

大気圏と生物圏の相互作用

北海道大学低温科学研究所 編

Edited by Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University



はじめに

陸上・海洋植物に代表される生物圏は光合成と呼吸を通して大気中のガス成分(CO₂ な ど)濃度を大きく支配するが,同時に,植生は揮発性有機物(VOC)を大気へと大量に排 出することで知られている.植物から排出される VOC の量は,化石燃料の燃焼など人為 起源の VOC 発生量に比べ,地球規模でおよそ 10 倍も高いと見積もられており,生物起 源 VOC の気候に与える役割と重要性は極めて大きいと考えられている.特に VOC は大 気中で光化学的酸化反応を受けることにより,微粒子(有機エアロゾル)を生成すること がわかっている.有機エアロゾルが持つ親水性または疎水性特性は微粒子の吸湿特性や雲 凝結核(CCN)活性に大きな影響を与えることから,気候変化に対して重要な役割を担っ ていると考えられる.しかし,生物起源 VOC のフラックスや有機エアロゾル生成量の見 積もりには未だ大きな不確定性が存在する.特に,寒冷圏における生物起源有機エアロゾ ルの気候影響や大気質への影響,さらには大気が生態系に与える影響についてはほとんど わかっていない.

低温科学 68 巻は、2009 年 7 月 9 -10 日に低温科学研究所で開催された研究集会「大気 圏と生物圏の相互作用」で発表された論文 18 件すべてを掲載している.研究集会では、生 物圏と大気圏の相互作用を、水蒸気の循環、ガスおよびエアロゾルの化学組成とその動 態・物質循環の視点で議論し、我が国における大気化学に関連する研究成果と今後の課題 について議論することをめざした.同時に、大気化学を中心として生物学、気象学、地球 化学など関連分野の研究者が集い、大気圏と生物圏の相互作用についてのこれまでの研究 をレビューし、最新の研究を紹介することにより、従来交流の少なかった分野間での研究 交流を図ることを目的とした.更に、この分野の今後の研究に関わる問題・課題を整理し、 近い将来に必要とされる分野横断的な研究プロジェクトや研究グループの形成について意 見交換をはかるとともに将来計画について議論することも視野に入れた.大気圏と生物圏 の相互作用に関連する国際的研究のプロジェクトとして、IGAC (International Global Atmospheric Chemistry)、SOLAS (Surface Ocean Lower Atmosphere Study)、 iLEAPS (Integrated Land Ecosystem - Atmosphere Processes Study) 等が実施されて いる.この低温科学特集号の発行が我が国でのこれらの研究の更なる発展の契機となるこ とを希望したい.

本特集号の編集は河村公隆と宮崎雄三が担当した.最後に,この場をかりて,論文を投稿された全ての著者と論文の審査を引き受けていただいた査読者の皆様に感謝いたします.

「低温科学」第68卷編集責任者 河村公隆

1 2. Aerosols over the Siberian Forest: The ZOTTO project ------ Jost Heintzenberg, Wolfram Birmili 5 3.シベリアにおける温室効果ガスの時空間分布 -----町田敏暢,笹川基樹,下山 宏, M. Arshinov, D. Davydov, A. Fofonov, O. Krasnov N. Fedoseev, S. Mitin, 須藤洋志, 勝又啓一, 津田憲次, 中澤高清, S. Maksyutov 9 4. 地球環境と光合成の共進化 ------- 高 林 厚 史,田 中 歩 21 5. 北方森林群落における大気-森林動態相互作用に関する研究 ------ア 田 求,原 登志彦 27 6. 植物によるイソプレンとモノテルペンの放出 ------ 谷 晃 35 壮 41 8. 熱帯林からの塩化メチル放出量の推定 —— 安定同位体と微気象観測によるアプローチ 45 子 9. 西部北太平洋亜寒帯海域における酸性海霧の発生要因 ------植松光 夫 49 10. 夏季の西部北太平洋上における海洋生物起源有機エアロゾルの粒径分布 ------ 宮 崎 雄 三, 河 村 公 隆, 澤 野 真 規 53 11. 大気汚染と森林 ------ 松 本 潔,井川 学 61 12. 山岳における大気化学観測,その動向と課題 ---- 小レビュー ------五十嵐 康 人, 直 江 寛 明, 高 橋 宙,猪股弥生 69 13. Contributions of isoprene, α/β -pinene and β -caryophyllene to secondary organic aerosol in tropical India Pingqing Fu, Kimitaka Kawamura, Chandra M. Pavuluri, Jing Chen, T. Swaminathan 79 14. Comparison of Amazonian biomass burning and East Asian marine aerosols: Bulk organics, diacids and related compounds, water-soluble inorganic ions, stable carbon and nitrogen isotope ratios ------ Shuvashish Kundu, Kimitaka Kawamura, Meehye Lee Tracey W. Andreae, András Hoffer, Meinrat O. Andreae 89 101 16. 三酸素同位体組成を指標に用いた大気沈着窒素一森林生態系間相互作用の定量的評価法 ------ 角 皆 潤,小松大祐,代田里子,中川書子,野口 泉,張 勁 107 17. 有機化合物の分子レベル安定炭素・水素同位体比測定法の大気化学への応用 …… 山 本 真 也,河 村 公 隆 121 18. 植生改変・エアロゾル複合効果がアジアの気候に及ぼす影響の評価 ------ 須藤健悟,高田久美子,竹村俊彦,神沢 博,安成哲三 129 19. モデリング研究によるエアロゾル気候影響評価 ------ 竹 村 俊 彦 137

目次

Aerosols over the Siberian Forest: The ZOTTO project

Jost Heintzenberg*, Wolfram Birmili

Received 29 July 2009; accepted 5 February 2010

At the new long-term Tall Tower monitoring facility near Zotino, Siberia (ZOTTO, 90° E, 60° N) a unique fine particle monitoring system has been set up. Through two inlets at the tower in 50 m and 300 m height aerosol particle number size distributions are measured since September 2006 in the size range of 15 to 835 nanometer dry diameter. They are representative for the aerosol over a large part of Eurasia. Up to fall 2008 the results cover a wide range of concentrations reaching from very low Arctic to suburban polluted levels. In summer there are indications of new particle formation in conditions with low pre-existing particulate surface.

1. Introduction

One of the major hot spots of the Earth system lies in the boreal and Arctic zone of Eurasia [1]. Large amounts of carbon are stored in the Siberian forests, soils and permafrost. Predicted by climate models and measured over the past decades [e.g., 2] Siberia is one of the boreal and polar regions that experience the strongest climate change, in particular a significant warming [3] which is bound to affect the carbon cycle over this hot spot.

In order to monitor on a regional scale ongoing and future changes in carbon cycle, the Zotino Tall Tower Observatory (ZOTTO) in central Siberia near 60° N, 90° E has been established in a cooperation project between the German Max-Planck-Society, represented by The Max-Planck-Institute for Biogeochemistry, Jena and the V. I. Sukachev Institute of Forest, Krasnoyarsk [4] (cf. Fig. 1).

As an associated partner the Leibniz-Institute for Tropospheric Research (IfT) adds an aerosol component to the ZOTTO project because aerosols over the Siberian forest are of considerable interest to atmospheric aerosol research for mainly two reasons. First, biogenic emissions from boreal forest are

Stockholm, Sweden, Email jost@misu.su.se

strongly suspected to lead to new particle formation after their photo-chemical oxidation [5, 6]. Second, large areas of Siberian forest are affected by fires every year causing strong emissions of smoke aerosols that are distributed around the globe in the free troposphere [7, 8].

This report discusses the value of ZOTTO in terms of regional aerosol information, then addresses the challenges of conducting aerosol measurements from a 300 m tower before giving an overview of fine particle results from the first two years of operation.



Figure 1 : The 300 m ZOTTO tower at 90° E 60° N.

Leibniz-Institute for Tropospheric Research Permoserstr. 15, 04318 Leipzig, Germany

^{*:} currently at Dept. of Meteorology, Stockholm University, S-10691

2. Representativeness of ZOTTO

A sampling point in 300 m height over the Siberian forest raises the questions: Where does the air come at this point and how representative would aerosol measurements be at ZOTTO? To answer these questions a three-year statistical study of back trajectories from ZOTTO was conducted. With the HYSPLIT model (http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html) 144 h back trajectories were calculated every 12 h for the years 2004–2006. The results are discussed in [9] and show that about 50% of the area of the Russian federation (mostly south and west of ZOTTO) and over 90% of the area of Kazakhstan are covered by these back trajectories.

Instrumental

Doing aerosol measurements or particle sampling on any 300 m tower presents serious challenges concerning power supply, risk of lightning strikes, in cloud situations and service access. At ZOTTO the 80 degrees annual swing in temperature poses an additional challenge. These risks and challenges excluded the operation of any aerosol sensor on top of the tower. Thus, we were forced to consider the possibility of drawing sample air from 300 m to aerosol instrumentation in the underground laboratory at the foot of the tower.

To our knowledge any aerosol inlet length approaching 300 m has never been reported in the literature. Preliminary model calculations and cost estimates suggested an outer diameter of 3.0 cm (1¼ in) slick stainless steel pipe with a laminar flow of some tens of liters per minute.

In a horizontal position and with a few bends this 300 m pipe was set up at IfT to measure its sizedependent particle penetration at different flows with ambient aerosol particles. The results published in [10] showed that the useful size range covered diameters from about 15 nm to about 1 μ m. In fall 2006 this 300 m inlet together with an additional 50 m inlet were set up at the newly erected Zotino tower.

For the measurement of particle number size distributions a differential mobility particle spectrometer (DMPS) was constructed at IfT following the design principles given in [11]. Automatic operation, low maintenance and long-term stability were main design factors. This spectrometer switched automatically about every six minutes between the two inlets.

4. Results

With some interruptions due to lack of transportation to and staff at ZOTTO and due to computer failure there are size distributions available at both heights from the end of September 2006 until October 2008. A first overview of the results can be gleaned from the time series of total number and volume concentrations in Fig. 2 that shows a high variability. Whereas median concentrations were cm⁻³ and μ m³ cm⁻³, respectively the corresponding 5% and 95% percentiles were cm⁻³ and μ m³ cm⁻³, respectively. Thus, conditions reaching from clean remote to nonurban continental were recorded.

The 5% most (in terms of volume concentrations) and least polluted individual size distrubtions during the first three months were connected to their respective 144h back trajectories, which clearly showed the anthropogenic centers in southern and southwestern Siberia causing.

A simple classification of number concentrations at the 18 individual mobility diameters yields the 1%, 50% and 99% percentiles drawn in Fig. 3. In general concentrations are lower at 300 than at 50 m. The differences between the two heights in number concentrations increase with decreasing sizes, hinting at smaller, recently formed particles being more frequent at lower heights.

The 1% percentiles exhibit the shape of an extremely aged continental aerosol, which has lost both the smallest particles through diffusion and the largest particles through sedimentation, leaving behind accu-



Figure 2: Weekly averages of particle number (N, cm⁻³, left scale), and volume (V, μ m³ cm⁻³, right scale) concentrations between September 2006 and October 2008 at ZOTTO (90E, 60N).



Figure 3: 1%, 50%, and 99% percentiles of individual size dependent number concentrations between September 2006 and October 2008 at ZOTTO (90E, 60N). Blue: 50 m height, red: 300 m height.

mulation mode particles with the longest atmospheric lifetimes.

When surface concentrations of pre-existing particles are lowest we expect the highest probability of new particle nucleation from the gas phase (provided there a condensable vapors available).

Fig. 4 confirms this understanding with strong modes of ultrafine particles appearing at both heights when total surface concentrations at 300 m were below their 1% percentile.

5. Conclusion

The remote ZOTTO site appears ideal to monitor boundary layer and free-troposphere aerosol over large parts of Eurasia. ZOTTO experiences a wide range of atmospheric conditions. First indications of new particle formations have been seen in summer



Figure 4: Average number concentrations at 50 m (solid line), and 300 m (broken line) for size distributions measured when total surface concentrations at 300 m ranged within their respective 1% percentiles. For comparison the median size distribution for all records with total surface concentrations below the surface median is given in green.

2008 (cf. Fig. 2).

The field-proven feasibility of aerosol measurements through a 300 m inlet should encourage others to implement similar measurements at other tall towers in order to monitor the atmospheric aerosol over very wide regions from a single point.

6. Acknowledgements

The ZOTTO facility was established after many years of preparatory fieldwork, planning and massive investments by the Max-Planck Society in particular by the Max-Planck-Institute for Biogeochemistry in Jena, represented by their directors E. -D. Schulze and M. Heimann. The ZOTTO project is funded by the Max Plank Society through the International Science and Technology Center (ISTC) partner project within the framework of the proposal 'Observing and Understanding Biogeochemical Responses to Rapid Climate Changes in Eurasia. We are most grateful for their inviting us to set up aerosol measurements at ZOTTO and for their considerable logistic support during the implementation and operation of our experiment. The challenge of setting up an aerosol measurement at a 300 m tower in the Siberian forest would not have been overcome without the support of the mechanical and electronics workshop of IfT. We thank Drs. Yegor Kisilyakhov and Sergey Verkovhets at the VN Sukachev Institute of Forest, Krasnoyarsk for the initial operation and management of the ZOTTO project, respectively.

References

- Schimel, D. S., J. I. House, K. A. Hibbard, P. Bousquet, P. Ciais, P. Peylin, B. H. Braswell, M. J. Apps, D. Baker, A. Bondeau, J. Canadell, G. Churkina, W. Cramer, A. S. Denning, C. B. Field, P. Friedlingstein, C. Goodale, M. Heimann, R. A. Houghton, J. M. Melillo, I. B. Moore, D. Murdiyarso, I. Noble, S. W. Pacala, I. C. Prentice, M. R. Raupach, P. J. Rayner, R. J. Scholes, W. L. Steffen, and C. Wirth, *Recent patterns and mechanisms of carbon exchange by terrestrial ecosystems*. Nature, 2001. 414: p.169-172.
- 2) Arneth, A., J. Kurbatova, O. Kolle, O. B. Shibistova, J. Lloyd, N. N. Vygodskaya, and E. -D. Schulze, *Comparative ecosystem-atmosphere exchange of energy and mass in a European Russian and a central Siberian bog II. Interseasonal and interannual variability of CO 2 fluxes.* Tellus B, 2002. 54: p.514-530.
- 3) Chapin III, F. S., M. Sturm, M. C. Serreze, J. P. McFad-

den, J. R. Key, A. H. Lloyd, A. D. McGuire, T. S. Rupp, A. H. Lynch, J. P. Schimel, J. Beringer, W. L. Chapman, H. E. Epstein, E. S. Euskirchen, L. D. Hinzman, G. Jia, C. -L. Ping, K. D. Tape, C. D. C. Thompson, D. A. Walker, and J. M. Welker, *Role of Land-Surface Changes in Arctic Summer Warming*. Science, 2005. **310**: p.657-660.

- 4) Heimann, M., The Zotino Tall Tower Observatory (ZOTTO): A 300m tall tower for long-term atmospheric monitoring of biogeochemical changes in central Siberia. Geophysical Research Abstracts, 2008. 10 (EGU2008-A-10738).
- 5) Dal Maso, M., M. Kulmala, I. Riipinen, R. Wagner, T. Hussein, P. P. Aalto, and K. E. J. Lehtinen, Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland. Bor. Env. Res., 2005. 10: p.323-336.
- 6) Tunved, P., H. -C. Hansson, V. -M. Kerminen, J. Ström, M. D. Maso, H. Lihavainen, Y. Viisanen, P. P. Aalto, M. Komppula, and M. Kulmala, *High Natural Aerosol Loading over Boreal Forests*. Science, 2006. 312: p.261–263.
- 7) Murayama, T., D. Müller, K. Wada, A. Shimizu, M.

Sekiguchi, and T. Tsukamoto, *Characterization of Asian dust and Siberian smoke with multiwavelength Raman lidar over Tokyo, Japan in spring 2003.* Geophys. Res. Lett., 2004. **31**: p.L23103, doi: 10.1029/2004GL021105.

- 8) Müller, D., I. Mattis, U. Wandinger, A. Ansmann, D. Althausen, and A. Stohl, *Raman lidar observations of aged Siberian and Canadian forest fire smoke in the free troposphere over Germany in 2003: Microphysical particle characterization.* J. Geophys. Res., 2005. **110**: p.D17201, doi: 10.1029/2004JD005756.
- 9) Heintzenberg, J., W. Birmili, D. Theiss, and Y. Kisilyakhov, *The atmospheric aerosol over Siberia, as seen from the 300 meter ZOTTO tower*. Tellus, 2008. **60B**: p.276– 285.
- 10) Birmili, W., K. Stopfkuchen, M. Hermann, A. Wiedensohler, and J. Heintzenberg, *Particle penetration through* a 300 m inlet pipe for sampling atmospheric aerosols from a tall meteorological tower. Aerosol Sci. Technol., 2007. **41**: p.811-817.
- Birmili, W. and A. Wiedensohler, The design of a twin-differential mobility particle sizer for a wide size range and great operational stability. J. Aerosol Sci., 1997. 28(S1): p.S145-S146.

シベリアにおける温室効果ガスの時空間分布

町田 敏暢¹⁾, 笹川 基樹¹⁾, 下山 宏²⁾, M. Arshinov³⁾, D. Davydov³⁾, A. Fofonov³⁾, O. Krasnov³⁾, N. Fedoseev⁴⁾, S. Mitin⁵⁾, 須藤 洋志⁶⁾, 勝又 啓一¹⁾, 津田 憲次⁷⁾, 中澤 高清⁸⁾, S. Maksyutov¹⁾

2010年1月25日受付, 2010年2月4日受理

ロシア連邦のシベリア地域において航空機とタワーを用いた観測ネットワークを展開して温室効果 ガスの長期モニタリングを行った.シベリア地域の二酸化炭素濃度は季節変動の振幅が同じ緯度帯の 沿岸域に比べて明らかに大きく、シベリアにおける陸上生態系の活動が盛んであることがうかがえ た.シベリアのメタン濃度は同じ緯度帯の沿岸域で観測された濃度より明らかに高い上にその季節変 動には冬季と夏季と年に2回の極大値が見られ、湿地や天然ガス起源のメタン放出が大気中濃度の変 動に大きく影響していることが示唆された.

Temporal and spatial distributions of atmospheric greenhouse gases over Siberia

Toshinobu Machida¹, Motoki Sasakawa¹, Kou Shomoyama², Mikhail Arshinov³, Denis Davydov³, Alexsander Fofonov³, Oleg Krasnov³, Nikolay Fedoseev⁴, Sergey Mitin⁵, Hiroshi Suto⁶, Keiichi Katsumata¹, Noritsugu Tsuda⁷, Takakiyo Nakazawa⁸, Shamil Maksyutov¹

Long-term monitoring for atmospheric greenhouse gases has been conducted by observational network using aircraft and towers in Siberia, Russia. The amplitudes in seasonal variation of carbon dioxide (CO_2) observed by towers are 28–33ppb, which are more than 10 ppm larger than those observed at background sites, implying higher biospheric activities in Siberia compared to coastal region. Small vertical difference in annual mean CO_2 mixing ratio indicates that emission and absorption fluxes are identical in Siberia. Daytime methane (CH_4) mixing ratios exhibit rise in summer and winter at almost all tower sites, which implies that large amount of CH_4 is released in summer, especially from wetland. Extremely higher annual mean CH_4 in lower altitude compared to upper troposphere suggests that land surface in Siberia acts as a substantial source for CH_4 .

1. はじめに

ロシア連邦のシベリア地域はタイガと呼ばれる広大な 森林地帯を有しており、ここに存在する陸上生態系の光 合成および呼吸活動を通して大気中二酸化炭素 (CO₂) 濃 度の変動に大きな影響を及ぼしている(Levin et al.,

- 1) 国立環境研究所地球環境研究センター
- 2) 北海道大学低温科学研究所
- 3) Institute of Atmospheric Optics, Russia
- 4) Permafrost Institute, Russia
- 5) Institute of Microbiology, Russia
- 6) 宇宙航空研究開発機構
- 7)地球・人間環境フォーラム
- 8) 東北大学大学院理学研究科
- ¹ Center for Global Environmental Research, National

2002, Lloyd et al., 2002, Ramonet et al., 2002). また, 西シベリアには大気中メタン(CH₄)の最も重要な自然発 生源である湿地帯が広がっているとともに,大規模な天 然ガスの掘削地やパイプラインが存在しており,これら からの漏洩による CH₄ の放出が有意に存在すると考え られ,大気中の CH₄ についてもその濃度決定に深い関

- Institute for Environmental Studies, Tsukuba, Japan
- ² Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo, Japan
- ³ Institute of Atmospheric Optics, Russia
- ⁴ Permafrost Institute, Russia
- ⁵ Institute of Microbiology, Russia
- ⁶ Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA)
- ⁷ The Global Environmental Forum (GEF)
- 8 Graduate School of Science, Tohoku University

わりがある (Tohjima et al., 1996, 1997). しかしなが ら,シベリア地域には CO_2 や CH_4 をはじめとする大気 中温室効果ガスの系統的な観測がほとんど存在しておら ず,全球のこれらのガスの収支を解明する上で大きな妨 げになっている.

国立環境研究所では 1992 年より 1994 年にかけて夏季 に航空機を利用したシベリア地域のキャンペーン観測を 実施し、シベリア上空における温室効果ガスの空間分布 の解明を行った(Tohjima et al., 1996, 1997, Sugawara et al., 1996, Nakazawa et al., 1997). しかしながら、シ ベリア地域が温室効果ガスに及ぼす影響を定量的に理解 するには、それらの気体の季節変動や経年変動を含めた 長期的な動態を把握する必要があることから、1993 年 より大気サンプリング法による定期観測を開始した.大 気サンプリングの方法は、できるだけ広域の代表的な データを得るために、航空機を用いて上空の大気を採取 することとし、現在では西シベリアの2地点と東シベリ アの1地点で月に1回の頻度で観測を継続している.

一方で,航空機観測は予算の制限もあり観測頻度やサ イトの数を向上させるには限界がある.地上における大 気の連続観測は観測地点付近の放出源・吸収源の影響を 強く受けてしまう傾向があるが,日中の大気が良く混合 した状態のデータは広範囲の代表性を有していると考え られる.本研究では地表近傍の直接的影響を避けるため にタワーを利用し,西シベリアの8地点と東シベリアの 1地点においてタワー観測ネットワークを構築して, CO₂ 濃度と CH₄ 濃度の詳細な空間分布と短周期変動を 含めた長期的な観測を 2002 年より開始した.これらの タワーのうちの1ヶ所では上空で小型航空機を利用した CO₂ 濃度鉛直分布観測を実施し,タワー観測値の空間 代表性の検証を行うと共に自由対流圏と境界層の CO₂ 濃度の比較を行っている.

本稿では航空機とタワーネットワークで得られた CO₂ 濃度とCH₄ 濃度の観測結果を紹介し、その特徴に ついて述べる.

2. 観測方法

2.1 観測地点

本研究の航空機観測サイトとタワー観測サイトを図1 に示し、サイトの概要を表1と表2にまとめた.航空機 観測の範囲には広がりがあるので、表1ではおおよその 緯度・経度を示している.

航空機観測は西シベリアの湿地帯である Surgut (SUR)上空において 1993 年より開始された.使用する 航空機は双発ターボプロップの An-24 機で,観測最高 高度は 7000 m である.引き続き 1996 年に東シベリア の森林地帯である Yakutsk (YAK)上空で An-24 機を 使って高度 5000 m までの,1997 年には西シベリアの森 林地帯である Novosibirsk (NOV)上空で An-30 機を 使って高度 7000 m までの観測が始まった.これら3ヶ 所の観測は月に1回の頻度でサンプリング法によって実



表	1	:	航空機観測サイ	\mathbb{P}	の概要
---	---	---	---------	--------------	-----

Site	Code	Latitude	Longitude	Surface
Surgut	SUR	61° N	73°E	wetland
Novosibirsk	NOV	$55^{\circ}N$	83°E	forest
Yakutsk	YAK	$62^{\circ}N$	$130^{\circ}\mathrm{E}$	forest
Berezorechka	BRZ	56° N	84°E	forest

Site	Code	Latitude	Longitude	Sampling Height
Berezorechka	BRZ	56°09'N	84°20'E	80, 40, 20, 5 m
Karasevoe	KRS	58°15'N	82°25'E	67, 35 m
Igrim	IGR	63°11'N	64°25'E	47, 24 m
Noyabrsk	NOY	63°26'N	75°47'E	43, 21 m
Demyanskoe	DEM	59°47'N	70°52'E	63, 45 m
Savvushka	SVV	51°20'N	82°08'E	52, 27 m
Azovo	AZV	$54^{\circ}42$ 'N	73°02'E	50, 29 m
Vaganovo	VGN	54°30'N	62°19'E	85, 42 m
Yakutsk	YAK	62°50'N	129°21'E	70, 11 m

表2:タワー観測サイトの概要

施され,日本においてガス分析が行われる.YAKでは 2001年より小型航空機(An-2 機)による観測に切り替わ り,最高高度は3000mになったが,2008年に大型航空 機(L-410 機)が使えるようになって高度5000mの観測 が再開した.Berezorechka(BRZ)の上空では2001年 より小型航空機(An-2 機)に小型 CO₂ 濃度連続測定装置 を搭載し,月に1から4回の頻度でCO₂ 濃度の詳細な 鉛直分布を観測している.これら4地点の航空機観測は 大気の良く混合した現地時間の午後に実施している.

タワー観測は西シベリアの BRZ において 2002 年に CO₂ 濃度の測定から開始された. 2004年にはKarasevoe (KRS) と Igrim (IGR) において, 2005 年には Noyabrsk (NOY), Demyanskoe (DEM) および東シベ リアの YAK で観測が始まった. 最南端のタワーである Savvushka (SVV) は 2006 年暮れに観測装置が設置され ている.これらのサイトに加えて 2007 年からは西シベ リア南部 Omsk 近郊の Azovo (AZV) において, 2008 年 からは西シベリア南部 Chelyabinsk 近郊の Vaganovo (VGN) において、同様のタワーを使った観測を立ち上 げた.これによりシベリア全体で9ヶ所のタワーを使っ た観測ネットワークが構築された.西シベリア8サイト のうち BRZ と KRS は森林地帯である南部タイガ域に 位置する. IGR, NOY, DEM の 3 ヶ所は北部タイガ 域に属する.ここは森林密度が南部タイガよりも小さい と共に場所によっては湿地帯も広がっている. ロシア領 内の南端に近い SVV, AZV, VGN はステップ気候に 相当し,雨が少なく森林はほとんど存在しない. YAK は東シベリアの森林地帯に位置し, 西シベリアのリファ レンスとしての意義を有している.タワーネットワーク サイトは将来、地域規模インバージョンモデルを使って 亜大陸規模の CO₂ と CH₄ の放出源・吸収源分布を推定 することを目的として配置された.

2.2 観測装置

2.2.1 航空機観測システム

2.2.1.1 航空機用大気サンプリングシステムと分析装 置

SUR, NOV, YAK 上空の大気サンプリングは, 両端にストップコックを備えたパイレックスガラスででき

た容積 500-750 ml のフラスコ内にダイアフラムポンプ を使ってキャビン圧プラス約 0.2 MPa まで加圧充塡す ることによって行う. SUR と NOV のサンプリングで はストップコックやポンプの操作は手動で行われるが, YAK ではこれらの操作がシークエンサーを用いた自動 オペレーションになっている.

大気サンプリングを終えたガラスフラスコは速やかに 日本に送付し、分析が実施される. CO₂ 濃度は非分散 型赤外分析計(NDIR:LI-COR, LI-6252)を用いて 0.03 ppmの精度で測定される. CO₂ 濃度の絶対値は重量法 によって製造された標準ガスに基づいた国立環境研究所 (NIES) 独自のスケール (NIES95 CO₂ スケール) によっ て決定されている.世界気象機関(WMO)が採用してい る CO₂ スケールと NIES95 CO₂ スケールとの差は 355 ppm から 385 ppm の範囲で 0.10-0.14 ppm であり、わ ずかに NIES スケールの方が低い (Machida et al., 2009). CH₄ 濃度は水素炎イオン化検出器 (FID) を備え たガスクロマトグラフ (GC: Agilent Technology, HP5890)によって, 重量法基準の NIES94 CH₄ スケー ルに基づいて決定される.NIES94 CH₄スケールと WMO スケールとの差は非常に小さいが, 1750 ppb か ら 1840 ppb の範囲内で NIES スケールが 3.5-4.6 ppb だけ高い. WMO レポートでは NIES94 CH₄ スケール から WMO スケールへの変換係数を 0.997 としている (Zhou et al., 2009). GC による CH₄ 濃度の分析精度は 1.7 ppb である. 亜酸化窒素 (N₂O) と六弗化硫黄 (SF₆) の濃度は電子捕獲検出器(ECD)を備えた GC(Agilent Technology, HP6890) で分析される. それぞれの分析 精度は 0.3 ppb と 0.3 ppt である. 一酸化炭素(CO)と 水素(H₂)の濃度は還元ガス検出器(RGD)付きの GC (Peak Laboratories, Peak Performer 1) によってそれ ぞれ 3.1 ppb, 0.3 ppb の精度で測定されている. N₂O, SF₆, CO, H₂の各濃度も NIES 独自の重量法スケール に基づいて値が決定されている.SUR サンプルの濃度 分析は 1993 年 7 月から 2005 年 2 月まで東北大学によっ て実施され、その後 NIES が担当した.東北大学の標 準ガススケールと NIES のスケールとの差は大気中濃 度の変動に対して十分小さいことが確認されている.

2.2.1.2 航空機搭載用小型 CO2 濃度連続測定システム

BRZ上空の観測に使用している航空機用 CO₂ 濃度観 測装置は、シングルセル型の NDIR (LI-COR, LI-800) に小型の流量調整装置と圧力調整装置を組み込んだもの で、ポンプやデータロガーを合わせて約3kgと軽量で 取扱いを容易にしている.電源投入後の動作は自動であ り、5分に1回の頻度で NIES95 CO₂ スケールで値付 けされた濃度340 ppm と 390 ppm の標準ガスが NDIR に導入される.測定システムの応答時間は約10秒、/ イズレベルは2秒平均値を利用した場合±0.3 ppm、10 秒平均値を利用した場合±0.15 ppm である.

2.2.2 タワー観測システム

タワー観測ネットワークで使用している CO₂ および CH₄ 濃度測定システムの概略図を図2に示す.タワー の2高度 (BRZ では4高度) に設置した空気インレット から取り込んだ試料はダイアフラムポンプで加圧され, ガラス製の水分トラップ,ナフィオン薄膜ドライヤー, および過塩素酸マグネシウム除湿剤の3段で除湿され, マスフローコントローラで流量を一定(40 ccm)に保っ た状態で NDIR (LI-COR, LI-800)に導入される.過塩 素酸マグネシウムを使うことで,試料空気を露点-40°C まで下げて測定することが可能になっている.また,3 段階の除湿を行うことで夏季でも過塩素酸マグネシウム を1ヶ月以上連続使用することができる.NDIRの出 口は直接 CH₄ 計 (SnO₂ 半導体センサー)(Suto and Inoue, 2010)に接続されており,連続的に CO₂ 濃度と CH₄ 濃度を測定することができる.

大気中の CO_2 濃度や CH_4 濃度を長期間安定して精度 良く測定するために、本システムでは空気ベースの CO_2 , CH_4 混合標準ガスを、大気中の濃度変動をカ バーする範囲で3本備えている.これらの標準ガスの CO_2 および CH_4 濃度は NIES95 CO_2 スケールと NIES94 CH_4 スケールで値付けされている. CO_2 や CH_4 の日変動を正確に捉えるためには1時間から2時 間に1回の標準ガス測定を行うことが望ましいが、この ような高頻度で較正を行うと48Lの高圧ガスシリン ダーに充塡された標準ガスでも1年未満で消費してしま う.そこで本システムでは、現地大気を1MPa程度ま で48Lシリンダーに充塡した「現地標準ガス(Reference Gas)」を1時間毎に導入し、検定済みのCO₂、 CH₄標準ガスは12時間毎に導入する測定方法を採用し た.この結果、観測精度を維持しつつ、日本から持ち込 んだ標準ガスを5年以上使用することが可能となるシス テムを構築できた.CO₂濃度およびCH₄濃度の総合的 な分析精度はそれぞれ0.3 ppm、5 ppb以下と見積もら れている.

3. 結果と考察

3.1 航空機観測

SUR 上空で 1996 年 1 月から 12 月までに観測された 月別の CO2 濃度の鉛直分布を図3に示す.図3のうち、 地表付近の観測値は高度 1-3 km までの,地表の影響を 受けやすい大気境界層内のデータであると考えられ、観 測サイト近傍における放出源・吸収源の影響を比較的強 く受けている.これに対して高高度の観測値は、大気境 界層上端から高度約10kmの圏界面までに相当する自 由対流圏のデータであり, 観測サイトが位置する緯度帯 の中のより広い範囲の影響を受けているとみなせる.1 月から5月のシベリアが寒冷な季節における CO2 濃度 は鉛直方向の差が小さいが、低高度ほどやや高い濃度を 示している.これは観測サイト付近の地表面がわずかに CO₂の放出源となっていることを示している.これら の季節には陸上生態系の呼吸・分解活動が弱いながらも 光合成活動を上回っていることに加えて、人口は少ない ものの化石燃料燃焼による CO₂放出が存在するために 地表面が放出源になっているものと考えられる. 6月に なると陸上生態系の光合成活動が盛んになり、高度3 km 以下の CO₂ 濃度が低下を始める. 高度 5.5 km より 上空では5月との差は小さい.7月は地表面において極 めて強い吸収があることがわかるが, 強い吸収の影響は



図2:タワー観測システムの概略図



図 3: Surgut 上空における 1996 年 1 月から 7 月まで(a) と 8 月から 12 月まで(b) CO2 濃度の鉛直分布



図 4:SUR 上空の高度 7 km, 3 km, 1 km で観測された CO₂ 濃度の時系列.黒丸は観測値,実線はフィッティングカーブ,点 線は経年変動を表す.

自由対流圏にまで達しており,夏季の大陸内部における 鉛直混合の強さを反映した結果と考えられる.8月に なっても負の濃度勾配(低高度でより低濃度)を示して いるが,地表付近の濃度は7月ほど低くはなく,光合成 と呼吸・分解のバランスが変わったことがわかる.9月 以降は全ての高度で同じように濃度が上昇している.

これらの観測値を高度別の時系列としてプロットした ものが図4である.CO2濃度の時間変動を統計的に扱 うために,Thoning et al. (1989)の手法を利用して1年 と半年周期の調和関数で平均的な季節変動を,カットオ フ周期2年のローパスフィルターで経年変動を表現す る.さらに,観測値から季節変動と経年変動をさし引い た残差にカットオフ周期150日のローパスフィルターで 不規則変化をフィッティングし,年による季節変動の違 いなどを表現している.これら1年と半年周期の調和関 数,カットオフ周期2年のローパスフィルター,カット オフ周期150日のローパスフィルターから得られた変動 を合わせたものが図4のフィッティングカーブである.

高度1kmにおける1994年から2008年までの季節振 幅(フィッティングカーブから経年変動を差し引いた曲 線における年ごとの極大値と極小値の差)の平均値は 22.0 ppm である. 振幅は高度 3 km では 15.1 ppm, 高 度7kmでは10.8ppmとなり高度1kmにおける振幅 の半分ほどになっている. CO。は化学的に安定な気体 であり大気中の化学的生成や消滅はほとんどないので, この振幅の差は地上の陸上生態系の活動によって作り出 された季節変動が対流圏上部に伝わるにつれて減衰する ことを表している. 平均的な季節変動を表す調和関数を 比較すると、高度1kmでは極小値が7月末から8月初 めに見られるが、上部対流圏の高度7kmでは半月ほど 遅れて8月中旬に出現する.このことからもCO2の季 節変動が地表付近で形成され、それが上層に伝わってい くメカニズムが存在することがわかる. 同様な傾向が日 本上空で観測された CO₂ 濃度の季節変動でも観測され

ているが、日本上空での地表付近と上部対流圏との極小 値の位相差は約1ヶ月である(Nakazawa et al., 1993). シベリア上空で上下の位相差が小さいのは大陸内部であ るために夏季の地表面加熱による大気の鉛直混合がより 効率的に CO₂ 濃度の変動を上方に伝搬しているためで あると考えられる.

高度1kmの季節振幅である22.0 ppmという値は, 同じ緯度帯の沿岸域での地上観測で得られた CO₂ 濃度 の季節振幅である14-17 ppm (Conway et al., 2008) に 比べて明らかに大きい.これはシベリアが大陸内部に位 置し,陸上生態系の活動の影響を直接受けやすいためで あると言える.地球大気は経度方向には比較的混合しや すいと言われているが,大気中で安定な CO₂ でも強い 放出源・吸収源が存在すれば同じ緯度帯であってもその 濃度変動は決して均一でないことがわかる.

観測期間中(1993-2008年)のCO₂濃度の平均的な増 加率は高度1kmで2.1 ppm/year,高度3kmで2.0 ppm/year, 高度7kmでは2.0ppm/yearであり, 高 度による違いは見られない.これらの増加率はハワイ, マウナロア山で観測された同時期の CO₂ 濃度増加率で ある 1.9 ppm/year (Keeling et al., 2009) とも同じ程度 である.シベリア上空の CO2 濃度増加率は観測期間中 一定の値ではなく、1994-1995年、1997-1998年、 2002-2003年, 2005年に3ppm/year以上の高い増加率 を示している. CO2 濃度増加とエルニーニョ南方振動 (ENSO)イベントとは過去にも密接な対応があったこと が多くの観測結果から示されており、気温や降水量のわ ずかな変動によって陸上生態系の呼吸と光合成のバラン スがくずれて CO2 濃度増加率が大きくなるとの説が多 い (例えば Keeling et al., 1995; Nakazawa et al., 1997; Morimoto et al., 2000) が、海洋の役割が大きいとする 説もある (Francey et al., 1995). 1997-1998 年と 2002-2003 年の高い増加率は 1997 年と 2002 年の ENSO に対応する現象であろう.また,1994年と2005年にも 南方振動指数(SOI)が負の傾向を示しているので, 1994-1995年と2005年の増加率が高い現象もENSO的 な気候変動に伴うものであると考えられる.このうち、 1994-1995年,2002-2003年,2005年の濃度増加は全て の高度がほぼ同時に高い上昇率を示しており、この現象 がシベリア地域に限ったことではないことが示唆され る. これに対して 1997-1998 年の際には高度 7 km で急 上昇を観測するより半年早く高度3kmの濃度が上昇 し,高度1kmではさらに半年早く濃度が上昇してい た. この位相の違いは 1997 年の ENSO イベントに対し てはシベリア地域の陸上生態系が他の地域より早く応答 したか, ENSO とは無関係の CO₂ 放出があったことを 示唆している.

図4の点線で表される経年変動曲線はどの高度もほぼ 同じ値である.すなわち,SUR上空では季節変動を取 り除いた年平均濃度の高さ方向の違いが非常に小さい. これに対して日本上空では低高度における CO_2 濃度の 年平均値は高高度よりも明らかに高くなっている (Nakazawa et al., 1993). これは日本付近には化石燃料の燃 焼に伴う大量の CO_2 放出があるために日本付近の地表 面が CO_2 の放出源になっていることを示している. 日 本などの工業国に比べると,シベリア地域の地表からの CO_2 放出量と吸収量の差は非常に小さいと言うことが できる.

図5はSUR上空で観測されたCH₄ 濃度の年平均値 を鉛直分布にしたものである.いずれの年もCH₄ 濃度 は低高度ほど高い濃度を示している.自由対流圏と考え られる高度3km以上でも観測高度内での上下差が19 ppbになり,高度0.5kmでは高度3kmよりもさらに 60 ppbほど高い濃度に達する.これはSURが湿地帯に 位置しているので,地表面から発生する大量のCH₄が 地表面に近くのCH₄ 濃度を高くしているためであると 考えられる.さらにSUR付近には石油や天然ガスの掘 削地やパイプラインがあり,それらからのCH₄の漏洩 (Tohjima et al., 1996) も有意な寄与があると言える.

SUR 上空の CH₄ 濃度は 1994 年から 1997 年にかけて ほとんど経年的な変化がなかったが 1997 年以前と 1998 年以降との間に全ての高度において明瞭な濃度ギャップ が見られる.この時期の急激な濃度増加はシベリア以外 の他の地点でも観測されており(Dlugokencky et al., 2003),全球的な傾向である.1998 年以降の濃度は再び 2004 年まで増加が見られなかったが,2005 年の 4 km 以上でわずかな増加が見え始め,2008 年には 2 km 以 上の濃度が 2004 年以前に比べて 20 ppb ほど高くなって いる.2006 年以降の CH₄ 濃度の再増加も世界の各地で 観測されている(Rigby et al., 2008, Dlugokencky et al.,



図5:SUR 上空における CH₄ 濃度年平均値の鉛直分布

2009).

3.2 タワー観測

3.2.1 CO2 濃度の変動

シベリアのタワーネットワークで観測された CO₂ 濃 度の1時間値は特に夏季に明瞭な日変動が見られ,明け 方に最高濃度を,夕方近くに最低濃度を示した.夜間に は呼吸活動で発生した CO₂ が成層化した大気層に蓄積 することによって濃度が増加し,日中には鉛直混合によ る希釈効果と光合成活動による CO₂ の吸収で濃度が減 少するといったメカニズムが CO₂ 濃度の日変動を作り 出している.BRZ タワーでは7月の平均的な日変動の 振幅が高度5m で55 ppm にも達する.一方冬季は CO₂ 濃度の日変動はほとんど見られない.

観測サイト周辺の空間代表性のあるデータを抽出する ために上方インレットでの観測値のうち地理的現地時間 の13 時から17 時の平均値(日中値)を計算し,時系列 にしたものが図6である.BRZは40mと80mの観測 値を合わせてプロットしている.フィッティングカーブ は図4と同じ条件で作成したものである.日中値はすべ ての観測サイトにおいて冬季にCO2濃度が高く,夏季 に低くなる明瞭な季節変動をしている.季節変動の振幅 は 28-33 ppm であり, SUR 上空 1 km の振幅よりもさ らに大きく,同じ緯度帯 (52° N- 68° N)の沿岸域で観測さ れた季節振幅 (Conway et al., 2008)に比べて 10 ppm 以上大きい. 2002 年から観測が行われている BRZ にお いては,データの蓄積によって CO₂ 濃度の経年変動も 捉えられており,観測期間を通した平均で 2.0 ppm/ year の増加率が得られる.季節変動を取り除いた年平 均値は同じ緯度帯の沿岸域での観測値と同程度である.

タワーで観測された CO₂ 濃度は日中の観測値であっ ても冬季に数日間にわたって濃度が高くなる現象が見ら れる.これは観測サイトがシベリア高気圧に覆われるこ とによって鉛直方向の混合が妨げられ,地表面から放出 された CO₂ が地表付近に蓄積したものと考えられる.

タワーネットワークで観測された CO_2 濃度の季節振幅を比較すると、低緯度側の森林帯に位置する観測地点 BRZ (31.5 ppm), KRS (33.3 ppm) が高緯度側の森林 帯に位置する観測地点 IGR (29.8 ppm), NOY (28.4 ppm) よりも大きくなる傾向が見られる.夏季(6~8 月) と冬季(12~2月)の平均 CO_2 濃度を緯度別に見る と、夏季の CO_2 濃度は低緯度程低くなる傾向が存在し ている.これは低緯度側に存在する南部タイガの CO_2



15



図 7: BRZ タワーの 80 m と 40 m で観測された CO₂ 濃度の日中値(赤丸)と BRZ タワー上空において小型航空機で観測された PBL 平均値(青四角)の時系列

吸収量が高緯度の北部タイガよりも大きい事を示すもの である.一方,冬期の CO₂ 濃度は緯度に依存する結果 は見られず,むしろ値はランダムであった.この結果か ら,夏季の陸上生態系活動の差がタワーネットワーク内 の緯度による季節振幅の違いの原因となっていることが わかる.

タワー観測値の空間代表性を評価するために, BRZ タワーで観測された CO₂ 濃度と小型航空機 (An-2 機) に よる BRZ タワー上空の観測値を比較した. An-2 機は BRZ タワー直上の高度2km ないし3km までのCO₂ 濃度を連続観測する.本研究では BRZ 上空の大気境界 層内(PBL)と自由対流圏(FT)における CO₂の振る舞 いを明らかにするために各フライトで得られた気温,温 位,湿度,CO2 濃度の鉛直分布から境界層上端高度を 決定した.各フライトで得られた PBL の CO₂ 濃度を平 均し,その時系列データをBRZタワーの80mと40m で観測された値の日中値と比較したものが図7である. タワーの日中値はその直上の PBL の平均値と極めて良 く一致していることがわかる. 航空機観測は好天日のみ に実施するので、航空機観測データには天候によるバイ アスが存在しているはずであるが,少なくとも好天日で あれば地上タワーで観測された CO2 濃度の日中値は PBLの代表値として扱うことができると確認された.

3.2.2 CH4 濃度の変動

タワーネットワークで観測された CH₄ 濃度の1時間 値は,同緯度の沿岸域で観測される 1900 ppb 以下の バックグラウンド大気レベル (Dlugokencky et al., 2009)を大きく上回っている.特に北部のサイト (IGR, NOY, DEM)では1年を通して 2500 ppb またはそれ以 上の高濃度ピークが観測されている.タワーデータの1 時間値は,低高度の値が高高度の値より高い場合が頻繁 に観測されているが,これはタワー近傍からの極めて ローカルな放出源の影響を受けた場合や,地表面付近に 形成される安定成層が鉛直混合を抑制し地上から放出さ れた CH₄ が地表面付近に溜まり続ける時に起こると考 えられる (Sasakawa et al., 2010).

CH₄ 濃度の日変動は CO₂ と同様に夏季に最も振幅が

大きくなり,明け方に最高濃度を示す(図8). CH₄は CO₂と違い地表面が常に放出源になっているので,濃 度の日変動を作り出しているのは混合層高度の日変動で あると考えられる. KRS では7月には高高度の日変動 の振幅が 300 ppb にも達する.一方冬季にはシベリアの いずれのサイトにおいても CH₄ 濃度の日変動はほとん ど見られない.

空間代表性のある観測値として CO₂ と同様に日中 (13:00-17:00)の値を抽出した.ただしローカルな放 出源があった場合は特に下のインレットに強く影響が出 やすいので,上下間のインレットの濃度差が大きい場合 (50 ppb 以上) は汚染を受けたデータとして解析から除 いた.またその場合,時間変動も大きくなることが予想 されるので日中値が 50 ppb 以上変化する場合も解析に は使用しなかった.シベリアにおける CH₄ 濃度の日中 値はほぼ全てのサイトで冬季だけではなく夏季にも極大 値を示す(図9). 大気中の CH₄ は夏季に OH ラジカル との消滅反応が進むので,バックグラウンド大気の濃度 は一般的に夏季に極小を示す (Rigby et al., 2008; Dlugokencky et al., 2009). シベリアで夏季に極大値が観測さ れるのは、OH ラジカルとの反応で消滅する量を凌駕す るほどの大量のCH4が夏季にシベリアの湿地帯から放 出されているためと考えられる.シベリアの CH4 濃度 は日中値であっても同じ緯度帯の沿岸域で観測された値 (Dlugokencky et al., 2009) よりも1年を通じて高い値 を維持しており、シベリア域では夏季には湿地から、冬 季には化石燃料からの CH₄ 放出量が大きいことが示唆 される.全般的に北方のサイトでのCH4濃度が高く, これは西シベリア北部に湿地帯が多いことと一致してい る.NOYやDEMでは、風向に強く依存する高濃度 CH₄イベントもまれに観測され、これらのタワー近傍 を通る天然ガスのパイプラインや加圧ステーションから のCH₄の漏出を検出することができた(Sasakawa et al., 2010).



図8: KRS タワーで観測された CH₄ 濃度1時間値の日変動. 横軸は地理的現地時間を, エラーバーは標準偏差を表す. 黒丸は 高高度インレットの, 灰色の丸は低高度インレットの観測値.

4. まとめ

シベリア地域において航空機とタワーネットワークを 利用して大気中の温室効果ガスの長期観測を実施した.

タワーで観測されたシベリア地域の CO₂ 濃度は冬季 に高く夏季に低い明瞭な季節変動を示し,振幅は 28-33 ppm にも達する.これらの振幅は同じ緯度帯の沿岸域 に比べて 10 ppm 以上大きく,シベリアにおける陸上生 態系の活動が盛んであることがわかる.航空機で観測さ れた CO₂ 濃度の鉛直分布は冬季から春季にかけては地 上付近がやや高くなるが,夏季には低高度の濃度が上空 に比べて 10 ppm 以上低くなる.しかしながら年平均値 の高度による差は小さく,シベリア地域の CO₂ 放出量 と吸収量がバランスしていることが示唆された.



図9:各タワーサイトにおける CH₄ 濃度の日中値の月毎の箱ひげ図.箱の長さは第3四分位数 (75%点) から第1四分位数 (25% 点)の値を引いた値.箱の中の横線は中央値.ひげの長さは四分位範囲の3倍内の最も端にあるデータを示す.丸印は外れ値.

タワーで観測された地上付近の CH₄ 濃度の日中値は 冬季と夏季と年に 2 回の極大値を示し,夏季に大量の CH₄ 放出が存在することがわかる.またシベリアの CH₄ 濃度は同じ緯度帯の沿岸域で観測された濃度より 明らかに高く,シベリア域では年間を通して CH₄ 放出 量が大きいことが示唆される.航空機で観測された CH₄ 濃度年平均値の鉛直分布が常に低高度ほど高いこ とからもシベリアが CH₄ の放出源であることがわかる. また,航空機で観測された CH₄ 濃度は 1998 年に急激に 増加して以来経年変動がほとんど見られなかったが, 2006 年頃よりシベリア上空でも明らかな濃度増加が観 測されている.

謝辞

本観測システムの構築と維持のために渡井智則博士に 多大なご尽力をいただいた.本研究の大型航空機による 観測は国立環境研究所地球環境研究センターのモニタリ ング事業の一環として実施された.小型航空機の観測は 環境省地球環境保全試験研究費の援助を受けた.タワー 観測は環境省地球環境研究総合推進費ならびに環境省地 球環境保全試験研究費の援助を受けて実施された.

参考文献

- Conway, T. J., P. M. Lang, and K. A. Masarie (2008), Atmospheric Carbon Dioxide Dry Air Mole Fractions from the NOAA ESRL Carbon Cycle Cooperative Global Air Sampling Network, 1968–2007, Version: 2008-07-24, Path:ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/ccg/co2/flask/event/.
- Dlugokencky, E. J., Houweling, S., Bruhwiler, L., Masarie, K. A., Lang, P. M., Miller, J. B. and Tans, P. P. (2003) Atmospheric methane levels off: Temporary pause or a new steady-state? Geophys. Res. Lett. **30 (19)**, 1992, doi: 10.1029/2003GL018126.
- Dlugokencky, E. J., P. M. Lang, and K. A. Masarie (2009) Atmospheric Methane Dry Air Mole Fractions from the NOAA ESRL Carbon Cycle Cooperative Global Air Sampling Network, 1983-2007, Version: 2008-07-02, Path:ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/ccg/ch4/flask/event/.
- Francey, R. J., P. P. Tans, C. E. Allison, I. G. Enting, J. W. C. White, and M. Trolier (1995) Changes in oceanic and

terrestrial carbon uptake since1982, Nature, **373**, 326-330.

- Keeling, R. F., S. C. Piper, A. F. Bollenbacher and J. S. Walker (2009) Atmospheric CO₂ records from sites in the SIO air sampling network. In Trends: A Compendium of Data on Global Change. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U. S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U. S. A. doi: 10.3334/CDIAC/atg.035
- Keeling, C. D., T. P. Wholf, M. Wahlen, and J. van der Plicht (1995) Inter-annual extremes in the rate of rise of atmospheric carbon dioxide since1980, Nature, 375, 666– 670.
- Levin, I., P. Ciais, R. Langenfelds, M. Schmidt, M. Ramonet and co-authors (2002) Three years of trace gas observations over the EuroSiberian domain derived from aircraft sampling - a concerted action, Tellus B, 54 (5), 696–712.
- Lloyd, J., R. L. Langenfelds, R. J. Francey, M. Gloor, N. M. Tchebakova and co-authors (2002) A trace-gas climatology above Zotino, central Siberia, Tellus B, 54 (5), 749– 767.
- Machida, T., Katsumata, K., Tohjima, Y., Watai, T. and Mukai, H. 2009. Preparing and maintaining of CO₂ calibration scale in National Institute for Environmental Studies - NIES 95 CO₂ scale. In: Report of the 14th WMO meeting of Experts on Carbon Dioxide Concentration and Related Tracer Measurement Techniques (ed. T. Laurila). Helsinki, Finland, September 10-13, 2007, WMO/GAW Report No.186, pp.26-29.
- Morimoto, S., Nakazawa, T., Higuchi, K. and Aoki, S. (2000) Latitudinal distribution of atmospheric CO₂ sources and sinks inferred by d13C measurements from 1985 to 1991, J. Geophys. Res., **105**, 24315-24326.
- Nakazawa, T., Sugawara, S., Inoue, G., Machida, T., Makshyutov, S. and Mukai, H. (1997) Aircraft measurements of the concentrations of CO₂, CH₄, N₂O, and CO and the carbon and oxygen isotopic ratios of CO₂ in the troposphere over Russia. J. Geophys. Res. **102**, 3843-3859.
- Nakazawa, T., S. Morimoto, S. Aoki, and M. Tanaka (1993) Time and space variations of the carbon isotopic ratio of the tropospheric carbon dioxide over Japan, Tellus, Ser. B, **45**, 258-274.
- Nakazawa, T., S. Morimoto, S. Aoki, and M. Tanaka (1997) Temporal and spatial variations of the carbon isotopic ratio of atmospheric carbon dioxide in the

western Pacific region, J. Geophys. Res., 102, 1271-1285.

- Ramonet, M., P. Ciais, I. Nepomniachii, K. Sidorov, R. E. M. Neubert and co-authors (2002) Three years of aircraft-based trace gas measurements over the Fyodorovskoye southern taiga forest, 300 km north-west of Moscow, Tellus B, 54 (5), 713-734.
- Rigby, M., Prinn, R. G., Fraser, P. J., Simmonds, P. G., Langenfelds, R. L., Huang, J., Cunnold, D. M., Steele, L. P., Krummel, P. B., Weiss, R. F., O'Doherty, S., Salameh, P. K., Wang, H. J., Harth, C. M., Muehle, J. and Porter, L. W. (2008), Renewed growth of atmospheric methane, Geophys. Res. Lett., 35, L22805, doi:10.1029/2008GL 036037.
- Sasakawa, M., K. Shimoyama, T. Machida, N. Tsuda, H. Suto, M. Arshinov, D. Davidov, A. Fofonov, O. Krasnov, T. Saeki, Y. Koyama, and S. Maksyutov (2010) Continuous Measurement of Methane Concentration using 9tower Network over Siberia, submitted to Tellus B.
- Sugawara, S., Nakazawa, T., Inoue, G., Machida, T., Mukai, H., Vinnichenko, N. and Khattatov, V. (1996) Aircraft measurements of the stable carbon isotopic ratio of atmospheric methane over Siberia. Global Biogeochem. Cycles 10, 223-231.
- Suto, H. and Inoue, G. (2010) A New Portable Instrument for In-Situ Measurement of Atmospheric Methane Concentration by Applying an Improved Tin-dioxide Based Gas Sensor, J. Atmos. Oceanic Technol.
- Thoning, K., Tans, P. and Komhyr, W. (1989) Atmospheric Carbon dioxide at Mauna Loa Observatory 2. Analysis of the NOAA GMCC data, 1974–1985. J. Geophys. Res. 94, 8549–8565.
- Tohjima, Y., Maksyutov, S., Machida, T. and Inoue, G. (1996) Airborne measurements of atmospheric methane over oil fields in western Siberia. Geophys. Res. Lett. 23, 1621–1624.
- Tohjima, Y., Wakita, H., Maksyutov, S., Machida, T., Inoue, G., Vinnichenko, N. and Khattatov, V. (1997) Distribution of tropospheric methane over Siberia in July 1993. J. Geophys. Res. **102**, 25371–25382.
- Zhou, L. X., Kitzis, D. and Tans, P. P. 2009. Report of the fourth WMO round-robin reference gas intercomparison, 2002-2007. In: Report of the 14th WMO meeting of Experts on Carbon Dioxide Concentration and Related Tracer Measurement Techniques (ed. T. Laurila). Helsinki, Finland, September 10–13, 2007, WMO/GAW Report No.186, pp.40–43.

地球環境と光合成の共進化

高林 厚史¹⁾,田中 歩¹⁾

2010年 | 月 |5日受付, |月 29日受理

光合成の誕生は生命の進化に留まらず,地球環境の形成にも重要な役割を担ってきた.また,地球 環境も光合成の進化に決定的な影響を与えてきた.地球環境と光合成は共進化してきたが,両者の間 には矛盾も存在する.ここでは特に,二酸化炭素と植物の応答に焦点をあて,地球環境と光合成の関 連について議論する.

Evolution of photosynthesis and global environment

Atsushi Takabayashi¹, Ayumi Tanaka¹

The first photosynthetic organism appeared in this planet is photosynthetic bacteria, which did not evolve oxygen in the process of photosynthesis. About 2.5 billion years ago, first oxygenic phototroph, cyanobacteria, appeared on the earth and evolved molecular oxygen. This event was the start of the changes in global environment. The concentration of CO_2 in the atmosphere has been decreased and photosynthetic organisms developed their photosynthetic machinery according to environmental changes. We discuss the evolution of photosynthesis in relation to the environmental changes.

はじめに — 地球環境と光合成の誕生 —

地球上に生物が誕生したのは、もちろん正確にはわか らないが、化石等の研究から37億年程度前と考えられ ている.これは、地球が誕生し、灼熱の地球が固まり始 めて数億年後の出来事である、このことは、大気と海が できれば生命の誕生がさほど難しくない事を示唆してお り、生命の複雑さを考えれば、意外なほど早い出来事で あった. 生命が誕生するためには、アミノ酸などの単純 な分子から、核酸、ピロール環など比較的複雑な分子が 必要である.これらの分子のうち,少なくとも部分的に はこの地球上で,非生物学的に合成されたものである. もちろん、宇宙に由来する分子も考えられる、これらの 分子が集合し,また重合することによって,触媒活性の ある巨大な分子 (タンパク質, RNA) が作られ, それら が空間的にまとまりのある系を作り(代謝系),生物が誕 生したと考えられる.これらの詳細な過程に関しては、 残念ながら現在推測すら難しい.誕生まもない生物は, 硫化水素など、地球内部から供給された高エネルギー化 合物に依存していたと考えられる.しかし、この生物の

代謝活性は現在の生物に比べ低かっただろう.もし,この状態が維持されたなら,地球上の生物活動は,多様性においても,空間的分布においても,限られたものになったであろう.

自然に生成した高エネルギー化合物が地球上の生物活 動に必要であるという事態を根本的に変えたのが、クロ ロフィルの登場である. クロロフィルを利用すること で, 生物は太陽からの無尽蔵な光エネルギーを, 生物の 活動に利用できる化学エネルギーに変換(光合成)でき るようになった、このことは、生物がエネルギー的に地 球から自立し,独自の進化を進める基盤を作ったことを 意味している.このように、クロロフィルの発見、光合 成の誕生は, 生物進化の上で大変大きな出来事であっ た.この出来事はおよそ35億年前と予想されている(図 1). 初期の光合成生物は、現存する光合成細菌に似た生 物だったと考えられている (Olson and Blankenship, 2004). この生物は、光合成をおこなっても酸素を発生 することはなかった.光エネルギーを用いて,硫化水素 や有機物から電子を引き抜き、電子伝達、エネルギー生 産を行ったと考えられる.しかし,光合成の基本的な仕 組みと装置はこの時期に作られ,現在まで引き継がれて いる. 光合成細菌の誕生は生物社会には大きな変革をも たらしたが、地球環境に対しては後に誕生する光合成生 物に比べ,限られたものであったろう.

¹⁾ 北海道大学低温科学研究所

¹ Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo, Japan



図1:光合成生物の進化



図2:光合成細菌とシアノバクテリアの光化学系

酸素発生型光合成であるシアノバクテリアは2種類の光化学系,光化学系Iと光化学系IIをもっている.しかし,光合成細菌は,光化学系 Iに似た光化学系,または光化学系IIに似た光化学系のどちらかしかもっていない.シアノバクテリアは光合成細菌の2種類の光化学系を 利用して,新たな光合成を作ったと考えられている.

光合成生物はその後最大の転換点を迎える.それは酸 素発生型光合成生物シアノバクテリアの誕生である (Xiong and Bauer, 2002).これは,水を電子供与体と して利用する光合成であり,その結果分子状酸素を発せ させる.約25億年前の出来事である.この光合成はどのようにして誕生したかは不明であるが,それまでの光 合成装置を改変し,また新しく組み合わせることで作ら れたと考えられる(図2).主な改変点は以下の2つであ

る. 1. それまで使われていたバクテリオクロロフィル に代えて、クロロフィルaを利用した.2.光化学系 が2種類直列につながった電子伝達系を作った.このこ とによって,水を酸化できる高い酸化還元電位を持った 反応中心クロロフィルを構築し、同時にフェレドキシン を還元し、ATPを効率よく形成することができた.シ アノバクテリアは、光合成細菌のように、硫化水素など を必要とせず、水と光があれば、光合成を行うことがで きたため、地球上広く分布することが可能になった. こ のため, 光合成活動も, それまでの光合成細菌だけで行 われた時代に比べ,空間的にも広がり,量的にも格段に 増加したことは容易に想像できる. このことは生物と地 球環境に大きなインパクトを与えた. 生物に対する影響 としては,短期的には分子状酸素を発生することで,多 くの生物の絶滅を招いたと思われる. それまでの生物 は、嫌気性生物であり、酸素の存在下では生育できな い. 生物を構成するタンパク質の幾つかは、酸素によっ て失活する.また,活性酸素の発生は大きな問題であっ たろう.活性酸素類の消去機構が発達していない生物 は、その毒性を直接被ることになる.シアノバクテリア 出現以前に、活性酸素消去系がどの程度発達して以下不 明であるが, 生物が, 酸素濃度の増加によって大きな影 響を受けたと考えられる.しかし,酸素濃度の上昇は光 合成をしない生物にとっても,新たな可能性も生み出し た.酸素を最終電子受容体とする呼吸系が発達し、これ までの嫌気的な呼吸に比べ、格段に多くのエネルギーを 生み出すことに成功した.これによって,原核生物か ら, エネルギーを多く必要とする真核生物への進化を可 能にした、地球環境に関しては、大気中の酸素濃度が増 加したことがあげられる. それまでの地球環境は, 分子 状酸素が全くなかったわけではない(浅田, 2009).紫外 線による水の分解などから、現在の生物の細胞内の濃度 に匹敵する酸素は存在していたと考えられる.しかし, 光合成生物によって,酸素濃度が極めて高くなったのは 事実である.一方、光合成は単に酸素を発生すだけでな い. それ自身炭素や窒素循環に関与するだけでなく、細 菌などの非光合成生物にエネルギー源を与え、その活動 を支えることによっても,様々な元素の地球規模の循環 に寄与している.光合成生物の進化において、もう一つ 重要な出来事は、陸上への進出である. それまでは、紫 外線の影響で陸上に上がれなかった生物は、自ら引き起 こした大気の酸素濃度の上昇と地表の紫外線の減少に 伴って,陸上へ進出することが可能になった.その結 果,広大な森が出現し、さらに活発な光合成が行われ、 酸素濃度の増加など地球環境への貢献も大きなものに なった.

このように,光合成地球環境とともに進化してきたといえるが,しかし,両者は矛盾も抱えることになった. その一つが大気中の二酸化炭素濃度の低下である.光合 成の基本的な仕組みとその構成は,二酸化炭素濃度が今 より極端に高い時期に作られた.光合成生物は,その装 置を維持しながら,様々な工夫を加えることによって, 二酸化炭素の現象に対処してきた.根本的に新しい仕組 みを作ることはしなかった.次に,二酸化炭素に対する 生物の適応の仕組みとその進化について,地球環境との 関連に焦点を当てて考察する.

大気環境の変動と C4 植物の誕生と進化

光合成は空気中の二酸化炭素を固定して糖を生産する 反応であるが、その二酸化炭素の固定反応を行っている のはリブロース1,5-ビスリン酸カルボキシラーゼ/オキ シゲナーゼ (Rubisco) と呼ばれる酵素である.この酵素 は名前の通り、二酸化炭素だけでなく酸素をも基質とす る. 二酸化炭素を基質とした場合の一連の反応は「カル ビン回路|と呼ばれているが、その一方で酸素を基質と した場合の一連の反応は「光呼吸」と呼ばれている.カ ルビン回路は糖の生産に利用されているが、その一方で 光呼吸では通常の呼吸とは異なり ATP や NADPH と いった化学エネルギーは消費され、しかも糖も生産され ない.しかし、それにもかかわらず、現在の地球の大気 組成では多くの植物でこの光呼吸経路によるエネルギー の損失は無視できない割合で生じてしまうのである.こ れが, Rubisco による二酸化炭素の固定反応が光合成全 体の律速段階となっている理由である.

この光呼吸経路が生じてしまった理由は, Rubiscoの 進化的な起源にあると考えられている. すなわち, Rubisco が生じたおよそ 30 億年前の地球の大気の組成 を考えると、二酸化炭素濃度が非常に高い一方で、酸素 はほとんど存在しなかったと考えられている (Sage and Monson, 1999). そのため, Rubisco のオキシゲナーゼ 反応はその時点ではほとんど生じなかったため、その反 応を抑制する淘汰圧もかからなかったはずである.しか し,酸素発生型光合成生物が繁栄したことが大きな要因 となって,大気中の二酸化炭素濃度は減少し,しかも酸 素濃度は上昇することとなった.そのため現在の大気組 成の下では, Rubisco が酸素を基質とした時のオキシゲ ナーゼ反応, すなわち光呼吸経路の活性が Rubisco の 誕生時よりもはるかに高くなってしまったのである.前 述の通り、光呼吸経路は光合成によって生産された化学 エネルギーが無駄に消費してしまうため、大気中の酸素 濃度が高まり Rubisco のオキシゲナーゼ反応が増えた ことが、光合成の大きな律速要因となってしまったので ある.

