

森林圏—大気圏のガス交換フラックス計測のための分光技術

高橋 けんし^{1*}

Spectroscopic techniques for measuring trace gas flux between the forest-sphere and atmosphere

Kenshi Takahashi^{1*}

概要

森林圏を含む陸上生態系と大気圏との間の運動量、エネルギーおよび物質の交換速度（フラックス）に関する研究は、グローバルな炭素循環に陸域生態系が果たすの役割と機能を解明するという観点から非常に重要であり、世界的に推進されている。ガスフラックス計測のためには、研究対象とするガスの濃度を高精度かつ迅速に計測できる分析装置が必要となる。本稿では、分光技術を用いた大気微量成分の高感度検出法の基礎原理を紹介する。特に、近年に発展してきた、共振器（光学キャビティ）を利用する新しい分光法のいくつかを取り上げる。また、筆者らが分光計測技術を応用して行っている、温室効果気体や大気汚染物質のフラックス計測の実例についても紹介する。

1. はじめに

森林圏を含む陸上生態系と大気圏は、互いの「圏」を行き来する熱や水蒸気、大気微量成分の交換を通じて、密接に関わり合っている。大気微量成分には、温室効果気体（CO₂, CH₄, N₂O, H₂O など）や揮発性有機化合物（イソプレン、モノテルペンなど）が含まれる。これらの微量成分は、文字通り概して微量ではあるものの、種類は非常に多く、温室効果気体、大気化学反応の担い手、雲の凝結核など、直接あるいは間接的に地球環境変動に影響するような重要な機能を持つ物質が含まれている。本稿では、陸上生態系と大気間の物質交換量とその速度を計測する手法、とりわけ、光学的な手法について取り上げ、その原理について解説するとともに、いくつかの具体的な応用例について紹介する。

2. 森林圏—大気圏のガス交換フラックス

熱や水蒸気、大気微量成分が、陸上生態系と大気圏の圏間を跨ぐように上下に輸送されるのは、地表面近くの大気の流れが乱流を形成していることによる。大気の乱流は、地表面との摩擦や温度の変化などに起因している。乱流は、風向や風速に時間的に不規則な変化をもたらし、地表面近くの大気が上下に移動する原因となる。ある単位面積を通して単位時間に輸送される熱や物質の量をフラックス(flux)という。物理量 s のフラックス F_s は、風速の鉛直成分を w とすると、

2025 年 8 月 25 日受理.

¹〒611-0011 宇治市五ヶ庄 京都大学生存圏研究所 大気圏環境情報分野.

* E-mail: takahashi.kenshi.2v@kyoto-u.ac.jp

$$F_s = \overline{w's'} \quad (1)$$

と書ける。ここで右辺のバー記号は、ある時間（例えば 30 分間）の平均値、プライム記号は s および w の各々の平均値からのずれを意味する。厳密には、フラックス密度(flux density)が「単位時間当たり単位面積を通過する物質のモル数、またはエネルギーのジュール数」を表す正式な用語である¹⁾。フラックスは、生態系と大気の相互作用を研究するために必要不可欠な情報である。温室効果気体や揮発性有機化合物の地表面フラックスは、地表の植生や土壌による放出と吸収、そして、それらの物質が大気境界層と呼ばれる地表面近傍の最下層の大気へと混合されていく過程に関連づけられる。そのため、フラックスの情報は、植生と土壌圏が関わる物質収支や生態系の生理機能が気候変動や大気汚染に対してどのような応答を示すかという、生態系の機能や健全性に関する指標としても有用である。

微量気体およびエネルギーのフラックスを制御するプロセスは、マルチスケールで階層的であり、複数の非線形フィードバックで構成されているため、複雑である。ガスフラックスを制御する生物物理学的プロセスは、細胞、器官、個体、群落、そして生態系スケールに至るまで、15 桁にも及ぶほどの実に幅広い時空間スケールにまたがっている²⁾。例えば、植生と土壌圏を循環する二酸化炭素(CO_2)や水(H_2O)は、微生物、葉緑体、ミトコンドリアといった小さな生き物や植物体内の小器官によって生産・消費される。葉面におけるガス交換は、主として葉面境界層と気孔という二つの障壁を介して行われる。葉面境界層は、葉の表面の直上に存在し、空気の粘性抵抗を強く受けている層である。生態系スケールでは、個葉がどのように集まって群葉を形成し、植物がどのように集合して群落を形成しているか、さらに、生態系からバイオーム（生物群）スケールでのガスフラックスは、気候や地形によって左右される。ガスフラックスの時間的変動は、光化学反応が支配するミリ秒の領域から、日内、季節を経て、数十年、数百年（個体の誕生と死、攪乱）に及ぶ。

