大気化学研究

Archives of Atmospheric Chemistry Research

第34号

日本大気化学会

Japan Society of Atmospheric Chemistry

目次

巻頭言	
「大気化学研究」誌の創刊について日本大気化学会会長 今村隆史	2
総説	
―トピックス:大気化学における先端的計測手法の開発―	
エアロゾル粒子およびクラスター化学組成のオンライン質量分析	3
大気化学における光を用いた計測・分析技術の新展開戸野倉賢一	8
ミリ波分光計と大気観測水野亮	12
論文	
有機エアロゾルに関する不均一反応研究の現状と課題:大気化学と理論化学の連携 谷本浩志,金谷有剛,持田陸宏,廣川淳,猪俣敏,松本淳,薮下彰啓,江波進一, 森田明弘,橋本健朗,竹川暢之,宮崎雄三,森野悠,中山智喜,佐藤圭, 坂本陽介,竹谷文一,羽馬哲也,加藤俊吾,河村公隆,秋元肇	22
日本大気化学会奨励賞受賞記念レクチャー	
日本大気化学会奨励賞を受賞して 中山智喜	29
日本大気化学会奨励賞を受賞して	34
会員からのお知らせ	
日本地球惑星科学連合 2016 年大会大気化学セッションのお知らせ	
	38
第21回大気化学討論会開催報告 吉田尚弘	39
IGAC モンスーンアジア・オセアニアネットワーキンググループ(IGAC-MANGO)の開始について	40
JSPS-DFG セミナー「大気エアロゾルの物理化学特性ならびにその大気質および健康への影響」の参加報告佐藤圭, 江波進一, 藤谷雄二, 古山昭子, 伏見暁洋, 猪俣敏, 桑田幹哲,	
持田陸宏, 森野悠, 中山智喜, 大島長, 坂本陽介, 高見昭憲, 上田佳代, 吉野彩子, 白岩学	41
ASAAQ13 国際会議の参加報告	44
GGMT-2015 参加報告	47
International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols への参加報告	49
学会だより	
第 35 回日本大気化学会運営委員会議事録	51

「大気化学研究」の創刊について

今村隆史1(日本大気化学会会長)

1999 年の大気化学研究会の発足以来, 研究者間の交流の媒体としての役割を果たしてきたニュースレターが, この度「大気化学研究」誌として新たなーページを開くことになりました。

ニュースレターは、発行当初は研究会や会員からのお知らせが主でしたが、2003 年からは若手研究ショートレビューの企画が始まり、更に海外の研究機関に滞在中・活動中の会員からの海外研究通信も加わり、研究活動の発信の場としての色彩も増してきました。研究者間の交流の一層の促進と、私たちの研究活動・研究成果の社会に向けての積極的発信で、大気化学分野の一層の発展を目指した2014年の日本大気化学会への改称後も、最新研究ショートレビューを企画するなど、ニュースレターの充実が図られてきました。そして、この2016年から、ミニレビューや原著論文などより学術的な内容の発信の場としての機能が加わり、また発信力の強化としてISSN(国際標準逐次刊行物番号)も付与

する形で,「大気化学研究」誌の創刊を迎えました。

今回の「大気化学研究」誌への移行も、研究会 時代からの様々な企画と同様、若手・中堅の会員・ 運営委員からのボトムアップの提案と多大なる尽力 によってなされたことは特筆すべき点です。若手・ 中堅からの積極的な提案が学会運営の原動力となっていることは、日本大気化学会が健全かつ活力 のある学会である証であり、その様な原動力に支えられ、我々はまた新たなステージに一歩を踏み出しました。言うまでもなく、「大気化学研究」誌の今後 の成否は、会員の皆様が、如何に積極的に「大気 化学研究」誌を情報発信の場として活用していくか にかかっており、その期待に充分に応えて頂けると 信じています。

著者所属:

1 国立環境研究所

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。

日本大気化学会運営委員:

今村隆史(国立環境研究所),入江仁士(千葉大学),岩本洋子(東京理科大),○江波進一(京都大学), 梶井克純(京都大学),○澤庸介(気象研究所),○高橋けんし(京都大学),竹川暢之(首都大学東京), 谷本浩志(国立環境研究所),松見豊(名古屋大学),町田敏暢(国立環境研究所),村山昌平(産業技術総合研究所),持田陸宏(名古屋大学)

○印は本誌編集委員

総説 Research Focus

― トピックス:大気化学における先端的計測手法の開発 ―

エアロゾル粒子およびクラスター化学組成のオンライン 質量分析

竹川暢之1*

大気エアロゾルの広域分布や生成過程を理解する上で、オンライン質量分析計が重要な役割を果たしてきた。これまで、欧米を中心に様々なタイプの装置が開発されている。本稿では、オンライン質量分析計開発の歴史と現状について、代表的な装置例を取り上げて紹介する。さらに、これらの分析法の精度保証のあり方に関しても議論する。

1. はじめに

大気エアロゾルは,不均一反応の場,大気汚染物質,短波放射(太陽光)の主要な散乱体,雲凝結核,さらには不揮発性物質のキャリアとして,多様な役割を担っている。エアロゾルの発生源,生成過程,粒径分布,化学組成,混合状態のいずれも複雑であり,それゆえに科学的な研究対象としての興味深さがある。

エアロゾルのグローバルな分布やその支配要因を理解することは、大気化学における重要な課題の一つである。数値モデルは我々の科学的理解そのものであり、大気の諸現象をモデルで再現することによって、我々はその背景にあるメカニズムを真に理解したことになる。近年、モデルに組み込み可能なエアロゾル計算スキームは飛躍的に改善されつつある [e.g., Matsui et al., 2014]。それらをさらに高度化し、客観的に検証する上で、実大気観測や室内実験の果たす役割は大きいと考えられる。

エアロゾルのオンライン測定では、定量できる化学 種が限られており、精度保証も容易ではない。そのような制約がありながらも、発生源近傍で見られるような 短時間の変動を捉える、あるいは航空機観測で十分 な空間分解能を得るためには、オンラインで測ること に大きな意義がある。また、光学特性、吸湿特性、雲 凝結核特性などの諸特性は浮遊状態 (粒径分布, 混合状態) に応じて大きく異なるため, 浮遊状態になるべく近い形でオンライン測定することが重要となる [e.g., *McMurry*, 2000]。さらに, 後に示すクラスターについてはオンライン測定が事実上唯一の手段であると考えられる。

エアロゾル粒子の化学組成をオンライン計測する方 法として質量分析計が有用であり、欧米を中心として 様々なタイプのものが開発されている。主要な装置に ついては、コロラド大学の Jimenez のホームページに 詳しく紹介されている [http://cires1.colorado.edu /jimenez/]。本稿ではまず、粒径 50 nm 程度以上を対 象としたエアロゾル化学組成のオンライン質量分析 に関してレビューを行う。その一部として、筆者らの装 置開発についても適宜紹介する。さらに, 近年開発 が行われているナノ粒子・クラスター組成のオンライ ン質量分析についても紹介する。本稿で紹介する装 置の一部は、過去の和文レビュー記事でも取り上げ られており、図版も掲載されているので、そちらも合 わせて参照されたい [桜井ら、2004]。 なお、 オンライ ンではなくリアルタイムという言葉が適切な場合もある が, 信号を一定時間積算する方法, あるいは粒子を 短時間捕集しバッチ的に処理する方法を含むという 意味で、オンラインという言葉を用いる。

2. 粒径 50 nm 程度以上のエアロゾル粒子

平均的に見れば、エアロゾル粒子の質量濃度のほ とんどは粒径 50 nm 程度以上 (特に 100 nm 以上) に存在する。この粒径域をオンライン質量分析する 上で重要となるのが粒子ビーム生成技術である。真 空条件下に粒子ビームを導入することで, 気体に対 する粒子の比率は大きく増大する (濃縮される)。粒 子ビーム研究の歴史は古く, Murphy and Sears, 1964 まで遡る。その後、粒子オンライン質量分析の概念 (Particle Analysis by Mass Spectrometry: PAMS) を 初めて提案したのは Davis [Davis, 1977]であるが、よ り体系的に示したのは Sinha, Friedlander らが最初で あろう [Sinha et al., 1982]。PAMS は粒子ビーム生成 部,捕集・気化・イオン化部,質量分析部から構成さ れる (図1)。前述の通り, 近年は様々なタイプの装置 が開発されているが、その基本構成は Sinha らが提 案したものと同じである。このうち、粒子ビーム生成部 と質量分析部については、性能の違いこそあれ本質 的な差異を生み出すものではない。一方, 捕集・気 化・イオン化部は分析対象を規定する最も重要な部 分であり、ここに装置の個性が現れる。以下に幾つか 例を示す。

Prather $\circlearrowleft \mathcal{O}$ Aerosol Time of Flight Mass Spectrometer (ATOFMS) \Leftrightarrow Murphy $\circlearrowleft \mathcal{O}$ Particle

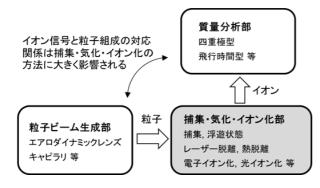


図 1 粒子オンライン質量分析 (Particle Analysis by Mass Spectrometry: PAMS) の基本構成。捕集・気化・イオン化部は粒子からイオンへのインターフェースであり、装置の個性が最も強く現れる。

Analysis by Laser Mass Spectrometry (PALMS) はレーザーアブレーションによって気化とイオン化を同時に行っている [Noble and Prather, 1996; Murphy and Thomson, 1995]。元素組成と混合状態を極めて高感度で測ることができるため、様々な新しい知見を生み出した。ただし、検出効率やイオン化効率に不確実性があるため、定量性に乏しいことが難点である。

Aerodyne 社の Aerosol Mass Spectrometer (AMS) はタングステンヒーターによる熱脱離と電子イオン化 の二段構成となっている [Jayne et al., 2000]。 世界の 様々な地域で使用され、大気エアロゾルの動態につ いて多くの知見をもたらした。AMS は他のオンライン 質量分析計と比べて定量性に優れているが, 粒子捕 集効率や相対イオン化効率 (分子種の違いによるイ オン化効率の補正)の扱いに課題がある。このうち 捕集効率について、液体粒子はほぼ1であるのに対 し, 固体粒子は0.2などの低い値になることもある。実 大気では0.5で代表させることが多いが、現実には諸 条件によって変化するため,他の独立な方法との比 較がない場合には大きな不確実要因となりうる。なお、 捕集効率という言葉は本来物理的なものであるが、 AMS の場合には熱化学的な要因も含むので、厳密 には適切な用語ではない。最近, AMS における熱分 解生成物とイオン化効率の解釈に関する新しい研究 も報告されており、今後の動向が注目される [Murphy, in press]_o

筆者らは2002年より初期型のAerodyne AMSを用いて東京や北京などアジアの大都市を中心に観測を行ってきた。その一方で、AMSとは異なる捕集・気化・イオン化部を有する新しいオンライン質量分析計(Particle Trap Laser Desorption Mass Spectrometer: PT-LDMS)の開発も行ってきた [Takegawa et al., 2012]。微細加工技術を駆使した3次元格子から成る粒子トラップを大きな特徴としており、液体・固体粒子に関わらず高い粒子捕集効率(本来の物理的な意味での捕集)を達成することを目指している。その性能について詳しい評価を実施している。

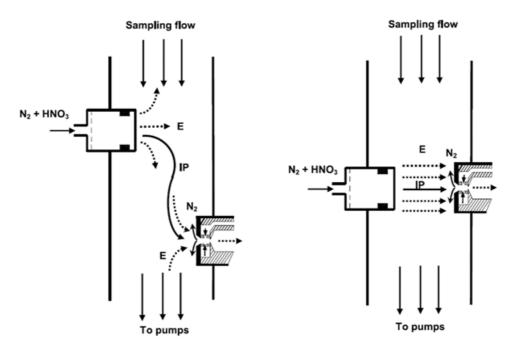


図 2 Cluster-CIMS のイオン化部 ([$Zhao\ et\ al.$, 2010]; Reprinted with permission from AGU)。 試薬イオン 供給部 (N_2+HNO_3 の部分) と質量分析計入口 (網掛けの部分) の相対位置に応じて、左側を Flow tube operation mode、右側を Transverse ion operation mode と呼んでいる。 図中の E は電場、 IP はイオン移動経路である。 流量や電圧を変えて反応時間を最適化することで干渉を低減している。

3. ナノ粒子およびクラスター

新粒子生成や燃焼粒子排出など粒子数濃度が著しく変化するプロセスは,主に粒径 50 nm 程度以下の粒径域で起こる。ナノ粒子さらにはその核となるクラスターの組成を定量的にオンライン分析することは,エアロゾル計測におけるフロンティアの一つである。

粒径 50 nm 程度以下の質量濃度は、それ以上の粒径域に比べると概して数桁以上も小さく、その分析には極めて高い感度が要求される。また、ナノ粒子では拡散効果が著しく、しばしばサンプリングそのものに大きな不確実性を伴う。このため、ナノ粒子・クラスター分析の装置構成は、前節で述べたものとはやや異なる。ただし、捕集・気化・イオン化部(クラスターの場合はイオン化部)が鍵となることは共通している。

粒径 10 nm 前後のナノ粒子の化学組成を定量的に 測る方法としては、Smith、McMurry、Eisele らの Thermal Desorption Chemical Ionization Mass Spectrometer (TDCIMS) が唯一の手段である [Smith et al., 2004]。この方法では、ナノ粒子用の電 気移動度分級器 (Nano-DMA) を用いて粒子を分 級・捕集し、熱脱離した後に化学イオン化質量分析計で測定を行う。試料量を確保するために、単極荷電とNano-DMAのセットを3台併用している。北米やメキシコなどで実大気観測を行い、新粒子生成過程における有機物の寄与などに関して新しい知見を得ている。

さらに小さいクラスターの測定では、特殊なサンプリング手法・イオン化法が必要となる。硫酸の中性クラスター(monomer: n=1, dimer: n=2,trimer: n=3, tetramer: n=4) を定量的に測る方法として、Zhao,McMurry、EiseleらによりCluster-CIMSが開発されている(図 2)[Zhao et al., 2010]。 H_2SO_4 の化学イオン化スキームはEiseleらの従来の手法(NO_3)によるものだが、反応時間を最適化することで干渉を低減し、中性クラスターの定量を可能にしている。非常に画期的な装置である。なお、論文発表当時はdimerを定量することは難しかったが、現在では改善しているようである(Zhao、personal communication)。ただし、Cluster-CIMSは四重極質量分析計を用いているため質量分解能が十分ではなく、有機物を含むピークが重なると不確実性が大きくなる。近年Jokinen,

Kulmala, Worsnopらが開発したChemical Ionization with the Atmospheric Pressure interface Time of Flight MS (CI-APi-TOF) は、高分解能のTOFを用いているため、有機物ピークの精密質量測定が可能となっている [Jokinen et al., 2012]。これも画期的な装置であるが、多数のピーク強度にどこまでの定量性を求められるのか、今後の検証が必要であろう。

