Jr. *et al.* (2005)や Kieber *et al.* (2001)の最近の研究では、降雨直後に海中の H_2O_2 濃度が急激に上昇したことを報告している。

晴天の日に沖縄島北部の大気中で観測された H_2O_2 濃度は日中高く、夜間に低い日周変化を示し、最大濃度は5.4 ppbvと報告されている (Arakaki *et al.*, 2005)。また、同時に観測された沖縄島沿岸の海中での H_2O_2 の最大濃度は160 nMであり、これまでに他の研究者が報告した表層海水の濃度とほぼ同程度であった (赤根ほか, 2005; 山下ほか, 1994)。

大気と表層海水間で物質移動が平衡にあると仮定すると、例えば先の大気中 H_2O_2 濃度5.4 ppbvの場合、表層海水での濃度は540,000 nM (540 μM) 程度になると見積もられる。大気中 H_2O_2 の実に1/3,000が海水と平衡になっただけでも観測された表層海水中の H_2O_2 濃度を十分説明することが可能となる。ここで、Fogg and Sangster (2003)によれば、純水と海水に対するヘンリー定数の比 ($k_{\text{HW}}/k_{\text{HSW}}$)は、24種類の化合物に対して1.12~1.49の範囲であり、わずかながら海水への溶け難さを示している。海水に対する H_2O_2 のヘンリー定数はまだ報告されていないが、仮に、純水に対する値の半分であった場合 ($k_{\text{HW}}/k_{\text{HSW}}=2$)でも、大気中の H_2O_2 がわずかに海水に溶けるだけで、海中の H_2O_2 濃度を説明することが可能である。

晴天時における海中 H_2O_2 の起源として、大気から海水への乾性沈着及び海中での溶存有機物などの光化学的生成が考えられるが、それぞれの寄与について実験的に求めた研究例はほとんどない。そこで、本研究では晴天時における沿岸海中の H_2O_2 について、大気から海水への乾性沈着の寄与および光化学反応による寄与を実験的に明らかにすることを目的として研究を行った。

2. 試料および方法

2.1 試薬と海水試料

過酸化水素の定量は、p-ヒドロキシフェニル酢酸 (POHPAA) の二量体化反応を用いた (Fujiwara *et al.*, 1993; 山下ほか, 1994; 中島ほか, 2004; Arakaki *et al.*, 2005)。POHPAAは関東化学製で、ペルオキ



Fig. 1 Location of sampling points in Okinawa Island.

ジダーゼおよびカタラーゼは、Sigma-Aldrich Co.製を用いた。その他の試薬は、全て関東化学製の特級試薬であった。溶液の調整には、「Milli-Q水」($\geq 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, Millipore)を用いた。

本研究では、Fig. 1に示す沖縄本島中部の浜漁港 (Hama-gyokou)で2回と北部の瀬底島 (Sesoko Is.)で3回、計5回のフィールド実験を行い、計115試料の H_2O_2 濃度を測定した。海水試料は、9:00~15:00の間で1時間ごとに表層海水 (~表層10 cm)を棧橋から採取した。海水を採取した際の天候は、8月6日の瀬底島 (試料番号 SI-080604)で午後1時頃、にわか雨がわずかに降ったが、それ以外は晴れ時々曇りであった。風速は、海水採取場所に最も近い気象庁の観測点である那覇 (浜漁港から直線距離で約12 km)と名護 (瀬底島より直線距離で約10 km)地点で4~9 ms^{-1} 程度であり、比較的穏やかな天候時にフィールド実験を行った。

午前9時に採取した海水を以下の三つの条件下で太陽光にさらし、時間ごとに試料海水を採取した。まず一つ目は、時間ごとに直接海から柄杓ですくった海水で、これを以後「Open海水」とする。この試料は、乾性沈着、潮汐や波の動き、微生物、植物プランクトンなど全ての環境因子による影響を受ける。二つ目は半透明の容器 (30×45 cm)に深さ約10 cmになるように午前9時に採取した海水を入れたもので、これを以後「Closed海水」とする。この試料は、海水の混合を除き、大気に開放されている。三つ目は石英試験

