

生態系におけるエチレンの動態に関する基礎的研究

Fundamental study on dynamics of ethylene in ecosystem

- 代表研究者 弘前大学理学部助教授 沢田 信一
Assoc. Prof., Faculty of Science, Hirosaki University Shinichi SAWADA
- 協同研究者 弘前大学理学部教授 翠川 文次郎
Prof., Faculty of Science, Hirosaki University Bunjiro MIDORIKAWA
- 横浜国立大学環境科学研究センター 加藤 龍夫
Prof., Institute of Environmental Science and Technology, Yokohama National University Tatsuo KATO
- 横浜国立大学環境科学研究センター 花井 義道
Instr., Institute of Environmental Science and Technology, Yokohama National University Yoshimichi HANAI

One of hydrocarbons produced by and emanated from plants is ethylene (C_2H_4) of which biological effects upon themselves are 10^2 to 10^5 times higher than other light hydrocarbons existing in polluted atmosphere. C_2H_4 emanation by plants is well known to be promoted by giving of environmental stress to them. The many physiological significances of C_2H_4 as a plant hormone have been lately revealed.

There are some reports that, with incomplete combustion of fossil fuels, burning of agricultural waste and natural vegetation and leakage from industrial C_2H_4 plants. C_2H_4 concentrations in polluted atmosphere sometimes have reached locally sufficient levels to damage crops and horticultures. Therefore, elucidation of C_2H_4 dynamics in biosphere needs to be considered a fundamental problem in the environmental science.

In global scale, the C_2H_4 emission from various ecosystems and anthropogenic sources and the fate of C_2H_4 emitted into the atmosphere were investigated. In addition, we examined atmospheric C_2H_4 levels in an Amazon tropical rain forest situated at the equator, Amazonas Prefecture, Colombia and in a *Fagus crenata* forest and in boundary layer and downward and above burning of agricultural wastes on paddy fields, Aomori Prefecture, Japan.

1) A gas chromatograph system was developed to satisfy a direct determination of ethylene concentrations existing in a natural atmosphere. The instructions and capacity of this highly sensitive system has been described in detail in elsewhere (Sawada, 1982).

2) The total amount of ethylene emitted from global surface was estimated 35.6×10^6 t yr⁻¹ of which 55 and 45% were emitted from natural ecosystems and anthropogenic sources, respectively. The emanation from global terrestrial ecosystems was 5 times larger than that from all the aquatic ecosystems. The main anthropogenic source (88%) was the burning of natural vegetations in the case of clearing for agriculture and harvest and regrowth of forest, although the ethylene emission through the incomplete combustion of fossil fuels occupied only 5% of the source. It was estimated that 76 and 21% of C_2H_4 emitted from the global surface into the atmosphere were degraded in troposphere through the reactions with photochemical reactants, OH radical and ozone, respectively, whereas only 3% was transferred into stratosphere by eddy diffusion. A very short C_2H_4 life time ranged from 3 to 4 days was estimated.

3) The C_2H_4 concentrations in the *Fagus crenata* forest showed scarcely diurnal as well as vertical variations during determination periods in August and September, and the averaged C_2H_4 levels during both periods ranged from 1.1 to 3.6 ppb. Conversely in July, during the daytime determinations, the C_2H_4 concentrations in the upper layer of the forest were lower than those in

the lower layer, whereas during the nighttime determinations, the vertical gradients were nearly the reverse of those observed during the daytime determinations. The C_2H_4 levels during the period changed in range of 3.3 to 11.0 ppb. The atmospheric C_2H_4 concentrations were practically unchanged and in the range of 1.1 to 1.2 ppb over 1,200 m above the ground surface, whereas the concentration increased with the decrease in height, and attained to the highest mean value of 77.3 ppb at 1.2 m above the burning of wastes in paddy fields. Using the present results and other previous data, biogenic C_2H_4 levels in the temperate forest ecosystem and background levels over the Main Island of Japan and also the effect of the levels existing in the ecosystem on physiological processes of plants are discussed.

4) Atmospheric C_2H_4 levels were examined in the tropical rain forest during 1982. The C_2H_4 concentrations diurnally varied in the range of 1.1 to 1.9 and 0.9 to 1.3 ppb in the rain and dry seasons, respectively. During both seasons, the forest atmosphere showed scarcely vertical gradients in the concentrations for night and day determinations. Air samplers developed to collect atmosphere without contamination due to pump and stopcock usages are reported.

5) Effects of water stress on the emanation of ethylene and photosynthetic carbon dioxide fixation were examined for 8 plant species. In *Fagus crenata*, *Phaseolus angularis*, *Phaseolus vulgaris*, *Perilla frutescens*, *Sesemum indicum* and *Zea mays* except in *Brassica rapa* and *Brassica campestris*, the C_2H_4 emanation rate increased under higher or lower soil moisture contents than field capacity. The increase rates were ranged from 2 to 19 times the values under the field capacity.

研究目的

エチレンは本来植物が生産し、植物ホルモンとして微量で強力な生理活性を有し、植物自身の生長過程を調節している物質である⁴⁾。この植物によるエチレン生産は、環境ストレスによって促進されることが知られている²⁾。

一方、エチレンは人為的には化石燃料の燃焼、ゴミの焼却、生態系の改変あるいは破壊に伴った有機物の焼却などの際、およびエチレン・プラントからの漏洩によって大気中に放出される。これらの人為的なエチレン放出量は、19世紀以後の人口増加と工業化とともに急激に増加しつつあると考えられる。そして、都市周辺の汚染された大気中では、エチレン濃度が植物に対して被害を与えるレベルに達することもあることが報告されている^{2), 3), 13), 70)}。

したがって、地球上におけるエチレンの動態を明らかにすることは、環境科学における基本的問題の一つと考えられる。

研究経過

筆者らの研究成果は、I. 高感度ガスクロマトグラフ・システムの製作、II. 地球上におけるエチレンの収支に関する研究、III. 各種生態系および人為的な環境下における、エチレン濃度とその

植物への影響に関する研究、IV. 植物個体によるエチレン生産と環境ストレスとの関係、V. 各種生態系の土壌による汚染大気中の高濃度エチレンの回収に関する研究、および VI. 汚染大気中の高濃度エチレンの植物生理作用に関する研究の六つに要約することができる。

我々は、自然大気中のエチレン濃度を直接測定する目的で、既存のガスクロマトグラフに比べ感度が約 50 倍高い高感度ガスクロマトグラフ・システムを製作したが、その詳細に関しては、Sawada (1982) の論文を参照されたい。V. の各種生態系の土壌による汚染大気中の高濃度エチレンの回収に関する研究、および VI. の汚染大気中の高濃度エチレンの植物生理作用に対する影響に関する研究については、既に実験をほぼ終り、現在収集した既存の資料とともに取りまとめ中である。

したがって、ここでは本研究の成果として、II. の地球上におけるエチレンの収支に関する研究、III. の各種生態系および、人為的な環境下におけるエチレン濃度とその植物への影響に関する研究、そして IV. の植物個体によるエチレン生産と環境ストレスとの関係等について報告する。

Table 1. Ethylene emission from global terrestrial ecosystems. See text for data.

Ecosystem types	Area ($\times 10^6$ km ²)	Biomass		Organic matter of soil (d.w.)		Growing Periods (days)	C ₂ H ₄ emission from		
		Total (d.w.) ($\times 10^9$ t)	Shoot (f.w.) ($\times 10^9$ t)	Total ($\times 10^9$ t)	Ao layer		Biomass	Ao layer	Total
1) Tropical rain forest	5	220	198	66	13	365	2.6	0.2	2.8
2) Tropical seasonal forest	13	374	337	211	42	270	3.3	0.4	3.7
3) Temperate evergreen forest	4	86	77	92	18	365	1.0	0.2	1.2
4) Temperate deciduous forest	7	125	123	198	40	180	0.8	0.3	1.1
5) Coniferous forest	14	316	284	541	108	180	1.8	0.7	2.5
6) Woodland and shrubland	8	88	79	176	35	240	0.7	0.3	1.0
7) Savanna	13	15	14	229	46	240	0.1	0.4	0.5
8) Temperate grassland	9	20	100	297	59	180	0.7	0.4	1.1
9) Tundra and alpine	8	9	8	352	70	90	0.0	0.2	0.2
10) Desert shrub	18	9	8	40	8	180	0.1	0.1	0.2
11) Extreme desert	24	2	2	0	0	180	0.0	0.0	0.0
12) Cultivated land	14	31	155	185	37	240	1.3	0.3	1.6
13) Swamp and marsh	2	9	45	44	9	180	0.3	0.1	0.4
14) Others ^{a)}	8	33	30	95	19	180	0.2	0.1	0.3
Total terrestrial ecosystem	147	1337	1460	2526	504		12.9	3.7	16.6

^{a)} Included areas of abandonment, housing lot, road and others.

研究結果

地球上におけるエチレンの収支に関する研究

1) 自然界におけるエチレン放出量の算出

陸上生態系におけるエチレン放出量の算出は、植物現存量と土壌有機物量を基礎として行なった。依田 (1982) が区分した各種生態系群ごとの植物現存量と土壌有機物量の値を、Whittaker と Likens (1973) が区分した各種生態系群に再構成しなおした (Table 1)。植物体によるエチレン放出は葉および枝からのみ行なわれるものと仮定し、植物体現存量当たりの葉枝量の平均的な割合を検討した。その結果、木本植物および草本植物のその平均的な割合は、それぞれ 0.3 と 1.0 であった⁷⁰⁾。植物体からのエチレン放出量をその生重量当たりで計算するために、乾重量と生重量の平均的な比率を検討した。その結果、木本植物と草本植物におけるその比率は 3 と 5 であった⁸⁴⁾。Table 1 に示した 8) 温帯草原, 12) 耕地, そして 13) 沼地と湿原の各生態系群を構成する植物はすべて草本植物であり、その他の生態系を構成す

Table 2. Rates of ethylene emission from plant shoots.

Plant types	Numbers of data	Temperature range for measurement (°C)	Rates of C ₂ H ₄ emission	
			Range	Approximate mean (n/g ⁻¹ f.w.hr ⁻¹)
Grass	5 ^{a)}	18-26	0.7-1.8	1.0
Herb	17 ^{b)}	18-29	0.5-3.6	1.2
Tree	8 ^{c)}	20-26	0.5-2.6	1.5
Mean				1.2

^{a)} 18, 58, 88, This study. ^{b)} 4, 9, 12, 29, 37, 39, 50, 52, 54, This study. ^{c)} 6, 7, 8, 16, 24, This study.

る主要な植物は木本植物であると仮定した。

我々の実験結果およびこれまでに報告されている各種植物の葉枝からのエチレン放出速度の平均値は、植物種によらずほぼ一定で、1.0~1.5 n/C₂H₄ g⁻¹ f.w.hr⁻¹ の範囲にあった (Table 2)。これらの値の平均値 1.2 n/C₂H₄ g⁻¹ f.w.hr⁻¹ を各種生態系群における植物体からのエチレン放出量

Table 3. Rates of ethylene emission and degradation by soil layers.

Materials	Numbers of data	Soil characters		Measurement conditions				Rate	
		pH	Organic carbon (%)	Temperature (°C)	Water content (%)	C ₂ H ₄ content (ppm)	Air/N ₂	Range (nl g ⁻¹ f.w. day ⁻¹)	Approximate mean
Soil	21 ^{a)}	4.2-7.2	0.4-38	20-35	30-300		N ₂	0.1-3.2	1.0
Soil	7 ^{b)}	3.5-7.9	0.7-9	20-30	25-200		Air	0.4-3.6	1.3
Ao	6 ^{c)}	3.5-5.6	100	24			Air	2.0-647	29.4
								C ₂ H ₄ degradation	
Soil	16 ^{d)}	4.8-7.7	0.5-46.7	18-30	35-200	3.1-175	Air	8.0-100	14.8

^{a)} 27, 28, 35, 49, 68, 74, 90. ^{b)} 15, 23, 27, 28, 36, 83, 90. ^{c)} 46. ^{d)} 17, 20, 21, 69, 90.