4. まとめ

エアロゾルの化学組成や諸特性は多種多様である。 独創的なオンライン質量分析計の開発は、複雑なエ アロゾル動態の理解向上に大きく貢献してきた。一方、 原理原則に立ち返って言えば, 分析装置は標準とな る物質・方法と何らかの形で結び付いており、定量性 とその不確かさが適切に評価されていなければなら ない (いわゆるトレーサビリティ)。本稿で紹介した装 置を含むオンライン質量分析計の多くは、その要件 を満たしていない。これらは他が真似できないオンリ ーワンの性能を特徴としたものであり、精度や定量性 に多少の課題はあっても、コミュニティに受け入れら れてきた。しかしながら, グローバルなデータを取得 し、より普遍的な理解に結び付けるためには、オンリ ーワンを脱却して標準化に向かう努力は必要である。 少なくとも、装置から出力される多種多様なデータの うち, どこまでが客観的に評価されているのか, ある いは評価が可能なのか、という事を、データを生成す る側, 使う側, 結果を引用する側が, いずれも同じ基 準で見ることのできる物差しが必要であろう。エアロゾ ル計測における重要な課題である。

付記

以下,本稿に関連した内容の補足である。筆者の 主観的意見が含まれることをご了解頂きたい。

A1. 専門用語について

Aerodyne AMS のデータ解析では, Oxygenated organic aerosol (OOA) と Hydrocarbon-like organic aerosol (HOA) という専門用語が使われている。これ

らは、AMS のマススペクトルに Positive Matrix Factorization (PMF) 解析を適用することで得られる、有機エアロゾルの分類法の一つである。今でこそ AMS 関連論文では当たり前のように用いられているが、コロラド大学のグループが初めてその概念を提案した際は、これらを Secondary organic aerosol (SOA) および Primary organic aerosol (POA) とそれぞれ呼んでいた。しかしながら、とある学会発表の場で化学組成の特徴と生成プロセスを混同すべきではないという批判があり、それ以降 OOA と HOA という若干特異な名称が生まれたという経緯がある。その後、OOA と HOA の実体 (どのような化合物の集団か) について様々な議論がなされてきたが、筆者の知りうる限りでは、明確な答えは提示されていない。

一般に、新しい分析法や解析法が提案されると、新たな専門用語が生まれることがよくある。OOA/HOA解析法の賛否は議論が分かれるところであるが、初期の段階で用語を適切に定義し浸透させることの重要性を、当該発表会場に居合わせた者として改めて実感した。

これに限らず、学問分野の専門用語を整理し、厳密に定義することは、その分野の成熟のためには必要なステップである。さらに、欧米発祥の概念については、日本語の適訳を設けることも場合によっては必要かもしれない。日本大気化学会としても、然るべき時期が来たら用語集を整理してもよいのではないかと思う。

A2. 地道な装置開発

筆者は、ミネソタ大学を訪問したときにCluster-CIMSの実物を見学させて頂いたことがある。装置のかなりの部分は手作りで、特に質量分析部はEisele が長年にわたって開発・改良を続けてきたものであった。市販品のようなスマートな見栄えではないが、性能は非常に素晴らしいということを伺った。イオン化部にも試行錯誤の後がよく現れており、この装置全体がZhao、McMurry、Eiseleらのノウハウの結晶であることが伝わってきた。これ以外にも、ミネソタ大学には先人が開発してきた装置が数多く残っており、大

いに感銘を受けた。翻って自分の身の回りを見渡すと、スペースが限られているせいか、そのような過去の装置は必ずしも見える形で残っていないように思われる。

大気化学において,装置は手段であって目的ではない。しかしながら,大気化学の発展の歴史を見ても分かるように,装置開発が果たしてきた役割は非常に大きく,今後もしばらく続くように思われる。装置の構想,試作,検証は時として非常に地道な仕事であり,失敗で終わることも少なくない。そのような試行錯誤の履歴を見える形で継承することが,次の新しいアイデアを生み出す原動力の一つになるということを改めて感じた機会であった。

参考文献

- Davis, W. D. (1977), Continuous mass spectrometric analysis of particulates by use of surface ionization, *Environ. Sci. Tech.*, 11, 587-592.
- Jayne, J. T. et al. (2000), Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles, *Aerosol Sci. Technol.*, 33, 49-70.
- Jimenez, http://cires1.colorado.edu/jimenez/
- Jokinen, T. et al. (2012), Atmospheric sulphuric acid and neutral cluster measurements using CI-APi-TOF, Atmos. Chem. Phys., 12, 4117-4125.
- Matsui, H., M. Koike, Y. Kondo, J. D. Fast, and M. Takigawa (2014), Development of an aerosol microphysical module: Aerosol Two-dimensional bin module for foRmation and Aging Simulation (ATRAS), Atmos. Chem. Phys., 14, 10315-10331.
- McMurry, P. H. (2000), A review of atmospheric aerosol measurements, *Atmos. Environ.*, 34, 1959-1999.
- Murphy, D. M., and D. S. Thomson (1995), Laser ionization mass spectroscopy of single aerosol particles, *Aerosol Sci. Technol.*, 22, 237-249.
- Murphy, D. M., The effects of molecular weight and thermal decomposition on the sensitivity of a thermal desorption

- aerosol mass spectrometer, Aerosol Sci. Technol., in press.
- Murphy, W. K., and G. W. Sears (1964), Production of particulate beams, *J. Appl. Phys.*, 35, 1986-1987.
- Noble, C. A., and K. A. Prather (1996), Real-time measurement of correlated size and composition profiles of individual atmospheric aerosol particles, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2667-2680.
- Sinha, M. P. et al. (1982), Particle analysis by mass spectrometry, *J. Colloid Surface Sci.*, 87, 140-153.
- Smith, J. N., K. F. Moore, P. H. McMurry, and F. L. Eisele (2004), Atmospheric measurements of sub-20 nm diameter particle chemical composition by thermal desorption chemical ionization mass spectrometry, *Aerosol Sci. Technol.*, 38, 100-110.
- Takegawa, N. et al. (2012), Evaluation of a new particle trap in a laser desorption mass spectrometer for online measurement of aerosol composition, *Aerosol Sci. Technol.*, 46, 428-443.
- Zhao, J., F. L. Eisele, M. Titcombe, C. Kuang, and P. H. McMurry (2010), Chemical ionization mass spectrometric measurements of atmospheric neutral clusters using the cluster CIMS, *J. Geophys. Res.*, 115, D08205, doi:10.1029/2009JD012606.
- 桜井 博, 高見 昭憲 (2004), 100 nm以下の大気エアロゾル 粒子のオンライン化学組成分析技術, エアロゾル研 究, 19, 14-20.

原稿受理日: 2015 年 12 月 1 日 掲載受理日: 2015 年 12 月 21 日

著者所属:

- 1. 首都大学東京 大学院理工学研究科
- * 責任著者:

Nobuyuki Takegawa <takegawa@tmu.ac.jp>

大気化学における光を用いた計測・分析技術の新展開

戸野倉賢一1*

半導体レーザーの発展に伴い、光を用いた大気微量物質の計測・分析技術の進展が著しい。温室効果ガス、窒素酸化物はもとより大気濃度レベルの炭化水素についても中赤外レーザー吸収分光法を用いて観測が可能になりつつある。本稿では、中赤外レーザー吸収分光法を用いた大気化学種の観測例、及び大気ラジカル反応実験例について紹介する。

1. はじめに

近年、光を用いた大気環境計測・分析技術の進展が著しい。特に、分子の基準振動吸収がある中赤外域を発振可能にした量子カスケードレーザー (QCL)は、大気化学種の吸収分光法による検出に威力を発揮している。また、QCL を光源として実験室実験による大気化学で重要なラジカル種の吸収分光による反応実験が展開されている。

図 1 はHITRAN08 データベース[Rothman et al., 2009]から得られる主な大気化学種(CH₄, CO, CO₂, H₂O, NO, NO₂, N₂O, O₃)の 1–10 μ mにおける吸収スペクトルである。多くの大気化学種は中赤外域に基準振動吸収帯をもち,近赤外の倍音や結合音吸収帯に比べ数桁以上の吸収強度を示す。その例として,CO₂の 4.3 μ m付近の反対称伸縮帯は 2 μ m付

近の結合音帯に比べて3桁以上吸収強度が強いことが図1より分かる。したがって、中赤外域を発振可能なQCLを光源として用いた吸収分光法により、ppm (10⁻⁶)からppb (10⁻⁹)の濃度レベル以下の大気化学種の検出が可能となる[Li et al., 2013]。また、単一の振動一回転線を検出するので、基本的に他の大気化学種の干渉を受けにくいのが特長である。本稿では、最近の中赤外域の光吸収分光法に基づく大気微量気体の検出方法とその大気観測例及び中赤外吸収分光法を用いた大気ラジカル反応実験の進展について報告する。

2. 中赤外吸収分光法

大気化学種の観測を目的とした中赤外吸収分光 法は、2000 年代後半からQCLが市販されたことに

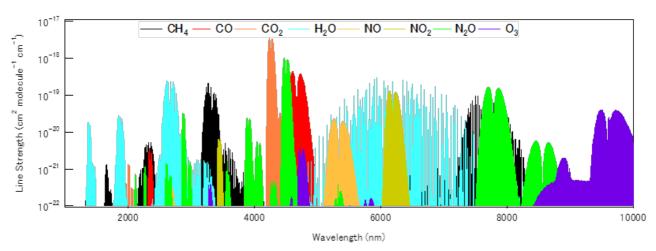


図 1 主な大気化学種の吸収スペクトル. HITRAN08 データベースを参照[Rothman et al., 2009]。

より活発になっている。QCLの発振原理等について は参考文献[Sorokina et al., 2003 等]を参照された い。現在市販されているパルス及び連続発振の QCLは、シングルモード、室温での動作が可能で、 連続発振の場合は数十mW以上の出力が得られる 等の特徴がある。しかしながら、掃引できる波数範 囲は限られており、一般に、電流値の制御によるチ ューニングレンジは数cm⁻¹であり、レーザーの温度 制御によるチューニングレンジは 10-20 cm⁻¹ であ る。外部共振器型のQCLの場合は, 100 cm⁻¹以上 の広いチューニングレンジを可能にしている。QCL の発振波長は 4 μm以上であったが, 3 μm帯の発 振が可能なインターバンドカスケードレーザ(ICL)の 登場により[Kim et al., 2009], C-HやO-Hの伸縮 振動に対応する吸収帯での吸収分光が可能にな っており、特に炭化水素の検出への応用が期待さ れる。

紫外,近赤外吸収分光による大気化学種の観測 装置と同様に、中赤外QCLとキャビティリングダウン 分光法(CRDS)、キャビティ増幅吸収分光法 (CEAS)等との組合せによる大気化学種の観測装 置の開発が行われており、市販化された装置も存 在する。CRDSやCEASの場合、実効光路長は数 km以上であるので、10⁻⁵以下の吸光度での吸収を 測定でき、サブppbレベルの大気化学種の検出が 可能である[*戸野倉*, 2015]。

多重反射セルと波長変調分光法(WMS)や周波数変調分光法(FMS)の組み合わせにおいても 10⁵以下の吸光度の吸収が測定可能である。多重反射セルとしては、実効光路長として数十m得られるWhiteセルやHerriottセル等が広く用いられている[戸野倉、2015]。最近、長光路長を可能にする小型多重反射セルの開発が著しい。Liuらは、光ミラー間 12 cmで光路長約 26 mの小型多重反射セルを[Liu et al., 2015], Soらは、ミラー間 12.5 cmで光路長約 58 mの小型多重反射セルを[So et al., 2008]、開発している。これらの小型多重反射セルによる長光路化は、ミラー上に多数のリサージュを描かせることにより実現している。Krzempekらは、

2.98 μmの半導体レーザーを用いてSoらが開発した小型多重反射セルとWMSを組み合わせることにより、1 秒の積算時間でサブppbのエタンの検出に成功している[Krzempek et al., 2013]。また、Dongらは、3.6 μmのICLとこの小型多重反射セルとWMSを組み合わせた装置を用いてホルムアルデヒドの検出を行い、1 秒の積算時間で 3 ppb以下の検出限界を達成している[Dong et al., 2015]。従来よりも小型化された吸収分光装置により大気化学種の直接検出が可能になりつつある。

3. 中赤外吸収分光法を用いた大気化学種 の観測

大気中の窒素酸化物(NOx)は光化学オキシダント生成の担い手であり、その濃度は公定法である化学発光法(CL法)等により高精度の測定がなされている。NOは5.26 μm域に、NO2は6.25 μm域に強い中赤外吸収を有しており(図 1)、これらの波長域が発振可能なQCLを用いた大気NOxの観測装置の開発が行われている。Jágerskáらは、2 波長を同時発振可能な一台のQCLと実効光路長36 mの多重反射セルを用いて直接吸収法によりNOとNO2の同時大気観測を行っている[Jágerská et al., 2015]。その測定結果は、CL法とよい一致を示しており、その有用性を確認している。中赤外吸収分光法の場合、単一の振動一回転線を検出するため、CL法でしばしば問題となる干渉物質の影響を受けにくいので、CL法に比べ高確度の測定が可能であると言える。

一酸化炭素(CO)は、対流圏オゾンの前駆物質であるとともに、OH ラジカルとの反応を通して他の温室効果ガス濃度に影響を及ぼす物質である。大気中の一酸化炭素濃度の測定法としては非分散赤外吸収法(NDIR)が挙げられるが、干渉ガス成分の影響や長時間安定性が問題となっている。筆者らは、4.57 μm の QCL と実効光路長 30 m のHerirott 型の多重反射セルを用いて WMS によりCOの大気観測を行った[Hashimoto et al., 2015]。その結果を図2に示す。10月24日の朝方と夕方は交通量の増加による局所的にCO濃度が高い時が

観測されており、一方で、交通量が少なかった 10 月 25 日は CO 濃度がバックグラウンドレベルまで低下しているのが観測されている。本装置は、従来の NDIR 装置に比べて観測期間を通じて安定な CO 濃度の測定が行えることが確認されている。

4. 中赤外吸収分光法を用いた大気ラジカル反応研究

大気ラジカルの反応過程を研究する上で,パルス レーザー光分解と吸収分光法による組合せは有効 な手法である。これまで、吸収分光法としては主に 紫外, 可視及び近赤外吸収分光法が用いられてき た。その際に、低濃度のラジカルを検出するため CRDS等との組合せにより実験が行われている。一 方で,近年になり,大気観測と同様に中赤外QCL がラジカルの検出光源として用いられている。HO。 ラジカルは 9.43 μm域にv3に帰属される吸収帯をも つが、この吸収スペクトルをモニターすることにより HO2の反応実験が行われている[Minamida et al., 2014, Miyano et al., 2011, Sakamoto et al., 2012]. また, 大気中のオゾンと不飽和炭化水素の反応に より生成するクリーギー中間体の反応実験につい てもQCLを用いた中赤外吸収分光法は威力を発揮 している[Qiu et al., 2015]。中赤外吸収は, 近赤外 域の倍音や結合音に帰属される吸収に比べ数桁

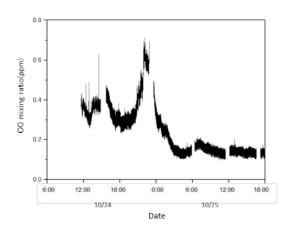


図2 中赤外吸収分光法によるCOの大気観測、千葉県柏市で観測[Hashimoto et al., 2015]。

吸収強度が強いので、CRDSや多重反射セルを用いずに、シングルパスセルでラジカル反応実験が可能である。QCLを光源とした中赤外吸収分光法は、従来法に比ベラジカル種を高感度に測定できることから、今後大気ラジカルの反応研究に応用されていくであろう。

5. おわりに

本稿では中赤外吸収分光法を中心に光を用いた大気化学種の計測・分析技術を紹介した。既に、QCLを光源とした中赤外吸収分光装置は市販されており大気観測に用いられている。中赤外吸収分光法に限らず、紫外、可視、近赤外吸収分光法に基づく大気化学種の計測装置が開発されており、大気化学を研究する上では、光を用いた計測・分析技術は切っても切れないものになりつつある。今後、光計測を基盤とした大気化学種の観測と大気ラジカル種の反応研究はますます発展していくことが期待される。

参考文献

Dong, L., Y. Yu, C. Li, S. So, and F. K. Tittel (2015),
Ppb-level formaldehyde detection using a CW room-temperature interband cascade laser and a miniature dense pattern multipass gas cell, *Opt. Express*, 23, 19821-19830.

