

沖縄における大気中過酸化物の計測と挙動に関する研究

伊古田 博 嗣*・小 谷 有 司*・中 島 仁 美**・岡 田 孝一郎*
新 垣 雄 光**・†・棚 原 朗***

(2007年8月22日受付, 2008年1月28日受理)

Temporal Variation of Atmospheric Peroxides in Okinawa, Japan

Hirotsugu IKOTA*, Yuji KOTANI*, Hitomi NAKAJIMA*, Kouichirou OKADA*,
Takemitsu ARAKAKI**・† and Akira TANAHARA***

- * Graduate School of Engineering and Science, University of the Ryukyus
1 Senbaru, Nishihara-cho, Okinawa 903-0213, Japan
- ** Department of Chemistry, Biology and Marine 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 the diurnal variation of atmospheric peroxides from August 2005 to December 2006 at the southern part of Okinawa Island, Japan. A stripping coil technique was used to capture gaseous peroxides in a phosphoric acid solution with its pH adjusted to 3.5. The concentrations of peroxides were determined using the p-hydroxyphenyl acetic acid (POHPAA) dimer technique. For many of the samples studied, the diurnal variation in the hydrogen peroxide (HOOH) mixing ratio did not follow a consistent pattern during the study period. In some cases, the HOOH mixing ratios were higher in the early morning than in the mid afternoon, while in other cases, the HOOH mixing ratios were relatively stable during the daytime. The HOOH mixing ratios ranged from 0.2 to 12.1 ppbv, with a mean of 4.8 ppbv. The HOOH mixing ratios showed seasonal variation with the highest observed in October and the lowest in August. Statistical analyses showed that the HOOH mixing ratios were correlated with the ozone mixing ratios ($r=0.44$), while other on-site meteorological parameters, such as wind direction, wind speed, and temperature, did not show any correlation for the samples studied. Moreover, backward trajectory analyses showed that the HOOH mixing ratios were higher when northern and northwestern winds prevailed.

Key words: Hydrogen peroxide, Okinawa, temporal variation

1. はじめに

大気中の多くの化学物質は、オゾンや過酸化物、ヒドロキシルラジカル (OH ラジカル) のような活性酸素種によって酸化され、分解される (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Seinfeld and Pandis, 1998)。活性酸素種は、大気の浄化を担っているといっても過言ではない。実際、活性酸素種の濃度により、大気中の多く

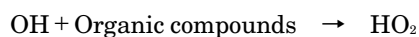
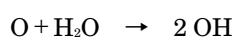
* 琉球大学大学院理工学研究科
〒903-0213 沖縄県西原町千原1番地
** 琉球大学理学部海洋自然科学科
〒903-0213 沖縄県西原町千原1番地
*** 琉球大学機器分析支援センター
〒903-0213 沖縄県西原町千原1番地

の化学物質の寿命は決定される。そのため、活性酸素種の挙動を把握することは、環境中での物質循環を理解する上で重要である。

過酸化物は、 HO_x (HO_2 およびOHラジカル)のリザーバーとしての役割があるだけでなく、雲水中で二酸化硫黄(SO_2)を酸化し、酸性雨の原因となる硫酸を生じ、さらにエアロゾル形成を促進する(Hutterli *et al.*, 2001; Finlayson-Pitts and Pitts, 2000)。最近、ABC (Atmospheric Brown Cloud-Asia) プロジェクトと呼ばれるアジア域を覆う「汚染された雲」に関する研究が国連環境計画 (UNEP) でも注目されており、その中でもアジア地域のエアロゾル発生源の研究は急務であるとされている(Ramanathan and Crutzen, 2003)。また、揮発性有機物などが酸化され、二次生成エアロゾルになる過程において、大気中の活性酸素は重要な役割を果たすことが十分考えられるため、大気中の過酸化物の挙動を解明することは、エアロゾル発生源の理解につながっていく(Carlton *et al.*, 2007)。しかし、日本における大気中の過酸化物の計測例は、濃度が低いことや検出機器が大きく複雑でフィールドでの計測が困難であるため多くない(山下ほか, 1994; Watanabe *et al.*, 1996; Takami *et al.*, 2003; 佐久川ほか, 2005)。

これまでの報告によると、大気中の過酸化水素の混合比(大気化学では、気体成分の存在量(いわゆる濃度)を気体の容積比である混合比として表す)は最大で約14.3 ppbvで、有機過酸化物は約3 ppbvである(Lee *et al.*, 2000)。また、大気中の過酸化水素の混合比は、オゾンとの混合比と相関が見られるという報告(Takami *et al.*, 2003; 佐久川ほか, 2005)や日射量の影響を受けて日周変化や季節変化があるという報告(Sakugawa *et al.*, 1990; Watanabe and Tanaka, 1995; 山下ほか, 1994)、さらに風向と相関がみられるという報告(Olszyna *et al.*, 1988)、湿度と逆相関が見られたとの報告(Watanabe *et al.*, 1996)等がある。

また、過酸化水素(HOOH)は、以下の反応式のように、オゾンの光分解反応からも生成することが知られている(Finlayson-Pitts and Pitts, 2000)。