管（5～7本）に海水を満たし密封したもので、これを以後「Test Tube 海水」とする。この試料は、大気との接触及び海水の混合を除き、光化学反応のみの影響を受ける。

これらの試料は時間ごとに5 mL シリンジで採取し、現場でフィルター径13 mm, 孔径0.45 μm のPP製シリンジフィルター（WHATMAN）を用いてろ過した。その後、山下ほか（1994）および Arakaki *et al.*（2005）の方法に従い、過酸化物を濃度の異なるカタラーゼで分解することで、有機過酸化物、 H_2O_2 、バックグラウンドを分け、POHPAA の入った蛍光試薬とアンモニア緩衝液（pH=10）で固定し、クーラーボックス内で冷蔵保存した。試料は琉球大学の実験室に持ち帰り、24時間以内にフローインジェクション（FIA）法を用い、蛍光強度を測定し H_2O_2 の濃度（検出限界：15 nM）を決定した。なお、予備実験の結果、 H_2O_2 を固定した試料を冷暗所で保存した場合、48時間以内では蛍光強度は測定誤差の範囲内（ ± 10 nM）で安定していた。また、注射器とシリンジフィルターを用いて加圧ろ過した場合と、ろ過器を用いて減圧ろ過した場合で濃度差を確認した結果、6回の実験において、誤差の範囲内で差は見られなかった。さらに、本研究では沿岸海水中に懸濁物質が見られたため、海水試料をろ過したが、ろ過をしない場合と野外でシリンジフィルターを用いてろ過した場合を比較したところ、3回の実験中2回で有意差は見られなかった。残り1回については、ろ過後、差（+130 nM）が見られたものの、その原因について懸濁物質が存在することで蛍光が低下したのか、またはろ過過程による影響かは特定できなかった。試料採取時に pH（Thermo ORION, model 0290A）と海水温度を測定した。さらに、Open 海水中の溶存有機炭素（DOC）を全溶存炭素計（Shimadzu TOC-V_{CSH}）で測定した。日射量の測定は紫外線量と日射量の両方が測定できる

日射計（LI-COR, LI1000 data logger）を用いた。

3. 結果と考察

3.1 沖縄島沿岸海水中の過酸化水素濃度

Table 1に本研究で観測された Open 海水中の H_2O_2 濃度および pH, 海水温度, DOC 濃度を示す。晴天時に沖縄島沿岸で観測された H_2O_2 濃度の全平均（ \pm 標準偏差）は、 110 ± 40 nM であった。それぞれの観測日の平均値は80～160 nM であり、2002, 2003年に行ったフィールド実験と同様の結果であった（Arakaki *et al.*, 2005）。SI-080604試料で観測された最大濃度220 nM は、直前にわずかに降った雨により湿性沈着した H_2O_2 の影響である。Avery Jr. *et al.*（2005）も降雨直後に急激な H_2O_2 濃度の増加を観測している。

表層海水温度は、1月に行った観測（SI-010705）において20°C 以上であり、8月の30.6°C との差は、約10°C であった。また、Closed 海水と Open 海水の水温を比較したところ、データがなかった8月6日を除いた実験日において、平均1.0°C, 最大3.7°C 水温が高くなっていた。一般に H_2O_2 のように光化学反応によって生成する物質は温度に大きく依存しないことが知られている。また、 H_2O_2 の平均濃度とフィールド実験日の平均海水温度には強い相関が見られなかったため、Closed 海水と Open 海水に見られた温度差による H_2O_2 濃度への影響は小さいと考えられる。DOC 濃度については、沿岸海水にも関わらず、比較的变化が小さく、0.9～1.7 ppm の範囲であった。

3.2 過酸化水素と環境因子との相関関係について

海水中の H_2O_2 濃度に影響する環境因子を調べるために、Open 海水、Closed 海水および Test Tube 海水中の H_2O_2 濃度と紫外線量、積算紫外線量および DOC 濃度の相関を調べた。表層水中の H_2O_2 の発生源として、有機化合物の光化学反応が知られている（Cooper

Table 1 H_2O_2 concentration for the Open seawater.