Hashimoto, C., Y. Kindaichi, and K. Tonokura, (2015), unpublished results.

Jágerská, J. et al. (2015), Simultaneous measurement of NO and NO₂ by dual-wavelength quantum cascade laser spectroscopy, Opt Express, 23, 1512-1522.

Kim, C. S. et al. (2009), Corrugated-sidewall interband cascade lasers with single-mode midwave-infrared emission at room temperature, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 231103.

Krzempek, K. et al. (2013), CW DFB RT diode laser-based sensor for trace-gas detection of ethane using a novel compact multipass gas absorption cell, *Appl. Phys.* B112, 461-465.

- Li, J. S., W. Chen and H. Fisher (2013), Quantum Cascade Laser Spectrometry Techniques: A New Trend in Atmospheric Chemistry, Appl. Spectrosco. Rev., 48, 523-559.
- Liu, K. L. et al. (2015), Highly sensitive detection of methane by near-infrared laserabsorption spectroscopy using a compact dense-pattern multipass cell, *Sensors Actuators* B220, 1000-1005.
- Minamida, M., and K. Tonokura (2014), Measurements of Air Broadening Coefficients of Hydroperoxyl Radical in the v_3 band, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 148, 65-69.
- Miyano, S., and K. Tonokura (2011), Mid-infrared Spectroscopy in the v_3 band of the hydroperoxyl radical using a continuous wave quantum cascade laser, *J. Mol. Spectrosc.* 265, 47-51.
- Qiu, J., M. Minamida, and K. Tonokura (2015), unpublished
- Rothman, L.S., et al. (2009), IUPAC critical evaluation of the rotational–vibrational spectra of water vapor. Part I—Energy levels and transition wavenumbers for H₂¹⁷O and H₂¹⁸O, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 110, 533-572.

- Sakamoto, Y., and K. Tonokura, (2012), Measurements of the absorption line strength of hydroperoxyl radical in the ν_3 band using a continuous wave quantum cascade laser, *J. Phys. Chem.* A116, 215-222.
- So, S. G. et al., (2008), Development of laser based spectroscopic trace-gas sensors for environmental sensor networks and medical exposure monitors, CLEO/QELS.
- Sorokina, I. T., and K. L. Vodopyanov, Eds. (2003),

 Solid-State Mid-Infrared Laser Sources, Springer,
 Heidelberg.
- 戸野倉賢一 (2015), 高感度レーザ吸収分光法による大 気微量ガス成分の検出, 光アライアンス, 26, 28-31.

原稿受理日: 2015 年 12 月 10 日 掲載受理日: 2015 年 12 月 26 日

著者所属:

 東京大学 大学院新領域創成科学研究科 *責任著者:

Kenichi Tonokura <tonokura@k.u-tokyo.ac.jp>

ミリ波分光計と大気観測

水野亮1*

オゾンなどの電気双極子能率を持った大気中の微量分子からは回転遷移によりミリ波帯で線スペクトルが放射される。これらの線スペクトルを分光観測することにより、成層圏から中間圏の微量分子の高度分布が導出できる。昼夜を問わず 24 時間連続してデータを取得できるのがミリ波分光観測の特長であり、我が国では高感度の超伝導受信機が観測に用いられている。本稿ではミリ波分光観測の原理・手法及び超伝導受信機を含む観測装置の概要を解説する。

1. ミリ波とは

中層大気中の微量成分は様々な波長帯の電磁波 で遠隔計測されている。ミリ波は波長 1mmから 10mm 程度の電波の総称で、同様に波長 1cm から 10cm は センチ波, 0.3mm から 1mm はサブミリ波, 0.3mm 以 下はテラヘルツ波と呼ばれる(ただし赤外線屋さんは テラヘルツ波帯を遠赤外線と呼ぶ)。気球を使った微 量成分の「その場」計測ではだいたい高度 35km ぐら いが測定限界となり, 地上からそれ以上の高度の情 報を得るためには遠隔計測にならざるを得ない。紫 外線から赤外線の吸収線観測では太陽のような背景 光源を必要とするため昼間の観測が基本となる。他 にも地上から打ち上げた2波長のレーザー散乱光の 吸収量の差から高度分布を求める差分吸収ライダー という方法もあるが、こちらは夜間の観測が基本とな る[竹内(編), 2001; 内野, 2001 など]。ミリ波帯の線ス ペクトルにはエネルギー準位が低いものが多く存在 し、大気中の窒素分子や酸素分子との衝突で容易 に励起されるため放射スペクトルとして観測できる。 背景光源が不要となり, 昼でも夜でも観測が出来る。 これがミリ波分光観測の大きな特長である。

地球大気のミリ波分光の歴史は 1960 年代にさかのぼる。1966 年には 8mm 帯(~37.8GHz)のオゾンの線スペクトルが Caton et al. [1967]により観測されている。ただし、当時は微弱な放射スペクトルを検出するのに十分な受信機感度がなかったため、太陽光を背景に吸収線として観測された。1976 年には受信機の

感度も向上し、110.8GHz の放射スペクトルが観測さ れ,中間圏オゾン混合比の昼と夜の差が検出されて いる[Penfield et al., 1976]。日本での観測の歴史は 筆者も正確には把握していないが、おそらく 1980 年 代半ば、名古屋大学の口径4メートルの電波望遠鏡 を使った観測が最初だったのではないかと思ってい る。当時筆者は大学院生として同望遠鏡で牡牛座の 暗黒星雲の観測をしていた。宇宙科学研究所の高 柳和夫先生が筆者の指導教員であった福井康雄先 生のところに来られ、ミリ波オゾンスペクトルの観測を 試みた。当時受信機調整を担当していた筆者は,受 信機をオゾンの周波数に調整する作業を頼まれ, 運 よくその実験に参加することができた。宇宙を観測す る電波望遠鏡で当時話題になり始めていたオゾン層 が観測できるということに、目から鱗が落ちる思いをし たことを覚えている。

ここで、ミリ波観測で用いられる電波強度の表わし方と強度校正(キャリブレーション)について簡単に述べておく。通常、電波の強度は単位面積、単位周波数、単位立体角あたりに入射(放射)する電力、つまり $Wm^{-2}Hz^{-1}sr^{-1}$ で表されるが、ミリ波観測では観測された電波強度を同じ強度の電波を放射する黒体の温度(K:ケルビン)で表現することが多い。これは輝度温度とか等価温度と呼ばれる。ミリ波帯の波長域では、周波数vの黒体放射強度 I_v はおおむねレーリー・ジ

ーンズの関係 $I_{\nu} = \frac{2kv^2}{c^2}T$ (ここでcは光速, kはボル

ツマン常数, Tが黒体の温度)で表され, 黒体からの放射強度と黒帯の温度は比例する。

2. ミリ波分光計の構成

図1に南極の昭和基地で稼働中のミリ波分光計のブロック図を示す。装置により多少の違いはあるが、基本的には受信機に電波を導入するアンテナ(光学系)部、受信機部、分光計部から構成される。アンテナ(光学系)は、水蒸気の観測でよく用いられる22GHz 帯では口径が20-30cm 程度のラッパのような

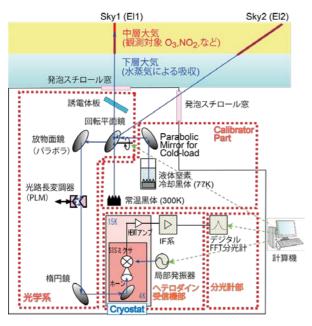


図1 昭和基地で稼働中のミリ波分光計のブロック図

コルゲートホーンアンテナがよく用いられるが[*Deuber et al.*, 2004 等], 100GHz 程度よりも高い周波数帯では、小さなホーンアンテナと放物面鏡(パラボラ)等の曲面鏡を組み合わせた反射鏡アンテナが用いられる。

集光された電波は、その周波数帯の信号を増幅 するアンプがあればまず増幅され、次にミクサ(混合 器)で周波数変換が行われる。最近ではインジウム・リ ン(InP)を用いた 200GHz 程度までのアンプが実用化 され、それ以上の周波数のアンプは開発が進んでい るものの受信機として十分な段階までは到達してい ない[Deal, 2014; 中舎他, 2007 など]。 適当なアンプ がない場合は、信号は直接ミクサに導入される。ミク サは発振器(局部発振器:LO と呼ばれる)からの信号 と観測したい大気からの信号を混合し、2つの信号の 差周波の信号に変換する。これはミクサに用いられる 素子の非線形な電圧-電流特性を多項式展開した 時の2次の項から生成されるもので(図2), 差周波以 外にも和周波数,及び2倍高調波が生成されるが,こ れらの高周波成分は同軸線路ですぐに減衰してしま う。ミクサを用いて差周波に変換する手法はヘテロダ イン受信と呼ばれ、こうした周波数混合を繰り返して 最終的な分光計の入力周波数まで周波数を落として いく。ミクサへの入力信号は RF(Radio Frequency)信 号, ミクサからの出力信号は中間周波数(IF,

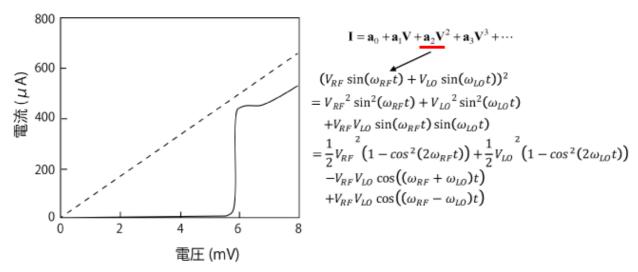


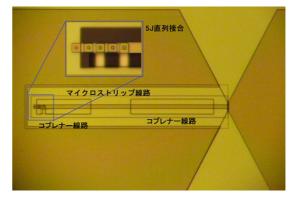
図2 非線形素子(典型的な超伝導ミクサ:実線)と線形素子(抵抗:破線)の電圧-電流特性。電流を電圧でテーラー展開した時の2次の項は三角関数の加法定理を使うと RF 及び LO の2倍高調波, 和周波, 差周波の項で表現される。

Intermediate Frequency)信号と呼ばれ、RF, LO, IF の 周波数の関係は、 $\nu_{IF} = |\nu_{RF} - \nu_{LO}|$ で表される。ここで、 ν_{LO} と ν_{IF} を観測装置側で決めると受信する周波数 ν_{RF} が決まるが、上の式に絶対値が付いていることに注意が必要である。LO 発振器の周波数を ν_{LO} に設定した場合、中間周波数 ν_{IF} には $\nu_{LO} + \nu_{IF}$ と $\nu_{LO} - \nu_{IF}$ の2つの異なる周波数の信号が同じ IF 周波数に出力される。 $\nu_{LO} + \nu_{IF}$ の周波数を上サイドバンド、 $\nu_{LO} - \nu_{IF}$ の周波数を下サイドバンドと呼ぶ。また観測目的のサイドバンドをシグナルバンド、もう一方のバンドをイメージバンドと呼ぶ。

ミクサで周波数変換された信号は増幅され最終的に分光計に導入される。基本的には時間的な信号の変動を周波数ドメインにフーリエ変換し線スペクトルの強度と形状を求める装置である。フィルターバンク、音響光学型分光計(詳細は[徂徠, 2009 など])、チャープ変換分光計[Hartogh and Hartmann, 1990 など]など、これまでに多くのタイプの分光計が開発され使用されてきたが、最近では高速デジタル信号処理技術の発展に伴い、サンプリングレートの速いA/D変換器と高速フーリエ変換(FFT)を組み合わせたデジタルFFT 分光計[Benz et al., 2005 など]が主流となっている。

アンプやミクサなどのデバイスからは熱雑音やショット雑音などの雑音が発生する。こうした雑音の大きさ(=電力)も黒体放射の等価温度(この場合特に雑音温度と呼ばれる)で表され,観測システム全体の雑音温度を T_{sys} ,積分時間をt,周波数分解能をBとおくと,線スペクトルの検出限界を決める分光データのランダムノイズ T_{rms} は $T_{rms} = \frac{\alpha T_{sys}}{\sqrt{tB}}$ (α は観測装置・方

法に依存する1のオーダーの係数)と表され、積分時間の平方根に反比例する。つまり、ノイズを1/10に減らそうとすると100(=10²)倍の時間だけ積分しなければいけない。ミクサが初段に置かれる100GHz以上の周波数では、ミクサからの雑音が検出限界に大きく影響する。ミクサとしては、高周波に応答するためショッ



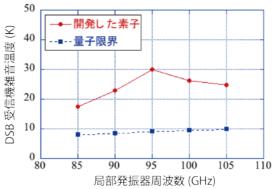


図3 (上)名古屋大学で開発している直列型の100GHz 帯超伝導 SIS ミクサ素子。広帯域にわたって良い性能が出せるようにマイクロストリップ線路とコプレナー線路で整合回路を作っている。(下)上記の素子をミクサマウントにセットアップして測定した受信機雑音温度(DSB)。量子限界の数倍まで雑音が抑えられている。

トキー障壁を用いた半導体ミクサや超伝導を用いた SISミクサ^{注 1}が用いられている。半導体ミクサはさらに 常温ミクサと冷却ミクサに大きく分類され、雑音は常 温半導体ミクサ, 冷却半導体ミクサ, 超伝導SISミクサの順に小さくなる。常温半導体ミクサは雑音温度が数 千Kのオーダーだが、冷却半導体ミクサでは数百K のオーダーまで雑音を低減できる。超伝導SISミクサは理論的には雑音を量子限界まで低減でき、さらに 量子効果で利得(=増幅)が期待できる[Tucker and Feldman, 1985 など]。半導体ミクサでは必ず損失があり、入力の半分以上の出力を得ることはできない。 現時点ではミリ波帯の超伝導SISミクサで数十K程度まで雑音を抑えることができている(図3および