有機過酸化物(ROOH)については、大気中で O_3 とテルペン類などの炭化水素との反応で生成するという報告(Hatakeyama *et al.*, 1993)やバイオマスの燃焼により直接放出される(Lee *et al.*, 1997)との報告があるが、不明な点が多く残されている。

対流圏のオゾンは、19世紀の終わりから現在までに少なくとも2~3倍に増加していることが知られており(Volts and Kley, 1988)、沖縄でも1990年代において那覇でのオゾンの混合比が、 $2.5 \pm 0.43\% \text{ yr}^{-1}$ で増加し続けていることが報告されている(Lee *et al.*, 1998)。オゾンは増加傾向にあるため、将来的に、過酸化物も同様に増加していく可能性がある。また、オゾンや過酸化物は植物にとって有害(Möller, 1989; Hewitt *et al.*, 1990; Hewitt and Terry, 1992)であり、森林衰退の一因とも考えられていることから、環境保全の観点からもオゾンや過酸化物の混合比のモニタリングは必要であると考えられる。

そこで、本研究では、亜熱帯域に位置する沖縄において大気中の過酸化物を計測し、その挙動の解明を試みた。また、大気中の過酸化物に影響する環境因子を調べた。

2. 試料および方法

2.1 大気捕集と過酸化物の計測

本研究では、沖縄本島南部に位置する琉球大学理学部複合棟3階(地上約10 m, 海拔約140 m)の東に面した窓を利用し、大気中の過酸化物を捕集し混合比の変化を調べた。観測地点はFig. 1に示した。観測地点の南西(約5 km)には人口31万人超の那覇市がある。大気捕集期間は、2005年8月~2006年12月で、一回の大気捕集時間を30分間とし、昼間は1または2時間

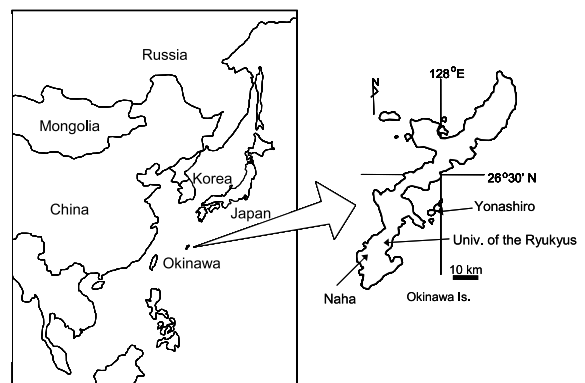


Fig. 1 Sampling location.

毎に、夜間は3時間毎に捕集を行った。さらに、連続サンプリングを2006年8月26日～9月3日の8日間行った。捕集した大気は合計597試料である。

大気中の過酸化物の捕集には、捕集効率が高く共存物質の影響が比較的小さいと言われているストリッピングコイル法を用いた(山下ほか, 1994; 佐久川ほか, 2005)。大気捕集口は、地上から約10 mの高さに設置した。大気捕集口にはエアロゾルを除去するため口径0.45 μm のフィルター (Puradisc™ 25 TF, Whatman Inc.) を付け、それを通してエアポンプ (MP- Σ 300, SIBATA) で吸引した。捕集液には、pHを3.5に調整したリン酸水溶液を用いた。これは、過酸化物が酸性で比較的安定に存在するからである。大気を1.0 L min^{-1} で吸引し、ペリスタポンプ (EYELA MP-1000 A, 東京理科機械) を使って0.5 mL min^{-1} の流速で送液されたリン酸捕集液とコイル内で混合させ、大気中の過酸化物を捕集液に溶け込ませ、その捕集液をガラス製のバイアル瓶 (50 mL容量) に採取した (Arakaki *et al.*, 2005)。大気と捕集液が混合する箇所から捕集瓶までは遮光し、温度を低温で一定に保つために保冷剤で冷却した。ポンプと捕集瓶の間には、捕集液がポンプに入るのを防ぐために、トラップをつけた。

捕集液中の過酸化物の定量は、ペルオキシダーゼを用いたp-ヒドロキシフェニル酢酸 (POHPAA) の二量体化反応を用いた。詳細については、山下ほか (1994), 中島ほか (2004), Arakaki *et al.* (2005), 新垣ほか (2007) に記載されている。カタラーゼを用いた過酸化水素と有機過酸化物の分離・定量法は、佐久川ほか (2005) に記載されている方法を用いた。POHPAAは関東化学製で、ペルオキシ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。過酸化物の測定には、1週間以上暗所に保存し、過酸化水素濃度が検出限界以下 (<15 nM) になった“過酸化水素フリー”のMilli-Q水 (>18.2 M Ω cm)を用いた。他の試薬類の調整には、新鮮なMilli-Q水を用いた。

捕集液中の過酸化物濃度から大気中の混合比 (*Mixing ratio*) は以下の式を用いて計算した。

$$\begin{aligned} \text{Mixing ratio} &= \frac{n_{\text{Peroxides}}}{n_{\text{Air}}} \\ &= \left(\frac{C_{\text{Peroxides}} \cdot V_{\text{sol}} \cdot A_V}{V_{\text{air}}} \right) / \left(\frac{A_V \cdot P}{R \cdot T} \right) \\ &= \left(\frac{C_{\text{Peroxides}} \cdot V_{\text{sol}} \cdot R \cdot T}{V_{\text{air}} \cdot P} \right) \end{aligned}$$

