

# Archives of Atmospheric Chemistry Research

第 49 号



Japan Society of Atmospheric Chemistry

巻頭言 会長より	Article No
新たな時代, 大気化学の真価発揮へ向けて	049N01

## 総説

## ―トピックス:「農業と大気化学」―

アジアの耕作と大気環境・地球環境問題,その解決策と社会実装須藤 重人	049A01
全球スケールで見た農地の窒素循環と窒素化合物ガス放出	049A02
農作物に対するオゾンの影響山口 真弘,黄瀬 佳之,米倉 哲志,伊豆田 猛	049A03

## 第 18 回日本大気化学会奨励賞受賞記念論文

## 学会からのお知らせ

第 28 回大気化学討論会のお知らせ	
	049N02
2023 年度日本大気化学会奨励賞 受賞候補者推薦募集…日本大気化学会 運営委員会	049N03
第1回日本大気化学会論文賞の選考結果について日本大気化学会 運営委員会	049N04
JpGU 2023「大気化学」セッション開催報告	
坂本 陽介, 内田 里沙, 岩本 洋子, 石戸谷 重之	049N05
第 13 期日本大気化学会役員選挙の結果について日本大気化学会 選考管理委員会	049N06
日本大気化学会会員集会プログラム日本大気化学会 運営委員会	049N07
第 30~32 回日本大気化学会運営委員会議事録日本大気化学会 運営委員会	049N08

記事のご投稿について

論文や記事のご投稿をご検討されている方は,事前に本誌編集委員または日本大気化学会運営委員まで ご相談下さい。

大気化学研究編集委員(第12期,2023年6月30日まで): 山地一代(共同編集長),宮﨑雄三(共同編集長),八代尚,大畑祥

日本大気化学会運営委員(第12期,2023年6月30日まで):

金谷有剛(海洋研究開発機構),石戸谷重之(産業技術総合研究所),入江仁士(千葉大学),岩本洋子 (広島大学),内田里沙(日本自動車研究所),加藤俊吾(東京都立大学),齋藤尚子(千葉大学),坂本 陽介(京都大学),関山剛(気象研究所),竹川暢之(東京都立大学),竹谷文一(海洋研究開発機構), 宮﨑雄三(北海道大学),山地一代(神戸大学)

大気化学研究編集委員(第13期,2023年7月1日から,準委員は2023年8月1日以降予定): 大畑 祥(共同編集長),坂本陽介(共同編集長),染谷 有(準委員),佐伯田鶴(準委員),上田紗也子 (準委員)

日本大気化学会運営委員(第13期,2023年7月1日から):

金谷有剛(海洋研究開発機構),石島健太郎(気象研究所),石戸谷重之(産業技術総合研究所),入江 仁士(千葉大学),岩本洋子(広島大学),江口菜穂(九州大学),江波進一(筑波大学),大畑祥(名古屋 大学),坂本陽介(京都大学),竹谷文一(海洋研究開発機構),中山智喜(長崎大学),町田敏暢(国立 環境研究所),宮崎雄三(北海道大学)

## 新たな時代,大気化学の真価発揮へ向けて

## 金谷有剛1\*

第 12 期に続き, 第 13 期の会長を拝命しました金 谷有剛です。2025 年 6 月までの 2 年間, 引き続きど うぞよろしくお願いいたします。

第12期での大きな活動の1つに、「大気化学の将 来構想 2022-32」の取りまとめがありました。各論7テ ーマの議論と原稿作成には、多くの会員の方や会員 外の方にご参加いただき、オープンな形で取りまとめ ることができました。改めて関係の皆様にお礼を申し 上げます。現在、学会ウェブページや本会の「大気 化学研究」誌の第47・48号に掲載されていますので、 まだの方はぜひご覧ください。現在、そのエッセンス を要約した約25ページの「概論」を、日本学術会議 第25期の「記録」として公表すべく、その査読の最終 段階にあります。概論と各論を合わせた全体版につ いても近日中にウェブで公開できる見込みです。

本将来構想の策定では、50年ほど先の将来に大 気化学が達成しているべき「究極のゴール」をまず設 定し、そこから遡って直近10年の計画はどうあるべき か、と考えました。その究極のゴールとしてまとめられ た3点を要約すると、「大気化学の専門的探求を深 め、あらゆる大気成分について濃度や特性の変化を 方程式等で表現でき、実大気中の現象や変化の仕 組みの説明と将来予測を可能とすること」「大気化学 と隣接する地球システムの学際的探求により、気候・ 健康影響を定量化でき、陸・海・生物圏との物質科学 的な相互作用を体系的に理解すること」「これらの理 解の深化に基づき、社会との超学際連携により、気 候変動や大気汚染等の緩和・適応策のためのエビ デンスを提供すること、社会へ的確な将来予測情報 を提供できること」となります。このことでもわかるよう



に、本会の取り扱う、地球大気の物質科学は、サイエ ンスの発展と持続可能な社会の構築の双方にとって 重要なものです。第13期はこれらの大きな目標を視 野に入れ、計画を着実に実行へ移してゆく大事な時 期となります。困難も伴うでしょうが、新たな知見や知 識の獲得を目指して、自ら見出したサイエンスの糸口 を突き詰め、数値モデルと観測の連携を深め、物質 を複合する統合的な解析などに力を結集すれば、自 ずとゴールに近づく側面もあるでしょう。

この目標達成のためには、データの国際的な可視 性やオープン性の向上や、データ科学の推進なども 強化すべきポイントです。当分野では、気候安定と健 康の両立を見つめていますが、持続可能性に関する 今後の議論では、食糧や生物多様性など、第3、第4 の価値とのバランスについても科学的な知見が必要 とされる場面も増えてゆくことでしょう。こうした期待に も応えられるように、研究者の多様性も高め、新たな 展開を生み出してゆけたらと思います。

当分野の最大の国際会議の1つである iCACGP (大気化学と地球汚染に関する委員会)・IGAC(地球 大気化学国際協同研究計画)合同会議は,次回, 2024年9月に、マレーシア・クアラルンプールにて開 かれます。若手を含む会員の皆様から、質の高い発 表の申し込みをいただけますよう、IGAC 国際科学委 員メンバーの1人としてもお待ちしています。対外的 には、隣接分野との連携や社会との対話、次期 IPCC (国連気候変動に関する政府間パネル)第7次評価 報告書(AR7)サイクルなどのアセスメントへの貢献, 一般社会へのわかりやすい情報発信などを通じて、 「大気化学」の真価を発揮してゆけたらと考えていま す。力を合わせて進んでゆきましょう。どうぞよろしく お願いいたします。

## 著者所属:

1. 海洋研究開発機構・地球表層システム研究センタ

## \_\_\_\_

## \* 責任著者

Yugo Kanaya <yugo@jamstec.go.jp>

# アジアの耕作と大気環境・地球環境問題, その解決策と 社会実装

# Agriculture in Asia and global atmospheric environmental issues - their solutions and social implementation

## 須藤重人

継続して増加する世界人口を支えるため,世界の農業生産量も増大している。水田からはCH4,畑からは N<sub>2</sub>O の排出があり,これらは田面水の制御や施肥体系の改善によって削減できる可能性もある。ア ジア域は主食であるコメ生産が活発であり,水稲作由来の CH4 削減は喫緊の課題となっている。バイ オ炭や BECCS など土壌への炭素貯留による CO<sub>2</sub>の削減が近年新たな炭素吸収源として注目されつ つあり,4パーミルイニシアチブなどの炭素貯留アクションが提唱されている。

## 1. はじめに

世界の農業は世界人口を支える産業であるため, 農業生産は世界人口の規模拡大には必然的に連動 する。図1からみた世界の人口増加率は 1950 年 ~2020年の70年間で約2.5倍。一方で世界のコメ生 産量は同期間で約1.5倍(図2)。コムギは1.2倍程 度,トウモロコシは2倍程度であるから,人口増に比 して食料供給は十分追従しているとはいえない。 2100 年までの人口変動の予測は 2075 年付近で頭 打ちとなり、その後減少に転じるとの予測となってい るから,長期的には農業生産技術の向上が追いつく 可能性もあるが, 農地自体が土壌劣化, 水資源枯渇 などによって減少するリスクも孕んでいるため楽観は できない。このように農業生産は世界人口と一体で考 えるべきものといえる。また、人口あたりの温室効果ガ ス(GHG)排出量は、世界の地域ごとに大きな隔たり がある(図3)。一方で地球の大気,水,土壌などの有 限な地球資源を活用する産業であることも意識する 必要がある。1990 年~2019 年の間で, 化石燃料消 費由来の CO2 排出は 167%に増大しているのに対し,



図 1 世界人口の動向と予測(出典:国際連合 World Population Prospect 2022)



図 2 世界のコメ生産量の傾向(出典:国際連合食糧農業 機関(FAO), FAOSTAT)

土地利用変動による CO<sub>2</sub> やメタン(CH<sub>4</sub>), 一酸化二 窒素(N<sub>2</sub>O)などの農業由来温室効果ガス(GHG)の 放出も 130%程度に増大している(表1)。本稿では, 農業が環境に与える影響について, 水田 CH<sub>4</sub>, 土壌 炭素, 施肥由来の N<sub>2</sub>O 排出, バイオマス燃焼などの 視点から解説する。また, 今後の農業のあり方や農 業由来 GHG の排出削減に向けた社会実装の方法 などについても解説する。

## 2. 農業生産活動と地球環境

2.1 水田 CH₄の放出

## 2.1.1 CH₄ 排出の現状と発生メカニズム

アジアの多くの国で主食はコメである。必然的にア ジア域では稲作生産が多い。水稲作中の田面からは CH4が放出される(図4)。GHG放出量の中でCH4の 寄与度は約20%程度である(表1)。大気に放出され たCH4は、対流圏大気中でOHラジカル等の反応性 化学物質の作用で酸化されて消滅するまでの間に、 CO2の20倍程度の放射強制力を発現して地球温暖 化に寄与する。IPCC第6次報告書によると、2019年 の大気中 CH<sub>4</sub> 平均濃度は 1.86 ppm であり, 1750 年 の 1.13 ppm からの増加は 0.73 ppm で, 氷期・間氷 期で繰り返される気候変動由来の CH<sub>4</sub> 濃度増減の 幅を遥かに逸脱していると報告されている[*IPCC*, 2022]。農業由来の CH<sub>4</sub> 放出は主に牛など反芻動物 の腸内管発酵と水田がほぼ同程度とされる。2020 年 における日本のメタン排出量 2800 万トン(CO<sub>2</sub> 換算) のうち, 農業分野の占める割合は 78%に及ぶ。

#### 表1 GHG 排出量の内訳(出典: IPCC 第6 次報告書)

	<b>2019</b> emissions (GtCO <sub>2</sub> -eq)	<b>1990–2019</b> <b>increase</b> (GtCO <sub>2</sub> -eq)	Emissions in 2019, relative to 1990 (%)
CO <sub>2</sub> -FFI	38 ± 3	15	167
$CO_2$ -LULUCF	$6.6 \pm 4.6$	1.6	133
CH <sub>4</sub>	11 ± 3.2	2.4	129
$N_2O$	2.7 ± 1.6	0.65	133
F-gases	$1.4 \pm 0.41$	0.97	354
Total	59 ± 6.6	21	154



図3 人口あたりの GHG 排出量(出典: IPCC AR6 Technical Summary)



図4 水田メタン発生メカニズム 出典:須藤重人(2022)

## 2.1.2 水田からの CH4 の削減手法

上述のように反芻動物の消化管内発酵由来の CH4 と水稲作栽培期間中に発生する CH4 の地球規 模での排出量はほぼ同程度と見積もられている。牛 の体内での代謝に関わる機能に関わるため,食料生 産性との両立の観点からは消化管内発酵由来の CH4の排出削減をすることは容易ではない。一方で, 水稲栽培期間中の水田環境は,田面水の量を変え ることで制御が可能である。また,東アジアの温帯地 域と東南アジア等の熱帯地域では異なる栽培体系が 行われていることも踏まえて田面水の制御を行う。図 4 に示すように,田面に水がある,つまり湛水状態に ある水田土壌は還元状態におかれる。嫌気的細菌で あるメタン生成菌は,還元状態において根圏の有機 物を分解し, CH4 を排出し,これがイネの茎すなわち 通気組織を通って大気中へと CH4 が排出される。こ のことから,水稲由来の CH4 発生を抑制するには,1. 水田土壌中の易分解性有機物を減らす,2.水田土 壌を還元状態から酸化状態に変える,3.発生した CH4の酸化を促進させる,などの方法が考えられる。

1. の有機物制御については, 稲作で必然的に発 生する稲わらの処理が関係する。土壌中へのわらの 投入は有機物を増大させる。焼却や他用途への転 用もケースバイケースで活用事例がみられるものの, 国内だけでも 200 万トンの排出があるこうしたバイオ マスの処理は容易ではない。複合型収穫装置(コン バイン)でのコメ収穫過程で、裁断された稲わらは土 壌に散布されるのが一般的である。焼却については, 後述するバイオマスバーニングの問題と関連するが, 完全燃焼ではなく熱分解・炭化によって炭(バイオ炭) として土壌に還元することも一つの方策となる。この 場合, 土壌に投入される稲わら由来のバイオ炭は難 分解性炭素となるためメタンの発生源にはならない。 2. の酸化状態への転換は,水管理手法の工夫によ って可能となる。日本の稲作では、4月に入水、5月 田植え,9月収穫が標準的な栽培期間である。田植 え45日前後に、根圏への酸素供給や収穫時の地耐 力向上を目的として「中干し」と称して一度田面の水 を落水(排水)する。このことがコメの品質向上ととも に栽培期間全体を通じての CH4 放出量削減に資す る。 落水の程度は一般に, 栽培基準等の表記では 「こひびが入る程度」と表現されており、ひびの深さは 10 cm - 20 cm 程度である。この中干しによって根圏



に酸素が行き渡り, 土壌の酸化還元電位はプラス (酸化状態)となり CH4 の放出もゼロに近くなる。2 週 間程度の中干しの後は, 再び湛水状態に戻すため, 水田の酸化還元電位はマイナスの値に向かうが, 中 干しをしない常時湛水と比較すると弱い還元状態で 推移する。結果的に栽培期間全体の CH4 放出量の 積算値は, 中干しを行う水田では常時湛水と比較し て 30%程度の削減ができる[*Itoh et al.*, 2011; 温室効 果ガスインベントリオフィス(GIO), 2022]。

### 2.2 肥料由来の温室効果ガスの発生

### 2.2.1 畑由来の N<sub>2</sub>O 放出

畑の土壌環境では土壌水分は水田に比べれば遥 かに低い。このような土壌条件において窒素肥料が 施肥されると、アンモニア態の無機態窒素が土壌に 加えられる。図6では、アンモニア態の窒素成分が土 壌中で微生物の作用によって化学形態を変化させる 様を模式的に表している。アンモニアNH<sub>3</sub>から硝酸イ オンNO<sub>3</sub>で変化する過程を硝化、NO<sub>3</sub>から窒素分子 (N<sub>2</sub>)に変化する過程を脱窒という。それぞれ別の土 壌微生物の活動に起因する。硝化、脱窒のどちらの 過程においても副生成物として一酸化二窒素(N<sub>2</sub>O) が発生する。窒素肥料単位重量あたりのN<sub>2</sub>O排出量 のことを「N<sub>2</sub>O の排出係数」という。わずか 1%程度の



#### 図6 窒素施肥による N2O の発生原理

値ではあるが、この排出係数が温暖化に重要な意味 をもつ。これらの硝化、脱窒反応は、有機資材を原料 とする家畜ふん堆肥などの有機質肥料であっても、 それらの無機化反応で発現したアンモニア態窒素、 あるいは硝酸態窒素では同様の反応過程をたどる。 N<sub>2</sub>O は大気中濃度(約 300 ppb)では CO<sub>2</sub>(約 400 ppm)の 1000 分の 1 に過ぎない存在量だが,地球温 暖化係数(GWP)は CO<sub>2</sub>の 265 倍あるため,その存 在は無視できない。20 世紀初頭にハーバーボッシュ 法の発明によって合成窒素肥料の製法が確立され て以来,大気中の N<sub>2</sub>O 濃度は単調に増加し続けて いる。2020 年日本の N<sub>2</sub>O 排出量 2000 万トン(CO<sub>2</sub>換 算)に占める農業起源の割合は約 48%に相当する。

#### 2.2.2 畑から発生する N<sub>2</sub>O を削減するには

農地に施肥された窒素成分の多くは、いずれにせ よ図6の経路によって硝酸態となり、最終的に窒素分 子に戻る。N2Oとなって放出された成分は、長く大気 中に残留し地球温暖化に寄与する。N2Oの排出量を 抑制するためには、作物による窒素吸収効率の向上 をはかることが近道といえる。硝化抑制剤(シアナミド 等)入りの尿素肥料では、硝化作用の遅延作用があ り、作物の根が硝酸を吸収できるように工夫されてい る。こうした肥料のことを「肥効調節型肥料」という。硝 化抑制剤入り肥料、石灰窒素などを N2O 排出係数 の特に高い茶園土壌に施用することで N2O 排出量 の抑制をする方法が、J-クレジット制度「AG003・茶 園土壌への硝化抑制剤入り化学肥料又は石灰窒素 を含む複合肥料の施肥」方法論における農業分野の 方法論の1つとして認められている。

#### 2.3 土壌炭素

### 2.3.1 土壤炭素貯留

農業は植物の光合成産物を販売する産業である。 大気の CO<sub>2</sub>を取り込むことでネガティブエミッション技術と解釈されやすいが,光合成産物である食品,残 渣,枯死植物は,体内での消化,ごみ焼却,土壌微 生物の分解などによってやがては CO<sub>2</sub> に戻る。これ がカーボンニュートラルの概念である。地球上に生を 受けたすべての生物には寿命があって,いずれは死 んでいくことを考えればよい。農業活動は基本的に

はネガティブエミッション技術とは言えない。家畜ふ んや油しぼりかすなどの有機質を資源とする堆肥な どを土壌に投入することで,一時的に土壌中には炭 素が蓄えられる。投入された堆肥はその後数年のう ちにすべて微生物によって分解されて CO2 に転換す るが,毎年,こうした堆肥が繰り返し投入されつづけ れば,最初に土壌に堆肥が投入される前の土壌と比 べて土壌中の炭素は常に多い状態が維持されうる。 これが土壌中の炭素を貯留するという概念である。世 界の陸域バイオマスによる炭素貯蔵量は、約 600 Gt C であり、土壌中の深さ1m までは約1,500 Gt C(2m までは約 2,600 Gt C)と言われている。大気と陸域生 態系の間での年間炭素フラックスは, 60 Gt C yr <sup>-1</sup>程 度であるが,平均正味残留炭素吸収量は 1~2 Gt C である。人口爆発と土地利用拡大に伴い,過去1万 2千年の間に土壌中の炭素貯留量は、すでに133Gt C が人為的な理由で失われてしまったと指摘されて いる。この 133 Gt C の値は約 4,900 億トン CO2に相 当し, 1870 年以降から 2011 年までの全ての人為起 源の発生源からの CO2 排出量である約1兆9,000 億 トンと比較するとほぼ 1/4 と、大きな値であることがわ かる。このため適切な土壌管理を行い,これを回収し ていく必要がある。

#### 2.3.2 バイオ炭

バイオ炭は燃焼しない水準に管理された酸素濃度 の下,350℃超の温度でバイオマスを加熱して作られ る固形物と定義される。バイオ炭には、もみ殻燻炭や 竹炭などがあり、農業資材の一つとして活用されてい る。バイオ炭については、土壌炭素貯留(吸収源)の 算 定 方 法が "2019 Refinement to the 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories Volume 4 Agriculture, Forestry and Other Land Use" に提示された。これを受けて、2020 年の我が国の温 室効果ガスインベントリから、「バイオ炭の農地施用に 伴う炭素貯留量」の算定・報告を開始した。これによ れば、2018 年度のバイオ炭の炭素貯留効果による排 出削減量は,約 5,000 トン-CO2 と報告されている。 2020 年 9 月に J-クレジット制度において「バイオ炭の 農地施用」を対象とした方法論が策定された。本方 法論は,バイオ炭を農地土壌へ施用することで,難 分解性の炭素を土壌に貯留する活動を対象としてい る。

#### 2.3.3 4パーミルイニシアチブ

4パーミルイニシアチブとは、世界の土壌(30 - 40 cm)の炭素量を毎年 0.4%(4 パーミル = 4‰)増や すことができれば、大気のCO<sub>2</sub>の増加分を相殺し、温 暖化を抑制できるという考え方に基づく国際的な取り 組みのことである。2015年12月のCOP21でフランス 政府が提案し、2021年4月現在、日本国を含む623 の国や国際機関が参画している。山梨県は日本の都 道府県ではじめて参加し、さらにこの取り組みを全国 に拡大して、2021年2月に山梨県が提案して全国協 議会を設立した。

#### 2.3.4 土地利用·土地利用変動(LULUCF)

森林土地開発等に伴うバイオマス燃焼は LULUCF 分野での重要な CO2 排出源といえる。一方 で,森林を回復させる再造林の促進については,J-クレジット制度方法論「再造林」における見直し議論 において,以下のような論点がある。①人工林が高 齢級化する中,将来的な吸収量を確保するためには, 再造林を進めることが必要である。②主伐・再造林を 含むプロジェクトは,下刈り等の必要経費が造林後 10年以上にわたって発生することから、認証対象期 間のみの収支評価では経済障壁を適正に評価でき ないことに加え, CO2 の吸収や脱炭素社会の実現に 十分な効果の発現が期待できないことから,森林経 営の長期的な時間軸を踏まえたルール作りが必要で ある。森林の成長による CO2 吸収, 伐採木材製品の 利用による炭素固定,燃料等の代替による排出削減 をトータルで考えることが必要であり、これらの課題を 踏まえて再造林を促し,森林の炭素貯留効果を増大

# 2.3.5 BECCS (Bio-Energy with Carbon Dioxide Capture and Storage)

BECCSは、バイオマスエネルギーの利用とCO2回 収貯留を組み合わせた技術のことである。ネガティブ エミッション技術の一つとして位置づけられている。 例として,石炭火力発電の混焼にバイオマスを燃料 の一部として使用した上で, 排出される CO2 を 90% 回収・固定するならば正味の排出が負となる。このと き, 混焼用のバイオマスの混焼率を 13.6%以上にす る必要がある。火力発電のように元来化石燃料を燃 焼させて CO2を排出させる過程であっても、バイオマ スを燃料源に置き換えることでカーボンニュートラル の比率を高め, さらに排出される CO2 の大部分を回 収すれば、固定した CO2 にバイオマス起源のものが 加わることでネガティブエミッションを実現しながら発 電することが可能となる。発電以外にもバイオマスの 発酵により液体燃料を得ながら,生成する CO2 を回 収貯留する方法も BECCS である。BECCS の前提と なるバイオマス作物の栽培面積の拡大自身が BECCS で得られるネガティブエミッションの半量程度 を相殺してしまうとする報告もあるなど,技術的に克 服すべき課題は多い。

## 3. おわりに

我が国において, 農業分野の GHG 排出量は全ゼ クターからの排出量のわずか 2%程度に過ぎない。し かしながら, バイオ炭による土壌炭素貯留やBECCS 技術へのバイオマス資源供給等のネガティブエミッシ ョン導入のためには農業分野の排出削減がキーファ クターとなる。4 パーミルイニシアチブなどの概念を通 じて, 世界規模の農業生産のゼロエミッション化が求 められている。

## 参考文献

United Nations, Department of Economic and Social Affairs,

Population Division (2022). World Population Prospects 2022: Summary of Results, UN DESA/POP/2022/TR/NO. 3.