注1 2枚の超伝導体(<u>Superconductor</u>)で数nmの非常に薄い 絶縁膜(<u>Insulator</u>)を挟んだ構造をしているため、超伝導体 と絶縁膜の頭文字をとって SIS ミクサと呼ばれる。

[Remijan et al., 2015 など])。

3. 超伝導ミクサ その長所と短所

現在は、超伝導材料としてニオブ、絶縁薄膜として は酸化アルミニウムが主としてSISミクサに用いられて いる[Gurvitch et al., 1983]。ニオブのギャップエネル ギー2Δ(電子が存在できない禁止帯のエネルギー 幅)は 2.8mV程度で、このエネルギーギャップに相当 する周波数2Δ/he~700GHzで動作する周波数の上 限が規定される。ニオブが超伝導になるための臨界 温度は絶対温度で9.2Kであるが、実際にミクサとして 安定に動作させるためには臨界温度の半分以下の 4K程度まで温度を下げなければならない。1980 年 台半ばからヘリウムを用いた閉サイクルの機械式極 低温冷凍機が実用化され,液体へリウムの供給や回 収といった煩わしさから解放されて長時間にわたり安 定した観測を行うことが可能となった。当初は断熱膨 張で冷やすギフォード・マクマホン(GM)方式とジュー ル・トムソン効果を用いたGM-JT型冷凍機が主流で あったが、15K以下で磁気相転移に伴う比熱ピーク が存在するEr₃NiやHoCu₂などの磁性蓄冷剤が発見

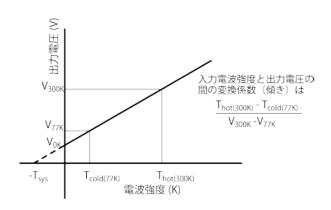


図4 受信機出力電圧と入力電波強度の関係の概念図。常温黒体(300K)と冷却黒体(77K)に対応する出力電圧 V_{300K} と V_{77K} から入力と出力の間の比例係数が決まる。システム雑音があるため,入力電力0でも受信機出力電圧は有限の値 $V_{0K}(Y-$ 切片)を持つ。X-切片はシステム雑音温度Tsys(K)に対応する。

[岡村他, 2000など]されてからはJT回路の無いGM冷 凍機が主流となり冷凍機も小型化した。一方,ミクサ に用いる超伝導素子を民間企業で製造しているとこ ろは現在はない。1980年代は世界的にジョセフソン 計算機の開発に期待がかかり,国内でも富士通,日 本電気、日立などが超伝導素子の開発を進め、ミリ 波観測用のSIS素子開発もその恩恵を受けた。実際、 名古屋大学で開発した超伝導SISミクサ素子は、ミリ 波受信のための整合回路は名古屋大学で設計し, 素子自体の形成は富士通研究所にお願いしていた。 しかし、半導体技術が進展し、ジョセフソン計算機が 必ずしも卓越しているとは言えなくなり、2000 年を迎 えるあたりを境に各企業は超伝導素子開発から手を 引いていった。現在国内ではミリ波用のSIS素子は国 立天文台の先端技術センターでしか作られていない。 国立天文台以外でも,名古屋大学,大阪府立大学, 電気通信大学の研究者が超伝導SIS素子の設計開 発を行なっており、素子を製作するために必要な露 光用のマスクを作り、共同研究ベースで国立天文台 に素子を製作してもらっている。

超伝導ミクサを駆動するのに必要なLO発振器から の入力レベルは、超伝導SISミクサでは数nWあれば 十分で、半導体ミクサに比べて3桁ほど低い。このこ とは高出力の発振器が作りにくいミリ波帯からサブミリ 波帯では非常に大きなメリットである。しかしその反面、 半導体ミクサに比べて入力電力に対する飽和レベル が小さいという問題が指摘されており、常温黒体に対 して 110GHz帯で 10%程度のゲイン圧縮があるという 報告もある[Plambeck, 2000]。これはすぐ後に述べる キャリブレーションでの系統的な誤差要因となる。こう した飽和の問題を解決するための処方は、SIS素子 を直列に並べることである。N個の素子を直列に並べ ると、1個の素子あたりに加わる電圧は1/Nになり(キ ルヒホッフの法則), 1素子あたりに加わる電力は $1/N^2$ となる(電力 \propto (電圧) 2)。つまりN個の直列素子 により飽和するレベルをN2倍高くすることができ、ダ イナミックレンジを広くできる。現在,名古屋大学の陸 別観測所では5素子直列の超伝導SISミクサを用い ている。

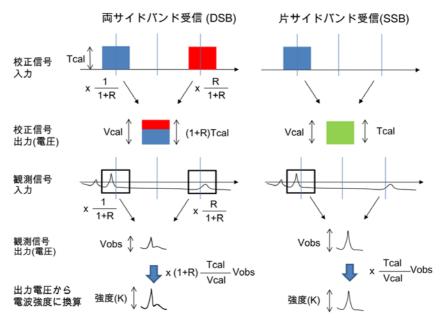


図 5 両サイドバンド受信と片サイドバンド受信の強度校正の概念図。両サイドの場合は、校正用の黒体からの放射が2つのサイドバンドから入力する。また、イメージバンドにも別な線スペクトルがある場合はその信号が混入する。

観測装置からの出力電圧と線スペクトルの強度の 間の関係を求めるキャリブレーションにも黒体が用い られる。常温 (T_{hot}) の黒体と低温の冷却黒体 $(T_{cold}$:沸 点 77K の液体窒素がよく用いられる)を強度既知の 基準信号源として $T_{cal} = T_{hot} - T_{cold}$ を用いる方法で ある。2つの基準信号の差をとるのは、図4のように受 信機雑音(Tsvs)のオフセット分を除去するためである。 ただし、ここで注意しなければいけないことが、ミクサ では上下2つのサイドバンドからの入力信号の出力 が同一の IF 周波数に出力される(両サイドバンド受 信)ということである。観測対象の線スペクトルはシグ ナルサイドバンドのみに入力するが、校正用の黒体 放射は両方のサイドバンドからの入力の和となる。2 つのサイドバンドのゲイン比(=サイドバンド比)をRと おくと, T_{hot} の(1+R)倍の強度で校正しなければい けない(図5)。Rはほぼ1であるが精確に 1 とは限らな い。図6にRによって強度校正がどのぐらい影響を受 けるかを示す。精度の高い観測を行うためには、サイ ドバンド比Rを精密に測定するか、何らかの方法でイ メージバンド側の感度をなくす(ミクサの片サイドバン ド化あるいはイメージ除去という)必要がある。

片サイドバンド化の方法はいくつかある。30年以上前から行われており、比較的高いイメージ除去率が得られるのがワイヤーグリッドを用いたマーチン・パプレット型の干渉フィルタを用いる方法である[Goldsmith, 1998 など]。これは、ミクサよりも前に設置され、光学系が複雑になるため、光学系内で余分な定在波が発生しやすくなったり、光学素子による損失が発生するなどのデメリットもある。

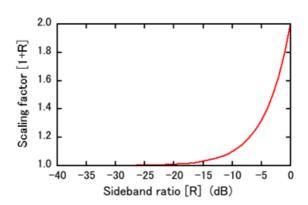


図 6 サイドバンド比(R)と強度校正の際のスケーリングファクタの関係。R が1に近い(~OdB)ところでは、R の変化で大きくスケーリングファクタが変化する。サイドバンド比が 20dB 以上取れていればほぼ片サイドバンド受信とみなすことができる。

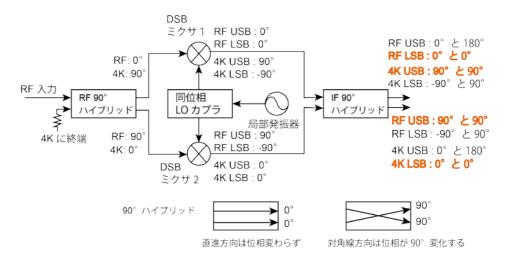


図 7 2SB ミクサにおけるサイドバンド分離の概念図。90 度ハイブリッドは4端子デバイスで片側に入力した信号を直進成分と対角成分に2分配し、直進方向に分配された成分の位相はそのままで、対角成分に分配された成分は 90 度位相がシフトする。入力の RF ハイブリッドの2つの入力端の一方には大気からの信号が入力され、もう一方は電波吸収体で4K に終端される。図中の角度は入力信号に対する位相差を表わし、USB は上サイドバンド、LSB は下サイドバンドを表す。IF ハイブリッド出力端の赤色で示した成分が、2つのミクサからの出力の位相がそろった成分で、合成されて出力される。黒色の成分は半波長位相がずれた成分で、合成された結果キャンセルされる。ただし、2つのミクサからの出力の振幅が大きく異なるとうまくキャンセルされずに十分なサイドバンド分離が実現できない。

2000 年前後から注目され,現在電波天文のALMA 望遠鏡の受信機で主として用いられている方法が2つのサイドバンドを分離して取り出す 2SB 受信という方法である[Karr and Pan, 1996; Asayama et al., 2004 など]。これは,図7のように信号を2分配しかつ片側の出力に90度の位相差を付加する90°ハイブリッドと呼ばれるデバイスを用い入力信号を2分割して

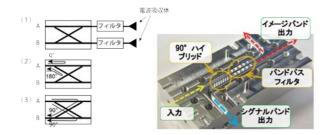


図8 導波管型イメージ除去フィルタの概念図と陸別観測所で使用している同フィルタの断面写真。 (1)は全体の概念図。フィルタはイメージバンドの周波数帯域を通過させる特性を持ち、Aから入力した電波のうちイメージバンド周波数帯の信号はフィルタを通過し、電波吸収体に吸収される。シグナルバンド周波数の信号はフィルタで反射するが、Aに戻ってくる信号は位相が半波長異なるためキャンセルされる(2)。Bに戻ってくる信号は位相がそろっているため(3)、結局シグナルバンド帯の信号はBのみに出力される。

2つのミクサに入力し、その出力をもう一度 90°ハイブ リッドで合成するもので、合成する際に位相差が 180 度になる成分がキャンセルされることを利用してサイ ドバンドを分離するもので、複雑な光学設計を必要と しない。ただし、うまくキャンセルするためには使用す る2つのミクサの特性が揃っていることが必要となる。 超伝導 SIS ミクサは、製作過程の歩留まりにもよるが 素子ごとに個体差が出ることが多く、素性の揃ったペ アを見つけるのはそれほど簡単ではない。また、印加 するバイアス電圧やLO強度に敏感であり、周囲の温 度変化の影響も受けやすい。名古屋大学の陸別観 測所では、2SB ミクサが開発されて間もない 2005 年 から2013年まで観測に使用したが、まだ実験室で十 分特性が確認できていない段階で搭載してしまった ため、運用期間中にゲインやサイドバンド比が変化し、 後のデータ処理で非常に苦労した[Ohyama et al., 2016]_o

第3の方法がミクサの入力導波管の前に導波管型 の周波数フィルタを置く方法で筆者はこれが最善の 方法だと思っている。単純なフィルタを置いただけで は、フィルタで反射した電波が定在波を生み出し、安 定したスペクトルベースラインを得ることができないが、

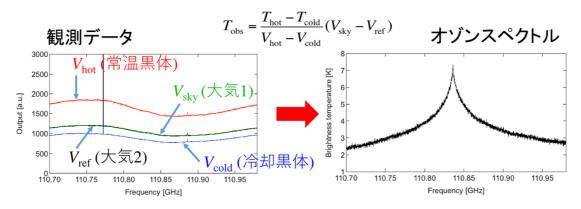


図 9 オゾン観測の生データと輝度温度換算したオゾンスペクトルの例。

フィルタ前に 90°ハイブリッドを置くことにより, 反射波が元の光学系に戻らないようすることができる。この方法は, 国立天文台の浅山によって発案され, 大阪府立大学の長谷川によって詳細設計がなされた [Asayama et al., 2015] (図8)。この方法は準光学型に比べてシンプルでかつ 2SB 方式に比べて非常に安定している。この方法は実験室における測定で約25dBのサイドバンド比があることが確認され, 2013年12 月から陸別観測所のミリ波分光計に搭載され安定して動作している。

4. ミリ波分光計の観測例

図9に 110GHz帯のオゾンのスペクトルデータを示 す。ミリ波分光観測の特徴(利点)は、線スペクトルの 形状から高度分布を導出できるところにある。線スペ クトルは異なるエネルギー準位間の遷移で放射・吸 収され, その周波数(ν)はアインシュタインの関係 $(\Delta E = h\nu)$ で決まるが、不確定性原理 $\Delta E \cdot \Delta t \lesssim \hbar$ に より広がりを持つ。自然放射の場合はΔtは遷移確率 (つまりアインシュタインのA係数)の逆数となり、 110GHz帯のオゾンの線スペクトルでは $\Delta t \sim 10^6$ 秒の オーダーでこれに対応する線幅Δvは 10⁻⁷Hzのオー ダーと非常に狭い。これを自然幅と呼ぶ。しかし、実 際の地球上の大気では、空気の分子との衝突により 状態が遷移するため, あるエネルギー状態に滞在す る平均時間Δtは衝突確率の逆数で置き換えなけれ ばならない。衝突確率は衝突の対象である空気分子 の密度と平均速度(つまり温度)によって決まり、密度

及び温度が高く、衝突確率が高くなるほどΔtは小さく なり、その結果スペクトルの線幅Δνは大きくなる。この ように衝突によって決まる線スペクトルの幅を圧力幅 と呼ぶ。熱圏より下では気温は高々ファクター2程度し か変動しないが、密度は静水圧平衡に従い高度とと もにほぼ指数関数的に桁で大きく減少する。高高度 からの放射は線幅が細く, 低高度からの放射は線幅 が太くなる。この圧力幅の関係を用いて観測された 線スペクトルの形状を再現するような分子の高度分 布を求めるのである。きちんと定量的に分子の高度 分布を求めるためには、密度と温度の高度分布の情 報が必要で、さらに視線方向の光路途中の大気によ る吸収・再放射過程, つまり放射伝達を考慮する必 要がある。さらに何もない白紙の状態から高度分布を 絞りこむのは困難なため、もっともらしい初期推定分 布というものを仮定する必要がある。(詳細は[Rodgers, 2000]等を参照)。もう一つの線幅を決める重要なプロ セスが分子の熱運動に伴うドップラーシフトである。ド ップラーシフトの大きさは $\Delta v = v/c \cdot v(v)$ は熱運動の 速度, cは光速度)で線スペクトルの周波数に比例す る、110GHzのオゾンの線スペクトルで 250K程度の温 度だと 0.2MHzぐらいになる。これと同程度の圧力幅 に広がる高度は 70kmぐらいで、これより上に上がると ドップラー幅が支配的となり、圧力幅の関係から高度 分布を求めるのが困難になる。線スペクトルの周波数 が高いほどこの高度は低くなり、高度分布を導出でき る上限も低くなっていく。

