OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	森林植生からの生物起源揮発性有機化合物が光化学オキシダント濃度に及ぼす影響に関する研究
Author(s)	包, 海
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/23443
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

工P 12674

森林植生からの生物起源揮発性有機化合物が光化学オキシダント濃度に及ぼす影響に関する研究

2008 年 3 月

包 海

森林植生からの生物起源揮発性有機化合物が
光化学オキシダント濃度に及ぼす影響に関する研究

2008 年 3 月

包　海

目次

第 1 章 序論 1

1.1 はじめに 1

1.2 光化学オキシダントの環境影響 3

1.3 本研究に関する既往の研究状況 5

1.4 研究目的・方法 9

1.5 論文の構成 9

参考文献 11

第 2 章 グロースチャンバーを用いた森林植生からの BVOC 発生量測定方法 15

2.1 はじめに 15

2.2 グロースチャンバーの特徴 15

2.3 グロースチャンバー実験方法 16

2.3.1 実験装置 16

2.3.2 実験方法 16

2.4 測定結果の補正実験 17

2.4.1 グロースチャンバーの漏れ実験 17

2.4.2 BVOC 自己減衰実験 17

2.5 まとめ 17

参考文献 18

第 3 章 森林植生からの BVOC 発生量及び葉温光量依存性 19

3.1 はじめに 19

3.2 樹種ごとの BVOC 標準発生量の推定 20

3.2.1 研究領域及び樹種分布 20

3.2.2 供試樹木 22

3.2.3 実験方法 25

3.2.4 分析方法 26

3.2.5 森林植生からの BVOC 発生量速度の算出方法 30

3.2.6 データ処理 32

3.2.7 実験結果 35

3.2.8 考察 37

3.3 樹木からの BVOC 発生量の葉温依存性 38

3.3.1 供試樹木 38

3.3.2 実験方法 39

3.3.3　実験結果..39
3.3.4　考察..49
3.4　樹木からのBVOC発生量の光量依存性..50
3.4.1　供試樹木..50
3.4.2　実験方法..50
3.4.3　実験結果..51
3.4.4　夜間における測定..58
3.4.5　考察..62
3.5　まとめ..63
参考文献..64

第4章　オゾン暴露が樹木からのBVOC発生量に及ぼす影響..67
4.1　はじめに..67
4.2　供試樹木..68
4.3　実験方法..68
4.4　分析方法..68
4.5　BVOC発生速度の算出方法..69
4.5.1　チャンバー内濃度変化のモデル化..69
4.5.2　オゾン濃度減衰実験..70
4.5.3　BVOCとオゾンの反応実験..70
4.6　実験結果..72
4.6.1　スギ..77
4.6.2　ヒノキ..79
4.6.3　アカマツ..81
4.6.4　コナラ..83
4.7　考察..83
4.8　まとめ..84
参考文献..85

第5章　近畿圏のBVOC発生量の推定..88
5.1　はじめに..88
5.2　近畿圏のBVOC発生量推定方法..88
5.3　材積の算出方法..89
5.4　幹現存量の算定..90
5.5　葉の現存量算定..91

5.6　近畿圏のBVOC発生量の推定......93
5.6.1　イソプレン発生量の推定......93
5.6.2　モノテルペン類発生量の推定......94
5.6.3　水田からのモノテルペン類発量の推定......95
5.7　近畿圏におけるBVOC発生量の変動......99
5.7.1　近畿圏におけるBVOC発生量の日変動......99
5.7.2　近畿圏におけるBVOC発生量の月変動......101
5.7.3　近畿圏におけるBVOC発生量の季節変動......102
5.8　考察......107
5.9　まとめ......107
参考文献......108

第6章　数値モデルMM5/CMAQを用いたオゾン濃度シミュレーション......109
6.1　はじめに......109
6.2　計算領域およびサイズ......109
6.3　大気質モデルCMAQに用いる入力データの作成......111
6.3.1　植生起源BVOC発生量データの作成......111
6.3.2　CMAQ入力データの作成......115
6.4　数値モデルMM5/CMAQによるオゾン濃度シミュレーション結果......119
6.4.1　NOBIO-シミュレーション結果と
BIO-シミュレーション結果の比較......119
6.4.2　地球温暖化に伴う気温上昇によるオゾン濃度の変化予測......133
6.5　考察......139
6.6　まとめ......140
参考文献......142

第7章　総括......143
7.1　本研究のまとめ......143
7.2　今後の展望......146

本研究に関する発表論文......147

謝辞......149

図目次

第1章 序論

図 1-1 昼間の日最高1時間値の年平均値の経年変化........................2
図 1-2 本論文の構成..10

第2章 グロースチャンバーを用いた森林植生からのBVOC発生量測定方法

図 2-1 実験装置及び実験の流れ...16

第3章 森林植生からのBVOC発生量及び葉温光量依存性

図 3-1 研究領域, 樹種分布..21
図 3-2 研究領域での樹種割合...22
図 3-3 対象樹木の葉の形状及びイネの写真(1)(2)..............................23,24
図 3-4 実験装置及び実験概要...25
図 3-5 チャンバー内気温と光量制御...25
図 3-6 広葉樹の検量線...28
図 3-7 針葉樹の検量線(1)(2)..28,29
図 3-8 チャンバー内気温 30±1℃, PAR 0, 335μmolm^{-2}s^{-1}, α-ピネン
初期濃1.14ppb及びCO_2初期濃度6000ppmでの相対濃度の時間変化...31
図 3-9 PAR 0, 335μmolm^{-2}s^{-1}におけるBVOC減衰係数の比較...............31
図 3-10 C_Tの葉温依存性..33
図 3-11 C_Lの光量依存性..33
図 3-12 $M(T)$の葉温依存性...34
図 3-13 樹種ごとのBVOC発生量割合...36
図 3-14 葉温依存性実験における実験条件設定.................................39
図 3-15 コナラからのイソプレン発生量の経時変化.............................40
図 3-16 コナラからのイソプレン発生量と葉温との関係.........................40
図 3-17 コナラからのイソプレン発生量の実験別における日積算発生量の
比較..41
図 3-18 コナラからのイソプレン発生量と葉温との関係.........................41
図 3-19 光量335μmol m^{-2}s^{-1}におけるスギからのモノテルペン類の発生量と
葉温との関係..42,43
図 3-20 スギから発生するモノテルペン類の日積算量の葉温依存性の比較....44
図 3-21 光量335μmol m^{-2}s^{-1}におけるヒノキからのモノテルペン類の発生量と
葉温との関係..45

図 3-22　ヒノキから発生するモノテルペン類の日積算量の葉温依存性の比較........46
図 3-23　光量 335μmol $m^{-2}s^{-1}$ におけるアカマツからのモノテルペン類の発生量と葉温との関係........47
図 3-24　アカマツから発生するモノテルペン類の日積算量の葉温依存性の比較........48
図 3-25　光量 1000μmol $m^{-2}s^{-1}$ におけるイネからのモノテルペン類の発生量と葉温との関係........48, 49
図 3-26　イネから発生するモノテルペン類の日積算量の葉温依存性の比較........49
図 3-27　光量依存性実験における実験条件設定........51
図 3-28　コナラからのイソプレン発生量と光量との相関関係........51
図 3-29　コナラからのイソプレン発生量の日変動及び Guenther(1993)のモデルとの比較........52
図 3-30　ベース気温におけるスギから発生するモノテルペン類の光量及び葉温依存性........53, 54
図 3-31　ベース気温設定におけるスギから発生するモノテルペン類の日積算量の比較........54
図 3-32　ベース気温におけるヒノキから発生するモノテルペン類の光量及び葉温依存性........55, 56
図 3-33　ベース気温設定におけるヒノキから発生するモノテルペン類の日積算量の比較........56
図 3-34　ベース気温設定におけるアカマツから発生するモノテルペン類の光量及び葉温依存性........57, 58
図 3-35　ベース気温設定におけるアカマツから発生するモノテルペン類の日積算量の比較........58
図 3-36　昼間と夜間におけるヒノキからのモノテルペン類発生量と葉温との関係........59, 60
図 3-37　ヒノキから発生するモノテルペン類の光量依存性........60
図 3-38　昼間と夜間におけるアカマツからのモノテルペン類発生量と葉温との関係........61
図 3-39　アカマツから発生するモノテルペン類の光量依存性........62

第 4 章　オゾン暴露が樹木からの BVOC 発生量に及ぼす影響

図 4-1　オゾン暴露実験におけるチャンバー内気温, 光量制御........69

図 4-2　チャンバー内気温 30±1℃, α-ピネン初期濃度 1.14ppb での
α-ピネン単独, 100ppb, 200ppb オゾン共存下での相対濃度の時間変化. 71
図 4-3　チャンバー内気温 30±1℃, オゾン濃度 0, 100, 200ppb における
BVOC の減衰速度. 71
図 4-4　オゾン暴露前日の α-ピネン発生量を基準としたスギからの
α-ピネン発生量の相対値. 77
図 4-5　オゾン暴露前日の β-ピネン発生量を基準としたスギからの
β-ピネン発生量の相対値. 78
図 4-6　オゾン暴露前日の α-ピネン発生量を基準としたヒノキからの
α-ピネン発生量の相対値. 79
図 4-7　オゾン暴露前日の β-ピネン発生量を基準としたヒノキからの
β-ピネン発生量の相対値. 80
図 4-8　オゾン暴露前日の α-ピネン発生量を基準としたアカマツからの
α-ピネン発生量の相対値. 81
図 4-9　オゾン暴露前日の β-ピネン発生量を基準としたアカマツからの
β-ピネン発生量の相対値. 82
図 4-10　オゾン暴露前日のイソプレン発生量を基準としたコナラからの
イソプレン発生量の相対値. 83

第 5 章　近畿圏の BVOC 発生量の推定

図 5-1　BVOC 発生量推定方法. 89
図 5-2　林齢と材積の関係. 90
図 5-3　幹現存量に対する枝, 根, 葉の割合. 92
図 5-4　近畿圏における樹種別の葉のバイオマスの割合. 92
図 5-5　近畿圏における夏季のイソプレン発生量ポテンシャル. 96
図 5-6　近畿圏における夏季のモノテルペン類の発生量ポテンシャル. 97
図 5-7　近畿圏における夏季のイネからのモノテルペン類の
発生量ポテンシャル. 98
図 5-8　8 月における BVOC 発生量の日変動. 100
図 5-9　1 月における BVOC 発生量の日変動. 100
図 5-10　樹木の葉の量の季節変化. 101
図 5-11　近畿圏における BVOC 発生量の季節変動. 102
図 5-12　近畿圏における春季の BVOC 発生量ポテンシャル. 103
図 5-13　近畿圏における夏季の BVOC 発生量ポテンシャル. 104
図 5-14　近畿圏における秋季の BVOC 発生量ポテンシャル. 105
図 5-15　近畿圏における冬季の BVOC 発生量ポテンシャル. 106

第 6 章 数値モデル MM5/CMAQ を用いたオゾン濃度シミュレーション

図 6-1 計算領域..110
図 6-2 気象モデル MM5 から計算した 2002 年 7 月気温データ及び観測値...112
図 6-3 気象モデル MM5 から計算した 2002 年 7 月日射量データ及び観測値..112
図 6-4 3km メッシュごとの気象条件を考慮した 23 日 14 時の
イソプレン発生量データ......................................113
図 6-5 3km メッシュごとの気象条件を考慮した 23 日 14 時の
モノテルペン類発生量データ..................................114
図 6-6 森林植生からの BVOC 発生量を考慮する場合の CMAQ 入力データ..116
図 6-7 森林植生からの BVOC 発生量を考慮しない場合の CMAQ 入力データ 117
図 6-8 葉温 1℃上昇する場合での森林植生からの BVOC 発生量
CMAQ 入力データ(BIO+1 データ)..............................118
図 6-9 各観測地点の分布..122
図 6-10 観測地点桃山台における NOBIO-シミュレーション結果と
BIO-シミュレーション結果の観測値との比較(2002 年 7 月).........123
図 6-11 観測地点今宮中学校における NOBIO-シミュレーション結果と
BIO-シミュレーション結果の観測値との比較(2002 年 7 月).........123
図 6-12 観測地点桃山台における気象モデル MM5 から計算した
風速, 気温, 日射量及び観測値(2002 年 7 月).......................124
図 6-13 観測地点今宮中学校における気象モデル MM5 から計算した
風速, 気温, 日射量及び観測値(2002 年 7 月).......................125
図 6-14 BIO と NOBIO-シミュレーション結果における月平均時間ごとの
オゾン濃度の増加分布(2002 年 7 月) (1) (2) (3) (4).............127-130
図 6-15 BIO+1 と BIO シミュレーション結果における月平均時間ごとの
オゾン濃度の増加分布(2002 年 7 月)(1) (2) (3) (4).............134-137
図 6-16 BIO シミュレーション結果における月積算オゾン
AOT40 (ppbh)の分布(2002 年 7 月)..............................138
図 6-17 葉温 1℃上昇に伴う BVOC 発生量の影響による月積算オゾン
AOT40(ppbh)の増加量分布.......................................139

表目次

第1章　序論

表 1-1　世界各国の光化学オキシダントの環境基準値........................4

第 3 章 森林植生からの BVOC 発生量及び葉温光量依存性

表 3-1　定性分析における BVOC の保持時間..............................27

表 3-2　定量分析における BVOC の質量数と確認イオン....................27

表 3-3　針葉樹及び広葉樹の定量に用いた BVOC 検量線.....................28

表 3-4　PAR 0, 335μmolm^{-2}s^{-1} における BVOC 減衰係数.......................32

表 3-5　減衰実験の誤差[標準偏差].......................................32

表 3-6　樹種ごとの葉のバイオマス.......................................35

表 3-7　広葉樹の標準状態での BVOC 発生量...............................36

表 3-8　針葉樹の標準状態での BVOC 発生量...............................37

第 4 章 オゾン暴露が樹木からの BVOC 発生量に及ぼす影響

表 4-1　BVOC のオゾンとの反応定数......................................70

表 4-2　オゾン暴露実験におけるスギから発生する BVOC 量................73

表 4-3　オゾン暴露実験におけるヒノキから発生する BVOC 量..............74

表 4-4　オゾン暴露実験におけるアカマツから発生する BVOC 量............75

表 4-5　オゾン暴露実験におけるコナラから発生する BVOC 量..............76

第 5 章 近畿圏の BVOC 発生量の推定

表 5-1　樹種ごとの全幹密度と基礎密度...................................91

表 5-2　近畿圏における樹種別の葉のバイオマス...........................93

表 5-3　近畿圏の夏季における樹種ごとのイソプレン発生量.................94

表 5-4　近畿圏の夏季における樹種ごとのモノテルペン類発生量.............95

表 5-5　落葉広葉樹，常緑広葉樹，針葉樹の葉の季節変化..................102

第 6 章 数値モデル MM5/CMAQ を用いたオゾン濃度シミュレーション

表 6-1　計算領域のサイズ及び解像度....................................110

表 6-2　各観測地点の名称..120, 121

表 6-3　モデル評価統計指標..131, 132

第1章　序論

1.1　はじめに

1943年のロサンゼルス光化学スモッグ事件で人々に被害が生じ，光化学スモッグが注目された。そして，1950年代の初期にHaagen-Smit[1-1]によって光化学スモッグの多く性状がオゾンと他の光化学オキシダントの存在によって説明できることが報告された。その数年後，アメリカを中心とした研究者たちがスモッグチャンバー実験を用い，光化学スモッグが発生するメカニズムを解明し[1-2]，光化学オキシダントは工場や自動車から排出される一次汚染物質である窒素酸化物質(NO_x)と揮発性有機化合物(Volatile organic compounds，略称 VOCs，以下 VOCs)が太陽からの紫外線を受けて，光化学反応を起こし，生成される二次汚染物質の総称であると定義した。その主成分の 90%以上がオゾンであるため，光化学オゾンとも言われる。オゾン以外のオキシダントには，パーオキシアセチルナイトレイト(Peroxyacetyl nitrate，略称 PAN)や過酸化水素(H_2O_2)，アルデヒドなどがある。現在ではそれらの反応メカニズムがモデル化され[1-3]，数値シミュレーションに用いられるまでになっている。しかし，大気中で，実際に起こる光化学反応は非常に複雑であり，光化学オキシダントに関しては，未だ不明な点が多く残っている。

日本では，60年代からの自動車の増加に伴い，1970年に日本で初めて光化学スモッグ事件が発生した。そして，1971年の夏期には，東京周辺のみならず，大阪湾地域，愛知県等においても被害が報告され，その発生地域が拡大された。当時の光化学オキシダント濃度は0.32ppm(現在の環境基準は1時間値0.06 ppm)を記録し，被害者も年間数万人に及び，大きな社会問題になった。その後，自動車排ガス規制，自動車エンジンの改良，触媒クリーナーなどの新技術の開発により，光化学オキシダントの先駆物質である窒素酸化物の排出量が大量に削減された結果，1980年代に入ると，光化学オキシダント濃度は減少し，光化学スモッグ問題は沈静化した。しかし，近年，この光化学スモッグの発生源になる光化学オキシダント濃度が再び上昇していることが報告されている[1-4][1-5][1-6]。図1-1に示す，日本全国の大気汚染測定局で測定された光化学オキシダント濃度の日中の日最高1時間値の年平均値の経年変化[1-7]から，昭和51年から55年にかけて光化学オキシダント濃度が減少し，その後，しばらく横ばいであったが，昭和60年から光化学オキシダント濃度がほぼ単調に上昇していることがわかる。その上昇率は20 年間で約5ppb である。大原(2007)[1-6]によると，1985年から2004年度の20年間における5年ごとの光化学オキシダント平均濃度はそれぞれ，21.1ppb，22.7ppb，24.2ppb，24.9ppbであり，約0.25ppb/年(1%/年)の割合で増加していると報告している。また，環境白書[1-8]に掲載されているオキシダント注意報発令日数の増加，被害届人数の増加，環境基準達成状況などからも，近年の光化学オキシダント濃度の上昇を見て取れる。

日本の光化学オキシダント濃度がなぜ，増加しているのか，秋元(2003)[1-5]は，長距離越境汚染により日本に流入するバックグランドオゾン濃度の上昇を一つの原因として挙げて

おり，中国でのモータリゼーションなどによる窒素酸化物などの排出量の増加が，日本の光化学オキシダント濃度上昇の一つの要因と考えられている。また，Wild and Akimoto (2004)[1-9]の最近のモデル計算結果は，長距離越境汚染問題はアジアのみに限定されるのではなく，ヨーロッパや北米の光化学オキシダント濃度も日本に影響を与えている[1-10]ことを示している。もはや，光化学オキシダント問題は，地域や国家の問題ではなく，国際的な地球規模の問題になっている。

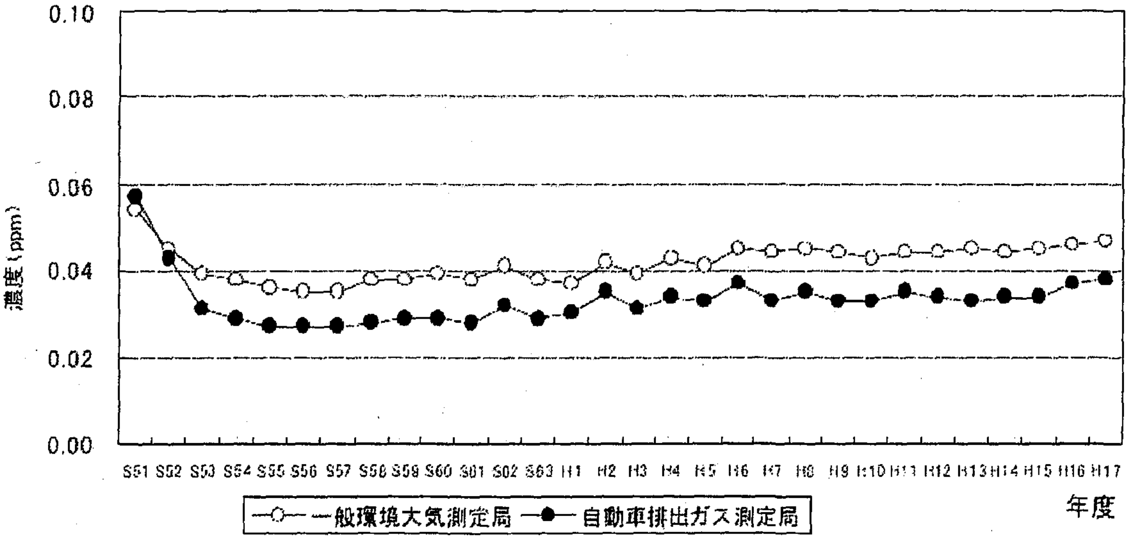


図 1-1 昼間の日最高 1 時間値の年平均値の経年変化
S51：昭和 51 年(1976 年)；H1 ：平成 1 年(1989 年)

秋元(2003)[1-5]と違う観点から，若松ら(1995)[1-11]や大原(2003)[1-7]は，地球温暖化に伴う気温の上昇や都市のヒートアイランド化及び紫外線量の増加が，夏季オゾンの高濃度化の要因と指摘している。また，地球全体で見ると，Graedelら(1995)[1-12]は，対流圏オゾンは，前世紀と今世紀で10ppbvから20ppbvへと約2倍に増加したと報告し，2つの要因を指摘している。１つの要因は，成層圏オゾンの対流圏への混入，もう１つの要因は，自動車や工場から排出される窒素酸化物と非メタン炭化水素(Non Methane Hydrocarbons)の光化学反応によって生成される光化学オキシダントであると述べている。そして，今世紀の対流圏オゾン濃度の増加分のほとんどは，光化学オゾンの増加によると考えられている。

本研究では，Graedel ら(1995)[1-12]，若松ら(1995)[1-11]，大原(2003)[1-7]と同じ立場に立ち，地球温暖化に伴う，森林植生起源揮発性有機化合物(Biogenic Volatile organic compounds，略称 BVOC，以下 BVOC)の発生量の増加が光化学オキシダント濃度を増加させる可能性について検討している。

光化学オキシダントの先駆物質になる揮発性有機化合物(VOCs)は，人工起源非メタン系炭化水素(NMHC) と植生起源 BVOC に分けられている。Guenther ら(1995)[1-13]によると，地球上で発生する全 VOCs 発生量の 90%以上が植生起源であると報告している。さらに，

Guenther ら (1993)[1-14]は，BVOC 発生量が葉温や光合成有効放射(PAR)に依存し，葉温上昇もしくは PAR 増加に伴って発生量が増加することを指摘している。また，Carter(1994)[1-15]によると植生起源 BVOC の反応性は，人為起源 VOC_S より 3 倍程度高いと報告している。Benjamin(1997)[1-16]も，各種 VOCs の OH ラジカルとの反応で 37%まで減少する時間を比較し，代表的な BVOC であるイソプレン，α-ピネン，β-ピネンがそれぞれ 1.4，2.6，1.8 時間を要するのに対し，主として自動車から排出するベンゼン，トルエン，プルペンは 9.4，1.9，5.3 日間も要することを示し，BVOC の反応性の高さを報告している。

日本は国土の約 70%が森林植生に覆われているため，植生起源 BVOC 発生量が多いと考えられる。近年の地球温暖化に伴い BVOC 発生量が増加していると推測でき，さらに温度上昇により反応速度も増加していると推測でき，地球温暖化により光化学オキシダント濃度が増加することが懸念される。

もちろん グローバル大気汚染[1-10]によるバックグラン濃度の増加が近年の日本の光化学オキシダント濃度の増加の主要因と考えられるが，地球温暖化による森林植生からの BVOC 発生量の増加も考慮するべきである。

1.2 光化学オキシダントの環境影響

光化学オキシダントが地球規模の環境問題として注目されるのは，その悪影響が人間，動植物まで広範囲に及ぶからである。光化学オキシダントは，日射が強く，気温が高く，風の弱い夏季に濃度が高くなり，光化学スモッグを発生させる可能性が高い。光化学スモッグが人間の健康に与える悪影響は，目がチカチカする，異物感，流涙，痛み，喉の痛み，咳などの他，皮膚の発赤，呼吸が苦しい，手足のしびれ，めまい・頭痛・発熱，意識障害，嘔吐などが挙げられる。また，最近の研究によるとオゾンの悪影響は，高濃度時のみではなく，低濃度長期曝露も細胞損傷，肺水腫，肺の炎症を引き起こすことが報告されている[1-17]。人の健康を保護し，生活環境を保全するために，世界中の多くの国は，環境基準を決めている。この基準は国または地域によって異なる。表 1 -1 に世界各国の光化学オキシダントに関する環境基準を示す。日本における光化学オキシダントの環境基準は 1 時間値が 0.06ppm 以下であり，世界中でももっと厳しい基準となっている。

光化学オキシダントの悪影響は人間だけでなく，森林植生にはもっと悪影響を与えている。植物のオゾンによる被害が 1944 年のロサンゼルス湾域で初めて現れ，1950 年以降の欧米での森林の壊滅的枯損がきっかけになり，60 年代末から 70 年代初めにかけて各国で野外での現地調査が盛んに行われた。森林衰退の原因は一時，酸性雨と考えられていたが，現在ではオゾンや酸性ガスなどのガス状大気汚染物質が有力視されている。オゾンによる植物の被害の報告は，Richards(1958)[1-19]らの南カルフォルニアで 1954 年以来問題となっていたグーレプ葉の褐色斑点がオゾンにより生じたとの報告まで遡ることができる。

表1-1 世界各国の光化学オキシダントの環境基準値[1-18]

国名等	環境基準値(平均値)	備考
日本	0.06ppm(1時間)	
米国NAAQS	0.08ppm(8時間)	1年での4番目に高い1日最高8時感知の3年平均値が基準以下の時に基準を達成している
カリフォルニア州	0.09ppm(1時間) 0.07ppm(8時間)	
カナダ	0.065ppm(8時間)	2010年までに達成すべき目標
EU	120μg/m^3(8時間, 0.06ppm)	2010年の目標値：3年間の平均で暦年ごとに25日を超過してはならない
イギリス	通報閾値180μg/m^3(1時間, 0.09ppm) 警戒閾値240μg/m^3(1時間、0.12ppm)	閾値の超過は連続する3時間について，測定までは予測される
ニュージーランド	150μg/m^3(1時間)	年間許容超過回数0
オーストリア	0.10ppm(1時間) 0.080ppm(4時間)	1998年開始日から10年以内の基準超過回数許容限定：1年に1日

Miller(1997)[1-20]らによる南カルフォルニア地域における研究では，オゾンの大気濃度とポンデローサマツ(*Pinus ponderosa*)とジェフリーマツ(*Pinus Jeffrey*)の衰退との因果関係を報告している。さらに，Skelly(1997)[1-21]らによる米国北東域における森林地帯の広葉樹種の枯損とオゾンの大気濃度に関する研究でも，同様な因果関係を報告している。しかし，世界的には，森林衰退とオゾンとの因果関係はまだ認められていない。日本では，1985年に関東地方北西部を中心としたスギの衰退が報告され，その後各地の森林枯損の実態が次々と明らかになってきた。その原因については色々な仮説がなさされているが，森林枯損が著しい現地における環境測定の結果に基づくと，オゾン，酸性霧などの大気汚染物質が森林植生に対して，何らかの影響を及ぼしている可能性があると指摘されている[1-22][1-23]。

森林植生以外に，オゾンによる農作物の被害,生産の減収などの被害も大きい。Heck(1982)[1-24]らは，オゾン暴露実験から得られたドーズ・レスポンス関係式と全米のオゾン濃度分布から，大気中オゾンによる農作物減収額は，農作物全生産の2-4%に相当し米国全体で年間およそ30億ドルに達すると推定した。Kobayashi(1992)[1-25]は，日本の最重要農作物であるイネに着目し，イネのオゾンによる減収量を評価した。20ppbをバックグランドのオゾン濃度とすると，1981年から1985年の5年間の間関東地方全体におけるイネの減収は，汚染が軽かった1981年で16000t，汚染の激しかった1985年で78500tに及び，これらの値は総収穫量の1.1%と4.6%に相当すると報告している。

以上のように，光化学オキシダントが，人間，動植物に悪影響を与える被害は非常に大きい。また，近年の光化学オキシダント濃度の増加がその被害を増加させている可能性がある。近年の光化学オキシダント濃度の増加要因の解明，及び光化学オキシダント濃度の低減対策は重要な課題である。

1.3 本研究に関する既往の研究状況

植物からの BVOC 発生メカニズムについては，いくつかの仮説が提案されている。Loreto(1991) [1-26] らは，植物がイソプレンを発生するのは，オゾン濃度を抑えて，オゾン暴露の被害から自分を守るためと仮定している。また，Sharkey ら(1995) [1-27]は植物がイソプレンを発生するのは植物自身を高温から守るためかもしれないと仮定している。これらはいずれも仮定の域を出ず，植物からのBVOC発生メカニズムについては未だ不明な点も多いが，森林植生からの BVOC 発生量が対流圏オゾン生成に重要な役割を果たしており[1-28][1-29][1-30]，その役割をより正確に評価するためには森林植生からの BVOC 発生量を精度よく測定することは重要である。そのため，世界中の研究者により，いくつかの BVOC 測定方法が開発されている。Nunes(2001)[1-31]らは，枝チャンバー法(Branch Enclosure Method)を用い，*Eucalyptus globulus* を実験対象とし BVOC を測定し 2 種類のモノテルペン類($C_{10}H_{16}$)とイソプレン(C_5H_8)が発生したと報告している。また，Moukhtar(2006) [1-32]らは，2003 年 5 月から 6 月にかけてフランスでヨーロッパモミからのモノテルペン類発生量を枝チャンバー法を用いて測定し，イソプレンは発生せず，リモネン，α-ピネン，カンフェンなどのモノテルペンが発生したと報告している。Wang(2003) [1-33]らも同じく，枝チャンバー法を用い，中国北京周辺で 39 種類の樹木を研究対象に BVOC 発生量を測定し，広葉樹からは主にイソプレンが針葉樹からは主に α-ピネン，β-ピネンなどのモノテルペン類が発生したと報告している。Yokouchi(1984) [1-34]らは，環境制御チャンバー法（グロースチャンバー方法）を用い，日本のアカマツ(*Pinus densiflora*)を対象に BVOC を測定し，α-ピネン，β-ピネン，ミルセン，β-フェランドレンなどのモノテルペン類が発生したと報告している。このように BVOC 測定方法として，枝チャンバー法やグロースチャンバー法がよく用いられている。枝チャンバー法とは，現地で樹木の枝を透明なフッ素樹脂製の袋に入れ密封し，内部の BVOC をサンプリングする方法である。この方法の長所は自然森林からの BVOC 発生量を直接測定できることである。グロースチャンバー法とは，樹木をグロースチャンバー内に入れ実験する方法である。この方法の特徴は，チャンバー内気温と光量を自由に制御でき，任意の野外環境を想定して，実験できることである。

BVOV 発生量の環境要因依存性に関する研究では，葉温依存性と光量依存性に関する研究(主に，広葉樹からのイソプレン発生量)と葉温依存性のみに関する研究(針葉樹からのモノテルペン類)及びオゾン濃度依存性に関する研究があげられる。イソプレンは，樹木の葉の気孔から排出され，植物の体内に残らないため，夜間に気孔が閉じられると排出されなくなる，イソプレン発生量は，また日中の葉温の増加に伴っても増加するため，光量と葉

温の両方に依存すると考えられている。それに対して，モノテルペン類は植物の体内で合成後に，体内に蓄えられるため，光と関係なく夜間にも発生し，葉温のみへの依存性があると考えられている。

Guenther ら(1993)[1-14]は，4 種類の樹木(*Liquidambar styraciflua, Populus tremuloides, Eucalyptus globulus, Mucuna pruriens*)を用い，これらからのイソプレン発生量の葉温依存性および光量依存性を調べ，Guenther(1991)[1-35]，Tingey(1981)[1-36]，Pierce(1991)[1-37]，Evans(1985)[1-38]，Lamb(1987)[1-39]のモデル式と比較しながら，新しいモデル式を提案した。実験は 1990 年の 6，7 月に行われ，葉温を 18 から 45℃まで変化させ，光量も 300，500，1000，1500，2000$\mu molm^{-2}s^{-1}$の 5 段階に制御し，葉温依存性及び光量依存性を調べ，広葉樹からのイソプレン発生量が葉温と光量に強く依存し，40℃までは葉温の増加に伴い，発生量の増加が続き，40℃で最大発生量となり，40℃を超えると発生量が減少したと報告している。また，光量の増加に伴い発生量は増加するが，光がない夜間ではイソプレンは発生しなかったと報告している。Guenther ら(1993)[1-14]の提案したモデル式が，広葉樹からのイソプレン発生量を精度よく評価できることが認められ，広範に用いられている。例えば，Simon ら(2005)[1-40]は，2001 年 6 月に，地中海の優占樹種のコナラ属の *Quercus pubescens* からのイソプレン発生量を測定した結果，その発生量は 40-350$\mu g\ g_{dw}^{-1}h^{-1}$となり，葉温と光量に強く依存し Guenther(1993)[1-14]モデルとよく一致したと報告している。Zhang(2000)[1-41]らは，中国北京市周囲の 12 種類の樹木を対象に，イソプレン発生量を測定した結果，Ginkgo, Magnolia Denudata からはイソプレンはほとんど検出されず，*Platanus orientalis, Pendula loud*，*Populus Simonii*，*Salix matsudana koidz* からは，多量のイソプレンが発生し，他の樹木からは，イソプレンは検出されなかったと報告し，イソプレンの発生量は，温度と光量に強く依存したと報告している。

日本では，Yokouchi(1983[1-42]，1984[1-34])らは，80 年代に，環境制御チャンバーを用い，アカマツから発生するモノテルペン類を測定し，さらに，これら，モノテルペン類の季節変動及び葉温・光量依存性を調べ，アカマツからのモノテルペン類は他の針葉樹と異なり，光量依存性が存在すると報告している。しかしながら，日本固有の針葉樹のスギ，ヒノキ及び多くの広葉樹，例えば，コナラ，ミズナラ，ブナなどからの BVOC は，発生量の測定が始まったばかりで，葉温と光量依存性に関しての研究はほとんど行われていないのが現状である。

モノテルペン類の葉温依存性について，Tingey(1980[1-43], 1981[1-36]), Guentherら(1991[1-35],1993[1-14]), Lamb(1987)[1-39]らが，モデル式を提案している。いずれも実験から推定した葉温変数$\beta(K^{-1})$をパラメータとして用い，モノテルペン類発生量と葉温との指数関係を検討している。この葉温変数βの値は，0. 057-0. 144(K^{-1})の間で変化し，植物の種類により異なる。Chun(2001)[1-44]らは，1994年7月から1995年5月の間，アメリカフロリダ周辺での3-4年生苗木Slash pineとLoblolly pineからのモノテルペン類を測定し，発生量の季節変動及び葉温依存性を調べた結果，葉温上昇に伴いモノテルペン類の発生量が季節に関係なく指

数的に増加し，Guenther(1991)[1-35]モデル式と一致し，slash pineからの発生量の季節変動が小さいのに対して，Loblolly pineからの発生量の季節変動は大きく，樹種による差が認められたと報告している。Moukhtar(2006)[1-32]らは，2003年5月から6月の間，フランスでヨーロッパモミからのモノテルペン発生量を枝チャンバー法を用いて測定した結果，イソプレンは発生せず，リモネン，α-ピネン，カンフェンなどのモノテルペンが発生し，それらの発生量はTingey(1980)[1-43]のアルゴリズム式に一致したと報告している。Kempf(1998)[1-45]らは，グロースチャンバーを用い，アメリカワシントン州周辺のトウヒからのモノテルペン類を測定し，Tingey(1980)[1-43]・アルゴリズム式に一致したと報告している。このように，多くの研究が，葉温の増加に伴いモノテルペン類が指数的に増加することを報告している。

欧米の研究者たちは，近年の地球規模の光化学オキシダント濃度の上昇に対し新たな研究に着手している。光化学オキシダントの主要発生源である森林植生からのBVOC発生量が，オゾン暴露によりどのように変化するかということである。オゾン暴露により発生量が増えるのか？，或は減るのか？，もし，オゾン暴露によりBVOC発生量が増加する正のフィードバック機構が存在すれば，光化学オキシダント濃度が，ますます増える恐れがある。森林植生からのBVOC発生量のオゾン濃度依存性を解明するために，欧米ではオープントップチャンバー(OTC)を用いた樹木のオゾン暴露によるBVOC発生量を調べる野外実験が，盛んに行われている。Heidenら(1999)[1-46]は，5年生の苗木*Pinus sylverstris* L.に50ppbのオゾンを2年間暴露するとモノテルペン類の発生量が40%増加したと報告している。Hewittら(1994)[1-47]は，*Pinus pinea* L.に大気レベル濃度のオゾンを曝露するとβ-ミルセン，リモネン，γ-テルピネンの発生量は30-65%減少するが，α-ピネン，β-ピネン，o一シメン発生量には影響しなかったと報告している。Peñuelasら(1999)[1-48]は，苗木*Pinus halepensis* L.を対象に地中海の9つのOTCで2年間BVOCの測定を行ない，オゾン濃度が高い季節や地域でBVOC発生量が増加したと報告している。Llusià (2002)[1-49]は，OTCを用い，いくつかの3年生の苗木(*Ceratonia siliqua* L., *Olea europaea* L., *Quercus ilex spp. ilex* L., *Quercus ilex spp. rotundifolia* L.)をオゾンをろ過した空気，オゾンをろ過しない空気，オゾンを40ppb付加した空気に2年間曝露すると，α-ピネン発生量はオゾン暴露の影響を受けないが，オゾンを40ppb付加したOTCでの苗木からのリモネン発生量と全BVOCは95%増えたと報告している。Vuorinenら(2005)[1-50]は，1年生の苗木*Pendula Roth* B.に大気濃度の2倍のオゾン濃度を暴露しても7月と8月のモノテルペン類発生量には影響を与えなかったと報告している。以上のように，長期オゾン暴露実験では，Hewittら(1994)[1-47]，Vuorinenら(2005)[1-50]を除くと，オゾン曝露によりBVOC発生量が増加することが示されている。

日本では，1990年代から主要な樹木に対するオゾン曝露の影響に関する実験研究が開始されている。しかし，主な研究は，樹木の成長や生理機能に対するオゾン暴露の影響の調査であり[1-51][1-52][1-53]，樹木のBVOC発生量に対するオゾン暴露の影響に関する研究は見当たらない。また，近年日本ではオキシダント濃度が上昇しており，オキシダント注意報

発令日数と被害届人数の増加が生じている[1-54]。秋元(2003)[1-5]は，中国でのモータリゼーション等による窒素酸化物などの発生量の増加による光化学スモッグ激化の影響を直接に受けるため， 今後少なくとも 10 年間はオゾン濃度が増加し続けると予測している。さらに，光化学オキシダントの先駆物質である樹木からの BVOC 発生量は，地球温暖化により増加することも懸念されている[1-14]。

120ppb（光化学オキシダント注意報発令基準）を超える高濃度のオゾン暴露を樹木が受けた場合，BVOC 発生量が増加し，オゾン濃度を高めるのか，BVOC 発生量が減少し，オゾン濃度を抑圧するのかは，重要な検討課題である。しかしながら，オゾンの低濃度長期暴露による BVOC 発生量の変化に関する実験は実施されているが，オゾンの高濃度短期暴露による BVOC 発生量の変化に関する実験は，まだ実施されていない。また，Heiden ら(1999)[1-46]，Hewitt ら(1994)[1-47]，Peñuelas ら(1999)[1-48]， Llusià (2002)[1-49]，Vuorinen ら(2005)[1-50]などの多くの OTC を用いた研究は，オゾン曝露後の樹木からの BVOC 発生量の変化を測定しており，オゾン曝露中の BVOC 発生量の変化に関する測定は，まだ実施されていない。

以上のように，BVOC 発生量に対するオゾン暴露の影響は未だ不明な点が多い。日本では，この分野での研究調査は遅れ，ほとんど実施していないのが現状である。近年の光化学オキシダント濃度の増加傾向，特に 120ppb を超える高濃度オゾンの発生時間数が増加する傾向が続けば，高濃度オゾン暴露が森林植生からの BVOC 発生量に及ぼす影響を評価する研究は，非常に重要となる。

森林植生からの BVOC 発生量の測定及びその葉温・光量依存性を研究する最終的な目的は，地域規模の BVOC 発生量を精度よく推定し，それを大気質モデルの入力データとして使用することで，将来のオゾン濃度を推定することである。

Solmon(2004)[1-55]らは，フランスを対象地域として 2km の解像度で，24 種類の樹木を対象に文献から標準発生量を調べ、Guenther(1991[1-35]，1993[1-14])のアルゴリズムを用いてイソプレンとモノテルペン類の発生量ポテンシャルのデータベースを作成した。この BVOC 発生量データを用い，北フランスの地上付近で高濃度のオキシダントが観測された 1998 年 8 月 8，9 日を対象に，大気汚染濃度の再現を試みている。植生 BVOC がある場合（BIO）とない場合（NOBIO）のオゾン濃度を比較したところ，BIO の方が平均 18ppb 高くなり，BVOC 発生量がオゾン濃度に及ぼす影響が大きいことを報告している。

このように，地域規模の光化学オキシダント濃度を計算する場合，森林植生からの BVOC 発生量を考慮することが重要で，その影響が大きいので精度も要求される。

そこで，本研究ではグロースチャンバーを用い研究領域である近畿地域の優占樹種からの標準 BVOC 発生量を実験により求め，次に森林データベースを用いて樹種ごとの葉のバイオマスを推定し，さらに気象モデル MM5 から得られる気温と光量の気象データから，3km メッシュの BVOC 発生量データを作成する。このデータを大気質モデル CMAQ の入力データとして使用しオゾン濃度計算を行い（BIO），BVOC 発生量がない場合のオゾン濃度

計算（NOBIO）と比較することにより，森林植生からのBVOC発生量が光化学オキシダント濃度に及ぼす影響を評価する。

1.4 研究目的・方法

本研究の目的は，(1)近畿圏での森林植生からのBVOC発生量を推定し，そのBVOC発生量の葉温依存性，光量依存性を調べ，(2)さらに高濃度短期オゾン濃度曝露が森林植生からのBVOC発生量に及ぼす影響を明らかにし，(3)BVOC発生量がメソスケール規模の光化学オキシダント濃度に及ぼす影響を明確にすることである。

森林植生は，オゾン生成の先駆物質であるBVOCの主要発生源であるが，近畿圏での森林植生からのBVOC発生量は，正確には見積もられていない。また，BVOC発生量は，葉温，光量に依存し，季節や時間によって大きく変化する。さらに，BVOC発生量はオゾン濃度にも依存性があるとの報告もなされている。そこで，この研究目的を達成するために，(1)近畿圏に生育する優占種類の9種類の樹木と稲から発生するBVOC発生量をグロースチャンバー実験から推定し，(2)次に4種類の樹木から発生するBVOCの葉温，光量，オゾン暴露影響を調べ，(3)続いて近畿圏の森林データベースを用い，材積データから樹種ごとの葉のバイオマス量を推定し，(1)の標準BVOC発生量を用いて近畿圏のBVOC発生量を推定し，(4)最後に気象モデルMM5からの気象データとGuenther(1993)[1-14]の式，Tingey(1981)[1-36]を用いて3kmメッシュのBVOC発生量データを作成し，大気質モデルCMAQを用いたオゾン濃度計算を実施し，森林植生からのBVOC発生量が光化学オキシダント濃度に及ぼす影響を明確にする。

1.5 論文の構成

本論文は，第1章から第7章までの7つの章から構成されている。以下，順を追って概要を述べる。

第1章では，本研究の研究背景及び本研究に関する既往の研究の状況，研究目的・方法について述べた。第2章では，グロースチャンバー実験の概要を紹介し，グロースチャンバーを用いた樹木から発生するBVOC発生量を推定する実験方法，分析方法及び発生量の算出方法などを述べている。第3章では，近畿圏における9種類の樹木及びイネから発生するBVOCの標準気象状態での発生量，葉温依存性，光量依存性について検討している。第4章では，4種類の樹木から発生するBVOC発生量の短期高濃度オゾン暴露影響について検討している。第5章では，第3章で推定した各樹木からのBVOC発生量データ及び近畿圏森林データベースを用い，近畿圏全体から発生するBVOC発生量の推定及び水田から発生するBVOC発生量の推定，BVOC発生量の日変動，季節変動などの推定について述べている。第6章では，第3章，第5章の結果に基づいたBVOC発生量データの作成及びオゾン濃度シミュレーション結果について述べている。第7章は本研究の総括である。

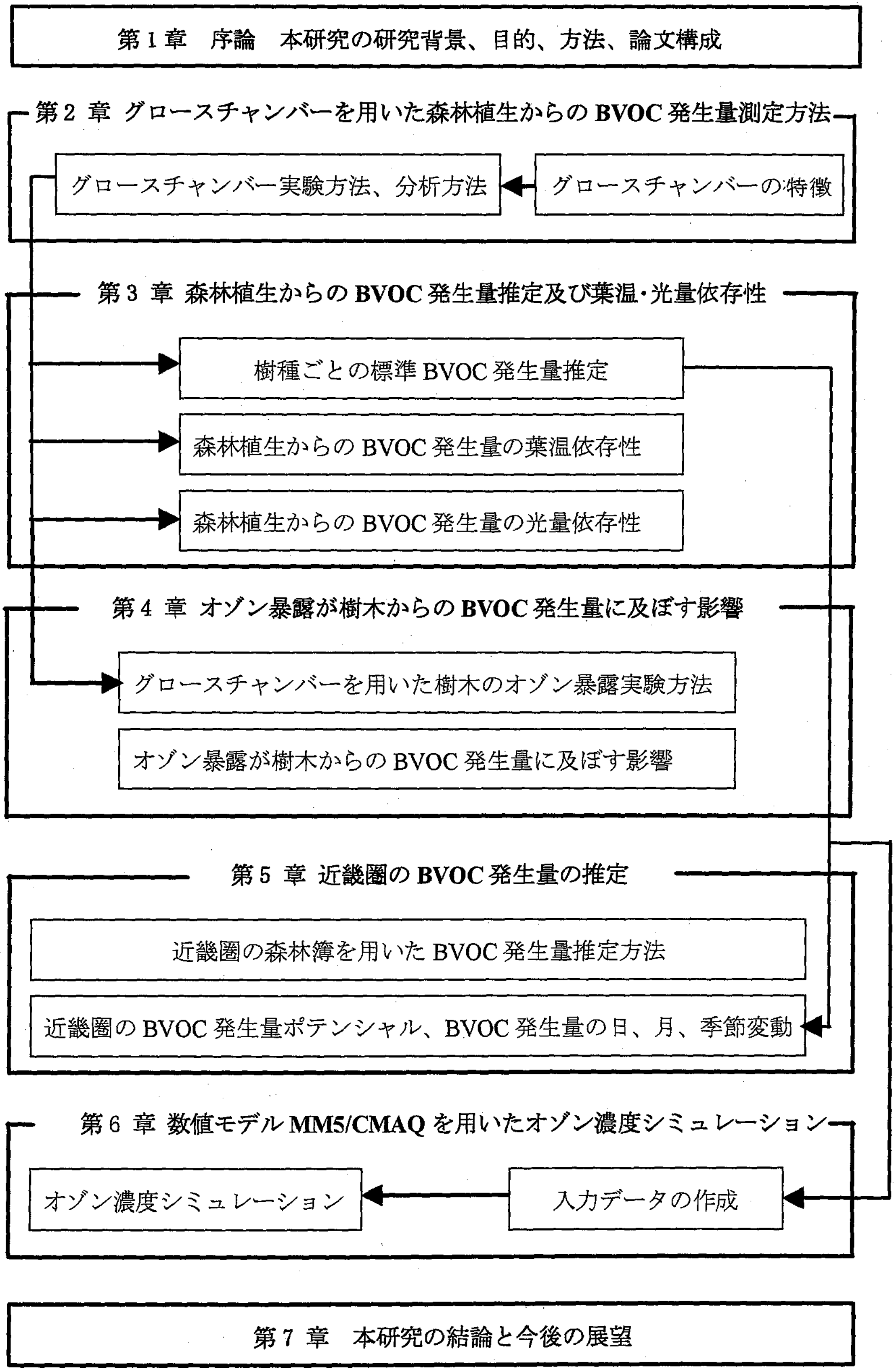

第1章　序論　本研究の研究背景、目的、方法、論文構成
第2章 グロースチャンバーを用いた森林植生からのBVOC発生量測定方法
グロースチャンバー実験方法、分析方法
グロースチャンバーの特徴
第3章 森林植生からのBVOC発生量推定及び葉温・光量依存性
樹種ごとの標準BVOC発生量推定
森林植生からのBVOC発生量の葉温依存性
森林植生からのBVOC発生量の光量依存性
第4章 オゾン暴露が樹木からのBVOC発生量に及ぼす影響
グロースチャンバーを用いた樹木のオゾン暴露実験方法
オゾン暴露が樹木からのBVOC発生量に及ぼす影響
第5章 近畿圏のBVOC発生量の推定
近畿圏の森林簿を用いたBVOC発生量推定方法
近畿圏のBVOC発生量ポテンシャル、BVOC発生量の日、月、季節変動
第6章 数値モデルMM5/CMAQを用いたオゾン濃度シミュレーション
オゾン濃度シミュレーション
入力データの作成
第7章　本研究の結論と今後の展望

図1-2　本論文の構成

参考文献

[1-1] Haagen-Smit, A. J., (1952) Chemistry and physiology of Los Angeles smog, *Ind. Eng. Chem.*,44, 1342-1346.

[1-2] Finleyson-pintts, B. J., and pitts, J. N., (2000) Chemistry of the upper and lower atmosphere, California, *Academic press*.

[1-3] Gery, M. W., Whitten, G. Z., Kullus, J. P., and Dodge, M. C., (1989) A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling, *Journal of Geophysical Research*, 94, 12923-12956.

[1-4] 秋元 肇, (2000) オキシダントの逆襲, 大気環境学会誌, 35, 48-51.

[1-5] 秋元 肇, (2003) 光化学スモッグをとりまく国内外状況, 環境技術, 32, 510-516.

[1-6] 大原 利眞, (2007) 日本における光化学オゾンの上昇, Life and Environment, 52, 90-95

[1-7] 大原 利眞, (2003) 最近の光化学オキシダント汚染の実態一全国及び関東地域の経年変動一, 自然環境対策, 39, 86-89.

[1-8] 環境省水・大気環境局, 平成 16 年度大気汚染状況報告書, 平成 17 年 12 月.

[1-9] Wild, O., and Akimoto, H., (2004) Trans-Eurasian transport of ozone and its precursors, *Journal of Geophysical Research*, 109, doi: 10.1029/2003JD004501.

[1-10] Akimoto, H., (2003) Global air quality and pollution, Science, 302, 1716-1719.

[1-11] Wakamatsu, S., Ohara, T., and Uno, I., (1996) Recent trends in precursors in the Tokyo and Osaka areas, *Atmospheric Environment*, 30, 715-721.

[1-12] Graedel, T. E., and Crutzen, P. J., (1995) Atmosphere, Climate, and change, Scientific American Library, New York.

[1-13] Guenther, A. B., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdan, M., Mckay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., and Zimmerman, P., (1995) A global – model of natural volatile organic compound emissions, *Journal of Geophysical Research*, 100(D5), 8873-8892.

[1-14] Guenther, A. B., Zimmerman, P. R., Harley, P. C., Manson, R. and Fall, R., (1993) Isoprene and Monoterpene Emission Rate Variability - Model Evaluations and Sensitivity Analyses -, *Journal of Geophysical Research*, 98, 12609-12617.

[1-15] Carter, W. P. L., (1994) Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds, *Journal of Air Waste Management Association*, 44, 881-899.

[1-16] Benjamin, M. T., and Winer, A. M., (1997) Estimating the ozone-forming potential of urban trees and shrubs, *Atmospheric Environment*, 32, 53-68.

[1-17] Chitano, P., Hosselet, J., Mapp, C., and Fabbri, L., (1995) Effect of oxidant air pollutants on the respiratory system: insights from experimental animal research, *European Respiratory Journal*, 8, 1357-1371.

[1-18] 三菱化学安全科学研究所, 平成 16 年度諸外国における大気環境基準設定等動向調査, 平成 17 年 3 月.

[1-19] Richards, B. L., Middleton, J. T., and Hewitt, W. B., (1958) Air pollution with relation to agronomic crops: Oxidant stipples of geape, *Agron. J.*, 50, 559-561.

[1-20] Miller, P. R., Arbaugh, M. J., and Temple, P. J., (1997) Ozone and its known and potential effects on forests in western United States, In: Forests Declin and Ozone: A Comparison of Controlled Chamber and Field Experiments. H. Sandermann, A. R. Wellburn and R. L. Health (eds.), Ecological Studies, Springer-Verlag, Berlin, 127, 39-67.

[1-21] Skelly, J. M., Chappelka, A. H., Laurence, J. A., and Fredericksen, T. S., (1997) Ozone and its known and potential effects on forests in Eastern United States, In: Forests Decline and Ozone: A Comparison of Controlled Chamber and Field Experiments. H. Sandermann, A. R. Wellburn and R. L. Health (eds.), Ecological Studies, Springer-Verlag, Berlin 127, 69-93.

[1-22] 畠山 史郎, 村野 健太郎, (1996) 奥日光前白根山における高濃度オゾンの観測, 大気環境学会誌, 31, 102-110.

[1-23] 村野 健太郎, (1994) 酸性霧による影響の特徴と日本での実態, 環境技術, 23, 724-727.

[1-24] Heck, W. W., Taylor, O. C., Adams, R., Bingham, G., Miller, J., Preston, E., and Weiinstein, L., (1982) Assessment of crop loss from ozone, *J. Air Pollution*. Control Assoc., 26, 325-333.

[1-25] Kobayashi, K., (1992) Modeling and assessing the impact of ozone on rice growth and yield. In: Tropospheric Ozone and the Environment II: Effects, Modeling and Control. R. L. Bergland (ed), *Air and Waste Management Association*, Pittsburgh, 537-551.

[1-26] Loreto, F., and Mannozzi, M., Maris, C., Nascetti, P., Ferranti, F., and Pasqualini, S., (2001) Ozone quenching properties of isoprene and its antioxidant role inleaves, *Plant Physiology*, 126, 993-1000.

[1-27] Sharkey, T. D., and Singsas, E. L., (1995) Why plants emit Isoprene, *Nature*, 374,769.

[1-28] Duane, M., Poma, B., Rembges, D., Astorga, C., and Larsen, B. R., (2002) Isoprene and its degradation products as strong ozone precursors in Insubria, Northern Italy, *Atmospheric Environment*, 36, 3867-3879.

[1-29] Xu, Y., Wesely, M. L., and Pierce, T. E., (2002) Estimates of biogenic emissions using satellite observations and influence of isoprene emission on O_3 formation over the eastern United States, *Atmospheric Environment*, 36, 5819-5829.

[1-30]Thunis, P., and Cuvelier, C., (2000) Impact of biogenic emissions on ozone formation in the Mediterranean area- a BEMA modeling study, *Atmospheric Environment*, 34, 467-481.

[1-31] Nunes, T. V., and Pio, C. A., (2001) Emission of volatile organic compounds from Portuguese eucalyptus forests, *Chemosphere – Global Change Science*, 3, 239-248.

[1-32] Moukhtar, S., Couret, C., Rouil, L., and Simon, V., (2006) Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) emission from *Abies alba* in a French forest, *Science of the Total Environmrnt*, 354, 232-245.

[1-33] Wang, Z. H., Bai, Y. H., and Zhang, S. Y., (2003) A biogenic volatile organic compounds emission inventory for Beijing, *Atmospheric Environment*, 37, 3771-3782.

[1-34] Yokouchi, Y., Ambe, Y., (1984) Factors affecting the emission of monoterpenes from red pine (Pinus densiflora), *Plant Physiol*, 75, 1009-1012.

[1-35] Guenther, A. B., Monson, R., and Fall, R., (1991) Isoprene and Monoterpene Emission Rate Variability – Observations with eucalyptus and emission rate algorithm development, *Journal of Geophysical Research*, 96, 10799-10808.

[1-36] Tingey, D., (1981) The effect of environmental factors on the emission of biogenic hydrocarbons from live oak and slash pine, in Atmospheric Biogenic Hydrocarbons, edited by J. Bufalini and R. Arnts, 53-72, Butterworth, Stoneham, Mass.

[1-37] Pierce, T., and Waldruff, P., PC-BEIS, (1991) A personal computer version of the biogenic emission inventory system, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 41, 937-941.

[1-38] Evans, R., Tingey, D., and Gumpertz, M., (1985) Interspecies variation in terpenoid emission from Englemann and Sitka spruce seedlings, *For. Sci.*, 31, 132-142.

[1-39] Lamb, B., Guenther, A., Gay, D., and Westberg, H., (1987) A national inventory of biogenic hydrocarbon emission, *Atmospheric Environment*, 21, 1695-1705.

[1-40] Simon, V., Dumerguesa, L., Bouchoub, P., Torresa, L., and Lopez, A., (2005) Isoprene emission rates and fluxes measured above a Mediterranean *oak* (*Quercus pubescens*) forest *Atmospheric Research*, 74, 49-63.

[1-41] Zhang, X., Mu, Y., Song, W., and Zhang, Y., (2000) Seasonal variations of isoprene emission from deciduous trees, *Atmospheric environment*, 34, 3027-3032.

[1-42] Yokouchi, Y., Okaniwa, M., Ambe, Y., and Fuwa, K., (1983) Seasonal variation of monoterpenes in the atmosphere of a pine forest, *Atmospheric Environment*, 17, 743-750.

[1-43] Tingey, D., Manning, M., Grothaus, L., and Burns, W., (1980) Influence of light and temperature on monoterpene emission rates from slash pine, *Plant Physio*l, 65, 797-801.

[1-44] Chun, J. K., (2001) Factors controlling natural VOC emissions in a southeastern US pine forest, *Atmospheric Environment*, 35, 3279-3292.

[1-45] Kempf, K., Allwine, E., Westberg, H., Claiborn, C., and Lamb, B., (1996) Hydrocarbon emissions from spruce species using environmental chamber and branch enclosure methods, *Atmospheric Environment*, 30, 9, 1381-1389.

[1-46] Heiden, A. C., Hoffmann, T., Kahl, J., Kley, D., Klockow, D., Langebartels, C., Mehlhorn, H., Sandermann, H., Schraudner, M., Schuh, G., and Wildt, J., (1999) Emission of volatile organic compounds from ozone-exposed plants, *Ecological Applications*, 9, 1160-1167.

[1-47] Hewitt, C. N., Owen, S., Boissard, C., and Csiky, O., (1994) Biogenic emission in the Mediterranean area report on BEMA field campaign at Castelporziano, May 1994, BEMA-Project (Biogenic Emission in the Mediterranean Area), *European Comission*, *EUR* 16293 EN, 137-150.

[1-48] Peñuelas, J., Llusià, J., and Gimeno, B. S., (1999) Effects of ozone concentration on biogenic volatile organic compounds emission in the Mediterranean region, *Environmental Pollution*, 105, 17-23.

[1-49] Llusià, J., Peñuelas, J., and Gimeno, B. S., (2002) Seasonal and species-specific response of VOC emissions by Mediterranean woody plant to elevated ozone concentrations, *Atmospheric Environment*, 36, 3931-3938.

[1-50] Vuorinen, T., Nerg, A. M., Vapaavuori, E., and Holopainen, J. K., (2005) Emission of volatile organic compounds from two silver birch (*Betula pendula* Roth) clones grown under ambient and elevated CO_2 and different O_3 concentrations, *Atmospheric Environment*, 39, 1185-1197.

[1-51] 松村 秀幸，青木 博，河野 吉久，伊豆田 猛，戸塚 績，(1996) スギ，ヒノキ，ケヤキ苗の乾物成長とガス交換速度に対するオゾンの影響，大気環境学会誌，31，247-261.

[1-52] 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.

[1-53] 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.

[1-54] 環境省，(2003) 環境白書，平成 13 年度，財務所印刷局，129.

[1-55] Solmon, F., Sarrat, C., Serca, D., Tulet, P., and Rosset, R., (2004) Isoprene and monoterpenes biogenic emission in French: modling and impact during a regional pollution episode, *Atmospheric Environment*, 38, 3853-3865.

第2章　グロースチャンバーを用いた森林植生からの BVOC 発生量測定方法

2.1　はじめに

森林植生からの BVOC は，対流圏オゾン生成に重要な役割を果たしている[2-1][2-2][2-3]。その役割をより正確に評価するためには森林植生からの BVOC 発生量を精度よく推定することが重要である。そのため，世界中の研究者たちによって，いくつかの測定方法が開発されている[2-4][2-5][2-6][2-7][2-8][2-9][2-10]。例えば，枝チャンバー法(Branch Enclosure Method)，グロースチャンバー法などがよく用いられる方法である。枝チャンバー法とは，現場での樹木の枝を透明なフッ素樹脂製の袋に入れ密封し，内部の BVOC をサンプリングする方法である。この方法の長所は自然森林からの BVOC 発生量を直接測定できることである。しかし，この方法は，①雨の日は実験ができないなど気象条件に大きく依存する，②チャンバー内の気温と光量を制御できない，③チャンバー内の BVOC の自己分解を考慮できない，④実験に用いられる樹木の葉数が限られるため，樹木の個性に依存する要因が測定結果に大きく影響する，などの欠点が挙げられる。そこで，本研究では，これらの欠点を補えるグロースチャンバー法を採用した。本章では，グロースチャンバーの特徴，グロースチャンバー実験方法などについて詳細に述べる。

2.2　グロースチャンバーの特徴

グロースチャンバーには次のような特徴を有している。

1. 植物育成に最適な光源を用いている。すなわち，グロースチャンバーには分光特性を太陽光に近付け，植物の育成に適したメタルハライドランプを用い，植物の光合成など生理機能が正常に行われることを保障している。
2. グロースチャンバーの温度，湿度制御システムの制御幅がそれぞれ±1℃，±7%R. H. なので，気温，湿度の設定値に合わせ，グロース環境を精度よく制御することができる。照度システムには灯数制御システムがあるので，光量も設定値に合わせ，グロース環境を精度よく制御することができる。
3. 季節に限らず一年中実験することができる。これは実験者たちに非常に便宜を図る事である。
4. 一度にいくつかの同種類の樹木をチャンバーに入れ実験することができ，樹木の個性による発生量の誤差から回避することができる。
5. 植物のオゾン暴露実験ができ，曝露中の発生量を求めることもできる。枝チャンバー実験法は植物からの BVOC 測定だけに限定される。

しかし，グロースチャンバーの容積に限りがあるため，グロースチャンバー実験では，成木の代わりに苗木を用いざるをえない欠点も存在している。

2.3　グロースチャンバー実験方法

2.3.1　実験装置

グロースチャンバー実験に用いる実験装置は，グロースチャンバー(TGE-3 エスペックミック)，熱脱着装置を備えたガスクロマトグラフ・質量分析装置(Gas Chromatography/Mass Spectrometer，以下 GC/MS)（QP2010 島津)，大気サンプルポンプ(SP208－1000Dual ジーエルサイエンス)，捕集剤を充填した TenaxTA 捕集管(200g 60/80mesh)，オゾン吸収フィルター(100%KI)，T 型熱電対，ポロメータ(LI-1600 LI-COR)，サンプリングチューブ(テフロン）から構成される。

2.3.2 実験方法

グロースチャンバー実験では，まず，チャンバー内に対象樹木を入れて密封し，グロースチャンバーの気温，光量制御システムを起動させ，チャンバー内気温と光量を実験条件に合わせて制御し，次に，一定時間間隔ごとにチャンバー内空気を捕集剤を充填した Tenax TA 捕集管に一定量サンプリングする。そして最後に GC/MS を用いて，成分分析を行い，BVOC 含有量を定量化する。実験装置と実験の流れを図 2-1 に示す。

図 2-1　実験装置及び実験の流れ

また，グロースチャンバーによる植物のストレスを回避するために，植物を実験前に，チャンバー内に入れ馴化させ，実験前後に一定量の水上げを実施した。これらの詳細については，第 3 章と第 4 章の実験方法のところで記述する。

2.4　測定結果の補正実験

グロースチャンバー実験では，グロースチャンバー内の空気の漏れ，BVOCの自己減衰が生じ，樹木からのBVOC発生量を正確に推定するためには，これらの影響を考慮しなければならない。

2.4.1　グロースチャンバーの漏れ実験

グロースチャンバーを完全には密封することが出来ないので，グロースチャンバーの気密性を確認する必要がある。そのために，グロースチャンバー内を高濃度のCO_2で満たし，一定時間間隔で濃度変化をモニタリングする濃度減衰実験により，グロースチャンバーの漏れ率を求めた。

2.4.2　BVOC自己減衰実験

森林植生から発生するBVOCは，グロースチャンバー内で光による自己分解，およびグロースチャンバーの内壁への吸着により，濃度減衰が起こる。そのために，グロースチャンバー内の気温と光量を実際に実施する実験条件と同様に制御し，一定量のBVOCの標準試料をグロースチャンバー内で気化させ，十分に混合した後，一定時間間隔でBVOC濃度変化をモニタリングする濃度減衰実験により，BVOCの自己減衰率を求めた。

2.5　まとめ

本章では，本研究に用いるグロースチャンバーの特徴及びグロースチャンバー実験方法について述べた。2節では，グロースチャンバーの特徴，欠点について述べた。3節では，グロースチャンバーに用いる実験装置，実験方法について述べた。4節では，グロースチャンバー内の空気の漏れ，BVOCの自己減衰を求めるための実験方法の概要について述べた。

参考文献

[2-1] Duane, M., Poma, B., Rembges, D., Astorga, C., and Larsen, B. R., (2002) Isoprene and its degradation products as strong ozone precursors in Insubria, Northern Italy, *Atmospheric Environment*, 36, 3867-3879.