ここで、 $n_{\text{Peroxides}}$ と n_{air} は過酸化物と大気の数密度 (molecules L^{-1})、 $C_{\text{Peroxides}}$ は捕集液中の過酸化物の濃度 (mol L^{-1})、 V_{sol} は捕集液の体積 (L)、 A_V はアボガドロ定数、 V_{air} は捕集した大気の体積 (L)、 P は気圧 (atm)、 R は気体定数 (L atm $\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)、 T は気温 (K) である。また、溶液中の過酸化物の検出限界は15 nMで計測誤差は ± 10 nM (新垣ほか, 2007) であるため、25°C, 1気圧の大気中過酸化物の混合比に換算すると、検出限界は約0.18 ppbvで、計測誤差は約 ± 0.12 ppbvである。

本研究では、エアロゾル除去用のフィルターを使用した場合としなかった場合で、HOOHの濃度を比較した。その結果、フィルターを使用した場合、HOOH濃度は、6.3%減少した。また、HOOHの混合比が約4 ppbvのとき、リン酸水溶液によるHOOHの捕集効率をストリッピングコイル2台を接続し調べた結果、1台目における捕集効率は、90.1%であった。これらのことより、本研究で使用したストリッピングコイル法を用いた捕集装置による大気中HOOHの捕集率は84.4%である。よって、実験で得られた全ての結果をこの値で補正した。なお、佐久川ほか (2005) は、ストリッピングコイルを用いた同様の捕集装置による過酸化水素のフタル酸水素ナトリウム (1 mM, pH = 6) 溶液への捕集効率は、100%であると報告しているため、本研究では、ストリッピングコイルに達するまでに用いたチューブなどで除去される過酸化水素はないものとして過酸化水素濃度を求めている。有機過酸化物については、捕集効率を求めているため、あくまでも参考値として報告する。

2.2 気象、大気汚染物質データ、後方流跡線解析、統計

琉球大学における気象データ (風向, 風速, 気温, 湿度, 雨量, 日射量, 気圧) は琉球大学理学部複合棟屋上に設置してある琉球大学理学部気象ステーション (「マメダス」, コーナシステムKK) から得た。また、大気汚染物質データは環境省大気汚染物質広域監視システムのホームページ (<http://soramame.taiki>).

go.jp/, 2007年11月) から得た。このホームページのデータは1週間分しか残らないため、サンプリングの都度、過去1週間分のデータを保存した。また、2005年度のO₃, SO₂, NO, NO₂, NO_x, SPM (浮遊粒子状物質), CH₄, NMHC (非メタン系炭化水素), COのデータは、沖縄県環境保全課に提供していただいた。CH₄, NMHC, COのデータは、2005年4月~2006年3月までのデータしか得られず、沖縄県では、那覇測定局(琉球大学から直線距離で約9 km)でしか測定していないため、那覇測定局のデータを利用した。それ以外はすべて琉球大学から北東に位置し、直線距離で約24 km 離れた与那城測定局のデータを利用した (Fig. 1)。なお、オゾンの混合比について、那覇測定局と与那城測定局で計測された混合比は、ほとんどの場合、同様の値を示すことを確認した。また、琉球大学がある西原町の西原測定局と那覇および与那城観測局のNO_xとSPM濃度を比較したところ、西原観測局の値は、那覇測定局の値よりも与那城測定局の値に近かった。

さらに、本研究では、気塊の動きを米国海洋大気局 (National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA) のHYSPLIT 4 (<http://www.arl.noaa.gov/>, 2007年11月) を用いた後方流跡線解析から得た。便宜的に、気塊の方向を大気捕集日の3日前に沖縄から見た方向とした。また、大気中過酸化物の混合比と気象および大気汚染物質、気塊の方向との関係を調べるために、統計解析として、Tukey-KramerのHSD検定 (JMP 6.0, SAS) を用いた。

3. 結果と考察

3.1 沖縄における大気中過酸化物の混合比

琉球大学で観測されたHOOH混合比の経時変化をFig. 2に示す。2005年8月から2006年12月まで計50日間の日周変化を示した。HOOH混合比は、0.2 ppbvから12.1 ppbvの範囲で観測され、平均は、4.8 ppbvであった。有機過酸化物 (ROOH) は、あくまでも参考値ではあるが、全実験を通して、常に0.5 ppbv以下であり、大きな日周変化は見られなかった。琉球大学で観測されたHOOH混合比は、奥日光 (Takami *et al.*, 2003) や神奈川県大山 (佐久川ほか, 2005), 広島県 (山下ほか, 1994) で観測された値よりも約2~4倍高い値であった。また、Lee *et al.* (2000) のレビューによれば、これまで報告された最大のHOOH混合比は、9~10月にSouth Atlanticで観測された