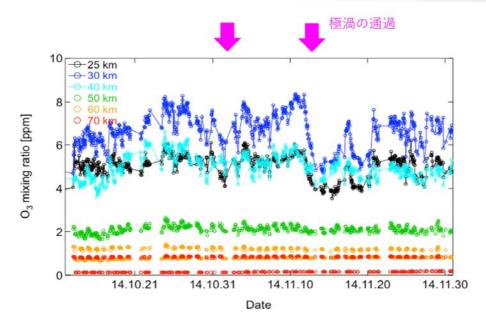


図 10 アルゼンチン南端部のリオ・ガジェゴスで稼働中のミリ波分光計データから導出した 2014 年 10 月 12 日から 11 月 30 日までのオゾン混合比の高度別時系列変化。ピンクの矢印はリオ・ガジェゴスの上空にオゾンホールが到来し始めた時期を表している。11 月 13 日頃から 11 月 21 日頃まで高度 40km 以下のオゾンの混合比が有意に低くなっていることがわかる。

図 10 に南米南端にあるアルゼンチンのリオ・ガジェゴスでのオゾン観測例を示す。南米大陸はアフリカやオセアニアよりも高緯度まではり出しているため、南端部にはしばしばオゾンホールの空気塊が到来する。特にオゾンホールの崩壊期には大きくオゾンホールが変形し南米大陸にオゾンホールがかかってくる。南端部には上記のリオ・ガジェゴス,ウシュワイヤ,チリのプンタアレナスなどの都市があり、これらの都市の住民にとってオゾンホールは南極の特殊な現象ではなく日常生活に密着した現象であり、筆者の研究グループでは国立環境研究所の研究者ら及びアルゼンチン・チリの研究者らと、オゾンホール・紫外線の観測網の整備と住民への情報伝達を目的とした国際共同研究をJST-JICA の SATREPS プログラムの下で推進している。

基本的にミリ波分光はこれまでに述べてきたように 高度分布を求めるのが主目的だが、線スペクトルのドップラー効果(熱運動による線幅の広がりでなく、系統的なドップラーシフト量の測定)から視線方向の風速を求めるといった試み[Rüfenacht et al., 2014]や、58GHz 帯の酸素分子の異なる遷移間の線スペクトルの強度比と励起条件計算から気温の高度分布をもと めるといった試み[Stähli et al., 2013]もなされている。

地上観測について述べてきたが、ミリ波サブミリ波 衛星観測にも少し触れておこう。衛星からの観測は 地面の方向を見るナディア観測と周縁部の大気だけ を見るリム観測に分けられる。地球以外の惑星大気 を観測する場合は、角分解能の制約からリム観測は 難しく, ナディア観測にならざるをえないが, 地球大 気の場合はリム観測が可能である。地球周縁部を観 測するリム観測では一つの視線の中にふくまれる高 度成分は地上観測とは異なる。異なる接線高度の観 測データを取得する事により、地上観測よりも多くの 情報が得られ、より分解能の高い高度分布が導出で きる。大気化学の世界では、実際に URAS 衛星や AURA 衛星に搭載された MLS(Millimeter-wave Limb Sounder)のリム観測データが広く用いられてい る[Waters, et al., 2006 など]。他にもスターリング冷凍 機による冷却半導体受信機を搭載し 2001 年に打ち 上げられた Odin 衛星の SMR(Sub-millimeter and Millimeter Radiometer)からは、サブミリ波のリム観測 データが提供されている。日本が2009年に打ち上げ 国際宇宙ステーションに搭載した SMILES もサブミリ 波のリム観測衛星で,スターリング冷凍機+ジュー

ル・トムソン冷凍機を用いることにより 4K の極低温冷 却を実現し、超伝導 SIS 受信機を搭載した画期的な ものであった。サブミリ波帯の受信機システム雑音は Odin/SMR が 3300K 程度[Frisk et al., 2003]であるの に比べ、SMILES は 315-320K 程度と一桁近く低い [Ochiai et al., 2013]。これは積分時間に直せば同じ S/N のデータを 1/100 の時間で取得できることを意味 するもので、電波強度の非常に弱い分子でも高精度 で測定が可能となった。また、SMILES は太陽非同 期の国際宇宙ステーションに搭載されていたため,1 日の中のいろいろな時間帯のデータを取得すること ができ成層圏オゾンの全球的な日内変化パターンが 観測された[Sakazaki et al., 2013]。他にも中間圏の ClOx 化学で重要な ClO から HOCl が生成される反 応係数を観測的に導出したり[Kuribayashi et al., 2013]、日食に伴う中間圏オゾンの短時間の変動を 捉える[Imai et al., 2015]などのユニークな成果を上 げている。しかし残念なことに局部発振器と冷凍機の トラブルにより、定常観測開始から5カ月半余りの 2010年4月で観測は終了している。

5. 終わりに

最近、巷でもミリ波の技術が自動車の車載レーダーなどで徐々に使われるようになり、企業でもミリ波帯のデバイス開発が進みつつある。しかし大気の分光観測にそのまま使えるシステムが測定器メーカーから提供されるという状況には至っていない。超伝導受信機についてはなおさらである。まだしばらくの間は観測者自身が一方で観測を進めながら、開発を並行して進めていかなければならない。しかし、観測が進むにつれ、あれも見たい、これも調べたいとなかなか満足がいくものが出来上がらない。でもまあそこが開発の面白いところでもある。いつかはこの分野の標準測器となるような安価なシステムを開発し実用化したいと目論んでいる。

最後に、本稿を書くきっかけを与えていただいた 編集委員の高橋けんし先生に心から感謝を申し上げ たい。

参考文献

- Asayama, S. et al. (2004), An Integrated Sideband-Separating SIS Mixer Based on Waveguide Split Block for 100 GHz Band with 4.0–8.0 GHz IF, *Int. J. Infrared Millimeter Waves*, 25, 107-117. doi: 10.1023/B:IJIM.0000012766. 63015.8c
- Asayama, S., Y. Hasegawa, A. Mizuno, H. Ogawa, and T.
 Onishi (2015), A Novel Compact Low Loss Waveguide
 Image Rejection Filter Based on a Backward Coupler with
 Band Pass Filters for 100 GHz Band, *J. Infrared*Millimeter Terahertz Waves, 36, 445-454. doi:
 10.1007/s10762-015-0148-6.
- Benz, A. O. et al. (2005), A broadband FFT spectrometer for radio and millimeter astronomy, *Astron. Astrophys.*, 442, 767-773, doi:10.1051/0004-6361: 20053568.
- Caton, W. M., W. J. Welch, S. Siler (1967), Absorption and Emission in the 8-Millimeter Region by Ozone in the Upper Atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 72, 6137-6148, doi: 10.1029/JZ072i024p06137.
- 中舎安宏, 川野陽一, 佐藤優, 高橋剛 (2007), 超高速・超 低雑音 InP HEMT IC 技術, *雑誌 FUJITSU*, 58, 260-266.
- Deuber, B., N. Kaempfer, and D. G. Feist (2004), A New 22-GHz Radiometer for Middle Atmospheric Water Vapor Profile Measurements, *IEEE Trans. Geosci. Remote Sensing*, 42, 974-984, doi: 10.1109/TGRS.2004.825581.
- Deal, W. R. (2014), InP HEMT for Sub-Millimeter Wave Space
 Applications: Status and Challenges, *The 39th*International Conference on Infrared, Millimeter, and
 Terahertz Waves, Tucson, USA.
- Frisk, U. et al. (2003), The Odin satellite. I. Radiometer design and test, *Astron. Astrophys.*, 402, L27-L34, 2003. doi: 10.1051/0004-6361:20030335.
- Gurvitch, A., M. A. Washington, and H. A. Huggins (1983)

 High quality refractory Josephson tunnel junctions

 utilizing thin aluminum layers, *Appl. Phys. Lett.* 42, 472,

 1983. doi: 10.1063/1.93974.
- Goldsmith, P. F. (1998), Quasioptical Systems, IEEE Press, NewYork.
- Hartogh, P., and G. K. Hartmann (1990), A high-resolution

- chirp transform spectrometer for microwave measurements, *Meas. Sci. Tech.*, 1, 592-595, doi: 10.1088/0957-0233/1/7/008.
- Imai et al. (2015), SMILES observations of mesospheric ozone during the solar eclipse, *Geophys. Res. Lett.*, 42, 3576-3582. doi: 10.1002/2015GL063323.
- Kerr, A. R., and Pan, S.-K. (1996), Design of Planer Image Separating and Balanced SIS Mixers, *Proc. Seventh International Symposium on Space Terahertz Technology*, Charlottesville, USA, March 12-14, 1996, pp.207-219.
- Kuribayashi, K. et al. (2014), Direct estimation of the rate constant of the reaction $ClO + HO_2 \rightarrow HOCl + O_2$ from SMILES atmospheric observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 255-266. doi: 10.5194/acp-14-255-2014.
- Ochiai, S. et al. (2013), Receiver Performance of the Superconducting Submillimeter-Wave Limb-Emission Sounder (SMILES) on the International Space Station, *IEEE Trans. Geosci. Remote Sensing*, 51, 3791-3802. doi: 10.1109/TGRS.2012. 2227758.
- Ohyama, H., T. Nagahama, A. Mizuno, H. Nakane, and H. Ogawa (2016), Observations of stratospheric and mesospheric O₃ with a millimeter-wave radiometer at Rikubetsu, Japan, *Earth Planets Space*, submitted.
- 岡村正巳, 大谷安見, 斉藤明子 (2000) 高性能磁性蓄冷材 HoCu₂, 東芝レビュー, 55, 1, 64-67.
- Penfield, H., M. M. Litvak, C. A. Gottlieb, and A. E. Lilley (1976), Mesospheric ozone measured from ground-based millimeter wave observations, *J. Geophys. Res.*, 81, 6115-6120, doi:10.1029/JA081i034p06115.
- Plambeck, R. L. (2000), Receiver amplitude calibration for ALMA, *ALMA Memo*, 321.
- Remijan, A. et al. (2015) ALMA Cycle 3 Technical Handbook Version 1.0, https://almascience.nao.ac.jp/documentsand-tools/ cycle3/alma-technical-handbook.
- Rodgers, C. D. (2000), Inverse Methods for Atmospheric Sounding: Theory and Practice, *Series on Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics*: Volume 2, World Scientific, Singapore.

- Rüfenacht, R. et al. (2014), Middle-atmospheric zonal and meridional wind profiles from polar, tropical and midlatitudes with the ground-based microwave Doppler wind radiometer WIRA, *Atmos. Meas. Tech.*, 7, 4491-4505. doi: 10.5194/amt-7-4491-2014.
- Sakazaki, T. et al.(2013), Diurnal ozone variations in the stratosphere revealed in observations from the Superconducting Submillimeter-Wave Limb-Emission Sounder (SMILES) on board the International Space Station (ISS), *J. Geophys. Res.: Atmospheres*, 118, 2991-3006. doi: 10.1002/jgrd.50220.
- Stähli, O., A. Murk, N. Kämpfer, C. Mätzler, and P. Eriksson (2013), Microwave radiometer to retrieve temperature profiles from the surface to the stratopause, *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, 6, 2857-2905, doi: 10.5194/amtd-6-2857-2013.
- 徂徠和夫 (2009), 電波分光計, 宇宙の観測 II 電波天文学(日本評論社), 中井他編 5.6節.
- 竹内延夫編(2001), 地球大気の分光リモートセンシング, 日本分光学会 測定法シリーズ 39, 学会出版センタ ー
- Tucker, J. R., and M. J. Feldman (1985), Quantum detection at millimeter wavelengths, *Rev. Mod. Phys.*, 57, 1055-1113. doi: 10.1103/RevModPhys.57.1055.
- 内野修(2001), 気象情報で読む 地球の大気環境, オーム 社.
- Waters, J. W. et al. (2006), The Earth Observing System Microwave Limb Sounder (EOS MLS) on the Aura Satellite, *IEEE Trans. Geosci. Remote Sensing*, 44, 1075-1092. doi: 10.1109/TGRS.2006.873771.

原稿受理日: 2015 年 12 月 14 日 掲載受理日: 2016 年 1 月 11 日

著者所属:

1. 名古屋大学 宇宙地球環境研究所

*責任著者:

Akira Mizuno <mizuno@stelab.nagoya-u.ac.jp>

有機エアロゾルに関する不均一反応研究の現状と課題: 大気化学と理論化学の連携

谷本浩志^{1*}, 金谷有剛², 持田陸宏³, 廣川 淳⁴, 猪俣 敏¹, 松本淳⁵, 薮下彰啓⁶, 江波進一⁷, 森田明弘⁸, 橋本健朗⁹, 竹川暢之⁹, 宮﨑雄三¹⁰, 森野悠¹, 中山智喜¹¹, 佐藤圭¹, 坂本陽介¹², 竹谷文一², 羽馬哲也¹⁰, 加藤俊吾¹³, 河村公隆¹⁰, 秋元肇¹

微小粒子上物質 $PM_{2.5}$ の大気汚染が社会的に大きな問題となっている。現在の大気化学輸送モデルは、 $PM_{2.5}$ の主要成分である有機エアロゾルの濃度を大幅に過小評価しており、その理由は未だ解決されていない。その原因として、揮発性有機化合物から有機エアロゾルを二次生成する大気化学が十分に解明されていないことが挙げられる。これは、揮発性有機化合物の均一反応のほとんどが素反応として研究され、酸化反応機構・反応速度定数が確立されているのとは対照的である。実際、有機エアロゾルの生成に関わる主要な不均一反応(多相反応)は、研究が緒に就いたばかりのものも多い。本稿では、二次有機エアロゾルに関するフィールド観測および室内実験について最近の知見をレビューし、大気化学における理論化学の役割を再考することで、大気化学における不均一反応研究の現状と今後の展開に関して議論する。

1. はじめに

PM_{2.5}による大気汚染が社会的に大きく取り上げら れ、観測データとモデル計算との比較が行われるよう になるとともに、 有機エアロゾル成分濃度に対するモ デルの過小評価が報告され[例えば, Heald et al., 2006; Ervens et al., 2011], その不一致は未だ解決さ れていない。こうした不一致の根本原因は、生成前 駆物質を含む放出量の不確定性に加え, 有機エア ロゾルの生成・消失に関わる反応化学が科学的に解 明されていないためである。対流圏オゾンの生成に 関する主要な均一反応のほとんどが素反応として研 究され,多くの揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds: VOCs)の酸化反応機構・反応速度定数 が確立されている[秋元, 2014]のに対し, 有機エアロ ゾルの生成に関わる主要な不均一反応(多相反応), 及び一部のVOCsの気相反応についてはまだ解明さ れておらず,研究が緒に就いたばかりのものも多い。 例えば、シュウ酸を主成分とする低分子ジカルボン

酸が有機エアロゾルの主成分であることは多くの観測から明らかになったが[Kawamura et al., 1996a], その起源と生成メカニズムには不明な点が多い。有機エアロゾルの生成に関しては、1) 芳香族化合物、イソプレン、テルペンなどの気相酸化反応機構 2) ジカルボン酸類の生成に関わる雲霧水中の液相反応 3)

不均一反応化学 "Heterogeneous Chemical Kinetics"