[2-2] Xu, Y., Wesely, M. L., and Pierce, T. E., (2002) Estimates of biogenic emissions using satellite observations and influence of isoprene emission on O_3 formation over the eastern United States, *Atmospheric Environment*, 36, 5819-5829.

[2-3] Thunis, P., and Cuvelier, C., (2000) Impact of biogenic emissions on ozone formation in the Mediterranean area- a BEMA modeling study, *Atmospheric Environment*, 34, 467-481.

[2-4] Nunes, T. V., and Pio, C. A., (2001) Emission of volatile organic compounds from Portuguese eucalyptus forests, *Chemosphere – Global Change Science*, 3, 239-248.

[2-5] Janson, R., (1992) Monoterpenes from the boreal coniferous forest, Their role in Atmospheric Chemistry. Ph.D. thesis, Department of Meteorology, Stockolm University, Sweden.

[2-6] Boissard, C., Cao, X. L., Juan, C. Y., Hewitt, C. N., and Gallagher, M., (2001) Seasonal variations in VOC emission rates from gorse (Ulex europaeus), *Atmospheric Environment*, 35, 917-927.

[2-7] Vuorinen, T., Nerg, A. M., and Holopainen, J. K., (2004) Ozone exposure triggers the emission of herbivore-induced plant volatiles, but does not disturb tritrophic signaling, *Environmental Pollution*, 131, 305-311.

[2-8] Fulton, D., Gillespie, T., Fuentes, J., and Wang, D., (1998) Volatile organic compound emissions from young black spruce trees, *Agricultural and Forest Meteorology*, 90, 247-255.

[2-9] Hayward, S., Tani, A., Owen, S., and Hewitt, C. N., (2004) Online analysis of volatile organic compound emissions from Sitka spruce (Picea sitchensis), *Tee Physiol.*, 24, 721-728.

[2-10] Hewitt, C. N., Hayward, S., and Tani, A., (2003) The application of proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) to the monitoring and analysis of volatile organic compounds in the atmosphere. *J. Environ. Monit.*, 5, 1-7.

第3章　森林植生からのBVOC発生量及び葉温光量依存性

3.1 はじめに

地球上の森林植生は，大気中にイソペレンやモノテルペン類(α-ピネン，β-ピネンなど)の植生起源揮発性有機化合物(BVOC)を発生する[3-1][3-2][3-3][3-4]。広葉樹からは主にイソプレンを，針葉樹からはモノテルペン類を発生する[3-3][3-5]。植生起源のBVOCは，地域規模から地球規模にわたって大気化学過程で重要な鍵を握ると認識されている。序論でも述べたように，Guentherら(1995)[3-4]は，地球上で発生する全VOCs発生量の90%以上が植生起源であるとしている。また，Lambら(1993)[3-6]は，アメリカの植生起源の年間BVOC発生量を29Tg carbonと見積もったのに対し，placetら(1990)[3-7]は，人為起源を19Tg carbonと見積もっている。植生起源と人為起源でどちらが多くの量を発生するかは評価方法によって大きく異なるものの，植生起源のBVOCの発生量は，かなり大きいと推察できる。更に，Guentherら(1993)[3-8]は，発生量は樹種だけでなく，葉温や光合成有効放射(PAR)にも依存し，葉温上昇もしくはPAR増加に伴って発生量が増加すると報告している。

NOxの光化学反応による対流圏でのオゾン生成は，植生起源BVOCの存在により高められ，人為起源のVOC_Sよりも反応性が高いとされている[3-9]。 Carter(1994)[3-10]は，植生起源のBVOCは人為起源VOC_Sより反応性が3倍程度高いとしている。また，Benjamin(1997)[3-11]は，イソプレン，α-ピネン，β-ピネンなどのBVOCは，主として自動車から排出するベンゼン，トルエン，プルペンなどの人為起源VOCsに比べて反応性が高いことを示している。

植生起源のBVOCがオゾン生成に与えるインパクトは，主として森林が多く分布する郊外で大きいという報告例がある[3-12]。一方，Chameidesら(1988)[3-13]やSolmon (2004)[3-14]は，都市域での重要性も指摘している。例えば，Solmon (2004)[3-14]は，フランスのパリにおいて1998年8月8日の光化学オキシダント濃度をシミュレートし，植生起源のBVOCを考慮しない場合と比較して最高で約18ppb高くなることを示している。

上述したように，発生量の多さ，反応性の高さといった観点からも人為起源だけでなく植生起源のBVOCも正確に把握することが大気汚染物質濃度予測においては重要であり，BVOCを地域の大気質モデルに組み込む研究が継続して実施されてきた[3-15]。特に，植物からのBVOC発生の葉温と光量への依存性を，どのようなアルゴリズムで評価するかという点に力点が置かれている。欧米では森林植生からのBVOC発生に関しての研究は盛んに行われ[3-16][3-17][3-18]，既にBVOC発生量データベースが構築されている。しかし，アジアではこの分野の研究は遅れており，日本においてもBVOC発生量測定は行われているが[3-19][3-20]，森林植生からのBVOC発生量データベースはまだ構築されていない[3-20]。そして，植生起源のBVOC発生量の光量・葉温依存性の実態把握を目的とした測定が，ようやく開始されだした[3-20]。近年の地球温暖化に伴い，将来の森林植生からのBVOC発生量は更に増えることが予測される[3-8][3-20]ことから，このような研究の成果を早期に出すことが

求められている。

以上の背景を踏まえ，本章では，日本固有の樹木を対象としてグロースチャンバー実験法を用い，森林植生からのBVOC発生量の測定を行い，樹種ごとの標準発生量を推定した。更に，地球温暖化による森林植生からのBVOC発生量の増加を評価する目的で，研究対象樹木ごとにおけるBVOC発生量の葉温依存性および光量依存性について調べた。本論文の最終的な目的は，本実験結果を大気質モデルに組み込むことで，光化学オキシダント濃度の現況をより現実的に再現し，植生起源BVOCが光化学オキシダント濃度に及ぼす影響を評価することである。

3.2　樹種ごとのBVOC標準発生量の推定

3.2.1　研究領域及び樹種分布

研究対象領域は，近畿圏である。ここで近畿圏とは，大阪府，京都府，滋賀県，三重県，奈良県，和歌山県，徳島県，兵庫県，香川県，岡山県，鳥取県などの全部或は一部の範囲を含む地域とする(図 3-1)。この地域は，琵琶湖を中心とした豊富な水資源が豊かな自然を育成している。図 3-1 に近畿圏での針葉樹及び広葉樹の分布を示す。図 3-2 には，樹種ごとの面積割合を示す。図 3-1 および図 3-2 より，近畿圏では針葉樹が優占樹種であることがわかる。針葉樹のスギ(*Cryptomeria japonica*)，ヒノキ(*Chamaecyparis obtusa*)，アカマツ(*Pinus densiflora*)はそれぞれ近畿圏森林面積の 24.7%，16.2%，18.9%を占め，これら3種類の針葉樹は森林面積全体の 59.8%を占めている。広葉樹のコナラ(*Quercus serrata*)，ミズナラ(*Quercus crispula*)，クヌギ(*Quercus acutissima Carruthers*)，ブナ(*Fagus crenata*)，アラカシ(*Quercus glauca*)，シラカシ(*Quercus myrsinaefolia*)がそれぞれ森林面積の 8.2%，2.8%，0.3%，1.5%，5.4%を占め，これらの広葉樹は森林面積全体の 18.2%を占め，広葉樹全体の 47.7%を占めている。これらの9種類の樹木は近畿圏森林面積の 78.0%を占めている。残りの 22%の樹種の影響が本研究では把握できていないが，海外における同種の研究においてBVOC 発生量が多いとされている樹種については網羅できているので，近畿圏全体でのBVOC発生量推定に大きな影響を与えるほどの発生量もつ樹種が，この 22%の中に存在する確率は低いと考えられる。

近畿圏では森林以外にも広範囲に水田が存在している。水田は，主に琵琶湖沿岸部，淡路島を中心に分布し，近畿圏全面積の 12.0%を占めている。近畿圏は森林植生が陸地の 70%を覆っている緑豊かな地域である。

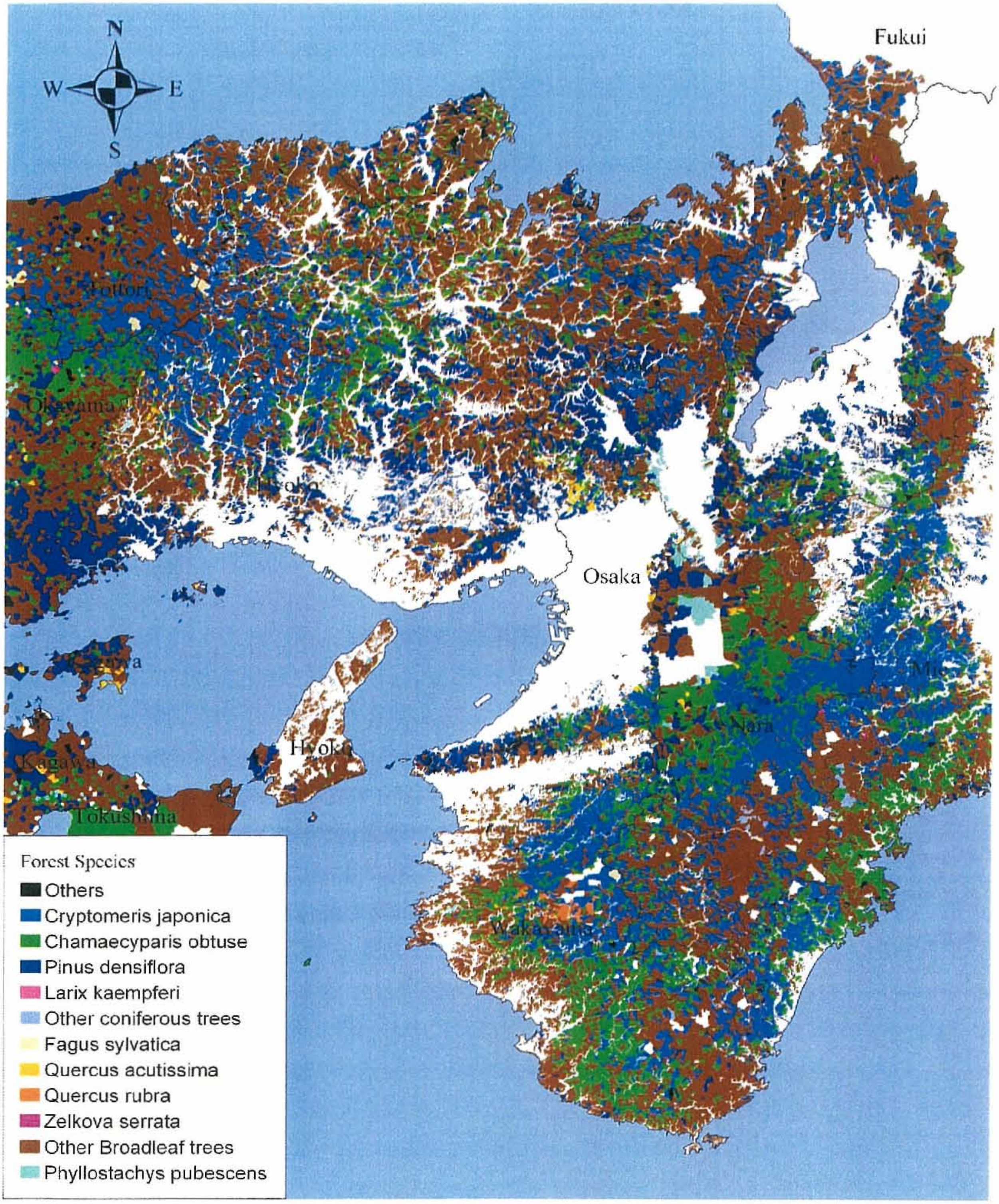


図 3-1　研究領域，樹種分布

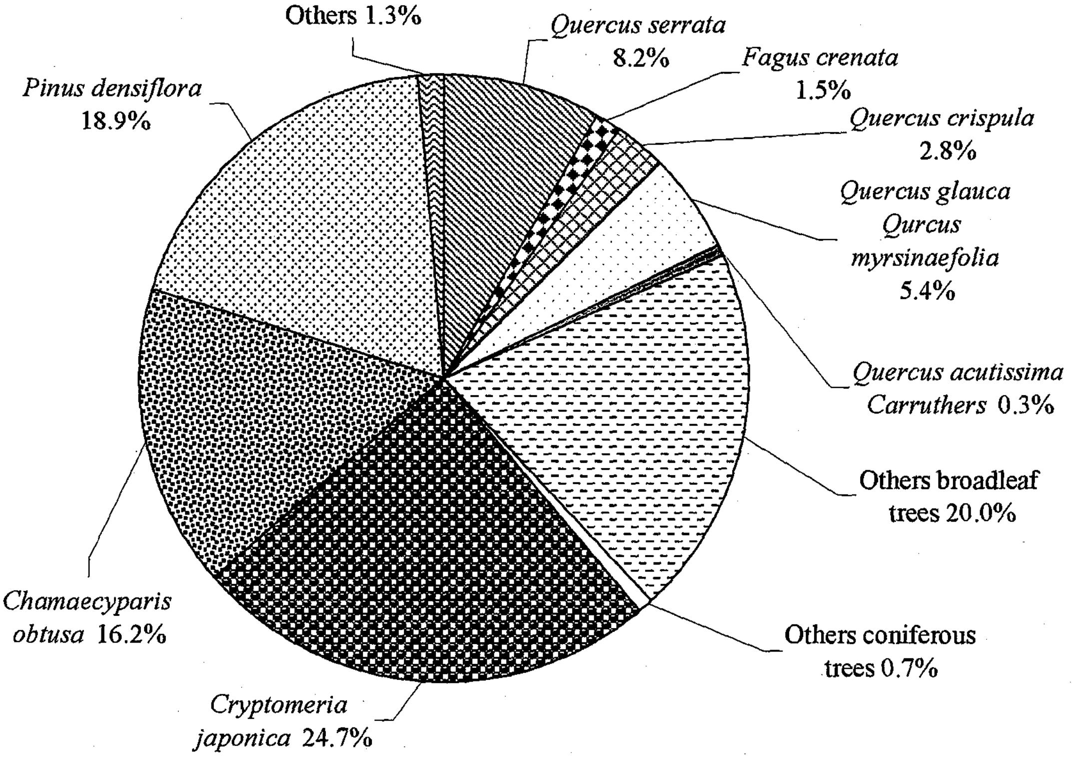


図 3-2　研究領域での樹種割合

3.2.2　供試樹木

3.2.1 で述べた優占樹木である針葉樹のスギ，ヒノキ，アカマツ及び広葉樹のコナラ，ミズナラ，クヌギ，ブナ，アラカシ，シラカシ，およびイネを実験対象樹木及び植生とした。これらの樹木は，九州熊本県産 3 年生実生苗で火山灰土壌を詰めたプラスチック製ワグネルポット (19cm×17cm) に植栽し実験に供した。イネについては，滋賀県で栽培されている苗を実験室で生育させ，実験に供した。図 3-3 に実験に用いた樹木およびイネの写真を示す。

スギ(*Cryptomeria japonica*)

ヒノキ(*Chamaecyparis obtusa*)

アカマツ(*Pinus densiflora*)

イネ(*Oryza sativa*)

図 3-3　対象樹木の葉の形状及びイネの写真(1)

コナラ（*Quercus serrata*）

ミズナラ（*Quercus crispula*）

クヌギ（*Quercus acutissima Carruthers*）

ブナ（*Fagus crenata*）

アラカシ（*Quercus glauca*）

シカシ（*Quercus myrsinaefolia*）

図 3-3　対象樹木の葉の形状及びイネの写真(2)

3.2.3 実験方法

第 2 章で述べたグロースチャンバーとグロースチャンバー実験装置を用い，実験は 2005 年 7，8，9 月及び 2006 年 7，8 月に実施した。実験装置と実験概要を図 3-4 に示す。チャンバー内の日温度変化は，2003 及び 2004 年の大阪の 7，8 月の晴れの日の平均気温[3-21]を設定し，PAR は 335μmol $m^{-2}s^{-1}$ に制御した(図 3-5 参照)。樹木は，実験前日の午後 9 時にグロースチャンバーに入れ馴化させ，実験当日の 7 時にグロースチャンバーを密封し実施した。実験終了後は，チャンバー内換気扇($60m^3\ min^{-1}$)を起動させ，グロースチャンバー内を十分に換気した。また，一回の実験では，同一種 6 本の樹木をグロースチャンバー内に入れた。

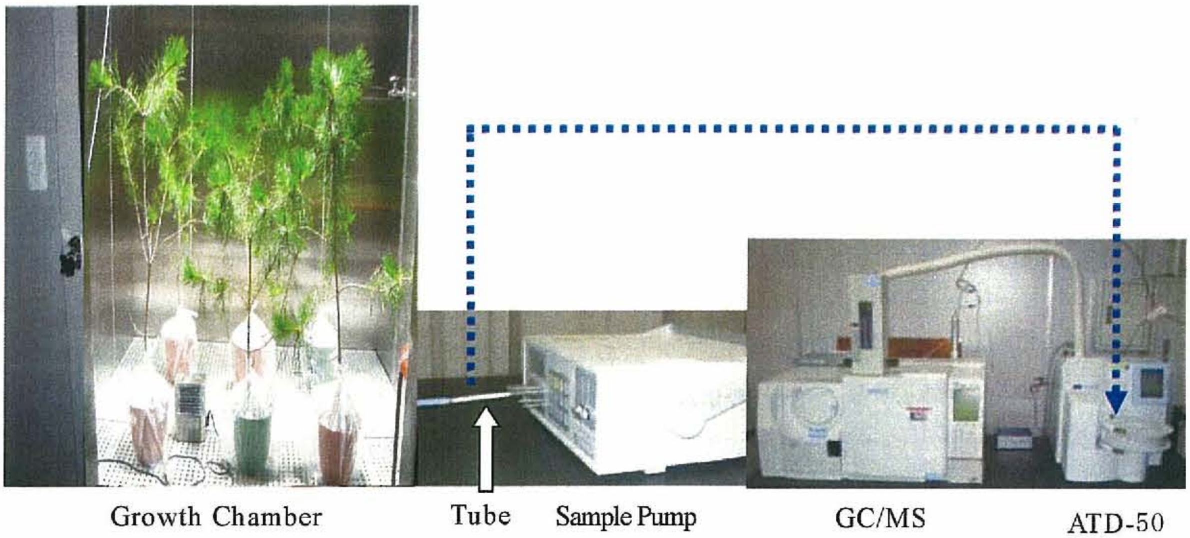


図 3-4　実験装置及び実験の概要

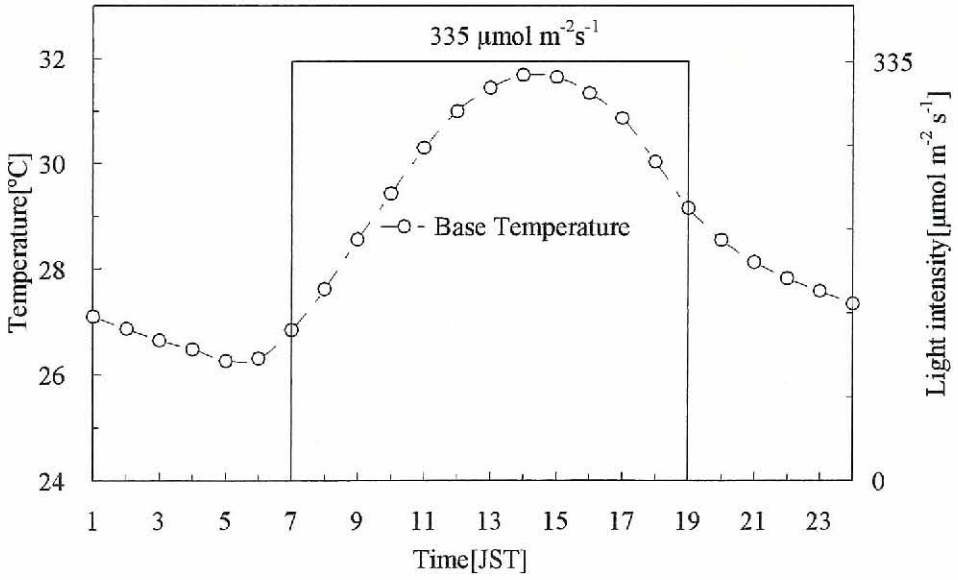


図 3-5　チャンバー内気温と光量制御

グロースチャンバー内の空気は，サンプリングポンプ(流量 100mL min^{-1})を用い，TenaxTA を充填した捕集管で捕集した。1回あたりのサンプリング量は，広葉樹の場合は 500mL，針葉樹の場合は 3000mL とした。空気のサンプリングは，午前7時から午後7時まで1時間ごとに実施した。

3.2.4 分析方法

3.2.4.1　定性分析

GC/MS を用いた サンプルの分析は，サンプリングした捕集管から熱脱着装置により試料を脱着させ，GC カラムに導入し，物質の保持時間差により分離させ，MS 部でイオン化させて，同定を行った。熱脱着装置，GC/MS の GC 部と MS 部を，それぞれ次のように設定した。

熱脱着装置でのチューブオーブン温度は 280℃，コールドトラップ温度は-30℃，二次脱着温度は 280℃，加熱バルブ温度は 200℃，トランスファーライン温度は 200℃に設定した。捕集管は熱脱着装置で，2分間パージした後，280℃で 10 分間脱着し，その後-30℃で高速にトラップへ吸着，再びトラップから脱着し，21.3 分間 GC カラムに送入した。

GC カラムは，J&W Scientific 製 DB-5MS キャピラリカラム(膜相：0.25μm，30m length ×0.25mmi.d.)を選択し，カラムのオーブン温度は 35℃で2分間保ち，20℃min^{-1} で 70℃まで上昇させて，10 分間保持し，さらに 20℃min^{-1} で 220℃まで昇温させた。高純度(99.999%)のヘリウムガスをキャリヤーガスとして用いた。

MS 部の設定はイオン源温度を 200℃に，インターフェイス温度を 200℃に設定し，溶媒溶出時間を 0.5 分に設定し，開始時間と終了時間をそれぞれ 1.0 分，21.3 分に設定した。スキャンモードを選択し，インターバルを 0.5 秒に設定した。開始 m/z 及び終了 m/z を 40，400 に設定し，しきい値を0に設定した。そしてイオン化モード EI(Electron Ionization Method)を選択した。

定性分析で得られたデータは次の手順に従い処理した。スキャンモードによる定性解析結果では，クロマトグラムとマススペクトルが表示される。クロマトグラム上で拡大し，検定対象になる物質のマススペクトルを得て，バックグランドを削除し，ライブラリ検索を行なった。そして，マススペクトルデータベースを表示させ，未知成分のマススペクトルをデータベースと比較することにより物質を同定し，次に標準試料の保持時間との一致を確認することにより検定した。針葉樹のスギ，ヒノキ，アカマツからはα-ピネン，β-ピネン，β-ミルセン，α-フェランドレン，α-テルピネン，リモネン，γ-テルピネン，テルピノレンの8種類のモノテルペン類及び p-シメンが検出された。広葉樹のコナラ，ミズナラ，クヌギ，ブナ，アラカシ，シラカシからはイソプレンとα-ピネンが検出され，イネからはα-ピネン，β-ピネン，β-ミルセン，リモネンの4種類のモノテルペン類及び p-シメンが検出された。各物質のこの実験条件における保持時間を表 3-1 に示す。

表 3-1 定性分析における BVOC の保持時間

Compound	Retention time[min]	Compound	Retention time[min]
Isoprene	1.46	α-terpinene	8.96
α-pinene	6.19	p-cymene	9.33
β-pinene	7.48	Limonene	9.54
β-myrcene	7.89	γ-terpinene	11.1
α-phellandrene	8.53	Terpinolene	12.83

分析カラム種類：J&W Scientific 製 DB-5MS (膜相：0.25μm, 30m length×0.25mmi.d.)；
カラム温度設定：35℃ (2min) ⟶ 20℃min^{-1} ⟶ 70℃ (10min) ⟶ 20℃min^{-1} ⟶ 220℃

3.2.4.2 定量分析

定量メソッドの作成：GC の設定と熱脱着装置の設定は定性分析の設定をそのまま使用し，MS の設定は，測定モードを SIM モードに切り替え，インターバルを 0.2 秒に設定した。10 種類の物質をその保持時間により 5 グループに分け，定量メソッドを作成した。各グループの開始時間，終了時間と質量数，確認イオンを表 3-2 に示す。

表 3-2 定量分析における BVOC の質量数と確認イオン

Group	Compound	Start time[min]	End time[min]	Mass spectrums		
				Mass number	Check ion	
1	Isoprene	1.00	4.00	67	68	53
2	α-pinene	4.00	6.80	93	77	41
3	β-pinene	6.80	10.30	93	41	69
	β-myrcene			93	41	69
	α-phellandrene			93	91	77
	α-terpinene			93	121	136
	p-cymene			119	91	134
	Limonene			68	67	93
4	γ-terpinene	10.30	11.90	93	121	136
5	Terpinolene	11.90	21.30	93	121	136

検量線の作成：針葉樹のスギ，ヒノキ，アカマツ及び広葉樹のコナラ，ミズナラ，クヌギ，アラカシ，シラカシから発生する BVOC の種類が異なり，かつ発生量も異なるため，検量線は針葉樹，広葉樹に分け，別々に作成した。また，針葉樹の検量線についても樹木ごとに異なる濃度の検量線を作成した。表 3-3 に検量線作成に用いた標準液の濃度を示す。図 3-6 と図 3-7 に広葉樹及び針葉樹に用いた検量線を示す。これら検量線の相関係数は全て 0.999 以上になっており，十分な精度で定量化できている。

表 3-3　針葉樹及び広葉樹の定量に用いたBVOC検量線

coniferous trees		coniferous trees		deciduous broadleaf trees	
Compound	Concentration	Compound	Concentration	Compound	Concentration
α-pinene	100ppm	p-cymene	25ppm	Isoprene	1000ppm
β-pinene	50ppm	Limonene	50ppm	α-pinene	50ppm
β-myrcene	50ppm	γ-terpinene	25ppm		
α-phellandrene	25ppm	Terpinolene	25ppm		
α-terpinene	25ppm				

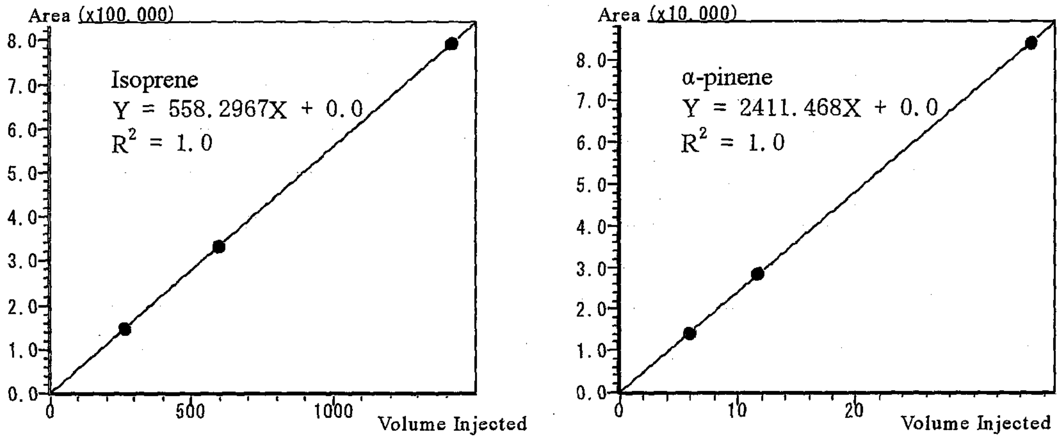


図 3-6　広葉樹の検量線

注入量単位：ppm*μL

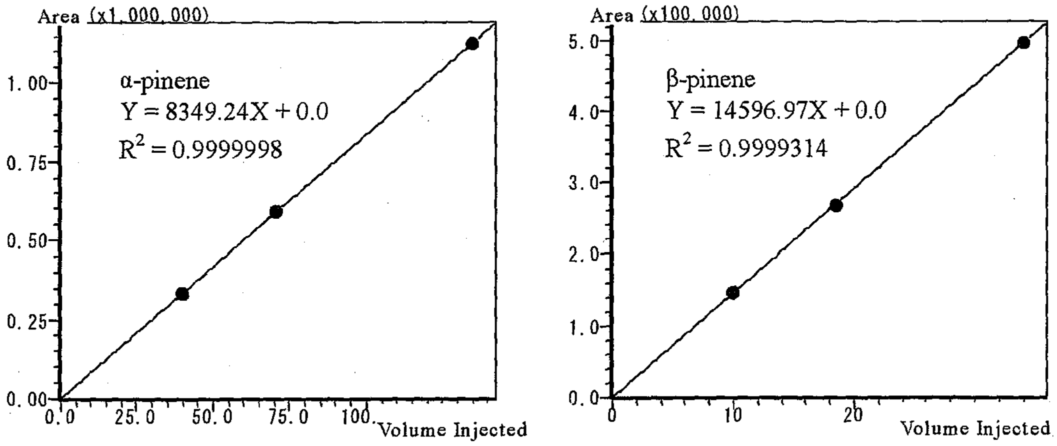


図 3-7　針葉樹の検量線(1)

注入量単位：ppm*μL

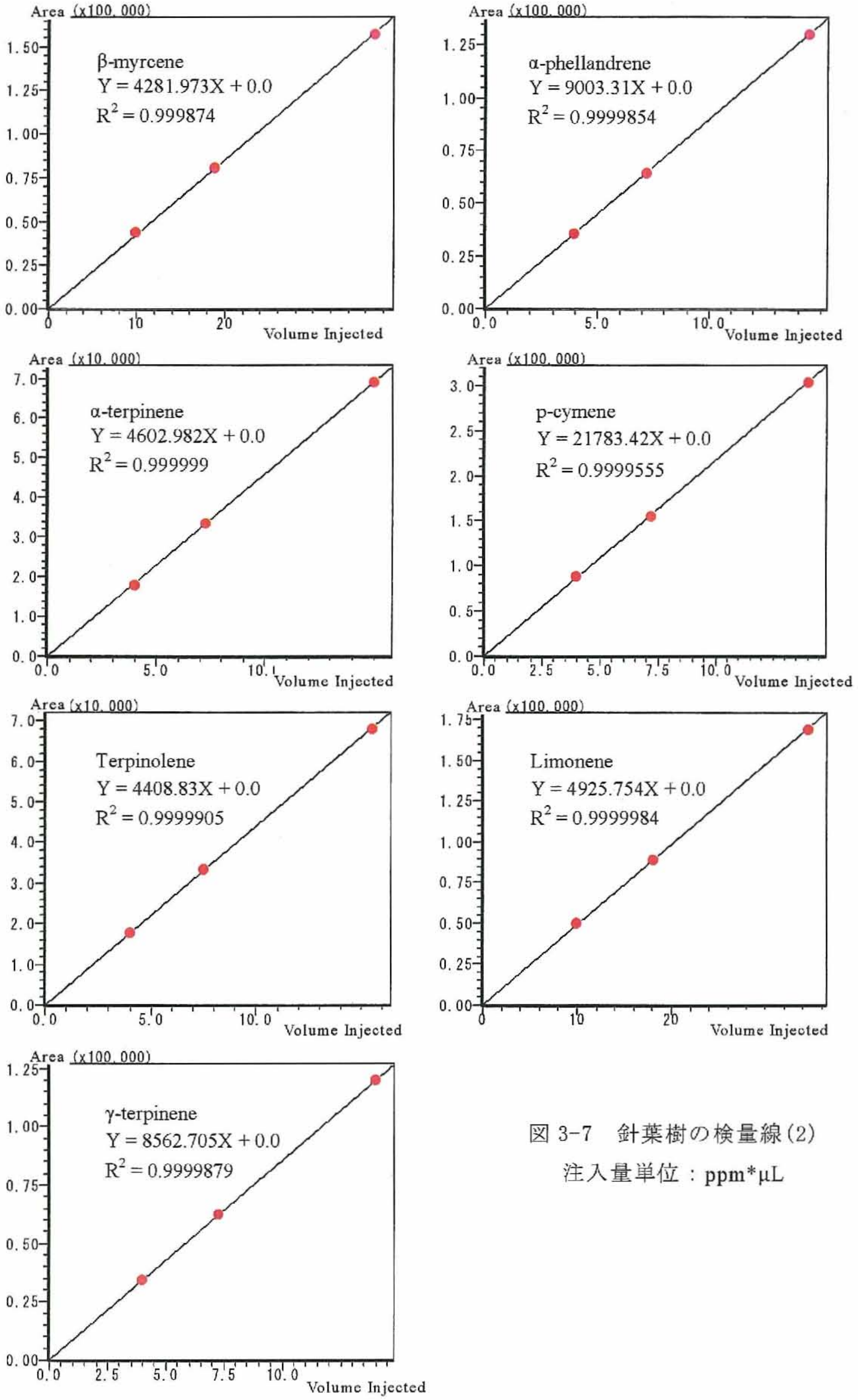


図 3-7　針葉樹の検量線(2)
注入量単位：ppm*μL

3.2.5 森林植生からのBVOC発生量速度の算出方法

3.2.5.1 チャンバー内濃度変化のモデル化

チャンバー内のBVOCは，分解，壁面沈着，チャンバーからの漏れにより濃度が減少する。以上を考慮したBVOCのチャンバー内濃度変化は，式(3-1)で表現される。

$$\frac{dC}{dt}=\frac{G_1}{V}-\alpha_1 C \tag{3-1}$$

ここで，C:BVOC濃度[mol m^{-3}]，t:時間[s]，G_1:樹木からのBVOC発生速度[mol s^{-1}]，V:チャンバーの体積[m^3]，α_1:BVOCの分解，壁面沈着，チャンバーからの漏れによる減衰速度[s^{-1}]である。BVOC濃度Cは式(3-2)により求めることができる。

$$C=\frac{C_{GC}\times d\times 1000}{q\times t\times M} \tag{3-2}$$

ここで，C_{GC}:GC/MSからの測定値[ppm.μL]，d:BVOC密度[g ml^{-1}]，q:サンプリング流量[ml min^{-1}]，t:サンプリング時間[min]，M: BVOC分子量[g mol^{-1}]である。ある時刻の濃度をC_1^n，次の時刻の濃度をC_1^{n+1}とすると樹木からのBVOC発生速度G_1は式(3-3)となり，減衰速度α_1を濃度減衰実験により求めることによりBVOC発生速度を算出できる。

$$G_1=V\alpha_1\frac{C_1^{n+1}-C_1^n\exp(-\alpha_1\Delta t)}{1-(\alpha_1\Delta t)} \tag{3-3}$$

3.2.5.2 濃度減衰実験

グロースチャンバー内温度を30±1℃，PARを0μmol m^{-2}s^{-1}及び335μmol m^{-2}s^{-1}一定に制御し，BVOCの標準試料10μLをチャンバー内で気化させ，10分間十分に混合させた。その後，30分ごとにチャンバー内のBVOC濃度を測定した。このとき，BVOCの濃度変化は，式(3-4)で表される。

$$\frac{dC}{dt}=-\alpha_1 C \tag{3-4}$$

α-ピネンの減衰実験結果を図3-8に示す。図中の直線の勾配から，α-ピネンの減衰速度α_1を求めることができる。他のBVOCについても同様な実験を行い，減衰速度α_1を求めた。BVOCの分解は，光量に依存すると考えられるので，PARを0μmol m^{-2}s^{-1}と335μmol m^{-2}s^{-1}として減衰実験を実施した。その結果を表3-4と図3-9に示す。図3-9から，光量が変化するとp-シメン，α-テルピネン，テルピノレンを除くBVOCの減衰速度が大きく異なることがわかる。α-フェランドレンでは，光量の違いにより減衰速度が4倍以上となり，β-ミルセンとγ-テルピネンでは，2倍以上となることがわかる。表3-5に減衰実験の誤差を，誤差の標準偏差の平均値に対する割合として示す。物質によっては10数%の誤差を示しているが，概ね数%の誤差であり，精度的には問題がないと考えられる。

チャンバーからの漏れ速度は，チャンバー内を濃度6000ppmのCO_2で満たし，CO_2濃度の経時変化をモニタリングした。その結果も図3-8に示す。図中の直線の勾配から推定された

値は5.0×$10^{-7}s^{-1}$で，BVOCの減衰速度の1/100以下であり，チャンバーからの漏れの影響は無視できることが確認された。
また，植物からの蒸散などによりグロースチャンバーから余剰水が系外に排出されるが，余剰水からは BVOC が検出されず，BVOC の水への溶解の影響はない。

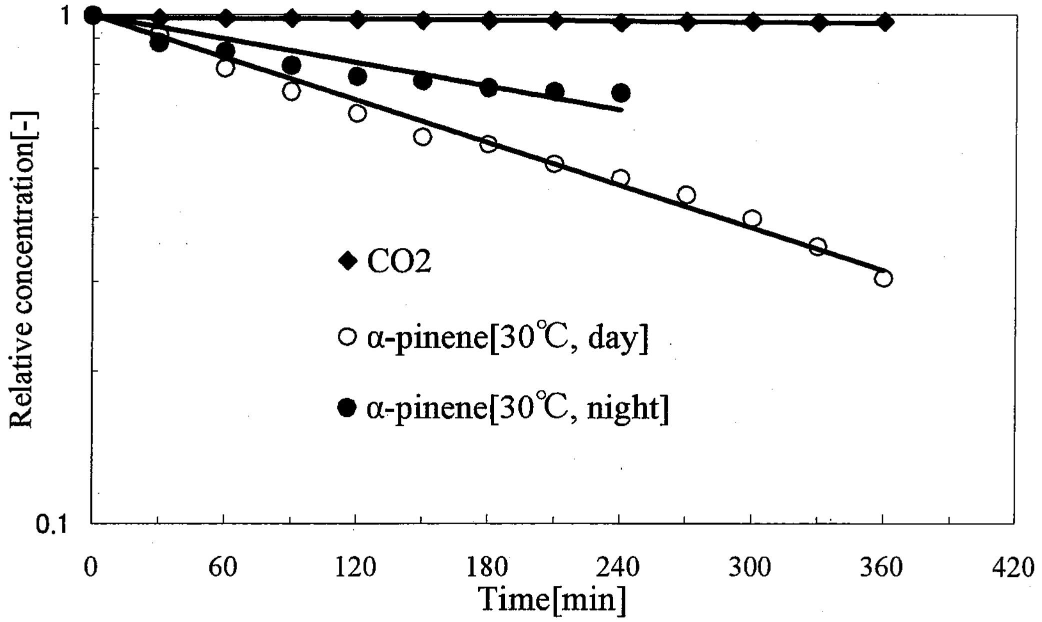


図3-8　チャンバー内気温 30±1℃，PAR　0, 335μmol $m^{-2}s^{-1}$
α-ピネン初期濃度1.14ppb，及び CO_2初期濃度6000ppmでの相対濃度の時間変化

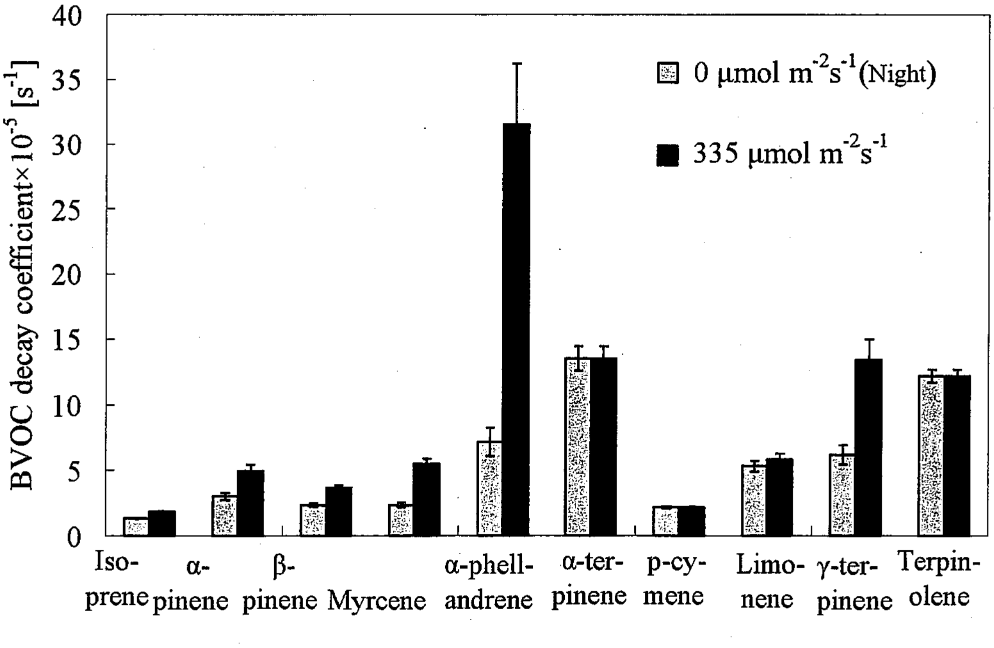


図 3-9　PAR　0, 335μmol $m^{-2}s^{-1}$ における BVOC 減衰係数の比較

表 3-4　PAR　0，335μmol $m^{-2}s^{-1}$ における BVOC[s^{-1}]減衰係数

BVOC	30℃, 0 μmol m^{-2} s^{-1}	30℃, 335 μmol m^{-2} s^{-1}	BVOC	30℃, 0 μmol m^{-2} s^{-1}	30℃, 335 μmol m^{-2} s^{-1}
Isoprene	1. 33E-05	1. 83E-05	α-terpinen	1. 35E-04	1. 35E-04
α-pinene	3. 00E-05	4. 97E-05	P-cymene	2. 17E-05	2. 17E-05
β-pinene	2. 33E-05	3. 67E-05	Limonene	5. 33E-05	5. 83E-05
Myrcene	2. 33E-05	5. 50E-05	γ-terpinene	6. 17E-05	1. 34E-04
α-phellandrene	7. 17E-05	3. 15E-04	Terpinolene	1. 22E-04	1. 22E-04

表 3-5　減衰実験の誤差(標準偏差)

BVOC	Error of Standard deviation	BVOC	Standard Error
Isoprene	1. 6%	α-terpinen	6. 4%
α-pinene	8. 5%	P-cymene	3. 4%
β-pinene	5. 4%	Limonene	7. 7%
Myrcene	6. 9%	γ-terpinene	12. 0%
α-phellandrene	15. 0%	Terpinolene	3. 6%

3. 2. 6　データ処理

3. 2. 6. 1　イソプレン発生量の葉温・光量依存性

イソプレン発生量の葉温・光量依存性の推定には，Guenther(1993) [3-8]のモデル式を用いた（式 3-5）。

$$I = I_s \cdot C_T . C_L \tag{3-5}$$

ここで，I(μg $g_{dw}^{-1}h^{-1}$)は，葉温が T(K)，光量が L(μmol $m^{-2}s^{-1}$) での発生量，I_s(μg $g_{dw}^{-1}h^{-1}$)は，標準状態(T: 273 K，PAR: 1000μmol $m^{-2}s^{-1}$)での発生量，C_T及び C_L はそれぞれ，葉温依存性係数，光量依存性係数で以下のように表される。

$$C_T = \frac{\exp\frac{C_{T_1}\cdot(T-T_s)}{R\cdot T\cdot T_s}}{1+\exp\frac{C_{T_2}\cdot(T-T_m)}{R\cdot T_s\cdot T}} \tag{3-6}$$

$$C_L = \frac{\alpha\cdot C_{L_1}\cdot L}{\sqrt{1+\alpha^2\cdot L^2}} \tag{3-7}$$

ここで α=0. 0027，$C_{L_1}=1.066$，$C_{T_1}=95000(Jmol^{-1})$，$C_{T_2}=230000(Jmol^{-1})$，$T_m$=314[K]は経験係数である。$T_s$は標準温度 303[K]，R=8. 314[J $K^{-1}mol^{-1}$]は気体定数である。(3-2)，(3-3)式の C_T，C_L の葉温・光量依存性を図 3-10，図 3-11 に示す。イソプレンの発生量は葉温により上昇し，40℃付近で極大となる。また，光量によっても発生量は増加する。

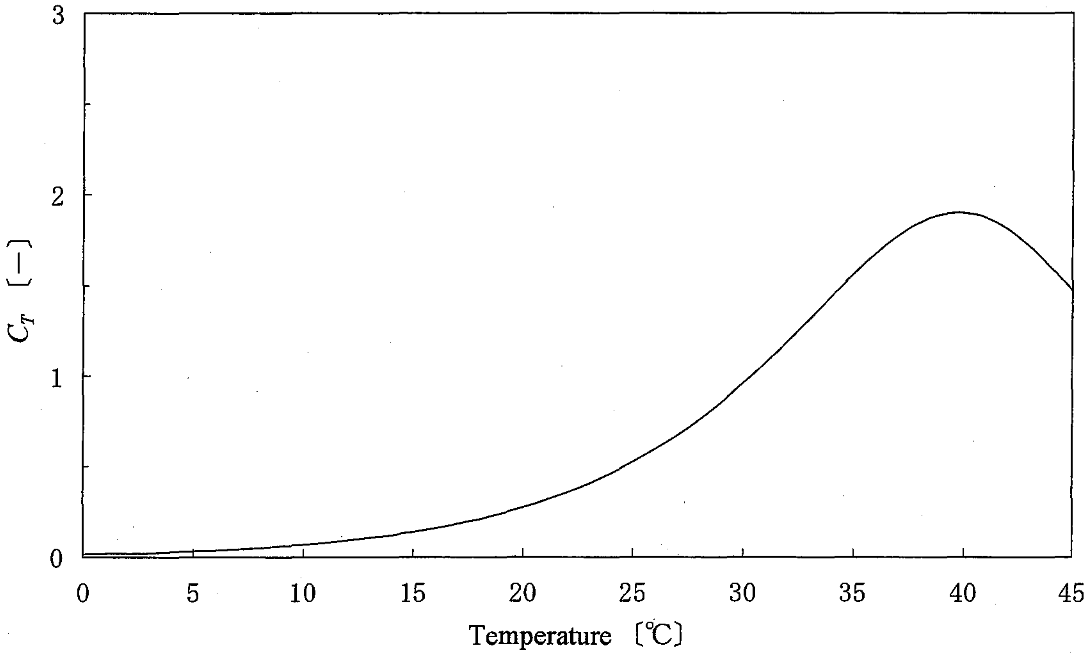


図 3-10　C_T の葉温依存性

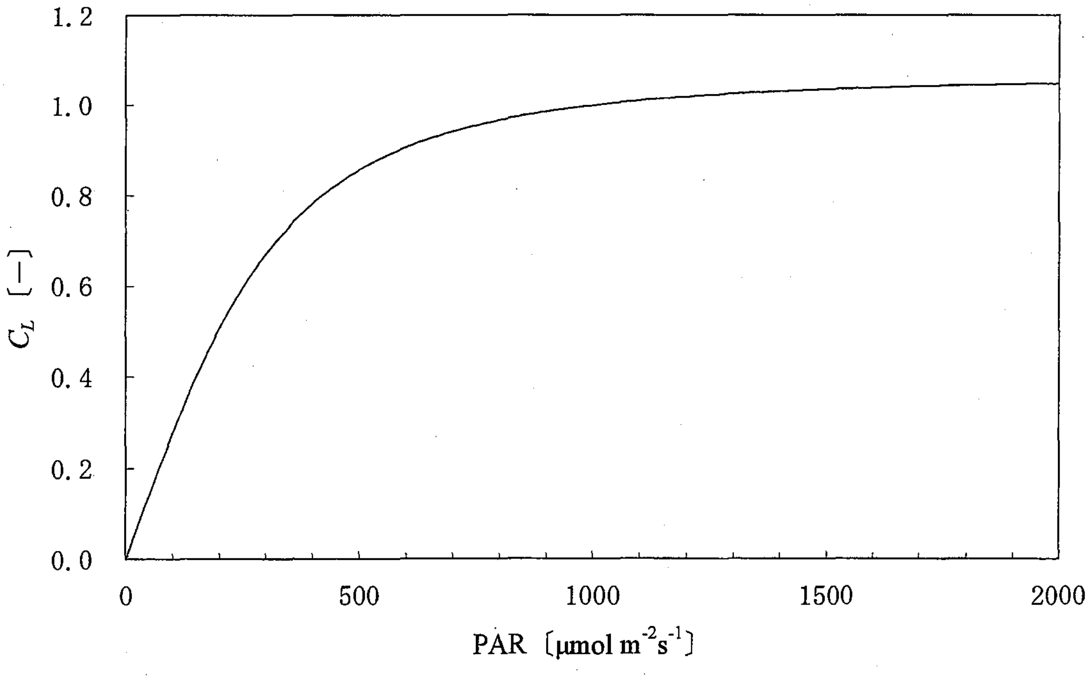


図 3-11　C_L の光量依存性

3. 2. 6. 2　モノテルペン類発生量の葉温依存性

モノテルペン発生量の葉温依存性の推定には，Tingey (1981) [3-22] の式を用いた（式 3-8）。

$M=M_s.M(T)$ (3-8)

ここで，M(μg $g_{dw}^{-1}h^{-1}$)は，T[K]でのモノテルペン発生量，M_s(μg $g_{dw}^{-1}h^{-1}$)は標準葉温 T_s[273K] での発生量で，葉温依存係数 $M(T)$ は以下のように表される。

$M(T)=\exp(\beta(T-T_s))$ (3-9)

β は，経験係数で 0. 057-0. 144K^{-1} の値をとる。$M(T)$の葉温依存性を図 3-12 に示す。モノテルペンの発生量は葉温上昇により増加する。

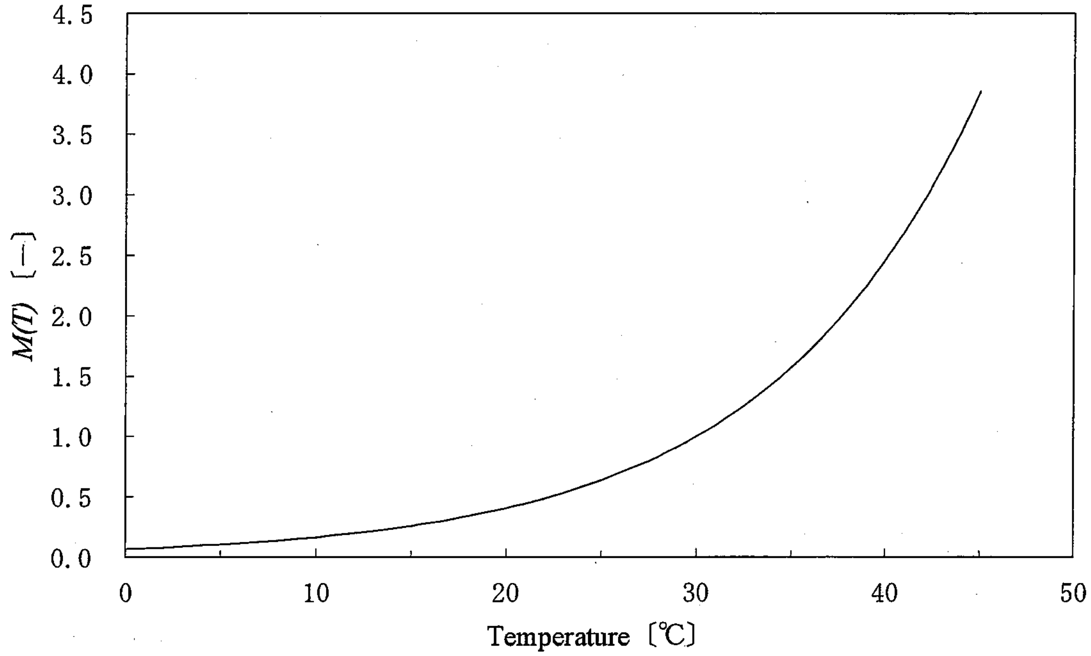


図 3-12　$M(T)$の葉温依存性

3. 2. 6. 3　葉のバイオマスの推定及び標準発生量の算出

全ての実験終了後，樹種ごとに実験で使用した 6 本の苗木の中から最も葉が多い苗木と最も葉が少ない苗木を選択し，全ての葉を切り取り，その葉を 105℃で 48 時間乾燥した後，乾燥重量を測定した。そして，その平均値を用い，樹種ごとの 6 本の苗木の葉の総乾燥重量を推計した（表 3-6 参照）。式(3-3)を用い，樹種ごと時間ごとの BVOC 発生速度を算出した値を葉の総乾燥重量で除し，乾燥重量あたり単位時間あたりの BVOC 発生量を求めた。

表 3-6　樹種ごとの葉のバイオマス

Tree Species	dried weight [g_{dw}]	Tree Species	dried weight [g_{dw}]
Cryptomeria japonica	536.7	*Quercus serrata*	67.8
Chamaecyparis obtusa	178.3	*Quercus　crispula*	80.7
Pinus densiflora	179.2	*Fagus crenata*	21.2
		Quercus acutissima Carruthers	34.7
		Quercus glauca	48.2
Oryza sativa	834.6	*Quercus myrsinaefolia*	50.5

樹木の葉を105°Cの恒温で48時間乾燥した

3.2.7　実験結果

3.2.7.1　BVOC発生量割合

実験は 2005 年 7，8 月及び 2006 年 7，8 月に実施した。実験データから求めた樹種ごとの BVOC 発生量の重量割合を図 3-13 に示す。針葉樹のスギ，ヒノキ，アカマツの総 BVOC 発生量に占める α-ピネンの割合は，42.8%，42.3%，75.5%となり，測定した BVOC の中で最も多かった。樹種により発生量の大きさの順位は異なり，スギでは β-ピネン，α-フェランドレンの発生量が，ヒノキでは β-ミルセン，γ-テルピネンの発生量が，アカマツでは β-ピネン，β-ミルセンの発生量が多かった。落葉広葉樹のコナラ，ミズナラからの発生の 99% はイソプレンであるが，常緑広葉樹のアラカシ，シラカシからはほとんどイソプレンは発生しなかった。イネからは α-ピネン，β-ピネン，β-ミルセン，リモネンの 4 種類のモノテルペン類と p-シメンが発生し，その発生割合はそれぞれ 57.5%，4.8%，13.4%，17.7%及び 6.7%であった。

3.2.7.2　BVOC 標準発生量の推定

標準状態(葉温:30℃，PAR:1000μmol m^{-2} s^{-1})での発生量を，BVOC標準発生量と定義する。任意の環境下における樹木からのBVOC発生量から，3.2.6節で説明したGuenther(1993)[3-8]式とTingey(1981)[3-22]式を用いることにより標準発生量を推定することができる。イソプレン発生量に対しては，Guenther(1993)[3-8]式を用い，モノテルペン類発生量に対しては，Tingey(1981)[3-22]式を用い標準発生量を推定した。広葉樹からの標準発生量を表3-6に，針葉樹からの標準発生量を表3-7に示す。コナラからのイソプレンの標準発生量を 81.91-224.21μg $g_{dw}^{-1}h^{-1}$と推定した。ミズナラからのイソプレン発生量は26.04μg $g_{dw}^{-1}h^{-1}$であり，この2種類の落葉広葉樹からはイソプレンが大量に発生することが示された。ブナからのイソプレンとα-ピネンの発生量は，それぞれ0.79，0.67μg $g_{dw}^{-1}h^{-1}$と非常に小さく，クヌギからはイソプレンもα-ピネンもほとんど発生しなかった。常緑広葉樹のアラカシ，シラカシからはイソプレンほとんど発生せず，α-ピネン発生量はそれぞれ2.68，3.76μg $g_{dw}^{-1}h^{-1}$

であり，針葉樹のスギ，ヒノキからのα-ピネン発生量よりも多かった。

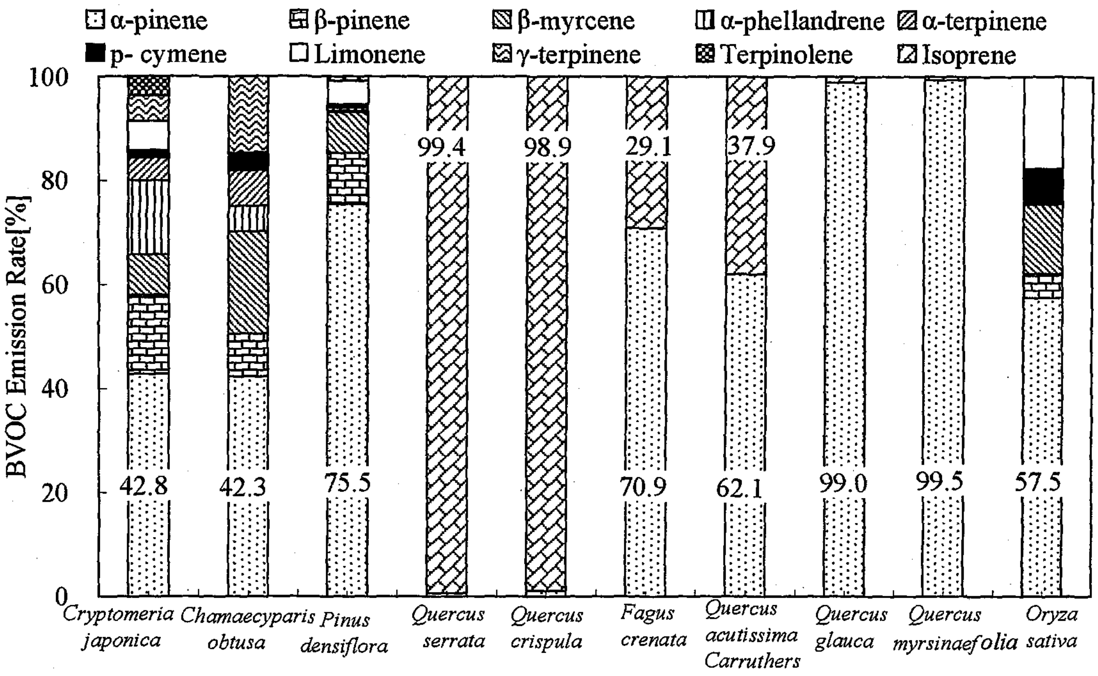


図3-13　樹種ごとのBVOC発生量割合

表 3-7　広葉樹の標準状態での BVOC 発生量［30°C，PAR：1000 μmol $m^{-2}s^{-1}$］

Tree Species	Isoprene [μg $gdw^{-1}h^{-1}$]	monoterpene [μg $gdw^{-1}h^{-1}$]	Total BVOC
Quercus serrata	81.91～224.21	1.34±0.12	83.25～225.61
Quercus crispula	26.04±0.92	0.20±0.02	45.96±2.53
Fagus crenata	0.79±0.02	0.67±0.06	1.46±0.08
Quercus acutissima Carruthers	0.18±0.01	0.21±0.02	0.38±0.02
Quercus glauca	0.04±0.01	2.68±0.24	2.73±0.15
Quercus myrsinaefolia	0.03±0.01	3.76±0.34	3.78±0.21

表 3-8　針葉樹の標準状態での BVOC 発生量 [30°C, PAR: 1000 μ mol m^{-2} s^{-1}]

compound	Monoterpenes emissions [μg $g_{dw}^{-1}h^{-1}$]			
	Cryptomeria japonica	*Chamaecyparis obtusa*	*Pinus densiflora*	*Oryza sativa*
α-pinene	1.30 ± 0.12	1.89 ± 0.17	5.33 ± 0.48	0.24 ± 0.02
β-pinene	0.06 ± 0.01	0.22 ± 0.01	0.84 ± 0.05	0.02 ± 0.01
β-Myrcene	0.32 ± 0.02	0.35 ± 0.02	1.79 ± 0.12	0.03 ± 0.01
α-phellandrene	0.20 ± 0.04	0.13 ± 0.03	0.87 ± 0.19	ND
α-terpinene	0.15 ± 0.01	0.13 ± 0.01	0.23 ± 0.02	ND
p-cymene	0.10 ± 0.01	0.28 ± 0.01	0.14 ± 0.01	0.03 ± 0.01
Limonene	0.40 ± 0.03	ND	0.82 ± 0.07	0.08 ± 0.01
γ-terpinene	0.21 ± 0.03	0.49 ± 0.06	ND	ND
Terpinolene	0.08 ± 0.01	ND	0.27 ± 0.01	ND
Total monoterpene	2.81 ± 0.28	3.48 ± 0.32	10.28 ± 0.95	0.40 ± 0.06

*ND 検出されなかったことを示す 。

スギからはα-ピネン，β-ピネン，β-ミルセン，α-フェランドレン，α-テルピネン，リモネン，γ-テルピネン，テルピノレンの 8 種類のモノテルペン類及び p-シメンと多くの種類の BVOC を発生するが，発生量は他の針葉樹に比べて最も小さい。ヒノキからはα-ピネン，β-ピネン，β-ミルセン，α-フェランドレン，α-テルピネン，γ-テルピネンの 6 種類のモノテルペン類及び p-シメンが発生し，α-ピネン発生量が 1.89μg $g_{dw}^{-1}h^{-1}$ で最も大きい。アカマツからはα-ピネン，β-ピネン，β-ミルセン，α-フェランドレン，α-テルピネン，リモネン，テルピノレンの 7 種類のモノテルペン類及び p-シメンが発生し，発生量が他の針葉樹と比べ比較的多く，α-ピネン発生量は 5.33μg $g_{dw}^{-1}h^{-1}$ であった。イネからは α-ピネン，β-ピネン，β-ミルセン，リモネンと p-シメンが発生するが，発生量が非常に小さく，最も大きい発生量となる α-ピネンの発生量は 0.24μg $g_{dw}^{-1}h^{-1}$ であった。スギ，ヒノキ，アカマツ及びイネから発生する総 BVOC 発生量は，それぞれ 2.81μg $g_{dw}^{-1}h^{-1}$, 3.48μg $g_{dw}^{-1}h^{-1}$, 10.28μg $g_{dw}^{-1}h^{-1}$, 0.4μg $g_{dw}^{-1}h^{-1}$ であった。