残念ながら、広範な時空間スケールにわたって、生態系と大気のフラックスを測定できる単一または完全な方法は存在しない。上記のように、森林の生態系は様々な空間スケールの要素から構成されているため、スケールの大きさによってフラックスの測定法も異なってくる。生態系と大気との間の物質・エネルギー交換を研究するために、過去およそ 60 年間に数多くの直接的・間接的な手法が開発され、採用されてきた¹⁾。その中でも、渦相関法は、陸域生態系と大気との間の物質・エネルギーの交換速度を連続で測定する標準的な方法となっている。渦相関法では、森林や草地などに観測用のタワーを設け、鉛直風速、気温、水蒸気密度、 CO_2 密度などを連続で計測し、式(1)にしたがって、熱（顕熱）、水蒸気（潜熱）、 CO_2 のフラックスを得る（図 1）。計測機器を設置する高さは、観測する場所の環境にも依るが、おおむね群落から数～20 m 程度であることが多い。群落上の一つの高度で測定した場合、観測点に対して風上側に位置する数百 m^2 ～数 ha 程度のエリアの平均値を得ることができる。観測の技術的な困難さとして、風向・風速の三次元成分と水蒸気密度、 CO_2 密度を、10 Hz 程度の高速で正確に計測できるセンサーが必要となる。風の計測技術の開発は、京都大学で教鞭をとっておられた光田寧先生のご業績が世界的に有名であり³⁾、詳しい情報には読者各自で触れていただきたい。他方、 CO_2 や水蒸気をはじめとする物質濃度の計測には、光学技術が応用されることが多く、



図 1：京都大学桐生水文試験地にあるフラックス観測用のタワー。地表から上空を見上げる方向の写真（筆者写真）

現在でも、検出感度や計測精度の向上や応答速度の改善といった高性能化が進められている。次章では、大気微量成分の光学計測の先進技術として半導体レーザーや発光ダイオードを用いた手法について、筆者らの研究の具体的事例を交えて紹介する。

3. 光学技術による分子の高感度検出

原子や分子の構造や反応性を調べる用途で幅広く使われてきた方法の一つが吸収分光法である。文字通り、原子や分子が光を吸収する性質を利用する方法で、その基礎原理は大学の基礎化学の教科書には必ず書かれている Beer-Lambert の法則である。気体や液体の試料に強度 I_0 の光を照射し、試料から透過してきた光の強度 I を光検出器により測定する。このとき、強度 I_0 および I は、試料の厚み（光路長） d の関数として次式のように関係づけられる。

$$I(\lambda) = I_0 \exp\{-\alpha d\} \quad (2)$$

ここで α は吸収係数と呼ばれ、波長 λ における分子の光吸収断面積 $\sigma(\lambda)$ と吸収媒質の数密度 N との積として与えられる。式（2）から、 d が既知の条件で、波長 λ での出射光強度 $I(\lambda)$ と I_0 を正確に計測できれば、吸収媒質の濃度が得られることがわかる。

Beer-Lambert の法則に基づく直接吸収法では、光源の強度がふらつくことによって検出感度や計測精度に影響が生じる。つまり、光源の強度と、試料を透過した光の強度の差分をいかに精密に計測できるかが Beer-Lambert の法則の適用において肝要である。一般的には検出可能な最小の光強度変化は入射強度の約 0.001 程度であるが、これが物質検出用途としての直接吸収法の限界と捉えることもできる。そこで、検出感度を向上させ、吸収係数の検出限界をできるだけ下げたための様々な技術開発が、特に連続波(continuous-wave: CW)半導体ダイオードレーザーの発明以降なされてきた。その戦略の一つは、測定システムにおけるノイズの影響を最小化する周波数変調技術である⁴⁾。もう一つの戦略は、多重反射型セル（マルチパス型セル）と呼ばれる光学セルを用いて入射光源の減衰を測定するもので、最大数百メートルの光路長 d を稼ぐように工夫してある⁵⁾。式（1）を見れば、 d が長くなるほど試料による光の吸収量 I が増加することがわかる。それゆえ、 d をできるだけ長くすることにより、試料の検出感度を高めることができる。とはいえ、マルチパス型セルを際限なく大きく作れば、検出感度も際限なく向上させることができるのかと言えば、そうではない。ミラーサイズ等の制約があるうえ、ミラーの反射率の限界などのため、稼げる光路長にはおのずと限界が生じるからである。マルチパス型セルを用いた計測では、検出可能な最小吸収係数はおおむね 10^{-7} cm^{-1} まで到達可能である。マルチパス型セルを用いると、ミラー表面での光ビームの部分的な重なりが不要な干渉縞を発生させ、結果的に信号雑音比の低下を招くことがある。そこで、光のパス（通り道）を工夫したいくつかのマルチパス型セルが提案されてきた。その代表的なものには、ヘリオットセルなどがある⁷⁾。

d を長くする技術として、共振器の応用もある^{4,6,8-12)}。ここで言う共振器とは、反射率の極めて高いミラーを向かい合わせて配置したもので、光学キャビティーのことを指す。レーザー光を共振器に導入し、光を共振器内に“閉じ込め”て、同じ光路を何度も往復させることで、測定に有効な光路長を長くする。ミラーの反射率を R とすると、共振器内に光を吸収する媒質が存在していなかったとしても、共振器に導入されたレーザー光の強度は、ミラーで反射を繰り返すごとに光損失で減衰していく（図2）。このとき、共振器内の光強度が入射強度比 $1/e$ になるまでの反射回数 M は、

$$R^{2M} = 1/e \quad (3)$$

と表せる。具体例として、特定の波長で $R = 0.9999$ まで高められた特殊な高反射ミラーを使ったとしよう。この場合、 $M = 5000$ となる。つまり、共振器のキャビティー長が 1 m であれば、実効的な光路