そこで,この Rubisco の弱点を補うために特殊な進 化を遂げたのが C₄ 植物である.C₄ 植物の葉には大きく 発達した維管束鞘細胞の周辺を葉肉細胞が取り囲んだ特 殊な構造が存在し,これはクランツ構造と呼ばれてい る.そして,Rubiscoはこの発達した維管束鞘細胞にの み存在する.同時に,C₄植物は維管束鞘細胞内の二酸 化炭素濃度を飛躍的に濃縮する機構を有している(図 3).つまり,C₄植物は二酸化炭素濃度が上昇した維管 束鞘細胞内にRubiscoを閉じ込めることで,Rubisco のオキシゲナーゼ反応を効果的に抑制し,光呼吸による エネルギー損失をなくすことに成功したのである.な お,C₄の名前の由来はこのオキサロ酢酸が炭素数4つ の化合物であることに由来する.これに対し,通常の光 合成を行う植物はRubiscoによる炭酸固定反応の最初 の産物が炭素数3つの化合物であるホスホグリセリン酸 であることから,C₃植物と呼ばれている.

この二酸化炭素濃縮機構の獲得により、C₄ 植物の光 合成特性はC₃ 植物と大きく異なっている.まず、C₄ 植 物は最大光合成速度が非常に高い.そのため、光が強く 温度が十分にある条件では、すなわちC₄ 植物にとって 最適な生育条件ではC₄ 植物の炭酸固定能力は非常に高 くなる.実際、現在の地球ではC₄ 植物の占める割合は 種類で見ると被子植物の4%未満にすぎないが、地上の 炭酸固定の25-30%程度をC₄ 植物が行っていると見積 もられている(Brown et al., 2005).また、トウモロコ シやソルガムやサトウキビなど、世界中の穀物の収穫量 の30%がC₄ 植物である(Osborne and Beering, 2006).

次に、C₃ 植物では高温で Rubisco のオキシゲナーゼ 反応の割合が増えることから光合成の不利を受けてしま う.これは、温度が上昇すると気液平衡が移動し大気中 の二酸化炭素が水に溶け込みづらくなり、溶存二酸化炭 素濃度が溶存酸素濃度に対して減少するためである.し かし、C₄ 植物は Rubisco 周辺の二酸化炭素濃度を高め ることでこの点を克服している.同時に、C₄ 植物は気 孔の開口を抑制できるようになったことにより、植物体 内の水利用効率が上昇し、それにより乾燥条件に耐性を 持っている.これらの2つの特徴により、高温乾燥地域 では C₄ 植物は C₃ 植物よりも有利である. しかし、C₄植物は光合成の効率化のトレードオフと してC₃植物よりも多くのATPを必要とする.具体的 には、1 molの二酸化炭素を固定するために、C₃植物 は 3 molのATPと 2 molのNADPHを必要とするが、 C₄植物は 5 molのATPと 2 molのNADPHを必要と する(Hatch, 1987).この増えた 2 molのATPの分が、 二酸化炭素濃縮機構を駆動するために必要なエネルギー 損失である。例えば温度や光が不足する気候の下では光 合成の活性が低下するため、二酸化炭素の濃縮機構を駆 動するために必要なエネルギー損失の負担が重くのしか かることになり、C₄植物が不利であると考えられる。 つまり、森林地域では太陽光が律速するため不利とな り、寒冷地域では温度が律速となるため不利となるが、 温帯乾燥草原地域では非常に有利である(図 4).

では, C₄ 植物はいつ出現したのだろうか?

最新の知見によれば、 C_4 植物はおよそ 3200 万年前か ら 2500 万年前に初めて登場したと考えられている.こ の漸新世は大気中の二酸化炭素濃度が大きく減少した時 代であり、この二酸化炭素濃度の減少が C_3 植物から C_4 植物への進化を促したと考えられている(Osborne and Freckleton, 2009)(図 5).興味深いことに、 C_3 植物か ら C_4 植物への進化は、少なくとも 18 の科の植物で 40 回近くも独立して起こったと推定されており、これは植 物における収斂進化の代表的な例とされている。

なお興味深いことに、 C_3 植物から C_4 植物への進化の 過程の中間的な表現型を示す植物が現在も存在する.と りわけ、キク科のフラベリア属は、 C_3 植物、 C_3 - C_4 中 間植物、 C_4 -like 植物、 C_4 植物とその進化的な過程の各 段階の植物が存在する貴重な研究材料であり、 C_4 植物 の進化研究のモデルとして精力的に研究が進められてい る (Brown et al., 2005).

では, C₄ 植物はどのように進化したのであろうか?

様々な研究結果から, C₄ 植物への進化の過程で全く 新しい機構を一から作ったというよりも, C₃ 植物が有



図3:C₄植物の二酸化炭素濃縮機構

C₄ 植物は最初の二酸化炭素(炭酸)の固定を PEPC によって葉肉細胞にて行い,まず C₄ 化合物を生成する.次に,その C₄ 化合物を発達した 維管束鞘細胞に輸送し,そこで二酸化炭素を放出する.C₄ 植物の維管束鞘細胞は気体を通しにくい構造になっており,この反応により維管 束鞘細胞の二酸化炭素濃度は高くなる.さらに C₄ 植物は,Rubisco をその二酸化炭素濃度の高い維管束鞘細胞に閉じ込めており,これに よって光呼吸の活性を効果的に抑制することに成功した.



図4:C4 植物の特性と分布

 C_4 植物は C_3 植物と比べて,最大光合成活性が高く,高温,強光,乾燥環境に強いという長所がある.しかし,その一方で1molの CO_2 を固定するために必要なエネルギーは C_3 植物よりも多く,高コスト体質である.そのため,温度や光が不足し,それが光合成の律速となる地域では, C_4 植物は C_3 植物よりも生育に不利である.



図5:C₄植物の進化と大気環境の変化

C₄ 植物は大気中の二酸化炭素濃度が顕著に減少した時代である,およそ 3200 万年前から 2500 万年前に初めて登場したと考えられている. 一方,C₄ 植物が繁栄を始めた時期は 800 万年前から 500 万年前の間と考えられており,その要因は乾燥した気候,およびそれに伴う山火事 の増加による草原地域の拡大等いによると推測されている.

している機構を改良したのであろうと考えられている. また,そうでなくては多くの科で独立して進化すること は難しかったであろう.ここではその一例として,葉緑 体 NAD(P)H dehydrogenase (NDH) 複合体に着目した 筆者の研究を紹介したい.

葉緑体 NDH 複合体の起源はシアノバクテリアの NDH 複合体であると考えられている.シアノバクテリ アの NDH 複合体は,光合成の光化学系 I 循環的電子 伝達経路に機能するだけでなく,二酸化炭素の濃縮ポン プとしても機能するため,非常に重要である.しかし, シアノバクテリアの細胞内共生の結果として生じた藻類 の多くで葉緑体 NDH 複合体は失われている.この理 由は,藻類が新たに二酸化炭素濃縮機構を獲得したた め,葉緑体 NDH 複合体の重要性が失われたためであ ろう.そのため,葉緑体ゲノム配列が明らかとなった藻 類のうち,葉緑体 NDH 複合体を有している藻類は原 始緑藻と車軸藻類のみである.車軸藻類で葉緑体 NDH 複合体が失われなかった理由は不明であるが,進化的に 最も高等植物に近い藻類は車軸藻類であろうと考えられ ており,もしも車軸藻類が葉緑体 NDH 複合体を失っ ていれば,現在の高等植物は葉緑体 NDH 複合体を持 たなかっただろう. 一方,現存する陸上植物の大半は,葉緑体 NDH 複 合体を有している.しかしここにも例外があり,マツ科 の植物では葉緑体 NDH 複合体が失われている.この 理由も不明である.

では,高等植物の葉緑体 NDH 複合体はどのような 機能を持っているのであろうか?

これまでの研究から, 葉緑体 NDH 複合体は光化学 系 I 循環的電子伝達経路に従事することが明らかとなっ てきた.この経路は, ATP の生産/補充経路として機 能し,とりわけ環境ストレス時など ATP の要求性が高 い時に重要な役割を果たしている.

前述のとおり、 C_4 植物では C_3 植物よりも光合成にお ける ATP の要求性が高いため、葉緑体 NDH 複合体の 重要性は高いと考えられた.そこで、葉緑体 NDH 複 合体の存在量を4種類の C_4 植物で調べてみた結果、実 際に蓄積量が10倍以上増加していることが明らかと なった.また、その蓄積はATP 要求性が高い細胞 (NAD-ME 型の葉肉細胞および NADP-ME 型の維管束 鞘細胞)において顕著であった(Takabayashi et al., 2005).

これらの結果は, C₄ 植物は進化の過程で, C₃ 植物の 兼ね備えている機構を上手く利用することで, その二酸 化炭素濃縮経路を獲得したことを示唆している.

なお、 C_4 植物の繁栄に関しては二酸化炭素濃度の低下との正の相関は見られない. C_4 植物が繁栄が始まったのは中新世の後期である 800万年前から 500万年前の間であり、この時代には二酸化炭素濃度は安定しているためである.そのため、この時代の C_4 植物の繁栄の理由としては乾燥した気候、および、それに伴う山火事の増加(森林の減少と草原の増加を促す)などが有力視されている(図 5).

ここまで述べたように、地球の大気環境の変化と植物 の進化には強い相互作用がある.

光合成研究の課題

地球環境が急速に変化した場合,植物はどのような応 答をするのであろうか.また,それは地球環境にどのよ うな影響を与えるのであろうか.今までの歴史を振り返 ると,地球環境と光合成は,強い相互作用しながら共進 化してきた.現在の,また今後の地球環境を考える場合 も,同じ視点が重要になるであろう.しかし,急激な環 境変化の場合は,進化は追い付かず,植物の環境に対す る応答といった視点が重要になる.しかし,植物(光合 成)が環境にどのように応答するかは予測の難しい課題 である. C₄ 植物を見ても, どのような環境において C₃ 植物より有利なのか.また,有利・不利といった考えそ のものが間違っているのかも検討する必要があろう.今 後, CO2 濃度と気温が上昇した場合, 植物はどのよう な応答をするのであろうか. 今までの実験室での研究 は、CO2が上昇すると植物の発育は促進される場合が 多い.これは、光合成の仕組みからみると納得のする結 果であるが、CO2 濃度の上昇が光合成活性を抑制する 場合もある.野外の多様な植物がどのような応答を示す のかは十分に解明されていない.特に,地球環境に重要 な役割を担っている樹木の光合成は、その研究の難しさ から,十分解析されていない.我々は,モデル植物を利 用した詳細な光合成の仕組みと制御機構を解明すると同 時に、多様な生物において、環境変動にどのように応答 するのかを個別に検討する必要がある.これは、植物科 学にとっても興味深い課題である.光合成の基本的な仕 組みが解明された今、この課題に取り組む十分な基盤が 形成されている.

参考文献

- 浅田浩二(2009)「シアノバクテリアの酸素適応と活性酸素適 応」光合成研究 19, 75-80.
- Brown, N. J., Parsley, K. and Hibberd J. M. (2005) The future of C₄ research - maize, Flaveria or Cleome? *Trends. Plant Sci.* 12, 215–221.
- Hatch MD (1987) C₄ photosynthesis: a unique blend of modified biochemistry, anatomy and ultrastructure. *Biochim Biophys Acta* 895, 81-106
- Olson, J. M. and Blankenship, R. E. (2004) Thinking about the evolution of photosynthesis. *Photosyn. Res.* 80, 373-386.
- Osborne, C. P. and Beerling, D. J. (2006) Nature's green revolution: the remarkable evolutionary rise of C₄ plants. Phil. *Trans. R. Soc. B.* **361**, 173-194.
- Osborne, C. P. and Freckleton, R. P. (2009) Ecological selection pressures for C₄ photosynthesis in the grasses. *Proc. R. Soc.B.* **276**, 1753–1760.
- Sage, R. F. and Monson, R. K. (1999) C₄ Plant Biology (Academic, San Diego), 3-16.
- Takabayashi, A., Kishine, M., Asada, K., Endo, T. and Sato, F. (2005) Differential use of two cyclic electron flows around photosystem I for driving CO₂concentration mechanism in C₄ photosynthesis. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **102**, 16898–16903.
- Xiong, J. and Bauer, C. E. (2002) Complex evolution of photosynthesis. *Annu. Rev. Plant Biol.* **53**, 503–521.

北方森林群落における大気 一森林動態相互作用に関する研究

戸田 求¹⁾, 原 登志彦²⁾

2009年11月27日受付, 2010年2月3日受理

本論で、筆者らは北海道を含む冷温帯から亜寒帯の広範囲で見られる代表的な落葉樹林を対象に 行った森林動態, CO₂ フラックスに関する長期観測研究および大気一植生動態モデル研究の一例を 紹介する.これらの研究を通して、森林生態系の構造や機能の変化が大気一植生間の CO₂ 交換過程 に及ぼす影響は大きいことを明記した.さらに、今後の北方森林群落における大気一植生(森林動態) 間の相互作用の解明に必要とされる研究課題について触れ、植物の生理生態学的視点から大気一植生 動態モデル開発を進めていくことが必要であるとの見解をまとめた.

Micrometeorological and ecological researches for elucidating an atmosphere-forest dynamics interaction in Northern Japan

Motomu Toda¹, Toshihiko Hara²

Eddy covariance measurements have been conducted to monitor seasonal and annual variability in CO_2 exchanges between the atmosphere and the cool-temperate deciduous forest ecosystems in Northern Japan since 2003. An analysis on dynamic changes in the forest has been made based on forest inventory data over a decade since 1998. In recent years, an atmosphere-forest dynamics model has been developed and was applied to the forest to examine whether or not the model describes realistically forest dynamics and the atmosphere-forest CO_2 exchange. In this paper, we reported the observed and simulated results on forest dynamics and the atmosphere-forest CO_2 exchange. From the report, we specified the importance of the effect of structural and physiological changes in a forest stand on the atmosphere-forest CO_2 exchange and, therefore, an additional improvement of the developed atmosphere-forest dynamics model through eco-physiological approaches to elucidate atmosphere-biosphere interaction in the future.

1. はじめに

近年における陸域生態系と大気との間の CO₂ 交換過 程に関する観測研究の進展により,地球上の様々な陸域 生態系における炭素吸収量の年々変動がモニタできるよ うになった.また,これらのデータは将来の陸域生態系 による CO₂ 吸収量予測を行うための数値モデル開発に 利用されている.しかしながら,これまでに開発された 複数の大気一植生動態モデルを用いて,IPCC による将 来の気候変化シナリオから陸域生態系全体の CO₂ 吸収 量を算出した結果によれば,これらのモデル間における CO_2 吸収量推定値には非常に大きな違いが生じている (Cramer et al., 2000; Friedlingstein et al., 2006). この 原因の一つとして挙げられているのが,植生動態に関わ る生態学的現象の取り扱いがいまだモデルの中で不十分 であるという見方である (Purves and Pacala, 2008). 一般に数理モデルにおいては,その対象に影響を及ぼす 現象の前提条件をあらかじめ予測したうえで,各々の影 響評価を論理的に導くこととなるが,前提条件に不備が 伴えば影響評価の結果には不確定性が含まれてしまう (原,1995).今後の大気一陸域生態系間の相互作用の解 明に向けた研究を進める上では,植生動態と大気との CO_2 交換に関わる総合的な観測の強化とあわせて,生 態学的視点から環境に対する植生の生理生態学的応答を 加味した大気一植生動態モデル研究を進めていくことが 重要である.

陸域生態系における大気との CO₂ 交換はその生育段 階に伴う植生の構造や機能の変化に影響される(Wirth et al., 2009).特に森林では樹冠形態(葉群密度の垂直分

¹⁾ 北海道大学大学院 地球環境科学研究科

²⁾ 北海道大学低温科学研究所

¹ Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University

² Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo, Japan

布構造),フェノロジー(展葉・落葉の季節変化)に伴う 葉の生理的活性の季節・年々変動,個体の空間配置に依 存した不均質な群落構造がその制御要因として挙げられ る.植生内外の詳細な物理過程を記述し,現実的な大気 一陸域生態系間の CO₂ 交換の理論的知見を得るために は,これら植物の複雑な生理・生態学的構造および機能 を対象空間スケールに合わせて適切に選択するととも に,これらの構造や機能に影響を及ぼす現象を大気一植 生動態モデルの中に適切に取り込んでいくことも重要に なる.

本論では、冷温帯多雪域に位置する北海道の代表的な 森林を対象として行われてきた森林動態と CO₂ 交換量 に関する調査研究の一例を示す.さらに、同調査地を対 象として行われた大気-森林生態系間の CO₂ 交換量に 関わる数値シミュレーション研究の結果についても示 す.最後に、北方域の森林生態系を対象に、植物生理・ 生態学的観点から今後の大気-陸域生態系(特に本論で は、森林動態)相互作用に関連する研究課題について紹 介する.

2. 気候特性

北海道大学北方生物圏フィールド科学センター (FSC)・雨龍研究林内の森林を対象に,調査研究が行わ れた(詳細は3,4章に記載).同地域は,基本的に大陸 性気候に属するものの海洋の影響を大きく受けるために 湿潤な過湿性北方系樹林気候下にあり,冷温帯と亜寒帯 の境界域としても位置づけられる.1999~2006年の年 平均短波放射量は130 Wm⁻²,年平均気温は2.7°C,年 降水量は1237 mm であった.冬季にはシベリア大陸か らの低温で乾燥した北西風が卓越する地域である.この 北西風が日本海上を通過して大量の水蒸気を含んだ後, 同観測対象域に大量の積雪を供給する.1999~2006年 の平均積雪量は2m,最大積雪深は2.6m,平均積雪期 間は209日で,近年は積雪期間の減少傾向が顕著にみら れる.

3. 調査項目

3.1 森林動態(サイズ構造動態)調査

1998 年秋,雨龍研究林内に調査林分(314 林班,44° 20'N,142°15'E,550 m a.s.l.,20 m×30 m)が設置され た.調査項目は,林分内の全樹木個体(ただし,樹高 1.3 m 以上)を対象に,樹高,生枝下樹高(ただし,1 ~2 年に1度),胸高直径,生枝下直径である.同林分 では1979 年に,当時生育していた立木の皆伐および林 床植生・土壌の搔き起こしが行われた.この人為的かく 乱以後,森林更新が持続的に進み,現在ではダケカンバ を優占種とする落葉広葉森林群落(30 年生)が形成され ている. 1998 年から 2006 年までの同林分における個体 数密度は, 0.57 m⁻² から 0.36 m⁻² に減少し, 個体間の 競争に伴い個体数の減少傾向が見られた.また, 1998 年から 2006 年の間に, 同林分に占めるダケカンバ樹種 の割合は 73%から 78%に増加した.

3.2 CO²フラックス計測

2003年7月,20mの微気象・地表面フラックス観測 タワーが上記の林分脇に建設され、大気一森林間の熱・ 水フラックス, CO2 フラックスの季節変化, 年々変化 を調査する野外観測が開始された(図1).観測タワーの 最上部には、これらのフラックスを計測するために超音 波風速計(Solent R3, Gill Instruments, UK)と水蒸気 密度・CO₂密度変動計(LI-COR 7500, LI-COR, USA) が設置された.これらの計器から風速量, CO2 密度変 動量の計測データが時間間隔10Hzで収集され、それ らの共分散から CO2 フラックスが算出された (この測定 方法を渦相関法という).また、同観測タワー上に、数 m間隔で光合成有効放射量,気温,相対湿度,風速, CO₂ 濃度といった環境変数を計測するセンサーが設置 された.地下部には、地中温度や土壌水分量を計測する 機器が埋設された他、林分からやや離れた開空地には降 水量,降雪量をモニタする計器が設置された.

4. 大気—植生動態モデル (Multilayered Integrated Numerical model of Surface physics Growing Plant Interaction, MINoSGI)

4.1 MINoSGIの概要

大気一植生動態モデルは、微気象サブモデルと植生動 態サブモデルの結合モデルである(Hara et al., 2001; Watanabe et al., 2004)(図 2).森林群落内の物理環境 を記述する多層構造の微気象モデルでは、各層ごとに葉 面上における熱・水、 CO_2 交換量が物理変数を用いて計 算され、それぞれについて鉛直積算することで、森林生



図1:研究対象となった森林サイト.中央に見えるのはフ ラックス観測タワー

態系全体における各フラックスが見積もられる.また同 モデルからは、土壌内の物理変数の鉛直分布や系外への 流出量なども計算される.一方,ここで取り扱う植生動 態サブモデルは、個体間競争に伴う植物個体群の生長お よび枯死過程、個体サイズの頻度分布の時間変化を記述 するサイズ構造動態モデルであり(Hara, 1984)、微気象 サブモデルで計算された葉面上でのCO2 交換量などを 用いて,各樹木サイズの正味炭素吸収量が計算される. この正味炭素吸収量が種依存で事前決定された制限値数 を下まわると、一定の割合で枯死することになる. 個体 枯死が生じると,森林内環境は変化し,生育を続ける樹 木間では光、水分、養分といった生育に不可欠な資源を めぐるさらなる競争が展開される.この個体間競争に伴 う樹高や胸高直径などのサイズ構造の変化が、森林内環 境を再形成していくことになる. さらに MINoSGI で は土壌から大気への CO₂ 放出量が地中温度や土壌水分 といった環境変数から推定される. これらのプロセスを 総合して森林生態系全体における CO, 吸収量 (または放 出量)が算出される(詳しくは, Hara et al., 2001; Watanabe et al., 2004; Toda et al., 2007; Toda et al., 2009).

4.2 計算方法

MINoSGIでは,森林群落における樹高頻度分布が植 生動態サブモデルから樹種ごとに1年間隔で計算され る.計算の初期条件には樹高サイズ別の個体数,各個体 あたりの重量,生枝下樹高等の情報が必要となる.ま た,微気象サブモデルからは,1時間ごとに森林群落内 の物理変数と各フラックスの鉛直分布が算出され,この 計算には1時間間隔の入力気象変数(短波・長波放射量, 気温,風速,比湿,降水量)が必要とされる.

5. 結果と考察

5.1 森林動態

最初に大気-植生動態モデル (MINoSGI) では、毎木 調査データ(3.1参照)から得られた個体数密度(p)の 年変化および樹高サイズ分布の年変化を再現するため に、MINoSGI に含まれる幾つかの未知変数を変化さ せ,最適な変数値を決定する操作を行う.その後,この 最適変数を用いて MINoSGI から算出された個体密度 と林分バイオマスとの間に見られる関係 (密度 (p)-バイ オマス(B)関係)を,観測された ρ-B 関係と比較した 結果, MINoSGI は観測された ρ-B 関係を良好に再現 した(図3).一般に同林齢でかつ単一種に近い状態で構 成された森林においては,その個体数密度と林分バイオ マスの間に一定の関係が認められ(Yoda et al., 1963), 両者の間には-1/2の傾き(ただし両対数スケール表示) が見受けられる.この ρ-B 関係を調べた結果,林分の 優占種であるダケカンバの ρ -B関係は,-1/2の傾き よりもややきつくなっているのが分かった(図3(a)). 一方で,ダケカンバ以外の樹種(従属種)をすべてまと めて同様の関係を調べると、-1/2の傾きよりも緩く なった (図3(b)). このように, 種によって異なる ρ-B 関係の傾向がみられたのは、主に同一種間および異種間 における光資源に関わる個体間競争が生じた結果である と考えられる.優占種であるダケカンバのうち、樹冠層 を形成する大個体は,小個体よりも光資源を得やすい状 況にあり生長速度が高くなる.その結果,生存する個体 の生長速度はより大きくかつ重量も増加するため、ダケ カンバ全体のバイオマス増加量の時間変化は大きくなっ た.一方で、従属種は、全体として被陰下にありダケカ ンバとの個体間競争において不利な状況にある.した がって, 生存している個体の生長速度は小さく, 従属種 の多くの個体は枯死した.その結果,従属種全体の密度



図2:大気-植生動態モデルの模式図(Watanabe et al. (2004)から引用,一部追加筆)



図3: 個体数密度 ρ (横軸) と林分バイオマス B (縦軸) との 関係

(a)林分全体および優先種に対応した ρ -B 関係,(b)従属種 に対応した ρ -B 関係を示す.なお,各データは年間値を表 す.

変化に伴うバイオマス増加量は見られなかった.このような同一林分内で生育する異なる植物種間の ρ -B関係が草本種や実生段階にある若木を対象とした実験などを通して調査された(Bazzaz and Harper, 1976).その研究による ρ -B関係は対象種が異なるものの、本研究で得られた研究結果と一致した.したがって、樹木個体間競争が、林分全体の ρ -B関係を大きく支配する要因として働いていることが分かった.

5.2 CO2 フラックス

2004~2008 年までの CO_2 フラックスの年々変動を図 4 に示す.このフラックスデータから,春の着葉を期に 急激に CO_2 フラックスが負に低下したことが分かった. これは,着葉に伴い植生が大気から CO_2 吸収を活発化 させた結果であり, CO_2 が大気から森林へ輸送されて いることを示している.夏季の日中には最大でおよそ– 20~-15 μ mol m⁻²s⁻¹ 程度の CO_2 フラックスが記録さ れた.また,生長期の夜間には,樹木の同化部・非同化 部双方による呼吸と土壌中の微生物活動に伴う土壌炭素 放出と合わせて、生態系から大気への CO_2 放出が検出 され、特に夏季夜間には $1 \sim 4 \mu \text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ 程度の年間 を通じて最も高い CO_2 フラックスが記録された. CO_2 フラックスの季節変化をみると、各年共通して着葉後の 6 月後半から 8 月の日中にかけて最も低くなった(図 4). 2004 年 9 月上旬より、 CO_2 フラックスの低下は見 られなくなり、翌 2005 年の着葉以後の CO_2 フラックス は前年の同時期に比べて大きく、光合成活動の低下を示 した. しかし 2006 年以降、夏季の CO_2 フラックス値は 2004 年時よりもさらに小さく、この傾向は 2007~2008 年でさらに顕著になっていた.

2004 年~2005 年までに得られた CO2 フラックスの観 測値と大気一植生動態モデルによる計算値を比較した (図5).本解析においては、以下に記すデータ選別方法 後に残ったデータのみを取り扱い対象とした.(1)降水時 および降水イベントの前後5時間分のデータを除去、(2) 摩擦速度 u* が u* < 0.35 m s⁻¹の場合のデータを除去, 日中の大気が次の安定度条件を満たさない場合のデータ を除去、すなわち-5/7< ξ <16 (ここで ξ は、 ξ =- $(z-d_0)/L_v$ であり, z, d₀ および L_v はそれぞれ測定高 度, ゼロ面変位, および Obukhov 長) である. その結 果, CO₂フラックスの計算値には観測値と一致してい るものが多い一方で,一致しないデータがあることも分 かった.この原因については後の章(6.1)で取り上げる. また, MINoSGIから2005年の正味生態系交換量 (NEE)の推定を行った結果, NEE=-224±32 gC m⁻² year⁻¹の結果を得た.一方で、観測データに基づいて 見積もられた 2005 年の年間 NEE は, NEE = -181~-167 gC m⁻²year⁻¹となり,計算された NEE は 観測データから得られた NEE より幾分、過小に NEE を評価する結果となった.



30



図5:CO₂フラックスの観測値と計算値との関係,計算値 は大気-植生動態モデルで得られた値を示す(2004-2005年 のデータを使用).なお,各データは1時間値を表す.

6. 森林生態系の炭素吸収量推定にむけた今後の 課題

6.1 自然かく乱の影響が森林の CO₂ 吸収機能に及ぼ す影響

2003年7月より継続されてきたフラックス観測は, 2009年末現在で7年目を迎えた.この観測期間初期に あたる 2004 年秋には大型台風が北海道全土を通過した. この台風の影響により、道内に存在するフラックス観測 研究施設の中には、観測林やフラックス観測タワーの倒 壊,機器損傷に伴う計測の一時中止などの被害が確認さ れた.我々の観測サイトは、幸いにもこれらの事態に陥 ることなく,連続計測が現在まで行われてきた.毎年行 われてきた森林の毎木調査によると,この台風が本観測 拠点の樹木個体数を低下させることはなかった.一方 で,葉芽群および枝が強風により吹き飛ばされ、その結 果として 2005年の葉量は大きく低下した.しかしなが ら、この2年後、すなわち2006年における葉量は台風 以前と同程度にまで回復し、さらにこの葉量回復ととも に葉の光合成機能の変化が正味生態系交換量を増加させ ることとなった (Toda et al., In preparation). 5-2 で 示した通り,大気-植生動態モデル (MINoSGI) による 2005年のNEEの計算値は観測データに基づいて決定 された NEE よりも幾分過小評価する結果となった. MINoSGI における 2004 年 9 月以降の LAI の計算で は、台風による葉芽群の飛散の影響は考慮されておら ず,観測値で見られた急激な LAI の減少を再現できて いない. また, 2005年のLAI について, MINoSGI に よる同年のピーク値は観測値とよく一致しているもの の,着葉のタイミングや年間を通じた着葉期間について

の精度は未だ低い(Toda et al., submitted). この影響 が,NEE 値の過小評価を招いた可能性は大きいと考え られる.したがって,MINoSGI において自然かく乱に よる葉芽群の飛散の影響を考慮することが,年間 NEE 推定の不確定性を減少させるために必要であり,今後の 課題として位置づけられる.

一方で、観測データに基づいて決定された NEE の値 は、その算出過程で考慮された補正法に依存しているこ ともまた事実である. 例えば、夜間の非乱流条件下で得 られた測定データについては,乱流の程度を示す摩擦速 度(u*)を指標値として補正を行うのが一般的である(以 後,u* 補正法とする).しかし近年の研究では、その補 正の有効性に疑問を投げかける報告も多く見受けられ, 特に複雑な階層構造をもつ森林でu* 補正法を施した場 合の、NEE が-400 gC m⁻²vear⁻¹~100 gC m⁻²vear⁻¹ の範囲で大きく変化することを示した事例も見られる (Miller et al., 2004). このことは、複雑な階層構造を持 つ熱帯林や様々な林齢が混在している森林での渦相関法 による森林の炭素吸収機能評価を行う上での大きな懸念 材料となるかもしれない (Kutsch et al., 2008). さらに, 今回の野外観測で用いられたタイプの水蒸気密度・CO₂ 密度変動計からCO₂フラックスを出力する場合には, 隣接して設置されている超音波風速計から計測される温 度値を用いてフラックス補正を行う必要がある(この補 正方法を WPL 補正(Webb et al., 1980)とする). しか し,近年の研究では超音波風速計での温度は密度変動計 周辺の温度を反映しておらず、この温度のずれが CO₂ フラックス値へ及ぼす影響は無視できないと指摘される ようになった.この温度のずれを考慮した代替的な補正 方法 (Burba et al., 2006, 2008) は未だ検証段階ではあ るが、近年の研究論文ではこの補正方法の検証が重要視 される傾向にある(たとえば Burba et al., 2008; Haslwanter et al., 2009). このように, 観測データから年 間 NEE を推定する上でも未解決な課題が多く存在す る. それでもなお、観測研究と合わせて大気-植生動態 モデル開発、および同数値モデルを用いた研究を進めて いくことは重要である.

参考までに、北海道内で行われている本観測対象地以 外のフラックスタワー観測で得られた、各森林生態系に おける年間 NEE は、構成樹種や年々の気候条件によっ ても大きく異なるが、概ね 280~-70 gC m⁻²year⁻¹ に あった(Nakai et al., 2003; Hirata et al., 2008).また、 同じ緯度帯に位置し、道内と類似した気候条件や構成樹 種を有する北米温帯林での調査結果によれば、年間 NEE は-210 gC m⁻²year⁻¹ という結果が示されてた (Golden et al., 1996). Bonan(2008)は、熱帯から寒 帯までほぼ全球の陸域生態系で行われたこれまでの調査 研究をとりまとめ、緯度帯で取りうる年間 NEE を推定 した、その結果、我々の森林サイトが含まれる緯度帯で の年間 NEE 推定値はおよそ-200±100 gC m⁻²year⁻¹ であると示した.本研究の数値モデルで得られた年間 NEE の値は Bonan (2008)による見積りの範囲内では あったが,既に示したように自然かく乱とそれに伴う植 生の環境応答によって年間 NEE は大きく変化する.し たがって, NEE の季節変化,年々変化を数値モデルを 用いてより正確に予測していく上では,数値モデル内に おける様々な現象の現実的な表記に注視し,またそれら に対する植生の環境応答についてのより一層の理解が必 要であろう.

6.2 樹木の光ストレス防御機構の定量的評価にむけて

将来的に,北方域を対象に大気一生物圏相互作用の解 明に向けた研究を進めていく上では,低温,乾燥,光環 境といった環境要因が植物の生理生態学的応答を経由し て大気ー植生間の熱・水・物質交換へ及ぼす影響を評価 する必要がある.この課題に向き合う上では北方林の成 立機構についての理解が不可欠である.一般に,北方林 の特徴は,種の多様性が低く,かつ疎林であるという点 であるが,今のところこの成立機構の解明には至ってい ない.現在,この課題の解明に向けた研究もまた,植物 生理生態学的見地から進められつつある (原, 2008).

これまでに行われてきている低温,乾燥,光などの環 境に対する樹木応答の実験的研究から以下のことが分 かってきた.樹木は低温・乾燥時に、ある一定以上の強 光環境にさらされると,葉内での CO₂ を有機物に合成 する化学反応の速度が低下(カルビンサイクルの不活性 化) する. その際, 葉で吸収した太陽光エネルギーが過 剰に葉内に残るため,活性酸素が発生して光阻害を受け ることになる(すなわち,光ストレスを受ける).実生か ら幼木は光ストレスの影響を特に受けやすく、親木に比 べてはるかに枯死率が高くなる(原, 2008).また、別の 樹木を用いた実験研究では、樹木個体が春季・開葉時期 に著しい低温・乾燥条件下にさらされた場合、樹木は開 花を促進する一方で成長速度を低下させることがわかっ ている (Takahashi et al., 2001). これは, 次年のため の繁殖戦略の一つとして認識される. これらの実験的研 究による知見に基づいて,北方林の成立機構について考 察した場合に、次のことが想定される、すなわち、林冠 更新の過程で、親木の根圏付近に定着した幼木は、光ス トレスを回避できる状況下で生育でき,その結果,幼木 はある一定の成長段階にまで成長できうる可能性が高 い. その一方で、この生育下では親木が枯死するまでの 間,自身の生長は制限される可能性も高い.上述のとお り、樹木が受ける光ストレスの程度は樹高サイズごとで 異なると考えるのが一般的である.また,幼木の生存確 率は親木の生存確率に依存するが、親木の枯死は、呼吸 説,成熟説,水力学的制限(通水抵抗)説など様々な説 が提案されており(鍋島・石井, 2008),樹木の枯死過程 の取り扱いはそれ自身が研究課題となる難しい課題でも

ある.そのため,枯死過程の取り扱いは,現存する代表 的な大気-植生動態モデルの間でも異なっているのが現 状である.以上のことから,今後の北方域における大気 一陸域生態系間の相互作用の研究を進めていく上では, 光ストレス条件下における樹木生長の予測とその生理・ 生態学的応答を介した CO₂ 交換過程への影響評価,さ らには北方林の成立過程の解明が重要であり,数値モデ ルを用いてこれらの将来予測研究を行う上では,「光ス トレス防御機構サブモデル」の開発が求められる.

7. まとめ

本論では、北海道を含む冷温帯から亜寒帯の広範囲で 見られる代表的な落葉樹林を対象に行った森林動態, CO₂フラックスに関する長期観測研究および大気一植 生動態モデル研究の一例を紹介した.今後は、予想され る気候変化や大気 CO。濃度変化、人為的活動に伴う土 地利用変化などの環境変化が北方域の大気一森林動態間 のエネルギー・物質交換や生態系の物質循環にどのよう な影響を及ぼしうるか,その将来予測を見据えた研究を 進めていく必要がある.近年の温暖化に関連した数値実 験研究によれば、将来の北方域における地上気温は他地 域と比較して大きな上昇傾向が予測され,一方で,降水 量の変動傾向についてはモデル間で大きなずれが見られ るようである (IPCC, 2007). 降水・積雪, さらには北方 域の水循環を特徴づける凍土の凍結・融解過程を含めた 将来の水循環変動は大気と植生間のエネルギー・物質交 換, 生態系の物質循環に影響し, またその影響の程度は 地域により異なる傾向を示すであろう.実際に北方域の 陸域生態系を対象にこれまで行われてきた幾つかの研究 事例によれば,近年の地上気温の増加と積雪期間の縮小 に伴う植生期間の増加や土壌中の物質循環変動が、CO2 フラックスの季節変化,年々変化に大きな影響を及ぼし た (例えば, Goulden et al., 1998; Black et al., 2000; Aurela et al., 2004). このような物理過程(外的要因) の変化が陸域植生上でのエネルギー・物質交換過程に及 ぼす影響を解明すると同時に、環境変動に対する陸域植 生の環境応答(内的要因)をこれまでに得られた実験研 究の知見に基づき,適切に数値モデルに取り込むこと が,将来の大気-陸域生態系間の相互作用研究を進展さ せていく上で重要なポイントになると思われる.した がって、実験・観測研究とのより強固な連携をとした、 更なる大気-植生動態モデル開発研究が期待される.

謝辞

本論文内で記載された野外観測研究は,21世紀 COE (代表:池田元美教授(北海道大学地球環境科学研究科), 研究課題「生態地球圏の激変の予測と回避」)による支援 の下で実施された.また,本論文を取りまとめるにあた り,議論を行った Pasi Kolari博士 (Department of Forest Sciences, University of Helsinki), 微気象観測 に関わった児玉裕二博士 (北海道大学低温科学研究所 水・物質循環部門水文気象研究室),中井太郎博士 (International Arctic research Center, University of Alaska),森林動態調査に関わった北海道大学低温科学 研究所生物環境部門寒冷域生理生態研究室の室員,北海 道大学北方生物圏フィールド科学センターの職員一同, 皆様に感謝の意を表する.

参考文献

- Aurela, M., Laurila, T., Tuovinen, J. P. (2004) The timing of snow melt controls the anuual CO_2 balance in a subarctic fen. Geophys. Res. Lett. 31, doi: 10.1029/2004GL023015.
- Bazzaz, F., Harper, J. (1976) Relationship between plant weight and numbers in mixed populations of Sinapsis alba (L.) rabenh. and Lepidium sativum L. J. Appl. Ecol. 13, 211–216.
- Black, T. A., Chen, W. J., Barr, A. G., Arain, M. A., Chen, Z., Nesic, Z., Hogg, E. H., Neumann, H. H., Yang, P. C. (2000) Increased carbon sequestration by a boreal deciduous forest in years with a warm spring. Geophys Res Lett. 27, 1271-1274.
- Bonan, G. B. (2002), Forest and climate change: Forcing, feedbacks, and the climate benefit of forests, Science **320**, 1444–1449.
- Burba G. G., Anderson D. J., Xu L., McDermitt D. K. (2006) Correcting apparent off-season CO₂ uptake due to surface heating of an open path gas analyzer: progress report of an ongoing experiment. Proceedings of the 27th Annual Conference of Agricultural and Forest Meteorology. San Diego, CA, 13 pp.
- Burba, G. G., McDermitt, D. K., Grelle, A., Anderson, D. J., Xu, L. (2008) Addressing the influence of instrument surface heat exchange on the measurements of CO₂ flux from open-path gas analyzers. Global Change Biol. 14, 1854–1876.
- Cramer, W., Bondeau, A., Woodward, F., Prentice, I., Betts, R., Brovkin, V., Cox, P., Fisher, V., Foley, J., Friend, A., Kucharik, C., Lomas, M., Ramankutty, N., Sitch, S., Smith, B., White, A., Molling, C. (2001) Global response of terrestrial ecosystem structure and function to CO₂ and Climate change: results from six dynamics global vegetation models. Global Change Biol. 7, 357– 373.
- Friedlingstein, P., Cox, P., Betts, R., Bopp, L., von Bloh, W., Brovkin, V., Cadule, P., Doney, S., Eby, M., Fung, I., Bala, G., John, J., Jones, C., Joos, F., Kato, T., Kawamiya, M., Knorr, W., Lindsay, K., Matthews, H. D., Raddats, T., Rayner, P., Reick, C., Roeckner, E., Schnitzler, K.-G., Schnuer, R., Strassmann, K., Weaver,

A. J., Yoshikawa, C., Zeng, N. (2006) Climate-Carbon cycle feedback analysis: Results from the C4MIP Model intercomparison, J. Clim. **19**, 3337–3353.

- Goulden, M. L., Munger, J. W., Fan, S. M., Daube, B. C., Wofsy, S. C. (1996) Measurements of carbon sequestration by long-term eddy covariance: methods and a critical evaluation of accuracy. Global Change Biol. 2, 169– 182.
- Goulden, M. L., Wofsy, S. C., Harden, J. W., Trumbore, S. E., Crill, P. M., Gower, S. T., Fries, T., Daube, B. C., Fan, S.-M., Sutton, D. J., Bazzaz, A., Munger, J. W. (1998) Sensitivity of Boreal Forest Carbon Balance to Soil Thaw. Science 274, 214–217.
- 原登志彦(1995),植物集団における競争と多種の共存,日本 生態学会誌 45,167-172.
- Hara, T. (1984) A stochastic model and the moment dynamics of the growth and size distribution in plant po pulation, J. Theor. Biol. **109**, 173-190.
- Hara, T., Watanabe, T., Yokozawa, M. (2001) Present and Future of Modeling Clobal Environment Change: Toward Integrated Modeling (eds by Matsuno, T., Kida, H.), TERRAPUB 173–.185.
- 原登志彦 (2008) 寒冷圏における光ストレスと北方林の再生・ 維持機構,戦略的創造研究推進事業,CREST 研究領域 「植物の機能と制御」,(http://www.jst.go.jp/kisoken/ crest/report/sh_heisei14/syokubutsu/hara.pdf).
- Haslwanter, A., Hammerle, A., Wohlfahrt, G. (2009) Openpath vs. closed-path eddy covariance measurements of the net ecosystem carbon dioxide and water vapour exchange: A long-term perspective, Agr. For. Meteorol. 149, 291–302.
- Hirata, R., Saigusa, N., Yamamoto, S., Ohtani, Y., Ide, R., Asanuma, J., Gamo, M., Hirano, T., Kondo, H., Kosugi, Y., Li, S. G., Nakai, Y., Takagi, K., Tani, M., Wang, H. (2008) Spatial distribution of carbon balance in forest ecosystems across East Asia, Agr. For. Meteorol. 148, 761–775.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (2007) IPCC Fourth assessment report (AR4): Climate change 2007, Available on line at (http://www.ipcc.ch/ipccreports/ assessments-reports.htm)
- Kutsch, W., Kolle, O., Rebmann, C., Knohl, A., Ziegler, W., Schulze, E.-D. (2008) Advection and resulting CO₂ exchange uncertainty in a tall forest in central Germany, Ecol. Appl. 18, 1391–1405.
- Miller, S. D., Goulden, M. L., Menton, M. C., da Rocha, H. R., de Freitas, H. C., Figueira, A., de Sousa, C. A. D. (2004) Biometric and micrometeorological measurements of tropical forest carbon balance, Ecol. Appl. 14, 114-126.
- 鍋島絵里,石井弘明(2008)樹高成長の制限とそのメカニズム,日本森林学会誌 90, 297-305.
- Nakai, Y., Kitamura, K., Suzuki, S., Abe, S. (2003) Yearlong carbon dioxide exchange above a broadleaf deciduous forest in Sapporo, Northern Japan. Tellus 55B, 305– 312.
- Purves, D., Pacala, S. (2008) Predictive models of forest

dynamics, Science 320, 1452-1453.

- Takahashi K., Homma, K., Vetrova, V. P., Florenzev, S., Hara, T. (2001) Stand structure and regeneration in a Kamchatka mixed boreal forest, J. Veg. Sci. 12, 627-634.
- Toda, M. Yokozawa, M., Sumida, A., Watanabe, T., Hara, T. (2007) Simulating the carbon balance of a temperate larch forest under various meteorological conditions, Carbon Bal. Man. 2: 6, doi: 10.1186/1750-0680-2-6.
- Toda, M, Yokozawa, M., Sumida, A., Watanabe, T., Hara, T. (2009) Foliage profiles of individual trees determine competition, self-thinning, biomass and NPP of a *Cryptomeria japonica* forest stand: A simulation study based on a stand-scale process-based model, Ecol. Model., 220, 2272-2280.

Watanabe, T., Yokozawa, M., Emori, S., Takata, K.,

Sumida, A., Hara, T. (2004) Developing a multilayered integrated numerical model of surface physics-growing plants interaction (MINoSGI). Global Change Biol. **10**, 963–982.

- Webb, E. K., Pearman, G. I., Leuning, R. (1980) Corrections of flux measurements for density effects due to heat and water vapor transfer, Q. J. Royal Meteorol. Soc., **106**, 85– 100.
- Wirth, C., Gleixner, G., Heimann, M. (2009) Old-Growth Forests, 1st ed., Springer, Hidelberg.
- Yoda, K., Kira, T., Ogawa, H., Hozumi, K. (1963) Selfthinning in overcrowded pure stands under cultivated and natural conditions, J. Biol. Osaka City Univ. 14, 1097-129.

植物によるイソプレンとモノテルペンの放出

晃1) 谷

2010年 | 月 | 4 日受付, 2010年 2 月 5 日受理

植物が生産し放出するイソプレンとモノテルペンの,大気化学的重要性,生合成経路,および放出 メカニズムについて述べる.また,日本のコナラ属の落葉樹と広葉樹が,イソプレン放出種,モノテ ルペン放出種,無放出種に分けられる測定結果を紹介する.

Isoprene and Monoterpene emissions from plants

Akira Tani¹

Plants produce and emit isoprene and monoterpenes. Their role in the atmosphere, metabolic pathway inside the leaves and emission mechanisms on the leaves are described. *Quercus spp*. is the most common genus in Japan and our study has shown that they are categorized into three groups, i.e. isoprene emitting species, monoterpene emitting species and non-emitting species.

1. 大気中でのテルペン類の重要性

植物はイソプレンやモノテルペンなどのテルペン類を 生産する.テルペン類は,植物から放出される揮発性有 機化合物 (Biogenic Volatile Organic Compound,以下 BVOC とする)の主成分である.森林からのテルペン類 放出は,放出の様子が目に見えないためイメージされに くいが,人為起源の非メタン系炭化水素 (NMHC)排出 量より多いと見積もられる (IPCC, 2001).

テルペン類は大気中でオゾンやヒドロキシラジカルと 反応性が極めて高く、ヒドロキシラジカルとの一連の反応によって局地的なオゾン生成(Daum et al., 2000)にかかわる.モノテルペン類はオゾンとの反応でピノンアルデヒドなどに変化し、粒子状物質(エアロゾル)の生成に関与する(Yokouchi and Ambe, 1985).最近では、イソプレンが大気中で2-メチルテトロールなどのポリオールへ酸化され、二次有機エアロゾル(SOA)を生成する可能性(Claeys et al., 2004;佐藤, 2008)やイソプレンの酸化過程でできるメチルグリオキサールなどの低分子カルボニルがSOA生成に少なからず寄与する可能性(Matsunaga et al., 2005)が報告され、最終的に雲粒の生成に関与すると推定された.

また,森林の炭素収支を検討する際,森林からの有機

炭素の形で放出される炭素を加味する必要性が指摘され 始めている.例えば,Geron et al. (2002) はコスタリカ の熱帯湿潤林で放出される BVOC が純生態系炭素交換 量 (NEE)の10%であると見積もった.また,Guenther (2002) は地球上の年間 BVOC 放出量を炭素換算で1.2 PgC と見積もった.放出される BVOC が大気中で最終 的に二酸化炭素に分解されることを考慮すると,森林の 炭素交換量を CO₂ のみで評価することは,森林の炭素 吸収能力を過大評価する危険性を少なからず含む.

他方,モノテルペン類の多くは,それぞれ異なる特有 の芳香を有し,樹木の香りの源となる.マツ,スギ,ヒ ノキ,トウヒなど樹木ごとに香りが異なるのは,これら 樹木に含まれるモノテルペン類の種とその組成比が異な るためである.最近は日本でも注目されつつある森林療 法や森林保養では,この香りによるリラックス効果に期 待するところが大きい.モノテルペン類は大気が安定状 態になる夕方から早朝にかけて蓄積するため(図1),早 朝や夕方の森の散策が香り物質の吸引という点で有効で ある.

2. テルペン類の生合成

これらテルペン類は植物細胞内で生産される二次代謝 物質である.イソプレンの前駆物質はジメチルアリル二 リン酸(DMAPP),モノテルペンのそれはゲラニル二リ ン酸(GPP)である.GPPはDMAPPとイソペンテニル 二リン酸(IPP)から合成される(図2).DMAPPとIPP

¹⁾静岡県立大学環境科学研究所

¹ Institute for Environmental Sciences, University of Shizuoka, Shizuoka 422-8526, Japan



図1:アカマツ森林内の総モノテルペン濃度の高度分布 (2001 年8月に測定)(野副ら, 2007 より改変)



図2: テルペン類の代謝経路

の生産には、異なる2経路が働くことが知られている. 1つは植物細胞内の葉緑体など色素体 (Plastid) 内でピ ルビン酸とグリセルアルデヒド-3-リン酸 (G3P) を始点 とする反応経路で MEP 経路と呼ばれる.他方は、細胞 質基質 (Cvtosol) 内で酢酸の活性化体であるアセチル補 酵素 A (アセチル CoA)を始点としてメバロン酸を経て DMAPP と IPP が生産される経路で、メバロン酸経路 と呼ばれる. イソプレンとモノテルペンの生産はすべて 色素体で行われるため、細胞質基質で生産された DMAPP と IPP も色素体へ輸送され利用される. イソ プレンは低沸点(35℃)のため生産後直ちに放出され、モ ノテルペンは沸点が150°C以上であるため一般的に植物 体内の貯蔵組織に蓄えられる.ただし,半揮発性で炭素 数が15のセスキテルペンは,DMAPPとIPPから生産 されたファルネシル二リン酸(FPP)を前駆物質として 細胞質基質で生産される.

3. 放出特性

晃

植物からのイソプレン放出は葉温と日射量に,モノテ ルペン放出は葉温に依存することが,多くの植物で報告 されてきた.これら環境要因とイソプレンあるいはモノ テルペンの放出を関係付ける式は,Guenther et al. (1993)によって提案され,G93モデルと呼ばれる.これ まで,多くの事例がこの関係式に該当することが報告さ れてきた.

イソプレン放出速度 E は G93 モデルを用いて下式で 表される (Guenther et al., 1993).

$$E = \varepsilon \times C_L \times C_T$$

ここで、 ϵ は基礎放出速度(標準条件30°C,1000 μ molm⁻²s⁻¹での放出量)、 $C_L \geq C_T$ は経験的な係数で ある、 C_L は次の式によって計算される、

$$C_L = \frac{\alpha C_{L1} L}{\sqrt{1 + \alpha^2 L^2}}$$

ここで,a (0.0027) と C_{LI} (1.066) は経験的な係数であ り,L は光合成有効光量子束密度(*PPFD*)である. また, C_T は次の式によって計算される.

 $C_T \frac{exp\{C_{T1}(T-T_M)/(RT_sT)\}}{1+exp\{C_{T2}(T-T_s)/(RT_sT)\}}$

ここで、 C_{TI} (95000 J mol⁻¹)、 C_{T2} (230000 J mol⁻¹)、 T_M (314K) は経験的な係数であり、T(K) は葉温、 T_s は標準条件での葉温(303K)、R は気体定数(8.314 JK⁻¹ mol⁻¹) である.

フィールドで枝チャンバー法を用いる場合,10 セット以上の異なる時間帯(異なる葉温および PPFD)で測定する.横軸に $C_L \times C_T$,縦軸に Eをとり,その傾きから ϵ を求める方法が一般的である.図3にイソプレン放出種であるミツマタのイソプレン放出速度の実測値とモデルによる推定値を示す.もともと基礎放出速度 ϵ の推定誤差が最小になるよう値を決めているため,実測値と推定値は比較的よく一致している.しかし,PPFD 1000 μ molm⁻²s⁻¹で最大30%の差が見られる.しかし,この程度の不一致は多くの場合で見られ,同じ個体でも葉により,あるいは同じ葉でも季節により不一致の程度は異なる. ϵ を用いてある期間の放出量を見積もる場合,この誤差を含む推定誤差を明示することが必要である.

推定値が実測値と大きく異なる場合は,モデルに定数 として使われているパラメータを,その植物にあうよう 決定しなおす必要がある.Oku et al. (2008)は,沖縄地 方の海岸沿いに自生するハマイヌビワでモデルを最適化 し,光強度の係数に関して上述した値と大きく異なる値 を提示した.

他方,モノテルペンの沸点は150°C以上であり,植物 体内では大部分が液体の状態で存在するが,一部は蒸気





図3:イソプレン放出種であるミツマタのイソプレン放出速 度の実測値とモデルによる推定値(谷・伏見,2005) ○:測定値,●:推定値

として細胞間隙や気孔底の気相に存在する.温度が高く なると蒸気圧が高まり,その結果放出量が増える.モノ テルペンの放出モデルも Guenther et al. (1993) により 提案されており,下式で表される.

 $E = E_s \exp\{\beta(T - T_s)\}$

ここで、E は葉温 T(°C)における放出速度、 β は経験的 な定数、Es は基準温度 Ts (30°C) における放出速度であ る、 β は植物種で異なるため、その都度算出するのが望 ましい、両辺の自然対数をとると

 $\log E = \beta (T - T_s) + \log E_s$

となる.図4に、アカマツ枝葉からのモノテルペン放出 速度と温度との関係を示す.横軸は葉温から基準温度 (30°C)を引いたもので上式中の $T - T_s$,縦軸はモノテ ルペン放出速度の自然対数で上式中の $\log E$ に相当す



図4:アカマツ枝葉からのモノテルペン放出速度と温度との 関係

T-Ts は測定時の葉温-30℃, LogE は放出速度の自然対数

る. 葉温が高まるほど各種モノテルペンの放出速度は高 まり,線形関係で近似できる. 図4の傾きからβを得 て,y切片からEsを計算できる.βとEsがわかれば任 意の葉温における放出速度が計算でき,放出量の推定に 利用できる.Esは放出強度の指標となるもので,季節 によって値が変化する.モノテルペン蓄積量が多い春季 から夏季にかけて高くなる.また,幹や枝表面の漏出樹 脂からモノテルペンが大量に放出される場合,葉とは拡 散経路が異なるため,値が変化する.正確な年間放出量 の推定には,Esの季節変化を知る必要がある.

4. コナラ属のテルペン類放出

北半球温帯域に広く自生するコナラ属は,イソプレン 放出種として知られており,欧米では生物起源イソプレ ンの主要放出源であると認識されている.日本を含む東 アジア域においても,コナラ属の多くの樹種が自生して いる.日本では,落葉性のコナラ,ミズナラ,カシワ, クヌギや,常緑性のアカガシ,シラカシ,ウバメガシな どが,里山から亜高山帯にかけて生育している.

これらコナラ属の全ての樹種がイソプレンを放出する かというと、そうでない.著者らが調べた結果、落葉性 のコナラ、ミズナラ、カシワ、ナラガシワがイソプレン を放出するが、同じ落葉樹のクヌギとアベマキはテルペ ン類を放出しないことがわかった(表1).コナラなどか らのイソプレンの放出速度は、海外で報告されている放 出データと比べても最高レベルにあり、日本の雑木林は 大きなイソプレン放出源となりうる.

コナラ属の常緑樹では、広く自生するアカガシ、アラ カシ、シラカシなどはイソプレンやモノテルペンを放出 しないが、ウバメガシだけはモノテルペンを放出する (Okumura et al., 2008). 備長炭の原料として知られる ウバメガシは,他のモノテルペン放出種と異なり,葉に モノテルペンの貯蔵組織を持たず、生産後直ちに放出す る. ヨーロッパのコナラ属の一種である Quercus ilex はその代表種であるが (Staudt and Seufert, 1995), Okumura et al. (2008) は東アジアでは初めて同様の種 を報告した.備長炭の原料として知られるウバメガシ が,光と温度に依存する放出特性を示し,この放出はイ ソプレン放出モデルで説明できた. ウバメガシは海岸沿 いに自生するのが一般的で塩分ストレスに環境適応した とも考えられるが、紀伊半島の果無山脈やアジアの別の 自生域である中国の奥地では、標高1000mあるいはそ れ以上の高地まで生育する. モノテルペン放出だけでな く自生域ごとの環境適応についても、未知な部分が多い 植物である。

生物起源 VOC インベントリを作成する場合,メッ シュごとに調べられている植生データにテルペン類の放 出量を割り当てる必要があるが,実際は全ての樹種のテ 谷

晃

和名	種名	節	基礎放出速度
コナラ	Q. serrata	Prinus	27.8 ± 10.8
ミズナラ	Q. mongolica var crispula	Prinus	27.3 ± 11.2
カシワ	Q. dentata	Prinus	30.0 ± 13.0
ナラガシワ	Q. aliena	Prinus	$18.3\pm$ 9.7
クヌギ	Q. acutissima	Cerris	0
アベマキ	Q. variabilis	Cerris	0
アカガシ	Q. acuta	Cyclobalanopsis	0
アラカシ	Q. glauca	Cyclobalanopsis	0
ウラジロガシ	Q. salicina	Cyclobalanopsis	0
シラカシ	Q. myrsinaefolia	Cyclobalanopsis	0
ツクバネガシ	Q. sessilifolia	Cyclobalanopsis	0
ウバメガシ	Q. phillyraeoides	Cerris or ilex	$1 \sim 20*$

表1:日本に自生するコナラ属の幼樹のテルペン類放出

Unit: nmol m⁻² s⁻¹

*ウバメガシの放出速度は地域差が大きいので,最小値から最大値までを示した. Tani and Kawawata (2008), Okumura et al. (2008)をもとに作成.

ルペン類放出特性を把握することは不可能である.特に 東アジアなど広域レベルや全球レベルでは,属単位で放 出速度を割り当てる場合が多い.コナラ属に関しては, 上記のように3種の放出形態(イソプレン放出種,モノ テルペン放出種,無放出種)があり,コナラ属への放出 量割り当てには,その地域での各樹種の推定植生量から 放出植物の存在割合を示す分配係数を求める必要があ る.中国など,詳細な植生データや主要樹種ごとの BVOC 放出データの多くが未取得な地域では,その推 定に含まれる誤差は小さくない.

5. おわりに

植物がイソプレンやモノテルペンとして炭素を放出す ることは、光合成で固定した炭素を再放出するという点 で、もったいない″話である.なぜ植物がイソプレンや モノテルペンを生産し放出するかについては、害虫や環 境ストレスに対する植物の防御メカニズムや植物間の情 報伝達物質であろうという現在までの知見だけでは、満 足には説明できない.今後の研究結果が待たれる.

また,気象学的な視点に立てば,以下のような仮説を

唱えたくなる.

『植物はイソプレンやモノテルペンを放出し,大気中 での反応を利用して二次粒子を生成させ,雲粒の凝結核 を生成している.また,葉から水蒸気を蒸散させ,凝結 核に付着,溶解する水分子を大気へ供給している.植物 は,自然界の水循環をコントロールするようテルペン類 を放出する.』

これは,いささか一面的なものの見方であり,そのようなことを考えて陸上植物が進化した証拠はどこにもない.また,テルペン類を常に放出する植物種が限られていることから考えても,この仮説の信頼性は乏しい.以前から,日本においても都市近郊の植物から放出されるテルペン類がオゾン生成に少なからず関与するという,大気化学的視点に立った場合の 〝植物悪玉説″ も存在し,見方によりテルペン類を放出する植物は善人であったり

文献

Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M., O.,



図5:日本と中国のウバメガシ自生地 左:海岸沿いの岩礫地に生息する日本のウバメガシ,右:高山(標高1000m)付近に生育する中国のウバメガシ
Artaxo, P. and Maenhaut, W. (2004) Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene, *Science* **303**, 1173–1176.

- Daum, P. H., Kleinman, L. I., Nunnermacker, L. J., Nunnermacker, L. J., Lee, Y. N., Springston, S. R., Newman, L., Weinstein-Lloyd, J., Valente, R. J., Imhoff, R. E., Tanner, R. L. and Meagher, J. F. (2000) Analysis of O₃ formation during a stagnation episode in central Tennessee in summer 1995, *J. Geophys. Res.*, **105(D7)**, 9107–9119.
- Geron, C., Guenther, A., Greenberg, J., Loescher, W. H., Clark, D. and Baker, B. (2002) Biogenic volatile organic compound emissions from a lowland tropical wet forest in Costa Rica, *Atmos. Environ.* **36**, 3793–3802.
- Guenther, A. (2002) The contribution of reactive carbon emissions from vegetation to the carbon balance of terrestrial ecosystems, *Chemosphere* **49**, 837-844.
- Guenther, A., Zimmerman, P. R. and Harley, P. C. (1993) Isoprene and monoterpene emission rate variability: model evaluations and sensitivity analysis, *J. Geophys. Res.* 98(D7), 12609–12617.
- IPCC (2001) Atmospheric chemistry and green house gases, In IPCC third assessment report - climate change 2001: The Scientific Basis, IPCC, Geneva, pp.238-287.
- Matsunaga, S. N., Wiedinmyer, C., Guenther, A. B., Orlando, J. J., Karl, T., Toohey, D. W., Greenberg, J. P. and Kajii, Y. (2005) Isoprene oxidation products are a signifi-

cant atmospheric aerosol component, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **5**, 11143-11156.

- 野副 晋, 谷 晃, 張 尚, 小森大輔, 青木正敏(2007)「ア カマツ森林内のモノテルペン高度分布」, Eco-Engineering 19, 39-48.
- Oku, H., Fukuta, M., Iwasaki, H., Tambunan, P. and Baba, S. (2008) Modification of the isoprene emission model G93 for tropical tree Ficus virgata, *Atmos. Environ.* 42, 8747–8754.
- Okumura, M., Tani, A., Tohno, S. and Shimomachi, A. (2008) Light-dependent monoterpene emissions from an oak species native to Asia, *Environ. Control Biol.* 46, 257–265.
- 佐藤 圭(2008)「二次粒子の生成:イソプレン酸化に関する 最近の研究」,エアロゾル研究 23, 172-180.
- Staudt, M. and Seufert, G. (1995) Light-dependent emission of monoterpenes by holm oak (*Quercus ilex L.*), *Naturwissenschaften* 82, 89–92.
- 谷 晃,伏見嘉津裕(2005)「温度と光強度がミツマタのイソ プレン放出におよぼす影響」,農業気象 61,113-122.
- Tani, A. and Kawawata, Y. (2008) Isoprene emission from native deciduous *Quercus* spp. in Japan, *Atmos. Environ.* 42, 4540-4550.
- Yokouchi, Y. and Ambe, Y. (1985) Aerosols formed from the chemical reaction of monoterpenes and ozone, *Atmos. Environ.* **19**, 1271-1276.

高分子量生物起源揮発性有機化合物(BVOC)の 放出と特徴

松永 壮¹⁾

2009年11月30日受付, 2010年2月4日受理

近年の研究により、生物起源揮発性有機化合物(Biogenic Volatile Organic Compound, BVOC)の全球での放出量は、人為起源の VOC に比べて 10 倍も多いことが分かり、BVOC はその放出量の大きさ、反応性の高さから、大気化学的に重要な存在として注目されている.一方で、高分子量のBVOC は分析上の困難性から、あまり研究が進んでこなかった.そこで本研究では、高分子量BVOC を対象とした新規分析法を開発し、これを用いた観測を行った.その結果、アメリカの砂漠に自生する植物が C_{15} および C_{16} の日焼け止め物質を大量に大気へ放出していることや、日本のスギから C_{15} の BVOC であるセスキテルペンが大量に放出されていることを初めて見出した.

Characteristics on the emission of high molecular weight biogenic volatile organic compound (BVOC)

Sou Matsunaga¹

Recent studies have revealed that the emission rate of biogenic volatile organic compound (BVOC) is factor of ten larger than that of anthropogenic VOC emission. The BVOCs are currently known to have an important role on the atmospheric science due to their high reactivity. However, there are quite a few studies on less volatile and high molecular weight BVOC because of difficulty on the analysis. We developed a new analytical technique and applied it for field experiments. As a result, we found that two salicylic esters; which are commonly used for sunscreen, are emitted from desert plants in a significant rates and that a sesquiterpene (C_{15} BVOC) is abundantly emitted from sugi (Cryptomeria japonica) which is dominant tree species in Japan.

研究の背景

1960年代,植物が揮発性有機化合物(有機ガス, VOC)を放出していることが初めて見いだされた(Went, 1960).植物から放出されている VOC は、いくつかの 不飽和炭化水素であることが分かった.これらの VOC は、生物起源であることから特に Biogenic VOC (BVOC)と総称される.近年の研究から、その放出量 は、人為起源の VOC よりもはるかに大きいことがわ かった(図1).BVOC には、イソプレン(C_5H_8)、モノ テルペン類($C_{10}H_{16}$)、セスキテルペン類($C_{15}H_{24}$)など の炭化水素の他に、2-Methyl-3-buten-2-ol やメタノー ルといったアルコール類もあり、実に様々な VOC が植 物から放出されていることが分かってきた.BVOC は 極めて反応性が高く、大気中で速やかに酸化されるた め、大気化学に与える影響が大きいことから、その後 BVOC に関する多くの研究が進められた.最近 20 年で BVOC に関する研究は飛躍的な発展を遂げ、全球放出 モデルによる、BVOC の放出量推計がなされている. 最新の研究では、BVOC の中で最も大きな放出量を持 つイソプレンの放出量は、全球で約 500 Tg yr⁻¹ である



¹⁾ 財団法人石油産業活性化センター 自動車・燃料研究 部

¹ JATOP Department, Japan Petroleum Energy Center, Tokyo, Japan



図2: 生物起源 VOC の放出と大気化学反応の概念図

とされ, BVOC の総放出量は, 人為起源の VOC 放出量 をはるかに凌ぎ, 10 倍も多いことが分かってきた (Guenther et al., 2006).