3.2.8 考察

Hakola ら(2003)[3-23]，Isebrands ら(1999)[3-3]，Wang ら(2003)[3-2]，Pressley(2004)[3-24] らの測定結果によると樹木からの BVOC 発生量は樹種により異なり，針葉樹からは主にモノテルペン類が，広葉樹からは主にイソプレンが発生し，イソプレンもモノテルペン類も発生しない樹種も存在する。図 3-9 からわかるように，針葉樹のスギ，ヒノキ，アカマツからは 8 種類のモノテルペン類と p-シメンが発生することが示された。落葉広葉樹のコナ

ラ，ミズナラは大量のイソプレンを発生し，常緑広葉樹のアラカシ，シラカシからはイソプレンをほとんど発生せず，α-ピネンを発生することが示され，また落葉広葉樹のブナは微少のイソプレン，α-ピネンを発生し，クヌギはイソプレンもα-ピネンもほとんど発生しないことが示された。Yokouchi ら(1984)[3-25]は，環境制御チャンバーを用い，チャンバー内気温を15，20，25℃に制御し，苗木のアカマツ（*Pinus densiflora*）からのα-ピネン，β-ピネン，ミルセン，β-フェランドレンの発生量を定量し，α-ピネン発生量は0.2μg $g_{dw}^{-1}h^{-1}$と報告している。この値は本研究で得られた値よりかなり低い。それは，Yokouchi ら(1984)[3-25]はチャンバー内気温を5，20，25℃と低い温度に制御しているのに対し，本研究では25-32℃と高い温度に設定しているのが要因として考えられる。また，Yokouchi ら(1984)[3-25]は1月，2月，3月の冬季に実験を実施しており，季節変動による要因も考えられる。また，検出されたBVOCの種類も異なるが，これも季節の影響と考えられる。冬季では気温が低く，植物の純光合成が緩和し，光合成の生成物質になるBVOCの種類が少なくなることが考えられる。Wang ら(2003)[3-2]は，中国北京周辺での39種類の樹木からのBVOC発生量を測定し，コナラ属の樹木からは大量のイソプレン（32-98.9μg $g_{dw}^{-1}h^{-1}$）が発生するが，モノテルペン(0.1-4.0μg $g_{dw}^{-1}h^{-1}$)の発生量は少ないとすることを報告している。Simon ら(2005)[3-26]は，2001年6月に地中海でコナラ属の*Quercus pubescens*からのイソプレン発生量を測定し，その発生量が40-350μg $g_{dw}^{-1}h^{-1}$であったと報告している。これらの結果は本研究で得られた結果と概ね一致している。

Jonson(1993)[3-27]は林齢が40と140の*Scots Pine*からのモノテルペン類の発生量を推定し，モノテルペン類の発生量は林齢と関係がないと報告している。また，Fulton(1998)[3-28]らは，苗木の*Black spruce*を対象にBVOC発生量を測定し，イソプレン発生量は葉齢と関係がないと報告している。これらは，本研究で苗木を用いて測定した実験結果を成長木に適用することに大きな問題がないことを示している。

イネはα-ピネン，β-ピネン，β-ミルセン，リモネンの4種類のモノテルペン類とp-シメンを発生するが，その発生量はそれぞれ0.24，0.02 0.03 0.08 及び0.03μg $g_{dw}^{-1}h^{-1}$と非常に少ないことがわかった。

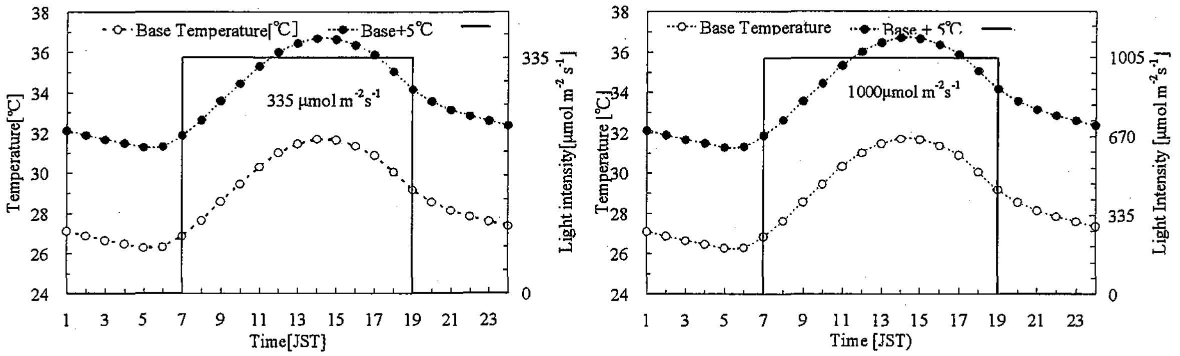
3.3 樹木からのBVOC発生量の葉温依存性

3.3.1 供試樹木

近畿圏では，針葉樹であるスギ，ヒノキ，アカマツが森林面積全体の59.8%を占め，大量にイソプレンを発生する広葉樹のコナラが森林面積の8.2%を占めている。また，近畿圏でのイネの生育面積は大きいので，これら4種類の樹木とイネについて葉温依存性の実験を実施した。

3.3.2 実験方法

グロースチャンバー内気温を2003及び2004年の大阪の7,8月の晴れの日の平均気温[3-21]を設定した場合と平均気温より5℃高くした場合に対して，光量をそれぞれ335μmol $m^{-2}s^{-1}$及び1000μmol $m^{-2}s^{-1}$一定に制御する4つの異なる条件で実験を実施した。これらのチャンバー内気温，光量制御の様子を図3-14に示す。葉温については，樹木ごとにランダムに選んだ15箇所の葉に貼り付けた直径0.1mmのK型熱電対により1分毎に計測した。そして，3.2.3節で述べたサンプリング方法及び3.2.4節で述べた分析方法を用いて供試樹木からのBVOC発生量を測定した。



左図：光量を335μmol $m^{-2}s^{-1}$一定に設定状態での異なる気温制御　　右図：光量を1000μmol $m^{-2}s^{-1}$一定に設定状態での異なる気温制御

図3-14　葉温依存性実験における実験条件設定

3.3.3　実験結果

3.3.3.1　コナラ

コナラの葉温依存性実験は，2005年7月31日，8月1，2，3，4日に行った。7月31日と8月2日には光量を335μmol $m^{-2}s^{-1}$一定に制御，8月1，3，4日には光量を1000μmol $m^{-2}s^{-1}$一定に制御した。コナラからはイソプレンとα-ピネンが発生するがイソプレン発生量が99%以上を占めており，ここではイソプレンのみを議論する。

図3-15にはコナラからのイソプレン発生量の経時変化を示す。左の図は光量を335μmol $m^{-2}s^{-1}$一定に制御した場合，右の図は光量を1000μmol $m^{-2}s^{-1}$一定に制御した場合である。全ての実験において，葉温が高くなる14時から16時前後で発生量が最大となった。また，光量に関わらず高温設定日に発生量が増え，葉温依存性を確認できる。それと同時に，右図のベース気温設定2回の実験結果から実験自体の再現性も確認することができた。

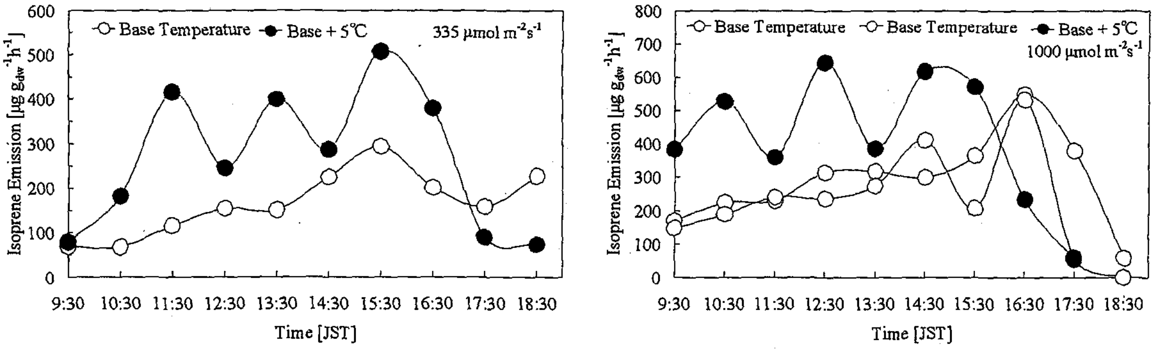


図 3-15　コナラからのイソプレン発生量の経時変化

図 3-16 に，コナラからのイソプレン発生量と葉温との相関関係を示す。Guenther(1993)[3-8]の式によるとイソプレン発生量は葉温が 40℃までは葉温の増加と共に指数的に増加するとしており，本研究でもそれと同様の傾向が見られた。

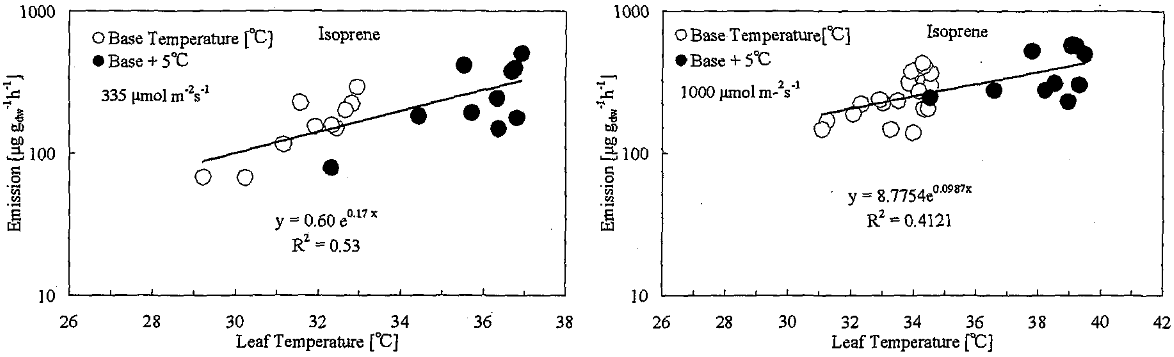


図 3-16　コナラからのイソプレン発生量と葉温との関係

図 3-17 にコナラからのイソプレンの日積算発生量を実験別に比較した結果を示す。光量を 335μmol $m^{-2}s^{-1}$ 一定に制御した時のイソプレン発生量はそれぞれ 1.66×10^3[μg $g_{dw}^{-1}(10h)^{-1}$]，2.55×10^3[μg $g_{dw}^{-1}(10h)^{-1}$]であり，高温設定日のイソプレン発生量がベース気温設定日の 1.6 倍程度まで増加した。この実験結果を Guenther(1993)[3-8]のモデルと比較すると，7 月 31 日，8 月 2 日の日平均葉温値はそれぞれ 32，36℃であり，この葉温下における葉温補正係数 C_T はそれぞれ 1.24，1.75[-]であり，Guenther(1993)[3-8]のモデルによると高温設定におけるイソプレン発生量がベース気温での発生量の 1.75/1.24 の 1.4 倍となる。本実験結果では 1.6 倍増え，概ね Guenther(1993)[3-8]のモデル通りの結果となった。一方，光量を 1000μmol $m^{-2}s^{-1}$ 一定に制御した時の 8 月 1 日，3 日，4 日でのイソプレン発生量はそれぞれ 2.91×10^3，2.30×10^3，3.83×10^3[μg $g_{dw}^{-1}(10h)^{-1}$]となり，高温設定日(8 月 4 日)の発生量がベース気温での発生量の 1.7 倍，1.3 倍という葉温依存性が示された。8 月 1 日，4 日，3 日の日平均葉温値はそれぞれ，34，33，39℃であり，葉温補正係数 C_T はそれぞれ 1.51，1.37，1.93[-]となり，上述と同様に Guenther(1993)[3-8]のモデルを用いて計算すれ

ば，1.93/1.53，1.93/1.37 の 1.3，1.4 倍であり，光量が多い場合でも Guenther (1993) [3-8] のモデル通りの結果となった。

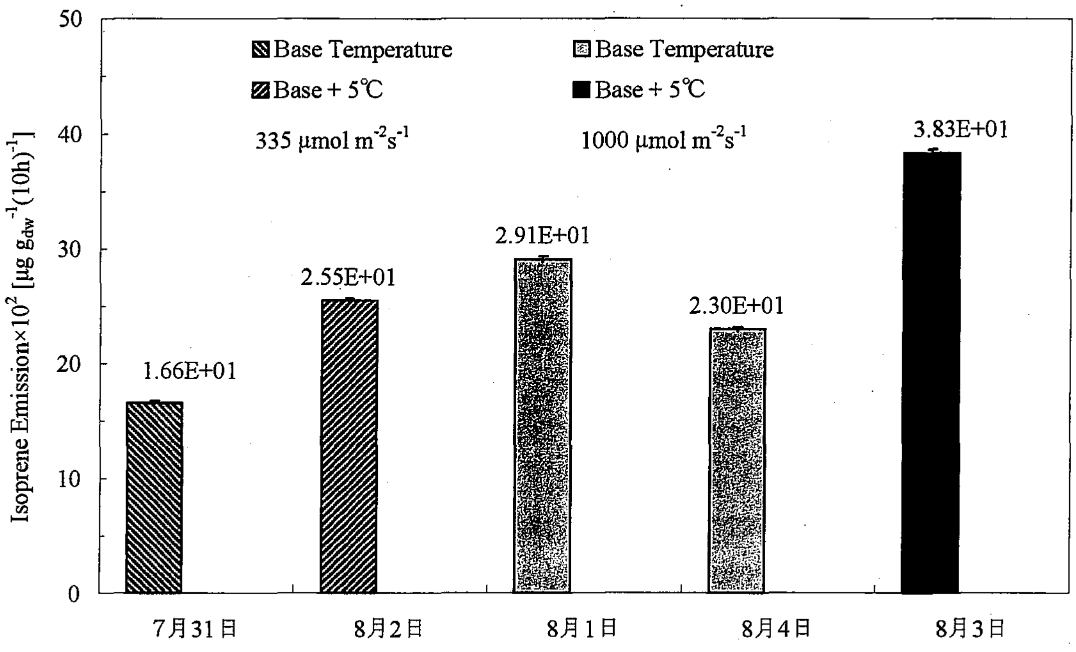


図 3-17　コナラからのイソプレン発生量の実験別における日積算発生量の比較

図 3-18 に全ての実験データを Guenther (1993) [3-8] のモデル式と比較した結果を示す。本研究におけるコナラからのイソプレン発生量が Guenther (1993) [3-8] のモデル式と概ね一致していることが示された。

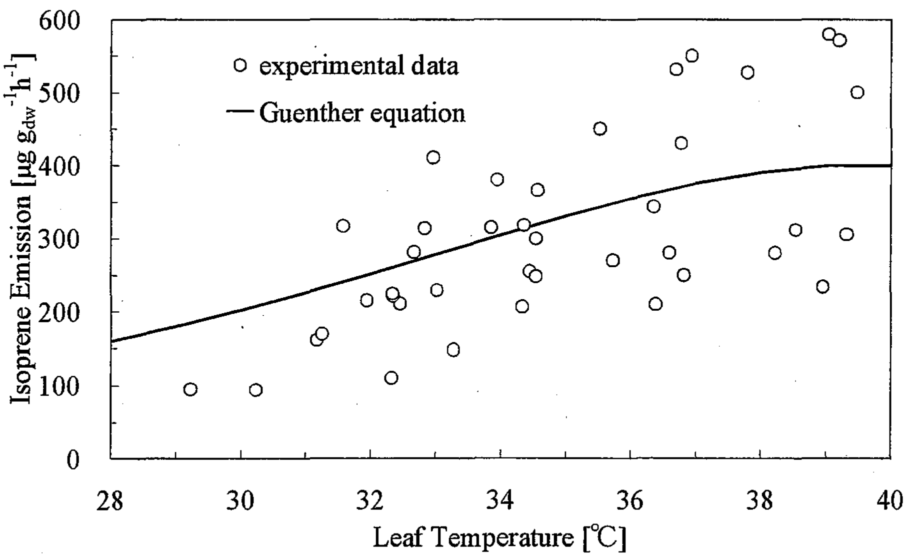


図 3-18　コナラからのイソプレン発生量と葉温との関係

3.3.3.2　スギ

実験は 2005 年 8 月 15，16 日に行った。8 月 15 にチャンバー内光量を 335μmol $m^{-2}s^{-1}$ 一定に制御，気温をベース気温に設定して実験を実施し，また 16 日は高温に設定して実験を実施した。図 3-19 に実験におけるスギからのモノテルペン類発生量と葉温との関係を示す。この解析結果から，モノテルペン類の発生量が葉温の増加に伴い概ね指数的に増加していることが見て取れる。特に，リモネン，β-ミルセン，テルピノレンでは，葉温依存性が高い結果となり，決定係数 R^2 が 0.66，0.65，0.53 と比較的高い値を示している。逆に，β-ピネン，p-シメンでは葉温依存性が低い結果となり，決定係数 R^2 が 0.09，0.08 と低い値を示した。

図 3-20 にスギからの BVOC 発生量の日積算発生量をモノテルペン類の種類ごとに比較した結果を示す。高温設定日での α-フェランドレン，α-テルピネン，テルピノレンの発生量が 4 倍も増え，それ以外のモノテルペン類も 2-3 倍程度に増えた。Tingey(1981)[3-22]のモデルと比較すると，8 月 15 日，16 日の平均葉温値は 30.4，38.1℃で補正係数は 1.0，2.0 であり，モデル計算では 2 倍程度の発生量となる。実験では，2-5 倍の BVOC 発生量となり，一部の BVOC で強い葉温依存性を示した。

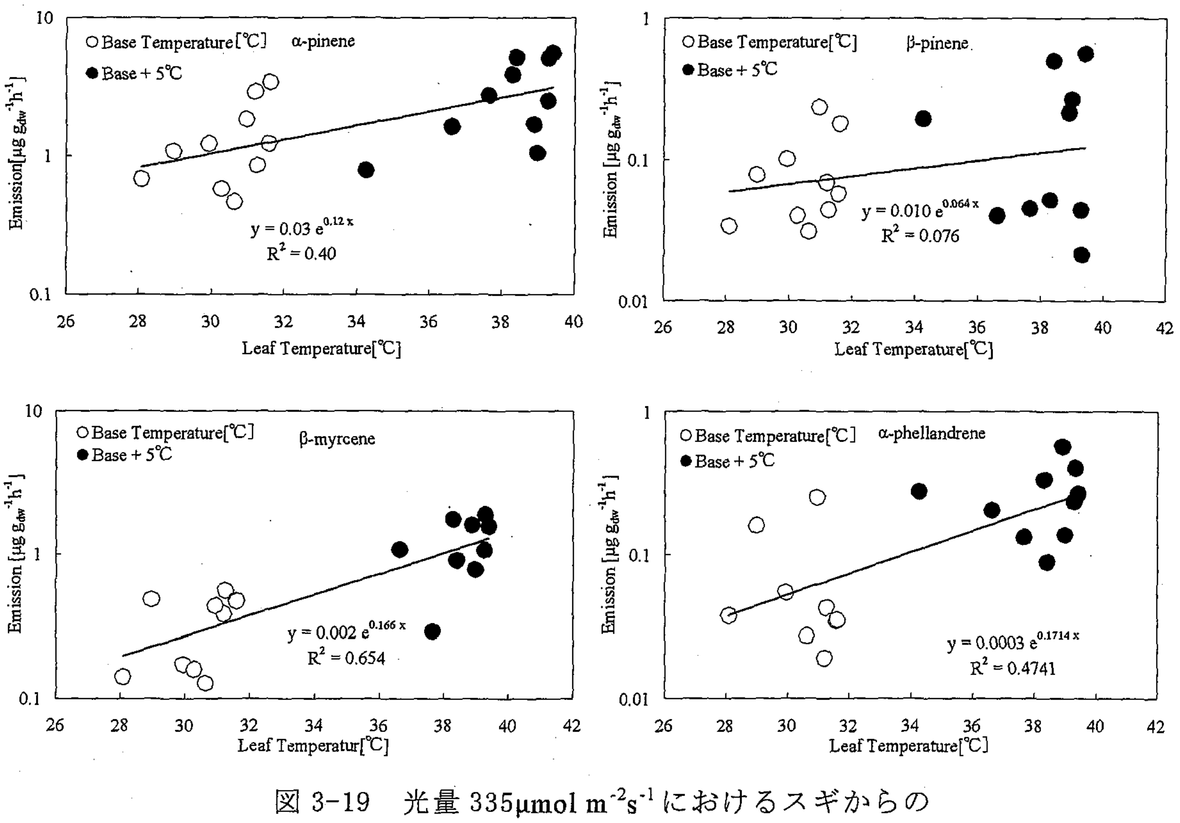


図 3-19　光量 335μmol $m^{-2}s^{-1}$ におけるスギからの
モノテルペン類の発生量と葉温との関係

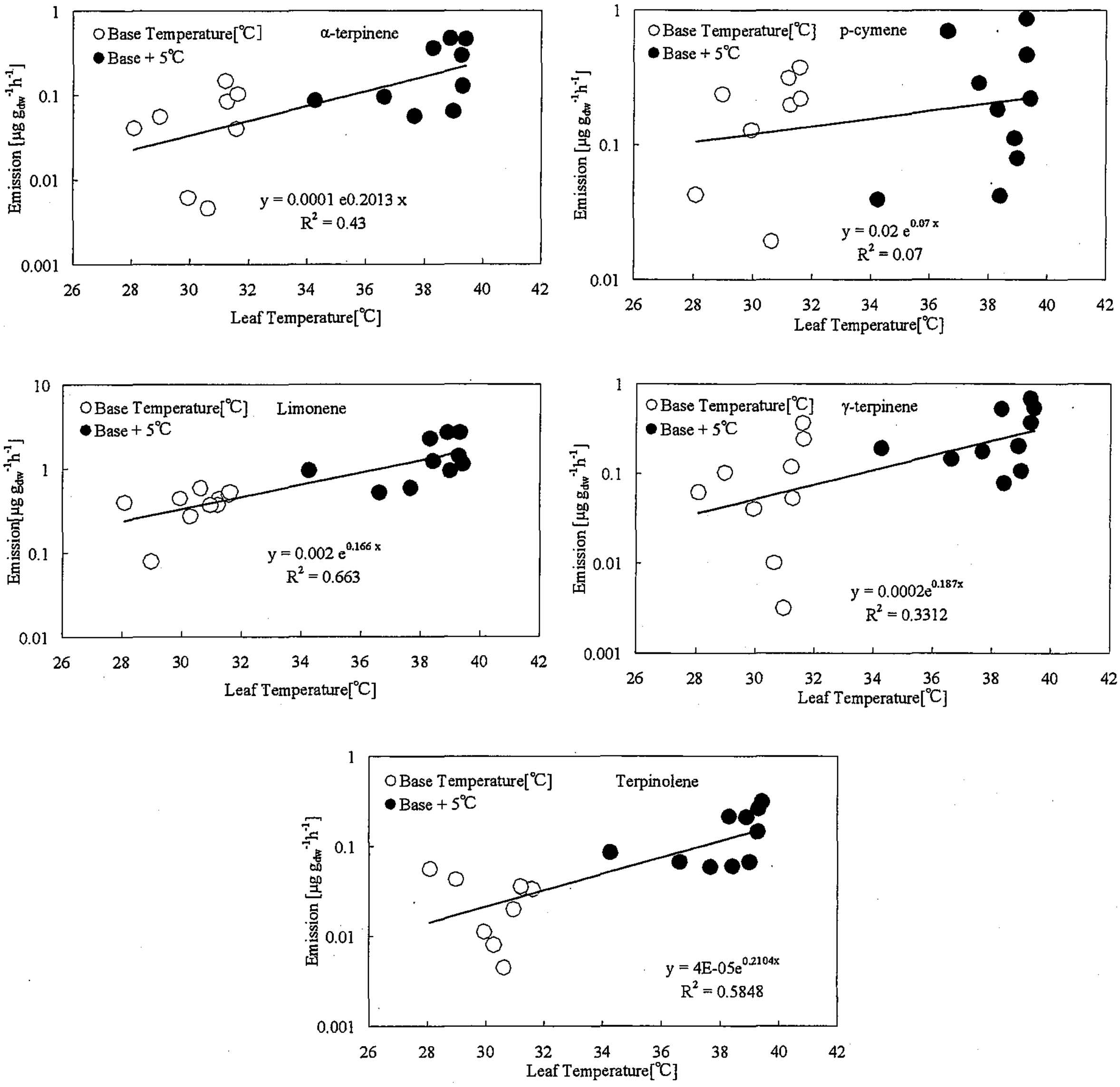


図 3-19　光量 335μmol $m^{-2}s^{-1}$ におけるスギからの
モノテルペン類の発生量と葉温との関係(続き)

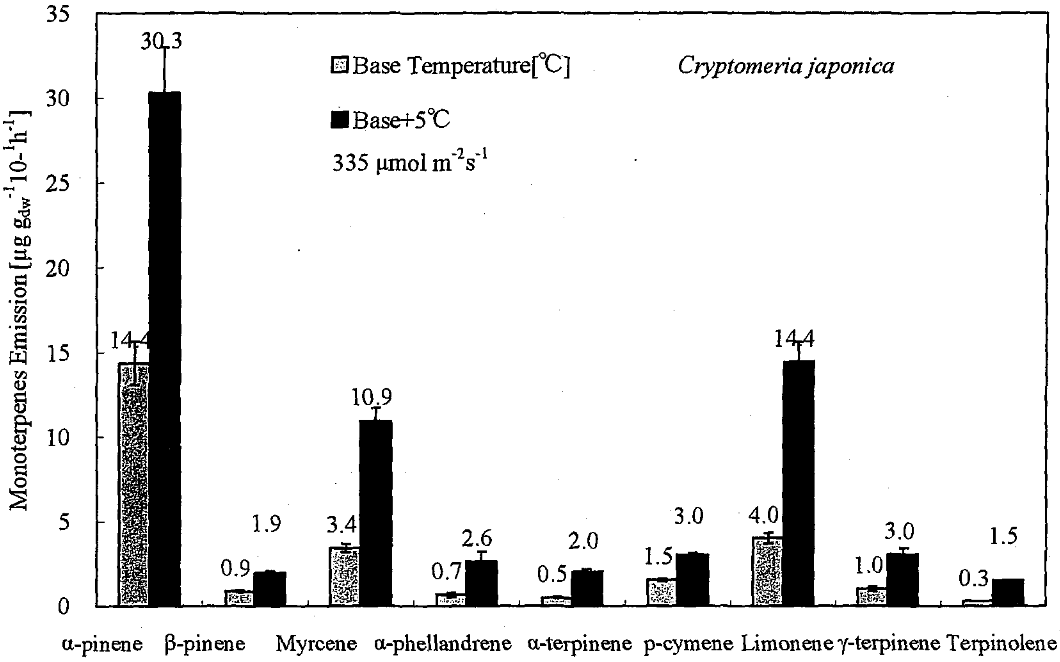


図 3-20　スギから発生するモノテルペン類の日積算発生量の葉温依存性の比較

3.3.3.3　ヒノキ

実験は，2005年8月11，12日及び9月12，13，14日に実施した。8月11日はチャンバー内光量を335μmol $m^{-2}s^{-1}$一定に制御，気温をベース気温に設定して実施し，12日は高温に設定して実施した。9月12，13，14日は実験の再現性を確認する目的で，チャンバー内光量を335μmol $m^{-2}s^{-1}$一定に制御，気温をベース気温に設定して実施した。図3-21にヒノキからのモノテルペン類発生量と葉温との関係を示す。この解析結果から，ヒノキからのモノテルペン類の発生量は葉温の増加に伴い概ね指数的に増加していることが認められた。α-フェランドレン，γ-テルピネンでは，葉温依存性が高い結果となり，決定係数R^2が0.55，0.53と比較的高い値を示している。逆に，β-ピネンでは葉温依存性が見られなかった。

図3-22にヒノキからのBVOC発生量の日積算発生量をモノテルペン類の種類ごとに比較した結果を示す。高温設定日でのα-フェランドレン，α-テルピネン，p-シメン，γ-テルピネンの発生量が4回のベース気温での平均値より6-5倍も増え，それ以外のモノテルペン類（β-ピネンを除く）は2倍程度に増えた。Tingey(1981)[3-22]モデルによる計算では2倍程度の発生量となる。本実験では，高温設定での発生量がベース気温での平均発生量より4.4倍の発生量となり，強い葉温依存性を示した。

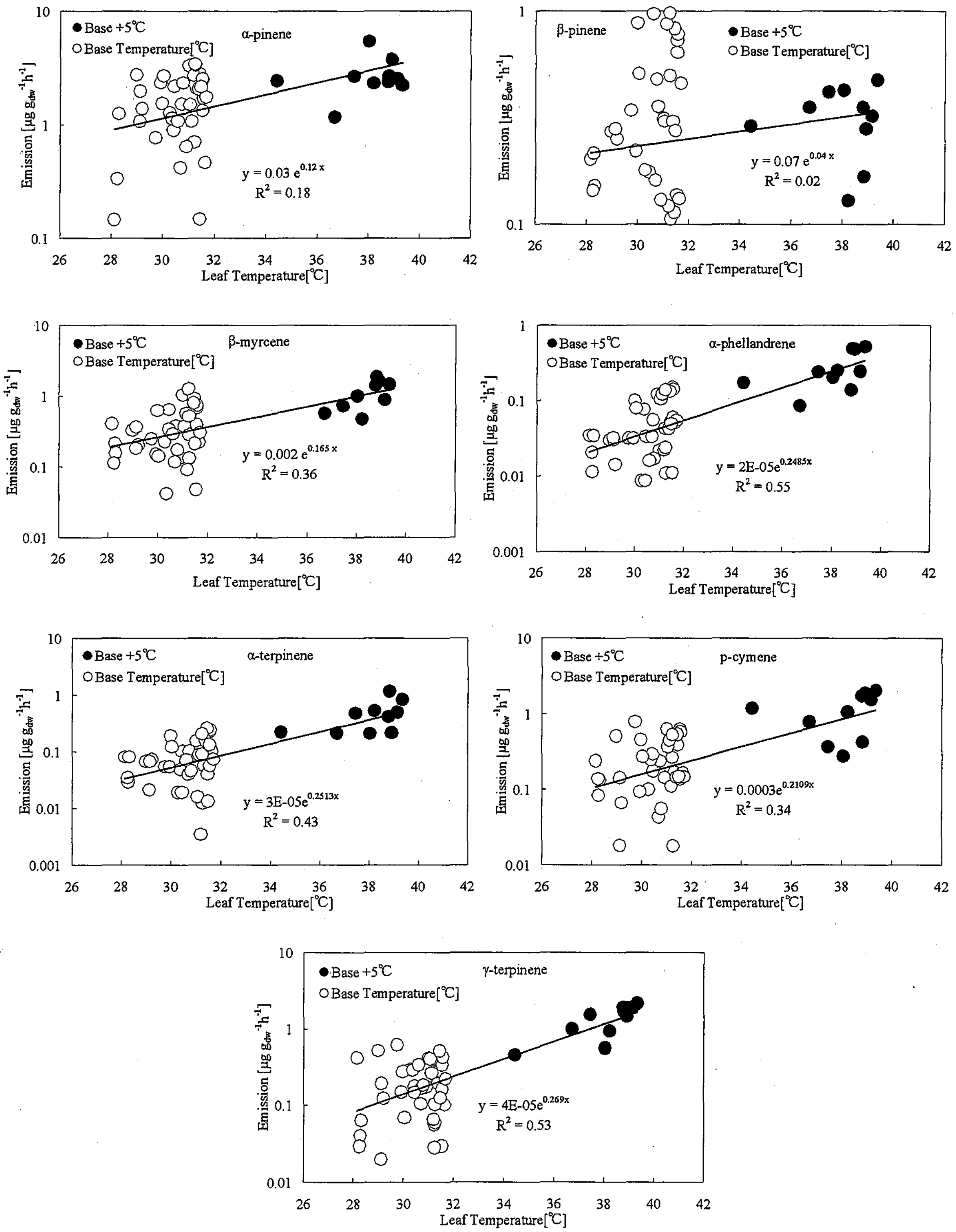


図 3-21　光量 335μmol $m^{-2}s^{-1}$ におけるヒノキからのモノテルペン類の発生量と葉温との関係

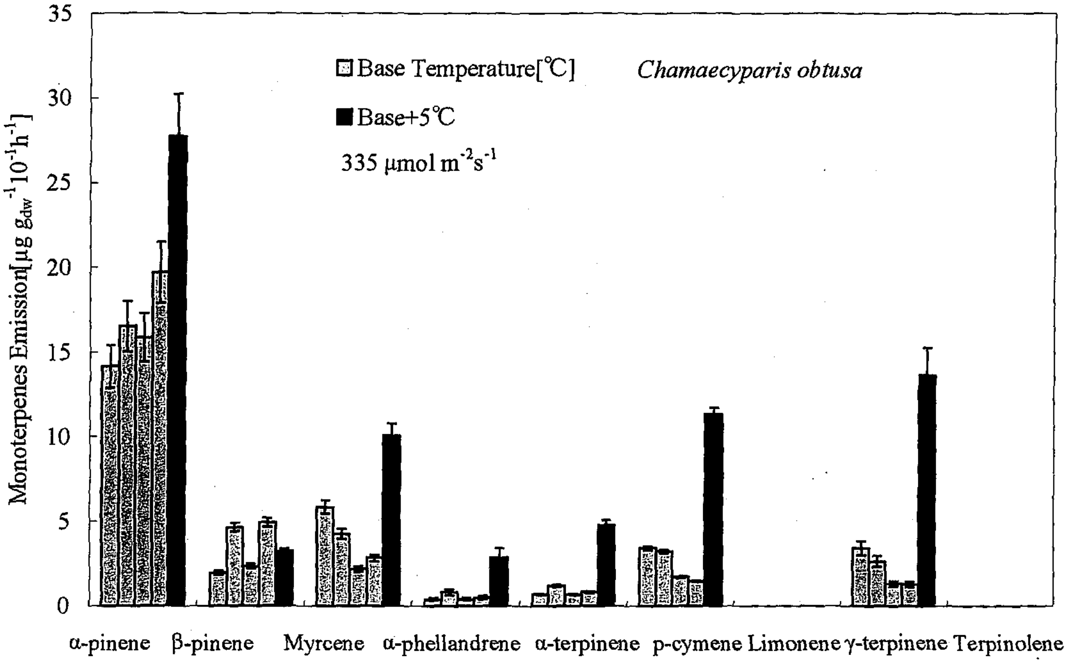


図 3-22　ヒノキから発生するモノテルペン類の日積算発生量の葉温依存性の比較

3.3.3.4　アカマツ

実験は，2005 年 8 月 22，23 日に実施した。22 日は，チャンバー内光量を 335μmol $m^{-2}s^{-1}$ 一定に制御，気温をベース気温に設定して実施し，23 日は高温に設定して実施した。図 3-23 には実験におけるアカマツからのモノテルペン類発生量と葉温との関係を示す。モノテルペン類の発生量は葉温の増加に伴い概ね指数的に増加した。α-ピネンは，葉温依存性が高い結果となり，決定係数 R^2 が 0.52 と比較的高い値を示した。

図 3-24 にスギからの BVOC 発生量の日積算発生量をモノテルペン類の種類ごとに比較した結果を示す。高温設定日での α-フェランドレン，α-ピネンの発生量がそれぞれ 4 倍，3 倍に増え，最も強い葉温依存性を示した。それ以外のモノテルペン類は 1-2 倍程度増えた。Tingey(1981)[3-22]のモデルと比較すると，8 月 22 日，23 日の平均葉温値は 30.4，38.1℃で補正係数は 1.0，2.0 であり，モデル計算では 2 倍程度の発生量となる。本研究では，アカマツからの高温設定日の日積算発生量がベース気温設定日の発生量の 2.2 倍となり，Tingey(1981)[3-22]のモデル計算と概ね一致した。

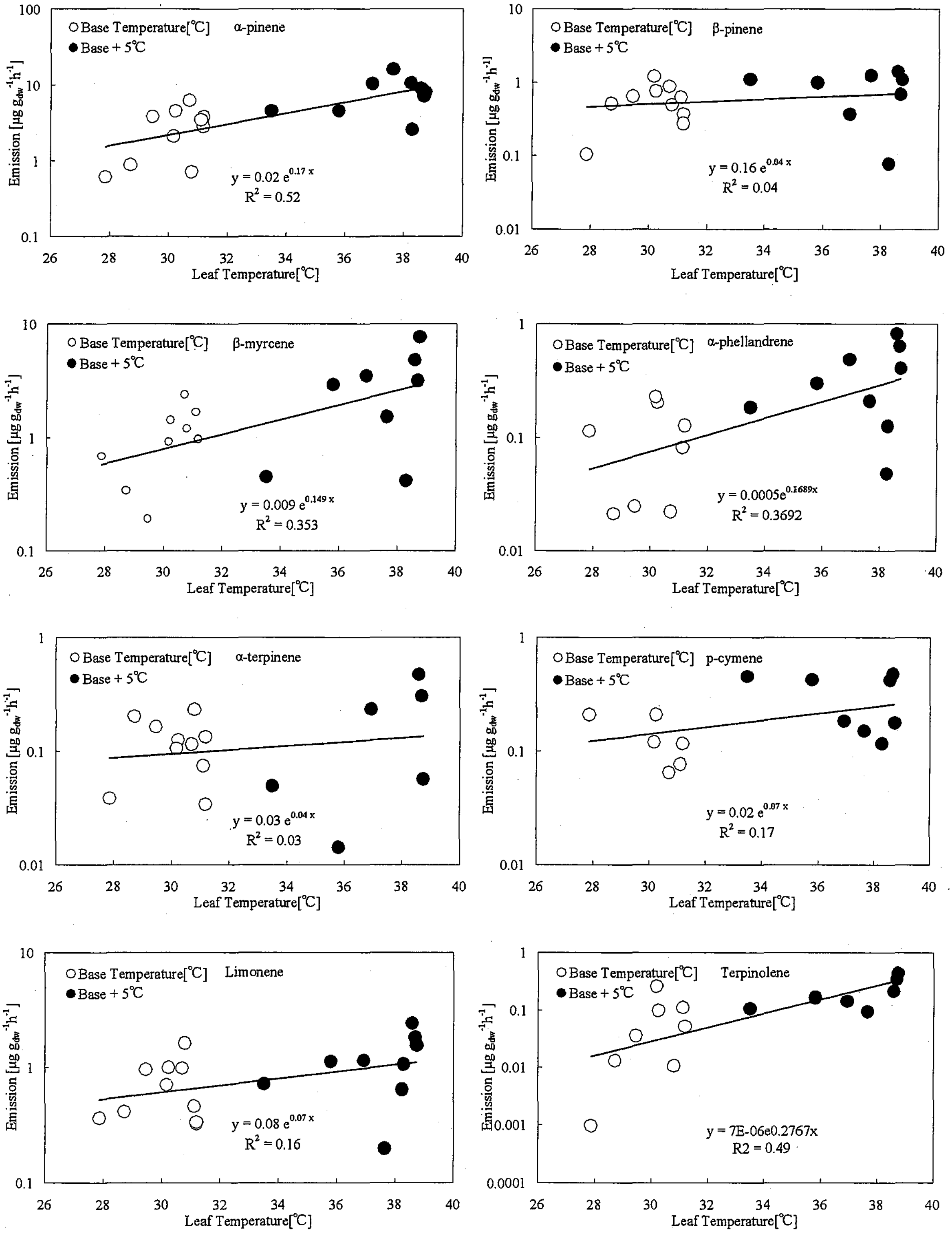


図 3-23　光量 335μmol m^{-2}s^{-1} におけるアカマツからの
モノテルペン類の発生量と葉温との関係

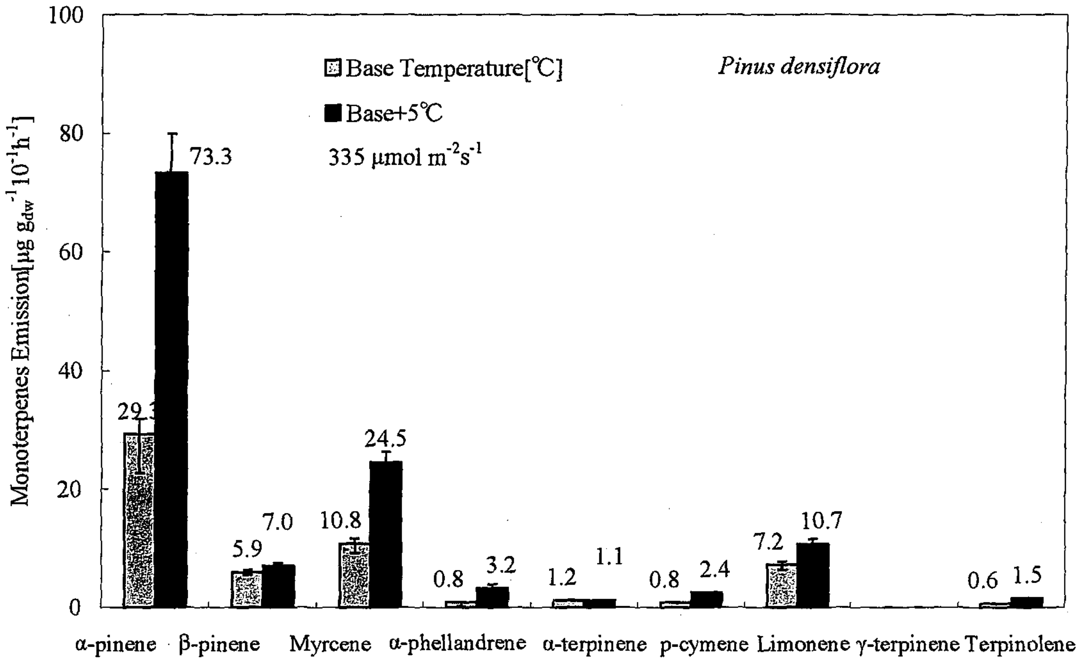


図 3-24　アカマツから発生するモノテルペン類の日積算発生量の葉温依存性の比較

3.3.3.5　イネ

実験は，8 月 17，20 日に実施した。17 日は，チャンバー内光量を 1000μmol $m^{-2}s^{-1}$ 一定に制御，気温をベース気温に設定して実施し，23 日は高温に設定して実施した。図 3-25 にイネからのモノテルペン類発生量と葉温との関係を示す。この解析結果から，イネからのモノテルペン類の発生量が葉温の増加に伴い概ね指数的に増加していることがわかる。リモネンは，葉温依存性が高い結果となり，決定係数 R^2 が 0.41 と比較的高い値を示したが，他のモノテルペン類は弱い葉温依存性を示した。図 3-26 にイネからの BVOC 発生量の日積算発生量をモノテルペン類種類ごとに比較した結果を示す。β-ピネンを除くと高温設定日の発生量が 1.3 倍から 2 倍程度増えた。この結果は，Tingey(1981)[3-22]のモデル計算と概ね一致した。

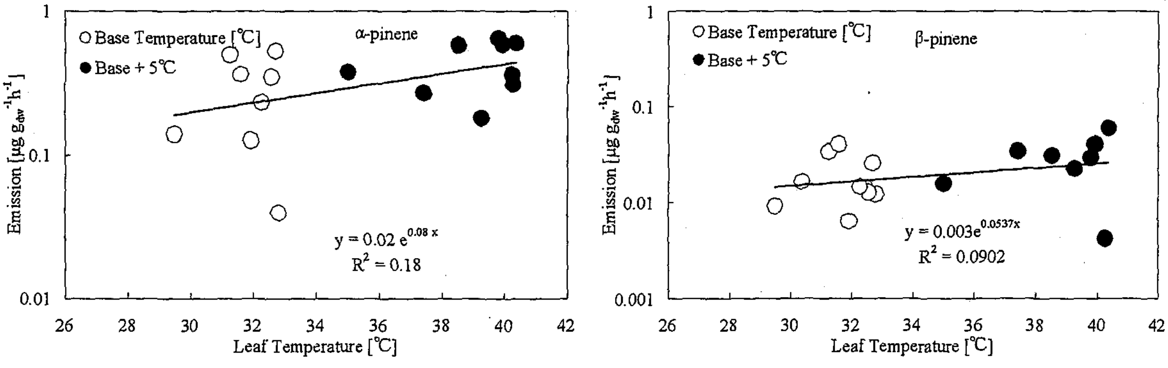


図 3-25　光量 1000μmol $m^{-2}s^{-1}$ におけるイネからの
モノテルペン類の発生量と葉温との関係

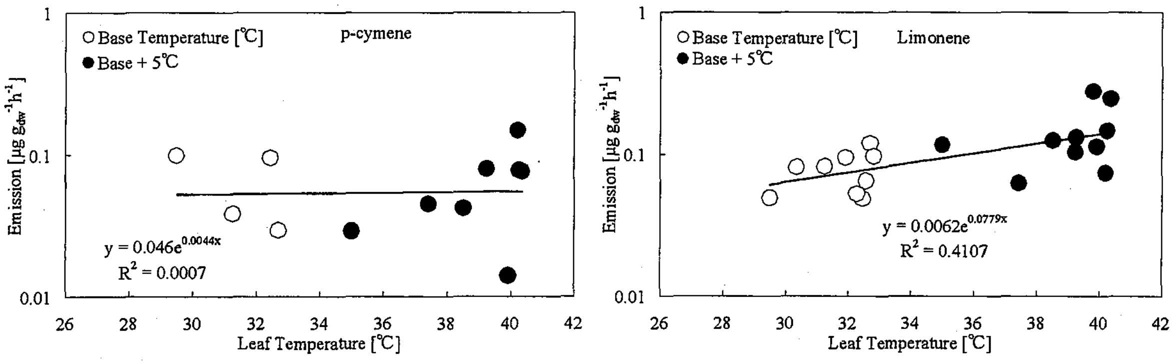


図 3-25　光量 1000μmol $m^{-2}s^{-1}$ におけるイネからの
モノテルペン類の発生量と葉温との関係(続き)

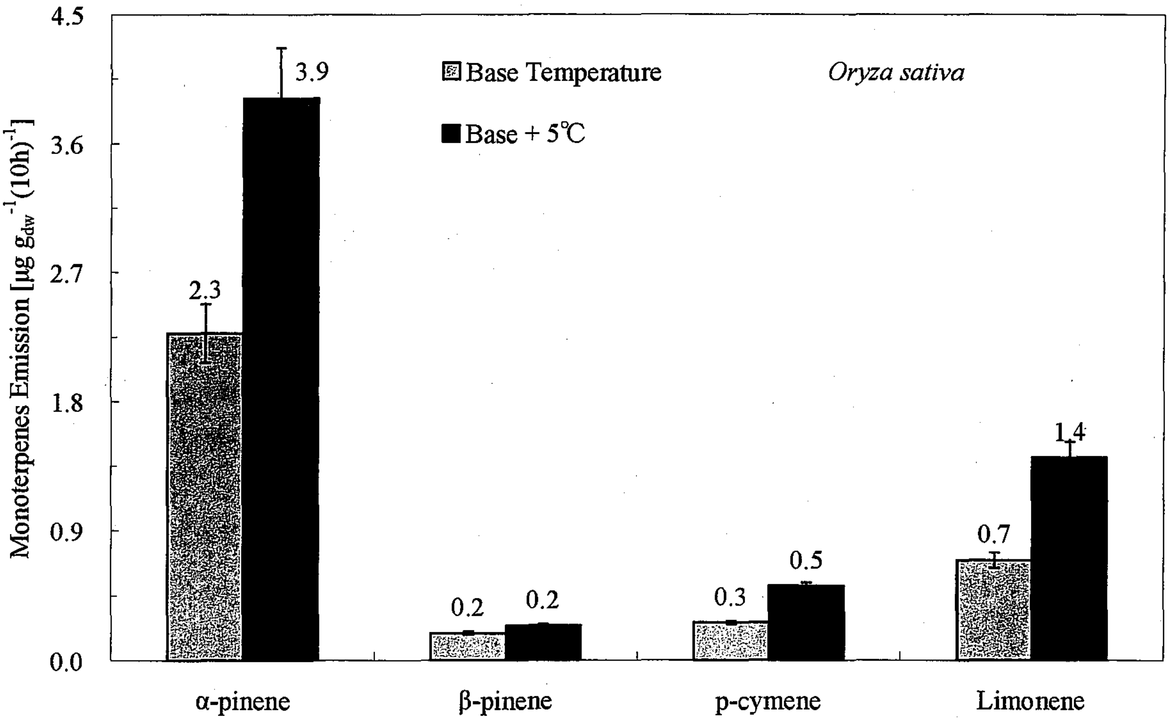


図 3-26　イネから発生するモノテルペン類の日積算発生量の葉温依存性の比較

3.3.4　考察

コナラからのイソプレン発生量は葉温に強く依存し，Guenther ら (1993)[3-8]のモデルで説明することができた。イソプレンは広葉樹の葉の気孔から排出されるため，葉温が高くなるほど気孔開度が大きくなり，発生量も増えると説明できる。また，Sharkey ら (1995)[3-29]は植物がイソプレンを発生するのは植物自身を高温から守るためであり，植物を 20℃以下の環境下に置くとイソプレンを発生しないと報告している。これも葉温がある範囲内で高くなるとイソプレン発生量が増えることを説明できる。針葉樹のスギ，ヒノキ，アカマツ

について，Tingey(1981)[3-22]のモデルと比較すると，実験は全体的にさらに強い葉温依存性を示した。この原因として考えられる一つの原因は，Tingey(1981)[3-22]と本実験で用いた樹木が異なることが葉温依存性に差が出た可能性として考えられる。また，Tingey(1981)[3-22]のモデル式では，経験係数 β が樹木により異なる値をとる。本実験では，β の値を一般的に標準とされている 0.09K^{-1} とした。本実験で用いた樹木の β の値が，0.09K^{-1} とは異なっている可能性が高い。本研究では近畿圏における夏季の発生量を推定することが目的であるため，葉温が 10℃や 20℃の低い環境状態での BVOC 発生量の実験を実施していない。葉温幅を広く取る実験を実施すれば，樹木ごとの β の値を算定することができるが，それは今後の課題となる。

3.4　樹木からのBVOC発生量の光量依存性

Guenther(1993)[3-8]のモデル式によれば，一般的に広葉樹は葉温と光量の両方の影響を受け，針葉樹は光量の影響を受けず葉温のみの影響を受けるとされている。イソプレンは広葉樹の気孔から排出される。そのため夜になり葉の気孔が閉じられると，イソプレンは排出されない。それと比較して，針葉樹からのモノテルペン類は，合成された後に植物の体中に蓄えられ夜にも発生が生じるため，光量に関係なく葉温のみに依存するとされている。しかし，Yokouchi ら(1984)[3-25]がアカマツを対象とした実験では，気温を一定に制御した環境での α-ピネン発生量が光量に依存したと報告している。また，Steinbrecher[3-30]は，トウヒからの α-ピネン発生量も光量に明確に影響を受けていることを示している。

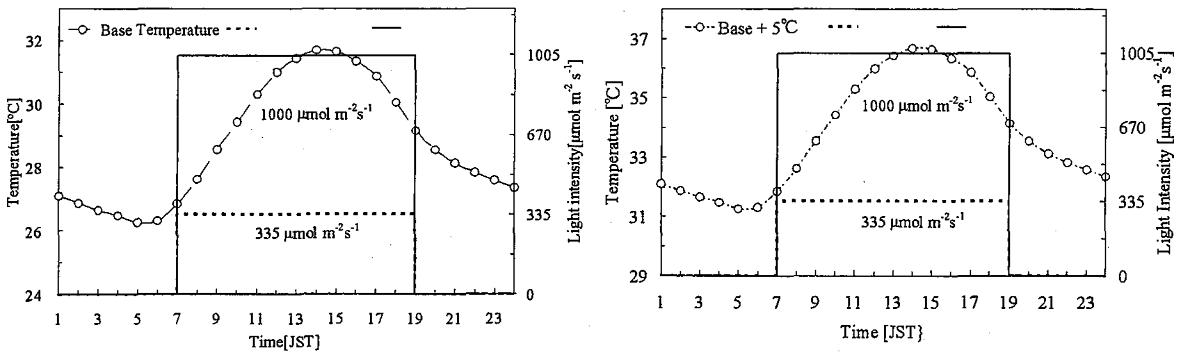
ここでは，広葉樹のコナラからのイソプレン発生量の光量依存性を Guenther(1993)[3-8]のイソプレン発生量モデル式と比較しながら検討し，針葉樹に関しては既往研究通り光量依存性がないのかを，また，アカマツの光量依存性についてはその実態を，実験により調べた。

3.4.1 供試樹木

3.3 節での供試樹木と同じく，広葉樹のコナラ，針葉樹のスギ，ヒノキ，アカマツ及びイネを実験対象とした。

3.4.2　実験方法

実験は図 3-27 に示すように，2 つの条件で行った。1 つは図 3-27 の左図に示すようにベース気温を設定し，光量を 335μmol $m^{-2}s^{-1}$ 一定と光量を 1000μmol $m^{-2}s^{-1}$ 一定に制御した実験結果の比較，もう 1 つは図 3-27 の右図に示すように高温に設定し，光量を 335μmol $m^{-2}s^{-1}$ 一定と光量を 1000μmol $m^{-2}s^{-1}$ 一定に制御した実験結果の比較である。そして，3.2.3 節で述べたサンプリング方法と 3.2.4 節で述べた分析方法を用い，各供試樹木からの BVOC 発生量を測定し，樹木ごとに同じ気温設定における異なる光量での発生量を比較し，光量依存性を調べた。



左図：ベース気温設定状態での異なる光量制御；右図：高温設定状態での異なる光量制御

図 3-27　光量依存性実験における実験条件設定

3. 4. 3　実験結果

3. 4. 3. 1　コナラ

実験は，7 月 31 日及び 8 月 1，2，3，4 日に実施した。7 月 31 日は気温をベース気温に設定し，光量を 335μmol m^{-2}s^{-1} 一定に制御して実験を実施し，8 月 1，4 日は光量を 1000μmol m^{-2}s^{-1} 一定に制御して実験を実施した。8 月 2 日は気温を高温に設定し，光量を 335μmol m^{-2}s^{-1} 一定に制御して実験を実施し，3 日は光量を 1000μmol m^{-2}s^{-1} 一定制御して実験を実施した。

図 3-28 に実験結果におけるコナラからのイソプレン発生量と光量との相関関係を示す。左図はベース気温設定状態での光量依存性結果を示す，右図は高温設定状態での光量依存性結果を示す。

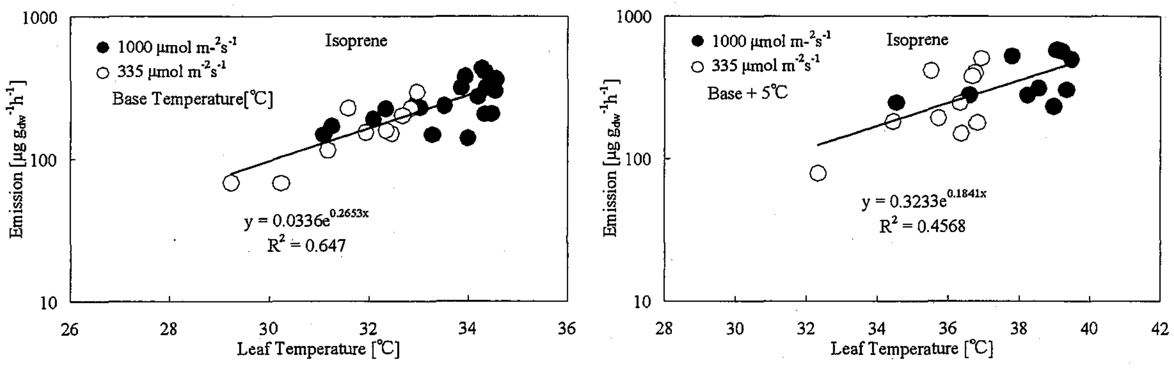


図 3-28　コナラからのイソプレン発生量と光量との相関関係

図 3-28 の図からわかるように，光量の増加に連れてイソプレン発生量も増加していることがわかる。それと同時に葉温も上昇し，その影響で，イソプレン発生量が増加していることもわかる。つまり，この結果には光量と葉温の両方が発生量に影響を及ぼしているので，図 3-28 から単純に光量の影響部分のみを見いだすことができない。そこで，Guenther(1993) [3-8]のモデルを用い，葉温の影響を補正することを考えた。光量をそれぞれ 335μmol m^{-2}s^{-1} と 1000μmol m^{-2}s^{-1} 一定に制御したので，両者の光量補正係数 C_L はそれぞれ

0.72, 1.00 であり，光量が 1000μmol $m^{-2}s^{-1}$ 時の発生量が 335μmol $m^{-2}s^{-1}$ 時の発生量の 1.0/0.72 の 1.39 倍となることを示している。7 月 31 日，8 月 1，2，3，4 日の日積算平均葉温値はそれぞれ 31.7，33.5，38.2，33.4℃であった。この時の葉温補正係数 C_T はそれぞれ 1.24，1.51，1.93，1.37 となるので，この 4 日間の日平均発生量をこれらの C_T で割ることにより葉温の影響を補正し，光量による影響部分のみを計算した。その結果，8 月 1 日，3 日，4 日の光量の影響のみによる発生量の増加が 7 月 31 日の発生量のそれぞれ 1.32，1.49，1.24 倍であり，Guenther (1993) [3-8] のモデル計算値 1.39 と近い値となった。コナラからのイソプレン発生量の光量依存性についても Guenther (1993) [3-8] のモデルと定量的にほぼ一致する結果が得られた。

図 3-29 は，本研究におけるコナラからのイソプレン発生量の葉温・光量依存性のまとめとしてイソプレン発生量の日変動を示した図である。この図から，夜になると，イソプレン発生量が 0 になり，朝から，葉温と光量の増加に伴い発生量の増加が続き，葉温が高く光量が強い 14 時から 16 時に最大発生量となり，その後，葉温と光量の低下に伴い，発生量も減少していることが明確にわかる。実験結果を Guenther (1993) [3-8] のモデルと比較した結果，発生パターンは一致しているが，発生量はモデル計算値より高かった。

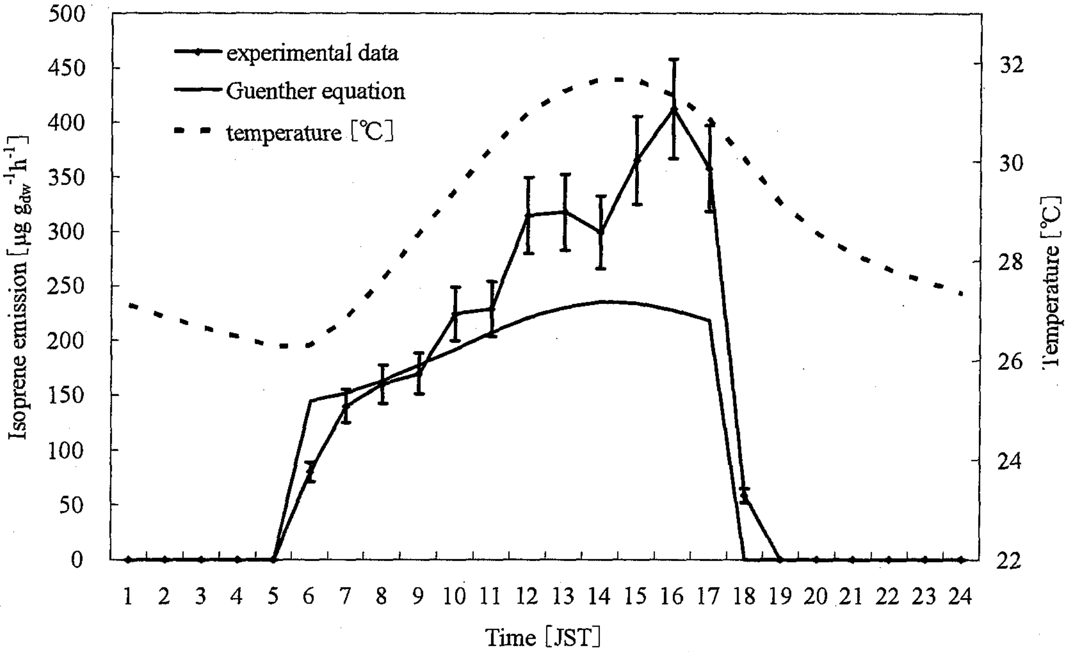


図 3-29　コナラからのイソプレン発生量の
日変動及び Guenther (1993) [3-8] モデルとの比較

3.4.3.2 スギ

実験は，8 月 5 日，15 日に行った。両日共に気温はベース気温に設定し，8 月 5 日は光量を 335μmol $m^{-2}s^{-1}$ 一定に制御し，8 月 15 日は光量を 1000μmol $m^{-2}s^{-1}$ 一定に制御して実験を実施した。図 3-30 にスギから発生するモノテルペン類発生量と光量および葉温との関係を示す。光量の増加に伴い発生量が増え，それと同時に，光量の影響を受け，葉温も増加

し，発生量が増えている。これにより，モノテルペン類の発生量が両方の影響を受けていることが考えられる。ただし，Tingey(1981)[3-22]のモデル式では，モノテルペンの発生量は葉温のみの変数となっており，Guenther(1993)[3-8]の式のように，葉温と光量の影響を分離することができない。そのため，本研究では，日積算単位で比較し，それをTingey(1981)[3-22]のモデル式で説明できるかを検討した。図3-31に2回の実験結果におけるスギからのモノテルペン類の日積算発生量をモノテルペン類の種類ごとに示した。光量を1000μmol $m^{-2}s^{-1}$一定に制御した実験結果を光量335μmol $m^{-2}s^{-1}$一定に制御した実験結果と比較すると，リモネンが最大で2.1倍，α-ピネンが最小で1.2倍となり，平均して，1.5倍となった。一方，光量が高く設定した日と低く設定した日の平均葉温値はそれぞれ32.4，30.4であり，Tingey(1981)[3-22]のモデル式での葉温補正係数は1.2，1.0となり，スギからのモノテルペン類の発生量は光量の影響も受けている可能性が示唆された。