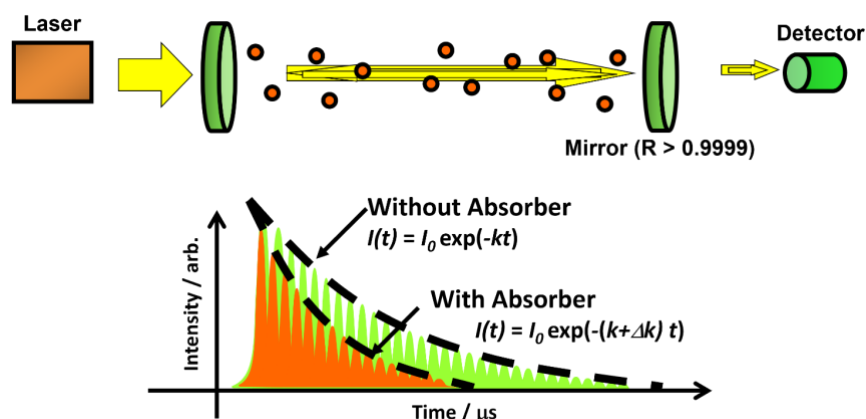


図2：レーザーキャビティーリングダウン分光法の概略図（上）と、光検出器で検出される漏れ光の時間発展の概念図（下）。

長は 10 km にも達することになる。平たく言えば、実際の光路長が 1 m 程度の共振器を実験台に設置したとしても、その 4 桁も長い有効光路長を実験台の上で確保できるという手法である。先に述べたマルチパス型セルを用いた光路よりも 100-1000 倍も長い。

共振器を応用した分光法の発展は、レーザーの高性能化だけでなく、光学ミラーの技術的な向上に依るところも大きい⁴⁾。共振器には極めて高い反射率を有するミラーを用いることが必要条件となる。そうしたミラーには、屈折率の異なる誘電体膜を多層にコーティングし、特定の波長領域で反射率を極めて高くした（反射率: $R > 99.9\%$ 以上）、誘電体多層膜ミラーと呼ばれるタイプのものを使うことが多い。実は、共振器を用いる光学技術はもともと、光学ミラーの性能評価を目的として開発が進められたという経緯がある。その後、分光法としての有用性が見いだされ、後述するような大気微量成分の計測などの超高感度分析に応用されるようになった⁵⁾。

共振器を用いる吸収分光法の開発は、近年、大きく進展した。具体的な手法として、Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS)^{7,8)}、Integrated Cavity Output Spectroscopy (ICOS)^{6,8-11)}、Cavity Attenuated Phase-Shift Spectroscopy (CAPS)¹²⁾ などがある。ここではまず、CRDS の原理から概説する。CRDS の原理を理解するにあたり、ファブリペロー型光共振器 (Fabry-Pérot Interferometer: FPI) と呼ばれる二枚の高反射ミラーを、距離 L だけ離して向かい合わせて配置した共振器を考えると分かりやすい。波長 λ のレーザー光を FPI へ導入したときの共振器の共鳴条件は、

$$L = k \lambda / 2 \quad (k = 1, 2, 3, \dots) \quad (4)$$

となる^{4,10)}。これは、共振器のキャビティー長 L が半波長 ($\lambda/2$) の整数倍のときのみ、レーザー光が共振器内に蓄積されることを示す。蓄積された光はミラー間を何回も反射しながら、そのごく一部が共振器の外へ漏れ出す。漏れ出す速度は、ミラーの反射率 R によって決まる。ここで、光が共振器内に十分蓄えられた状態で入射レーザー光を瞬時に遮断した場合、共振器内の光は時間とともに指数関数的に減衰する。初期の光強度が $1/e$ にまで減衰する速度をリングダウン時定数と呼び、 τ で表すことにする。共振器内に光を吸収する媒質が存在しない場合、ミラーから漏れ出してくる光の強度の時間変化 $I(t)$ は、

$$I(t) = I_0 \exp \left\{ -\frac{c(1-R)}{L} t \right\} = I_0 \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_0} \right\} \quad (5)$$

$$\tau_0 = \frac{L}{c(1-R)} \quad (6)$$

で与えられる⁸⁻¹⁰⁾。 c は光速であり、 τ_0 の下付きの0は、共振器内に吸収媒質が無いことを意味する。一方で、共振器内に吸収媒質がある場合は、吸収による損失が生じるので、そのぶん吸収速度は大きくなる(式(7))。

$$I(t) = I_0 \exp \left\{ -\frac{c(1-R)}{L}t - \sigma Nct \right\} \quad (7)$$

ここで、レーザー波長 λ における吸収媒質の光吸収断面積を σ 、吸収媒質の数密度を N と与えている(式(2)も参照のこと)。式(5)と式(7)を比較すると、吸収媒体の有無による吸収速度の差異が σNc で表されることから、吸収媒体の数密度 N に比例することがわかる。CRDS 法は Beer-Lambert の法則にもとづいているが、光強度の変化を直接計測する代わりに、共振器内の光の減衰速度の変化を測定することで N を求める手法である。減衰速度はレーザーの入射光強度のふらつきに左右されないという長所がある。また、実効的な光路長が極めて長いため、ごく微量な吸収媒体も定量分析できる高い感度を有する点も特長である。