近年では、BVOCの反応性の高さから、その分解に よるエアロゾル(浮遊微小粒子)の生成が注目されてい る(図2). エアロゾルは、大気微量成分の中で唯一気候 を寒冷化する性質を持っているため、その生成、除去過 程は地球環境を理解する上で極めて重要な情報である. 一方,主要な BVOC である,イソプレン,モノテルペ ン類、セスキテルペン類のいずれも、大気中で酸化分解 されることによってエアロゾルを生成することが分かっ ており, セスキテルペン類, モノテルペン類, イソプレ ンの順に高い収率でエアロゾルを生成すると考えられて いる.これは一般的に、より大きな分子量を持った BVOC の方が分解によって、より大きな分子量、より 低い蒸気圧を持つ生成物を生じるためである。また、分 子量の大きな BVOC は、その分子内に、より多くの水 素原子、より多くのC=C二重結合を持つため、低分子 量の BVOC に比べて、オゾンに対しても OH ラジカル に対しても,格段に反応性が高い.中には大気寿命が数 秒程度しかないものもある. すなわち, 大気化学に与え る影響が大きいと言えるだけでなく、生物起源エアロゾ ルの生成に重要な役割を持っている可能性があるという ことになる.

一方,それだけにとどまらず,高分子量のBVOCに は,特別な機能や放出要因を持っているものが多くあ る.こうした特性から,高分子量BVOCに注目して研 究を進めることで,BVOC研究の根元的な問題である, 「植物はなぜBVOCを作り,放出するのか?」という疑 問の答えに近づける可能性があるのではないかと期待し ている.

植物から放出されるセスキテルペンと日焼 け止め物質

高分子量 BVOC は、これまで一般的に用いられてき

た固相吸着-熱脱着による濃縮・分析法では測定が困難 であるため、セスキテルペン類(分子量204)以上の分子 量を持つ BVOC の研究は、あまり進んでこなかったの が現状である.特に、含酸素のセスキテルペン類(分子) 量220)以上では、ほとんど測定例がなかった.そこで 私は, BVOC を固相(吸着材)に採取濃縮し, これを溶 媒抽出した後さらに濃縮した上で, ガスクロマトグラ フ-質量分析計(あるいは水素炎イオン化検出器)で分 析する方法を開発し、これを実際の観測で用い、日本や アメリカの植物からの BVOC 放出測定を行った (図 3). その結果,多くのセスキテルペン類,含酸素セスキテル ペン類が植物から放出されており、その放出量や、組成 は,植物の種類,環境によって大きく異なるものの,時 として,モノテルペン類に匹敵するほどの大きな放出量 を持つ場合もあることが分かった(Matsunaga et al., 2009).アメリカのネバダ州モハベ砂漠に自生する植物 から、セスキテルペン類よりさらに高分子量で、かつ日 焼け止め効果を持つ2種類のサリチル酸エステルが放出 されていることを初めて確認した. これらのサリチル酸 エステルは、2-Ethylhexyl salicylate (サンアローム WMO) と 3,3,5-Trimethylcyclohexyl salicylate (ホモ サレート) であり, 市販の日焼け止めクリームにも用い られている UV 吸収物質である (図4に構造を示した). おそらく植物が砂漠の日差しから身を守るために体表面 に持っていたこれらの物質が高い気温によって揮発した ために検出されたものと思われる.このことから、これ ら日焼け止め物質の放出量は,物理的揮発によって決 まっていると仮定し, BVOC 放出量の推定式として一 般的に用いられているG 93 モデル (Guenther et al.,



図3:本研究で用いた分析法の概略



図4:本研究により,植物からの放出が初めて発見された日 焼け止め物質

1993)の温度依存の式(下の1式)を用いてモハベ砂漠 周辺における日焼け止め物質の放出量を推定した(β= 0.17 とした. Helmig et al., 2006).

$$E = E_s \cdot e^{\beta(T - T_s)} \tag{1}$$

E, E_s , β , T および T_s は, それぞれ, E:実測放 出量, E_s :基礎放出量(標準条件下 30°Cでの放出量), β :植物ごとに異なる定数(観測により得ることができ る), T:実測葉温および T_s :標準葉温すなわち 30°C である.この日焼け止め物質の放出量は,植生に強く依 存するため,地域によっては,これら日焼け止め物質の 放出量が,全 BVOC 放出量の半分にも達することが分 かった(図 5, Matsunaga et al., 2008).

これらの化合物は,分子量がそれぞれ,250,262 と 含酸素セスキテルペンよりもさらに大きく,分子内に極 性の高い水酸基とエステル結合を持っていることから, 蒸気圧が低く,大気に放出されると凝縮してエアロゾル になりやすいことが予想される.また,これらの分解生 成物も同様に,一般的な BVOC よりもかなり高い収率 でエアロゾルになると考えられる.したがって,これら の日焼け止め物質は,生物起源のエアロゾル生成にたい して,著しく大きな影響を持っている可能性が高い.

3. セスキテルペン放出の地域差

セスキテルペンについても,特徴のある放出が観測さ れた.東京都西東京市(東京大学田無試験地)のスギか ら大量に放出されていたセスキテルペン類の一つ,Farnesene が,宮崎県椎葉村(九州大学宮崎演習林)のスギ からは全く放出されていなかった.田無は,周辺に主要 道路が数多くあり,交通量が多いため,自動車排気ガス により,田無における大気中の窒素酸化物濃度は,九州 高千穂山地のほぼ中央に位置する宮崎演習林に比べると 格段に高く,また土壌窒素もおそらく過剰である.こう



図5:エミッションモデルによって推定された,米国モハベ 砂漠周辺における日焼け止め物質の全 BVOC 放出量に対す る占有率.

した窒素酸化物曝露や,土壌窒素の過剰は,植物にとっ てストレスとなることが知られている.一方,Farneseneは,環境ストレスを受けた植物が放出すること で知られている.これらのことから,スギは何らかの環 境ストレスによってFarneseneという非常に反応性が 高く,また,エアロゾル生成収率も大きな化合物を大量 に放出する可能性があるということができる(図6,松 永ほか未発表データ).

図7は田無で2009年8月に行われた観測の結果を示 している.このとき,測定対象とした2個体の両方か ら,ほぼ同程度の放出量でFarneseneの放出が見られ た.このFarneseneの放出について,温度依存を仮定 し,上記(1)式を用いたプロットにしたものが図7であ る.このように,Farneseneの放出があるときは,一般 的に用いられているG93モデルの温度(葉温)依存の式 によって,放出量を記述できる可能性が高い(図7).

しかしながら,前述のように,この Farnesene の放 出の「有無」は,現状のモデルでは予測不可能であり,温 度(葉温)以外の要素,すなわち,ストレスなどの環境 要因によって支配されている可能性が高い.前述のよう に Farnesene は極めて反応性が高く,エアロゾルにな りやすいことから,大気化学に与える影響が大きい化合



図6:田無試験地 (東京都西東京市) と宮崎演習林 (宮崎県椎 葉村)の位置関係と,それぞれにおける Farnesene 測定結果.

Farnesene



図7:G93モデルの温度依存アルゴリズムに対する田無試験 地でのFarnesene 測定結果のプロット.

物である.さらに、今回 Farnesene の放出が確認され た、スギは、日本で最も多い樹種の一つであり、ここか らの反応性有機物放出は、国内の広範囲に及び、量的に も非常に重要になることが予想される.

このスギが,もし,窒素酸化物高濃度,土壌窒素の過 剰あるいはオゾン高濃度などの外的環境汚染要因によっ て,反応性の高い BVOC である Farnesene を多量に放 出するのであれば,越境汚染を含めた広域大気汚染と生 物圏由来の大気成分放出という,生物圏-大気圏相互作 用として,大変興味深い研究に発展する可能性がある. さらに,スギは,ほぼ日本国内にのみ生育する,固有種 に近い樹種であることから,少なくとも BVOC 分野に おいて,海外ではほとんど研究が進んでいないものと考 えられる.こうした観点からも,スギを対象とした BVOC 研究は今後も継続されていくべきである.

4. まとめ

生物起源揮発性有機化合物(BVOC)を対象とした野 外観測と分析法開発を行った.高分子量(C_{15} 以上)の BVOCに注目した分析法を新規に開発し,これを用い て実際の試料を採取,分析したところ,下記のことが新 しく明らかになった.

- 砂漠に自生する植物は、日焼け止めに用いられる2 種類の UV 吸収剤を生産しており、これらの物質 は大気へ放出されている。その放出量は、地域に よっては総 VOC 放出量の半分にも達することが分 かった。こうした高分子量の化合物も、地域によっ ては重要な VOC であり、これらの物質によるエア ロゾル生成も重要性を持っているものと考えられ る。
- 極めて反応性の高い BVOC である Farnesene が, 日本国内に最も多い樹種である、スギから大量に放 出されていることが分かった.しかしながら、この 放出は環境ストレスによって誘引されたものである 可能性が高く、広域大気汚染と生物圏の相互作用に 関わる研究に発展する可能性がある.

石油産業活性化センターの次世代大気環境改善効果分析 事業の一環として行われた.また,本研究の一部は,ア メリカ合衆国国立科学基金の支援を受け,同国国立大気 研究センターの研究として行われた.観測の実施,試料 の採取および分析に関して,静岡県立大学環境科学研究 所の谷晃准教授,谷研究室の大学院生の方々,アメリカ 合衆国国立大気研究所のAlex Guenther 氏,同国砂漠 研究所のMark Potosnak 氏には多大なご協力をいただ いた.また,観測を行った,北海道大学苫小牧研究林, 東京大学田無試験地,九州大学の教職員,技術職員の皆 様にも,研究に不可欠なご協力をいただき,ここに感謝 の意を示す.

参考文献

- Guenther A. B., Zimmerman, P. R., Harley, P. C., et al. (1993) Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analyses, J. Geophys. Res. 98, 12 609–12 617.
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I., and Geron, C. (2006) Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), Atmos. Chem. Phys. 6, 3181-3210, http://www.atmos-chem-phys.net/6/ 3181/2006/.
- Helmig, D., Ortega, J., Guenther, A., et al. (2006) Sesquiterpene emissions from loblolly pine and their potential contribution to biogenic aerosol formation in the Southeastern US, Atmos. Environ. **40(22)**, 4150–4157.
- Matsunaga, S. N., Guenther, A. B., Potosnak, M. J., and Apel, E. C. (2008) Emission of sunscreen salicylic esters from desert vegetation and their contribution to aerosol formation, Atmos. Chem. Phys. 8, 7367-7371, www. atmos-chem-phys.net/8/7367/2008/.
- Matsunaga, S. N., Guenther, A. B., Greenberg, J. P., et al. (2009) Measurement of sesquiterpenes and oxygenated sesquiterpenes from desert shrubs and temperate forest trees using a liquid extraction technique, Geochem. J. 43, 179–189.
- Went, F. W. (1960) Blue hazes in the atmosphere, Nature 187(4738), 641-643.

5. 謝辞

本研究は、日本国経済産業省の支援を受け、財団法人

熱帯林からの塩化メチル放出量の推定

― 安定同位体と微気象観測によるアプローチ

斉藤 拓也¹⁾,横内 陽子¹⁾

2010年 | 月 | 8 日受付, 2010年 2 月 5 日受理

大気中に最も多量に存在するハロカーボンである塩化メチルは,オゾン層の破壊を引き起こす塩素 を成層圏へ輸送するキャリアーとして重要な化合物である.本稿では,塩化メチルの重要な発生源で ある熱帯林からの放出量を明らかにするために著者らが行ってきた研究について概説する.

Emission flux of methyl chloride from tropical forest determined by stable isotope mass balance and micrometeorological gradient approaches

Takuya Saito¹, Yoko Yokouchi¹

Methyl chloride is the most abundant halocarbons in the remote atmosphere and it plays an important role as a carrier of ozone-destroying chlorine into the stratosphere. This review summarizes our recent studies to estimate global methyl chloride emissions by tropical plants.

1. はじめに

塩化メチルは大気中に存在する種々のハロカーボンの 中で最も存在量の多い化合物である. 塩化メチルは主に 自然生態系から大気へと放出されるが、大気中で比較的 安定に存在するため,その大部分は成層圏に到達した 後,光分解によって活性な塩素原子を放出し,それらに よる触媒的なオゾン破壊が引き起こされている. 成層圏 オゾン破壊物質のほとんどが、いわゆる「フロンガス」 として一般に知られるクロロフルオロカーボン (CFCs) のように人為的に生成・排出されたハロカーボンである のに対し、塩化メチルはほとんど唯一の自然起源の塩素 系オゾン破壊物質として, 塩素によるオゾン破壊全体の 約15%に寄与している.人為起源ハロカーボンの生産・ 排出が「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオー ル議定書」によって規制(先進国では既に全廃,途上国 も 2015 年までに全廃)されたことから、この寄与率は今 後より高くなると予想される.このため,将来の成層圏 オゾンの消長を考えるためには、近年顕在化しつつある 気候変動に対して自然生態系がどのように応答し、それ によって大気中の塩化メチル濃度がどのように変化する のか、塩化メチルの自然発生源について詳細に把握する

必要がある.

塩化メチルの主要な発生源は,90年代半ばまで主に 海洋から放出されると信じられてきた.しかしながら, Yokouchi らによる詳細な濃度分布の観測(Yokouchi et al.,2000)や熱帯植物からのフラックス観測(Yokouchi et al.,2002)などから,海洋よりも熱帯の陸上植物が主 要な発生源があることが示唆された.しかし,その放出 量の見積もりには一桁の大きな不確実性があることに加 え,枯葉や落ち葉中のペクチンのメチル化による塩化メ チル生成が熱帯・亜熱帯域の主要な発生源であると提唱 される(Keppler et al.,2005)など,塩化メチルの発生 源,特に最大の発生源が何であるかについては議論が続 いている.本論では,熱帯植物からの塩化メチルの発生 量を推定するために著者らが行ってきた,安定同位体比 による収支解析法と微気象フラックス測定法について述 べたい.

2. 安定同位体比による塩化メチルの収支解析

多くの元素には,陽子の数は等しいが中性子の数が異 なる同位体が複数存在しており,そのうち,放射能を持 たない安定同位体のペア(例えば,¹²Cと¹³C)は,物理 的な蒸発過程や化学反応など諸過程における速度がわず かに異なる.このわずかな変化を抽出することで,環境 中に存在する化合物の生成・消滅過程や収支に関する情 報が得ることができる.

¹⁾ 国立環境研究所

¹ National Institute for Environmental Studies, Tsukuba, Japan

大気中の塩化メチルについては、炭素安定同位体比を 使って、そのグローバルな収支を解析するための試みが なされてきた (Keppler et al., 2005; Thompson et al., 2002). Thompson らはカナダやニュージーランド上空 において大気観測を行い, 塩化メチルの炭素同位体比 が、発生源から遠く離れた遠隔地においてはほぼ-36 ‰の一定の値を持つことを示した.彼女らは、この結果 を,当時既に報告されていた幾つかの発生源における塩 化メチルの炭素同位体比やメタン+OH ラジカル反応に おける同位体効果などを用いて解析し, 塩化メチルの放 出量と消失量がバランスするためには、約-42%の同 位体比を持つ新たな発生源が必要だと報告した、しかし その後,塩化メチル+OH ラジカル反応における同位体 効果が、Thompson らの解析に用いられたメタン+OH 反応の値より一桁以上大きいことが実験的に明らかにさ れると(Gola et al., 2005), 未知の発生源の持つ同位体 比は Thompson らの予測よりも低い可能性が指摘され た.これを受けて Keppler らは, 塩化メチルの同位体 マスバランスの再解析を行い、極めて低い同位体比を持 つ塩化メチルを放出する熱帯・亜熱帯域の枯葉や落葉が 塩化メチルの最大発生源(放出量:1800-2500 Gg/yr)で あろうと推測した (Keppler et al., 2005). しかし, Keppler らの論文では、フタバガキ科樹木など主要な塩 化メチル放出植物についての同位体情報が含まれていな いことによる大きな不確実性があると考えられた.

そこで,我々は,14種の熱帯植物(木性シダ:3種, フタバガキ科樹木:11種)について,それらから放出さ れる塩化メチルの放出量と炭素同位体比の測定を行っ た.(Saito and Yokouchi,2008).測定に用いた熱帯植 物の葉は,国立環境研究所のバイオトロン,東京大学樹 芸研究所の熱帯温室,筑波実験植物園において採取し, バイアル瓶に封入した.バイアル瓶内のヘッドスペース ガスは,試料採取から1-2日経過後にガラス製ガスタ イトシリンジで採取され,大気濃縮装置/ガスクロマト グラフ/質量分析計あるいは大気濃縮装置/ガスクロマ トグラフ/同位体比質量分析計にて分析を行った.

熱帯植物起源の塩化メチルの δ^{13} Cは、-56.1%(*Cyathea podophylla*)から-113.5% (*Dipterocarpus grancilis*)まで大きな変動を示したが(図1)、平均的な同位体比(-83%)は、Kepplerらが熱帯植物起源塩化 メチルの同位体比として解析に用いた木性シダによる塩 化メチルの同位体比(-71%)より10%以上も低いこと が明らかとなった.この違いは、木性シダ(図1の Cyathea lepifera、C. podophylla、Angiopteris lygodiifolia)起源よりフタバガキ科起源の塩化メチルの 方が同位体的に軽いことによると考えられた.

続いて、実験から得られた熱帯植物起源塩化メチルの 炭素同位体比を用いて、熱帯植物から放出される塩化メ チル量を推定するため、同位体マスバランス法による収 支解析を行った.これは(1)式で表すように、大気中の 塩化メチルの平均的な同位体比(δ^{13} Catm)が、各発生源 および各消失過程の相対的な強度(それぞれ $\Phi^{\text{source}} \geq \Phi^{\text{sink}}$)で重み付けされた発生源および消失過程の平均的 な同位体比(それぞれ δ^{13} C^{source} と ϵ^{sink})を反映したもの であることを利用している.

$$\delta^{13} C^{atm} = \sum_{i=1}^{n} \delta^{13} C_{i}^{source} \times \Phi_{i}^{source} \\ \left(1 + \sum_{j=1}^{n} \varepsilon_{j}^{sink} \times \Phi_{j}^{sink} \right) + \sum_{j=1}^{n} \varepsilon_{j}^{sink} \times \Phi_{j}^{sink}$$
(1)

計算に必要な熱帯植物以外の各発生源の同位体比と各消 失過程の同位体効果,重み付けの基礎となる発生源と消 失過程の強度は文献から引用した(例えばWMO (2003),図2).

これらを使って収支バランス解析を行ったところ,グ ローバルな熱帯植物起源の塩化メチル放出量は年間 150~300万トンに上ることが明らかになった.これは, 枯葉・落葉による塩化メチル放出量と同等かそれを凌ぐ ものであることが示唆された.しかし,収支計算に用い た個々の安定同位体比が持つ誤差により,この結果は依 然として大きな不確実性(30-60%)を伴っている.特に,



図1:温室で生育させた熱帯植物(1-3:木性シダ,4-12:フタバガキ科樹木)から放出される塩化メチルの炭素安定同位体比と 放出量.エラーバーは個体間のばらつき(標準偏差)を示す.



図2:塩化メチルの安定同位体マスバランス計算に使用した a) 各発生源の炭素安定同位体比および b) 各消失過程の同位体効果

枯葉・落葉については,室温における塩化メチルの放出 量が低く,同位体測定の報告例がないため,実際の熱 帯・亜熱帯林における気温よりも高い温度で得られた結 果を用いている.枯葉・落葉起源の塩化メチルの同位体 比に見られる温度依存性(低温で同位体比上昇)を考慮 すると,実際の枯葉・落葉から放出される塩化メチルの 同位体比はより高い可能性がある.これは,実際に熱帯 植物から放出される塩化メチル量が,上記の見積よりも 高くなることを示唆している.

3. 微気象学的手法による熱帯林からの 塩化メチル放出量の推定

安定同位体比をトレーサーとして用いる塩化メチルの 収支解析は、塩化メチルの発生量や消失量に関する我々 の知見が全体としてどの程度合っているか、あるいは 合っていないかを確認する上で有効な手法と言える.し かしその一方で、個々の発生源あるいは消失過程の同位 体比や同位体効果が持つ誤差により結果が左右されうる ため、塩化メチルの放出における熱帯植物の役割をより 正確に把握するためには、現場である熱帯林における発 生源調査を実施する必要がある.

そこで我々は、半島マレーシア・ネグリセンビラン州 のパソ森林保護区において塩化メチルのフラックス観測 を行った(Saito et al., 2008).パソ森林保護区は、中心 部が約 600 hPa の広さを持つ天然の低地熱帯雨林であ り、塩化メチルを放出するフタバガキ科樹木が優占す る.フラックス観測は、高さ 52 m のアルミ製タワーを 用い、森林の平均樹冠高である約 35 m よりも高い 45 m、52 m、そして、タワー頂上からポールで延長した 60 m の 3 高度で行った.大気試料の採取は、これら 3 高度で同時に実施し、各高度からメタルベローズポンプ により吸引された大気は、一定流量で約 30 分間かけて 6 L のステンレス製キャニスターに加圧採取された.試 料の分析は、キャニスター試料を国立環境研究所のラボ



図3:半島マレーシアのパソ森林保護区の樹冠上で観測され た塩化メチルの鉛直分布

に持ち帰ったのち,大気濃縮/ガスクロマトグラフ/質 量分析計を用いて行った.図3に,2007年12月15日 から19日にかけて観測された計7プロファイルにおけ る塩化メチルの鉛直分布を示す.塩化メチルの濃度は, 12月16日に観測された一点を除いて,塩化メチルの バックグラウンド濃度(約550 ppt)より高く,45 mから 60 m にかけてわずかに減少する傾向が見られた.

観測された濃度の鉛直分布から塩化メチルのフラック スを推定するため、微気象学的傾度法を用いた. 傾度法 では、フラックス (F, μ g m⁻²s⁻¹)は、渦拡散係数 (K, m²s⁻¹)と濃度の鉛直勾配 (Δ C/ Δ z) との積で表す.

$$F = K \frac{\Delta C}{\Delta z} \tag{2}$$

ここで、塩化メチルと顕熱の渦相関係数が等しいと仮定

すると,修正ボーエン比法により,塩化メチルのフラッ クスを次式で計算できる.

$$F = \frac{H}{\rho C_{p}} \cdot \frac{\Delta C / \Delta z}{\Delta T / \Delta z}$$
(3)

上式において、H は顕熱フラックス(W m⁻²)、 ρ は空気の密度(kg m⁻³)、C_p は空気の比熱(J kg⁻¹ K⁻¹)、 $\Delta T/\Delta z$ は気温の鉛直勾配(K m⁻¹)である.顕熱フラッ クスと気温の鉛直勾配は、それぞれ、3次元超音波風速 計と10対の熱電対から成る通気式乾湿計により測定した.

(3)式に観測データを適用した結果,パソ熱帯林から の塩化メチルフラックスは約14 µg m⁻² h⁻¹ とされた. この値は、同時期にパソにおいて観測された熱帯植物に よる塩化メチル放出量(個葉レベルの観測から樹冠レベ ルへ外挿された値,中央値:5 µg m⁻² h⁻¹,最大値:39 μg m⁻² h⁻¹)と比較的よく一致することから,本サイト における熱帯林からの塩化メチル放出の大部分は熱帯植 物が担っていることが示唆された.また,パソ熱帯林の 樹冠上で観測された単位面積当たりのフラックスを熱帯 林の全面積を使ってグローバルに外挿すると、塩化メチ ルの全発生量の約3割に相当する約130万トンもの塩化 メチルが一年間に放出されていることが示された.この 推定値は,前節で安定同位体比を元に推定した値と概ね 一致する.しかし、このグローバルな放出量の推定は、 マレーシアの雨季にあたる12月の日中に得られたフ ラックスデータのみに基づいており,フラックスの日変 化や季節変動などは考慮されていない. 日変化に関して は,温室の熱帯植物を用いた研究から,塩化メチルの放 出量が日中よりも夜間に高くなる種が多く存在すること が示されている (Saito and Yokouchi, 2006; Saito et al., unpublised results). しかし, 実際の熱帯林につい ては,本研究が微気象学的手法によって塩化メチルのフ ラックスを観測した唯一の試みであり,夜間の塩化メチ ルフラックスが日中と比べてどの程度であるのか明らか にされていない. 夜間のフラックス観測には、気温の鉛 直勾配が非常に小さいことにより渦相関係数を推定でき ないという技術的問題があるため,主要な塩化メチル放 出植物についてはバックエンクロージャー法を用いて放 出量の日変化を観測することで,熱帯林からの塩化メチ ル放出量の推定をより信頼性の高いものにしていくこと が求められている.

4. おわりに

安定同位体をトレーサーとして用いた収支解析法と熱 帯林における微気象観測という2つの異なる手法から, 同程度の塩化メチルフラックスが観測されたことで,熱 帯植物が塩化メチルの重要な発生源であることが明らか となった.今後は,熱帯林生態系に存在する塩化メチル 発生源(熱帯植物,枯葉など)および消失源(バクテリ ア)についてのフラックス調査を進めるとともに,塩化 メチル以外の生物起源揮発性有機化合物についても熱帯 林生態系の担っている役割を明らかにするための研究に 取り組みたい.

5. 謝辞

本稿に執筆した研究を進めるに当たって,谷誠教授, 小杉緑子助教(京都大),奥田敏統教授(広島大), Elizabeth Philip 博士(マレーシア森林研究所)をはじめ, 多くの方々にお世話になりました.ここに感謝いたしま す.

Literature Cited

- Gola, A. A., B. D'Anna, K. L. Feilberg, S. R. Sellevag, L. Bache-Andreassen, and C. J. Nielsen (2005), Kinetic isotope effects in the gas phase reactions of OH and Cl with CH3Cl, CD3Cl, and (CH3Cl)-C-13, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2395–2402.
- Keppler, F., D. B. Harper, T. Rockmann, R. M. Moore, and J. T. G. Hamilton (2005), New insight into the atmospheric chloromethane budget gained using stable carbon isotope ratios, *Atmos. Chem. Phys.*, *5*, 2403–2411.
- Saito, T., and Y. Yokouchi (2006), Diurnal variation in methyl halide emission rates from tropical ferns, *Atmos. Environ.*, 40(16), 2806–2811.
- Saito, T., and Y. Yokouchi (2008), Stable carbon isotope ratio of methyl chloride emitted from glasshouse-grown tropical plants and its implication for the global methyl chloride budget, *Geophys. Res. Lett.*, *35*(8).
- Saito, T., Y. Yokouchi, Y. Kosugi, M. Tani, E. Philip, and T. Okuda (2008), Methyl chloride and isoprene emissions from tropical rain forest in Southeast Asia, *Geophys. Res. Lett.*, 35(19), 6.
- Thompson, A. E., R. S. Anderson, J. Rudolph, and L. Huang (2002), Stable carbon isotope signatures of background tropospheric chloromethane and CFC113, *Biogeochemistry*, 60(2), 191–211.
- WMO (2003), Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002, Global Ozone Res. Monit. Proj. Rep. 47, Geneva, Switzerland.
- Yokouchi, Y., Y. Noijiri, L. A. Barrie, D. Toom-Sauntry, T. Machida, Y. Inuzuka, H. Akimoto, H. J. Li, Y. Fujinuma, and S. Aoki (2000), A strong source of methyl chloride to the atmosphere from tropical coastal land, *Nature*, 403(6767), 295–298.
- Yokouchi, Y., M. Ikeda, Y. Inuzuka, and T. Yukawa (2002), Strong emission of methyl chloride from tropical plants, *Nature*, *416*(6877), 163–165.

西部北太平洋亜寒帯海域における酸性海霧の発生要因

植松 光夫1)

2009年12月20日受付, 2010年2月12日受理

西部北太平洋亜寒帯域は霧の多発する海域である.海霧の pH は 2.8-5.5 と酸性を示し,粒径分布 は陸上の霧の一山型とは異なり,霧粒の直径は 7.0 µm と 27.5 µm にピークを持つ二山型であった. エアロゾルと海霧のイオン成分の比較から,硝酸イオンを含む粗大粒子が,霧によって選択的に除去 される事を明らかにした.これは大気経由の人為起源窒素化合物が海霧により海洋へ供給され,海洋 生態系へ影響を与えていることを示唆する.

Factors of sea fog acidification over the western subarctic North Pacific region

Mitsuo Uematsu¹

Chemical and physical properties of sea fog over the sub-arctic North Pacific regions were determined. The mean size distribution of liquid water content (LWC) of sea fog indicated two peaks, which was different from the common single modal spectra of terrestrial fog. The mean pH values of fog water ranged from 2.8 to 5.5 over the investigated regions. Nitrate existed as coarse particles acts as condensation nuclei (CN) of sea fog droplets. These results suggest that sea fog over the subarctic North Pacific is one of important scavengers of natural and anthropogenic substances transported from the Asian continent and atmospheric nitrogen deposition to the marine environment may stimulate phytoplankton growth.

1. わかっていたこと

近年,大気エアロゾルとその前駆体の放出量の増加 は,地球温暖化を抑制し放射強制力を負にするといわれ ている.直接的な冷却効果は,エアロゾルが太陽放射を 散乱することで生じる.間接的な効果は,エアロゾルが 凝結核として働き,雲粒の物理的特性や光学的特性を変 化させることで,放射強制力に負の影響を与えるもので ある (IPCC, 2007).

この間接効果は大きく2つの効果に分類できる.第1 の間接効果は凝結核の個数濃度が増加した時に雲粒の個 数が増加し,粒径が小さくなることによって,アルベド が増加する効果である(Twomey, 1977). Hudson and Yum (2001)は,フロリダ半島で航空機観測を行い,海 洋起源の空気塊は,多くの凝結核を含む陸起源の空気塊 に比べ,積雲の雲粒の平均粒径が大きいばかりでなく, 雲水量も増えることを示した. Adhikari et al. (2005) は,日本の南西諸島付近における航空機観測によって, アジア大陸の人為起源物質の影響を受けた海洋起源の空 気塊の雲粒の個数濃度は,清浄な海洋大気に比べ2倍以 上の高い値であることを示した.

第2の間接効果は、凝結核の個数が増加し、雲粒の粒 径が小さくなることにより、降水が抑制され、雲の滞留 時間が長くなることで、雲による上空を被覆する時間が 増加する効果である。陸起源の空気塊中では、雲粒の粒 子が小さいままで、霧雨を起こすまで粒子は大きくなら なかった(Hudson and Svensson, 1995; Hudson and Yum, 1997, 2001).しかし、これらの間接効果は、 IPCC 第4次報告(2007)の中においても、依然として科 学的理解が低いと評価されている.

このような報告を通じ,エアロゾルと雲粒の相互作用 に関して,不均一な混合状態,拡散,凝集,除去という 雲の微物理過程や,降水過程を理解する必要があること が指摘されてきた.

本研究では、下層雲である海上の霧を対象とした.気 象学的定義によると、霧は直径数 10 µm 以下の小さい 水滴(または氷晶)が光を散乱、反射、吸収し、地表付 近の水平方向の視程 1 km 未満になる現象である.今ま で化学的な視点から、山岳域や都市域を中心に陸上の霧 について研究が取り組まれてきた(例えば、村野、 1993).南カリフォルニアで高い酸性度を示す霧水の存

¹⁾ 東京大学海洋研究所

¹ Ocean Research Institute, The University of Tokyo

在(Munger et al., 1983)や,高濃度の無機イオンや有 機物の存在(Munger et al., 1990; Richartz et al., 1990; Matsumoto et al., 2005)が報告されている. 霧 水は降水に比べて化学成分が高濃度のため,人体への影 響が懸念されるばかりでなく,地球上の生態系や物質循 環にも影響を与える.

海上に発生する霧(海霧)の研究例は,陸上の霧に比 べて限られている.海霧は海表面上に発生するため,航 空機観測は難しく,船舶を用いた観測が中心となる.し かしながら,船舶を用いた研究は,Sasakawa and Uematsu (2002, 2005)や Sasakawa et al. (2003)の 北太平洋での観測以外ほとんど報告例がない.海洋上で は,人為的な影響を避ける操船が可能な船舶をプラット フォームとすることにより,定点観測だけではなく,陸 のような地形や移動路などの制約を受けず,航走しなが ら霧の発生状況を時空間的に観測,解析することが可能 である.

北部北太平洋は夏季に高い頻度で海霧が発生するため,霧の研究に適した海域である(図1).

特に,北海道から千島列島周辺にかけての海域では, 7月の海霧の出現頻度は50%を越える(Wang, 1985). この海霧は,主に北太平洋高気圧から吹き出す暖湿な空 気塊が,北海道の太平洋沿岸部を流れる寒冷な親潮の上 を通過する際,下層から冷やされて水蒸気が飽和して引 き起こされる,典型的な移流霧である.

Sasakawa and Uematsu (2002) は,夏季 (1998-2001 年) に海霧が頻発する北西部北太平洋,オホーツク海, 日本海において船上で霧水を採取し,pH が 2.8-5.5 と 酸性であることを見出した.また,以下の主要イオン成 分の結果を得た (図 2).

(1)霧水中の NO_3^- , 非海塩性 (nss-) SO_4^{2-} 濃度は, ア ジア大陸起源の人為起源物質が取り込まれたため, 他の 海域より日本海が高い傾向を示す. (2)オホーツク海で は, 生物起源硫黄化合物の寄与が大きく, 日本海より nss- SO_4^{2-} 濃度が高い場合がある. (3)エアロゾルと霧水 の化学成分濃度の比較から, (NH₄)₂SO₄ のような微小 粒子よりも海塩粒子のような粗大粒子のほうが, 霧粒の 凝結核になりやすい. さらに, Sasakawa et al. (2003) は, 2001 年初夏, 霧発生時に連続したエアロゾルと霧







図2:北太平洋における海霧の平均化学組成(当量濃度) Northwestern North Pacific (NNP), Sea of Okhotsk (SO), Sea of Japan (SJ), Bering Sea (BS) and Northeastern North Pacific (ENP).

水の採取を行い,北西部北太平洋における霧の化学・物 理的変化と発生メカニズムを見出した.

(1)エアロゾルの粒子数観測により、 $0.5 \mu m$ 以下の粒子な観測により、 $0.5 \mu m$ 以下の粒子が霧粒の凝結核として働き、優先的に霧粒へ成長する.(2)霧水中の化学成分は、 人為起源物質濃度が発生時間とともに霧水から減少している.(3)特に NO_3^- 濃度の時間当たりの減少量が大きく、 NO_3^- を含む粗大粒子が霧粒へ成長する.

本論文では、エアロゾルと下層雲である霧の挙動に対 する知見を、エアロゾルと霧の粒子数、粒径分布、そし て化学成分から得ることを試みる.このため、北太平洋 で最も霧が発生する海域で船舶大気観測を行い、霧発生 域における霧水の粒径別粒子数と化学成分を連続的に測 定し、両者の変化を捉えた.また、霧発生時と非発生時 のエアロゾルと霧水の化学成分濃度を比較し、霧の凝結 核になるエアロゾルの挙動を明らかにした.霧のような 巨大粒子を高い時間分解能で粒径別に粒子数を計測する のは、船舶を用いた観測では初めての試みである(吉田 他、2007).

2. はかったこと

海霧の観測は2004年7月13日-8月23日に北部北 太平洋において学術研究船白鳳丸船上で行われた(KH-04-3次航海).

大気エアロゾルの捕集には、ハイボリウムバーチャル インパクター式エアーサンプラー(紀本電子工業;AS-9)を用い、微小粒子(d<2.5 μ m)と粗大粒子(d>2.5 μ m)に分級して捕集した.試料採取時間は12時間とし た.霧水試料の採取は、細線式霧水捕集装置(臼井工 業;FWG-400)を用いた.採水量は、採水量50 mlを基 準として捕集した.霧水の採取後、直ちに pH,電気伝 導度を測定した.

その後、イオンクロマトグラフを用いて、エアロゾル

試料と霧水試料中の主要水溶性イオン成分 (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)と MSA (メタンスルホン酸) を分離, 定量した.

フォグモニター (Droplet Measurement Technologies; FM-100)を用いて,霧の粒径分布 (2-50 μ m, 19 段階)と霧水量 (Liquid Water content: LWC)を算出 した. 同様に,エアロゾルの粒径分布 (0.1-5 μ m)を パーティクルカウンター (リオン株式会社; KC-01D, KC-18) で測定した.

3. わかったこと

霧水中平均化学イオン成分の 65%を海塩成分が,非 海塩成分では nss-SO₄²⁻ が 10%を占めていた.また, 全期間を通じて平均した LWC の粒径分布は,7.0 μ m と 27.5 μ m にピークを持つ二山型であり,陸上におけ る一山型の霧と異なる粒径分布型を持つことがわかった (図 3).

エアロゾルが霧粒へと成長が始まる海霧発生海域の末端部で、LWC と霧水中の海塩成分濃度は最大値となり、LWC の粒径分布では、17.0 μ m にピークが見られた.中心部に向けて凝結核となった海塩粒子は指数的に減少し、霧水中の海塩成分は同じ除去過程が続いたと考えられた.粒子個数の低い中心部では、LWC は 5.0 μ m と 36.5 μ m にピークをもつ二山型の粒径分布となった.

エアロゾルと海霧の化学成分から、微小粒子は霧発生 時に粗大粒子にまで成長するが、沈着を起こすほど大き な霧粒には成長しなかったことが明らかになった.一 方、海塩成分や硝酸イオンを含む粗大粒子は、霧発生に 伴い霧粒の凝結核として大きく寄与し、霧生長とともに 沈着がおこるため、70%以上が霧発生中に大気中から除 去されたと見積もられた(図4).

このように霧多発海域では,霧が人為起源物質を含む



図3: KH-04-3次航海での海霧の平均粒径別数濃度分布と LWCの粒径分布.



図4:海霧発生前と発生中の微小粒子,粗大粒子エアロゾル と霧水の Na と NH₄+の濃度変化の比較.

陸起源や大気に放出された海洋生物起源の気体やエアロ ゾルを大気中から海洋へ選択的に除去している.今後, エアロゾル個数,発生する霧粒の粒径と化学成分などの 相関から,下層雲としての雲粒の粒径変化の実証を行 い,また,霧粒の生成・沈着フラックスの直接測定を通 して,生物地球化学的循環への影響評価などを確立して いく必要がある.

引用文献

- Adhikari, M., Ishizaka, Y., Minda, H., Kazaoka R. and Jensen, J. B. (2005) Vertical distribution of cloud condensation nuclei concentrations and their effect on microphysical properties of clouds over the sea near the southwest islands of Japan. *J. Geophys. Res.* 110, doi: 10. 1029/2004JD004758.
- Hudson, J. G. and Svensson, G. (1995) Cloud microphysical relationships in California marine stratus. J. Appl. Meteorol. 34, 2655-2666.
- Hudson, J. G. and Yum, S. S. (1997) Droplet spectral broadening in marine stratus. *J. Atmos. Sci.* 54, 2642-2654.
- Hudson, J. G. and Yum, S. S. (2001) Maritime-continental drizzle contrasts in small cumuli. *J. Atmos. Sci.* 58, 915–926.
- IPCC. Climate Change 2007: The Physical Scientific Basis. http://www.ipcc.ch, 21 May 2007.
- Matsumoto, K., Kawai, S., Igawa, M. (2005) Dominant factors controlling concentrations of aldehydes in rain, fog,

dew water, and in the gas phase. *Atmos. Environ. 39*, 7321-7329.

- Munger, J. W., Jacob, D. J., Waldman, J. M. and Hoffman, M. R. (1983) Fogwater chemistry in an urban atmosphere. J. Geophys. Res. 88, 5109–5121.
- Munger, J. W., Collet, J., Daube Jr., B. and Hoffmann, M. R. (1990) Fogwater chemistry at Riverside, California. *Atmos. Environ. 24B*, 185-205.
- 村野健太郎(1993)「酸性雨と酸性霧」, 裳華房, 179.
- Richartz, H., Reischl, A., Trautner F. and Hutzinger, O. (1990) Nitrated phenols in fog., *Atmos. Environ. 24A*, 3067-3072.
- Sasakawa, M. and Uematsu, M. (2002) Chemical composition of aerosol, sea fog and rainwater in the marine boundary layer of the northwestern North Pacific and its marginal seas. J. Geophys. Res. 107(D24), 4783, doi: 10.1029/2001JD001004.

- Sasakawa, M., Ooki, A. and Uematsu, M. (2003) Aerosol size distribution during sea fog and its scavenge process of chemical substances over the northwestern North Pacific. J. Geophys. Res. 108 (D3), 4120, doi: 10.1029/2002 JD002329.
- Sasakawa, M. and Uematsu, M. (2005) Relative contribution of chemical composition to acidification of sea fog (stratus) over the northern North Pacific and its marginal seas. *Atmos. Environ.* 39, 1357–1362.
- Twomey, S. J. (1977) Influence of pollution on the shortwave albedo of cloud. J. Atmos. Sci. 34, 1149-1152.
- 吉田健太郎,成田祥,フランク グリースバウム,岩本洋 子,近藤雅輝,植松光夫(2007)「北部北太平洋における海 霧の化学組成と粒径分布」地球化学 41,165-172.
- Wang, B. H. (1985) Distributions and variations of sea fog in the world, In: *Sea Fog*. China Ocean Press, Beijing, pp. 51–90.

夏季の西部北太平洋上における 海洋生物起源有機エアロゾルの粒径分布

宮崎 雄三¹⁾,河村 公隆¹⁾,澤野 真規¹⁾

2009年11月30日受付, 2010年2月5日受理

海洋生物生産の活発な時期における海洋大気エアロゾル中の有機物組成と生物起源の寄与を明らか にすることを目的として、外洋域における有機炭素および有機態窒素の質量粒径分布測定を行った. 本稿では、その結果について解説する.夏季の西部北太平洋での有機エアロゾルの放出源として海洋 生物の影響が大きく、その組成は有機態窒素に富むことが明らかになった.安定炭素同位体比の分析 から、本研究海域でのエアロゾル全炭素に占める海洋生物起源の割合は46-72%と見積もられた.

Size distributions of marine biological organic aerosols over the western North Pacific in summer

Yuzo Miyazaki¹, Kimitaka Kawamura¹, Maki Sawano¹

Size-segregated aerosol samples were collected over the western North Pacific in the summer of 2008 for the measurements of organic nitrogen (ON) and organic carbon (OC). ON and OC showed bimodal size distributions and their concentrations showed positive correlation with those of biogenic tracers, methanesulfonic acid and azelaic acid. We found that average ON and OC concentrations were twice greater in aerosols obtained in the oceanic region with higher biological productivity than with lower biological productivity. The average ON/OC ratios are higher (0.49 ± 0.11) in more biologically influenced aerosols than those (0.35 ± 0.10) in less biologically influenced aerosols. Stable carbon isotopic analysis indicates that marine-derived carbon accounted for $\sim 46-72\%$ of total carbon in more biologically influenced aerosols. These results provide evidence that organic aerosols in this region are enriched in ON that is linked to oceanic biological activity and the subsequent emissions to the atmosphere.

1. はじめに

海洋大気エアロゾルは地球の放射収支や炭素・窒素循 環など生物地球化学的な諸過程に重要な役割を果たす. 海洋大気エアロゾル中には陸域起源物質のほかに,植物 プランクトンなど海洋生物に由来する有機物が多く存在 する.しかしながら海洋生物起源の有機エアロゾルの組 成や生成過程については,観測データの少なさからこれ まで十分には理解されていない.海洋大気中における有 機炭素(Organic Carbon;以後 OC と略記)濃度の観測 結果から,海洋起源の OC エアロゾルの重要性がこれま で指摘されてきた(O'Dowd et al., 2004).植物プランク トンが海洋上の雲の化学的・物理的性質を変化させるメ カニズムの一つとして,海洋表面で海水中の泡の破裂に よる海洋生物起源有機物の一次放出が提案されている (O'Dowd and de Leeuw, 2007). しかしながら海洋大気における二次有機エアロゾル (Secondary Organic Aerosol;以後 SOA と略記)の組成や生成過程についての理解は十分ではなく、全球規模での海洋からの OC 放出量については大きな不確定性がある.

有機化合物の中でも,有機態窒素(Organic Nitrogen;以後 ON と略記)は対流圏大気中において化学的 変質を受け,大気エアロゾルの化学的・物理的性質を変 化させる化合物を生成すると考えられている(Zhang et al., 2002).放射影響のみならず,海洋における生物地 球化学的な窒素循環等において重要であるにもかかわら ず,これまで観測データの不十分さから,海洋エアロゾ ルを含めエアロゾル中の ON の起源や化学組成につい ては未知の部分が多い(Duce et al., 2008).加えて ON の直接放出と二次生成の相対的な重要性についてもよく わかっていない.Facchiniら(2008)は北大西洋での海 洋エアロゾルの微小粒子中に高濃度のジメチルアミンや ジエチルアミンを検出し,海洋生物起源の二次有機エア ロゾルとしてアルキルアミンの重要性を指摘している.

¹⁾ 北海道大学低温科学研究所

¹ Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0819, Japan

海洋生物活動の活発な時期における海洋大気エアロゾ ル中の有機物の組成や生成過程を明らかにするため,夏 季の西部北太平洋上での船舶観測において粒径別の海洋 エアロゾルサンプルを採取し有機物について化学分析を 行った.本稿では観測された ON と OC の質量濃度お よび粒径分布を示し,起源と化学組成の対応や生成過程 についての考察を行う.また,同じく測定した海洋大気 エアロゾル中の窒素・炭素の同位体比を示し,有機エア ロゾルへの海洋生物起源の寄与について議論する.

2. 海洋エアロゾル観測および化学分析手法

エアロゾル試料は2008年7月29日から8月19日ま でJAMSTEC学術研究船白鳳丸航海観測(KH08-2)に て採取した.図1に西部北太平洋上における観測航路図 を期間前半と後半(後述)に分け,各々の期間における 典型的な5日間の後方流跡線の計算結果と併せて示す. 図には人工衛星から導出された2008年8月の月平均ク ロロフィルα濃度(NASA提供:http://reason.gsfc.





図1:2008年の西部北太平洋上における白鳳丸航海観測の航路図.(a)7月29日-8月7日,(b)8月9日-8月19日の各期間における航路および典型的な後方流跡線(5日間)を黒線で示す.SeaWiFSから導出された2008年8月の月平均クロロフィルa濃度(NASA提供)も示した.

nasa.gov/OPS/Giovanni/ocean.aqua.shtml)も示した. 夏季の西部北太平洋は太平洋高気圧の影響により広範囲 において南及び南東からの空気塊が頻繁に流入する.実 際,流跡線の計算結果にも見られように観測された空気 塊は陸域よりも主に海洋上を輸送されてきたことを示唆 している.したがって本研究での観測海域は海洋からの 放出の影響を調べる上で適していると考えられる.

粒径別エアロゾルサンプルを取得するため、アンダー センタイプのカスケードインパクターを観測船の最上甲 板に設置し、観測期間を通して計8セットのサンプルを 流量~7.2 m³ h⁻¹ で捕集した.エアロゾルサンプルは9 つの粒径範囲で捕集し、有効粒径分級 50%の空力学的 粒径は0.39, 0.58, 1.0, 1.9, 3.0, 4.3, 6.4, 10.0 μm である.事前に 450°Cで3 時間加熱した直径 80 mm の石英フィルター上にエアロゾルを捕集した. エアロゾ ルサンプルは気温・湿度の制御なしに1サンプルあたり 48-72時間吸引した.サンプルに対する船舶の排気等の 影響を避けるために、風向が進行方向に対して±60°以 外もしくは風速が5ms⁻¹以下の場合はサンプリングの ポンプを自動停止している.結果としてサンプル計画時 間に占めるポンプの実質稼働時間の割合は82%であっ た.得られたサンプルは分析を行うまで-20°Cの温度条 件下で保存した.本稿ではバックアップフィルターを含 むインパクターの各ステージでの成分濃度によって得ら れた粒径分布を示す.なお、粒径1µm以下を微小モー ド, 粒径1µm以上を粗大モードと定義する.

全窒素(TN)及び全炭素(TC)の分析はフィルター の一部(面積3.14 cm²)を錫カップに入れた後,元素分 析計 (NA 1500, Carlo Erba) を用いて行った. 窒素同 位体比(S¹⁵N)及び安定炭素同位体比(S¹³C)の測定に は元素分析計に接続した同位体質量分析計(Delta Plus, Finnigan MAT) (Kawamura et al., 2004) を用いた. TN, TC 濃度及びそれらの同位体比はブランク値に対 する補正を行っている.繰り返し測定による測定誤差は TN 及び TC で9%以下, δ¹⁵N 及び δ¹³C でおよそ 0.5 %であった.また,有機炭素(OC)および元素状炭素 (EC) の質量濃度は Sunset Lab. の炭素分析装置 (Birch and Cary, 1996)を用いて測定した.フィールドブラン クの値は観測された平均 OC 濃度値の約 18%であり, 全ての OC データについてブランクの補正を行った.な お、炭素分析装置で測定した TC 値(TC=OC+EC)と 元素分析計で測定した TC 値は7%以内で良い一致を示 し、これは各装置の測定誤差範囲内であることを確認し た.

フィルターの別の一部 (1.54 cm²) について純水 (Milli-Q) で超音波抽出した (10 分×3回).水抽出した 溶液 (10 ml) はディスクフィルターで濾過後,メトロー ム社のイオンクロマトグラフ (Model 761 compact IC) を用いて主要イオンの測定を行った.本研究では主要陽 イオンとは別に, 異なるカラム (Metrosep C2 250) 及 び溶離液を用いてジエチルアンモニウム (DEA⁺) も検出 した.ここでの ON 濃度は TN と無機態窒素 (IN) の差 として定義する (すなわち ON=TN-IN). なお IN は 硝酸 (NO₃⁻) 由来と亜硝酸 (NO₂⁻) 由来およびアンモ ニウム (NH₄⁺) 由来の窒素の和 (IN=NO₃⁻+NO₂⁻+ NH₄⁺) とする.さらにフィルターの他の一部 (12.56 cm²) について同様に純水 (Milli-Q) で超音波抽出し, キャピラリーGC (Hewlett-Packard GC6890N) および GC/MS により, アゼライン酸 (C₉) 及びその他のジカル ボン酸の測定 (Kawamura and Ikushima, 1993) を行っ た.

3. 海洋生物起源トレーサーとその粒径分布

ここでは海洋生物に由来するトレーサーとして、メタ ンスルホン酸 (MSA) とアゼライン酸 (C₉)の濃度を用 いる. 観測されたこれら化合物の質量粒径分布を図2に 示す. MSA は海洋生物から大気中へ放出されるジメチ ルサルファイド (DMS)の酸化によって生成される. し たがって海洋生物起源の二次生成エアロゾルの指標とし て用いられる. C₉ は、植物プランクトンによって生成 され海洋表層から大気中へ放出される不飽和脂肪酸の光 化学酸化反応によって生成されると考えられており (Kawamura and Gagosian, 1987; Stephanou and Stratigakis, 1993), MSA と同様に生物起源トレーサー として用いることができる.

観測期間前半(7月30日-8月7日)に得られたサン プルは MSA および C₉ 濃度の増大が見られた. MSA に対する非海塩性硫酸塩 (nss-SO₄²⁻)の平均比 (MSA/ nss-SO₄²⁻)は0.35であった.この値は高緯度において 過去に観測された海洋生物起源の値(~0.33) (Savoie et al., 2002)に近く,清浄な中高緯度で観測されている海 洋エアロゾル中の典型比(~0.1-0.2) (Saltzman et al., 1986; Ayers and Gras, 1991) より高い. また, 全粒径 範囲における C, の積算濃度(平均 1.30 ng m⁻³) は過去 に西部北太平洋及び熱帯太平洋(35°N-15°S)において観 測された値 (0.57 ng m⁻³) (Kawamura and Sakaguchi, 1999) より約2倍高い値である. このように MSA/nss-SO4²⁻比およびC,濃度の比較から、これらのエアロゾ ルサンプルは海洋生物活動の影響をより強く受けている と考えられる.これに対して観測期間後半(8月9-19 日)に得られたエアロゾルサンプル中の MSA 及び C。 濃度は期間前半に得られた濃度と比べて約 3-4 倍低い値 であった.このことから期間後半のエアロゾルは前半に 比べ相対的に海洋生物の影響が少ないことを示唆する. 実際,海水中のクロロフィル a 濃度の最大値及び深度 積算した生物基礎生産量の増大は前半の期間内、すなわ ち8月1-4日に40-45°N,160°Eの領域で観測されてい る(鈴木他, 私信). さらに期間前半の後方流跡線は, 空 気塊の多くが主にクロロフィル a 濃度が高い海域を通 過してきていることを示唆する(図 la).一方,期間後 半の後方流跡線は,空気塊がクロロフィル a 濃度の低 い海域を通過していることを示している(図1b).これ ら海水中の基礎生産データと後方流跡線が示す観測期間 前半と後半の違いは,前半におけるエアロゾル中の MSA と C。濃度が相対的に高いという観測事実と整合 的である.

MSA および C₉ 濃度に基づいて,観測されたエアロ ゾルサンプルを2つのグループに分けた.観測前半(7 月 30 日-8月7日)に得られた3セットのサンプルで海 洋 生 物 影 響 の 大 き い エ ア ロ ゾ ル:HBA(Highly Biologically Influenced Aerosols)と定義し,もう一つ は観測後半(8月9日-8月19日)に得られた海洋生物 影響の小さい4セットのエアロゾルサンプル:LBA (Low Biologically Influenced Aerosols)とした.なお, 8月7日-9日には46-48°N, 166-169°Eにおいて後方流 跡線解析と高濃度の硫酸塩濃度(2.64 μ g m⁻³)から,火



図2:各サンプルにおける(a)メタンスルホン酸(MSA)と(b)アゼライン酸(C₉)の質量粒径分布.黒丸は7月29日-8月7日, 白丸は8月9日-8月19日の期間に得られたサンプルであることを示す.

山噴火の影響を受けたと考えられる空気塊を観測した. この空気塊はカムチャツカ半島の火山である Karymsky 付近から輸送されてきたことを示唆したが,次節以 降ではこれら火山の影響を受けた空気塊についてのデー タは除外して議論する.

4. エアロゾル有機態窒素・有機炭素の粒径分布

図3にHBA, LBAにおけるONとOCの粒径分布 を示す. 平均するとON は粒径範囲 3.0-6.4 µm 及び 0.39-0.58 µm にピークを示す二山分布を示した. HBAのON 平均濃度はLBAの平均濃度より約2倍高 かった. OC の 粒径分布も 粒径範囲 0.39-1.0 µm と 3.0-4.3 µm にピークを持つ二山分布を示した. HBA の OC 濃度もまた LBA の OC 濃度より約2 倍高かっ た. ON について同様の二山粒径分布は過去にハワイに おいても観測されているが (Cornell et al., 2001), 主に 局所的な人為起源が ON の排出源として寄与している と解釈されている.本研究で観測された HBA の ON は後方流跡線の結果が示すように(図1),陸域人為起源 の影響は小さく主に海洋生物起源の影響を強く受けてい ると考えられる. 人為起源の影響が小さいことは, HBA の EC 濃度 (14 ngC m⁻³) が北大西洋上の清浄な海 洋エアロゾル中の値(Cooke et al., 1997)と同程度に低 いこととも整合的である.また,HBAの平均ON/OC 比(0.49±0.11)はLBAの比(0.35±0.10)より高く, これらの比は海水中の溶存ON/OC比の典型値 (~0.06-0.11) (Hansell and Carlson, 2002) より有意 に高いことがわかる.これらの結果から、本研究の対象 海域における海洋有機エアロゾルは有機態窒素に富み, 海洋生物活動に由来することが示唆された.

HBA 中において ON が TN に占める割合は微小 モードで 73%,粗大モードで 84%であった.これらの 割合は LBA における ON/TN 比 (67-80%)より高いこ とがわかった.また,HBA,LBA ともに ON の割合 は粗大モードで大きかった.微小モードでは TN に占 める NH₄+の割合が HBA で 24%,LBA で 25%で あった. NO₃⁻ はほとんどが粗大モードに存在し, TN に占める割合は LBA (11%) においての方が HBA (6%) よりも高かった. これらの結果から,本研究での対象海 域において ON が TN 組成の主要な割合を占めること が明らかになった.

ON の二山分布の要因については主に2つの生成プロ セスが考えられる.(1)海洋表層からの一次放出,およ び(2)粗大モードの粒子への気体の取り込みを含む、海 洋生物起源のガス状 ON からの二次生成である. ON は NH₄⁺ や nss-SO₄²⁻ と同様に微小モードに濃集して いることから、これらは ON ガス成分から粒子への変 換により生成 (Cornell et al., 2001) されたか微小モー ドの海塩粒子がONを含んでいることが示唆される. また、エアロゾル中の液相での光化学反応や生物反応に よる、その場での ON 生成も可能性として挙げられる. ON 組成の一つとして、本研究で検出された DEA+の 粒径分布を図4に示す. DEA+は HBA で相対的に高い 濃度で検出され、ほとんどが微小モードで観測された. 本研究で検出した微小モードの DEA+ 濃度は Facchini ら(2008)が過去に東部北大西洋で報告している値に近 い. Facchini らは DEA+ は海洋生物起源であり、ガス 状のアミンと硫酸もしくは酸性の硫酸塩との反応により 生成されると提案している.本研究では粗大モードでの DEA+はほとんどが検出下限値以下であった(図4). ON は HBA の微小モードにおいて MSA と有意な正の 相関 (r²=0.65) を示す一方, 粗大モードでは有意な相関 は示さなかった. DMS からの MSA の生成は光化学反 応に強く関係しているため、この相関関係は ON の大 部分が同様の二次生成プロセスにより生成されているこ とを示唆する.

HBA と LBA の粗大モードでともに Na⁺ が支配的な 組成であることから,粗大モードにおける ON の大部 分は海塩粒子に関係して生成されたことを示唆する.し かしながら,ON のピーク粒径 (4.3-6.4 μ m) は Na⁺ の ピーク粒径 (6.4-10 μ m)より小さいことから,粗大モー ドにおいて海塩粒子とともに ON が直接放出された可 能性は低いと考えられる.さらに ON は MSA とは正



図3:各観測期間における(a)有機態窒素(ON)および(b)有機炭素(OC)の平均粒径分布.



図4:各観測期間におけるジエチルアンモニウムの平均粒径 分布.

の相関を示したが、Na⁺とは有意な相関を示さなかっ た.ここでは ON の水溶性成分の割合は分析していな いが、上記の結果より粗大モードでのONの存在は ON の大部分は二次生成物であることを示唆する. ガス 状での反応後もしくは微小粒子の揮発後に粗大粒子へ吸 着することでこれらの ON が生成されることが考えら れる.また、微小粒子の粗大粒子への凝集、もしくは観 測期間中は海霧が頻繁に発生していたことから雲粒や霧 粒内での光化学生成も可能性として挙げられる.一方, 微小モードにおいても粗大モードにおいてもカルシウム (Ca²⁺) 濃度は極めて低かったため、ダスト粒子へのガ ス状 ON の取り込みによる生成の可能性は低いと考え られる.ここでは ON の組成として DEA⁺のみを分析 したが、ON はアミノ酸(Kuznetsova et al., 2005)や 尿素 (Cornell et al., 1998; Simoneit et al., 2004), より 揮発性の低い化合物(例えばフミン状物質など)(Cornell et al., 2003) など,他の生物由来の化合物を含むと考え られる.

5. エアロゾル窒素同位体比及び安定炭素同位 体比と粒径依存性

TN と TC への海洋起源および陸域起源の相対的寄与 を明らかにするために HBA, LBA 各々における窒素 同位体比と安定炭素同位体比を粒径の関数として測定し た結果を図5に示す. HBA における TN の δ¹⁵N 値は 1.2‰から4.6‰の範囲で、LBAにおける値は5.2‰ から9.9‰の範囲であった.加重平均した HBA の ♂15 Nの値 (3.1±0.2‰) はLBAの値 (8.3±0.7‰)より 低いことがわかった. これら δ¹⁵N 値はこれまで測定さ れた海洋植物プランクトンの値の範囲(+3 to +12 ‰) (Owens, 1987)内にある.一方でLBA における値は石 炭燃焼により排出される NOx の 5¹⁵N 値(+6 ‰から+ 13%) (Heaton, 1990)とも重なる. 窒素同位体比のみか らは大気エアロゾル中の ON の排出源を特定すること は困難であるが (Kelly et al., 2005), 少なくとも HBA とLBAにおける o¹⁵N 値の明瞭な違いは, HBAと LBA では支配的な排出源と生成過程に違いがあること を示唆する。

HBA における δ^{15} N 値は有意な粒径依存性を示さな かったが,LBA においては粒径が大きくなるとともに, 同位体比も高くなった.LBA での平均 NO₃⁻ 濃度 (139 ng m⁻³) および EC 濃度 (27 ngC m⁻³) が HBA での平均 濃度 (NO₃⁻:74 ng m⁻³, EC:14 ngC m⁻³) より有意に 高いことと併せて,相対的に高い δ^{15} N 値はLBA 中の 窒素が少なくとも HBA より人為起源の影響を受けてい ることを示唆する.このことは LBA の一部は陸域から 輸送されてきたことを示唆する後方流跡線の結果と整合 的である.過去の研究では ON エアロゾルに対する人 為起源の寄与が重要であると報告されてきた (Cornell et al., 2003).しかしながら,本研究での対象海域では 海霧が頻繁に発生することから (Wang, 1985),陸域か らの長距離輸送中に人為起源エアロゾル・気体成分の多 くは霧粒への取り込み等により大気中から除去されてい



図5:(a)全窒素(TN)の窒素同位体比および(b)全炭素(TC)の安定炭素同位体比を粒径の関数として示した.各サンプルごとの値(灰色)および HBA, LBA における各々の平均値(黒色)を併せて示した.

ると考えられ、結果として外洋域では LBA の ON 濃度 自体は低くなっていると考えられる.

安定炭素同位体の分析は,海洋起源と陸域起源の寄与 を定量的に区別する有益な情報を提供する. HBA にお いて TC の *S*¹³C 値は-26.1 ‰から-22.0 ‰の範囲で (平均. -23.6±0.8%), LBA における値は-27.9% から-24.2‰の範囲(平均. -25.5±0.5‰)を示した. 全ての粒径範囲において HBAの δ¹³C 平均値は LBA における値よりも小さい、すなわち同位体として軽いと いう結果が得られた.観測された TC に対する EC の寄 与が極めて小さい (<5%) ことを考慮すると, HBA と LBA における安定炭素同位体比の違いは海洋生物起源 の ON と OC の寄与を支持する結果である. ここで TC に対する海洋生物起源の寄与を見積るために,以下の仮 定を行う. すなわち, 各粒径におけるエアロゾルの有機 成分は(1)海洋から直接放出され変質を受けていない, もしくは(2)蒸気圧が低いために、気相より粒子相に形 態変化した二次生成物である.

過去の研究において、中緯度において海水中の溶存有 機炭素(DOC)の δ^{13} C値は-20‰から-22‰の範囲に あることが報告されている(Turekian, et al., 2003). 一 方,化石燃料の燃焼やバイオマス燃焼のような陸域起源 のOCについて報告されている δ^{13} C値はおよそ $26.5\pm$ 1‰である(Cachier et al., 1986).観測された OC につ いて海洋起源と陸域起源の相対寄与を推定するために、 以下のマスバランスの式を用いて計算した.

$$S^{13}C = F_{\text{marine}} \times \delta^{13}C_{\text{marine}} + F_{\text{continental}}$$

$$\times \delta^{13}C_{\text{continental}}$$
(1)
$$F_{\text{marine}} + F_{\text{marine}} - 1$$
(2)

 $F_{marine} + F_{continental} = 1$ (2)

上式で F_{marine} , $F_{continental}$ はそれぞれ海洋起源および陸 域起源炭素の割合を表す.また、 $\delta^{13}C_{marine}$, δ^{13} $C_{continental}$ はそれぞれ報告されている海洋起源および陸 域起源炭素の $\delta^{13}C$ 値である.ここでは $\delta^{13}C_{marine}$ を-22‰~-21‰, $\delta^{13}C_{continental}$ を-27‰~-26‰と仮定 した (Turekian, et al., 2003; Narukawa et al., 2008).

計算の結果,海洋起源のTCへの寄与(F_{marine})は HBAで46-72%,LBAで8-36%と見積られた.HBA における平均割合は,バミューダにおける海洋大気中の 値(平均39%)(Turekian, et al., 2003)や北極域アラー トでの値(平均45%)(Narukawa et al., 2008)と比べ て有意に高かった.これらの結果から,陸域からの長距 離輸送による人為起源炭素の影響が少ない西部北太平洋 の外洋域において,海洋生物起源OCが有機エアロゾル の構成成分として重要であることを示唆する.

6. まとめ

夏季の西部北太平洋外洋域において海洋大気エアロゾ

ル中の ON および OC の質量粒径分布は二山分布を示 すことが明らかになった.エアロゾル中のメタンスルホ ン酸とアゼライン酸を海洋生物起源のトレーサーとして 用いることで,海洋生物の影響をより強く受けたエアロ ゾルでは ON と OC 濃度は影響の小さいエアロゾルの 値と比べて約2倍高かった.これらの結果と流跡線解析 の結果から,外洋域では ON と OC ともに海洋生物起 源の影響が大きいことが示唆された.

海洋生物の影響をより強く受けたエアロゾルにおいて ON の TN に占める割合は微小モードで73%,粗大 モードで84%であった.このエアロゾルでの ON/OC 比は0.49±0.11にも達し,海洋生物の影響が小さいエ アロゾル中の比(0.35±0.10)に比べて有意に高かった. これらの結果から,夏季の西部北太平洋域における有機 エアロゾルは海洋生物活動に由来する有機態窒素に富み ことが明らかになった.さらに安定炭素同位体比の分析 結果から,海洋起源の炭素が全炭素に占める割合は 46-72%と見積もられた.本研究の結果は,三次元モデ ル等でエアロゾルの放射影響等を評価する際,海洋から 放出される有機エアロゾルの化学組成やフラックスを考 える上で重要な情報を与えるものと考えられる.

謝辞

白鳳丸航海観測(KH08-2)の主席研究者であり観測を 統括された東京大学海洋研究所の植松光夫教授に感謝致 します.また航海観測に際して,様々なサポートをして いただいた白鳳丸乗船員および研究者の方々に感謝致し ます.なお,本研究の一部は文部科学省科学研究費補助 金(19204055)および特定領域研究 "Western Pacific Air-Sea Interaction Study (W-PASS)"(18067005)の 助成を受けて行われました.ここに感謝致します.