Food and Agriculture Organization (FAO) (2022), FAOSTAT.

- IPCC (2022), Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press.
- 須藤重人 (2022). 農業生態系における温室効果ガスの動 態と排出抑制策, 公衆衛生, 87, 233-240.
- Itoh, M. et al. (2011) Mitigation of methane emissions from paddy fields by prolonging midseason drainage, *Agri. Ecosys. Env.*, 141(3-4), 359-372.
- 温室効果ガスインベントリオフィス(GIO)編 (2022),日本 国温室効果ガスインベントリ報告書,pp.5-37 - 5-38.

原稿受領日: 2023 年 5 月 9 日 掲載受理日: 2023 年 7 月 3 日

## 著者所属:

 農業·食品産業技術総合研究機構農業環境研究 部門

## \* 責任著者:

Shigeto Sudo <ssudo@naro.affrc.go.jp>

# 全球スケールで見た農地の窒素循環と窒素化合物ガス 放出

# Nitrogen cycling and reactive nitrogen gas & N<sub>2</sub> emissions in agricultural soils at a global scale

## 仁科一哉 1,2\*

産業革命以後,反応性窒素の環境中への負荷は増大した。特に農耕地では,ハーバーボッシュ法に よる合成化学窒素肥料によって,現在では一年間で約 100 Tg-N と莫大な量の反応性窒素を土壌に 投入しており,その大部分が収穫される農作物に利用されずに環境中へ放出される。農耕地から排出 される主たる窒素化合物ガスは,アンモニア(NH<sub>3</sub>),一酸化窒素(NO),亜硝酸ガス(HONO),一酸 化二窒素(N<sub>2</sub>O),窒素(N<sub>2</sub>)であり,土壌中の生物・化学的プロセスによって生成され,大気-土壌間で 交換が行われる。本稿では,農業生態系から排出される反応性窒素ガス放出について全球レベルの 物質フローの観点から整理し,その不確実性について議論する。その上で各窒素化合物ガスの制御 要因について整理し,反応性窒素ガスに関わる課題を概観するものである。

## 1. はじめに

現在,全世界の窒素の生物地球化学フローは,人為 起源の窒素負荷によって地球臨界点を大きく超えた 状況であると考えられている[Steffen et al., 2015]。 窒 素の生物地球化学的フローの地球臨界点は,62Tg-N/year と定義されているが, 2020 年現在では主とし てハーバーボッシュ法によって合成された化学肥料 として 100 Tg-N 程度の窒素が陸域に負荷されている と見積もられており(図1)[Tian et al., 2022], 人為起 源の反応性窒素は地球臨界点を大きく超えた状況 にあると考えられている[de Vries et al., 2013]。また, 大気沈着として更に年間65 Tg-Nの反応性窒素が追 加的に陸域生態系に負荷されている状況にある [Tian et al., 2022]。過剰な反応性窒素は大気,水,土 壌,気候変動の環境に負の影響をもたらすため,そ の対策が急務となっている。このような背景の中,反 応性窒素の問題が国際環境問題として認識され,第

4回の国連環境総会では全球レベルでの人為起源 の反応性窒素の環境中への排出の削減の必要性に ついて言及した持続可能な窒素管理に関する決議 (UNEA/EA.4/Res.14)が採択された。今後,国際的 な枠組みの整備とともに,反応性窒素排出削減に向



図 1 全球の陸域への人為起源窒素負荷の歴史的変遷. データは *Tian et al.* [2022] による。

けた取り組みが加速すると考えられる[Sutton et al., 2021]。

本稿では,人為起源の反応性窒素の陸域最大の シンクである農耕地の窒素フローおよび農地土壌由 来の窒素化合物ガス放出について全球レベルに着 目して概説し,陸域における窒素の生物地球化学的 フローの不確実性の低減にむけて今後の課題につ いて議論する。農耕地土壌で生成される窒素化合物 ガスは,アンモニア(NH3),一酸化窒素(NO), 亜硝 酸ガス(HONO), 一酸化二窒素(N<sub>2</sub>O), 窒素(N<sub>2</sub>)で あり,窒素分子に対して様々な酸化還元電位を持つ ガスが物理・化学・生物的な反応プロセスを経て土壌 中で生成され、大気-土壌間で交換される。N2以外の 窒素化合物ガス(すなわち反応性窒素ガス)は大気 質や気候変動を悪化させるため、その定量的な把握 は重要な課題となっている。各種反応性窒素ガスの 環境・大気化学的な見地からの重要性については、 本誌の過去の論文(NH3: [松井ら, 2023], NO and HONO: [金谷ら, 2022], N2O: [梅澤ら, 2022]と[豊田, 2020])を参照されたい。

一方で土壌学あるいは農学においても古くから土 壌代謝によって生成される窒素化合物ガスについて 注意が払われている。いくつかの例について紹介し たい。例えばアンモニア揮散は、アルカリ性土壌にお いて肥料の主要な損失プロセスのため(多いところで は施肥した量の 30%が揮散),肥料の有効利用の観 点からも抑制が重要であり, NH3 揮散の施肥管理手 法等による抑制技術の検討がなされてきた[e.g., Sommer & Hutchings, 2001]。NH3 や"亜硝酸"ガスに ついては施設野菜栽培における作物の生育障害の 問題もある。例えば、トマトは NH3 に敏感であり、 5ppm を超える NH3 に暴露されると黄化や枯死が起 こる。亜硝酸ガスによる被害も類似の症状が現れ、葉 の縁や葉脈間に水浸状の斑点が生じ, 最終的には 白化するが、これは葉の表面についた液滴中の亜硝 酸によって引き起こされる[加藤ら, 1974]。大気化学 分野では, HONO の土壌からの放出は, 2011 年の

Suらの研究によって初めて確認され, OH ラジカルの 新たな供給源であるとして注目された[Su et al., 2011]。 しかし、1960年代には農業分野では既に"亜硝酸ガ ス障害"に関する研究が進められており[Allison, 1963], 窒素施肥の過剰な結果として土壌の pH の低 下や亜硝酸酸化の活性低下により,土壌中に亜硝 酸が蓄積し、それがガスとなって拡散することが知ら れていた。障害が見られたハウス内では土壌中の亜 硝酸の蓄積だけでなく,施設内の水滴中にも多量の 亜硝酸が検出されたことが発見の契機であった[橋田, 1966]。当時は窒素化合物ガス捕集方法はアルカリト ラップ法が用いられており、土壌からは NO2 が放出さ れ、それが捕集されたものとして考えられていたが、 強酸性条件下でかつ亜硝酸が土壌の液相に存在し ている状態であることから,実際には HONO あるいは NOとして発生したもの(それが酸化した後)が葉やハ ウス内の液滴に溶けて, 亜硝酸になったものと考えら れる。近年では土壌からの NO や HONO 排出によっ て生成されるオゾンによる作物生育成長阻害に関す る研究も行われている[Huang et al., 2018, Zhang et al., 2022]。N2 に関しても窒素損失の観点から研究が進 められ、河川等の水圏への流入前に起こることは、特 に水質浄化の観点から長らく研究が進められてきた [Mosier et al., 2002]。このように、土壌・農学的見地か らも,窒素化合物ガスの動態は重要な課題である。

農耕地土壌に関する反応性窒素の問題は,環境, 農業いずれの問題においても,基本的には過剰な 窒素施肥により引き起こされている。そのため,化学 窒素肥料の適正な使用方法を確立することは,環境 と作物の健全性を保つ上で非常に重要な課題である。

## 2. 全球スケールで見る農耕地の窒素フロー

現在の全陸域に占める農地の割合はおおよそ 11%程度と推計されている[Ramankutty & Foley, 1999]。先の章で示したように,この限られた土地に年 間 100 Tg-N の化学窒素肥料が投入されている[Tian et al., 2022]。陸域最大の人為窒素負荷である化学

肥料であるが、この数値には不確実性があることが知 られている。現在,利用できる全球化学窒素肥料投 入量のデータセットが複数存在するが,データセット 間には大きな不確実性があることが Zhang らの研究 によって示されていて[Zhang et al., 2021],7 つのデ ータセットの間に 2010 年時点で 82-102 Tg-N といっ たばらつきがある。それぞれのデータセットは FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) もしくは IFA (International Fertilizer Association)の統計値をもとに作成されているが、そ れに加えた各国詳細データの利用や, ミッシングデ ータの扱い[Nishina et al., 2017]によるものである。残 念ながらFAO データセットはバージョン管理がなされ ておらず, データを入手した時期によっても使用量が 異なるという問題もある。化学窒素肥料以外の農耕 地への人為的な窒素の主要なインプットは、 堆肥、 窒 素沈着および大豆等の窒素固定菌をもつ作物による 生物的窒素固定となっている。これらのソースを積算 したときの農地への全窒素投入量は 139 Tg-N から 192 Tg-N と推計されており、かなり大きな不確実性が あることがわかる。このことから,全球の反応性窒素フ ローの予測をより確かなものにするには、まず人為起 源の窒素投入量データセットの改善,高精度が必要 である。

次に, 農耕地の窒素フローについて着目する。こ こでは, Zhang et al. [2021]のデータセット相互比較論 文のうち中央値を参照する。陸域の全農耕地への人 為起源の窒素負荷に着目すると, 化学肥料に加えて 堆肥由来の窒素が年間 22 Tg-N, 生物的窒素固定 (微生物による大気 N<sub>2</sub>の同化)として 32Tg-N, 大気 沈着として17 Tg-N の負荷が行われていると考えられ ているが, そのうち作物として収穫されるのは 78 Tg-N 程度である[Zhang et al., 2021]。作物が吸収した窒 素のうち, 半分が土壌有機物の無機化起源であると 仮定すると, おおよそ 120 Tg-N 程度が水域, 大気と いった環境中へ放出されるという計算になり, 農地が 反応性窒素の二次的なソースとしての役割も果たし ていることがよくわかる。なお人為的な窒素投入量の うち作物として利用される窒素の割合は、窒素利用 効率(NUE: Nitrogen Use Efficiency)という指標で表 すことができるが、現在のNUE 値は全球平均で46% となる。つまり、人為負荷の半分以上の反応性窒素 が作物に利用されず、その多くが環境中に放出され るという計算になる。環境中への反応性窒素のフロー について詳細化するために、本稿では Zhang et al. [2021]の人為起源窒素投入量に対して各ガスの排 出係数や既存の文献の推計値を参照して、窒素化 合物ガスの放出まで含めた年間の農耕地における窒 素フローのサンキーダイアグラムを作成した(図 2)。

ガス放出に着目すると、量的には N2 放出が最も大 きく(図 2),作物として収穫される画分の次に大きな 値となっている。ただし後述するように N2 放出の推計 は、そもそもの野外観測の不足によって、非常に不 確実性が大きく,過去の文献値において農耕地から の年間放出量は17 Tg-Nから87 Tg-N程度と開きが あることに注意が必要である[Scheer et al., 2020]。N2 の次に大きなフラックスは NH3 であり, 年間 15 Tg-N 程度と推計できる。推計時に参照した排出係数は化 学肥料で 12.6%, 堆肥で 14.1%と他のガスに比べて 大きく[Ma et al., 2021], 作物の窒素利用効率を上げ るためにも、NH3 揮散の低減が重要となる。ついで大 きいフラックスを示すのは NO であり, 8.4 Tg-N と推定 された。NO と同じく土壌中の亜硝酸を前駆物質とす る HONO は, 2.0 Tg-N であるが, HONO の排出係数 を推定した研究例は依然として少なく, 化学肥料の 投入量と HONO の排出の関係性については十分に 理解されていないのが現状である[Bhattarai et al., 2018]。Wuらのモデル研究の推定では全球農耕地 からの NO の排出は 7.7 Tg-N となっており(この数値 は正確には土壌からの排出ではなく,キャノピーへの 沈着を考慮し、大気へ放出される量として推定、土壌 からの放出は更に大きい)[Wu et al., 2022b], 図2で 示した排出係数ベースの値よりもかなり大きい値とし





図 2 全球の農耕地の年間の窒素フローのサンキーダイアグラム。矢印の太さは窒素のフローに比例する。数値の単位は Tg-N/年を示す(土壌プールのみ Tg-N)。人為起源の投入量(化学合成窒素肥料(Fertilizer), 堆肥(Manure), 生物的窒素固 定(BNF: Biological Nitrogen Fixation), 大気沈着(Deposition), および作物としての収穫量は Zhang et al. [2021]の数値を用い た。土壌からのフラックス(窒素無機化量)は作物収穫のおよそ半分と仮定した。農耕地土壌の窒素賦存量は IGBP-DIS の表 層土壌の全窒素量の全球グリッドデータに, 全球土地利用図による農地の面積のフラクションを積算して求めた。NH<sub>3</sub> は Ma et al. [2021]の化学肥料と, 堆肥投入に対する排出係数を用いて算出した。HONO については Xue et al. [2022]の化学肥料 に対する排出係数を用いて算出した。NO と N<sub>2</sub>O については Bouwman et al. [2002]の化学肥料と, 堆肥投入に対する排出 係数を用いて算出した。N<sub>2</sub> は Scheer et al. [2020]による既存推計値を集めたメタ解析論文のレビューから農地土壌からの 排出の平均値を参照した。

て推定されている。図2の排出係数を用いた N<sub>2</sub>O 放 出は, 3.8 Tg-N であるが, 窒素モデル相互比較プロ ジェクト研究による推定値(3.3 Tg-N [*Tian et al.*, 2019]) とも概ね一致している。

本章では、農耕地の窒素フローに対する反応性窒 素ガス放出の相対量を概算によって示した。土壌の 窒素化合物ガス代謝は、N2放出を除けば、マスバラ ンスに対する寄与は大きくはないものの、総量として 無視できる量ではないことがわかった。また、それぞ れのガス放出は、大きな季節的変化を伴うことに留意 が必要である。特に NH3、HONO、NO ガスは大気寿 命が短いために、土壌からの放出の時間変化はより 重要になる。例えば、NH3 は化学肥料の散布から数 日内で揮散が落ち着く[e.g., Sommer & Hutchings, 2001], NO についても施肥後すぐに発生ピークがあ り、数週間以内に放出速度は無施肥処理と同程度ま で低下する[e.g., Nishina et al., 2012]。HONO につい ては、まだ野外での観測例が少ないが、施肥後数ヶ 月のうちには影響がなくなるとの例がある[Bhattarai et al., 2018]。近年では、HONO の連続観測システムも 導入され始めており[Tang et al., 2020], 今後の観測 の蓄積が期待される。このように、排出は基本的には 化学肥料/堆肥の施用直後に集中して起こること、農 地の分布自体が偏在しているために、全球での排出 量以上に大気化学プロセスに大きな影響を与えると 考えられている。例えば、土壌の NO, HONO ガス放 出は、自動車の排ガスに比べれば一桁小さいものの、 季節によっては農村部で、土壌の NOy 供給は OHラ ジカルの生成に重要な役割を果たしていることが複 数の研究で示されている[*Almaraz et al.*, 2018, *Wu et al.*, 2022b]。また欧州では自動車等からの排出が減 少した結果、近年では土壌 NOx の寄与が 7%程度ま で上昇しているとの試算もある[*Skiba et al.*, 2021]。農 耕地の空間的な偏在性を利用して、土壌の NO 排出 が支配的な地域を抜き出した上で、Aura 衛星のオゾ ン監視装置 (OMI)を用いた逆解析で土壌の NO 放 出の推定なども行われている[*Vinken et al.*, 2014]。

## 3. 土壌の窒素化合物ガスフラックス制御要因

ここでは窒素化合物ガスの放出量を制御する土壌 因子について着目し、ボトムアップの視点からの時空 間分布の推定や、全球スケールでの農耕地からの窒 素化合物ガスの排出量の不確実性の低減に向けて の課題を抽出したい。なお窒素化合物ガスの土壌中 での生成メカニズムは、非常に複雑であるため、本稿 では詳細な解説は行わない。以下の文献を参照にし て頂ければと思う[e.g., Hayashi et al., 2015, Medinets et al., 2015, Kuypers et al., 2018]。また沈着によるガス 交換は、特にNH<sub>3</sub>, HONO, NOなどに支配的な制御 要因であるが、ここでは土壌中での生成のみに議論 を絞った。

#### 3.1 無機態窒素

まず, 土壌中での無機態窒素の多寡は, 当然なが らもっとも重要な因子であり, 図 2 で示したように農地 では化学肥料投入量や堆肥の投入が, 主要な無機 態窒素源となっている。先に述べたように, 全球の窒 素投入等のデータセットにはばらつきがあり[Zhang et al., 2021], 全球推定を行う上で不確実性の主要因で ある。また化学肥料と言っても実際には様々な化学 種の肥料があり, 大きく分類すればアンモニア態窒 素の供給を主体とするものや、硝酸態を主体とするも の、その両方を含むものである。著者らが開発した全 球化学肥料データセットでは、化学肥料種からその 割合を算出し、投入量のうちアンモニア態/硝酸態の 比率を求めた[Nishina et al., 2017]。2010年の世界の 化学肥料消費のうち、硝酸態の割合は 13%であるが、 北米では他地域よりも高く3割程度が硝酸態主体で ある[Nishina et al., 2017]。例えば NH<sub>3</sub> 揮散は硝酸態 窒素を主体とする化学肥料を施用した場合には揮散 量が少ないため[Ma et al., 2021]、広域推定に化学肥 料の構成を考慮することは、窒素化合物ガス放出の 不確実性低減に資するものである。

#### 3.2 温度

温度は硝化(アンモニア酸化, 亜硝酸酸化)や脱 窒(硝酸の還元)などの微生物による代謝速度を決 定する重要なパラメータである[Medinets et al., 2015]。 生物的な過程は至適温度を超えると反応速度は低 下するが、例えば温帯では 30℃くらいまでは活性が 増加し, それ以上になると活性が抑制される [Medinets et al., 2015]。一方で, NH3 揮散は 45℃くら いまで単調に増加することが確認されており、これは 生物的指摘温度を超える条件下では硝化菌によるア ンモニア酸化が阻害されるため, NH4+の利用可能量 が増加し、結果として高い NH3 揮散量を維持すると 考えられている[He et al., 1999]。また高い温度では, NH3の溶解度が低下することも,高温条件下での高 い NH<sub>3</sub> 揮散を説明することができる[Freney et al., 1985]。反応性窒素ガスの中でも、N2Oは特に高い温 度依存性があることが知られており、微生物代謝の Q10(温度が 10℃上昇したときの活性の増加比)が一 般的に 2 から 3 程度であるのに対して, N<sub>2</sub>O 放出の Q<sub>10</sub>は8を超える土壌が報告されている[Smith et al., 2003]。温度上昇に伴って、微生物呼吸の上昇による 酸素の消費が増え,結果的に土壌団粒の嫌気領域 が拡大されることによって, 見かけの Q10 が大きくなる とが原因と考えられている[Smith et al., 2003]。N2の発