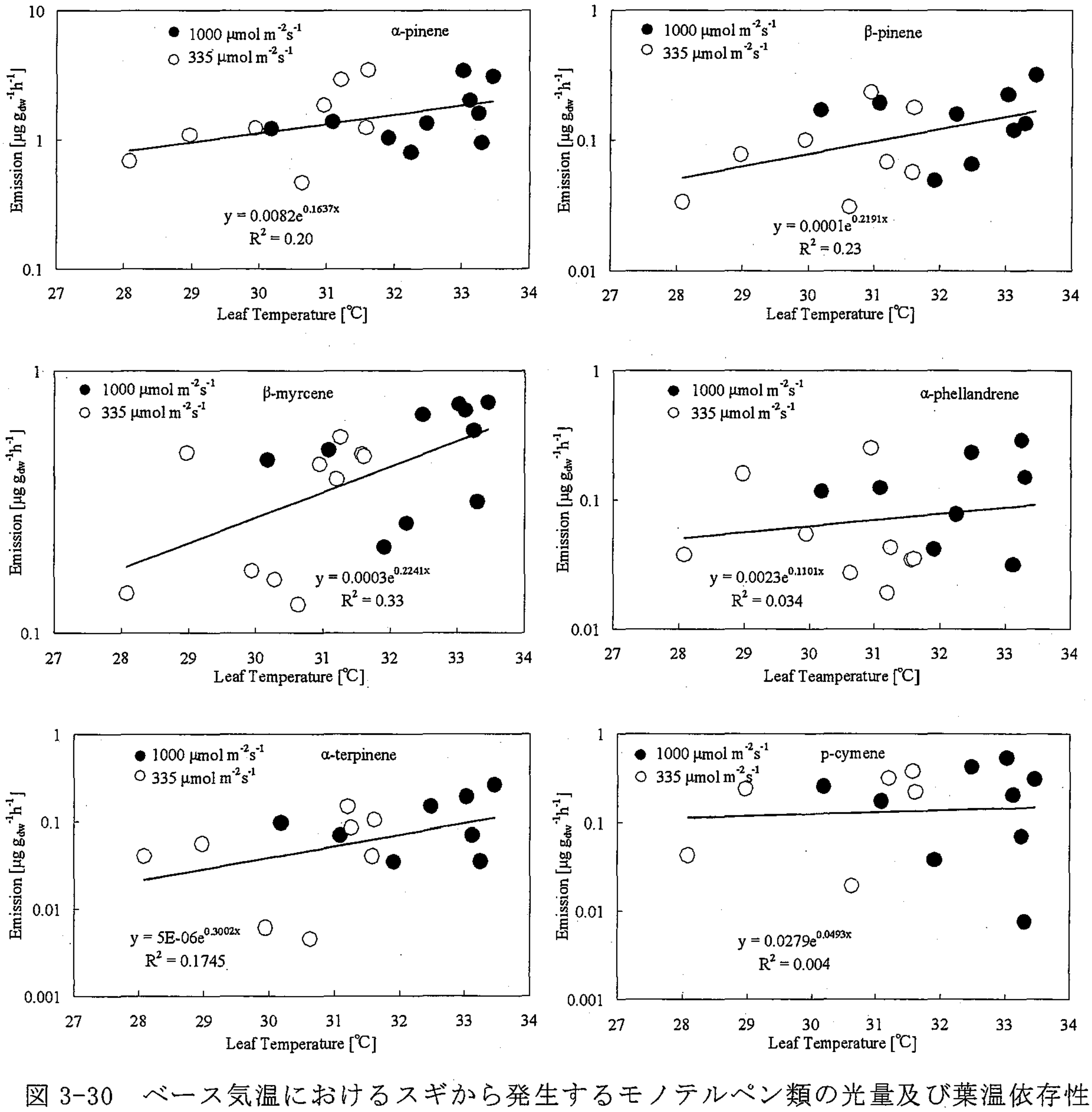


図3-30　ベース気温におけるスギから発生するモノテルペン類の光量及び葉温依存性

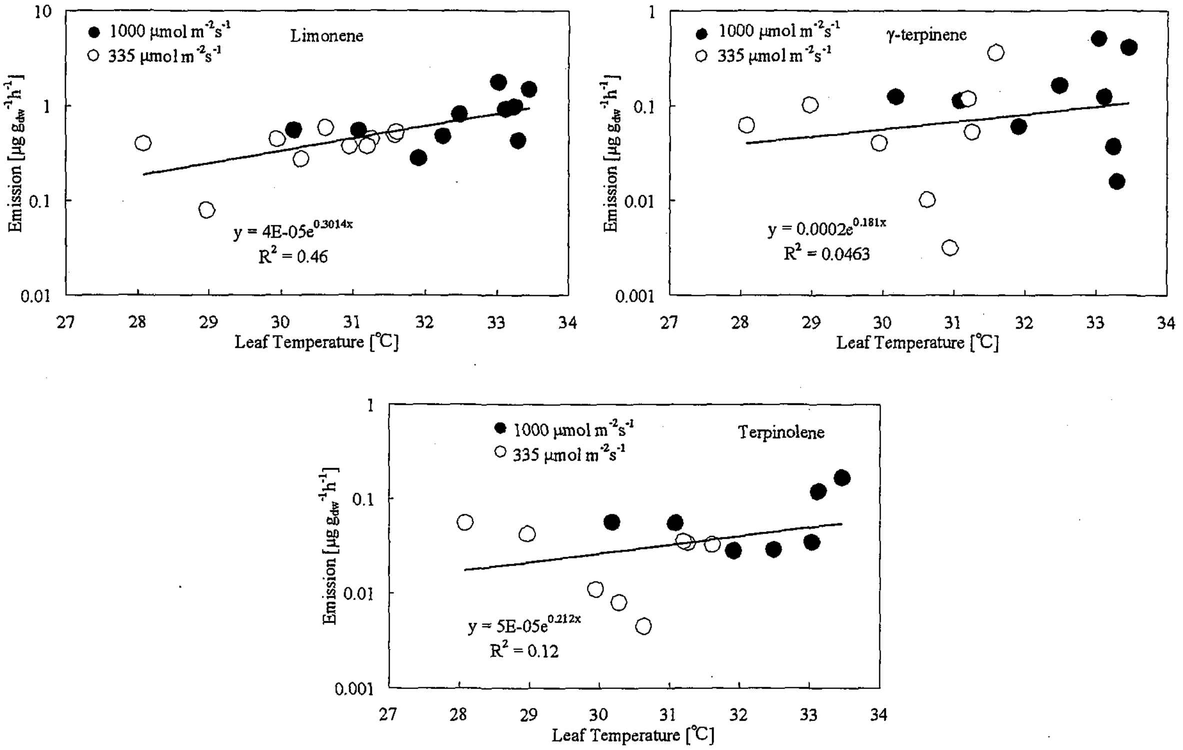


図 3-30 ベース気温におけるスギから発生するモノテルペン類の光量及び葉温依存性(続き)

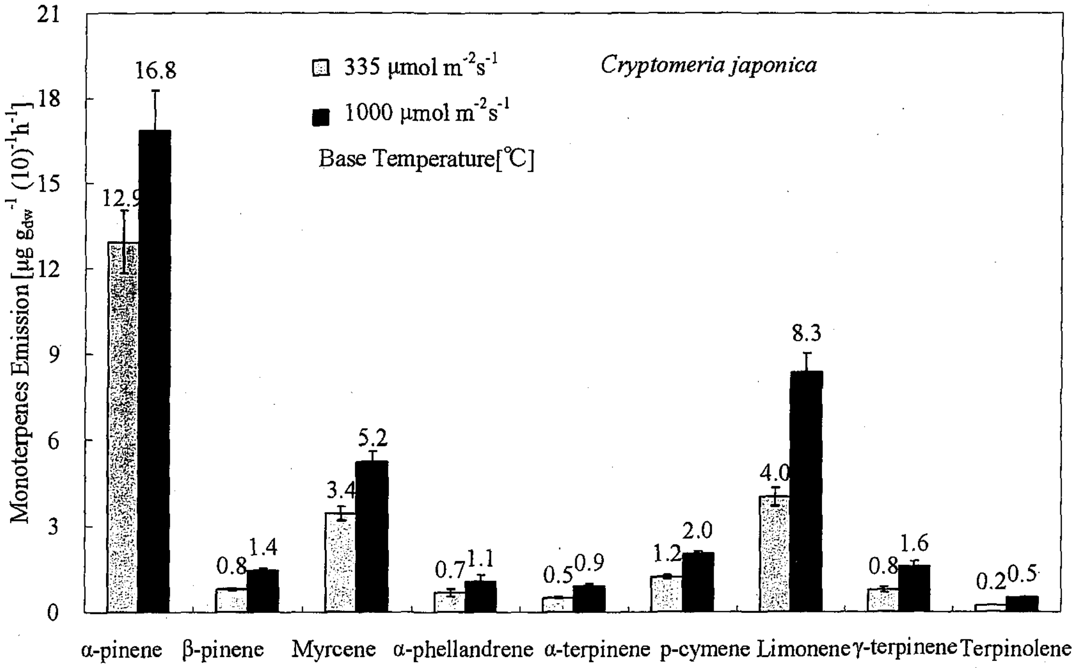


図 3-31 ベース気温におけるスギから発生するモノテルペン類の日積算量の比較

3.4.3.3　ヒノキ

実験は，9 月 11，12，13 日に実施した。3 日間共に気温はベース気温に設定し，12，13 日には光量を 335μmol m^{-2}s^{-1}一定に制御し，11 日には光量を 1000μmol m^{-2}s^{-1}一定に制御して実験を実施した。図 3-33 にヒノキから発生するモノテルペン類発生量と光量および葉温との関係を示す。図 3-33 からヒノキからのモノテルペン類発生量もスギと同様の傾向があることをわかる。ヒノキの光量依存性もスギと同じように検討した。図 3-34 に示すように，光量を高く制御した日のβ-ミルセン発生量が 2.4 倍で最大となり，α-テルピネン発生量が 1.1 倍で最小となり，平均で 1.4 倍となった。一方，光量を 1000μmol m^{-2}s^{-1}一定に制御した日と 335μmol m^{-2}s^{-1}一定に制御した日での平均葉温がそれぞれ 31.3，30.3 であり，モデル上では 1.1 倍の増加量となり，ヒノキもスギと同じように光量の影響を受けている可能性が考えられる。

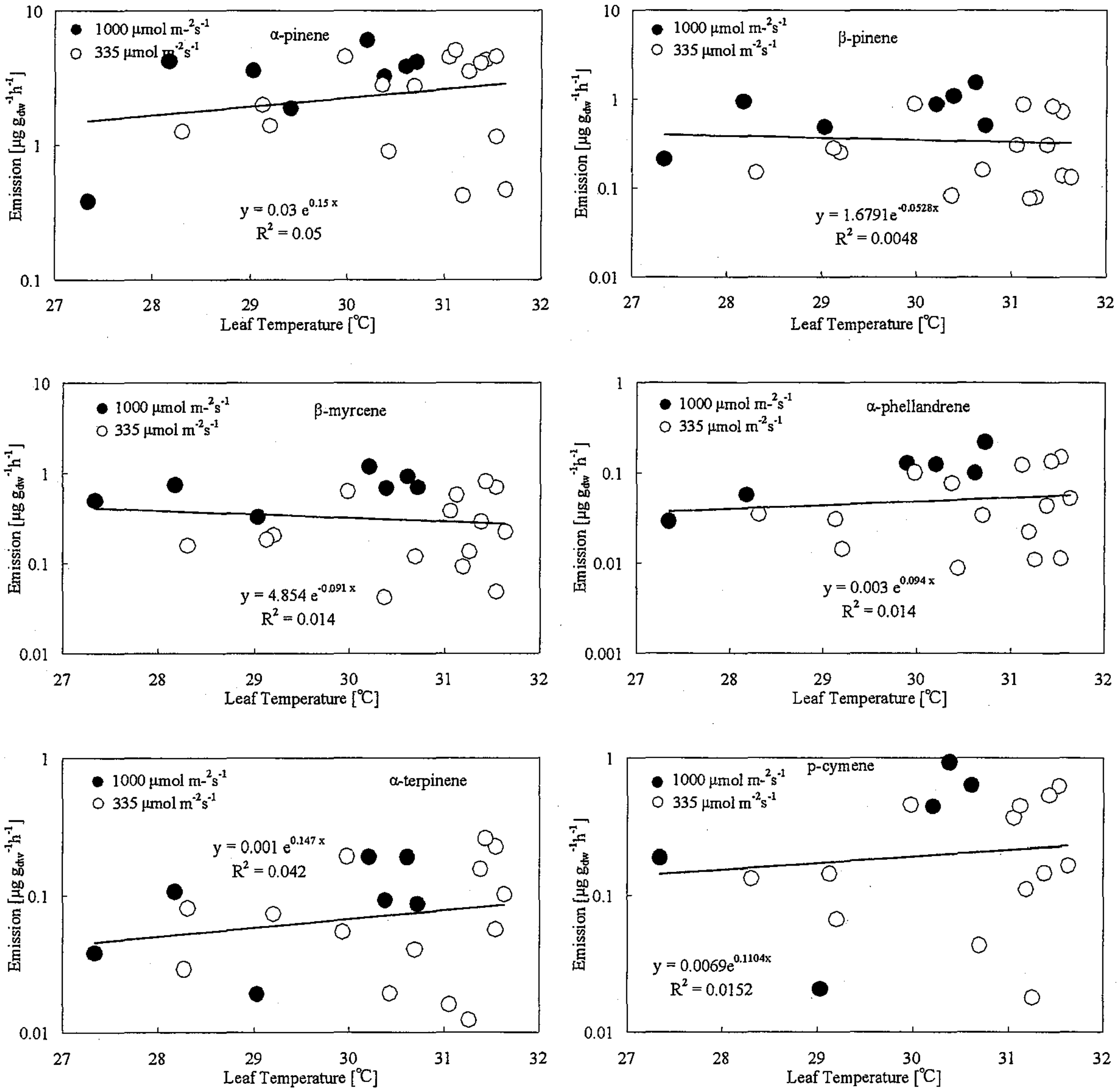


図 3-32　ベース気温におけるヒノキから発生するモノテルペン類の光量及び葉温依存性

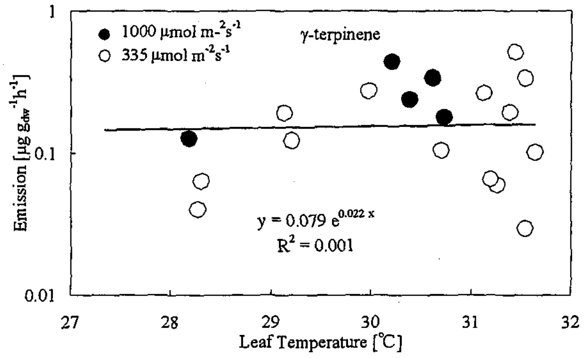
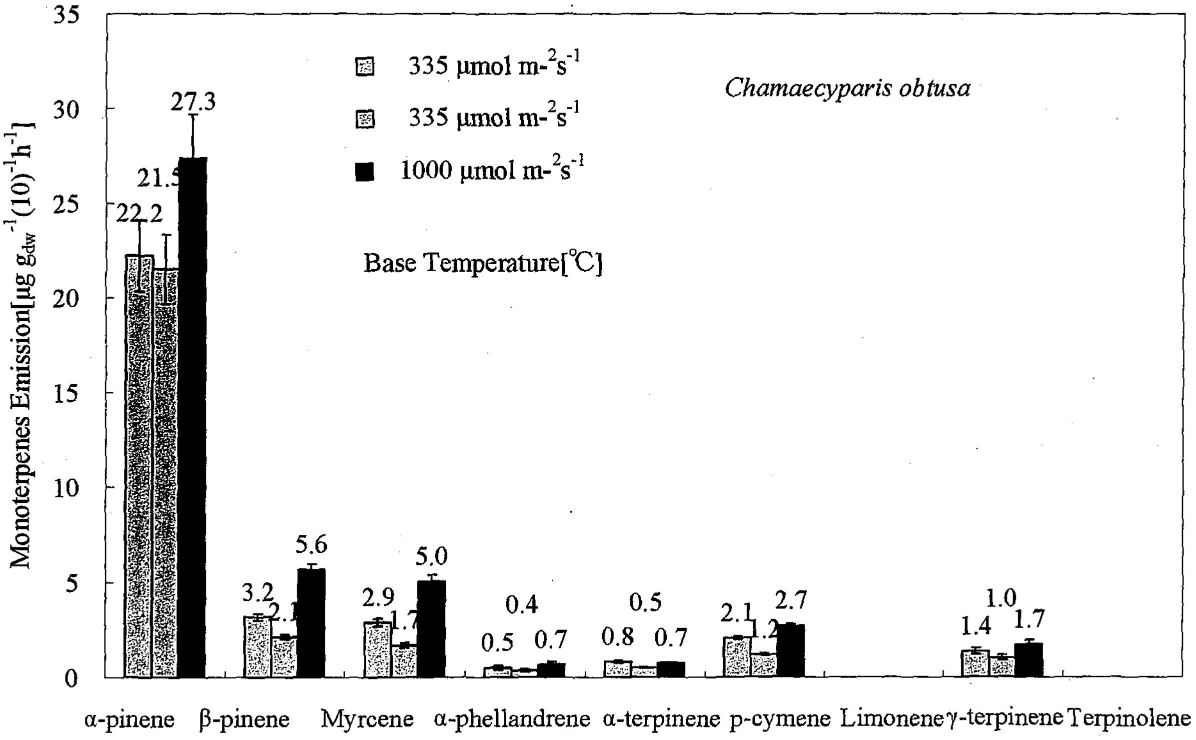


図 3-32　ベース気温におけるヒノキから発生するモノテルペン類の光量及び葉温依存性(続き)



3-33　ベース気温におけるヒノキから発生するモノテルペン類の日積算量の比較

3.4.3.4　アカマツ

実験は，8 月 22，26，28 日に実施した。3 日間共にベース気温に設定し，8 月 22 日には光量を 335μmol $m^{-2}s^{-1}$ 一定に制御し，8 月 26，28 日には光量を 1000μmol $m^{-2}s^{-1}$ 一定に制御して実験を実施した。図 3-34 にアカマツから発生するモノテルペン類発生量と光量および葉温との関係を示す。図 3-34 でもアカマツからのモノテルペン類の発生量が光量の増加に伴い発生量が増えると共に，葉温も上昇し発生量が増加していると考えられる。そこで，スギ，ヒノキと同じような分析をした。まず，3 日間のモノテルペン類発生量の日積算量

を算出し，モノテルペン類の種類ごとに比較した。この結果を図 3-35 に示す。図 3-35 から 1000μmol $m^{-2}s^{-1}$ 一定に制御した日の発生量が 335μmol $m^{-2}s^{-1}$ 一定に制御した日の発生量に比べ，テルピノレンの発生量が最大で 4.3 倍で最大となり，α-テルピネンの発生量が 0.9 倍で最小となり，平均で，2.4 倍となった。特に発生量の半分以上を占めるα-ピネンの発生量が 2.5 倍増加したのは注目される。一方，光量が高い日と低い日での平均葉温はそれぞれ 30.6，30.1℃であり，Tingey(1981)[3-22]のモデル式での葉温補正係数は 1.01，1.06 で，モデル上では 1.1 倍の増加量となるが，本実験では 2.4 倍の増加量となり，アカマツの場合は，葉温のみの変数では BVOC の発生量を説明できないことが示唆され，Yokouchi ら (1984)[3-25]と同様にアカマツは光量の影響を受けるという結果を得た。

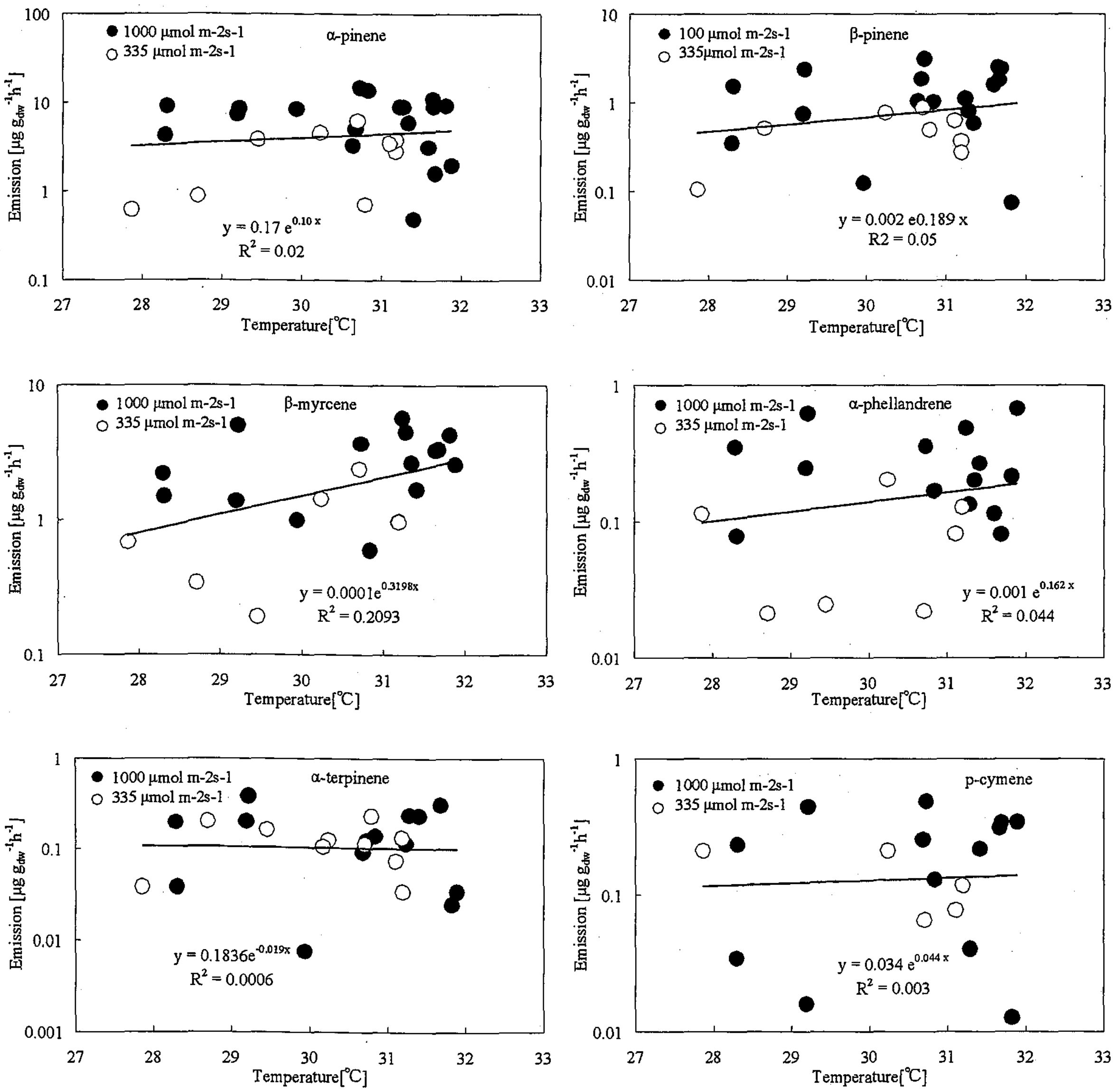


図 3-34　ベース気温におけるアカマツから発生するモノテルペン類の光量及び葉温依存性

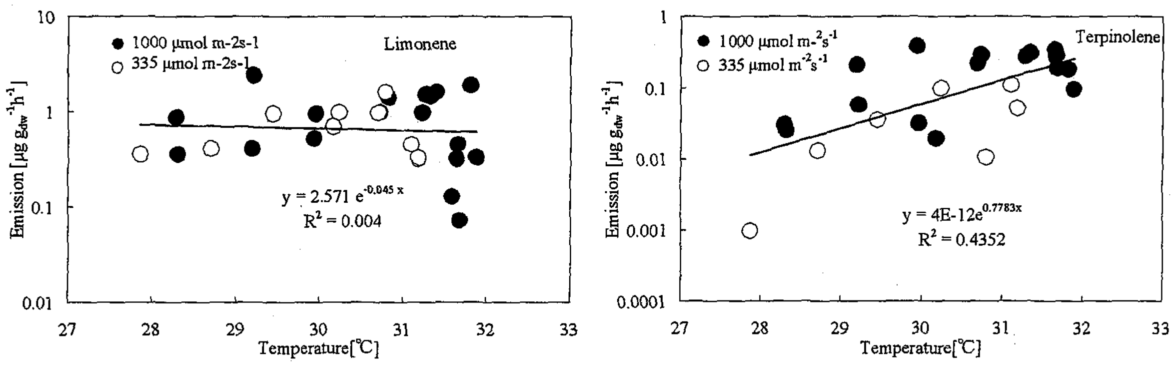


図 3-34　ベース気温におけるアカマツから発生する
モノテルペン類の光量及び葉温依存性(続き)

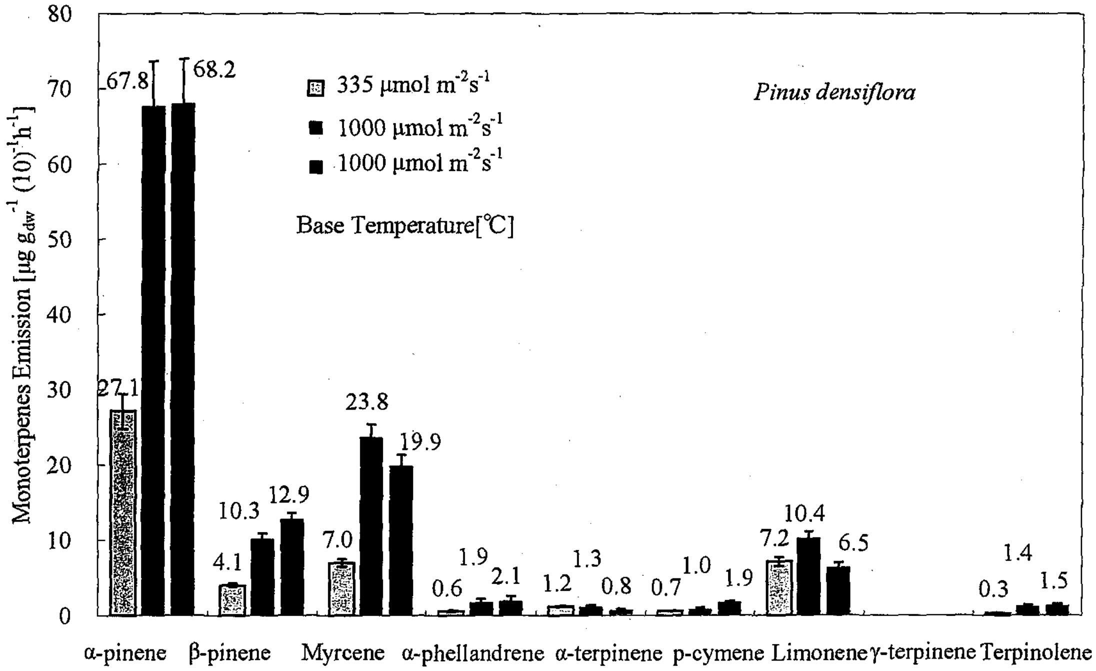


図 3-35　ベース気温におけるアカマツから発生するモノテルペン類の日積算量の比較

3.4.4　夜間における測定

イソプレンは光合成の際の生成物で，広葉樹の葉の気孔から排出され，また，植物の体の中に蓄えられないため，光合成が行われない環境下では発生しない。図 3-29 で示したように，本実験でもこのことを確認することができた。それと比較して，多くの針葉樹(少なくともアカマツを除く)からのモノテルペン類は，葉温のみに依存し，光がない夜でも発生する。本研究では針葉樹のヒノキ，アカマツを対象とし，夜間での測定実験を行い，夜間と昼間での葉温依存性の違いを調べ，それと同時に葉温依存性と光量依存性を明確に示すアカマツが夜にモノテルペン類を発生するかについて調べた。

3.4.4.1　ヒノキ

実験は，9 月 14 日朝から 15 日の朝まで実施した。9 月 14 日朝から 15 日の朝までの間ベース気温に設定し，14 日の朝 7：00-19：00 までに光量を 335μmol $m^{-2}s^{-1}$ 一定に制御し，14 日 19：00-15 日の朝 7：00 まで光を消して実験した。図 3-36 に昼間と夜間におけるヒノキからのモノテルペン類発生量と葉温との関係を示す。ヒノキの昼間における葉温依存性実験では，葉温に約 8℃程度の差があったため明確な葉温依存性を確認できたが，昼間と夜間の比較では葉温差が約 4℃しかなく，昼間ほど明確な葉温依存性は確認されなかった。図 3-37 に夜間，昼間(光量が 335μmol $m^{-2}s^{-1}$，1000μmol $m^{-2}s^{-1}$)での積算発生量を示す。夜間は昼間の平均で，0.95 倍の発生量となり，夜間と昼間の平均葉温がそれぞれ 26.8，30.3 であり，Tingey(1981)[3-22]モデル式での葉温補正係数が 0.75，1.03 に相当し，モデル上では夜間の発生量が昼間の発生量の 0.72 倍となるが，本実験では 0.95 倍となり，夜間の葉温依存性は確認できなかった。

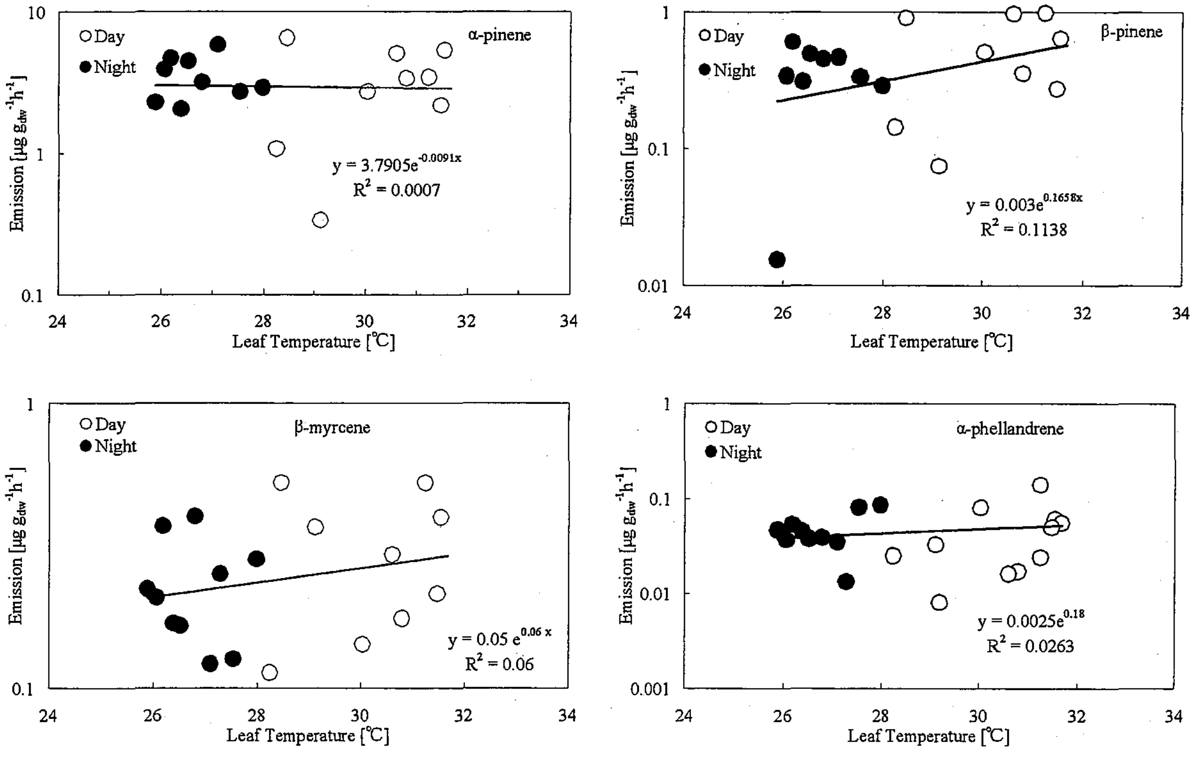


図 3-36　昼間と夜間におけるヒノキからのモノテルペン類の発生量と葉温との関係

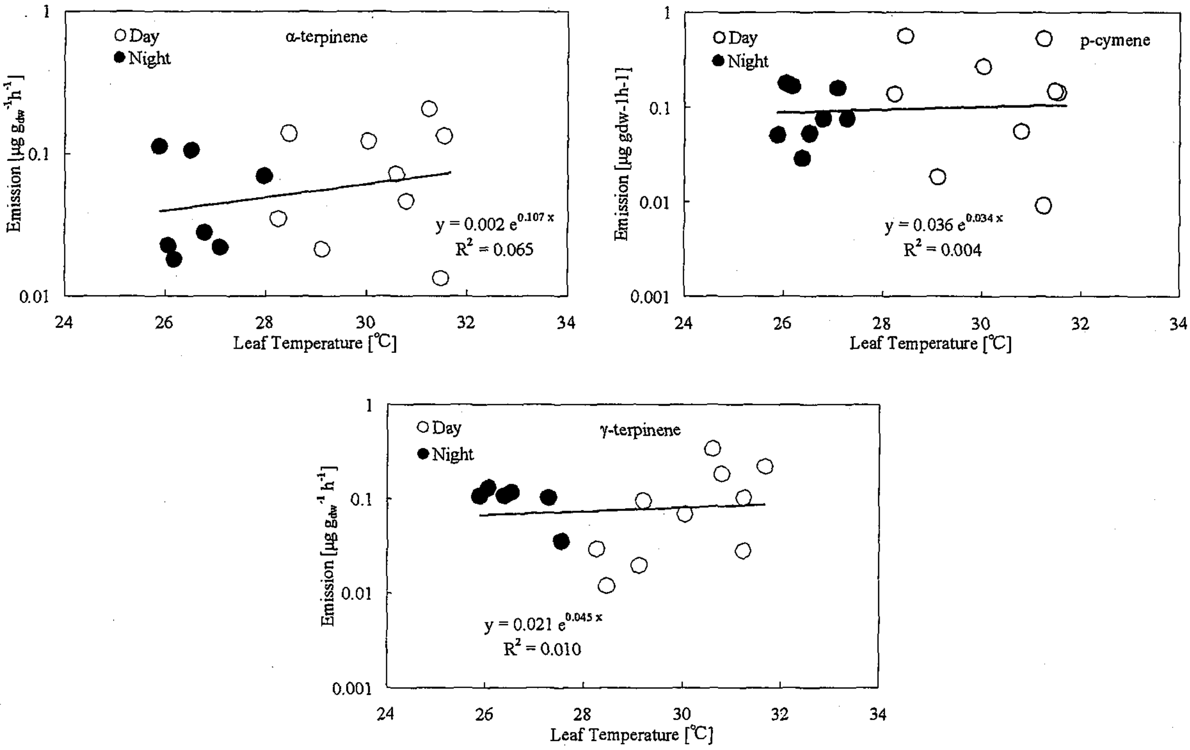


図 3-36　昼間と夜間におけるヒノキからのモノテルペン類の発生量と葉温との関係（続き）

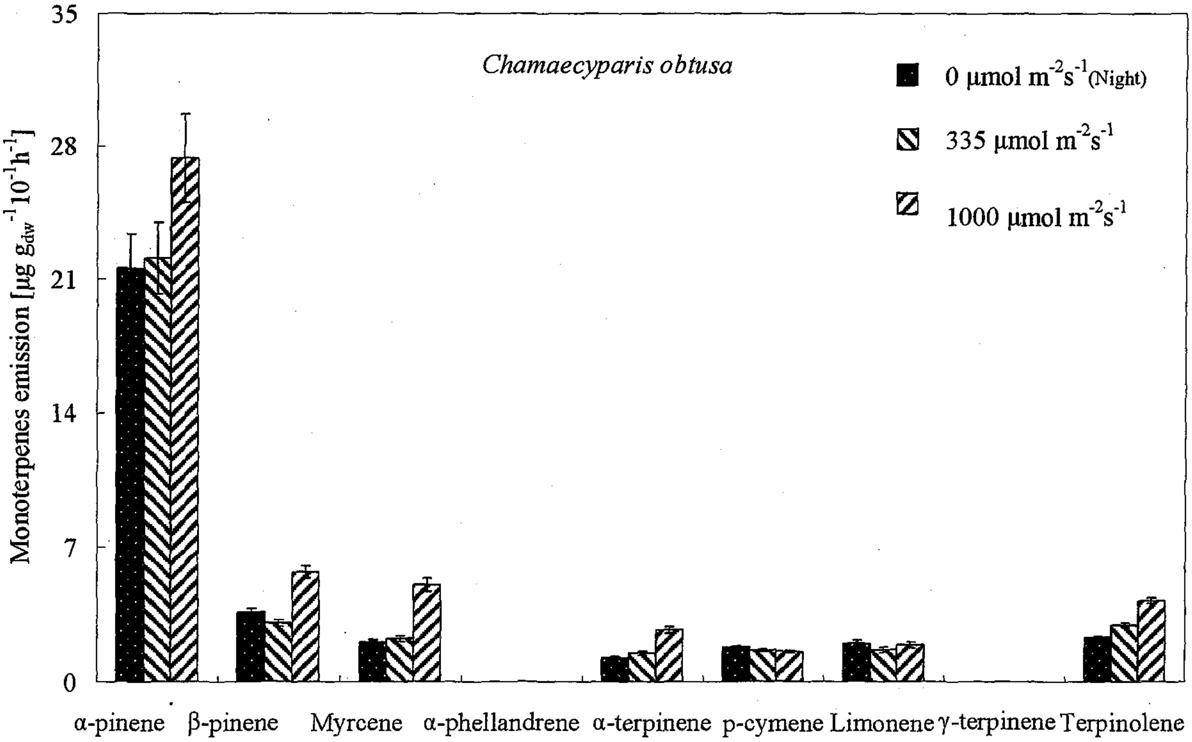


図 3-37　ヒノキから発生するモノテルペン類の光量依存性

3.4.4.2 アカマツ

実験は，8月26，28日及び8月30日の夜から31日の朝まで実施した。26，28日にはベース気温に設定し光量を335μmol $m^{-2}s^{-1}$ 一定に制御し，8月30日夜21：00から，31日6：00まで光を消して実験を実施した。図3-38にアカマツからのモノテルペン類発生量と葉温との関係を示す。アカマツは昼間に光量・葉温の影響を受けながら，夜にもモノテルペン類を発生した。図3-39に，夜間と昼間(光量が335μmol $m^{-2}s^{-1}$，1000μmol $m^{-2}s^{-1}$)での積算発生量を示す。図3-39からアカマツの光量依存性がはっきりとわかる。特にα-ピネン発生量の光依存性は明確に示された。

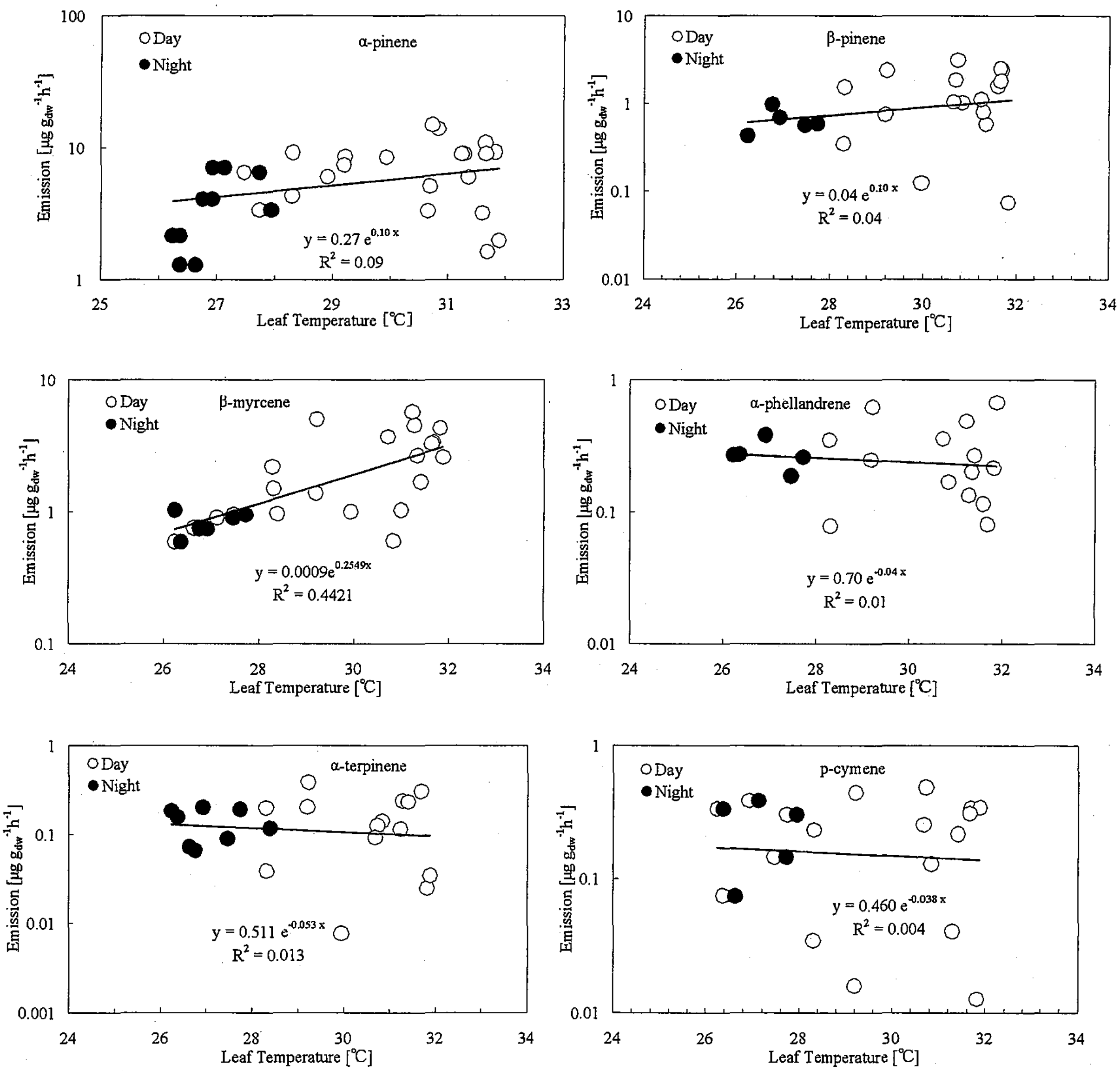


図3-38　昼間と夜間におけるアカマツからのモノテルペン類発生量と葉温との関係

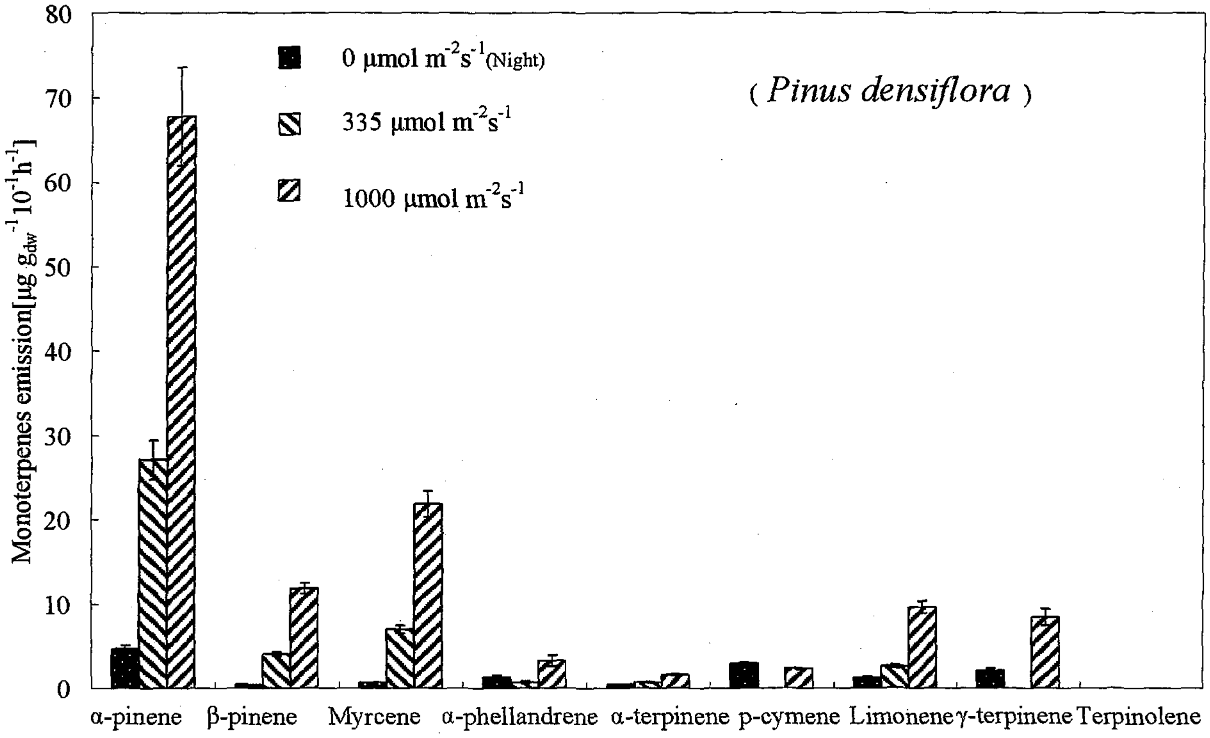


図 3-39　アカマツから発生するモノテルペン類の光量依存性

3.4.5 考察

Simon ら (2005) [3-26]は地中海エリアでのコナラ属の *Quercus pubscens* からのイソプレン発生量の光量依存性と葉温依存性を調べた結果，その発生量が 40-350μg $g_{dw}^{-1}h^{-1}$ の間にあり，14：00-16：00 時の間に最大発生量となり，光量と葉温に強く依存したと報告している。本実験に用いたコナラ (*Quercus serrata*)からのイソプレン発生量も葉温と光量に強く依存し，葉温が高く，光量が強い 14：00-16：00 時の間に最大発生量となり，Simon ら (2005) [3-26]と同じような結果が得られた。また，実験データを Guenther (1993) [3-8]のモデル式と比較した結果，概ねモデル通りの結果となった。コナラからのイソプレンの発生量がモデル計算値より高くなったのは Guenther (1993) [3-8]のモデル式を推定する際に用いた樹木と本実験に用いた樹木との違いから生じたと考えられる。

Yokouchi ら (1984) [3-25]は環境制御チャンバーを用い，3-4 年生のアカマツの苗木からのモノテルペン類発生量を測定した。その結果，アカマツからのモノテルペン類の発生量が一定気温の制御下で，光量に依存したと報告している。この実験方法は本実験方法と同じであり，本実験でもアカマツ(苗木)からのモノテルペン類の発生量が光量の影響を受けることが示された。また，本実験では，夜間のアカマツから発生するモノテルペン類の発生量も確認した。

既往の研究では他のいくつかの針葉樹のモノテルペン類発生量にも光量依存性があることが報告されている。これらの結果は，針葉樹からのモノテルペン類発生量を単純に

Tingey(1981)[3-22]のモデル式を用い評価することに問題があることを示唆しているが，本研究では，新たなモデル式を提案するに十分なだけのデータを得ることができなかった。

3.5 まとめ

本章では，近畿圏における９種類の優先樹種及びイネから発生するBVOC発生量をグロースチャンバー実験により測定した結果と，とくに優先する樹種である針葉樹のスギ，ヒノキ，アカマツ，広葉樹のコナラ，農作物のイネから発生するBVOC発生量の葉温・光量依存の結果について述べた。

２節では，グロースチャンバー実験方法，分析方法を具体的に説明し，チャンバー内BVOC濃度変化をモデル化し，濃度減衰実験により，チャンバーの漏れ率，BVOCの減衰係数を求め，樹木から発生するBVOCの発生速度の算出方法を決定した。CO_2濃度減衰実験により，チャンバーの漏れ率が$5.0\times10^{-7}\ s^{-1}$と推定され，チャンバーからの漏れの影響は無視できることが確認された。そして，樹木ごとのBVOC発生量を推定し，最後にGuenther(1993)[3-8]の式を用い，樹種ごとに標準発生量を推定した。落葉広葉樹のコナラ，ミズナラは大量(224.21，26.04μg $g_{dw}^{-1}h^{-1}$)のイソプレン発生することがわかり，落葉広葉樹のブナからはイソプレンとα-ピネンもわずかに発生し，クヌギはイソプレンもα-ピネンもほとんど発生しないことが示された。針葉樹のスギ，ヒノキ，アカマツからは８種類のモノテルペン類とp-シメンが発生することがわかり，最も多く発生するのはα-ピネンであり，その発生量はそれぞれ1.30，1.89，5.33μg $g_{dw}^{-1}h^{-1}$であった。また，樹種によりBVOCの種類も発生量も異なることを確認することができた。本実験で，イネからのBVOC発生量を定量化できたのは大きな成果である。このデータはアジア地域でのイネからのBVOC発生量推定の貴重な資料になるだろう。

３節では，広葉樹のコナラ，針葉樹のスギ，ヒノキ，アカマツ及びイネから発生するBVOC発生量の葉温依存性を解析した。コナラからのイソプレン発生量はGuenther(1993)[3-8]のモデルと比較し，コナラ以外の針葉樹，イネについてはTingey(1981)[3-22]のモデルと比較ながら，葉温依存性の程度を定量的に解析した。コナラについては，Guenther(1993)[3-8]のモデルと同様の傾向が得られたものの，針葉樹についてはTingey(1981)[3-22]のモデルよりも強い葉温依存性を示した。イネは樹木と比べ，弱い葉温依存性を示した。

４節では，上述の５種類の植物からのBVOC発生量の光量依存性を解析した。コナラからのイソプレン発生量はGuenther(1993)[3-8]のモデルと同様の傾向が得られた。本実験ではスギ，ヒノキからのBVOC発生量の光量依存性は見出せなかった。一般に，針葉樹は光量の影響を受けないとされているが，アカマツはYokouchiら(1984)[3-25]と同様に光量の影響を受けている結果が得られた。

参考文献

[3-1] Karlik, J. F., McKay, A. H., Welch, J. M., and Winer, A. M., (2002) A survey of California plant species with a portable VOC analyzer for biogenic emission inventory development, *Atmospheric Environment*, 36, 5221-5233.

[3-2] Wang, Z. H., Bai, Y. H., and Zhang, S. Y., (2003) A biogenic volatile organic compounds emission inventory for Beijing, *Atmospheric Environment*, 37, 3771-3782.

[3-3] Isebrands, J. G., Guenther, A. B., Harley, P., Helmig, D., Klinger, L., Vierling, L., Zimmerman, P., and Geron, C., (1999) Volatile organic compound emission rates from mixed deciduous and coniferous forests in Northern Wisconsin, USA, *Atmospheric Environment*, 33, 2527-2536.

[3-4] Guenther, A. B., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdan, M., Mckay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., and Zimmerman, P., (1995) A global – model of natural volatile organic compound emissions, *Journal of Geophysical Research*, 100(D5), 8873-8892.

[3-5] Benjamin, M. T., Sudol, M., Bloch, L., and Winer, A. M., (1996) Low-emitting urban forests: A taxonomic methodology for assigning isoprene and monoterpene emission rates, *Atmospheric Environment*, 30, 1437-1452.

[3-6] Lamb, B., Gay, D., and Westberg, H., (1993) A biogenic hydrocarbon emission inventory for the U.S.A. using a simple forest canopy model, *Atmospheric Environment*, 27, 1673-1690.

[3-7] placet, M. et al Emission involved in acidic deposition processes, NAPAP SOS/T Rep. 1 NASA, Washington District of Columbia.

[3-8] Guenther, A. B., Zimmerman, P. R., Harley, P. C., Manson, R., and Fall, R., (1993) Isoprene and Monoterpene Emission Rate Variability - Model Evaluations and Sensitivity Analyses -, *Journal of Geophysical Research*, 98, 12609-12617.

[3-9] Stockwell, W. R., Kirchner, F., and Kuhn, F., (1997) A new mechanism for regional atmosphere rival modeling, *Journal of Geophysics Research*, 102, 25847-25879.

[3-10] Carter, W. P. L., (1994) Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds, *Journal of Air Waste Management Association*, 44, 881-899.

[3-11] Benjamin, M. T., and Winer, A. M., (1997) Estimating the ozone-forming potential of urban trees and shrubs, *Atmospheric Environment*, 32, 53-68.

[3-12] Tsigaridis, K., and Kanakidou, M., (2002) Importance of volatile organic compounds photochemistry over a forested area in central Greece, *Atmospheric Environment*, 36, 3137-3146.

[3-13] Chameides, W., Linsay, R., Ridchardson, R., and Kiang, C., (1988) The role of biogenic hydrocarbon in urban photochemical smog: Atlanta as a case study, *Science* 241, 1473-1475.

[3-14] Solmon, F., Sarrat, C., Serça, D., Tulet, P., and Rosset, R., (2004) Isoprene and monoterpenes biogenic emissions in France: modeling and impact during a regional pollution episode, *Atmospheric Environment*, 38, 3853-3865.

[3-15] Guenther, A., (1999) Modeling biogenic VOC emission to the Atmosphere. In: Hewitt, C. (Ed), Reactive Hydrocarbons in the atmosphere, Academic Press, New York, 97-118.

[3-16] Zimmerman, P. R., (1979) Testing of hydrocarbon emissions from vegetation, leaf litter and aquatic surfaces and development of a method for compiling biogenic inventories. Report, EPA-450/4-70-004. US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park.

[3-17] Isidorov, V. A., Zenkevich, I.G., and Ioffe, B. V., (1985) Volatile organic compounds in the atmosphere of forests, *Atmospheric Environment*, 19, 1-8.

[3-18] Winer, A. M., Arey, J., Atkinsonm R., Aschmann, S. N., Long, W. D., Morrison, C. L., and Olszyk, D. M., (1992) Emission rates of organics from vegetation in California's Central Valley. *Atmospheric Environment*, 26A, 2647-2659.

[3-19] Tani, A., Nozoe, S., Aoki, M., and Hewitt, C. N., (2002) Monoterpene fluxes measured above a Japanese red pine forest at Oshiba Plateau, Japan, *Atmospheric Environment*, 36, 3391-3402.

[3-20] 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及ぼす影響, 日本農業気象学会誌, 61, 113-122.

[3-21] 大阪府公害監視センター, 2003-2004 年の 7, 8 月の気温データ.

[3-22] Tingey, D., (1981) The effect of environmental factors on the emission of biogenic hydrocarbons from live oak and slash pin, in Atmospheric Biogenic Hydrocarbons, edited by J. Bufalini and R. Arnts, 53-72, Butterworth, Stoneham, Mass.

[3-23] Hakola, H., Tarvainen, V., Laurila, T., Hiltunen, V., Hellen, H., and Keronen, P., (2003) Seasonal variation of VOC concentrations above a boreal coniferous forest, *Atmospheric Environment*, 37, 1623-1634.

[3-24] Pressley, S., Lamb, B., Westberg, H., Guenther, A., Chen, J., and Allwine, E., (2004) Monoterpene emission from a Pacific Northwest Old-Growth Forest and impact on regional biogenic VOC emission estimates, *Atmospheric Environment*, 38, 3089-3098.

[3-25] Yokouchi, Y., and Ambe, Y., (1984) Factors affecting the emission of monoterpenes from red pine (Pinus densiflora), *Plant Physiol*, 75, 1009-1012.

[3-26] Simon, V., Dumergues, L., Bouchou, P., Torres, L., and Lopez, A., (2005) Isoprene emission rates and fluxes measured above a Mediterranean *oak* (*Quercus pubescens*) forest, *Atmospheric Research*, 74, 49-63.

[3-27] Janson, R. W., (1993) Monoterpene emissions from Scots Pine and Norwegian Spruce, *Journal of Geophysical Research*, 98, 2839-2850.

[3-28] Fulton, D., Gillespie, T., Fuentes, J., and Wang, D., (1998) Volatile organic compound emissions from young black spruce trees, *Agricultural and Forest Meteorology*, 90, 247-255.

[3-29] Sharkey, T. D., and Singsas, E. L., (1995) Why plants emit Isoprene, *Nature*, 374,769.

[3-30] Steinbrcher, R., (1989) Gehalt und Emission von Monoterpene in oberirdischen Organen von Picea abies, Dissertation, TU Munchen 1989.