現在、CW の光通信用レーザーが比較的安価に入手できることから、それらを CRDS 法に用いることで、コンパクトで比較的安価な分析装置を作ることが可能になっている。CW の半導体レーザーを CRDS 法に用いる場合、入射光の遮断には光音響素子を使用する等の手法があるが、これは連続光を擬似的にパルス光源化して用いているとみなせる。一方で、光音響素子を使うなど、分析装置の動作制御が複雑になっている側面もある。そこで、CW レーザーを擬似パルス化せずに共振器を用いた分子計測に用いる手法の一つが ICOS である。ICOS と CRDS の大きな違いは、CRDS が共振器内のレーザー光の減衰速度を計測するのに対し、ICOS では古典的な吸収分光法と同様に、吸収媒質による透過光強度の減少にもとづいて吸光度を得ることである。

CRDS でも ICOS でもキャビティー共鳴条件(式(4))が成立したときのみ分光計測が行える点に注意が必要である。CW レーザーは狭帯域発振であるため、レーザー波長が数十 kHz 程度ずれたとしても、共振器内には光が蓄積されないので、分子スペクトルを計測するための波長掃引ができないということになってしまう。そこで、光学キャビティーの長さ(L)を高速で微かに変化させ、波長を掃引中であってもキャビティー共鳴条件が成立する頻度が増えるようにする手法がある⁸⁻¹⁰⁾。 L を高速で変調する(ディザリングする)には、光共振器の高反射ミラーを保持しているミラーマウントに圧電素子を取り付けて、物理的に振動させる方法がある。他方、 L を変化させずに固定したままでも、ICOS の計測は可能である。この場合は、レーザー光源を電流制御して共振器へ入射する光の波長を変調させることで共鳴条件を達成する。ただし、ミラーマウントの振動とレーザー波長の変調を組み合わせれば、共鳴条件の達成がより高効率になる。もちろん、共鳴条件が偶然に成立するのを利用するのではなく、レーザー波長と L と厳密に調整する“モードロック”法も原理的には可能である。しかし、検出波長の掃引にともなって L を高い精度で微調整する必要があるため、そうした実験は極めて難しくなる。

なお、CW レーザーをパルス化して用いる CRDS では、レーザーパルスが共鳴条件を満たしてから減衰したとして、その次のパルスが来て共鳴条件を達成するまでは、ある種の“時間遅れ”が発生することになる。そのため、一般には、CRDS が ICOS よりもデューティーサイクル(duty cycle)が小さくなる傾向にある。そのため、冒頭で説明した渦相關法を用いて物質フラックスを計測する場合、超音波風向風速計と一緒に用いる大気微量成分計測装置では、CW レーザーをパルス化せずに用いている装置が主流である。

さて、CW レーザーの代表格として半導体レーザーがあるが、半導体レーザーのようなコヒーレンスの高さはないものの、発光ダイオード (LED) も共振器を用いた光学計測に用いることができる。ここでは、LED を用いる CAPS 法を紹介する¹²⁾。CAPS 法では、CRDS 法などと同様に、共振器内で光が費やした平均時間を測定するものの、LED を光源として用いるには、その射出強度を矩形波変調 (角周波数を f とする) する。共振器内に閉じ込められた光は、高反射ミラーによって多重回反射するうちにエンドミラーから漏れ出していくため、その時間的な強度分布はもはや矩形波ではなくなり、角度 ϕ であらわされる位相シフトによって特徴づけられる。この ϕ は共振器内の光の減衰時定数 τ と関連づけられる^{8-10,12)}。

$$\tan \phi = -2\pi f\tau \quad (8)$$

共振器内に LED を吸収・反射する媒質が存在しない場合の位相シフトを ϕ_0 、媒質の存在下での位相シフトを ϕ_a とすれば、吸収媒体の吸光係数 α は

$$\cot \phi_a = \cot \phi_0 + \frac{c\alpha}{2\pi f} \quad (9)$$

により関係づけられる¹²⁾。分析装置として実際使用する上では、エンドミラーからの漏れ出し光の波形の歪みを、フォトディテクターで計測する。筆者の研究室では、波長 450 nm の LED を用いた CAPS 法を、大気中の二酸化窒素(NO_2)分子の計測に応用している。 NO_2 は、紫外から可視域にわたって光吸収帯を有するが、450 nm の吸収断面積は $5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ と比較的大きい¹³⁾。都市大気における NO_2 の典型的な濃度はせいぜい数～数十 ppb 程度と非常に低いが、CAPS 法は極めて高い反射率を持つ光学ミラーを用いた共振器を使った分光法であるがゆえに、サブ ppb 程度の高い精度で大気濃度レベルの NO_2 をリアルタイムで追跡できる。

4. フィールドでの応用例

この章では、分光技術を用いた大気微量成分のガスフラックスの計測の実例を二つ紹介する。最初に陸上生態系—大気圏に跨るメタンガス交換フラックスの研究を紹介する。次に、都市スケールでの大気汚染物質のフラックス計測の研究について紹介する。