の算出に用いた。

地表面におけるエチレン放出あるいは吸収について検討した結果、A₀層は好気条件下で多量のエチレン放出をすることが認められた (Table 3)。しかし、A₀層以下の土壌は、好気条件下でエチレン分圧が高ければエチレン吸収を行なうこと、また、好気あるいは嫌気条件下でエチレン放出が行なわれる場合でも、その放出量はA₀層からの放出量に比べわずかであることが認められた。一般には各種生態系群の地表面は、A₀層で覆われているので、各種生態系群における平均的なA₀層の量を計算した。その結果、A₀層は平均して土壌有機物量の20%であった⁷⁹⁾。

そして、好気条件下での各種生態系群の地表面にA₀層が堆積した状態での有機物当たりのエチレン放出速度は、A₀層におけるその放出速度の平均値 29.4 nl C₂H₄ g⁻¹ d.w. day⁻¹ であると仮定した。Table 2, 3 に示した植物体およびA₀層からのエチレン放出速度の測定は、それぞれ 18~29°C および 24°C の範囲で行なわれていた。しかし、ここでの各種生態系群におけるエチレン放出量の算出においては、両者のエチレン放出速度は温度依存性がなく、植物の生育期間を通じて一定であると仮定した。さらに、各種生態系群における植物体および地表面からのエチレン放出は、植物の生育期間にのみ行なわれるものとし、各種生態系群における植物の生育期間を Table 1 に示す日数と仮定した。

Swinerton と Lamontagne (1974) は、太平洋あるいは大西洋の 77°N~52°S の汚染されていない

表面海水中的のエチレン濃度は、0.7~12.1 nl l⁻¹ の範囲にあった、と述べている。また Lamontagne ら (1975) は太平洋の 21°N~75°S において、エチレン濃度は 1.7~11.2 nl l⁻¹ の範囲にあったと報告している。他方において、Rasmussen と Khalil (1982) は、大気境界層において、多数のエチレン濃度測定を行ない、北および南半球における平均エチレン濃度はそれぞれ 0.08±0.03 ppb および 0.10±0.04 ppb であったと述べている。以上の結果から、エチレンの海洋における濃度は、McAuliffe (1966) の示したエチレンの水への溶解度から計算された大気中のエチレンの水に対する平衡濃度よりも、少なくとも、60 倍高い。したがって、常にエチレンは海洋から大気へ放出されている。そこで、下記に示す大気と水面との間における気体の交換式を用いて、海洋から大気へのエチレン放出量を計算した。

$$F = k(C_w - hC_a)$$

F: 気体の水面から大気へのフラックス

k: 水と大気間の気体交換係数 (piston velocity, Broecker と Peng, 1971)

C_w: 水の表面混合層における気体濃度

C_a: 大気中の平均気体濃度

h: 気体の水に対する溶解度

Table 4 に、Peng ら (1979) の測定した太平洋および大西洋の各緯度別の海水境界層の平均的な厚さと CO₂ の分子拡散係数 (1.9×10⁻⁸ cm² sec⁻¹ at 24°C, Heimmelmilbau, 1964) から計算した、大気と水間の CO₂ 交換係数、表面海水温度、および Swinerton と Lamontagne (1974) と

Table 4. Latitudinal distributions of average temperature, gas exchange coefficient and ethylene concentration in the ocean. See text for explanations.

Latitudes	Temperature of surface water ^{a)} (°C)	Gas exchange coefficient water to air ^{b)} ($\times 10^2$ cm day ⁻¹)	C ₂ H ₄ concentration in surface water ^{c)} (nl l ⁻¹)
40°N-70°N	11.1	3.52	3.5
15°N-40°N	25.3	3.57	7.4
15°N-15°S	27.0	2.88	4.9
15°S-40°S	23.7	3.98	3.1
40°S-70°S	6.4	5.80	4.6
Mean	20.1	3.95	4.7

^{a)} Calculated values from data by Peng *et al.* (1979). ^{b)} Estimated values based on data by Peng *et al.* (1979). ^{c)} Calculated values from data by Swinnerton and Lamontagne (1974) and Lamontagne *et al.* (1975).

Lamontagne ら (1975) が太平洋と大西洋で測定した表面海水中のエチレン濃度の緯度別の平均値を示す。70°N~70°S の表面海水の平均温度は 20.1°C, 大気と海水の間の平均 CO₂ 交換係数は 3.95×10^2 cm day⁻¹, そして表面海水中の平均エチレン濃度は 4.7 nl l⁻¹ であった。そこで, 大気と海水との間のエチレンの交換係数は CO₂ のそれと等しいと仮定し, これらの数値を上記の大気と水面との間における気体交換式に入れ, 海洋から大気へのエチレンのフラックスを計算した。この計算において, Rasmussen と Khalil (1982) の報告している南北両半球のエチレン濃度の平均値 0.11 ppb を, また海水へのエチレンの溶解度は, McAuliffe (1966) が測定した水への溶解度 (0.113 cm³ cm⁻³, 室温) を用いた。

Swinnerton と Lamontagne (1974) は極度に汚染されていると考えられる, マイアミの海岸とマイアミ湾のドックそしてミシシッピー川の河口の三角州においては, 海水中のエチレン濃度は, 外洋におけるその濃度よりも高く 26~35 nl l⁻¹ であったと報告している。また, ニチナット湖, ヨーク川, およびポトマック川の淡水中では, エチレン濃度は外洋におけるその濃度と同じ範囲の 4.8~13.0 nl l⁻¹ であったと述べている。したがって, 汚染によって海水中のエチレン濃度の高い海域はごく限られており, また陸水生態系の淡水の多くは海洋と同じ濃度範囲のエチレンを含むと仮定した。そこで, 上記のフラックスの式が地球上の全海洋および陸水生態系に適用されるものとし

て, 全水界面積 365×10^6 km² における, 水面から大気へのエチレン放出量を計算した。

火山活動によって放出されるガス中のエチレン量の測定例は, 極めてまれであるが, Stoiber ら (1971) によれば, 火山ガス中のエチレン量は同時に含まれているメタン量の 1/30 と少ない。また油田あるいはガス田から放出される, いわゆる天然ガスの主成分はメタン, プロパンそしてブタンなどであり, 同時に含まれているその他の炭化水素類もほとんどが飽和型であることが知られている。したがって, 火山性ガスおよび油田あるいはガス田から放出される天然ガス中のエチレン含量は極めて低いと考えられるので, 自然界から大気へのエチレン放出量の算出においては考慮されていない。

2) 人為的なエチレン放出量の算出

1980 年における, 全世界での各種化石燃料消費量と工業用エチレン生産量を Table 5 に示す^{80), 81)}。また, 世界全体における, ゴミ焼却量は米国におけるその量の 5 倍であると仮定した⁶⁴⁾。地球上における, 各種陸上生態系の改変あるいは破壊に伴った全炭素放出量の算出のための諸要素については不明確な点が多く, 全炭素放出量の推定値は $0.4 \sim 20 \times 10^9$ t yr⁻¹ と広い範囲にある⁸³⁾。ここでの計算には, Woodwell ら (1978) の推定した炭素量 (7.8×10^9 t yr⁻¹) がすべて人為的な生態系の有機物燃焼の際に放出されたものと仮定し, この値を 2.2 倍して, 燃焼された有機物量とした。また, 生態系の改変あるいは破壊に伴っ

Table 5. C₂H₄ emission from major anthropogenic sources in the world.

Sources	Source quantity ($\times 10^9$ t yr ⁻¹)	Emission factor of total hydrocarbon ($\times 10^{-3}$ t t ⁻¹)	Emission factor of C ₂ H ₄ ($\times 10^{-3}$ t t ⁻¹)	C ₂ H ₄ emission	
				($\times 10^9$ t yr ⁻¹)	(%)
Coal (total)	2.67			0.425	(2.7)
Electric power	1.33	0.07	0.004	0.004	(0.0)
Industrial	1.07	4.4	0.35	0.38	(2.4)
Domestic and commercial	0.27	2.1	0.15	0.041	(0.3)
Fuel oil (total)	2.49			1.296	(8.2)
Gasoline	0.62		1.4	0.87	(5.5)
Diesel fuel	0.50		0.34	0.17	(1.1)
Electric power	0.30	0.07	0.004	0.001	(0.0)
Industrial	0.55	5.3	0.44	0.242	(1.5)
Domestic and commercial	0.52	0.4	0.025	0.013	(0.1)
Gas (total)	1.06			0.000	(0.0)
LPG	0.11	0.07	0.004	0.000	(0.0)
Natural gas	0.95	0.00	0.00	0.000	(0.0)
Leakage from C ₂ H ₄ industry	0.03		1	0.032	(0.2)
Refuse burning	0.50	2.6	0.2	0.100	(0.6)
Ecosystem burning	15.6	10	0.9	14.04	(88.3)
Total	23.35			15.893	(100.0)

Table 6. C₂H₄ and total hydrocarbon exhausts from gasoline motor vehicle.

Year	Limits of total hydrocarbon exhaust in Japan (g kg ⁻¹)	Numbers of data source	Total hydrocarbon exhaust		C ₂ H ₄ exhaust	
			(g kg ⁻¹)	(t t ⁻¹)	Range	Approximate mean ($\times 10^{-3}$ t t ⁻¹)
-1972		5	3.22	0.045	1.3 -5.5	3.2
1973-1975	2.94	2	1.93	0.026	1.5 -2.2	1.9
1976-	0.25	9	0.08	0.001	0.003-0.8	0.15

たエチレン放出は有機物燃焼の際のみに生ずると仮定した。

我が国における、自動車排気ガス規制以前と以後のガソリン車における燃料消費量当たりのエチレン放出量を Table 6 に示す。世界最大のガソリン車所有国である米国の 1972 年から 1980 年の排気ガス規制における総炭化水素規制値 (非メタン炭化水素量, 2.11 g km⁻¹, 1972-1974; 0.93 g km⁻¹, 1975-1979; 0.26 g km⁻¹, 1980-) は日本における規制値にはほぼ等しい。他方において、両国以外の諸外国の排気ガス規制の実態は両国に比べて緩やかであるか、あるいは不明であった。自動車の耐用年数を 10 年と仮定すれば、1980 年における我が国と米国のガソリン車の約半数が我が国の二次規制以前に製造されたものと考えられる。そこで

全世界における、1980 年当時使用されていたガソリン車の平均的な燃料消費量当たりのエチレン放出量は、我が国の一次および二次規制時および規制以前の値の平均値 1.4×10^{-3} t t⁻¹ と仮定した。

ディーゼル車の排気ガス規制は 1980 年まで、我が国および米国では行なわれていなかった。また、ディーゼル車の燃料消費量当たりのエチレン放出量は $0.31 \sim 0.37 \times 10^{-3}$ t t⁻¹ であったので、平均値 0.34×10^{-3} t t⁻¹ を算出に用いた^{47), 62)}。

ガソリン車とディーゼル車以外での各種化石燃料を初めとする人為的な各種有機物の燃焼時のエチレン放出量は、有機物燃焼時における総炭化水素排出率とエチレン排出率の関係から求めた (Fig. 1)。この場合、各種有機物の燃焼方法別の平均総炭化水素排出率は EPA および東京都

(1978) の資料を基礎にした^{14), 73)}。また、エチレン工業における、原料のエチレン生産からその加

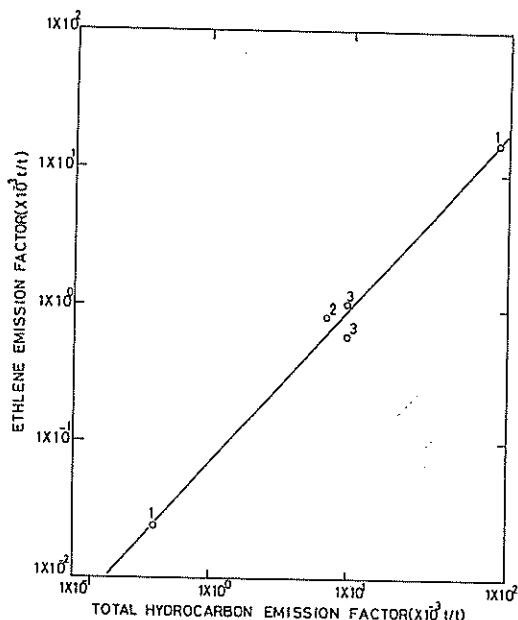


Fig. 1. Relationship between ethylene emission factors and total hydrocarbon emission factors. The numbers from 1 to 3 in figure represent the data from Feldstein *et al.* (1963), Darley *et al.* (1966) and Boubel *et al.* (1969), respectively.