第 4 章　オゾン暴露が樹木からの BVOC 発生量に及ぼす影響

4.1. はじめに

森林植生からの BVOC がオゾン曝露に対する影響に関しては，まだ不明な点が多い。その因果関係を解明するため，欧米では，オープントップチャンバー(OTC)を用いた樹木への長期オゾン暴露実験研究が盛んに行われている。例えば，序論で述べたように，Heiden ら(1999)[4-1]は，5 年生の苗木 *Pinus sylverstris* L. に 50ppb のオゾンを 2 年間暴露するとモノテルペン類の発生量が 40%増加したと報告している。Hewitt ら(1994)[4-2]は，*Pinus pinea* L. に大気中のオゾンを曝露すると β-ミルセン，リモネン，γ-テルピネン発生量が 30-65%減少し，α-ピネン，β-ピネン，o-シメン発生量には影響しなかったと報告している。Peñuelas ら(1999)[4-3]は，苗木 *Pinus halepensis* L. を対象に地中海の 9 つの OTC で 2 年間 BVOC の測定を行ない，オゾン濃度が高い季節や地域で BVOC 発生量が増加したと報告している。Llusià (2002)[4-4]は，いくつかの 3 年生の苗木(*Ceratonia siliqua* L., *Olea europaea* L., *Quercus ilex spp. ilex* L., *Quercus ilex spp. rotundifolia* L.)をオゾンろ過した空気，オゾンろ過しない空気，オゾンを 40ppb 付加した空気に 2 年間曝露すると，α-ピネン発生量はオゾン暴露の影響を受けないが，モネン発生量と全 BVOC は 95%増えたと報告している。Vuorinen ら(2005)[4-5]は，1 年生の苗木 *Pendula Roth* B. を大気濃度の 2 倍の濃度のオゾンに暴露，あるいは大気濃度の 2 倍の濃度の二酸化炭素に暴露しても 7 月と 8 月のモノテルペン類発生量には影響を与えないと報告している。以上のように，長期オゾン暴露実験では，Hewitt ら(1994)[4-2]を除くと，オゾン曝露により BVOC 発生量が増加することが示されている。

日本では，1990 年代から主要な樹木に対するオゾン曝露の影響に関する実験研究が開始されている。しかし，主な研究は，樹木の成長や生理機能に対するオゾン暴露の影響の調査であり[4-6][4-7][4-8]，樹木の BVOC 発生量に対するオゾン暴露の影響に関する研究は見当たらない。120ppb（光化学オキシダント注意報発令基準）を超える高濃度のオゾン暴露を樹木が受けた場合，BVOC 発生量が増加し，オゾン濃度を高めるのか，BVOC 発生量が減少し，オゾン濃度を抑圧するのかは，重要な課題である。しかしながら，オゾンの低濃度長期暴露による BVOC 発生量に関する実験は実施されているが，オゾンの高濃度短期暴露による BVOC 発生量に関する実験は実施されていない。また，Heiden ら(1999)[4-1], Hewitt ら(1994)[4-2]，Peñuelas ら(1999)[4-3]，Llusià (2002)[4-4]，Vuorinen ら(2005)[4-5]などの多くの OTC を用いた研究は，オゾン曝露後の樹木からの BVOC 発生量の変化を測定しているが，オゾン曝露中の BVOC 発生量の変化は測定が行われていない。そこで，本章では，気温と PAR を制御できるグロースチャンバーを用い，日本の代表的な樹種である針葉樹のスギ，ヒノキ，アカマツ及び広葉樹のコナラの 4 種類の樹木に，100±5ppb または 200±5ppb の高濃度オゾンを 12 時間曝露する実験を行い，オゾン曝露中の BVOC 発生量を定量化し，BVOC 発生量とオゾン暴露の関係を検討した。

4.2 供試樹木

スギ，ヒノキ，アカマツ及び広葉樹のコナラを選び実験対象とした。コナラ属の多くの樹種は，イソプレンを発生する[4-9][4-10][4-11]。そして，イソプレンはBVOCの中で光化学オキシダント生成に最も重要な役割を果たしており[4-12][4-13][4-14]，イソプレン発生量に対するオゾン曝露の影響を評価することは重要である。

4.3 実験方法

実験は，第3章で記述したグロースチャンバーを用い，2005年10，11月，2006年6，7，8月に実施した。グロースチャンバー内の日温度変化は，2003及び2004年7，8月の大阪の晴れの日の平均気温[4-15]を設定した。PARは335μmol m^{-2} s^{-1}に制御した(図4-1参照)。樹木は，実験前日の午後9時にグロースチャンバーに入れ，実験当日の7時にグロースチャンバーを密封し，3日間連続で実験を行い，2日目の午前7時から午後7時までチャンバー内のオゾン濃度を一定にし，オゾン曝露を行った。各日の午後7時以降は，チャンバーの扉を開放し，チャンバー内の換気扇(60m^3 min^{-1})を稼動させ，チャンバー内空気を翌朝の6：50まで十分換気した。そして，オゾン暴露前日（1日目），オゾン曝露日（2日目）とオゾン曝露翌日（3日目）のBVOC発生量を測定した。また，実験では，同一種6本の樹木をグロースチャンバー内に入れた。

グロースチャンバー内の空気は，サンプリングポンプを用い，TenaxTAを充填した捕集管に通して，BVOCを捕集した。捕集管中でのオゾンとBVOCの反応を防ぐために，KI(100%)のオゾン吸収フィルター[4-16]を捕集管の前に取り付けた。1回あたりのサンプリング量は，コナラの場合は500mL，針葉樹の場合は3000mLとした。空気のサンプリングは，午前7時から午後7時まで1時間ごとに実施した。

チャンバー内に設置したオゾン発生器(オーニット製VR-40)により10 mg h^{-1}でオゾンを発生させ，タイマー(キーエンス製KV-P16R)を用いてオゾン発生器を細かくオンオフさせることにより，オゾン濃度を100±5ppbまたは200±5ppbに制御した。その際，オゾン濃度は，オゾン測定器（ダイレック製MODEL-1150）を用いて測定した。

4.4 分析方法

分析は3.2.4節で述べた分析方法と同様に行った。針葉樹のオゾン暴露中の測定では，p-シメン，α-ピネン，β-ピネンのみが検出され，β-ミルセン，α-フェランドレン，α-テルピネン，リモネン，γ-テルピネン，テルピノレンをGC/MSで検出することが出来なかった。

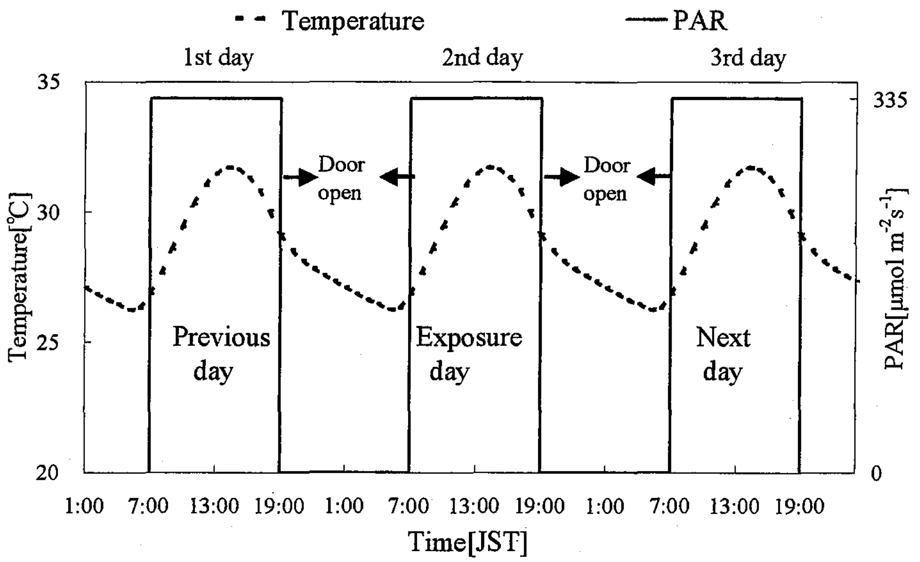


図 4-1　オゾン暴露実験におけるチャンバー内気温，光量制御

4. 5 BVOC 発生速度の算出方法

4. 5. 1 チャンバー内濃度変化のモデル

オゾン暴露実験ではチャンバー内に BVOC とオゾンが共存している。イソプレン，モノテルペン類が酸化反応すると，メタクロレイン，メチルビニルケトン，ピノンアルデヒド，ホルムアルデヒド，アセトンなどの含酸素化合物が生成される[4-17][4-18][4-19]。反応以外に，BVOC とオゾンは，分解，壁面沈着，チャンバーからの漏れにより濃度が減少する。以上を考慮した BVOC とオゾンのチャンバー内濃度変化は，それぞれ式(4-1)，(4-2)で表現される。

$$\frac{dC}{dt}=\frac{G_1}{V}-\alpha_1 C-kC[O_3] \tag{4-1}$$

$$\frac{d[O_3]}{dt}=\frac{G_2}{V}-\alpha_2 [O_3]-kC[O_3] \tag{4-2}$$

ここで，　C : BVOC 濃度[mol m^{-3}]，$[O_3]$: オゾン濃度[mol m^{-3}]，t : 時間[s]，G_1 : 樹木からの BVOC 発生速度[mol s^{-1}]，G_2:オゾン発生器からのオゾン発生速度[mol s^{-1}]，V : チャンバーの体積[m^3]，α_1 : BVOC の分解，壁面沈着，チャンバーからの漏れによる減衰速度[s^{-1}]，α_2 : オゾンの分解，壁面沈着，チャンバーからの漏れによる減衰速度[s^{-1}]，k : BVOC とオゾンの反応定数[m^3 mol^{-1} s^{-1}]である。G_2は実験条件により既知であり，C, $[O_3]$は，実験により測定される。α_1は 3. 2. 5 節に推定された BVOC 減衰速度である。未知パラメータ α_2, k は，4. 5. 2 節，4. 5. 3 節で行う実験により求めることができるので，樹木からの BVOC 発生速度 G_1 を算出することができる。

4.5.2 オゾン濃度減衰実験

グロースチャンバー内の気温とPARを30±1℃，335μmol $m^{-2}s^{-1}$一定に制御し，チャンバー内でオゾンを発生させ，オゾン濃度を200ppb一定とし，その後，オゾン測定器によりオゾン濃度の経時変化を測定した。オゾンの濃度変化は，式(4-3)で表される。

$$\frac{d[O_3]}{dt}=-\alpha_2[O_3] \qquad (4\text{-}3)$$

この実験により，オゾンの減衰速度α_2として$1.5\times10^{-4}s^{-1}$が得られた。

4.5.3 BVOCとオゾンの反応実験

チャンバー内のオゾン濃度$[O_3]$(100ppbまたは200ppb)を一定に制御し，BVOCの標準試料10μLをチャンバー内で気化させ，BVOCとオゾンの反応による濃度減衰実験を行った。このとき，BVOCの濃度変化は，式(4-4)で表される。

$$\frac{dC}{dt}=-(\alpha_1+k[O_3]_{(100,200)})C \qquad (4\text{-}4)$$

オゾン濃度100ppbおよび200ppb時の，α-ピネンの濃度変化を図4-2に示す。図中の直線の勾配は，$\alpha_1+k[O_3]_{(100,200)}$に相当する。図4-3に，オゾン濃度とα-ピネン，β-ピネン，イソプレンの減衰速度を示す。図4-3において，Y切片がα_1に，傾きがkに相当する。この結果より，α-ピネン，β-ピネン，イソプレンのオゾンとの反応定数として，それぞれ63.32 $m^3mol^{-1}s^{-1}$，20.72 $m^3mol^{-1}s^{-1}$，12.88 $m^3mol^{-1}s^{-1}$を得た。オゾンとα-ピネン，β-ピネン，イソプレンの反応定数については既存研究があり(表4-1参照)，α-ピネンについては58.45±6.38 $m^3mol^{-1}s^{-1}$ [4-20]，50.57±11.44 $m^3mol^{-1}s^{-1}$ [4-21]，87.29 $m^3mol^{-1}s^{-1}$ [4-22]が，β-ピネンについては10.05±1.20 $m^3mol^{-1}s^{-1}$ [4-20]，12.64±3.01 $m^3mol^{-1}s^{-1}$ [4-21]，39.37 $m^3mol^{-1}s^{-1}$ [4-23]，22.88 $m^3mol^{-1}s^{-1}$ [4-22]が，イソプレンについては8.61 $m^3mol^{-1}s^{-1}$ [4-19]，7.83 $m^3mol^{-1}s^{-1}$ [4-24]が報告されており，本実験の値は，イソプレンを除いてこの範囲内にあり，またイソプレンに対する値も大きく異ならないことから，実験手法は妥当であったと考えられる。

表4-1　BVOCのオゾンとの反応定数[$m^3\ mol^{-1}s^{-1}$]

BVOC	This work (303±1K)	Reference (296±2K)			
Isoprene	12.88±0.74	8.61[4-19]	7.83[4-24]		
α-pinene	63.32±2.68	58.45±6.38[4-20]	50.57±11.44[4-21]	87.29[4-22]	
β-pinene	20.72±1.77	10.05±1.20[4-20]	12.64±3.01[4-21]	39.37[4-23]	22.88[4-22]

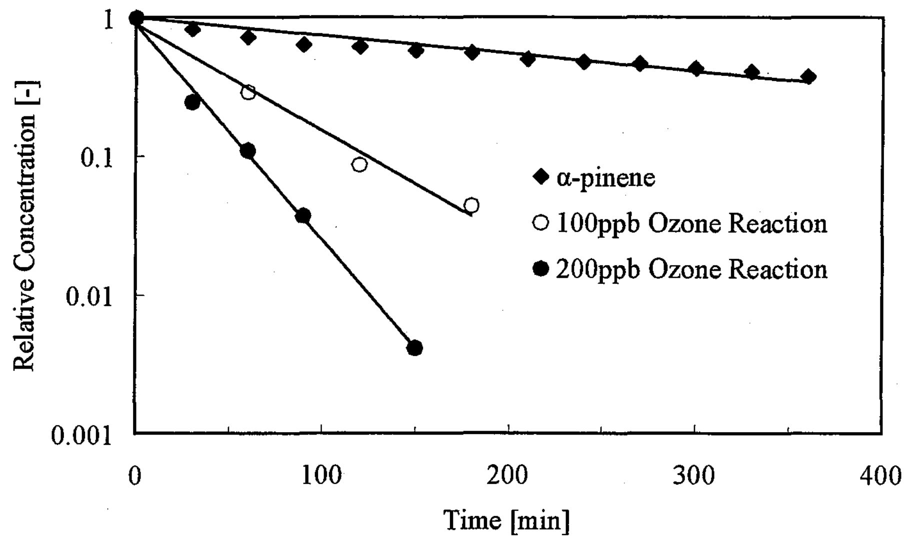


図4-2　チャンバー内気温30±1℃，α-ピネン初期濃度1.14ppbでのα-ピネン単独，100ppbオゾン共存下および200ppbオゾン共存下での相対濃度の時間変化

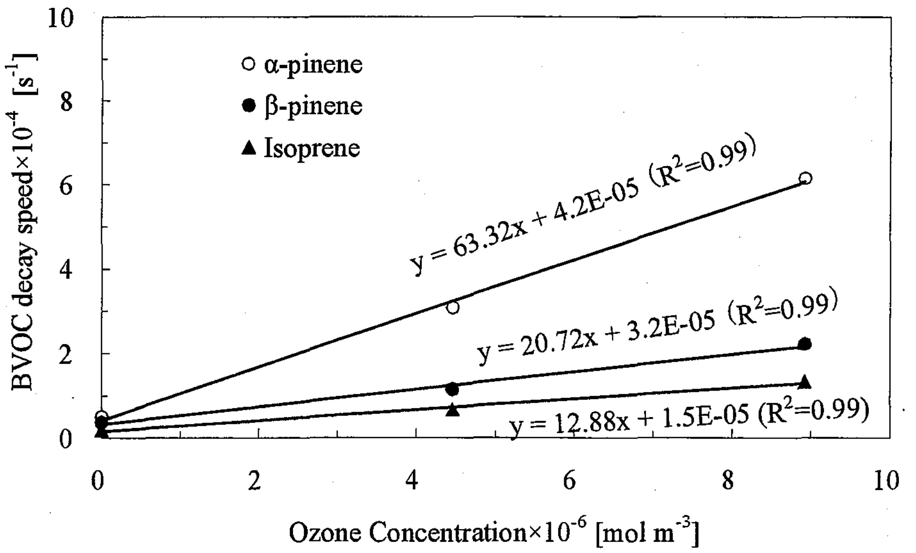


図 4-3　チャンバー内気温 30±1℃，オゾン濃度 0，100，200ppb における BVOC の減衰速度

4.6　実験結果

スギ，ヒノキ，アカマツを200±5ppbオゾンに12時間曝露する実験を2005年10月から11月にかけて2回，2006年6月から7月にかけて1回実施した。また，100±5ppbのオゾンに12時間曝露する実験を2006年7月から8月にかけて1回実施した。コナラを200±5ppbオゾンに12時間曝露する実験を2006年6月から7月にかけて2回，100±5ppbのオゾンに12時間曝露する実験を2006年7月に1回実施した。これらの実験データは，3.2.6節で述べた手順に従いデータ処理を行った。その結果を表4-2，4-3，4-4に表す。コナラからはイソプレンが，スギ，ヒノキ，アカマツからはα-ピネン，β-ピネン，β-ミルセン，α-フェランドレン，α-テルピネン，リモネン，γ-テルピネン，テルピノレン等の8種類のモノテルペン類とp-シメンを検出した。コナラからのイソプレン発生量は，458～734μg $g_{dw}^{-1}(12h)^{-1}$と非常に大きかった。スギ，ヒノキ，アカマツのBVOC総発生量は，それぞれ2.8～3.3μg $g_{dw}^{-1}(12h)^{-1}$，1.8～6.1μg $g_{dw}^{-1}(12h)^{-1}$，5.8～19.6μg $g_{dw}^{-1}(12h)^{-1}$であった。また，針葉樹のオゾン暴露中の測定では，p-シメン，　α-ピネン，β-ピネンのみが検出され，β- ミルセン，　α-フェランドレン，α-テルピネン，リモネン，　γ-テルピネン，テルピノレンをGC/MSで検出することが出来なかった。p-シメンの発生量はα-ピネン，β-ピネンに比べて極端に少ないので，ここではα-ピネンとβ-ピネンのみを解析対象とした。

表 4-2　オゾン暴露実験におけるスギから発生するBVOC量[μg g_{dw}^{-1}(12h)$^{-1}$]

	200ppb Ozone Exposure Experiment									100ppb Ozone Exposure Experiment		
	10, 11, 12 October 2005			28, 29, 30 October 2005			3, 4, 5 July 2006			1, 2, 3 August 2006		
Cryptomeria japonica	Previous Day	Exposure Day	Next Day	Previous Day	Exposure Day	Next Day	Previous Day	Exposure Day	Next Day	Previous Day	Exposure Day	Next Day
α-pinene	1.07±0.10	0.44±0.04	0.98±0.09	0.81±0.07	0.41±0.04	0.58±0.05	1.84±0.17	0.95±0.09	1.44±0.13	1.39±0.13	1.10±0.10	1.19±0.11
β-pinene	0.14±0.01	0.07±0.01	0.06±0.01	0.05±0.00	0.03±0.00	0.03±0.00	0.09±0.01	0.03±0.00	0.05±0.00	0.50±0.04	0.18±0.02	0.11±0.01
β-myrcene	0.37±0.03	ND	0.31±0.02	0.31±0.02	ND	0.36±0.03	0.18±0.01	ND	0.13±0.01	0.25±0.02	ND	0.15±0.01
α-phellandrene	0.41±0.09	ND	0.30±0.07	0.79±0.17	ND	0.50±0.11	0.43±0.09	ND	0.32±0.07	0.46±0.10	ND	0.33±0.07
α-terpinene	0.08±0.01	ND	0.05±0.01	0.06±0.01	ND	0.05±0.01	0.16±0.02	ND	0.10±0.01	0.14±0.01	ND	0.08±0.01
p-cymene	0.17±0.02	0.10±0.01	0.17±0.02	0.17±0.02	0.09±0.01	0.12±0.01	0.07±0.01	0.14±0.01	0.05±0.01	0.04±0.01	0.05±0.01	0.04±0.01
Limonene	0.33±0.03	ND	0.25±0.02	0.31±0.03	ND	0.28±0.02	0.16±0.01	ND	0.10±0.01	0.18±0.02	ND	0.09±0.01
γ-terpinene	0.16±0.02	ND	0.12±0.02	0.13±0.02	ND	0.10±0.01	0.23±0.03	ND	0.17±0.02	0.16±0.02	ND	0.12±0.02
Terpinolene	0.10±0.01	ND	0.08±0.01	0.04±0.01	ND	0.03±0.01	0.10±0.01	ND	0.06±0.01	0.12±0.01	ND	0.07±0.01
Total BVOC	2.83±0.42	0.62±0.06	2.33±0.29	2.67±0.37	0.53±0.05	2.05±0.27	3.26±0.36	1.11±0.10	2.42±0.27	3.25±0.36	1.33±0.12	2.18±0.25

実験条件：大阪の2003，2004年の7，8月の晴れの日の平均気温[℃]；PAR　335μmol $m^{-2}s^{-1}$; ND：検出されなかった；

表 4-3　オゾン暴露実験におけるヒノキから発生する BVOC 量[μg $g_{dw}^{-1}(12h)^{-1}$]

Chamaecyparis obtusa	200ppb Ozone Exposure Experiment									100ppb Ozone Exposure Experiment		
	13, 14, 15 October 2005			2, 3, 4 November 2005			29, 30 June and 1 July 2006			7, 8, 9 August 2006		
	Previous Day	Exposure Day	Next Day	Previous Day	Exposure Day	Next Day	Previous Day	Exposure Day	Next Day	Previous Day	Exposure Day	Next Day
α-pinene	0.86±0.08	0.33±0.03	0.61±0.05	0.40±0.04	0.22±0.02	0.39±0.04	2.59±0.23	0.95±0.09	1.95±0.18	1.95±0.18	1.27±0.11	1.47±0.13
β-pinene	0.10±0.01	0.05±0.01	0.08±0.01	0.04±0.01	0.03±0.01	0.04±0.01	0.33±0.02	0.06±0.01	0.13±0.01	0.47±0.03	0.17±0.01	0.22±0.01
β-myrcene	0.31±0.02	ND	0.20±0.01	0.26±0.02	ND	0.22±0.02	0.60±0.04	ND	0.35±0.03	0.26±0.02	ND	0.23±0.02
α-phellandrene	0.22±0.05	ND	0.25±0.06	0.15±0.03	ND	0.14±0.03	0.15±0.03	ND	0.14±0.03	0.14±0.03	ND	0.13±0.03
α-terpinene	0.06±0.00	ND	0.09±0.01	0.03±0.00	ND	0.04±0.00	0.33±0.02	ND	0.39±0.03	0.30±0.02	ND	0.31±0.02
p-cymene	0.42±0.02	0.25±0.01	0.60±0.03	0.45±0.02	0.29±0.01	0.51±0.03	0.17±0.01	0.34±0.02	0.12±0.01	0.09±0.01	0.13±0.01	0.09±0.01
Limonene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
γ-terpinene	0.23±0.03	ND	0.15±0.02	0.06±0.01	ND	0.07±0.01	0.69±0.08	ND	0.63±0.08	0.85±0.10	ND	0.49±0.06
Terpinolene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Total BVOC	2.19±0.28	0.77±0.05	1.98±0.23	1.39±0.16	0.54±0.04	1.33±0.16	4.86±0.55	1.36±0.11	3.72±0.41	4.05±0.43	1.56±0.13	2.94±0.33

実験条件：大阪の 2003, 2004 年の 7, 8 月の晴れの日の平均気温[℃]；PAR　335μmol $m^{-2}s^{-1}$; ND：検出されなかった；

表 4-4 オゾン暴露実験におけるアカマツから発生する BVOC 量[$\mu g\ g_{dw}^{-1}(12h)^{-1}$]

	200ppb Ozone Exposure Experiment									100ppb Ozone Exposure Experiment		
	18, 19, 20 October 2005			25, 26, 27 October 2005			26, 27, 28 June 2006			6, 7, 8 July 2006		
Pinus densiflora	Previous Day	Exposure Day	Next Day	Previous Day	Exposure Day	Next Day	Previous Day	Exposure Day	Next Day	Previous Day	Exposure Day	Next Day
α-pinene	5.18±0.47	1.99±0.18	2.72±0.24	3.15±0.28	1.37±0.12	2.35±0.21	12.64±1.14	7.04±0.63	10.10±0.91	14.77±1.33	11.21±1.01	13.09±1.18
β-pinene	1.34±0.08	0.89±0.05	1.13±0.07	0.88±0.05	0.58±0.03	0.70±0.04	1.42±0.09	0.82±0.05	1.08±0.07	1.54±0.09	0.96±0.06	1.06±0.06
β-myrcene	0.94±0.07	ND	1.09±0.08	0.61±0.04	ND	0.63±0.05	1.53±0.11	ND	0.81±0.06	1.53±0.11	ND	1.04±0.07
α-phellandrene	0.70±0.15	ND	0.36±0.08	0.35±0.08	ND	0.38±0.08	0.11±0.02	ND	0.16±0.03	0.06±0.01	ND	0.13±0.03
α-terpinene	0.09±0.01	ND	0.04±0.01	0.04±0.01	ND	0.03±0.01	0.09±0.01	ND	0.07±0.01	0.12±0.02	ND	0.09±0.01
p-cymene	0.27±0.03	0.10±0.01	0.17±0.02	0.19±0.02	0.08±0.01	0.24±0.02	0.07±0.01	0.16±0.02	0.06±0.01	0.10±0.01	0.13±0.01	0.08±0.01
Limonene	0.76±0.06	ND	0.59±0.05	0.59±0.05	ND	0.50±0.04	1.05±0.09	ND	0.72±0.06	0.90±0.07	ND	0.53±0.04
γ-terpinene	0.06±0.01	ND	0.00±0.00	0.00±0.00	ND	0.00±0.00	0.13±0.02	ND	0.08±0.01	0.17±0.02	ND	0.11±0.01
Terpinolene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Total BVOC	9.47±0.89	2.97±0.24	6.09±0.54	5.82±0.53	2.16±0.17	4.71±0.45	17.37±1.51	8.02±0.70	13.32±1.17	19.56±1.70	12.31±0.98	16.44±1.45

実験条件：大阪の 2003, 2004 年の 7, 8 月の晴れの日の平均気温[℃]；PAR 335$\mu mol\ m^{-2}s^{-1}$; ND：検出されなかった；

表 4-5 オゾン暴露実験におけるコナラから発生する BVOC 量[$\mu g\ g_{dw}^{-1}(12h)^{-1}$]

	200ppb Ozone Exposure Experiment						100ppb Ozone Exposure Experiment		
Quercus serrata	19, 20, 21 June 2006			19, 20, 21 July 2006			24, 25, 26 July 2006		
	Previous Day	Exposure Day	Next Day	Previous Day	Exposure Day	Next Day	Previous Day	Exposure Day	Next Day
Isoprene	458.4±51.4	403.3±45.2	501.0±56.1	659.6±73.9	624.1±56.7	656.7±73.6	688.3±77.5	718.3±79.7	738.7±79.6
Total BVOC	458.4±51.5	403.3±45.3	501.0±56.2	659.6±73.10	624.1±56.8	656.7±73.7	688.3±77.6	718.3±79.8	738.7±79.7

実験条件：大阪の 2003, 2004 年の 7, 8 月の晴れの日の平均気温[℃]；PAR 335$\mu mol\ m^{-2}s^{-1}$; ND：検出されなかった；

4. 6. 1　スギ

図 4-4 に，4 回の実験におけるスギからの α-ピネンの発生量を，実験 1 日目の発生量を基準とした相対値で示す。200±5ppb オゾン暴露実験の場合，実験 2 日目の暴露日の α-ピネン発生量は，実験 1 日目のそれの 40～52%に減少したが，実験 3 日目には 72～92%に回復した。100±5ppb のオゾン曝露実験の場合，実験 2 日目の曝露日の α-ピネン発生量は，実験 1 日目のそれの 79%に減少したが，実験 3 日目には 86%に回復した。オゾン濃度が 100ppb から 200ppb の 2 倍増加すると 200ppb オゾン曝露日の α-ピネン発生量の減少率が約 2 倍程度になり，オゾン濃度に依存することが見られた。

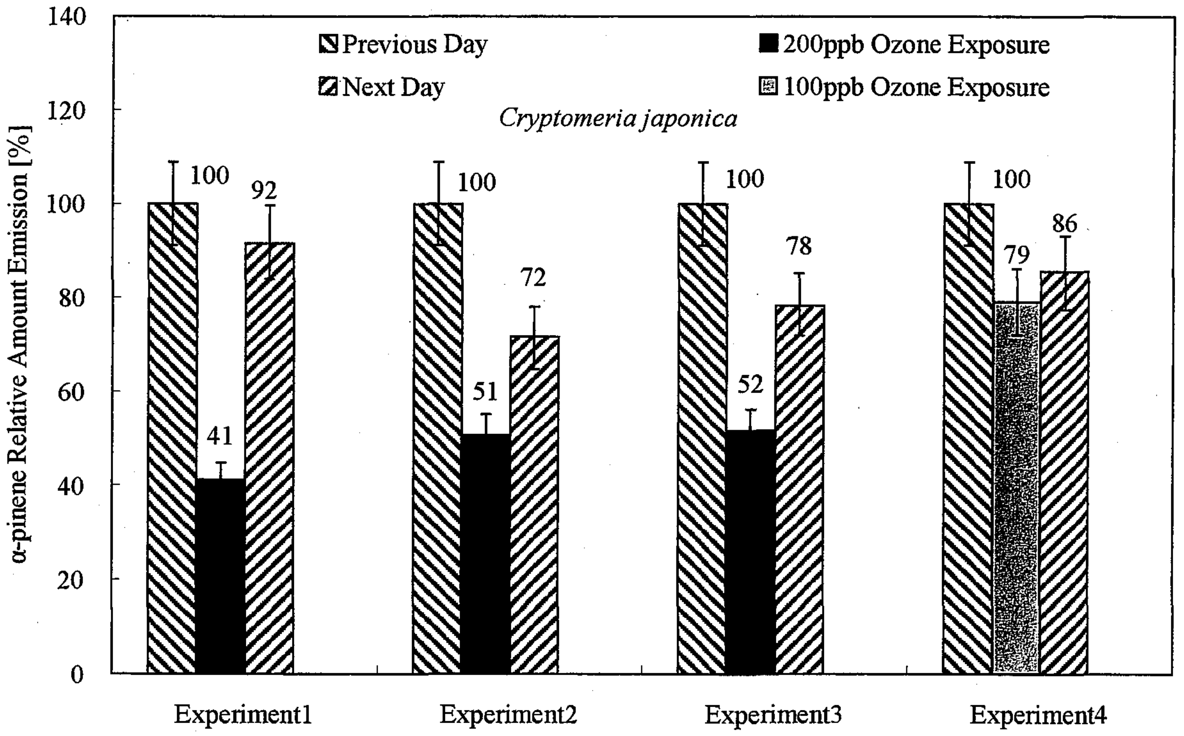


図 4-4　オゾン曝露前日の α-ピネン発生量を基準とした
スギからの α-ピネン発生量の相対値

図 4-5 に，4 回の実験におけるスギからの β-ピネンの発生量を，実験 1 日目の発生量を基準とした相対値で示す。200±5ppb オゾン暴露実験の場合，実験 2 日目の暴露日の β-ピネン発生量は，実験 1 日目のそれの 33～60%に減少したが，実験 3 日目には 50～60%に回復した。100±5ppb のオゾン曝露実験の場合，実験 2 日目の曝露日の β-ピネン発生量は，実験 1 日目のそれの 22%に減少したが，実験 3 日目には 36%に回復した。スギから発生する β-ピネン発生量はオゾン暴露に敏感に反応するが，曝露濃度との相関関係は見られなかった。

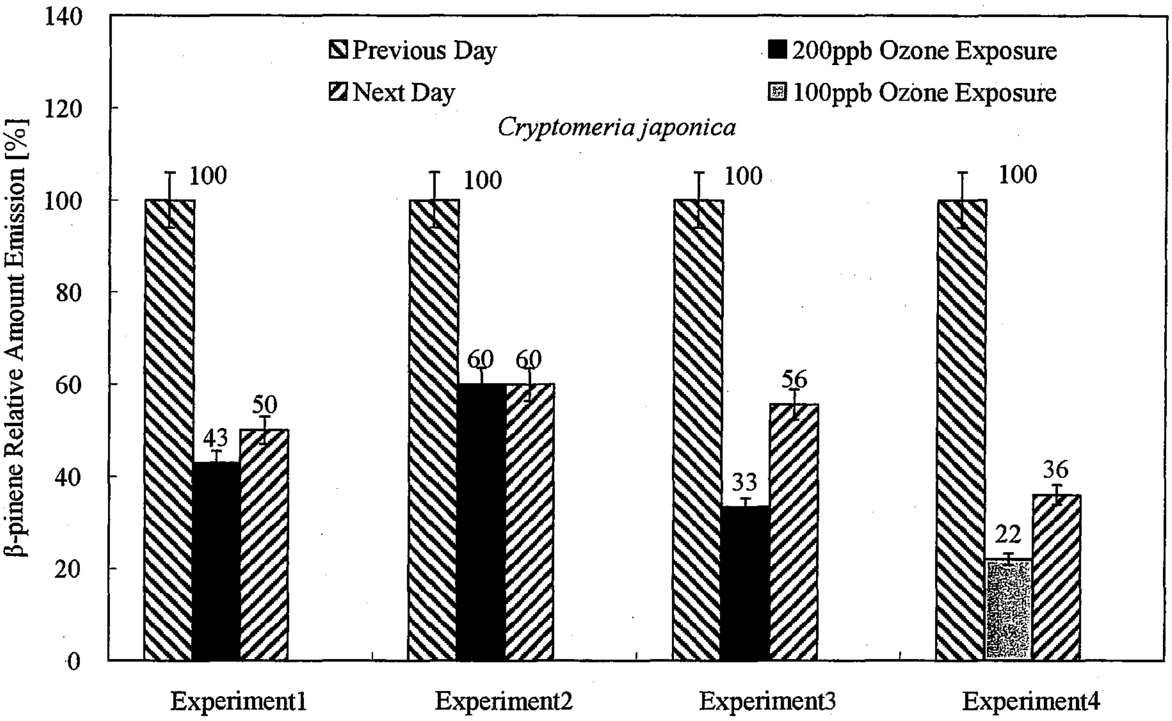


図 4-5　オゾン曝露前日の β-ピネン発生量を基準とした
スギからの β-ピネン発生量の相対値

4.6.2　ヒノキ

図4-6に，4回の実験におけるヒノキからのα-ピネンの発生量を，実験1日目の発生量を基準とした相対値で示す。200±5ppbオゾン暴露実験の場合，実験2日目の暴露日のα-ピネン発生量は，実験1日目のそれの37～55%に減少したが，実験3日目には73～98%に回復した。100±5ppbのオゾン曝露実験の場合，実験2日目の曝露日のα-ピネン発生量は，実験1日目のそれの65%に減少したが，実験3日目には75%に回復した。オゾン濃度が100ppbから200ppbの2倍に増加するとオゾン曝露日のα-ピネン発生量の減少率が約2倍程度になり，スギの結果と同様にオゾン濃度に依存する結果が得られた。

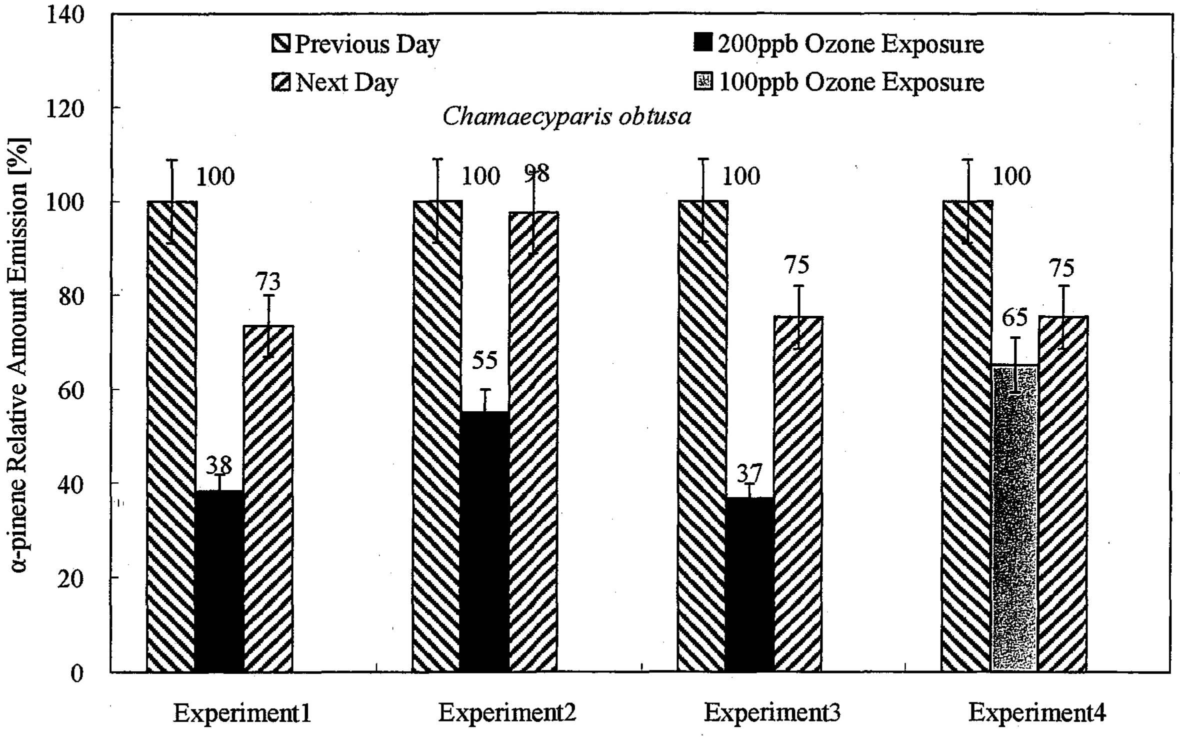


図4-6　オゾン曝露前日のα-ピネン発生量を基準とした
ヒノキからのα-ピネン発生量の相対値

図 4-7 に，4 回の実験におけるヒノキからの β-ピネンの発生量を，実験 1 日目の発生量を基準とした相対値で示す。200±5ppb オゾン暴露実験の場合，実験 2 日目の暴露日の β-ピネン発生量は，実験 1 日目のそれの 48～59%に減少したが，実験 3 日目には 69～95%に回復した。100±5ppb のオゾン曝露実験の場合，実験 2 日目の曝露日の β-ピネン発生量は，実験 1 日目のそれの 64%に減少したが，実験 3 日目には 85%に回復した。ヒノキから発生するβ-ピネンン発生量はオゾン暴露により減少するが，スギの結果と同様に曝露濃度との相関関係は明確ではなかった。

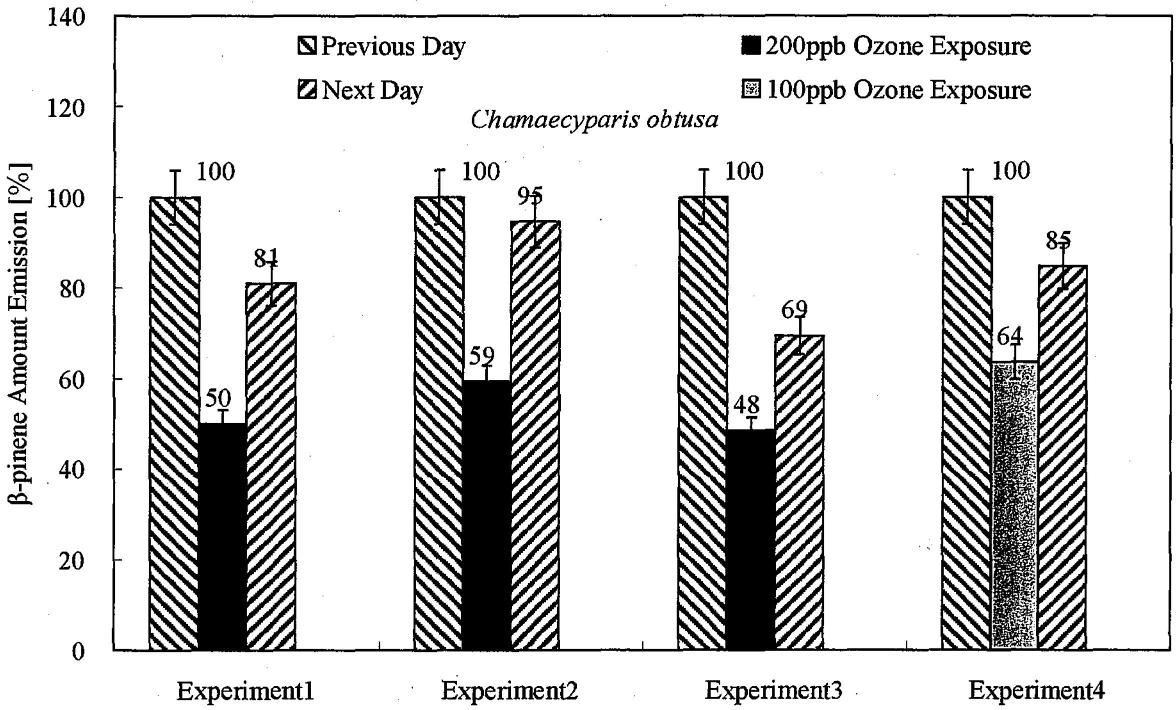


図 4-7　オゾン曝露前日の β-ピネン発生量を基準とした
ヒノキからの β-ピネン発生量の相対値

4.6.3　アカマツ

図4-8に，4回の実験におけるアカマツからのα-ピネンの発生量を，実験1日目の発生量を基準とした相対値で示す。200±5ppbオゾン暴露実験の場合，実験2日目の暴露日のα-ピネン発生量は，実験1日目のそれの38～56%に減少したが，実験3日目には53～80%に回復した。100±5ppbのオゾン曝露実験の場合，実験2日目の曝露日のα-ピネン発生量は，実験1日目のそれの76%に減少したが，実験3日目には89%に回復した。オゾン濃度が100ppbから200ppbの2倍に増加するとオゾン曝露日のα-ピネン発生量の減少率も約2倍程度となり，スギ，ヒノキの結果と同様にオゾン濃度に依存する傾向が見られた。

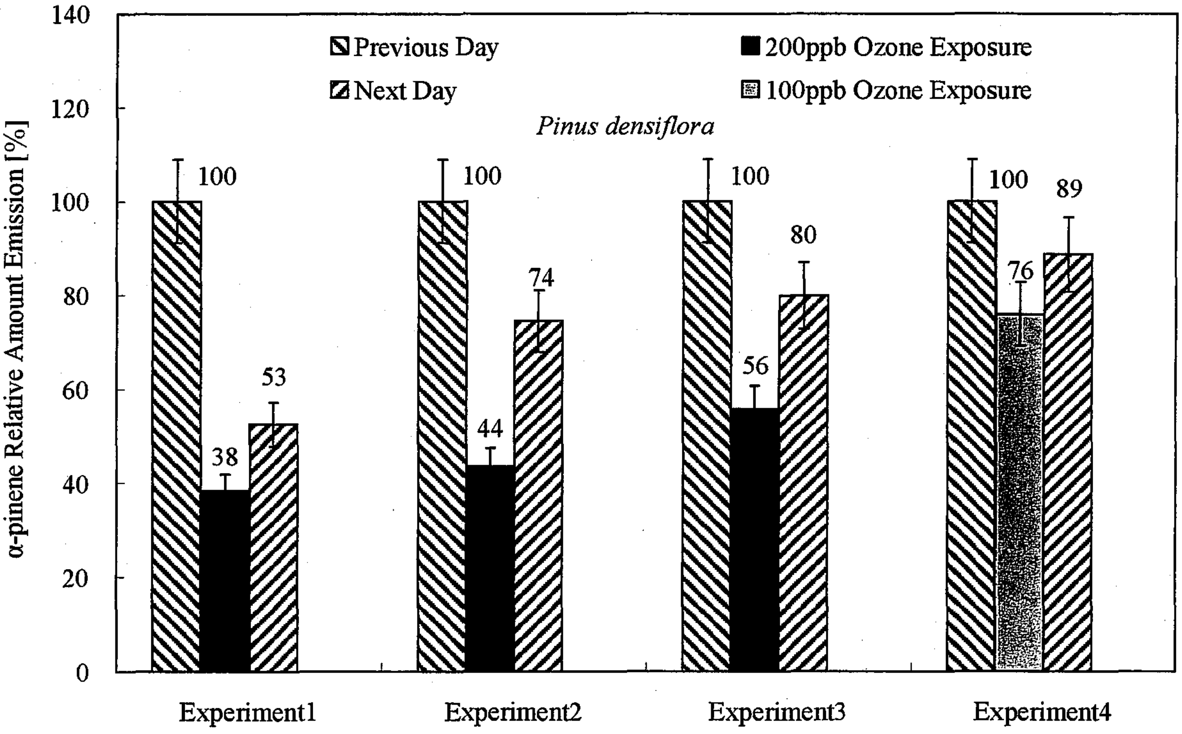


図4-8　オゾン曝露前日のα-ピネン発生量を基準とした
アカマツからのα-ピネン発生量の相対値

図 4-9 に，4 回の実験におけるアカマツからの β-ピネンの発生量を，実験 1 日目の発生量を基準とした相対値で示す。200±5ppb オゾン暴露実験の場合，実験 2 日目の暴露日の β-ピネン発生量は，実験 1 日目のそれの 57～66%に減少したが，実験 3 日目には 76～84%に回復した。100±5ppb のオゾン曝露実験の場合，実験 2 日目の曝露日の β-ピネン発生量は，実験 1 日目のそれの 69%に減少したが，実験 3 日目には 82%に回復した。アカマツから発生する β-ピネンン発生量はオゾン暴露により減少するが，スギ，ヒノキの結果と同様に曝露濃度との相関関係は明確ではなかった。

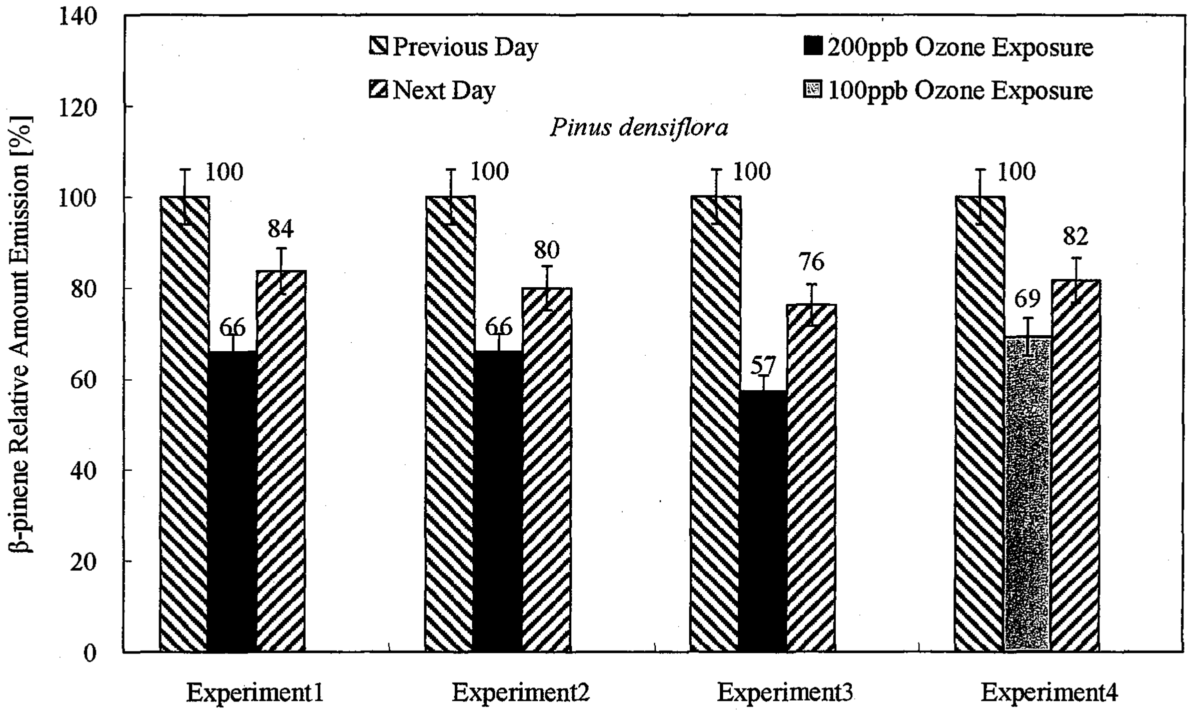


図 4-9　オゾン曝露前日の β-ピネン発生量を基準とした
アカマツからの β-ピネン発生量の相対値

以上の結果より，針葉樹からの BVOC 発生量は，オゾン曝露に敏感に反応し，次の日にも影響が継続することが示された。また，α-ピネンの発生量は，暴露するオゾン濃度が高いほど減少率は大きく，オゾン濃度に強く依存することが示唆された。β-ピネンの発生量はオゾンに暴露されると減少したが，オゾン濃度への依存性は α-ピネンほど明確ではなかった。

4.6.4 コナラ

図 4-10 に，3 回の実験におけるコナラからのイソプレン発生量を，実験 1 日目の発生量を基準とした相対値で示す。200±5ppb オゾン暴露実験の場合，実験 2 日目の暴露日のイソプレン発生量は，実験 1 日目のそれの 88～95%に減少したが，実験 3 日目にはほぼ実験 1 日目の発生量に回復した。100±5ppb のオゾン曝露実験の場合，イソプレンの発生量に影響は見られなかった。コナラのイソプレン発生量は，高濃度のオゾン暴露でわずかに減少するが，オゾン曝露による感受性は低く，影響がほとんどないことが示された。

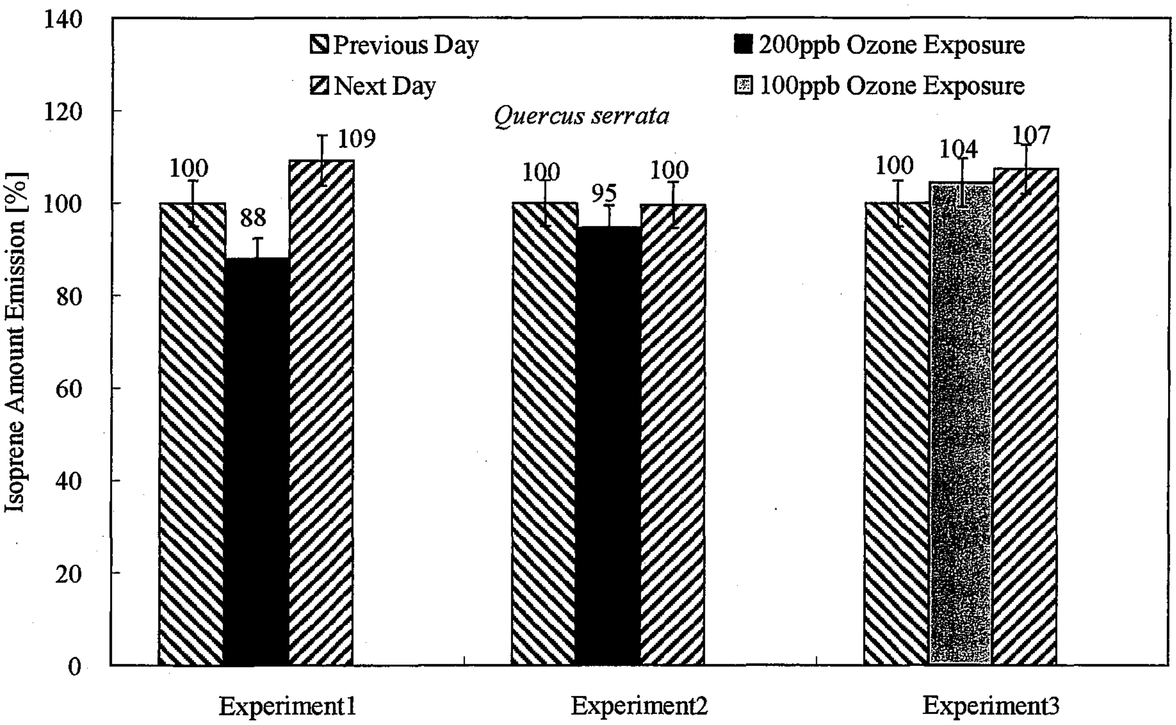


図 4-10　オゾン曝露前日のイソプレン発生量を基準とした
コナラからのイソプレン発生量の相対値

4.7 考察

オゾンの低濃度長期暴露の場合，一般にオゾン暴露による BVOC 発生量と光合成量または気孔コンダクタンスの関係は明らかではないが，環境濃度より高い濃度のオゾン暴露によって BVOC 発生量が高まるのは，オゾンによる光合成障害を防御するためであるとの仮説がある[4-25]。オゾンの高濃度短期暴露である本実験では，BVOC の発生量はオゾン暴露によって減少した。Yang ら (1983)[4-26][4-27]は，ストローブマツを対象にオゾン暴露実験を実施して純光合成速度の測定を行い，オゾン暴露によって光合成速度が暴露 1 時間以内に低下し，その状態が維持されるが，暴露終了後 1 時間以内に回復すると報告している。このことを確認するために，苗木ポットに給水後，ポットを密封して実験に供し，オゾン暴露前日，暴露日，暴露翌日の苗木とポットの重量を測定し，樹木による蒸散量を測定した。

アカマツの蒸散量は 200±5ppb オゾン暴露実験では曝露前日の 0.71 g $g_{dw}^{-1}h^{-1}$ から 0.62g $g_{dw}^{-1}h^{-1}$ となり 13%減少し，100±5ppb オゾン暴露実験では曝露前日の 0.75 g $g_{dw}^{-1}h^{-1}$ から 0.70 g $g_{dw}^{-1}h^{-1}$ となり 6%減少した。この結果はオゾン暴露により気孔開度が減少したことを示している。短期暴露の場合は，防御機能が働かず，気孔開度の減少に伴って光合成量の減少とモノテルペン合成の基質量の減少をもたらしたと考えられる。

4.8 まとめ

本章では，気温と PAR を制御できるグロースチャンバーを用い，日本の代表的な樹種である針葉樹のスギ，ヒノキ，アカマツ及び広葉樹のコナラの 4 種類の樹木に，100±5ppb または 200±5ppb の高濃度オゾンを 12 時間曝露する実験を行い，オゾン曝露中の BVOC 発生量を定量化し，BVOC 発生量とオゾン暴露との関係を検討した。

2 節では，研究対象樹木を選んだ理由について述べ，3 節では，グロースチャンバーを用いたオゾン暴露実験方法を説明し，4 節では，分析方法を述べた。5 節では，オゾン曝露中の BVOC 発生量の算出方法を述べた。チャンバー内のオゾンと BVOC の反応をモデル化し，BVOC とオゾンとの反応減衰実験により，BVOC とオゾンの反応定数を推定し，オゾン暴露中に樹木から発生する BVOC の発生速度の算出方法を決定した。本研究で推定したオゾンと BVOC の反応定数が既往の文献値と比べ，イソプレンを除いてほぼ一致し，またイソプレンに対する値も大きく異ならないことから，実験手法は妥当であることが確認された。

6 節では，実験結果について述べた。針葉樹のスギ，ヒノキ，アカマツを高濃度のオゾンに曝露すると α-ピネン，β-ピネン，p-シメンのみ検出された。スギ，ヒノキ，アカマツを 200±5ppb オゾンに暴露すると，実験 2 日目の暴露日の α-ピネン発生量は，実験 1 日目のそれの 40～55%に減少したが，実験 3 日目には 65～95%に回復した。100±5ppb のオゾン曝露実験の場合，実験 2 日目の曝露日の α-ピネン発生量は，実験 1 日目のそれの 65～75%に減少したが，実験 3 日目には 80～100%に回復した。スギ，ヒノキ，アカマツを 200±5ppb オゾンに暴露すると，実験 2 日目の暴露日の発生量は，実験 1 日目のそれの 33～60%に減少したが，実験 3 日目には 50～95%に回復した。100±5ppb のオゾン曝露実験の場合，実験 2 日目の曝露日の β-ピネン発生量は，実験 1 日目のそれの 22～75%に減少したが，実験 3 日目には 40～90%に回復した。針葉樹からの BVOC 発生量は，オゾン曝露に敏感に反応し，次の日にも影響が継続することが示された。また，α-ピネンの発生量は，暴露するオゾン濃度が高いほど減少率は大きく，オゾン濃度に強く依存することが示唆された。β-ピネンの発生量はオゾンに暴露されると減少したが，オゾン濃度への依存性は α-ピネンほど明確ではなかった。コナラを 200±5ppb オゾンに暴露すると，実験 2 日目の暴露日のイソプレン発生量は，実験 1 日目のそれの 88～96%に減少したが，実験 3 日目にはほぼ実験 1 日目の発生量に回復した。100±5ppb のオゾン曝露実験の場合，イソプレンの発生量に影響は見られなかった。コナラのイソプレン発生量は，高濃度のオゾン暴露でわずかに減少するが，オゾン曝露による感受性は低く，影響がほとんどないことが示された。

参考文献

[4-1] Heiden, A. C., Hoffmann, T., Kahl, J., Kley, D., Klockow, D., Langebartels, C., Mehlhorn, H., Sandermann, H., Schraudner, M., Schuh, G., and Wildt, J., (1999) Emission of volatile organic compounds from ozone-exposed plants, *Ecological Applications*, 9, 1160-1167.

[4-2] Hewitt, C. N., Owen, S., Boissard, C., and Csiky, O., (1994) Biogenic emission in the Mediterranean area report on BEMA field campaign at Castelporziano, May 1994, BEMA-Project (Biogenic Emission in the Mediterranean Area), *European Comission*, *EUR* 16293 EN, 137-150.

[4-3] Peñuelas, J., Llusià, J., and Gimeno, B. S., (1999) Effects of ozone concentration on biogenic volatile organic compounds emission in the Mediterranean region, *Environmental Pollution*, 105, 17-23.

[4-4] Llusià, J., Peñuelas, J., and Gimeno, B. S., (2002) Seasonal and species-specific response of VOC emissions by Mediterranean woody plant to elevated ozone concentrations, *Atmospheric Environment*, 36, 3931-3938.

[4-5] Vuorinen, T., Nerg, A. M., Vapaavuori, E., and Holopainen, J. K., (2005) Emission of volatile organic compounds from two silver birch (*Betula pendula* Roth) clones grown under ambient and elevated CO_2 and different O_3 concentrations, *Atmospheric Environment*, 39, 1185-1197.

[4-6] 松村 秀幸，青木　博，河野 吉久，伊豆田 猛，戸塚　績，(1996) スギ，ヒノキ，ケヤキ苗の乾物成長とガス交換速度に対するオゾンの影響，大気環境学会誌，31, 247-261.

[4-7] 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.

[4-8] 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.

[4-9] Wang, Z. H., Bai, Y. H., and Zhang, S. Y., (2003) A biogenic volatile organic compounds emission inventory for Beijing, *Atmospheric Environment*, 37, 3771-3782.

[4-10] Benjamin, M. T., Sudol, M., Bloch, L., and Winer, A. M., (1996) Low-emitting urban forests: A taxonomic methodology for assigning isoprene and monoterpene emission rates, *Atmospheric Environment*, 30, 1437-1452.

[4-11] Simon, V., Dumergues, L., Bouchou, P., Torres, L., and Lopez, A., (2005) Isoprene emission rates and fluxes measured above a Mediterranean *oak* (*Quercus pubescens*) forest, *Atmospheric Research*, 74, 49-63.

[4-12] Duane, M., Poma, B., Rembges, D., Astorga, C., and Larsen, B. R., (2002) Isoprene and its degradation products as strong ozone precursors in Insubria, Northern Italy, *Atmospheric Environment*, 36, 3867-3879.

[4-13] Xu, Y. W., Wesely, M. L., and Pierce, T. E., (2002) Estimates of biogenic emissions using satellite observations and influence of isoprene emission on O_3 formation over the eastern United States, *Atmospheric Environment*, 36, 5819-5829.

[4-14] Thunis, P., and Cuvelier, C., (2000) Impact of biogenic emissions on ozone formation in the Mediterranean area- a BEMA modeling study, *Atmospheric Environment*, 34, 467-481.

[4-15] 大阪府公害監視センター，2003-2004 年の 7，8 月の気温データ.

[4-16] Grosjean, E., and Grosean, D., (1995) Liquid chromatographic analysis of C_1-C_{10} carbonyls, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 61, 47-64.

[4-17] Killus, J. P., and Whitten, G. Z., (1984) Isoprene: A photochemical kinetic mechanism, *Environmental Science and Technology*, 18, 142-148.

[4-18] Hatakeyama, S., and Washida, N., (1991) Reaction of OH with α-pinene and β-pinene in air: Estimate of global CO production from the atmospheric oxidation of terpenes, *Journal of Geophysical Research*, 96, D1, 947-958.

[4-19] Paulson, S. E., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H., (1992) Atmospheric photooxidation of isoprene part II: The ozone-isoprene reaction, *International Journal of Chemical Kinetics*, 24, 103-125.

[4-20] Atkinson, R., Hasegawa, D., and Aschmann, S. M., (1990) Rate constants for the gas-phase reactions of O_3 with a series of monoterpenes and related compounds at 296±2K, *International Journal of Chemical Kinetics*, 22, 871-887.

[4-21] Atkinson, R., Winer, A. M., and Pitts, J. N., (1982) Rate constants for the gas phase reactions of O_3 with the natural hydrocarbons isoprene and α-and β-pinene, *Atmospheric Environment*, 16, 1017-1020.

[4-22] Grimsrud, E. P., Westberg, H. H., and Rasmussen, R. A., (1975) Atmospheric reactivity of monoterpene hydrocarbons, NO//X photooxidation and ozonol ysis, *International Journal of Chemical Kinetics*, Symp.1, 183.

[4-23] Ripperton, L. A., Jeffries, H. E., and White, O., (1972) Formation of aerosols by reaction of ozone with selected hydrocarbons, *Advances in Chemistry Series*, 113, 219-231.

[4-24] Neeb, P., and Moortgat, G. K., (1999) Formation of OH radicals in the gas-phase reaction of propene, isobutene, and isoprene with O_3: Yields and mechanistic implications, *Journal of Physical Chemistry, A* 103, 45, 9003-9012

[4-25] Ross, J. D., and Sombrero, C., (1991) Environmental control of essential oil production in Mediterranean plants. Ecological chemistry and Biochemistry of Plant Terpenoids. Oxford University Press, Cambridge, U. K.

[4-26] Yang, Y. S., Skelly, J. M., and Chevone, B. I., (1983) Effects of short-term ozone exposure on net photosynthesis, dark respiration, and transpiration of three eastern white pine clones, *Environment International*, 9 , 265-269.

[4-27] Yang, Y. S., Skelly, J. M., Chevone, B. I., and Birch, J. B., (1983) Effects of long-term ozone exposure on photosynthesis and dark respiration of eastern white pine , *Environmental Science and Technology*,17 , 371-373.

第5章　近畿圏のBVOC発生量の推定

5.1　はじめに

序論で述べたように，森林植生からのBVOC発生量は対流圏オゾン生成に重要な役割を果たしている。森林植生からのBVOC発生量を精度よく推定できれば光化学オキシダント濃度を精度よく再現することができ，影響評価することができる。Xuら(2002)[5-1]はリモート・センシング衛星データを用い，森林植生の正規化植生指標（NDVI）を算出し，NDVIから森林の葉面積指標(LAI)を推定し，BEIS(Biogenic Emission Inventory System)モデルを用い，BVOC発生量を推定したと報告している。Guenther(1999)[5-2]はGLOBEIS(Global Biosphere Emissions and International System)のモデル推定方法を提案している。また，Wangら(2003)[5-3]は衛星データからの毎月の森林植生指標(NDVI)，土地利用データ，及びGIS(geographic information systems)などを包括的に利用し，BVOC発生量を推定する方法を報告している。本章では，近畿圏の森林データベースを用い，データベースの材積データから葉バイオマス量を算定し，葉バイオマス量から近畿圏でのBVOC発生量を推定する方法を用いて，森林植生からのBVOC発生量を推定した。

5.2　近畿圏のBVOC発生量推定方法

[流域圏自然環境の多元的機能の劣化診断手法と健全性回復施策の効果評価のための統合モデルの開発][5-4]で構築された[淀川流域圏森林データベース]を基礎に，近畿圏森林データベースを構築した。そして，森林データベースを用い，近畿圏のBVOC発生量を図5-1に示す手順に従い推定した。森林データベースの材積に樹種ごとの基礎密度をかけ，幹現存量を算出し，幹現存量と葉，枝，根の重量割合のデータから，葉のバイオマスを算出した。次に，第3章で推定した樹種ごとの標準発生量を用い，イソプレン発生量の推定ではGuenther(1993)[5-5]の式を用い，モノテルペン類発生量の推定では，Tingey(1981)[5-6]の式を用い，それぞれの発生量を推定した。アカマツからのモノテルペン類の発生量が光量依存性を示しているが，今回の実験では光量依存性係数を推定するに十分なだけのデータが得られなかったため，ここでは，アカマツからのモノテルペン類の発生量にもTingey(1981)[5-6]の式を用い推定した。BVOC発生量の季節変動の推定では，落葉広葉樹，常緑広葉樹の葉のバイオマスの季節変動を考慮した。

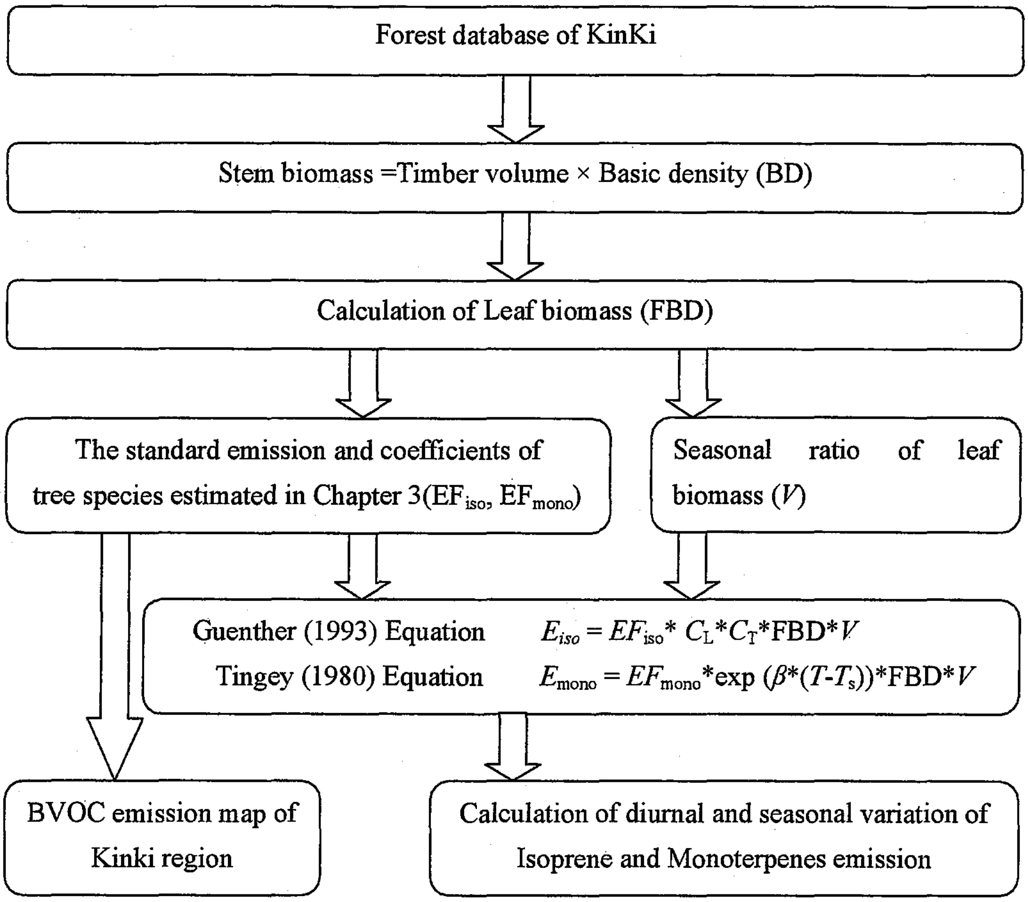


図 5-1　BVOC 発生量推定方法

5.3　材積の算出方法

材積とは木の体積のことであり，森林簿に記載されている材積は幹材積のことである。この幹材積は各府県が材積表を利用して求めている。材積表とは，サンプルとして色々な樹高，林齢の木を数本選び，胸高直径や樹高を測定し，材積を求め，その値を代表として使っているものを表にしたものである。材積表では式 5-1[5-7]から材積を求めている。

$$\mathrm{Log}V = \alpha + \beta \log d + \gamma \log h \qquad (5\text{-}1)$$

V: 材積[m^3]

d: 胸高直径[cm]

h: 樹高[m]

α, β, γ は樹種，地域により定める変数である。

例として，ヒノキの林齢[year]と材積[m^3 ha^{-1}]の関係を図 5-2 に示す。この図での材積の単位は[m^3]でなく[m^3 ha^{-1}]であり，この単位面積あたりの材積は式 5-2 により求めたヘクタールあたりの HA 材積である。

$$HA\ 材積[\mathrm{m}^3\ \mathrm{ha}^{-1}] = 材積[\mathrm{m}^3] \div 面積[\mathrm{ha}] \qquad (5\text{-}2)$$

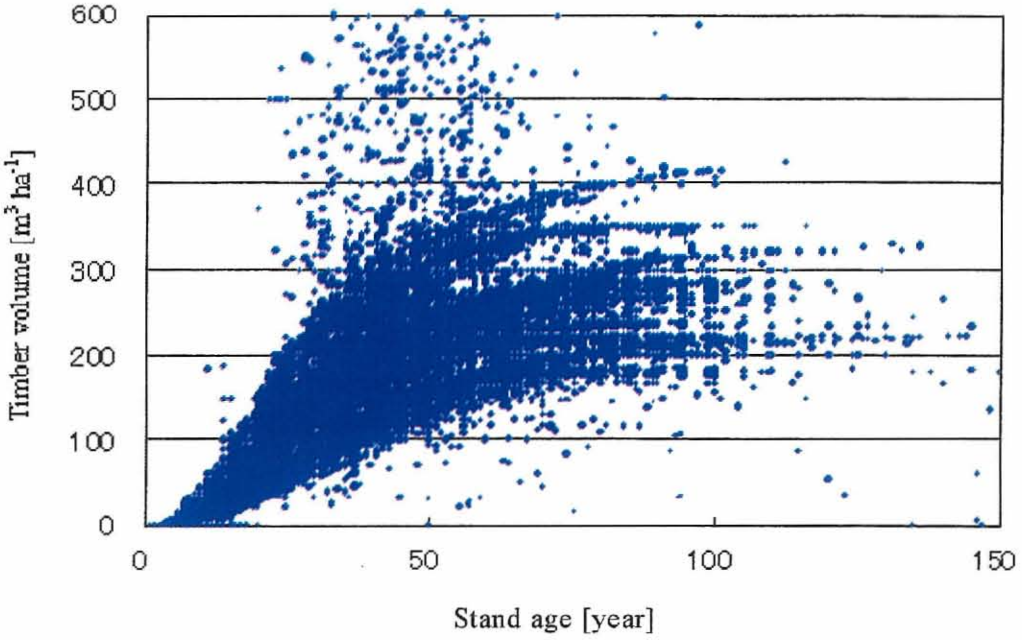


図 5-2　林齢と材積の関係

5.4　幹現存量の算定

樹木のバイオマス量は幹現存量(バイオマス量)に葉，枝，根の現存量を足した値となる。森林簿での材積の値を用い幹現存量を算定し，その幹現存量と文献などから得られる他の各部分の現存量の比から葉の現存量を求めた。

幹現存量は，*HA* 材積に木の密度(*BD*)をかけ，式 5-3 により算出した。

$$幹現存量[t_{dw}\ ha^{-1}]=HA\ 材積[m^3\ ha^{-1}]\times BD[kg_{dw}\ m^{-3}]\times 10^{-3} \qquad (5\text{-}3)$$

密度は樹種によって異なるため，各樹種に対する基礎密度 *BD* 値を求める必要がある。ここでは，式 5-4[5-8]を用いた。

$$BD=\frac{\rho_O\times 100}{(100+28\times\rho_O)\times 10^3} \qquad (5\text{-}4)$$