Sample	Range of H_2O_2 (nM)	Average of H_2O_2 (nM)	Range of pH	Water Temperature (°C)	Range of DOC (ppm)
SI-080604	110~220	160	7.93~8.15	29.0~30.6	1.26~1.43
HG-102104	60~130	90	8.20~8.24	24.5~25.7	1.16~1.67
HG-112504	80~180	130	8.17~8.19	21.4~22.8	1.05~1.25
SI-120904	40~110	80	8.12~8.29	22.3~23.4	0.94~1.15
SI-010705	50~140	110	8.17~8.34	20.7~21.9	0.99~1.23

Note: SI and HG in the sample indicate samples collected at Sesoko Island (SI) and Hama-Gyokou (HG), and the following numbers indicate date of collection. 080604 should be read as August 06, 2004.

et al., 1994) ため、紫外線量や積算紫外線量と強い正の相関が期待された。しかし、紫外線量とは、相関係数 (r^2) が0.00~0.72であり、Closed 海水とは比較的強い相関が見られたものの、明白な相関関係は見られなかった。 H_2O_2 濃度と積算紫外線量との相関では、Open 海水よりも Closed 海水および Test Tube 海水の試料で比較的強い相関 ($r^2=0.01\sim0.99$) が見られた実験日もあった。これは、Closed 海水および Test Tube 海水では、海水の混合や潮汐などの環境要因が除かれ、光化学反応の寄与が大きく影響したためである。また、比較的雲が多かった11月25日 (HG-112504) と1月7日 (SI-010705) では、他の日と比べて積算紫外線量の増加速度が遅く、15:00になっても H_2O_2 濃度は増加し続けていたため、高い相関 ($r^2=0.99, 0.94$) を示したものと考えられる。赤根ら (2004) が広島湾で行った研究でも、 H_2O_2 濃度と日射量との間には強い相関は得られなかった。その原因として、海水中の H_2O_2 濃度が最大になる時刻と日射が最大になる時刻がずれたことを挙げている。

DOC 測定用の海水は、各フィールド実験日に Open 海水を採取するときのみ採取した。 H_2O_2 の発生源とされる有機化合物の濃度の指標となる DOC 濃度と H_2O_2 濃度との相関は相関係数 r^2 値が0.0001~0.60の範囲でそれぞれのフィールド実験日で異なった値を示した。DOC 濃度は有機物に含まれる炭素濃度を示してはいるが海水中に存在する有機物の組成についての情報を与えない。よって、フィールド実験日ごとに有機物の組成が異なっていた可能性がある。なお、Closed 海水と Test Tube 海水については、時間ごとに DOC 用の試料を採取しなかったため、相関を調べることはできなかった。

3.3 Open 海水と Closed 海水の比較

Open 海水と Closed 海水の違いは、海水の潮汐および波の動き、底層海水と表層海水の混合、さらに時間とともに変化する可能性のある微生物や植物プランクトンなどの生物活動による影響の有無である。両条件下にある海水試料中の H_2O_2 濃度の経時変化を Fig. 2に示す。5回のフィールド実験に共通していることとして、 H_2O_2 濃度が午前9時から日中にかけて、徐々に増加したことが挙げられる。なお、午前9時に採取し、暗所に保存した海水試料 (Dark Control) 中の H_2O_2 濃度の変化を調べた結果、実験終了時の15:00または、15:30において、ほとんど分解されていなかった (Fig. 2)。5回のフィールド実験において、試料番