工過程までの間におけるエチレン漏洩率については、資料が少ないが、 $1 \sim 40 \times 10^{-3} t t^{-1}$ の範囲に積られている^{11), 70)}。ここではエチレンの漏洩率を見 $1 \times 10^{-3} t t^{-1}$ と仮定した。

3) 対流圏におけるエチレンの分解量と対流圏外へのその移出量の算出

大気中に放出されたエチレンは、主として、対流圏に存在する光化学反応生成物質である OH ラジカルおよび O_3 によって分解される。エチレンの大部分は OH ラジカルと速やかに反応し、 O_2 および NO の存在下では CH_2O 、そして CO と H_2O まで分解される^{22), 34), 53), 57)}。また一部のエチレンは O_3 と反応し、多くの場合 CH_2O 、そして CO および CO_2 と H_2O までに分解される^{32), 41)}。

エチレンは二重結合を有した分子であるため、大気中では OH ラジカルまたは O_3 と速やかに反応し、またその大気滞留時間も極めて短いと考えられる。したがって、地表から放出されたエチレンは、大気中で垂直方向および水平方向での大気との十分な混合を受ける以前に、速やかに OH ラジカルあるいは O_3 によって反応を受けると考えられる。そこで、エチレンと OH ラジカルあるいは O_3 との反応量の計算においては、これら三つ

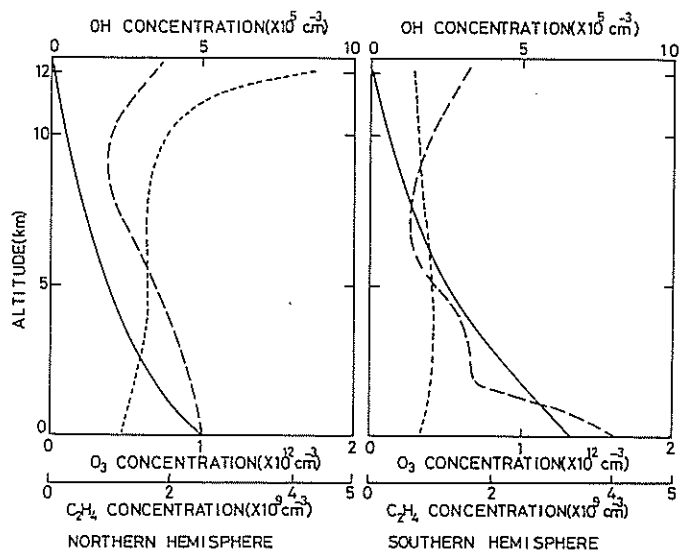


Fig. 2. Vertical distributions of annual diurnally averaged concentration of C_2H_4 , OH radical and O_3 for the northern and southern hemispheres. The solid lines, concentrations of C_2H_4 ; long-dash lines, of OH radical; short-dash lines, of O_3 .

Table 7. Rate constants for reaction of ethylene with tropospheric oxidants.

Oxidants	Reactions	Rate constants ($\text{cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	References
OH radical	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2$	$2.18 \times 10^{-12} e^{(700 \pm 300/\text{RT})}$	Atkinson <i>et al.</i> (1977)
O_3	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	1.9×10^{-18}	Japar <i>et al.</i> (1974)
	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$		
	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2$		

Table 8. Global ethylene budget.

Sources or sinks	Source quantity ($\times 10^9 \text{ t yr}^{-1}$)	C_2H_4 quantity ($\times 10^9 \text{ t yr}^{-1}$)	(%)
Sources			
Natural (total)		19.7	(55.3)
Terrestrial ecosystem	3683	16.6	(46.6)
Aquatic ecosystem		3.1	(8.7)
Anthropogenic (total)	23.35	15.89	(44.7)
Coal combustion	2.67	0.43	(1.2)
Fuel oil combustion	2.49	1.30	(5.6)
Gas combustion	1.06	0.00	(0.0)
Refuse incineration	0.50	0.10	(0.3)
Leakage from C_2H_4 plant	0.03	0.03	(0.1)
Forest fire in ecosystem	15.6	14.04	(39.5)
Total sources		35.59	(100.0)
Sinks			
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2$		36.9	(75.8)
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_3 \rightarrow \text{products}$		10.1	(20.7)
Into stratosphere		1.7	(3.5)
Total sinks		48.7	(100.0)

の分子の密度の南北両半球および高度別分布状態を考慮に入れた。

Fig. 2 に Rasmussen と Khalil (1982) のデータから計算した南北両半球の対流圏内における、エチレン密度の高度別分布を示す。これまでに実測されたあるいは計算によって求められた、対流圏に存在する OH ラジカルの平均密度は報告によって大きく異なっており、北半球における平均 OH ラジカル密度は $2.6 \sim 41 \times 10^5 \text{ molecules cm}^{-3}$ の範囲に、また北半球と南半球における平均密度の比率は 0.9~3.8 倍の範囲にあると報告されている⁵⁰⁾。ここでのエチレン分解量の計算には、Fishman と Crutzen (1978) によって計算で求められた値を用いた (Fig. 2)。彼らの計算した北半球における年間の日平均 OH ラジカルの密度は $3.3 \times 10^5 \text{ molecules cm}^{-3}$ 、また北半球と南半球の

その密度の比率は 0.9 であった。これまでに測定されたエチレンと OH ラジカルの間の反応定数は $5.3 \sim 10.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ の範囲にある⁵¹⁾。ここでは、Atkinson (1977) の測定した反応定数 $2.18 \times 10^{-12} e^{(700 \pm 300/\text{RT})} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [$(7.85 \pm 0.79) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ at 26°C] を用いた。

エチレンと O_3 の反応量の計算には、Seiler と Fishman (1981) の測定データから計算した対流圏内の南北両半球における高度別の平均 O_3 密度をここでは用いた (Fig. 2)。これまでに測定されたエチレンと O_3 との間の反応定数は $1.2 \sim 3.0 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ の範囲にあった⁵²⁾。ここでは、Japar と Niki (1974) による反応定数の実測値 $1.9 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ を用いた。対流圏における、エチレンと OH ラジカル

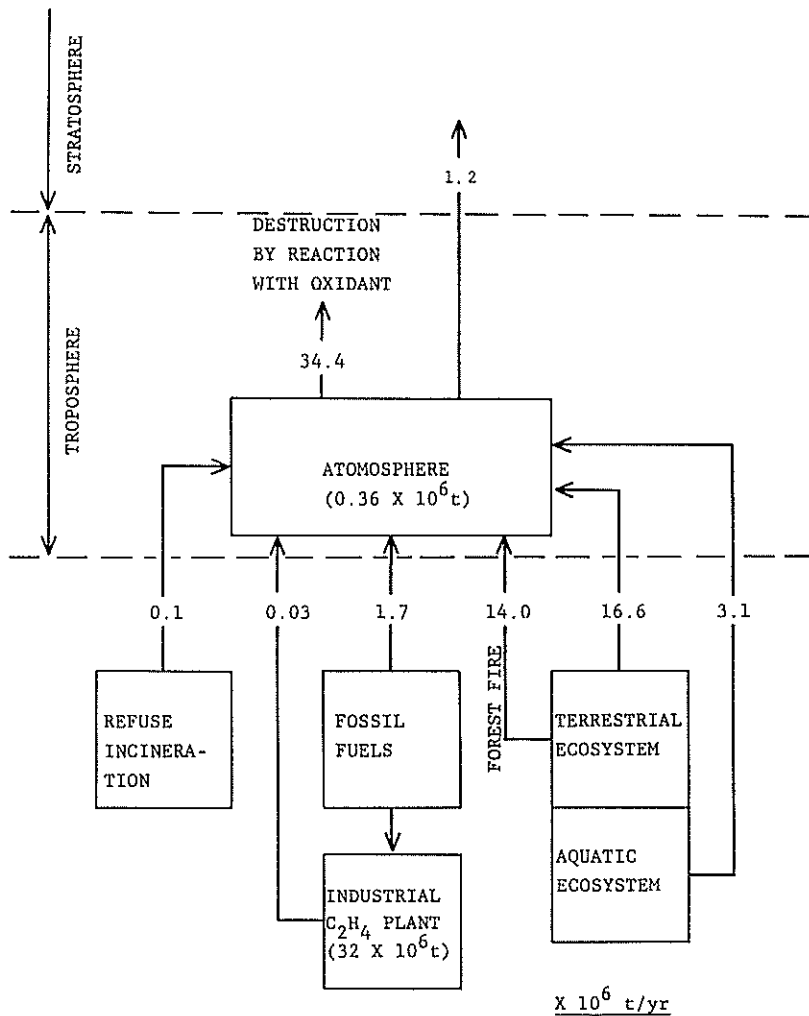


Fig. 3. Natural and anthropogenic sources and fate of atmospheric C_2H_4 .

または O_3 との反応量の計算には、U. S. Standard Atmosphere Supplements (1976) の資料を用いた。また、eddy diffusim による対流圏から成層圏へのエチレンの移動量の計算においては、垂直方向への分子拡散係数は $1 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ とした。

4) 地球上から大気へのエチレン放出量

自然生態系からのエチレン放出量のうちで陸上生態系からは、 $16.6 \times 10^9 \text{ t yr}^{-1}$ 、また、水生生態系からは $3.1 \times 10^9 \text{ t yr}^{-1}$ の放出量が見積られ、両者を合わせた全地上の自然界からのエチレン放出量は、 $19.7 \times 10^9 \text{ t yr}^{-1}$ となった (Table 8, Fig. 3)。

また、陸上生態系からのエチレン放出量の 78% が植物体から、残りの 22% が土壌からのものであった (Table 1)。

人為的な全エチレン放出量は $15.9 \times 10^9 \text{ t yr}^{-1}$ と算出され、この値は自然界からの全エチレン放出量に匹敵する大きさであった。しかし、この人為的なエチレン放出量のうちで、化石燃料の消費時、ゴミ焼却時およびエチレン工業からの漏洩などによる放出量の占める割合は少なく、全体の 11.1% にすぎなかった。

陸上生態系の改変または破壊に伴った有機物の燃焼量の計算の基礎として、Woodwell ら (1978)

の炭素放出量の推定値 $7.8 \times 10^9 \text{ t yr}^{-1}$ をここでは用いたが、Wong (1978) も同様に $6.3 \times 10^9 \text{ t yr}^{-1}$ という大きな値を見積っている。また、Darley (1966) および Boubel (1969) は野外での植物体の不完全燃焼の際には、総炭水素とエチレンの排出率は、化石燃料その他の有機物のより完全な燃焼方法による燃焼に比べ非常に大きな値になることを報告している。この二つの理由で、生態系の改変あるいは破壊の際の有機物燃焼によるエチレン放出量は $14.0 \times 10^9 \text{ t yr}^{-1}$ と極めて大きく見積られ、この値は人為的に放出された全エチレン量の 88.3% に達した。

地球上での自然界および人為的な全エチレン放出量は $35.6 \times 10^9 \text{ t yr}^{-1}$ と見積られ、このうち、自然界の生物による放出量は約半分の 54% であった。大気中に存在する炭化水素収支に大きな影響を持ち、生物起源の炭化水素として知られている、メタンとテルペン類の大気への放出量は、それぞれ $400 \sim 1,500$ および $180 \sim 830 \times 10^9 \text{ t yr}^{-1}$ の範囲と見積られている^{40),78)}。したがって、生物起源のエチレン放出量の大気中の炭化水素収支に対する影響は、メタンおよびテルペン類に比べ大きくないと考えられる。

Abeles ら (1971) は 1966 年当時の米国における全エチレン放出量を $13.5 \times 10^9 \text{ t yr}^{-1}$ と見積り、この量の 90% 以上がガソリン車から排出されるエチレンであると推定した。この場合、自動車によるガソリン消費量当たりのエチレン排出率を $50 \times 10^{-3} \text{ t t}^{-1}$ と仮定した。この割合は、当時の米国のガソリン車での実測値と比較して 10 倍も高い^{10),25)}。

地球全体、陸上生態系、水界生態系および都市域 ($3 \times 10^6 \text{ km}^2$, 依田, 1982) における面積当たりのエチレン放出量は、それぞれ 0.068, 0.22, 0.006 そして $0.82 \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ であった。したがって、水界生態系の面積当たりのエチレン放出量は、陸上生態系のそれと比べて非常に低く、1/30 であった。また、人口が集中し、化石燃料の消費の大部分を占めている、都市域における面積当たりのエチレン放出量は陸上生態系のその約 4 倍であった。

5) 地球上から放出されたエチレンの対流圏における動態

大気に放出されたエチレンの分解過程の一つに A₀ 層に覆われてない土壌面における分解過程がある (Table 3)。この土壌における分解過程は、土壌面に接する気相が好氣的条件であり、しかも、高いエチレン分圧を示す場合に活発に行なわれる。以上の理由で、この土壌によるエチレンの分解過程は地球では極めて限られた範囲で行なわれていると考えられるので、ここでは考慮されていない。

したがって、ここでは地表から大気へ放出されたエチレンの分解過程としては、対流圏に存在する光化学反応生成物質で、特に多量に存在し、反応性の高い OH ラジカルと O₃ とエチレンとの反応のみを考慮した。対流圏内における、エチレンの OH ラジカルとの反応量は $36.9 \times 10^9 \text{ t yr}^{-1}$ 、また O₃ との反応量は $10.1 \times 10^9 \text{ t yr}^{-1}$ と算出された (Table 8)。したがって、大気中に放出されたエチレン量の 2/3 以上が OH ラジカルとの反応によって分解される。大気中に放出されたエチレンで対流圏内で分解を受けずに、eddy diffusion によって成層圏に運ばれる量は $1.7 \times 10^9 \text{ t yr}^{-1}$ とごくわずかであった。対流圏における、エチレンの全 sink 量は $48.9 \times 10^9 \text{ t yr}^{-1}$ と見積られた (Table 8)。この値は同時に計算された、地球上でのエチレンの全 source 量 (放出量) に比べ $13.6 \times 10^9 \text{ t yr}^{-1}$ 多かった。