生も同様に高いQ<sub>10</sub>が報告されており(約8), 嫌気領 域拡大によって, その高い温度依存性の説明がなさ れている[*Castaldi*, 2000]。

## 3.3 水分

土壌水分量は各種反応性窒素の分配に大きく影 響している。硝化、脱窒プロセス由来の窒素化合物 ガスについて、それぞれの至適水分条件を乾燥から 湿潤の順番で並べると, HONO(III), NO(II), N<sub>2</sub>O(I), N2(0)の順番となり[Oswald et al., 2013], より酸化数が 低いものほど, 土壌水分が高く, 嫌気的な条件でより 高い放出を示す傾向にある。N2 放出(すなわち脱窒) は完全湛水状態においてピークをもつ。HONO が NO よりも相対的に乾燥状態に至適水分条件を持つ ことは, HONO の生成が土壌の無機鉱物表層で行わ れているため, 乾燥時により HONO が生成されやす いという説明もなされている[Donaldson et al., 2014]。 また, HONO は土壌表層の亜硝酸の光分解によって 生成される経路も指摘されており[Yang et al., 2021], 乾燥状態でも生成されやすい。一方, NH3 揮散につ いては土壌水分量に対して,単純な関係性をもたな い。例えば、尿素の表層施用を考えた場合、土壌が 乾燥していれば尿素の加水分解が抑制されて NH<sub>3</sub> 揮散が抑えられるが,土壌表層が乾燥していても大 気の湿度が高い場合は,尿素自体の高い吸湿性の ために, 土壌の水分状態に依存せずに尿素が加水 分解され, NH3 が揮散することもある[Sommer & Hutchings, 2001]。また堆肥施用である場合, 堆肥の 水分状態も重要なファクターである。水田のような完 全湛水状態でも, 湛水の pH が高ければ, 水面から NH3が揮散する[Hayashi et al., 2008]。

## 3.4 pH

pH は微生物の代謝全般に影響を与えるものであり, 一般に酸性であるほど活性が落ちる[*Pilegaard*, 2013, *Hayashi et al.*, 2015]。Harmonized World Soil Database によれば[*FAO et al.*, 2012], 表層土壌の pH

(土壌 1:水 2.5 の割合で浸透した溶液の pH)は 3 から 10 までの範囲を示し,酸性土壌と呼ばれる pH6.5 以下となる陸域は全体の 49%程度,農耕地に限ってみると酸性土壌の割合は 77%程度となる。

土壌 pH はアンモニア揮散にとって最も重要なパラ メータである。pH がアルカリ性であれば、土壌の液相 中では下記式(R1)のとおり

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>  $\longrightarrow$  NH<sub>3</sub>(aq) + H<sup>+</sup>  $\longleftrightarrow$  NH<sub>3</sub>(g) (R1) 反応が右側に傾き, NH<sub>3</sub> としての存在形態が増えて, 大気中へNH<sub>3</sub> 揮散する。NH<sub>3</sub> 揮散の pH への感度は 非常に高く, 例えば堆肥からの NH<sub>3</sub> 揮散では pH7.7 から pH8.0 になったときに NH<sub>3</sub> 揮散が二倍になった との報告もある[Sommer & Hutchings, 2001]。一方で, pH が 7 以下の酸性条件下では液相に NH<sub>3</sub> がほとん ど存在しなくなるため, NH<sub>3</sub> 揮散量が低下する。よっ て一般に酸性土壌では NH<sub>3</sub> 揮散量が低下する。よっ て一般に酸性土壌では NH<sub>3</sub> 揮散が起こりにくい傾向 にあるが, 施肥したときに土壌の pH に影響を与える, 尿素, アルカリ性肥料, 堆肥を施用した場合にはそ の限りではない。例えば, 尿素の加水分解(R2)を例 に取ると

CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>O ⇒ NH<sub>3</sub>+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (**R**2) 炭酸水素塩が生成され、プロトン存在下では下記の 反応(**R**3)が進み

 $HCO_3^- + H^+ \longrightarrow CO_2(g) + H_2O$  (R3) プロトンが消費されることによって,撒かれた尿素粒 子の周辺の土壌は局所的かつ一時的にアルカリ性 (時として pH>8 になる)を示し, NH<sub>3</sub> 揮散が起こること が知られている[Sommer et al., 2004]。一方で, NH<sub>3</sub> 揮散や,微生物による NH<sub>4</sub><sup>+</sup>酸化は土壌にプロトンを 供給して,土壌を酸性化する。したがって,尿素施用 から時間経過ともに NH<sub>3</sub> 揮散量は低下する。土壌の pH はダイナミックに変化しており,土壌の酸性度の情 報だけでは不十分で,より正確に NH<sub>3</sub> 揮散を予測す るにはプロトンの収支を予測する必要がある。また土 壌改良のために土壌の酸性度を中和させることもあ ることにも注意が必要である。

一方, NH<sub>3</sub>とは逆に NO や HONO は酸性条件下

で化学的に発生すること(R4, R5)が知られている[Su et al., 2011]。土壤学では化学脱窒と呼ばれることもある。

 $NO_{2}^{-} + H^{+} \xrightarrow{\longrightarrow} HNO_{2}(aq) \longleftrightarrow HONO(g)$ (R4)  $3 HNO_{2}(aq) \xrightarrow{\longrightarrow} 2 NO(g) + HNO_{3} + H_{2}O$ (R5)

酸性土壌(の液中)ではイオンではなく亜硝酸の形 態が増え, 非生物的に HONO, NO が発生する。pH が5以下(土壌 pH として 4.5 以下)で進行すると考 えられている。また還元鉄がある状態では, 下記のよ うな反応経路で NO が発生する(R6)。

 $\mathrm{NO_2}^- + \mathrm{Fe}^{2+} + 2 \,\mathrm{H}^+ \longrightarrow \mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{NO}\,(\mathrm{g}) + \mathrm{H_2O}$  (R6)

このように酸性条件は化学反応の観点から, NO・ HONO の生成に重要なパラメータであり、特に HONO については Su et al. [2011]による HONO 発生 の発見以降,最も支配的な制御因子になると考えら れていた。しかし Oswald et al. [2013]の研究では, pH7 を超えるアルカリ性土壌においても HONO が放 出されていることが確認された。水中の化学平衡で は pH が酸性でない限り, 亜硝酸の形態で存在する 量はほとんどないため,前述したようにアルカリ性を 示す土壌からの HONO の発生は、微生物から直接 排出するメカニズムが存在することが示唆されている。 一方, Donaldson et al. [2014]は土壌中の水相ではな く,固体酸性度が重要であり(鉄やアルミニウムといっ た金属原子に配位する水酸基の形態によってきまる が,土壌固体は一般に酸性である),無機鉱物表層 がHONOの生成サイトであることを明らかにしており、 微生物による直接生成・排出があるかは未だ議論の わかれるところである。NO については微生物代謝に よる生成(アンモニア酸化で生成されるヒドロキシルア ミンから生成)および脱窒過程での生化学的な生成 が知られており、pH が中性~アルカリ性でも放出が確 認されている。

土壌 pH, あるいはその変化が脱窒プロセスに対し て直接的, 間接的影響を持つことは明らかであり, 主 要な制御因子であると認識されているものの, その関 係性については長年議論の的となっていた[Simek & Cooper, 2002]。著者の知る限り, N<sub>2</sub>O(および N<sub>2</sub>)放 出と pH の関係は依然として明らかになっていない。 関連する数多のトピックがあるために,紙面の都合上, ここではこれ以上の議論はしないが,いくつかの事例 について紹介したい。最新の世界のフィールド観測 データを用いたメタ解析論文では、農耕地では土壌 pH は N<sub>2</sub>O 排出の強度に有意に説明する因子として は抽出されていない[*Li et al.*, 2022]。一方で,土壌 pH が低い土壌では,脱窒として放出されるガス (N<sub>2</sub>O+N<sub>2</sub>)に対する N<sub>2</sub>O の割合が高いことが多くの 研究で観察されてきており[*Pan et al.*, 2022], N<sub>2</sub>O が N<sub>2</sub> まで還元されないことが茶園などの強酸性土壌に おける高い N<sub>2</sub>O 放出量の原因になっていると考えら れている[*Wang et al.*, 2020]。

## 3.5 窒素化合物ガス間の相互関係

図2の排出係数ベースのアプローチは,土壌特性, 気象要因,栽培作物,および管理について均一性を 仮定し,窒素化合物ガス生成について年間発生量 で推定する。この推定法では時空間分布を推定でき ないことは明らかであるが, それに加えて, ガス間の 関係まで考慮した推計は困難であることは,もう一つ の手法的な限界である。ただし、観測研究において も, HONO が土壌の代謝ガスとして比較的新しい研 究対象であるということもあるが,反応性窒素ガスを 網羅的に観測している研究例はかなり限られている (HONO を除いた NH3, NO, N2O の組み合わせも限 られている)。測定方法の違いや、着目する大気化学 プロセスや環境影響について,対象とする反応性窒 素ガスによってまちまちになり、研究の目的として必 ずしも複数ガスを対象にするメリットがないことが原因 の一つとして挙げられる。また同様に数値モデル研 究においても網羅的に計算を行っている例も少なく, 窒素化合物ガス間の関係性は十分に把握できてい ないのが現状である。しかし、各ガス排出の間には、 直接的,あるいは土壌環境等による間接的な関係性 があることは明らかである。例えば, NH3 揮散量は,

総硝化量に影響し、NH<sub>3</sub> 揮散が大きくなれば、相対 的に NO や HONO の前駆物質である亜硝酸イオン の供給を減らし、また硝酸生成量を変化させるため、 NH<sub>3</sub> 揮散の多寡は N<sub>2</sub>O や N<sub>2</sub> へも影響があるはずで ある。HONOとNOは同じ亜硝酸を前駆物質とするた め、なんらかのトレードオフがある可能性がある。近 年では NO と HONO の同時観測についても行われ 始めており[*Wu et al.*, 2022a]、より正確な大気に対す る NOy 源としての土壌の役割が明らかになることが 期待される。

窒素化合物ガス間の関係の中でも, N2O:N2 比に ついては窒素フローの不確実性を低減するために重 要である。しかしながら,野外における N, ガスのフラ ックス観測は大気 N2の高いバックグラウンド濃度のた めに難しく, 土壌の N2 生成能は野外観測ではなく主 として二つの方法による室内培養試験による評価が 一般的である。一つはアセチレンブロック法と呼ばれ る手法であり, 脱窒の最終過程である N2O 還元酵素 を阻害することによってN2Oを発生させ、その量をN2 の代わりに定量して N2 発生量を間接的に測定する 手法である[Yoshinari & Knowles, 1976]。1960年代か ら現在まで本手法は広く使われているが,アセチレン が N2O 還元酵素だけでなく,目的外のプロセス,たと えば硝化活性(NH3 から NO3 への変換)に影響を与 えるなどの副作用がある[Knowles, 1982]。もう一方は <sup>15</sup>N 同位体希釈法である。同位体でラベルされた無 機態窒素を土壌に添加して,発生するガス<sup>15</sup>N<sub>2</sub>を測 定することによって直接的に N2 発生量を定量する。 どちらの手法も適用に際し,時間的,空間的な限界 があり、高頻度に観測する手法が存在しないため、ホ ットスポットやホットモーメントと呼ばれる定量する上で 重要なイベントは十分に定量化ができないという弱点 がある。つまり現場における N2 フラックスの定量はほ とんど出来ていない状況であり, 生態系の窒素のマ スバランスを取るなどして消極的に見積もるしかない という状況にある。一方で, N2O フラックスについては, 比較的観測が容易であり, 昨今ではキャビティリング

ダウン分光法等を用いたレーザー分析計の発展によ って観測の時間解像度もあがり、定量的な観測がし やすい。Global N2O Database [Dorich et al., 2018]な どの,いくつかのフラックス観測の全球規模のデータ ベースが現在では利用できる。また近年では大気濃 度観測を使った逆解析による陸域の N<sub>2</sub>O 放出の高 精度化も取り組まれている[Thompson et al., 2019]。そ こで N2 発生量を推定するためにラボでの培養などに よって得られた N2O:N2 比を用いて,より確度が高い と思われる N2O の推定値に乗じることによって,外挿 することによって N2 放出量を見積もることがしばしば 行われている[Scheer et al., 2020]。しかし、N2O:N2比 は pH の他, 様々な環境要因にも大きく左右されるが, 十分に定量的な関係性 が把握できているわけでは なく, 脱窒の総損失(N2+N2O)の大きさは, 世界の窒 素収支における大きな不確実性となっている。

### 4. おわりに

世界の人為起源窒素負荷の環境への窒素量の損 失量は, 窒素 1kg あたりの市場価格を1米ドルとして 換算すると, 年間 2000 億米ドル相当になる[Sutton et al., 2020]。つまり、反応性窒素を生産するために使 用されたコストやエネルギーが膨大な無駄になって いることを意味する。また、資源としての窒素が環境 中に失われること自体が経済的損失であり,反応性 窒素ガスはさまざまな環境問題を引き起こし、さらな る経済的コストを生み出す。その窒素汚染に関連す る世界的な損害コストは年間 200~2000 億米ドルと概 算されている[Sutton et al., 2013]。図2で示したように, 現在,全球農耕地の土壌からは年間77 Tg-Nの窒素 化合物ガスが放出されていると考えられるため,大気 中への損失だけで770億米ドルがかかり,さらに大気 質の悪化による損害コストが加算されることになる。 NH3, NO, N2O に関連する窒素化合物排出量あたり の損害コストについては、いくつかの研究で試算され ているが[Gu et al., 2023, Hayashi & Itsubo, 2023], HONO に関しては今後の課題である。また、本稿で

示したように, 農耕地の窒素化合物ガス排出総量に はかなりの不確実性があり, 経済換算にも相応の不 確実性が存在する。したがって, 窒素化合物フラック スの不確実性の逓減は環境だけでなく, 農業および 経済影響の評価において重要な課題である。特に, NH<sub>3</sub>, HONO, NO, N<sub>2</sub>O といった反応性窒素ガスは, それぞれ異なる環境影響評価項目を持つため, 土壌 の各窒素化合物ガス放出の定量化ならびに大気中 での反応メカニズムの理解と定量的把握が, より正確 な損害コスト推定につながると思われる。反応性窒素 問題の全体像を明らかにするためには, 窒素化合物 ガスの動態について, 今後の研究の発展が期待され る。

## 謝辞

京都大学の坂本陽介先生には JpGU における招 待講演の機会を頂き,本原稿執筆にあたってのアイ デアを固めることができた。国立環境研究所の八代 尚博士に本特集号への執筆の機会を頂いた。誌面 をもって改めて御礼申し上げる。本稿の執筆は環境 総合推進費 JPMEERF20235001 および人間文化研 究機構総合地球環境学研究所「人・社会・自然をつ ないでめぐる窒素の持続可能な利用に向けて」プロ ジェクト(Sustai-N-able プロジェクト, No.14210156)の 一環として行われた。

## 参考文献

- Allison, F. E. (1963). Losses of gaseous nitrogen from soils by chemical mechanisms involving nitrous acid and nitrites. *Soil Sci.*, 96(6), 404–409.
- Almaraz, M. et al. (2018). Agriculture is a major source of NOx pollution in California. *Sci. Adv.*, 4(1), eaao3477. doi: 10.1126/sciadv.aao34
- Bhattarai, H. R., Virkajärvi, P., Yli-Pirilä, P., & Maljanen, M. (2018). Emissions of atmospherically important nitrous acid (HONO) gas from northern grassland soil increases

in the presence of nitrite (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>). *Agric. Ecosyst. Environ.*, 256, 194–199. doi: 10.1016/j.agee.2018.01.017

- Bouwman, A., Boumans, L., & Batjes, N. (2002). Modeling global annual N<sub>2</sub>O and no emissions from fertilized fields. *Global Biogeochem. Cycles*, 16 (4), 28–1. doi: 10.1029/2001GB001812
- Castaldi, S. (2000). Responses of nitrous oxide, dinitrogen and carbon dioxide production and oxygen consumption to temperature in forest and agricultural light-textured soils determined by model experiment. *Biol. Fertil. Soils*, 32, 67–72. doi: 10.1007/s003740000218
- de Vries, W., Kros, J., Kroeze, C., & Seitzinger, S. P. (2013). Assessing planetary and regional nitrogen boundaries related to food security and adverse environmental impacts. *Curr. Opin. Environ. Sustain.*, 5(3), 392–402. doi: 10.1016/j.cosust.2013.07.004
- Donaldson, M. A., Bish, D. L., & Raff, J. D. (2014). Soil surface acidity plays a determining role in the atmospheric-terrestrial exchange of nitrous acid. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 111(52), 18472–18477. doi: 10.1073/pnas.1418545112
- Dorich, C. et al. (2018). Global N<sub>2</sub>O database. Retrieved from https://ecoapps.nrel.colostate.edu/global\_n2o/
- FAO, IIASA, ISRIC, ISSCAS, & JRC. (2012). Harmonized world soil database - HWSD (version 1.2). International Institute for Applied Systems Analysis (IIASA).
- Freney, J., Leuning, R., Simpson, J., Denmead, O., & Muirhead, W. (1985). Estimating ammonia volatilization from flooded rice fields by simplified techniques. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49(4), 1049–1054.
- Gu, B. et al. (2023). Cost-effective mitigation of nitrogen pollution from global croplands. *Nature*, 613(7942), 77–84. doi: 10.1038/s41586-022-05481-8
- 橋田茂和 (1966). ハウス栽培における窒素の動向につい て. *土と微生物*, 8:25-35.

- Hayashi, K. & Itsubo, N. (2023). Damage factors of stratospheric ozone depletion on human health impact with the addition of nitrous oxide as the largest contributor in the 2000s. *Int. J. Life Cycle Assess.*, 1–13. doi: 10.1007/s11367-023-02174-w
- Hayashi, K., Nishimura, S. & Yagi, K. (2008). Ammonia volatilization from a paddy field following applications of urea: rice plants are both an absorber and an emitter for atmospheric ammonia. *Sci. Total Environ.*, 390 (2-3), 485– 494. doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.10.037
- Hayashi, K., Tokida, T., Kajiura, M., Yanai, Y. & Yano, M. (2015). Cropland soil–plant systems control production and consumption of methane and nitrous oxide and their emissions to the atmosphere. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 61(1), 2–33. doi: 10.1080/00380768.2014.994469
- He, Z., Alva, A., Calvert, D. & Banks, D. (1999). Ammonia volatilization from different fertilizer sources and effects of temperature and soil ph1. *Soil Sci.*, 164(10), 750–758.
- Huang, Y., Hickman, J. E. & Wu, S. (2018). Impacts of enhanced fertilizer applications on tropospheric ozone and crop damage over Sub-Saharan Africa. *Atmos. Environ.*, 180, 117–125. doi: 10.1016/j.atmosenv.2018.02.040
- 金谷有剛ら(2022). 大気汚染物質群の新たな科学:化学理 論の更新と排出-気候変動・健康問題の解決へ向け て. 大気化学研究, 47:047A03.
- 加藤俊, 橘昌, 位田藤久(1974). 被覆下における有害ガス による作物の障害に関する研究 II. *生物環境調節*, 12(4):103-107.
- Knowles, R. (1982). Denitrification. *Microbiol. Rev.*, 46(1), 43– 70. doi: 10.1128/mr.46.1.43-70.1982
- Kuypers, M. M., Marchant, H. K. & Kartal, B. (2018). The microbial nitrogen-cycling network. *Nat. Rev. Microbiol.*, 16(5), 263–276. doi: 10.1038/nrmicro.2018.9
- Li, Z. et al. (2022). Variance and main drivers of field nitrous oxide emissions: A global synthesis. J. Clean. Prod., 131686.