参考文献

- Ayers, G. P., and J. L. Gras (1991), Seasonal relationship between cloud condensation nuclei and aerosol methanesulphonate in marine air, *Nature*, **353**, 834-835.
- Birch, M. E., and R. A. Cary (1996), Elemental carbonbased method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust, *Aerosol Sci. Technol.*, 25, 221–241.
- Cachier, H., M. P. Buat-Ménard, M. Fontugne, and R. Chesselet (1986), Long-range transport of continentallyderived particulate carbon in the marine atmosphere: evidence from stable carbon isotope studies, *Tellus, Ser. B*, **38**, 161–177.
- Cooke, W. F., S. G. Jennings, and T. G. Spain (1997), Black carbon measurements at Mace Head, 1989–1996, *J. Geophys. Res.*, 102, 25, 339–25, 346.
- Cornell, S. E., T. D. Jickells, and C. A. Thornton (1998),

Urea in rainwater and atmospheric aerosol, *Atmos. Environ.*, **32**, 1903–1910.

- Cornell, S., K. Mace, S. Coeppicus, R. Duce, B. Huebert, T, Jickells, and L.-Z. Zhuang (2001), Organic nitrogen in Hawaiian rain and aerosol, *J. Geophys. Res.*, 106, 7973– 7983.
- Cornell, S. E., T. D. Jickells, J. N. Cape, A. P. Rowland, and R. A. Duce (2003), Organic nitrogen deposition on land and coastal environments: a review of methods and data, *Atmos. Environ.*, **37**, 2173–2191.
- Duce, R. A., et al. (2008), Impacts of atmospheric anthropogenic nitrogen on the open ocean, *Science*, *320*, 893– 897.
- Facchini, M. C., S. Decesari, M. Rinaldit, C. Carbone, E. Finessi, M. Mircea, S. Fuzzi, F. Moretti, E. Tagliavini, D. Ceburnis, and C. D. O'Dowd (2008), Important source of marine secondary organic aerosol from biogenic amines, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 9116–9121.
- Hansell, D. A., and C. A. Carlson (2002), Biogeochemistry of marine dissolved organic matter, *Academic Press*, New York, 3, p.65.
- Heaton, T. H. E. (1990), ${}^{15}N/{}^{14}N$ ratios of NO_x from vehicle engines and coal-fired power stations, *Tellus* **42B**, 304–307.
- Kawamura, K., and R. B. Gagosian (1987), Implications of ω -oxocarboxylic acids in the remote marine atmosphere for photo-oxidation of unsaturated fatty acids, *Nature*, **325**, 330–332.
- Kawamura, K., and K. Ikushima (1993), Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2227-2235.
- Kawamura, K., and F. Sakaguchi (1999), Molecular distributions of water-soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics, *J. Geophys. Res.*, **104(D3)**, 3501–3509.
- Kawamura, K., M. Kobayashi, N. Tsubonuma, M. Mochida, T. Watanabe, and M. Lee (2004), Organic and inorganic compositions of marine aerosols from East Asia: Seasonal variations of water soluble dicarboxylic acids, major ions, total carbon and nitrogen, and stable C and N isotopic composition, In: Geochemical Investigation in Earth and Space Science; A Tribute to Issac R. Kaplan (eds. R, J. Hill, J. Leventhal, Z. Aizenshtat, M. J. Baedecker, G. Claypool, R. Eganhouse, M. Goldhaber and K. Peters), *The Geochemical Society*, Publication Series No.9, Elsevier, 243–265.
- Kelly, S. D., C. Stein, and T. D. Jickells (2005), Carbon and nitrogen isotopic analysis of atmospheric organic matter, *Atmos. Environ.*, **39**, 6007–6011.

- Kuznetsova, M., C. Lee, and J. Aller (2005), Characterization of the proteinaceous matter in marine aerosols, *Mar. Chem.*, 96, 359-377.
- Narukawa, M., K. Kawamura, S. -M. Li, and J. W. Bottenheim (2008), Stable carbon isotopic ratios and ionic composition of the high-Arctic aerosols: An increase in δ^{13} C values from winter to spring, *J. Geophys. Res.*, **113**, D02312, doi: 10.1029/2007JD008755.
- O'Dowd, C. D., M. C. Facchini, F. Cavalli, D. Ceburnis, M. Mircea, S. Decesari, S. Fuzzi, Y. J. Yoon, and J. -P. Putaud (2004), Biogenically driven organic contribution to marine aerosol, *Nature*, 431, 676-680.
- O'Dowd, C. D., and G. de Leeuw (2007), Marine aerosol production: a review of the current knowledge, *Philos. Trans. R. Soc.*, *365*, 2007–2043, doi: 10.1098/rsta.
- Owens, N. J. P. (1987), Natural variations in ¹⁵N in the marine environment, Advances in Marine Biology, 24, 389-451.
- Saltzman, E. S., D. L. Savoie, J. M. Prospero, and R. G. Zika (1986), Methanesulfonic acid and non-sea-salt sulfate in Pacific air: Regional and seasonal variations, *J. Atmos. Chem.* 4, 227-240.
- Savoie, D. L., et al. (2002), Marine biogenic and anthropogenic contributions to non-sea-salt sulfate in the marine boundary layer over the North Atlantic Ocean, J. Geophys. Res., 107(D18), 4356, doi: 10.1029/2001JD000970.
- Simoneit, B. R. T., M. Kobayashi, M. Mochida, K. Kawamura, and B. J. Huebert (2004), Aerosol particles collected on aircraft flights over the northwestern Pacific region during the ACE-Asia campaign: Composition and major sources of the organic compounds, J. Geophys. Res., 109, D19S09, doi: 10.1029/2004JD004565.
- Stephanou, E. G., and N. Stratigakis (1993), Oxocarboxylic and α, ω-dicarboxylic acids: Photooxidation products of biogenic unsaturated fatty acids present in urban aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1403-1407.
- Turekian, V. C., S. A. Macko, and W. C. Keene (2003), Concentrations, isotopic compositions, and sources of sizeresolved, particulate organic carbon and oxalate in near-surface marine air at Bermuda during spring, *J. Geophys. Res.*, 108(D5), 4157, doi: 10.1029/2002JD002053.
- Wang, B. -H. (1985), Distributions and variations of sea fog in the world, in *Sea Fog*, pp.51–90, China Ocean Press, Beijing.
- Zhang, Q., C. Anastasio, and M. Jimenez-Cruz (2002), Water-soluble organic nitrogen in atmospheric fine particles (PM_{2.5}) from northern California, *J. Geophys. Res.*, 107, D11, 4112, doi: 10.1029/2001JD000870.

大気汚染と森林

松本 潔¹⁾. 井川 学²⁾

2009年12月1日受付, 2010年1月29日受理

酸性沈着物の森林への沈着とその樹木への影響に関するこれまでの研究成果を概観し,続いて著者 らが行った丹沢大山における大気化学観測と,この結果をもとにこの地域への酸性沈着物の沈着状況 について紹介する.あわせて,大気圏・生物圏相互作用系の研究における,酸性沈着物の森林への沈 着に関する研究の重要性について考察する.

Air pollution and forests

Kiyoshi Matsumoto¹, Manabu Igawa²

This paper reviews previous researches concerning acid deposition on forests, and then introduces our recent observations of atmospheric chemical species and their deposition on canopies at forested sites in Mt. Oyama. We also suggest the importance of acid deposition on forests in discussing the atmosphere-biosphere interaction system.

1. 森林大気化学と大気圏・生物圏相互作用

大気圏と生物圏との相互作用は、大気の化学過程に大 きな影響を与えている.その中でもとりわけ重要な生態 系として、森林を挙げることができる.森林は、現存量 においても生産量においても他の生態系を凌駕してお り、地球表層での物質循環において大きな役割を果たし ているからである.

大気と森林との間で展開される大気化学的な相互作用 には多くの経路があるが,最も知られているものとして は,光合成/呼吸・分解による二酸化炭素/酸素のやり 取りを挙げることができる.酸素約21%,二酸化炭素 約0.04%という今日の大気組成は,生物圏の発展の中 でつくられてきたものであり,その中で果たしてきた森 林の役割は大きい.もちろん長期的な時間スケールで考 えれば岩石圏との相互作用も重要になってくるが,今日 の酸素や二酸化炭素濃度の分布や変動は,森林を中心と した生物圏の代謝によって大きく支配されている.

その一方で,森林は様々な微量化学物質を大気圏に放

出しており,これらの化学種も大気の化学過程において 重要な役割を演じている.その中でも代表的な成分とし て,樹木から放出されるイソプレンとテルペン類を挙げ ることができる.イソプレンやテルペン類は,大気中で の光化学反応を通して対流圏オゾンや二次有機エアロゾ ルの生成に関わっている.いずれも,気候変動などの地 球規模での大気環境変動において大きな役割を果たして いる大気化学種である.その他にも,アンモニアや亜酸 化窒素といった窒素化合物など,土壌を含めた森林にお ける収支が重要な大気化学種は多く,それらの大気化学 過程や大気環境への影響を議論する上で,放出源として の森林の役割に関する知見は不可欠である.

このように,森林は様々な微量化学成分の放出源とし て大気化学において重要だが,一方で大気から様々な成 分の沈着も受ける.森林は粗度が大きいことや濡れの効 果などから,他の地表面に比して沈着速度が大きい.森 林への大気化学種の沈着は,大気からの化学物質の除去 機構として重要であると同時に,森林にとっても大気由 来物質の入力経路として重要である.

森林へ沈着した大気化学種は森林生態系の物質循環に 組み込まれるが,近年沈着量が増加傾向にある大気化学 種については,その変動が森林生態系にどのような影響 を与えるかが注目されている.森林は土壌の保持,水蒸 気の蒸発散,水源の涵養,或いは生物多様性の維持にお いて大きな役割を果たしており,大気化学種の過剰な沈 着がこれらの森林機能を損ねることによって引き起こさ

¹⁾ 山梨大学教育人間科学部

²⁾ 神奈川大学工学部

¹ Faculty of Education and Human Sciences, University of Yamanashi, Kofu, Japan

² Faculty of Engineering, Kanagawa University, Yokohama, Japan

れるダメージは、国土保全や水資源確保,生物種保護な どの面で大きな問題となる.一方,上述したように森林 は大気の化学組成や大気圏を介した物質循環に大きな影 響を及ぼしていることから,大気化学種の放出源或いは 除去源としての森林の機能が変質し,地球表層における 物質循環や気候システムに影響が及ぶ可能性も考えられ る.大気化学種の森林への沈着とこれに起因する森林生 態系の変質は,大気圏・生物圏相互作用という大気化 学・地球化学的な視点からも興味深い問題といえる.

2.酸性沈着物が森林に与える影響

森林へ沈着する大気化学種の沈着プロセスと沈着後の 森林生態系への影響に関しては,酸性沈着物を対象とし た研究が広く行われてきた.これは,先進国において大 気汚染による公害問題が大きな社会問題となった頃から 酸性沈着物の環境影響が広く問題視されてきたことに加 え,1970年代から80年代にかけて欧米諸国で広く確認 された森林衰退の原因として酸性沈着物が注目されてき たことによる.

欧米諸国では現在においても,森林衰退とよばれる現 象は確認されている.表1には,欧州の広範な地域にお いて10万本以上の樹木を対象に行なった落葉率の調査 結果を示す(Lorenz et al., 2008).この調査から, 21.9%の樹木が,衰退のステージとしては^wmoderate["], "severe",或いは "dead" に分類される落葉率 25%以上 の状態にあることが確認されている.更に,47.2%の樹 木はステージ"slight"に分類される落葉率 10-25%の「要 監視状態」にあり,これらをあわせると 69.1%の樹木に 異変が認められているということになる.我が国におい ても,都市周辺の山間部を中心に森林衰退が確認されて おり,これまでにも多くの調査結果が報告されてきた. これら観察されている森林衰退の原因については、こ れまでにも様々な角度からの検討がなされてきた.しか し、この問題が注目された当初指摘された酸性沈着物に よる影響に関しても、例えば欧州においては、大気汚染 の直接的影響を受ける地域では認められるが広範な地域 でみられる衰退との因果関係についてはデータによる裏 付けがないとの指摘もある(Kandler、1995).これまで の研究から、酸性沈着物やオゾンといった大気汚染物質 の影響に加え、乾燥や多湿、強風などの気象因子、病害 虫や食害、天然更新など様々な可能性が報告されてお り、これらの複合影響の可能性も高い.原因は地域や年 代によって異なることが予想され、それぞれの衰退地域 ごとに様々な可能性を考慮した丁寧な原因究明が必要で あるといえる.

大気汚染物質の影響については、酸性物質の乾性また は湿性沈着による樹木への直接的な影響、これらが引き 起こす土壌酸性化や窒素飽和などによる間接的な影響, またオゾンによる影響などが考えられている.例えば チェコ国境地帯での森林衰退の原因としては,30分間 値で150 ppb を超えるような高濃度二酸化硫黄の直接的 影響が指摘された (Cerny and Paces, 1995). 酸性雨の 影響については,成長期1期間中の酸性雨の継続的暴露 実験より、針葉樹の多くの樹種において pH2、広葉樹 では pH3 程度で可視障害が現れるとの報告がある(表 2) (河野, 2001). 実際に観測される降水がこれほど酸性 化されていることはほとんどないが、一方で都市近郊の 山間部では pH3 程度の酸性の強い霧が頻発することが 報告されており (Igawa et al., 1998), このような地域 では樹木の枯損や生長障害に大きな影響を及ぼしている 可能性がある.実際,pH3の霧の長期暴露により樹木 の生長に著しい影響が認められることも確認されている (Shigihara et al., 2008). この他にも, これら酸性沈着

表1: 欧州における森林衰退の調査結果(Lorenz et al., 2008)

	Number	Percenta	age of tre	mean of			
	of trees	0	1	2	3	4	needle/leafloss
Broadleaves	45258	26.7	47.4	22.4	2.6	0.9	22.5
Conifers	59141	34.2	47.0	16.8	1.3	0.7	19.0
All	104399	31.0	47.2	19.2	1.9	0.8	20.5
	a						

Defoliation class 0: needle/leaf loss=up to 10%, degree of defoliation: none

1 : needle/leaf loss = >10-25%, degree of defoliation: slight

2 : needle/leaf loss = >25-60%, degree of defoliation: moderate 3 : needle/leaf loss = >60-<100%, degree of defoliation: severe

5. heedle/heat $108s = 200 < 100 /_0$, degree of defonation. sev

4: needle/leaf loss=100%, degree of defoliation: dead

表2:酸性雨暴露に対する葉の可視障害出現確率(%)(河野,2001)

		Rain pH				
	п	5.6	4.0	3.0	2.5	2.0
Coniferous trees	12	0	0	0	12.5	91
Evergreen broad-leaved trees	14	0	0	50		100
Deciduous broad-leaved trees	22	0	0	68	100	100

物が樹木に及ぼす影響の一つとして,土壌の酸性化により溶出する Al イオンの影響や,Ca や Mg の溶脱による欠乏も考えられている.

一方,オゾンの影響についても多くの研究者によって 検証されており,比較的高濃度のオゾンの暴露による可 視障害の他,光合成速度の低下,根の生長阻害などが報 告されている(伊豆田他,2001).樹木に対するオゾン暴 露の影響を評価する指標として,40 ppbを超えるオゾ ン濃度の積算ドースが注目されており,AOT40とよば れる(伊豆田・松村,1997).16種の樹木を用いたオゾン の暴露実験では,4~9月の日中のオゾン濃度から求め たAOT40が20~40 ppm・hに達すると多くの樹種で乾 物生長量が90%以下になることや,針葉樹よりも広葉 樹において影響が顕著であることなどが確認されている (図1)(伊豆田・松村,1997).オゾンが生長抑制に影響 を及ぼすことは,屋外での苗木を用いた研究からも報告 されている(武田・相原,2007).

オゾンと酸性沈着物の複合影響についても調査が行わ れている.スギやヒノキを対象とした暴露実験では,酸 性の強い雨にさらされた樹木において高濃度オゾンの暴 露の影響が強く表れ,地上部に対する根の乾燥重量の減 少が認められた(河野・松村,1999).これは硝酸沈着量 の増加と高濃度オゾンが光合成産物の植物体内における 分配のアンバランスを引き起こしたものと考えられてい る(河野,2001).

3. 酸性沈着物の森林への沈着量の測定

このように樹木の生長や生理活性に様々な影響を及ぼ すことが確認されている酸性沈着物だが,その森林への 沈着量を求めることは難しい.大気からの沈着は,降水 として沈着する湿性沈着と,ガスやエアロゾルとして沈 着する乾性沈着とに分けることができるが,湿性沈着量 が降水試料の観測から比較的容易に得られるのに比べ, 乾性沈着量の実測は技術的に難しいためである.

乾性沈着に関する直接的な測定方法としては、渦相関

法や濃度勾配法,林内雨・樹幹流測定法,代理表面法な ど,幾つかの方法がこれまでに報告されている.それぞ れに長所と短所があるが,観測対象とする地域や物質, 目的に応じた適切な方法を選択することにより,有効な 手法となる.また,気象データ等から推定される沈着速 度と大気中濃度から対象成分の乾性沈着量を推定するイ ンフェレンシャル法も,適切な沈着速度が得られれば有 効な方法であり,広く用いられている.

森林は、大きな表面粗度や濡れの効果などにより沈着 速度が大きいと考えられるが、その表面形状の複雑さや 表面の濡れの影響,気孔からの取り込みの評価など,沈 着に関わる素過程が複雑であり定量的な評価が難しい. それでもこれまで、様々な方法で森林への乾性沈着量、 特に酸性沈着物の沈着量に関する評価が行なわれてき た. 乾性沈着量は、対象成分の大気中濃度は勿論、気象 因子、地形、樹冠構造などの樹木学的特徴、樹冠の濡れ の程度、さらには用いる測定方法或いは推定方法によっ て大きく左右されるため、報告値には大きなばらつきが ある.しかしこれまでに報告された日本国内の森林を対 象に求めた乾性沈着量を概観すると、湿性沈着量に比し て有意な,特に降水量が少ない期間においては湿性沈着 を大きく上回る乾性沈着量が認められる(例えば、高橋 他,2002).次章では、筆者らが観測を行なった丹沢大 山における森林への酸性沈着物の沈着に関する観測研究 の結果を紹介する.

4. 丹沢大山における観測

標高 1252 m の丹沢大山は, 横浜から西へおよそ 40 km, 神奈川県西部に広がる丹沢山塊の東南縁に位置 し, その東〜南側山腹は関東平野に面することになる. このため, 関東平野からの気塊の移流の影響を強く受け る. 相模湾から約 10 km の位置にあるため海風を受け 降水量が多く, また霧の発生頻度も高い. その山頂は, 平均で年間の 46%が霧で覆われている(井川・大河内, 2009). 図 2 に丹沢大山の位置を示す.



図1:16 樹種の乾物成長とオゾンの AOT40 との関係(伊豆田・松村, 1997)



図2:丹沢大山の位置

丹沢山塊では1960年代からモミやブナの衰退が確認 されており、70年代以降拡大してきた(神奈川県、 1994).当初は大山周辺におけるモミの衰退が顕著で あったが、80年代以降は丹沢山塊の広範囲においてブ ナの衰退も確認されている.その原因については、初期 の大山周辺での衰退は当時高濃度で存在していた二酸化 硫黄などの大気汚染物質の影響によるものが大きいと報 告されている(鈴木、1992).しかし近年も進行する衰退 の原因については、頻発する酸性霧の影響、高濃度で観 測されるオゾンの影響、他にも病害虫や食害、水分スト レスなどが提案されてきた(相原他、2004).

著者らはこれまでに、大山中腹に位置する阿夫利神社 下社(標高 680 m)をはじめとして大山南東斜面の標高 400 m 地点から山頂までの複数点において、霧、降水、 エアロゾル及びその前駆ガスなどに関する大気観測を継 続的に行なってきた。その結果について、森林への酸性 沈着物の沈着という視点から以下に紹介したい。

大山南東斜面の観測点では,霧水,林外雨,林内雨, 樹幹流,エアロゾル,酸性ガス(塩化水素(HCl),亜硝 酸(HNO₂),硝酸(HNO₃),二酸化硫黄(SO₂))及び アンモニア(NH₃)ガスなど、様々な大気化学成分につ いて観測を行なってきた. 観測点の周辺には酸性沈着物 に直接影響を及ぼす大規模な発生源はないが、上述した ように関東平野からの気塊の移流の影響を強く受けるた め、これまでの著者らの報告からも二次大気汚染物質の 影響が認められる (Takeuchi et al., 2004; Matsumoto et al., 2005). 図3には,標高680m地点において2006 年12月~2007年11月の期間に1週間ごとに採取され たエアロゾル中主要イオン成分及び炭素成分濃度の季節 ごとの平均値を示す.比較のため横浜市神奈川区に位置 する神奈川大学横浜キャンパスで同様に採取されたエア ロゾルの分析結果も示す. 神奈川大学横浜キャンパスは 京浜工業地帯からおよそ3km,市中心部に位置する横 浜駅からおよそ2kmの位置にあり,周囲を住宅地に囲 まれている. エアロゾル中の元素状炭素 (EC) は、横浜 での濃度と比べ大山はその1/3~1/4程度であり、自動 車などの排出源の影響を強く受ける横浜に比して,大山

では濃度が低い傾向が認められる.一方,有機炭素 (OC) 濃度では, EC に比して横浜と大山との濃度差が 小さくなっている.特に OC の中でも水溶性の画分を測 定した水溶性有機炭素(WSOC)濃度は、年間を通して 横浜と大山との濃度差がほとんどない. EC が自動車排 ガスなどの一次起源の影響を強く受けるのに比べ, OC は光化学反応などの二次起源の影響が大きい.特に WSOCは, OCの光化学的変質により生成された多官 能性で極性の高い親水性成分を多く含む(Saxena and Hildemann, 1996). 一方エアロゾル中の主要イオン成 分をみると, Na⁺ などの海塩成分では海に近い横浜で やや濃度が高いが, SO4²⁻ や NO3⁻, NH4⁺ といった二 次生成成分では、やはり横浜と大山の間に濃度差がほと んどない.これらエアロゾル成分の2地点における分析 結果の比較から、大山が二次大気汚染物質の影響を強く 受けている地域であることがわかる.

図4には、標高680m地点で採取された林外雨及び 林内雨中の主要イオン成分について1992年から2003年 までの年間沈着量の経年変化を示す(井川・大河内, 2009).林内雨は、降水が樹冠を洗浄後樹冠下へ落下し たものである.勿論樹冠への降水の一部は樹幹流などの 経路により失われ全てが林内雨として回収されるわけで はないが、林内雨としての沈着量は樹冠への大気成分の 沈着量を評価する上で有用である.図4より林外雨とし ての沈着量に比して林内雨沈着量が大きいことがわか る.これは、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、Na⁺などに ついてはエアロゾルやガスとしての乾性沈着の影響と、 後述するように霧の沈着の影響が考えられる.一方 K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺については酸性沈着物によって引き 起こされた樹木からの溶脱に起因すると考えられる.

図4より,林外雨中の NO_3^- 及び NH_4^+ の年間沈着量は,それぞれおよそ23~68 meq/m²,21~84 meq/m²の範囲にある.一方,林内雨の年間沈着量は,それぞれおよそ94~188 meq/m²,38~89 meq/m²の範囲にあり,林外雨に比して大きい.特に NO_3^- に関しては4倍近く林内雨としての沈着量が大きく,樹冠は降雨以外の経路から多くの大気成分の沈着を受けていることを



図3:大山中腹(標高680m地点)及び横浜(神奈川大学横浜 キャンパス)におけるエアロゾル中主要イオン成分及び炭素 成分濃度(W, S, S, A は冬季,春季,夏季,秋季を示し, それぞれ2006年12月~2007年2月,2007年3~5月, 2007年6~8月,2007年9~11月の平均濃度)

意味している.

図5には、標高の異なる4地点において採取された林 外雨及び林内雨試料について、1997~1998年の年間降 水量とイオン成分沈着量を示す(Igawa et al., 2002).こ の図から、林外雨としての降水量、イオン成分沈着量は 標高によらずほぼ一定であるのに対して、林内雨では降 水量、イオン成分沈着量ともに標高が高くなるに従い増 加している.標高の高い地点において林内雨の降水量が



図4:大山中腹(標高 680 m 地点)における林外雨及び林内雨 中の主要イオン成分年間沈着量の経年変化(井川・大河内 (2009)を修正)



図5:林外雨及び林内雨の年間降水量(a)とイオン成分沈着 量(b)の標高依存性(Igawa et al., 2002)

林外雨のそれを大きく上回る理由として,霧水の沈着が 考えられる.上述したように,大山には霧が高い頻度で 発生する.図6には図5と同じ期間の大山における標高 別霧発生頻度(Igawa et al., 2002)を示すが,標高が高 い地点で霧の発生頻度も高くなる.霧粒の樹冠への沈着 は風速に大きく支配されるが,標高が高い地点では風速 も高く,このことも霧水の沈着を促すことにつながる. 著者らの観測から,大山で発生する霧は酸性度が高く, イオン成分を高濃度で含んでいることが確認されている (Igawa et al., 1998).一例として,2003~2004 年に 680



図 6:霧発生頻度の標高依存性(Igawa et al., 2002)

m 地点で発生した霧水の pH ごとの霧発生頻度,霧水 量と化学組成を図 7 に示す (井川・大河内,2009). pH4. 0 以下の霧が 50%近くの頻度で発生していることがわか る.また,pH が低下するに従い NO₃⁻や NH₄+ などの イオン成分濃度が増加する一方,霧水量は減少してい る.

このようなイオン成分を高濃度に含む霧水の樹冠への 沈着が,標高の高い地点におけるイオン成分沈着量の増 加となってあらわれたと考えられる.また,年間平均で 30~40%,或いはそれ以上の長時間にわたって霧が発生 する標高の高い地点では,樹冠の濡れている時間も長 く,これが水に溶け易い酸性・アンモニアガス,或いは エアロゾル成分の樹冠への乾性沈着速度を高めたことも 考えられる.このように高頻度で発生する霧が,高い標 高において特に森林への酸性沈着物の沈着量を増大させ たことが考えられる.

森林生態系へ沈着した NO₃⁻や NH₄+ は栄養分とし て利用可能な窒素分として生態系の物質循環に組み込ま れる.元来生態系は窒素が欠乏した状態にあることが多 く,これら窒素分の負荷は生態系における生産の活発化



図7:大山中腹 (標高 680 m 地点) における霧水の pH ごとの 霧発生頻度,霧水量(上)と化学組成(下) (井川•大河内(2009) を修正)

につながる.しかしその過剰な負荷は,生態系における 物質循環に擾乱を引き起こす.例えば,植物体内におけ る栄養分のバランスを崩し,光合成産物の分配に影響を 及ぼし,植物の生長をかえって低下させる等の影響が指 摘されている.更には過剰な窒素分が土壌の酸性化や渓 流水の水質汚濁を促すなど,様々な問題を引き起こすと 考えられている.これら一連の問題を窒素飽和とよぶこ とが多いが,図4に示した林内雨の測定結果から,この 地域の年間窒素沈着量は19~39 kgN/haに相当する. この値は,欧州での観測から窒素飽和の閾値と考えられ ることの多い10 kgN/ha (Wright et al., 1995)を超え ている.注目すべきは標高のより高い地点ではその数倍 の沈着が予想されることであり,この地域の窒素飽和が 進んでいることが懸念される.

上述したように、丹沢山塊ではモミやブナの衰退が確 認されている.著者らは大山で発生する頻度, pH, 化 学組成を再現した霧を1年以上の長期に渡りモミやブナ の苗木に暴露することにより、それらの生長が抑制され ることを確認してきた. 例えば、ブナ苗木への長期暴露 実験では、pH3の酸性霧の暴露により葉密度の低下、 葉の変形、秋季の落葉の早期化、苗木質量の低下、根部 デンプン含有量の低下など,様々な指標において生長の 抑制が確認された(Shigihara et al., 2008a). 暴露実験 では他にも, 葉表面のワックスの流亡や細胞壁の糖鎖構 造の変質 (Shigihara et al., 2008b), 膜結合カルシウム イオンの流亡 (Shigihara et al., 2009a) などが確認され, 植物生理学的な視点からも酸性霧の暴露による枯損や生 長抑制への影響が示された.更に,高濃度オゾン暴露に よりこれら酸性霧の被害が拡大する複合影響も、根部デ ンプン含有量などの生長の指標において確認された (Shigihara et al., 2009b). これらの結果はいずれも、 高頻度で発生する酸性霧が丹沢山塊の森林衰退に大きく 関わっていることを示している.表3には著者らが行っ た暴露実験結果の一例を示す(Shigihara et al., 2009b). これは3年生ブナ苗木を対象に、上述した霧の暴露に加 え,大山で出現する高濃度イベントを模したオゾンの暴 露を断続的におよそ1年間行ない,その苗木各部位にお けるデンプン含量及び葉数への影響を調査した結果であ る. 暴露したオゾンの濃度は 60 ppb, 期間中の AOT 40 は 16.6 ppm・h であった. 暴露実験の詳細は Shigihara et al. (2009b) を参照されたい.表3に示す結果より,酸 性霧の暴露により根,葉,冬芽のいずれの部位において もデンプン含量の減少が確認できるが、特に根及び葉の 部位において有意な減少を示した.一方,オゾン暴露に よっても減少が認められ,特に根部においては酸性霧の 影響を増幅する効果が有意に確認された.

このような生長への影響は,森林生態系の機能にダ メージを与えるだけでなく,そこで展開される物質循環 や水循環にも影響を及ぼすと考えられる.関東地域は日

表3:酸性霧及びオゾンの暴露によるブナ苗木各部位のデンプン含量及び葉数への影響(Shigihara et al., 2009b)

Treatmont	Amo	Number of leaves			
Treatment	Roots	Leaves	Winter buds	Number of leaves	
AF_3	$75.2 {\pm} 5.8$	9.94 ± 0.7	6.08 ± 0.7	$299\!\pm\!28$	
AF_5	$101\!\pm\!11$	14.1 ± 0.9	7.02 ± 0.7	402 ± 39	
AF_3-O_3	53.3 ± 4.3	7.58 ± 0.3	5.99 ± 0.3	$205\!\pm\!24$	
AF_5-O_3	88.4 ± 10	12.1 ± 0.3	6.71 ± 0.6	321 ± 32	

AF₃; Exposure to simulated acid fog at pH 3

 AF_5 ; Exposure to simulated acid fog at pH 5 (control)

 $\mathrm{AF}_3\text{-}\mathrm{O}_3$; Exposure to simulated acid fog at pH 3 with ozone

 $\mathrm{AF}_5\text{-}\mathrm{O}_3$; Exposure to simulated acid fog at pH 5 with ozone

本国内の他地域と比較して酸性沈着物の沈着量が多く (環境庁,1999),また本研究より霧が多発する山間部で は更に沈着が上積みされることが示された.酸性沈着物 が都市近郊の山間部の樹木や森林生態系にどのような影 響をもたらしているか,様々な視点から検討し,より一 層の理解を深める必要があるといえる.

5. 大気汚染物質の森林への沈着 — 大気圏・生 物圏相互作用系の研究の中で

近年,地球表層での物質循環や気候などを,大気圏と 水圏,生物圏との間の有機的な相互作用の中で捉える 「地球システム」とも呼称される概念が,地球科学の様々 な分野で注目されている.大気化学の分野でこのような 議論を遡ると, Charlson et al. (1987)で提唱された CLAW 仮説に辿り着く.海洋プランクトンが生産する 硫化ジメチル (DMS)が硫酸(または硫酸塩)エアロゾ ルとなり雲をつくり,雲のアルベド,そして気候を変え るという,生物圏による気候調整を説いたものである. 後の大気化学や気象学の発展に与えた影響は大きく,雲 粒核の起源や硫黄循環などの研究が発展する大きな契機 となった.

しかし、このような相互作用系の中で地球環境の成立 と維持に関わっている大気化学種はDMS だけではな い.生物圏が大気圏に放出する様々な化学物質が複雑な 相互作用系の中で今日の地球環境の成立と維持に深く関 わっているといえる.この種の相互作用系の中で森林生 態系が果たす役割は大きいと予想される.例えば樹木か ら放出されるテルペン類は、大気中での光化学反応を経 て雲核活性能を有した有機エアロゾルを産生し、雲形成 過程に関わることが考えられる(Tunved et al., 2006). 森林が大気との化学的な相互作用を通してどのように地 球環境に関わっているのかは、大気化学分野における大 きな研究課題の一つといえる.

酸性沈着物の森林への沈着とその森林生態系への影響 については,森林衰退や森林生態系へのダメージという 視点から,特に環境科学や森林科学といった分野におい て精力的に研究が進められ,本稿でも紹介したようにこ れまでに様々な成果が報告されてきた.しかし大気圏・ 生物圏相互作用という視点からこの問題を扱った例はほ とんどなく,酸性沈着物の沈着による森林生態系の変質 が,大気圏との相互作用を通して地球表層環境の物質循 環にどのような影響を与えるかについての議論は乏し い.酸性沈着物により地球規模で森林の生長が抑えられ るようなことが起これば当然炭素循環などの物質循環に 影響を及ぼすことになるが,そこまで大きな影響でなく とも,例えば地域スケールでのテルペン類などの放出特 性などに変化が現れ,対流圏オゾンや二次有機エアロゾ ルの生成に影響が及ぶことは十分予想される.オゾンや 酸性沈着物の影響により樹木からのエチレン放出が増加 することなどは古くから報告されている(Mehlhorn and Wellburn, 1987).また土壌生態系への影響を通して放 出特性に変化が現れる成分も考えられる.

窒素酸化物(NOx)やアンモニアなどの窒素化合物の 大気圏への放出は今後益々増大することが予想されてお り、それが気候や窒素循環に与える影響についても様々 な視点から議論されている(例えば, Galloway and Cowling, 2002). しかし,酸性沈着物として森林へ沈着 後,森林生態系の変質を通して大気圏,そして地球表層 環境の物質循環にどのような影響を与えるかについての 考察は十分ではない.地球表層環境の物質循環における 森林生態系の寄与の大きさを考えれば、このような視点 からの研究の進展が必要である.このことは,酸性沈着 物がどれだけ森林へ沈着するか、その沈着量の測定精度 を高める必要性も意味している.更にその森林生態系へ の影響を、短期的には樹木の生長や代謝への影響、長期 的には森林の更新や生態系の遷移への影響など様々な時 間スケールで評価すること、またその結果引き起こされ る物質循環への影響を地域スケールから全球スケールま で様々な空間スケールで評価することが、大気圏・生物 圏相互作用系の研究の発展と、「地球システム」の理解 には不可欠である.

謝辞

本稿執筆の機会を与えて頂いた,北海道大学低温科学 研究所・河村公隆教授に感謝いたします.

参考文献

- 相原敬次,阿相敏明,武田麻由子,越路正(2004)「森林衰退 の現状と取り組み(II)神奈川県の丹沢山地における樹木 衰退現象」,大気環境学会誌,**39**,A29-A39.
- Cerny, J. and Paces, T. (1995) Acidification in the Black Triangle Region, Prague.
- Charlson, R. J., Lovelock, J. E., Andreae, M. O. and Warren, S. G. (1987) Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate, Nature, **326**, 655–661.
- Galloway, J. N., and Cowling, E. B. (2002) Reactive Nitrogen and the World: 200 years of change, *Ambio*, **31**, 64– 71.
- Igawa, M., Matsumura, K. and Okochi, H. (2002) High frequency and large deposition of acid fog on high elevation forest, Environmental Science and Technology, **36**, 1–6.
- 井川学,大河内博(2009)「丹沢大山における大気化学観測と 酸性沈着が森林生態系に及ぼす影響」,エアロゾル研究, 24,97-104.
- Igawa, M., Tsutsumi, Y., Mori, T. and Okochi, H. (1998) Fogwtaer chemistry at a mountainside forest and the estimation of the air pollutant deposition via fog droplets based on the atmospheric quality at the mountain base, Environmental Science and Technology, **32**, 1566– 1572.
- 伊豆田猛,松村秀幸(1997)「植物保護のための対流圏オゾン のクリティカルレベル」,大気環境学会誌,32,A73-A 81.
- 伊豆田猛,松村秀幸,河野吉久,清水英幸(2001)「樹木に対 するオゾンの影響に関する実験的研究」,大気環境学会誌, 36,60-77.
- 神奈川県(1994)酸性雨に係る調査研究報告書,神奈川県環 境部大気保全課
- Kandler, O. and Innes, J. L. (1995) Air pollution and forest decline in Central Europe, Environmental Pollution, 90, 171-180.
- 環境庁(1999)酸性雨対策第三次調査データ集
- 河野吉久(2001)「樹木に及ぼす酸性物質の長期慢性影響評価 に関する研究」,大気環境学会誌,36,47-59.
- 河野吉久,松村秀幸(1999)「スギ,ヒノキ,サワラの生育に 及ぼすオゾンと人工酸性雨の複合影響」,大気環境学会誌, 34,74-85.
- Lorenz, M., Fischer, R., Becher, G., Granke, O, Seidling, W., Ferretti, M., Schaub, M., Calatayud, V., Bacaro, G., Gerosa, G., Rocchini, D., and Sanz, M. (2008) Forest Condition in Europe 2008, Technical Report of ICP Forests, Johann Heinrich von Thünen-Institute, Hamburg, Germany.
- Matsumoto, K., Kawai, S. and Igawa, M. Dominant factors controlling concentrations of aldehydes in rain, fog, dew water, and in the gas phase, Atmospheric Environment, **39**, 7321–7329.

- Mehlhorn, H. and Wellburn, A. R. (1987) Stress ethylene formation determines plant sensitivity to ozone, Nature, 327, 417-418.
- Saxena, P. and Hildemann, L. M. (1996) Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds, Journal of Atmospheric Chemistry, 24, 57–109.
- Shigihara, A., Matsumoto, K., Sakurai, N., and Igawa, M. (2008a) Growth and physiological responses of beech seedlings to long-term exposure of acid fog, Science of the Total Environment, **391**, 124-131.
- Shigihara, A., Matsumoto, K., Sakurai, N. and Igawa, M. (2008b) Leaching of cell wall components caused by acid deposition on fir needles and trees, Science of the Total Environment, **398**, 185–195.
- Shigihara, A., Matsumura, Y., Matsumoto, K. and Igawa, M. (2009a) Effect of simulated acid fog on membranebound calcium (mCa) in fir (Abies firma) and cedar (Cryptomeria japonica) mesophyll cells, Journal of Forest Research, 14, 188–192.
- Shigihara, A., Matsumura, Y., Kashiwagi, M., Matsumoto, K. and Igawa, M. (2009b) Effects of acidic fog and ozone on the growth and physiological functions of Fagus crenata saplings, Journal of Forest Research, 14, 394– 399.
- 鈴木清(1992)「神奈川県大山のモミ林枯損経緯とその周辺地 域の年輪幅の変化」,神奈川県林業試験場研究報告,19, 23-42.
- 高橋章,佐藤一男,若松孝志,吉川邦夫(2002)「スギ林にお ける酸の乾性沈着量の時間的変動 — インフェレンシャル 法による沈着量の年変化と季節変化の評価 — 」,大気環 境学会誌,**37**, 206-215.
- 武田麻由子,相原敬次(2007)「丹沢山地の大気中オゾンがブ ナ (Fagus crenata) 苗に及ぼす影響」,大気環境学会誌, **42**, 107-117.
- Takeuchi, M., Okochi, H. and Igawa, M. (2004) Characteristics of water-soluble components of atmospheric aerosols in Yokohama and Mt. Oyama, Japan from 1990 to 2001, Atmospheric Environment, **38**, 4701-4708.
- Tunved, P., Hansson, H.-C., Kerminen, V.-M., Ström, J., Dal Maso, M., Lihavainen, H., Viisanen, Y., Aalto, P. P., Komppula, M. and Kulmala, M. (2006) High Natural Aerosol Loading over Boreal Forests, *Science*, **312**, 261– 263.
- Wright, R. F., Roelofs, J. G. M., Bredemeier, M., Blanck, K., Boxman, A. W., Emmett, B. A., Gundersen, P., Hultberg, H., Kjönaas, O. J., Moldan, F., Tietema, A., van Breemen, N., and van Dijk, H. F. G. (1995) NITREX: response of coniferous forest ecosystems to experimentally-changed deposition of nitrogen, Forest Ecology and Management, **71**, 163–169.

山岳における大気化学観測,その動向と課題

五十嵐康人¹⁾, 直江 寛明¹⁾, 高橋 宙¹⁾, 猪股 弥生¹⁾*

2009年12月22日受付, 2010年1月29日受理

大気エアロゾルおよび関連する前駆気体,微量気体の鉛直構造や,それらの自由対流圏での挙動を 知る目的で高所山岳を利用した観測研究に興味がもたれる.我が国における研究の進展に資するた め,最近の世界の高所山岳における大気化学観測研究の動向についてごく簡単な概観を試みた.観測 ロジスティクスや維持の困難性にもかかわらず,山岳を利用した研究の数は増えているように思われ る.多くの研究では,気候変動に関わる大気化学の変動に興味の焦点がおかれ,長期変動データを取 得する上で,どのようにバックグラウンドデータを取得するかという観点から,山岳に特有な気象現 象による変動が扱われている.そこで,山谷風という局地気象による大気質の変動や,「山岳ポンプ」 による境界層汚染空気の自由対流圏への輸送について取り扱った研究を主に紹介した.後者は,人為 汚染気塊を風下域へ拡散させる(長距離輸送)実質的な役割を担っている可能性もある.

Observation of atmospheric chemistry by using mountains, research trends and its challenges-a mini review

Yasuhito Igarashi¹, Hiroaki Naoe¹, Hiroshi Takahashi¹, Yayoi Inomata¹

Atmospheric chemistry and aerosol observations at mountainous platforms are interested as a way to obtain vertical profiles or free tropospheric information of the concerned aerosols and chemical trace species. In order to facilitate such researches in Japan, recent research trends in atmospheric chemistry at high altitude sites over the world are reviewed. In spite of the difficulties in logistics and maintenance, the utilization of mountain platforms in the atmospheric research seems growing. Concerns are mostly placed on the global atmospheric change in relation to the climate study thus the temporal changes of atmospheric species along with those of meteorological dynamics are reported in many studies. Effects by the local wind circulation, which is characteristic meteorology to the mountain range, on the time series of atmospheric chemistry are described. Also, the venting of polluted boundary layer air into the free troposphere by the thermally induced air flow is discussed. Such venting occurring at mountains beside the industrial region may play a substantial role in a large-scale pollution outflow into the far down-wind regions.

1. はじめに

我が国においても大陸における産業活動の活発化に伴い,エアロゾルやその前駆気体等の越境汚染が問題化しつつある.最近話題となっているのは,光化学汚染やPM2.5 汚染であろう.我が国における汚染物質やその前駆物質の排出規制を実施しても,越境してくる汚染物質の量が相当なものとなれば,国内での規制のみでは,基準値の達成は困難となる.ところで,過去のライダー観測(Iwasaka et al., 1988),航空機観測(Matsuki et al., 2003),黄砂の観測研究(Tsai et al., 2008)や最近

のアジア大陸上の観測研究(Chen et al., 2009)でも明 らかにされつつあるが,アジア大陸から長距離を輸送さ れる黄砂や汚染気塊は鉛直的な構造をもち,その高度に 依存して輸送距離や影響を及ぼし得る拡がり(空間的な スケール)も異なると予想される(e.g. VanCurren et al., 2002).また,黄砂と汚染気塊の混合についても,3次 元的な構造があると指摘されている(Uematsu et al., 2002; Zhang et al., 2005).こうした分布情報(特に高度 分布)等を取得するプラットフォームのひとつとして, 高所山岳サイトを利用した大気エアロゾルやその前駆気 体の物理・化学観測には依然として期待がもたれる.著 者らは1990年代から富士山頂での大気化学観測に取り 組んできた経緯があり(e.g. Tsutsumi et al., 1998; Igarashi et al. 2004; 2006),その問題点は五十嵐(2009)

¹⁾ 気象研究所 *現所属:酸性雨研究センター

¹ Meteorological Research Institute, Tsukuba, Japan

で述べた.また,我が国での山岳での大気化学観測は, この総説を含む日本エアロゾル学会誌の特集でまとめら れている.本稿では,さらに世界へ目を転じて最近の研 究報告を中心に紹介し,その課題につき議論する.

2.世界における大気化学観測に利用されている山岳拠点

図1に世界気象機関(WMO)の全球大気監視計画 (GAW) での山岳拠点とバックグラウンド観測に利用さ れている主要な地点を描いた.同計画は,全球の気候変 動に関わる温室効果気体、エアロゾルおよびその前駆気 体,関連する微量気体の全球監視を行うことを目的とし ている.同計画は,1990年代に,バックグラウンド大 気質モニタリングの間隙を埋める目的で、新たな観測拠 点を設置した.そのうちのいくつかは、局所的および領 域的な排出・除去の影響を受けにくいという制約条件か ら,高所山岳に設置され,観測が続けられている(中国 の Waliguan 山(観測地点 3816 m msl) (Kivekäs et al., 2009; Zhu et al., 2004)), ケニヤの Kenya 山 (3678 m msl) (Henne et al., 2008a; 2008b), アルジェリア・サ ハラの Assekrem (2710 m msl) (Zellweger et al., 2003); http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/ documents/Mimouni_algeria_GAW2009May09.pdf). ただし, HPのGAWSIS 上では Assekrem の情報が 2009 年 12 月現在見られないため,何らかの理由で観測 が中止された可能性もある.GAW の他の高所山岳観測 地点としては,有名なハワイの Mauna Loa (e.g. Weber & McMurry, 1996) やスイスの Jungfraujoch (Cozic et

al., 2008), アフリカ北西沖に位置するカナリア諸島の 山岳 Izaña (Cuevas, 2009) がある.山岳地点ではない が,高所という点では,南極点も当てはまる.

高所山岳のバックグラウンド観測を意識して、 台湾の 鹿林(Lulin)山(Sheu et al., 2009),北大西洋アゾレス 諸島の Pico 島の山岳(Kleissl et al., 2007) でも大気化 学観測が行われている. 欧州の山岳観測地点 (Moussala, Bulgaria; 2971 m msl, Mt. Cimone, Italy; 2165 m msl, Puy de Dome, France; 1465 m msl ほか)と観測項 目は, Philippin et al. (2009) にまとめられている. さ らに、より高高度のエアロゾルデータの取得を目的に、 近年ブラックカーボンをはじめとする人為汚染の重大な 発生源であるインドに近いヒマラヤ域(ネパール)にも 観測点が設営され(2006年3月),大気化学観測が実施 されている (ABC-Pyramid Atmospheric Research Observatory, 5079 m msl, 27.95° N, 86.82° E). この設営 には、Cimone 山や Puy de Dome での大気化学観測に 関わる欧州勢が携わった. O₃, BC など(Bonasoni et al., 2008) に加えて, 走査型粒径分析装置 (SMPS) やイ オンスペクトロメーターを用いた、ナノサイズ粒子や大 気イオンの個数濃度観測も活発に行われている.後者の 観測は、気候変動研究にとって重要なプロセスである新 粒子 (二次粒子) 生成に関わる観測である (Venzac et al., 2008). 雲粒子の個数濃度は雲凝結核 (CCN) 個数濃度に 依存し、また CCN 数濃度は新粒子生成に依存すると考 えられるので,雲による間接効果を精度よく評価するた めには,極めて重要な研究である.我が国では,Nishita et al. (2008) や三浦ほか(日本気象学会 2008 年度 春季大会)により山岳での観測が行われている.これ以



図1:世界気象機関(WMO)の全球大気監視計画(GAW)によるグローバル観測地点(赤三角)と同高所山岳観測地点(星印), その他の主な山岳観測地点(四角)GAWのホームページGAWSISに基づく作図.

外にも、中国の山岳を活用した研究 (e.g. Fu et al., 2008; Ren et al., 2009; Wang et al., 2009)が増えつつある. このように高所山岳での観測は、その維持の困難性にも 拘わらず徐々に広がりつつある.観測項目も温室効果気 体、反応性気体だけでなく、エアロゾルとその前駆気体 のより詳細な観測を含むようになりつつある.

すぐ間近に見える富士山での観測でも相当の苦労があ るが、途上国の人里離れた高所山岳への観測点の設営と 維持には、それを遥かに超える労力や資金と尋常ならざ る決意が必要であろう.東アフリカの Kenya 山(最高地 点 5199 m msl)を例にしてみよう (Henne et al., 2008b). Kenva 山は、火山性の孤立峰で (アフリカではキリマン ジャロに次ぐ高峰) コニーデ型をしている. 裾野(直径 としておよそ 60 km) には農業地帯が拡がる.山の周囲 自体は森林帯が2000~2500m付近まで延び、その上は 竹林や灌木,草地となっている.同地域は国立公園で, 1997年には世界遺産となった.ケニヤは政治情勢が安 定していて赤道直下に位置することから、その大気化学 観測での利用の検討は古く, 1970年代の後半にフィー ジビリティ観測が行われたようだ. 文献に筆者も馴染み がある Schnell 博士の名前がある.この予備観測では, Kenya山, Kulal山(ケニヤ北西部に位置)等で気象観 測,凝結核エアロゾル(CN)およびCO2観測が行われ た.この時すでにエアロゾルとCO2観測データには日 周変動が見られることが分かったが、長期トレンドの観 測には大きな問題とはならないだろうと結論された.中 でも北側は日周変動の幅が小さく、孤立した峰が観測地 点の候補に挙がったが,通行の利便性から,現在の地点 (0.062°S, 37.297°E, 3678 m msl) に定められた. 観測 ステーションの設置は、結果として当初の調査より20 年ほど遅れ、1998年にコンテナ建設資材がドイツとス イスの研究機関から現地に送られ,1999年10月に開所 を迎えた.電源がこの観測基地の最大の泣きどころであ るらしく,26kmの電線が熱帯雨林の中を通じている. 開所当初は, 安定的な電源確保をいかに達成するか, 大 きな問題だったようだ.現状では,10kVAのUPSが 4時間の停電までバックアップが可能とある. 山岳は一 種の極地であり、事前の準備、経験に加え、充分なロジ スティクスなしには運営できない.

Kenya山は熱帯収束帯 (ITCZ) が季節に応じて南北に 遷移する下に位置し、3月中旬~6月初旬と10月中 旬~12月の2回の雨季を経験する.北半球夏季 (ITCZ は15-20°Nまで北上)には南一南東風が、冬季 (ITCZ は 10-15°Sまで南下)には北東のモンスーン風が支配的と なる.この地域の特徴として東アフリカ低層ジェットが ある.この流れは、5月から夏季に向け次第に強まって いく.最盛時にはその末端はインドまで到達し、高度 1.0-1.6 km 付近でおよそ 20 m/sの風速を示す.この ような総観場の季節変動に伴う大気化学の変動を捉えら れるか否かが,この観測地点の維持にとって重要であろう(Henne et al., 2008b).観測項目は,気象要素,日射, O_3 , CO, BC などであり,微量気体のフラスコサンプリングも実施されている.

3. 局地風と自由対流圏データの取得

大気境界層から自由対流圏への汚染空気の鉛直輸送 は,主として低気圧擾乱に伴う大規模な1)寒冷前線面 近辺の積雲対流(Oshima et al., 2004)と2)温暖前線 面への帯状のゆっくりとした上昇(Warm Conveyer Belt:WCB)(Cooper et al., 2004)があり,これに加 えて3)大気境界層の日周変動(日照による昼間の混合 層高度上昇(Tsutsumi and Matsueda, 2000)や,より 局所的な4)山体の輻射に起因する谷風と山風(Mendonca, 1969)に支配され易い(e.g. Osada et al., 2003).場 合によっては、5)強風による強制上昇(Kleissl et al., 2007)も検討する必要がある.このうち特に山谷風とい う局地風によって,山岳における前駆気体や微量気体の 観測値は,濃度が変動する.

谷風は日中に日射によって山体面が温まり,接する空 気塊に浮力が生じて誘起される風で,総観規模での気象 が穏やかで日射が大という条件下で効率的に駆動する. 他方,山風は放射冷却した山体面のため誘起される大気 沈降による風であり,夜間に駆動する(Mendonca, 1969).谷風はごく麓から高所へ向けて吹き上がったと きには,大気境界層の汚染した空気塊を高所に向けて輸 送する.山風は上層の空気塊を下層に向け輸送するの で,山岳の高度によっては,下部自由対流圏空気を下層 に引きずり込む役割を果たす.従って,山岳での大気化 学観測値は変動し,その振幅は,山谷風の強度と大気境 界層,その上層の濃度勾配に依存することになる.

一例として, Kenya 山での変動につき述べる(図2 は, Henne et al., 2008b より引用した観測にもとづく概 念図).図3に一部気象要素の月別平均日周変動を示す。 ほぼ赤道直下に位置するため,一年を通じて全天日射は 大だが,対流雲が昼間にかかることで日照時間は減少す る.日没直前に雲散霧消して日照時間はやや増大する. 境界層の空気が上昇することで水蒸気量(比湿)が上昇 する.こうした変動をもたらす主要な要因である山谷風 は、図4の風配図に表現されるように、はっきりとした 傾向を示す. 図5にKenya山における O_3 とCOの日 周変動を示す (Henne et al., 2008a). Kenya 山では局 地風の影響を受ける日は全体の86%に及び、そのため に,夜間の時間帯だけのデータを選択して(「夜間窓」と 呼ばれる)解析することが推奨されている.一般に,高 所山岳での観測データは、こうしたデータ選択を経た上 で,自由対流圏大気下のデータとして解析されることが 多い (e.g. Keeling et al., 1976).



図2:Kenya山における輻射によって誘起される斜面風と大気の鉛直構造の模式図 図の左側が北を表し、灰色の四角が観測地点の位置を示す.(a)-(c)は、弱い水平風(総観場の風)条件下での日周変動.(d)は、強い水平 風条件下での午後の風系.Henne et al. (2008b)より引用



図3:Kenya山における各月平均の,b)日照時間,c)気温,d)上昇流速度,e)斜面直交風速,f)比湿の日周変動.日中の日 射とそれが駆動力となって気象要素が変動する様子が見られる.Henne et al. (2008b)より引用



図 4: Kenya 山における風配図

a) 全平均, b) 昼間 (08-15 UTC), c) 夜間 (20-03 UTC), d) 遷移時間帯 (16-19 および 04-07 UTC) 上昇風区分は点線, 下降風区分は実 線で示した. パーセンテージは 12 の風向区分の積算確率. 昼間と夜間で全く反対の風向になることがわかる. Henne et al. (2008b) より引 用



図 5: Kenya 山における (a) CO と (b) O₃ の日周変動 黒線は年平均値.O₃ 濃度は大気境界層内部の方が自由対流圏に比 べ低く,かつ NO_x 濃度が低いため光化学的にO₃ の破壊が生じて 濃度が低下すると考えられる.Henne et al. (2008a) より引用

Kleissl et al. (2007) は、ポルトガル領アゾレス諸島 (ポルトガル沖約 1000 km 北大西洋上) で2番目に大き い Pico 島にある PICO-NARE と呼ばれる観測地点 (38.47°N, 28.40°W, 2225 m msl) でのデータを解析し た.本観測地点は、北大西洋上の大気化学研究プロジェ クトのThe North Atlantic Regional Experiment で 2001年に設置された.洋上の孤島では強風が吹くこと から,彼らはまず,海洋境界層大気の持ち上がりは,浮 力による上昇と強風による強制的な上昇のどちらにも依 存するとして解析した.強制上昇については、上昇によ り獲得される位置エネルギーと運動エネルギーとの釣り 合いを考え, Sheppard の式(辰野ほか, 2005) を用い た. このとき, dividing-streamline height(流線の分岐 が起きる高さ) zt より低い位置の流体塊は、山の頂上を 越えるだけの運動エネルギーをもたず,山の脇を周回す ることになり,他方,z_tより高い位置の流体塊は山の 頂上を越えることとなる.この Zt を空気塊の凝結過程 も考慮して湿潤浮力振動を含めて計算し、図6を得た. この図では海洋境界層 (MBL) 高度と比較し,強制上昇 による MBL 空気塊の観測地点への輸送は、10~4月に かけ重要(35~60%の日数)だが、5~9月には影響は 小さい(20%以下)ことを確認した.次に、日射による 気塊の浮力上昇につき検討した.浮力上昇単独,および 浮力と強制上昇の両者の影響を受ける日数は, 夏季では およそ 40%となり、ほぼ全日影響を受ける Mauna Loa 観測所や Izaña とは異なる傾向を示した.

PICO-NARE では 2004 年秋以降, C₂-C₆の NMHC



図6: Pico 島における各月の平均海洋大気境界層高度 (MBL)と dividing streamline height (z_t) ひげの上下が25-75%値を表す.図底部の数字は z_t <MBL条件(MBL気塊が 観測地点へ到達する)の時間帯の割合(%). Kleissl et al. (2007)より引用

の観測を行っており、植物起源のイソプレンや人為起源 のn-ブタンの時間変動からも谷風による観測点への大 気境界層からの輸送を調べている. イソプレンは寿命が 短く (夏季では1h以下), また発生源である植生は 1500 m 以下にしか分布しないため、イソプレンが検出 された場合,1500m以下の地点からの空気塊の輸送を 検知したと見做せる.他方,Pico島ではn-ブタン(夏 季の寿命~44h)は熱源や調理など日常生活に広く使用 されており、局所的人為汚染の影響の指標となり得る. 観測結果では、夏季の 12-18 時の谷風が卓越する時間帯 にイソプレンが検出されて濃度上昇を示すが(1~26 pptv),同時に観測された人為起源のn-ブタンは平均 10 pptv 前後の濃度を示し、日周変動をほとんど呈さな かった. すなわち, 谷風による空気塊の上昇がある条件 下でも、島内の地表付近の人為起源汚染大気の直接的な 輸送は生じていないと推定された.

五十嵐(2009)は、富士山での化学データの日周変動 についてまとめた. 富士山頂では全般に, エアロゾル前 駆気体や微量気体については、マウナロアなど他の山岳 地点に比べてその振幅がごく小さいことが大きな特徴で ある.実際に²²²Rnの事例では、日周変動を平滑化して 平均濃度をとると, 化学輸送モデルの計算値と非常によ い一致を見た.データを含め詳細は五十嵐(2009)とそ こで引用されている原論文に当たられたいが、このこと は、O₃を含め数日以上の寿命をもつエアロゾル前駆気 体,より長寿命の CO などの微量気体については,極東 上空の自由対流圏の広域代表性のある観測値が富士山頂 で得られるだろうことを示す.他方,エアロゾルの重 量・個数濃度は明確な日周変動を呈し、その変動幅は数 桁におよぶ場合もある. エアロゾル濃度の高度分布は気 体に比べ大きな勾配をもつ可能性があり、山谷風の影響 を顕著に受けている.

以上述べたいくつかの事例から,大気化学観測に影響 する局地的な風や季節風による気塊の強制上昇などは, それぞれの高所山岳の緯度,高度,形状等の条件に依存 するため,それぞれの観測地点において独自に調査・研 究を進めるべきことがわかる.

大気境界層からの汚染気塊の自由対流圏への輸送(venting)

上述のように山岳は,日射のため昼間に生成する上昇 流によって,自由対流圏へ下層の汚染された気塊を注入 する役割を担っている. このような「Mountain Chimney Effect(山岳煙突効果)」,「山岳ポンプ」と呼ばれる プロセスについては、我が国では長田(2000)の指摘が ある.この効果は、全球スケールの化学輸送モデル (GCTM) ではその空間分解能が粗いことから、記述さ れずに埋もれてしまうと考えられる.そのため、現状の GCTM を用いた研究では、「山岳ポンプ」の果たす役割 は過小評価されている可能性がある.特に欧州では低気 圧の通過が北米や東アジア域ほど見られないため、低気 圧の温暖前線面に位置する WCB や寒冷前線付近の積雲 対流による上昇が果たす役割に対し, 山岳ポンプの役割 が相対的に大きいと考えられる.しかしながら、山岳ポ ンプが局所的な汚染に果たすその役割は、早くから充分 に認識されており、1990年代初期にはLu & Turco (1994) が山岳煙突効果を Los Angeles 盆地に適用して 3次元モデルによる汚染気塊の輸送シミュレーションを 行っている.彼らの論文に示された模式図は、航空機観 測により描かれた像(Collins et al., 2000)とよく一致し ている.

基本的な構図は Los Angeles 盆地とほぼ同じとも言 えるが, Chen et al. (2009) は, 夏季の航空機による観 測と非静水圧3次元化学輸送モデル(WRF-TRACER) を用いて,北京で観測される二重の大気汚染層へ考察を 加えた.北京は広大な中国北部平原の中に位置する都市 と見なされがちであるが,実際には,北京郊外を北に数 +km行くと丘陵域となる.万里の長城で有名な八達 嶺を思い起こしていただきたい、このため、総観場の風 が弱い夏季の日射の強い条件下では、谷風が発生して北 京の汚染大気を北へ輸送し、それが山岳域で上昇後に反 流として(総観場の風に乗り)再度北京上空へ輸送され ることが明らかにされた.この状況を図7にWRF-TRACER で計算された流線と航空機による O₃ 観測の 結果で示す.上部の汚染層は高度 2500-3500 m に存在 し、SO₂, NO_x, O₃, エアロゾル個数濃度などは、ほぼ 下層の境界層内での濃度に等しい、これまでも大陸の沿 岸部大都市の上層に汚染層があるとの報告を学会等で聞 いたが、この山岳ポンプによるとの報告は、こうした観 測事実に対して納得のいく説明となっている. 山岳ポン



図7:2007年8月17日11時(現地時間)の北京近傍における116.2°E 南北面での流線と風(WRF-TRACER による計算値)流線はモデルのwから図化.アルファベットは地点名(LX, LiangXiang; YQ, YanQing; SH, ShaHe; TAM, TianAnMen Square). カラーバーは航空機による O₃ 観測値(ppbv)2500-3500m付近で高濃度層のあることがわかる. Chen et al. (2009)より引用

プにより形成されるこの汚染層は、上空の総観場の風に より移流することで長距離輸送されると考えられるの で、我が国の大気質へも間違いなく影響していると推測 される.

最後に, 欧州アルプスにおける山岳ポンプに関する報 告について触れておきたい. 欧州アルプスでは、地上の みならず航空機にライダー等の鉛直プロファイル取得が 可能なリモートセンサーを搭載して観測を行い(e.g. Nyeki et al., 2002), 領域化学輸送モデルによる再現計 算と併せて解析する試み (e.g. Furger et al., 2000; Grell et al., 2000) が 1990 年代後半から行われている.ドイツ アルプスの北側 (Weissmann et al., 2005), 中欧アルプ スの南側(Henne et al., 2004)の両方向からアプローチ が行われている. このうち, Henne et al. (2004) は, 北 イタリア Po 盆地に面する南スイスの山岳峡谷で, 航空 機による物理・化学観測,搭載ライダーによるプロファ イリング、ラジオゾンデ、地表のサウンダーを組み合わ せ, さらに流跡線解析を用いて山岳ポンプの質量フラッ クスの評価と上層へ輸送された気塊の行方について検討 した.図8にLeventina峡谷におけるライダー観測結 果とラジオゾンデによる温位と比湿を示す.斜面風(境 界層汚染気塊)が、下部自由対流圏の遷移層へ流入して いく様子がよく見てとれる.この遷移層は高度4000m に達し、その上層は層流となっている.総合解析から得 られた概念図を図9に示す.大気下層は,単純な境界 層+自由対流圏という構造ではなく,より複雑な構造を とる.谷を滑昇する気流条件は夏季の晴天時には7~9 時間継続し,気塊の質量収支計算では,1日当たり谷を 滑昇する気塊の最大3倍量が,自由対流圏下部に流入す ると見積もられた.自由対流圏に流入した汚染気塊は, その後,北へ流れた場合,高度を上げて総観場の風にの りアジアへ輸送される(欧州アウトフローと呼べよう). 他方,南へ流れた場合,高度を下げて地中海とその周辺 部へ拡がる.山岳ポンプが,人為汚染気塊の長距離輸送 に果たす役割が重要であることが改めてわかった.

5. おわりに

以上ごく簡単に概観したように,高所山岳を活用した エアロゾルを含む大気化学の観測はさらに拡がりを見せ ている.我が国における山岳観測に,諸外国でのさまざ まな実践をより大胆に取り入れる必要を感じる.今後 は,ドップラーライダーなどのプロファイラーや最新の 乱流観測手法,微小スケールの計算が可能な化学輸送モ デル(LES がより適切か?)も援用して種々の規模の大 気の物理構造を解明しつつ,その構造に伴うエアロゾ ル,汚染気塊の輸送・混合や気候変動に関連する観測研 究が待たれる.また同時に,高所山岳拠点が一層有効に



図8: Leventina 峡谷における 2001 年 8 月 28 日昼間のライ ダー後方散乱比 β (波長 1064 nm) 観測結果 (a, bとも)と ラジオゾンデによる温位と比湿観測結果 bでは斜面を昇汚染気塊が見える.これを拡大したものがc. Henne et al. (2004) より引用

活用されることが望まれる.なお,本研究会での口頭発 表は五十嵐(2009)とほぼ同一内容であったため,本稿 は直江を著者に加え,新規に小レビューとして執筆し た.また,文献が網羅的ではないが,併せてご容赦願い たい.

謝辞

研究会での発表と本稿執筆の機会を与えてくださった,北海道大学低温科学研究所の河村公隆教授に感謝する.また,本研究は,科学研究費補助金新学術領域「粒子人間植物影響」(計画研究 A02-P05「ライダーおよび地上モニタリングネットワークによるエアロゾル動態解明」)と気象研究所の経常研究に関わることを付記する.藤井路子さんには,改訂原稿編集のお手伝いをいただいた.記して感謝する.