4.1 湿地性樹木からのメタン放出に関する研究

メタン(CH_4)は人間社会にとって重要なエネルギー源である一方で、 CO_2 に次ぐ放射強制力を持つ温室効果気体である。2021 年 11 月に開催された国連気候変動枠組み条約第 26 回締約国会議 (COP26) では、日本を含む 100 か国以上が、2030 年までに CH_4 排出量を、2020 年比で少なくとも 30% 削減することに合意している。大気中の CH_4 濃度の収支を定量的に理解することは、自然科学のみならず社会的にも重要な課題となっている。大気中の CH_4 の発生源は、人為起源と自然起源がある。湿地生態系は、自然の CH_4 発生源としてはもっとも大きな寄与率を有している。湿地生態系における CH_4 発生は、土壌中の嫌気性細菌であるメタン生成菌に由来しており、それゆえ嫌気的環境にある土壌からの CH_4 発生プロセスの研究は非常に多い^{14,15)}。一方で、近年、湿地に自生する樹木からメタンが放出されていることが発見され、大きな注目を集めている^{15,16)}。しかしながら、樹木からの CH_4 発生の有無を規定する生育環境や樹種の依存性、発生量を制御する植物生理生態学的なメカニズムなど、解明されるべき問題は極めて多い。

我々の研究グループでは、湿地性樹木の一つであるハンノキ (*Alnus japonica*) を研究対象に選び、野外観測と室内実験の両面からのアプローチにより、その幹表面からの CH_4 放出量の精密計測とメカニ

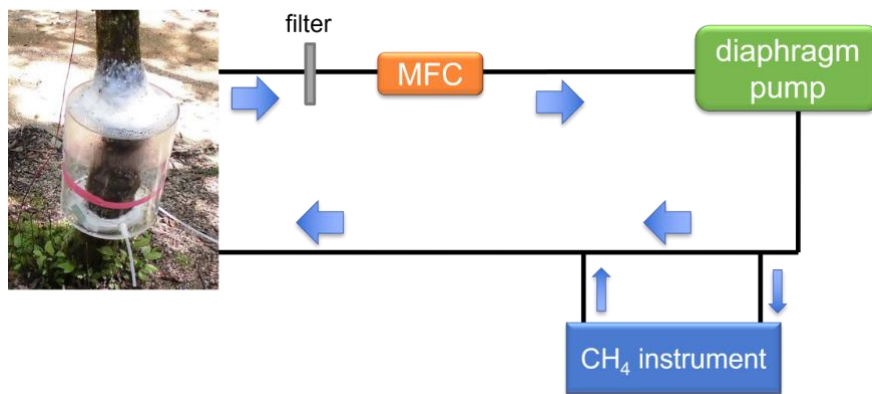


図3：ハンノキの樹幹から発生するメタンガスフラックスを計測する閉鎖循環方式のチャンバーシステム。矢印は、テフロンチューブ（黒い実線）内を試料ガスが流れる状況を示す。filter: 粒子除去フィルター、MFC: 質量流量制御器、CH₄ instrument: メタン分析計、diaphragm pump: ダイアフラムポンプ。

ズム解明に取り組んでいる。ハンノキは日本国内では北海道から九州まで、国外では東アジア地域に分布する落葉広葉樹である。水気を多く含む湿地のような環境でも自生できるという特徴をもつ。水辺でも自生できる理由の一つは、樹皮の皮目を介して空気中の酸素を根へと送り届ける機能が備わっているからだと考えられている。一方で、酸素の拡散輸送のための通り道を伝って、土壤中でメタン生成菌が作りだしたメタンガスが、根から幹へ、幹から空气中へと運ばれているという説が提唱されてきた¹⁶⁾。この仮説を検証するという観点からもハンノキに着目した。

我々の研究の野外調査地は、滋賀県大津市の国有林内にある京都大学桐生水文試験地 (34.96°N, 135.99°E) である。なお、図1に観測サイトのフラックス観測用タワーの写真を掲載している。試験地内にある溪畔湿地にハンノキが自生している。溪畔湿地の土壤表面および植生（幹）に閉鎖循環方式のチャンバーを設置し(図3左写真)、波長 1.65μm の近赤外半導体レーザーを用いた ICOS 法による CH₄ 分析計と組み合わせて、CH₄ 放出量を自動計測するシステムを開発した¹⁷⁻²⁰⁾。このシステムは、式(1)で示した渦相関法によるフラックスを測定するものではなく、チャンバー内の CH₄ 濃度の時間変化を 1 Hz 程度のリアルタイムで追跡し、

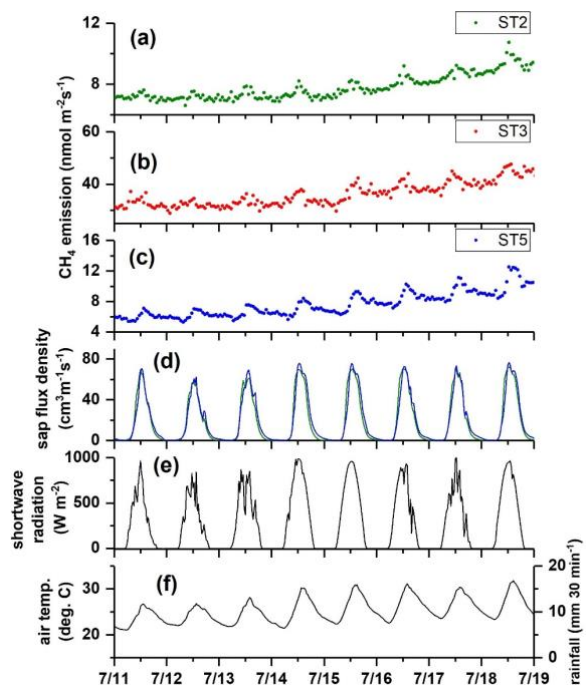


図4：ハンノキの樹幹から発生するメタンガスフラックスの日変化を捉えた例（2018年7月）。3つの個体 ST2, ST3, ST5 のフラックスの結果(a-c)と、樹液流束(d)、下向き短波放射(e)、気温および 30 分降水量のデータ(f)を併せてプロットしてある。