- Ma, R. et al. (2021). Global soil-derived ammonia emissions from agricultural nitrogen fertilizer application: A refinement based on regional and crop-specific emission factors. *Glob. Chang. Biol.*, 27(4), 855–867. doi: 10.1111/gcb.15437
- 松井仁志ら (2023). エアロゾル-放射・雲相互作用. 大気化 学研究, 48:048A01.
- Medinets, S., Skiba, U., Rennenberg, H. & Butterbach-Bahl, K. (2015). A review of soil no transformation: associated processes and possible physiological significance on organisms. *Soil Biol. Biochem.*, 80, 92–117. doi: 10.1016/j.soilbio.2014.09.025
- Mosier, A., Doran, J. & Freney, J. (2002). Managing soil denitrification. J. Soil Water Conserv., 57(6), 505–512.
- Nishina, K., Akiyama, H., Nishimura, S., Sudo, S. & Yagi, K. (2012). Evaluation of uncertainties in N<sub>2</sub>O and NO fluxes from agricultural soil using a hierarchical Bayesian model. J. Geophys. Res. Biogeosci., 117(G4). doi: 10.1029/2012JG002157
- Nishina, K., Ito, A., Hanasaki, N. & Hayashi, S. (2017). Reconstruction of spatially detailed global map of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> application in synthetic nitrogen fertilizer. *Earth Syst. Sci. Data*, 9(1), 149–162. doi: 10.5194/essd-9-149-2017
- Oswald, R. et al. (2013). HONO emissions from soil bacteria as a major source of atmospheric reactive nitrogen. *Science*, 341(6151), 1233–1235. doi: 10.1126/science.1242266
- Pan, B. et al. (2022). A global synthesis of soil denitrification: Driving factors and mitigation strategies. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 327, 107850. doi: 10.1016/j.agee.2021.107850
- Pilegaard, K. (2013). Processes regulating nitric oxide emissions from soils. *Philos. Trans. R. Soc. B: Biol. Sci.*, 368 (1621), 20130126. doi: 10.1098/ rstb.2013.0126
- Ramankutty, N. & Foley, J. A. (1999). Estimating historical changes in global land cover: Croplands from 1700 to 1992. *Glob. Biogeochem. Cycles.*, 13(4), 997–1027. doi: https:// doi.org/10.1029/1999GB900046

- Scheer, C., Fuchs, K., Pelster, D. E. & Butterbach-Bahl, K. (2020). Estimating global terrestrial denitrification from measured N<sub>2</sub>O:(N<sub>2</sub>O+N<sub>2</sub>) product ratios. *Curr. Opin. Environ.* Sustain., 47, 72–80. doi: 10.1016/j.cosust.2020.07.005
- Simek, M. & Cooper, J. (2002). The influence of soil pH on denitrification: progress towards the understanding of this interaction over the last 50 years. *Eur. J. Soil Biol.*, 53(3), 345–354.
- Skiba, U. et al. (2021). Assessing the contribution of soil NOx emissions to European atmospheric pollution. *Environ. Res. Lett.*, 16(2), 025009. doi: 10.1088/1748-9326/abd2f2
- Smith, K. A., et al. (2003). Exchange of greenhouse gases between soil and atmosphere: interactions of soil physical factors and biological processes. *Eur. J. Soil Sci.*, 54(4), 779–791. doi: 10.1046/j.1365-2389.2003.00567.x
- Sommer, S. G. & Hutchings, N. (2001). Ammonia emission from field applied manure and its reduction. *Eur. J. Agron.*, 15(1), 1–15. doi: 10.1016/S1161-0301(01)00112 -5
- Sommer, S. G., Schjoerring, J. K. & Denmead, O. (2004). Ammonia emission from mineral fertilizers and fertilized crops. *Adv. Agron.*, 82(557622):82008–4.
- Steffen, W. et al. (2015). Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet. *Science*, 347(6223), 1259855. doi: 10.1126/science.1259855
- Su, H. et al. (2011). Soil nitrite as a source of atmospheric HONO and oh radicals. *Science*, 333(6049), 1616–1618. doi: 10.1126/science.1207687
- Sutton, M. A. et al. (2021). The nitrogen decade: mobilizing global action on nitrogen to 2030 and beyond. *One Earth*, 4(1), 10–14.
- Tang, K. et al. (2020). An automated dynamic chamber system for exchange flux measurement of reactive nitrogen oxides (HONO and NOx) in farmland ecosystems of the Huaihe river basin, China. *Sci. Total Environ.*, 745, 140867. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140867

- Thompson, R. L. et al. (2019). Acceleration of global N<sub>2</sub>O emissions seen from two decades of atmospheric inversion. *Nat. Clim. Change.*, 9(12), 993–998. doi: 10.1038/s41558-019-0613-7
- Tian, H. et al. (2022). History of anthropogenic nitrogen inputs (HaNi) to the terrestrial biosphere: a 5arcmin resolution annual dataset from 1860 to 2019. *Earth Syst. Sci.* Data, 14(10), 4551–4568. doi: 10.5194/essd-14-4551-2022
- Tian, H. et al. (2020). A comprehensive quantification of global nitrous oxide sources and sinks. *Nature*, 586(7828), 248– 256. doi: 10.1038/s41586-020-2780-0
- Tian, H. et al. (2019). Global soil nitrous oxide emissions since the preindustrial era estimated by an ensemble of terrestrial biosphere models: Magnitude, attribution, and uncertainty. *Glob. Chang. Biol.*, 25(2), 640–659. doi: 10.1111/gcb.14514
- 豊田栄 (2020). 安定同位体比を用いた陸域生態系におけ る N<sub>2</sub>O 放出と吸収の解明. 大気化学研究, 43:043A03.
- 梅澤拓,丹羽洋介,斉藤拓也,齋藤尚子,豊田栄 (2022). 温室効果気体とオゾン層破壊物質. *大気化学研究*, 47:047A02
- Vinken, G., Boersma, K., Maasakkers, J., Adon, M. & Martin, R. (2014). Worldwide biogenic soil NOx emissions inferred from OMI NO<sub>2</sub> observations. *Atmos. Chem. Phys.*, 14(18), 10363–10381. doi: 10.5194/acp-14-10363-2014
- Wang, Y. et al. (2020). Tea- planted soils as global hotspots for N<sub>2</sub>O emissions from croplands. *Environ. Res. Lett.*, 15(10), 104018.
- Wu, D. et al. (2022). Climate warming, but not spartina alterniflora invasion, enhances wetland soil HONO and NOx emissions. *Sci. Total Environ.*, 823, 153710. doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.153710
- Wu, D. et al. (2022). Global and regional patterns of soil nitrous acid emissions and their acceleration of rural photochemical reactions. J. Geophys. Res. Atmos. 127 (6), e2021JD036379. doi: 10.1029/2021JD036379

- Xue, C. et al. (2022). Strong HONO emissions from fertilized soil in the north China plain driven by nitrification and water evaporation (preprint (version 3)). *Research Square*. doi: 10.21203/rs.3.rs-2045348/v3
- Yang, W. et al.(2021). Heterogeneous photochemical uptake of NO<sub>2</sub> on the soil surface as an important ground-level HONO source. *Environ. Pollut.*, 271, 116289. doi: 10.1016/j.envpol.2020.116289
- Yoshinari, T. & Knowles, R. (1976). Acetylene inhibition of nitrous oxide reduction by denitrifying bacteria. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 69(3), 705–710.
- Zhang, J. et al. (2022). High crop yield losses induced by potential HONO sources -a modelling study in the north China plain. Sci. Total Environ., 803, 149929. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.149929
- Zhang, X. et al. (2021). Quantification of global and national nitrogen budgets for crop production. *Nat. Food.*, 2(7), 529–540. doi: 10.1038/s43016-021-00318-5

原稿受領日: 2023 年 6 月 5 日 掲載受理日: 2023 年 6 月 22 日

## 著者所属:

- 1. 国立環境研究所 地球システム領域
- 2. 総合地球環境学研究所
- \* 責任著者:

Kazuya Nishina <nishina.kazuya@nies.go.jp>

## 農作物に対するオゾンの影響

## Effects of ozone on crops

## 山口真弘1\*, 黄瀬佳之2, 米倉哲志3, 伊豆田 猛4

光化学オキシダントの主成分であるオゾンは,植物に対して毒性が高いガス状大気汚染物質である。 オゾンは葉の気孔を介して葉内に吸収され,植物に害作用を引き起こす。葉内へのオゾンの吸収は, 大気圏におけるプロセスでは沈着・除去に相当するが,植物側からは影響発現の発端となるプロセス である。農作物に対するオゾンの影響として,葉の可視障害の発現,光合成能力の低下,成長や収量 の低下などがある。これらはいずれも現状レベルのオゾン濃度によって引き起こされていることがこれ までの数多くの研究によって示されている。本稿では,そのような農作物に対するオゾンの影響とその リスク評価を概説する。

## 1. はじめに

人間の生活環境において,植物は緑地や並木な どを構成して快適な生活環境を維持するばかりでは なく、人間社会の生活基盤である食糧生産の重要な 担い手となっている[戸塚, 1989]。しかしながら, 産業 革命以降にもたらされた大気汚染によって様々な植 物被害が生じていることは,これまでの数多くの研究 によって明らかにされている[田崎, 1978; 小林, 1999; 野内,2001]。数ある大気汚染物質の中でも光化学オ キシダントは,その環境基準(1 時間値で 60 ppb)が ほとんど達成されておらず,未だ問題視されている大 気汚染物質である。光化学オキシダントの主成分は オゾンであり、日本における平均オゾン濃度は近年, 上昇傾向にある[Akimoto et al., 2015]。このような現状 の濃度レベルのオゾンが様々な農作物の収量の低 下を引き起こすことが、世界中の研究者によって報告 されている[e.g., Feng & Kobayashi, 2009; Ainsworth, 2017; Mills et al., 2018]。そして後述するように、日本 の様々な地域においてすでに,野外で栽培されてい る農作物の葉に、オゾンによる可視障害が発現して いる。そのため、日本の農作物に対するオゾンのリス ク評価に関する研究や植物保護のための光化学オ キシダントの環境基準の設定に向けた研究や議論が 現在も活発になされている[米倉, 2016; 伊豆田, 2020; 環境省, 2022]。本稿では, 農作物の成長, 収 量および光合成などの生理機能に対するオゾンの影 響やそのリスク評価を日本における研究事例に基づ いて概説する。

## 2. オゾンの作用メカニズム

大気中のオゾンは,葉の気孔を介して葉内に吸収 され,光合成などの生理機能に害作用を及ぼす(図 1)[野内,2001]。気孔とは,葉の表皮に存在する小さ



図 1 大気から気孔を介した葉内へのオゾン(O<sub>3</sub>)の吸収 経路を示した葉の断面の模式図。



図 2 葉内の活性酸素消去系。緑枠で囲われた抗酸化物 質や青枠で囲われた酵素の働きによって活性酸素種が 消去される。SOD: スーパーオキシドジスムターゼ, CAT: カタラーゼ, APX: アスコルビン酸ペルオキシダーゼ, MDAR: モノデヒドロアスコルビン酸レダクターゼ, DHAR: デヒドロアスコルビン酸レダクターゼ, GR: グルタチオンレ ダクターゼ, Asc: 還元型アスコルビン酸, MDA: モノデヒ ドロアスコルビン酸, DHA: デヒドロアスコルビン酸, GSH: 還元型グルタチオン, GSSG: 酸化型グルタチオン。

な穴のことであり、大気と葉の間で CO2 などのガスの 交換が行われる場である。葉内に吸収されたオゾン は細胞壁などの細胞外空間(アポプラスト)の水溶液 に溶けるが, オゾンの分解によって O2<sup>-</sup>や H2O2 のよう な活性酸素種(ROS: Reactive Oxygen Species)を生 ずる[Heath, 1980]。一方, アポプラストにはアスコルビ ン酸(ビタミンC)などの抗酸化物質が存在し、細胞内 にはさらに抗酸化物質の酸化(ROS 消去)反応やそ の再利用のための還元反応などを触媒する酵素も存 在しており(活性酸素消去系), それらの働きによって 葉内に吸収されたオゾンや生じた ROS の一部は消 去(解毒)される(図 2)。しかしながら、気孔を介した オゾンの吸収速度や ROS の生成速度がその消去能 力を上回ると、光合成色素やタンパク質の分解、膜 脂質の過酸化による分解といった酸化ストレスを引き 起こし、後述するような害作用が発現する[野内、 2001].

## 3. 葉の可視障害

農作物が比較的高濃度のオゾンに暴露されると, 葉に可視障害が発現することがある(写真 1)[野内, 2001; 米倉, 2016]。その症状は農作物の種類によっ



写真 1 ハツカダイコン(a, e), コカブ(b, f), インゲンマメ (c, g)およびジャガイモ(d, h)の葉の健全葉(a-d)とオゾ ンによる可視障害が発現した葉(e-h)。ハツカダイコンと コカブでは漂白斑(e, f), インゲンマメとジャガイモでは褐 色斑点が生じる(g, h)。e, g, h: 長崎県長崎市(長崎大学) における野外濃度のオゾンで発現, f: 山梨県甲府市(山 梨大学)における野外濃度の 2 倍の濃度のオゾンで発 現。いずれも 2015 年以降に観察された。

て異なり、例えばハツカダイコンやコカブなどでは葉 脈間に無数の漂白された微細な斑点や比較的大き な漂白斑を生ずる。これは、細胞が崩壊した部分に 空気が充満したために生じると考えられている。一方, イネ科やマメ科などの農作物の葉では、オゾンによっ て褐色または赤褐色の斑点が生ずる。これは, 壊死 した細胞に色素が沈着して生じると考えられている。 一般に、オゾンによる葉の可視障害は成熟葉や比較 的古い葉に生じやすく,主に葉の向軸面(表面)に発 現する。葉に可視障害が発現するオゾン暴露濃度は 作物種によって異なり、ハツカダイコンやインゲンマメ などのオゾン感受性が高い(オゾンに弱い)農作物で は、日最高オゾン濃度が 60~90 ppb に達すると葉に 可視障害が発現する。このような可視障害の発現は、 葉物野菜の商品価値を低下させるため,経済的損失 が大きい。なお、可視障害の発現に対するオゾン感 受性は作物種によって異なるだけでなく, 品種間でも 異なることが知られている。さらに,葉の可視障害の 発現程度に基づいたオゾン感受性と後述する成長 や収量の低下程度に基づいたオゾン感受性は異な ることも知られている[Izuta et al., 1999; 野内, 2001; Sawada & Kohno, 2009; 米倉, 2016]。

## 4. 光合成,成長および収量に対する影響

## 4.1 光合成に対する影響

葉内に吸収されたオゾンは細胞内の葉緑体にお ける光合成機能を阻害する[野内, 2001]。葉緑体で は、光合成色素に吸収された光エネルギーが化学エ ネルギーに変換され、それを利用して気孔から取り 込まれた CO<sub>2</sub> が固定されて有機物(光合成産物)が 作り出される。オゾンは、光合成色素であるクロロフィ ルや CO<sub>2</sub> 固定反応を触媒する酵素である Ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase (Rubisco)の 濃度を低下させ、純光合成速度(光合成による CO<sub>2</sub> 吸収速度から呼吸による CO<sub>2</sub> 放出速度を差し引いた 正味の CO<sub>2</sub> 吸収速度)を低下させる。

日本で栽培されている農作物の純光合成速度に 対するオゾンの影響に関する研究は限られているが、 イネ、ハツカダイコン、コマツナ、コムギなどでオゾン による純光合成速度の低下が報告されている。イネ (品種:コシヒカリ)では、活性炭フィルターによってオ ゾンを除去した浄化空気を暴露した場合と比較して、 60 ppb または 100 ppb のオゾンを暴露した場合は止 葉(イネ科作物の茎の最上位に発生する葉)のクロロ フィル濃度や Rubisco 濃度の低下が認められ、それ らによって純光合成速度が低下したことが報告され ている[*Yamaguchi et al.*, 2008, 2015]。この時、気孔に おけるガスの通りやすさの指標である気孔コンダクタ ンス(気孔抵抗の逆数, g<sub>s</sub>)の低下も認められており、 気孔開度の低下もオゾンによる純光合成速度の低下 の一因であると考えられている。

純光合成速度におけるオゾン感受性においても品 種間差が報告されており、コムギではシロガネコムギ のオゾン感受性は農林 61 号に比べて高いことが報 告されている(図 3)[Inada et al., 2012]。このようなオ ゾン感受性の品種間差はハツカダイコンやコマツナ においても報告されており、その原因として葉内にお けるオゾンや ROS の消去能力の品種間差が指摘さ れている[Izuta et al., 1994, 1999]。



図 3 コムギ 2 品種(農林 61 号, シロガネコムギ)の止葉 の純光合成速度に対するオゾンの影響。10-17 時に 60 ppb もしくは 100 ppb のオゾンを暴露した。浄化空気区で 同時刻(10-17 時)の平均オゾン濃度は約 13 ppb。オゾン 暴露開始後 31~41 日目の測定値。Two-way ANOVA: \* p< 0.05, \*\*\* p < 0.001, n.s. = not significant。異なるアルファ ベットのついた値間には有意な差がある (Tukey's HSD test, p < 0.05)。*Inada et al*[2012]より許可を得て作図。

## 4.2 成長や収量に対する影響

植物は光合成産物の一部を呼吸によって消費す るが,その残余分を使って新しく植物体を形成して成 長する[野本・横井, 1981]。そのため、オゾンによる純 光合成速度の低下は農作物の成長や収量の低下に つながる。日本の研究事例では、オゾンによる成長 や収量の低下はイネ,キュウリ,コマツナ,ハツカダイ コンなどで報告されている[e.g., Kobayashi et al., 1995; Izuta et al., 1995; Yonekura et al., 2005a]。イネ (品種:コシヒカリ)では、浄化空気を暴露した場合と 比較して, 野外濃度の 1.0 倍または 1.5 倍の濃度の オゾン暴露によって収量の低下が認められている(図 4) [Yamaguchi et al., 2014]。海外の研究事例では、コ ムギ,ダイズ,ジャガイモ,イネ,トウモロコシなどの数 多くの農作物でオゾンによる収量低下が報告されて いる[e.g., 小林, 1999; CLRTAP, 2010; Feng et al., 2022; Gupta et al., 2022].

農作物の収量におけるオゾン感受性においても種 間差や品種間差が報告されており、日本で栽培され ている農作物で比較すると、ダイズ、ラッカセイ、ソバ のオゾン感受性は比較的高いが、トウモロコシやオオ ムギのそれは低い[野内ら、1988]。欧米の研究例で は、春コムギ、ダイズ、ワタのオゾン感受性は比較的 高く、ジャガイモは中程度、イネやトウモロコシは比較



図 4 田植え時期の異なるイネ(品種:コシヒカリ)の収量 (稔実モミの風乾重)に対するオゾンの影響。オゾン濃度 を野外濃度の 1.0 倍(1.0×O<sub>3</sub>)もしくは 1.0倍(1.5×O<sub>3</sub>)に 比例追随制御してオゾンを暴露した。10-17時における平 均オゾン濃度は 9-10 ppb(浄化空気区), 27-29 ppb(1.0 ×O<sub>3</sub>)および 40-43 ppb(1.5×O<sub>3</sub>)。Two-way ANOVA: \*\*\* p < 0.001, n.s. = not significant。*Yamaguchi et al.*[2014]よ り許可を得て作図。

的低いことが報告されている[e.g.,小林, 1999; CLRTAP, 2010]。オゾン感受性の品種間差はコマツ ナ,ハツカダイコン,イネで報告されており,イネでは 海外の品種と比較すると日本の品種はオゾン感受性 が低いことが報告されている[Izuta et al., 1994, 1999; Yonekura et al., 2005b]。このような収量におけるオゾ ン感受性の作物種間差や品種間差をもたらす要因と して,気孔を介した葉のオゾン吸収量の違いや,葉 内におけるオゾンや ROS の消去能力の違いが考え られている[e.g., Emberson et al., 2018]。

植物器官ごとの成長に対するオゾンの影響に着目 すると、葉や茎などに比べて根における成長低下が 著しいことはオゾン障害の特徴である[e.g., Nouchi et al., 1991;中島ら, 2018; Yamaguchi et al., 2018]。この 理由として、光合成を行う器官である葉に光合成産 物を優先的に分配することによって葉の成長を維持 し、オゾンによる個体の成長低下を防いでいると考え られている[野内, 2001]。根の機能のひとつに個体の 支持があり、イネでは強風などで倒れる倒伏の被害 を防ぐ役割も持つ。そのため、オゾンによる根の成長 の特異的な低下がイネの倒伏被害のリスクを高める 可能性も指摘されている[Yamaguchi et al., 2018]。ま た、収量だけでなく、玄米の品質もオゾンによって低 下することが報告されており[Sawada et al., 2016;澤



図 5 ハツカダイコンの単位オゾン濃度あたりの地下部乾 重量のオゾンによる変化率(C/[O<sub>3</sub>],% ppb<sup>-1</sup>)と栽培期間 中の平均気温(a)および平均相対湿度(b)との関係。地 下部:根と下胚軸(いわゆる大根の部分)。変化率 (C,%)=((非浄化空気区の乾重量/浄化空気区の乾重 量)-1)×100。縦軸の値が低い方が、同じ濃度のオゾン を暴露してもオゾン害が顕著であることを示し、気温や相 対湿度と負の相関がある。中島ら[2018]より転載。

田ら, 2017], 収量だけでは評価できないオゾンによる 経済的損失が引き起こされる可能性がある。

## 4.3 他の環境要因との複合影響

大気 CO2 濃度の上昇やそれに伴う気温上昇など、 農作物の栽培環境は今後も変化することが予測され ている[Arias et al., 2021]。このような環境変化によっ て農作物のオゾン障害の程度が変化することが知ら れている[黄瀬ら, 2020]。日本の農作物を対象とした オゾンと他の環境要因との複合影響に関する研究は 極めて限られているが、 ハツカダイコンとコマツナで はオゾンによる葉面積の減少を高濃度 CO2 が緩和す る相殺的な複合影響が報告されている[Yonekura et al., 2005a]。海外の研究事例をメタ解析した論文にお いても、オゾンによるコムギの収量低下が高濃度 CO2 によって緩和されることが報告されている[Feng et al., 2008]。乾燥ストレスも同様にオゾン障害を緩和するこ とがダイズなどで指摘されているが[e.g., Kobayashi et al., 1993], そのような相殺作用が認められなかった報 告もある[米倉ら, 2000]。一方, オゾン障害が顕著に なるという相乗的な作用をもたらす環境要因もある。 例えば、気温が高いとオゾンによるハツカダイコンの 成長低下やイネの玄米の品質低下が顕著になること が報告されている(図 5) [伊豆田ら, 1988; Izuta et al., 1993; 澤田ら, 2017; 中島ら, 2018]。また, 農作物に

おけるオゾンと光強度や窒素施肥との相乗作用が報告されている[*Izuta et al.*, 1991; *Tatsumi et al.*, 2019]。 このような複合影響のメカニズムは明らかになっていないが,他の環境要因が気孔開度(オゾン吸収量)と 葉内の活性酸素消去系の抗酸化物質濃度や酵素活性(オゾンの消去能力)のいずれか,もしくは両方を変化させることによって生じていると考えられている [米倉, 2016; 黄瀬ら, 2020]。

## 5. 収量に対するオゾンのリスク評価

## 5.1 暴露オゾン濃度に基づいた評価

農作物に対するオゾン暴露実験の結果から,オゾ ンによる収量低下とオゾン濃度などとの関係を表す 収量のオゾン暴露応答関数が得られれば,観測値 や化学輸送モデルなどによって推定されたオゾン濃 度と組み合わせることで,オゾンによる減収率を推定 (リスク評価)することができる[e.g.,米倉,2016; Kobayashi, 2022; 木村ら, 2023]。

植物に対するオゾンの影響は,暴露期間が長く, 濃度が高いとより顕著である。そのため、オゾン暴露 応答関数の説明変数には、栽培期間もしくは農作物 の収量を左右する重要な期間におけるオゾン濃度の 積算値(積算暴露量)がオゾン暴露指標として用いら れることが多い。この指標の算出時には高濃度のオ ゾンの重み付けや閾値を超えた濃度のオゾンのみを 積算対象とするなどの工夫もなされている。ヨーロッ パで提案されたオゾンの積算暴露量として、AOT40 (Accumulated exposure over a threshold of 40 ppb)  $\cancel{5}$ ある[CLRTAP, 2010]。これは、日照時(日射量が50W m<sup>-2</sup>以上)もしくは日中に, 閾値である 40 ppb を超過 したオゾン濃度(1時間値)の閾値超過分を指定され た期間にわたって積算した値である。このようなオゾ ンの積算暴露量を使った収量のオゾン暴露応答関 数は,世界的には数多く報告されているが,日本で の研究例は限られている(図 6a) [Izuta et al., 1993; Yonekura et al., 2005a, b; Sawada & Kohno, 2009; Yamaguchi et al., 2014].