Fig. 2 に示した対流圏における、高度別のエチレン密度分布から計算した対流圏内に存在する全エチレン量は $0.36 \times 10^9 \text{ t}$ であった。この値と上記の地球上でのエチレンの全 source 量および対流圏における全 sink 量から計算した、大気中におけるエチレンの滞留時間は 3~4 日間と非常に短かった。

人為的なエチレン放出量の中で、特に陸上生態系の改変あるいは破壊の際のエチレン放出量は極めて多く、自然界の生物起源のエチレン放出量に匹敵した。しかし、大気中のエチレンの滞留時間が 3~4 日間と非常に短いこと、さらに、この生態系の破壊が、主として、低緯度地帯を中心に行

なわれており、この地帯では垂直方向への大気
の移動が活発に行なわれている。以上の二つの理由
で、この人為的に多量に放出されるエチレンが大
気中のその濃度を高めることによって、植物ホル
モンとして、植物に対して影響を与えるのは、破
壊が進行中の生態系の周辺部分の極めて限られた
地域であり、地球的な規模での大きな影響力を持
つことはないと考えられる。

しかし、Abeles (1973) が総説しているように、
交通量の多い道路周辺、あるいは多量の化石燃料
の消費を行なっている工業地帯周辺などの限られ
た地域では、人為的に放出された多量のエチレン
によって、汚染大気中のその濃度が高められ、極
所的ではあるが、植物特に作物および園芸作物に
生理的傷害を与えることがある^{2), 3), 13), 70)}。

自然生態系および人為的環境下の大気中のエチ レン濃度と、その植物への影響に関する研究

1. 我が国のブナ天然林内およびわら焼き時の
水田上空におけるエチレン濃度
 - 1) ブナ天然林内のエチレン濃度の垂直および
日変化

我が国の代表的な温帯植物の一つであるブナの
天然林内の大気中のエチレン濃度の垂直分布およ
び日変化を 1981 年に調査した。調査地点は、青
森県の八甲田山系の櫛ヶ峰の高度 790 m の西斜
面の地点である (Fig. 4)。調査地点周辺のブナの

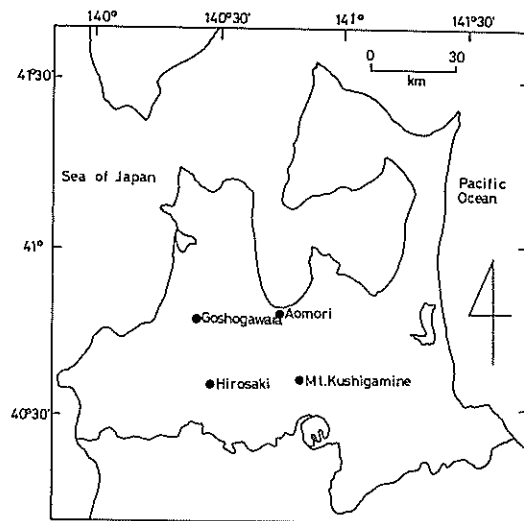


Fig. 4. Localities for the examination of at-
mospheric C_2H_4 concentration in Aomori
Prefecture, Japan.

樹高は最高 15 m に達したが、平均的な樹高は
12~13 m であった。林床には、多量のチンマザ
サとヒメアオキ、ヒメモチおよびエゾユズリハが
散在していることから、このブナ林は典型的な裏
日本型のブナ・チンマザサ群落と考えられる。こ
の林床に、高さ 16 m の鉄塔を建て、高さ別にエ
チレンと CO_2 の濃度測定のための大気採集と微
気象要因の測定を行なった。

ブナ林内の大気中のエチレン濃度の測定時のブ
ナ林内外の微気象要因を Table 9 に示す。ブナ

Table 9. Micro meteorological elements during atmosphere sampling periods in the *Fagus
crenata* forest on Mt. Kushigamine of the Hakkoda Mountain System, Aomori Prefecture.

Date	Sampling period	Solar radiation ($\mu\text{Ein. m}^{-2} \text{s}^{-1}$)		Wind speed (m s^{-1})		Wind direction	Symbols of sampling durations in Fig. 5	
		Height above soil surface (m)		0.6	16			0.6
July	13	15:38-15:43	44.3	440	0.0	0.3	SSE	○
	13	24:17-24:28	0.0	0	0.1	0.3	SSE	●
	14	3:18- 3:30	0.0	0	0.3	0.2	SSE	▲
	14	6:20- 6:30	51.3	507	0.0	0.0	NW	△
	14	14:20-14:30	47.3	466	0.0	0.1	NW	▽
August	20	1:00- 1:30	0.0	0	1.3	6.2	NW	●
	20	12:35-13:15	104.0	1209	0.7	1.5	NW	○
September	28	12:40-13:24		1073	1.0	5.0	NNW	○
	29	0:40- 1:22		0	0.2	0.5	NNW	●

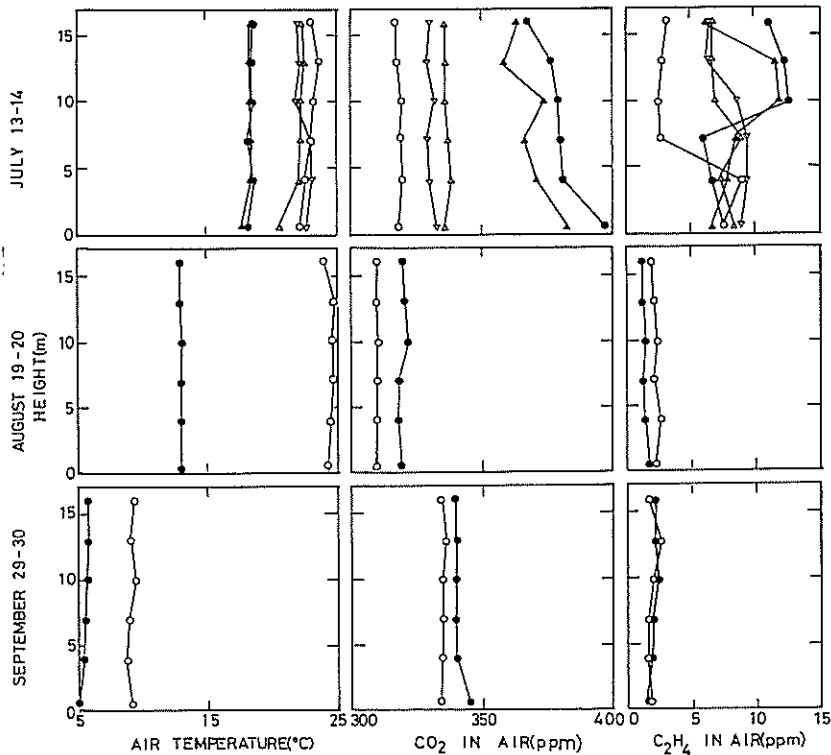


Fig. 5. Vertical distributions of atmospheric C_2H_4 and CO_2 concentrations and air temperatures in the *Fagus crenata* forest on Mt. Kushigamine on the Hakkoda Mountain System, Aomori Prefecture. Symbols in figures and micro meteorological elements during the experimental periods are shown in Table 9.

の活発な生育期に当たる7月13日から14日にかけては、日中は、群落の葉層部のエチレン濃度は群落下層部のその濃度に比べ低かった (Fig. 5)。これに対して、夜間には、葉層部のエチレン濃度は群落下層部のその濃度に比べ高かった。したがって、葉層部のエチレン濃度は2.6~12.5 ppbの間で大きく変動した。8月20日の日中および夜間においては、群落内の高さ別のエチレン濃度の変化がほとんど認められず、それぞれの平均濃度は、2.2 および 1.4 ppb であった。同様に、9月28日から29日にかけては、日中および夜間の群落内のエチレン濃度は垂直的な変化をほとんど示さず、一定であった。それぞれの平均濃度は、1.8 と 2.5 ppb であった。

8月20日および9月30日には、林内のエチレン濃度の垂直分布測定と同時に、林床のエチレン濃度の測定を行なった。地表面から5cmの高

さにおける大気中のエチレン濃度は同時に測定された葉層部のその濃度の2倍以上であった (Table 10)。

ブナ林内の大気中のエチレン濃度の日変化を Fig. 6 に示す。7月13日から14日にかけては、エチレン濃度は高く、そして3.3~11.0 ppbの間で大きく変動した。24時間のエチレン濃度の平均値は6.9 ppb であった。これに対して、8月19日から20日にかけては、エチレン濃度はほぼ一定で、24時間の平均値は1.6 ppb であった。同様に、9月29日から30日にかけても、エチレン濃度は大きく変動せず、24時間の平均値は2.2 ppb であった。

2) わら焼き時の水田上空の大気中のエチレン濃度

五所川原地方では、10月の稲刈の終わった水田において、わら焼きが一般に行なわれる (Fig. 4)。

Table 10. C_2H_4 concentrations in atmosphere at 5 cm above soil surface and foliage layer in the *Fagus crenata* forest on Mt. Kushigamine on the Hakkoda Mountain System, Aomori Prefecture.

Date	Sampling duration	Soil temperature (°C)	C_2H_4 concentration (ppb)	
			Soil surface	Foliage layer
August 20	13:42-13:55	16.5	3.0±0.3	1.1
September 30	10:15-10:31	9.8	3.5±0.2	1.4

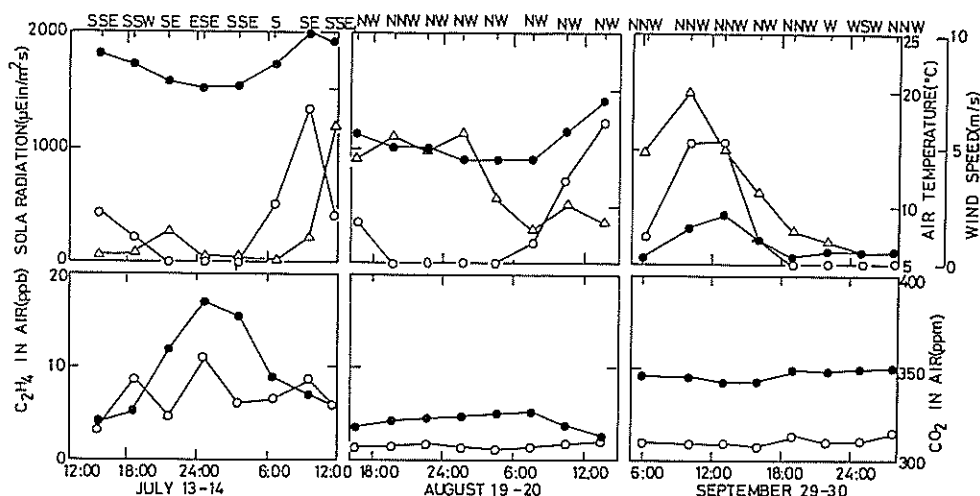


Fig. 6. Diurnal changes of atmospheric C_2H_4 and CO_2 concentrations and micro meteorological elements in the *Fagus crenata* forest on Mt. Kushigamine on the Hakkoda Mountain System, Aomori Prefecture. In upper figures, open circles, solar radiations; closed circles, air temperatures; open triangles, wind speeds. In lower figures, open circles, C_2H_4 ; closed circles, CO_2 .