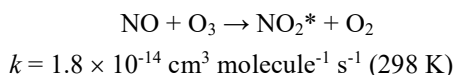
その上昇あるいは減少の速度からフラックスを算定するシステムである。我々のシステムを用いることで、従来観測に使用されてきたガスクロマトグラフィーでは不可能であった野外環境での高精度計測が、リアルタイムかつ無人で可能である。連続計測の利点を活かし、CH₄ 発生量の季節変動から日変動までをおよそ 30 分の時間分解能で精密に計測することに成功している^{19,20)}。

我々の研究の結果、研究サイト内にある複数のハンノキ個体の幹から CH₄ が放出されていることが分かった。また、ハンノキの樹幹からの CH₄ 放出は年間を通して起こっており、その放出量は夏に多く、冬に少ないという季節変動を示すことが明らかとなった¹⁹⁾。さらに詳しい解析を行ったところ、春から秋にかけての着葉期に限って、CH₄ 放出量が昼に多く、夜に少なくなるという、明瞭な日変化パターンが出現することを発見した²⁰⁾ (図 4)。既往の研究では、樹幹からの CH₄ 放出の日周変動特性について詳しい考察を行っているものがなかった。本研究では、CH₄ フラックスの日周変動の位相が樹液流束のそれと同期していることを見出した。つまり、蒸散が活発な日中に樹幹からの CH₄ 放出が増強されていることが分かった。

4.2 都市からの窒素酸化物排出量の直接測定

人間活動に伴って大気へと排出される物質は多岐にわたるが、CH₄ や CO₂ などのように反応性の低い (安定した) 物質と、窒素酸化物(NO_x)や揮発性有機化合物(VOC) などのように大気中での寿命が数時間から数日と短い反応性の高い (不安定な) 物質がある¹³⁾。反応性の高い物質は、大気中の化学反応等により大気から除去されるため、その定常濃度が高くなることは多くない。一方で、化学反応により二次的に大気中で生成された物質が地球環境に負荷を与える場合がある。その典型的な例がオゾンである。成層圏オゾン(O₃)は地球表面に到達する紫外線量に影響するためその減少が問題となっているが、対流圏のオゾンは増加トレンドが問題である。オゾンはヒトや植生への毒性が高く、かつ、強い温室効果気体であるからである。対流圏オゾンは、主として NO₂(二酸化窒素)の光化学反応によって生成されることが知られている¹³⁾。NO₂ が太陽紫外線を受けて光解離し NO(一酸化窒素)に戻る際に放出される酸素原子 O と酸素分子 O₂ との反応によって生成される (図 5)。NO_x は化石燃料の燃焼などによって大気中に NO として放出され、その後 O₃ や過酸化ラジカル(RO₂)により NO₂ となる。NO から NO₂ 及び NO₂ から NO への変換は数分の時間スケールで起こっていることから NO と NO₂ を加えたものを NO_x として表現している。

このように NO_x は対流圏化学で重要な役割を担っている。O₃ のみならず、NO₂ 自体もヒトの呼吸器への刺激が強く、健康に悪影響を与えるため、わが国では環境基本法によって「1 時間値の 1 日平均値が 0.04 ppm から 0.06 ppm までのゾーン内又はそれ以下」という環境基準が定められている。現在、国内の都市部を中心に NO_x 濃度のモニタリング計測が行われており、化学発光法が公定法として用いられている。化学発光法では試料大気に人工的に作った過剰な O₃ を添加し、