図 6 イネの収量(相対値)とオゾンの AOT40(a)または POD<sub>10</sub>(b)との関係。図 3 に示したデータに基づく (*Yamaguchi et al*[2014]より許可を得て転載)。相対値: 浄化空気区の収量を 1 とした時の各処理区の収量。 \*\* p < 0.01, \*\*\* p < 0.001 (Pearson's correlation test)。

## 5.2 気孔を介した葉のオゾン吸収量に基づいた評価

2章で述べた通り、大気中のオゾンは気孔を介して 葉内に吸収されて害作用を発現する。気孔は光の強 さや湿度などの環境条件に応じて開閉している。した がって、大気中のオゾン濃度が同じであっても、植物 を取り巻く大気湿度や光強度などの環境条件に応じ て気孔開度が異なり、気孔を介して葉内に吸収され るオゾンの量が変化するため、オゾン障害の程度も 変化する。そのため、ヨーロッパでは暴露オゾン濃度 に基づいた指標であるAOT40を説明変数としたオゾ ン暴露応答関数は、オゾンによる減収率の算出など を広域にわたって行う定量的な評価では使用せず、 リスクの高い地域の抽出にとどめることが推奨されて いる。したがって、農作物の収量に対するオゾンの影 響の定量的な評価は、気孔を介して葉内に吸収され たオゾンの積算量(POD: Phytotoxic Ozone Dose)に 基づいて行う必要がある[CLRTAP, 2010]。

POD は気孔を介した葉のオゾン吸収速度( $F_{st}$ , nmol O<sub>3</sub> m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)を一定期間にわたって積算すること によって求めることができる。葉内のオゾン濃度は 0 ppb と仮定できるため[大政ら, 1979; Laisk et al., 1989],  $F_{st}$ は大気オゾン濃度とオゾンの葉面境界層抵抗およ び気孔コンダクタンス( $g_s$ )から求めることができる。こ こで,光の強さや大気湿度などの環境条件に応じて 変化する  $g_s$ の推定が必要になる。そのため,  $g_s$  推定 モデルの報告例が世界的に増えつつあるが,日本で はイネを対象としたモデルのみが報告されている[e.g., *Yamaguchi et al.*, 2014]。gs 推定モデルの詳細については,山口[2021]を参照されたい。

F<sub>st</sub>の積算期間は収量を左右する重要な期間を対 象とし, 穀類や果菜類では可食部が実り成熟する期 間に設定されることが多い。また,積算時にはオゾン 吸収速度に閾値(Y nmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)を設けることが多く, PODy のように設定した閾値を下付きで示す。図 6b に示した例では, その閾値は 10 nmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> である (POD10)。この閾値の設定根拠は,葉に吸収された オゾンの一定量は活性酸素消去系などの働きによっ て無毒化されるという考えに基づく。オゾン吸収速度 の閾値 Yは,その値を一定間隔で高くしていき,その 都度算出した PODy を使って求めた収量のオゾン暴 露応答関数の直線回帰式へのあてはまりの良さから 判断されており,作物種(研究事例)によって異なっ ている。しかしながら,活性酸素消去系の抗酸化物 質の濃度や酵素活性は常に一定ではなく,環境要 因によって変化するため、一定の閾値を設けることは 生物学的に正しいとは言えない。そのため, そのよう な消去能力の変動まで考慮できていない現段階に おいては、オゾン吸収量に基づくよりも、経験的であ っても暴露オゾン濃度に基づいて評価した方が良い という考えもある[Musselman et al., 2006]。そのため、 より正確なリスク評価のためには葉内におけるオゾン の消去能力の定量的な評価が必要である。例えば、 葉内での化学反応を伴ったガス拡散移動に基づくモ デルによって,アポプラストに存在するアスコルビン 酸によるオゾンの解毒量の評価がなされているが、こ のような研究は限られている[e.g., 野内ら, 2019]。

## 5.3 オゾンの影響を考慮した作物モデルによる評価

ある農作物にオゾンを暴露したときに、その平均濃 度が同じであっても実験によってオゾンによる収量低 下率は変動する。その変動を説明することは、より正 確なリスク評価につながるため、AOT40やPODyとい ったオゾン暴露指標を説明変数としたオゾン暴露応 答関数の検討がなされてきた[e.g.,米倉,2016; Kobayashi, 2022]。一方, その変動は栽培期間中の オゾン濃度の変動だけでなく、農作物の成長速度の 時期などによる違いによっても生じることが数理的解 析によって示されている[Kobayashi, 1997]。そこで、 農作物の成長をシミュレートできる作物モデルを利用 した評価法が提案されている。作物モデルとは、光 や気温などの環境条件を入力値として,光合成,呼 吸,光合成産物の各器官への分配などの様々な生 理プロセスに基づいて収量を推定できるモデルであ る[e.g., Masutomi et al., 2016]。この各生理プロセスに オゾンの影響を組み込むことで,成長速度を加味し ながらオゾンの影響を考慮できるため、オゾンによる 収量低下をより良く説明できることが期待されている。 この評価法を確立するためには,光合成反応や光合 成産物の分配といった農作物の成長における各プロ セスに対するオゾンの影響を定量的に解明すること が不可欠であり、今後の重要な課題である[小林、 1999; Emberson et al., 2018; Kobayashi, 2022].

## 6. まとめと今後の課題

作物種や品種,栽培条件等によって程度は異なる が,現在観測されているオゾンの濃度は農作物の成 長や収量の低下を引き起こすレベルである。このよう なオゾンの影響は、都市部やその近郊において数多 く報告されているが,近年では国境を越えた広域大 気汚染の影響下にある地域においても報告されてい る[山口, 2021]。そして, 農作物に対するオゾンの影 響は日本に限られた話ではなく,欧米や中国,インド などにおいても同様に報告されており,世界的に問 題視されている[e.g., Mills et al., 2018]。 欧米では, こ のようなオゾンの影響から植物を保護することを目的 として環境基準等が設置されているが,日本では設 置されていない[環境省, 2022]。そのため, 農作物に 対するオゾンの影響の定量的な評価とそれに基づい た植物保護のための光化学オキシダントの環境基準 の設定に向けて、5章で述べたような農作物に対する オゾンのリスク評価を進めていく必要がある[戸塚, 1989; 伊豆田·松村, 1997; 米倉, 2016]。特に作物モ デルを利用した評価法は陸面過程モデルとの親和 性が高く、その応用性も考慮すると、 今後重要なリス ク評価法になると考えられる。しかしながら、作物モデ ルを利用したオゾンの影響評価においても,光合成 能力などのオゾン暴露応答関数が必要になる。その 説明変数としては、今後予測されている気温上昇や 降水量の変化等を考慮すると、気孔を介した葉の積 算オゾン吸収量(PODy)が適切であると考えられる。 しかしながら、PODy は計算値であり、実測値との比 較もなされていないのが現状であることから、現場観 測との共同研究などによって検証していく必要がある。 同時に、5.2 節で述べたような葉内の解毒能力の定 量的評価を進める必要もある。さらに,リスク評価によ って抽出された高リスク地域において、農作物に対 するオゾンの影響を検証するような現場での植物影 響モニタリングも進めていく必要がある。

## 参考文献

- Ainsworth, E. A. (2017), Understanding and improving global crop response to ozone pollution. *Plant J.*, 90, 886–897.
- Akimoto, H. et al. (2015), Analysis of monitoring data of ground-level ozone in Japan for long-term trend during 1990–2010: Causes of temporal and spatial variation. *Atmos. Environ.*, 102, 302–310.
- Arias, P. A. et al. (2021), Technical Summary. In Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Masson-Delmotte, V. et al., eds.]. Cambridge University Press, pp. 33–144.
- CLRTAP (Convention on Long-range Trans-boundary Air Pollution) (2010), Manual on Methodologies and Criteria for Modelling and Mapping Critical Loads & Levels and Air Pollution Effects, Risks and Trends. Chapter 3: Mapping Critical Levels for Vegetation.
- Emberson, L. D. et al. (2018), Ozone effects on crops and

consideration in crop models. Euro. J. Agron. 100, 19-34.

- Feng, Z., Kobayashi, K. & Ainsworth, E. (2008), Impact of elevated ozone concentration on growth, physiology, and yield of wheat (*Triticum aestivum* L.): a meta-analysis. *Glob. Change Biol.*, 14, 2696–2708.
- Feng, Z. & Kobayashi, K. (2009), Assessing the impacts of current and future concentrations of surface ozone on crop yield with meta-analysis. *Atmos. Environ.* 43, 1510–1519.
- Feng, Z. et al. (2022), Ozone pollution threatens the production of major staple crops in East Asia. *Nature Food*, 3, 47–56.
- Gupta, A., Yadav, D. S., Agrawal, S. B. & Agrawal, M. (2022), Sensitivity of agricultural crops to tropospheric ozone: a review of Indian researches. *Environ. Monit. Assess.*, 194, 894.
- Heath, R. L. (1980), Initial events in injury to plants by air pollutants. *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 31, 395-431.
- Inada, H. et al. (2012), Relationship between cultivar difference in the sensitivity of net photosynthesis to ozone and reactive oxygen species scavenging system in Japanese winter wheat (*Triticum aestivum*). *Physiol. Plant.*, 146, 217–227.
- 伊豆田 猛 (2020), 大気環境と植物. 朝倉書店.
- 伊豆田 猛, 船田 周, 大橋 毅, 三宅 博, 戸塚 績 (1988), 異なる温度条件下におけるハツカダイコンの生長に 対するオゾンの影響. 大気汚染学会誌 23, 209-217.
- Izuta, T., Funada, S., Ohashi, T., Miyake, H. & Totsuka, T. (1991), Effects of low concentrations of ozone on the growth of radish plants under different light intensities. *Environ. Sci.*, 1, 21–33.
- Izuta, T., Miyake, H. & Totsuka, T. (1993), Evaluation of airpolluted environment based on the growth of radish plants cultivated in small-sized open-top chambers. *Environ. Sci.*, 2, 25–37.
- Izuta, T., Ohtsu, G., Miyake, H. & Totsuka, T. (1994), Effects of ozone on dry weight growth, net photosynthetic rate and leaf diffusive conductance in three cultivars of radish plants. *J. Jpn. Soc. Air Pollut.*, 29, 1–8.
- Izuta, T., Takahashi, S., Aoki, M. & Totsuka, T. (1995), Effects

of ozone and ultraviolet-B radiation, alone and in combination, on growth of cucumber plants. *J. Jpn. Soc. Air Pollut.*, 30, 126–136.

- 伊豆田 猛, 松村秀幸 (1997), 植物保護のための対流圏 オゾンのクリティカルレベル. 大気環境学会誌, 32, A73-A81. https://doi.org/10.11298/taiki1995.32.6\_A73
- Izuta, T., Takahashi, K., Matsumura, H. & Totsuka, T. (1999), Cultivar difference of *Brassica campestris* L. in the sensitivity to O<sub>3</sub> based on the dry weight growth. *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*, 34, 137–146.
- 環境省 (2022), 光化学オキシダント植物影響評価検討会 配布資料. https://www.env.go.jp/press/110656.html (2023年6月20日アクセス)
- 木村知里ら (2023), 大気オゾンの環境影響評価に向けた バイアス補正手法の検討. 大気環境学会誌, 58, 74-85.
- 黄瀬佳之,渡辺 誠,山口真弘,伊豆田 猛 (2020), 植物に 対するオゾンと環境要因の複合影響. 大気環境と植 物,朝倉書店, pp. 18-26.
- Kobayashi, K. (1997), Variation in the relationship between ozone exposure and crop yield as derived from simple models of crop growth and ozone impact. *Environ. Pollut.*, 31, 703–714.
- 小林和彦 (1999), 対流圏オゾンが農作物生産に及ぼす影響の評価. 大気環境学会誌, 34, 162–175. https://doi.org/10.11298/taiki1995.34.3\_162
- Kobayashi, K., Miller, J. E., Flagler, R. B. & Heck, W.W. (1990), Modeling the effects of ozone on soybean growth and yield. *Environ. Pollut.*, 65, 33–64.
- Kobayashi, K., Miller, J. E., Flagler, R. B. & Heck, W. W. (1993), Model analysis of interactive effects of ozone and water stress on the yield of soybean. *Environ. Pollut.*, 82, 39–45.
- Kobayashi, K., Okada, M. & Nouchi, I. (1995), Effects of ozone on dry matter partitioning and yield of Japanese cultivars of rice (*Oryza sativa* L.). *Agric. Ecosyst. Environ.*, 53, 109– 122.
- Kobayashi, K. (2022), Effects of ozone on agricultural crops. In Handbook of Air Quality and Climate Change (Akimoto, H.

& Tanimoto, H. eds.). https://doi.org/10.1007/978-981-15-2527-8 25-1

- Laisk, A., Kull, O. & Moldau, H. (1989), Ozone concentration in leaf intercellular air spaces is close to zero. *Plant Physiol.*, 90, 1163–1167.
- Masutomi, Y., Ono, K., Mano, M., Maruyama, A. & Miyata, A. (2016), A land surface model combined with a crop growth model for paddy rice (MATCRO-Rice v. 1) – Part 1: Model description. *Geosci. Model Dev.*, 9, 4133-4154.
- Mills, G. et al. (2018), Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day tropospheric ozone distribution and trends relevant to vegetation. *Elementa: Science of the Anthropocene*, 6, 47.
- Musselman, R. C., Lefohn, A. S., Massman, W. J. & Heath, R. L. (2006), A critical review and analysis of the use of exposure- and flux-based ozone indices for predicting vegetation effects. *Atmos. Environ.*, 40, 1869–1888.
- 中島健太郎,西 祐理子,川田彩香,山口真弘 (2018),オ ープントップチャンバー法を用いたハツカダイコン の生長に対するオゾンの影響を指標とした長崎の大 気環境評価. 大気環境学会誌,53,186-193.
- 野本宣夫, 横井洋太 (1981), 植物の物質生産. *東海大学 出版会*.
- 野内 勇 (2001), 大気環境変化と植物の反応. 養賢堂.
- 野内 勇, 高崎 強, 戸塚 績 (1988), 光化学オキシダント に対する農作物および園芸作物の相対的感受性比較. *大 気 汚 染 学 会 誌* , 23, 355-370. https://doi.org/10.11298/taiki1978.23.355
- Nouchi, I., Ito, O., Harazono, Y. & Kobayashi, K. (1991), Effects of chronic ozone exposure on growth, root respiration and nutrient uptake of rice plants. *Environ. Pollut.*, 74, 149–164.
- 野内 勇,青木一幸,小林和彦 (2019),葉アポプラスト (細胞壁)に存在する抗酸化性アスコルビン酸はオゾ ンをどこまで解毒できるのか?(I)化学反応を伴 ったガス拡散移動に基づいたシミュレーションモデ ル . 大 気 環 境 学 会 誌 , 54, 113–127. https://doi.org/10.11298/taiki.54.113

- 大政謙次, 安保文彰, 名取俊樹, 戸塚 績 (1979), 植物に よる大気汚染物質の収着に関する研究 (II) NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> あるいは NO<sub>2</sub>+O<sub>3</sub> 暴露下における収着について. *農業気象*, 35, 77–83.
- Sawada, H. & Kohno, Y. (2009), Differential ozone sensitivity of rice cultivars as indicated by visible injury and grain yield. *Plant Biol.*, 11, 70–75.
- Sawada, H. *et al.* (2016), Elevated ozone deteriorates grain quality of *japonica* rice cv. Koshihikari, even if it does not cause yield reduction. *Rice*, 9, 7.
- 澤田寛子,河野吉久,玉置雅紀 (2017),米 17 品種の外観 品質に及ぼすオゾンと気温上昇との複合影響. 大気環境学会誌,52,59-67.
- Tatsumi, K., Abiko, T., Kinose, Y., Inagaki, S. & Izuta, T. (2019), Effects of ozone on the growth and yield of rice (*Oryza* sativa L.) under different nitrogen fertilization regimes. Environ. Sci. Pollut. Res., 26, 32103–32113.
- 田崎忠良 (1978), 環境植物学. 朝倉書店.
- 戸塚 績 (1989),緑の環境基準を目指して.大気汚染学会 誌,24,82-86. https://doi.org/10.11298/taiki1978.24.392
- Yamaguchi, M. et al. (2008), Effects of ozone on the growth, yield and leaf gas exchange rates of two Japanese cultivars of rice (*Oryza sativa* L.). J. Agric. Meteorol., 64, 131–141.
- Yamaguchi, M. et al. (2014), Evaluation of the effects of ozone on yield of Japanese rice (*Oryza sativa* L.) based on stomatal ozone uptake. *Environ. Pollut.*, 184, 472–480.
- Yamaguchi, M. et al. (2015), Evaluation of O<sub>3</sub> effect on net photosynthetic rate in flag leaves of rice (*Oryza sativa* L.) by stomatal O<sub>3</sub> flux and radical scavenging enzyme activities. *J. Agric. Meteorol.*, 71, 211–217.
- Yamaguchi, M., Nishi, Y., Kawada, S. & Nakashima, K. (2018), Tropospheric ozone reduces resistance of Japonica rice (*Oryza sativa* L., cv. Koshihikari) to lodging. *J. Agric. Meteorol.*, 74, 97–101.
- 山口真弘 (2021),植物に対する微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) とオゾンの影響に関する実験的研究. 大気環境学会 誌,56,25–33. https://doi.org/10.11298/taiki.56.25

- 米倉哲志 (2016)、大気環境と植物 第 3 講 農作物に対す る光化学オキシダント (オゾン)の影響. 大気環境学 会誌、51, A57–A66. https://doi.org/10.11298/taiki.51.A57
- 米倉哲志,大嶋香緒里,服部 誠,伊豆田 猛 (2000), ダイズの成長,収量,子実成分および発芽率に対する オゾンと土壌水分ストレスの単独および複合影響. 大気環境学会誌,35,36-50.
- Yonekura, T. et al. (2005a), Impacts of O<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> enrichment on growth of komatsuna (*Brassica campestris*) and radish (*Raphanus sativus*). *Phyton*, 45, 229-235.
- Yonekura, T., Shimada, T., Miwa, M., Arzate, A. & Ogawa, K. (2005b), Impacts of tropospheric ozone on growth and yield of rice (*Oryza sativa* L.). *J. Agric. Meteorol.*, 60, 1045– 1048.