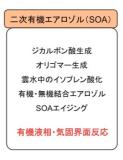


図 1 不均一反応化学で対象とする事象

オリゴマー,有機硫酸塩などの生成に関わるエアロゾル粒子中の液相反応 4) 有機エアロゾルのエイジングに関わる有機エアロゾルと気相OHラジカル,オゾンなどとの表面不均一反応 5) 有機エアロゾルの揮発性と相平衡分配の熱力学等の研究課題がある(図1)。

また、大気不均一反応に関しては有機エアロゾル 以外に無機海塩粒子からのハロゲン放出に関わる反 応過程に関しても未解明な部分が多い。こうした大 気中の不均一反応機構・反応速度に関する反応化 学研究は、今後 10 年の大気化学の基本原理 (Fundamentals) としての最大の研究テーマであり、 物理化学的手法を駆使した実験室的研究と量子化 学を駆使した理論的研究の協力が強く望まれる(図 2)。

こうしたFundamentalsの確立が同時進行して初めて、観測研究・モデル研究に立脚した $PM_{2.5}$ 問題に対する解決への提言が、科学的に確かなものとなるであろうと思われる。

2. 有機エアロゾルに関する大気不均一反応研究の問題意識

本稿ではまず、「大気不均一反応に関する研究の世界的な現状」について、有機エアロゾル研究や不均一反応に関する最近の研究例をレビューするとともに、今後必要となる研究や手段について触れる。その後、有機エアロゾルを対象にした不均一反応研

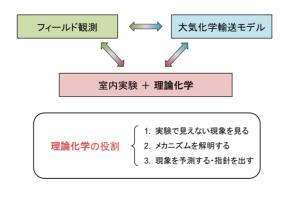


図 2 大気化学と理論化学の接点・連携

究の体系化や,大気化学と分子科学(理論化学・計算化学)の連携の可能性について現時点での考えを述べる。

3. フィールド観測における最近の知見

近年,大気有機エアロゾルの観測事例は格段に増 してきており、それに伴って、モデルシミュレーション と比べ数倍もの高濃度で存在することが指摘される など[例えば, Ikeda et al., 2014], その存在量に関わ る大気物理化学過程の理解の不足が認識されてい る。この有機物の未知部分は、主に気相有機物が酸 化過程を経ることで生成したものだと推察されている が、その生成経路は十分に理解されていない。考え られる経路としては、グリオキサールなどの低分子親 水性有機物が気相から粒子中の水相へ取り込まれ、 オリゴマー化や液相酸化により有機エアロゾル質量 を増加させる経路や,分子量の大きい中間・半揮発 性有機ガスが大気中に多く存在し、ヒドロキシルラジ カル(・OH)により多段階的に気相酸化される過程で 低蒸気圧成分が生成し、エアロゾル有機相へ分配さ れる経路がある。これまでにこれらの生成過程のモデ ル化が進められているが[参考として, Morino et al., 2014]必要となるパラメータの不確実性は大きく,支 配的な過程を明らかにしてその理解を高めることが 重要である。また、有機物を含む相の理解も望まれる。 例えば,上述の二経路ではそれぞれ,希薄水溶液と の間のヘンリー平衡と、飽和濃度で規定されるエアロ ゾル有機相への分配が考慮されており, 希薄溶液で ある雲水は水相として, 低湿環境でのエアロゾル粒 子は有機相として扱われているが、実際にはそれら の中間的な状態も存在すると考えられる。そのほか、 エアロゾルに存在する硫酸塩が pH を低下させオリゴ マー化を促進している可能性や、グリオキサールで 認められる塩溶効果が他の有機物にも見られる可能 性, 粒子表面での不均一反応がエアロゾル有機物の 質量に影響する可能性の検討も課題として挙げられ る。有機エアロゾル生成のモデル化においては、バ ルク相でのバッチ実験で得られた生成物や反応経路 を,エアロゾル相内の輸送拡散を考慮しつつ現実の

系へ当てはめる方法の検討も課題である。一方,こ れまでの大気有機エアロゾルの成分分析からはジカ ルボン酸やフミン様物質の存在が明らかとなっており、 有機物の全量だけでなく,これらの組成のレベルで の生成過程の解明も望まれる状況にある。ジカルボ ン酸の生成経路に関しては,これまでに不飽和脂肪 酸などを前駆物質とする光化学反応が示唆されたが [Kawamura et al., 1996b], 近年イソプレンがシュウ酸 の主要な前駆物質であるとの指摘もある[Bikkina et al., 2014]。また, フミン様物質の生成過程としては, 上述のグリオキサールが関与する複数の反応経路が 指摘されている。これらの化合物・有機物群レベルの 生成過程を理解する上では,不均一過程の関与の 有無と程度, そしてその反応機構の詳細を把握する ことが、有機エアロゾルの全量を議論する場合にも増 して重要となるかもしれない[*宮崎*, 2012]。また, 逆に 化合物レベルの大気動態を把握することで不均一系 の反応の重要性を探ることも有用であろう[Robinson] et al., 2006; Ervens et al., 2011; Shen et al., 2013; Qiu and Zhang, 2013]。なお, 大気観測研究では, 雲内に おけるシュウ酸や硫酸エステルの生成を示す結果が 得られており、不均一反応(液相における二次有機工 アロゾル(Secondary Organic Aerosol: SOA)生成)が 実大気条件で進行することの裏付けとなっている。以 上のように、複雑な系における反応の実態や反応の ミクロスコピックな描像が関係する数多くの課題が大 気観測研究の視点から示唆された。今後,量子化 学・計算化学・大気化学が手を携えて、これらの課題 に取り組むことが望まれる。

4. 二次有機エアロゾルの生成に関わる室内 実験研究における最近の知見

VOCsの酸化反応を経て生成する粒子状物質をSOAと呼び、大気中でのSOA生成・変質過程の理解は、エアロゾルの将来予測や有効な低減策の提案にとって必要である。また、前駆体となるVOCsの違いにより、生成するSOAの複素屈折率が異なることがわかってきており[Nakayama et al., 2010]、エアロゾルの気候影響を定量的に評価するために、生成過程の違

いに対応したSOAの光学特性の変化を明らかにする ことが重要となる。これまでSOAの生成には、VOCs の気相酸化反応と、それにより生成する半揮発性有 機化合物の, 既存粒子への可逆的な凝縮過程が主 に関与すると考えられてきた[Kroll and Seinfeld, 2009]。しかし、近年のチャンバーやフローチューブ などを用いた室内実験研究により、Criegee気相重合 反応や気相-粒子相(凝縮相)間の不均一反応を通 して、オリゴマーや硫酸エステルなど揮発性の低い 有機化合物が生成し、SOAの生成に寄与することが 明らかとなっている[Kroll and Seinfeld, 2009; Hallquist et al., 2009; Inomata et al., 2014]。また, 気 相中の多段階反応を経て飽和蒸気濃度が 10⁻³ μg m⁻³以下の極低揮発性有機化合物(Extremely Low Volatile Organic Compounds: ELVOC) とよばれる化 学種が生成し, 硫酸などと結合したクラスターが粒子 生成の核としてはたらくことが示唆されている [Donahue et al., 2013]。このように、VOCsの酸化から SOAの生成に至る過程には、気相から粒子相にわた る様々な過程が複雑に関与しており(図3), その定量 的な理解のためには, 気相・粒子相での反応速度や 反応機構,酸化反応で生成する半揮発性有機化合 物の飽和蒸気圧, SOAの加熱・冷却特性などを調べ る更なる室内実験研究とともに、粒子生成の核となる クラスターの安定構造, VOCsの酸化反応経路, オリ ゴマーの熱力学的情報などを得るための理論(量子 化学)的研究が今後必要である。

5. 不均一反応に関する室内実験における最近の知見

地球の気候変動に大きな影響を与えている大気 エアロゾルは大気中の反応性ガスと不均一反応を起 こすが、これまで反応機構の分子レベルでの理解は ほとんど進んでこなかった。これは、気相一液(固)相 の境界相(界面)で起こる反応を直接、"その場"測定 することができる手法がなかったことに加え、ラジカル などの不安定な微量成分を直接検出する手段がな かったことが要因である。近年、質量分析法とレーザ ーを組み合わせた不均一反応のその場計測手法を

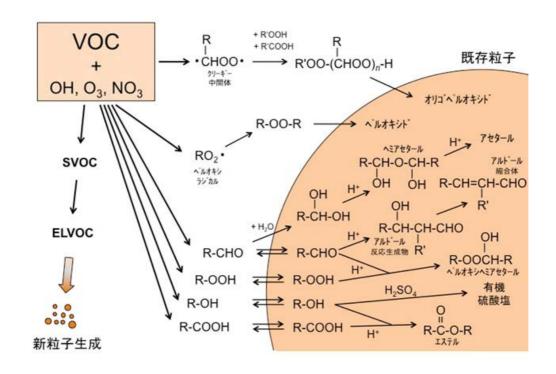


図3 VOCの酸化過程で生成するオリゴマーやその他の低揮発性有機化合物の生成過程

用いて大気エアロゾル中に多く含まれる液相のジカ ルボン酸と気相のOHラジカルの不均一反応機構が 解明され, 気液界面に生成するペロキシルラジカル が直接検出された[Enami et al., 2015]。 また, キャビ ティリングダウン分光法 (Cavity Ring-Down Spectroscopy: CRDS)やレーザー誘起蛍光法(Laser Induced Fluorescence: LIF)を用いた高感度分光法と フローチューブを組み合わせた不均一反応測定手 法を利用して、IOラジカルやHO2ラジカルなどの大気 化学反応で鍵となるが、測定が困難であったラジカ ル種を含む不均一反応機構のその場研究が成功し た[Taketani et al., 2013; Hayase et al., 2011]。低温環 境における表面反応測定装置を用いて, 大気で起こ る不均一反応機構が表面の構造に大きく依存する可 能性が初めて示唆された[Hama et al., 2014]。以上の ことから, 気, 液, 固相のみならず, 界面の成分や不 安定微量成分を「その場」で「高感度」に測定する手 法の開発がこれからの不均一反応研究推進におい て特に重要になると考える。

6. 不均一反応での理論化学の役割

従来の気相均一系の大気化学反応と比べても、エアロゾルや雲粒などが関わる不均一系の大気反応ははるかに複雑で、分子レベルでの解明はチャレンジングな対象といえる。不均一系の化学では界面現象を避けて通ることができず、しかもその大気中の界面は化学的に規定しにくい「汚い」界面であることも多い。不均一大気化学の界面現象は、分子科学の表面・界面化学からみても非常に未開拓な分野である。

理論化学と不均一系大気化学の協力をつくっていくには、乗り越えるべき問題も多い。大気化学者の関心は、最終的に速度論(Kinetics)に収れんしていくことが多い。しかし活性化エネルギーが 1 kcal/mol ずれても反応速度は数倍ずれてしまうことからも分かるように、一般的にいえば理論化学は反応速度の定量的な計算は大変苦手である。むしろ理論化学が得意とする本領は、原子・分子を「見てきたように」扱って、反応や動力学などのメカニズムを解明し、場合によって実験を超えて新たな現象を予測することであると思

う。理論化学は原子・分子の振る舞いを原理的な基礎方程式のレベルから扱うことが特徴であるが、現在の不均一大気化学の発展段階で、分子レベルの詳しい解明が必須となる問題がどれだけあるのかにもかかっている。

これらの問題点は、今後の理論化学と不均一系大 気化学両方の発展によって乗り越えられていくと思う。 最後に筆者のような理論化学者からみて、魅力的な 研究対象といえる例をいくつかあげてみる。

- 1. マルチスケールの速度論:不均一系で観測される 速度論は、複数の相やその界面の寄与が重なったも ので、それぞれの寄与を正しく分離する理解が求め られる。これは界面のミクロな現象からバルク中の拡 散や流れまで含んだマルチスケールの問題である。
- 2. 液体表面(気液界面)の化学: 大気中のエアロゾル 表面は, 気液界面の化学としても代表的な対象で, B.
- J. Finlayson-Pitts はエアロゾル表面を「大気中の第4の反応場」と呼んでいる[Finlayson-Pitts and Pitts, 2000]。液体界面の分子を選択的に観測する実験手法は非常に限られており、気液界面特有の構造や反応場の解明が求められる。
- 3. 核生成:エアロゾルや水凝結の生成初期過程の解明は,明らかに分子レベルの知見が必須であるが,実験的な計測が困難でもある。不均一系大気化学にとって非常に重要性の大きな問題である。

7. 大気化学と計算分子科学の接点

この 20 年程度は、均一系大気化学の標的となる系と計算で定量的な議論が可能となった系の大きさ(原子数 10 程度まで)がだいたい一致し、また次々と大気化学から計算研究を促す課題が提供されることで、大気化学と計算分子科学との協力関係が築かれてきた。その際、どのような分子過程を扱うべきか、何を算出すべきかを実験分子科学者や大気化学者との議論から明確にできたことが、計算分子科学研究にとって重要であった。

翻って大気中の不均一系反応の研究では、大気 化学と計算分子科学の接点、どんな分子情報が大 気化学者に必要なのかを模索しているように見える。 大気化学の研究対象や手法は多種多様である。一方で、分子計算も研究者ごとに専門とする方法や経験が異なる。まず、マッチングのよい大気化学者と分子科学者の出会いを促す必要がある。計算分子科学者は、不均一系大気化学の個々の課題が1 nmから 10⁵ nmに及ぶ広い粒径範囲のどこを標的にしているかを知れば、取り掛かりが掴める。現在でも 0.01 μm程度までなら量子化学計算、100 μm程度で周期性を使えれば、動力学計算が活躍できる課題はあるはずである。

さて、大気化学が最近期待しているのは、「観測した粒径分布や分解後の組成の測定データは、捕捉できた粒子に至るまでの成長や多様な反応を経てきた結果のはずだが、そこが解らないので分子計算で」ということのように思う。お叱りを恐れながらだが、分子科学者には、「焼いたスルメの成分表をもとにイカの誕生とその後の成長過程を計算せよ」という種類の問題に聞こえる。どう分子科学の俎上に載せるかで苦しむ課題こそが大気化学で重要なのだと認識する一方で、困難の打開には大気化学者、実験分子科学者の協力も不可欠である。

測ることができている, 計算することができていると いうことにとらわれず、知るべきサイズ領域で何を見る か, 具体的問題設定から協力するべきではないか。 その過程で,不均一の「不」の中身,比喩的な意味で の階層性の「階層」の厚さ、マルチスケールの「マル チ」の数の捉え方もそろった議論ができるようになるこ とも期待できる。計算にとっては、具体的な問題の考 察が既存の方法の問題点の明確化と克服に非常に 役立つし, 実験, 観測の研究者からの計算結果の評 価を受けることが理論や計算手法の高精度化につな がる。実験や観測の高度化に理論の予測が役立つ ことも多いだろう。いずれにせよ、観測できているのに 解釈ができない問題,実験は困難だが精密計算なら 可能な課題を大気化学が投げかけ, 計算分子科学 が答えるという従来のスタイルを超えた協力を,大気 化学と計算分子科学の双方が意識して行う必要があ ると思う。

8. まとめ

近年,地球大気化学国際協同研究計画(IGAC: International Global Atmospheric Chemistry project) における国際的な研究コミュニティの動向として, "Fundamentals of Atmospheric Chemistry"という活動が本格化しており[Abbatt et al., 2014],基礎化学的アプローチの重要性は国際的にも確立しつつある。