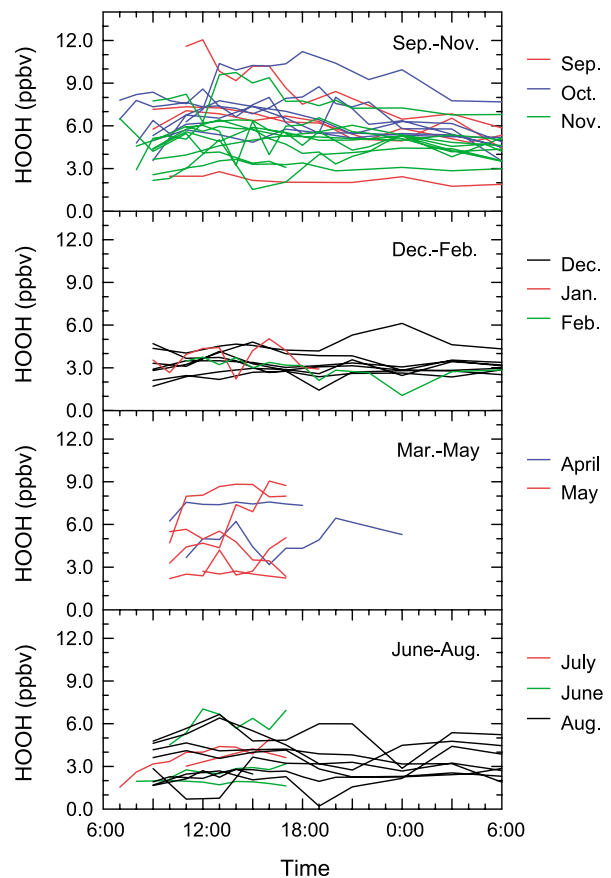


Fig. 2 Diurnal variation of gaseous HOOH mixing ratios between 6:00 and 6:00 (24-h) for 50 sampling events between August 2005 and December 2006. Number of sampling events were: 4 times in September, 7 times in October, 10 times in November, 7 times in December, once in January, once in February, 0 in March, twice in April, 5 times in May, 3 times in June, twice in July and 8 times in August.

14.3 ppbvである。他の地域におけるHOOH混合比は、概ね2~4 ppbvである (特定の地域や時期、測定法などの詳細については、Lee *et al.* (2000) のTable 4を参照)。沖縄における過酸化水素は平均値としても非常に高い混合比で観測された。その原因について詳細は不明ではあるが、NO_xや有機物の混合比、湿度、紫外線量などが影響していることが考えられる。

本研究で明らかになった特徴として、HOOH混合比に明白な日周変化が見られない日が多かったことである (Fig. 2)。過酸化物の発生源として、ホルムアルデヒドなどの有機物が光分解し、大気中の酸素と反応することで生成するヒドロペルオキシド (HO₂) の

不均化反応であることが既に報告 (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000) されていたため、当初、HOOH 混合比は太陽光の強度に大きく影響されると考えていた。しかし、観測を重ねた結果、HOOH 混合比は必ずしも太陽光の強度による変化は示さず、晴れた日中よりも早朝の値が高い日や、一日中、混合比にほとんど変化が見られない観測日もあった (Fig. 2)。

Fig. 3には、大気捕集時の HOOH 混合比の平均値と標準偏差を示した。ここでは、日中の HOOH 混合比は、12:00~17:00にかけて高い値を示してはいるが、12:00~18:00の HOOH 混合比の平均は、5.1 ppbv で、夜間 (19:00~6:00) の平均は4.3 ppbv であり、その差はわずかに0.8 ppbvであった。この結果からも、日中と夜間で HOOH 混合比に差は見られるものの、比較的小さな差でしかないことが明らかとなった。この原因として、日中は、光生成と光分解の差として観測される HOOH の増加が小さかったこと、さらに、夜間は、光分解による消失が起こらず、大気中で HOOH が比較的安定に存在できるため、HOOH の寿命が比較的長いことが挙げられる (Cohan *et al.*, 1999; Schultz *et al.*, 1999)。これらのことより、HOOH の挙動を調べるには、観測現場における過酸化水素の光生成に関わる因子の計測だけでは不十分であり、気塊がどのような気象条件下でどこを通過してきたかなど長期間連続的に調べる必要がある。

3.2 8日間連続観測結果

8日間の連続観測を行い、HOOH 混合比の変動をより連続的に把握しようと試みた。2006年8月26日から9月2日にかけて行った観測結果を Fig. 4に示す。観測期間中の最小混合比は0.21 ppbv で、最大混合比は7.1 ppbv であった。観測初日の8月26日から29日にかけて HOOH 混合比は徐々に減少した。26日から29日にかけて、曇りのち晴れの天気が続き、29日の昼には、一時雨が降った (0.5 mm)。HOOH は、ヘンリー定数が大きく ($K_H = 1 \times 10^5 \text{Matm}^{-1}$; Finlayson Pitts and Pitts, 2000)、雨に溶けやすい化学物質であるため、気相中の HOOH が雨に吸収され、大気中混合比が減少することが知られている。8月29日に減少した大気中の HOOH 混合比は、雨が原因であると考えられる。8月30日から9月1日にかけて HOOH 混合比の上昇が見られるが、9月2日からは再び急激に減少した。9月2日の午前にも雨が降った (<0.5 mm) ため、大気中 HOOH 混合比が減少したと考えられる。その

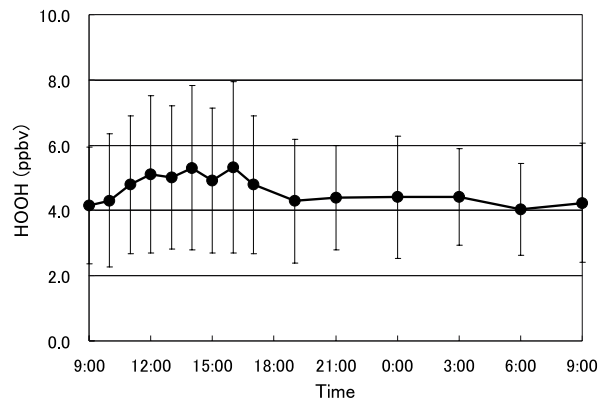


Fig. 3 Relationship between the mean of gaseous HOOH mixing ratios and sampling time. The error bars indicate $\pm 1\sigma$.