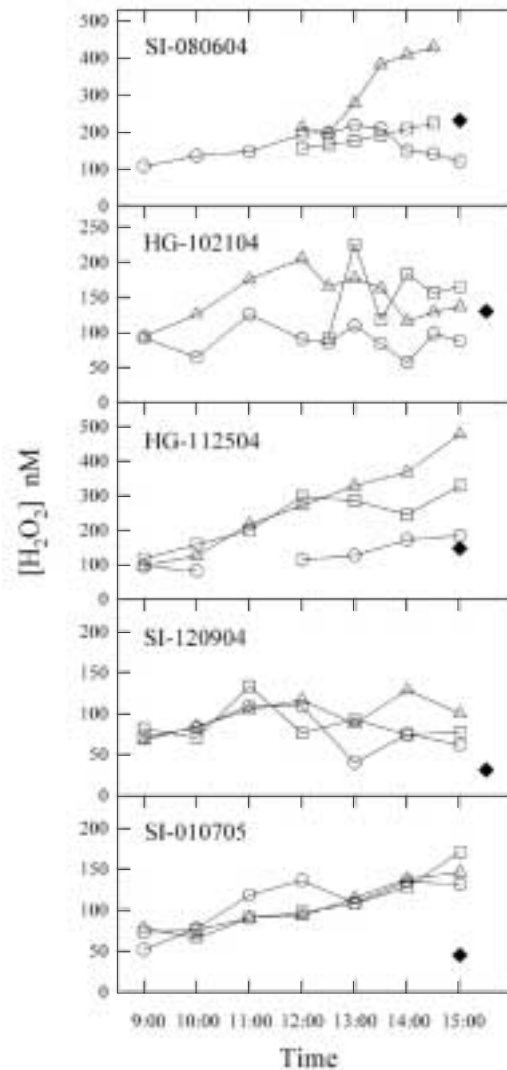


Fig. 2 Diurnal variation of H_2O_2 concentrations for; “Open Seawater” (○), “Closed Seawater” (△), “Test Tube Seawater” (□) and Dark Control (◆) samples. The SI stands for Sesoko Island and the HG stands for Hamagokou, and the following numbers indicate the dates of the field study. For example, read SI-080404 as Sesoko Island on August 04, 2004.

号 SI-010705の午前11時と12時の2点を除き、Open 海水中の H_2O_2 濃度は、Closed 海水よりも低い濃度を示した。

各実験日の同時刻における H_2O_2 濃度の平均 ($n \geq 4$) を求め、Fig. 3に示した。Open 海水中の H_2O_2 濃度は、Closed 海水および Test Tube 海水よりも常に低い結果となった。 H_2O_2 濃度が増加している時間帯

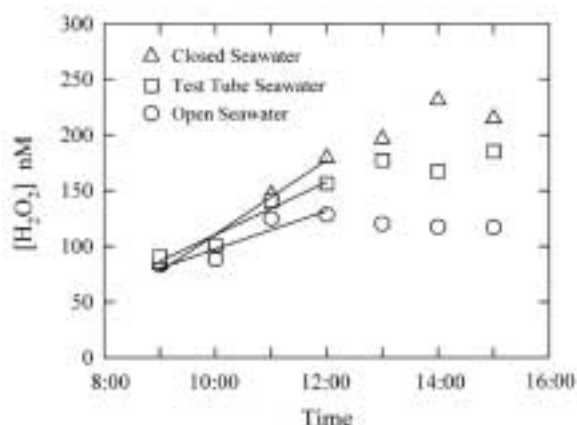


Fig. 3 Diurnal variation of mean H_2O_2 concentrations ($n \geq 4$) for the field experiments ($n = 5$). Each symbol indicates; “Open Seawater” (\circ), “Closed Seawater” (\triangle), and “Test Tube Seawater” (\square). The linear regression lines were obtained using data between 9:00 and 12:00. The slope of the linear regression lines indicates H_2O_2 accumulation rates.

(9時から12時)における増加速度を求めた結果、Open 海水中での増加速度は、 17.2 nMh^{-1} ($r^2 = 0.88$)であり、Closed 海水中での増加速度は、 33.4 nMh^{-1} ($r^2 = 0.9$)であった。このことから、Open 海水では、 H_2O_2 濃度の増加速度が Closed 海水のほぼ半分であることがわかった。

瀬戸内海で行われた研究では、海水中の H_2O_2 濃度は、表層水で最も高く、水深が深くなるにつれて低くなっていったと報告されている (Fujiwara *et al.*, 1993; 赤根ほか, 2004)。Avery Jr. *et al.* (2005)の研究でも同様の傾向が観測されている。このことから、表層海水中の H_2O_2 は潮汐や海水の流れによって、 H_2O_2 濃度の低い底層海水と混合され濃度が低くなったことが十分示唆される。海水の試料を採取した棧橋付近では風が穏やかな日でも波が棧橋や砂浜とぶつかっており、表層海水と底層海水が混合されていたことが考えられる。しかし、本研究では、深度ごとの H_2O_2 濃度の測定や潮汐などの海水の細かい動きについては調べていないため、 H_2O_2 濃度の低い底層海水との混合だけで Open 海水の濃度を説明することはできない。さらに、午前9:00に暗所に保存した試料中では暗反応による H_2O_2 濃度の大きな増減は見られなかったが、Wong *et al.* (2003)は、 H_2O_2 を分解する海洋性植物プランクトンが多数いることを報告している。これら