このわら焼きによる大気汚染がこの地方では一つの社会問題となっている。最も盛んにわら焼きが行なわれていた、10月24日(1980年)に水田の地表面から1.2mから上空2,000mまでの高度で、大気を採集した。大気の採集は15時15分から15時45の間に行なわれた。この間には、平均 1.6 m s^{-1} の風が北西から吹いており、平均日照量は $333\ \mu\text{Ein m}^{-2}\text{ s}^{-1}$ であった。また、気温は 12.0°C であった。

地表面から1,200m以上の高さでは、大気中のエチレン濃度はほぼ一定で、低く $1.1\sim 1.2\text{ ppb}$ の範囲にあった(Fig. 7)。しかし、高度の低下とともに、エチレン濃度は高まり、地表面から1.2mの高さで最大となり、平均濃度は 77.3 ppb であった。わら焼きを行なっていた水田上空で同時に

測定されたエチレンと CO_2 の濃度の間には、高い正の相関関係が認められた(Fig. 8)。

3) 考察と結論

7月を除く、8月および9月の測定においては、ブナ林内の大気中のエチレン濃度は日中も夜間も垂直的な変化を示さず、ほぼ一定であった。同時に、エチレン濃度は大きな日変化も示さず、8月と9月の測定期間における24時間のエチレン濃度の平均値は、それぞれ 1.6 と 2.2 ppb であった。このエチレン濃度範囲は、我が国のカンバ林、他のブナ林、スギ林そしてヒノキ林で測定された、大気中の平均エチレン濃度の範囲とほぼ一致した(Table 11)。

これに対して、7月の測定においては、ブナ林内のエチレン濃度は大きな日変化と垂直的な変化

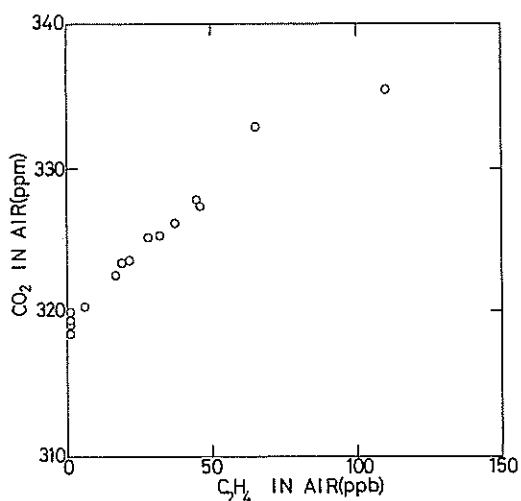


Fig. 7. Vertical distributions of atmospheric C_2H_4 and CO_2 concentrations and air temperatures in the boundary layer and downward and above the burning of rice wastes on paddy fields, Goshogawara District, Aomori Prefecture. Other micro meteorological elements are indicated in text. These determinations were carried out on October 24, 1980. Open circles, C_2H_4 ; closed circles, CO_2 ; open triangles, air temperatures.

を示した。そして測定期間の平均エチレン濃度は 6.9 ppb であり、この値は他の二つの測定期間の平均濃度の 3~4 倍高かった。7 月の測定において、エチレン濃度が高く、しかも大きな変動を示した原因の一つとして、この期間が、ブナの活発な生育期間に一致していたこと、および風速が極端に弱かったことから、ブナ林からの活発なエチレン発生があり、それが拡散せず、林内のその濃度が高まっていた可能性が考えられる。もう一つの原因として、この期間の風速が極端に弱く、風向が例外的に南方系であったことから、風上の人為的なエチレン発生源の影響を受け、高い濃度のエチレンを含む大気が断続的にこの森林に達していた可能性が考えられる。

風向から判断して、地上の人為的なエチレン発生源の直接の影響を受けてないと考えられる、日本周辺の高度 300~2,000 m で測定された大気境界層のエチレン濃度を Table 12 に示す。したが

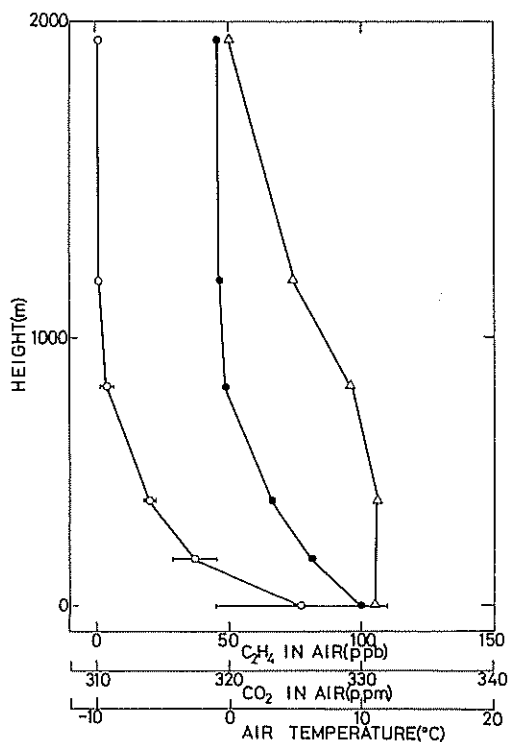


Fig. 8. Relationship between concentrations of C_2H_4 and CO_2 in atmosphere sampled at each height above burning of rice wastes on paddy fields, Goshogawara District, Aomori Prefecture.

て、この表に示された平均エチレン濃度の 0.5~1.1 ppb の範囲は日本周辺のエチレンのバック・グラウンドの値の範囲を示しているものと考えられる。この濃度範囲は、Rasmussen と Khalil (1982) が太平洋上の 120~360 m の高度で測定した 0.06~0.12 ppb の範囲に比べ非常に高い。この両者の値の違いは、日本の陸上と太平洋上に存在する自然および人為的なエチレン発生源の大きさの差によるものと考えられる。すなわち、日本の陸地はその大きな部分が密度の高い植生と活発な化石燃料消費を行なっている、世界でも最も人口過密な都市によって占められている。これに対して、太平洋の海上には人為的なエチレン発生源は存在せず、生物によるエチレン生産も陸上に比べて少ないと考えられる。

Table 11 と 12 に示された値から計算された、

Table 11. Atmospheric C₂H₄ concentration in various forests on the Main Island of Japan

Date of measurement	Forest type	C ₂ H ₄ concentration (ppb)		Location	Altitude (m)	Reference
		Range	Approximate mean			
Sept. 24-25, 1980	<i>Fagus crenata</i>	0.6- 6.0	3.2	Aomori	790	unpublished data
Nov. 3- 4, 1980	<i>Fagus crenata</i>	1.4- 4.1	2.0	Aomori	790	unpublished data
Jul. 13-14, 1981	<i>Fagus crenata</i>	3.3-11.0	6.9	Aomori	790	this study
Aug. 19-20, 1981	<i>Fagus crenata</i>	1.1- 2.0	1.6	Aomori	790	this study
Sept. 29-30, 1981	<i>Fagus crenata</i>	1.4- 3.6	2.2	Aomori	790	this study
Oct. 6, 1976	<i>Fagus crenata</i>	1.1- 3.0	1.8	Niigata	500	a)
Oct. 26-28, 1976	<i>Betula platyphylla</i>	0.8- 4.0	2.0	Nagano	1400	a)
Oct. 22-25, 1976	<i>Cryptomeria japonica</i>	0.5- 2.5	1.3	Kyoto	200	a)
Sept. 8-Dec. 17, 1980	<i>Cryptomeria japonica</i>	0.1- 1.6	0.7	Kyoto	200	b)
Jul. 24, 1978	<i>Chamaecyparis obtusa</i>	1.0- 1.1	1.0	Kanagawa	800	c)

a) 57 b) 60. c) 15.

Table 12. Atmospheric C₂H₄ concentration in boundary layers above the Main Island of Japan.

Date of measurement	Altitude (m)	Location	C ₂ H ₄ concentration (ppb)*		Reference
			Range	Approximate mean	
Oct. 24, 1980	1,200-1,900	Aomori	1.1-1.2	1.1	this study
Jul. 29, 1977	1,000	Kanagawa	0.6-0.8	0.7	a)
Jan. 31, 1977	1,000-1,600	Kanagawa	0.9-1.0	0.9	a)
Jul. 28, 1980	300	Kanagawa	0.5-0.9	0.7	b)
Jul. 30, 1980	300-2,000	Kanagawa	0.6-0.7	0.7	b)

* Judging from the wind direction at the altitude, the concentrations were possible not to directly be contaminated by anthropogenic sources on the land.

a) 15. b) 16.

森林内の大気中の平均エチレン濃度と大気境界層の平均エチレン濃度は、それぞれ 1.9 および 0.7 ppb であった。もし、これら二つの値が日本本州におけるそれぞれの平均的な値を示すものであると仮定すると、両者の値の差である 1.2 ppb が本州の森林植生における生物生産によるエチレンに起源している部分と考えられる。

ブナ林の林床の大気中のエチレン濃度は葉層部のその濃度の 2 倍以上であった。このことは、林床の A₀ 層から大気へのエチレン放出が行なわれている可能性を示す。この可能性は、プラスチックにインキュベートされた種々の植物のリターからエチレンが活発に放出されるという報告と一致する^{30), 45), 46)}。

Abeles (1973) は数多くの植物へのエチレン暴露実験の結果から、10 ppb のエチレン濃度レベルが植物に対して生理的な影響を与える閾値であると結論している。森林内の大気中のエチレン濃度は、一般的に 0.1~6.0 ppb の範囲にあり、例外的には、7 月のブナ林で一時的に 11 ppb に達することがあった。したがって、森林内のエチレン濃度は一般的には植物に対して生理的に影響を与えてないと考えられる。

一方において、わら焼きを行なっている水田上の大気中のエチレン濃度は最大 77 ppb に達し、この値はエチレンの生理的影響を与える濃度の 7 倍以上であった。しかし、このわら焼きは 10 月末の約一週間に集中して、稲刈の終わった水田で、

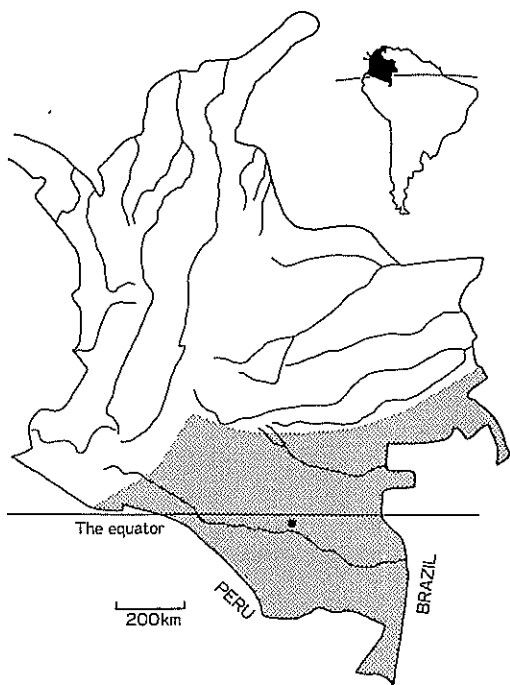


Fig. 9. Area of the Amazon tropical rain forest in Colombia. Dotted area, the Amazon tropical rain forest; closed circle, Araracuara, Amazonas Prefecture, Colombia.

しかも、夕方から夜にかけて 4~5 時間行なわれる。植物は生育の盛んな時期には、エチレンに対する感受性は高いと考えられる。しかし、わら焼きの時期は暮秋であり、植物の生理活性は低く、したがって、植物のエチレンへの感受性は低いと考えられる。結論として、わら焼き時に短期間、しかも一日に数時間の濃度の高まるエチレンは、その時期に野外に存在する植物に対して、生理的な影響をほとんど与えないと考えられる。

しかし、植物生理学における、エチレンの植物に対する影響についての研究の多くが、例えば 24 時間以内といった短時間におけるエチレンに対する植物の感受性をみるために、比較的高濃度のエチレンを植物に暴露する。一方、多量の化石燃料消費を行なっている都市域の周辺の汚染大気中のエチレン濃度は植物に対して生理的傷害をもたらす濃度に達することがある¹⁾。したがって、

野外に存在する植物への汚染大気中の低濃度エチレンの長期にわたる生理的な影響についての研究を進めることが必要である。

2) コロンビアのアマゾンの熱帯降雨林内におけるエチレン濃度

南アメリカのブラジルからコロンビアそしてペルーにいたる広大なアマゾンの熱帯降雨林地帯は地球上に残された、最も大きな陸上生態系の一つであり、そして、巨大なバイオマスを有している⁸⁶⁾。加えて、この生態系は年間を通じて湿潤であり、気温が高いため、物質代謝が活発に行なわれており、地球上の大気中の CO_2 および O_2 の収支に対して大きな影響を持っている。このような条件下にあるアマゾンの熱帯降雨林内の大気中のエチレンについて調査を行なった。

調査を行なった地点は、コロンビアのアマゾンナス州を流れるカケタ川の支流のメタ川の左岸の原生林内にあった (Fig. 9, 10)。この地域は赤道直下に位置していた。調査地点周辺の原生林の平均樹高は約 25 m あり、樹木の胸高直径の分散から判断して、ブラジルのマナウス周辺の“テイエラ・フィルム”に存在する原生林に比べ、典型的なアマゾン熱帯降雨林とはいえない⁷⁾。調査地点のあったメタ川の両側はすべて原生林で覆われていた。また、カケタ川の両岸には極めてまれに、現地人の畑が散在していたが、その他は原生林に覆われていた。この地域の降水量は、3,100~3,400 mm yr^{-1} であり、年平均気温は約 27°C である。