本稿は、2015年1月16-17日にかけて、約20人の大気化学および分子科学の研究者が集まって開催された「大気化学における不均一反応研究の現状と今後の展開」ワークショップにおける議論の結果をまとめたものであるが、次のステップとしては、実験系研究者と理論研究者を中心にして、大気化学者が広くサポートする体制で、「大気化学と理論化学の連携」を推進していく予定である。振り返ってみると、今回のワークショップは「大気化学と理論化学のダイアローグ(対話)の再開」として位置づけられるのではないかとの思いを強くする。新しい研究の方向性は1回のワークショップで定まるものではなく、対話や議論を重ねた先にあると思う。今回のワークショップを契機としてさらに議論が発展し、必ずやプロジェクトの立案に繋がるものと信じている。

謝辞

本稿のもとになったワークショップは名古屋大学太陽地球環境研究所の共同利用支援および国立環境研究所からの支援を受けておこなわれた。また、丁寧に原稿を読んでコメントをくださった査読者にお礼申し上げます。

参考文献

- Abbatt, J. et al. (2014), New Directions: Fundamentals of atmospheric chemistry: Keeping a three-legged stool balanced, *Atmos. Environ.*, 84, 390-391.
- 秋元 肇 (2014), 「大気反応化学」, 朝倉書店.
- Bikkina, S., K. Kawamura, Y. Miyazaki, and P. Q. Fu (2014), High abundances of oxalic, azelaic, and glyoxylic acids and methylglyoxal in the open ocean with high biological

- activity: Implication for secondary OA formation from isoprene, *Geophys. Res. Lett.*, 41, 3649-3657.
- Donahue, N. M. et al. (2013), How do organic vapors contribute to new-particle formation?, *Faraday Discuss.*, 165, 91-104.
- Enami, S., M. R. Hoffmann, and A. J. Colussi (2015), Stepwise oxidation of aqueous dicarboxylic acids by gas-phase OH radicals, *J. Phys. Chem. Lett.*, 6(3), 527-534.
- Ervens, B., B. J. Turpin, and R. J. Weber (2011), Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 11069–11102.
- Finlayson-Pitts, B.J., and J. N. Pitts, Jr. (2000), "Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere", Academic Press, San Diego, p.165.
- Hallquist, M., et al. (2009), The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: Current and emerging issues, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5155-5236.
- Hama, T., H. Ueta, A. Kouchi, N. Watanabe, and H. Tachikawa (2014), Quantum tunneling hydrogenation of solid benzene and its control via surface structure, *J. Phys. Chem. Lett.*, 5, 3843-3848.
- Hayase, S. et al. (2011), Weak acids enhance halogen activation on atmospheric water's surfaces, J. Phys. Chem. A115, 4935-4940.
- Heald, C. L. et al. (2006), Concentrations and sources of organic carbon aerosols in the free troposphere over North America, *J. Geophys. Res.*, 111, D23S47, doi:10.1029/2006JD007705.
- Ikeda, K. et al. (2014), Sensitivity analysis of source regions to PM_{2.5} concentration at Fukue Island, Japan, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 64(4), 445-452, doi: 10.1080/10962247. 2013.845618.
- Inomata, S. et al. (2014), Analysis of secondary organic aerosols from ozonolysis of isoprene by proton transfer reaction mass spectrometry, *Atmos. Environ.*, 97, 397-405.
- Kawamura, K., H. Kasukabe, and L. A. Barrie (1996a), Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: One year of observations,

- Atmos. Environ., 30, 1709-1722.
- Kawamura, K., R. Sempéré, Y. Imai, Y. Fujii, and M. Hayashi (1996b), Water soluble dicarboxylic acids and related compounds in Antarctic aerosols, J. Geophys. Res., 101, 18721-18728.
- Kroll, J. H., and J. H. Seinfeld (2012), Chemistry of secondary organic aerosol: formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 42, 3593-3624.
- 宮崎 雄三 (2012), 水溶性有機エアロゾルの化学組成と二次生成プロセスのレビュー, *エアロゾル研究*, 27 (1), 24-33.
- Morino, Y., K. Tanabe, K. Sato, and T. Ohara (2014),

 Secondary organic aerosol model intercomparison based
 on secondary organic aerosol to odd oxygen ratio in Tokyo, *J. Geophys. Res.*, 119, 13489-13505, doi: 10.1002/
 2014JD021937.
- Nakayama, T. et al (2010), Laboratory studies on optical properties of secondary organic aerosols generated during the photooxidation of toluene and the ozonolysis of α-pinene, *J. Geophys. Res.*, 115, D24204. doi: 10.1029/2010JD014387.
- Qiu, C., and R. Zhang (2013), Multiphase chemistry of atmospheric amines, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 5738-5752.
- Robinson, A. L., N. M. Donahue, and W. F. Rogge (2006),

 Photochemical oxidation and changes in molecular composition of organic aerosol in the regional context, *J. Geophys. Res.*, 111, D03302, doi:10.1029/2005JD006265.

Shen, X., Y. Zhao, Z. Chen, and D. Huang (2013),

Heterogeneous reactions of volatile organic compounds in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 68, 297-314.

Taketani, F., Y. Kanaya, and H. Akimoto (2013), Kinetic studies of heterogeneous reaction of HO₂ radical by dicarboxylic acid particles, *Intern. J. Chem. Kinet.*, 45, 560-565.

原稿受理日: 2015 年 11 月 9 日

掲載受理日: 2015 年 11 月 26 日

著者所属:

- 1. 国立環境研究所
- 2. 海洋研究開発機構
- 3. 名古屋大学 大学院環境学研究科
- 4. 北海道大学 大学院環境科学院
- 5. 早稲田大学 人間科学学術院
- 6. 九州大学 総合理工学研究院
- 7. 京都大学 白眉センター
- 8. 東北大学 大学院理学研究科
- 9. 首都大学東京 大学院理工学研究科
- 10. 北海道大学 低温科学研究所
- 11. 名古屋大学 宇宙地球環境研究所
- 12. 京都大学 大学院人間•環境学研究科
- 13. 首都大学東京 都市環境科学研究科

*責任著者:

Hiroshi Tanimoto <tanimoto@nies.go.jp>

日本大気化学会奨励賞を受賞して

中山智喜1*



このたびは、日本大気化学会奨励賞を授与いただき、大変光栄に存じます。この場をおかりしてこれまでご指導頂いた先生方、多くの共同研究者や一緒に研究に取り組んでくださった学生の方々、および様々な形でご支援頂きました皆様に厚く御礼申し上げます。

私の大気化学との出会いは、2000年にさかのぼります。当時、神戸大学理学部化学科での卒業研究で所属していた冨宅喜代一先生の研究室の先輩が、「レーザー分光法を用いた大気化学の研究に興味があるなら松見先生に会いに行こう」ということで、鳥羽で開催された大気化学討論会に(お金がなかったため神戸から車で)連れて行って下さいました。翌年、無事に名古屋大学太陽地球環境研究所の松見豊先生・高橋けんし先生の研究室に入ることができ、博士前期・後期課程と、レーザー誘起蛍光(LIF)法などを

用いた大気化学反応素過程の研究をさせて頂きました。2006年3月に博士号を取得した後,京都大学工学研究科の川崎昌博先生の研究室で,主にキャビティリングダウン分光(CRDS)法を用いた室内実験研究を行いました。2007年6月からは,松見研究室で,大気微量成分やエアロゾルの計測装置の開発や,室内実験,観測研究などに取り組んでいます。私にとって,大気化学研究会(現:日本大気化学会)は,初めて入会した学会であり,大気化学討論会,大気化学シンポジウム,および地球惑星科学連合の大気化学セッションには,ほぼ毎回参加し,会員の皆様から,多くの助言や励ましを頂いてきました。これまで育てて頂いた本学会から賞を頂けて,大変嬉しく思っております。

これまでの研究では、主にレーザー分光法を用いた大気微量成分やエアロゾルの計測装置の開発や、

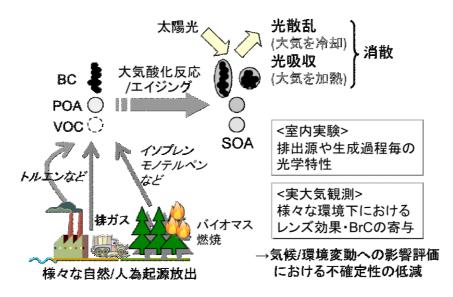


図 炭素質エアロゾルの直接放出および二次生成過程と気候/環境変動への影響の概念図([中山, 2012]を改変)。BC:ブラックカーボン、BrC:ブラウンカーボン、POA:一次有機エアロゾル、SOA:二次有機エアロゾル、VOC:揮発性有機化合物。

室内実験, 観測研究などを行ってきました。博士前 期・後期課程での反応素過程の研究では、それまで 例のなかった真空紫外光を用いたレーザー誘起蛍 光法による基底状態の窒素原子(N(⁴S))や第二電子 励起状態の酸素原子 $(O(^{1}S))$ の検出に取り組み、中 層・高層大気における NO_x や HO_x の生成および消失 過程に関する研究などを行いました[Nakayama et al., 2003, 2004, 2005a, 2005b, 2005c, 2006, Takahashi et al., 2003]。また, 京都大学では, 近赤外の半導体レ ーザーを用いたCRDS法により、温室効果気体(一酸 化二窒素やその同位体,水蒸気)の振動回転線の分 光定数の決定などを行いました[Nakayama et al., 2007a, 2007b, 2007c]。大気微量成分の計測装置の 開発では、波長662 nmのCRDS法を用いたNO3およ UN_2O_5 の計測装置を開発して、夜間の NO_x の消失 過程に関する観測および室内実験研究を行いました [Nakayma et al., 2008, Ide e al., 2008]。 近年は, 本受 賞の対象となった「レーザー分光法を用いたエアロゾ ル光学特性の研究」に主に取り組んできました。以下 では、その概要を紹介させて頂きます。

大気エアロゾルは、太陽光を光散乱もしくは光吸収することで、地球大気を直接、冷却または加熱し、気候変動や環境変動に寄与していると考えられていますが、その影響の推定値には、大きな不確定性が存在するのが現状です。この要因として、エアロゾルの時空間分布の推定における不確実性に加えて、エアロゾルの光学的な特性の理解が十分でないことがあります。図に示したように、特に主要な大気エアロゾルである炭素質エアロゾルには、様々な直接放出および二次生成過程が存在し、また大気中での変質過程により、その物理および化学的な特性が複雑に変化します。そのため、その光学特性については、未解明な点が多く残されています。

これまで、光吸収性エアロゾルとして、主に「ブラックカーボン(BC)」が考慮されてきました。BCは、無機塩や有機物により被覆されると被覆物質がレンズとして働き、光吸収が増加すると考えられています(レンズ効果)。しかし、光吸収の増加率は混合状態や形状などに依存するため、実際に、様々な環境下でレ

ンズ効果がどの程度であるのかはよくわかっていません。また、近年、短波長可視から紫外領域に光吸収性を有する有機炭素「ブラウンカーボン(BrC)」が存在し、放射収支や紫外光により駆動される大気化学反応に重要な寄与を及ぼしている可能性が指摘されています。しかし、BrCの生成過程や、大気中での寄与についてはよくわかっていません。 そこで、エアロゾルの光学特性を正確に測定できる装置の開発や性能評価を行い、室内実験や実大気観測に応用することで、排出源や生成過程毎の光学特性を決定するとともに、様々な環境下で、レンズ効果やBrCが実際にどの程度寄与しているかを調べることを目指して、研究を進めてきました。

従来,エアロゾル粒子の光吸収の計測には,大気をろ紙に通過させてエアロゾルの堆積に伴う光透過率や光反射率の変化から吸収係数を得るフィルター光吸収法などが用いられています。しかし,フィルター光吸収法は,ろ紙上でのエアロゾルの変質や多重散乱の影響を受けることなどの問題点が指摘されてきました。近年,強度変調したレーザー光を粒子に照射し,光吸収により生じた熱で周りの空気が膨張し発生した音波を,高感度のマイクロフォンや圧電素子で検出することで光吸収量を得る光音響分光(PAS)法を用いることで,粒子が浮遊した状態で吸収係数を直接計測できるようになってきています。

そこで、室内実験により、フィルター光吸収法の測定感度の粒径依存性の決定[Nakayama et al., 2010a]や、PAS法による新たな光吸収係数計測装置の性能評価と校正手法の確立[Nakayama et al., 2015a]に関する研究を進めてきました。また、光吸収と光散乱の和である消散係数を高感度に直接計測できるCRDS法を用いた計測装置を独自に開発し、東京都内における比較観測を通じた従来のその場計測装置の性能評価[Nakayama et al., 2010b]や、リモートセンシングによる消散係数の測定法の評価[Irie et al., 2015]に関する研究に用いてきました。また、これらのPAS法やCRDS法を用いた計測装置を室内実験や実大気観測に応用し、炭素質エアロゾルの光学特性の研究を進めています。

室内実験研究では,国立環境研究所の光化学チ ャンバー内で大気化学反応を再現して二次有機エ アロゾル(SOA)を生成し、CRDS法やPAS法を用いて 光学特性を計測することで、様々な揮発性有機化合 物(VOC)から生成するSOAの複素屈折率の実部お よび虚部の波長依存性を決定しました。その結果, 代表的な植物起源VOCであるα-ピネンから生成する SOAは光吸収性を持たないのに対し、代表的な人為 起源VOCであるトルエンのNO、存在下での光酸化反 応により生成するSOAは、波長405 nm以下で有意な 虚部を有し、都市域など人為起源SOAの存在量が、 BC粒子に比べて大きな環境下では、400 nm程度より 短波長において、人為起源SOAの光吸収が寄与を 持ちうることを明らかにしました[Nakayama et al., 2010c, 2012, 2013]。 Nakayama et al. [2010c]は, 光吸 収性を有するSOAの複素屈折率を世界で初めて決 定したもので、その後、多くの研究グループが様々な タイプのSOAの屈折率の研究に取り組んでいます。 また, Nakayama et al. [2013]では, トルエン起源の SOAの虚部が、共存するNO、濃度が高いほど大きく なることを明らかにし、光吸収の要因として、ニトロ芳 香族化合物が寄与している可能性を提案しました。

また最近は、これまで研究例のなかったイソプレン 起源のSOAの複素屈折率の研究に取り組んでおり、 二酸化硫黄(SO₂)の共存下での光酸化反応でSOA が生成する場合には、イソプレン起源のSOAが、波 長532 nm以下で有意な虚部を有し、トルエン起源の SOAと同程度の光吸収性を有することを見出しました [Nakayama et al., 2015b]。イソプレンは、最も放出量 の多い植物起源VOCであり、近年、イソプレンが人為 起源の汚染気塊と混合すると、SOAの生成収率が増 加することが指摘されています。そのため、今後の研 究により、酸化剤やその他の共存する気相成分によ って、イソプレン起源SOAの光学特性がどのように変 化するのか、より詳細な理解を得ることが重要である と考えています。