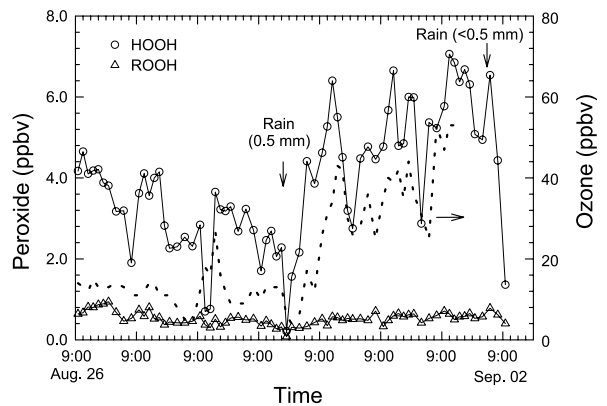


Fig. 4 Temporal variation of HOOH, ROOH and ozone mixing ratios during August 26 and September 3, 2006. The dotted line indicates the ozone mixing ratio.

他の観測日においては、日中、HOOH 混合比が高くなる傾向が見られた。連続観測の結果、沖縄における大気中 HOOH 混合比はその日の天候や太陽光の強さだけに影響されるのではなく、雨などの気象条件等にも大きく影響されることが分かった。

3.3 気象因子との相関

過酸化物の混合比と気象因子の相関関係を調べた。Sakugawa *et al.* (1990) は、過酸化水素の大気中での生成について、それまでの知見をまとめ、日射量、気温、湿度などが影響し、さらに、揮発性有機物 (VOC) や一酸化炭素 (CO) 混合比が高く、NO_x 混合比が低いときに過酸化水素が生成しやすいと報告している。Table 1には、過酸化物の混合比と各因子との相関係数 (r) を示した (n=597)。本研究で観測した HOOH 混合比と最も相関が強かったのは、オゾン

Table 1 Correlation coefficient (r) between peroxides and environmental parameters (n = 597).

	HOOH	ROOH	W.S.	T	R.H.	S.R.	P	SO ₂	NO	NO ₂	NO _x	O ₃	SPM	CH ₄	NMHC	CO
HOOH (ppbv)	1.00															
ROOH (ppbv)	0.24	1.00														
W.S.(m/s)	0.15	-0.18	1.00													
T (°C)	0.09	0.16	-0.09	1.00												
R.H. (%)	-0.25	-0.05	0.11	0.20	1.00											
S.R. (W/m ²)	0.16	0.00	0.06	0.39	-0.24	1.00										
P (hPa)	-0.02	0.15	-0.22	-0.64	-0.53	-0.13	1.00									
SO ₂ (ppb)	0.29	0.36	-0.23	0.31	-0.31	0.25	-0.01	1.00								
NO (ppb)	-0.09	0.01	-0.09	0.16	0.01	0.24	-0.05	0.10	1.00							
NO ₂ (ppb)	-0.12	-0.08	-0.21	0.13	0.06	0.17	-0.08	0.00	0.56	1.00						
NO _x (ppb)	-0.13	-0.03	-0.17	0.15	0.04	0.21	-0.07	0.03	0.77	0.93	1.00					
O ₃ (ppb)	0.44	-0.11	0.07	-0.47	-0.26	-0.05	0.23	0.08	-0.12	-0.07	-0.11	1.00				
SPM (μg/m ³)	0.11	0.17	0.02	0.03	0.15	-0.13	-0.11	0.04	0.01	0.04	0.03	0.07	1.00			
CH ₄ (ppmC)	0.08	-0.17	0.03	-0.54	-0.27	-0.27	0.60	-0.32	-0.16	-0.11	-0.14	0.55	-0.06	1.00		
NMHC (ppmC)	-0.34	0.06	-0.36	-0.25	-0.04	-0.03	0.29	-0.09	0.21	0.32	0.30	-0.15	-0.07	0.28	1.00	
CO (ppm)	-0.33	-0.02	-0.22	-0.34	-0.01	-0.15	0.25	-0.20	0.21	0.34	0.31	-0.09	0.03	0.39	0.71	1.00

Note: W.S. : Wind Speed, T : Temperature, R.H. : Relative Humidity, S.R. : Solar radiation, P ; Pressure