現地での大気採集と、採集した大気を実験室に運ぶために、新たにエア・サンプラーを考案した (Fig. 11)。このサンプラーは大気採集時に、ポンプおよびストップ・コックを使用しないため、これらを使用した場合に生じやすい、採集大気の汚染の可能性を取り除いたことがこのサンプラーの特徴である。サンプラーは容積約 800 ml のバイレックス・ガラス製であった。原地へ持参する前に、サンプラーは真空にされた。大気の採集時には、サンプラーに付属した細いパイプの A 点をアンプル・カッターで切断し、大気を採集した。その後、B 点を小型バーナーの小さな炎 (7 mm) で溶かし、封じた。A 点から B 点までのパイプ

の内容積はB点を加熱した場合の、B点付近の容積の膨張量に比べ十分に大きかった。したがって、B点の加熱時に、A点から入った外気がB点よ

り下部へ侵入することによる、コンタミネーションを防ぐことが可能であった。このサンプラーは、パイプのB点よりも上の部分を再生すること

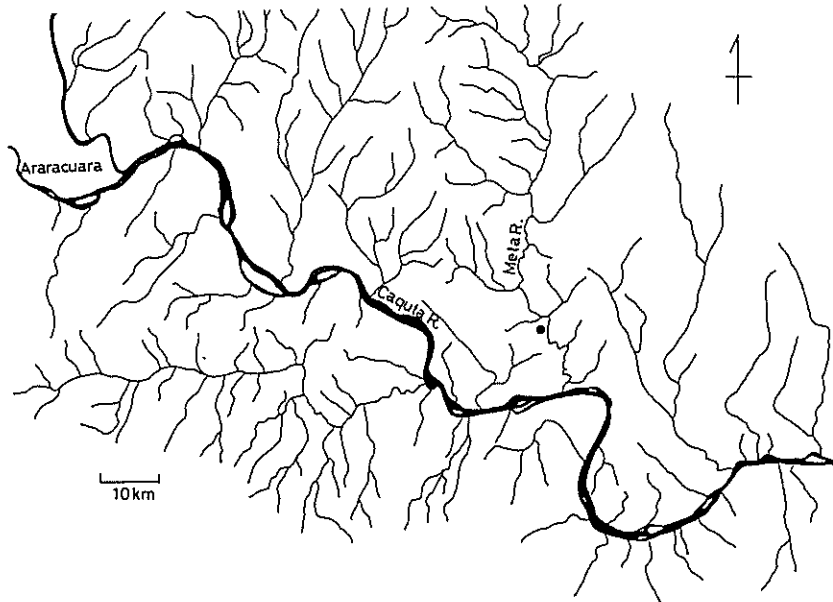


Fig. 10. Locality of the experiment site in the forest on the left side of the Meta River, Amazonas Prefecture, Colombia. Closed circle, the experiment site. Further explanations are in text.

Table 13. Micro meteorological elements during air sampling durations at the experiment site in the forest on the left side of the Meta River, Amazonas Prefecture, Colombia.

Date	Sampling duration	Weather	Relative humidity in air (%)	Wind speed (m s ⁻¹)	Wind direction	Symbols of sampling duration in Fig. 13.	
July	29	20:10-20:20	98	1>	W		
		23:10-23:23	92	1>	N		
	30	2:09- 2:18	cloudy	100	1>	S	
		5:05- 5:15	cloudy	99	1>	E	
		8:00- 8:05	cloudy	99	1>	W	
		10:55-11:00	rainy	100	1>	E	
		13:40-13:52	cloudy	99	1>	E	○
		16:40-16:47	cloudy	99	1>	NE	
22:50-23:13	cloudy	99	1>	N	●		
December	1	16:00-16:50	94	1>	SW		
		19:00-19:05	97	1>	SW		
		22:00-22:05	98	1>	E		
	2	1:00- 1:05	fine	98	1>	E	▲
		5:00- 5:05	cloudy	98	1>	N	
		8:00- 8:05	fine	98	1>	N	
		11:00-11:05	cloudy	90	1>	NW	
		14:00-14:10	rainy	98	1>	E	△

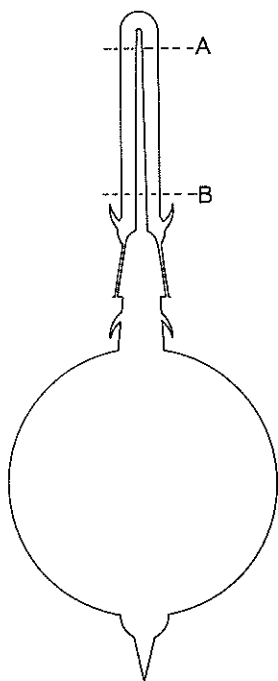


Fig. 11. Cross-sectional view of an air sampler. Volume of the sampler is approximately 800 ml. Top of the sampler was covered with cap. When the sampler was brought to fields, the inside of this sampler was under perfect vacuum condition. At sampling of atmosphere, an upper portion from point A was cut using an ampoule cutter, and, after the sampling, the sampler was sealed at point B with a micro burner flame. Further explanations about the sampler are in text.

によって、再度使用することが可能であった。また、サンプラーの製作あるいは再生時には、サンプラーを 500°C の炉の中で約 3 時間加熱した後、その内部を純度の高い N₂ ガスで十分に洗浄し、真空にした。

エチレン濃度測定用の大気採集は、1982 年の 7 月と 12 月に行なった。7 月はこの地方の雨期に当たり、カケタ川の水位は乾期に当たる 12 月に比べ約 5 m 上昇していた。2 回の大気採集期間とともに、森林内の湿度は 90% 以上あり、また風速は 1 m s⁻¹ 以下であった (Table 13)。

7 月 29 日から 30 日にかけては、林内の大気

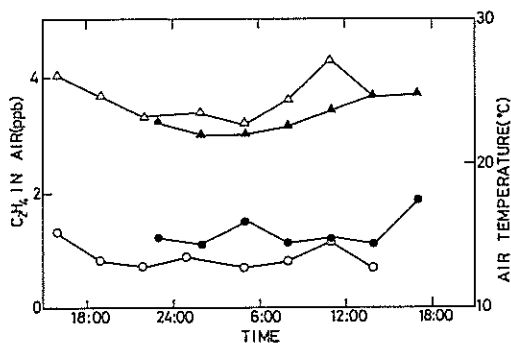


Fig. 12. Diurnal changes of atmospheric C₂H₄ concentrations and temperatures in the forest on the left side of the Meta River, Amazonas Prefecture, Colombia. Open circles and open triangles, atmospheric C₂H₄ concentrations and temperatures in July 29 to 30, 1982, respectively; closed circles and closed triangles, C₂H₄ concentrations and temperatures in December 1 to 2, respectively. Other micro meteorological elements are indicated in Table 13.

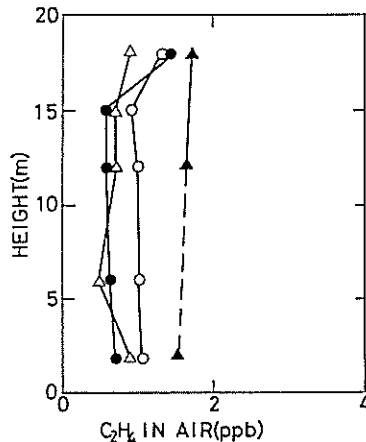


Fig. 13. Vertical distributions of atmospheric C₂H₄ concentration in the forest on the left side of the Meta River, Amazonas Prefecture, Colombia. Open and closed circles, air sampling durations from 13:40-13:52 and 22:50-23:13, respectively, July 30; closed and open triangles, durations from 1:00-1:05 and 14:00-14:10, respectively, December 2. Micro meteorological elements during air sampling periods are shown in Table 13.

中のエチレン濃度は 1.1~1.9 ppb の範囲内で変動し、24 時間の平均値は 1.3 ppb であった (Fig. 12)。12 月 1 日から 2 日にかけては、エチレン濃度は 0.8~1.3 ppb の範囲で変化し、24 時間の平均値は 1.0 ppb であった。

Fig. 13 に 7 月 29 日から 30 日および 12 月 1 日から 2 日にかけての日中および夜間の森林内の大気中のエチレン濃度の垂直分布を示す。いずれの場合も、地表面 1.8 m から 18 m までの高さの間で、エチレン濃度はほぼ一定で、大きな変化を示さなかった。

考察と結論

コロンビアのアマゾナス州の熱帯降雨林内において、雨期の 7 月および乾期の 12 月に測定された大気中のエチレン濃度は垂直的な変化をほとんど示さず、ほぼ一定であった。また、7 月および 12 月の測定時における 24 時間のエチレン濃度は、それぞれ 1.1~1.9 および 0.8~1.3 ppb の範囲で変動し、それぞれの 24 時間の平均値は 1.0 と 1.3 ppb であった。これらの値は我が国のいくつかの落葉樹林と針葉樹林内で得られたエチレン濃度の平均値 1.9 ppb に比べ幾分低かった (Table 11)。

アマゾンの森林地帯、特にコロンビアの今回調査を行なった地域には、住民は極めてまれにしか存在せず、大きな人為的なエチレン放出源としては、乾期に極く限られた一部の地域で行なわれる焼き畑のための森林の樹木の焼却である。しかし、今回の二回の調査期間中には、調査地点周辺においては、森林の焼却は全く観察されなかった。Rasmussen と Khalil (1982) は南半球の太平洋上の 120~360 m の高度の大気境界層における、エチレン濃度を多数測定し、その平均濃度は 0.1 ppb であったと報告している。もし、この濃度がアマゾンの森林地域のエチレンのバック・グラウンド濃度であったと仮定すると、この値とアマゾン地域の雨期と乾期に測定された森林内の平均エチレン濃度との差の 0.9 と 1.2 ppb はそれぞれの時期における、森林内の生物によって生産されたエチレンに起源していたことになる。これらのアマゾンの森林内の生物によって生産されたエチ

レンに起源していると考えられるその濃度レベル 0.9~1.2 ppb は、日本本州の森林について計算された生物起源のエチレン濃度レベルとほぼ一致する。

植物個体によるエチレン生産と環境ストレスとの関係

大気中に存在するエチレンの起源の一つは植物によるエチレン生産とその大気への放出である。種々の環境ストレスを植物に与えた場合に、この植物によるエチレン生産量は増加することが知られている。

一方、これまでの植物によるエチレン生産に関する実験の多くは、生理学的な分野で行なわれ、個体よりはむしろ植物体の一部の器官が用いられてきた。したがって、自然環境下に存在する植物を考慮した植物個体におけるエチレン生産量と環境ストレスとの関係についての知見は少ない。そこで、自然界で最も一般的に生じ、また典型的な環境ストレスの一つである水ストレスを取り上げ、この水ストレスと植物個体のエチレン生産との関係について、8 種の植物で実験を行なった。

実験においては、植物を植えてある鉢の土壌含水量を連続的に変化させ、植物個体のエチレン生産量と光合成量を同時に測定した。

植物の生育期間中のグロース・ボックス (コイト・トロン, HNL 特殊型) 内の生育条件は下記の通りである。

	明期 (12 hrs)	暗期 (12 hrs)
光量 ($\mu\text{Ein m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	520 \pm 41	0
気温 ($^{\circ}\text{C}$)	25 \pm 1	20 \pm 1
湿度 (%)	70 \pm 1	70 \pm 1

植物によるエチレン生産量と光合成量の測定条件は、光量 2,300 $\mu\text{Ein m}^{-2}\text{s}^{-1}$ 、気温 23~35 $^{\circ}\text{C}$ 、平均葉面風速は 90 cm s^{-1} であった。

コマツナにおいては、鉢の土壌含水量が 30~90% の範囲で 20 $\mu\text{l kg}^{-1}\text{d.w.hr}^{-1}$ 以上の常に高いエチレン生産量を示した (Fig. 14, Table 14)。また、ノザワナとシソにおいては、この範囲の土壌含水量でのエチレン生産量は低く、ほぼ一定で