原稿受領日:2023 年 5 月 17 日 掲載受理日:2023 年 6 月 23 日

#### 著者所属:

- 1. 長崎大学 環境科学部
- 2. 山梨大学大学院総合研究部
- 3. 埼玉県環境科学国際センター
- 4. 東京農工大学大学院農学研究院

### \* 責任著者:

Masahiro Yamaguchi <masah-ya@nagasaki-u.ac.jp>

## 同位体分子種分析を用いた大気硫黄循環変動の解析

## Atmospheric sulfur cycle elucidated by isotopologue measurements

## 服部祥平 1,2

大気中の硫黄循環は、大気中の硫酸(SO4<sup>2-</sup>)エアロゾルを形成することで重要です。しかし、硫黄の 起源や生成に関与する化学反応については不明な点が多いのが現状です。安定同位体の組成は、 硫黄の起源や大気酸化反応を追跡するための効果的な手段です。筆者は、独自の同位体分子(アイ ソトポログ)の分析手法を開発し、氷床コアや大気エアロゾルへ適用する他、三酸素同位体情報を導 入した 3 次元大気化学輸送モデルとの比較を用いることで、大気硫黄循環の解明を行ってきました。 特に、SO4<sup>2-</sup>の酸素同位体の質量非依存分別(Mass-independent fractionation, MIF)は、硫酸エアロゾ ルの生成反応(=酸素の起源)の解析に有効です。本稿では、三酸素同位体組成を用いた対流圏硫 酸エアロゾルの生成過程の復元と変遷解明に関して紹介する他、その他の大気硫黄循環への同位 体分子計測の研究例を紹介し、今後の研究展開に関して展望を述べます。

## 1. はじめに

この度は、日本大気化学会奨励賞を頂き、大変光 栄に思います。私は 2008 年より東京工業大学の吉 田尚弘教授の研究室に所属し、軽元素の安定同位 体分析を通じた地球化学・環境化学に関する研究を 進めてきました。研究室自体は「分析化学」を基軸と した研究室であり、研究対象は大気化学に限らず、 様々な分野が展開される研究室で育ちました。この ため、自分が大気化学の専門家を名乗るに値するか、 を自問自答しながら研究を進めてきたため、今回の 受賞は大変励みになります。本当にありがとうござい ます。

これまで,安定同位体分子の分析手法を大気試料に適用する研究を進めてきました。ただ,より意義のある研究知見を創出するためには,大気化学輸送 モデルとの比較が重要だと痛感し,2017年から GEOS-Chem 三次元大気化学輸送モデルを用いた 研究も開始しました。本原稿では,特に三酸素同位 体組成を中心とした研究を紹介し,同位体分子計測 と大気化学輸送モデルの用いた研究の一端を紹介 したいと思います。なお、受賞内容である大気硫黄 循環に関するこれまでの研究を図1にまとめました。

## 2. 硫酸エアロゾルとその生成過程

## 2.1 硫酸エアロゾル

硫酸(SO4<sup>2-</sup>)エアロゾルは、大気エアロゾルの主要 な成分の 1 つであり、放射線を散乱/吸収し、雲や降 水物の特性を雲凝結核(CCN)/氷核(IN)として変化 させることにより、気候に対する負の影響を与えます [*IPCC*, 2021]。例えば産業革命以前(1850年)から現 在まで(2014年)にかけての人為的な二酸化硫黄 (SO<sub>2</sub>)排出に伴う有効放射強制力の変化は-1.03 ± 0.37 W m<sup>-2</sup> と見積もられています [*Thornhill et al.*, 2021]。さらに、硫酸エアロゾルはロンドンスモッグや 北京へイズの発生においても重要な要素であり [*Wang et al.*, 2016]、大気汚染においても重要な役割 を有しています。さらに、酸性雨の発生に関与するこ とでも重要です[*Sequeira*, 1982]。



図1 本原稿で取り扱う大気硫黄循環。

硫酸エアゾロルは産業革命以後の SO<sub>2</sub>の排出の 増大により増加し, 1970~1980 年の全球的な汚染期 を経て欧米を中心に削減が試みられました[Crippa et al., 2018]。この SO<sub>2</sub>排出抑制が米国単独でも数十万 人の命を救ったという報告がある[Cohen et al., 2017] 一方で, 1980 年以降の SO<sub>2</sub>の排出抑制にも関わら ず, 大気中の硫酸エアロゾル濃度の減少は緩やかで あることが指摘され, 排出抑制策が効果的に作用し ていないことが問題となっています[e.g., Hand et al., 2012; Hattori et al., 2021]。

## 2.2 大気中における硫酸エアロゾル生成過程

対流圏中の SO<sub>2</sub>の酸化による SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>生成反応は, 主に(60~80%) 雲水中で起こる液相反応によって生 成されます[*Faloona*, 2009]。SO<sub>2</sub> は主に雲水に溶解 し S(IV)種(SO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)として存在し, 過 酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), オゾン(O<sub>3</sub>), 遷移金属イオン (Transition Metal Ions, TMIs, 例えば Fe(III)や Mn (II))に触媒された O<sub>2</sub> などにより SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に酸化されま す。残りの(20~40%)のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は,気相中において水 酸基ラジカル(OH)によって SO<sub>2</sub> が酸化され生成され ます[Seinfeld & Pandis, 2012]。

液相における S(IV)の酸化は, 主に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> による酸 化によって優占されていると考えられてきました。な ぜなら, S(IV) + O<sub>3</sub> 経路は, 強い pH 依存性を有して おり, 低 pH 環境(約 4-5)ではほとんど発生しないと 考えられるからです[Seinfeld & Pandis, 2012]。しかし, 大気の酸性度は全球的に不均一であり, 先の仮定は 必ずしも正しくありません。このような大気酸性度と液 相・固相での化学反応の関係は近年その重要性が 特に認識されています[Pye et al., 2020]。

大気中の硫酸生成反応の違いは、エアロゾルの気 候影響を考える上でも重要です。気相反応によって 生成された硫酸ガス(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)は、核生成によって新 しい粒子形成(NPF)に寄与し、凝結によってエアロゾ ルと雲滴の成長を促進します。他方、雲水や海塩で 生成された硫酸塩は、エアロゾルと雲滴のサイズに 影響を与えることができますが、新しい粒子を形成す ることはできません[Kaufman and Tanre, 1994]。実際、 気候モデルによるシミュレーションでは、SO<sub>2</sub> 排出量 の減少および雲の酸性度の低下に伴い、気相反応 による H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 生成が弱まることで、エアロゾルの粒径 分布を変化し結果として放射強制力も変化すること が指摘されています[*Turnock et al.*, 2019]。

## 2.3 三酸素同位体組成を用いた生成過程の解明

安定同位体比(R, たとえば<sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O や<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O)は 試料の同位体比( $R_{sample}$ )と国際標準物質の同位体 比( $R_{standard}$ )を用いて $\delta$ 値として表記されます。

 $\delta X = R_{sample} / R_{standard} - 1,$  (1) ここで, X は対象とする同位体( $^{17}O$ ,  $^{18}O$ ,  $^{34}S$ 等)で あり, δ 値はよく千分率(‰)で示されます。

酸素には<sup>16</sup>O, <sup>17</sup>O, <sup>18</sup>Oの3種の同位体が存在し ます。地球上のほとんどの物質における<sup>17</sup>Oの比率 は、質量依存分別( $\delta^{17}O = 0.52 \times \delta^{18}O$ )に従うため、  $\delta^{17}O$ 値は  $\delta^{18}O$ 値の関数として取り扱えるはずでし た。しかし、大気中の O<sub>3</sub> 生成は、この法則に従わ ず質量非依存分別(Mass-independent fractionation, MIF)により<sup>17</sup>Oを特異的に濃縮することが知られて います。このため、<sup>17</sup>Oの濃縮度合いを三酸素同位 体組成( $\Delta^{17}O = \delta^{17}O - 0.52 \times \delta^{18}O$ )として取り扱った 場合、O<sub>2</sub>や H<sub>2</sub>O は  $\Delta^{17}O$  値がほぼ 0‰であるのに 対し、O<sub>3</sub>の  $\Delta^{17}O$  値は約 25‰(末端の O 原子は約 36‰)と高くなります。

異なる酸化剤は異なる  $\Delta^{17}$ O 値を有することから, 各酸化過程によって生成する SO4<sup>2-</sup>の  $\Delta^{17}$ O 値は異 なります。本稿では,以下の4つの反応(R1からR4 式,図 2)における  $\Delta^{17}$ O 値に関して取り上げます。

 $SO_2 + OH \rightarrow \Delta^{17}O(SO_4^{2-}) = 0\%$  (R1)

$$S(IV) + O_3 \rightarrow \Delta^{17}O(SO_4^{2-}) = 6.4 \pm 0.3\%$$
 (R2)

$$S(IV) + H_2O_2 \rightarrow \Delta^{17}O(SO_4^{2-}) = 0.8 \pm 0.2\%$$
 (R3)

$$S(IV) + O_2 \rightarrow \Delta^{17}O(SO_4^{2-}) = -0.1\%$$
 (R4)

反応経路ごとの  $\Delta^{17}$ O 値に関する詳しい導出方法 は筆者らの過去の論文[*Hattori et al.*, 2021; *Ishino et al.*, 2021; *Wang et al.*, 2021]で議論されています ので, そちらを参照してください。



図2 大気中の主な硫酸生成反応とその△<sup>17</sup>O値。式番号 は本文中と同一である。

## 2.3 大気化学輸送モデル用いた解析

大気化学反応の解析には化学物質輸送モデル (Chemical Transport Model, CTM)が用いられ, 硫酸 生成過程に関しても近年活発に研究が行われていま す[例えば, 板橋, 2022]。しかし, 1990 年代まで雲水 の pH は十分低いと考えられており, CTM を用いた 研究においても S(IV)+O3 酸化反応 (R2 式) はしばし ば無視されてきました[Chin & Jacob, 1996; Koch et al., 1999]。筆者が主に用いてきた GEOS-Chem (www.geos-chem.org)では, version 12.5.0(2019 年 発表, DOI: 10.5281/zenodo.3403111)において雲水 の pH が計算できるようになり, 液相での SO42-生成に 関しても pH の変化を考慮した解析が可能となりまし た。筆者は、このモデルにおいて各生成反応ごとの 硫酸を別々に保存するように改良し, Δ<sup>17</sup>O 値を計算 できるようにした上で観測と比較する研究を行ってき ました[e.g., Hattori et al., 2021; Ishino et al., 2021; *Wang et al.*, 2021]<sub>o</sub>

また、人為的排出インベントリの開発が進んだことで、1750年から現在までの人為起源由来物質の排出量を変化させたシミュレーションが可能になりました。Community Emissions Data System (CEDS)を使用して開発された1750年から2014年にかけて反応性ガス(例えば、CO、CH4、NH3、NOx、SO2、非メタン炭化水素化合物など)のインベントリ[Hoesly et al., 2018]を活用することで、筆者らは、気象場を一定にした上で、人為物質の排出量のみを変化させ、大気化学反応の歴史的変遷を解析しています[Hattori et

*al.*, 2021; *Zhai et al.*, 2021]<sub>o</sub>

最近では、大気質モデル The Community Multiscale Air Quality Modeling System (CMAQ, https://www.epa.gov/cmaq)にも同様の硫酸生成過程 を追跡するスキームを確立し、東アジア領域の大気 化学研究も開始しています[*Itahashi et al.*, 2022]。

## 3. 三酸素同位体組成の大気硫黄循環研究へ の応用例

## 3.1 グリーンランド氷床コアへの適用

上述してきたように、1980 年以降の SO<sub>2</sub> 排出抑制 にも関わらず硫酸エアロゾル濃度減少が鈍化してい ることが知られていおり、その要因の特定は今後の大 気化学政策を効果的に策定する上でも重要です。そ こで、この要因を特定し、メカニズムを理解するため、 筆者はグリーンランド南東ドーム(SE-Dome)で掘削さ れたアイスコア[*lizuka et al.*, 2016; *lizuka et al.*, 2018] の硫酸のΔ<sup>17</sup>O 値を分析することで、過去の硫酸生成 過程の変遷の復元に取り組みました。

その結果, 1970 年代後半から現在にかけて SO42-

の $\Delta^{17}O$ 値が 1.0‰から 1.7‰に上昇したことが確認さ れました(図 3a)。この SO4<sup>2-</sup>の $\Delta^{17}O$ 値の上昇は,  $\Delta^{17}O$ 値が 6.4‰と高い SO2の液相 O3酸化(R2 式)の 寄与率が 10~15%ほど高まっている観測的な証拠で す。R2 式の反応は、大気中の酸性度が低い(アルカ リ性度が高い = 雲水液相の pH が高い)ほど反応速 度が速いことが知られています[Seinfeld & Pandis, 2012]。実際, 1970年代以降の SO2排出量の削減に よって、大気中の酸性物質の濃度は低下してきたの に対し、アンモニア(NH<sub>3</sub>)などのアルカリ性物質の濃 度は逆に増加しており、大気中の酸性度は低下傾向 (液相の pH は上昇傾向)にあります。すなわち、大気 酸性度の上昇により R2 式の反応が起きやすくなる環 境が発生し、結果として SO4<sup>2-</sup>生成効率が高まってい ると考えられます。

図 3b,cはGEOS-Chemを用いて、1964年から2013 年までの大気中での SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>生成効率( $\eta$ :グリッド内に ける硫酸生成量( $P(SO_4^{2-})$ と利用できる SO<sub>2</sub> 量(S(SO<sub>2</sub>)の比率)を評価したものです。その結果からも、 Eastern North America(ENA)域と Western Europe



図 3 グリーンランド南東ドーム(SE-Dome)コアにおける SO₄<sup>2-</sup>のΔ<sup>17</sup>O 値の復元結果(a)。GEOS-Chem モデルによって計算さ れた Eastern North America (ENA)域(b)と Western Europe(WE)域(c)における SO₂ から SO₄<sup>2-</sup>への反応効率(η)。*Hattori et al.*, [2021]より改変して掲載した。

(WE)域の両方で, 1973 年から 2013 年にかけて SO4<sup>2-</sup>生成効率が10~15%上昇し, その要因にR2反 応の寄与増大が関わっていることが確認されました。 さらに, ENA と WE で SO4<sup>2-</sup>生成に寄与する硫酸生 成過程の割合が異なることから, 大気化学反応や SO4<sup>2-</sup>生成効率には地域差が見られ, 効果的な削減 達成には地域の状況に沿った排出規制策が必要で あることも明らかとなりました[*Hattori et al.*, 2021]。

このような過去の大気化学を復元する上でアイスコ アに保存されている SO4<sup>2</sup>と $\Delta^{17}O$ 値はほぼ唯一の研 究媒体と考えられてきました。しかし,最近露頭の岩 石から特殊な化学抽出によって大気中で生成された 硫酸エアロゾルとその同位体組成を復元する方法が 開発され,産業革命より以前(特に人新世以前)の大 陸内陸の $\Delta^{17}O(SO4^2)$ 値が現在の大気での値よりも 高かったことが明らかとなりました[Peng et al., 2023]。 産業革命以前は,現在に比べて酸性物質の排出が 低く液相 pH が高かったことが予想され,過去の大気 では気相反応よりも液相反応が重要であった可能性 が高いと考察することができます。すなわち,過去の 硫酸エアロゾルでは気相・液相の寄与が現在と異な り,粒径分布やそれに伴う雲生成や気候影響も異な っていたことも予測できます。過去の硫酸エアロゾル がどの程度地球の気候にとって重要であったか,興 味がつきません。その理解のためにも南大洋などの 極域の大気硫黄循環研究が重要であり,今後も取り 組んでいきたいと考えています。

#### 3.2 東アジア域における観測研究

東アジア域における硫酸エアロゾルは,中国など の強力な排出域から大気の下流域に位置する日本 などへ長距離輸送されるため,越境大気汚染の観点 からも重要です[例えば,板橋,2022]。しかし,3.1 で 論じたとおり,欧米では1970年代以降の排出抑制に も関わらず効率的な硫酸エアロゾルの削減が達成さ れていません。近年,東アジアの SO<sub>2</sub> 排出量は最近 減少し始めていますが,今後の硫酸エアロゾル動態 を予測するにはモデル内の SO<sub>4</sub>2-生成過程プロセス を検証することが重要です。

このため、筆者らは 2015 年から能登半島に位置 する金沢大学の能登スーパーサイト((NOTO Ground-base Research Observatory:NOTOGRO)に おけるエアロゾル採取を実施し、そのSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の $\Delta^{17}$ O値 の分析を行いました。その結果と CMAQ モデルとの 比較をしました(図 4a, b)。デフォルトの CMAQ モデ ルで計算された  $\Delta^{17}$ O 値(黒線, Experiment A)は過



図 4 NOTOGRO における硫酸エアロゾル濃度(a)及びそのΔ<sup>17</sup>O 値(b)の観測とモデルでの比較。異なる CMAQ モデルの設 定(Experiment A, B, and C)における各 SO4<sup>2-</sup>生成過程の寄与率(c-e)。*Itahashi et al.*, [2022]より改変して掲載した。

小評価傾向にありました。そこで、東アジア域で特徴 的な 2 つのファクター: (1)タクラマカン砂漠やゴビ砂 漠から供給される大気ダストによる大気酸性度の変 化(Experiment B で考慮)すること、(2)東アジアでは モデルのデフォルトよりも高い鉄の溶解度を有するこ と、を考慮し改良したモデル(黄色線, Experiment C において考慮)に改良することで観測とモデルの  $\Delta^{17}$ O値がより一致することを明らかにしました(図 4b) [*Itahashi et al.*, 2022]。図 4c, d, e を比較していただけ るとわかるとおり、デフォルトの CMAQ では気相反応 をより重視してしまっており、液相反応が正しく導入 できていない部分を  $\Delta^{17}$ O 値から検証することで改善 することができたと言えます。

## 4. その他の大気硫黄循環研究

## 4.1 大規模火山噴火の特定と規模復元

1991 年のピナツボ火山噴火では, SO2 を含む大量の噴煙が下部成層圏に届き, 成層圏硫酸エアロゾル層を形成しました[*Mills et al.*, 2016]。このような大規模火山噴火では, 硫酸エアロゾルにより 1~2 年かけて全球の地球表面平均気温が 0.1~0.5℃低下したことが知られています [*Robock*, 2000]。

過去の火山噴火記録を復元する手法として, 南極 など極域のアイスコアの SO4<sup>2-</sup>濃度は有効な指標です。 しかし, SO4<sup>2-</sup>濃度だけからはその火山が「成層圏ま で到達して地球を冷やした大規模噴火」か「対流圏 界面までしか到達せず気候影響は限定的であった 小規模噴火」であったかを区別することは困難でした。

成層圏で発生する SO<sub>2</sub> 光化学反応では生成され る硫酸に <sup>33</sup>S が異常濃集されることが知られています [Baroni et al., 2007; Hattori et al., 2013; Whitehill et al., 2015]。この手法を用い南極アイスコアから過去 2600 年の火山性の SO<sub>4</sub><sup>2</sup>ビークの硫黄同位体異常 ( $\Delta^{33}$ S  $\neq$  0)を分析することで,対流圏噴火と成層圏噴 火を区別しました[Gautier et al., 2019]。

筆者は上記研究の中で,<sup>33</sup>Sの分析から大規模噴 火と判定された試料のうち14個の硫酸ピークのΔ<sup>17</sup>O 値の分析を担当し、そのうち 11 試料は  $\Delta^{17}$ O 値が 3 ~5‰と高い値を示したのに対し、1259 CE、575 CE、 426 BCE という3 つの火山ピークでは 0.5~0.8‰と低 いことを発見しました。 $\Delta^{17}$ O 値が低い3 回の噴火は、 他の成層圏火山噴火よりもさらに巨大な噴火であっ たことが予測されることから、より高い高度まで噴煙が 到達したり、大量のハロゲン化合物が大気注入され たりすることで、通常と異なる大気酸化過程により生 成した SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の  $\Delta^{17}$ O 値が低かったのだと考えられま す。このように、過去 2600 年に地球規模の気候影響 を引き起こした成層圏火山噴火を区別し、 $\Delta^{17}$ O 値か らその規模も推定する手法が確立されています。

#### 4.2 硫化カルボニルのミッシングソースの特定

硫化カルボニル(COS もしくは OCS)は、対流圏に 約 500ppt 存在する大気硫黄化合物です。また対流 圏で安定であるため、成層圏に輸送され、成層圏硫 酸エアロゾルの主たる硫黄供給源として地球の負の 放射強制力に寄与しています。筆者は成層圏におけ る COS 分解反応における硫黄同位体分別を吸収断 面積の測定[Hattori et al., 2011]、チャンバー実験 [Hattori et al., 2012]、計算化学[Schmidt et al., 2013; Schmidt et al., 2012]から明らかにしてきました。これら の知見から、COS が成層圏硫酸エアロゾルの起源と して同位体的に矛盾しないことを明らかとしています。 また、成層圏硫酸エアロゾルは、特に近年になって 増加していることが知られており[Kremser et al., 2016]、 硫化カルボニル濃度の増加との関連が指摘されてい ます。

硫化カルボニルの対流圏における起源(ソース)と しては,海洋生物からの放出,山火事などのバイオ マス燃焼,そして人為活動からの放出が知られてい ましたが,約60%の起源が不明,つまりミッシングソー スが存在していることが指摘されています[Whelan et al., 2018]。その起源を特定するため,筆者は安定同 位体分析計(IRMS)を用いて S<sup>+</sup>フラグメントを測定す ることで,世界で初めて COS の硫黄同位体分析する 手法を開発しました[Hattori et al., 2014]。この手法を 大容量大気濃縮法[Kamezaki et al., 2019]と組み合わ せ,東アジア域へ応用しました。その結果, COS のミ ッシングソースに対して人為起源が重要な寄与を有 していることが明らかになりました[Hattori et al., 2020]。