ン混合比であった ($r=0.44$)。HOOH とオゾンとは共に光化学反応によって生成することから、同様の挙動を示したと考えられる。なお、昼間の HOOH と夜間に観測された HOOH を分けて、気象因子との相関を調べたが、明確な差は見られなかった。また、日射量と HOOH 混合比の相関係数は、 $r=0.16$ の弱い相関しかなかった。琉球大学で観測した風速や気温、湿度、気圧などの他の気象因子とは、ほとんど相関が見られなかった。有機過酸化物 (ROOH) の混合比は比較的一定であったため、どの環境要因とも強い相関は見られなかった。

その他の気象因子との相関では、過酸化物の起源と考えられる NMHC と HOOH の混合比に逆相関が見られた ($r=-0.34$)。しかし、NMHC を計測している那覇測定局は、琉球大学の南西に位置しているため、風向 (特に東風) によっては、琉球大学に輸送されてくる気塊の NMHC を反映していないことが考えられる。同様に、CO 濃度とも逆相関が見られた ($r=-0.33$)。なお、那覇で観測された NMHC と CO には比較的強い相関 ($r=0.71$) が見られた。

3.4 過酸化水素と気塊の方向

本研究の観測場所である琉球大学周辺では、風向は建物等の影響で一定にならず、時間ごとに大きく変化していた。そこで、沖縄に輸送されてくる気塊について、NOAA の後方流跡線解析ソフトを用いて調べた。過酸化物濃度観測時の後方流跡線解析の例を Fig. 5 に示す。本研究では、スタート高度を琉球大学の標高 140 m に設定し、3 日前までさかのぼった。Fig. 6 に気塊の方向 (8 方位) と HOOH 混合比の関係を示した。ここでは、便宜的に気塊の方向は沖縄に飛来す

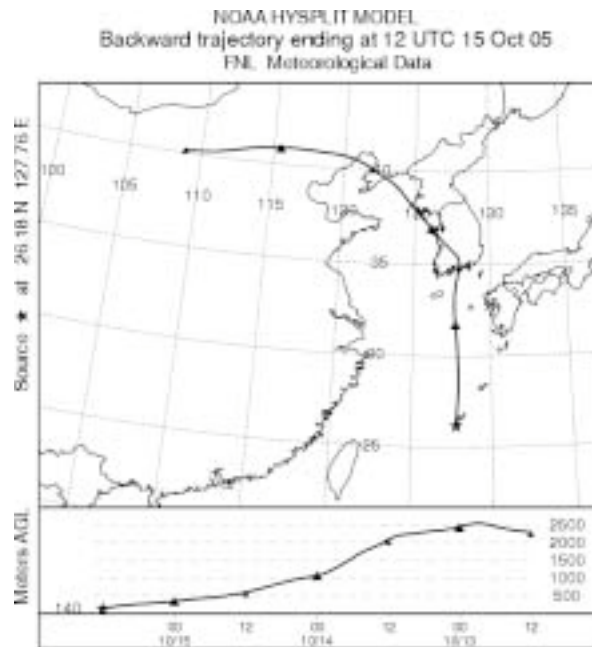


Fig. 5 An example of NOAA's backward trajectory analysis on Oct. 15, 2005 (12:00) when the observed gaseous HOOH mixing ratio was 7.2 ppbv.

る3日前の気塊の位置とした。HOOH 混合比は、北と西を含む気塊 (北, 北東, 西, 北西) が飛来した際に比較的高い値を示し、南と東を含む気塊 (東, 南東, 南, 南西) が飛来した際に比較的低い値を示した。また、風向間の違いについて、Tukey-Kramer の HSD 検定 (平均値と標準偏差を考慮し、データ群間に差があるかどうかを調べる統計手法) を行った結果、統計的にもこれらの気塊間に優位差 ($\alpha < 0.01$)

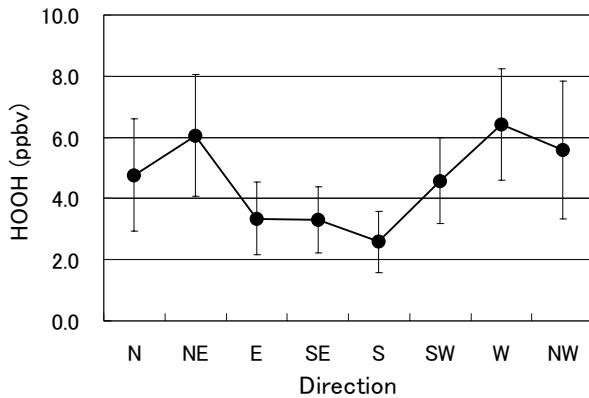


Fig. 6 Relationship between the mean of HOOH mixing ratios and the direction of air mass 3 days before reaching Okinawa. The direction of air mass was determined using NOAA's backward trajectory program. The error bars indicate $\pm 1\sigma$.