$BD(kg_{dw}\ m^{-3})$: 基礎密度(basic density),

$\rho_o(g_{dw}\ cm^{-3})$: 全乾密度(oven-dry density;約 103℃で恒温に達したときの全乾材の密度)である。

表5-1には各樹種のρ_0 ，*BD*の値を示す。広葉樹については全て同じ値とした。

表 5-1 樹種ごとの全幹密度と基礎密度

Tree Species	ρ_0[g_{dw} cm^{-3}]	BD[kg_{dw} m^{-3}]
Cryptomeria japonica	0.350	319
Chamaecyparis obtusa	0.400	360
Pinus	0.470	415
Other coniferous	0.470	415
Quercus acutissima	0.600	514
Other broadleaftrees	0.600	514

＊その他針葉樹はマツ，その他広葉樹はクヌギの値を用いた。

5.5 葉の現存量の算定

5.4 節で推定した幹現存量の値を用いて葉の現存量を算出した。森林データベースでの樹木は，スギ，ヒノキ，マツ，カラマツ，その他針葉樹，ブナ，クヌギ，ナラ，ケヤキ，その他広葉樹，竹，その他の 12 種類に分類されており，それぞれの樹種に対して，林齢[year]及び材積[m^3 ha^{-1}]が与えられている。そこで，林齢に応じて材積に対する葉の割合が変化することから，ある樹種に対する林齢と材積から，その樹種の葉のバイオマス量[g_{dw}]を推定した[5-9]。スギの現存量の各部分への配分比を林齢別に表した近似曲線を図 5-3 に示した[5-9]。林齢にしたがって，樹木に対する葉の占める割合は減少していき，最終的に 8%程度になることが分かる。しかし，木材の指標となる幹現存量に比べ他の部分の現存量についての資料は少なく，いくつの文献[5-8][5-9][5-10][5-11][5-12]からの値を用い，幹現存量に対する各部分の現存量の比から式(5-5)を用い，近畿圏の樹種ごとの葉のバイオマス量を算出した。コナラ，ミズナラ，アラカシ，シラカシは森林簿に整理されていないので，葉のバイオマスの推定では，森林簿でのその他広葉樹を 3.2.1 節に述べた近畿圏の樹種割合に配分した。その算出結果を表 5-2 に示し，図 5-4 に相対量で示す。

$$葉の現存量[t_{dw}\ ha^{-1}] = 幹現存量[t_{dw}\ ha^{-1}] \times \frac{P_l(x)}{P_{bo}(x)} \qquad (5\text{-}5)$$

$P_l(x)$: 林齢 x[year]における葉の全現存量に対する割合

$P_{bo}(x)$: 林齢 x[year]における幹の全現存量に対する割合

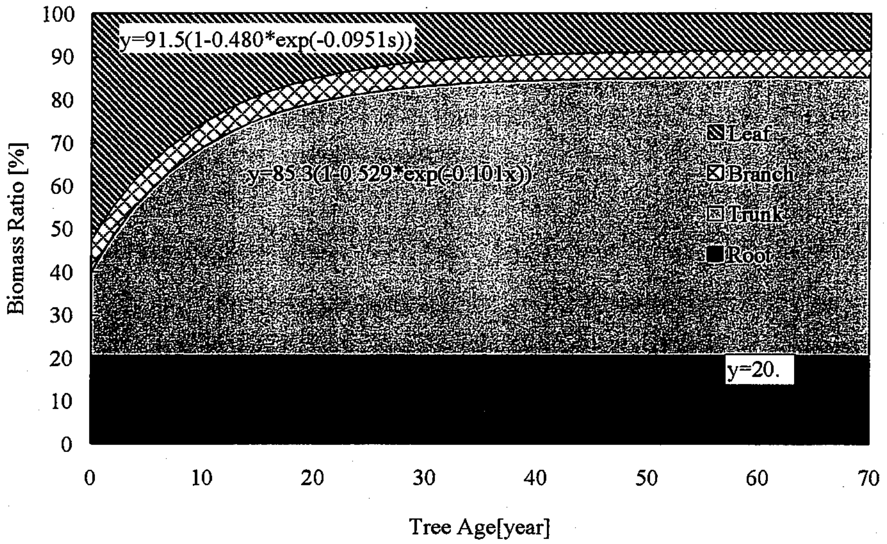


図 5-3　幹現存量に対する葉，枝，根の割合

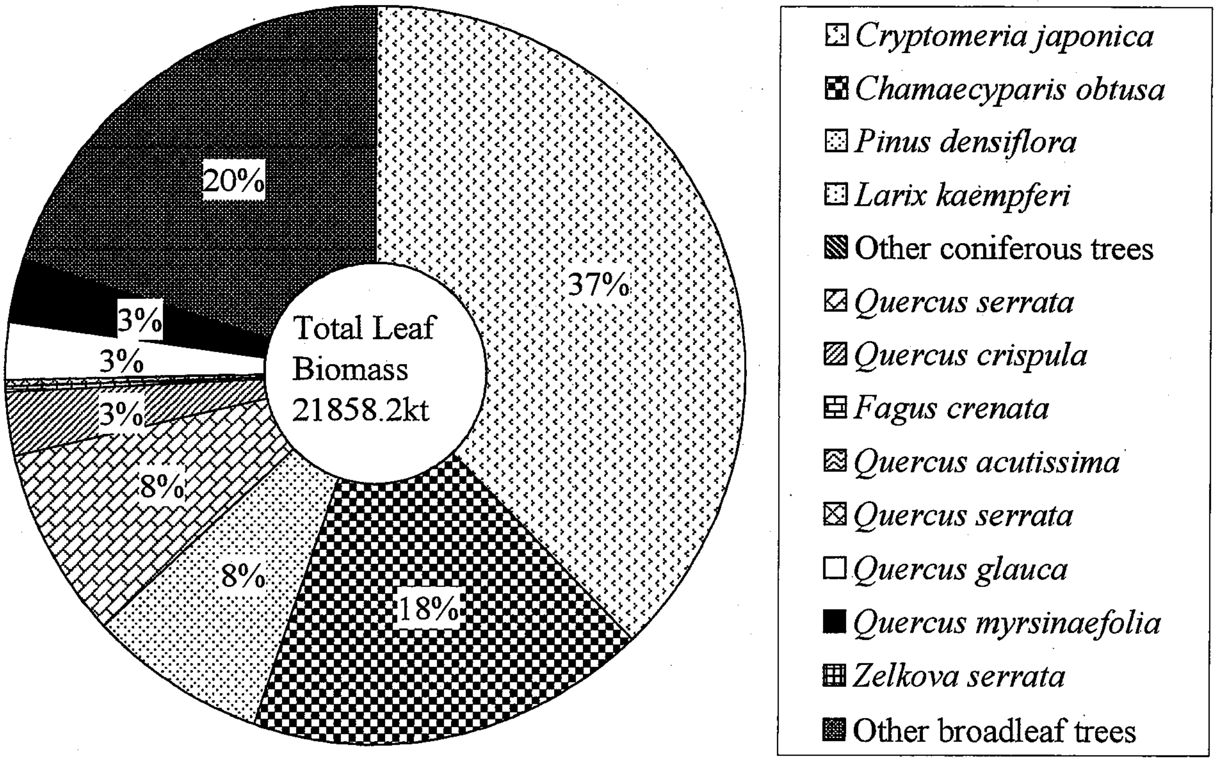


図 5-4　近畿圏における樹種別の葉のバイオマスの割合

表 5-2　近畿圏における樹種ごとの葉のバイオマス[t_{dw}]

Tree Species	Leaf Biomass [t_{dw}]	Tree Species	Leaf Biomass [t_{dw}]
Cryptomeria japonica	8263337.8	*Fagus crenata*	22737.6
Chamaecyparis obtusa	3829153.5	*Quercus acutissima*	35175.8
Pinus densiflora	1669519.0	*Quercus glauca*	590154.0
Larix kaempferi	1521.7	*Quercus myrsinaefolia*	590154.0
Other coniferous trees	35987.8	*Quercus rubra*	25221.5
Quercus serrata	1802362.3	*Zelkova serrata*	445.3
Quercus crispula	622054.2	*Other broadleaf trees*	4370329.9
Total Leaf Biomass	21858154.6		

*コナラ，ミズナラ，アラカシ，シラカシの葉のバイオマス推定は，近畿圏樹種割合と近畿圏森林データベースを合わせ推定し，その他の種類は森林データベースを用いた。

5.6　近畿圏の BVOC 発生量の推定

5.6.1　イソプレン発生量の推定

第 3 章で標準発生量を推定した広葉樹のコナラ，ミズナラ，ブナ，クヌギ，アラカシ，シラカシの値を用い，近畿圏における夏季のイソプレンの発生量を推定した。標準発生量を推定できていない樹種について，ナラとケヤキの発生量は，コナラとミズナラの平均値を用い，その他広葉樹は，発生量を推定している 6 種類の広葉樹の平均値を用いた。研究領域 47000km^2 の面積からの夏季の発生量は 425.7t h^{-1} と推定された。表 5-3 にその推定結果を示し，図 5-5 にイソプレン発生量ポテンシャルを示した。イソプレンは主に広葉樹から発生するため，図 5-5 のイソプレン発生量マップは近畿圏での広葉樹の分布をほぼ現していることになる。

表 5-3　近畿圏の夏季における樹種ごとのイソプレン発生量

Tree Species	Leaf Biomass[t_{dw}]	Standard Emission[g $t_{dw}^{-1}h^{-1}$]	Isoprene Emission[t h^{-1}]
Quercus serrata	1802362. 3	153. 06	275. 87
Quercus crispula	622054. 2	26. 04	16. 20
Fagus crenata	22737. 6	0. 91	0. 02
Quercus acutissima	35175. 8	0. 18	0. 01
Quercus rubra	25221. 5	89. 55	2. 26
Quercus glauca	590154. 0	0. 04	0. 02
Quercus myrsinaefolia	590154. 0	0. 03	0. 02
Zelkova serrata	445. 3	30. 04	0. 01
Other broadleaf trees	4370329. 9	30. 04	131. 30
Total Isoprene Emission			425. 7

＊ナラの標準発生量はコナラ，ミズナラの平均値，ケヤキ，その他広葉樹はコナラ，ミズナラ，クヌギ，ブナ，アラカシ，シラカシの平均値，その他は発生しないとした。

5. 6. 2　モノテルペン類発生量の推定

Benjamin(1996)ら[5-13], Wang(2003)ら[5-3]， Pressley (2004)ら[5-14]の 多くの文献によるとモノテルペン類は主に針葉樹から発生し，ある種類の広葉樹もモノテルペン類を発生する。本研究でも広葉樹から α-ピネンが発生していることを確認した。そこで，第 3 章で推定した針葉樹のスギ，ヒノキ，アカマツ及び広葉樹のコナラ，ミズナラ，ブナ，アラカシ，シラカシからのモノテルペン類の標準発生量を用い，近畿圏における夏季のモノテルペン類発生量は 60. 0t h^{-1} と推定された。樹種ごとにおけるモノテルペン類発生量を表 5-4 に示した。近畿圏の夏季におけるモノテルペン類発生量ポテンシャルを図 5-6 に示した。モノテルペン類は主に針葉樹から発生するので，図 5-6 のモノテルペン類発生量マップは近畿圏での針葉樹の分布をほぼ現していることになる。

夏季におけるイソプレン発生量推定結果とモノテルペン発生量推定結果から，近畿圏の

夏季における森林からの BVOC 総発生量は 485.7t h^{-1} と推定された。イソプレン発生量が全 BVOC の 88%を占め，モノテルペン類発生量が 12%を占めることがわかり，夏季にはイソプレンが大気中の光化学オキシダント生成に主要な役割を果たしていることが明らかとなった。

表 5-4　近畿圏の夏季における樹種ごとのモノテルペン発生量

Tree Species	Leaf Biomass[t_{dw}]	Standard Emission[g $t_{dw}^{-1}h^{-1}$]	Monoterpenes Emission[t h^{-1}]
Cryptomeria japonica	8263337.8	2.81	23.22
Chamaecyparis obtusa	3829153.5	3.48	13.33
Pinus densiflora	1669519.0	10.28	17.16
Larix kaempferi	1521.7	10.28	0.02
Other coniferous trees	35987.8	5.52	0.20
Quercus glauca	590154.0	2.35	1.39
Quercus myrsinaefolia	590154.0	3.63	2.14
Quercus serrata	1802362.3	1.34	2.42
Quercus crispula	622054.2	0.20	0.12
Fagus crenata	22737.6	0.67	0.02
Quercus acutissima	35175.8	0.21	0.01
Total Monoterpenes Emission			60.0

＊ カラマツの標準発生量はアカマツに値，その他針葉樹は本研究に推定したスギ，ヒノキ，アカマツ平均値をそれぞれ用いた。

5.6.3 水田からのモノテルペン類発生量の推定

イネは森林データベースに整理されていないため，まず国土数値情報の近畿圏 1997 年土地利用データを用い，水田面積を求めた。そして，近畿圏における稲の収穫量 505g m^{-2}，及び稲の穂の割合（24%）を使用して，稲のバイオマス量を算出した。第 3 章で推定したイネの標準発生量を用い，夏季におけるイネから発生するモノテルペン類は 3.7t h^{-1} と推定された。図 5-7 に，夏季における近畿圏でのイネから発生するモノテルペン類発生量ポテンシャルを示した。

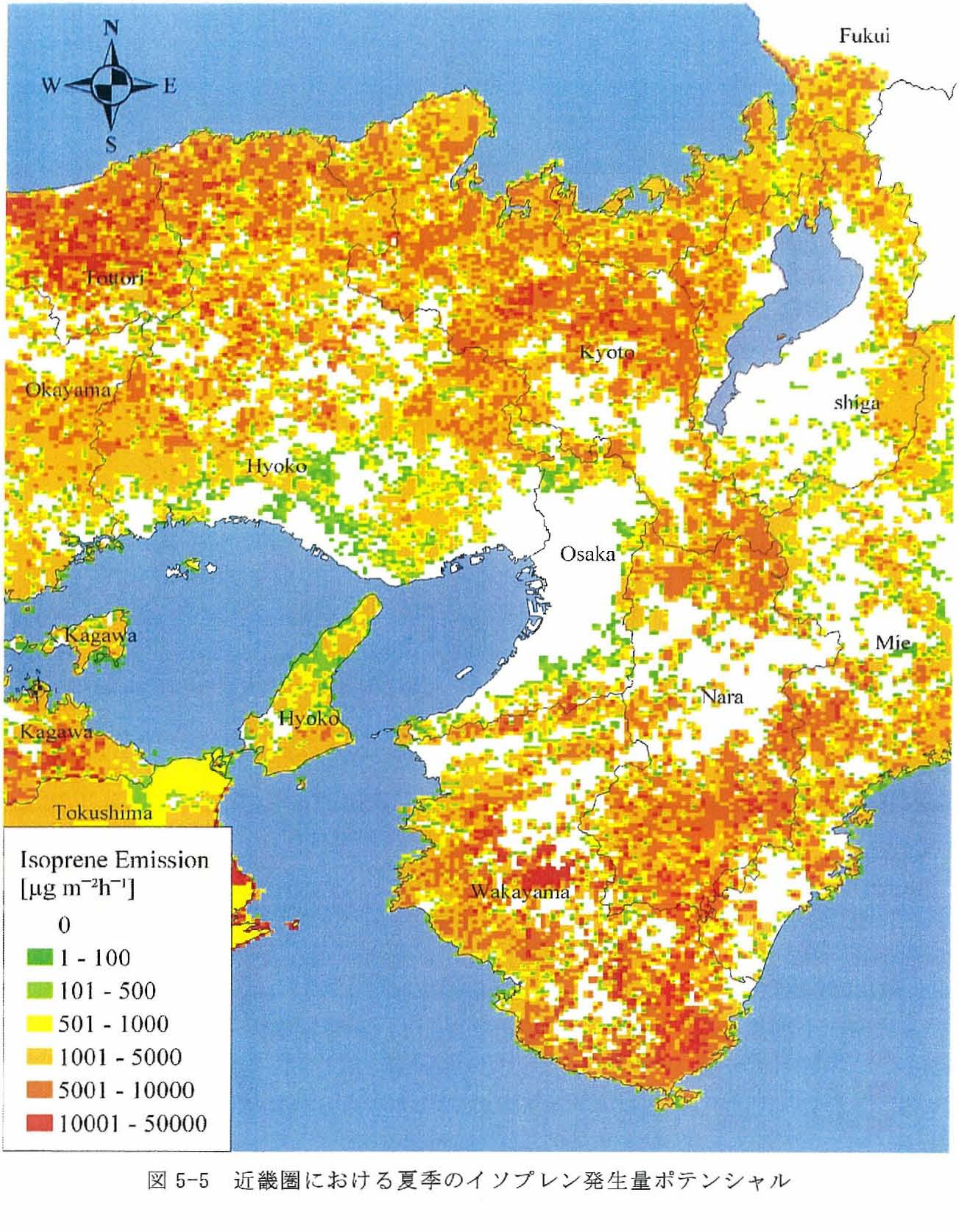


図 5-5　近畿圏における夏季のイソプレン発生量ポテンシャル

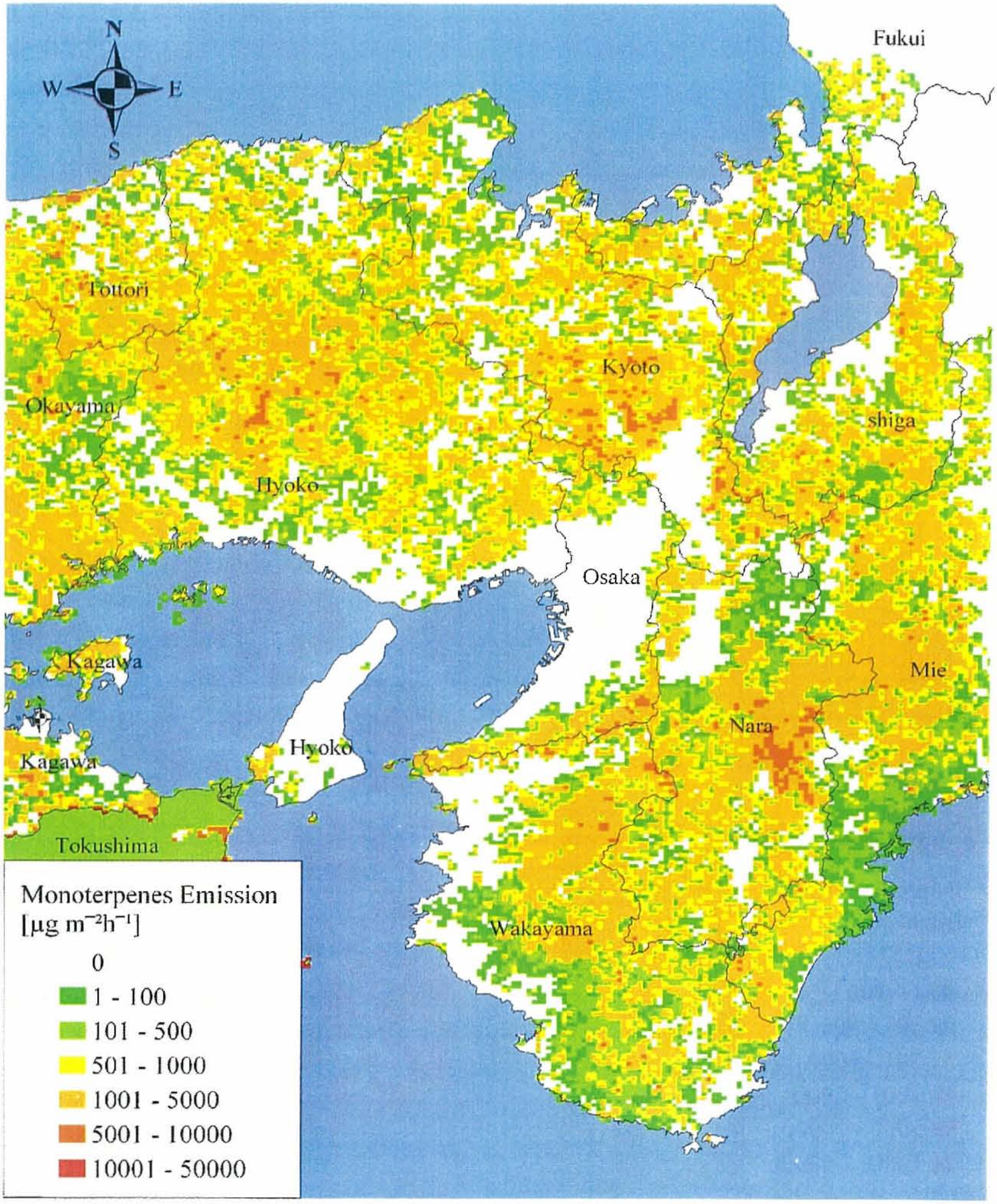


図 5-6　近畿圏における夏季のモノテルペン類の発生量ポテンシャル

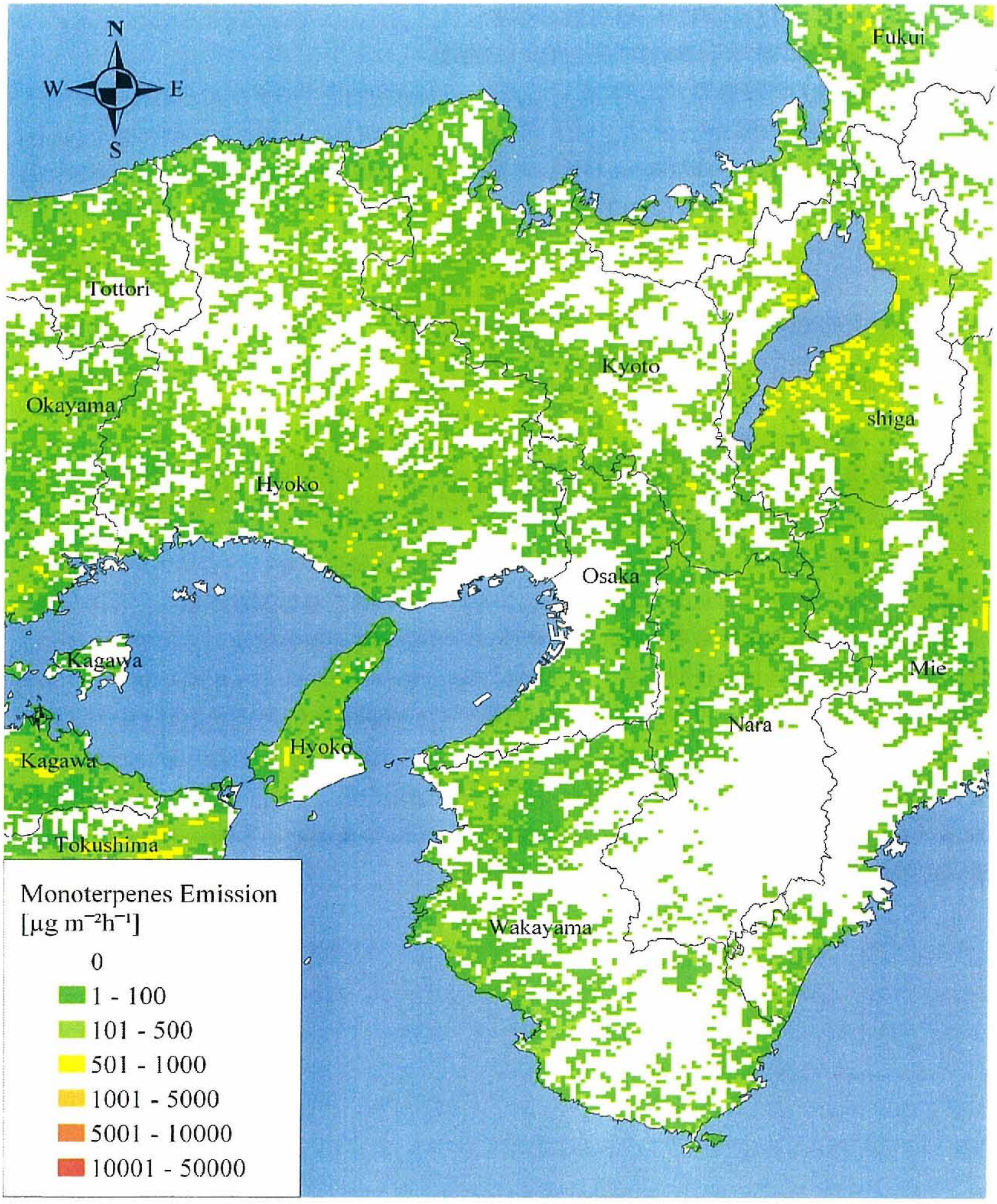


図 5-7　近畿圏における夏季のイネから発生するモノテルペン類の発生量ポテンシャル

5.7　近畿圏における BVOC 発生量の変動

5.7.1　近畿圏における BVOC 発生量の日変動

BVOC発生量の日変動は3.2.6に記述したGuenther(1993)[5-5]モデル式とTingey(1981)[5-6]モデル式を用いて計算した。イソプレンとモノテルペン類の 1 日当たりの発生量 E_{iso}[daily], E_{mono}[daily]は，毎時ごとの温度・日射及び，季節ごとの葉の存在量(節 5.7.2 に後述する)を考慮し式(5-5)を用い計算した。

$$E_{iso}(daily) = \sum_{h=1}^{24} E_{iso}(hourly) \qquad E_{mono}(daily) = \sum_{h=1}^{24} E_{mono}(hourly) \tag{5-5}$$

また，1ヶ月当たりの発生量は，(5-6)式で計算した。

$$E_{iso}(monthly) = \sum_{n=1}^{M_n} E_{iso}(daily) \qquad E_{mono}(monthly) = \sum_{n=1}^{M_n} E_{mono}(daily) \tag{5-6}$$

ここで，Mn は各月の日数

図 5-8 に 8 月の BVOC 発生量の日変動を示した。図 5-8 からイソプレン発生量は気温が高く，光量が強くになる日中に最大発生量となり夜間には発生しない，イソプレンの葉温・光量依存性を示した。それと比較してモノテルペン類の発生量は葉温が高く，日中に最大発生量となるが，夜間にも発生して，モノテルペン類の発生量の葉温のみの依存性を示した。また，発生量自体を比較するとイソプレン発生量がモノテルペン類発生量より，はるかに多いことがわかる。その結果は，5.3 に推定した近畿圏 BVOC 発生量推定結果と同じである。図 5-9 に 1 月の BVOC 発生量の日変化を示す。図 5-9 から 1 月の BVOC 発生量が 8 月に比べ，大幅に減少することがわかる。1 月は葉温が低くため，樹木からの BVOC 発生量が減少していることと，落葉による葉のバイオマス量の減少が考えられる。次項に BVOC 発生量の季節変動について具体的に述べる。

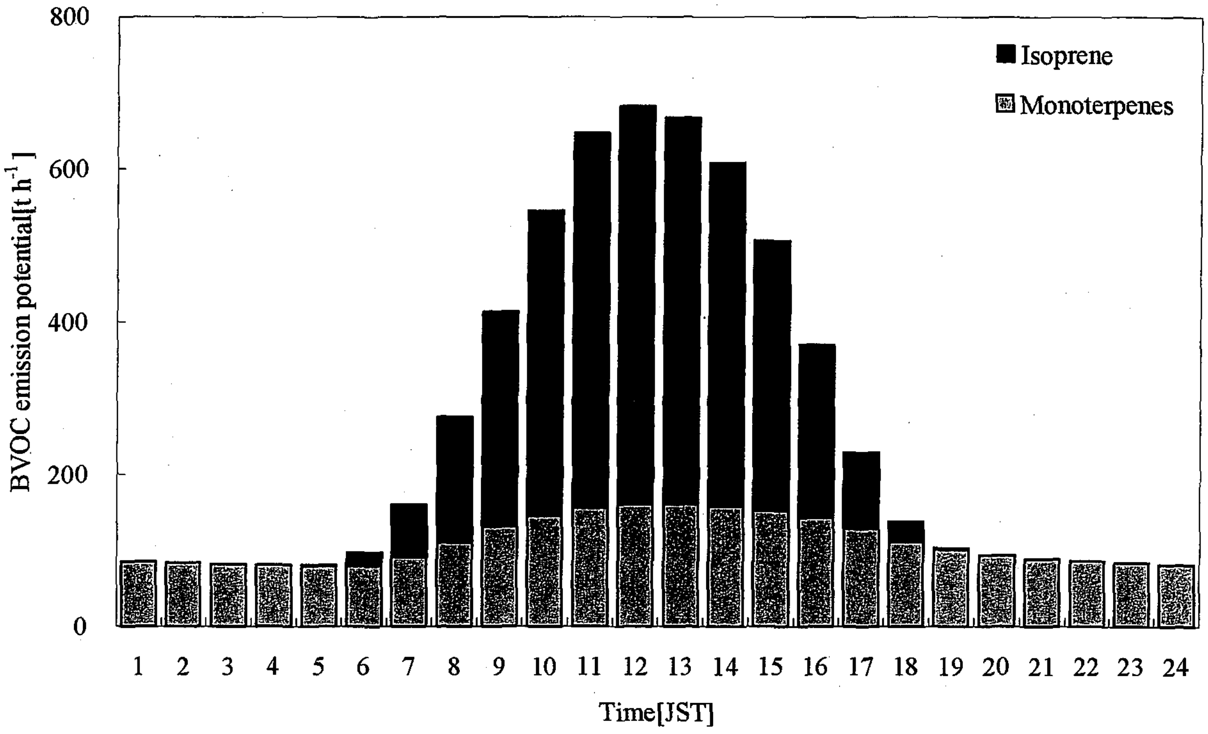


図 5-8　8 月における BVOC 発生量の日変動

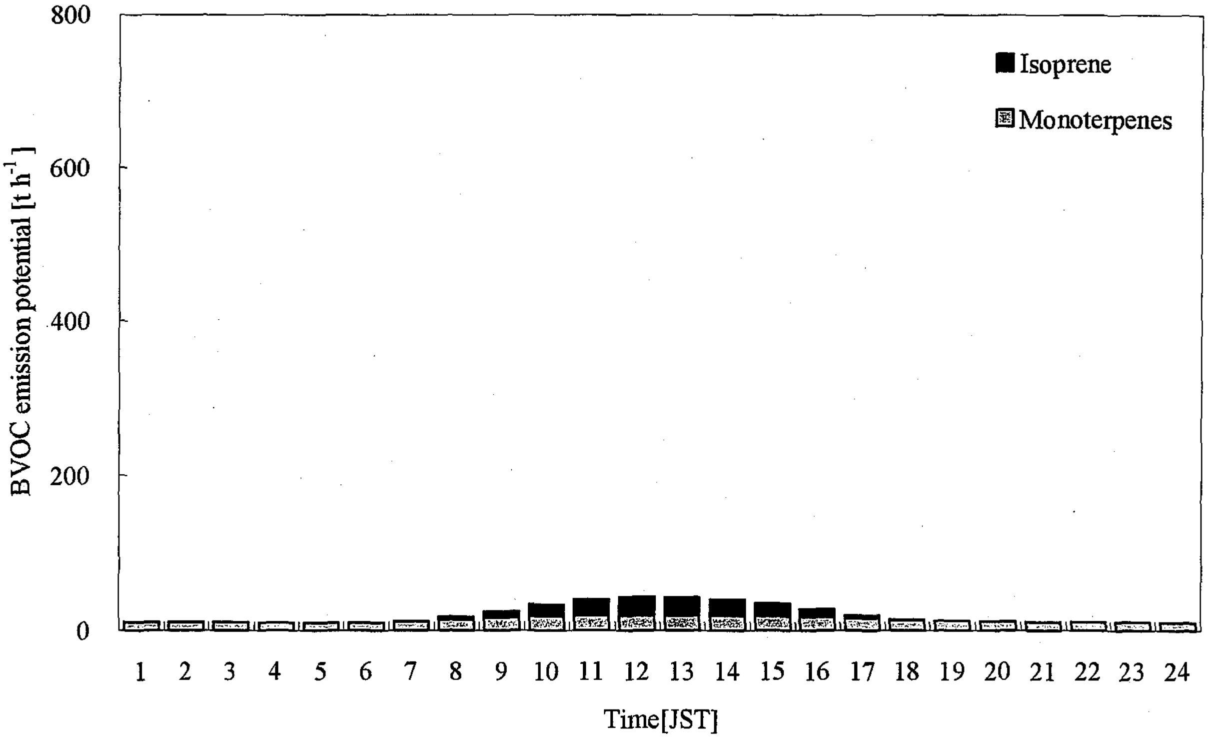


図 5-9　1 月における BVOC 発生量の日変動

5.7.2　近畿圏における BVOC 発生量の月変動

BVOC 発生量の季節変動を推定する際，BVOC 発生量の葉温依存性と光量依存性だけを考慮するのでは十分ではない。日本の植物，特に広葉樹は秋から冬にかけて落葉する。BVOC は植物の葉から発生しているため，冬季における BVOC 発生量を推定する際，落葉による葉のバイオマスの減少を考慮する必要がある。

図 5-10 に，日本における落葉広葉樹，常緑広葉樹，常緑針葉樹に関しての葉の量の季節変化[*V*]を示した[5-15]。縦軸は，葉量が最大の月を 1.0 とした時の各月の葉のバイオマス量の相対値を示す。常緑樹は 1 年を通して葉を有するが，その量は季節と共にわずかに変化している。落葉樹は，秋にかけて葉を落とし，冬季には完全に落葉し，春に再び葉をつける。全ての樹種の葉の量は，夏季に最大となり，冬季に最低となっている。

節 5.6.1 及び節 5.6.2 での表 5-3，表 5-4 に示す各樹種の葉のバイオマス量，標準発生量及び図 5-10 に示す葉の量の季節変化[*V*]の値を用い，近畿圏における BVOC 発生量を推定し，式 5-6 を用い，月変動を推定した結果を図 5-11 に示す。図 5-11 から，夏季 8 月の BVOC 発生量が冬季の 1 月に比べ 10 倍も高くなっていることがわかる。

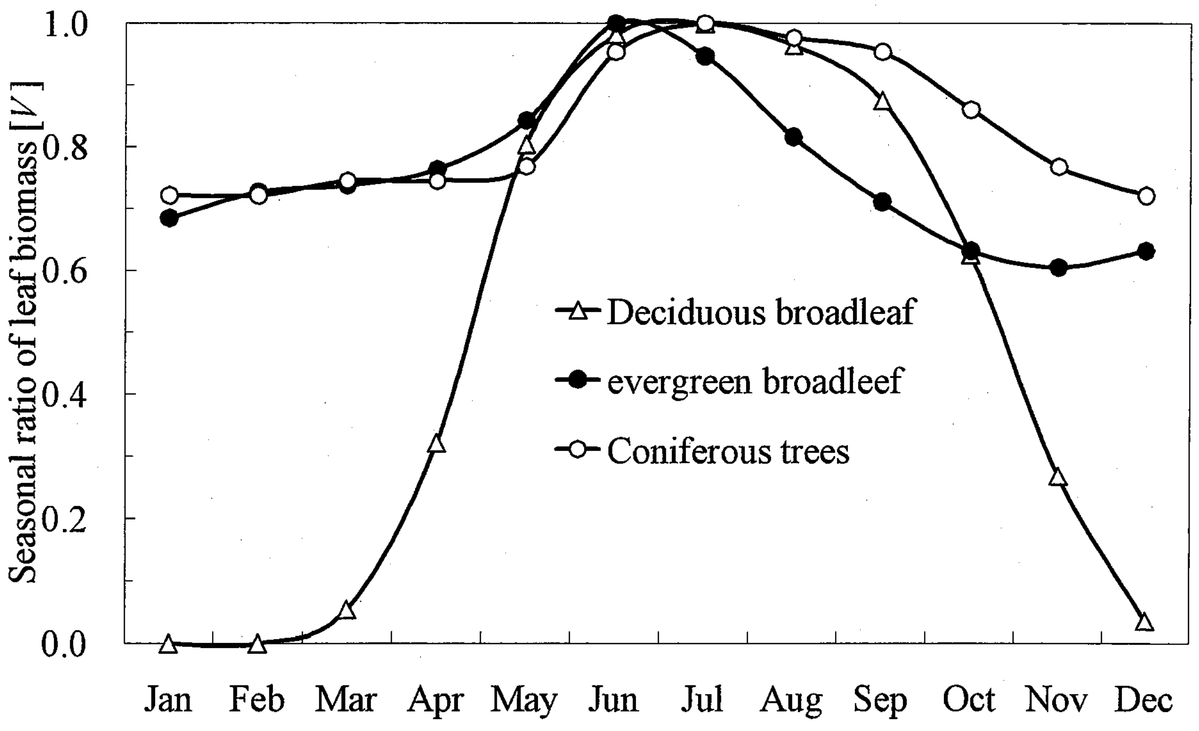


図 5-10　樹木の葉の量の季節変化

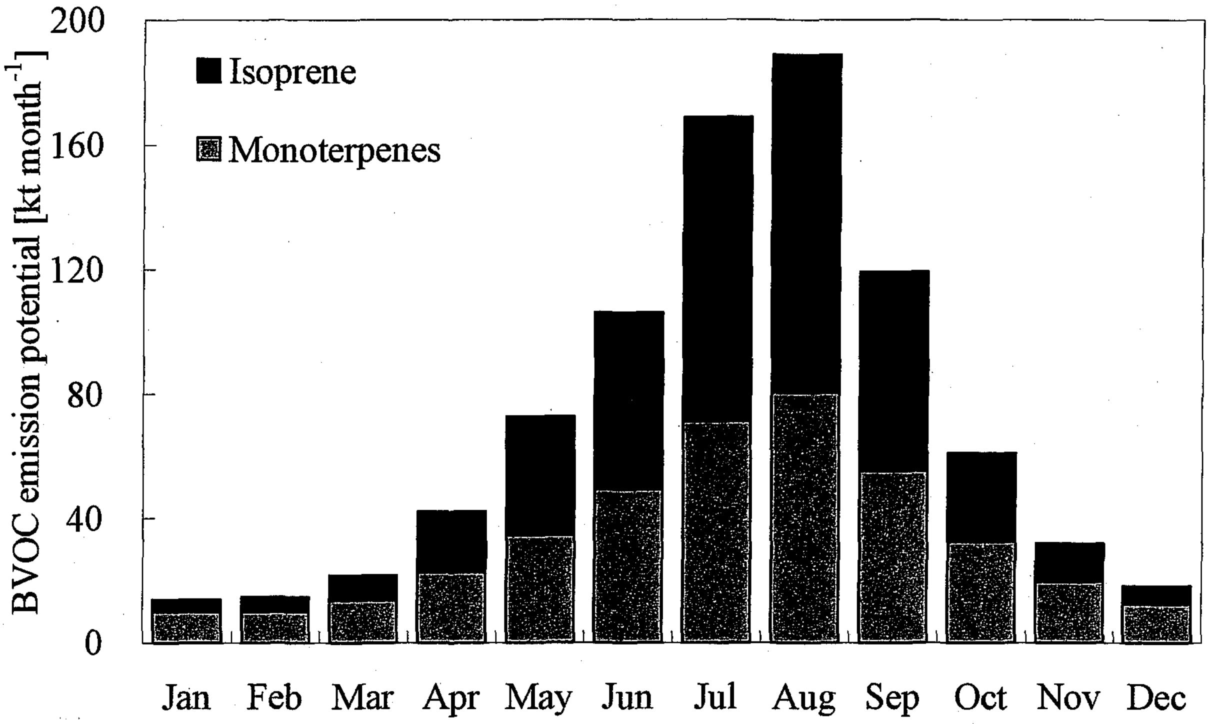


図 5-11　近畿圏における BVOC 発生量の季節変動

5.7.3　近畿圏における BVOC 発生量の季節変動

近畿圏の森林データベース及び表 5-3，表 5-4 に示す樹種ごとの標準発生量，表 5-5 に示す葉の季節変化(V)の値を用い，春季，夏季，秋季，冬季における近畿圏での BVOC 発生量ポテンシャルマップを作成した結果を図 5-12，5-13，5-14，5-15 にそれぞれ示す。ただし，季節ごとのマップ作成する際，樹木の標準発生量の季節変動は考慮していないため，春季，秋季，冬季の発生量は過大評価した可能性が考えられる。

表 5-5　落葉広葉樹，常緑広葉樹，針葉樹の葉の季節変化(V)

	Seasonal ratio of leaves[V]		
	Deciduous broadleaf	evergreen broadleef	Coniferous trees
Spring	0.39	0.78	0.75
Summer	0.98	0.92	0.98
Autumn	0.59	0.65	0.86
Winter	0.01	0.68	0.72

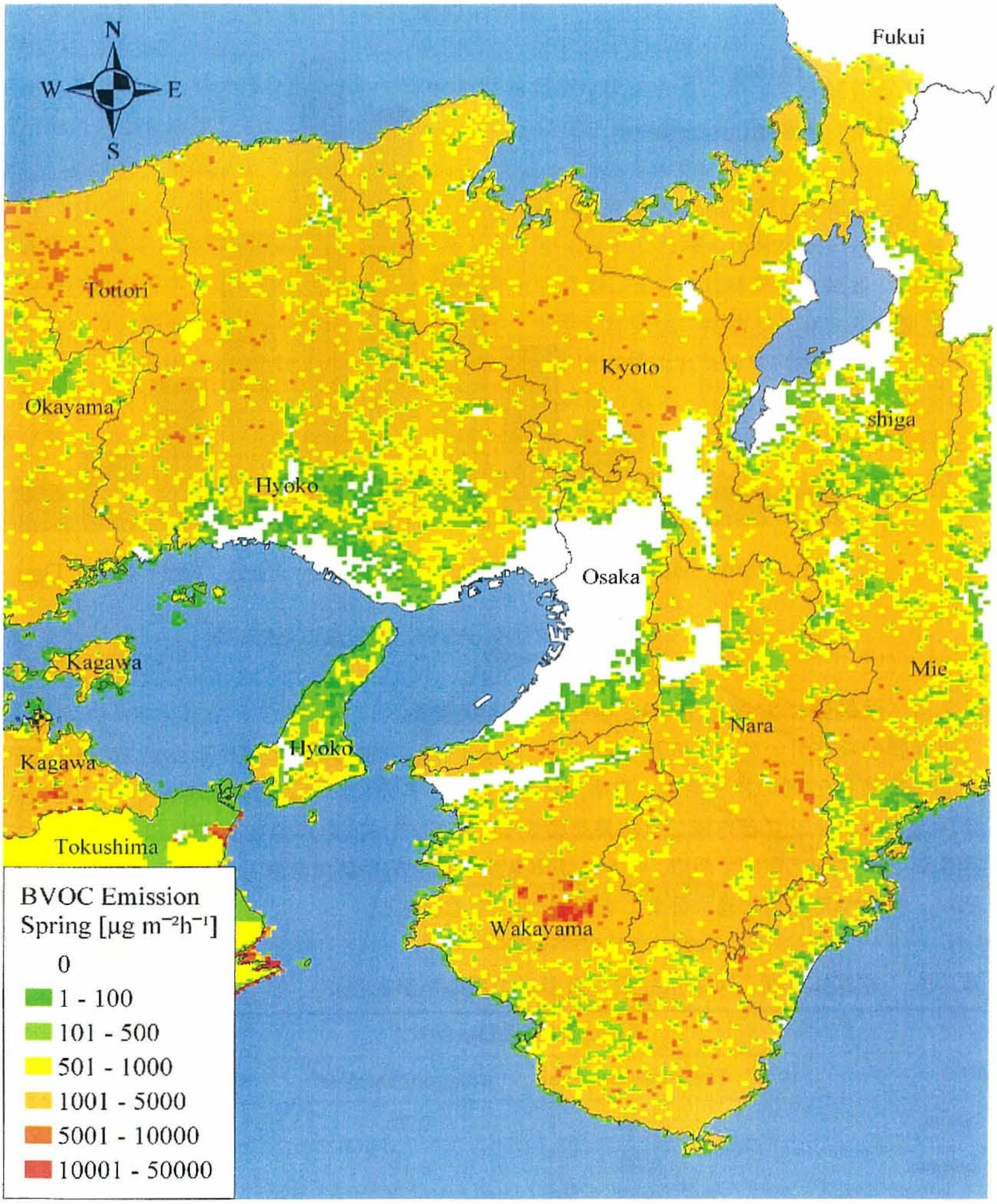


図 5-12　近畿圏における春季の BVOC 発生量ポテンシャル

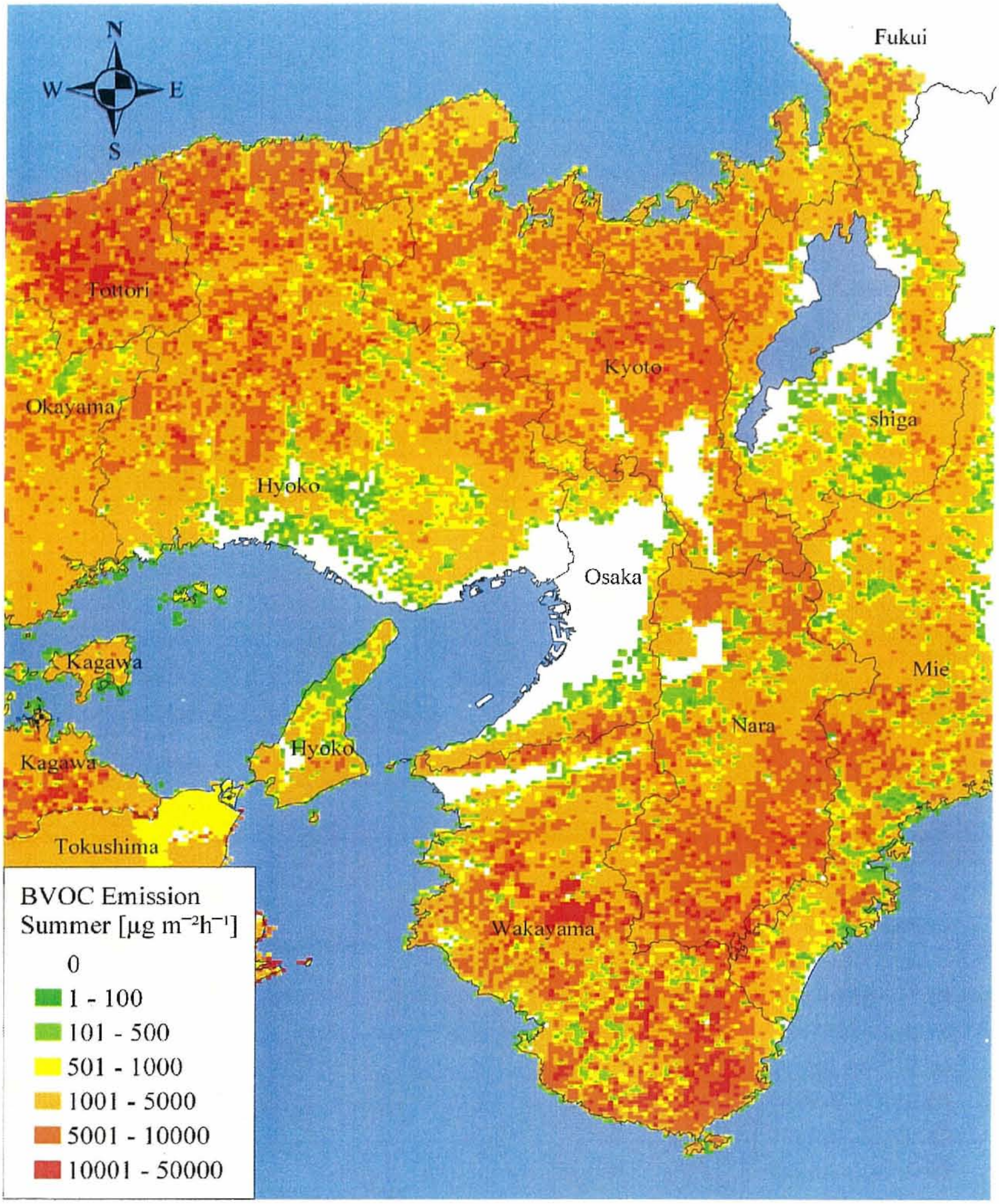


図 5-13　近畿圏における夏季の BVOC 発生量ポテンシャル

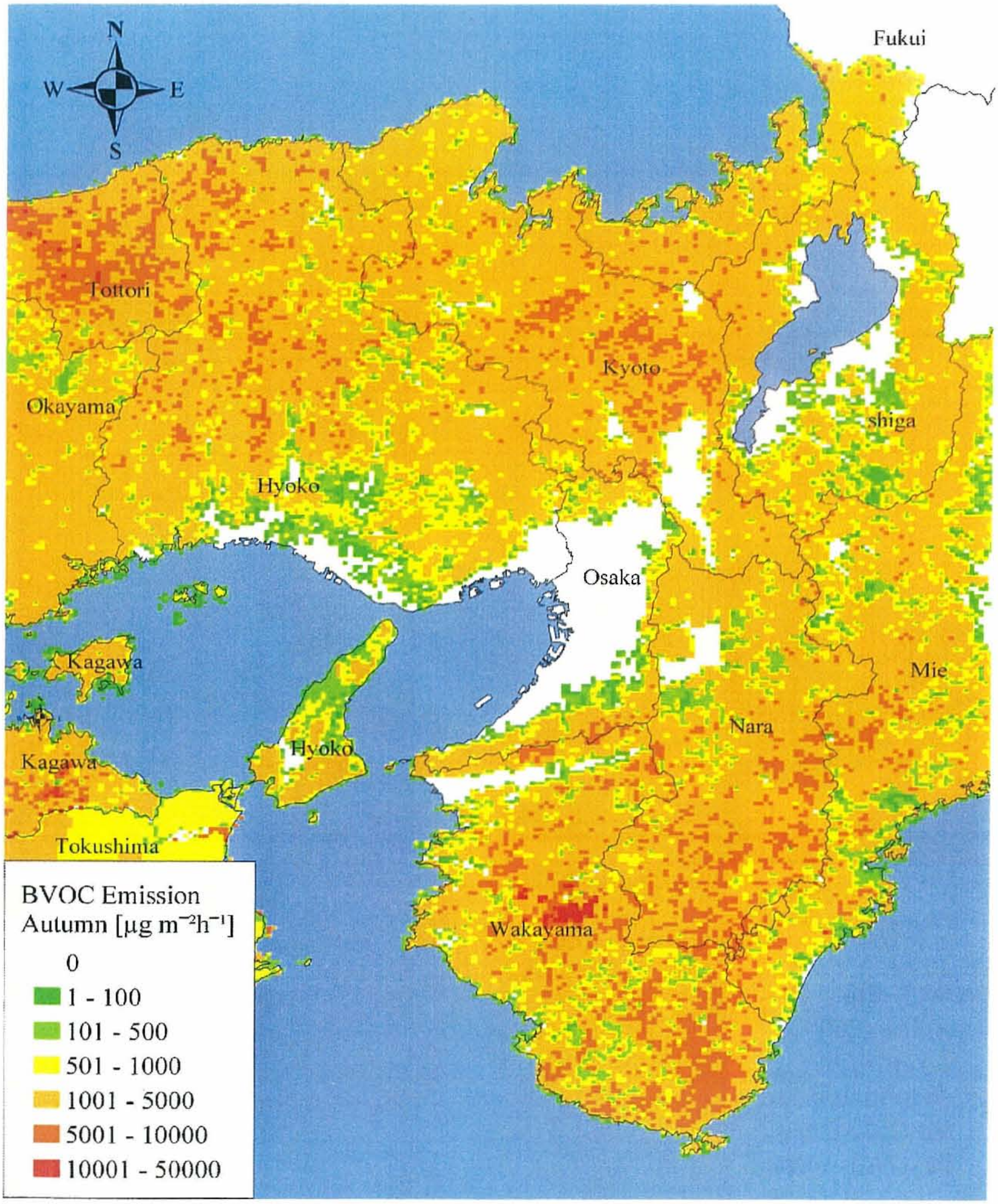


図 5-14　近畿圏における秋季の BVOC 発生量ポテンシャル

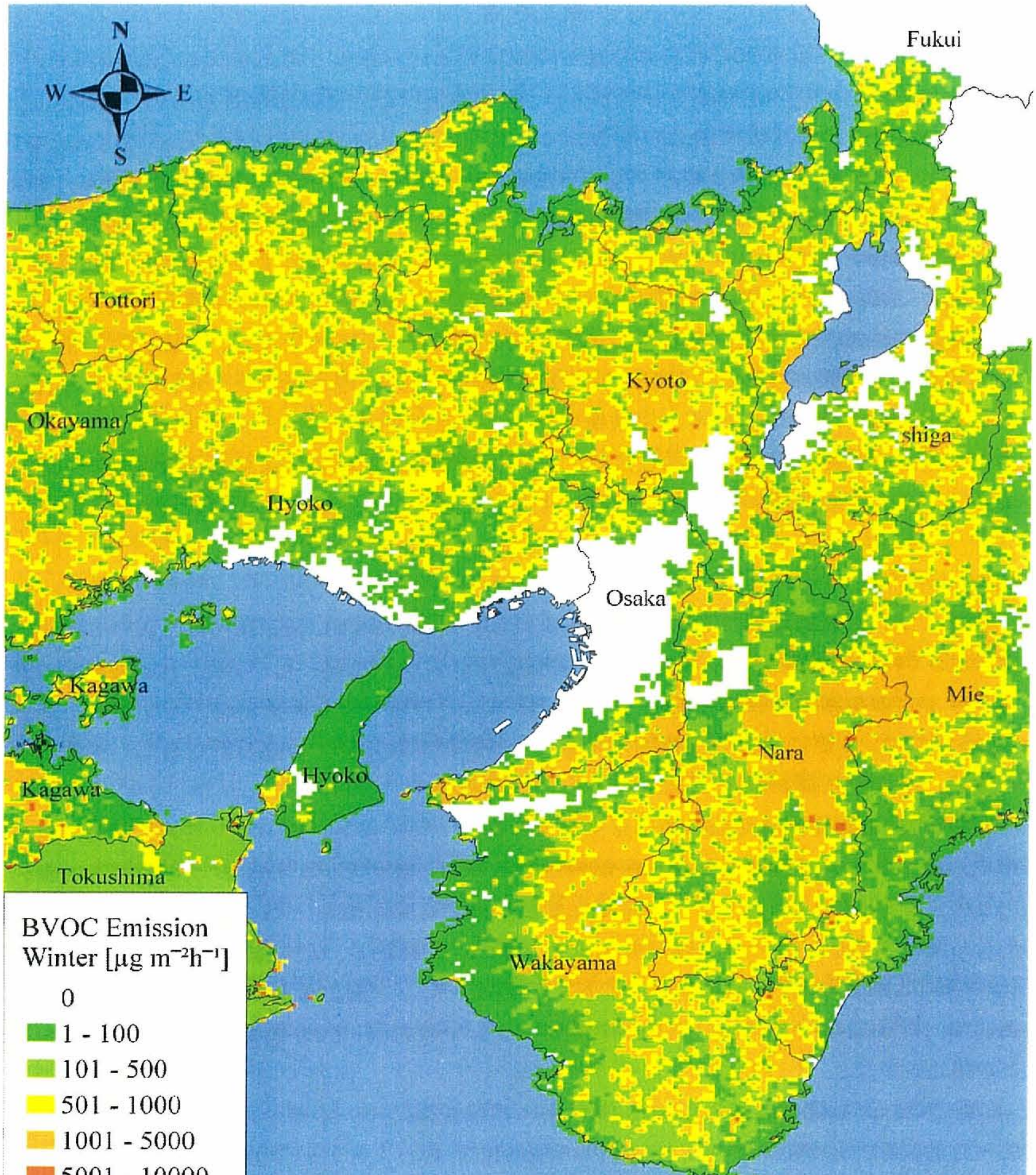


図 5-15　近畿圏における冬季の BVOC 発生量ポテンシャル

5.8　考察

ある地域におけるBVOC発生量の推定方法はいろいろあると考えられる。Xuら(2002)[5-1]はリモート・センシング衛星データを用い，森林植生の正規化植生指標（NDVI）を算出し，NDVIから森林の葉面積指標(LAI)を推定し，BEIS(Biogenic Emission Inventory System)モデルを用い，BVOC 発生量を推定する法方を報告している。確かに，広い範囲の計算，例えば,地球規模のBVOC発生量を推定する際はこの方法しかないと考えられる。本研究では，近畿圏の森林データベースを用い，データベースでの材積から幹現存量を推定し，幹現存量に対する葉の割合を用いて葉のバイオマスを推定した後，樹木の標準発生量を用い，BVOC 発生量を推定しているので，より現実を反映しているといえる。また，本研究では樹木の標準発生量は実験から推定し，推定に用いた針葉樹のスギ，ヒノキ，アカマツは森林面積の全体の 59.8%を占め，広葉樹のコナラ，ミズナラ，ブナ，クヌギ，アラカシ，シラカシが森林面積全体の 18.2%を占め，これらの 9 種類の樹木が森林面積全体の 78.0%を占めているので近畿圏のBVOC発生量はよりよい精度で推定できたと考えられる。

5.9　まとめ

本章では，近畿圏における森林及びイネから発生するBVOC発生量の推定について述べた。2節では，近畿圏からのBVOC発生量推定方法について述べた。3節では，森林データベースからの材積の算出方法を述べた。4 節では，材積からの幹現存量の算定方法を述べた。5節では，4節に算出した幹現存量を用い，幹現存量に対する葉の割合を用い樹種ごとに葉のバイオマス量を推定した。

6節では，近畿圏(47000km^2)から発生する8月のイソプレン，モノテルペン類の発生量の推定，発生量マップの作成及び日変動の推定について述べた。8 月における近畿圏の森林からのイソプレン，モノテルペン類発生量をそれぞれ 425.7t h^{-1}，60.0t h^{-1}と推定した。イネから発生するモノテルペン類の発生量を 3.7t h^{-1}と推定し，近畿圏の全 BVOV 発生量を 489.4t h^{-1}と推定した。8月における森林からのイソプレン発生量が全BVOC発生量の 87%を占め，夏季にはイソプレンが光化学オキシダントの生成に大きな役割を果たしていることが推定された。

7 節では，近畿圏における BVOC 発生量の季節変動について述べた。発生量の葉温依存性・光量依存性及び葉のバイオマス量の季節変化を用い，月ごとのBVOC発生量及び季節ごとのBVOC発生量マップを作成した。季節ごとのBVOC発生量推定から夏季のBVOC発生量が冬季の10倍となることがわかった。

近畿圏での BVOC 発生量推定に用いた針葉樹のスギ，ヒノキ，アカマツは森林面積の全体の 59.8%を占め，広葉樹のコナラ，ミズナラ，ブナ，クヌギ，アラカシ，シラカシが森林面積全体の18.2%を占め,これらの9種類の樹木が森林面積全体の78.0%を占めている。また，近畿圏に広幅に栽培されているイネからのBVOC発生量も推定できたため，近畿圏でのBVOC発生量をよりよい精度で推定できたと考えられる。

参考文献

[5-1] Xu, Y., Wesely, M. L., and Pierce, T. E., (2002) Estimates of biogenic emissions using satellite observations and influence of isoprene emission on O_3 formation over the eastern United States, *Atmospheric Environment*, 36, 5819-5829.

[5-2] Guenther, A., Baugh, B., Brasseur, G., Greenberg, J., Harley, P., Klinger, L., Serca, D., and Vierling, L., (1999) Isoprene emission estimates and uncertainties for the Central African EXPRESSO study domain. *Journal of Geophysical Research*, 104, 30625-30639.

[5-3] Wang, Z. H., Bai, Y. H., and Zhang, S. Y., (2003) A biogenic volatile organic compounds emission inventory for Beijing, *Atmospheric Environment*, 37, 3771-3782.

[5-4] 加賀 昭和ら 流域圏自然環境の多元的機能の劣化診断手法と健全性回復施策の効果評価のための統合モデルの開発，平成 16 年度環境技術開発等推進事業進歩報告書， 102-108.

[5-5] Guenther, A. B., Zimmerman, P. R., Harley, P. C., Manson, R., and Fall, R., (1993) Isoprene and Monoterpene Emission Rate Variability - Model Evaluations and Sensitivity Analyses -, *Journal of Geophysical Research*, 98, 12609-12617.

[5-6] Tingey, D., (1981) The effect of environmental factors on the emission of biogenic hydrocarbons from live oak and slash pin, in Atmospheric Biogenic Hydrocarbons, edited by J. Bufalini and R. Arnts, 53-72, Butterworth, Stoneham, Mass.

[5-7] 林野庁計画課，(2002) 立木幹材積表 西日本編，日本林業調査会，5-6.

[5-8] Fukuda, M., Iehara, T., and Matsumoto, M., (2003) Carbon stock estimates for sugi and hinoki forests in Japan, *Forest Ecology and Management*, 184, 1-16.

[5-9] 佐藤 大七郎，(1970) 陸上植物群落の物質生産 Ia-森林-， 共立出版 48-67.

[5-10] 吉良 竜夫，(1975) 陸上生態系－概論－， 共立出版 88.

[5-11] 只木良也，蜂屋欣二，(1968) 森林生態系とその物質生産， 林業科学技術振興所.

[5-12] Nagumo, H., and Minowa, M., (1990) lecture of Modern Forestry 10 -Forest measurement- Tikuyu-sya 243.

[5-13] Benjamin, M. T., Sudol, M., Bloch, L., and Winer, A. M., (1996) Low-emitting urban forests: A taxonomic methodology for assigning Isoprene and Monoterpene emission rates, *Atmospheric Environment*, 30, 1437-1452.

[5-14] Pressley, S., Lamb, B., Westberg, H., Guenther, A., Chen, J., and Allwine, E., (2004) Monoterpene emission from a Pacific Northwest Old-Growth Forest and impact on regional biogenic VOC emission estimates, *Atmospheric Environment*, 38, 3089-3098.

[5-15] 木村 允，(1976) 陸上植物群落の生産量測定法，共立出版社，26.