## 5. まとめと今後の展望

新しい同位体分子の分析手法を開発し、大気試 料を分析することで、これまで得られなかった起源や 大気化学反応の情報を抽出することができます。こ れまで主に用いてきた軽元素安定同位体分析に用 いられてきた安定同位体比質量分析計(IRMS)だけ でなく、より感度が高いマルチコレクター型誘導結合 プラズマ質量分析計(MC-ICP-MS)やオービトラップ 質量分析計の活用による高時間解像度の記録復元 や新しい同位体指標の開発がすでに始まっています。 IRMSを用いた分析では対象化合物のガス化が必須 であるのに対し、MC-ICP-MS やオービトラップ質量 分析計は溶液の導入が可能であり、溶液中のエアロ ゾル化合物の分析と相性が良く、今後の大気硫黄循 環研究への応用が期待されます。

特に、オービトラップ質量分析計を用いた  $SO_4^{2-}$ や $NO_3^{-}のクランプトアイソトープ(3^4S-1^8O や 1^5N-1^8O を含むより存在度の低い同位体分子種)の計測法も開発され始めています[$ *Hilkert et al.*, 2021;*Neubauer et al.*, 2020]。オービトラップ質量分析計による同位体分子計測の可能性について、様々な分野の研究者と共に総説を最近発表したので、そちらを参考にしてください[*Neubauer et al.*, 2023]。

また,個人的な見解ですが,同位体分析計測には 観測から得られる時間や空間解像度に制限がある場 合が多いと感じます。このため,得られた情報や知見 を地域的・全球的な現象解明に外挿するためには, モデル解析を組み合わせた総合的な研究の深化が 必要です。専門的な技術や知見を持つことはもちろ ん重要ですが,複数の手法を組み合わせ,明らかに したい現象を解明するために必要なスキルを持った 人材を育成することが、より重要であると考えています。 謝辞

私がこれまで研究者として活動してこられたのは, 多くの共同研究者の皆さんに支えられているおかげ です。特に、大気化学会には憧れの先輩方が多くい らっしゃり,分野の国際的な重要性も含め,自分が取 り組むべき研究を考える大変貴重な場所でした。とり わけ学生時代に分析手法の開発が上手くいかなか った時,大気化学討論会で,「吉田研の役割は新し い分析技術の開発から大気化学の新しい情報を引 き出すことだ」と言ってくださった方の言葉は心の支 えとなりました。また、2021年に出した主著論文に対 して「服部さんらしい論文だよね」と感想を寄せてくだ さった言葉も,自分の強い支えになっています。この ように偶発的に自分の強い動機づけに作用する言葉 をいただけるのが、学会の良さだと思っています。本 来,受賞時の謝辞ではお世話になってきた皆さんの お名前を一人ひとり紹介すべきかとも思いましたが、 多くの会員の方々に等しく感謝の意を持っているた め,特定の名前をあげることは避けます。

この3年間はコロナ禍により予定していたフィール ド観測研究がほとんどキャンセルになった上,任期付 き助教であったために公募戦線における転職活動や 第一子誕生による生活環境の変化など,目がまわる ような日々でした。しかし,同じ環境であれば気づけ ないことにも気づけた貴重な期間でもありました。

なにより、新しいことに挑戦することが大切だと思う ようになりました。そういう意味で、「できること」や「得 意なこと」を続けて、共同研究や学生さんの教育など (だけ)で自分を忙しくして"偽りの充実感"を得てしま わずに、挑戦的な研究者で居続けるにはどうしたらい いかを本気で考えました。そのため、一度あれこれ捨 てて、かつ暇になって個の力を高めたいとも思えたの も、海外転職の理由の一つでした。実際、南京大学 に転職してからは、1日5通程度しかメールが来なく なり、忙しいという言い訳はほとんどできません(笑)。

そんなわがままな海外移籍に付き合ってくれてい

る妻には心から感謝しています。慣れない土地への 引っ越しと子育てに奮闘してくれていて,頭が下がる ばかりです。また,海外の幼稚園で親より早く言語を 習得し新しい友達を作る柔軟さで私を励ましてくれて いる娘にも感謝しています。父も負けてられないです。

研究者として、大気化学者としての未熟さに自信 が持てない部分も多くありますが、自分なりの方法で 新しい刺激を作り出していきたいと思っています。近 い将来、突然「こんなこといっしょにやりませんか!」 と話しかけることがあるかもしれませんが、その際は引 き続きご支援いただけると幸いです。

## 参考文献

- Baroni, M., M. H. Thiemens, R. J. Delmas, & J. Savarino (2007), Mass-independent sulfur isotopic compositions in stratospheric volcanic eruptions, *Science*, 315(5808), 84-87.
- Chin, M., & D. J. Jacob (1996), Anthropogenic and natural contributions to tropospheric sulfate: a global model analysis, *J. Geophys. Res.*, 101(D13), 18,691-618,699.
- Cohen, A. J., M. Brauer, R. Burnett, H. R. Anderson, J. Frostad, K. Estep, K. Balakrishnan, B. Brunekreef, L. Dandona, & R. Dandona (2017), Estimates and 25-year trends of the global burden of disease attributable to ambient air pollution: an analysis of data from the Global Burden of Diseases Study 2015, *The Lancet*, 389(10082), 1907-1918.
- Crippa, M., et al. (2018), Gridded emissions of air pollutants for the period 1970–2012 within EDGAR v4.3.2, *Earth Syst. Sci. Data*, 10(4), 1987-2013.
- Faloona, I. (2009), Sulfur processing in the marine atmospheric boundary layer: A review and critical assessment of modeling uncertainties, *Atmospheric Environment*, 43(18), 2841-2854.
- Gautier, E., J. Savarino, J. Hoek, J. Erbland, N. Caillon, S. Hattori, N. Yoshida, E. Albalat, F. Albarede, & J. Farquhar (2019), 2600-years of stratospheric volcanism through sulfate isotopes, *Nature Communications*, 10(1), 466.
- Hand, J. L., B. A. Schichtel, W. C. Malm, & M. L. Pitchford (2012), Particulate sulfate ion concentration and SO<sub>2</sub> emission

trends in the United States from the early 1990s through 2010, Atmos. Chem. Phys., 12(21), 10353-10365.

- Hattori, S., S. O. Danielache, M. S. Johnson, J. A. Schmidt, H. G. Kjaergaard, S. Toyoda, Y. Ueno, & N. Yoshida (2011), Ultraviolet absorption cross sections of carbonyl sulfide isotopologues OC<sup>32</sup>S, OC<sup>33</sup>S, OC<sup>34</sup>S and O<sup>13</sup>CS: isotopic fractionation in photolysis and atmospheric implications, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(19), 10293-10303.
- Hattori, S., et al. (2021), Isotopic evidence for acidity-driven enhancement of sulfate formation after SO<sub>2</sub> emission control, *Science Advances*, 7(19), eabd4610.
- Hattori, S., K. Kamezaki, & N. Yoshida (2020), Constraining the atmospheric OCS budget from sulfur isotopes, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(34), 20447-20452.
- Hattori, S., J. A. Schmidt, M. S. Johnson, S. O. Danielache, A. Yamada, Y. Ueno, & N. Yoshida (2013), SO<sub>2</sub> photoexcitation mechanism links mass-independent sulfur isotopic fractionation in cryospheric sulfate to climate impacting volcanism, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *110*(44), 17656-17661.
- Hattori, S., J. A. Schmidt, D. W. Mahler, S. O. Danielache, M. S. Johnson, & N. Yoshida (2012), Isotope Effect in the Carbonyl Sulfide Reaction with O(<sup>3</sup>P), *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(14), 3521-3526.
- Hattori, S., A. Toyoda, S. Toyoda, S. Ishino, Y. Ueno, & N. Yoshida (2014), Determination of the sulfur isotope ratio in carbonyl sulfide using gas chromatography/isotope ratio mass spectrometry on fragment ions <sup>32</sup>S<sup>+</sup>, <sup>33</sup>S<sup>+</sup>, and <sup>34</sup>S<sup>+</sup>, *Analytical Chemistry*, 87(1), 477-484.
- Hilkert, A., J. K. Böhlke, S. J. Mroczkowski, K. L. Fort, K. Aizikov, X. T. Wang, S. H. Kopf, & C. Neubauer (2021), Exploring the Potential of Electrospray-Orbitrap for Stable Isotope Analysis Using Nitrate as a Model, *Analytical Chemistry*, 93(26), 9139-9148..
- Hoesly, R. M., et al. (2018), Historical (1750–2014) anthropogenic emissions of reactive gases and aerosols from the Community Emissions Data System (CEDS), *Geosci.*

Model Dev., 11(1), 369-408.

- Iizuka, Y., S. Matoba, T. Yamasaki, I. Oyabu, M. Kadota, & T. Aoki (2016), Glaciological and meteorological observations at the SE-Dome site, southeastern Greenland Ice Sheet, *Bulletin* of Glaciological Research, 34, 1-10.
- Iizuka, Y., R. Uemura, K. Fujita, S. Hattori, O. Seki, C. Miyamoto, T. Suzuki, N. Yoshida, H. Motoyama, & S. Matoba (2018), A 60 Year Record of Atmospheric Aerosol Depositions Preserved in a High-Accumulation Dome Ice Core, Southeast Greenland, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 123(1), 574-589.
- IPCC (2021), Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Ishino, S., et al. (2021), Regional Characteristics of Atmospheric Sulfate Formation in East Antarctica Imprinted on <sup>17</sup>O-Excess Signature, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *126*(6), e2020JD033583.
- 板橋秀一 (2022),数値モデルと観測の統合解析に基づく 越境大気汚染の変調に関する研究の推進,大気化学研究, 046A04.
- Itahashi, S., S. Hattori, A. Ito, Y. Sadanaga, N. Yoshida, & A. Matsuki (2022), Role of Dust and Iron Solubility in Sulfate Formation during the Long-Range Transport in East Asia Evidenced by <sup>17</sup>O-Excess Signatures, *Environmental Science* & *Technology*, 56(19), 13634-13643.
- Kamezaki, K., S. Hattori, E. Bahlmann, & N. Yoshida (2019), Large-volume air sample system for measuring 34S/32S isotope ratio of carbonyl sulfide, *Atmos. Meas. Tech.*, 12(2), 1141-1154.
- Kaufman, Y. J., and D. Tanre (1994), Effect of variations in super-saturation on the formation of cloud condensation nuclei, *Nature*, 369(6475), 45-48.
- Koch, D., D. Jacob, I. Tegen, D. Rind, & M. Chin (1999), Tropospheric sulfur simulation and sulfate direct radiative

forcing in the Goddard Institute for Space Studies general circulation model, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *104*(D19), 23799-23822.

- Kremser, S., et al. (2016), Stratospheric aerosol—Observations, processes, and impact on climate, *Reviews of Geophysics*, 54(2), 278-335.
- Mills, M. J., et al. (2016), Global volcanic aerosol properties derived from emissions, 1990–2014, using CESM1(WACCM), *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 121(5), 2332-2348.
- Neubauer, C., et al. (2020), Stable Isotope Analysis of Intact Oxyanions Using Electrospray Quadrupole-Orbitrap Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 92(4), 3077-3085.
- Neubauer, C., et al. (2023), Discovering Nature's Fingerprints: Isotope Ratio Analysis on Bioanalytical Mass Spectrometers, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 34(4), 525-537.
- Peng, Y., S. Hattori, P. Zhuo, H. Ma, & H. Bao (2023), Record of pre-industrial atmospheric sulfate in continental interiors, *Nature Geoscience*, doi:10.1038/s41561-023-01211-5.
- Pye, H. O. T., et al. (2020), The acidity of atmospheric particles and clouds, *Atmos. Chem. Phys.*, 20(8), 4809-4888.
- Robock, A. (2000), Volcanic eruptions and climate, *Reviews of geophysics*, 38(2), 191-219.
- Schmidt, J. A., M. S. Johnson, S. Hattori, N. Yoshida, S. Nanbu, & R. Schinke (2013), OCS photolytic isotope effects from first principles: sulfur and carbon isotopes, temperature dependence and implications for the stratosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(3), 1511-1520.
- Schmidt, J. A., M. S. Johnson, Y. Jung, S. O. Danielache, S. Hattori, & N. Yoshida (2012), Predictions of the sulfur and carbon kinetic isotope effects in the OH+OCS reaction, *Chemical Physics Letters*, 531, 64-69.
- Seinfeld, J. H., & S. N. Pandis (2012), Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, John Wiley & Sons.
- Sequeira, R. (1982), Acid rain: An assessment based on acid-

base considerations, Journal of the Air Pollution Control Association, 32(3), 241-245.

- Thornhill, G. D., et al. (2021), Effective radiative forcing from emissions of reactive gases and aerosols – a multi-model comparison, *Atmos. Chem. Phys.*, 21(2), 853-874.
- Turnock, S. T., G. W. Mann, M. T. Woodhouse, M. Dalvi, F. M. O'Connor, K. S. Carslaw, & D. V. Spracklen (2019), The Impact of Changes in Cloud Water pH on Aerosol Radiative Forcing, *Geophysical Research Letters*, 46(7), 4039-4048.
- Wang, G., et al. (2016), Persistent sulfate formation from London Fog to Chinese haze, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(48), 13630-13635.
- Wang, K., S. Hattori, M. Lin, S. Ishino, B. Alexander, K. Kamezaki, N. Yoshida, & S. Kang (2021), Isotopic constraints on atmospheric sulfate formation pathways in the Mt. Everest region, southern Tibetan Plateau, *Atmos. Chem. Phys.*, 21(10), 8357-8376.
- Whelan, M. E., et al. (2018), Reviews and syntheses: Carbonyl sulfide as a multi-scale tracer for carbon and water cycles, *Biogeosciences*, 15(12), 3625-3657.
- Whitehill, A. R., B. Jiang, H. Guo, & S. Ono (2015), SO<sub>2</sub> photolysis as a source for sulfur mass-independent isotope signatures in stratospehric aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 15(4), 1843-1864.
- Zhai, S., et al. (2021), Anthropogenic Impacts on Tropospheric Reactive Chlorine Since the Preindustrial, *Geophysical Research Letters*, 48(14), e2021GL093808.

原稿受領日: 2023年5月9日 掲載受理日: 2023年6月2日

#### 筆者所属:

- 1. 南京大学 国際同位体効果研究センター
- 2. 南京大学 地球科学与工程学院
- \* 責任筆者:

Shohei Hattori <a href="https://www.shohei.edu.cn">https://www.shohei.edu.cn</a>

## 第28回大気化学討論会のお知らせ

## 中山智喜<sup>1</sup>\*,長濱智生<sup>2</sup>,竹谷文一<sup>3</sup>,入江仁士<sup>4</sup>,薮下彰啓<sup>5</sup>,江口菜穂<sup>5</sup>, 原圭一郎<sup>6</sup>,石戸谷重之<sup>7</sup>,江波進一<sup>8</sup>

第28回大気化学討論会を2023年11月20日~ 22日に長崎県長崎市で開催いたします。対面での ロ頭発表およびポスター発表を実施予定です。また、 懇親会(11月21日夕方)および雲仙巡検(11月19日,オプション)も行う予定です。「長崎」を感じつつ、 じっくり議論や研究交流を行って頂けるように準備を 進めています。皆様のご参加をお待ちしております。

- 主催:日本大気化学会,名古屋大学宇宙地球環境研究所(ISEE)
- 共催: 長崎大学 環境科学部(予定)
- 会場: チトセピアホール(長崎県長崎市)
- 日程: 2023 年 11 月 20 日(月)午後(13:00 頃)から 22 日(水)午後(16:00 頃)までの予定
- 開催形式:対面開催の予定

(対面で活発な議論を行っていただくために 原則現地のみの開催を予定していますが、や むを得ない事情で現地参加ができない方の ために口頭発表のみのリアルタイム映像配信 を検討しています。)

- 懇親会: 11 月 21 日(火)夕方に長崎市中心部で開 催予定です。
- 保育支援: 討論会開催期間中に保育支援を実施し ます。
- 雲仙巡検(オプション): 11 月 19 日(日)に日帰りで 貸し切りバスを利用して雲仙岳(雲仙ロープウ ェイ)および雲仙地獄を訪問予定です(雨天 決行の予定)。長崎駅,長崎空港(諫早駅の 可能性もあり)の希望する方に集合頂く予定 です。当日 9:30 頃に長崎空港に到着する便 で間に合うように集合時間を設定予定です。



西洋・東洋の文化と豊かな自然が入り混じる街「長崎」を 感じつつ,活発な議論や交流ができる機会となればと考え ています。

また, 18:30 頃に長崎駅で解散予定です。 宿泊・交通: 各自で手配頂けますよう, お願いします。 <u>観光・修学旅行シーズンのため, お早めに宿</u> <u>泊・交通(航空券等)の確保</u>をご検討下さい。

詳細は以下の第 28 回大気化学討論会 Web サイト でご確認ください。

https://jpsac.org/symposium/28th\_touronkai\_2023/

<u>開催までのスケジュール予定</u> 参加費・申込方法の詳細公開:8月 講演・参加申込受付開始:8月 講演申込および予稿原稿送付〆切:9月中旬 参加申込・振込の早期〆切:9月中旬 講演プログラム発表:10月上旬 講演申込・振込の最終〆切:10月中旬

講演および参加の申込は第28回大気化学討論会 Web サイトで受け付ける予定です。8月以降にWEB サイトで内容をご確認の上,講演申込,参加登録お よび振込をお願いします。 \*1 講演発表は会員のみ可能です。

- \*2 当日参加受付はなしの予定ですので, 事前に 参加申込・振込をよろしくお願いします。
- \*3 新型コロナ感染症の状況によっては予定が変更 される可能性があることを予めご了承下さい。

問合せ先:〒852-8521 長崎県長崎市文教町 1-14 長崎大学 環境科学部 第 28 回大気化学討論会事 務局 <meeting2023-jpsac.org>

大会実行委員会(LOC):中山智喜(代表,長崎大学)· 長濱智生(名古屋大学)·竹谷文一(海洋研究開発機 構)·入江仁士(千葉大学)·薮下彰啓·江口菜穂(九州 大学)·原圭一郎(福岡大学)

プログラム委員:石戸谷重之(主担当,産業技術総合研究所)・江波進一(筑波大学)・入江仁士(千葉大学)・中山智喜(長崎大学)

## 著者所属:

- 1. 長崎大学
- 2. 名古屋大学
- 3. 海洋研究開発機構
- 4. 千葉大学
- 5. 九州大学
- 6. 福岡大学
- 7. 産業技術総合研究所
- 8. 筑波大学

## \* 責任著者:

Tomoki Nakayama <t-nakayama@nagasaki-u.ac.jp>

## 2023 年度日本大気化学会奨励賞 受賞候補者推薦募集

日本大気化学会では下記の通り,日本の大気化学 分野の発展を担う若手研究者を奨励するため,第19 回(2023年度)奨励賞受賞候補者の募集を行います。 皆様からの推薦(自薦,他薦を問いません)をお願い 致します。推薦書類は日本大気化学会事務局までE メール(jpsac-post@as.bunken.co.jp)または郵便でお 送り願います。

#### 募集要項

- 選考対象は大気化学の分野で優れた研究を行った本会会員(学生会員を含む)で、原則として、 2023年4月1日現在で満39歳以下または学位取 得後10年未満の者。(※応募回数に制限はあり ません。過去の業績ばかりでなく将来性も含めて 選考を行いますので、学生を含めた若い世代からの応募も歓迎致します。)
- 2. 推薦資料は下記の事務局宛にEメールまたは郵 便で提出。

〒162-0801

東京都新宿区山吹町358-5 アカデミーセンター 日本大気化学会事務局宛

E-mail: jpsac-post@as.bunken.co.jp

- 2. 推薦資料は次の5つの項目を含んだA4用紙とする(メールの場合、1つのPDFにまとめてパスワードをかけたものを添付し、別メールでパスワードを送る)。
  - (1) 会員番号
  - (2) 略歴(年齢や推薦対象研究の実施との対応 が分かる程度の学歴・職歴など)
  - (3) 推薦対象とする研究課題名(和文と英文の両方を記載)

- (4) 推薦理由(和文または英文。和文の場合 1200字程度,英文の場合600words程度)
- (5) 業績リスト
  - (a) 全論文リスト(筆頭論文・責任著者論文と それ以外に分ける。出版済み・受理済み のみ。査読の有無を付記。)
  - (b) 主な学会発表(国際・国内に分類し、ロ 頭・ポスター・招待講演を付記),著書、 外部資金獲得状況、その他特記事項(2 ページ以内)
- 4. 推薦資料提出の締め切り:<u>2023年7月31日</u>
   注)
  - ・選考の段階で, 選考委員会から追加資料の提 出を求められた場合には, その指示に従って下 さい。
  - ・提出された資料は返却致しません。
  - ・資料は奨励賞の選考以外には使用致しません。

過去の受賞者および大気化学会奨励賞に関する細 則については、日本大気化学会HP: https://jpsac.org/activity/prize/jpsac-incentive-award/ https://jpsac.org/about/rule/ をご参照ください。

> 日本大気化学会 表彰委員長

## (日本大気化学会 運営委員会)

## 第1回日本大気化学会論文賞の選考結果について

受賞論文: Global and Arctic effective radiative forcing of anthropogenic gases and aerosols in MRI-ESM2.0, *Progress in Earth and Planetary Science*, 7, 38, https://doi.org/10.1186/s40645-020-00348-w, 2020.