が見られた。

琉球大学の南西には、人口31万人超の那覇市がある。その方位からの風向きの際は、比較的 HOOH 混合比は低かった。また、Watanabe *et al.* (1996) が小笠原諸島母島で測定した結果、HOOH 混合比は、オゾン混合比が高くなる大陸性気団に覆われたときに高くなったと報告している。本研究においても HOOH 混合比とオゾン混合比は、正の相関を示した。よって、沖縄で観測される HOOH 混合比には、北および北西方向から飛来してくる気塊（日本本土および中国大陸の影響を受けた気塊）が大きく影響している可能性がある。

3.5 過酸化水素濃度の季節変化

Fig. 7には、月ごとに観測された平均の HOOH とオゾンの混合比を示した。各月における観測データは少ないものの、HOOH とオゾンの混合比は、比較的似た挙動を示した。気象庁のデータによれば、沖縄におけるオゾン混合比は、6~8月の夏季に低く、秋から春にかけて高い値を示している。これは、関東地方で観測される夏場に最大値を示す傾向とは大きく異なる。オゾンは、窒素酸化物の光分解によって生じた原子状酸素と酸素が反応することで生成すると言われており (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000)。このことから、太陽光の強い夏に多く生成することが期待されるが、沖縄においては、逆になる。その原因として、夏場は、太平洋から来る清浄気団（太平洋高気圧）に覆われ (Akimoto *et al.*, 1996)、オゾンの起源となる窒

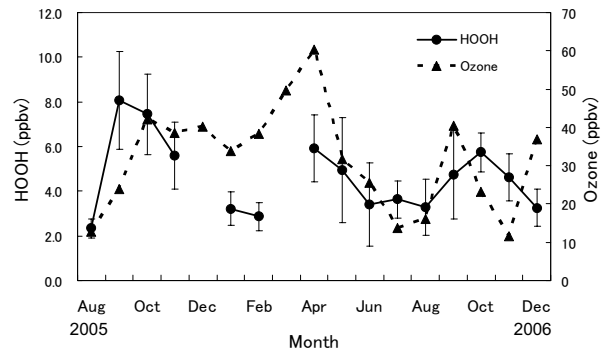


Fig. 7 Mean of gaseous HOOH and ozone mixing ratios for each month between August 2005 and December 2006. The HOOH could not be measured in December 2005 and March 2006.

素酸化物混合比や HO_2 ラジカルの起源となる有機化合物混合比が減少するためであると考えられる。

ヨーロッパやアメリカ東部、そして人間活動の盛んな東アジアではオゾンの光化学生成は夏季に最も活発に起こっているが、太平洋周辺地域では、オゾンは春季 (3, 4, 5月) に最大、夏季に最小になることが観測されている (Logan, 1999; Pochanart *et al.*, 2001)。この現象についても季節風の影響で夏季に清浄な海洋性の空気塊が流入するためと言われている (Pochanart *et al.*, 1999)。また、Wild and Akimoto (2001) のモデル計算によれば、東アジア地域のオゾン混合比には、長距離輸送が大きく影響することが示されている。オゾンと HOOH の混合比の季節変化から、沖縄で観測される HOOH 混合比に対しても、季節ごとの気塊が影響している可能性はあるものの、今後、モデル計算等を用いて長距離輸送またはローカル汚染物質の寄与を明らかにしていく必要がある。

4. ま と め

沖縄本島南部の琉球大学において大気中過酸化物濃度を計測し挙動を調べた。HOOH の日周変化がはっきり観測される日は少なく、日中に必ずしも高い値を示さなかった。しかし、多くの試料の平均を調べると、日中に高く、夜間は比較的一定の混合比であることが明らかとなった。HOOH 混合比は関東地方および広島県で報告されている値の2~4倍であることがわかった。また、HOOH 混合比は、単に太陽光の強さのみに影響されるのではなく、数日間に渡って気塊に起こった化学変化を反映していることが示唆され

た。また、季節変化では、春と秋の4, 9, 10月に比較的高い混合比を示し、真夏や真冬の6, 7, 8, 12, 1, 2月に比較的低い混合比を示した。このことは、沖縄で観測されるオゾン混合比と同様の挙動であった。今後、さらに、過酸化物の混合比を連続的に観測することで、沖縄における大気酸化・浄化能力をより正確に把握することが可能になると考えている。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、研究助成金をいただきました財団法人アサヒビール学術振興財団および琉球大学21世紀COEプログラムに深く感謝いたします。また、沖縄県環境保全課の砂川秋代さんには、大気データを提供していただきました。沖縄県衛生環境研究所の嘉手納恒さんにも大気データの件ではお世話になりました。琉球大学機器分析支援センター技術職員の池原清子さんには、いつも励ましていただきました。ここに感謝の意を表します。(2006年9月20日、第47回大気環境学会年会において一部発表)