によって生成する励起状態の NO₂*からの化学発光を光電子増倍管で検出する^{5,13)}。なお、NO₂ の上付きのアス

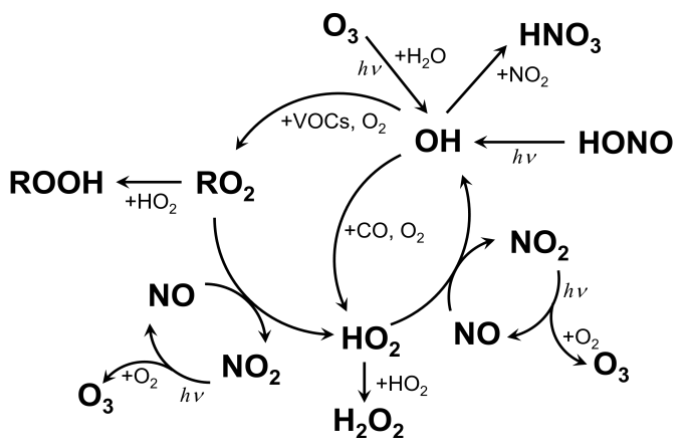


図 5：対流圏における窒素酸化物に関わる主要な大気化学反応の概略図

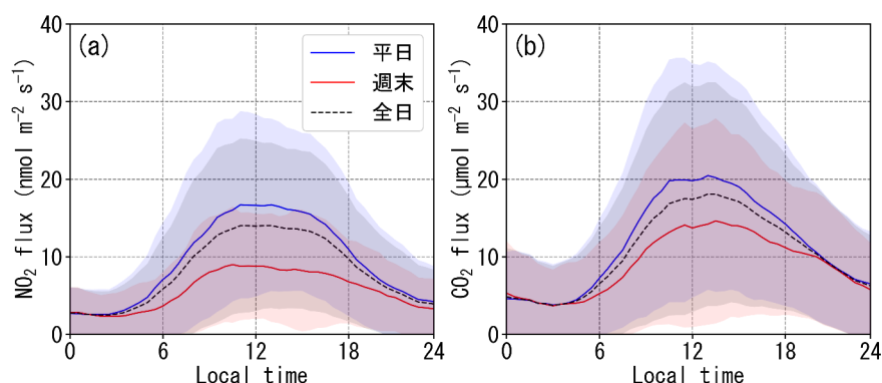


図6：大阪府堺市役所庁舎の屋上（地上112m）で観測されたNO₂およびCO₂フラックスの平日、週末、全日の変動特性

タリスクは、簡便的に励起状態を意味する。化学発光の強度はNO濃度に比例するため、試料大気中のNO濃度が定量できる。一方、NO₂濃度は、試料大気中のNO₂を金属触媒や紫外光照射によっていったんNOへ変換してからオゾンを添加することにより、NO₂*からの化学発光強度を計測して定量する。しかし、HNO₃やRONO₂（硝酸塩）も金属触媒や紫外光照射によってNOを生成するため、化学発光法によるNO_x測定の定量性に疑義が呈される一因になっている²¹⁻²³）。

筆者らは、都市大気汚染の動態探査を目的とした連続観測を、大阪公立大学との共同で実施している。CAPS法を用いたNO₂センサーと超音波風向風速計を大阪府堺市庁舎（34°34'N, 135°29'E）の屋上に設置し、渦相関法によるNO₂フラックスを計測している²⁴）。すなわち、人間活動に伴って排出されるNO₂濃度を直接計測しようという試みである。その結果、庁舎から見て北西側および南西側に位置する主要幹線道路の交通が、NO₂の重要な排出源になっていることが分かってきた。なお、車両から直接排出される窒素酸化物の化学形態はほとんどNOであり、大気中でO₃と反応してNO₂となることに注意が必要である。我々が観測したNO₂フラックスには日変化から季節変化まで多彩な変化が出現するが、2021-2023年における平均的なNO₂フラックスを見積もったところ、 $13.3 \pm 11.9 \text{ nmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となった²⁴）。この結果は、インスブルックで観測されたデータ $18\text{--}38 \text{ nmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ と比較的近い²⁵）。こうした定量化は、領域モデルを用いた逆推定などに頼らない直接的な情報であり、都市域の大気汚染の動態を理解するのに重要である。さらに、我々の研究の結果、NO₂フラックスの日内変動を詳しく解析することも可能となり、CO₂フラックスの日内変動と類似することが分かった（図6）。また、NO_xとCO₂の排出割合が、週末と平日で異なっていた。これは、NO_x/CO₂排出比の異なる小型ガソリン車とディーゼル車の交通量が、週末と平日で異なっていることを反映しているためであると考えられる。

5. おわりに

本稿では、森林圏－大気圏の相互作用を理解するうえで不可欠な、熱や微量物質のフラックスを測定するために、分光学的な分析技術が用いられるようになっていることを紹介した。新しいレーザー光源や分光法の開発は日進月歩であり、より高い精度の定量や、より定常濃度の低い分子を超高感度で検出する手法など、今後も新しい発展が期待される。そうした技術を取り入れることによって、本稿で紹介した森林圏と大気圏を跨ぐガス交換プロセスや都市域大気汚染の実態の理解が深まってくると考えられる。本稿でご紹介しきれなかった技術や、そのフィールド観測への応用例は多数あるので、興味を持たれた方はご自身で文献検索などをしていただきたい。

謝辞

野外でのメタン計測は、京都大学農学研究科・小杉緑子先生と同・坂部綾香先生、神戸大学農学研究科・東若菜先生との共同研究として実施されています。NO₂計測は、大阪公立大学・植山雅仁先生との共同研究として実施されています。また、株式会社汀線科学研究所の下野氏と疋田氏からの技術的サポートを賜りました。観測場所を提供してくださっている大阪府堺市のご理解とご協力にお礼を申し上げます。本稿でご紹介した研究の一部は、JSPS 科研費 (21H03576, 19K22909)、公益財団法人・市村清新技術財団、公益財団法人・岩谷直治記念財団、および、生存圏研究所ミッション推進研究費の補助を受けて実施されました。