**著者**: Oshima, N.(責任著者), Yukimoto, S., Deushi, M., Koshiro, T., Kawai, H., Tanaka, T. Y., and Yoshida, K.

受賞理由:人為起源気体やエアロゾルは地球の放射 収支を変化させ,気候変動を引き起こす。従来の気 候モデルでの有効放射強制力(ERF)推定における 最大の不確定要因は, エアロゾルと雲に関わる要因 であり, 信頼性の高いモデルによるERF推定の重要 性が指摘されてきた。また従来のモデルでは北極域 のエアロゾルの再現が困難であったため、北極域に おけるERF推定の精度は不十分であった。Oshima et al. [2020]はエアロゾル・放射・雲過程を含む新たに 開発した気象研究所地球システムモデル(MRI-ESM2)を用い、産業革命前を基準とした現在の温室 効果気体・反応性気体・エアロゾルなど気候変動をも たらす各駆動要因のERFを総合的に推定した。同モ デルは,北極評議会の北極圏監視評価プログラム作 業部会(AMAP)のモデル相互比較において北極域 のエアロゾルの再現性が良いことが示されている。ま た,全球的にも雲の表現に関して顕著な改善がなさ れ,第6期結合モデル相互比較計画(CMIP6)に参 加したモデルとの比較結果から,放射収支や地上気 温の再現性が良いモデルであることが示されている。

Oshima et al. [2020]はエアロゾルのERF推定において最新の解析手法を導入し、エアロゾルー放射相互作用、エアロゾルー雲相互作用(ERFaci)、エアロゾルを要因とする地表面アルベド変化による寄与を

区別した。これらの推定値は「気候変動に関する政府間パネル第6次評価報告書」(IPCC AR6)に記載された。また北極域でのERF推定では、ブラックカーボン(BC)が二酸化炭素に次いで二番目に大きい正のERFを持ち、地表面アルベド低下効果が主要な寄与を持つことを明らかにした。本論文により、北極域で信頼性の高い各要因のERF推定ができたことは特筆すべき重要な成果である。

本論文では,主に人為起源BCを要因とする上層 雲の氷晶数濃度の増大により,特に熱帯対流域にお いて顕著な負の短波ERFaciと正の長波ERFaciが現 れるメカニズムを初めて明らかにした。放射収支の観 点では,これらの正負の強制力は互いに大部分が相 殺されるが, 上層の氷雲は顕著な長波放射による大 気加熱を引き起こす。また, 人為起源BCによる大気 放射加熱は,全球降水量の減少と大気の安定化を 引き起こし, エアロゾルの大気寿命と空間分布を変 化させることで、大気加熱自身に影響を及ぼす。この ようなBCに起因した気候応答メカニズムの発見は、 気候変動研究における新しい視点からの独自性の 高い成果である。エアロゾルと氷雲の相互作用を扱う モデルは、世界の最新のCMIP6モデルでも数種類と 限られ、本論文で示唆されたエアロゾルと氷雲の相 互作用の重要性は、今後の大気化学的見地からの 気候変動研究の方向性を示している。

論文出版後約2年での本論文の被引用回数は多 く,前述の世界的な評価報告書に貢献するなど,日 本の大気化学-気候変動研究の国際的貢献を示し ている。以上の理由により,日本大気化学会は本論 文に同賞を授与する。

(日本大気化学会運営委員会)

## JpGU 2023「大気化学」セッション開催報告

坂本陽介<sup>1,2,3,\*</sup>,内田里沙<sup>4</sup>,岩本洋子<sup>5</sup>,石戸谷重之<sup>6</sup>

日本地球惑星科学連合(JpGU) 2023 年大会 (JpGU- Meeting 2023)は、2023 年5月21日から5 月26日に昨年と同じくハイブリッド形式(幕張メッセ会 場+オンライン)での開催となりました。大気化学セッ ションには、54 件の投稿(招待講演2件,奨励賞受 賞講演1件、ロ頭25件、ポスター29件)があり、5月 22日にロ頭セッション4コマ(1コマ75分)および、 ポスターフラッシュトークセッションの3コマ(1コマ15 分)、5月23日にロ頭セッション1コマ、オンラインポ スターセッションを1コマ実施しました。

ロ頭発表セッションの現地会場では 40~50 名,オ ンライン会場には 20 名以上の参加があり,活発な議 論が繰り広げられました。

関連研究分野で精力的に研究を進められている2 名の研究者による招待講演を実施しました。池盛文 数博士(名古屋市環境科学調査センター)には、「ニ トロ芳香族炭化水素類の野外観測と新規人為起源 SOA トレーサーへの展開」、仁科一哉博士(国立環 境研究所)には、「反応性窒素問題の国際動向と反 応性窒素の陸面-大気プロセスの不確実性」というタ イトルでご講演頂きました。

また,昨年度の大気化学討論会でご都合の合わ なかった服部祥平博士(南京大学)には,奨励賞受 賞記念講演として「同位体分子種分析を用いた大気 硫黄循環変動の解析」というタイトルでご講演いただ きました。

ロ頭発表セッション終了後には別会場でポスター 発表が行われ、参加者も多く非常に活発な議論が繰 り広げられました。また、オンラインポスターセッション では、Zoomのブレークアウトルームを利用して、直接 質疑応答が行われました。

今回の JpGU はハイブリッド形式での開催ではあり

ましたが,発表申込者の多くが現地発表を選択され ていました。投稿数も 54 件とほぼコロナ前の水準で あり,口頭セッションや現地ポスターセッションでは以 前見られた熱気のある議論姿が戻ってきたように感じ られました。

当セッションにご参加頂いた皆様,開催にご協力 頂いた皆様に深く感謝申し上げます。来年度の大気 化学セッションにも是非ご投稿頂き,一層盛り上げて いただけますよう,よろしくお願い申し上げます。



図1 現地での発表の様子

## 著者所属:

- 1. 京都大学 人間·環境学研究科
- 2. 京都大学 地球環境学堂
- 3. 国立環境研究所
- 4. 日本自動車研究所 環境研究部
- 5. 広島大学 大学院統合生命科学研究科
- 6. 産業技術総合研究所 環境創生研究部門

## \* 責任著者:

## Yosuke Sakamoto

<sakamoto.yosuke.7a@kyoto-u.ac.jp>

## 第13期日本大気化学会役員選挙の結果について

## 1. 役員選挙について

日本大気化学会の選挙細則に基づき,第13期 (大気化学研究会からの期)運営委員会役員選挙を インターネット投票により実施した。

2023年2月10日 選挙告示

2023年2月21日~3月2日 会長選挙投票

2023年3月6日 会長当選者の公表

2023年3月14日~3月23日

会長以外の運営委員選挙の投票 2023年4月4日 運営委員当選者の公表

## 2. 開票

立会人:

選挙管理委員:内田里沙,加藤俊吾,山地一代 立会方法:

投票システム上で立会人が独立に集計結果を確 認後,Web 会議および電子メール合議記録をもっ て立会いとした。

会長選挙開票の立会日時:

2023年3月3日 14:00-16:30

会長選挙投票内訳:

有権者数 230人

投票者数 120人(投票率 52.1%) 投票総数 117人×1 票 = 117 票

無効票 3 票

運営委員選挙の立会日時:

2023年3月24日 9:00-13:00 運営委員選挙の投票内訳: 有権者数 230人

投票者数 102人(投票率 44.3%)

投票総数 102 人×5 票 = 510 票

無効票 9 票

## 3. 当選者

会長
金谷 有剛(海洋研究開発機構)
運営委員(50 音順,所属は 2022/12/31 時点)
石島 健太郎(気象研究所)
石戸谷 重之(産業技術総合研究所)
入江 仁士(千葉大学)
岩本 洋子(広島大学)
江口 菜穂(九州大学)
江正 菜穂(九州大学)
江波 進一(国立環境研究所)
坂本 陽介(京都大学)
竹谷 文一(海洋研究開発機構)
中山 智喜(長崎大学)
宮崎 雄三(北海道大学)

投票結果を受け,選挙管理委員から当選者の役 員就任意思確認を実施した。

## 4. 結果報告

2023年3月6日 会長当選者の公表2023年4月4日 運営委員当選者の公表

日本大気化学会 選挙管理委員会 内田 里沙(委員長),加藤俊吾,山地一代

## 日本大気化学会会員集会プログラム

日時:2023年5月22日(月)12:40-13:10 場所:幕張メッセ

冒頭: 金谷会長より挨拶

会計・会員報告

2) 賛助会員のご紹介

3) JpGU2023 の大気化学セッションの開催状況

4) 日本大気化学会奨励賞の募集

5) 学会誌「大気化学研究」について

6) 男女共同参画・人材育成委員会の活動

7) 2023 年度第 28 回大気化学討論会の準備状況

8) 第13 期運営委員選挙結果について

日本大気化学会論文賞授与式

(日本大気化学会 運営委員会)

## 第 30~32 回日本大気化学会運営委員会議事録

## 第30回日本大気化学会運営委員会

(大気化学研究会より通算 61 回)
日時:2023年2月24日(金)10:00-12:15
場所:Web 会議による開催
出席者:石戸谷重之,入江仁士,岩本洋子,内田<</li>
里沙,加藤俊吾,金谷有剛,齋藤尚子,坂本陽介,
関山剛,竹谷文一,宮崎雄三,山地一代
欠席者:竹川暢之(敬称略,五十音順)

#### 会計・会員報告

会計・会員担当の竹谷委員より,年度末での退 会者数の状況や予算執行状況の確認があった。退 会者と運営委員選挙での被選挙権との関係につ いて,今後整理することが望ましいとの意見交換 がなされた。会員のメールアドレスについては選 挙時の連絡の未達をもとに修正を促し会員名簿 に反映するスキームがあることを確認した。

#### 2) 論文賞の選考と副賞について

表彰担当の宮崎委員より,第一回論文賞の選考 委員の選任について提案があり,承認された。選 考委員会にて受賞者1名を選出する旨が報告され, 運営委員会にて承認した。第一回の状況を踏まえ, 論文賞の今後の選考において重視すべき点など についての意見交換がなされた。引き続いて論文 賞の副賞を5種類の盾の案から多数決で選定した。 賞状も併せ,書き込む内容やデザインについては 表彰委員会で,発注と準備は幹事会で進めること とした。

### 3) 2023 年度 JpGU 準備状況

プログラム担当の坂本委員より,JpGU2023 年 大会の大気化学セッションへの投稿状況や招待 講演等の準備状況について報告がなされた。懇親 会の開催可否や会員集会の設定について今後検 討と準備を進めることとした。

#### 4) 2023 年秋の大気化学討論会について

大会実行委員会の長崎大・中山会員からの資料 を、金谷会長が代読した。会期は2023年11月20 ~22日、会場は複数の候補から選定中とのことが 報告された。ポスターセッションや懇親会、ハイ ブリッド形式、予稿集印刷物の有無等については、 これまでの大気化学討論会の会員アンケートな ども踏まえつつ、大会実行委員会側とすり合わせ、 次期の運営委員会体制が整い次第急ぎ決定して ゆくこととした。

## 5) 各委員会報告

選挙管理委員会の内田委員から、オンライン選 挙の状況について報告があった。情報広報委員会 の入江委員から、学会ウェブのスパム対策やコン テンツ更新対応等の現状について報告があり、担 当業者からのサービスオプション案について提 示があった。費用の後年度負担が下がる設定は魅 力的であるが、その際のサービス内容を確認し、 運営委員会から業者への作業依頼のスキームを 引き続き検討することとなった。男女共同参画・ 人材育成委員会の齋藤委員から男女共同参画学 協会連絡会への参画状況について説明があり、次 回の JpGU 大会での活動について説明があり、次 回の JpGU 大会での活動について議論する旨の報 告があった。学会誌編集担当の山地委員より、 2022 年度冬号の発行の報告と 2023 年度夏号へ向 けた準備状況が示された。

#### 6) JpGU 学協会長会議・日本学術会議関連

金谷会長より,議事録などの資料に基づき各会 議の状況について報告があった。学術の中長期研 究戦略への「有人・無人航空機による気候・地球 システム科学研究の推進」共同提案に参画するこ とについて,2022年10月メール審議にて決定し たことを確認し,最終的な提案資料について共有 した。

## 7) AcidRain2020 広告について

金谷会長より,2023年4月に延期され新潟で開 催される AcidRain2020 に日本大気化学会の英文 広告を掲載する旨,報告があった。

### 8) その他

第29回運営委員会議事録の確認がなされた。

以上

#### 第31回日本大気化学会運営委員会

(大気化学研究会より通算 62 回)

日時: 2023 年 5 月 16 日 (火) 16:00-18:10

場所: Web 会議による開催

出席者:石戸谷重之,入江仁士,岩本洋子,内田 里沙,加藤俊吾,金谷有剛,齋藤尚子,坂本陽介, 関山剛,竹川暢之,竹谷文一,宮崎雄三,山地一 代(敬称略,五十音順)

**欠席者**:なし

## 1) 議事録確認

第30回運営委員会議事録の確認がなされた。

## 2) 会計・会員報告

会計・会員担当の竹谷委員より,現在の会員数 および会費納入状況について報告がなされた。学 会規則に従い除名となる予定の会員について審 議がなされた。また,令和4年度の決算について 監事の森本氏から会計監査を受け,適正との評価 を受けた旨が報告された。

### 3) 第13期運営委員選挙管理業務に関する報告

選挙管理担当の内田委員より,第 13 期日本大 気化学会運営委員選挙の管理業務および選挙結 果について報告がなされた。選挙結果は以下の通 りとなった(敬称略)。第 13 期運営委員の任期は 2023年7月1日から2025年6月30日である。 会長: 金谷 有剛(海洋研究開発機構) その他の運営委員: 石島 健太郎(気象研究所) 石戸谷 重之(産業技術総合研究所) 入江 仁士(千葉大学)

- 岩本 洋子 (広島大学)
  江口 菜穂 (九州大学)
  江波 進一 (筑波大学)
  坂本 陽介 (京都大学)
  竹谷 文一 (海洋研究開発機構)
- 中山 智喜(長崎大学)
- 宮崎 雄三(北海道大学)

また,選挙管理業務に関する課題点や委嘱状の扱い等について意見交換がなされた。これらは第13期の運営委員へ引継として伝えることとなった。

### 4) 大気化学研究誌の編集状況

学会誌編集担当の宮崎委員より,編集作業の業務委託の経費,大気化学研究第49号(2023年7月中旬発行予定)の編集状況について報告がなされた。7月に第13期運営委員に切り替わるが,第49号の編集は第12期で担当する旨が確認された。

## 5) 男女共同参画・人材育成委員会の活動

男女共同参画・人材育成担当の齋藤委員より, JpGU2023 で懇親会および学部生招待企画を非開 催とする旨が報告された。第 13 期への申し送り として,保育支援・休業中支援ガイドラインを含 む男女共同参画・人材育成委員会の情報を学会ホ ームページへ恒常的に掲載する必要性が提起さ れた。また,男女共同参画学協会連絡会のオブザ ーバ加入が3期目を終えて正会員になる旨が報告 された。学会としての負担増はない。

### 6) 2023 年度第 28 回大気化学討論会の準備状況

LOC 代表の中山氏(長崎大学)から提供された 資料に基づき,副会長の竹川委員から準備状況の 説明がなされた。2023 年 11 月 20-22 日に長崎の チトセピアホールを会場として対面開催となる 予定である。長崎近郊で LOC を担当できる会員 が不足しており,遠隔地から LOC として協力で きる会員を募っている段階にある。入江委員から LOC への協力申し出があったので,中山氏にその 旨を伝えることとした。ポスターや懇親会を含め て,ポストコロナを想定した対面開催の在り方に ついて意見交換がなされた。

### 7) 2023 年度 JpGU の直前準備状況

プログラム担当の坂本委員より,翌週に幕張メ ッセで開催される JpGU2023 年大会の準備状況に ついて説明がなされた。月曜午前の口頭発表の最 後に奨励賞の受賞講演が予定されているが,会員 集会の会場が離れていることから,授与式は会員 集会ではなく口頭会場で行うこととなった。論文 賞は会員集会で授与式を行うことになった。

## 8) 会員集会の資料案

JpGU2023 年大会の会員集会の資料案について 確認がなされた。

## 9) 新旧合同運営委員会に向けた引継資料

第12期・13期の合同運営委員会が6月12日に 予定されているが、副会長の竹川委員より、引継 資料をいったん副会長で収集して整理する旨が 提案され、承認された。第11期から第12期への 引継で受け取った Excel 予定表ファイルについて、 新旧合同運営委員会で資料として用いるために Google Drive 上で共有・編集することとなった。 学会ポータルの利用を含め、各種資料の共有・更 新の効率的な方法について、第12期・13期運営 委員で意見交換することとなった。

以上

## 第32回日本大気化学会運営委員会

(大気化学研究会より通算 63 回)日時:2023年6月12日(月)13:00-15:05

**場所**: Web 会議による開催

出席者:(第12期)石戸谷重之,入江仁士,岩本 洋子,内田里沙,金谷有剛,齋藤尚子,関山剛, 竹川暢之,竹谷文一,宮崎雄三

(第13期)石島健太郎,石戸谷重之,入江仁士, 岩本洋子,江口菜穂,江波進一,大畑祥,金谷有 剛,竹谷文一,中山智喜,町田敏暢,宮崎雄三 **欠席者**:(第12期)加藤俊吾,山地一代,(第12・ 13期)坂本陽介(敬称略,五十音順) 以下の各担当者名は第12期とする。

#### 1) 議事録確認

第31回運営委員会議事録の確認がなされた。

#### 2) 会計・会員報告

会計・会員担当の竹谷委員より,現在の会員数 および会費納入状況について報告がなされた。近 年は会員数が増加傾向にあり,会計収支も黒字が 続いている。これらの状況を踏まえつつ,学会予 算の有効な使途について意見交換がなされた。

## 3) 2023 年度第 28 回大気化学討論会の準備状況

第13期運営委員兼LOC代表の中山委員より, 討論会の準備状況について報告がなされた。これ まで運営委員会等で議論してきた通り,LOCの負 担や現地での討論を重視する討論会のコンセプ ト等を考慮して現地のみの開催を予定している が,やむを得ない事情で現地に来られない方のた めに,口頭発表のみのリアルタイム動画配信の可 能性についても検討を行っている。運営委員から 意見を募った上で,6月中にLOC判断で方針を決 定することとなった。

## 4) 学会ホームページ保守管理の外部委託

情報・広報担当の入江委員より,学会ホームペ ージの改修および保守管理を(株)ドサナイテへ外 部委託する案が提案された。改修費用が 132,000 円,年間の保守管理費用が 66,000 円となっている。 情報セキュリティの観点からは必要経費であり, 現在の会計状況を考えると妥当な範囲であるこ とから,本提案は賛成多数で承認された。

### 5) 第12期から13期への各委員の引継

金谷会長および竹川副会長から各種委員の分 担および引継資料の概要について説明がなされ た。その後, zoomのブレイクアウトルームを利用 して各委員で個別に引継が行われた。引継状況や 継続審議課題について全員で情報共有を行った。 以上

(日本大気化学会 運営委員会)

## 編集後記

大気化学研究第 49 号が例年どおり7月中に発行できました。ご多忙中にも関わらず,原稿をご準備下さいました皆さま, 短い査読期間にきめこまかなコメントを頂戴した皆さまに感謝申し上げます。本号では、「農業と大気化学」をテーマとし、耕作 と地球環境問題そして社会実装まで(須藤様),農地の窒素循環(仁科様),オゾン影響(山口様ら),3編の総説記事をご寄 稿頂きました。本誌の総説としては過去に取り上げていないラインナップで、また、大変読み応えのある内容でございます。

さて、私ごとではございますが、この度、運営委員の任期満了とともに、今号をもって本誌の編集委員より離れることになりま した。2017年冬号(38号)より本誌の編集を担当させて頂き、iCACGP-IGAC2018特集号や将来構想2022-2032などを含 む、総説論文の執筆や査読にて、大変多くの皆さまに、ご協力頂けましたこと、心より感謝しております。この間、ころっと掲載 記事の執筆依頼を忘れ、大急ぎで依頼したことなどをはじめ、多々至らぬこともありました。どうかご容赦頂けますと幸いです。 次号より新しい編集委員会によって大気化学研究が発行されます。今後も本誌が、学会員の皆さまの情報発信や情報交

換の場としてより活用されますことを願っております。(K)

## 大気化学研究 第49号 (2023年7月25日 発行)

編集兼発行: 日本大気化学会 編集委員: 山地一代(共同編集長),宮崎雄三(共同編集長),八代尚,大畑祥 連絡先: 〒162-0801 東京都新宿区山吹町358-5 アカデミーセンター 日本大気化学会事務局 電話: 03-5389-6237 FAX: 03-3368-2822 電子メール: jpsac-post@as.bunken.co.jp ホームページ: https://jpsac.org/publications/aacr/

《本誌掲載著作物の転載を希望される方へ》 本誌に掲載された著作物を転載される場合は、上記までご連絡ください。無断での二次使用や勝手 な加工はお控えください。