参考文献

- Bonasoni P, P. Laj, F. Angelini, J. Arduini, U. Bonafe, F. Calzolari, P. Cristofanelli, S. Decesari, M. C. Facchini, S. Fuzzi, G. P. Gobbi, M. Maione, A. Marinoni, A. Petzold, F. Roccato, J. C. Roger, K. Sellegri, M. Sprenger, H. Venzac, G. P. Verza, P. Villani, and E. Vuillermoz (2008) The ABC-Pyramid Atmospheric Research Observatory in Himalaya for aerosol, ozone and halocarbon measurements, Sci. Total Environ. 391(2-3), 252-261.
- Chen, Y., C. Zhao, Q. Zhang, Z. Deng, M. Huang, and X. Ma (2009) Aircraft sutdy of Mountain Chimney Effect of Beijing, China, J. Geophys. Res. **114**, D08306, doi: 10. 1029/2008JD010610, 2009.
- Collins, D. R., H. H. Jonsson, H. Liao, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, K. J. Noone, and S. V. Hering (2000) Airborne analysis of the Los Angeles aerosol, Atmos. Environ. 34, 4155-4173.
- Cooper, O. R., C. Forster, D. Parrish, E. Dunlea, T. Ryerson, G. Hübler, F. Fehsenfeld, D. Nicks, J. Holloway, J. de Gouw, C. Warneke, J. M. Roberts, F. Flocke, and J. Moody (2004) A case study of transpacific warm conveyor belt transport: Influence of merging airstreams on trace gas import to North America, J. Geophys. Res. 109, D23S08, doi: 10.1029/2003JD003624.
- Cozic, J., B. Verheggen, E. Weingartner, J. Crosier, K. N. Bower, M. Flynn, H. Coe, S. Henning, M. Steinbacher, S. Henne, M. C. Coen, A. Petzold, and U. Baltensperger (2008) Chemical composition of free troposphreric aerosol for PM1 and coarse mode at the high alpine site Jungfraujoch, Atmos. Chem. Phys. 8, 407-423.
- Cuevas, E. (2009) The Izaña GAW Report 2009 (www.izana.org/publications/The_Izana_GAW_Report_ 2009.pdf)
- Fu, P., K. Kawamura, K. Okuzawa, S. G. Aggarwal, G. Wang, Y. Kanaya, and Z. Wang (2008) Organic molecular compositions and temporal variations of summertime mountain aerosols over Mt. Tai, North China Plain, J. Geophys. Res. **113**, D19107, doi: 10.1029/ 2008JD009900.
- Furger, M., J. Dommen, W. K. Graber, L. Poggio, A. S. H. Prévōt, S. Emeis, G. Grell, T. Trickl, B. Gomiscek, B. Neininger, and G. Wotawa (2000) The VOTALP Mesolcina Valley Campaign 1996 - concept, background and some highlights, Atmos. Environ. 34, 1395–1412.
- Grell, G. A., S. Emeis, W. R. Stockwell, T. Schoenemeyer, R. Forkel, J. Michalakes, R. Knoche, and W. Seidl (2000) Application of a multiscale, coupled MM5/chemistry model to the complex terrain of the VOTALP valley campaign, Atmos. Environ. 34, 1435–1453.
- Henne, S., J. Klausen, W. Junkermann, J. M. Kariuki, J. O. Aseyo, and B. Buchmann (2008a) Representativeness and climatology of carbon monoxide and ozone at the global GAW station Mt. Kenya in equatorial Africa, Atmos. Chem. Phys. 8, 3119–3139.
- Henne, S., W. Junkermann, J. M. Kariuki, J. Aseyo, and J.


図9:欧州アルプスの峡谷における昼間の大気構造概念図

紙面から見た方向が北.北方向へ谷を上昇する流れと斜面上昇流があり,峡谷には対流境界層が形成されている.斜面上昇流により山麓か ら流入した汚染気塊が自由大気へ入って行く.この遷移層の上部に雲があり,前日の残余層も見られる.Henne et al. (2004)より引用

Klausen (2008b) Mount Knya Global Atmosphre Watch Station (MKN): Installation and meteorological characterization, J. Appl. Meteorol. Climatolo. **47**, 2946–2962.

- Hennne, S., M. Furger, S. Nyeki, M. Steinbacher, B. Neininger, S. F. J. de Wekker, J. Dommen, N. Spichtinger, A. Stohl, and A. S. H. Prevót (2004) Quantification of topographic venting of boundary layer air to the free troposphere, Atmos. Chem. Phys. 4, 497–509.
- Igarashi, Y., Y. Sawa, K. Yoshioka, H. Matsueda, K. Fujii, and Y. Dokiya (2004) Monitoring the SO₂ concentration at the summit of Mt. Fuji and a comparison with other trace gases during winter, J. Geophys. Res. **109**, doi: 10. 1029/2003JD004428.
- Igarashi, Y., Y. Sawa, K. Yoshioka, H. Takahashi, H. Matsueda, and Y. Dokiya (2006) Seasonal variations in SO₂ plume transport over Japan: Observations at the summit of Mt. Fuji from winter to summer, Atmos. Environ. 40(36), 7018–7033.
- Iwasaka, Y., M. Yamato, R. Imasu, and A. Ono (1988) Transport of Asian dust (KOSA) particles; importance of weak KOSA events on the geochemical cycle of soil particles, Tellus, Ser. B 40, 494-503.
- Keeling, C. D., R. B. Bacastow, A. E. Bainbridge, C. A. Ekdahl, Jr., P. R. Guenther, and L. S. Waterman (1976) Atmospheric carbon dioxide variations at Mauna Loa Observatory, Hawaii, Tellus, 28, 538-551.
- Kivekäs, N., J. Sun, M. Zhan, V.-M. Kerminen, A. Hyvärinen, M. Komppula, Y. Viisanen, N. Hong, Y. Zhang, M. Kulmala, X.-C. Zhang, Deli-Geer, and H. Lihavainen (2009) Long term particle size distribution measurements at Mount Waliguan, a high-altitude site in inland China, Atmos. Chem. Phys. 9, 5461–5474.
- Kleissl, J., R. E. Honrath, M. P. Dziobak, D. Tanner, M.

Val Martín, R. C. Owen, and D. Helmig (2007) Occurrence of upslope flows at the Pico mountaintop observatory: A case study of orographic flows on a small, volcanic island, J. Geophys. Res. **112**, D10S35, doi: 10. 1029/2006JD007565

- Lu, R. and R. P. Turco (1994) Air pollutant transport in a coastal environment. Part 1: Two-dimensional simulations of sea-braze and mountain effects, J. Atmos. Sci. 51, 2285–2308.
- Matsuki, A., Y. Iwasaka, K. Osada, K. Matsunaga, M. Kido, Y. Inomata, D. Trochkine, C. Nishita, T. Nezuka, T. Sakai, D. Zhang, and S.-A. Kwon (2003) Seasonal dependence of the long-range transport and vertical distribution of free tropospheric aerosols over east Asia: On the basis of aircraft and lidar measurements and isentropic trajectory analysis, J. Geophys. Res. 108(D23), 8663, doi: 10.1029/2002JD003266.
- Mendonca, B. G. (1969) Local wind circulation on the slopes of Mouna Loa, Journal of Applied Metorology, 8, 533-541.
- Nishita, C., K. Osada, M. Kido, K. Matsunaga, and Y. Iwasaka (2008) Nucleation mode particles in upslope valley winds at Mount Norikura, Japan: Implications for the vertical extent of new particles formation events in the lower troposphere, J. Geophys. Res. **113**, D06202, doi: 10.1029/2007JD009302
- Nyeki, S., K. Eleftheriadis, U. Baltensperger, I. Colbeck, M. Fiebig, A. Fix, C. Kiemle, M. Lazaridis, and A. Petzold (2002) Airborne Lidar and in-situ aerosol observations of an elevated layer, Leeward of the European Alps and Apennines, Geophys. Res. Lett., 29(17), 1852, doi: 10.1029/2002GL014897.
- Osada, K., M. Kido, H. Iida, K. Matsunaga, Y. Iwasaka, M.

Nagatani, and H. Nakada (2003) Seasonal variation of free tropospheric aerosol particles at Mt. Tateyama, central Japan, J. Geophys. Res. **108(D23)**, 8667, doi: 10. 1029/2003JD003544.

- Oshima, N., M. Koike, H. Nakamura, Y. Kondo, N. Takegawa, Y. Miyazaki, D. R. Blake, T. Shirai, K. Kita, S. Kawakami, and T. Ogawa (2004) Asian chemical outflow to the Pacific in late spring observed during the PEACE-B aircraft mission, J. Geophys. Res. 109, D23S05 doi: 10.1029/2004JD004976.
- Philippin, S., P. Laj, J.-P. Putaud, A. Wiedensohler, G. De Leeuw, A. M. Fjaeraa, U. Platt, U. Baltensperger and M. Fiebig (2009) EUSAAR-An unprecedented network of aerosol observation in Europe, Earozoru Kenkyu 24, 78-83.
- Ren, Y., A. Ding, T. Wang, X. Shen, J. Guo, J. Zhang, Y. Wang, P. Xu, X. Wang, J. Gao, and J. L. Collett, Jr. (2009) Measurement of gas-phase total peroxides at the summit of Mount Tai in China, Atmos. Environ. 43, 1702-1711.
- Sheu, G.-R., N.-H. Lin, J.-L. Wang and C.-T. Lee (2009) Lulin Atmospheric Background Station: A new highelevation baseline station in Taiwan, Earozoru Kenkyu 24, 84-89.
- Tsai, F., G. T.-J. Chen, T.-H. Liu, W.-D. Lin, and J.-Y. Tu (2008) Characterizing the transport pathways of Asian dust, J. Geophys. Res. **113**, D17311, doi: 10.1029/2007JD 009674.
- Tsutsumi, Y. and H. Matsueda (2000) Relationship of ozone and CO at the summit of Mt. Fuji (35.35°N, 138.73°
 E, 3776m above sea level) in summer 1997, Atmos. Environ. 34(4), 553–561.
- Tsutsumi, Y., Y. Igarashi, Y. Zaizen and Y. Makino (1998) Case studies of tropospheric ozone events observed at the summit of Mount Fuji, J. Geophys. Res. **103**, 16935– 16951.
- Uematsu, M., A. Yoshikawa, H. Muraki, K. Arao and I. Uno (2002) Transsport of mineral and anthropogenic aerosols during a Kosa event over East Asia, J. Geophysical. Res. **107(D7)**, 4059, doi: 10.1029/2001JD000333.
- VanCuren, R., and T. Cahill (2002) Asian aerosols in North

America: Frequency and concentration of fine dust, J. Geophys. Res. **107(D24)**, 4804, doi: 10.1029/2002JD002204.

- Venzac, H., K. Sellegri, P. Laj, P. Villani, P. Bonasoni, A. Marinoni, P. Cristfanelli, F. Calzolari, S. Fuzzi, S. Decesari, M.-C. Facchini, E. Vuillermoz, and G. P. Verza (2008) High frequency new particle formation in the Himalayas, P. Natl. Acad. Sci. USA **105**, 15666–15671.
- Wang, G., K. Kawamura, N. Umemoto, M. Xie, S. Hu, and Z. Wang (2009) Water-soluble organic compounds in PM2.5 and size-segregated aerosols over Mount Tai in North China Plain, J. Geophys. Res. **114**, D19208, doi: 10. 1029/2008JD011390.
- Weber, R. J., and P. H. McMurry (1996) Fine particle size distributions at the Mouna Loa Observatory, Hawaii, J. Geophys. Res. **101(D9)**, 14767–14775.
- Weissmann, M., F. J. Braun, L. Gantner, G. J. Mayr, S. Rahm, and O. Reitebuch (2005) The Alpine mountainplain circulation: Airborne Doppler lidar measurements and numerical simulations, Mon. Weather Rev. 133, 3095–3109.
- Zellweger, C., J. Klausen, and B. Buchmann (2003) WCC-EMPA REPORT 03/1, System and Performance Audit for Surface Ozone Global GAW Station Tamanrasset/ Assekrem (http://www.empa.ch/gaw/audits/ASK_2003. pdf)
- Zhang, D., Y. Iwasaka, G. Shi, J. Zang, M. Hu and C. Li (2005) Separated status of the natural dust plume and polluted air masses in an Asian dust storm event at coastal areas of China, J. Geophys. Res. **110**, D06302, doi: 10.1029/2004JD005305.
- Zhu, B., H. Akimoto, Z. Wang, K. Sudo, J. Tang, and I. Uno (2004) Why does surface ozone peak in summertime at Waliguan?, Geophys. Res. Lett. **31**, L17104, doi: 10.1029/ 2004GL020609.
- 五十嵐康人(2009)「富士山におけるエアロゾル観測とその課 題」,エアロゾル研究 24,90-96.
- 長田和雄(2000)「航空機と山岳大気観測から見た自由対流圏 エアロゾル」,エアロゾル研究15,335-342.
- 辰野正和, 荏原伸二, 石井幸治 (2005)「三次元尾根を越える 安定成層流の構造」, 九州大学応用力学研究所所報第 128 号, 1-13.

Contributions of isoprene, α/β -pinene and β -caryophyllene to secondary organic aerosol in tropical India

Pingqing Fu¹, Kimitaka Kawamura¹, Chandra M. Pavuluri¹, Jing Chen^{2,3,1}, T. Swaminathan⁴

Received 17 January 2010; accepted 29 January 2010

Polar organic tracers of isoprene, α/β -pinene and β -caryophyllene photooxidation in tropical Indian aerosols (PM₁₀) collected at Chennai were measured using gas chromatography/mass spectrometry. All the biogenic secondary organic aerosol (SOA) tracers showed diurnal variations with higher concentrations at daytime, which is in agreement with the fact that they are photochemical oxidation products of biogenic volatile organic compounds (VOCs). Total concentration ranges of the organic tracers were 18.3-107 ng m⁻³ in summer versus 2.69-66.9 ng m⁻³ in winter. Most of the SOA tracers showed higher concentrations in summer than in winter, while β -caryophyllinic acid, a tracer for β -caryophyllene, showed no seasonal differences. A good correlation (R²=0.67) was found between the concentrations of 3-hydroxyglutaric acid and 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid (MBTCA). In addition, both 3-hydroxyglutaric acid and MBTCA were strongly correlated with malic acid, indicating a similar formation pathway of these compounds in the tropical region. This study also suggests that isoprene and α/β -pinene oxidation products contribute almost equally to organic carbon (OC) in tropical India.

1. Introduction

Considerable efforts have been devoted in the last decade to understand secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of both anthropogenic and biogenic volatile organic compounds (VOCs) [Hoffmann et al., 1997; Jang and Kamens, 1998; Kavouras et al., 1999; Yu et al., 1999; Claeys et al., 2004a; Zhang et al., 2004; Jaoui et al., 2008], because SOA is an important component in the Earth's atmosphere to influence the atmospheric radiation budget directly by scattering sunlight and indirectly acting as cloud condensation nuclei (CCN) [Kanakidou et al., 2005]. On a global scale, the contribution of biogenic VOCs to SOA (18.5–270 Tg/yr) is one order of magnitude greater than that of anthropogenic VOCs (1–30 Tg/yr) [*Andreae and Crutzen*, 1997]. Thus, the biogenic SOA is comparable to the global burden of sulfate aerosol of 180 Tg/yr ($\pm 22\%$) [*Andreae and Rosenfeld*, 2008].

Biogenic VOCs that released from vegetation include isoprene, monoterpenes, sesquiterpenes, and oxygenated hydrocarbons such as alcohols, aldehydes and ketones [Guenther et al., 2006; Goldstein and Galbally, 2007; Duhl et al., 2008]. The global emissions of biogenic terpenes and anthropogenic hydrocarbons are both far lower than that of isoprene (500-750 Tg year⁻¹) [Guenther et al., 2006]. Despite its large flux, isoprene had not been generally considered to be an SOA precursor due to the high volatility of its known reaction products. Claeys et al. [Claeys et al., 2004a] first identified two diastereoisomeric 2methyltetrols as oxidation products of isoprene in the Amazonian rain forest aerosols. Since then, these compounds have been detected in ambient air samples collected in Finland [Kourtchev et al., 2005], Hungary

¹ Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University

² State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences

³ Graduate School of the Chinese Academy of Sciences

⁴ Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology Madras

[Ion et al., 2005], the United States [Edney et al., 2005; Xia and Hopke, 2006; Clements and Seinfeld, 2007; Ding et al., 2008; Yan et al., 2009], China [Hu et al., 2008; Wang et al., 2008], and the polar region [Fu et al., 2009a]. Photooxidation products of α/β pinene and β -caryophyllene were also characterized in smog chamber experiments and reported in ambient samples [Jaoui et al., 2005; Jaoui et al., 2007; Hu et al., 2008; Jaoui et al., 2008; Kourtchev et al., 2008; Wang et al., 2008; Fu et al., 2009a; Yan et al., 2009]. These studies provide insights on sources and processes that influence SOA production and their spatial and seasonal distributions. However to date, little is known about the BVOC oxidation products in tropical regions, especially in South Asia.

Atmospheric brown clouds (ABCs) over Asia, also known as the Indo-Asian haze, are caused by significant biomass burning and fossil fuel combustion [Lelieveld et al., 2001; Gustafsson et al., 2009]. It can impact on South Asia climate and hydrological cycles [Ramanathan et al., 2005]. Recently, Gustafsson et al. [2009] used radiocarbon (14C) as a tracer to quantify biomass and fossil fuel contributions to the ABCs. Chowdhury et al. [2007] reported the organic speciation and source apportionment of fine particles in four Indian cities using a receptor-based method. Furthermore, efforts have been done to understand the changes in the organic aerosol composition due to photochemical oxidation at a molecular level [Robinson et al., 2006; Rudich et al., 2007]. Tropical region may provide a unique site to study the photochemical aging of organic aerosols because of its high ambient temperature and strong sunlight irradiation. However, knowledge about the organic molecular composition of atmospheric aerosols in tropical India is very limited.

To understand the levels of biogenic SOA and the different content of organic aerosols among different seasons, we carried out a monitoring campaign in tropical India from January to June, 2007. The concentrations of isoprene oxidation products (e.g., 2-methyltetrols), together with α/β -pinene and β -caryophyllene oxidation products (e.g., pinic acid and β -caryophyllinic acid) were measured for the first time in tropical Indian region. We report contributions of each compound class to OC in the samples and discuss the importance of biogenic SOA in the tropical Indian aerosols.

2. Experimental Section

2.1 Aerosol Sampling

Detailed information about the sampling site is presented elsewhere [*Pavuluri et al.*, 2010]. Briefly, 49 day- and night-time PM₁₀ samples were collected using a high volume air sampler (Envirotech APM 460 DX, India) and pre-combusted (450° C, 4h) quartz fiber filters at the Indian Institute of Technology Madras (IITM) in Chennai (13.04° N, 80.17° E) (Figure 1) during winter and summer 2007. IITM campus is located in a natural forest, covered with vegetations, and is ca. 3 km away from the coast. The sample filter was placed in a clean glass jar with a Teflon-lined screw cap and stored in a dark freezer room at -20° C prior to analysis.

2.2 Extraction and Derivatization

Detailed analytical method has been described elsewhere [*Fu et al.*, 2008; 2009a]. Briefly, filter aliquots were extracted with dichloromethane/methanol (2:1; v/v) under ultrasonication. The solvent extracts were filtered through quartz wool packed in a Pasteur pipette, concentrated by the use of a rotary evaporator, and then blown down to dryness with pure nitrogen gas. The extracts were then reacted with 50 μ l of N, O-bis-(trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA) with 1% trimethylsilyl chloride and 10 μ l of pyridine at 70°C for 3h. After reaction, the derivatives were diluted with 140 μ l of *n*-hexane that contains 1.43 ng μ l⁻¹ of the internal standard (C₁₃ *n*alkane) prior to GC/MS injection.



Figure 1 : A map showing the location of the Chennai city in South Asia. Plots of 10-day air mass back trajectories arriving at 500 m above Chennai (13.04°N and 80.17°E) in winter (January 23 to February 6) and summer (May 22–31) 2007, showing three major pathways reflecting early winter, late winter and summer [*Pavuluri et al.*, 2010].

2.3 GC/MS Analysis

Data were processed with the Chemstation software. Individual compounds were identified by comparison of mass spectra with those of authentic standards or literature data [Claeys et al., 2004a; Wang et al., 2008]. For the quantification of 3-hydroxyglutaric, cis-pinonic, and pinic acids, their GC/MS response factors were determined using authentic standards. cis-Norpinic acid was quantified using the response factor of trans-norpinic acid. *β*-Caryophyllinic acid was estimated using the response factor of pinic acid. 2-Methylglyceric acid, C₅-alkene triols, 2methyltetrols and 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid were quantitatively determined by a capillary GC (Hewlett-Packard, HP6890) equipped with a split/ splitless injector, fused-silica capillary column (HP-5, $25 \text{ m} \times 0.2 \text{ mm i. d.} \times 0.5 \,\mu\text{m}$ film thickness), and a flame ionization detector (FID). The identification of the organic compounds quantified by GC-FID was confirmed by GC/MS analysis. The standard of meso-erythritol, a surrogate compound generally used for the quantification of 2-methyltetrols, was quantitatively determined by both GC/MS and GC-FID. Its relative standard deviation based on these two methods was <5%. Field blank filters were treated as the real samples for quality assurance. Target compounds were not detected in the blanks. Recoveries for the authentic standards or surrogates that were spiked onto pre-combusted quartz filters and analyzed as same as samples (n=3) were $94\pm2.6\%$ for *meso*-erythritol, $91\pm5.5\%$ for 3-hydroxyglutaric acid, $64\pm5.9\%$ for *cis*-pinonic acid, $93\pm2.3\%$ for *trans*norpinic acid, and $79\pm2.3\%$ for pinic acid. The data reported here were not corrected for the recoveries. Relative standard deviation of the concentrations based on duplicate sample analysis was generally <10%.

Results and Discussion

3.1 Meteorology and air mass back trajectories

Detailed weather information has been mentioned elsewhere [*Pavuluri et al.*, 2010]. In brief, the weather in Chennai is generally hot and humid. The ambient temperatures during the campaigns varied from 14.2– 34.9°C (average 23°C) in winter and 28.3–41°C (32°C) in summer. No rain was recorded during the campaigns. A clear diurnal oscillation in wind speed and wind direction was found in Chennai due to a strong land-sea thermal gradient. During sampling period in the present study, the wind is southwesterly (landbreeze) during early hours of the day. However, it turns northeasterly and southeasterly at noon hours (12:00-13:00, local time) during both winter and summer, and accelerates subsequently as a result of the onset of sea breeze. The onset of sea breeze at daytime that introduce cool marine air passing over a warmer land surface results in a thermal internal boundary layer (TIBL) below the planetary boundary layer (PBL). In contrast, the onset of land breeze at nighttime may remove the TIBL and the PBL moves down.

Air mass trajectory analysis (Figure 1) showed that most of the air masses were transported long distances from North India and the Middle East in early winter (Jan. 23-28) and from Southeast Asia over the Bay of Bengal in late winter (Jan. 29-Feb. 6). In contrast, the Arabian Sea, Indian Ocean and South Indian continent are suggested as major source regions in summer (May 22-31) [*Pavuluri et al.*, 2010]. Back trajectory analysis also showed that the air masses originated from mixed regions (North India and Southeast Asia) between January 30 and February 2. Thus, we present the seasonal differences of some compound classes and their discussions as three categories following the air mass trajectory analysis.

3.2 Isoprene Oxidation Products

Isoprene (2-methyl-1,3-butadiene, C_5H_8) is highly reactive because of the presence of C = C bonds, which makes it susceptible to react with oxidants (e.g., OH, O₃, and NO₃) [Atkinson and Arey, 1998]. Isoprene oxidation products can partition in the particle phase and lead to SOA formation [Claeys et al., 2004a; Kroll et al., 2006; Sato, 2008; Carlton et al., 2009; Hallquist et al., 2009]. In this study, six compounds were identified as isoprene SOA tracers in the aerosols, including 2-methylglyceric acid, three C₅-alkene triols, and two 2-methyltetrols (2-methylthreitol and 2methylerythritol) (Figure 2). Their concentrations were higher in summer than in winter. The concentration ranges of 2-methyltetrols were 0.57-10.5 ng m^{-3} (average 3.06 ng m^{-3}) at daytime and 0.17-10.6 ng m^{-3} (2.42 ng m^{-3}) at nighttime in winter. In summer, their concentration ranges were $4.89-43.2 \text{ ng m}^{-3}$ (16.6 ng m⁻³) at daytime versus 3.54–18.9 ng m⁻³ (11.1 ng m⁻³) at nighttime. The concentrations 2methylerythritol were about 2.5-fold more abundant



Figure 2 : Chemical structures of the polar organic compounds detected in PM₁₀ aerosols collected at Chennai, tropical India.

than 2-methylthreitol (Table 1). This ratio is similar to those observed in other studies [*Claeys et al.*, 2004a; *Ion et al.*, 2005; *Cahill et al.*, 2006]. The levels of 2-methyltetrols are lower than those reported in mountain aerosols such as Mt. Changbai, Northeast China (22–282ng m⁻³) [*Wang et al.*, 2008], and forested sites such as Amazon [*Claeys et al.*, 2004a], Hungary [*Ion et al.*, 2005], Finland [*Kourtchev et al.*, 2008a], Germany [*Kourtchev et al.*, 2008b].

C₅-Alkene triols, which are recently reported as photooxidation products of isoprene [Wang et al., 2005], were detected in all samples with average concentrations similar to those of 2-methyltetrols. However, they are lower than those ($\sim 50 \text{ ng m}^{-3}$) reported in subtropical Hong Kong [Hu et al., 2008], but are comparable to those reported in other studies from midlatitudes, e.g., a Californian pine forest, USA (3.47 ng m⁻³) [*Cahill et al.*, 2006], and Jülich, Germany $(1.6-4.9 \text{ ng m}^{-3})$ [Kourtchev et al., 2008b], and about 2 orders of magnitude higher than those reported in the Arctic [Fu et al., 2009a]. The concentration ranges of 2-methylglyceric acid, which is possibly formed by further oxidation of methacrolein and methacrylic acid from isoprene [Claeys et al., 2004b; Surratt et al., 2006], were 0.24-1.66 ng m⁻³ (average 0.69 ng m⁻³) at daytime and $0.16-1.90 \text{ ng m}^{-3}$ (0.64 ng m⁻³) at nighttime in winter. In summer, their concentration ranges were 1.30-8.23 ng m⁻³ (4.35 ng m⁻³) at daytime versus 1.06-3.20 ng m⁻³ (2.09 ng m⁻³) at nighttime.

The concentrations of isoprene SOA tracers were found to be higher in summer than in winter and at daytime than at nighttime (Figure 3a), which is in agreement with their photooxidation nature. This pattern is different from those of biomass burning tracers (e.g., levoglucosan) and other anthropogenic organics such as hopanes and PAHs [*Fu et al.*, 2009b]. The nighttime maxima of these organic compounds may be associated with the land/sea breeze circulation in Chennai [*Pavuluri et al.*, 2010]. **3.3** α/β -Pinene Oxidation Products

Pinonic, norpinic, and pinic acids were detected as α/β -pinene oxidation products. These acids are produced by photooxidation of α/β -pinene via reac-



Figure 3: Winter/summer and day/night differences of the total concentrations of SOA tracers detected in atmospheric aerosols from Chennai, tropical India.

tions with O_3 and OH radicals [*Hoffmann et al.*, 1997; Yu et al., 1999; Glasius et al., 2000; Iinuma et al., 2004]. They have been observed in smog chamber experiments [Jang and Kamens, 1998; Yu et al., 1999; Glasius et al., 2000] and reported in the ambient aerosols [Ding et al., 2008; Kourtchev et al., 2008b; Fu et al., 2009a; 2009c]. Concentrations of pinic acid and pinonic acid were similar during winter, whereas in summer the concentrations of pinonic acid were higher than those of pinic acid (Table 1), although the vapor pressure of pinonic acid is about 2 orders of magnitude higher than pinic acid. This pattern is consistent with those found in tropospheric aerosols over Mt. Tai in Central East China, in which the concentrations of pinonic acid were twice more abundant than pinic acid. Similar patterns have been reported in other studies [Kavouras et al., 1999; Kavouras and Stephanou, 2002; Cahill et al., 2006; Bhat and Fraser, 2007; Yan et al., 2008]. However, higher concentrations of pinic acid than pinonic acid have been reported in the aerosols from a coniferous forest in Germany [Plewka et al., 2006] and Research Triangle Park (RTP), USA [Kleindienst et al., 2007].

Two novel compounds were recently identified in aerosols as 3-hydroxyglutaric acid (3-HG) [*Claeys et al.*, 2007] and 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid (MBTCA) [*Szmigielski et al.*, 2007]. Both 3-HG and MBTCA are generated in smog chamber experiments of α -pinene with an irradiation of UV in the presence of NO_x [*Claeys et al.*, 2007; *Szmigielski et al.*, 2007]. The concentrations of 3-HG were higher than those of other α/β -pinene oxidation products.

3.4 β-Caryophyllene Oxidation Product

Regarding their high reactivity and relatively low vapor pressure, sesquiterpenes have been the least studied BVOCs. Among sesquiterpenes emitted from the plants, β -caryophyllene is one of the most abundant species and most frequently reported [*Duhl et al.*, 2008]. β -Caryophyllinic acid, an ozonolysis or photo-oxidation product of β -caryophyllene [*Jaoui et al.*, 2007], was identified in both winter and summer samples without any significant differences (Table 1). However, relatively higher levels of β -caryophyllinic acid were observed during late winter (Figure 3c) when the air masses originated from Southeast Asia [*Pavuluri et al.*, 2010], indicating that Southeast Asia is a strong "emitter" of β -caryophyllene.

3.5 Temporal Variations

Figure 4 presents the overall seasonal and diurnal

variations of the polar organic tracers. We found that most of the biogenic SOA tracers gave diurnal trends with higher concentrations at daytime, suggesting a photochemical production of these compounds. The isoprene oxidation tracers showed very similar temporal trends each other (Figure 4a-c), except for the diurnal patterns in summer (Figure 4c). In winter, one concentration peak was observed during January 30-February 1 (Figure 4a-c). Such a peak can also be found for other SOA tracers (Figure 4e-i). In summer, the temporal patterns of isoprene SOA



Figure 4 : Temporal variations of individual biogenic SOA tracers in PM_{10} aerosols collected at Chennai, tropical India.

tracers and other biogenic oxidation products were different.

A good correlation was found between the concentrations of 2-methyltetrols and C5-alkene triols $(R^2=0.80, n=49)$ in the Chennai samples because they are both derived from the oxidation of isoprene. However, their formation processes are different. Wang et al. (2005) reported that 2-methyltetrols are formed through diepoxy derivatives of isoprene, which can be converted into 2-methyltetrols through acid-catalyzed hydrolysis. Alternatively, the formation of C5-alkene triols was explained through rearrangement reactions of hydroxyperoxy radicals that are formed in the initial photooxidation of isoprene [Surratt et al., 2006]. The temporal pattern of 2-methylglyceric acid (Figure 4c) was similar to those of 2-methyltetrols and C_5 -alkene triols (Figure 4a-b). In addition, a clear diurnal variation can be found for 2-methylglyceric acid during summertime with higher concentrations at daytime.

The temporal variations of α/β -pinene oxidation tracers (Figure 4d-h) were different from those of isoprene oxidation tracers (Figure 4a-c). A poor correlation between α/β -pinene oxidation products and 2-methyltetrols in mountain aerosols was reported by Cahill et al. (2006). Furthermore, the temporal patterns of pinonic acid and norpinic acid were different from those of pinic acid, 3-HG and MBTCA. MBTCA and 3-HG are higher-generation photooxidation products of α/β -pinene compared to pinonic and pinic acids [Kourtchev et al., 2009]. A good correlation ($R^2=0.67$, n=49) was found between the concentrations of 3-hydroxyglutaric acid and MBTCA in the Chennai aerosols. In addition, both 3-hydroxyglutaric acid and MBTCA were strongly correlated with malic acid (Figure 5), indicating a similar formation pathway in the tropical region. Malic acid can be produced by the photochemical oxidation of succinic acid [Kawamura and Ikushima, 1993], which is one of the oxidation products of biogenic unsaturated fatty acids in the atmosphere [Matsunaga et al., 1999].

Temporal variations of β -caryophyllinic acid (Figure 4i) showed one major peak during January 30-February 1. This pattern was different from those of isoprene or α/β -pinene oxidation tracers (Figure 4a-h). A positive correlation between β -caryophyllinic acid and levoglucosan, a specific biomass burning tracer, was found in Mt. Tai aerosols during MTX2006 campaign when the field burning activities



Figure 5: Relations between malic acid and two α/β pinene SOA tracers: 3-hydroxyglutaric acid (3-HG) and 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid (MBTCA).

of wheat straws were very active in Central East China [Fu et al., 2009c]. In this study, the correlation coefficients (\mathbb{R}^2) between levoglucosan and β caryophyllinic acid were 0.25 in winter versus 0.06 in summer. This difference indicates that the formation of β -caryophyllinic acid in the urban atmosphere over Chennai may be partly influenced by biomass burning during wintertime when the ambient temperatures are relatively low.

The temporal variation of total concentrations of BVOC oxidation products detected in this study is shown in Figure 6a. The total concentration ranges of biogenic SOA tracers detected in tropical Indian aerosols are 18.3-107 ng m⁻³ in summer and 2.85-66.9 ng m^{-3} in winter (Table 1). These values are relatively low when compared with those reported in forested sites at midlatitudes [Ion et al., 2005; Kourtchev et al., 2008a; Kourtchev et al., 2008b; Wang et al., 2008; Fu et al., 2009c], or even in a subtropical urban site in Hong Kong [Hu et al., 2008], especially for 2methyltetreols. This suggests that in tropical India, biogenic SOA tracers such as 2-methyltetrols and MBTCA may be further oxidized to lower molecular compounds such as oxalic acid under strong sunlight radiation, a point warrants future study.

3.6 Contributions of BVOC Oxidation Products to OC

To better understand the chemical composition of SOA in tropical India, the contributions of isoprene, α/β -pinene and β -caryophyllene oxidation products to OC were examined. Mean contributions of total SOA tracers to OC in summer (0.30±0.12% at daytime versus 0.19±0.09% at nighttime) were about 3 times



Figure 6 : Temporal variations of (a) total concentrations of isoprene, α/β -pinene and β -caryophyllene SOA tracers, and (b) the carbon percentage of biogenic SOA tracers in organic carbon (OC) in the tropical Indian aerosols.

Table 1 : Concentrations of polar organic tracers in PM_{10} samples from Chennai, tropical India, ng m⁻³

_	Winter					Summer						
Compound	daytime (n=15)			nighttime (n=14)		daytime (n=10)			nighttime (n=10)			
	range	average	SD^{a}	range	average	SD	range	average	SD	range	average	SD
tracer for isoprene SOA												
2-methylglyceric acid	0.24 - 1.66	0.69	0.39	0.16 - 1.90	0.64	0.53	1.30 - 8.23	4.35	1.88	1.06 - 3.20	2.09	0.64
$\Sigma C_{\text{5}}\text{-alkene triols}^{\text{b}}$	0.20 - 11.5	2.72	3.49	0.08 - 8.21	1.61	2.16	0.77 - 27.1	8.42	7.72	0.71 - 13.5	6.84	4.86
2-methylthreitol	0.15 - 3.06	0.86	0.83	0.04 - 3.30	0.71	0.86	1.11 - 11.6	4.72	3.12	0.87 - 5.44	3.25	1.55
2-methylerythritol	0.42 - 7.41	2.20	2.03	0.13 - 7.35	1.71	1.90	3.79 - 31.6	11.9	8.36	2.68 - 13.4	7.84	3.60
subtotal	1.08-22.4	6.47	6.53	0.45 - 20.8	4.67	5.30	9.84-78.6	29.4	20.1	5.74 - 32.6	20.0	10.2
tracer for monoter	oene SOA											
3-hydroxyglutaric acid	0.59 - 30.3	7.05	7.35	0.73 - 18.7	5.36	6.02	5.64 - 18.1	10.5	3.84	2.80 - 15.1	7.55	3.68
cis-pinonic acid	0.34 - 1.69	1.00	0.32	0.10 - 1.10	0.62	0.29	2.44 - 10.5	4.86	2.74	1.49 - 14.2	3.76	3.72
cis-norpinic acid	n.d0.39	0.18	0.12	n.d0.34	0.13	0.10	0.13 - 0.59	0.31	0.15	n.d0.52	0.25	0.17
pinic acid	0.24 - 3.14	1.17	0.86	0.14 - 2.29	0.81	0.76	1.55 - 3.78	2.54	0.78	0.67 - 2.45	1.62	0.53
MBTCA ^c	n.d1.27	0.31	0.32	n.d0.81	0.20	0.34	0.40 - 1.32	0.95	0.29	0.19 - 1.07	0.56	0.31
subtotal	1.36 - 36.2	9.72	8.58	1.24-22.4	7.12	7.06	10.3 - 26.5	19.2	5.04	5.42 - 21.4	13.7	4.95
tracer for β -caryophyllene SOA												
β -caryophyllinic acid	0.41 - 9.52	3.68	2.03	0.48 - 4.24	1.77	1.20	2.28 - 5.44	3.26	0.93	1.01 - 3.07	2.11	0.65
Total tracers	2.85 - 66.9	19.9	16.4	2.69 - 41.8	13.6	12.5	28.7 - 107	51.8	23.1	18.3 - 52.2	35.9	12.8
Total tracers in OC (%)	0.03 - 0.32	0.11	0.07	0.01 - 0.23	0.07	0.06	0.19 - 0.54	0.30	0.12	0.05 - 0.29	0.19	0.09

^aSD: standard deviation; ^bC₅-alkene triols: *cis*-2-methyl-1,3,4-trihydroxy-1-butene, *trans*-2-methyl-1,3,4-trihydroxy-1-butene, and 3-methyl-2,3,4-trihydroxy-1-butene; ^cMBTCA: 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid.

higher than those in winter $(0.11\pm0.07\%)$ at daytime versus $0.07\pm0.06\%$ at nighttime) (Table 1). Figure 6b shows the temporal contributions of isoprene, α/β pinene and β -caryophyllene oxidation products to OC with higher values in summer when photochemical activity is high. Isoprene and α/β -pinene SOA tracers contribute almost equally to OC. The mean carbon % of β -caryophyllene SOA tracer is much lower than that of isoprene and α/β -pinene SOA tracers. However, the relative abundances of β -

caryophyllinic acid in OC are higher in winter than in summer (Figure 6b). This finding suggests that there is no significant seasonal difference for the emissions of β -caryophyllene or the SOA formation from β caryophyllene oxidation in tropical India.

4. Conclusions

Secondary oxidation products from biogenic VOCs including isoprene, α/β -pinene and β caryophyllene were identified and quantified in the atmospheric aerosols collected at Chennai in tropical India. The ambient concentrations of biogenic SOA tracers were used to estimate the contributions to OC. Mean contributions of total SOA tracers to OC in summer $(0.30\pm0.12\%$ at daytime versus $0.19\pm0.09\%$ at nighttime) were higher than those in winter $(0.11\pm$ 0.07% at daytime versus $0.07\pm0.06\%$ at nighttime). Isoprene and α/β -pinene oxidation products were found to contribute almost equally to OC. However, the concentrations of isoprene and α/β -pinene SOA tracers detected in this study were lower than those reported in other forested or urban sites [Claeys et al., 2004a; Ion et al., 2005; Kourtchev et al., 2005; Hu et al., 2008; Kourtchev et al., 2008a; Kourtchev et al., 2008b; Fu et al., 2009c]. This may indicate that under the conditions of high ambient temperatures and strong sunlight irradiation, the organic molecular composition of atmospheric aerosols in tropical regions should be different from those in mid- or high latitudinal regions, although it is poorly understood up to date. Further study on organic aerosols in the tropical regions is needed.

Acknowledgements

This study is partly supported by the Japanese Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT) through grant-in-aid Nos. 17340166 and 19204055. P. F. appreciates the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) for a research fellowship.

References

- Andreae, M. O. and P. J. Crutzen (1997), Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science* 276, 1052–1058.
- Andreae, M. O. and D. Rosenfeld (2008), Aerosol-cloud-

precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols, *Earth-Sci. Rev.* **89**, 13–41.

- Atkinson, R. and J. Arey (1998), Atmospheric chemistry of biogenic organic compounds, Acc. Chem. Res. 31, 574– 583.
- Bhat, S. and M. P. Fraser (2007), Primary source attribution and analysis of α -pinene photooxidation products in Duke Forest, North Carolina, *Atmos. Environ.* **41**, 2958– 2966.
- Cahill, T. M., V. Y. Seaman, M. J. Charles, R. Holzinger, and A. H. Goldstein (2006), Secondary organic aerosols formed from oxidation of biogenic volatile organic compounds in the Sierra Nevada Mountains of California, *J. Geophys. Res.*, [*Atmos*] 111, doi:10.1029/2006JD 007178.
- Carlton, A. G., C. Wiedinmyer, and J. H. Kroll (2009), A review of secondary organic aerosol (SOA) formation from isoprene, *Atmos. Chem. Phys.* 9, 4987–5005.
- Chowdhury, Z., M. Zheng, J. J. Schauer, R. J. Sheesley, L. Salmon, G. R. Cass, and A. Russell (2007), Speciation of ambient fine organic carbon particles and source apportionment of PM_{2.5} in Indian cities, *J. Geophys. Res.*, [*Atmos*] **112**, D15303, doi:10.1029/2007JD008386.
- Claeys, M., B. Graham, G. Vas, et al. (2004a), Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene, *Science* **303**, 1173–1176.
- Claeys, M., W. Wang, A. C. Ion, I. Kourtchev, A. Gelencsér, and W. Maenhaut (2004b), Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide, *Atmos. Environ.* 38, 4093–4098.
- Claeys, M., R. Szmigielski, I. Kourtchev, et al. (2007), Hydroxydicarboxylic acids: Markers for secondary organic aerosol from the photooxidation of α-pinene, *Environ. Sci. Technol.* **41**, 1628–1634.
- Clements, A. L. and J. H. Seinfeld (2007), Detection and quantification of 2-methyltetrols in ambient aerosol in the southeastern United States, *Atmos. Environ.* **41**, 1825–1830.
- Ding, X., M. Zheng, L. Yu, X. Zhang, R. J. Weber, B. Yan, A. G. Russell, E. Edgerton, and X. Wang (2008), Spatial and seasonal trends in biogenic secondary organic aerosol tracers and water-soluble organic carbon in the southeastern United States, *Environ. Sci. Technol.* 42, 5171–5176.
- Duhl, T. R., D. Helmig, and A. Guenther (2008), Sesquiterpene emissions from vegetation: a review, *Biogeosciences* 5, 761–777.
- Edney, E. O., T. E. Kleindienst, M. Jaoui, M. Lewandowski, J. H. Offenberg, W. Wang, and M. Claeys (2005), Formation of 2-methyltetrols and 2-methylglyceric acid in secondary organic aerosol from laboratory irradiated isoprene/NO_x/SO₂/air mixtures and their detection in ambient PM_{2.5} samples collected in the eastern United States, *Atmos. Environ.* **39**, 5281–5289.
- Fu P. Q., K. Kawamura, K. Okuzawa, S. G. Aggarwal, G.

Wang, Y. Kanaya, and Z. Wang (2008), Organic molecular compositions and temporal variations of summertime mountain aerosols over Mt. Tai, North China Plain, *J. Geophys. Res.*, [*Atmos*] **113**, D19107, doi:10.1029/ 2008JD009900.

- Fu, P. Q., K. Kawamura, J. Chen, and L. A. Barrie (2009a), Isoprene, monoterpene, and sesquiterpene oxidation products in the high Arctic aerosols during late winter to early summer, *Environ. Sci. Technol.* **43**, 4022-4028.
- Fu, P. Q., K. Kawamura, C. M. Pavuluri, and T. Swaminathan (2009b), Molecular characterization of urban organic aerosol in tropical India: contributions of biomass/biofuel burning, plastic burning, and fossil fuel combustion, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 9, 21669–21716.
- Fu, P. Q., K. Kawamura, P. Pochanart, H. Tanimoto, Y. Kanaya, and Z. Wang (2009c), Summertime contributions of isoprene, monoterpene, and sesquiterpene oxidation to the formation of secondary organic aerosol in the troposphere over Mt. Tai, Central East China during MTX2006, Atmos. Chem. Phys. Discuss. 9, 16941–16972.
- Glasius, M., M. Lahaniati, A. Calogirou, D. Di Bella, N. R. Jensen, J. Hjorth, D. Kotzias, and B. R. Larsen (2000), Carboxylic acids in secondary aerosols from oxidation of cyclic monoterpenes by ozone, *Environ. Sci. Technol.* 34, 1001–1010.
- Goldstein, A. H. and I. E. Galbally (2007), Known and unexplored organic constituents in the Earth's atmosphere, *Environ. Sci. Technol.* 41, 1514–1521.
- Guenther, A., T. Karl, P. Harley, C. Wiedinmyer, P. I. Palmer, and C. Geron (2006), Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmos. Chem. Phys.* 6, 3181–3210.
- Gustafsson, Ö., M. Kruså, Z. Zencak, R. J. Sheesley, L. Granat, E. Engström, P. S. Praveen, P. S. P. Rao, C. Leck, and H. Rodhe (2009), Brown clouds over South Asia: Biomass or fossil fuel combustion?, *Science* 323, 495-498.
- Hallquist, M., J. C. Wenger, U. Baltensperger, et al. (2009), The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmos. Chem. Phys.* 9, 5155-5235.
- Hoffmann, T., J. R. Odum, F. Bowman, D. Collins, D. Klockow, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld (1997), Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons, *J. Atmos. Chem.* 26, 189–222.
- Hu, D., Q. Bian, T. W. Y. Li, A. K. H. Lau, and J. Z. Yu (2008), Contributions of isoprene, monoterpenes, β -caryophyllene, and toluene to secondary organic aerosols in Hong Kong during the summer of 2006, *J. Geophys. Res.*, [*Atmos*] **113**, doi:10.1029/2008JD010437.
- Iinuma, Y., O. Böge, T. Gnauk, and H. Herrmann (2004), Aerosol-chamber study of the α -pinene/O₃ reaction: influence of particle acidity on aerosol yields and products, *Atmos. Environ.* **38**, 761–773.
- Ion, A. C., R. Vermeylen, I. Kourtchev, J. Cafmeyer, X. Chi, A. Gelencsér, W. Maenhaut, and M. Claeys (2005), Polar

organic compounds in rural $PM_{2.5}$ aerosols from Kpuszta, Hungary, during a 2003 summer field campaign: Sources and diel variations, *Atmos. Chem. Phys.* **5**, 1805– 1814.

- Jang, M. and R. M. Kamens (1998), Newly characterized products and composition of secondary aerosols from the reaction of α -pinene with ozone, *Atmos. Environ.* **33**, 459–474.
- Jaoui, M., T. E. Kleindienst, M. Lewandowski, J. H. Offenberg, and E. O. Edney (2005), Identification and quantification of aerosol polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl groups. 2. Organic tracer compounds from monoterpenes, *Environ. Sci. Technol.* 39, 5661–5673.
- Jaoui, M., M. Lewandowski, T. E. Kleindienst, J. H. Offenberg, and E. O. Edney (2007), β-Caryophyllinic acid: An atmospheric tracer for β-caryophyllene secondary organic aerosol, *Geophys. Res. Lett.* **34**, doi:10.1029/2006 GL028827.
- Jaoui, M., E. O. Edney, T. E. Kleindienst, M. Lewandowski, J. H. Offenberg, J. D. Surrat, and J. H. Seinfeld (2008), Formation of secondary organic aerosol from irradiated α -pinene/toluene/NO_x mixtures and the effects of isoprene and sulfur dioxide, *J. Geophys. Res.*, [*Atmos*] 113, doi:10.1029/2007JD009426.
- Kanakidou, M., J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, et al. (2005), Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmos. Chem. Phys.* 5, 1053-1123.
- Kavouras, I. G., N. Mihalopoulos, and E. G. Stephanou (1999), Formation and gas/particle partitioning of monoterpenes photo-oxidation products over forests, *Geophys. Res. Lett.* 26, 55–58.
- Kavouras, I. G. and E. G. Stephanou (2002), Direct evidence of atmospheric secondary organic aerosol formation in forest atmosphere through heteromolecular nucleation, *Environ. Sci. Technol.* **36**, 5083-5091.
- Kawamura, K. and K. Ikushima (1993), Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere, *Environ. Sci. Technol.* **27**, 2227-2235.
- Kleindienst, T. E., M. Jaoui, M. Lewandowski, J. H. Offenberg, C. W. Lewis, P. V. Bhave, and E. O. Edney (2007), Estimates of the contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol at a southeastern US location, *Atmos. Environ.* 41, 8288– 8300.
- Kourtchev, I., T. Ruuskanen, W. Maenhaut, M. Kulmala, and M. Claeys (2005), Observation of 2-methyltetrols and related photo-oxidation products of isoprene in boreal forest aerosols from Hyytiälä, Finland, *Atmos. Chem. Phys.* 5, 2761–2770.
- Kourtchev, I., T. M. Ruuskanen, P. Keronen, et al. (2008a), Determination of isoprene and α -/ β -pinene oxidation products in boreal forest aerosols from Hyytiälä, Finland: diel variations and possible link with particle formation events, *Plant Biol.* **10**, 138-149.
- Kourtchev, I., J. Warnke, W. Maenhaut, T. Hoffmann, and M. Claeys (2008b), Polar organic marker compounds in

PM2.5 aerosol from a mixed forest site in western Germany, *Chemosphere* **73**, 1308–1314.

- Kourtchev, I., L. Copolovici, M. Claeys, and W. Maenhaut (2009), Characterization of atmospheric aerosols at a forested site in Central Europe, *Environ. Sci. Technol.* 43, 4665-4671.
- Kroll, J. H., N. L. Ng, S. M. Murphy, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld (2006), Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation, *Environ. Sci. Technol.* 40, 1869–1877.
- Lelieveld, J., P. J. Crutzen, V. Ramanathan, et al. (2001), The Indian Ocean Experiment: Widespread air pollution from South and Southeast Asia, *Science* **291**, 1031–1036.
- Matsunaga, S., K. Kawamura, Y. Yamamoto, N. Azuma, Y. Fujii, and H. Motoyama (1999), Seasonal changes of low molecular weight dicarboxylic acids in snow samples from Dome Fuji Station, Antarctica, *Polar Meteor*ol. Glaciol. 13, 53-63.
- Pavuluri, C. M., K. Kawamura, and T. Swaminathan (2010), Water-soluble organic carbon, dicarboxylic acids, ketoacids and α -dicarbonyls in the tropical Indian aerosols, *J. Geophys. Res.*, [*Atmos*], doi:10.1029/2009JD 012661.
- Plewka, A., T. Gnauk, E. Bruggemann, and H. Herrmann (2006), Biogenic contributions to the chemical composition of airborne particles in a coniferous forest in Germany, *Atmos. Environ.* 40, S103–S115.
- Ramanathan, V., C. Chung, D. Kim, T. Bettge, L. Buja, J. T. Kiehl, W. M. Washington, Q. Fu, D. R. Sikka, and M. Wild (2005), Atmospheric brown clouds: Impacts on South Asia climate and hydrological cycle, *PNAS* 102, 5326–5333.
- Robinson, A. L., N. M. Donahue, and W. F. Rogge (2006), Photochemical oxidation and changes in molecular composition of organic aerosol in the regional context, *J. Geophys. Res.*, [Atmos] 111, D03302, doi:10.1029/2005JD 006265.
- Rudich, Y., N. M. Donahue, and T. F. Mentel (2007), Aging of organic aerosol: Bridging the gap between laboratory and field studies, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 58, 321–352.
- Sato, K. (2008), Detection of nitrooxypolyols in secondary

organic aerosol formed from the photooxidation of conjugated dienes under high-NOx conditions, *Atmos. Environ.* **42**, 6851–6861.

- Surratt, J. D., S. M. Murphy, J. H. Kroll, et al. (2006), Chemical composition of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene, *J. Phys. Chem. A* 110, 9665–9690.
- Szmigielski, R., J. D. Surrat, G. González, et al. (2007), 3-Methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid: An atmospheric tracer for terpene secondary organic aerosol, *Geophys. Res. Lett.* 34, doi:10.1029/2007GL031338.
- Wang, W., I. Kourtchev, B. Graham, J. Cafmeyer, W. Maenhaut, and M. Claeys (2005), Characterization of oxygenated derivatives of isoprene related to 2methyltetrols in Amazonian aerosols using trimethylsilylation and gas chromatography/ion trap mass spectrometry, *Rapid Commu. Mass Spectrom.* 19, 1343– 1351.
- Wang, W., M. H. Wu, L. Li, et al. (2008), Polar organic tracers in PM_{2.5} aerosols from forests in eastern China, *Atmos. Chem. Phys.* 8, 7507–7518.
- Xia, X. and P. K. Hopke (2006), Seasonal variation of 2methyltetrols in ambient air samples, *Environ. Sci. Technol.* 40, 6934–6937.
- Yan, B., M. Zheng, Y. T. Hu, S. Lee, H. K. Kim, and A. G. Russell (2008), Organic composition of carbonaceous aerosols in an aged prescribed fire plume, *Atmos. Chem. Phys.* 8, 6381–6394.
- Yan, B., M. Zheng, Y. Hu, X. Ding, A. P. Sullivan, R. J. Weber, J. Baek, E. Edgerton, and A. G. Russell (2009), Roadside, urban, and rural comparison of primary and secondary organic molecular markers in ambient PM_{2.5}, *Environ. Sci. Technol.* **43**, 4287-4293.
- Yu, J. Z., D. R. Cocker, R. J. Griffin, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld (1999), Gas-phase ozone oxidation products of monoterpenes: gaseous and particulate products, *J. Atmos. Chem.* 34, 207–258.
- Zhang, R. Y., I. Suh, J. Zhao, D. Zhang, E. C. Fortner, X. X. Tie, L. T. Molina, and M. J. Molina (2004), Atmospheric new particle formation enhanced by organic acids, *Science* **304**, 1487-1490.

Comparison of Amazonian biomass burning and East Asian marine aerosols: Bulk organics, diacids and related compounds, water-soluble inorganic ions, stable carbon and nitrogen isotope ratios

Shuvashish Kundu^{1,2}, Kimitaka Kawamura^{1,*}, Meehye Lee³, Tracey W. Andreae⁴, András Hoffer⁵, Meinrat O. Andreae⁴

Received 5 March 2010; accepted IIMarch 10, 2010

In this study, biomass burning and marine aerosols collected in the Amazon, Brazil and on an island south of South Korea are compared in terms of chemical characteristics and ageing by the determination of water-soluble organic carbon (WSOC), water-insoluble organic carbon (WIOC), elemental carbon (EC), diacids (C_2 - C_{11}) and related compounds (ketoacids and α dicarbonyls), stable carbon isotopic ratios (δ^{13} C) of total carbon (TC), and nitrogen isotopic ratios (δ^{15} N) of total nitrogen (TN). The concentration ratios of WSOC, WIOC, and EC to aerosol mass are 2-12 times higher in biomass burning aerosols than in marine aerosols. In contrast, concentration ratios of water-soluble cations and anions to aerosol mass are lower by a factor of 0.2-0.6 in biomass burning aerosols than in marine aerosols. Among diacids and related compounds, oxalic acid (C_2) was found to be the most abundant, followed by succinic acid (C_4) in biomass burning aerosols, while malonic acid (C_3) dominated in marine aerosols. Lower relative abundances of C_2 - C_4 diacids, unsaturated diacids, and α -dicarbonyls in total diacids and related compounds were observed in biomass burning aerosols than in marine aerosols, whereas those of C_5 - C_{11} diacids, branched diacids, multifunctional diacids, and ketoacids were higher in biomass burning aerosols. These results suggest that there are significant differences in the sources and photochemical production pathways of individual diacids and related compounds. While the δ^{13} C values (-26.5 to -20.5 %) of TC and δ^{15} N values (+6.8 to +26.9 %) of TN showed a large variation in marine aerosols, the variations were rather small (δ^{13} C: -26.1 to -23.6 %; δ^{15} N: +21.5 to +25.7 %) in biomass-burning aerosols. We propose that these δ^{13} C and δ^{15} N values can be used to characterize biomass-burning aerosols.

¹ Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0819, Japan

- ³ Department of Earth and Environmental Sciences, Korea University, Seoul 136-701, South Korea
- ⁴ Biogeochemistry Department, Max Planck Institute for Chemistry, Mainz, Germany
- ⁵ Department of Earth and Environmental Sciences, University of Pannonia, Veszprém, Hungary
- * Corresponding author phone: +81-11-706-5457; fax: + 81-11-706-7142; e-mail: kawamura@lowtem.hokudai. ac.jp

1. Introduction

The largest rainforest in the world (~4,000,000 km²) is located in Brazilian Amazonia. It is experiencing one of the highest deforestation rates in the world, which is associated with slash-and-burn techniques for both primary deforestation and seasonal burning of secondary forests and pastures [Fearnside, 1990; Skole et al., 1994]. Biomass burning in Amazonia emits huge amounts of trace gases and aerosols [Crutzen and Andreae, 1990; Crutzen and Goldam-

² Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0810, Japan

mer, 1993], which affect global air quality, climate and biogeochemical distribution of nutrients. The Gosan site in Jeju Island, South Korea, is seriously influenced by the pollutant transports from East Asian countries/areas including Siberia, China, Korea and Japan.

Biomass burning is one of the major sources of atmospheric carbonaceous aerosols that are significantly enriched with water-soluble organic carbon (WSOC) [Graham et al., 2002; Kundu et al., 2010a]. Water-soluble and -insoluble carbonaceous fractions become elevated in marine aerosols due to the formation of low-volatility compounds which result from the oxidation of organics in the gas and aqueous phases during a long-range transport [Kundu et al., 2010d, and references therein]. These species together with inorganic aerosol components influence the aerosol climate forcings [Penner et al., 1998, and references therein; Novakov and Corrigan, 1996, and references therein]. It is therefore important to study the carbonaceous and inorganic materials in both biomass burning and marine aerosols. Additionally, comparative knowledge in terms of organic and inorganic composition is essential between biomass burning and marine aerosols for their characterization in the atmosphere.

The ubiquity of diacids and related compounds (ketoacids and α -dicarbonyls) has been discussed for biomass burning aerosols [Allen and Miguel, 1995; Narukawa et al., 1999; Graham et al., 2002; Mayol-Bracero et al., 2002; Gao et al., 2003; Decesari et al., 2006; Falkovich et al., 2005; Kundu et al., 2010b] and for marine aerosols [Kawamura and Usukura, 1993; Kawamura and Sakaguchi, 1999; Baboukas et al., 2000; Mochida et al., 2003a, b; Sempéré and Kawamura, 2003; Legrand et al., 2007]. These studies have also discussed their significant contributions to aerosol mass, their sources, and their chemical formation and degradation in biomass burning and marine aerosols. However, none of these studies has focused on the differences in molecular distribution and chemical composition of diacids and related compounds between biomass burning and marine aerosols.

Diacids and ketoacids account for 2-9% of the water-soluble organic carbon (WSOC) in biomass burning aerosols [Narukawa et al., 1999; Falkovich et al., 2005; Decesari et al., 2006; Kundu et al., 2010a] and for more than 10% of WSOC in remote marine aerosols [Sempéré and Kawamura, 2003]. WSOC in aero-

sols contributes to the CCN activity [Sherwood, 2002; Andreae et al., 2004; Mircea et al., 2005; Andreae and Rosenfeld, 2008], which affects cloud microphysical properties and hence precipitation patterns and cloud albedo [Kaufman and Fraser, 1997; Ramanathan et al., 2001; Kaufman et al., 2002]. Glutaric acid (a C_5 diacid) has been found to increase the CCN activation ability of ammonium sulfate, a major inorganic species in atmospheric aerosols [Cruz and Pandis, 1997, 1998].

The δ^{13} C of bulk organic carbon has been successfully used to better understand the contributions of marine and continental sources to aerosol carbon [Chesselet et al., 1981; Cachier et al., 1986, 1989; Narukawa et al., 1999, 2008; Turekian et al., 2003]. However, stable carbon and nitrogen isotope ratios in biomass burning and marine aerosols have not previously been studied extensively [Turekian et al., 1998; Kawamura et al., 2004; Kundu et al., 2010a]. Stable carbon and nitrogen isotopic ratios not only provide information about the origins of aerosols but also about the isotopic fractionation that is likely to occur during biomass burning and after the emission of aerosol particles or their gaseous precursors into the atmosphere [Kundu et al., 2010a, c].

In this study, we report on the differences in the chemical (bulk organics, diacids and related compounds and water-soluble inorganic ion) and isotopic composition (stable carbon isotope ratios of total carbon and nitrogen isotope ratios of total nitrogen) of biomass burning and marine aerosols in order to explore the characteristics of these two types of aerosols.

Samples and methods

Aerosol sampling was carried out during an intensive biomass burning period (dry season), 16–26 September 2002, at the FNS (Fazenda Nossa Senhora Aparecida) site (10°45′44″ S, 62°21′27″ W, 315 m asl) located in the western province of Rondônia, Brazil [Figure 1a]. Aerosol sampling procedures have been described in detail elsewhere [Hoffer et al., 2006]. Briefly, fine (PM_{2.5}) aerosol samples were collected on pre-combusted (~10 h at 600°C) Pallflex quartz fiber filters using a dichotomous virtual impactor [Solomon et al., 1983] mounted on a 10 m high tower.

Total suspended particles (TSP) in the atmosphere were collected at the Gosan site over 2-7 days throughout the year from April 2003 to April 2004. TSP samples (n=84) were collected on pre-combusted quartz fiber filters using a high volume air sampler (Kimoto AS-810) installed on the roof of a trailer house (\sim 3 m above the ground). The Gosan site is located on a cliff (\sim 71 m asl) at the western tip of Jeju Island (33°29′ N, 126°16′ E). It is approximately 100 km off the south coast of the Korean Peninsula, \sim 500 km off the east coast of China (Jiangsu province or Shanghai), \sim 200 km to the west of Kyushu Island, Japan, and \sim 1000 km off the northeast coast of Taiwan (Figure 1b). The site and its surroundings are covered with grasses but there are no trees. Due

to its location and very limited local anthropogenic emissions [Kim et al., 1998], Gosan has been considered as an ideal site to monitor the impact on air quality of the western rim of the North Pacific due to the outflows from East Asia [Carmichael et al., 1996, 1997; Chen et al., 1997]. Gosan was used as a supersite for the ACE-Asia campaign in 2001 [Huebert et al., 2003], and for the PEM-West A and PEM-West B programs conducted between 1991 and 1994 [Hoell et al., 1996, 1997]. It is now used as one of the superstations of the Atmospheric Brown Cloud (ABC) program [Lee et al., 2007]. A more detailed description of this site is given elsewhere [Kim et al., 1998;



Figure 1: Map showing geographical location of aerosol sampling site at (a) Fazenda Nossa Senhora Aparecida (FNS) in Rondônia, Brazil and (b) Gosan in Jeju Island, South Korea. A star symbol indicates the FNS and Gosan sites. Fire location data (red dots) are cited from http://dup.esrin.esa.int/ionia/wfa.

Kawamura et al., 2004; Lee et al., 2007].

The concentrations of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) were measured using an OC/ EC analyzer (Sunset Laboratory Inc., Portland, OR, USA). The WSOC was measured with a carbon analyzer (Shimadzu, TOC-5000), whereas watersoluble inorganic ions were measured using a Metrohm 761 ion chromatography (IC) system (Metrohm, Herisau, Switzerland). The detailed analytical methods for the measurements of OC, EC, WSOC and water-soluble inorganic ions are described in Kundu et al. [2010a].

Analytical procedures for the analyses of diacids and related compounds are described in detail by Kawamura and Ikushima [1993]. Briefly, aliquots of filter samples were extracted with organic free pure water. The extracts were dried and derivatized with 14% borontrifluoride in n-butanol at 100°C. The derived dibutyl esters and dibutoxy acetals were determined using a GC instrument (Hewlett-Packard, HP6890) equipped with a capillary column and FID detector. Authentic diacid dibutyl esters were used as external standards for the peak identification. The compounds were also identified using a GC/mass spectrometer (Thermoquest, Trace MS).

For TC and TN analyses, a small disc (area 0.95 cm²) was cut off from each filter sample. The disc was put into a tin cup and shaped into a rounded ball using a pair of flat-tipped tweezers. The samples were introduced into the elemental analyzer (EA; model: NA 1500 NCS, Carlo Erba Instruments) using an auto-sampler, and were oxidized in a combustion column packed with chromium trioxide at 1020°C, in which the tin container burns to promote the intensive oxidation of sample materials in an atmosphere of pure oxygen. The combustion products (CO2 and NO_x) are transferred to a reduction column packed with metallic copper that was maintained at 650°C. Here excess oxygen is removed and nitrogen oxides coming from the combustion column are reduced to molecular nitrogen (N_2) . The N_2 and CO_2 derived during this process were isolated on-line using a gas chromatograph and then measured with a thermal conductivity detector. Aliquots of the N_2 and CO_2 gases were then introduced into an isotope ratio mass spectrometer (ThermoQuest, Delta Plus) through an interface (ThermoQuest, ConFlo II). The isotopic composition of δ^{13} C and δ^{15} N was determined using the following standard isotopic conversion equations (1) and (2), respectively:

$$\delta^{13}C(\%) = \left[\frac{(^{13}C/^{12}C)_{\text{sample}}}{(^{13}C/^{12}C)_{\text{standard}}} - 1\right] \times 1000$$
(1)

$$\delta^{15}N(\%) = \left[\frac{(^{15}N/^{14}N)_{\text{sample}}}{(^{15}N/^{14}N)_{\text{standard}}} - 1\right] \times 1000$$
(2)

Acetanilide was used as an external standard to determine TC, TN and their isotope ratios. The concentrations and isotope ratios reported here are corrected for the field blanks. The reproducibility of TC and TN in atmospheric aerosol samples ranged from 0.7–9% (av. 2.5%) and 1.4–4.8% (av. 3%), whereas the standard deviations of the δ^{13} C and δ^{15} N measurements ranged from 0.08–0.24 ‰ (av. 0.12 ‰) and 0.03–0.45 ‰ (av. 0.13 ‰), respectively.

3. Results and discussion

Molecular composition of diacids, ketoacids and α-dicarbonyls

Straight (C_2 - C_{11}) and branched (i C_4 , i C_5 & i C_6) chain aliphatic diacids, diacids with additional functional groups (h C_4 , k C_3 & k C_4), unsaturated aliphatic diacids (M, mM & F), aromatic diacids (Ph, iPh & tPh), ketoacids (ωC_2 - ωC_9 , and Pyr), and α -dicarbonyls (Gly and MeGly) were detected in this study. Table 1 presents their concentration ranges and average concentrations together with abbreviations of the compounds.