のことから、個々の環境因子がどの程度寄与したかは明らかではないが、沿岸海域における表層海水の H_2O_2 について、潮汐や海水の流れ、さらに時間と共に変化する可能性のある微生物や植物プランクトンの活動などの影響を強く受け、濃度増加が抑えられていることは明らかとなった。

3.4 Closed 海水と Test Tube 海水の比較

Closed 海水と Test Tube 海水を比較することで、大気中の H_2O_2 の乾性沈着による影響を調べることができる。Closed 海水と Test Tube 海水の時間変化を Fig. 2に示す。5回のフィールド実験において、全てに共通する明白な挙動は見られなかったが、HG-112504, SI-120904と SI-010705の3回のフィールド実験においては、大気に開放されている Closed 海水中の H_2O_2 と Test Tube 海水中の H_2O_2 は、ほぼ同じ挙動を示した。これらの結果から、 H_2O_2 のヘンリー定数は大きいにもかかわらず、風速が穏やかな晴天時には、大気から乾性沈着する H_2O_2 量は少なく、海水中の H_2O_2 濃度の増加は主に光化学生成によるものであることが示された。

Fig. 3に示すように、太陽光による H_2O_2 の光生成速度を H_2O_2 が上昇している時間帯 (9時から12時)で求めると、Closed 海水中では、 33.4 nMh^{-1} ($r^2 = 0.97$)、Test Tube 海水中では 23.7 nMh^{-1} ($r^2 = 0.95$)でありその差は29%であった。Closed 海水と Test Tube 海水に見られる差の原因として、実験に用いた石英試験管の太陽光透過率が約85%で、試験管内の海水が受ける光がそれだけ弱かったためであると考えられる。

本研究のフィールド実験で得られた H_2O_2 の光生成速度は、先に実験室内で中島ほか (2004)が求めた速度と同程度であった。Avery Jr. *et al.* (2005)が Bermuda Atlantic Time Series Stationで観測した H_2O_2 の光生成速度は 6.6 nMh^{-1} で、本研究で求めた値の約1/5倍であった。また、Moore *et al.* (1993)が、カリブ海で行った実験での光生成速度は $24 \sim 130 \text{ nMh}^{-1}$ で、本研究の結果より数倍高い値であった。これらの差は、海水採取場所による溶存有機物の違いや光強度の違い、さらに H_2O_2 を分解または生成する微生物や植物プランクトンの違いなどが影響したためであると考えられる。

Closed 海水と Test Tube 海水の比較から、これまで Thompson and Zafiriou (1983) および Kieber *et al.* (2001)が大気中の H_2O_2 濃度と気体の移動速度に

基づいて報告しているように、大気中の H_2O_2 が乾性沈着することによる海水中 H_2O_2 濃度への寄与は沿岸海水においても小さいことが実験的に確認された。

4. ま と め

穏やかな天候時における沖縄沿岸の表層海水中には、80~160 nM 程度の H_2O_2 が存在することがわかった。海水中の H_2O_2 と紫外線量、積算紫外線量、DOC 濃度との相関は試料を採取した日によって大きく異なっていた。Open 海水と Closed 海水の比較から、表層海水における H_2O_2 濃度は、太陽光の影響だけでなく、潮汐や波の動き、さらに微生物や植物プランクトンなどに大きく影響されることが明らかとなった。Closed 海水と Test Tube 海水中の H_2O_2 濃度の日周変化を比較したところ、それら二つの日周変化はほぼ同じ挙動を示した。このことから、本研究を行った気象条件下では、大気中の H_2O_2 による乾性沈着は表層海水中の H_2O_2 濃度にほとんど寄与しないことが実験的に明らかとなった。