引用文献

- Akimoto, H., Mukai, H., Nishikawa, M., Murano, K., Hatakeyama, S., Liu, C. M., Buhr, M., Hsu, K. J., Jaffe, D. A., Zhang, L., Honrath, R., Merrill, J. T. and Newell, R. E. (1996) Long-range transport of ozone in the east Asian Pacific rim region. *Journal of Geophysical Research* **101**, 1999–2010.
- 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) 大気-海洋間の過酸化水素の挙動について. *地球化学*, **41**, 35–41.
- 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 Fe (tot)) in Okinawa island seawater - impacts of red soil pollution. *Journal of Oceanography* **61**, 561–568.
- Carlton, A. G., Turpin, B. J., Altieri, K. E., Seitzinger, S., Reff, A., Lim, H. -J. and Ervens, B. (2007) Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: results of aqueous photooxidation experiments. *Atmospheric Environment* **41**, 7588–7602.
- Cohan, D. S., Schultz, M. G. and Jacob, D. J. (1999) Convective injection and photochemical decay of peroxides in the tropical upper troposphere: methyl iodide as a tracer of marine convection. *Journal of Geophysical Research* **104**, 5717–5724.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N. (2000) *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Wiley, New York.
- Hatakeyama, S., Lai, H., Gao, S. and Murano, K. (1993) Production of hydrogen peroxide and organic hydroperoxides in the reactions of ozone with natural hydrocarbons in air. *Chemistry Letters* **22** (8), 1287–1290.
- Hewitt, C. N., Kok, G. L. and Fall, R. (1990) Hydroperoxides in plants exposed to ozone mediate air pollution damage to alkene emitters. *Nature* **344**, 56–58.
- Hewitt, N. and Terry, G. (1992) Understanding ozone plant chemistry. *Environmental Science and Technology* **26**, 1890–1891.
- Hutterli, M. A., McConnell, J. R., Stewart, R. W., Jacobi, H. -W. and Bales, R. C. (2001) Impact of temperature-driven cycling of hydrogen peroxide (H₂O₂) between air and snow on the planetary boundary layer. *Journal of Geophysical Research* **106**, 15395–15404, 10.1029/2001JD900102.
- Lee, M., Heikes, B. G., Jacob, D. J., Sachse, G. and Anderson, B. (1997) Hydrogen peroxide, organic hydroperoxide, and formaldehyde as primary pollutants from biomass burning. *Journal of Geophysical Research* **102**, 1301–1309.
- Lee, S. H., Akimoto, H., Nakane, H., Kurnosenko, S. and Kinjo, Y. (1998) Lower tropospheric ozone trend observed in 1989–1997 at Okinawa, Japan. *Geophysical Research Letters* **25**, 1637–1640.
- Lee, M., Heikes, B. G. and O’Sullivan, D. W. (2000) Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide in the troposphere: a review. *Atmospheric Environment* **34**, 3475–3494.
- Logan, J. A. (1999) An analysis of ozonesonde data for the troposphere: recommendations for test-

- ing 3-D models and development of a gridded climatology for tropospheric ozone. *Journal of Geophysical Research* **104**, 16115–16150.
- Möller, D. (1989) The possible role of H₂O₂ in new-type forest decline. *Atmospheric Environment* **23**, 1625–1627.
- 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** (9), 891–898.
- Olszyna, K. J., Meagher, J. F. and Bailey, E. M. (1988) Gas-phase, cloud and rain-water measurements of hydrogen peroxide at a high-elevation site. *Atmospheric Environment* **22**, 1699–1706.
- Ramanathan, V. and Crutzen, P. J. (2003), New directions: atmospheric brown “clouds”. *Atmospheric Environment* **37**, 4033–4035.
- Pochanart, P., Hirokawa, J., Kajii, Y., Akimoto, H. and Nakao, M. (1999) The influence of regional scale anthropogenic activity in northeast Asian on seasonal variation of surface ozone and carbon monoxide observed in Oki, Japan. *Journal of Geophysical Research* **104**, 3621–3631.
- Pochanart, P., Kreasuwun, J., Sukasem, P., Geeratithadaniyom, W., Tabucanon, M. S., Hirokawa, J., Kajii, Y. and Akimono, H. (2001) Tropical tropospheric ozone observed in Thailand. *Atmospheric Environment* **35**, 2657–2668.
- 佐久川弘・新垣雄光・増田直樹・三宅隆之・智和正明・平川剛 (2005) 神奈川県大山における大気中過酸化水素濃度の測定. *大気環境学会誌*, **40** (2), 84–93.
- 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. *Environmental Science and Technology* **24**, 1452–1462.
- Schultz, M. G., Jacob, D. J., Wang, Y., Logan, J. A., Atlas, E. L., Blake, D. R., Blake, N. J., Bradshaw, J. D., Browell, E. V., Fenn, M. A., Flocke, F., Gregory, G. L., Heikes, B. G., Sachse, G. W., Sandholm, S. T., Shetter, R. E., Singh, H. B. and Talbot, R. W. (1999) On the origin of tropospheric ozone and NO_x over the tropical South Pacific. *Journal of Geophysical Research* **104**, 5829–5843.
- Seinfeld, J. N. and Pandis, S. N. (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Takami, A., Shiratori, N., Yonekura H. and Hatakeyama, S. (2003) Measurement of hydroperoxides and ozone in Oku-Nikko area. *Atmospheric Environment* **37**, 3861–3872.
- Volz, A. and Kley, D. (1988) Evaluation of the Montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century. *Nature* **332**, 240–242.
- Watanabe, K. and Tanaka, H. (1995) Measurement of gaseous-hydrogen peroxide (H₂O₂) concentrations in the urban atmosphere. *Journal of the Meteorological Society of Japan* **73** (5), 839–847.
- Watanabe, K., Nagao, I. and Tanaka, H. (1996) Atmospheric hydrogen peroxide concentration measured at Ogasawara Hahajima Island in the subtropical Pacific Ocean. *Journal of the Meteorological Society of Japan* **74** (3), 393–398.
- Wild, O. and Akimono, H. (2001) International transport of ozone and its precursors in a three-dimensional global CTM. *Journal of Geophysical Research* **106**, 27729–27744.
- 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.