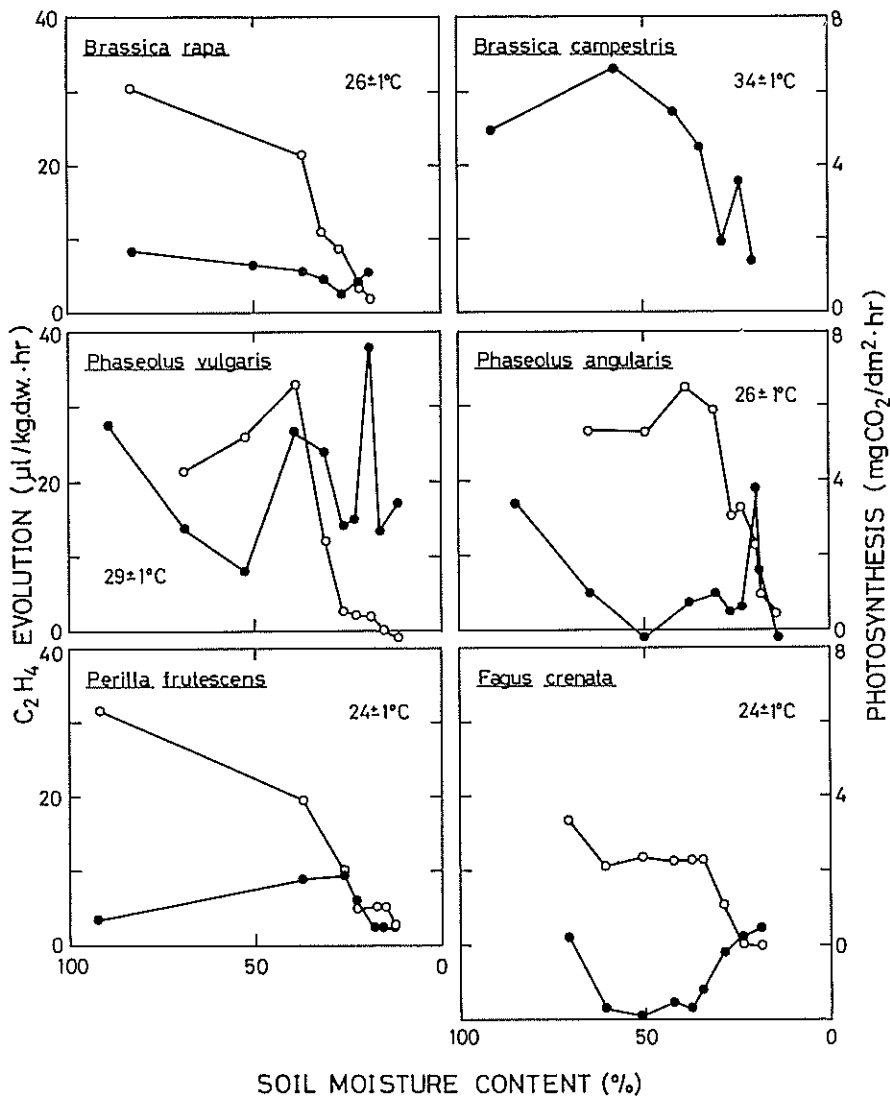


Fig. 14. Effects of water stress on C_2H_4 evolution and on photosynthetic CO_2 fixation in various plant species. Closed circles, C_2H_4 evolution; open circles, photosynthetic CO_2 fixation.

$10 \mu l kg^{-1} d.w.hr^{-1}$ 以下であった。インゲン、アズキ、クロゴマ、トウモロコシ、そしてブナにおいては、生育に適した土壌含水量（40～60%）ではエチレン生産量は低く、 $0 \sim 10 \mu l kg^{-1} d.w.hr^{-1}$ の範囲であった。しかし、土壌が過湿状態（80%以上）あるいは、乾燥状態（15～25%）の両極端の水ストレス状態にあった時は、これら5種の植物のエチレン生産量は2倍から19倍の範囲で大きく増加した。

注目されることは、ブナ個体においては、鉢の土壌含水量が40～60%の範囲において、エチレンの吸収が認められた点である。ブナ以外の実験植物を生育させた鉢の土壌はパーミキュライトと砂の混合した人工的なものであったのに対して、ブナの鉢の土壌はその生育地の有機物を多量に含む土壌であった。したがって、この土壌は多量の微生物を含んでいたと考えられ、それとエチレンの吸収との関係があると考えられる。また実験に

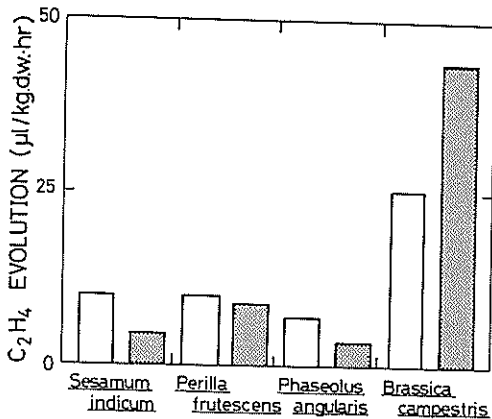


Fig. 15. Effect of irradiation on C₂H₄ evolution in various plant species. White columns, C₂H₄ evolution under irradiation; black columns, C₂H₄ evolution under dark condition.

要水量 (40%) 以下に低下すると、光合成量は急激に低下した。

次に植物個体のエチレン生産量に対する、光の影響について実験を行なった (Fig. 15)。光条件下でのアズキおよびクロゴマにおけるエチレン生産量は暗条件下でのその生産量の約2倍であった。これに対して、コマツナでは暗条件下でのエチレン生産量は光条件下での生産量の約2倍であった。しかし、シソのエチレン生産量は光条件と暗条件とではほとんど違いが認められなかった。

この実験において、生育に適した土壌含水量で得られた各種植物の個体のエチレン生産量の値は、植物の各器官でのその生産量に関する既存のデータとほぼ一致した。そこで、この実験で得られたデータは Table 2 に加えられている。

謝 辞

この研究は 昭和 55 年より 56 年までの 2 年間にわたる、日産科学振興財団の研究助成金および、57 年の同財団追補援助によって行なわれたものです。同財団および各選考委員、そして当研究計画を推薦して下さった日本生態学会に心からお礼を申し上げます。本研究の一部は現在進行中であり、ここでの報告は十分なものとはいえませんが、これまでにとりまとめた部分について報告しました。ここで報告した部分については、近々

用いたすべての植物において、土壌含水量が圃場に学会誌に投稿予定です。また進行中の研究部分については、成果がまとまりしだい、報告する予定です。

また、今回報告した研究結果に関して、多くの資料の提供および考察をして下さった、国立公害研究所の戸塚績博士および秋元肇博士にこの機会に謹んで感謝の意を表します。

研究発表

- 1) 沢田信一：生態系におけるエチレン濃度分布測定のための高感度ガスクロマトグラフの製作，日本植物学会，第 46 回大会，研究発表記録 (1981)。
- 2) Sawada, S.: Direct application of highly sensitive gas chromatograph system to analysis of ethylene in natural atmosphere. *Jap. J. Ecol.*, 32: 441-444 (1982).
- 3) 沢田信一，中上哲広，戸塚 績：地球生態系におけるエチレンの動態について，日本生態学会，第 31 回大会講演要旨集 (1984)。
- 4) 沢田信一，中畑 要，戸塚 績：数種の土壌におけるエチレン分解能力，日本生態学会，第 32 回大会講演要旨集 (1985)。
- 5) 沢田信一，戸塚 績：数種の土壌におけるエチレン分解能力，国立公害研究所研究報告第 82 号，149-158 (1985)。
- 6) Sawada, S. and Totsuka, T.: Natural and anthropogenic sources and fate of atmospheric ethylene, *Atmospheric Environment* (accepted).
- 7) Sawada, S.: Fundamental studies on dynamics of ethylene in an ecosystem. I. Atmospheric ethylene concentrations in a *Fagus crenata* forest and above paddy fields during burning of agricultural wastes, *Jap. J. Ecol.* (accepted).
- 8) Sawada, S.: Fundamental studies on dynamics of ethylene in an ecosystem. II. Atmospheric ethylene levels in a tropical rain forest of the Colombian Amazon region, *Jap. J. Ecol.* (accepted).
- 9) Sawada, S., Nakahata, K. and Totsuka, T.: Fundamental studies on dynamics of ethylene in an ecosystem. III. Degradation capacity of atmospheric ethylene in soils taken from various vegetations. *Jap. J. Ecol.* (accepted).
- 10) Sawada, S., Hayakawa, T. Nakahata, K. and Totsuka, T.: A model calculation of ethylene removal capacity by soil acting as a natural sink in polluted atmospheres. *Atmospheric Environment* (submitted).

References

- 1) Abeles, F. B., Craker, L. E., Forreces, L. E. and Leather, G. R.: Fate of air pollutants: Removal of ethylene, sulfur dioxide and nitrogen dioxide by soil., *Science*, 193, 914-916 (1971).
- 2) Abeles, F. B.: Ethylene in Plant Biology. Academic Press. N.Y. (1973).
- 3) Abeles, F. B. and Heggstad, H. E.: Ethylene: An urban air pollutant, *J. Air Pollu. Cont. Asso.*, 23, 517-521 (1973).
- 4) Aharoni, N.: Relationship between leaf water status and endogenous ethylene in detached leaves, *Plant Physiol.*, 61, 658-662 (1978).
- 5) Atkinson, R., Perry, R. A. and Pitts, Jr. J. N.: Rate constants for the reaction of OH radicals with ethylene over the temperature range 299-425°K, *J. Chem. Phys.*, 66, 1197-1201 (1977).
- 6) Bauer, J. R. and Morgan, P. W.: Effects of picloram and ethylene on leaf movement in huisache and mesquite seedlings, *Plant Physiol.*, 44, 831-838 (1969).
- 7) Ben-Yehoshua, S. and Aloni, B.: Endogenous ethylene and abscission of orange-leaf explants, *Bot. Gaz.*, 135, 41-44 (1974 a).
- 8) Ben-Yehoshua, S. and Aloni, B.: Effect of water stress on ethylene production by detached leaves of valencia orange (*Citrus sinensis* Osbeck), *Plant Physiol.*, 53, 863-865 (1974 b).
- 9) Beyer, Jr. E. M.: The role of ethylene modification of auxin transport, *Plant Physiol.*, 48, 208-212 (1971).
- 10) Boubel, R. W., Darley, E. F. and Schuck, E. A.: Emissions from burning grass stubble and straw, *J. Air Pollu. Cont. Asso.*, 19, 497-500 (1969).
- 11) Broecker, W. S. and Peng, T.-H.: The vertical distribution of radon in the BOMEX area, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 11, 99-108 (1971).
- 12) Chadwick, A. V. and Burg, S. P.: An explanation of the inhibition of root growth caused by indole-3-acetic acid, *Plant Physiol.*, 42, 415-420 (1967).
- 13) Clayton, G. D. and Platt, T. S.: Evaluation of ethylene as an air pollutant affecting plant life, *Amer. Ind. Hyg. Ass. J.*, 28, 151-160 (1967).
- 14) Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Second edition. (1973). U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, North Carolina.
- 15) Conference for Atmospheric Pollution Research on the Seaside District, Kanagawa Prefecture. (1977). Research report on atmospheric pollution on the seaside district, Kanagawa Prefecture. 1-117 (in Japanese).
- 16) —. (1980). *Ibd.*, 1-61.
- 17) Cook, R. J. and Smith, A. M.: Influence of water potential on production ethylene in soil., *Can. J. Microbiol.*, 23, 811-817 (1977).
- 18) Cooper, W. C., Rasmussen, G. K. and Waldon, E. S.: Ethylene evolution stimulated by chilling in *Citrus* and *Persea* sp., *Plant Physiol.*, 44, 1194-1196 (1969).
- 19) Cornforth, I. S.: The persistence of ethylene in aerobic soils, *Plant and Soil.*, 42, 85-95 (1975).
- 20) Craker, L. E., Fillatti, J. J. and Grant, L.: A rapid quantitative bioassay for detecting phototoxic gases using stress-ethylene, *Atmospheric Environment*, 16, 371-374 (1982).
- 21) Darley E. F., Burleson, F. R., Meteer, E. H., Middleton, J. T. and Osterli, V. P.: Contribution of burning of agricultural wastes to photochemical air pollution, *J. Air pollu. Cont. Assoc.*, 16, 685-690 (1963).
- 22) DeBont, J. M. A.: Bacterial degradation of ethylene and the acetylene reduction test. *Can. J. Microbiol.*, 22, 1060-1062 (1976 a).
- 23) DeBont, J. A. M.: Oxidation of ethylene by soil bacteria, *Antonie van Leeuwenhoek*, 42, 59-71 (1986 b).
- 24) Demerjian, K. L., Kerr, J. A. and Calvert, J. G.: The mechanism of photochemical smog formation, *Adv. Environ. Sci. Tech.*, 4, 1-262 (1974).
- 25) Dutta, B. K., Ramarao, P. and Isaac, I.: Evidence on the biological origin of soil fugistasis, *J. Plant Diseases and Protection*, 89, 427-434 (1982).
- 26) Erez, A.: The effect of different portions of the sunlight spectrum on ethylene evolution in peach (*Prunus persica*) apices, *Physiol. Plant.*, 39, 285-289 (1977).
- 27) Feldstein, M., Duckworth, S., Wohlers, H. C. and Linsky, B.: The contribution of the open burning of land clearing debris to air pollution, *J. Air Pollu. Cont. Asso.*, 13, 542-545 (1963).
- 28) Fishman, J. and Crutzen, P. J.: The distribution of the hydroxyl radical in the troposphere. *Atmos. Sci. Pap.* 285, Dep. of Atmos. Sci., Colo. State Univ., Fort Collins, 87 pp. (1978).
- 29) Goodlass, G. and Smith, K. A.: Effect of pH, organic matter content and nitrate on the