Figures 2a and b show the molecular distributions of diacids and related compounds in biomass burning and marine aerosol samples. Oxalic acid (C_2) was found as the most abundant species, followed by succinic acid (C_4) in biomass burning aerosols, and malonic acid (C_3) dominated in marine aerosols. Concentrations (700–2060 ng m⁻³, av. 1360 ng m⁻³) of oxalic acid (C_2) in biomass burning aerosols are two times higher than those (90–1290 ng m⁻³, av. 560 ng m⁻³) in marine aerosols. The dominant presence of oxalic acid (C_2) has been reported in biomass burning aerosols [Kundu et al., 2010b, and references therein] and in remote marine aerosols [Kawamura and Sakaguchi, 1999; Kerminen et al., 2000; Mochida et al., 2003a, b].

The third most abundant species is malonic acid (C_3) in biomass burning aerosol samples followed by glyoxylic acid (ωC_2) , glutaric acid (C_5) , adipic acid (C_6) , phthalic acid (Ph), pyruvic (Pyr), glyoxal (Gly), methylglyoxal (MeGly) and malic acid (hC_4) (Figure 2a). In contrast, succinic acid (C_4) is the third most

	Concentrations (ng m^{-3})							
	Biomass burning	aerosols (n=15)	Marine aerosols $(n=84)$					
Name of compound	Range	Average	Range	Average				
Saturated n-diacids								
Oxalic, C_2	695-2059	1356	92-1293	458				
Malonic, C_3	95-345	188	7-167	58				
Succinic, C_4	124 - 428	277	7-190	48				
Glutaric, C_5	3-88	47	0.9-69	13				
Adipic, C ₆	22-101	47	0.6 - 19	5				
Pimelic, C ₇	8-28	15	0.1 - 11	2				
Suberic, C_8	0.07 - 23	8	0.01 - 9	2				
Azelaic, C ₉	9-46	22	0.01 - 13	4				
Sebacic, C_{10}	1-8	4	0.02-4	1				
Undecanedioic, C_{11}	0.19-7	3	0.2 - 9	2				
Branched diacids								
Methylmalonic, iC ₄	3-16	10	0.3 - 5	2				
Methylsuccinic, iC ₅	15-71	42	0.2 - 12	3				
Methylglutaric, iC ₆	2-11	6	0.1 - 5	1				
Unsaturated diacids								
Maleic, M	10-56	23	0.1 - 13	3				
Fumaric, F	3-15	9	0.4 - 12	3				
Methylmaleic, mM	3-30	14	0.2 - 12	3				
Phthalic, Ph	25-66	42	0.5 - 52	10				
Isophthalic, iPh	1-5	3	0.01 - 5	1				
Terephthalic, tPh	2-26	12	0.01 - 30	8				
Multifunctional diacids								
Hydroxysuccinic, hC ₄	10-44	22	BDL-21	4				
Ketomalonic, kC ₃	0.14 - 36	17	0.1-6	1				
4-Ketopimelic, kC7	5-13	9	0.01 - 21	4				
Total diacids	1039 - 3480	2174	142 - 1875	636				
Ketoacids								
Glyoxylic, ωC_2	65-225	131	6.3 - 148	34				
3-Oxopropanoic, ωC_3	BDL-23	3	0.0-4	1				
4-Oxobutanoic, ωC_4	BDL-8	4	BDL-4	0.5				
9-Oxononanoic, ωC ₉	2^{-4}	2	BDL-6	2				
Pyruvic acid, Pyr	12 - 50	27	0.5 - 15	4				
Total ketoacids	78-309	167	8-170	41				
α -Dicarbonyls								
Glyoxal, Gly	19-54	30	0.4 - 106	4				
Methylglyoxal, MeGly	13-43	25	0.9-60	11				
Total α -dicarbonyls	31-93	56	2-108	15				

Table 1 : Concentrations of diacids, ketoacids and α -dicarbonyls detected in biomass burning aerosols over the FNS site in Rondônia, Brazil and in marine aerosols over the Gosan site in Jeju Island, South Korea.

Note: BDL means below detection limit.

abundant species in marine aerosols followed by glyoxylic acid (ωC_2), glutaric acid (C_5), methylglyoxal (MeGly), phthalic acid (Ph), terephthalic acid (tPh) and adipic acid (C_6) (Figure 2b). Azelaic acid (C_9) was the most abundant in the range of C_7 - C_{11} diacids in both biomass burning and marine aerosols (Figure 2).

Total diacid concentrations ranged from 1040 to 3480 ng m⁻³ (av. 2170 ng m⁻³) in biomass burning aerosols versus 140–1880 ng m⁻³ (av. 640 ng m⁻³) in marine aerosols. Total diacid concentrations in our biomass burning samples are higher than those (220–2610 ng m⁻³, av. 1160 ng m⁻³, Graham et al., 2002) reported in aerosol samples collected from the same site during

the LBA-EUSTACH campaign in 1999. It is important to note that Graham et al. [2002] detected some of our diacid species and also some additional diacids that have not been detected in our study, including hydroxymalonic acid, 2-hydroxyglutaric acid, and 2-ketoglutaric acid. Our diacid data in marine aerosol are in the same range as that (130–2070 ng m⁻³, av. 660 ng m⁻³) reported for the same sampling site for aerosol samples collected between April 2001 and March 2002 [Kawamura et al., 2004]. Similar concentrations (410–1500 ng m⁻³, av. 850 ng m⁻³) were reported over the East China Sea for aerosols collected by a ship during the ACE-Asia campaign whereas



Figure 2: Molecular distributions of diacids, ketoacids and α -dicarbonyls in (a) biomass burning aerosols and (b) marine aerosols.

much higher concentrations (480–2100 ng m⁻³, av. 1200 ng m⁻³) were reported over the Japan Sea [Mochida et al., 2003b]. Total diacid concentrations (6–550 ng m⁻³, av. 140 ng m⁻³, Mochida et al., 2003a) in aerosols over Chichi-Jima Island in the western North Pacific, ca. 2000 km away from East Asia, are several times lower than those observed at the Gosan site, suggesting that the Gosan site is strongly influenced by the continental outflow from China, Korea and Japan.

Total ketoacid concentrations ranged from 80 to 310 ng m⁻³ (av. 170 ng m⁻³) in biomass burning aerosols versus 8-170 ng m⁻³ (av. 40 ng m⁻³) in marine aerosols. Total dicarbonyl concentrations ranged from 30 to 90 ng m⁻³ (av. 60 ng m⁻³) in biomass burning aerosols versus 2-110 ng m⁻³ (av. 15 ng m⁻³) in marine aerosols. Graham et al. [2002] reported two ketoacids, namely glyoxylic and pyruvic acids, whose concentrations ranged from 10-230 ng m⁻³ with the mean value of 80 ng m⁻³ in samples collected from the same site during a biomass burning period (1-29 October 1999). These concentrations in marine aerosols are similar to those (ketoacids: 2-170 ng m⁻³, av. 50 ng m⁻³; dicarbonyls: 0.1-85 ng m⁻³, av. 12 ng m⁻³) reported for aerosol samples collected at the same site between April 2001 and March 2002 [Kawamura et al., 2004].

Diacids, ketoacids and α -dicarbonyls accounted for 1.5%, 0.1%, and 0.05% of OC, respectively, in biomass burning aerosols and 6.6%, 0.5%, and 0.3%, respectively, in marine aerosols (Table 2). On the other hand, their contributions to WSOC were found to be 2.3%, 0.2%, and 0.08%, respectively, in biomass burning aerosols and 12%, 0.8% and 0.4%, respectively, in marine aerosols (Table 2). The higher contributions of diacids and related compounds to the carbonaceous fraction in marine aerosols than in biomass burning aerosol suggest that marine aerosols are more photochemically aged.

3.2 Aerosol mass and its carbonaceous and ionic components

Table 3 gives a statistical summary of the concentrations of aerosol mass, carbonaceous materials and water-soluble inorganic ion in biomass burning and marine aerosols. Concentrations of carbonaceous materials are significantly higher in biomass burning aerosols than in marine aerosols. On average, EC is higher in biomass burning aerosols than in marine aerosols by a factor of 2, and TC, OC and WSOC are higher by factors of 10–15. Contributions of TC to

Abundance in bulk	Biomass burning	aerosols (n=15)	Marine aerosols (n=84)		
carbon (%)	Range	Average	Range	Average	
Organic carbon (OC)					
Total diacids	1.1-2.2	1.5	2-17	6.6	
Total ketoacids	0.07 - 0.2	0.1	0.2 - 1.2	0.5	
Total α -dicarbonyls	0.02 - 0.1	0.05	0.04 - 0.7	0.3	
Organic carbon (WSOC)					
Total diacids	1.7 - 3.1	2.3	4.2 - 26.4	12	
Total ketoacids	0.1 - 0.3	0.2	0.3 - 2.1	0.8	
Total α -dicarbonyls	0.04 - 0.1	0.08	0.08 - 1.1	0.4	

Table 2: Contributions of diacids, ketoacids and α -dicarbonyls to carbonaceous fractions (OC and WSOC) of biomass burning and marine aerosols.

aerosol mass are an order of magnitude higher in biomass burning aerosols than in marine aerosols. It is interesting to note that although the mean concentration of TN in marine aerosols is similar to that of biomass burning aerosols, the mean contribution of TN to aerosol mass is higher in marine aerosol than in biomass burning aerosols by a factor 2 (Table 3).

The relative abundances of carbonaceous materials (WSOC, WIOC and EC) and water-soluble inorganic ions to aerosol mass concentrations were also different between biomass and marine aerosols (Figure 3). As seen in Fig. 3, biomass burning aerosols are significantly more enriched with carbonaceous materials than marine aerosols. On average, the ratios of WSOC, WISOC, and EC to aerosol mass are 0.3, 0.2, and 0.2, respectively, in biomass burning aerosols versus 0.02, 0.02, and 0.01, respectively, in marine aerosols.

In contrast, marine aerosols are more enriched with water-soluble cations and anions. Na⁺ was the most abundant followed by NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ and K⁺ among the cations whereas SO_4^{2-} was the most abundant followed by Cl⁻, NO₃⁻, CH₃SO₃⁻ and F⁻ (Table 3). Higher abundance of SO_4^{2-} suggests that Gosan site is significantly influenced by the continental outflows from East Asia. On average, total cations to aerosol mass ratio is 0.05 in biomass burning aerosols and 0.09 in marine aerosols. Total anions to aerosol mass ratio is 0.03 in biomass burning aerosols and 0.25 in marine aerosols.

The concentrations of carbonaceous and inorganic fractions and their contributions to aerosol

Table 3: Organic, inorganic and isotopic composition of biomass burning and marine aerosols.

	Biomass burning a	erosols (n=15)	Marine aerosols (n=84)		
Components	Range	Average	Range	Average	
Bulk analyses ($\mu g m^{-3}$)					
Aerosol mass	83-190	110	27-268	82	
Total carbon (TC)	23-86	53	0.7 - 14	5.4	
Organic carbon (OC)	20-86	50	1-12	3.7	
Water-soluble organic carbon (WSOC)	18-51	31	0.2-7	2.1	
Elemental carbon (EC)	0.6-3.6	2.4	0.2-4	1	
Total nitrogen (TN)	1.2-4	2.2	0.2-9	2.5	
TC/aerosol mass (%)	28-45	46	1.3-16	6.4	
TN∕aerosol mass (%)	1.4-2.1	1.8	0.7 - 7	3.2	
Ion analyses ($\mu g m^{-3}$)					
Na ⁺	1.6 - 4.1	2.6	0.2 - 12	3.5	
$\mathrm{NH_4^+}$	0.3 - 2.2	1.3	0.1-6	1.7	
K^+	1-2.9	2	0.03-2	0.5	
Mg^{2+}	0.01 - 0.08	0.04	0.03-2	0.5	
Ca ²⁺	0.02 - 0.2	0.1	0.06-5	0.7	
F ⁻	0.05 - 0.2	0.1	0.001 - 0.12	0.02	
$CH_3SO_3^-$	0.2 - 0.6	0.3	0.007 - 0.3	0.06	
Cl-	0.05 - 0.4	0.1	0.08-33	6.1	
NO_3^-	0.4 - 4.9	2.1	0.7 - 20	4.4	
SO4 ²⁻	2.2 - 3.4	2.7	0.4-23	9.3	
Isotope analyses (‰)					
$\delta^{13}C$ (TC)	-26.1 to -23.5	-24.7	-26.5 to -20.5	-23.5	
δ^{15} N (TN)	+23.5 to +25.7	+23.5	+6.8 to +26.9	+15.1	



Figure 3 : Contributions of diacids and related compound groups to total molecular organics detected in biomass burning and marine aerosols. The Y axis begins at 60%, because the contributions of lower-molecular-weight diacids (C_2 - C_4) in both aerosols account for >60%, thus the relative abundances of other organics can be visualized.

mass concentrations in the size class of $PM_{2.5}$ in marine aerosols can be different from those in total suspended particles (TSP). The contributions of organic carbon (OC), cations, and anions to $PM_{2.5}$ mass concentrations are reported to be 10%, 20%, and 40%, respectively, in Gosan site [Yang et al., 2004] whereas their contributions to TSP mass concentrations are found to be 5%, 10%, and 30%, respectively, in our study of marine aerosols. These results suggest that OC and ions are more enriched in fine particles than in coarse particles.

3.3 Stable carbon and nitrogen isotopic composition of aerosols

The average value of δ^{13} C for TC in biomass burning aerosols was -24.7 % with a range of -26.1to -23.5 %, while it was -23.5 % in marine aerosols with a range of -26.5 % to -20.5 %. The δ^{13} C values in biomass burning aerosols suggest the predominance of C₃ plant burning over C₄ plant burning as sources of smoke aerosols. The dominant presence of C₃ plants is characterized at the sampling site and its neighboring areas from which smokes are transported [Kundu et al., 2010a]. The average δ^{13} C value in aerosols collected from the C₃ plantdominated Santarém region of Brazil was reported to be -25.8 % with a range of -26.9 % to -24.9 % [Martinelli et al., 2002]. The δ^{13} C values in marine aerosols from Gosan site can be interpreted by a significant contribution of carbonaceous aerosols from continental sources, whose δ^{13} C are lower than those from marine sources [Cachier et al., 1986]. This result is consistent with the fact that Gosan site is seriously influenced by continental outflows almost throughout the year [Kundu et al., 2010c]. Air masses are significantly transported to the Gosan site from eastern and northeastern China in spring, East China, China Sea and Pacific Ocean in summer, and northeastern China in autumn and winter [Kundu et al., 2010c].

The average δ^{15} N value of TN for biomass burning aerosols was +23.5 % with a range of +23.5 to +25.7 ‰, whereas it was +15.1 ‰ with a range of +6.8to +26.9 % for marine aerosols. Our average δ^{15} N value in biomass burning aerosol samples is higher by 12-13 % than those (10.6-11.5 %) reported in atmospheric aerosol samples collected from Santarém and Piracicaba regions in Brazil where major sources of aerosols were unburned vegetation tissues [Martinelli et al., 2002]. Higher δ^{15} N values in biomass burning aerosols could be interpreted by the fact that δ^{15} N of aerosol particles produced from the vegetation burns are higher than the source vegetation [Turekian et al., 1998]. The significant δ^{15} N variability in marine aerosols is due to the contributions of nitrogenous species from different sources in Gosan site because different air masses are transported from different sources. This variability can also be explained by an enhanced atmospheric processing of nitrogenous species during a long-range transport including oxidation of NO_x to HNO₃ and the subsequent gas-toparticle conversion via the reactions with NH₃, sea salts and dust particles [Kundu et al., 2010c].

Stable carbon and nitrogen isotope data of both marine and biomass burning aerosols are plotted in Figure 4. The figure shows that the isotopic signals of biomass burning aerosols are completely different from the marine aerosols, which are influenced by outflows from East Asian countries and marine air masses from the Pacific Ocean.



Figure 4 : Contributions of detected chemical components to aerosol mass concentrations of biomass burning and marine aerosols.



Figure 5 : δ^{13} C of total carbon (TC) versus δ^{15} N of total nitrogen (TN) in biomass burning and marine aerosols.

4. Conclusions

Biomass burning aerosol samples from the Fazenda Nossa Senhora Aparecida (FNS) site in Rondônia, Brazil and marine aerosols from the Gosan site, Jeju Island, were analyzed for bulk organics (TC, OC, WSOC, and EC) and water-soluble inorganic ions. They were also analyzed for molecular organics including diacids, ketoacids and α -dicarbonyls, stable carbon isotopic ratios of TC, and nitrogen isotopic ratios of TN. A chemical mass closure approach demonstrates that biomass burning aerosols are enriched with carbonaceous materials (WSOC, WIOC and EC) whereas marine aerosols are enriched with watersoluble cations and anions. This study shows that molecular distributions of diacids and related compound as well as their contributions to total diacids and related compounds differ between biomass burning and marine aerosols. Several times higher contributions of diacids and related compound-carbon to OC and WSOC in marine aerosols than in biomass burning aerosols suggest that marine aerosols are more chemically aged. This study demonstrates that the δ^{13} C values of TC and $\delta^{15}N$ values of TN in biomass burning are quite different from those in marine aerosols influenced by pollution from the East Asian Continent.

Acknowledgements

This research was supported in part by the Japanese Ministry of Education, Science, Sport and Culture (MEXT) through grant-in-aid number 19204055 and also carried out within the framework of the Smoke, Aerosols, Clouds, Rainfall, and Climate (SMOCC) project, a contribution to the Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia (LBA). The authors gratefully acknowledge financial support by the European Commission (contract No. EVK-CT-2001-00110 SMOCC) and by the Max Planck Society. Financial support to S.K. by the MEXT is also acknowledged.

References

- Allen, A. G., and A. H. Miguel, Biomass burning in the Amazon-Characterization of the ionic component of aerosols generated from flaming and smoldering rainforest and savanna, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 486–493, 1995.
- Andreae, M. O., D. Rosenfeld, P. Artaxo, A. A. Costa, G. P. Frank, K. M. Longo, and M. A. F. Silva-Dias, Smoking rain clouds over the Amazon, *Science*, **303**, 1337–1342, 2004.
- Andreae, M. O., and D. Rosenfeld, Aerosol-cloudprecipitation interactions. part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols, Earth-Science Reviews, 89, 13-41, 2008.

- Baboukas, E. D., M. Kanakidou, and N. Mihalopoulos, Carboxylic acids in gas and particulate phase above the Atlantic Ocean, J. Geophys. Res., 105, 14459–14471, 2000.
- Cachier, H., P. Buat-Menard, M. Fontugne, and R. Chesselet, Long-range transport of continentally-derived particulate carbon in the marine atmosphere: evidence from stable carbon isotope studies, *Tellus*, **38B**, 161, 1986.
- Cachier, H., M. P. Brémond, and P. Buat-Ménard, Carbonaceous aerosols from different tropical biomass burning sources, *Nature*, **340**, 371–373, 1989.
- Carmichael, G. R., Y. Zhang, L.-L. Chen, -S. M. Hong, and H. Ueda, Seasonal variation on aerosol composition at Cheju Island, Korea, *Atmos. Environ.*, **30**, 2407–2416, 1996.
- Carmichael, G. R., -S. M. Hong, H. Ueda, -L. L. Chen, K. Murano, J. K. Park, Y. Lee, C. Kang, and S. Shim, Aerosol composition at Cheju Island, Korea, *J. Geophys. Res.*, 102, 6047–6061, 1997.
- Chen, L. -L., G. R. Carmichael, -S. M. Hong, H. Ueda, S. Shim, C. H. Song, Y. P. Kim, R. Arimoto, J. Prospero, D. Savoie, K. Murano, J. K. Park, H. -G. Lee, and C. Kang, Influence of continental outflows on the aerosol composition at Cheju Island, South Korea, *J. Geophys. Res.*, **102**, 28551–28574, 1997.
- Chesselet, R., M. Fontugne, P. Buat-Menard, U. Ezat, and C. E. Lambert, The origin of particulate organic carbon in the marine atmosphere as indicated by its stable carbon isotopic composition, *Geophys. Res. Lett*, **8**, 345, 1981.
- Crutzen, P. J., and M. O. Andreae, Biomass burning in the tropics: Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles, *Science*, 250, 1669–1678, 1990.
- Crutzen, P. J., and J. G. Goldammer (Eds.), *Fire in the environment: The Ecological, Atmospheric, and Climatic Importance of vegetation fires*, John Wiley, New York, 1993.
- Cruz, C. N., and S. N. Pandis, A study of the ability of secondary organic aerosol to act as cloud condensation nuclei, *Atmos. Environ.*, **31**, 2205–2214, 1997.
- Cruz, C. N., and S. N. Pandis, The effect of organic coatings on the cloud condensation nuclei activation of inorganic atmospheric aerosol, *J. Geophys. Res.*, 103, 13111-13123, 1998.
- Decesari, S., S. Fuzzi, M. C. Facchini, M. Mircea, L. Emblico, F. Cavalli, W. Maenhaut, X. Chi, G. Schkolnik, A. Falkovich, Y. Rudich, M. Clayes, V. Pashynska, G. Vas, I. Kourtchev, R. Vermeylen, A. Hoffer, M. O. Andreae, E. Tagliavini, F. Moretti, and P. Artaxo, Characterization of the organic composition of aerosols from Rondônia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 375-402, 2006.
- Falkovich, A. H., E. R. Graber, G. Schkolnik, Y. Rudich, W. Maenhaut, and P. Artaxo, Low molecular weight organic acids in aerosol particles from Rondônia, Brazil, during the biomass-burning, transition and wet periods,

Atmos. Chem. Phys., 5, 781-797, 2005.

- Fearnside, P. M., Fire in the tropical rain forests of the Amazon Basin, in Fire in the Tropical Biota (Ecological Studies 84), edited by J. G. Goldammer, pp 106–115, Springer-Verlag, New York, 1990.
- Gao, S., D. A. Hegg, P. V. Hobbs, T. W. Kirchstetter, B. I. Magi, and M. Sadilek, Water-soluble organic components in aerosols associated with savanna fires in southern Africa: Identification, evolution, and distribution, J. Geophys. Res., 108, 8491, doi:10.1029/2002JD002324, 2003.
- Graham, B., O. L. Mayol-Bracero, P. Guyon, G. C. Roberts, S. Decesari, M. C. Facchini, P. Artaxo, W. Maenhaut, P. Koll, and M. O. Andreae, Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia-1. Characterization by NMR and GC-MS, *J. Geophys. Res.*, **107**, 8047, doi:10.1029/2001JD000336, 2002.
- Hoell, J. M., D. D. Davis, S. C. Liu, R. Newell, M. Shipham, H. Akimoto, R. J. McNeal, R. J. Bendura, and J. W. Drewry, Pacific Exploratory Mission-West A (PEM-WEST A): September-October 1991, *J. Geophys. Res.*, 101, 1641–1653, 1996.
- Hoell, J. M., D. D. Davis, S. C. Liu, R. E. Newell, H. Akimoto, R. J. McNeal, and R. J. Bendura, The Pacific Exploratory Mission-West Phase B: February-March, 1994, J. Geophys. Res., 102, 28223–28239, 1997.
- Hoffer, A., A. Gelencsér, M. Blaszó, P. Guyon, P. Artaxo, and M. O. Andreae, Diel and seasonal variations in the chemical composition of biomass burning aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3505–3515, 2006.
- Huebert, B. J., T. Bates, P. B. Russel, G. Y. Shi, Y. J. Kim, K. Kawamura, G. Carmichael, and T. Nakajima, An overview of ACE-Asia: Strategies for quantifying the relationships between Asian aerosols and their climate impacts, J. Geophys. Res., 108, 8633, doi:10.1029/2003JD 003550, 2003.
- Kaufman, Y. J., and R. S. Fraser, The effect of smoke particles on clouds and climate forcing, *Science*, 277, 1636–1639, 1997.
- Kaufman, Y. J., D. Tanre, and O. Boucher, A satellite view of aerosols in the climate system, *Nature*, **419**, 215–223, 2002.
- Kawamura, K., and K. Ikushima, Seasonal Changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2227–2235, 1993.
- Kawamura, K., and K. Usukura, Distribution of low molecular weight dicarboxylic acids in the North Pacific aerosol samples, *J. Oceanogra.*, **49**, 271-283, 1993.
- Kawamura, K., and F. Sakaguchi, Molecular distributions of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropic, *J. Geophys. Res.*, 3501–3509, 1999.
- Kawamura, K., M. Kobayashi, N. Tsubonuma, M. Mochida, T. Watanabe, and M. Lee, Organic and inorganic compositions of marine aerosols from East Asia: Seasonal variations of water soluble dicarboxylic acids, major ions, total carbon and nitrogen, and stable C and N isotopic composition, In: Geochemical Investigation in

Earth and Space Science; A Tribute to Issac R. Kaplan (eds. R. J. Hill et al.), *The Geochemical Society*, Publication Series No.9, Elsevier, 243–265, 2004.

- Kerminen, V. -M., C. Ojanen, T. Pakkanen, R. Hillamo, M. Aurela, J. Merilainen, Low-molecular weight dicarboxylic acids in an urban and rural atmosphere, *J. Aerosol. Sci.*, **31**, 349–362, 2000.
- Kim, Y. P., S. -G. Shim, K. C. Moon, C. -G. Hu, C. H. Kang, and K. Y. Park, Monitoring of air pollutants at Kosan, Cheju Island, Korea, during March-April 1994, J. Appl. Meteorol., 1117-1126, 1998.
- Kundu, S., K. Kawamura, T. W. Andreae, A. Hoffer, and M. O. Andreae, Diurnal variation in the water-soluble inorganic ions, organic carbon and isotopic compositions of total carbon and nitrogen in biomass burning aerosols from the LBA-SMOCC campaign in Rondônia, Brazil, J. Aerosol. Sci., 41, 118-133, 2010a.
- Kundu, S., K. Kawamura, T. W. Andreae, A. Hoffer, and M. O. Andreae, Molecular distributions of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and α-dicarbonyls in biomass burning aerosols: Implications for photochemical production and degradation in smoke layers, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 2209–2225, 2010b.
- Kundu, S., K. Kawamura, and M. Lee, Seasonal variation of the concentrations of nitrogenous species and their nitrogen isotopic ratios in aerosols at Gosan, Jeju Island: Implications for atmospheric processing and source changes of aerosols, under revision in *J. Geophys. Res.* -*Atmos.*, 2010c.
- Kundu, S., K. Kawamura, and M. Lee, Seasonal variations of diacids, ketoacids, and α -dicarbonyls in marine aerosols at Gosan, Jeju Island: Implications for their formation and degradation during long-range transport and sources, under revision in *J. Geophys. Res.* -*Atmos.*, 2010d.
- Lee, M., M. Song, K. J. Moon, J. S. Han, G. Lee, and K. -R. Kim, Origins and chemical characteristics of fine aerosols during the northeastern Asia regional experiment (Atmospheric Brown Cloud-East Asia Regional Experiment 2005), *J. Geophys. Res.*, **112**, doi:10.1029/2006JD 008210, 2007.
- Legrand, M., S. Preunkert, T. Oliveira, C. A. Pio, S. Hammer, A. Gelencsér, A. Kasper-Giebl, and P. Laj, Origin of C₂-C₅ dicarboxylic acids in the European atmosphere inferred from year-around aerosol study conducted at a west-east transect, *J. Geophys. Res.*, **112**, D23S07, doi:10. 1029/2006JD008019, 2007.
- Martinelli, L. A., P. B. Camargo, L. B. L. S. Lara, R. L. Victoria, and P. Artaxo, Stable carbon and nitrogen isotopic composition of bulk aerosol particles in a C4 plant landscape of southeast Brazil, *Atmos. Environ.*, 36, 2427, 2002.
- Mayol-Bracero, O. L., P. Guyon, B. Graham, G. Roberts, M. O. Andreae, S. Decesari, M. C. Facchini, S. Fuzzi, and P. Artaxo, Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia-2. Apportionment of the chemical composition and importance of the

polyacidic fraction, J. Geophys. Res., 107, 8091, doi:10. 1029/2001JD000522, 2002.

- Mircea, M., M. C. Facchini, S. Decesari, F. Cavalli, L. Emblico, S. Fuzzi, A. Vestin, J. Rissler, E. Swietlicki, G. Frank, M. O. Andreae, W. Maenhaut, Y. Rudich, and P. Artaxo, Importance of the organic aerosol fraction for modeling aerosol hygroscopic growth and activation: a case study in the Amazon basin, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 3111-3126, 2005.
- Mochida, M., A. Kawabata, K. Kawamura, H. Hatsushika, and K. Yamazaki, Seasonal variation and origins of dicarboxylic acids in the marine atmosphere over the western North Pacific, J. Geophys. Res., 108, 4193, doi:10. 1029/2002JD002355, 2003a.
- Mochida, M., K. Kawamura, N. Umemoto, M. Kobayashi, S. Matsunaga, H. -J. Lim, B. J. Turpin, T. S. Bates, and B. R. T. Simoneit, Spatial distributions of oxygenated organic compounds (dicarboxylic acids, fatty acids, and levoglucosan) in marine aerosols over the western Pacific and off the coast of East Asia: Continental outflow of organic aerosols during the ACE-Asia campaign, J. Geophys. Res., 108, 8638, doi:10.1029/2002JD 003249, 2003b.
- Narukawa, M., K. Kawamura, N. Takeuchi, and T. Nakajima, Distribution of dicarboxylic acids and carbon isotopic compositions in aerosols from 1997 Indonesian forest fires, *Geophys. Res. Lett.*, **26**, 3101–3104, 1999.
- Narukawa, M., K. Kawamura, S. -M. Li, and G. W. Bottenheim, Stable carbon isotopic ratios and ionic composition of the high-Arctic aerosols: An increase in δ^{13} C values from winter to spring, *J. Geophys. Res.* -*Atmospheres*, 113, doi: 10.1029/2007JD008755, 2008.
- Novakov, T., and C. E. Corrigan, Cloud condensation nucleus activity of the organic component of biomass smoke particles, *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 2141–2144, 1996.
- Penner, J. E., C. C. Chuang, and K. Grant, Climate forcing by carbonaceous and sulfate aerosols, *Clim. Dyn.*, 14, 839–851, 1998.
- Ramanathan, V., P. J. Crutzen, J. T. Kiehl, and D. Rosenfeld, Atmosphere-Aerosols, climate, and the hydrological cycle, *Science*, **294**, 2119–2124, 2001.
- Sempéré, R., and K. Kawamura, Trans-hemispheric contribution of C_2 - C_{10} α, ω -dicarboxylic acids, and related polar compounds to water-soluble organic carbon in the western Pacific aerosols in relation to photochemical oxidation reactions, *Global*. *Biogeochem*. *Cycles*, **17**, 1069, doi:10.1029/2002GB001980, 2003.
- Sherwood, S., A microphysical connection among biomass burning, cumulus clouds, and stratospheric moisture, *Science*, **295**, 1272–1275, 2002.
- Skole, D. L., W. H. Chomentowski, W. A. Salas, and A. D. Nobre, Physical and human dimensions of deforestation in Amazonia, *Bioscience*, 44, 314–322, 1994.
- Solomon, P. A., J. L. Moyers, and R. Fletcher, High-Volume Dichotomous Virtual Impactor for the Fractionation and Collection of Particles According to Aerodynamic Size, *Aerosol Sci. Technol.*, 2, 455, 1983.

- Turekian, V. C., S. Macko, S. D. Ballentine, R. J. Swap, and M. Garstang, Causes of bulk carbon and nitrogen isotope fractionations in the products of vegetation burns: laboratory studies, *Chemical Geology*, **152**, 181, 1998.
- Turekian, V. C., S. A. Macko, and W. C. Keene, Concentrations, isotopic compositions, and sources of size resolved, particulate organic carbon and oxalate in

near-surface marine air at Bermuda during spring, J. Geophys. Res. -Atmos., 108, 4157, doi:10.1029/2002JD 002053, 2003.

Yang, H., J. Xu, W. Wu, C. H. Wan, and J. Z. Yu, Chemical characterization of water-soluble organic aerosols at Jeju Island collected during ACE-Asia, *Environ. Chem.*, 1, 13–17, doi:10.1071/EN04006, 2004.

大気エアロゾル中の低分子ジカルボン酸の 分布と安定炭素同位体比

河村 公隆1)

2010年2月13日受付, 2010年2月17日受理

低分子ジカルボン酸の安定炭素同位体比(δ^{13} C)の測定法について説明し,海洋エアロゾル試料中 のジカルボン酸の δ^{13} C値の特徴とそれから得られる大気化学情報解読の可能性について解説する. 本研究では赤道域を含む外洋大気中でシュウ酸など低分子ジカルボン酸が生物起源有機物の安定炭素 同位体比にくらべ極めて高い δ^{13} C値を示すことを見つけた.本稿では,その結果について概説する とともに,低分子ジカルボン酸の安定炭素同位体比を有機エアロゾルの光化学的変質(エイジング) のトレーサーとして使える可能性についても考察する.

Distributions and stable carbon isotope ratios of low molecular weight dicarboxylic acids in the atmospheric aerosols

Kimitaka Kawamura¹

Stable carbon isotopic composition (δ^{13} C) has been studied for C₂-C₉ diacids in the remote marine aerosols (n=32) collected from the Pacific Ocean including tropics (34°N-14°S, 140°E-150°W). Their isotopic compositions showed a diverse variation with the highest values in oxalic (C₂) acid (range: +4.1 to +15.3 ‰, av. +10.3 ‰), followed by malonic (C₃) acid (-11.2 to -3.1 ‰, av. -7.3 ‰) and succinic (C₄) acid (-29.9 to -11.2 ‰, av. -17.6 ‰). The isotope ratios generally decrease with an increase in their carbon chain length, showing the lowest value of azelaic (C₉) acid (av. -22.4 ‰). Although a significant enrichment of ¹³C in oxalic acid was found in all the remote marine aerosol samples, highest δ^{13} C values were observed in the samples collected in the equatorial Pacific. We found that the δ^{13} C values sharply increased as a function of ambient temperature and relative abundance of diacid-carbon in TC at a latitudinal transect in the western (0-35°N) and central equatorial Pacific (18°S to 20°N). This study suggests that photochemically induced degradation may be responsible to the enrichment of ¹³C in the C₂-C₄ diacids in the remote marine atmosphere. We propose that δ^{13} C values of small diacids can be used as potential tracer of photochemical aging of organic aerosols.

1. はじめに

低分子ジカルボン酸は有機エアロゾルの主成分の一つ として陸上・海洋・極域大気中に広く分布する.また,降 水・降雪中にも高い濃度で検出されている.ジカルボン 酸は極性が高く水溶性であることから,エアロゾル中で のジカルボン酸の存在は微粒子の凝結核能力を高める効 果を持つと考えられる(河村,2006).また,それらは雲 凝結核・氷晶核として水蒸気の凝結とその後の挙動を決 定し,雲による太陽光の反射に深く関与する.これま で,シュウ酸を主成分とするジカルボン酸の起源につい ては化石燃焼の燃焼過程などからの一次生成に加えて, 汚染性の芳香族炭化水素,生物起源の揮発性有機物,植物起源の不飽和脂肪酸などの光化学的酸化反応による二次的生成が提案されている(Kawamura et al.,1996;河村,2006).しかし,その起源,生成機構・経路については依然として不明な点が多い.

Kawamura and Watanabe (2004) は、低分子ジカル ボン酸の安定炭素同位体比(δ^{13} C)を測定する方法論を ガスクロマトグラフ/同位体比質量分析計(GC/IRMS) を用いて開発し、大気エアロゾルおよび降雪試料に応用 した.その結果、札幌で採取したエアロゾル・降雪試料 中のシュウ酸(C₂)の δ^{13} C値は、-17.0%から-28.4%の広い範囲で変動することを明らかにした.また、 シュウ酸の同位体比は、マロン酸(C₃)やコハク酸(C₄) に比べて高い値を示すことを報告した.Aggarwal and Kawamura (2008) は、札幌にて5月から7月に採取し たエアロゾル試料中の低分子ジカルボン酸の分子分布を

¹⁾ 北海道大学低温科学研究所

¹ Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0819, Japan

ガスクロマトグラフィー (GC) にて調べると共に、シュ ウ酸、マロン酸、コハク酸など低分子ジカルボン酸の安 定炭素同位体比を GC/IRMS にて測定した.その結果, シュウ酸が最も高い S¹³C 値 (平均 -18.8%) を示すこ とを明らかにし、ジカルボン酸の **δ**¹³C は炭素数の増加 と共に減少し、アゼライン酸(C₉)で最も低い値(平 均 -28.1%)を示すことを見いだした.また、シュウ 酸の前駆体であるグリオキサール (平均 -19.1%), グ リオキサール酸(-19.6%)およびピルビン酸(-20.3 ‰)も高い同位体比を示した.更に, C₂, C₃, C₄の δ¹³C は、水溶性有機炭素(WSOC)と有機炭素(OC)の濃度 比(WSOC/OC)が増加すると共に増大することを示し た.WSOC/OC比の増加は光化学的酸化によって有機 エアロゾルがより水溶性になることを意味している.こ の結果から Aggarwal and Kawamura (2008) は、低分 子ジカルボン酸の安定炭素同位体比は光化学的変質の進 行とともに増加することを提案し、**δ**¹³C が有機物のエ イジングのトレーサーに使えると考えた.

Wang and Kawamura (2006)は、日本から南極大陸 までの西部太平洋・南大洋上で採取した海洋エアロゾル 試料中の低分子ジカルボン酸,ケトカルボン酸などを測 定した.同時に、その安定炭素同位体比をGC/IRMS により測定した. すべての試料中でシュウ酸が最も高い 濃度を示し、マロン酸、コハク酸がそれに続いた.低分 子ジカルボン酸の濃度はアジア大陸・ニュージーラン ド・オーストラリアに近い海域で高い値を示した.ジカ ルボン酸などの安定炭素同位体比の分布は緯度的な特徴 を示すことがわかった. すなわち, シュウ酸の安定炭素 同位体比は赤道を含む低緯度でより高くなる傾向を,中 緯度ではより低くなる傾向を示した. C₂, C₃, C₄の **δ**¹³C 値は、日射強度と正の相関を示したことから、ジ カルボン酸の光化学的変質がその δ¹³C 変動を支配する 因子であると考えた.これらの研究は、ジカルボン酸の 光化学的変質の結果,水溶性有機物は同位体的により重 くなることを示すとともに、ジカルボン酸の安定炭素同 位体比が大気中での光化学的変質のトレーサーとして使 える可能性を示している.

本研究では、赤道域中部太平洋を含む外洋大気中で採取した海洋エアロゾル試料中の低分子ジカルボン酸の δ^{13} Cを測定することにより、太平洋大気中のジカルボン酸の起源および反応機構に関する新たな情報を入手することを目的にする.本稿では、個別ジカルボン酸の δ^{13} C測定法について解説し、海洋エアロゾル試料中のジカルボン酸の δ^{13} C値の分布の特徴を報告する.更に、ジカルボン酸の安定炭素同位体比から光化学的変質に関する新たな大気化学的情報の解読の可能性について考察する.

2. 測定法の原理と方法

ガスクロマトグラフ/同位体比質量分析計(GC/ IRMS)を用いた,低分子ジカルボン酸の測定原理につ いて以下に述べる.まず,エアロゾル試料から純水を用 いてジカルボン酸を抽出し,14% BF₃/n-ブタノールに よりブチルエステル誘導体を生成する(Kawamura and Ikushima,1993).ブチルエステルをGCに注入し,GC カラム上で相互に分離したエステル類を,オンラインで 燃焼管に導入し二酸化炭素に変換する.更に,生成した CO2をIRMSに導入して個別ジカルボン酸ブチルエス テルの安定炭素同位体比(δ^{13} C)を測定する(Kawamura and Watanabe, 2004).図1に装置の概念図を示す.

測定したエステルの同位体比 ($\delta^{13}C_{DIBE}$) と誘導体化試 薬である n-ブタノールの同位体比 ($\delta^{13}C_{BUOH}$) から,以下 の同位体マスバランス式を用いて,目的とするジカルボ ン酸の同位体比 ($\delta^{13}C_{Diacid}$)を計算した.用いた n-ブタ ノールの同位体比 ($\delta^{13}C_{BUOH}$)は, -29.70±0.19‰であ る.

$$\begin{split} \delta^{13}\mathrm{C}(\%) &= \left[(^{13}\mathrm{C}/^{12}\mathrm{C})_{\mathrm{sample}} / (^{13}\mathrm{C}/^{12}\mathrm{C})_{\mathrm{PDB \ std}} - 1 \right] \times 10^{3} \\ & \mathrm{HOOC}_{-}(\mathrm{CH}_{2})_{\mathrm{n}}^{-}\mathrm{COOH} + 2\mathrm{C}_{4}\mathrm{H}_{9}\mathrm{OH} \rightarrow \\ & (\mathrm{Unknown} \ \delta^{13}\mathrm{C}_{\mathrm{Diacid}}) \quad (\mathrm{Known} \ \delta^{13}\mathrm{C}_{\mathrm{BuOH}}) \\ & \mathrm{H}_{9}\mathrm{C}_{4}\mathrm{OOC}_{-}(\mathrm{CH}_{2})_{\mathrm{n}}^{-}\mathrm{COOC}_{4}\mathrm{H}_{9} \\ & (\mathrm{Measured} \ \delta^{13}\mathrm{C}_{\mathrm{DiBE}}) \end{split}$$

 $\delta^{13}C_{\text{DIBE}} = f_{\text{Diacid}} \times \delta^{13}C_{\text{Diacid}} + f_{\text{BUOH}} \times \delta^{13}C_{\text{BUOH}}$

ここで、 $f_{Diacid} \ge f_{BuoH}$ は、ブチルエステル分子におけ るジカルボン酸炭素とブタノール炭素の割合(分率)を 意味する.GC/IRMS 測定の直前に、 $n-C_{13}$ アルカン(-27.24±0.04‰)を内部標準としてエステル試料に添加 した.標準物質(C_2-C_6 ジカルボン酸)を用いた測定の誤 差は 0.8‰以下であった.GC/IRMS 測定は各試料につ き 2回おこない、平均値を求めた.



図1:ガスクロマトグラフ/同位体比質量分析計 (GC/IRMS) 装置の概念図.

103

3. 海洋エアロゾルの採取と試料の分析

海洋エアロゾル試料は,白鳳丸の航海(1990年9月から12月)により北緯34度から南緯14度,東経140度から西経150度の海域で採取された.航跡図を図2に示す.エアロゾル粒子は,ハイボリュームエアサンプラーと石英フィルター(500°Cで加熱し有機物を除去したもの)を用いて2日毎に採取された.フィルター試料は,テフロンライナーを埋め込んだスクリューキャップ付きのガラス瓶に密閉され冷凍保存された(Kawamura and Sakaguchi, 1999).

石英フィルターの一部を切り取り, 有機物を除去した 純水で3回抽出した後、ロータリーエバポレーターにて 濃縮し,窒素気流下で乾燥した.ジカルボン酸を含む画 分に BF₃/n-ブタノールを加えて、100℃、1 時間エステ ル化を行った. 生成したブチルエステル類をn-ヘキサ ンで抽出し、GC/FID にてジカルボン酸類の定量を 行った.全ての試料でシュウ酸(C₂)が最高濃度を示し (6.5-161 ng m⁻³), マロン酸 (C₃), コハク酸 (C₄) がそ れに続いた (Kawamura and Sakaguchi, 1999). ジカ ルボン酸の濃度は炭素数の増加と共に減少した.しか し、アゼライン酸(C_a)は、相対的に高い濃度を示した. シュウ酸の全ジカルボン酸濃度(10-248 ng m-3)に占め る割合は 45-75% (平均 65%) であり、アジア大陸近傍 から中部太平洋に行くに従いその割合は増加傾向を示し た.ジカルボン酸濃度は、大陸近傍で最大を示し赤道太 平洋で大きく減少したが, エアロゾル全炭素に占めるジ カルボン酸の割合は逆に赤道太平洋で最大値16%を示 した (Kawamura and Sakaguchi, 1999).



図2:太平洋上での海洋エアロゾルの採取経路 (KH90-2&3) (Kawamura and Sakaguchi, 1999).

ジカルボン酸の安定炭素同位体比の 測定結果と考察

図3に赤道域を含む北太平洋上で採取した大気エアロ ゾル試料中のジカルボン酸類の同位体比の平均値を示 す.海洋エアロゾル中の個々のジカルボン酸の δ¹³C 値 は、-30%以下から+15%まで大きく変動したが、同 位体比には特徴的な傾向が存在することがわかった. す なわち、ジカルボン酸の δ^{13} C 値はシュウ酸 (C₂) で極め て高い値を示し,炭素数の増加と共に低くなることであ る.特に、シュウ酸のδ¹³C値は、+4.1から+15.3‰ (平均+10.3%)と非常に高い値を示した. このように 高い値はこれまで研究されてきた陸上エアロゾルや沿岸 域の海洋エアロゾル試料中では測定されていない.ま た、マロン酸(C₃)(平均-7.2%)もこれまでに報告さ れた結果に比較して高い値を示した.これらの δ¹³C 値 は、C3 植物(-22 ‰から-33 ‰、平均-28 ‰)および C4 植物 (-9‰から-16‰, 平均-12‰) で報告されて きたバルク有機物のδ¹³C値と比べて著しく高く (Deines, 1980), これら低分子ジカルボン酸の起源は生 物由来の有機物そのものでは説明できない(Cachier et al., 1986; Sackett, 1987; Coffin et al., 1994). 一方, アゼライン酸(C₉)は、海洋または陸上植物起源のオレ イン酸など C-9 位に二重結合を持つ不飽和脂肪酸の光化 学的酸化により大気中で生成されるが(Kawamura and Gagosian, 1987), その S¹³C 値は-22.43 ‰ (平均) を示 した.この値は、陸起源有機物よりもむしろ海洋有機物 の δ¹³C 値に近い (Sackett, 1987; Hoefs, 1997). おそら く、アゼライン酸の前駆体は陸上起源ではなく、海洋起 源の不飽和脂肪酸であろう.シュウ酸,マロン酸など低 分子ジカルボン酸の高い ♂¹³C 値は, これらジカルボン 酸が生物から直接放出されたものではなく、むしろ大気 中での光化学的プロセスにより同位体分別が起こったこ とを示唆している (Wang and Kawamura, 2006). -方,炭素鎖のより長いアゼライン酸の δ¹³C は,前駆体



図3:北太平洋で採取した海洋エアロゾル中の低分子ジカル ボン酸の安定炭素同位体比(♂¹³C)の箱ひげプロット(最大, 最小および中央値). Cnは炭素数nの直鎖飽和ジカルボン 酸, PH はフタル酸, Fはフマル酸を示す.



図4:太平洋上で採取した海洋エアロゾル中のシュウ酸,マ ロン酸,アゼライン酸の安定炭素同位体比(♂¹³C)の緯度分 布.沿岸域(E. China Sea)のデータは,韓国・チェジュ島 Gosan サイトで採取したエアロゾル試料, Sapporoのデー タは北海道大学低温科学研究所の屋上で採取したエアロゾル 試料の結果である.

である起源有機物の同位体比をより反映すると考えられる.

図4に、主要なジカルボン酸の δ^{13} C値の太平洋上に おける緯度分布を示す.シュウ酸の δ¹³C 値は,中緯度 よりも低緯度で高い傾向にある. 同様の傾向は, マロン 酸でも認められる.比較のために,図4に韓国・チェ ジュ島で採取した海洋エアロゾルと札幌で採取したエア ロゾル試料中のシュウ酸の δ¹³C 値の範囲を示した.外 洋大気中のシュウ酸の安定炭素同位体比が沿岸域の値に 比べて如何に高いかが理解できる。今回得られた緯度分 布は,西部太平洋で観測されたジカルボン酸の δ¹³Cの 緯度分布の傾向(シュウ酸で最大-6.7%)と一致するが (Wang and Kawamura, 2006),同位体比の値は今回研 究された海域ではるかに高いことが特徴的である. C₂, C₃の高い同位体比が観測された場所が、日射が強くか つ陸から遠く離れた赤道中央太平洋であることから(図 2)、本研究の結果は、外洋大気中ではジカルボン酸が光 化学的プロセスをより強く受けている可能性を示してい る.一方,アゼライン酸の δ¹³C 値は,赤道付近でやや 高い値が見られたが、シュウ酸やマロン酸で見られた様 な緯度分布の傾向は認められなかった。むしろ、高緯度 側で高くなる様にも見える (図4).しかし、その理由に ついては現在のところよくわからない.

図5にシュウ酸の *d*¹³C を経度に対してプロットした.興味あることに、シュウ酸の同位体比はアジア大陸 に近い西部北太平洋から中部太平洋に向かって増加して いるのが観察された.この結果は、海洋大気中のシュウ 酸の安定炭素同位体比は外洋域でより高くなることを意 味している.おそらく、陸上に起源を持つエアロゾル中 のシュウ酸が大気中を長距離輸送される間に光化学的変 質を受け、同位体的に重くなる反応が起こっていると思 われる.これらのエアロゾル試料の多くは、低緯度で採



図5:太平洋上で採取した海洋エアロゾル中のシュウ酸の安 定炭素同位体比(*ざ*¹³C)の経度分布.

取されていることから,大気塊の起源域としてアジア域 だけでなく貿易風による中米からの大気輸送も関係して いると思われる.一方,海洋に起源を持つエアロゾル中 のシュウ酸も同様の光化学プロセスを受けることにより 同位体的に重くなっていると考えられる.

白鳳丸の航海中には、南北方向にかなりの長い距離を 移動する場面が2回あった(図2).図6に、東経140度 から148度の間で赤道付近から日本近海(北緯35度近 く)までを航海した時に採取した海洋エアロゾル試料中 のシュウ酸の ð¹³C 値をエアロゾル炭素に占めるシュウ 酸の割合に対してプロットする.一般に、都市大気など 大気中ではシュウ酸の光化学的生成が進行するとエアロ ゾル炭素に占めるシュウ酸の割合は増加することが知ら れている(Kawamura and Ikushima, 1993).今回分析 された海洋大気試料でも、シュウ酸のエアロゾル炭素に 占める割合は中部太平洋において増加することが観察さ れた(Kawamura and Sakaguchi, 1999).図6に示し た結果は、有機エアロゾルの光化学的変質が進行すると



図6:西部北太平洋(0-35°N, 140-148°E) で採取した海洋エ アロゾル中のシュウ酸の安定炭素同位体比(δ¹³C)とエアロゾ ル炭素に占めるシュウ酸態炭素の割合(Oxalic-C/TC)との関 係.



図7:中央太平洋(20°N-18°S, 180°E)で採取した海洋エアロ ゾル中のシュウ酸の安定炭素同位体比(δ¹³C)とエアロゾル炭 素に占めるシュウ酸態炭素の割合(Oxalic-C/TC)との関係.

共にシュウ酸のδ¹³C値が増加することを意味している.

同様の傾向は,日付変更線に沿って赤道を横断する北 緯 20 度から南緯 18 度までの航海で採取された海洋エア ロゾル試料中のシュウ酸の測定結果でも認められた(図 7 参照).この結果は,エアロゾル炭素に占めるシュウ 酸の割合が増えるときに,すなわち,有機エアロゾルが より変質をうけるときに,シュウ酸の同位体比はより高 い方向にシフトすることを支持している.

また,赤道から日本近海に至る西部北太平洋海域において採取したエアロゾル試料の分析結果より,気温が高いほどシュウ酸の安定炭素同位体比は高くなることがわかった(図には示していない).一般に,気温は低緯度で高いことから,この結果は日射の強さとも関係している.おそらく,気温よりも日射の方が同位体比の変化に影響すると思われる.南北方向の海洋観測で得られたこれらの結果は,海洋有機エアロゾルの光化学的変質が起こるときにシュウ酸の安定同位体比は高くなることを示している.

今回得られた同位体分別は生体中で起こる分別とは逆の傾向であり,生物過程ではとうてい説明できない.現在のところ直接的証拠はないものの,シュウ酸の高い同位体比は光化学的変質過程を通してもたらされたものであると考えられる.おそらく,様々な前駆体有機物の酸化過程の最終生成物としてシュウ酸が生成されるが,そのシュウ酸も光化学的に分解を受けていると思われる.その際に,¹²C-¹²C 結合は¹²C-¹³C 結合に比べて切断されやすいのであろう.その結果,光化学的分解を逃れたシュウ酸は¹³C を濃集することになると考えられる.

5. まとめ

西部北太平洋から赤道中部太平洋における海域で採取

された海洋エアロゾル試料中の解析から,低分子ジカル ボン酸,すなわち,シュウ酸およびマロン酸の安定炭素 同位体比が生物試料とは対照的に¹³Cを濃集しているこ とが明らかとなった.今回得られた中部赤道太平洋を含 む海洋エアロゾルの同位体比の結果は,これまで西部北 太平洋で報告された同位体比に比べてはるかに高い(最 大で20‰)ことから,中央太平洋のシュウ酸は同位体分 別を強く受けていることがわかった.本研究の結果は, シュウ酸など低分子ジカルボン酸の安定炭素同位体比を 測定することにより,エアロゾルの光化学的変質情報を 入手できる可能性を示している.今後,有機エアロゾル の光化学的変質(エイジング)が起こっている場所での 観測を更に行うと共に,室内実験によりシュウ酸の分解 における同位体分別を明らかにする必要がある.

謝辞

ジカルボン酸の安定炭素同位体比の GC/IRMS によ る測定を行った渡辺智美さんに感謝します.

参考文献

- Aggarwal S. G. and K. Kawamura (2008), Molecular distributions and stable carbon isotopic compositions of dicarboxylic acids and related compounds in the aerosols from Sapporo, Japan: Implications for the photochemical aging during long-range atmospheric transport, *J. Geophys. Res.*, **113**, D14301, doi: 10.1029/2007JD009365.
- Cachier, H., M. P. Buat-Ménard, M. Fontugne, and R. Chesselet (1986), Long-range transport of continentallyderived particulate carbon in the marine atmosphere: evidence from stable carbon isotope studies, *Tellus, Ser. B*, **38**, 161–177.
- Coffin R. B., Cifuentes L. A., and Elderidge P. M. (1994), The use of stable carbon isotopes to study microbial processes in estuaries, *In (eds. K. Lajtha and R. H. Michener): Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, Blackwell Sci. Pub., London, 222–240.
- Deines, P. (1980), The isotopic composition of reduced organic carbon, In: Handbook of Environmental Isotope Geochemistry (Eds. P. Fritz and J. Ch. Fontes), Elsevier, Amsterdam, 329-406.
- Hoefs, J. (1997), *Stable Isotope Geochemistry*, Springer, New York.
- 河村公隆(2006),大気中に存在する有機エアロゾルの組成分 布と変質,地球化学,40,65-82.
- Kawamura, K. and Gagosian, R. B. (1987), Implications of ω -oxocarboxylic acids in the remote marine atmosphere for photo-oxidation of unsaturated fatty acids, *Nature*, **325**, 330–332.
- Kawamura, K. and Ikushima, K. (1993), Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere, *Environ. Sci. Technol.* 27, 2227–2235.

- Kawamura, K., Kasukabe, H. and Barrie, L. A. (1996), Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: One year of observations, Atmos. Environ. **30**, 1709–1722.
- Kawamura, K. and Sakaguchi, F. (1999), Molecular distributions of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics, J. Geophys. Res., 104, 3501-3509.
- Kawamura, K and Watanabe, T. (2004), Determination of stable carbon isotopic compositions of low molecular weight dicarboxylic acids and ketocarboxylic acids in

atmospheric aerosol and snow samples, *Anal. Chem.*, 76, 5762–5768.

- Sackett, W. M. (1987), Stable carbon isotope studies on organic matter in the marine environment, In (Eds. P. Fritz and, J. Ch. Fontes): Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol.3, The Marine Environment, A., Elsevier, Amsterdam, 139–169.
- Wang, H., and Kawamura, K. (2006), Stable carbon isotopic composition of low-molecular-weight dicarboxylic acids and ketoacids in remote marine aerosols, J. Geophys. Res., 111, D07304, doi: 10.1029/2005JD006466.

三酸素同位体組成を指標に用いた 大気沈着窒素―森林生態系間相互作用の定量的評価法

角皆 潤¹⁾,小松 大祐¹⁾,代田 里子¹⁾, 中川 書子¹⁾,野口 泉²⁾,張 勁³⁾

2010年3月1日受付, 2010年3月8日受理

近年東アジア域を中心に大気中への人為的固定態窒素(NO_x など)の放出量が増大しつつあり、こ れがもたらす NO₃ 沈着量の増大が、森林などの陸上生態系に与える影響について関心が集まってい る.森林生態系は、大気から沈着する NO₃ (NO₃-atm</sub>)の多くを光合成(同化)過程において吸収し ていると一般に考えられているが、森林生態系は多要素からなる複雑系で不均質性が高い.さらに、 有機体窒素から再生した NO₃ (NO₃-re)に関しては放出源として挙動するため、ある森林生態系の局 所的観測から、全体の吸収量を定量化したり、森林生態系毎の吸収量の差異を評価したりすることは 難しい.そこで近年、NO₃ atm</sub> だけが自然発生源で唯一0以外の値を示し、かつ一般の反応過程おい て値が変化しない、NO₅ の三酸素同位体組成(Δ^{17} O 値)を利用する方法が提案されている[Michalski et al., 2004b; Tsunogai et al., 2010].これは森林生態系を経由して流出した地下水中に含まれる NO₃ の Δ^{17} O 組成が、大気から沈着した NO₃ と森林生態系内で生成した NO₃ の混合比を反映して いることを利用している.この新手法を用いることで、森林生態系環境に変化・擾乱を与えず、また 手間やコストを大幅に削減しながら、より信頼度の高い見積値の算出を実現出来る可能性がある.本 論文では東アジア域で初めて NO₃ の Δ^{17} O 組成を指標に用いて、大気から沈着した窒素と森林生態 系の相互作用を評価した研究 [Tsunogai et al., 2010] についてレビューし、その有用性を検証する.

Tracing the fate of atmospheric nitrate deposited onto a forest ecosystem using Δ^{17} O

Urumu Tsunogai¹, Daisuke D. Komatsu¹, Satoko Daita¹, Gholam Abbas Kazemi^{1,*}, Fumiko Nakagawa¹, Izumi Noguchi², Jing Zhang³

This paper reviews recent advances in using the ¹⁷O anomalies (Δ^{17} O) to trace the fate of atmospheric nitrate that had deposited onto a forest ecosystem, especially for the recent studies by Tsunogai et al. [2010] in which the fate of atmospheric nitrate deposited onto a forest ecosystem have been successfully traced by Δ^{17} O for the first time in East Asia. In the study, the stable isotopic compositions of nitrate in precipitation (wet deposition) and groundwater (spring, lake, and stream water) were determined for the island of Rishiri, Japan, which is a representative background forest ecosystem for East Asia. The deposited nitrate had large ¹⁷O anomalies with Δ^{17} O values ranging from +20.8 % to +34.5 % (n=32) with +26.2 % being the annual average. On the other hand, nitrate in groundwater had small Δ^{17} O values ranging from +0.9 % to 3.2 % (n=19), which corresponds to an mixing ratio of atmospheric nitrate to total nitrate of 7.4±2.6 %. Comparing the inflow and outflow of atmospheric nitrate in groundwater within the island, Tsunogai et al. [2010] estimated that the direct drainage accounts for 8.8±4.6 % of atmospheric nitrate that has deposited on the island and that the residual portion has undergone biological processing before being exported from the forest ecosystem.

2) 北海道環境科学研究センター

- ¹ Earth and Planetary System Science, Faculty of Science, Hokkaido University, Sapporo, Japan
- ² Hokkaido Institute of Environmental Sciences, Sapporo, Japan
- ³ Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, Toyama, Japan

* now at: Faculty of Earth Sciences, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran
 Correspondence to: U. Tsunogai (urumu@mail.sci.ho-kudai.ac.jp)

¹⁾ 北大院理

³⁾ 富山大院理工

1. はじめに

近年大気中への人為的固定態窒素(NOx など)の放出 量が増大している. Galloway らの見積もりによれば, 既に人為的放出量は、自然放出量を上回っており、2030 年には、さらに現在の2倍程度に増加すると予想してい る [Galloway et al., 2008]. 特に東アジア域では急速な 工業化と自動車の普及を背景に、放出量の増大が顕著で ある [Akimoto, 2003; Uno et al., 2007; Zhang et al., 2007]. 大気中に放出された NO_x の大部分は季節風に 乗って下流側の日本やその周辺に NO3 として沈着する ため、これが森林などの陸上生態系に変化を与える可能 性があり,森林の衰退 [e.g. Fenn et al., 1998],地下 水水質の劣化 [e.g. Murdoch and Stoddard, 1992; Williams et al., 1996],水環境の富栄養化 [e.g. Duce et al., 2008; Paerl, 1997], 生物相の変化 [e.g. Tilman et al., 1996], といった多様な環境問題に直結する可能 性が指摘されている.

大気から森林への固定態窒素負荷量の増大の帰結とし て,その森林域から渓流水・河川水・地下水などを通じ て流出する NO3 量が増大する可能性が古くから指摘さ れていて,固定態窒素負荷量の大小や森林衰退の有無の 指標として活用されている [Grennfelt and Hultberg, 1986; Tietema et al., 1998; Williams et al., 1996]. この ため様々な規模で森林域から流出する NO3 量のモニタ リング調査が行われてきているが、未だに大気から森林 への固定態窒素負荷量とその森林域から流出する NO₃ 量との関係の制御因子は明らかにはなっていない. その 原因の一つは、森林生態系内における NO3 の挙動が複 雑で,例えば,①硝化反応(有機体窒素からの NO₃生 成反応)の進行による希釈、②植物や微生物による取り 込み (同化), ③脱窒反応 (還元反応)の進行による分解, といった複数の過程を経てその濃度が変化するためであ 3.

これを解決する方法の一つとして,森林から渓流水・ 河川水・地下水を通じて流出する NO₃ の窒素あるいは 酸素の安定同位体組成が利用されてきた [Burns and Kendall, 2002; Campbell et al., 2002; Durka et al., 1994; Ohte et al., 2004; Williard et al., 2001].特に有用と考 えられたのは NO₃ の酸素安定同位体組成 (δ^{18} O) であ る.これは大気由来の NO₃ (NO₃-_{atm})は,硝化反応(有 機体窒素の再無機化)に由来する NO₃ (NO₃-_{re})と比較 すると,高い δ^{18} O 値で一般に特徴づけられるためであ る [Durka et al., 1994].

しかしながら、 δ^{18} O 値あるいは δ^{15} N 値といった天 然の安定同位体組成を指標に活用するには制約がある. もし森林から渓流水・河川水を通じて流出する NO₃ が 100%NO₃ - atm, もしくは100%NO₃ - re というのであれ ば、 δ^{18} O 値などの安定同位体組成を指標に簡単に見分 けることができる.しかし自然界では、両者の混合であ ることが普通である.端成分である NO3-atmにしても, また NO₃⁻re にしても,自然界の多数の支配要因を反映 してある程度端成分組成に広がりを持っており,一点に 集約されているわけではない [e.g. Michalski et al., 2004b].従って、安定同位体組成を指標に混合比を見 積もる場合,相当程度の誤差が付随する.特にNO₃-re にバラツキが大きいため,NO₃-atm が全NO₃に占める 混合比が小さければ小さいほど誤差は大きくなり、混合 比が20%を切るとほぼ誤差に埋もれて定量不能になっ てしまう.特に衰退の進んだ森林を除くと森林域から流 出する NO₃の大部分はこの 20%以下に分類されるた め,安定同位体指標の応用の範囲は限られていた. さら に, NO3 の一部が, 植物や微生物による取り込み(同 化)や脱窒反応による分解を受ける場合,これらは同位 体分別を伴うため, δ¹⁸O値にしてもあるいは δ¹⁵N値 にしても、値が変化してしまうという問題もあり、さら に安定同位体組成のトレーサーとしての活用の障害と なっていた.

このような δ^{18} O 値の指標としての制約に対して, Michalski et al. [2004b] は δ^{17} O 値を追加定量すること で,解決出来ることを示した.硝化反応によって生成す る NO₃⁻ (NO₃⁻_{re}) 中の O 原子は環境中の O₂ や H₂O に 由来し,一般的な化学反応 (質量依存の化学反応) を経 て NO₃⁻ となる.このため,NO₃⁻_{re} 中の O 原子の δ^{17} O 値と δ^{18} O 値の間には,以下の(1)式で定義される Δ^{17} O 値 [Kaiser et al., 2007; Miller, 2002] が 0 になるよう な,いわゆる「質量依存の関係」が成立する (図 1 参照).

$$\varDelta^{17} O_{\text{REF}}^{X} = \frac{1 + \delta^{17} O_{\text{REF}}^{X}}{(1 + \delta^{18} O_{\text{REF}}^{X})^{\beta}} - 1,$$
 (1)

ここで β は質量依存の関係を反映した定数であり、NO₃ については 0.5247 [*Kaiser et al.*, 2007; *Miller*, 2002] を使用するのが一般的である.

これに対して大気由来の NO_3^- (NO_3^- atm) には、この 「質量依存の関係」は例外的に成立しない(図1).何故な ら,NOxが大気中の光化学反応を経て生成する NO₃-_{atm} 中の O 原子は, 大気中のオゾン (O₃) に由来す るが,大気中のO₃の δ¹⁷O 値と δ¹⁸O 値の間には,対称 形 O₃ (すべて¹⁶O から形成された O₃)と非対称形 O₃ (末 端の〇原子の1つが170もしくは180に置換された O₃)の間の性質の差を反映して「質量依存の関係」が成 立しておらず、「質量依存の関係」と比較すると、170を より多く濃縮した大きな三酸素同位体異常(Δ¹⁷O>0) を示すからである [Michalski et al., 2003]. 従って, (1) 式で定義される Д¹⁷О 値 (三酸素同位体異常)を指標に用 いることで、 $NO_3^{-}_{atm}$ と $NO_3^{-}_{re}$ を区別することが出来 る. またこの Д¹⁷О 値は, それを含む NO3 が同化や分 解といった一般的な化学反応(質量依存の化学反応)を 経て部分的に除去されても変化しないため, NO₃-atm と



図1:大気沈着 NO₃⁻ (NO₃⁻ atm</sub>) およびその他の地球上の含酸素化合物の三酸素同位体組成.図中に太線で示したのが地球上の含酸素化合物一般に見られる「質量依存の関係」に相当し、有機体窒素から硝化反応を経て再生する NO₃⁻ (NO₃⁻ re) もこの線上に プロットされる.また Δ^{17} O値はこの図上で、「質量依存の関係」からの y 軸方向(δ^{17} O 軸方向)のズレに相当する(図中に両矢印で示した).一般の化学反応が引き起こす三酸素同位体組成の変化は「質量依存の関係」に対して平行な方向に進行するため、 Δ^{17} O 値は変化しない.