第６章　数値モデル MM5/CMAQ を用いた オゾン濃度シミュレーション

6.1　はじめに

大気中の光化学オキシダントオゾン生成に寄与する森林植生起源 BVOC の重要性は，従来から指摘されている。その重要性には，２つの要因が考えられる。１つはその発生量自体ともう１つはその反応性の高さである。大阪は，日本で最も夏季の温度が高い地域であり，８月の日平均最高気温はおよそ 34.0℃[6-1]，最近は 35℃を超える猛暑日が増加している。また，近畿圏は，森林植生がおよそ 70%を占め，第５章で推定したこの地域の８月の BVOC 発生量ポテンシャルは 485.7th^{-1} と非常に大きい。また，BVOC の１つであるイソプレンの反応性は，非常に高い。そこで，本章では，第３章で推定した９種類の樹木及びイネの標準発生量を用い，気象モデル MM5 の計算から得られた葉温，光量を Guenther (1993) [6-2]のモデル式及び Tingey(1981)[6-3]のモデル式を用いて時間ごとの BVOC 発生量データを作成し，大気質モデル CMAQ を用い，オゾン濃度を計算し BVOC 発生量がオゾン濃度に与える影響を検討した。

6.2　計算領域及びサイズ

オゾン濃度計算には，気象モデル MM5(Meteorological Model Five)と大気質モデル CMAQ(Community Multiscale Air Quality)を用いた。計算領域は，解像度が 9km で概ね日本全体を含む領域(Domain-1)と解像度が 3km で大阪府や京都府など近畿圏範囲を含む領域(Domain-2)の２領域とした。図 6-1 に各計算領域を示す。また，表 6-1 に各計算領域のサイズ及び解像度を示す。以後の計算結果は，Domain-2 の計算結果である。計算期間は，2002 年７月１日-31 日までの１ヶ月である。

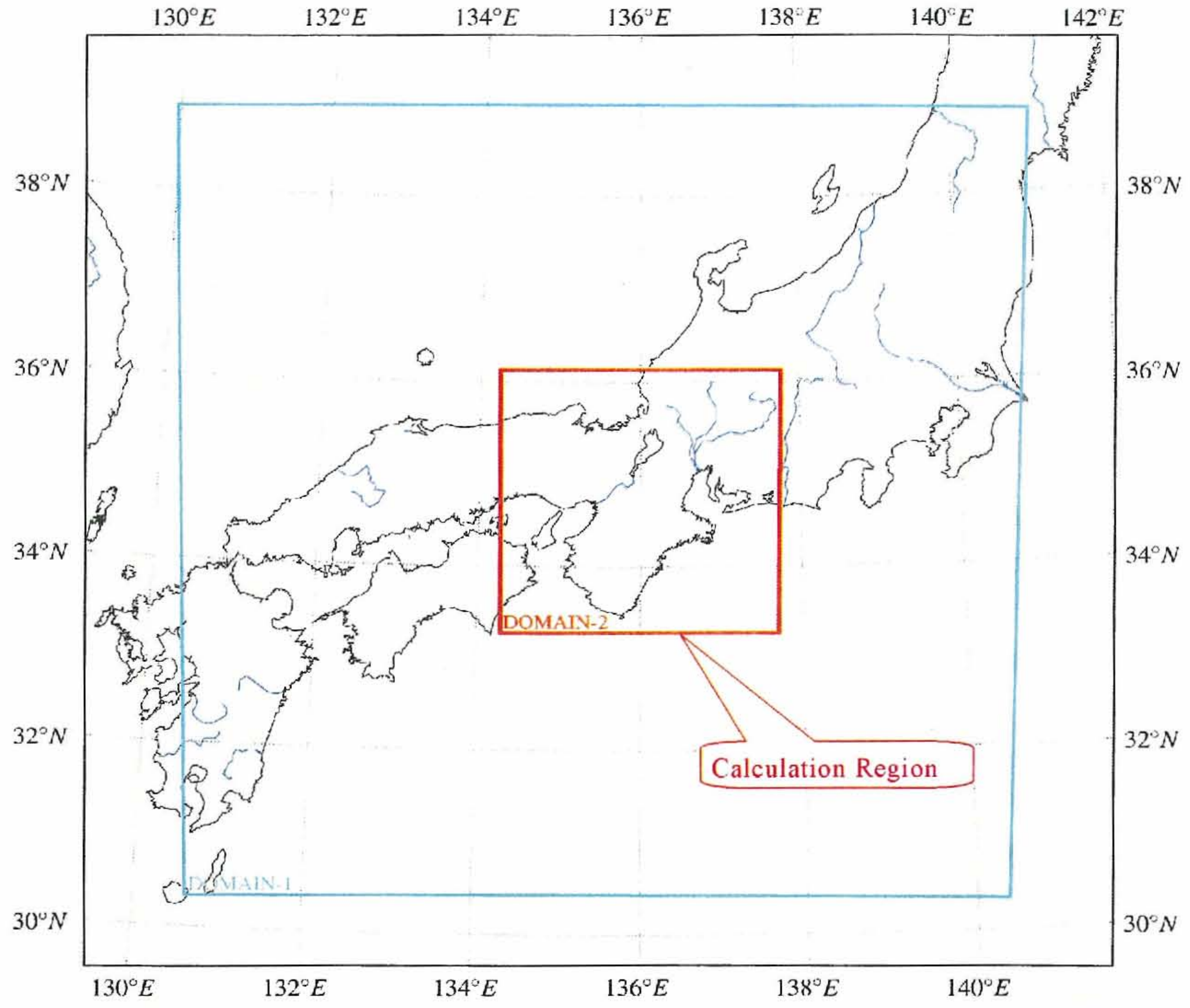


図 6-1　計算領域

表 6-1　計算領域のサイズ及び解像度

Model	MM5		CMAQ	
Domain	1	2	1	2
x-grid	118	118	105	105
y-grid	118	118	105	105
grid size(km)	9	3	9	3

6.3　大気質モデル CMAQ に用いる入力データの作成

6.3.1　植生起源 BVOC 発生量データの作成

第 3 章で推定した針葉樹のスギ，ヒノキ，アカマツ及び広葉樹のコナラ，ミズナラ，ブナ，クヌギ，アラカシ，シラカシの 9 種類の樹木及びイネの標準発生量データを基に，イソプレン発生量データとモノテルペン類発生量データに分け，3km メッシュごとの発生量データを作成した。気象モデル MM5 を用いて 2002 年 7 月の気象計算を行い，気温(K)データ(図 6-2 に 1 例として国設大阪の時系列データを示す)と日射量($w\ m^{-2}$)のデータ(図 6-3 に 1 例として国設大阪の時系列データを示す)から式 6-1[6-4]により光量($\mu mol\ m^{-2}s^{-1}$)に変換したデータを用いて，3km メッシュごとにイソプレンの発生量データ(図 6-4 に 1 例として 23 日 14 時の空間分布を示す)とモノテルペン類の発生量データ（図 6-5 に 1 例として 23 日 14 時の空間分布を示す)を作成した。

$$PAR = 4.6 \times CF \times SW \qquad (6\text{-}1)$$

ここで，PAR は，光合成有効放射[$\mu mol\ m^{-2}s^{-1}$]，CF(conversion factor)は，変換係数(0.55)，SW($w\ m^{-2}$)は，日射量，4.6 は単位変換係数である。

今回の BVOC 発生量データ作成では，モノテルペン類の発生量には葉温のみの影響を考慮し，光量依存性は考慮していない，また，針葉樹からの BVOC 発生量がオゾン暴露により減少する傾向があるが，そのことも発生量推定には反映させていない。

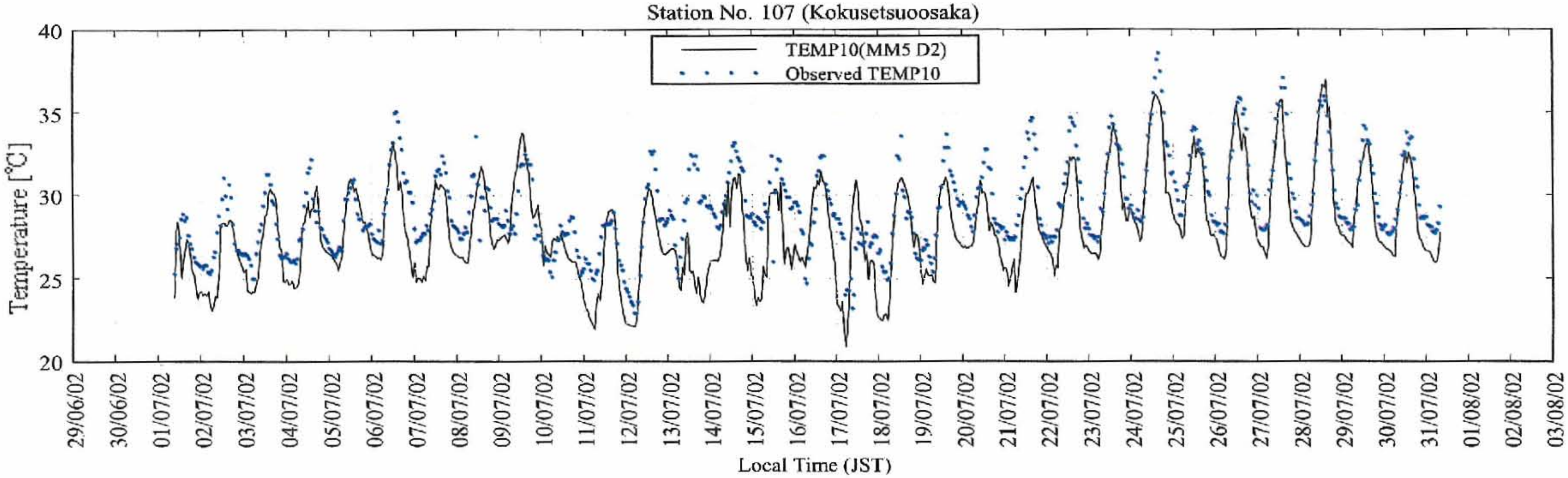


図 6-2　計算領域における気象モデル MM5 から計算した 2002 年 7 月気温データ及び観測値

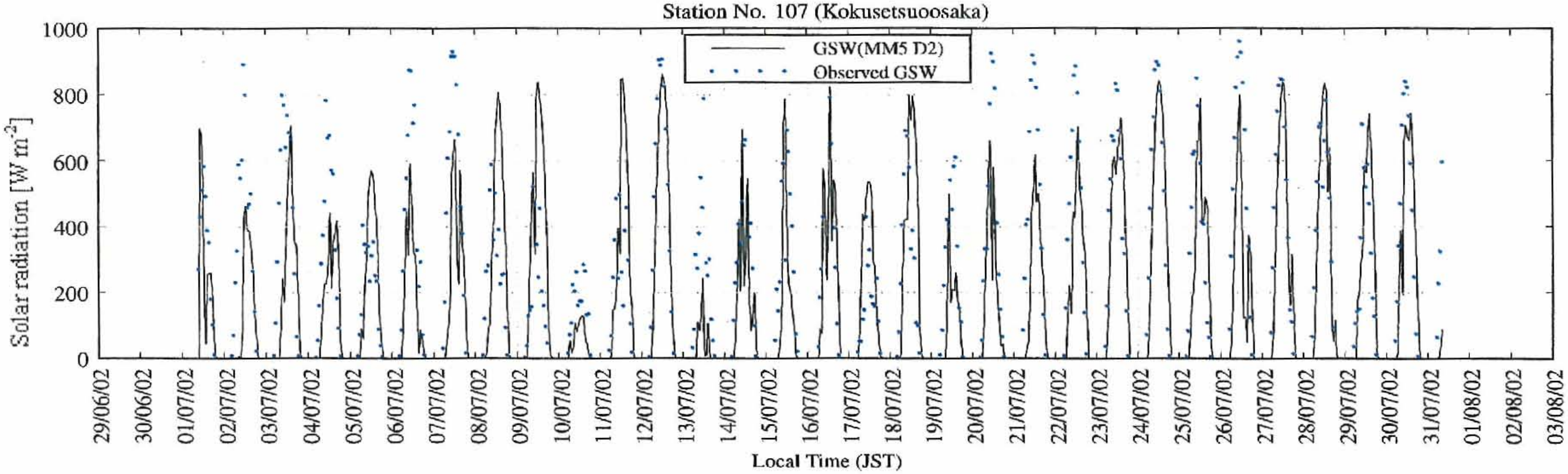


図 6-3　計算領域における気象モデル MM5 から計算した 2002 年 7 月の日射量データ及び観測値

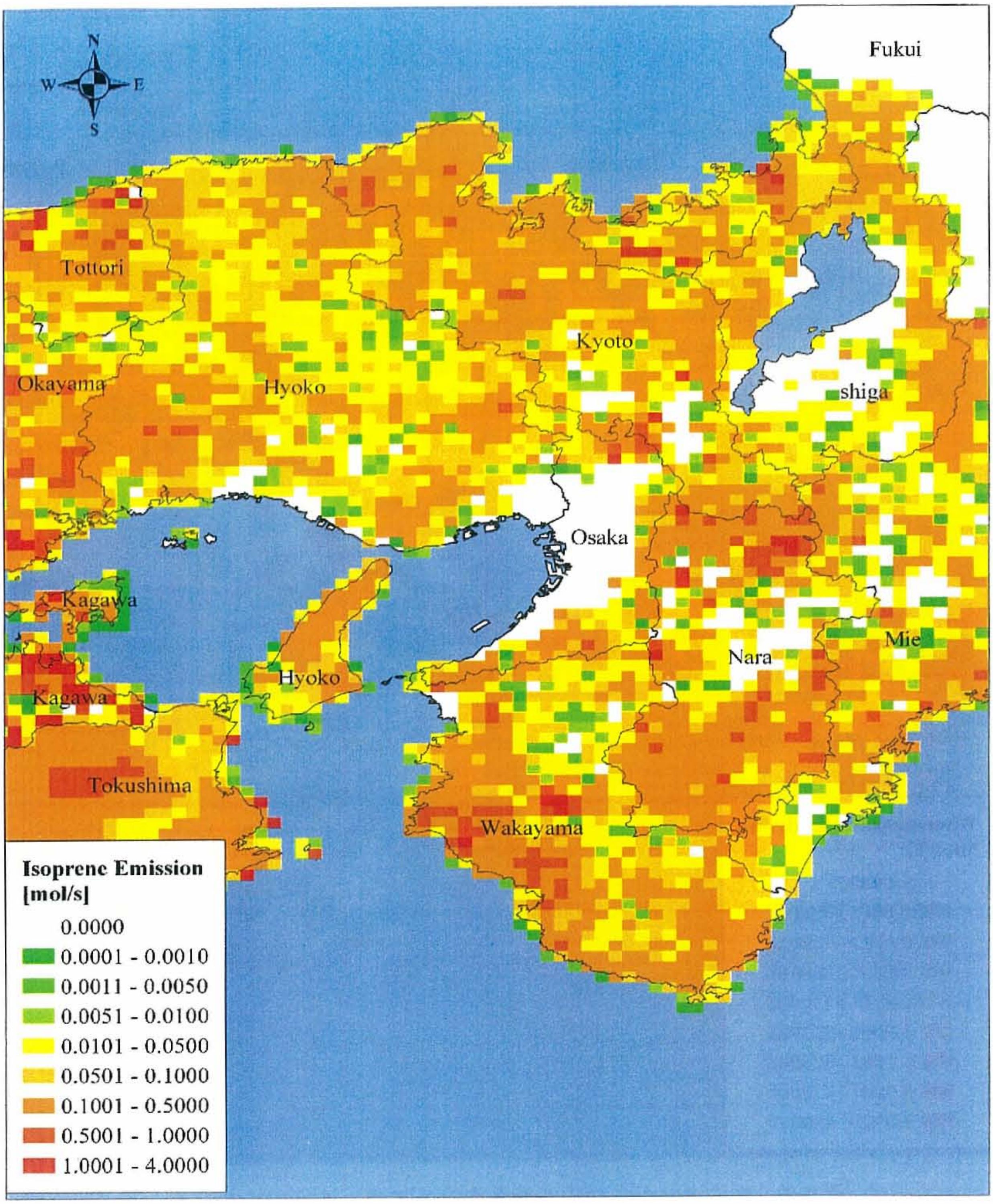


図 6-4　3km メッシュごとの気象条件を考慮した 23 日 14 時の
イソプレンの発生量データ

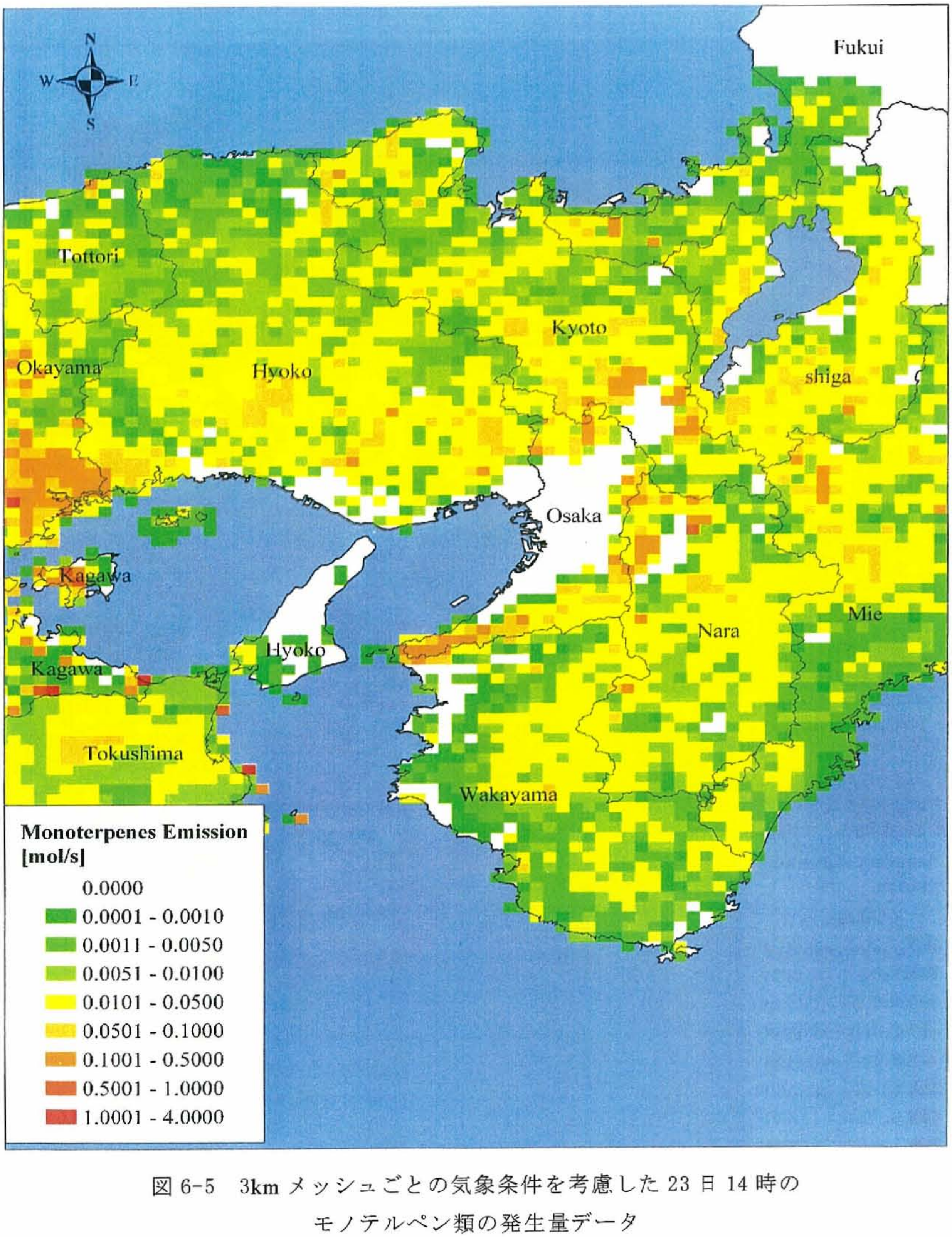


図 6-5　3km メッシュごとの気象条件を考慮した 23 日 14 時の
モノテルペン類の発生量データ

6.3.2　CMAQ入力データの作成

CMAQに用いる発生量データは，基本的にJCAP(Japan Clean Air Program)で作成したデータを用いた。JCAPのVOCs発生量データは，人工起源発生量データ(NMHC)と植生起源発生量データ(BVOC)に分けられている。さらに，植生起源発生量データは，イソプレン発生量データとテルペン類発生量データに分けられている。JCAPの植生起源発生量データは，針葉樹と広葉樹に対して標準発生量を設定し，月平均の気温と光量の時間変化から作成されているので，日々の発生量の違いは考慮されていない。本研究では次の2点を変更してJCAPの植生起源発生量データを置き換えた。1つは，実験結果に基づいて樹種ごとの標準発生量を使用したことである。もう1つは，MM5で計算された気温と日射量データをもとに，気象変動に合わせて植生起源発生量を日々変化させたことである（図6-6参照）。その植生起源発生量データを，以後BIOと記述する。植生起源発生量のオゾン濃度に与える影響を調べるために，森林植生発生量をなし（図6-7参照）としたデータ（以後NOBIOと記述する）と，地球温暖化により葉温が1℃上昇した植生起源発生量データ(図6-8参照)（以後BIO+1と記述する）も作成した。

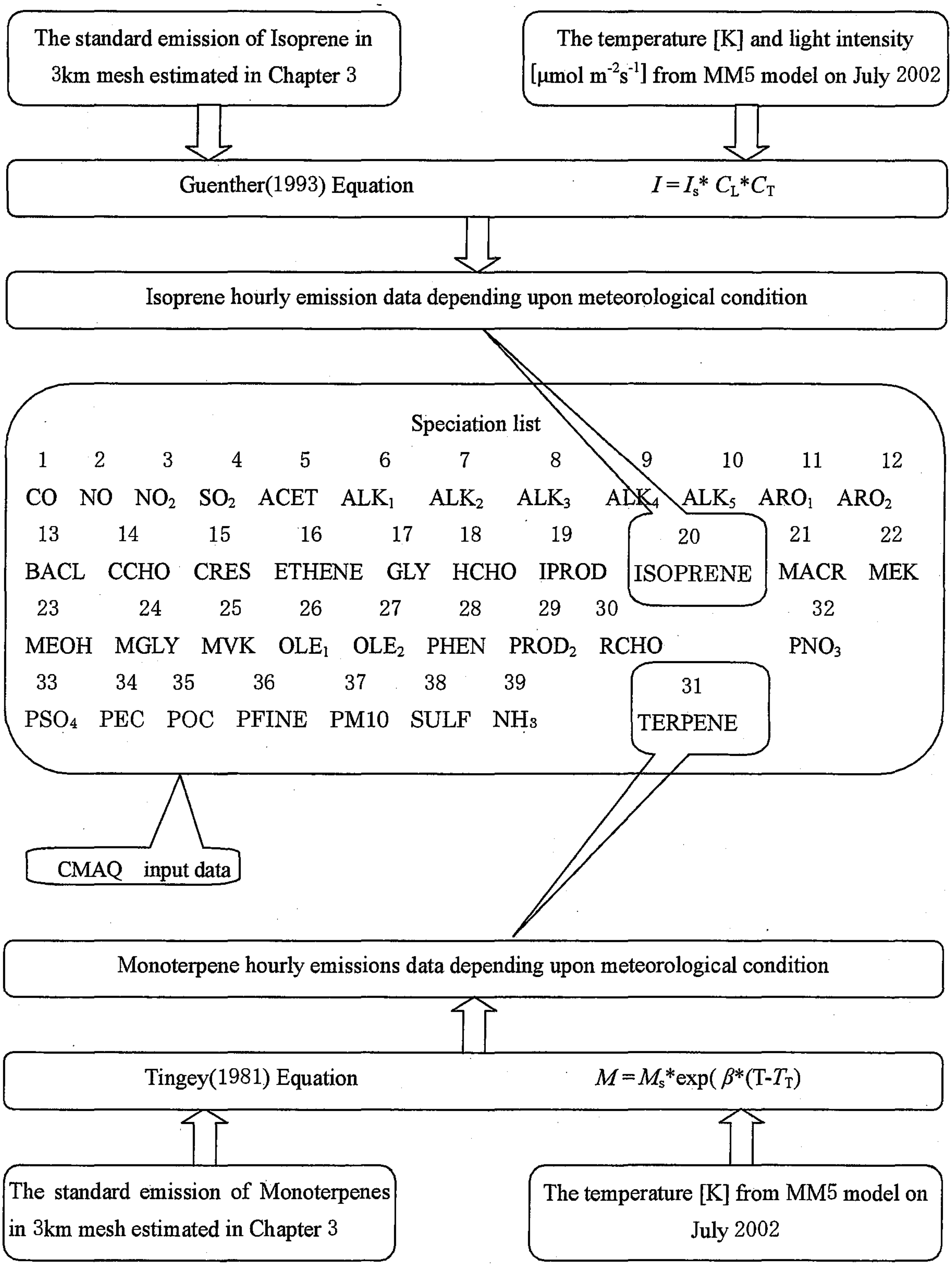


図 6-6　森林植生からの BVOC 発生量を考慮する場合の
CMAQ 入力データ(BIO データ)

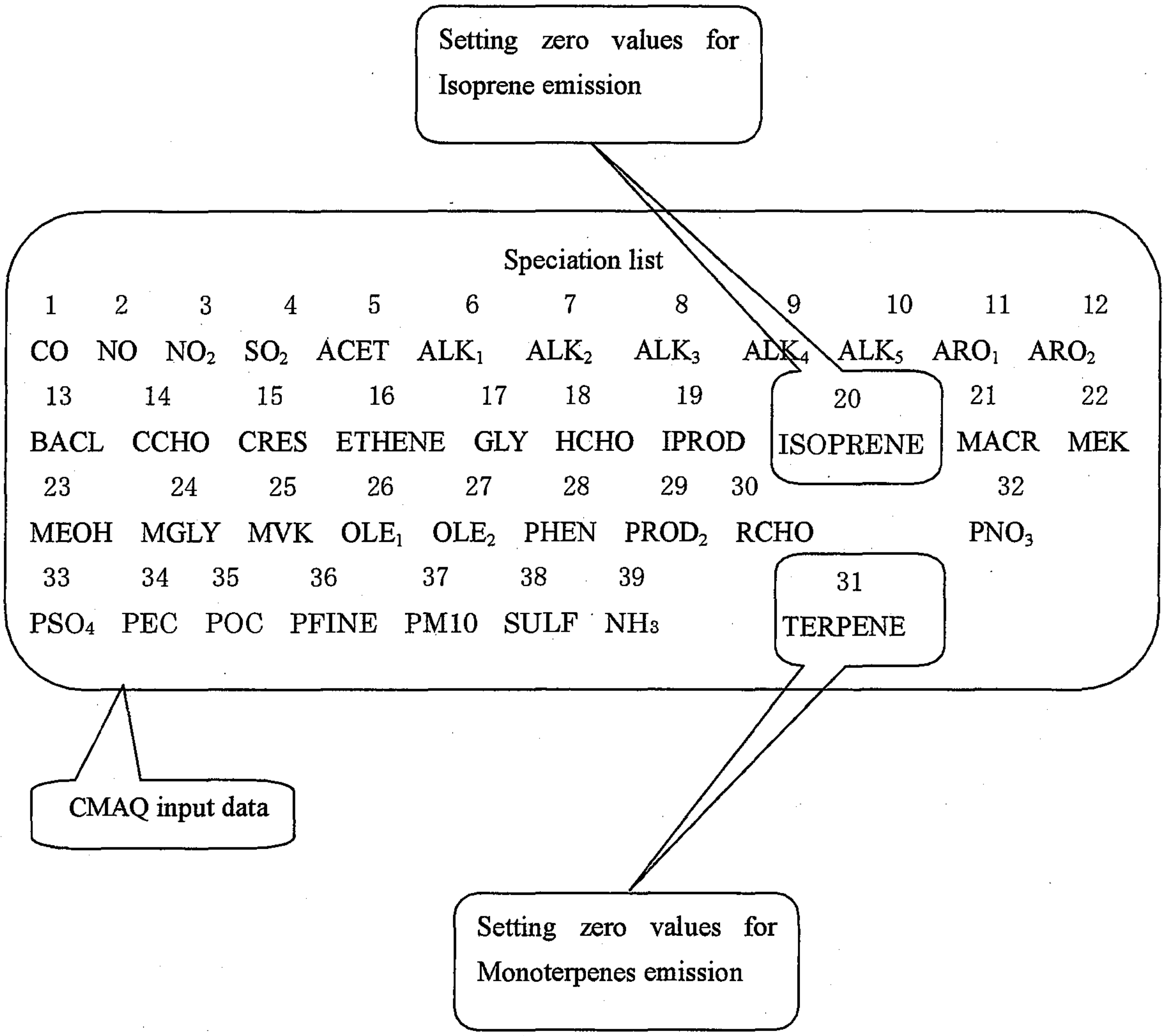


図 6-7　森林植生からの BVOC 発生量を考慮しない場合の
CMAQ 入力データ(NOBIO データ)

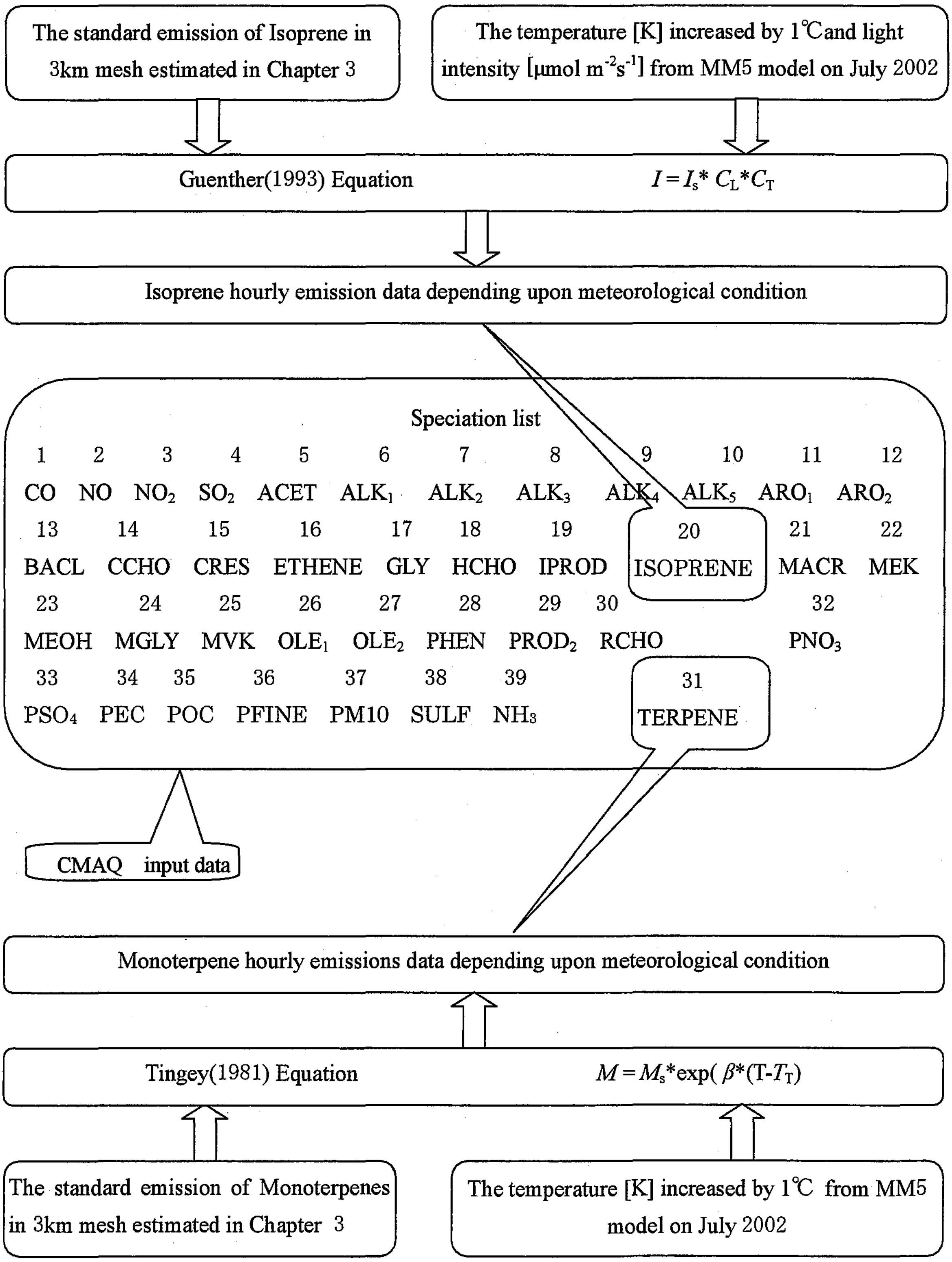


図 6-8　葉温が 1℃上昇した場合の森林植生からの BVOC 発生量
CMAQ 入力データ(BIO+1 データ)

6.4 数値モデルMM5/CMAQによるオゾン濃度シミュレーション結果

森林植生からのBVOC発生量がオゾン濃度に及ぼす影響を明らかにするために，3つの異なる条件でオゾン濃度をシミュレーションした。NOBIOデータを用いたオゾン濃度シミュレーションとBIOデータを用いたオゾン濃度シミュレーションとBIO+1データを用いたオゾン濃度シミュレーションである。

6.4.1 NOBIO-シミュレーション結果とBIO-シミュレーション結果の比較

6.4.1.1 観測値との比較

オゾンの観測地点の分布を図6-9に，観測地点の名前を表6-2に示す。2002年7月1日から31日までの1ヶ月の観測値とNOBIOデータを用いたオゾン濃度計算結果およびBIOデータを用いたオゾン濃度計算結果を比較した。観測地点の代表として，大阪の南に位置する桃山台(310)と大阪中心部に位置する今宮中学校(211)を選んだ。図6-10に，桃山台のオゾン濃度の時系列変化を示す。図6-10から，森林植生からのBVOC発生量を考慮したBIOのオゾン濃度計算値がより観測値に一致していることがわかる。オゾン濃度が高くなる，11，12，16，17，18，20，21，22，23，24，27，28日に顕著にその傾向が見られる。23日の観測値はオゾン注意報が発令される120ppbを越えて122ppbとなり，7月の最大濃度が観測された日である。森林植生からのBVOCを考慮した計算値は110ppbを示したのに対しBVOC発生量を考慮しない計算値は84ppbとなり，森林植生からのBVOCを考慮することにより，高濃度オゾンをより正確に予測できることが示された。同様の傾向は，12日と21日のピークオゾン濃度に対しても見ることができる。図6-11に，今宮中学校のオゾン濃度の時系列変化を示す。図6-11においても，森林植生からのBVOC発生量を考慮した場合（BIO）のオゾン濃度計算値がより観測値に一致していることがわかる。この観測地点でも23日に最大オゾン濃度110ppbが観測された。森林植生からのBVOCを考慮した計算値は90ppbを示したのに対し，BVOC発生量を考慮しない計算値は70ppbとなり，森林植生からのBVOCを考慮することにより，高濃度オゾンをより正確に予測できることが示された。

この2つの観測地点での風速，気温，日射量の時系列変化をそれぞれ図6-12，13に示す。森林植生からのBVOCを考慮したオゾン濃度計算値は，日射が強く，気温が高くかつ風が弱い晴れの日に，顕著に高くなり，より観測値に近くになる。例えば，桃山台では，11，12，16，17，18，20，21，22，23，24，27，28日であり，今宮中学校では12，17，23，24，28日でみることができる。一方，曇りの日(4日)，雨の日(10，13日)，あるいは風の強い日(桃山台での25，26日)では，オゾン濃度に差は見られなかった。これは，森林植生からのBVOC発生量が気温と光量に強く依存するため，日射が強く気温が高い日のBVOC発生量は増加し，それに伴いオゾン濃度が高くなるが，逆に曇りの日や雨の日では，森林植生からのBVOC発生量が少ないため，オゾン濃度の違いがあまり現れないことによる。7月の前半は曇りの日や雨の日が多い。後半は晴れの日や高温日が多いため，図6-12と6-13

に示す風が強い 25 日と 26 日を除くと，光化学オキシダントの高濃度が出現している。このような気象条件より，7 月前半のオゾン濃度が低い期間の NOBIO データを用いた計算と BIO データを用いた計算ではあまり差が見られないが，後半の高濃度オゾン期間では，BIO データを用いた計算の再現性がよくなったと考えられる。光化学オキシダント濃度をシミュレーションする目的の 1 つは，高オゾン濃度をより精度よく予測するためであるので，以上より森林植生からの BVOC を考慮することの重要性が示された。

例として 2 つの観測地点の結果を示したが，全ての観測地点で，森林植生からの BVOC 発生量を考慮することによりオゾン濃度を精度よく再現できることが示された。

表 6-2　各観測地点の名称

所管 01		大阪府	所管 02		大阪市
102	一般	泉大津府民保健プラザ	201	一般	旧済美小学校
104	一般	守口保健所	202	一般	此花区役所
107	一般	国設大阪	203	一般	平尾小学校
109	一般	茨木市役所	204	一般	淀中学校
110	一般	寝屋川市役所	205	一般	淀川区役所
112	一般	高石中学校	206	一般	勝山中学校
115	一般	池田市立南畑会館	207	一般	大宮中学校
116	一般	大東市役所	208	一般	聖賢小学校
117	一般	府立修徳学院	209	一般	清江小学校
118	一般	貝塚市消防署	210	一般	摂陽中学校
120	一般	島本町役場	211	一般	今宮中学校
121	一般	富田林市役所	212	一般	堀江小学校
122	一般	南海団地	213	一般	茨田北小学校
123	一般	泉南市役所	214	一般	難波中学校
124	一般	緑ケ丘小学校	215	一般	南港中央公園
125	一般	三日市公民館	251	自排	梅田新道
126	一般	笠松	252	自排	出来島小学校
127	一般	藤井寺市役所	253	自排	北粉浜小学校
128	一般	北泉佐野	254	自排	杭全町交差点
129	一般	岸和田中央公園	255	自排	新森小路小学校
130	一般	佐野中学校	256	自排	海老江西小学校
131	一般	泉大津市役所	257	自排	今里交差点
132	一般	岬町役場	258	自排	茨田中学校
152	自排	淀川工科高校	259	自排	住之江交差点
153	自排	淀屋橋	260	自排	上新庄交差点
155	自排	松原北小学校	261	自排	我孫子中学校
156	自排	国府小学校	290	気象	大阪タワー
158	自排	摂津市役所	所管 03		堺市
160	自排	泉南府民センター	301	一般	少林寺
164	自排	末広公園	302	一般	浜寺
165	自排	天の川下水ポンプ場	303	一般	金岡
166	自排	外環河内長野	304	一般	三宝
167	自排	カモドールＭＢＳ	305	一般	若松台
168	自排	国設四條畷	306	一般	錦

表 6-2　各観測地点の名称(続き)

所管 03		堺市	951	自排	招提
307	一般	石津	952	自排	中振
309	一般	登美丘	953	自排	長尾
310	一般	桃山台	所管 10		交野市
311	一般	深井	1001	一般	交野市役所
351	自排	堺市役所	所管 11		守口市
352	自排	第二阪和	1102	一般	第一測定局（金田）
355	自排	中環	1103	一般	第二測定局（大日）
356	自排	湾岸	1104	一般	第三測定局（錦）
357	自排	常磐浜寺	所管 12		門真市
358	自排	阪和深井畑山	1201	一般	門真市役所
359	自排	阪和泉北	1202	一般	門真市南
360	自排	美原丹上	所管 13		柏原市
所管 04		高石市	1301	一般	柏原市役所
401	一般	高石市公害監視センター	1302	気象	柏原市民文化センター
402	一般	羽衣学園	1303	気象	柏原市国分合同会館
403	一般	高陽小学校	1351	自排	西名阪柏原旭ヶ丘
404	一般	取石小学校	所管 14		藤井寺市
405	一般	高石消防署高師浜出張所	1402	一般	道明寺東小学校
所管 05		岬町	所管 15		松原市
501	一般	岬町役場(～H18.3.31)	1501	一般	大堀給食センター
502	一般	孝子	1502	一般	大塚高校
503	一般	淡輪	所管 16		和泉市
504	一般	深日	1602	一般	幸小学校
505	一般	多奈川	所管 17		泉大津市
506	一般	小島	1701	一般	泉大津市役所
507	一般	東畑	所管 18		岸和田市
508	一般	西畑	1801	一般	新条小学校
所管 06		豊中市	1803	一般	山直南幼稚園
601	一般	野田	1851	自排	岸和田市役所
602	一般	千成	所管 19		泉佐野市
651	自排	千里	1901	一般	泉佐野市役所
652	自排	豊中市役所	所管 20		熊取町
所管 07		吹田市	2001	一般	熊取町役場
701	一般	吹田市垂水	所管 21		高槻市
703	一般	吹田市北消防署	2101	一般	高槻南
704	一般	吹田市川園	2102	一般	高槻北
752	自排	泉町	2151	自排	高槻市役所
753	自排	吹田簡易裁判所	2152	自排	緑が丘
所管 08		東大阪市	所管 22		八尾市
801	一般	東大阪市西保健センター	2201	一般	志紀公園
802	一般	東大阪市旭町庁舎	2202	一般	八尾保健所
851	自排	東大阪市環境衛生検査センター	2203	一般	水越
所管 09		枚方市	2251	自排	太子堂
901	一般	楠葉	2252	自排	久宝寺緑地
902	一般	枚方市役所	所管 23		寝屋川市
903	一般	王仁公園	2301	一般	成田
904	一般	香里			

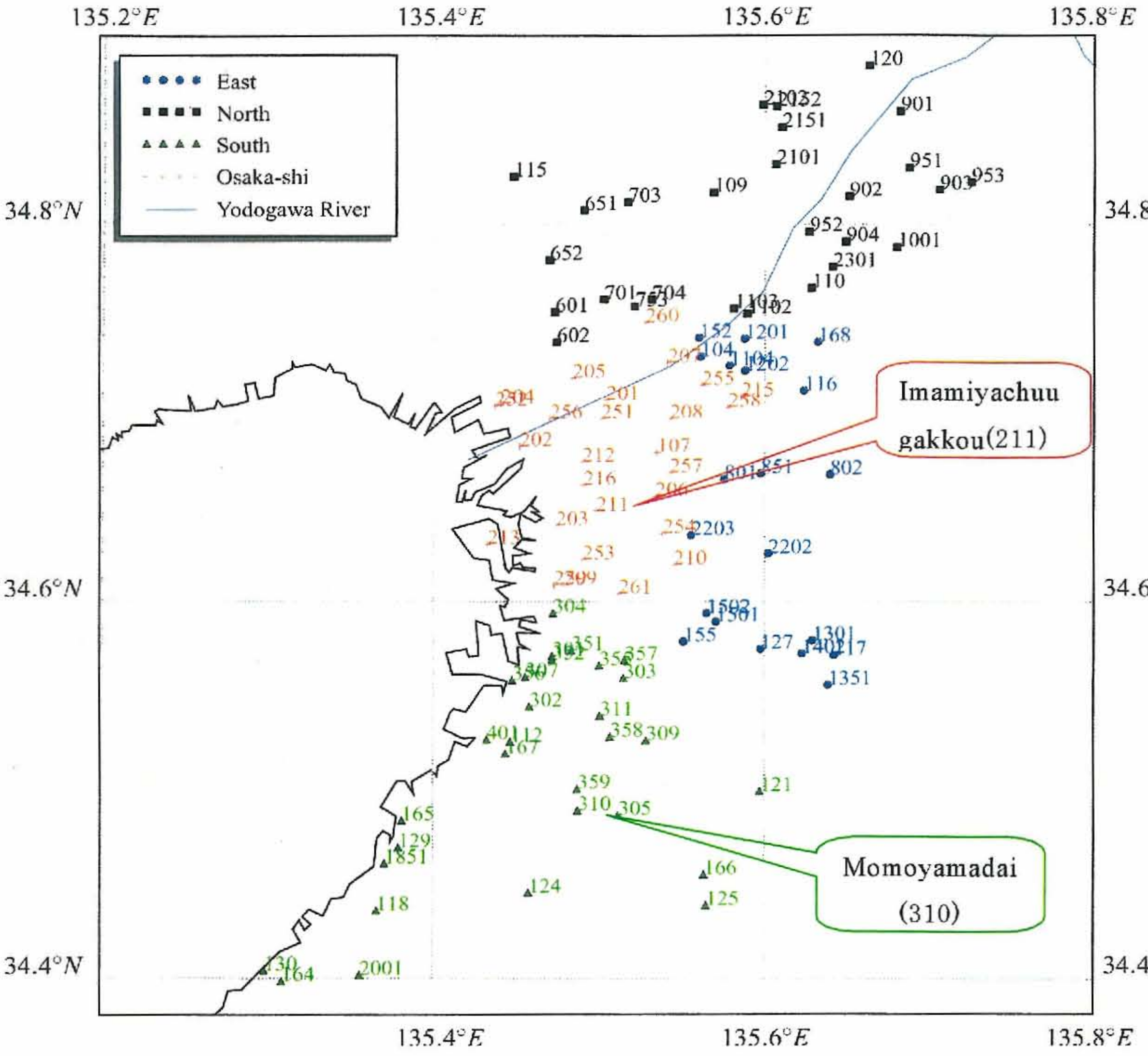


図 6-9　各観測地点の分布

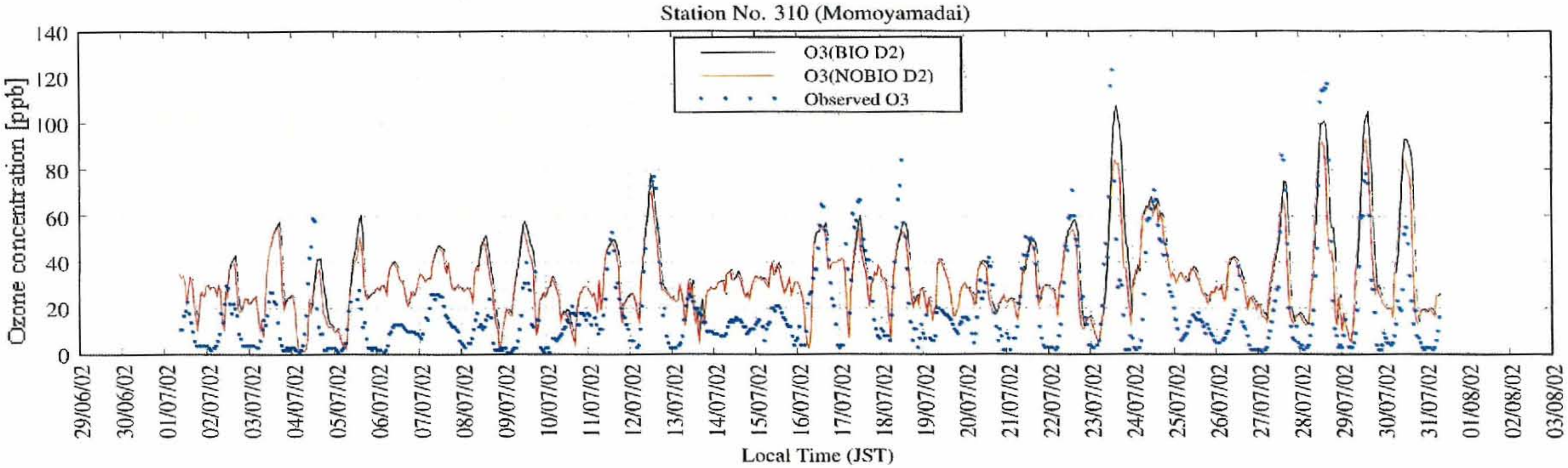


図 6-10 観測地点桃山台における NOBIO-シミュレーション結果と BIO-シミュレーション結果の観測値との比較(2002 年 7 月)

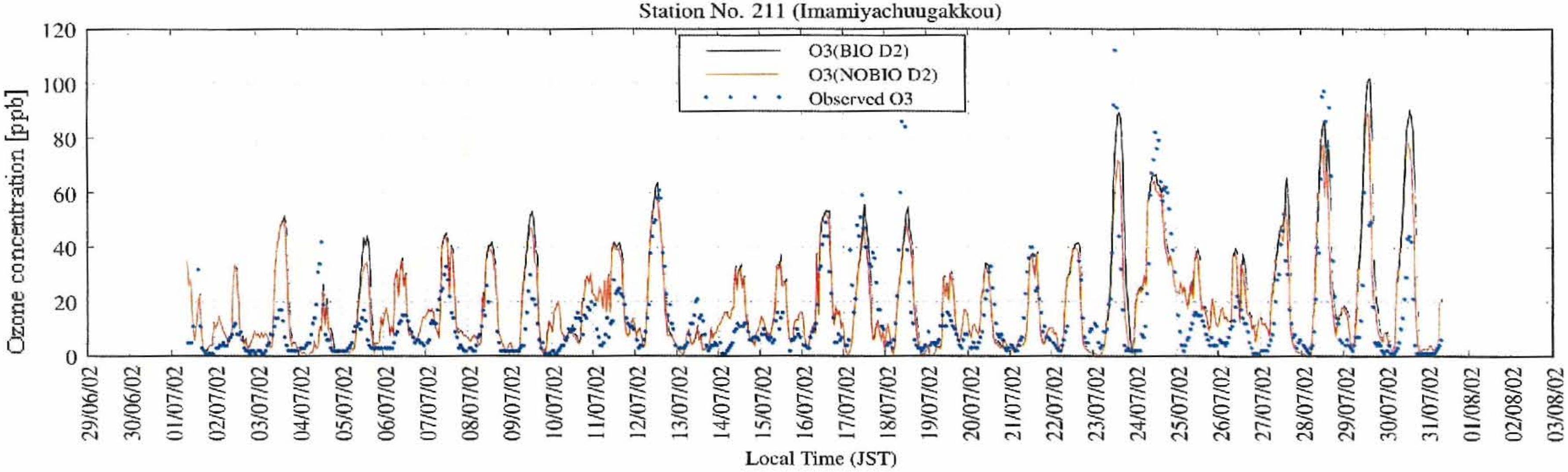


図 6-11 観測地点今宮中学校における NOBIO-シミュレーション結果と BIO-シミュレーション結果の観測値との比較 (2002 年 7 月)

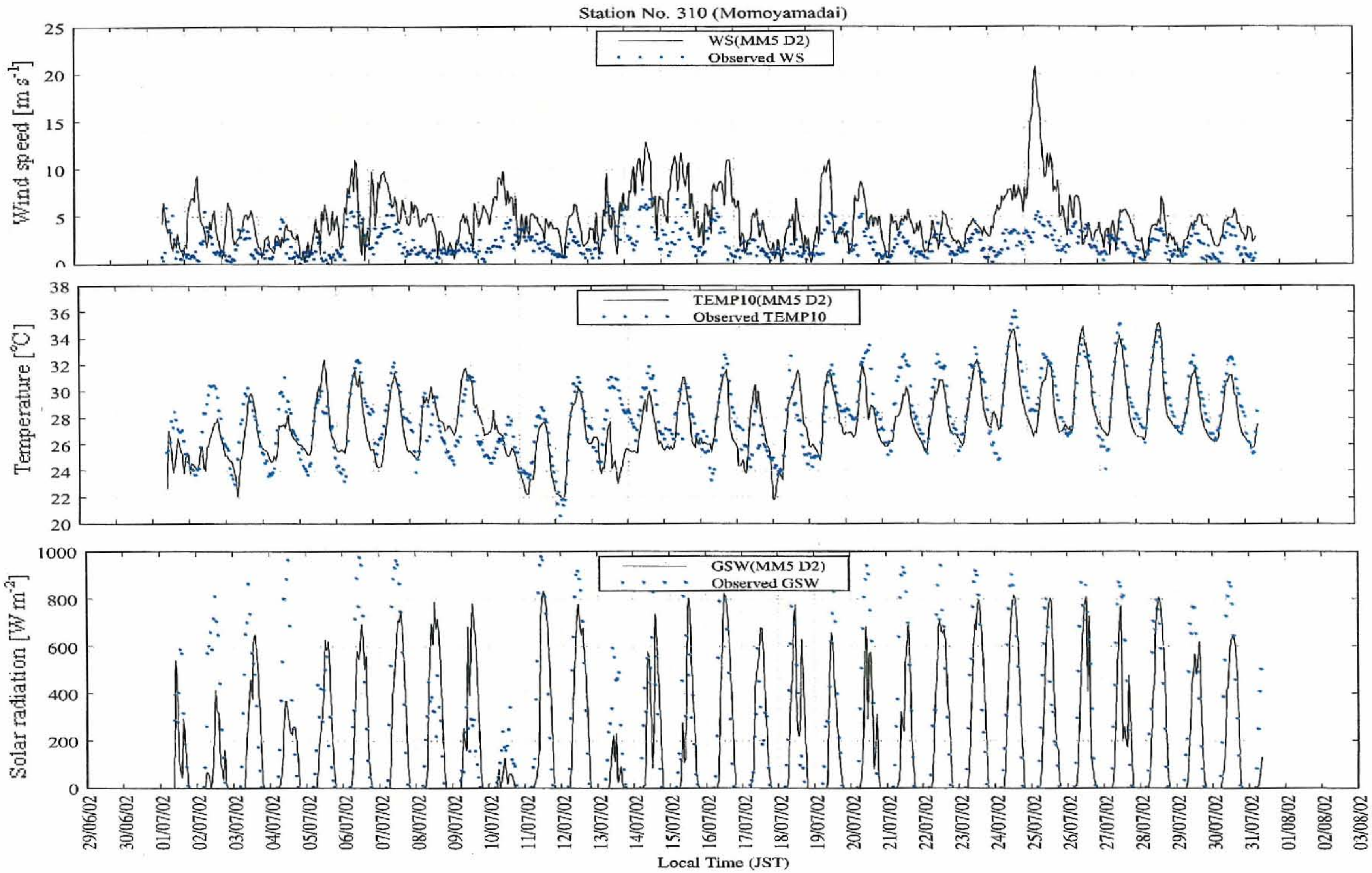


図 6-12 観測地点桃山台における気象モデル MM5 から計算した風速，気温，日射量及び観測値(2002 年 7 月)

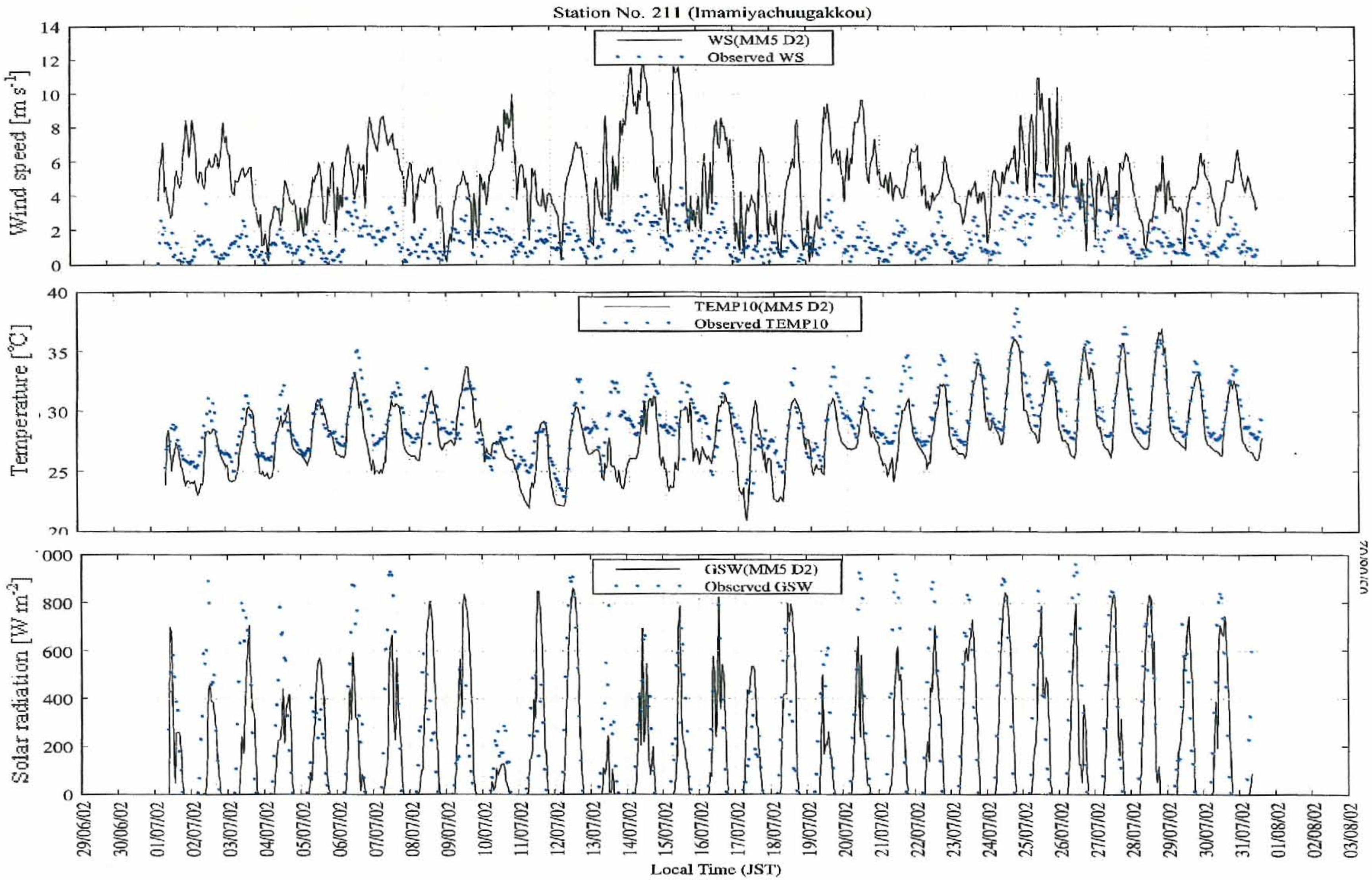


図 6-13　観測地点今宮中学校における気象モデル MM5 から計算した風速，気温，日射量及び観測値(2002 年 7 月)

6.4.1.2　1ヶ月の毎日の時間ごとの平均値の比較

森林植生からのBVOC発生量を考慮して計算したオゾン濃度とBVOC発生量を考慮せず計算したオゾン濃度差の月平均値を時間ごとに図6-14に示す。図6-14からわかるように，夜間には光化学反応が起こらないため，オゾン濃度差は，ほとんどない。6時からオゾン濃度差が現れ，気温と日射量の増加に伴い差が大きくなり，気温が高く日射が強い14時にオゾン濃度差が最も大きい地点では6ppbと最大になる。また，11時-18時までのオゾン濃度差の分布からオゾン濃度の増加は，NOxの排出量が大きい都市部周辺に集中することがわかる。これは，森林植生から反応性の高いBVOCが大気中に排出され，光化学反応によりラジカルを生成し，さらにNOと光化学反応を起こしNO_2を生成し，その結果オゾン濃度が増加したためと考えられる。森林植生からのBVOC発生量を考慮することにより，月平均値の時間値で最大6ppbオゾン濃度が増え，森林植生からのBVOC発生量が大気中のオゾン生成に及ぼす影響は非常に大きく，地域規模でのオゾン濃度評価には森林植生からのBVOC発生量が必要であることが示された。

6.4.1.3　オゾン濃度再現性能の評価

森林植生からのBVOC発生が，光化学オキシダント濃度に及ぼす影響を明瞭にするために，表6-3に示す統計指標を用い，40ppb以上のオゾン濃度を評価した。相関係数rは，森林植生からのBVOC発生量を考慮することにより0.37から0.41へ向上し，その差は有意水準5%で有意でたった。平均差MBも，-6.05ppbから-0.81ppbに向上しており，その差は有意水準1%で有意であった。平均誤差MAGEは16.57ppbから16.82ppbに増加しているが，有意差はなかった。EPAのオゾン評価指標であるMNBとNMBとNMBFも，それぞれ-0.06から0.03へ，-0.10から-0.01へ，-0.11から-0.01へと向上し，観測値とより一致したことを示している。また，他の指標であるFB, FGE, MNFB, MNGFEなども森林植生からのBVOC発生量を考慮することにより，観測値により一致したことを示す値となっている。これらの指標はMBあるいはMAGEと概ね同様な意味を表しているため，それらの有意差の検討は省略した。以上のように，統計指標を用いても森林植生からのBVOC発生量を考慮することにより，再現性が向上することが示され，オゾン濃度を予測するためには森林植生からのBVOC発生量を考慮することが不可欠であることが示された。

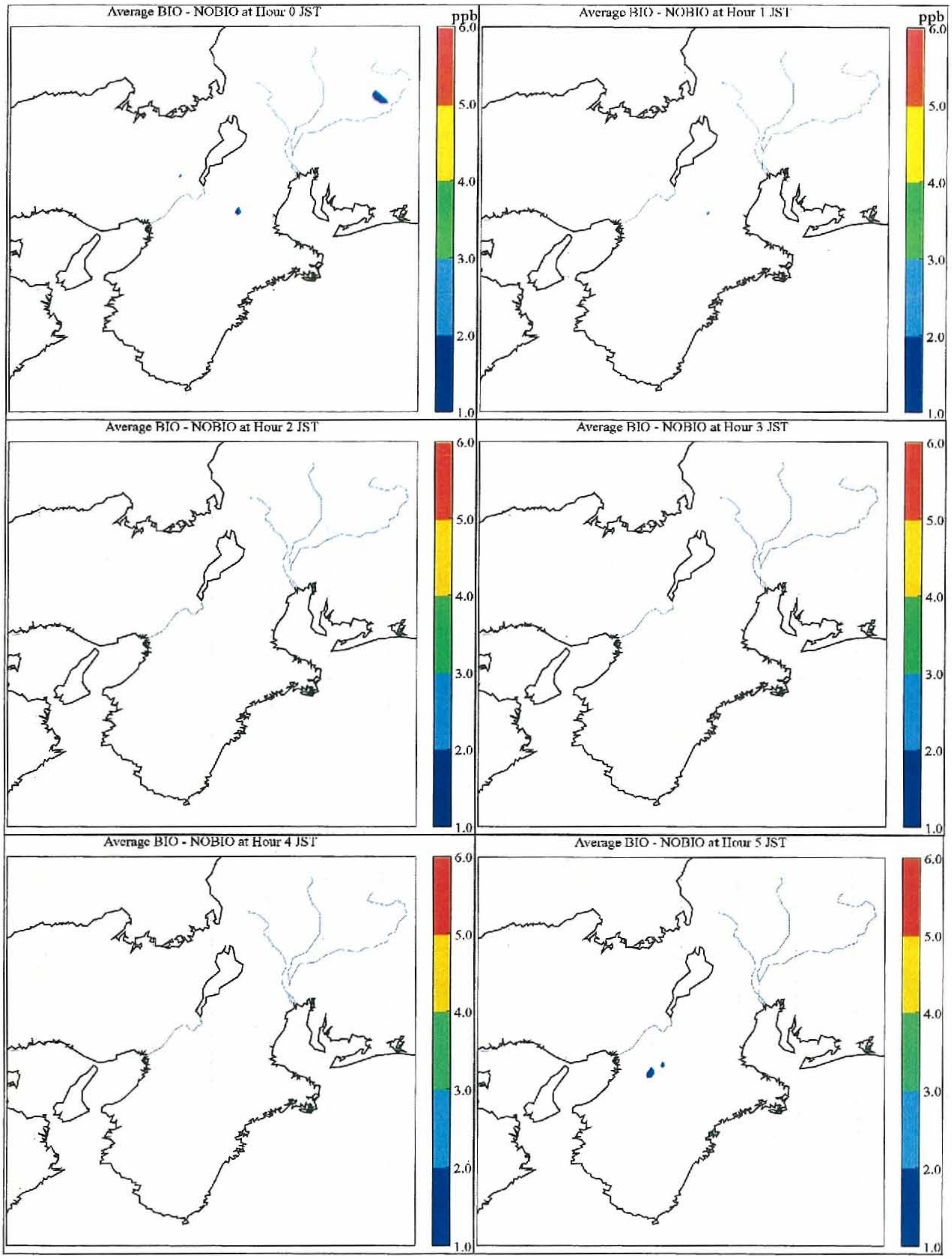


図 6-14　BIO と NOBIO-シミュレーション結果における月平均時間ごとのオゾン濃度の増加分布(2002 年 7 月)(1)