謝 辞

本研究は、日本学術振興会の科学研究費補助金（課題番号14703036, 17510013）および琉球大学21世紀COEプログラム「サンゴ礁島嶼系の生物多様性の総合解析」の支援にて行いました。ここに感謝の意を表します。

引用文献

- 赤根幸子, 牧野慎也, 橋本典親, 八束陽介, 河井裕, 竹田一彦, 佐久川弘 (2004) 広島湾における海水中の過酸化水素の分布と挙動. *海の研究*, **13** (2), 185-196.
- Arakaki, T., Fujimura, H., Hamdun, A. M., Okada, K., Kondo, H., Oomori, T., Tanahara, A. and Taira, H. (2005) Simultaneous Measurement of Hydrogen Peroxide and Fe species (Fe (II) and $\text{Fe}_{(\text{tot})}$) in Okinawa Island Seawater - Impacts of Red Soil Pollution. *J. Oceanogra.* **61**, 561-568.
- Avery, Jr. G. B., Cooper, W. L., Kieber, R. J. and Willey, J. D. (2005) Hydrogen peroxide at the Bermuda Atlantic Time Series Station: Temporal variability of seawater hydrogen peroxide. *Mar. Chem.* **97**, 236-244.
- Cooper, W. J., Shao, C., Lean, D. R. S., Gordon, A. S. and Scully, Jr. F. E. (1994) Factors Affecting the Distribution of H_2O_2 in Surface Waters. In: *Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs* (ed. L. A. Baker), American Chemical Society, Washington D. C., pp. 391-422.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, Jr. J. N. (2000) *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, San Diego.
- Fogg, P. G. T. and Sangster, J. M. (Ed.) (2003) *Chemicals in the Atmosphere-Solubility, Sources and Reactivity*, Wiley, New York.
- Fujiwara, K., Ushiroda, T. and Takeda, K. (1993) Diurnal and seasonal distribution of hydrogen peroxide in seawater of the Seto Inland Sea. *Geochem. J.* **Vol. 27**, 103-115.
- Gunz, D. and Hoffmann, M. R. (1990) Atmospheric chemistry of peroxides: A review. *Atmos. Environ.* **24A**, 1601-1633.
- Kieber, R. J., Cooper, W. J., Willey, J. D. and Avery Jr. G. B. (2001) Hydrogen peroxide at the Bermuda Atlantic time series Station. Part 1: Temporal Variability of Atmospheric Hydrogen Peroxide and Its Influence on Seawater Concentrations. *J. Atmos. Chem.* **39**, 1-13.
- Lee, M., Heikes, B. G. and O'Sullivan, D. (2000) Hydrogen peroxide and organohydroperoxides in the troposphere: a review. *Atmos. Environ.* **34**, 3475-3494.
- Moore, C. A., Farmer, C. T. and R. G. Zika (1993) Influence of the Orinoco River on Hydrogen Peroxide Distribution and Production in the Eastern Caribbean. *J. Geophys. Res.* **98 (C2)**, 2289-2298.
- 中島仁美, 岡田孝一郎, 藤村弘行, 新垣雄光, 棚原朗 (2004) 沖縄島周辺の海水中で光化学的に生成する過酸化水素. *分析化学*, **53**, 891-898.
- Sakugawa, H., Kaplan, I. R., Tsai, W. and Cohen, Y. (1990) Atmospheric hydrogen peroxide; does it share a role with ozone in degrading air quality?. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1452-1462.
- Seinfeld, J. N. and Pandis, S. N. (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics*, JohnWiley & Sons, Inc., New York.
- Thompson, A. M. and Zafiriou O. C. (1983) Air-sea

- fluxes of transient atmospheric species. *J. Geophys. Res.* **88**, 6696–6708.
- Wong, G. T. F., Dunstan, W. M. and Kim, D. -B. (2003) The decomposition of hydrogen peroxide by marine phytoplankton. *Oceanologica Acta* **26**, 191–198.
- 山下敏弘, 佐久川弘, 藤原祺多夫 (1994) 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, **12**, 1127–1133.
- Yuan, J. and Shiller, A. M. (2001) The distribution of hydrogen peroxide in the southern and central Atlantic ocean. *Deep-Sea Res. II*, **48**, 2947–2970.