NO₃⁻reの混合比のみを反映する.従って NO₃⁻atm につ いて平均的な Δ^{17} O 値を求めておくことが出来れば,沈 着後の植物や微生物による取り込み(同化)の有無や脱 窒反応による分解の有無とは無関係に,NO₃⁻の Δ^{17} O 値からその中に含まれる NO₃⁻atm と NO₃⁻re の混合比を 一意に求めることが出来る. Michalski et al. [2004b] はさらに米国カリフォルニア州の半乾燥域から流出する NO₃⁻ について Δ^{17} O 値の実測を行い,その有用性を実 証した.

しかしならが, Michalski et al. [2004b] で用いられ た分析手法では, NO₃ の Δ^{17} O 値定量に多量の試料 (NO₃ 量で 10 μ mol 程度, NO₅ 濃度 1 μ mol/L の試料 だと 100 L)を必要とする上に,一試料の前処理(NO₃ を他の含酸素イオンから分離して濃縮し,沈殿として回 収する)と質量分析に多大な時間と高度な技術を必要と した.さらに塩濃度の高い試料は分析できなかった.こ のため, NO₃ の Δ^{17} O 値は,その有用性は注目されつ つも,トレーサーとして一般化しなかった.

これに対して,近年になって NO₃ を定量的に一酸化 二窒素 (N₂O) に変換した上で,この N₂O を連続フロー 法をベースとした質量分析システムに導入して Δ^{17} O 値 定量を実現する新しい分析手法が開発された [Kaiser et al., 2007; Komatsu et al., 2008; Tsunogai et al., 2008; Tsunogai et al., 2010]. この新しい分析手法を用いるこ とで,分析精度 (±0.2 ‰) を損なうこと無しに, Δ^{17} O 値定量に必要な NO₃量を従来法の 1/100 以下の 20 nmol 程度まで削減出来るようになり,また従来は分析 出来なかった高塩濃度試料も分析可能になった.一方で 前処理に所要する時間や労力は大幅に削減された. このため多様な水試料について NO₃ の Δ^{17} O 値定量 が実現するようになり,各種トレーサーとしての活用が まさに開始されつつある.特に Tsunogai et al. [2010] では,大気からの窒素負荷が小さい北海道の利尻島(5 kg ha⁻¹ a⁻¹ 未満)をフィールドとして,大気から同島に 沈着する NO₃ と同島の森林域から流出する NO₃ の両 方について,東アジア域では初となる Δ^{17} O 値定量を実 現し,大気から沈着した窒素と森林生態系の相互作用を 定量的に評価した.そこで本総説では,この Tsunogai et al. [2010]を中心に NO₃ の三酸素同位体組成 Δ^{17} O を 指標に用いた研究をレビューし,大気から沈着した窒素 と森林生態系の相互作用の定量的評価に関するその有用 性を解説・検証する.

2. 研究内容・手法について

2.1 利尻島について

Tsunogai et al. [2010] の研究フィールドとなった利 尻島は,北海道の北部に位置する円形の小島(面積 182.1 km²)である(図2).正円錐形をした利尻岳(標高 1,721 m)を中心とした火山島であるが,最後の噴火は 有史以前で,現在は噴気などの火成活動は見られない.

利尻島には大規模な河川が存在せず,同島の森林生態 系に沈着した降水(降雪)の大部分は,これとの相互作 用や部分的な蒸発を経た後に地下の火山岩層に浸透して 地下水となる.こうして形成された地下水は伏流水と なって利尻岳山体中の帯水層を下り,沿岸付近で湧水 (一部海底湧水を含む)となって地上に湧出し,湖沼や小 河川を形成する[Hayashi et al., 1999; Marui et al., 1999;



図2: (a)利尻島の位置,および,(b)島内の試料採取地点の地図(○:湧水,□:湖水,▲:河川水)[Tsunogai et al. 2010].国 設利尻酸性雨測定所の位置は■印で示した.各試料採取地点に付記した番号は,表1中のサイト番号に対応する.

Marui, 2003; *Yamaguchi and Ohara*, 1971; *Yamaguchi*, 1975]. トリチウムやハロカーボン類, SF₆ などをトレーサーに用いた地下水年代測定から,同島の地下水の平均滞留時間は5年から40年程度と見積もられている [*Asai et al.*, 2008].

同島の大部分は国立公園(利尻礼文サロベツ国立公園) に指定されているため、島内のローカルな人間活動が同 島の植生や水循環系に与える影響は無視出来ると考えら れる.このため、最終的に湧水となって地表に現れる同 島の地下水は、同島における大気沈着窒素と森林生態系 との相互作用の平均的な積分値を反映していると考える ことが出来る.さらに同島には、2000年から東アジア 酸性雨モニタリングネットワーク (EANET)の観測点の 一つである国設利尻酸性雨測定所が設置されて窒素沈着 速度を始めとした酸性雨関連パラメータの連続観測が行 われており [EANET, 2008; Noguchi et al., 2007], 大 気から沈着する窒素についても高精度・高確度の評価が 容易に実現出来る.ちなみに観測が始まった 2000 年か ら 2007 年までの平均値で見ると,同島の NO3 沈着速 度は12.7 mmol m⁻² a⁻¹, NH⁺ 沈着速度は19.3 mmol m⁻² a⁻¹で [EANET, 2008], これは総固定態窒素沈着 量に換算すると 4.5 kg ha⁻¹ a⁻¹ である.これは国内で も有数の低さで、同島の総固定態窒素沈着量は中緯度域 のバックグランドレベルに相当する.

また同島では1977年,1979年,2003年と計3回の広 域的な森林植生調査が行われ,多様で複雑な植生の詳細 が明らかになっている [*Haruki et al.*,2004]. 低地湿原 は針葉樹林であるアカエゾマツークマイザサ群落,利尻 岳山麓から山腹は針広混交林域に含まれる針葉樹林であ るエゾマツ,トドマツークマイザサ群落,さらに山頂近 くは上部広葉樹林のダケカンバーチシマザサ群落,ミヤ マハンノキーミヤマドジョウツナギ群落,針葉樹のハイ マツーチシマザサ群落が見られる.

2.2 試料について

Tsunogai et al. [2010] では、利尻島の主要な湧水、 湖水、河川水(湧水が形成した小河川水)を採取し、同 島の地下水(流出水)試料としている(表1および図2). まず現場で試料のpHと電気伝導率を計測し、ポリエチ レン製の遮光容器に複数回共洗いの上で分取して持ち帰 り、採取から48時間以内にGF/Fフィルター(孔径約 0.7 μ m)を用いて濾過して粒子や微生物を除き、分析ま で冷蔵保存した.また同一地点の地下水における長期的 な時間変化の有無を検証するため[*Tsunogai and Wakita*, 1995],第4番試料を採取した名水ファクトリー (図2中の10番のサイト;地下64mの井戸から揚水) において2007年7月から2009年3月の間に採取され、 濾過(0.2 μ m)された上でペットボトルに充塡され、札

表 1: Tsunoga_i et al. [2010] で得られた利尻島の湧水・湖水・河川水の各試料中に含まれていた NO₃ 濃度 および δ¹⁵N, δ¹⁸O, *Δ*¹⁷O の各同位体組成.

試料 番号	サイト名	サイト 番号*	採取日時 年/月/日	水温 ℃	pН	EC μS/cm	NO_3^- $\mu mol/l$	δ ¹⁵ N ‰	δ ¹⁸ Ο ‰	⊿ ¹⁷ O ‰
通水試料										
1	麗峰湧水	20	2007/09/27	6.7	6.5	123	20.4	-3.8	+1.0	+1.0
2	同上	20	2007/09/28	—	—	—	19.6	_	—	+0.9
3	清川発電所	17	2007/09/28	6.0	7	81	17.9	-1.4	+0.4	+1.8
4	名水ファクトリー	10	2007/09/28	6.8	7.1	77	29.8	-1.9	+3.6	+2.6
5 ^{\$}	同上	10	2007/07	_	_	_	28.7	-1.3	+4.2	+2.3
6\$	同上	10	2008/10	_	_	_	28.2	-3.0	+3.7	+2.7
7\$	同上	10	2009/01	_	_	_	30.7	-1.6	+2.7	+2.5
8\$	同上	10	2009/03	—	—	—	30.1	-2.3	+3.1	+2.2
9	鷺泊発電所	8	2007/09/28	5.7	7.1	73	35.5	-0.7	+1.3	+1.4
10	甘露名水	1	2007/09/28	6.4	6.9	97	9.7	+0.5	+5.2	+2.0
11	長寿乃泉	2	2007/09/28	8.0	7.2	345	0.1	+9.3	+17.6	_
12	姫沼湧水	6	2007/09/28	7.0	6.8	116	9.1	+0.8	+7.2	+3.2
13	雄忠志内	11	2007/09/29	6.2	6.7	88	17.6	-1.7	+5.2	+3.2
14	鰊泊海岸湧水	13	2007/09/30	6.5	7.0	89	7.6	+0.4	+5.0	+3.0
15 芙蓉橋上湧水		7	2007/09/30	6.7	6.9	102	16.9	+0.4	+2.8	+2.1
湖沼オ	 大試料									
16	清川発電所	17	2007/09/28	_	_	_	23.2	-1.7	+1.6	+1.9
17	姫沼	6	2007/09/28	12.0	7.4	76	0.1	+0.8	+18.8	_
18	オタドマリ沼	19	2007/09/29	13.9	5.8	112	0.2	+4.5	+45.0	_
河川水試料										
19	国勢橋	14	2007/09/30	8.1	7.0	83	21.4	+1.1	+2.0	+2.3
20	湧水川	15	2007/09/30	7.9	7.2	86	14.3	-2.6	+1.6	+2.3
21	ヤムナイ川	18	2007/09/30	7.7	6.9	103	17.3	-4.0	-0.2	+2.1
22	御幸内川	16	2007/09/30	8.0	6.2	101	18.4	+4.6	-0.7	+1.3
23	鰊泊南沢	12	2007/09/30	9.1	6.5	90	9.8	+3.7	+0.2	+1.3
24	一の沢橋	5	2007/09/30	7.6	7.1	118	9.1	-1.1	+0.4	+1.4
25	野塚橋	9	2007/09/30	8.5	7.2	97	14.8	-1.6	+0.3	+1.6
26	相生橋	3	2007/09/30	10.0	7.1	87	9.8	+0.2	+2.8	+1.4
25	夕凪橋	4	2007/09/30	7.7	7.1	91	12.7	-1.7	-1.6	+1.4

-:未定量

* 図2中のサイト番号

[§] 名水ファクトリーで揚水・濾過され、ボトリングされた市販のミネラルウォーター(商品名「利尻の水」) EC: 電気伝導率

幌市内の量販店で市販されていた商品名「利尻の水」に ついて,ボトリング時期の異なる4試料を集めて同じく 試料とした(表1中の第5番から第8番試料).

また Tsunogai et al. [2010] では大気から沈着する NO₃の同位体組成を評価するため,同島南部(45°7′11″ N, 141°12′33″E;図2)の標高40mに位置する国設利 尻酸性雨測定所 (RIO; Tanimoto et al., 2000) におい て, EANET の標準手法によって採取・保存された湿性 沈着試料も分析している.この試料は、同測定所でイン レットに直径 200 mm の漏斗(融雪ヒーター付き)を備 えた自動降水採取装置 (DKK 社 DRS-200) を使って内容 積1Lのポリエチレン製容器に採取・冷蔵保存された湿 性沈着試料で,各日毎に回収されたものである(一部一 週間保存して回収されたものも含む).回収した湿性沈 着試料は pH と電気伝導率を測定され,孔径 0.2 µm メ ンブレンフィルター (ADVANTEC 社 Dismic-25CS) で 濾過し,分析まで冷蔵保存された.なお Tsunogai et al. [2010] では、この湿性沈着試料中の同位体組成を、 全沈着 NO3 の同位体組成として活用している. これは

乾性沈着試料は回収頻度が異なることと、NO₃の乾性 沈着フラックスは小さく、NO₃の全沈着フラックスの 16%にしかならないこと [*Ministry of the Environment*, 2009], さらに札幌市内における観測では,湿性 沈着試料中の NO₃ と全沈着試料中の NO₃ に有意な同 位体組成の違いが見られなかったこと [角皆ほか,未公 表データ]を根拠としている.

2.3 分析法について

各水試料中の NO₃ 濃度は EANET の標準手法に 則って,イオンクロマトグラフを用いて定量された [*EANET*, 2008].また NO₃ の各同位体組成の測定に は,McIlvin and Altabet (2005)が開発し,Tsunogai et al. (2008)が改良した化学法 (Chemical Conversion 法) を使って試料中の NO₃ をまず N₂O 化し,これを連続フ ロー型の質量分析システム [*Komatsu et al.*, 2008] で定 量している.一分析に使用した試料は 15 mL,また測 定精度 (1 σ) は δ^{15} N 値が±0.3‰, δ^{18} O 値が±0.5‰, Δ^{17} O 値が±0.2‰であった.また各同位体組成は国際 標準物質である USGS-34 (δ^{15} N=-1.8‰, δ^{18} O=-27.93‰, Δ^{17} O=+0.04‰) と USGS-35 (δ^{15} N=+2.7 ‰, δ^{18} O=+57.5‰, Δ^{17} O=+20.88‰) を一次標準と して校正されたもので, δ^{15} N 値は大気 N₂, δ^{18} O 値お よび δ^{17} O 値は VSMOW を基準に表記されている.分 析法等の詳細は Tsunogai et al. [2010], および同論文 中の参考文献を参照して欲しい.

なお Tsunogai et al. [2010] で用いた Chemical Conversion 法では,測定対象分子である NO₃ と同時に, 試料中に共存している NO₂ も N₂O 化してしまうため, 正確には NO₂ 由来の N₂O の寄与分を別に求めて補正 する必要がある [*McIlvin and Altabet*, 2005]. しかし Tsunogai et al. [2010] で分析した試料はいずれも酸化 的で清浄な試料であり, NO₂ は検出限界以下 (NO₂/ NO₃ 比は 3 %以下) であったため, NO₂ 由来の N₂O の 補正は無視している.より有機汚染の進んだ地下水試料 等を分析する際には無視出来なくなる可能性があるの で,注意が必要である.

また Tsunogai et al. [2010] では, 式(1)として示した 指数表記式を Д¹⁷О 値の定義に採用している. これは △¹⁷O値に関して最も正確と考えられる定義式であり、 これを採用することで Kaizer et al. (2007)の報告値やさ らに O₂ や N₂O などより小さい Д¹7O 値しか示さない分 子と直接比較可能な Д¹⁷О 値となり, さらに混合比の変 化と Д¹⁷О 値の変化が直線関係を示すため便利である. しかし当該分野の先駆者である Thiemens やそこから 派生したグループ [Michalski et al., 2002; Michalski et al., 2004a; Michalski et al., 2005; Morin et al., 2008; Morin et al., 2009; Savarino et al., 2007; Savarino et al., 2008] は, 古典的な直線近似式 [Michalski et al., 2002]を NO₃の *Д*¹⁷O 値の定義に採用しているため、両 者の報告値を比較する場合には補正が必要となるので注 意して欲しい.将来的には指数表記式に統一されると予 想されるが, Д¹⁷О 値利用の萌芽期である現在は未だに 2つの定義が鼎立している.もしTsunogai et al. [2010] の Д¹⁷О 値を直線近似式の定義に換算すると,地 下水試料は0.03±0.02%低くなるだけなので分析誤差 を考慮すると無視できるが,大気沈着試料の場合は 0.9±0.1%高くなるため、無視できない可能性がある. 混乱を最小限にするため,少なくとも日本国内では,式 (1)として示した指数表記式を NO₃ の *Δ*¹⁷O 値の定義に 使用することを推奨する.

3. 結果について

3.1 大気沈着窒素の観測結果

Tsunogai et al. [2010] によって求められた,利尻島 の国設利尻酸性雨測定所で採取された湿性沈着試料中の NO_{3}^{-} (NO_{3}^{-} atm)の窒素($\delta^{15}N$),酸素($\delta^{18}O$),および 三酸素同位体組成 (Δ^{17} O) の時間変動 (2006 年4月から 2007 年3月まで)を図3に示す.NO₃-atm はいずれも大 きな三酸素同位体異常 (Δ^{17} O>0)を示し,最小でも+ 20.8‰,最大では2007 年2月23日から24日かけて採 取された降水試料(図3中に矢印で明示した)が示した+ 34.5‰に達した.二番目に大きな Δ^{17} O値が+31.5‰ であることを勘案すると,この最大値は特に大きな異常 であった.

観測された $NO_3^{-}_{atm}$ の $\Delta^{17}O$ 値は,大気中で NO_x か ら光化学的に $NO_3^{-}_{atm}$ が生成する反応経路上で,大き な $\Delta^{17}O$ 値を持つオゾン (O_3) から O 原子を受け取るこ とに起因していると考えられ [*Michalski et al.*, 2003], また $\Delta^{17}O$ 値の時間変動は,その反応経路が,季節変動 することを反映していると考えられる [*Michalski et al.*, 2003; *Morin et al.*, 2008].以下この反応経路の変化を



図3:国設利尻酸性雨測定所で採取された湿性沈着試料中の NO₃の同位体組成の時間変動(a: δ^{15} N値, b: δ^{18} O値, c: \varDelta^{17} O値)[Tsunoga₁ et al. 2010]. 曲線は年周期の最適三 角関数を表す.矢印で示したのは,最大の \varDelta^{17} O値を示した 2007年2月23-24日の試料のデータ.
⊿¹¹O 値を元に詳しく解析してみる.

まずO₃を介したNO-NO₂間の反応過程は可逆的で あると考えられるため, NO_xの起源とは無関係に, 大 気中の NO₂ は大きな Д¹⁷О 値を示すと予想される [Michalski et al., 2003; Morin et al., 2008]. しかし NO₂ に O原子がさらにもう1個付加して NO₃⁻atm が生成する 反応は多様で,これが NO₃-atm の Д¹⁷О 値の季節変動の 主要因になっていると考えられている [Michalski et al., 2003; Morin et al., 2008]. NO₂ から NO₃-atm が生成す る諸反応のうち、最も一般的なOH ラジカルとの反応 で生成する NO₃-atm は, OH 中の O 原子の Д¹⁷O 値が ほぼゼロと考えられることから、+17 %程度(中緯度で の見積値)の比較的小さな Д¹⁷O 値を示すと予想されて いる [Michalski et al., 2003; Morin et al., 2008; Morin et al., 2009]. 一方, NO₂ がさらに O₃ と反応して夜間 に安定な NO₃ ラジカルの生成を経由する場合は、これ より大きな Д¹⁷O 値を示すと予想されており [Michalski et al., 2003; Morin et al., 2008; Morin et al., 2009], NO₃ ラジカルと炭化水素や DMS 等との反応を経由し て NO₃-atm 生成に至る場合で+35%(中緯度での見積 値), NO₃ ラジカルがさらに NO₂ と反応して生成した N₂O₅のエアロゾル表面でのH₂Oとの不均一反応を経 由する場合で+29%(中緯度での見積値)程度と予想さ れている [Morin et al., 2009].

利尻島における $NO_{3}^{-}_{atm}$ の連続モニタリングデータ を基に, Tsunogai et al. [2010] は(3)式を用いて, 沈着 する $NO_{3}^{-}_{atm}$ の年平均 $\Delta^{17}O$ 値 ($\Delta^{17}O_{avg}$)を+26.2 ‰と 見積もった.

$$\mathcal{\Delta}^{17} O_{avg} = \frac{\sum_{i} (C_i \times V_i \times \mathcal{\Delta}^{17} O_i)}{\sum_{i} (C_i \times V_i)},$$
 (3)

なお(3)式中の C_i は各湿性沈着試料中の NO_3^- 濃度, V_i は各湿性沈着試料の総体積を示す.また(3)式中の $\Delta^{17}O$ を $\delta^{15}N$ や $\delta^{18}O$ に置き換えることで, $\Delta^{17}O$ と同様に,沈着する NO_3^- atm の年平均 $\delta^{15}N$ 値($\delta^{15}N_{avg}$)を-1.1‰,また年平均 $\delta^{18}O$ 値($\delta^{18}O_{avg}$)を+87.1‰と見積 もった.

Tsunogai et al. [2010] で求めた $\Delta^{17}O_{avg}$ 値は,米国 西海岸の La Jolla (33°N; Michalski et al., 2003) や米 国東海岸 Princeton (40°N; Kaiser et al., 2007) といっ た中緯度帯においてこれまで報告された NO₃⁻atm の Δ^{17} O_{avg} 値とほぼ一致している.また $\delta^{18}O_{avg}$ 値も過去の 報告値と良い一致を示している(+60 から+95 ‰: Michalski et al., 2003; +60 から+90 ‰: Morin et al., 2009). さらに $\Delta^{17}O$ 値や $\delta^{18}O$ 値の季節変化も,過去の 報告値とほぼ同様に, NO₂ と OH ラジカルとの反応が 主要 NO₃⁻atm 生成反応になる夏季に低下し, NO₂ と O₃ との反応が無視できなくなる冬季に上昇している.これ までの中緯度域における報告値は欧米 [Michalski et al., 2003; Michalski et al., 2004b; Kaiser et al., 2007] とそ の周辺の大西洋海域 [Morin et al., 2009] に限られてい たが, Tsunogai et al. [2010] が求めた東アジア域にお ける初の $\Delta^{17}O_{avg}$ 値および $\delta^{18}O_{avg}$ 値がこれらと一致し たことで,大気中における NO₃⁻atm の生成経路が Δ^{17} O_{avg} 値および $\delta^{18}O_{avg}$ 値を支配しており, NO_x の起源 とは無関係とする現在の $\Delta^{17}O$ 値の解釈は一層ゆるぎな いものになった.また NO₃⁻atm の生成経路としてもっ とも一般的と考えられている NO₂ と OH ラジカルとの 反応で生成する NO₃⁻atm の $\Delta^{17}O$ 値 (中緯度域で+17 ‰ 程度; Morin et al. [2009]) と比較すると,今回得られ た $\Delta^{17}O_{avg}$ 値は有意に大きい.つまり NO₂ と OH ラジ カルとの反応だけではこの $\Delta^{17}O_{avg}$ 値は説明がつかない ことを意味しており,他の生成経路で生成する NO₃⁻atm を相当程度考慮する必要があることを示唆している.

Tsunogai et al. [2010] で得られた NO₃⁻atm の Δ^{17} O 値の中で特筆すべき点として,図3中で矢印で示した 2007年2月23-24日の湿性沈着試料において観測され た大きな Δ^{17} O 値がある.この Δ^{17} O 値(+34.5‰)は, Tsunogai et al. [2010] で得られた全湿性沈着試料(32 試料)の Δ^{17} O 値の分散の2 σ を超える異常値である. 沈着フラックスの方も,年間全体の沈着フラックスの 10%超を占めるため,無視出来ない.先にも述べたよう に,NO₂と OH ラジカルとの反応ではこの Δ^{17} O 値は 到底説明がつかないため,NO₂ がさらに O₃ と反応して 生成する NO₃ ラジカルを経由して NO₃⁻atm となった可 能性が高い.

そこで Tsunogai et al. [2010] では, この大きな ⊿¹ァ O 値を示す NO₃-atm が得られた 2007 年 2 月 23-24 日前 後期間における国設利尻酸性雨測定所において観測され た、大気中の SO₂, NO₂, O₃, PM10 の連続モニタリ ングデータと比較検討して,この仮説の可否を検証し た. その結果,湿性沈着試料が得られた降水(降雪)イ ベント開始直前の 2007 年 2 月 22-23 日に,相当レベル に汚染された気塊が同島に飛来していることを見出した (図4).2月の同測定所のバックグランドレベルは, SO₂で約1 ppbv, NO₂で約1 ppbv, O₃で約40 ppbv, PM10 で約15 µg/m³ であるのに対して,この汚染気塊 は SO₂ で約6 ppbv, NO₂ で約6 ppbv, O₃ で約65 ppbv, PM10 で約 100 µg/m³を記録した. 2006 年 4 月 から2007年3月までの間に同測定所で観測された日平 均値で比較すると、2007年2月23日の日平均値は NO₂で上から2番目, SO₂とPM10で上から3番目に 相当し、また降水(降雪)を伴ったものでは、最高値で あった.

気塊のバックトラジェクトリー解析(Zeng et al., 2003)を実施したところ,この汚染気塊は,ユーラシア 大陸東端の北緯35度付近の沿岸部を3日前に通過して おり(図5),大気汚染が著しい北京もしくはその周辺域



図 4:2007 年 2 月 15 日から 3 月 11 日の間に国設利尻酸性雨測定所で観測された, SO₂ (上図○印), NO₂ (上図■印), O₃ (下図 ●印), PM 10 (下図□印)の時間変動 [Tsunogai et al. 2010]. 図中に「 T_a 」「 T_b 」「 T_c 」「 T_d 」として示した各点線は, 2 月 21-24 日の午前 0 時に相当し, 図 5 中に示した気塊のバックトラジェクトリー解析の各計算開始時間を示す.



図5:2007年2月21-24日の各日午前0時(T_a-T_d)に利尻島に飛来した気塊のバックトラジェクトリー(3日間)解析結果 [Tsunogai et al. 2010]. NCEP 再解析データを使用して,国立環境研究所の METEX により計算した(http://db.cger.nies.go. jp/metex/index.html).

[e.g. Guttikunda et al., 2005] からもたらされた汚染で ある可能性が高い.このような都市域に由来する汚染気 塊中では炭化水素の濃度が高く,またエアロゾル濃度も 非常に高いと考えられ,これが NO_3^- atm の生成反応と しては一般的でない NO_3 ラジカル経由の生成反応 (NO_3 ラジカルと炭化水素等との反応や, NO_3 ラジカ ルがさらに NO_2 と反応して生成した N_2O_5 と H_2O のエ アロゾル表面での不均一反応)を経由する NO_3^- atm を相 対的に増やしたと考えられる.また時期は冬季で日射も 弱く, NO_2 と OH ラジカルの反応が遅かったことも, 一因となっていると考えられる.

Tsunogai et al. [2010] の観測結果は、東アジア域に

おける大気汚染の進行が、将来的には大気質の変質をもたらし、NO₃ ラジカル経由の NO₃⁻atm 生成を促進する可能性が高いことを示唆するものである.また NO₃⁻atm の Δ^{17} O 値連続観測が、その指標としてきわめて有用であることも示しており、広い観測態勢が整備されることが望まれる.

勁

3.2 地下水(流出水)の結果

表1にTsunogai et al. [2010] で得られた利尻島の湧 水・湖沼水・河川水試料の NO₃ 濃度と同位体組成 (δ^{15} N, δ^{18} O, Δ^{17} O) の分析結果を示した. 湖沼水の2 試料 (表 1の第17番試料と18番試料)と, 湧水の1 試料 (表1 の第 11 番試料)では、NO₃ 濃度が定量限界以下であったため Δ^{17} O 値の定量が出来なかった.このうち、湖沼 水試料は、湧出後の滞留中に同化が進行したこと、また 湧水試料は、井戸中で脱窒が進行したことが原因と考え られる.この3 試料を除くと、各試料の NO₃ 濃度は5 μ mol/1以上あり、また水温、電気伝導度はこれまで同 島の地下水の値として報告された値(7±1°C,100±20 μ S/cm) [*Hayashi et al.*, 1999; *Yamaguchi and Ohara*, 1971] と整合的であった.そこで Tsunogai et al. [2010] では、この3 試料以外の湧水・湖沼水・河川水試料の NO₃ 濃度および同位体組成を、同島の地下水の NO₃ 濃度および同位体組成として議論した.

同一の試料採取地点から,試料採取日時のみを変えて 採取した試料(表1の1-2番の2試料,および4-8番の 5試料)の三酸素同位体組成(Δ¹⁷O値)は分析誤差内で 一致していた.これは同島における地下水の水収支およ び窒素収支の両方はその出入りがバランスしたいわゆる 定常状態に達しており,今回得られた地下水中のNO₅ の一連のΔ¹⁷O値は,少なくとも年スケールの長期平均 値として解釈出来ると考えられる.同島における地下水 の平均滞留時間は5から40年程度と見積もられており [Asai et al., 2008],本結論と整合的である.

地下水試料の Δ^{17} O値は,最小が+0.9‰,最大が+ 3.2‰となり,全試料が有意な三酸素同位体異常(Δ^{17} O>0)を示した.これはすべての地下水試料が大気由 来のNO₃ (NO₃⁻atm)を多少なりとも含んでいることを 示している.そこで,得られた Δ^{17} O値と,降水の観測 から求めた NO₃⁻atm の Δ^{17} O値の平均値(+26.2‰)を 用いて,(4)式から各地下水試料中の全NO₃ (以下 NO₃⁻total</sup>とする)に占める NO₃⁻atm の混合比(Catm/ Ctotal)を求めたところ,最小が3.4%,最大が12.2%と なり,平均値は7.4%と見積もられた.

$$\frac{C_{\text{atm}}}{C_{\text{total}}} = \frac{\varDelta^{17}O}{\varDelta^{17}O_{\text{avg}}},\tag{4}$$

つまり利尻島の地下水中の $NO_3^-_{atm}$ には平均7.4± 2.6%しか $NO_3^-_{atm}$ が含まれておらず,残りは有機体窒 素から再生した $NO_3^-(NO_3^-_{re})$ で占められていることが 明らかになった.

Tsunogai et al. [2010] で求めた地下水 NO₃ におけ る NO₃-_{atm} 混合比は,米国カルフォルニア州の一般の 渓流水 (3.1 から 7.7%,ただし荒天時を除く)や土壌水 (1.9 から 11.4%) について Δ^{17} O 値から求めた値 [*Michalski et al.*, 2004b] と一致している. Michalski et al. [2004b] では調査フィールド (カルファルニア州南部) の植生に関する詳細の記載は無いが,利尻とは明かに異 なると考えられる.それにも関わらず両者の見積値が一 致したことは,この見積値が森林生態系から流出する NO₃ 中の NO₃-_{atm} 混合比として一般的な値である可能 性を示唆している.今後も多様なフィールドで調査を実 施して検証を進める必要がある.

得られた C_{atm}/C_{total}の絶対値や,その試料間の分散 を支配する要因を探るため,各試料中に含まれる NO₃⁻atm の濃度 (Catm) を,各試料の NO₃ の濃度 (Ctotal) と *Δ*¹⁷O 値を元に(4)式から求めてみた(図 6; Tsunogai et al., 2010). NO₃ の濃度(C_{total})は最小7.6 から最大 35.5 μmol/lまで広く絶対値が分散する(分散値(1 σ) は約8µmol/l)のに対して,NO₃-atmの絶対濃度(Catm) は最小0.5から最大2.9 µmol/1となり, 平均1.2 μ mol/l で分散値(1 σ)はわずか0.6 μ mol/l であった. つまり NO₃ の濃度 (C_{total})の大小は各地下水試料に対す る NO₃-re の寄与の大小を反映したものであり, Catm は 地下水試料の種類や採取地点によらずほぼ一定であると 結論した [Tsunogai et al., 2010]. 一方降水中の Catm は 大きな分散を示すことが知られており, 例えば Tsunogai et al. [2010] で分析した降水試料中の Catm は 最小1.3 µmol/l から最大122.2 µmol/l まで幅広い分散 を示した. Tsunogai et al. [2010] ではこの結果を元に, 地下水中の C_{atm} (1.2±0.6 µmol/l) は,森林生態系が同 化・分解出来る NO3-atm の下限値に相当すると推定して いる.つまり涵養域ではこのレベルまで NO₃-atm の同 化もしくは分解が進行して停止するため,地下水中の Catm は均一になるという仮説である. 今後多様な森林 生態系から流出する NO₃ についてさらに Д¹'O 値分析 を進めることで、検証することが出来ると考えられる.

3.3 *△*¹⁷O-δ¹⁸O 相関を指標に用いた分解過程の評価

NO₃ の Δ^{17} O 値は森林生態系内で進行する分解過程 (同化や分解など)において変化しないが, δ^{18} O 値の方 は部分的な同化や分解の進行で大きく変化することが知 られている.安定同位体のこの特質を利用することで, 大気から沈着した NO₃ が森林生態系内で受けた分解過 程の進行程度を推定することが出来る.そこで図 7 に Tsunogai et al. [2010] で得られた利尻島の地下水試料 中の NO₃ の Δ^{17} O 値と δ^{18} O 値の関係を示した.その結



図 6:利尻島の湧水(○印),湖水(□印),河川水(▲印)の 各試料中に含まれていた大気沈着 NO₃ 濃度(C_{atm})と全 NO₃ 濃度(C_{total})の関係 [Tsunogai et al. 2010].



図7:利尻島の湧水 (〇印),湖水 (〇印),河川水 (\triangle 印)の 各試料中に含まれていた NO₃の δ ¹⁸O 値と Δ ¹⁷O 値の関係 [Tsunogai et al. 2010].

果,両者は良い直線関係を示すことが明らかになった ($r^2=0.63$).この直線関係をNO₃⁻atm の Δ^{17} O値であ る+26.2‰まで外挿すると、 δ^{18} O値は+80±26‰とな り,やはりNO₃⁻atm の δ^{18} O値(+87.1‰_{VSMOW})と誤差 内で一致することが明らかになった.つまり利尻島で は、 Δ^{17} O値同様に、 δ^{18} O値も基本的にはNO₃⁻atm の 混合比の大小を反映しており、沈着後の同化や分解など で受けた同位体分別の影響は極めて限定的であることが わかる.一方米国カルフォルニア州の半乾燥域から流出 する河川水中のNO₃⁻では、利尻で見られたような Δ^{17} O- δ^{18} O間の直線関係は見られなかった [*Michalski et al.*, 2004b].森林生態系内で進行する分解過程(同化や 分解など)の程度に関しては森林毎に個性があり、 Δ^{17} O - δ^{18} O間のプロットを通じてこれを評価出来る可能性が あることを示している.

一方,この直線関係を NO₃⁻re の Δ^{17} O 値である 0 ‰ の側に外挿すると、 δ^{18} O 値 は -4.2 ± 2.4 ‰_{VSMOW}と なった(図7).これは同島の森林生態系において生成す る NO₃⁻re の δ^{18} O 値の平均値に相当するものと考えら れる.海洋環境下で有機体窒素から硝化反応により再生 する NO₃⁻re の場合、硝化反応の途上における中間生成 物と海水との酸素同位体交換反応の進行により、その δ^{18} O 値は海水(δ^{18} O = 0 ‰_{VSMOW})とほぼ等しくなること が知られている [*Casciotti et al.*, 2002].ところが利尻 島において再生する NO₃⁻re の δ^{18} O 値は、同島の地下 水の δ^{18} O 値(-13 ± 1 ‰_{VSMOW})とは大きく異なる.これ はより大きな δ^{18} O 値を示す大気 O₂ (δ^{18} O=+23.88 ‰_{VSMOW} かそれ以上) [*Barkan and Luz*, 2005] 由来の O 原子の寄与の一部が反映されているものと考えられる. つまり同島の陸水環境下で有機体窒素から硝化反応によ り再生する NO_{3}^{-} reの場合,硝化反応の途上における中 間生成物と海水との酸素同位体交換反応の進行が不完全 であること示し,硝化反応の進行する環境が海洋とは大 きく異なっていることを示唆している [*Kool et al.*, 2007].

3.4 利尻島の窒素循環

Yamaguchi et al. [1975] は利尻島における広域的な 水循環調査を元に、同島周辺(海底部を含む)における 地下水の年間総湧出量を $1.68 \times 10^8 \text{m}^3$ と見積もった. 一方 Tsunogai et al. [2010] は、 Δ^{17} Oトレーサーを用 いることで、同島の地下水中には、 $1.2\pm0.6\,\mu\text{mol}/1$ の NO₃⁻atm が含まれていることを明らかにした(図6およ び表1). これらの見積値から、同島の森林生態系に沈 着した NO₃⁻atm のうち、直接系外に流出する NO₃⁻atm は 0.20±0.11×10⁶mol a⁻¹ であることがわかる(図8).

一方,同島の国設利尻酸性雨観測所における観測か ら,同島における単位面積あたりの NO_3^{-atm} 沈着フ ラックスは12.7 mmol m⁻² a⁻¹ と見積もられており (2000 年から2007 年までの NO_3^{-atm} 沈着フラックス平 均値) [*EANET*,2008],これを同島全域に適応すると, 同島における NO_3^{-atm} の総沈着フラックスは2.3×10⁶ mol a⁻¹ となる(図 8).したがって総沈着 NO_3^{-atm} に占 める直接流出率は,8.8±4.6%となり,これを単位面積 あたりの直接流出フラックスに換算すると1.1±0.6 mmol m⁻² a⁻¹ となる.つまり残りの約90% (11.6 mmol m⁻² a⁻¹)は、地下水中に流出する以前に、森林生 態系内で植物や微生物に取り込まれたり、分解されたり しているものと考えられる(図 8).

厳密にはこの見積もりにあたって、東アジア域におけ る NO₃⁻atm 沈着フラックスの増加分 [Akimoto, 2003] を 補正する必要がある.地下水の滞留時間(5年から40年 程度)を勘案すると、現在湧水などとして排出されてい る NO₃⁻atm が沈着した当時は、NO₃⁻atm 沈着フラック スはもっと小さかった可能性がある.ただ同島は酸性雨 に関してバックグランド域に立地しており、現在の NO₃⁻atm 沈着フラックス(4.5 kg ha⁻¹ a⁻¹ 程度)も国内 有数の低さである [EANET, 2008].国設利尻酸性雨測 定所における NO₃⁻atm 沈着フラックスの連続観測でも、 この10 年弱で特に顕著な上昇傾向は見えていない.こ のため Tsunogai et al. [2010] では補正を無視している が、別の場所で観測する場合には、何らかの補正が必要 になる可能性がある.

Tietema et al. [1998] は, ヨーロッパの演習林におい て長期間(9ヶ月から12ヶ月)に渡って林床に¹⁵N ラベ ルした硝酸塩やアンモニウム塩(¹⁵NH₄¹⁵NO₃ や Na¹⁵ NO₃)を散布しながら流出水を継続的にモニターするこ とで,流出する窒素量は窒素負荷量に比例し, 30 kg



図8:利尻島における NO₃ を中心とした窒素循環模式図.Tsunogai et al. [2010] で求められた年間フラックス量を,各矢印の 横に枠で囲んで示した(単位は 10⁶mol a⁻¹).

ha⁻¹ a⁻¹ 未満の低窒素負荷環境下における直接流出率を 2 から 35%と見積もった.これは Tsunogai et al. [2010] が NO₅ の Δ^{17} O 値を元に見積もった直接流出率 (8.8±4.6%)と比較すると,やや大きめの見積値となっ ている.これは¹⁵N ラベル法を用いた場合,一度森林 生態系内に有機体窒素として取り込まれながら短期間で 流出される¹⁵N が,直接流出としてカウントされてい ることを反映していると考えられ,¹⁵N ラベル法が過大 見積値となっている可能性を示唆する.また人工的な散 布は,その行為自体が森林生態系環境を天然の定常状態 から大きく変えてしまっている危険性もある. Tsunogai et al. [2010] が NO₅ の Δ^{17} O 値を元に見積 もった直接流出率の方が,低窒素負荷環境(5 kg ha⁻¹ a⁻¹未満)における,より現実的な直接流出率と考えら れる.

4. 結論・まとめ

利尻島の地下水中の NO₃⁻ は有意な三酸素同位体異常 ($\Delta^{17}O > 0$)を示し、その $\Delta^{17}O$ 値は+0.9‰から+3.2 ‰であった.ここから、NO₃⁻ の中の NO₃⁻ atm 混合比は 7.4±2.6%と見積もられ、また NO₃⁻ atm の直接流出率 は8.8±4.6%と見積もられた.つまり残りの NO₃⁻ atm は同島の陸上森林生態系によって吸収・分解されている ことが明らかになり、効率的な NO₃⁻ atm の除去が成さ れる健全な森林生態系と考えられる.この直接流出率 は、低窒素負荷環境(5 kg ha⁻¹ a⁻¹ 未満)下の森林生態 系における、信頼度の高い直接流出率の見積値であると 考えられる.

NO₃の三酸素同位体異常 (⊿¹⁷O) は陸上森林生態系に

おける窒素循環,特に大気からの NO_{3} atm 負荷量の変 化が与える影響を評価する上で,最良のトレーサになる だろう.本手法を人工の濃縮同位体トレーサーを用いた 研究と比較すると,森林生態系環境に変化・擾乱を与え ず,また手間やコストを大幅に削減しながら,より信頼 度の高い見積値の算出を実現出来る.今後多様な森林生 態系から流出する NO_{3} について $\Delta^{17}O$ 値分析を進める ことで,森林生態系における窒素循環の理解が増進する と期待される.

謝辞

利尻島の国設利尻酸性雨測定所における大気および降水の各種モニタリングデータは、環境省より提供されたものである.本研究は、環境省地球環境研究総合推進費 (革新型研究課題; RF-065),昭和シェル石油環境研究 助成財団(2005-B093),文部科学省科研費補助金 (20310003 および 20301822)の支援を受けて実現した.

参考文献

- Akimoto, H. (2003), Global air quality and pollution, *Science*, **302(5651)**, 1716-1719.
- Asai, K., et al. (2008), Residence time of submarine fresh groundwater discharge in Rishiri Island, north Japan: Application of groundwater age tracers of Tritium, CFCs and SF₆, *EOS*, *89(53)*, AGU Fall Meeting Suppl. Abstract (H53E-1134).
- Barkan, E., and B. Luz (2005), High precision measurements of ¹⁷O/¹⁶O and ¹⁸O/¹⁶O ratios in H₂O, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **19(24)**, 3737–3742.

- Burns, D. A., and C. Kendall (2002), Analysis of δ^{15} N and δ^{18} O to differentiate NO₃⁻ sources in runoff at two watersheds in the Catskill Mountains of New York, *Water Resour. Res.*, **38(5)**, doi:10.1029/2001WR000292.
- Campbell, D. H., et al. (2002), Pathways for nitrate release from an alpine watershed: Determination using δ^{15} N and δ^{18} O, *Water Resour. Res.*, **38(5)**, doi:10.1029/2001WR 000294.
- Casciotti, K. L., et al. (2002), Measurement of the oxygen isotopic composition of nitrate in seawater and freshwater using the denitrifier method, *Anal. Chem.*, **74**, 4905-4912.
- Duce, R. A., et al. (2008), Impacts of Atmospheric Anthropogenic Nitrogen on the Open Ocean, *Science*, **320(5878)**, 893-897.
- Durka, W., et al. (1994), Effects of forest decline on uptake and leaching of deposited nitrate determined from ¹⁵N and ¹⁸O measurements, *Nature*, **372(6508)**, 765–767.
- EANET (2008), *Data Report 2007*, 229 pp., Network center for EANET (Acid Deposition Monitoring Network in East Asia), Nigata, Japan.
- Fenn, M. E., et al. (1998), Nitrogen excess in north American ecosystems: Predisposing factors, ecosystem responses, and management strategies, *Ecol. Appl.*, 8(3), 706–733.
- Galloway, J. N., et al. (2008), Transformation of the Nitrogen Cycle: Recent Trends, Questions, and Potential Solutions, *Science*, **320(5878)**, 889-892.
- Grennfelt, P., and H. Hultberg (1986), Effects of nitrogen deposition on the acidification of terrestrial and aquatic ecosystems, *Water Air Soil Poll.*, **30**, 945-963.
- Guttikunda, S. K., et al. (2005), Impacts of Asian megacity emissions on regional air quality during spring 2001, J. Geophys. Res., 110(D20), doi:10.1029/2004jd004921.
- Haruki, M., et al. (2004), Forest vegetation in Rishiri and Rebun Islands in Hokkaido, Japan, *Rishiri Studies*, **23**, 27-91 (in Japanese with English abstract).
- Hayashi, T., et al. (1999), Characteristics of water chemistry of inland water and submarine discharged groundwater in Rishiri island, northern Japan, *J. Jpn. Assoc. Hydrol. Sci.*, **29(3)**, 123–138.
- Kaiser, J., et al. (2007), Triple oxygen isotope analysis of nitrate using the denitrifier method and thermal decomposition of N₂O, *Anal. Chem.*, **79(2)**, 599–607.
- Komatsu, D. D., et al. (2008), Determination of the ¹⁵N/¹⁴N, ¹⁷O/¹⁶O, and ¹⁸O/¹⁶O ratios of nitrous oxide by using continuous-flow isotope-ratio mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **22(10)**, 1587–1596.
- Kool, D. M., et al. (2007), Oxygen exchange between (de) nitrification intermediates and H_2O and its implications for source determination of NO_3^- and N_2O : a review, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **21(22)**, 3569–3578.
- Marui, A., et al. (1999), Visit to valuable water springs (46) Valuable water springs on Rishiri island in Hokkaido, Japan: Kanrozen spring and submarine groundwater discharge, *Jour. Jap. Assoc. Groundwater Hydrol.*, **41(3)**, 213-220.

- Marui, A. (2003), Groundwater conditions along the seawater/freshwater interface on a volcanic island and a depositional area in Japan *Geological Quarterly*, **47(4)**, 381-388.
- McIlvin, M. R., and M. A. Altabet (2005), Chemical conversion of nitrate and nitrite to nitrous oxide for nitrogen and oxygen isotope analysis in freshwater and seawater, *Anal. Chem.*, 77, 5589–5595.
- Michalski, G., et al. (2002), Determination of the total oxygen isotopic composition of nitrate and the calibration of a Δ^{17} O nitrate reference material, *Anal. Chem.*, **74(19)**, 4989–4993.
- Michalski, G., et al. (2003), First measurements and modeling of Δ^{17} O in atmospheric nitrate, *Geophys. Res. Lett.*, **30(16)**, doi:10.1029/2003GL017015.
- Michalski, G., et al. (2004a), Long term atmospheric deposition as the source of nitrate and other salts in the Atacama Desert, Chile: New evidence from mass-independent oxygen isotopic compositions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68(20), 4023–4038.
- Michalski, G., et al. (2004b), Tracing Atmospheric Nitrate Deposition in a Complex Semiarid Ecosystem Using Δ¹⁷ O, *Environ. Sci. Technol.*, **38(7)**, 2175–2181.
- Michalski, G., et al. (2005), Isotopic composition of Antarctic Dry Valley nitrate: Implications for NO_y sources and cycling in Antarctica, *Geophys. Res. Lett.*, **32(13)**, 10. 1029/2004GL022121.
- Miller, M. F. (2002), Isotopic fractionation and the quantification of ¹⁷O anomalies in the oxygen threeisotope system: an appraisal and geochemical significance, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 1881–1889.
- Ministry of the Environment (2009), *Report on long-term acid deposition monitoring (FY2003-2007)*, Ministry of the Environment (in Japanese).
- Morin, S., et al. (2008), Tracing the Origin and Fate of NO_x in the Arctic Atmosphere Using Stable Isotopes in Nitrate, *Science*, **322**, 730-732.
- Morin, S., et al. (2009), Comprehensive isotopic composition of atmospheric nitrate in the Atlantic Ocean boundary layer from 65 degrees S to 79 degrees N, J. Geophys. Res., 114, doi:10.1029/2008jd010696.
- Murdoch, P. S., and J. L. Stoddard (1992), The Role of Nitrate in the Acidification of Streams in the Catskill Mountains of New York, *Water Resour. Res.*, 28(10), 2707–2720.
- Noguchi, I., et al. (2007), Temporal trend of non-sea salt sulfate and nitrate in wet deposition in Japan, *Water, Air, and Soil Pollution: Focus*, **7**, 67-75.
- Ohte, N., et al. (2004), Tracing sources of nitrate in snowmelt runoff using a high-resolution isotopic technique, *Geophys. Res. Lett.*, *31*(L21506), doi:10.1029/2004GL 020908.
- Paerl, H. W. (1997), Coastal eutrophication and harmful algal blooms: Importance of atmospheric deposition and groundwater as "new" nitrogen and other nutrient sources, *Limnol. Oceanogr.*, **42**, 1154–1165.
- Savarino, J., et al. (2007), Nitrogen and oxygen isotopic

constraints on the origin of atmospheric nitrate in coastal Antarctica, *Atmos. Chem. Phys.*, **7(8)**, 1925–1945.

- Savarino, J., et al. (2008), The NO+O₃ reaction: A triple oxygen isotope perspective on the reaction dynamics and atmospheric implications for the transfer of the ozone isotope anomaly, *J. Chem. Phys.*, **128(19)**, doi:10. 1063/1061.2917581.
- Tanimoto, H., et al. (2000), The atmospheric impact of boreal forest fires in far eastern Siberia on the seasonal variation of carbon monoxide: Observations at Rishiri, a northern remote island in Japan, *Geophys. Res. Lett.*, 27(24), 4073–4076.
- Tietema, A., et al. (1998), The fate of N-15-labelled nitrogen deposition in coniferous ecosystems, *Forest Ecol. Manag.*, **101(1-3)**, 19-27.
- Tilman, D., et al. (1996), Productivity and sustainability influenced by biodiversity in grassland ecosystems, *Nature*, **379**, 718-720.
- Tsunogai, U., and H. Wakita (1995), Precursory chemical changes in ground water: Kobe earthquake, Japan, *Science*, **269**, 61–63.
- Tsunogai, U., et al. (2008), Sensitive determinations of stable nitrogen isotopic composition of organic nitrogen through chemical conversion into N₂O, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **22(3)**, 345–354.

Tsunogai, U., et al. (2010), Tracing the fate of atmospheric

nitrate deposited onto a forest ecosystem in eastern Asia using Δ^{17} O, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 1809–1820.

- Uno, I., et al. (2007), Numerical study of the atmospheric input of anthropogenic total nitrate to the marginal seas in the western North Pacific region, *Geophys. Res. Lett.*, 34, doi:10.1029/2007GL030338,032007.030309.
- Williams, M. W., et al. (1996), Nitrogen Saturation in the Rocky Mountains, *Environ. Sci. Technol.*, 30(2), 640–646.
- Williard, K. W. J., et al. (2001), ¹⁸O isotopic separation of stream nitrate sources in mid-Appalachian forested watersheds, *J. Hydrol.*, **252**, 174–188.
- Yamaguchi, H., and T. Ohara (1971), Groundwater in Rishiri Island, Hokkaido : No.1, *Jour. Jap. Soc. Eng. Geol.*, 12, 109–120.
- Yamaguchi, H. (1975), Hydrologic balance in the Island of Rishiri, *Rep. Geol. Survey Hokkaido*, 47, 1-21.
- Zeng, J., et al. (2003), A study of trajectory quality using methane measurements from Hateruma Island, Atmos. Environ., 37, 1911–1919.
- Zhang, X. Y., et al. (2007), The trend, seasonal cycle, and sources of tropospheric NO₂ over China during 1997– 2006 based on satellite measurement, *Science in China*, *Ser. D*, **50(12)**, 1877–1884.

有機化合物の分子レベル安定炭素・ 水素同位体比測定法の大気化学への応用

山本 真也¹⁾,河村 公隆¹⁾

2009年12月22日受付, 2010年2月5日受理

大気エアロゾル中の陸上高等植物バイオマーカーは,有機物トレーサーとして,低-中緯度域にお ける陸起源有機物の長距離輸送の実態解明に大きく貢献してきた.しかし,北西太平洋域など中-高 緯度域に長距離輸送される陸起源有機物の起源・輸送過程の詳細を明らかにするためには,従来の起 源域指標に代わる新たな指標が必要不可欠である.近年,筆者らによる有機エアロゾルの同位体地球 化学的研究により,各有機分子の安定水素同位体比にその起源・輸送に関する情報が記録されている ことがわかってきた.本稿では,最近の分子レベル安定同位体比の測定例について解説し,都市エア ロゾルへの応用例を紹介する.

Application of compound-specific stable carbon and hydrogen isotopic measurements to the studies of atmospheric chemistry

Shinya Yamamoto¹, Kimitaka Kawamura¹

The Asian continent is the major source region of terrigenous organic matter transported to the northwestern Pacific. However, biomarker proxies, such as molecular composition and compound-specific carbon isotopic ratios of leaf wax *n*-alkanes, do not have enough resolution for the recognition of their source vegetation in mid-high latitudes. Hence, development of a novel biomarker proxy is required to reveal their detailed source area and transport pathways. Our recent studies show that the compound-specific hydrogen isotopic compositions (δD) of atmospheric *n*-alkanes could provide the key to better understanding the long-range transport in the East Asia-northwestern Pacific regions.

1. はじめに

陸起源物質の外洋への大気輸送は、19世紀中頃から 既に報告がある(Darwin, 1846).1970~80年代には、 大気中・海洋堆積物中の陸起源ダストの観測や陸上高等 植物に由来する有機物の解析が進み、陸起源物質の長距 離輸送という概念が確立された.大気輸送される陸起源 有機物フラックスは、2.6~10.1×10¹⁴ g/year (Chester, 2001)と、その河川によるフラックス(4.0×10¹⁴ g/ year; Hedges et al., 1997)に匹敵し、全球的な炭素循 環において重要な役割を果たしている.しかし、大気・ 河川それぞれが陸起源有機物の運搬に果たす役割は地理 的に異なっており、その全体像の理解には、地域レベル での運搬メカニズムの解明が欠かせない.

大気中には, 直鎖飽和脂肪族炭化水素・直鎖飽和脂肪

族アルコール・直鎖飽和脂肪酸(以下 n-アルカン・アル コール・脂肪酸)をはじめとする様々な有機化合物が含 まれているが、その内、奇数優位性を示す C25 から C35 の *n*-アルカンや, 偶数優位性を示す C₁₆ から C₃₆ のア ルコールや脂肪酸は,陸上高等植物の葉ワックスを構成 する主要化合物であり(Eglinton et al., 1962; Eglinton and Hamilton, 1967), 陸上高等植物(陸起源) バイオ マーカーとして知られる.これら葉ワックスを構成する 有機化合物は、風によって葉表面から直接剝離され (Conte and Weber, 2002a, b), また, 落葉などにより 土壌中に保持されていたものが、土壌と伴に舞い上げら れ,大気中へ移行するため,長距離輸送される陸起源有 機物の起源・輸送の重要なトレーサーとなる (Simoneit, 1997).また、海洋に輸送された陸起源バイオマーカー の一部は,最終的に海洋堆積物中に保存され,過去の大 気循環や物質輸送、供給地の植生や乾湿環境の復元を可 能にする (Pancost and Boot, 2004).

大気エアロゾル中の陸上高等植物バイオマーカーの研 究は,1970年代後半以降,大西洋や太平洋の各海域で

¹⁾ 北海道大学 低温科学研究所

¹ Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0819, Japan

精力的に行われてきた(例えば Simoneit et al., 1977; Gagosian et al., 1981; Schneider et al., 1983; Gagosian and Peltzer, 1986; Gagosian et al., 1987). これら研究の概要は、河村(1995)の解説に詳しい、更 に、この十年では、大気中の主要な陸起源バイオマー カーである n-アルカン・アルコール・脂肪酸の各濃度組 成やそれら分子レベル安定炭素同位体比(δ¹³C), n-ア ルカンの平均鎖長(ACL)を起源域指標とした研究によ り、陸起源有機物の長距離輸送の理解は飛躍的に進展し た (Huang et al., 2000; Kawamura et al., 2003; Schefuß et al., 2003; Bendle et al., 2006, 2007). 本稿で は,これら起源域指標を用いた,陸起源有機物の長距離 輸送に関する近年の研究例を紹介するとともに、現在筆 者らが、新たな起源域指標として注目し研究を進めてい る大気エアロゾル中有機化合物の分子レベル水素同位体 組成(δD)についても紹介・解説を行う.なお、本稿は 2009年の北海道大学低温科学研究所研究集会(大気圏と 生物圏の相互作用)の講演内容の内,未公表部分を除い て詳述したものである.

2. 大気エアロゾル中の陸起源有機物の起源域 指標

陸上高等植物はその生育環境により,分子組成・安定 同位体組成が異なる葉ワックスを生合成することが知ら れており,大気エアロゾル中の陸上高等植物ワックスに 由来する有機化合物(陸起源バイオマーカー)から,そ の起源域の情報を読み取ることができる.こうした陸起 源バイオマーカーを用いた起源域指標の代表例として, まず,*n*-アルカンの平均鎖長(ACL;Poynter et al., 1989)が挙げられる.ACLとは,C₂₃からC₃₃の*n*-アル カン炭素鎖長の加重平均であり,以下の式で表される.

ACL=(Σ [Ci]×i)/ Σ [Ci] (*i*=23~33, C*i* は炭素数 *i* の *n*-アルカン濃度)

一般に、植物ワックスの ACL の違いは、その生育地の 気温や湿度を反映すると考えられており、例えば、北西 太平洋や大西洋では、大気エアロゾルや堆積物中の ACL が、緯度や季節に連動して変化することから、そ の起源・輸送過程の違いが議論されてきた(Gagosian and Peltzer, 1986; Poynter et al., 1989; Kawamura et al., 2003; Schefuß et al., 2003; Bendle et al., 2007). しかし、葉ワックス中のn-アルカンの ACL は、その 起源となる植物種によっても異なっており(Chikaraishi and Naraoka, 2003)、その解釈には注意が必要である。 最近では、植物の葉ワックスを構成するn-アルカンの 炭素数の変化が、温度や乾湿状態など生育環境の変化に 伴う葉からの蒸散を最小限にするための生理学的反応で あるとの指摘もある(Sachse et al., 2006).

また,葉ワックスに由来する3種のバイオマーカー (n-アルカン・アルコール・脂肪酸)の濃度組成もよく知 られた起源域指標である. 例えば, 中央太平洋の表層堆 積物(175°E)に含まれる陸起源バイオマーカー組成は、 低緯度域(15°N-15°S)で脂肪酸が相対的に多いのに対 し、中-高緯度域 (19°N-48°N) では n-アルカンが卓越す る (Ohkouchi et al., 1997). こうした緯度によるバイオ マーカー組成の違いは、前者が貿易風により運搬される 中央及び南アメリカのバイオマーカー組成を,後者が偏 西風により運搬されるアジア大陸のバイオマーカー組成 をそれぞれ記録しているためであると考えられている (Ohkouchi et al., 1997). 実際, 北西太平洋の海洋エア ロゾルからは、貿易風の卓越する7月から10月に脂肪 酸濃度が相対的に増加し,偏西風の卓越する11月から 6月にはその濃度が減少するという季節変動パターンが 報告されており (Kawamura et al., 2003), このことを 裏付けている.一方,西部太平洋~南大洋域では、オセ アニア起源のエアロゾルから高い脂肪酸及びアルコール 濃度が報告されている(Bendle et al., 2007). このよう に大気エアロゾルの起源域によってそれに含まれる陸起 源バイオマーカー組成が大きく異なる要因は,地域間で の植生の違いにあるのかもしれない(Kawamura et al., 2003).しかし、こうしたバイオマーカー組成の違いが それぞれどのような植生を反映しているのかについては 未だ明らかにされていない.

一方,起源域以外にも大気中の陸起源バイオマーカー 組成に影響を与える要因が存在する.例えば,北西大西 洋の大気エアロゾル中のアルコール濃度は,初夏に相対 的に増加する傾向にあるが,その変動パターンは気塊の 起源域の季節変動と一致しない (Conte and Weber, 2002b).一般的に,植物の若葉にはアルコールが豊富 に含まれていることが知られており,バイオマーカー組 成のこうした変動は,植物の生育期である初夏に若葉が 増加し,植物から放出されるワックス組成が変化するた めであると解釈されている(Conte and Weber, 2002b).

また,近年,新たに注目されるようになった起源域指 標としては,陸起源バイオマーカーの分子レベル安定炭 素同位体組成(δ^{13} C)が挙げられる.一般に,陸上高等 植物のうち,C₃植物は,炭素固定時の同位体分別効果 の違いから,C₄植物に比べ低い δ^{13} C値(~ 20 ‰)を示 す(Collister et al., 1994).このため,陸起源バイオマー カーの δ^{13} C値から大気エアロゾルへのC₃/C₄植物の寄 与を見積もることができる.例えば,アフリカ西岸 (Schefuß et al., 2003)や西部太平洋-南大洋 (Bendle et al., 2007)では,大気エアロゾル中のn-アルカンの δ^{13} C 値の緯度分布から,それらが気塊の起源域及び輸送経路 に沿った現世の植物タイプ(C₃/C₄植物比)を反映してい ることが明らかにされた.また,北西太平洋(父島:27° 04'N, 142°13'E)の海洋エアロゾル中のn-アルカンの

δ¹³C 値は、エアロゾルへの C₄ 植物の寄与が夏期に増加 することを示唆しており、これはエアロゾル起源域が季 節によって異なるためであると解釈されている(Bendle et al., 2006). これら研究例は、大気エアロゾル中に含 まれる *n*-アルカンの δ¹³C がその起源域の植生の違いを 識別するのに非常に有用であることを示しているが. C₄植物の卓越する植生の分布は,全球的には主に熱 帯・亜熱帯の乾燥域に限られており(Sage, 2001),また, C₃植物のδ¹³C値は、陸上植物の季節的な生産性サイク ルによっても変動するため(Conte and Weber, 2002a), C₃/C₄植物比が大きく変化することのない中-高緯度域 において, δ¹³C 値のみからその起源域を区別すること は極めて困難である.また,図1に示したように,化石 燃料中に含まれる n-アルカンの δ¹³C 範囲は, 高等植物 に比べ狭いため、都市大気など化石燃料の寄与を著しく 受けている試料の場合、その影響を正確に見積もること ができず (Bendle et al., 2006), δ¹³C 値から起源域情報 を得ることができない.

北西太平洋域への陸起源有機物の 長距離輸送

北西太平洋域には大量の陸起源有機物がアジア大陸か ら長距離大気輸送されているが(Kawamura, 1995),近 年の陸起源バイオマーカーの研究により,その詳細な季 節変動パターンが明らかとなってきた.Kawamura et al.(2003)は,北西太平洋の父島で採取された海洋エア ロゾル中の陸起源バイオマーカーを調べ,その濃度や組 成の季節変動パターンから,北西太平洋域に堆積するア ジア大陸由来の陸起源有機物が偏西風によって冬から春 に輸送されることを明らかにした.同様の季節変動パ ターンは,n-アルカンの δ^{13} C値にも見られ,陸起源有 機物の起源域が季節により異なることを示唆している (Bendle et al., 2006).また Fu et al. (2008)は、中国 東部で夏期(5~6月)に採取された山岳エアロゾルの 陸起源バイオマーカー組成から、これらが北西太平洋域 に輸送される陸起源バイオマーカーの起源のひとつであ る可能性について言及している.

一方, Kawamura et al. (2003) は,大規模なエルニー ニョ現象が観測された 1991 年の夏〜秋に,北西太平洋 域に輸送される陸起源有機物濃度が著しく増加するイベ ントを報告している.また Bendle et al. (2006) は,n-アルカンの δ^{13} C 値から,同イベントで増加した陸起源 有機物がインドネシア/オーストラリアのC₄ 植物で あった可能性を指摘している.一般に,エルニーニョ現 象が起こると西赤道太平洋域は高温・乾燥となり,東南 アジアでは森林火災が頻発するようになる(Kita et al., 2000).そのため,エルニーニョ現象に伴う北西太平洋 域の高い陸起源有機物濃度は,森林火災によって放出さ れた大量の陸起源有機物が長距離輸送されたことに起因 するのかもしれない(Kawamura et al., 2003).

陸起源有機物の長距離輸送は、全球的な炭素循環において重要な役割を果たしており、その変動は、フィード バック機構を通じて地球システムの応答を左右するため 重要である.しかし、ENSOなどの気象イベントや気 候強制力の変化が、北西太平洋域に長距離輸送される陸 起源有機物の起源や輸送過程に与える影響については、 未だ詳細な検討がなされていない.これは、アジア大陸



図1:様々な環境試料中に含まれる n-アルカンの安定炭素(δ¹³C)及び水素(δD)同位体比の範囲とその平均値.

には、内陸部の乾燥地帯を除き広く植生が分布している ものの、その C_3/C_4 植物の割合が大陸内(18°N-50°N) では大きく変化せず、陸起源有機物の起源域(植物)の 違いを δ^{13} C値から区別するのが困難であるためである (Rao et al., 2009).また、北太平洋では、東アジアから 放出される人為起源有機物の影響が外洋域にまで及んで おり(河村,2001)、たとえその発生源から離れたとして も、化石燃料由来n-アルカンの混入が δ^{13} C値に与える 影響は無視できない(Bendle et al., 2006).そのため、 北西太平洋域における陸起源有機物の長距離輸送の更な る理解のためには、従来の起源域指標に代わり、東アジ アで解像度を持つ新たな指標が必要不可欠なのである.

4. 大気エアロゾル中の有機化合物の 分子レベル水素同位体比

近年,ガスクロマトグラフ/熱分解/質量分析計(GC/ TC/IRMS)が普及し,これを用いた有機化合物の分子 レベル水素同位体比(δ D)の研究が盛んに行われるよう になった.その対象は,生体試料から,環境・地質試料 と多岐にわたる.例えば,原油中の炭化水素の δ D値 は,その起源となる有機物や堆積環境,堆積後の続成過 程を反映し,約100‰もの変動を示すことから石油・根 源岩対比や古環境復元の新たなツールとして注目されて いる.また,陸上高等植物の δ D値は,降水の δ D値と その生育環境(蒸発散や相対湿度,土壌水分)をよく反 映しており(Sachse et al., 2006),過去の水文環境復元 のための新たなプロキシとして注目されている.大気エ アロゾル中の有機化合物の分子レベル δ Dは,最近,筆 者らにより初めて報告された(Yamamoto and Kawamura, 2010).

一般的に δD値は、ウィーン標準平均海水
 (VSMOW)に対する千分率として以下の式で表される.

 $\delta D(\%) = [(D/H)_{sample}/(D/H)_{VSMOW} - 1] \times 1000$

IAEA による最近の観測に基づくと,全球的な降水の δD 値は,高緯度に向かうほど低下し,低-高緯度間で 100‰以上の緯度勾配を示す(IAEA,2001).前述したよ うに,陸上高等植物の δD 値は,大局的には降水の δD 値を反映するため,陸上植物にはその生育地の緯度に よって異なる δD 値が記録されているはずである.その ため,大気中の陸起源バイオマーカーの δD から,その 起源域の情報が得られる可能性が高い.また,低-高緯 度間に見られる降水の δD 値の緯度勾配は,高緯度ほど 高くなる傾向にあるため,特に中-高緯度で,高い分解 能が得られることが期待される.