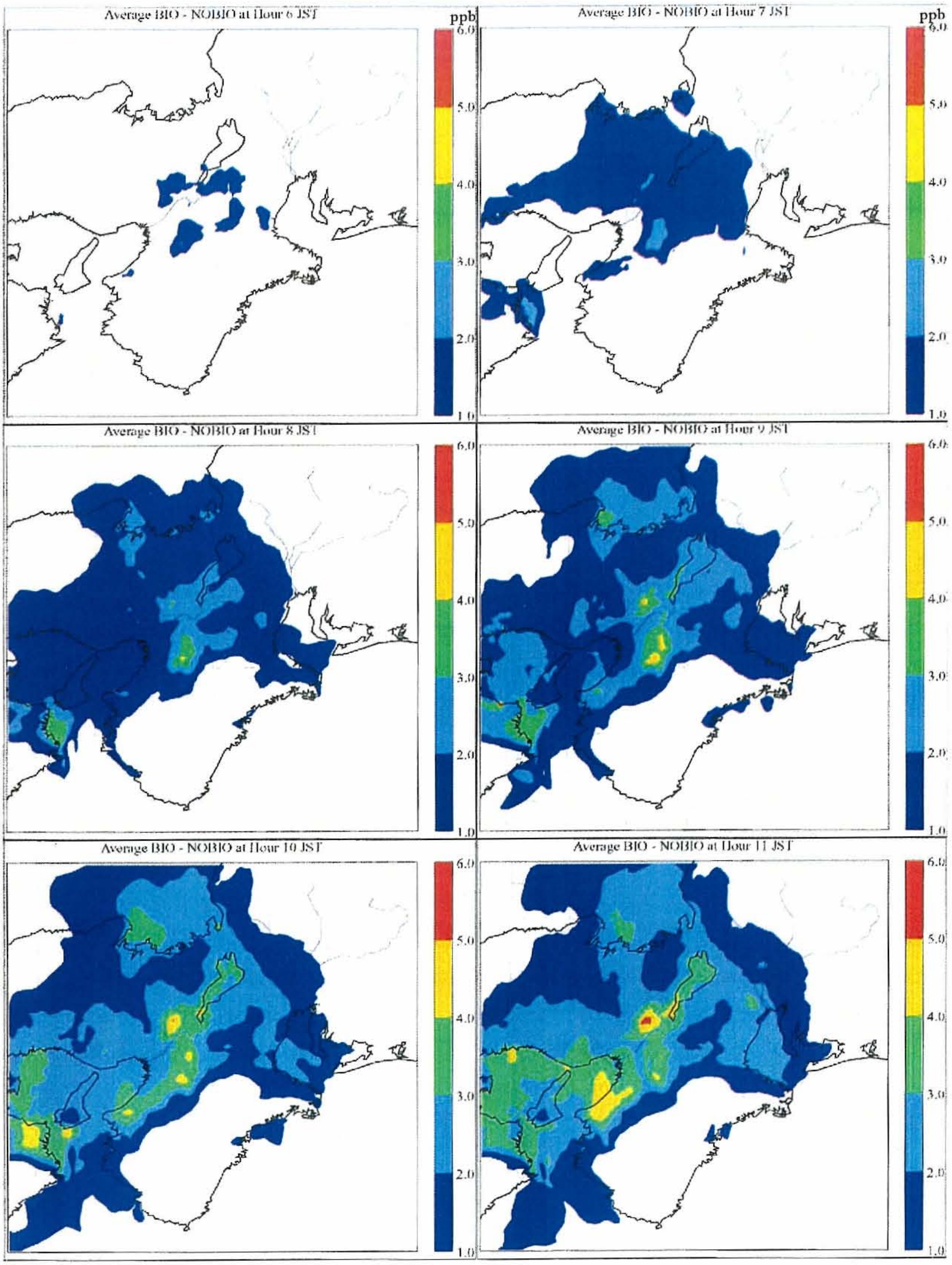


図 6-14　　BIO と NOBIO-シミュレーション結果における月平均時間ごとのオゾン濃度の増加分布(2002 年 7 月) (2)

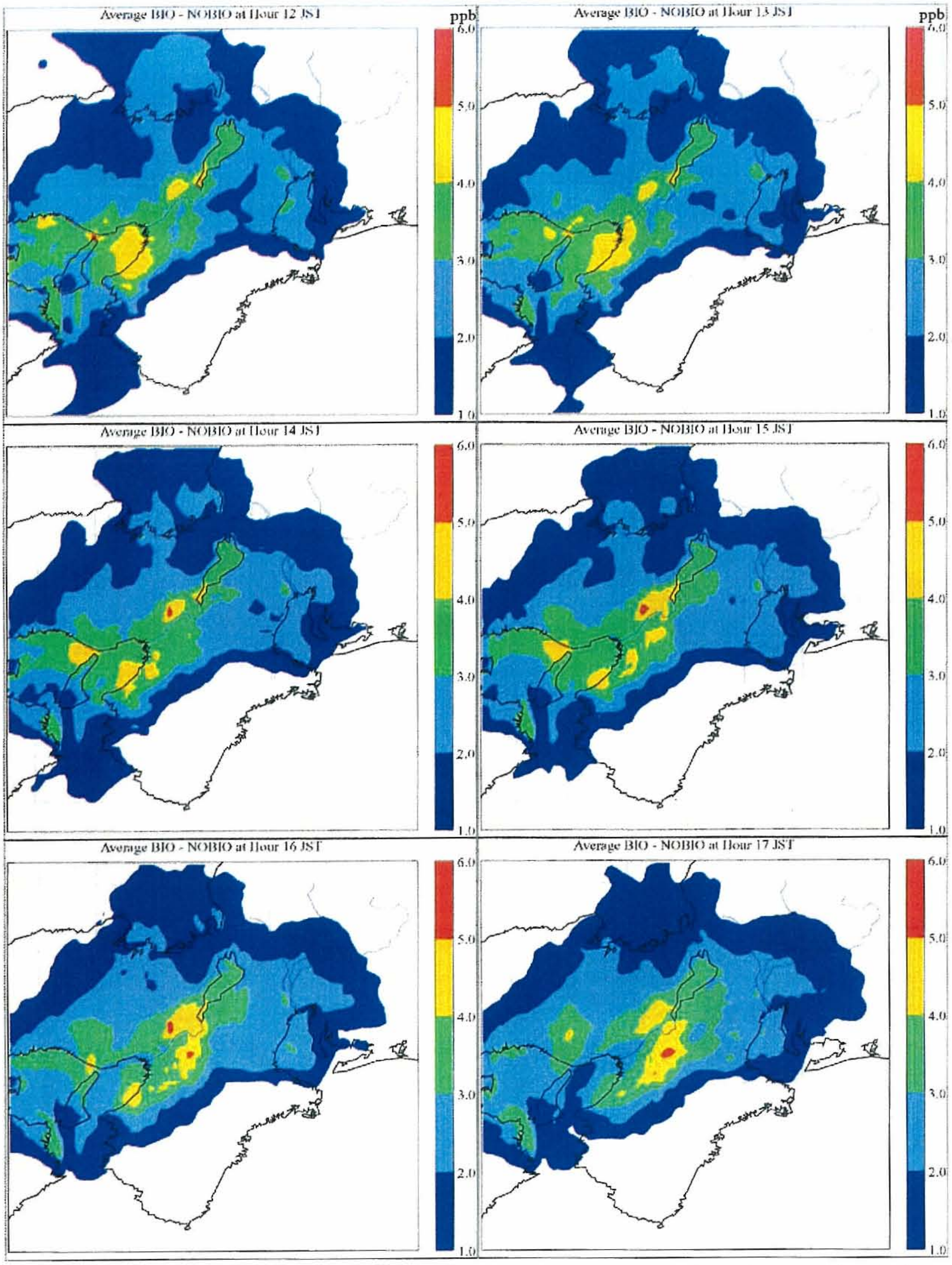


図 6-14　BIO と NOBIO-シミュレーション結果における月平均時間ごとのオゾン濃度の増加分布(2002 年 7 月) (3)

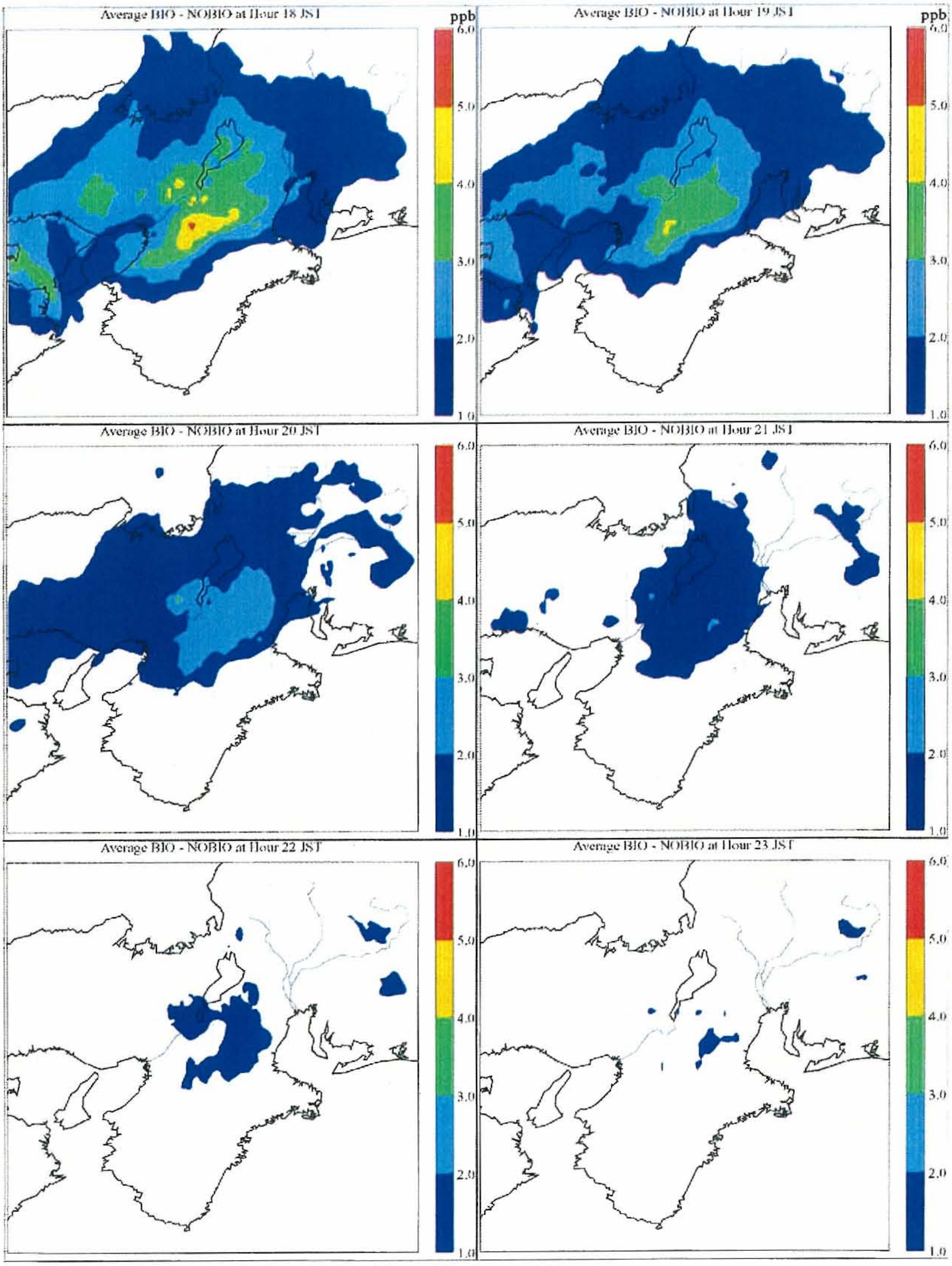


図 6-14　BIOとNOBIO-シミュレーション結果における月平均時間ごとのオゾン濃度の増加分布(2002年7月)(4)

表6-3　モデル評価統計指標 [6-5].

Metrics	Mathematical Expression[1]	Range	BIO	NOBIO	有意差検定
Sample count			4720	4720	
Correlation Coefficient	$r=\{\sum_{i=1}^{N}(M_i-\overline{M})(O_i-\overline{O})\}/\left\{\sum_{i=1}^{N}(M_i-\overline{M})^2\sum_{i=1}^{N}(O_i-\overline{O})^2\right\}^{\frac{1}{2}}$	-1 to 1	0.41	0.37	＊
Mean Bias (MB)	$MB=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(M_i-O_i)=\overline{M}-\overline{O}$	-∞ to +∞	-0.81 ppb	-6.05 ppb	＊＊
Mean Absolute Gross Error (MAGE)	$MAGE=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\lvert M_i-O_i\rvert$	0 to +∞	16.82 ppb	16.57 ppb	なし
Root Mean Square Error (RMSE)	$RMSE=\left[\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(M_i-O_i)^2\right]^{\frac{1}{2}}$	0 to +∞	22.88	22.43	
Mean Normalized Bias (MNB)	$MNB=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}[(M_i-O_i)/O_i]=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(M_i/O_i-1)$	-1 to +∞	0.03	-0.06	
Mean Normalized Gross Error (MNGE)	$MNGE=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}[(\lvert M_i-O_i\rvert)/O_i]$	0 to +∞	0.27	0.26	
Normalized Mean Bias (NMB)	$NMB=[\sum_{i=1}^{N}(M_i-O_i)]/\sum_{i=1}^{N}O_i=(\frac{\overline{M}}{\overline{O}}-1)$	-1 to +∞	-0.01	-0.1	
Normalized Mean Error (NME)	$NME=[\sum_{i=1}^{N}\lvert M_i-O_i\rvert]/\sum_{i=1}^{N}O_i=MAGE/\overline{O}$	0 to +∞	0.27	0.27	
Fractional Bias (FB)	$FB=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\frac{(M_i-O_i)}{[(M_i+O_i)/2]}$	-2 to +2	-0.04	-0.12	

（続き）

Fractional Gross Error (FGE)	$FGE=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\frac{\lvert M_i-O_i\rvert}{[(M_i+O_i)/2]}$	0 to 2	0.27	0.28	
Mean Normalized Factor Bias (MNFB)	$MNFB=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}F_i$, where $F_i=(M_i/O_i-1.0)$ for $M_i\geq O_i$, $F_i=(1.0-O_i/M_i)$ for $M_i<O_i$	-∞ to +∞	-0.07	-0.19	
Mean Normalized Gross Factor Error (MNGFE)	$MNGFE=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\lvert F_i\rvert$, where $F_i=(M_i/O_i-1.0)$ for $M_i\geq O_i$, $F_i=(1.0-O_i/M_i)$ for $M_i<O_i$	0 to +∞	0.38	0.40	
Normalized Mean Bias Factor (NMBF)	$NMBF=[(\sum_{i=1}^{N}M_i)/(\sum_{i=1}^{N}O_i)]-1=(\overline{M}/\overline{O}-1)$, for $\overline{M}\geq\overline{O}$ $NMBF=1-(\sum_{i=1}^{N}O_i)/(\sum_{i=1}^{N}M_i)=(1-\overline{O}/\overline{M})$, for $\overline{M}<\overline{O}$	-∞ to +∞	-0.01	-0.11	
Normalized Mean Error Factor (NMEF)	$NMEF=(\sum_{i=1}^{N}\lvert M_i-O_i\rvert)/(\sum_{i=1}^{N}O_i)=(\frac{MAGE}{\overline{O}})$, for $\overline{M}\geq\overline{O}$, $NMEF=(\sum_{i=1}^{N}\lvert M_i-O_i\rvert)/(\sum_{i=1}^{N}M_i)=(\frac{MAGE}{\overline{M}})$, for $\overline{M}<\overline{O}$	0 to +∞	0.27	0.30	

1., $\overline{M}=(1/N)\sum_{i=1}^{N}M_i$ $\overline{O}=(1/N)\sum_{i=1}^{N}O_i$, M_i and O_i are values of model prediction and observation at time and location i, respectively. N is the number of samples (by time and/or location).

＊　5%有意

＊＊　1%有意

6.4.2　地球温暖化に伴う気温上昇によるオゾン濃度変化の予測

地球温暖化はますます現実味を帯びるようになってきている。地球温暖化防止のために，必要な対策をたてることはもちろん重要である，一方，地球温暖化に伴う影響を予測することも，また重要なことである。そこで，本研究では，葉温が現在より1℃上昇した場合の森林植生からのBVOC発生量の増加を評価し，光化学オキシダント濃度に及ぼす影響を検討した。

6.4.2.1　光化学オキシダント濃度の増加予測

葉温を1℃上昇させた場合の森林植生からのBVOC発生量を考慮して計算したオゾン濃度と現在の森林植生からのBVOC発生量を考慮して計算したオゾン濃度差の月平均値を時間ごとに図6-15に示す。葉温を1℃上昇させると光化学オキシダント濃度は，14時に月平均の時間値で最大0.6ppb増加することが示された。今回の計算には，気温上昇による反応速度の増加を考慮していないので，それも考慮すると約1ppb上昇すると推測される[6-6]。また，気温上昇が数度の場合，オゾン濃度の増加と気温上昇はほぼ線形であると推測されるので，気温が3度上昇するとオゾン濃度は最大3ppb上昇すると推測される[6-6]。

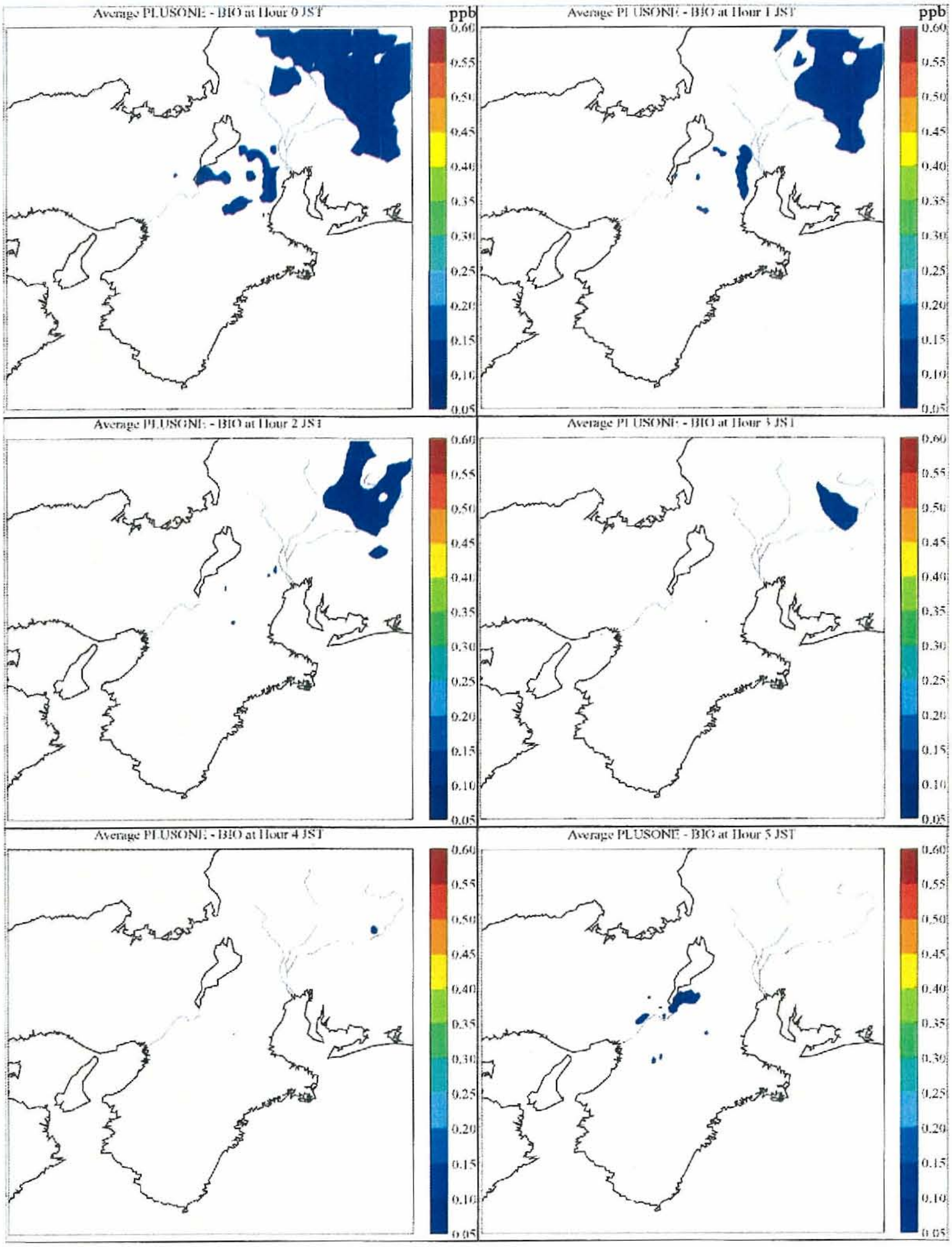


図 6-15　BIO+1 と BIO シミュレーション結果における月平均時間ごとのオゾン濃度の増加分布(2002 年 7 月)(1)

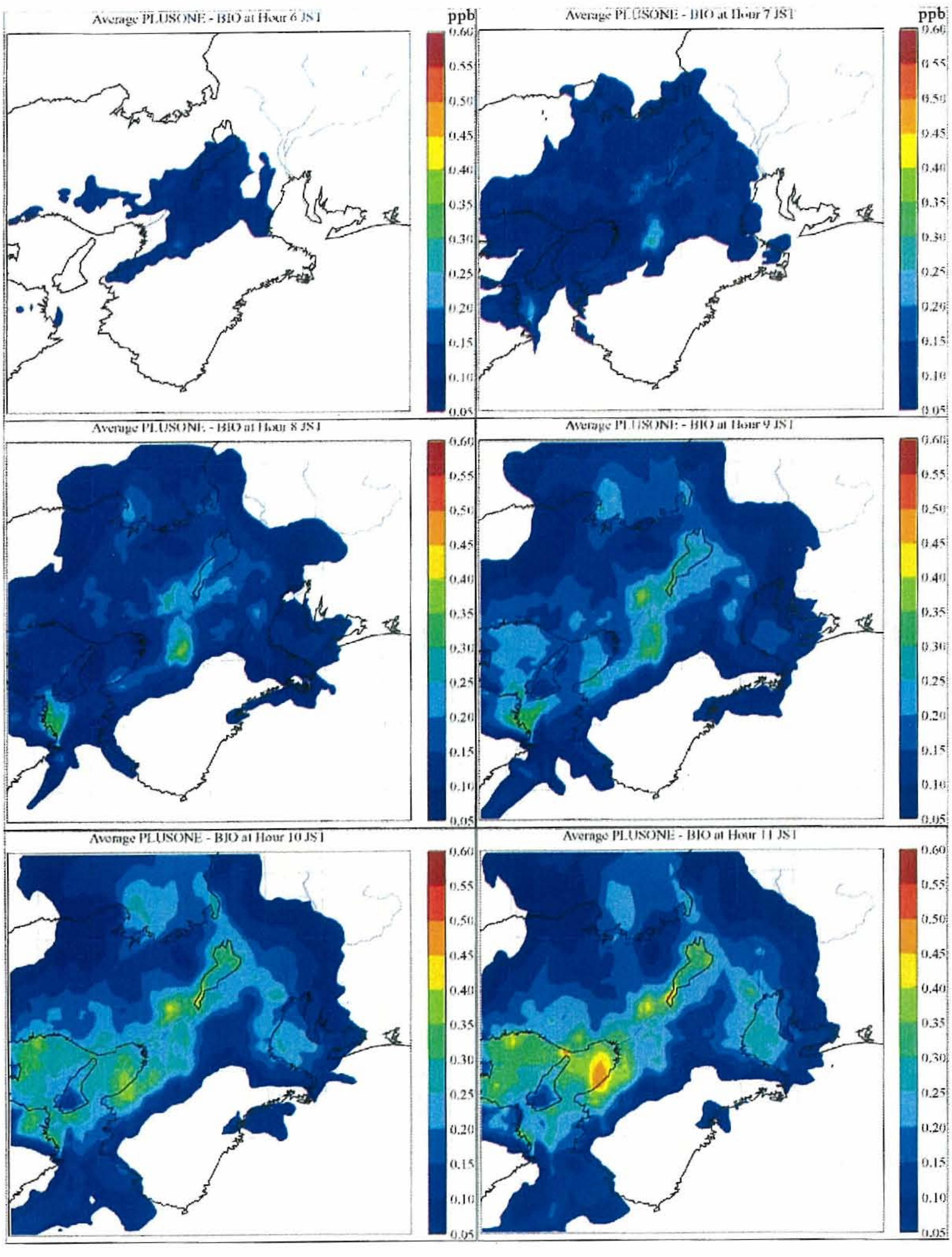


図 6-15　BIO+1 と BIO シミュレーション結果における月平均時間ごとのオゾン濃度の増加分布(2002 年 7 月) (2)

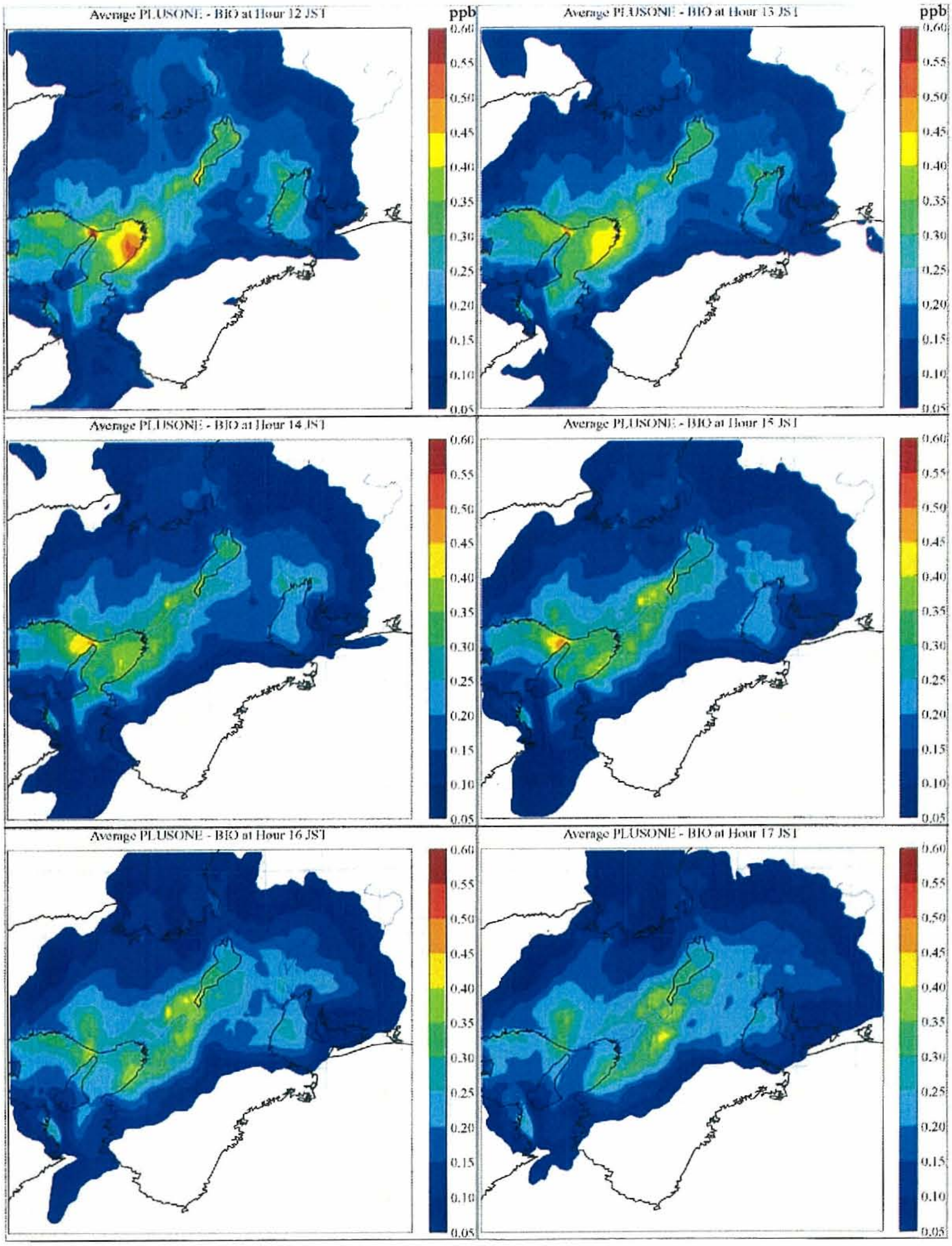


図 6-15　BIO+1 と BIO シミュレーション結果における月平均時間ごとの
オゾン濃度の増加分布(2002 年 7 月) (3)

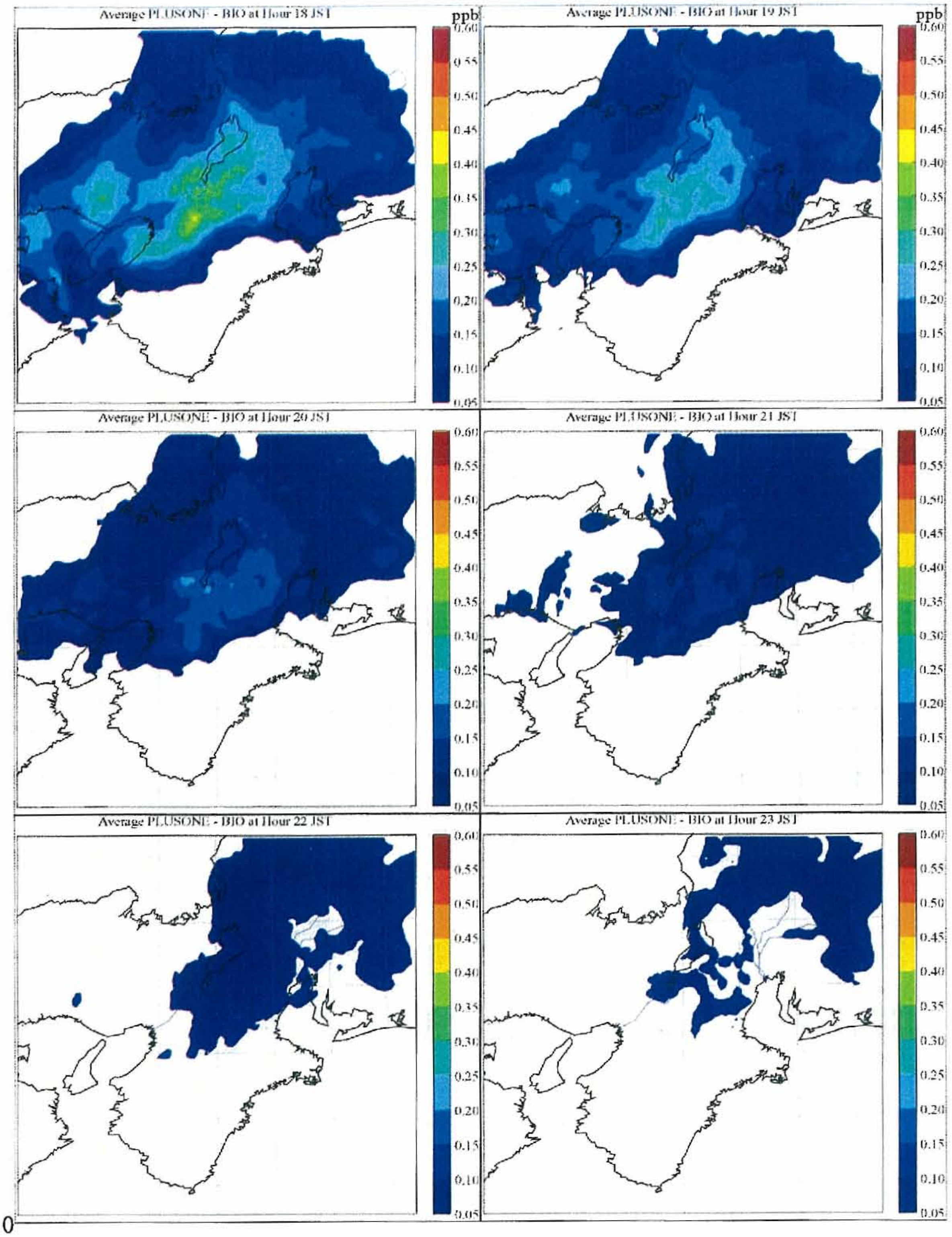


図 6-15　BIO+1 と BIO シミュレーション結果における月平均時間ごとのオゾン濃度の増加分布(2002 年 7 月) (4)

6.4.2.2　オゾン暴露量の増加量計算

葉温を1℃上昇させた場合の森林植生からのBVOC発生量の増加によるオゾン曝露量の増加を計算した。オゾン暴露量は，欧米でよく用いられている40ppb以上のオゾン濃度を対象とするAOT40(Accumulated exposure Over a Threshold of 40)で評価した。現在の森林植生からのBVOC発生量を考慮して計算した3kmメッシュごとのAOT40の月積算値を図6-16に示す。月積算AOT40の最大が5600ppbhとなった。葉温を1℃上昇させた場合のオゾンAOT40と現在の森林植生からのBVOC発生量を考慮して計算したAOT40の3kmメッシュごとの月積算差を図6-17に示す。月積算AOT40の最大増加量が100ppbhとなった。

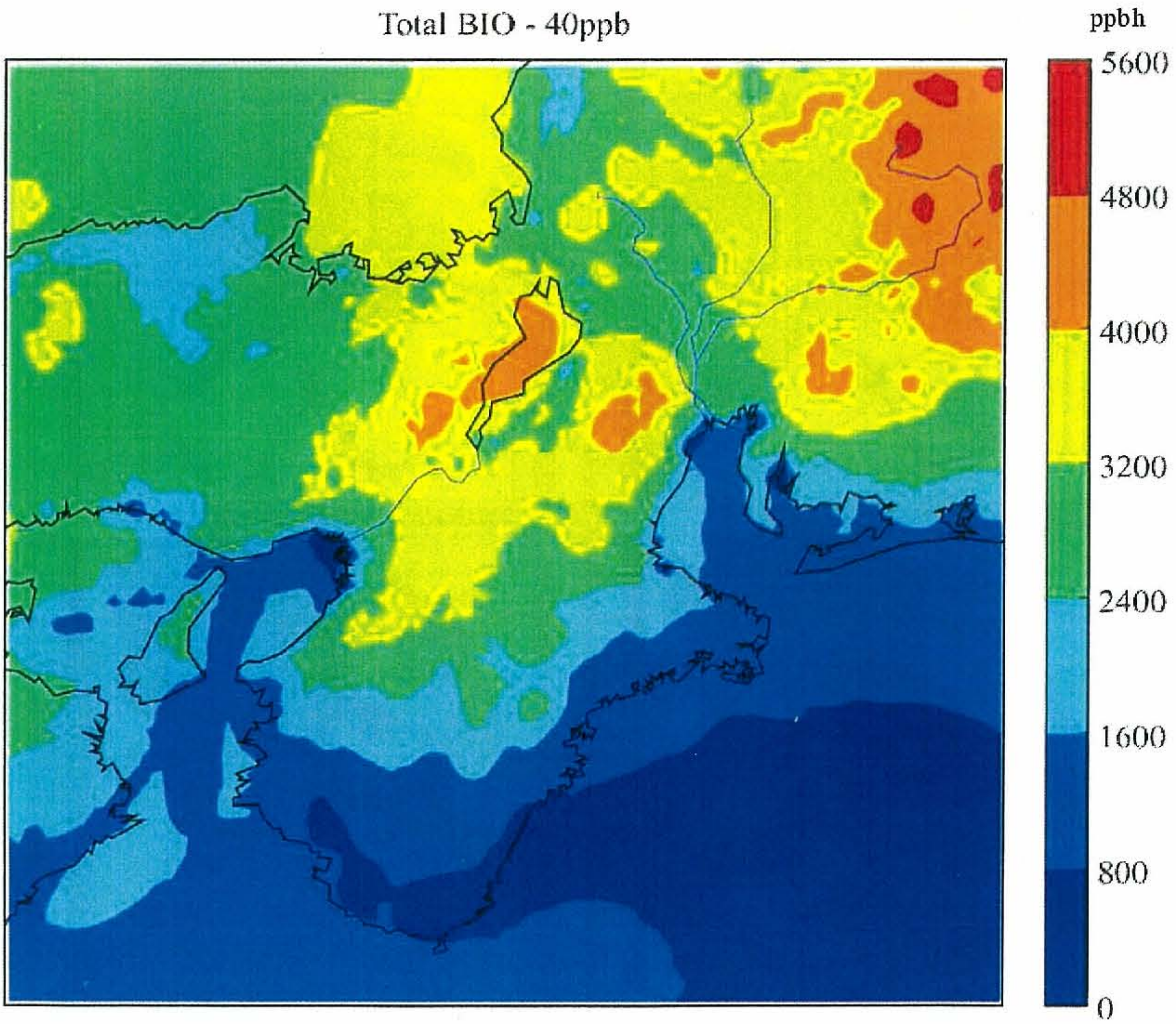


図6-16　BIOシミュレーション結果における月積算
オゾンAOT40 (ppbh)の分布(2002年7月)

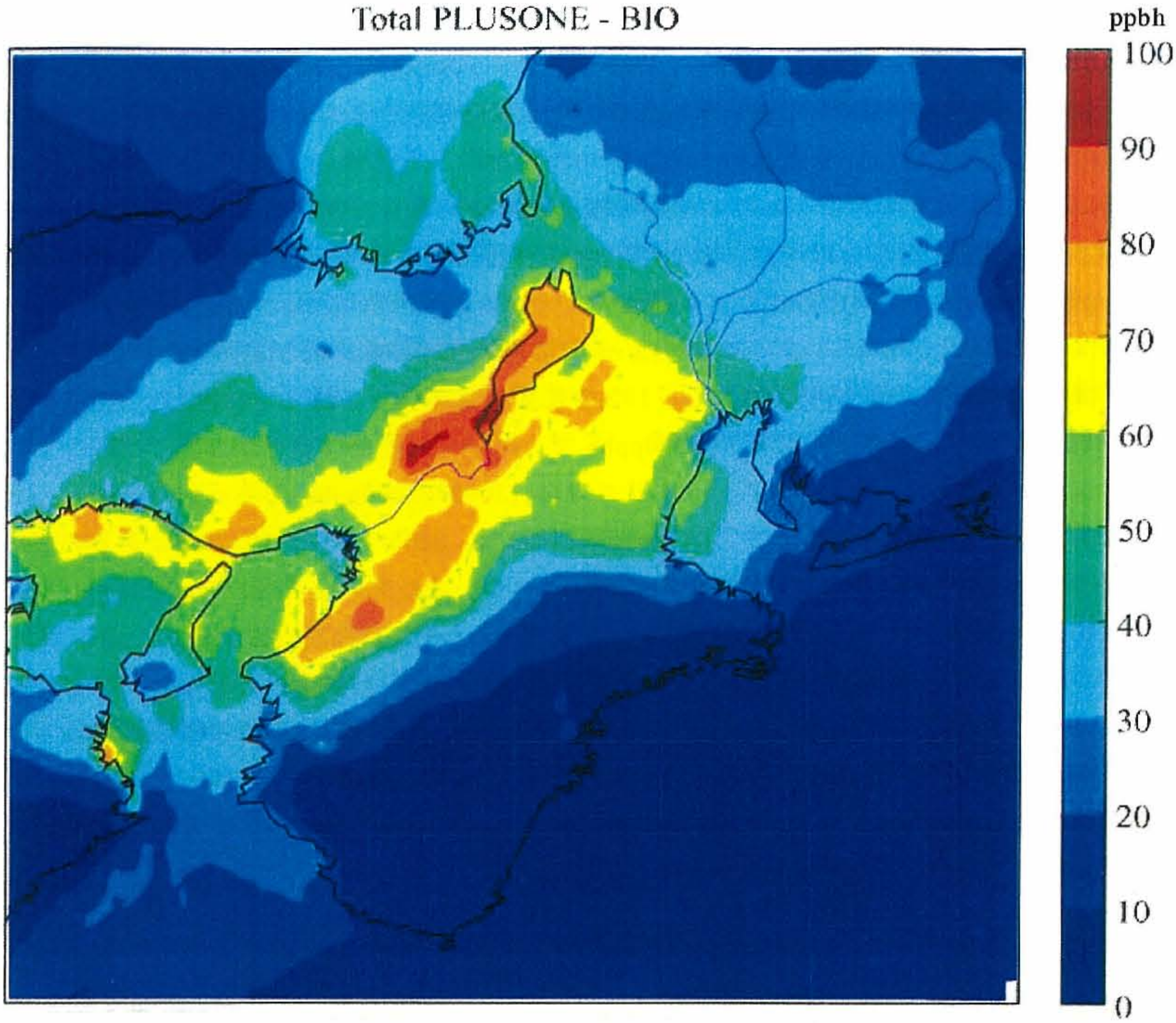


図 6-17　葉温 1℃上昇に伴う BVOC 発生量の影響による月積算
オゾン AOT40 の増加(ppbh)分布

6.5　考察

植生起源の BVOC がオゾン生成に与える影響は，主として森林が多く分布する郊外で大きいという報告例があるが[6-7]，Chameides ら(1988)[6-8]や Solmon (2004)[6-9]は，都市域においても重要であるとしている。Solmon (2004)[6-9]は，フランスのパリにおいて 1998 年 8 月 8 日の光化学オキシダント濃度をシミュレートした結果，植生起源の BVOC を考慮しない場合と比較して最高で約 18ppb 高くなることを示している。また，Vogel ら(1995)[6-10]はドイツの Baden-Wurttemberg で高温時におけるオゾン濃度に及ぼす BVOC の影響について研究し，高温(35℃付近)時に BVOC が重要な役割を果たしたと報告し，植生からの発生量が最大オゾン濃度に 10%-20%ほど寄与しているとした。本研究では，Solmon (2004)[6-9]と同様な評価方法を採用し，NOBIO と BIO との計算結果を比較した。本研究でも，比較対象とした桃山台(310)と今宮中学校(211)で，森林植生の考慮により 1 時間平均値が最大で

26ppbと20ppb高くなり，Solmon (2004) [6-9]と同様な結果を得た。また，7月後半の高温時に森林植生からのBVOC発生量の影響が顕著であり，Vogelら(1995) [6-10]と同様な結果を得た。オゾン濃度は，森林植生からのBVOC発生量を考慮することにより月平均の1時間値で最高6ppb高くなった。また，いくつかの統計指標による評価によっても森林植生からのBVOC発生量を考慮することにより観測値と計算値がより一致することが示された。

伊豆田ら(1997) [6-11]は，オープントップチャンバーを用い，針葉樹の8種類と落葉広葉樹の8種類のポット植えの苗木に，4段階のオゾンを1-2年半にわたって曝露し，オゾンと成長低下とのドース・レスポンスを求め，6ヶ月(183日)に換算したAOT40に対する，各樹種の個体乾燥重量の変化率を検討し，10%の乾物成長の低下を導くAOT40は，最もオゾン感受性が高かったドロノキでは約8000ppbhで，次いで，感受性が高かったアカマツ，ストローブマツ，ブナ，トウカエデ，トネリコでは12000-21000ppbhであったと報告し，日本に生育している樹木におけるオゾンCritical Levelは，8000-21000ppbhの間にあるのではないかと提案している。今回の計算結果を基づくと6ヶ月の最大AOT40が16800ppbhとなり，伊豆田ら(1997) [6-11]の提案しているオゾンCritical Levelの範囲内に入っている。また，6ヶ月の最大増加量600ppbを考えると月積算最大AOT40が17100ppbhとなり，オゾン感受性の高いアカマツのCritical Level， 12000ppbhを超え，近畿圏での優占種類のアカマツの成長率の低下が予測される。葉温が1℃上昇するとAOT40量がさらに増加するため，その悪影響の拡大が予測され，地球温暖化に伴う森林植生からのBVOC発生量によるオゾン暴露量の増加が無視できないことが示唆している。

6.6 まとめ

本章では森林植生からのBVOC発生量が光化学オキシダント濃度に及ぼす影響を明確にすることを目的に，森林植生からのBVOCを考慮する場合と考慮しない場合でのオゾン濃度計算，及び地球温暖化に伴う気温上昇によるオゾン濃度計算について述べた。

2節では，計算領域及びそのサイズを紹介し，3節では，気象条件を考慮した森林植生からのBVOC発生量データの作成及び大気質モデルCMAQに用いる入力データの作成について，詳しく説明した。4節では，数値モデルMM5/CMAQを用いたオゾン濃度計算結果について述べた。森林植生からのBVOC発生量を考慮する場合と考慮しない場合のオゾン濃度計算を比較した結果，森林植生からのBVOC発生量を考慮すると桃山台観測点で最大26ppb高くなり，月平均で最大6ppb高くなり，観測値により一致することを示した。特に高濃度オゾンを精度よく予測するためには，BVOC発生量の考慮が不可欠であることを示した。また，いくつかの統計指標の結果により，森林植生からのBVOC発生量を考慮することにより観測値と計算値がより一致することを示した。地球温暖化に伴う気温上昇するによる森林植生からのBVOC発生量のオゾン生成に及ぼす影響を評価することを目的に葉温を1℃上昇させた計算では，オゾン濃度は月平均で最大0.6ppb増加し，また，植物保護レベルAOT40オゾンの月最大増加量が100ppbhとなった。今回の計算結果を基づくと6ヶ月の

最大 AOT40 が 17100ppbh となり，伊豆田ら(1997)[6-11]の提案しているオゾン Critical Level,8000-21000ppbh の範囲内に入った。このレベルは，近畿圏での優占種類のアカマツの Critical Level, 12000ppbh を超え,アカマツの成長率の低下が予測され，地球温暖化に伴う森林植生からの BVOC 発生量によるオゾン暴露量の増加が無視できないことが示唆された。

森林植生からの BVOC 発生量を考慮する場合と考慮しない場合で計算したオゾン濃度と観測値の比較，及び統計指標の評価より，森林植生からの BVOC 発生量が地域規模の光化学オキシダント濃度に重要な役割を果たすことを明確にした。

参考文献

[6-1] 大阪府 2000-2007 年の気象データ.

[6-2] Guenther, A. B., Zimmerman, P. R., Harley, P. C., Manson, R., and Fall, R., (1993) Isoprene and Monoterpene Emission Rate Variability - Model Evaluations and Sensitivity Analyses -, *Journal of Geophysical Research*, 98, 12609-12617.

[6-3] Tingey, D., (1981) The effect of environmental factors on the emission of biogenic hydrocarbons from live oak and slash pin, in Atmospheric Biogenic Hydrocarbons, edited by J. Bufalini and R. Arnts, 53-72, Butterworth, Stoneham, Mass.

[6-4] Pinker, R. T., and Laszlo, I., (1992) Global distribution of photosynthetically active radiation as observed from satellites, *Journal of Climate*, 5, 56-65.

[6-5] Zhang, Y., Liu, P., Pun, B., and Seigneur, C., (2006) A comprehensive performance evaluation of MM5-CMAQ for the Summer 1999 Southern Oxidants Study episode-Part I: Evaluation protocols, databases, and meteorological predictions, *Atmospheric Environment*, 40, 4825-4838.

[6-6] 坂口 勝俊, (2005) 植生起源 VOCs 排出量の光・気温依存性と光化学オキシダント濃度に及ぼす影響, 大阪大学 平成 17 年度修士論文, 130-131.

[6-7] Tsigaridis, K., and Kanakidou, M., (2002) Importance of volatile organic compounds photochemistry over a forested area in central Greece, *Atmospheric Environment*, 36, 3137-3146.

[6-8] Chameides, W., Linsay, R., Ridchardson, R., and Kiang, C., (1988) The role of biogenic hydrocarbon in urban photochemical smog: Atlanta as a case study, *Science*, 241, 1473-1475.

[6-9] Solmon, F., Sarrat, C., Serça, D., Tulet, P., and Rosset, R., (2004) Isoprene and monoterpenes biogenic emissions in France: modeling and impact during a regional pollution episode, *Atmospheric Environment*, 38, 3853-3865.

[6-10] Vogel, B., Fiedler, F., and Vogel, H., (1995) Influence of topography and biogenic volatile organic compounds emission in the state of Baden-Wurttemberg on ozone concentration during episodes of high air temperature, *Journal of Geophysical Research*, 100(D11), 22907-22928.

[6-11] 伊豆田 猛, 松村 秀幸, (1997) 植物保護のための対流圏オゾンクリティカルレベル, 大気環境学会誌, 32, 6, A73-81.

第7章　総括

7.1　本研究のまとめ

本研究では，グロースチャンバーを用い，近畿圏での優占種類の針葉樹のスギ，ヒノキ，アカマツ及び広葉樹のコナラ，ミズナラ，ブナ，クヌギ，アラカシ，シラカシとイネを研究対象に，これらから発生するBVOC発生量を定量化し，スギ，ヒノキ，アカマツ，コナラ及びイネから発生するBVOC発生量の葉温依存性，光量依存性を調べ，さらに，スギ，ヒノキ，アカマツ，コナラの高濃度オゾン急性暴露の影響を明らかにし，近畿圏でのBVOC発生量の日変動，季節変動を推定し，最後に，数値モデルMM5/CMAQを用いたオゾン濃度のシミュレーション結果について述べた。各章の成果は以下のようにまとめられる。

第1章では，本研究の研究背景，光化学オキシダントの経年変化，光化学オキシダント発生メカニズム，日本における近年の光化学オキシダント濃度上昇とその原因，光化学オキシダントの人体植物への影響などについて述べ，次に本研究に関する既往研究について述べ，最後に本研究の目的，方法及び論文構成を述べた。

第2章では，本研究で用いたグロースチャンバーの特徴及びグロースチャンバー実験方法について述べた。まず，グロースチャンバーの特徴，欠点について述べて，次に，グロースチャンバー実験に用いる実験装置及び実験方法について述べた。グロースチャンバー実験法はチャンバーを密封し実験するので，チャンバー内の気密性の確認が必要であり，また，森林植生からのBVOCがチャンバー内で自己分解，チャンバーの壁面への吸着などによる濃度減衰が考えられるので，濃度減衰実験を実施し対象物質ごとの減衰係数を求め，それで補正することにより，正確に発生量を算出することができることを示した。

第3章では，近畿圏における9種類の樹木及びイネから発生するBVOC発生量をグロースチャンバー実験により測定した結果，及び近畿圏での優占種類の針葉樹のスギ，ヒノキ，アカマツ，広葉樹のコナラ，農作物のイネから発生するBVOC発生量の葉温・光量依存を調べた結果について述べた。まず，グロースチャンバー実験の方法，分析方法を具体的に説明し，チャンバー内の濃度減衰実験により，チャンバーの漏れ率とBVOCの減衰係数を求め，樹木から発生するBVOCの発生速度の算出する方法を示した。そして，樹木ごとのBVOC 発生量を推定し，Guenther(1993)の式，Tingey(1981)の式を用い，樹種ごとに標準発生量を推定した。落葉広葉樹のコナラ，ミズナラからは大量(224.21, 26.04$\mu g\ g_{dw}^{-1}h^{-1}$)のイソプレンが発生することが明らかになり，落葉広葉樹のブナからはわずかにイソプレンとα-ピネンが発生し，クヌギからはイソプレンもα-ピネンも発生しないことを明らかにした。針葉樹のスギ，ヒノキ，アカマツからは8種類のモノテルペン類とp-シメンが発生することがわかり，最も多く発生するのはα-ピネンであり，その発生量はそれぞれ1.30, 1.89, 5.33$\mu g\ g_{dw}^{-1}h^{-1}$であった。また，樹種によりBVOCの種類も発生量も異なることを確認した。イネからのBVOC発生量を定量化できたのは大きな成果であった。次に，広葉樹のコナラ，

針葉樹のスギ，ヒノキ，アカマツ及びイネから発生するBVOC発生量の葉温依存性を解析した。コナラからのイソプレン発生量はGuenther(1993)のモデルとの比較を，針葉樹とイネからのモノテルペン類発生量はTingey(1981)のモデルとの比較を実施した。イソプレンについては，Guenther(1993)のモデルと同様の傾向が得られたが，モノテルペン類についてはTingey(1981)のモデルよりも強い葉温依存性を示した。イネは樹木と比べ，葉温依存性は弱かった。最後に，上述と同じ5種類の植物からのBVOC発生量の光量依存性を解析した。コナラからのイソプレン発生量についてGuenther(1993)のモデルと同様の傾向が得られた。針葉樹からのモノテルペン類は光量の影響を受けないとされているが，アカマツに関しては，明確に光量の影響を受けることが示された。

第4章では，グロースチャンバーを用い，日本の代表的な樹種である針葉樹のスギ，ヒノキ，アカマツ及び広葉樹のコナラの4種類の樹木に，100±5ppbまたは200±5ppbの高濃度オゾンを12時間曝露する実験を行い，オゾン曝露中のBVOC発生量を定量化し，BVOC発生量とオゾン暴露の関係を検討した結果について述べた。まず，研究対象樹木を選んだ理由について述べ，グロースチャンバーを用いたオゾン暴露実験の方法を説明し，その分析方法とオゾン曝露中のBVOC発生量の算出方法について述べた。チャンバー内のオゾンとBVOCの反応をモデル化し，BVOCとオゾンとの反応による減衰実験により，BVOCとオゾンの反応定数を推定し，オゾン暴露時における樹木から発生するBVOCの発生速度の算出方法を示した。実験により，以下の結果を得た。針葉樹のスギ，ヒノキ，アカマツを200±5ppbオゾンに暴露すると，実験2日目の暴露日のα-ピネン発生量は，実験1日目のそれの40～55%に減少したが，実験3日目には65～95%に回復した。100±5ppbのオゾン曝露実験の場合，実験2日目の曝露日のα-ピネン発生量は，実験1日目のそれの65～75%に減少したが，実験3日目には80～100%に回復した。スギ，ヒノキ，アカマツを200±5ppbオゾンに暴露すると，実験2日目の暴露日のβ-ピネン発生量は，実験1日目のそれの33～60%に減少したが，実験3日目には50～95%に回復した。100±5ppbのオゾン曝露実験の場合，実験2日目の曝露日のβ-ピネン発生量は，実験1日目のそれの22～75%に減少したが，実験3日目には40～90%に回復した。針葉樹からのBVOC発生量は，オゾン曝露に敏感に反応し，次の日にも影響が継続することが示された。また，α-ピネンの発生量は，暴露するオゾン濃度が高いほど減少率は大きく，オゾン濃度に強く依存することが示唆された。β-ピネンの発生量はオゾンに暴露されると減少したが，オゾン濃度への依存性はα-ピネンほど明確ではなかった。コナラを200±5ppbオゾンに暴露すると，実験2日目の暴露日のイソプレン発生量は，実験1日目のそれの88～96%に減少したが，実験3日目にはほぼ実験1日目の発生量に回復した。100±5ppbのオゾン曝露実験の場合，イソプレンの発生量に影響は見られなかった。コナラのイソプレン発生量は，高濃度のオゾン暴露でわずかに減少するが，オゾン曝露による感受性は低く，影響がほとんどないことが示された。

第5章では，近畿圏における森林及びイネから発生するBVOC発生量の推定について述べた。まず，森林データベースの材積に樹種ごとの基礎密度をかけ，幹現存量を算出し，

幹現存量と葉，枝，根の重量割合のデータから，葉のバイオマスを算出し，それに第 3 章で求めた標準発生量を乗じることによる近畿圏での BVOC 発生量推定方法について述べた。次に，近畿圏(47000km^2)から発生する 8 月のイソプレン，モノテルペン類の発生量の推定，発生量マップの作成及び日変動について述べた。8 月における近畿圏の森林からのイソプレン，モノテルペン類の発生量はそれぞれ 425.7t h^{-1}，60.0t h^{-1} と推定された。またイネからのモノテルペン類の発生量は 3.7t h^{-1} と推定され，近畿圏の全 BVOV 発生量は 489.4t h^{-1} と推定された。8 月における森林からのイソプレン発生量が全 BVOC 発生量の 87%を占め，夏季にはイソプレン発生量が光化学オキシダントの生成に主要な役割を果たしていることが示された。そして，近畿圏における BVOC 発生量の季節変動について述べた。発生量の葉温依存性・光量依存性及び葉量の季節変化を用い，月ごとの BVOC 発生量と季節ごとの BVOC 発生量マップを作成した。季節ごとの BVOC 発生量推定から夏季の BVOC 発生量が冬季の 10 倍程度となることが明らかとなった。近畿圏での BVOC 発生量推定に用いた針葉樹のスギ，ヒノキ，アカマツ，広葉樹のコナラ，ミズナラ，ブナ，クヌギ，アラカシ，シラカシの 9 種類の樹木が森林面積全体の 78.0%を占め，近畿圏で広く栽培されているイネからの BVOC 発生量も推定できているので，ここで示した近畿圏での BVOC 発生量の精度は満足できるものであると考えられる。

第 6 章では，森林植生からの BVOC 発生量が光化学オキシダント濃度に及ぼす影響を明確にすることを目的に，森林植生からの BVOC を考慮する場合と考慮しない場合のオゾン濃度計算，及び地球温暖化に伴う気温上昇によるオゾン濃度計算について述べた。まず，計算領域及びそのサイズを示し，次に，気象条件を考慮した森林植生からの BVOC 発生量データの作成及び大気質モデル CMAQ に用いる入力データの作成について詳しく説明した。最後に，数値モデル MM5/CMAQ を用いたオゾン濃度シミュレーションについて述べた。森林植生からの BVOC 発生量を考慮する場合と考慮しない場合のオゾン濃度シミュレーション結果を比較した結果，森林植生からの BVOC 発生量を考慮すると桃山台観測点で最大 26ppb 高くなり，観測値により一致することを示した。特に高濃度オゾンを精度よく予測するためには，BVOC 発出量の考慮が不可欠であることを示した。また，いくつかの統計指標を用いた評価により，森林植生からの BVOC 発出量を考慮することにより観測値と計算値がより一致することを示した。地球温暖化に伴う気温上昇するによる森林植生からの BVOC 発生量増加のオゾン生成に及ぼす影響を評価することを目的に葉温を 1℃上昇させた計算では，オゾン濃度は月平均で最大 0.6ppb 増加し，また，植物保護レベル AOT40 オゾンの月最大増加量が 100ppbh とり，6 ヶ月の最大 AOT40 が 17100ppbh と推測され，伊豆田ら(1997)の提案しているオゾン Critical Level,8000-21000ppb h の範囲内に入った。このレベルが，近畿圏での優占種類のアカマツの Critical Level, 12000ppbh を超え,アカマツの成長率の低下が予測され，地球温暖化に伴う森林植生からの BVOC 発生量によるオゾン暴露量の増加が無視できないことが示唆された。

森林植生からの BVOC 発生量を考慮する場合と考慮しない場合で計算したオゾン濃度と

観測値の比較，及び統計指標を用いた評価より，森林植生からのBVOC発生量が地域規模の光化学オキシダント濃度に果たす重要な役割を明確にした。

7.2　今後の展望

本研究では，植生からのBVOC発生量の測定方法及び地域規模の森林からの発生量の推定方法,数値モデルに用いる植生起源BVOC入力データの作成方法などが確立され,また,森林植生からのBVOC発生量が地域規模の光化学オキシダント濃度に果たす重要な役割を明確された。

最近，中国政府は，経済発展に伴う環境問題に力を入れ始めているが，それを上回る規模で，工場や自動車から排出される窒素酸化物の排出量が増加している。また，近年の地球温暖化に伴い，森林植生からのBVOC発生量の増加も予測される。これら要因は，大気汚染濃度，特に光化学オキシダントオゾン濃度の増加による被害を拡大させことが予測され，光化学オキシダントオゾン濃度の抑制対策，評価手法が必要となる。本研究で確立された植生起源BVOCの測定方法，BVOC発生量の推定方法，数値モデルに用いる植生起源BVOC入力データの作成方法及び数値モデルシミュレーションは，中国での地域規模の光化学オキシダントオゾンの環境評価や対策に生かすことができると考えていえる。

故郷である内モンゴルの草原は多種類の植物が生育している場所である。広大な草原から発生するBVOCは,地域だけでなく地球規模の大気化学に影響をおよぼしている可能性が考えられる。近い将来，内モンゴル草原からのBVOC発生量推定の研究に従事し，本研究を発展させたいと考えている。

本論文に関連する発表論文

[1] Hai Bao, Akira Kondo, Akikazu Kaga, Yoshio Inoue, Yoshiyuki Shimoda, Daisuke Narumi, Takashi Machimura, Masaharu Tada, and Katsutoshi Sakaguchi,(2005) Increase of Photochemical Oxidant Concentration by Global Warming Considering VOCs Emission from Trees, *Proceedings of the International Conference on Research Highlights and Vanguard Technology on Environmental Engineering in Agricultural Systems* September 12-15, 2005, Kanazawa, Japan, 381-388.

[2] Hai Bao, Akira Kondo, Akikazu Kaga, Masaharu Tada, Katsutoshi Sakaguchi, Yoshio Inoue, Yoshiyuki Shimoda, Daisuke Narumi, Takashi Machimura, (2008) Biogenic volatale organic compound emission potential of forests and paddy fields in the Kinki region of Japan, *Environmental Research*, 106, 156-169.

[3] 包 海，近藤　明，加賀　昭和，井上　義雄，多田　将晴（2008）オゾン暴露が樹木からの BVOC 発生量に及ぼす影響に関する研究，環境科学会誌, 21, 17-26.

国際会議

[1] Akira KONDO, Akikazu KAGA, Yoshiyuki SHIMODA, Yoshio INOUE, Daisuke NARUMI, Hai BAO, Takashi MACHIMURA, Masaharu TADA and Katsutoshi SAKAGUCHI :Change of photochemical oxidant concentration by increase of VOCs emission from vegetations due to global warming, The 14 International Conference on Air pollution (2006. 5),England

口頭発表

[1] 包 海，坂口 勝俊，多田 将晴，加賀 昭和，近藤 明，下田 吉之，井上 義雄，鳴海大典，町村 尚，（2004）チャンバー実験による樹木が排出する VOCs のオゾン影響，日本農業気象学会近畿支部大会，6-9.

[2] 坂口 勝俊，包 海，多田 将晴，加賀 昭和，近藤 明，下田 吉之，井上 義雄，鳴海大典，町村 尚，(2004) チャンバー実験による樹木が排出する VOCs の気温・光依存性，日本農業気象学会近畿支部大会，2-5.

[3] 多田 将晴，包 海，近藤 明，加賀 昭和，井上 義雄，下田 吉之，鳴海 大典，町村尚，(2005) 近畿圏における森林からの VOC 発生量推定,・平成 16 年度(第 34 回)空気調和・衛生工学近畿支部学術研究発表会論文集，93-96.

[4] 坂口 勝俊（大阪大），近藤 明，加賀 昭和，下田 吉之，水野 稔，井上 義雄，鳴海大典，包 海，多田 将晴，(2005) 地球温暖化による光化学オキシダント濃度の上昇，第 15 回環境工学総合シンポジウム，280-283.

[5] 安木 亮太, 多田 将晴, 包 海, 近藤 明, 加賀 昭和, 井上 義雄, 下田 吉之, 鳴海大典, 町村 尚, 坂口 勝俊, 大場 真, (2006) 近畿圏における森林からの VOC 発生量の推定とオゾン濃度計算, 平成 17 年度(第 35 回)空気調和・衛生工学近畿支部学術研究発表会論文集, 135-138.

[6] 包 海, 近藤 明, 加賀 昭和, 井上 義雄, 瀬戸 文久, (2006) チャンバー実験による針葉樹からの BVOC 発生量に対するオゾン暴露の影響, 日本農業気象学会東海支部大会.

[7] 包 海, 近藤 明, 加賀 昭和, 井上 義雄, Kundan Lal Shrestha, (2007) 森林からの BVOC 発生量の時間変動を考慮したオゾン濃度シミュレーション, 第 48 回大気環境学会年会講演要旨集, 610.

謝辞

本研究は私の 5 年間の日本での留学の成果であり，大阪大学大学院工学研究科環境・エネルギー工学専攻加賀研究室の先生方のご指導を受け，完成致しました。ここに，心より感謝いたします。

本研究の研究方向性，研究方法など研究全般を把握され，親切な御指導を賜りました大阪大学大学院工学研究科の加賀昭和教授に謹んで深甚な謝意を表します。

本研究の遂行にあたり，研究の始めから論文をまとめるまで直接御指導ならびにご助言，ご激励をいただいた大阪大学大学院工学研究科の近藤明准教授に心より感謝の意を表します。

本研究の実験を実施する際，実験装置の操作，実験方法などを直接御指導，ご助言をいただいた大阪大学大学院工学研究科の井上義雄助教に心より感謝の意を表します。

本論文に，貴重な意見をいただいた大阪大学大学院工学研究科の池道彦教授，町村尚准教授に心より感謝の意を表します。

また，卒業生の杉沢正彦さん，戸部達也さん，多田将晴さん，坂口勝俊さんには日常生活及び実験にご協力いただき深く感謝いたします。博士後期課程 1 年生のネパールからの留学生 Kundan Lal Shrestha さんにもご協力いただき深く感謝いたします。また，加賀研究室の事務補佐の荻野礼加さん，学生の皆さんにも色々とお世話になって，感謝いたします。

なお，学会の討論ならびに投稿論文の査読を通じて，本研究に有益なご意見を賜りました関係学会の諸先生方に感謝の意を表します。

最後に，日本への留学を激励し，今まで支えてくれた友人，親族の皆さん，妻，息子に心より感謝します。