参考文献

- 1) Monson, R. and Baldocchi, D., "Terrestrial Biosphere-Atmosphere Fluxes", Cambridge University Press, 2014.
- 2) Jarvis, P. G., Scaling processes and problems. *Plant Cell and Environment*, **18**, 1079–1089, 1995.
- 3) 光田寧, 超音波風速温度計とその大気境界層研究への応用, 天気, 第18巻 1-19, 1971.
- 4) Demtröder, W., "Laser Spectroscopy – Basic Concepts and Instrumentation", 3rd Edition, Springer, 2002.
- 5) Heard, D. E., "Analytical Techniques for Atmospheric Measurement", Blackwell, 2006.
- 6) O’Keefe, A., Scherer, J. J., Paul, J. B., cw Integrated cavity output spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.*, **307**, 343-349, 1999.
- 7) Tanaka, K., Kojima, R., Takahashi, K., and Tonokura, K., Continuous measurements of stable carbon isotopes in CO₂ with a near-IR laser absorption spectrometer, *Infrared Phys. Technol.*, **60**, 281-287, 2013.
- 8) Mazurenka, M., Orr-Ewing, A. J., Peverall, R. and Ritchie, G. A. D., Cavity ring-down and cavity enhanced spectroscopy using diode lasers, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.*, **101**, 100-142, 2005.
- 9) Berden, G. and Engeln, R., "Cavity Ring-Down Spectroscopy – Techniques and Applications", John-Wiley and Sons, 2009.
- 10) Gagliardi, G. and Loock, H.-P., "Cavity-Enhanced Spectroscopy and Sensing", 2014, Springer.
- 11) He, Q., Zheng, C., Zheng, K., Tittel, F. K., Off-axis integrated cavity output spectroscopy for real-time methane measurements with an integrated wavelength-tunable light source, *Infrared Physics and Technology*, **115**, 103705, 2021.
- 12) Kebabian, P. L., Herndon, S. C., and Freeman, A., Detection of nitrogen dioxide by cavity attenuated phase shift spectroscopy, *Anal. Chem.*, **77**, 724-728, 2005.
- 13) Finlayson-Pitts, B. J., Pitts, J. N., Jr., "Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications", Academic Press, 1999.
- 14) Itoh, M., Ohte, N., Koba, K., Katsuyama, M., Hayamizu, K., and Tani, M. Hydrologic effects on methane dynamics in riparian wetlands in a temperate forest catchment, *J. Geophys. Res.: Biogeosciences* **112**, G01019, 2007.
- 15) 坂部綾香、森林生態系におけるメタンフラックス観測の発展、生存圏研究、第12号、39-47、2016.
- 16) Covey, K. R., Megonigal, J. P., Methane production and emissions in trees and forests. *New Phytologist* **222**, 35–51, 2019.
- 17) 高橋けんし、レーザーで森林のメタンをはかる、森林科学、第66巻、47-48、2012.
- 18) Takahashi, K., Sakabe, A., Kanazawa, A., and Kosugi, Y., Vertical profiles of methane concentration above and within canopy in a temperate Japanese cypress forest, *Atmos. Environ.: X*, **12**, 100143, 2021.
- 19) Sakabe, A., Takahashi, K., Azuma, W., Itoh, M., Tateishi, M., and Kosugi, Y., Controlling factors of stem methane emissions from *Alnus japonica* in a riparian wetland of a temperate forest, *J. Geophys. Res.: Biogeosciences*, **126**, e2021JG006326, 2021.
- 20) Takahashi, K., Sakabe, A., Azuma, W. A., Itoh, M., Imai, T., Matsumura, Y., Tateishi, M., and Kosugi, Y., Insights into the mechanism of diurnal variations in methane emission from the stem surfaces of *Alnus japonica*, *New*

- Phytologist*, **235**, 1757–1766, 2022.
- 21) Dunlea, E. J., Herndon, S. C., Nelson, D. D., Volkamer, R. M., San Martini, F., Sheehy, P. M., Zahniser, M. S., Shorter, J. H., Wormhoudt, J. C., Lamb, B. K., Allwine, E. J., Gaffney, J. S., Marley, N. A., Grutter, M., Marquez, C., Blanco, S., Cardenas, B., Retama, A., Ramos Villegas, C. R., Kolb, C. E., Molina, L. T., and Molina, M. J., Evaluation of nitrogen dioxide chemiluminescence monitors in a polluted urban environment, *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 2691–2704, 2007.
 - 22) Suzuki, H., Miyao, Y., Nakayama, T., Pearce, J.-K., Matsumi, Y., Takahashi, K., Kita, K., and Tonokura, K., Comparison of laser-induced fluorescence and chemiluminescence measurements of NO₂ at an urban site, *Atmos. Environ.* **45**, 6233–6240, 2011.
 - 23) Alam, M. S., Crilley, L. R., Lee, J. D., Kramer, L. J., Pfrang, C., Vázquez-Moreno, M., Ródenas, M., Muñoz, A., and Bloss, W. J., Interference from alkenes in chemiluminescent NO_x measurements *Atmos. Meas. Tech.*, **13**, 5977–5991, 2020.
 - 24) S. Okamura, M. Ueyama, and K. Takahashi, Temporal and spatial variations in NO₂ fluxes by the eddy covariance measurements over a dense urban center in Sakai, Japan, *Atmos. Environ.*, **339**, 120870, 2024.
 - 25) Karl, T., Graus, M., Striednig, M., Lamprecht, C., Hammerle, A., Wohlfahrt, G., Held, A., von der Heyden, L., Deventer, M.J., Krismer, A., Haun, C., Feichter, R., Lee, J., Urban eddy covariance measurements reveal significant missing NO_x emissions in Central Europe. *Sci. Rep.* **7**, 2536, 2017.