- evolution of ethylene from soils, *Soil Biol. Biochem.*, **10**, 193-199 (1978 a).
- 30) Goodlass, G. and Smith, K. A.: Effects of organic amendments on evolution of ethylene and other hydrocarbons from soil, *Soil Biol. Biochem.*, **10**, 201-205 (1978 b).
 - 31) Hall, W. C., Truchelut, G. B., Leinweber, C. L. and Herrero, F. A.: Ethylene production by the cotton plant and its effects under experimental and field conditions, *Physiol. Plant.*, **10**, 306-317 (1957).
 - 32) Harvey, R. G. and Linscott, J. J.: Ethylene production soil containing quackgrass rhizomes and other plant materials, *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, **42**, 721-724 (1978).
 - 33) Heimmelblau, D. M.: Diffusion of dissolved gases in liquids, *Chem. Review*, **64**, 527-550 (1964).
 - 34) Herron, J. T. and Huie, R. E.: Stopped-flow studies of the mechanisms of ozone-alkene reactions in the gas phase ethylene, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5430-5435 (1977).
 - 35) Houghton, R. A., Hobbie, J. E., Melillo, J. M., Moore, B., Peterson, B. J., Shaver, G. R. and Woodwell, G. M.: Changes in the carbon content of terrestrial biota and soils between 1860 and 1980; A net release of CO₂ to the atmosphere, *Ecological Monographs*, **55**, 235-262 (1983).
 - 36) Howard, C. J.: Rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with ethylene and halogenated ethylene compounds, *J. Chem. Phys.*, **65**, 4771-4777 (1976).
 - 37) Hunt, P. G., Campell, R. B. and Moreau, R. A.: Factors affecting ethylene accumulation in a Norfolk sandy loam soil, *Soil Sci.* **129**, 22-27 (1980).
 - 48) Hunt, P. G., Matheny T. A. and Campbell, R. B. and Parsons, J. E.: Ethylene accumulation in southeastern coastal plain soils; Soil characteristics and oxidative-reductive involvement, *Commun. In. Soil Sci. Plant Anal.*, **13**, 267-278 (1982).
 - 39) Jackson, M. B., Gales, K. and Compbell, D. J.: Effect of water-logged soil conditions on the production of ethylene and on water relationships in tomato plants, *J. Exper. Bot.*, **29**, 183-193 (1978).
 - 40) Japar, S. M., Wu, C. H. and Niki, H.: Rate constants for the reaction of ozone with olefins in the gase phase, *J. Phys. Chem.*, **78**, 2318-2320 (1984).
 - 41) Kang, B. G. and Ray, P. M.: Ethylene and carbon dioxide as mediators in the response of the bean hypocotyle hook to light and auxins, *Planta*, **87**, 206-216 (1969).
 - 42) Khalil, M. A. K. and Rasmussen, R. A.: Sources, sinks and seasonal cycles of atmospheric methane, *J. Geophys. Res.*, **88**, 5131-5144 (1983).
 - 43) Kuhne, H., Vaccani, S., Ha, T. K., Bauder, A. and Gunthard, H. H.: Infrared-matrix and microwave spectroscopy of the ethylene-ozone gasphase reaction, *Chem. Phys. Lett.*, **38**, 449-455 (1976).
 - 44) Lamontagne, R. A., Smith, W. D. and Swinnerton, J. W.: C₁-C₃ hydrocarbons and chlorophyll *a* concentrations in the equatorial Pacific ocean, *Adv. Chem. Ser.*, **147**, 163-171 (1975).
 - 45) Lee, E. S. C. and Rowland, F. E.: Thermal chlorine 38 atom reactions with ethylene, *J. Phys. Chem.*, **81**, 1235-1239 (1977).
 - 46) Lieberman, M.: Biosynthesis and action of ethylene, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **30**, 533-591 (1979).
 - 47) Lill, R. E. and McWha, J. A.: Production of ethylene by incubated litter of *Pinus radiata*, *Soil Biol. Biochem.*, **8**, 61-63 (1976).
 - 48) Lindberg, T., Granhall, U. and Berg, B.: Ethylene formation in some coniferous forest soils, *Soil Biol. Biochem.*, **11**, 637-643 (1979).
 - 49) Linnell, R. H. and Scott, W. E.: Diesel exhaust analysis, *Arch. Environ. Health*, **5**, 616-625 (1962).
 - 50) Lloyd, A. C.: Evaluated and estimated kinetic data for gas phase reactions of the hydroperoxyl radical, *In. J. Chem. Kinet.*, **6**, 169-228 (1974).
 - 51) Lynch, J. M. and Harper, S. H. T.: Role of substrates and anoxia in the accumulation of soil ethylene, *Soil Biol. Biochem.*, **12**, 363-367 (1980).
 - 52) McAfee, J. A. and Morgan, P. W.: Rates of production and internal levels of ethylene in the vegetative cotton plant, *Plant and Cell Physiol.*, **12**, 839-847 (1971).
 - 53) McAuliffe, C.: Solubility in water of paraffin, cycloparaffin, olefin, acetylene, cycloolefin, and aromatic hydrocarbons, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1267-1275 (1966).
 - 54) McMichael, B. L., Jordan, W. R. and Powell, R. D.: An effect of water stress on ethylene production by intact cotton petioles, *Plant Physiol.*, **49**, 658-660 (1972).
 - 55) Meagher J. F. and Hecklen, J.: Reaction OH with C₂H₄, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1645-1652 (1976).
 - 56) Montalbini, P. and Elstner, E. F.: Ethylene evolution by rustinfected, detached bean

- (*Phaseolus vulgaris* L.) leaves susceptible and hypersensitive to *Uromyces phaseoli*(Pers), Wint., *Planta*, 135, 301-306 (1977).
- 57) National Conference for Pollution Research: Research report on amount of air pollutants under various environmental conditions. I. 1-360 (1977) (in Japanese).
 - 58) Neely, W. B. and Plonka, J. H.: Estimation of time-averaged hydroxyl radical concentration in the troposphere, *Environ. Sci., Tech.* 12, 317-321 (1978).
 - 59) Niki, H., Maker, P. D., Savage, C. M. and Breitenbach, L. P.: Mechanism for hydroxyl radical initiated oxidation of olefinnitric oxide mixtures in parts per million concentrations, *J. Phys. Chem.*, 82, 135-137 (1978).
 - 60) Nishiura, M. and Esaka, E.: Research on dispersion of atmospheric hydrocarbon (I). *Ann. Rept. Kyoto Pref. Hyg. Environ. Sci.*, 26, 87-94 (1981) (in Japanese).
 - 61) Peiser, G. D. and Yang, S. F.: Ethylene and ethane production from sulfur dioxide-injured plants, *Plant Physiol.*, 63, 142-145 (1979).
 - 62) Peng, T.-H., Broecker, W. S., Mathieu, G. G. and Li, Y.-H.: Radon evasion rates in the Atlantic and Pacific oceans as determined during the Geosecs program, *J. Geophys. Res.*, 84, 2471-2486 (1979).
 - 63) Rasmussen, R. A. Khalil, A. K. and Dalluge, R. W.: Atmospheric trace gases in Antarctica, *Science*, 211, 285-287 (1981).
 - 64) Rasmussen, R. A. and Khalil, M. A. K.: Latitudinal distributions of trace gases in and above boundary layer, *Chemosphere*, 11, 227-235 (1982).
 - 65) Reckner, L. R., Scott, W. E. and Biller, W. F.: The composition and odor of diesel exhaust (A report by the coordinating research council, Inc.), Presented to the 30th Midyear Meeting of the American Petroleum Institute's Division of Refining, May, 1965, Montreal, Canada.
 - 66) Report of research on estimation of combustion exhaust factors on establishments exhausting smoke, (1979). Division of Atmosphere Preservation, The Tokyo Metropolitan Government (in Japanese).
 - 67) Robinson, E. and Robbins, R. C.: Sources, abundance and fate of gaseous atmospheric pollutants. SRI Report PR-6755, Stanford Research Institute, Menlo Park, California (1968).
 - 68) Rudolph, J. and Ehhalt, D. H.: Measurements of C₂-C₆ hydrocarbons over the North Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 86, 11,959-11,964 (1981).
 - 69) Sawada, S.: Direct application of a high sensitive gas chromatograph system to analysis of ethylene in natural atmosphere, *Jap. J. Ecol.*, 32, 441-444. (1982).
 - 70) Seiler, W. and Fishman, J.: The distribution of carbon monoxide and ozone in the free troposphere, *J. Geophys. Res.*, 86, 7255-7265 (1981).
 - 71) Smith, K. A. and Restall, S. W. F.: The occurrence of ethylene in anaerobic soil, *J. Soil Sci.*, 22, 430-443 (1971).
 - 72) Smith, K. A., Bremner, J. M. and Tabatabai, M. A.: Sorption of gaseous atmospheric pollutants by soils, *Soil Sci.*, 116, 313-319 (1973).
 - 73) Stahl, Q. R.: Preliminary air pollution survey of ethylene. Nat, Air Pollut, Contr. Admin, Publ. No. APTD, 69-35 (1969).
 - 74) Stevens, D. J. and Spicer, L. D.: Kinetics and mechanism of recoil chlorine atom reactions with ethylene, *J. Phys. Chem.*, 81, 1217-1222 (1972).
 - 75) Stoiber, R. E., Leggett, D. C., Jenkins, T. S., Murrmann, R. P. and Rose, Jr. W. I.: Organic compounds in volcanic gas from Santiaguito volcano, Guatemala, *Geol. Soc. Am. Bull.*, 82, 2299-2302 (1971).
 - 76) Study and research on exhaust gas from motor vehicles (II), Data for pollution study, No. 1-4-19 (1978), Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Pollution.
 - 77) Sutherland, J. B. and Cook, R. J.: Effects of chemical and heat treatments on ethylene production in soil, *Soil Biol. Biochem.*, 12, 357-362 (1980).
 - 78) Swinnerton, J. K. and Lamontagne, R. A.: Oceanic distribution of low-molecular-weight hydrocarbons baseline measurements, *Environ. Sci. Technol.*, 8, 657-663 (1974).
 - 79) Takahara, H.: Judgement on industrial plant, "Technology of Oil Civilization and Pollution" (ed. R. Uchimura) pp. 18-32. Gijutsu to Ningen, Tokyo (1977) (in Japanese).
 - 80) Takeuchi, M.: The structure of the Amazonian vegetation II. Tropical rain forest, *Journ. Fac. Sci. Univ. Tokyo*, III, 8, 1-26 (1961).
 - 81) Tingey, D. T. and Burns, W. F.: Hydrocarbon emissions from vegetation. Proceedings of Symposium on Effect of Air Pollutants on Mediteranian and Temperate Forest Ecosystem, pp. 24-30, 1980, Reverside, California.
 - 82) Tsutsumi, T.: Production of terrestrial ecosystem (Ib)-Circulation of material in forest. "Lectures on Ecology" (ed. Y. Kitazawa *et*

- al.), Kyoritsushupan, Tokyo (1973). (in Japanese).
- 83) UN. (1981) Statistical Yearbook, 1980, UN, N.Y.
- 84) UN. (1981) Yearbook of World Energy Statistics, 1980, UN, N.Y.
- 85) U. S. Standard Atmosphere Supplements, (1976): U. S. Govt. Printing Office, Washington, D.C.
- 86) Wainwright, M. and Kowalenko, C. G.: Effects of pesticides, lime and other amendments on soil ethylene, *Plant and Soil*, **48**, 253-258 (1977).
- 87) Westlake, D. F.: Comparisons of plant productivity, *Biol. Rev.*, **38**, 385-425 (1963).
- 88) Whittaker, R. H. and Likens, G. E.: Primary production: The biosphere and man, *Human Ecology*, **1**, 357-369 (1973).
- 89) Wong, S. C.: Atmospheric input of carbon dioxide from burning wood, *Science*, **200**, 197-200 (1978).
- 90) Woodwell, G. M., Whittaker, R. H., Reiners, W. A., Likens, G. E. Delwiche, C. C. and Botkin, D.B.: The biota and the world carbon budget, *Science*, **199**, 141-146 (1978).
- 91) Wright, S. T. C.: The relationship between leaf water potential (ψ leaf) and the levels of abscisic acid and ethylene in excised wheat leaves. *Planta*, 183-189 (1977).
- 92) Yoda, K.: Effects of terrestrial ecosystems on carbon dioxide concentration in the atmosphere, *Chikyukagaku*, **16**, 78-85 (1982) (in Japanese).
- 93) Yoshida, T. and Suzuki, M.: Formation and degradation of ethylene in submerged rice soils, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **21**, 129-135 (1975).