図1には,様々な環境試料中に含まれる *n*-アルカン の典型的な δD 値の範囲を示したが,陸上高等植物由来 のn-アルカンの δ D 値の平均値は, -162 から-180 ‰ と化石燃料(-116%)に比べ50 ‰以上低い. そのため, 都市大気など陸上高等植物・化石燃料両者からの寄与が 推定される試料でも,その起源の違いを δ D 値から明瞭 に区別することができる.更に,化石燃料のうち,石炭 に含まれるn-アルカンは,海成原油に比べ約70 ‰低い δ D 値を持つことが知られており(図1),従来分子組成 や δ ¹³C 値からは識別することの出来なかった人為起源 炭化水素の起源についても新たな知見が得られる可能性 がある.

しかしながら,都市大気など,産業活動が盛んな地域 の大気エアロゾル中には,化石燃料に由来する UCM と 呼ばれる GC クロマトグラム上で個々のピークとして分 離できない分岐及び環状炭化水素の異性体の混合物が大 量に含まれており(図 2),分子レベル同位体比測定のた めにはこれを取り除く必要がある.そのため筆者らは, 尿素アダクト法(Murphy, 1969)を用い,都市大気エア ロゾル中の n-アルカンの分子レベル同位体比測定法を 確立した(Yamamoto and Kawamura, 2010).その測 定精度は±10‰である.

図2には、東京及び札幌で採取された大気エアロゾル 試料中の n-アルカン δD 値の炭素数に対する変動を示 した.都市大気エアロゾル中の n-アルカンは、その分 子分布から,炭素数優位性のない C₁₇ から C₄₀ の n-ア ルカンと,顕著な奇数優位性を示す C23 から C33 の n-アルカンに大別され、それぞれが化石燃料(主に石油や 石炭)と陸上高等植物ワックスに由来する. 化石燃料に 由来する C_{17} から C_{24} のn-アルカンの δ D値は,約-80 %と, 原油中の n-アルカンの oD 値(図 1) と調和的 であったのに対し、陸上高等植物に起源を持つ C25 から C₃₃の奇数炭素数の *n*−アルカンの δD は,前者に比べ 50 %以上も低い値を示した. こうした起源の異なる n-アルカン間での δD 値の大きな違いは,陸上高等植物の δD の平均値が化石燃料に比べて低いことから容易に説 明できる (図1). すなわち, 大気エアロゾル試料中の n-アルカンの δD 値は、その人為-生物起源の変化に極 めて敏感なのである.一方、δD 値の炭素数に対する分 布パターンは、両都市間で類似性が認められたが、札幌 の δD は東京に比べ 30 から 60 %も低い値を示した(図 2c, d). 札幌の大気エアロゾルはアジア大陸からの長 距離輸送の影響を強く受けているため (Aggarwal and Kawamura, 2008), こうした δD 値の都市間での違い は、エアロゾルの起源域の違いを反映しているのかもし れない.

このように、大気エアロゾル中の有機化合物の δD 値 は、その起源・輸送過程を解明する上で非常に有用であ り、今後、有機エアロゾルの分子レベル δD 測定によ り、東アジア-北西太平洋域における陸起源有機物の長 距離輸送の更なる理解が可能となるであろう.



図2:東京及び札幌の都市大気エアロゾル試料中の脂肪族炭化水素画分の典型的な GC クロマトグラムと n-アルカンの安定水素 同位体比の分布.(a),(c):尿素アダクト前のクロマトグラム;(b),(d):尿素アダクト法により UCM を除去した後のクロマ トグラム.

5. まとめ

陸起源バイオマーカーを起源域指標として用いた陸起 源有機物の長距離輸送に関する最近の研究例を紹介し た.北西太平洋域には、アジア大陸から多くの陸起源有 機物が長距離輸送されているが、その起源・輸送過程の 詳細を明らかにするためには、東アジアで高い解像度を 持つ新たな指標が必要不可欠である.最近の筆者らの研 究により、有機エアロゾル中の各化合物の起源・輸送に 関する情報が、その分子レベル水素同位体比(&D)に記 録されていることが明らかとなってきた.従来の指標に 加え、大気中の陸起源バイオマーカーの &D 分析を行う ことで、北西太平洋域での陸起源有機物の長距離輸送研 究の新展開が期待される.

謝辞

本稿執筆にあたり,筆者のひとり山本は,北海道大学 低温科学研究所からの支援を受けた.また,本稿で紹介 した筆者らの研究は,日本学術振興会科学研究費補助金 (課題番号 19204055;研究代表者・河村公隆)によって行 われた.記して感謝の意を表する.

参考文献

Aggarwal, S. G. and Kawamura, K. (2008) Molecular distributions and stable carbon isotopic compositions of dicarboxylic acids and related compounds in aerosols from Sapporo, Japan: Implications for photochemical aging during long-range atmospheric transport. Journal of Geophysical Research, **113**, D14301, doi: 10.1029/2007JD 009365.

- Bendle, J. A., Kawamura, K. and Yamazaki, K. (2006) Seasonal changes in stable carbon isotopic composition of *n*-alkanes in the marine aerosols from the western North Pacific: Implications for the source and atmospheric transport. Geochimica et Cosmochimica Acta, **70**, 13-26.
- Bendle, J., Kawamura, K., Yamazaki, K. and Niwai, T. (2007) Latitudinal distribution of terrestrial lipid biomarkers and *n*-alkane compound-specific stable carbon isotope ratios in the atmosphere over the western Pacific and Southern Ocean. Geochimica et Cosmochimica Acta, **71**, 5934–5955.
- Bi, X., Sheng, G., Liu, X., Li, C. and Fu, J. (2005) Molecular and carbon and hydrogen isotopic composition of *n*alkanes in plant leaf waxes. Organic Geochemistry, **36**, 1405–1417.
- Bjoryøy, M., Hall, K., Gillyon, P. and Jumeau, J. (1991) Carbon isotope variations in *n*-alkanes and isoprenoids of whole oils. Chemical Geology, **93**, 13–20.
- Chester, R. (2001) Aeolian inputs. In: *Encyclopedia of Ocean Sciences* 1 (eds. J. H. Steele, S. A. Thorpe and K. K. Turekian), Academic Press, 97–103.
- Chikaraishi, Y. and Naraoka, H. (2003) Compound-specific $\delta D \cdot \delta^{13}C$ analyses of *n*-alkanes extracted from terrestrial and aquatic plants. Phytochemistry, **63**, 361–371.
- Collister, J. W., Rieley, G., Stern, B., Eglinton, G. and Fry, B. (1994) Compound-specific δ¹³C analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms. Organic Geochemistry, **21**, 619–627.
- Conte, M. H. and Weber, J. C. (2002a) Plant biomarkers in aerosols record isotopic discrimination of terrestrial photosynthesis. Nature, 417, 639-641.

- Conte, M. H. and Weber, J. C. (2002b) Long-range atmospheric transport of terrestrial biomarkers to the western North Atlantic. Global Biogeochemical Cycles, 16, 1142, doi: 10.1029/2002GB001922.
- Darwin, C. (1986) An account of the fine dust which often falls on vessels in the Atlantic Ocean. Journal of Geological Society London, **2**, 26–30.
- Eglinton, G. and Hamilton, R. J. (1967) Leaf epicuticular waxes. Science, **156**, 1322-1335.
- Eglinton, G., Gonzales, A. G., Hamilton, R. J. and Raphael, R. A. (1962) Hydrocarbon constituents of the wax coatings of plant leaves, a taxanomic survey. Phytochemistry, **1**, 89–102.
- Fu, P., Kawamura, K., Okuzawa, K., Aggarwal, S. G., Wang, G., Kanaya, Y. and Wang, Z. (2008) Organic molecular compositions and temporal variations of summertime mountain aerosols over Mt. Tai, North China Plain. Journal of Geophysical Research, 113, D19107, doi: 10.1029/2008JD009900.
- Gagosian, R. B. and Peltzer, E. T. (1986) The importance of atmospheric input of terrestrial organic material to deep sea sediments. Organic Geochemistry, **10**, 661–669.
- Gagosian, R. B., Peltzer, E. T. and Zafiriou, O. C. (1981) Atmospheric transport of continentally derived lipids to the tropical North Pacific. Nature, **291**, 312-314.
- Gagosian, R. B., Peltzer, E. T. and Merrill, J. T. (1987) Long-range transport of terrestrially derived lipids in aerosols from the south Pacific. Nature, 325, 800-803.
- Hedges, J. I., Keil, R. G. and Benner, R. (1997) What happens to terrestrial organic matter in the ocean. Organic Geochemistry, **27**, 195–212.
- Huang, Y., Dupont, L., Sarnthein, M., Hayes, J. M. and Eglinton, G. (2000) Mapping of C₄ plant input from North West Africa into North East Atlantic sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64, 3505–3513.
- IAEA (2001) GNIP Maps and Animations. International Atomic Energy Agency, Vienna, Accessible at http://isohis.iaea.org.
- Kawamura, K. (1995) Land-derived lipid class compounds in the deep-sea sediments and marine aerosols from North Pacific. In: *Biogeochemical Processes and Ocean Flux in the Western Pacific* (eds. H. Sakai and Y. Nozaki), TERRAPUB, Tokyo, 31-51.
- 河村公隆(1995)陸起源有機物の海洋への大気輸送とその歴 史的変遷:深海堆積物からの復元.月刊海洋,27, 533-539.
- 河村公隆(2001)海洋大気中のアルカンと多環芳香族炭化水 素 — 有機エアロゾルの長距離輸送と変質 — . 月刊海 洋/号外, 25, 22-30.
- Kawamura, K., Ishimura, Y. and Yamazaki, K. (2003) Four year's observations of terrestrial lipid class compounds in marine aerosols from the western North Pacific. Global Biogeochemical Cycles, 17, 1003, doi: 10.1029/ 2001GB001810.
- Kita, K., Fujiwara, M. and Kawakami, S. (2000) Total ozone increase associated with forest fires over the Indonesian region and its relation to the El Niño-

Southern oscillation. Atmospheric Environment, **34**, 2681–2690.

- Li, M., Huang, Y., Obermajer, M., Jiang, C., Snowdon, L. R. and Fowler, M. G. (2001) Hydrogen isotopic compositions of individual alkanes as a new approach to petroleum correlation: case studies from the Western Canada Sedimentary Basin. Organic Geochemistry, **32**, 1387-1399.
- Murphy, M. T. J. (1969) Analytical methods. In: Organic Geochmistry: Methods and Results (eds. G. Eglinton and M. T. J. Murphy), Springer, Berlin, 74-88.
- Ohkouchi, N., Kawamura, K., Kawahata, H. and Taira, A. (1997) Latitudinal distributions of terrestrial biomarkers in the sediments from the Central Pacific. Geochimica et Cosmochimica Acta, **61**, 1911–1918.
- Pancost, R. D. and Boot, C. S. (2004) The palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. Marine Chemistry, 92, 239–261.
- Poynter, J. G., Farrimond, P., Robinson, N. and Eglinton, G. (1989) Aeolian-derived higher plant lipids in the marine sedimentary record: links with palaeoclimate. In: *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport* (eds. M. Leinen and M. Sarnthein), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 435-462.
- Rao, Z., Zhu, Z., Jia, G., Henderson, A. C. G., Xue, Q. and Wang, S. (2009) Compound specific δD values of long chain *n*-alkanes derived from terrestrial higher plants are indicative of the δD of meteoric waters: Evidence from surface soils in eastern China. Organic Geochemistry, 40, 922-930.
- Sachse, D., Radke, J. and Gleixner, D. (2006) δD values of individual *n*-alkanes from terrestrial plants along a climatic gradient - implications for the sedimentary biomarker record. Organic Geochemistry, **37**, 469–483.
- Sage, R. F. (2001) Environmental and evolutionary preconditions for the origin and diversification of the C₄ photosynthetic syndrome. Plant Biology, **3**, 202–213
- Schefuß, E., Ratmeyer, V., Stuut, J.-B. W., Jansen, J. H. F. and Sinninghe Damsté, J. S. (2003) Carbon isotope analysis of *n*-alkanes in dust from the lower atmosphere over the central eastern Atlantic. Geochimica et Cosmochimica Acta, **67**, 1757–1767.
- Schneider, J. K., Gagosian, R. B., Cochran, J. K. and Trull, T. W. (1983) Particle size distributions of *n*-alkanes and ²¹⁰Pb in aerosols off the coast of Peru. Nature, **304**, 429– 432.
- Simoneit, B. R. T. (1977) Organic matter in eolian dusts over the Atlantic Ocean. Marine Chemistry, **5**, 443-464.
- Simoneit, B. R. T. (1997) Compound-specific carbon isotope analyses of individual long-chain alkanes and alkanoic acids in Harmattan aerosols. Atmospheric Environment, **31**, 2225–2233.
- Simoneit, B. R. T., Chester, R. and Eglinton, G. (1977) Biogenic lipids in particulates from the lower atmosphere over the eastern Atlantic. Nature, 267, 682-685.
- Tuo, J., Wang, X., Chen, J. and Simoneit, B. R. T. (2003)

Aliphatic and diterpenoid hydrocarbons and their individual carbon isotope compositions in coals from the Liaohe Basin, China. Organic Geochemistry, **34**, 1615– 1625.

Tuo, J., Zhang, M., Wang, X. and Zhang, C. (2006) Hydrogen isotope ratios of aliphatic and diterpenoid hydrocarbons in coals and carbonaceous mudstones from the Liaohe Basin, China. Organic Geochemistry, **37**, 165–176. Yamamoto, S. and Kawamura, K. (2010) Application of urea adduction technique to polluted urban aerosols for the determination of hydrogen isotopic composition of *n*-alkanes. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, in press.

植生改変・エアロゾル複合効果がアジアの気候に 及ぼす影響の評価

須藤 健悟¹⁾,高田久美子²⁾,竹村 俊彦³⁾,神沢 博¹⁾,安成 哲三⁴⁾

2010年 | 月 28 日受付, 2010年 2 月 3 日受理

アジア域では、土地利用変化などに伴う植生改変およびエアロゾルの増加が顕著であり、これらの 変動は陸面過程、大気放射、および雲・降水を変化させ、アジアモンスーンなどのアジア域気候に影響している可能性が大きい、本研究では、植生改変とエアロゾル変動の役割という観点から、総合的 に気候影響を検討している、本論文では、特に、農地化などの土地利用変化が、陸面、および硝酸塩 や植生起源有機炭素などのエアロゾル成分の変動を通じて、どのように気候に影響するかについて、 全球化学・エアロゾル気候モデルを用いた最新の結果について紹介する.

Coupled effects of land use and aerosols changes and their impacts on Asian climate

Kengo Sudo¹, Kumiko Takata², Toshihiko Takemura³, Hiroshi Kanzawa¹, Tetsuzo Yasunari⁴

This study assesses the roles of aerosols in the past/present changes in Asian climate and monsoon, isolating impacts of individual aerosol components in the framework of the CCSR/NIES/FRCGC climate model (MIROC). Many recent studies suggest that increases in anthropogenic aerosols such as black carbon and sulfate may play a crucial role in Asian climate change as observed. Our previous studies also demonstrate the significance of aerosol increases (sulfate and carbonaceous aerosols) in the simulated precipitation changes in Asia (e.g., Arai et al., 2009). In this study, we particularly focus on the changes of nitrate and secondary organic aerosols (SOA) which are tightly linked to land use change in regions like Asia, but not treated in our previous aerosol studies. We newly introduced simulation of nitrate aerosol in our climate model. Our simulation shows that there are anomalously high concentrations of nitrate aerosol in South Asia (particularly around India and Bangladesh), coming from abundant ammonium and less sulfate components in this region. In India, free tropospheric mixing ratio and number concentration of nitrate in fine mode are both larger than those of sulfate in winter to early summer. Our study estimates large cooling (1-2 W m-2) in South Asia due to nitrate increase in terms of direct radiative forcing for 1850-2000. This result suggests nitrate aerosol may play an important role in the observed changes in Asian monsoon. In addition, we estimate changes in biogenic VOCs emissions associated with land use change during 1850-2000; biogenic VOCs like terpenes are important precursors of SOA. We estimate significant reduction (50-70%) in terpenes and other VOCs emissions in the central Eurasia, North America, and Asia due to intense cultivation and deforestation in these areas. Responding to the VOCs decreases during 1850-2000, our model calculates large reduction of SOA, leading to a positive direct radiative forcing (warming) of 0. 5-1 W m-2 in South Asia. This warming from SOA and cooling from nitrate aerosol which are both linked to land use change may compensate for each other in Asia.

- 1) 名古屋大学大学院環境学研究科
- 2) 海洋研究開発機構·地球環境変動領域
- 3) 九州大学応用力学研究所
- 4) 名古屋大学地球水循環研究センター

- ¹ Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Nagoya, Japan
- ² Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, Yokohama, Japan
- ³ Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University, Japan
- ⁴ Hydrospheric Atmospheric Research Center, Nagoya University, Nagoya, Japan

1. はじめに

大気中のエアロゾル変化や植生改変が気候変化に重要 な影響を及ぼすことは広く認識されている.特に、エア ロゾルの発生量,濃度変化,気候への影響については, 1990年代の IPCC の活動を契機に多数の研究成果が上 げられてきている.人間活動(工業・交通・農業など) に伴う黒色炭素(煤;ブラックカーボン;BC)の排出量 増加は顕著な正の放射強制力 (≧0.5 W m-2) を持ち温暖 化を加速させる一方,二酸化硫黄(SO2)や揮発性有機化 合物の排出増加に伴う硫酸塩や一部の有機炭素 (OC) な どの吸湿性エアロゾルの濃度上昇は太陽光反射や雲・降 水過程の変調を引き起こし負の放射強制力(地球冷却効 果)を持つとされている(図1) (e.g., Hansen and Sato, 2001: Takemura et al., 2005). 特に東アジア域での影響 に注目した場合、これらのエアロゾルが夏季アジアモン スーンの挙動に影響を与える可能性が最近の研究により 示唆されている.例えば, Ramanathan et al (2005)や Lau et al. (2006) らのモデル研究が示すように, アジア 域(主にインド)から排出されたブラックカーボンおよ び土壌ダストがチベット高原とその周辺上で特徴的な加 熱パターンを形成し、この領域でのモンスーン循環・降 水の時空間的パターンに影響を与えている可能性があ る. このようなエアロゾルのアジアモンスーンへの影響 は梅雨前線の形成過程を通じて日本付近の降水場にも波 及し得るため, 定量的な理解が求められる. また, 一方 で,森林破壊や農耕地拡大に伴う植生改変が地表面の 熱・水収支の変化を通して気候システムに影響を及ぼす ことは、1980年代以来広く認識されている。特にこれ らのプロセスが、中国、インド、東南アジアを含むアジ ア地域では、モンスーン気候へ大きく影響することが懸

念されている(Takata et al., 2009). しかし, 農耕活動 に伴う硝酸塩エアロゾルや2次有機エアロゾル (SOA) の変動については影響評価がまだ十分にされていない. 硝酸塩エアロゾルは,窒素酸化物とアンモニアを前駆気 体としており、特に大気汚染や農業活動が顕著であるア ジア域では、その重要性は高い、しかしながら、その生 成過程のモデリングは現状では不十分である. さらに植 生改変がエアロゾルの変化をもたらして気候に影響を及 ぼすことも、指摘されているが、そのプロセスを定量的 に評価した研究は極めて少ない. この植生改変→エアロ ゾル変化のプロセスには2種類ある.地面の露出度(葉 面積指数 LAI に依る) や地表風速の変化(粗度に依る) に起因する soil dust の発生量の変化と、葉からの揮発 性有機化合物(VOC)の発生量の変化である.前者は、 SPRINTARS などのエアロゾル気候モデルでも考慮さ れている (e.g., Takemura et al., 2005) が, 後者につ いては、産業革命以前から21世紀末までの VOC 発生 量変化を全球スケールで推定した研究がようやく始まっ たばかりである (Tsigaridis et al., 2006: Heald et al., 2008). 植物起源の揮発性有機化合物(VOC)から SOA への変換過程は、特にアジアモンスーン域での雲降水シ ステム形成にも大きな役割を果たす可能性があるが、そ のような研究はまだなされていない.

本研究では、モンスーン地域を中心とするアジアの過 去100年~150年の気候変化・変動が、人間活動による この地域の植生改変とエアロゾル変化およびこれらの複 合効果により、どのような影響を受けたかを、定量的に 評価する.図1に示した通り、エアロゾルを中心とする 大気微量成分の変動は、様々な側面で気候に影響を及ぼ す.本研究では、ブラックカーボンや硫酸塩などの化 石・バイオマス燃焼起源のエアロゾルだけでなく、上述



図1:エアロゾルやオゾンなどの大気微量成分の発生と気候影響.本研究では特に,自然植生の変動と農業活動に伴う二次有機 エアロゾルと硝酸塩エアロゾルの効果に着目する.



図2:中国域・インド域における,黒色炭素 (BC) およびエアロゾル前駆気体 (NOx, SOx, NHx) のエミッション変動 (EDGAR-HYDE エミッション・インヴェントリ).

の硝酸塩エアロゾルや, SOA など, 土地利用変化・植生 改変やこれに伴う農業活動と深い関わりのあるエアロゾ ル種の変動にも着目する. アジア地域では石炭燃焼起源 による硫酸塩に加え、NOx (農業・自動車起源)が増加 傾向にあり(図2), この NOx 起源の硝酸塩の気候影響 の定量化はアジア域気候の将来予測を検討するうえでも 大変重要である. さらに, この地域の植生(土地利用) 変化がエアロゾル起源物質の地表面からの生成を通して 大気エアロゾル量変化を引き起こし,気候に影響すると いう複合効果の評価も重要である.本研究では、大気化 学・エアロゾルモデル (CHASER-SPRINTARS) を用 いて, エアロゾルの気候影響を評価する. これに加え, 植生改変・エアロゾル複合効果(植生改変→ VOCs→ SOA 生成過程)がアジア地域の気候変化に与える影響 を,大気化学モデルCHASER,エアロゾルモデル SPRINTARS と大気大循環モデルの組み合わせによ り,定量的に評価する.

2. 大気化学・エアロゾル気候モデル

本研究では、全球化学・気候モデル CHASER (Sudo et al., 2002) および全球エアロゾル・気候モデル SPRINTARS (Takemura et al., 2002, 2005) を軸とし たモデル実験を行う. CHASER および SPRINTARS 両モデルは、東大・気候センター (CCSR)、国立環境研 究所 (NIES)、および地球環境フロンティア研究セン ター (JAMSTEC/FRCGC)で開発された CCSR/NIES/ FRCGC 気候モデル (MIROC)を土台として、大気化学 過程 (O₃-NOx-CO-CH₄-VOCs)、と、硫酸塩 (SO₄²⁻)、 黒色炭素・有機炭素 (BC・OC)、土壌ダスト、海塩の各 種エアロゾルの全球分布をシミュレートし、これらの大 気放射、雲・降水過程への影響を計算する (図 3). 地表 からの排出源 (エミッション) に関しては、窒素酸化物 (NO_x)、一酸化炭素 (CO)、揮発性有機化合物 (VOC)、 アンモニア (NH₃)、二酸化硫黄 (SO₂)・BC・OC の化



図3: CCSR/NIES/FRCGC気候モデルにおける、大気化学・エアロゾル計算の枠組み.



図4:アジア域における,各植生タイプ面積(モデル中のグリッド数として)の変動(1700年~1990年).

石燃料燃焼(工業・交通・発電など),森林火災,農業, 住宅(暖房・調理等)からの排出が考慮されている.土 壌ダストのエミッションは,気候モデルの陸域モデル中 で風速,植生タイプ,葉面積指数(LAI),土壌水分など の関数として与えられる.エアロゾルの気候・気象場へ の影響は,大気放射に対する直接効果(加熱・冷却)と, 雲・降水過程に対する間接効果(雲核増加,雲粒子長寿 命化による雲量増加に伴う冷却)に大別されるが, SPRINTARSモデルでは,これらについて,各種パラ メタリゼーションを使用した妥当な表現を行う.

本研究で特に着目する硝酸塩エアロゾルについては, CHASERとエアロゾル熱力学平衡モデル(ISOR-ROPIA) (Nenes et al., 1998) を連携して計算を行う. また、植生起源の二次有機エアロゾル (SOA)の生成に ついても、CHASER 中で SOA 反応生成スキーム (Kanakidou et al., 2005) を用いて, 計算する. 本研究 では、 テルペンおよびイソプレンの酸化反応による SOA 生成 (気相反応のみ)を考慮する. 硝酸塩について は、土壌ダストや海塩粒子も含んだ粗大モード(粒径1 ~50 µm)の成分も重要であるが、本研究では、ファイ ンモード(粒径1µm以下)に単体で存在する硝酸アンモ ニウム成分のみを気候影響の計算対象とする. CHASER による硝酸塩および硫酸塩のシミュレーショ ン結果は、欧州、北米、およびアジア域における地表観 測ネットワーク (EMEP や EANET など) で得られる時 空間分布とも概ね整合的である. 植生起源の SOA につ いては,現状では観測データが不足しているため,シ ミュレーションの系統的な検証は困難であるが、南米に おける観測(Artaxo et al., 2002, Decesari et al., 2006) や他のモデル研究(Heald et al., 2008) と矛盾しないシ ミュレーション結果を得ている.



図5:1700年から1850年の耕地化が及ぼす気象・気候場への 影響(Takata et al., 2009).(a)アルベド(カラー)と2m 気温(黒コンター)の変動,(b)降水量(カラーコンター)と 水蒸気フラックス(矢羽)の変動.

3. 植生改変による気象学的変動

土地利用変化などによる植生改変は、地表面の反射率 (アルベド)や粗度、および水蒸気・熱の大気との交換量 を変化させ、気象と気候に直接的に影響する.本研究の 枠組みにおいて、これらの変化がアジア域気候およびア ジアモンスーンに顕著に影響することがモデル実験によ り確認されている.アジア域においては、図4のよう に、特に17~20世紀中頃にかけて、植民地化などの影 響を強く受け,森林(forest)面積の減少,農地(cropland)面積の増加が顕著に現れている.

図5は,特に植生改変が盛んであった,1700年から 1850年にかけて,地表面の変動が,アジア域において 地表気温や降水場にどのように影響するかについて,モ デル実験した結果である(Takata et al., 2009).地表面 気温変動は,農地化などに伴う陸面反射率の増加(白色 化)に対応し,インド中西部や中国南部で顕著な低温化 が見られる.また,農地化による地表面粗度の減少は, 南アジアや東南アジアにおいて,下層の水蒸気フラック スの収束を減少させ,降水量の減少が引き起こされるこ とも示されている.これは農地化によりアジアモンスー ンが弱められたことを示唆するものである.さらに,ア ジアモンスーンと太平洋高気圧は対の現象として強化 (あるいは弱化)されるため,モンスーンの弱化と同時 に,西北太平洋域では,太平洋高気圧が弱められ,降水 量の増加が計算されている.

4. エアロゾルの気候影響と植生改変の役割

本研究では、人為起源のエアロゾルの影響も含めた気 候影響解析も行っている.図6は、MIROC気候モデル により計算された20世紀中のアジア域の降水変動トレ ンドである(荒井他,2007).温室効果気体増加の影響と 同時に、硫酸塩やブラックカーボンを中心した人為・産 業起源エアロゾルの変動も降水変動に大きく寄与してい ることが示唆される.

さらに、本研究では、植生改変および農地化によるエ アロゾル変動がどのような気候影響を及ぼすかについて も実験・解析を進めている.3節で述べたように、植生 改変は気象場の変動により、気候に直接的に影響すると 考えられるが、上述の通りエアロゾルの変動を介した間 接的な影響も重要である.そこで、本研究では、過去の 植生改変に伴う(1)硝酸塩エアロゾルの増加、および(2)植 生起源の二次有機エアロゾル(SOA)の減少の2点に着 目し、気候影響評価を行った.

硝酸塩の増加は,主に農地化に伴う窒素肥料の使用に よる大気中の窒素酸化物(NOx)と家畜の増加等による アンモニア(NHx)の増加によるものである.また,植 生起源 SOA の減少は,森林伐採などの土地利用変化に より,SOA の前駆気体である VOCs(テルペン類やイソ プレン)の大気中への放出の減少に起因する.植生起源 SOA の変動については,温暖化等の気候変動に伴う地 表気温・降水量の変動や,大気二酸化炭素濃度の変動に 伴う葉の気孔開度の変動による植生起源 VOC 放出量変 化の影響もあり得る.しかしながら,過去の植生変動に 関する限り,人為的な植生改変の方が支配的要因である と考えられるので,ここでは植生改変による効果のみに 着目する.図7は,1850年から2000年の間の硝酸塩エ アロゾルの増加がもたらす(対流圏界面における)放射



図 6: MIROC モデルにより計算された,20 世紀中の各種要因によるアジア域降水場の100 年間の変動トレンド.影響のほとん どは人為起源の要因(Anthropogenic impacts)で説明され,温室効果気体の変動とエアロゾルの変動(GHGs および Aerosol impacts)が,それぞれ異なった方向の影響を及ぼすことがわかる(荒井他,2007).

強制力の分布を示す.インド北部や中国域において,1 W m⁻²以上の強い冷却を生じていることがわかる.中 国域については,硝酸塩の前駆体となる NOx の大部分 は工業起源であるが,インド北部については,農業(肥 料)起源の NOx の比率が高い.図には,アフリカや南 米においても,比較的強い冷却があることが示されてい るが,これは,対流雲中の雷により生成される NOx と,森林火災による NOx・NHx の増加の複合的な効果 である.本研究では,硝酸塩の全球・年平均の放射強制 力は-0.06 W m⁻² と見積もられた.これは硫酸塩によ る強制力(-0.2~0.3 W m⁻²)と比較しても重要であり, 特に北半球では顕著な冷却効果(-0.11 W m⁻²)を及ぼ している.

次に,植物起源 SOA の減少の影響を評価する.全球 的な有機エアロゾルのソースとしては,植生起源の SOA はおよそ 30 Tg yr⁻¹ と見積もられており(Heald et al., 2008),これは人為・産業起源のソース強度と比べ ても無視できない.本研究では,モノテルペンとイソプ レンについて,植生改変に伴う,全球のエミッション分 布変動を推定し,その上で,CHASER モデルによる SOA 生成計算を介して,有機エアロゾル濃度への影響, およびこれに付随する気候影響を評価した.植物起源 VOCs の発生量 F は,基本的には以下の式で表現され る (Guenther et al., 1995).

$$F = D \varepsilon \gamma \tag{1}$$

Dはバイオマス量 (kg m⁻²) であり, ε は植生タイプ ごとの放出係数 (エミッション・ファクター) (mgC kg⁻¹ h⁻¹), γ は気温と太陽光に対する補正係数である.これ により,図8に示されるような植生タイプの変更およ び,バイオマス量の減少による,VOCsの発生量 F の 変化が推定される.このようにして,計算を行った過去 の植生改変による VOCs エミッション変動を図9に示 す.主に,アジア域,北米,ヨーロッパ(ロシア)の各 領域で顕著な VOCs 放出の減少が計算されており,と くにアジア域における 1980 年までの減少傾向が際立っ ている.テルペン類は高緯度の針葉樹林帯などからも夏 季に放出されるため,北米やヨーロッパ付近でも比較的 大きな減少傾向を示すが,イソプレンについては,放出 源が熱帯域に集中しているため,アジア以外ではそれほ ど大きな減少は見積もられていない.図10 はこのよう に計算された植物起源 VOCs の減少が有機エアロゾル の放射強制力としてどの程度の気候影響を及ぼすかにつ いて示す(直接効果のみで間接効果は考慮せず).有機エ アロゾルは大気中で太陽光を散乱・反射するため,有機 エアロゾルの減少は,正の放射強制力を引き起こす.

図が示す通り,アジア域,北米,ロシア域において強 い正の放射強制力(加熱効果)が確認される.特に、夏 季の東南アジア,北米においては,3Wm⁻²以上もの 強い加熱が生じており、アジアモンスーン変動に対して 重要な役割を果たしている可能性が示唆される.特に, アジア域においては、このような植生起源 SOA 変動に よる強い加熱効果は、炭素性エアロゾルによる加熱に匹 敵する強度を持つことがわかり,大変重要である.本モ デル計算においては、植生改変による SOA 変動が及ぼ す全球平均の放射強制力は、~0.1 W m⁻² と見積もら れ, テルペンに比べ, イソプレンからの SOA 生成の寄 与とその変動が支配的であった.面白いことに、アジア 域の領域規模での放射収支を考察する場合,上で述べた 硝酸塩の増加による負の放射強制力と、この SOA 減少 による正の放射強制力が打ち消し合い、土地利用変化が エアロゾルを介して及ぼす正味の強制としては、それほ





図7:硝酸塩エアロゾルの増加(1850-2000年)による年平均放射強制力(Wm⁻²)の全球分布.



Based on Ramankutty & Foley

図8:過去の植生改変による地表面(植生)タイプの変化(左)と、バイオマス量の変動(右).



図9:過去(1850~2000年)の植生改変に伴う植生起源 VOCsの放出量の変化(東南アジア,北米,ロシア付近の各領域). 左は テルペン,右はイソプレンのエミッションを示す.



図 10: CHASER-SPRINTARS モデルにより計算された, 植生改変に伴う VOCs 減少による SOA 減少が及ぼす放射強 制力 (1850-2000 年).上は年平均,下は北半球夏季 (JJA).

ど大きくない可能性も考えられる.しかしながら,エア ロゾルについては,雲・降水変動を介した間接効果も考 慮に入れる必要があるため,より詳細な実験・議論が必 要である.

4. まとめ

本研究では、大気化学およびエアロゾルの計算を含む 気候モデルにより、エアロゾル・植生改変の気候影響に ついて、実験・解析を行っている.これまでの研究によ り、植生改変は地表面アルベド、粗度などの変動により 直接的に気候に影響するだけでなく、硝酸塩や二次有機 エアロゾルの変動を介し、間接的に気候に顕著に影響す る可能性が強いことが判明した.今後は、エアロゾルの 雲・降水に与える影響も加味しながら、より精緻な再現 シミュレーションを行って行く予定である.さらに、モ デル実験のみならず、日照や降水に関連する観測データ とも融合した解析が必要である.また、この研究では、 植生からの VOCs 発生や, VOCs の酸化反応による SOA 生成過程などについて,多くの不確定性要因が存 在することにも注意が必要であり,各プロセスについて のさらに詳細な評価により,不確定性の低減が求められ る.

5. 謝辞

本研究は、環境省・地球環境研究総合推進費(B-061 お よび B-092) による支援を頂いて実施しております.

参考文献

- Artaxo, P., J. V. Martins, M. A. Yamasoe, A. S. Procopio, T. M. Pauliquevis, M. O. Andreae, P. Guyon, L. V. Gatti, and A. M. C. Leal (2002), Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry seasons in Rondonia, Amazonia, J. Geophys. Res., **107** (D20), 8081, doi: 10.1029/2001JD000666.
- Decesari, S. M., et al. (2006), Characterization of the organic composition of aerosols from Rondonia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds, Atmos. Chem. Phys., **6**, 375-402.
- Hansen J, Sato M, Ruedy R, Lacis A, Oinas V (2001) Trends of measured climate forcing agents, Proc. Natl. Acad. Sci., 98, 14778–14783, doi:10.1073/pnas.261553698.
- Takemura T, T. Nozawa, S. Emori, T. Y. Nakajima, T. Nakajima (2005) Simulation of climate response to aerosol direct and indirect effects with aerosol transportradiation model, J. Geophys. Res., 110, doi:10.1029/2004 JD005029.
- Ramanathan V, Chung C, Kim D, Bettge T, Buja L, Kiehl JT, Washington WM, Fu Q, Sikka DR, Wild M (2005) Atmospheric brown clouds: impact on South Asian climate and hydrologic cycle, Proc. Natl. Acad. Sci., 102, 5326–5333, doi:10.1073/pnas.0500656102.

Lau K. M., M. K. Kim, K. M. Kim (2006) Asian summer

monsoon anomalies induced by aerosol direct forcing: the role of the Tibetan Plateau, Climate Dynamics, doi: 10.1007/s00382-006-0114-z.

- Takemura, T., T. Nakajima, O. Dubovik, B. N. Holben, and S. Kinne (2002) Single-Scattering albedo and radiative forcing of various aerosol species with a global three-dimensional model, J. Climate, **15**, **4**, 333–352.
- Sudo, K., M. Takahashi, J. Kurokawa, and H. Akimoto (2002) CHASER: A global chemical model of the troposphere 1. Model description, J. Geophys. Res., 107, 10. 1029/2001JD001113.
- Takata, K., K. Saito, and T. Yasunari (2009), Changes in the Asian monsoon climate during 1700-1850 induced by preindustrial cultivation, Proceedings of the National Academy of Sciences, doi:10.1073/pnas.0807346106.
- Nenes A, Pandis SN, Pilinis C (1998). ISORROPIA: A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols, Aquat. Geoch., 4, 123-152.
- Kanakidou M., J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, I. Barnes, F. J. Dentener, M. C. Facchini, R. Van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C. J. Nielsen, E. Swietlicki, J. P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth (2005) Organic aerosol and global climate modelling: a review, Atmos. Chem. Phys., 5, 1053–1123.
- Guenther A. et al., A global model of natural volatile organic compound emissions, J. Geophys. Res., 100, 8873-8892, 1995.
- Tsigaridis, K., M. Krol, F. J. Dentener, Y. Balkanski, J. Lathière, S. Metzger, D. A. Hauglustaine, and M. Kanakidou (2006) Change in global aerosol composition since preindustrial times, Atmos. Chem. Phys., 6, 5143-5162.
- Heald C. L., et al. (2008), Predicted change in global secondary organic aerosol concentrations in response to future climate, emissions, and land use change, J. Geophys. Res., 113, D05211, doi:10.1029/2007JD009092.
- 荒井美紀・宮坂貴文・野沢徹・永島達也・木本昌秀,「アジア モンスーン域の夏季降水変動パターンに対するエアロゾル の影響」,京都大学防災研究所特定研究集会^{*}異常気象と長 周期変動″,京都,2007年11月

モデリング研究によるエアロゾル気候影響評価

竹村 俊彦¹⁾

2010年2月25日受付, 2010年3月1日受理

大気エアロゾルは、直接・準直接・間接効果、およびそれらの結果として起こる効果により気候変動に影響を及ぼす.エアロゾルの気候影響を評価するために、全球エアロゾル気候モデル SPRINTARSを開発してきた.本稿では、SPRINTARSを用いた研究を中心として、数値モデル によるエアロゾルの気候影響評価に関連する近年の研究の動向を紹介する.

Estimation of aerosol effects on climate by modeling studies

Toshihiko Takemura¹

Atmospheric aerosols affect climate change through the direct, semi-direct, indirect, and their secondary effects. The author has developed a global aerosol climate model, SPRINTARS, to estimate the aerosol climate effects. In this manuscript recent trends related to studies on estimates of aerosol climate effects with numerical models, mainly SPRINTARS, are introduced.

1. エアロゾルの気候に対する影響

エアロゾルが気候変動を引き起こす効果として,大き く3つに分けることができる.1つは、エアロゾルが太 陽放射や赤外放射を散乱したり吸収したりすることによ り、大気の放射収支が変化する「直接効果」である(Charlson et al., 1992). エアロゾルによる太陽放射減衰を最 初に示唆した人物は、ベンジャミン・フランクリンであ ると言われている(Ackerman, 1988). フランクリンは, 1783-1784年の厳冬の理由として、エアロゾル直接効果 を取り上げた.直接効果は、エアロゾルの粒径・複素屈 折率・吸湿性といった物理化学的特性に大きく依存する. 例えば, 硫酸塩エアロゾルは主に太陽放射を散乱して宇 宙空間へ戻してしまうため大気を冷却するが, 黒色炭素 エアロゾルは太陽放射・赤外放射を効率良く吸収するた め大気を加熱する.2つ目は、「間接効果」である.間接 効果は、さらに2つに分類されている.水雲の核(凝結 核)や氷雲の核(氷晶核)となるエアロゾルが,もし雲 水の質量が変化せずに増加すると、雲粒や氷晶の1つ1 つのサイズが小さくなり,太陽放射・赤外放射の散乱や 吸収が強まる.これを,「第1種間接効果」や「雲アルベ ド効果」と呼ぶ (Twomey, 1974). 「第2種間接効果」や

「雲寿命効果」と呼ばれている効果は、雲粒や氷晶の大き さが変化すると、降水・降雪へ成長する時間の変化をも たらすことを言う(Albrecht, 1989).3つ目は、太陽放 射や赤外放射を吸収する特性を持つ黒色炭素やダスト粒 子による「準直接効果」である(Hansen et al., 1997). 放射吸収性エアロゾルは周辺大気を加熱するため、大気 安定度の変化や飽和水蒸気圧の変化により、雲生成に影 響を及ぼすと考えられる.

IPCC 評価報告書におけるエアロゾルの気 候影響評価

気候に対する影響を定量的に評価するパラメータとし て,「放射強制力」がある(竹村と中島,2009).これは, 気候に影響を及ぼす因子(気候強制因子)の量が変化し た際の,太陽放射および赤外放射の放射収支の変化を示 すものである.放射収支の変化を把握することは気候変 動を議論する上でのベースとなること,また,気候強制 因子が気候に作用するプロセスはそれぞれ異なるが,そ れらの影響を同一パラメータで比較できるという観点か ら,放射強制力は便利なものでもある.各国政府が気候 変動対策の科学的根拠資料とする気候変動に関する政府 間パネル(IPCC)(http://www.ipcc.ch/)の評価報告書 では,対流圏での気候状態を固定して,気候強制因子の 量が変化した場合の対流圏界面での放射収支の変化量を 放射強制力と定義している.

¹⁾ 九州大学応用力学研究所

¹ Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University, Kazuga 816-8580, Japan

IPCC 第1作業部会(WG1)の最新報告書である第4 次評価報告書 (AR4) (IPCC, 2007) によると,長寿命温 室効果気体(CO₂, CH₄, N₂O, ハロカーボン類)の産業 革命から現在にかけての放射強制力の全球平均値は+ 2.64 W m⁻² と評価されており、その不確定性は 10%と 非常に小さい. これは,気候状態を固定し(つまり気候 フィードバックを考慮せず),気体濃度変化が正しく推 定されていれば,長寿命温室効果気体の放射強制力は, ほとんど誤差なく評価できることを意味する.一方、エ アロゾルの放射強制力の最尤値は、直接効果が-0.5 W m⁻²,水雲に対する第1種間接効果が-0.7Wm⁻²と評 価されており,産業革命以降の気候影響を評価する上で 無視できない量であることは間違いない.しかし,それ らの不確定性の幅は、IPCC 第3次評価報告書(IPCC, 2001) よりは小さくなっているものの, 直接効果では-0.1~-0.9 W m⁻²,水雲に対する第1種間接効果で は-0.3~-1.8 W m⁻²と、依然として非常に大きい. 以上の評価は, IPCC WG1 AR4 の第2章で扱っている 他, IPCC報告書全体にとって重要事項であるため, 政 策決定者向け要約(Summary for Policymakers; SPM)や技術要約(Technical Summary: TS) におい ても取り上げられている.なお,第2種間接効果は,現 象そのものが雲量や降水効率といった気候状態の変化を 伴うため、厳密には放射強制力を評価することができな いが,気候フィードバックを含めた放射収支の変化 を、-0.3~-1.4 W m⁻² と評価した(Lohmann and Feichter, 2005) (IPCC WG1 AR4 第7章). また, 準直 接効果の放射収支の変化に関しては、独立した評価はな されていない.

IPCC 評価報告書は,過去数年間の査読論文の記述を ベースとしてまとめられる.IPCC AR4 におけるエア ロゾル直接効果・間接効果の評価は,主に数値モデルに よってなされており,個々のモデリング研究の他,全球 エアロゾルモデル相互比較プロジェクト AeroCom が作 成したプロトコルに基づいた実験を,各モデルにおいて 行って集約した結果も用いられている(Kinne et al., 2006; Penner et al., 2006; Schulz et al., 2006; Textor et al., 2006, 2007). AeroCom は,全球エアロゾルモデル を開発している研究者を中心とした,特定組織の傘下に ないボランティアベースのプロジェクトであり,モデル 間の相互比較やリモートセンシング観測との比較を通し て,エアロゾルの気候影響評価やモデルの不確定性の現 状把握を行っている.

上述の IPCC におけるエアロゾル放射強制力の評価の 不確定性は,様々な数値モデルを用いて計算された結果 のばらつきを示している.今後もその不確定性を低減す る努力が求められており,AeroCom では,IPCC 第5 次評価報告書(AR5)への貢献を念頭に置き,第2期実 験を進めているところである.第2期実験のコントロー ルシミュレーションは, AeroCom が収集したエアロゾ ル関連排出量データを統一して使用し、2006年の気象 場で行う. 排出量データには、燃料消費・森林火災・船 舶・航空機起源の黒色炭素 (BC)・有機炭素 (OC)・二酸 化硫黄(SO₂)と,火山起源 SO₂ が含まれる.その他の 自然起源(土壌粒子や海塩粒子等)の排出量は、各モデ ルに任されている.また,産業革命以前の排出量を仮定 したシミュレーションやエアロゾル直接効果を考慮しな いシミュレーションも行い、人為起源および自然起源の 直接効果放射強制力を算出する.さらに,1980~2008 年の hindcast シミュレーションを、1) 年々変動を含む 上述のエアロゾル関連排出量データを使用 2)2000年 の排出量データをすべての年に適用 3)年々変動を含 む新しい IPCC 提供の排出量データを使用 4) IPCC 提供排出量データを適用して気象場は大気大循環モデル 内部で計算されるものを使用(1)~3)は客観解析デー タを利用して気象場をナッジング)の4種類について実 施する.なお、間接効果の評価に特化した実験はすでに 実施済みである(Quaas et al., 2009).

SPRINTARS (Takemura et al., 2000, 2002, 2005, 2009)は、東京大学気候システム研究センター (CCSR)/国立環境研究所 (NIES)/海洋研究開発機構 地球環境変動領域(RIGC)(旧:地球環境フロンティア 研究センター(FRCGC))の大循環モデル(GCM)であ る MIROC に結合したエアロゾルモデルであり,対流 圏主要エアロゾルである黒色炭素・有機炭素・硫酸塩・ 土壌・海塩を扱う、一連の輸送過程(発生・移流・拡散・ 化学反応(硫黄)・湿性沈着・乾性沈着・重力落下)の他 に, エアロゾル種毎の複素屈折率・粒径分布・吸湿成長 を考慮してエアロゾル直接効果を計算する.また、エア ロゾルが雲の凝結核・氷晶核として機能する過程を通し て雲・降水に変化を及ぼすエアロゾル間接効果も含まれ る. SPRINTARS を用いた研究成果は、IPCC AR4 (IPCC, 2007) に多数採用された (Takemura et al., 2000, 2001, 2002, 2005).

CCSR/NIES/FRCGC では,SPRINTARS が導入さ れた GCM を用いて,温室効果気体 (CO₂, CH₄, N₂O, CFCs)・オゾン (対流圏・成層圏)・エアロゾル直接効果・ エアロゾル間接効果 (第1種・第2種)・火山性成層圏エ アロゾル・太陽放射量・土地利用の変化による放射強制 力の 1850~2000 年の経年変化を,対流圏界面と地表面 とで求めた (図1) (Takemura et al., 2006).全球平均 地表気温は,20世紀前半と後半に上昇した一方,20世 紀中盤には変化なし若しくはわずかに下降したことが知 られている.地表気温が上昇している時期には,合計放



図1:(a)対流圏界面,(b)地表面における様々な気候強制因子による全天大気での1850~2000年の全球平均瞬時放射強制力の経年変化(Takemura et al., 2006).成層圏火山起源エアロゾル以外は5年移動平均を示す.

射強制力は対流圏界面で主に温室効果気体により上昇 し,地表では大きな変化が見られない.一方,20世紀 中盤には,合計放射強制力は対流圏界面で大きな変化が なく,地表では主にエアロゾル直接・間接効果により下 降していることが示されている.これらのことから,放 射強制力の変化量は気温変化と密接な関係のあることが 示唆される.主要気候強制因子全ての放射強制力の産業 革命以降の経年変化を対流圏界面だけでなく地表でも示 したことは,人為起源による気候変動を考察する上で非 常に有用であると考えられる.

SPRINTARS を使用した近年の応用研究として,現 在から約2万1千年前の最終氷期極大期(LGM)におけ るダストのシミュレーションが挙げられる(Takemura et al., 2009).全球合計ダスト発生量は,現在気候と比 較して2.4倍であるという結果が得られた(図2).この 原因として,約60%は強風や少降水量といった気象要 素であり,残りは乾燥域の拡大であることを示唆した. また,計算されたダスト沈着フラックスは,氷床コアや 海洋堆積物の解析から得られたデータとおおむね良い一 致が見られた.ただし、南極大陸では、計算されたダス ト沈着フラックスは過小評価しており、その原因解明を 含めて今後の課題である.LGMにおけるダストの直接 効果放射強制力は、対流圏界面で約 $-0.0 W m^{-2}$ 、地表 面で $-0.4 W m^{-2}$ と計算され、これら負の強制力は現 在気候の約2倍であるという結果が得られた.また、氷 晶核プロセスを考慮したダストの間接効果放射強制力を 評価したところ、LGMでは現在気候と比較して、正の 強制力が約0.9 W m⁻²小さいという結果が得られた. 以上のことから、氷期に大気中のダスト量が多いことに より、その直接・間接効果を通して寒冷な気候を形成す る1つの大きな要因になっていることを示唆した.

前節で述べたように, IPCC 最新報告書においても, エアロゾルの気候影響の評価には依然として大きな不確 定性が存在する.その不確定性を低減する1つの大きな 試みが,「データ同化」手法の適用である.エアロゾル分 布をシミュレートする数値モデルにおける地上・人工衛 星・航空機・船舶等から観測されるデータの従来の利用 法は,数値モデルから出力されるある物理量を,同地



図2: (a) LGM, (b) 現在気候における年間合計ダスト発生フラックスの全球分布(Takemura et al., 2009).

点・同時刻・同物理量の観測値と単純に比較して,数値 モデルの改良に活用する、というものであった.しか し, データ同化は, 数値モデルと観測データとを融合 し、数値モデルにより計算されたある時刻の大気の状態 を観測データで直接修正して最適な推定値を求める.例 えば、MODISやCALIOPといった衛星搭載センサお よび AERONET や SKYNET といったリモートセン シング地上観測網から得られるエアロゾルのデータを, 4 次元変分法 (4D-Var) やアンサンブルカルマンフィル タ(EnKF)といったデータ同化手法を適用して SPRINTARS へ導入する研究が進められている (図 3) (弓本ら, 2009). データ同化手法を適用した数値モデル の出力は,高精度な再解析データとして各方面で利用さ れることが考えられる.また,数値モデルによるエアロ ゾル分布の不確定性を生む大きな要因の1つが、使用す る排出量インベントリおよび排出量推定式の誤差であ る.基本的に、自然起源エアロゾルの場合は、数値モデ ル内部のパラメータを用いた経験的推定式により発生量 とその時空間分布を決定し, 人為起源エアロゾルは, 資 源・エネルギー消費量の国別統計値等をベースとして推 定される.「経験的」である以上は誤差が含まれており, 統計量自体やそれをベースとした推定方法にも当然誤差 が含まれている. これら排出量推定の不確定性を低減す る可能性が、データ同化手法にはある.データ同化の大 きな特徴の1つとして,基本的に物理化学法則に則って 構築されている数値モデルを介することにより、直接観 測されない物理量を推定することができることが挙げら れる.この特徴を用いて,エアロゾル排出量を逆推定す ることが原理的に可能である.

SPRINTARS は, MIROC のみではなく, CCSR/ NIES/RIGC の地球システムモデルである MIROC- ESM (Kawamiya et al., 2005) や,全球雲解像モデル NICAM (Satoh et al., 2008) にも導入されている.地 球システムモデルには,大気エアロゾルモデルや大気化 学モデルの他,海洋化学生物モデル・炭素循環モデル・ 動態植生モデル等が結合しており,IPCC AR5 では主 要な役割を果たすであろう.NICAM は地球シミュ レータを利用して全球水平解像度 3.5 km の非静力学モ デルとして開発されてきたが,次世代スーパーコン ピュータでも運用予定となっており,次世代気候モデル としての地位を確立していくものと思われる.NICAM に SPRINTARS を導入したシミュレーションをテスト 的に計算したところ,GCM と比較して,雲粒有効半径 の分布や,エアロゾル量と雲水総量との関係が,衛星観 測値に近い傾向を示すことが確認されている (Suzuki et al., 2008).

SPRINTARS ホームページ (http://sprintars.net/) では、1980 年以降のシミュレーション結果を閲覧でき る他、エアロゾル分布週間予測を毎日更新・公開してい る (竹村、2009).予測のページは、専門家向けの「詳細 版」と一般向けの「簡易版」とがあり、簡易版の日本語 ページでは、エアロゾルの種類を黒色炭素・有機炭素・ 硫酸塩エアロゾルの合計である「大気汚染粒子」と、土 壌性エアロゾルである「黄砂」とに大別し、東アジア域 の週間予測動画を掲載している他に、日本を12 地域に おおよそ分割して、「少ない」「やや多い」「多い」「非常 に多い」の4段階で分かり易く表示している.

4. おわりに

地球システムモデル MIROC-ESM には、上述の通り、大気圏と生物圏の相互作用が導入されている. 観測



図3:SPRINTARSへのデータ同化手法適用の概念図.

とともに地球システムモデルを用いた研究が推進される ことにより、当該分野の地球規模の現象に関して、定量 的な評価が向上するものと思われる.

エアロゾルの気候に対する影響の評価に大きな不確定 性があるということは,裏を返せば,研究すべき余地が まだまだあるということであり,特に若手研究者の積極 的で質の高いアクティビティーが求められるところであ る.エアロゾルが気温や水循環にどのような変化をもた らすかを定量的に評価することで,精度の高い気候変動 の将来予測,ひいては気候システム形成の解明という大 きな課題に貢献することが期待できる.

略語一覧

- AeroCom:全球エアロゾルモデル相互比較プロジェク ト(http://nansen.ipsl.jussieu.fr/AEROCOM/).モ デル間の相互比較やリモートセンシング観測との比較 を通して,エアロゾルの気候影響評価やモデルの不確 定性の現状把握を行っている.
- AERONET (Aerosol Robotic Network): 受動型セン サであるサンフォトメータを用いて NASA Goddard Space Flight Center が中心となり展開しているエア ロゾルのリモートセンシング観測網.
- AR4 (4th Assessment Report): IPCC 第 4 次評価報告 書.
- AR5 (5th Assessment Report): IPCC 第 5 次評価報告書.
- CALIOP (Cloud-Aerosol Lidar with Orthogonal Polarization): NASA CALIPSO 衛星に搭載されたレー ザーレーダー(ライダー). エアロゾルの鉛直分布の観 測が可能.
- GCM (General Circulation Model):大循環モデル.大 気大循環モデル (AGCM)と海洋大循環モデル (OGCM)とで構成される.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change): 気候変動に関する政府間パネル.世界気象機関 (WMO)と国連環境計画(UNEP)とにより1988年に 設立.
- LGM:最終氷期極大期.現在から最も近い氷期におい て最も寒冷であった時期.
- MIROC:東京大学気候システム研究センター (CCSR)/国立環境研究所(NIES)/海洋研究開発機構地球環境変動領域(RIGC)(旧:地球環境フロン ティア研究センター(FRCGC))が開発した大循環モ デル.
- SPRINTARS (Spectral Radiation-Transport Model for Aerosol Species):全球エアロゾル輸送・気候モデ ル(http://sprintars.net/). 大気浮遊粒子状物質(エア ロゾル) による気候システムへの影響及び大気汚染の

状況を地球規模でシミュレートするために開発された 数値モデル.

- MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer): NASA Terra/Aqua 衛星に搭載された 多波長受動センサ.
- NICAM (Nonhydrostatic Icosahedral Atmospheric Model):東京大学気候システム研究センター (CCSR)/海洋研究開発機構(JAMSTEC)により開発 されている全球雲解像モデル(http://nicam.jp/ hiki/).
- SKYNET:日本のコミュニティーが中心となりアジア 域に展開しているエアロゾル・雲・放射観測網 (http:// atmos.cr.chiba-u.ac.jp/).
- WG1: IPCC 第1作業部会.気候変動を科学的に評価 する部会.

謝辞

SPRINTARS を用いた研究は,主に国立環境研究所 スーパーコンピュータシステムを利用しています.本稿 の内容の一部は,文部科学省科学研究費補助金 (21681001),環境省地球環境総合推進費(RF-091),三 井物産環境基金(R08-D035)の支援を受けています.

参考文献

- Ackerman, T. P. (1988), Aerosol in climate modeling, in Aerosols and Climate, edited by P. V. Hobbs, and M. P. McCormick, A. Deepak Publishing, 335-348.
- Albrecht, B. A. (1989), Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness, *Science*, **245**, 1227–1230.
- Charlson, R. J., S. E. Schwarz, J. M. Hales, R. D. Cess, J. A. Coakley Jr., J. E. Hansen, and D. J. Hofmann (1992), Climate forcing by anthropogenic aerosols, *Science*, **255**, 423-430.
- Hansen, J., M. Sato, and R. Ruedy (1997), Radiative forcing and climate response, *J. Geophys. Res.*, **102**, 6831–6864.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2001), *Climate Change 2001: The Physical Science Basis*, edited by J. T. Houghton et al., Cambridge Univ. Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2007), *Climate Change 2007: The Scientific Basis*, edited by S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignorand, and H. L. Miller, Cambridge Univ. Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA 996 pp.
- Kawamiya, M., C. Yoshikawa, T. Kato, H. Sato, K. Sudo, S. Watanabe, and T. Matsuno (2005), Development of an Integrated Earth System Model on the Earth Simulator, *J. Earth Sim.*, 4, 18–30.

Kinne, S., M. Schulz, C. Textor, S. Guibert, Y. Balkanski,

S. E. Bauer, T. Berntsen, T. F. Berglen, O. Boucher, M. Chin, W. Collins, F. Dentener, T. Diehl, R. Easter, J. Feichter, D. Fillmore, S. Ghan, P. Ginoux, S. Gong, A. Grini, J. Hendricks, M. Herzog, L. Horowitz, I. Isaksen, T. Iversen, A. Kirkevag, S. Kloster, D. Koch, J. E. Kristjansson, M. Krol, A. Lauer, J. F. Lamarque, G. Lesins, X. Liu, U. Lohmann, V. Montanaro, G. Myhre, J. E. Penner, G. Pitari, S. Reddy, O. Seland, P. Stier, T. Takemura, and X. Tie (2006), An AeroCom initial assessment - optical properties in aerosol component modules of global models, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 1815-1834.

- Lohmann, U., and J. Feichter (2005), Global indirect aerosol effects: a review, Atmos. Chem. Phys., 5, 715-737.
- 中島映至,竹村俊彦(2009),放射強制力, 天気,56,997-999.
- Penner, J. E., J. Quaas, T. Storelvmo, T. Takemura, O. Boucher, H. Guo, A. Kirkevag, J. E. Kristjansson, and O. Seland, Model intercomparison of indirect aerosol effects, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3391–3405.
- Quaas, J., Y. Ming, S. Menon, T. Takemura, M. Wang, J. E. Penner, A. Gettelman, U. Lohmann, N. Bellouin, O. Boucher, A. M. Sayer, G. E. Thomas, A. McComiskey, G. Feingold, C. Hoose, J. E. Kristjansson, X. Liu, Y. Balkanski, L. J. Donner, P. A. Ginoux, P. Stier, J. Feichter, I. Sednev, S. E. Bauer, D. Koch, R. G. Grainger, A. Kirkevag, T. Iversen, O. Seland, R. Easter, S. J. Ghan, P. J. Rasch, H. Morrison, J.-F. Lamarque, M. J. Iacono, S. Kinne, and M. Schulz (2009), Aerosol indirect effects general circulation model intercomparison and evaluation with satellite data, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 8697–8717.
- Satoh, M., T. Matsuno, H. Tomita, H. Miura, T. Nasuno, and S. Iga (2008), Nonhydrostatic icosahedral atmospheric model (NICAM) for global cloud resolving simulations, J. Comp. Phys., 227, 3486–3514.
- Schulz, M., C. Textor, S. Kinne, Y. Balkanski, S. Bauer, T. Berntsen, T. Berglen, O. Boucher, F. Dentener, S. Guibert, I. S. A. Isaksen, T. Iversen, D. Koch, A. Kirkevag, X. Liu, V. Montanaro, G. Myhre, J. E. Penner, G. Pitari, S. Reddy, O. Seland, P. Stier, and T. Takemura (2006), Radiative forcing by aerosols as derived from the AeroCom present-day and pre-industrial simulations, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 5225–5246.
- Suzuki, K., T. Nakajima, M. Satoh, H. Tomita, T. Takemura, T. Y. Nakajima, and G. L. Stephens (2008), Global cloud-system-resolving simulation of aerosol effect on warm clouds, *Geophys. Res. Lett.*, **35**, L19817, doi:10.1029/2008GL035449.
- Takemura, T., H. Okamoto, Y. Maruyama, A. Numaguti, A. Higurashi, and T. Nakajima (2000), Global threedimensional simulation of aerosol optical thickness distribution of various origins, *J. Geophys. Res.*, 105, 17853–17873.

- Takemura, T., T. Nakajima, T. Nozawa, and K. Aoki (2001), imulation of future aerosol distribution, radiative forcing, and long-range transport in east Asia, *J. Meteorol. Soc. Japan*, **79**, 1139–1155.
- Takemura, T., T. Nakajima, O. Dubovik, B. N. Holben, and S. Kinne (2002), Single-scattering albedo and radiative forcing of various aerosol species with a global three-dimensional model, *J. Climate*, **15**, 333–352.
- Takemura, T., T. Nozawa, S. Emori, T. Y. Nakajima, and T. Nakajima, Simulation of climate response to aerosol direct and indirect effects with aerosol transportradiation model (2005), *J. Geophys. Res.*, **110**, D02202, doi: 10.1029/2004JD005029.
- Takemura, T., Y. Tsushima, T. Yokohata, T. Nozawa, T. Nagashima, and T. Nakajima (2006), Time evolutions of various radiative forcings for the past 150 years estimated by a general circulation model, *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L19705, doi:10.1029/2006GL026666.
- Takemura, T., M. Egashira, K. Matsuzawa, H. Ichijo, R. O'ishi, and A. Abe-Ouchi (2009), A simulation of the global distribution and radiative forcing of soil dust aerosols at the Last Glacial Maximum, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3061–3073.
- 竹村俊彦 (2009), 大気エアロゾル予測システムの開発, 天気, 56, 455-461.
- Textor, C., M. Schulz, S. Guibert, S. Kinne, Y. Balkanski,
 S. Bauer, T. Berntsen, T. Berglen, O. Boucher, M. Chin,
 F. Dentener, T. Diehl, R. Easter, H. Feichter, D.
 Fillmore, S. Ghan, P. Ginoux, S. Gong, A. Grini, J.
 Hendricks, L. Horowitz, P. Huang, I. Isaksen, T.
 Iversen, S. Kloster, D. Koch, A. Kirkevag, J. E.
 Kristjansson, M. Krol, A. Lauer, J. F. Lamarque, X. Liu,
 V. Montanaro, G. Myhre, J. Penner, G. Pitari, S. Reddy,
 O. P. Stier, T. Takemura, and X. Tie (2006), Analysis
 and quantification of the diversities of aerosol life cycles
 within AeroCom, Atmos. Chem. Phys., 6, 1777-1813.
- Textor, C., M. Schulz, S. Guibert, S. Kinne, Y. Balkanski,
 S. Bauer, T. Berntsen, T. Berglen, O. Boucher, M. Chin,
 F. Dentener, T. Diehl, J. Feichter, D. Fillmore, P. Ginoux, S. Gong, A. Grini, J. Hendricks, L. Horowitz, P. Huang, I. S. A. Isaksen, T. Iversen, S. Kloster, D. Koch,
 A. Kirkevag, J. E. Kristjansson, M. Krol, A. Lauer, J. F. Lamarque, X. Liu, V. Montanaro, G. Myhre, J. E. Penner, G. Pitari, S. Reddy, O. Seland, P. Stier, T. Takemura, and X. Tie (2007), The effect of harmonized emissions on aerosol properties in global models an AeroCom experiment, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4489–4501.
- Twomey, S. (1974), Pollution and the planetary albedo, *Atmos. Environ.*, 8, 1251–1256.
- 弓本桂也,竹村俊彦,江口健太,鵜野伊津志(2009),エアロ ゾル輸送モデルとデータ同化,エアロゾル研究,24, 256-261.

■紀要「低温科学」の変遷 --

- •低温科學, 第1輯 (1944年)-第10輯 (1953年)
- •低温科學. 生物篇, 第11輯 (1954年)-第35輯 (1978年)
- •低温科学.物理篇,第11輯(1953年)-第53輯(1995年)
- ・低温科学.物理篇.資料集,第27輯(1970年)-第63輯(2005年)
- (このうち,第1輯(1944年12月)~第3輯(1950年12月)は岩波書店発行,第4輯(1948年10

月)は北方出版社発行,第5輯(1950年12月)以降は低温科学研究所発行)

・低温科学。第64巻(2005年)~

※第 68 巻 (2009 年) Supplement Issue (英文增刊号発行)

■著作権 -

- ・本紀要に掲載された論文の著作権は、北海道大学低温科学研究所に属する。
- ・ただし、原著者が出典を明示して再利用することは妨げない。
- ・また,掲載論文の一部または全部を電子的に蓄積し,北海道大学低温科学研究所が行う情報提供 サービスにより公開することがある。

	2010年3月31日
発 行 者	北海道大学 低温科学研究所 〒060-0819 札幌市北区北 19 条西 8 丁目 URL:http://www.lowtem.hokudai.ac.jp
編集者	河村公隆 宮崎雄三
印刷・製本	(株)アイワード

© 2010 Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University



北海道大学 低温科学研究所 INSTITUTE OF LOW TEMPERATURE SCIENCE HOKKAIDO UNIVERSITY, SAPPORO, JAPAN 060-0819 http://www.lowtem.hokudai.ac.jp