自動車排ガス微粒子は、主要な人為起源粒子の一つであり、BCだけでなく有機炭素成分が含まれていることが知られています。しかし、レンズ効果による

BCの光吸収の増大や、排ガス微粒子中の有機炭素 成分の光吸収特性に関する研究例はほとんどありま せんでした。そこで、シャシーダイナモメータを用いた 自動車排ガス微粒子の光学特性の実験研究を行っ てきました。 例えば、 都市での走行を想定した過渡走 行モードでディーゼルトラックを走行させ, 排ガス微 粒子の光吸収係数の波長依存性をリアルタイム計測 したところ、レンズ効果によるBCの光吸収の有意な増 加は見られなかった一方, 高速走行時には, 多くの 光吸収性を有する有機炭素成分(BrC)が排出され、 その光吸収が波長405 nmにおける全光吸収の20% 程度の寄与を有することがわかりました[Guo et al., 2014]。現在, ガソリン車を含め, 車種による違いや, 排ガス中に含まれるVOCから二次生成するSOAの光 学特性に関する研究を進めており、系統的な理解を 得られるように取り組んでいきたいと考えています。

観測研究では, 夏季および冬季に都市域(名古屋 市内)で観測を実施し、加熱管に通してBCの被覆物 や有機炭素成分を除去した場合の, 室温条件での 測定時に対する光吸収の変化を解析しました。その 結果,レンズ効果によるBCの光吸収の増加は,冬季 にはほぼなく、夏季でも10%程度と小さいことがわか りました。同時に行った粒子の有効密度分布の測定 結果から、BCの多くが無機塩や有機物と外部混合し て存在していたことが、レンズ効果による光吸収の増 加が小さかった要因であると推察されました。一方, 有機物の光吸収については, 夏季には, 粒子全体の 光吸収に対して、ほとんど寄与を持たない一方、冬 季には15%程度の寄与を持つことが明らかになりまし た。冬季には、レボグルコサンの濃度が高く、国内外 で木材や農業残渣物の燃焼などにより排出された有 機炭素成分が, 観測された光吸収に寄与している可 能性が示唆されました[Nakayama et al., 2014]。また, 能登半島の珠洲で、春季に同様の観測を行い、中国 大陸から越境輸送された気塊を観測した際に、BCの 光吸収が、レンズ効果により最大で50%程度増加す ることが判明しました[Ueda et al., 2015]。 さらに, 和歌 山の森林域においても観測を実施しており、今後、 粒子の発生・生成過程や輸送・変質過程の違いが光

学特性に及ぼす影響について、より詳細に調べる予 定です。

今後、これらの研究を進展させ、粒子のタイプや発生源毎の光学特性や、光学特性と他の物理化学的特性(化学成分・混合状態・形状・相など)との関係に関する系統的な理解を得ることで、エアロゾルが気候や大気環境に及ぼす影響評価の不確定性の低減につながればと考えています。また、より複雑な系での室内実験や環境を制御した実大気観測など、室内実験と実大気観測のギャップを埋める研究や、エアロゾルの特性計測のための新たな計測装置の開発や応用など、今後も多くの方々の協力を得ながら、新しい研究課題にチャレンジしていきたいと考えています。今後ともどうぞよろしくお願い申し上げます。

参考文献

- Guo, X., T. Nakayama, H. Yamada, S. Inomata, K. Tonokura, and Y. Matsumi (2014), Measurement of the light absorbing properties of diesel exhaust particles using a three-wavelength photoacoustic spectrometer, *Atmos. Environ.*, 94, 428-437. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.05.042.
- Ide, T., T. Nakayama, K. Takahashi, and Y. Matsumi (2008), Thermal decomposition rate of N₂O₅ measured by cavity ring-down spectroscopy, *Int. J. Chem. Kinet.*, 40, 679-684, doi: 10.1002/kin.20351.
- Irie, H., T. Nakayama, A. Shimizu, A. Yamazaki, T. Nagai, A. Uchiyama, Y. Zaizen, S. Kagamitani, and Y. Matsumi (2015), Evaluation of MAX-DOAS aerosol retrievals by coincident observations using CRDS, lidar, and sky radiometer in Tsukuba, Japan, *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 2775-2788, doi:10.5194/amt-8-2775-2015.
- Nakayama, T., K. Takahashi, Y. Matsumi, N. Taniguchi, and S. Hayashida (2003), Quantum yield for $N(^4S)$ production in the ultraviolet photolysis of N_2O , *J. Geophys. Res.*, 108, 4668, doi: 10.1029/2003JD003709.
- Nakayama, T., K. Takahashi, and Y. Matsumi (2004), Reaction kinetics of O(¹S) atom with atmospheric molecules, *Chem. Phys. Lett.*, 398, 163-167.

- doi:10.1016/j.cplett.2004.09.047.
- Nakayama, T., K. Takahashi, Y. Matsumi and K. Shibuya (2005a), N(⁴S) formation following 193.3 nm ArF laser irradiation of NO and NO₂ and its application to kinetics studies of N(⁴S) reactions with NO and NO₂, *J. Phys. Chem. A*, 109, 10,897-10,902, doi:10.1021/jp054089c.
- Nakayama, T., K. Takahashi, and Y. Matsumi (2005b),

 Thermalization cross sections of suprathermal N(⁴S)

 atoms in collisions with atmospheric molecules, *Geophys*. *Res. Lett.*, 32, L24803, doi:10.1029/2005GL024609.
- Nakayama, T., K. Takahashi, and Y. Matsumi (2005c),

 Quantum yield for hydrogen atom formation from H₂O₂

 photolysis in the range 193-240 nm, *Int. J. Chem. Kinet.*,

 37, 751-754, doi:10.1002/kin.20127.
- Nakayama, T., K. Takahashi, Y. Matsumi, and H. Fujiwara (2006), Laboratory study of O(¹S) formation process in the photolysis of O₃ and its atmospheric implications, *J. Atmos. Chem.*, 53, 107-122. doi:10.1007/s10874-006-0597-3.
- Nakayama, T., H. Fukuda, A. Sugita, S. Hashimoto, M. Kawasaki, S. Aloisio, I. Morino, and G. Inoue (2007a), Buffer-gas pressure broadening for the (0 0^0 3) (0 0^0 0) band of N₂O measured with continuous-wave cavity ring-down spectroscopy, *Chem. Phys.*, 334, 196-203, doi:10.1016/j.chemphys.2007.03.001.
- Nakayama, T., H. Fukuda, T. Kamikawa, A. Sugita, M. Kawasaki, I. Morino, and G. Inoue (2007b),

 Measurements of the 3υ₃ band of ¹⁴N¹⁵N¹⁶O

 and ¹⁵N¹⁴N¹⁶O using continuous-wave cavity ring-down spectroscopy, *Appl. Phys. B*, 88, 137-140,

 doi:10.1007/s00340-007-2653-3.
- Nakayama, T., H. Fukuda, T. Kamikawa, Y. Sakamoto, A. Sugita, M. Kawasaki, T. Amano, H. Sato, S. Sakaki, I. Morino, and G. Inoue (2007c), Effective interaction energy of water dimer at room temperature: An experimental and theoretical study, *J. Chem. Phys.*, 127, 134302, doi: 10.1063/1.2773726.
- Nakayama, T., T. Ide, F. Taketani, M. Kawai, K. Takahashi, and Y. Matsumi (2008), Nighttime measurement of ambient

- N_2O_5 , NO_2 , NO, and O_3 in a sub-urban area, Toyokawa, Japan, *Atmos. Environ.*, 42, 1995-2006, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.12.001.
- Nakayama, T., Y. Kondo, N. Moteki, L. K. Sahu, T. Kinase, K. Kita, and Y. Matsumi (2010a), Size-dependent correction factors for absorption measurements using filter-based photometers: PSAP and COSMOS, *J. Aerosol Sci.*, 41, 333-343, doi:10.1016/j.jaerosci.2010.01.004.
- Nakayama, T., R. Hagino, Y. Matsumi, Y. Sakamoto, M. Kawasaki, A. Yamazaki, A. Uchiyama, R. Kudo, N. Moteki, Y. Kondo, and K. Tonokura (2010b), Measurements of aerosol optical properties in central Tokyo during summertime using cavity ring-down spectroscopy: Comparison with conventional techniques, *Atmos. Environ.*, 44, 3034-3042, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.05.008.
- Nakayama, T., Y. Matsumi, K. Sato, T. Imamura, A. Yamasaki, and A. Uchiyama (2010c), Laboratory studies on optical properties of secondary organic aerosols generated during the photooxidation of toluene and the ozonolysis of α-pinene, *J. Geophys. Res.*, 115, D24204, doi:10.1029/2010JD014387.
- Nakayama, T., K. Sato, Y. Matsumi, T. Imamura, A. Yamasaki, and A. Uchiyama (2012), Wavelength dependence of refractive index of secondary organic aerosols generated in during the ozonolysis and photooxidation of α-pinene, *SOLA*, 8, 119-123, doi:10.2151/spla.2012-030.
- 中山智喜 (2012), 有機エアロゾルの光吸収特性, *エアロゾル研究*, 27, 13-23.
- Nakayama, T., K. Sato, Y. Matsumi, T. Imamura, A. Yamasaki, and A. Uchiyama (2013), Wavelength and NO_x dependent complex refractive index of SOAs generated from the photooxidation of toluene, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 531-545, doi: 10.5194/acp-13-531-2013.
- Nakayama, T., Y. Ikeda, Y. Sawada, Y. Setoguchi, S. Ogawa, K. Kawana, M. Mochida, F. Ikemori, K. Matsumoto, and Y. Matsumi (2014), Properties of light-absorbing aerosols in

- the Nagoya urban area, Japan, in August 2011 and January 2012: Contributions of brown carbon and lensing effect, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 119, 12,721-12,739, doi: 10.1002/2014JD021744.
- Nakayama, T., H. Suzuki, S. Kagamitani, Y. Ikeda, A.

 Uchiyama, and Y. Matsumi (2015a), Characterization of a three wavelength photoacoustic soot spectrometer (PASS-3) and a photoacoustic extinctiometer (PAX), *J. Meteor. Soc. Japan*, 93, 285-308, doi: 10.2151/jmsj.2015-016.
- Nakayama, T., K. Sato, M. Tsuge, T. Imamura, and Y. Matsumi (2015b), Complex refractive index of secondary organic aerosol generated from isoprene/ NO_x photooxidation in the presence and absence of SO_2 , *J. Geophys. Res. Atmos.*, 120, 7777-7787, doi:10.1002/2015JD023522.
- Takahashi, K., T. Nakayama, and Y. Matsumi (2003), Vacuum ultraviolet laser-induced fluorescence detection of O(¹S) atom produced in the 193 nm photolysis of ozone, *J. Phys. Chem. A*, 107, 9368-9373, doi:10.1021/jp0346864.
- Ueda, S., T. Nakayama, F. Taketani, K. Adachi, A. Matsuki, Y. Iwamoto, Y. Sadanaga, and Y. Matsumi (2015), Light absorption and morphological properties of soot-containing aerosols observed at an East Asian outflow site, Noto Peninsula, Japan, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 15, 25,089-25,138, doi:10.5194/acpd-15-25089-2015.

原稿受理日: 2015 年 12 月 7 日 掲載受理日: 2015 年 12 月 24 日

著者所属:

- 1 名古屋大学 宇宙地球環境研究所
- * 責任著者:

Tomoki Nakayama

<nakayama@stelab.nagoya-u.ac.jp>

日本大気化学会奨励賞を受賞して

白岩学1*



この度は日本大気化学会奨励賞を頂き,大変光 栄です。まだまだ駆け出しの身として,このような賞 を頂くことができとても励みになります。先ずはこの場 をお借りして,名古屋大学でお世話になっている持 田陸宏先生に厚くお礼申し上げます。また,学部・大 学院修士課程でご指導くださった近藤豊先生と竹川 暢之先生,そしてサポートしてくださった同研究室の 愉快な諸先輩方,共同研究者の皆さまに感謝したい と思います。

受賞課題となった「有機エアロゾルの不均一・多相 反応に関する研究」は、独マインツのマックスプランク 化学研究所に博士課程の学生として留学したときに 始まりました。それが、早いもので今からもう7年以上 前となります。その当時は英語での会話にも慣れず、 研究も変わり、勉強漬けの日々を送っていました。U. Pöschl 教授の研究室において、モデルと実験の研究 を並行して進めようということで、「大気中のエアロゾ ル粒子における化学反応を記述する詳細なモデル の開発」と「すすや花粉タンパク質といった粒子の表 面で起こる化学反応の実験」が研究テーマでした。 汚染された空気中で, 花粉やすすに付着する多環 芳香化合物とオゾンや二酸化窒素が反応すると, そ れぞれアレルギー性や発がん性の高い物質に変質 します。したがって、この反応の動力学やメカニズム を理解することは、これらの汚染物質の健康影響を 理解する上で重要です。私はまず、粒子の表面とバ ルク内での化学反応とバルク拡散を詳細に取り扱え るプロセスモデルを開発しました[Shiraiwa et al., 2010; Shiraiwa et al., 2012]。 さらに, 窒素の放射性 同位体(13N)を用いた反応実験をスイスのポールシ ェラー研究所(PSI)で半年ほど滞在して行いました。この結果、オゾンとエアロゾルの不均一反応において寿命の長い活性酸素中間体が粒子の表面上で生成して反応速度を制御していることが分かりました [Shiraiwa et al., 2011b]。また、米バークレーと独ベルリンの放射光施設において、走査 X 線顕微鏡を用いてアマゾンで採集されたエアロゾル粒子の化学解析にも携わりました[Pöhlker et al., 2012]。

従来は、有機エアロゾル粒子は液滴だと仮定されてきましたが、近年、二次生成有機エアロゾル(SOA)が低温度や低湿度ではガラス転移を起こし半固体やガラス状態を取りうることが明らかとなってきました[Virtanen et al., 2010; Koop et al., 2011]。私はタンパク質をオゾンとのフローチューブ反応実験とモデル計算を通して、エアロゾルとガスの不均一反応の速度の決定に、粒子の相状態(液体、固体、半固体)が極めて重要であることを明らかにしました[Shiraiwa et al., 2011a]。SOA の化学変質過程が相状態によって大きく影響されることも近年示されています[Kuwata and Martin, 2012; Kidd et al., 2014]。

米カリフォルニア工科大学(カルテック)でのポスドク時代は、John Seinfeld 教授の研究室にてSOAのモデル研究を行いました。実験室には巨大な反応チャンバーがあり、この中で大気汚染気体を反応させて粒子化させる実験を行います[Cocker et al., 2001]。私の研究テーマは、マックスプランク研究所にいた時に開発した詳細なモデルを使って、カルテックで得られた実験データを再現して解釈することでした。人為起源のアルカンガスの光化学反応から二次生成する有機エアロゾルの粒径分布の時間発展をモデルで

再現することに成功して、ガス反応に加えて粒子内での反応が特に重要であることが分かりました [Shiraiwa et al., 2013a]。また、SOA の相状態が低温低湿度下で半固体状態やガラス状態となったとき、ガス粒子分配が熱力学平衡から大きくずれうることを示しました[Shiraiwa and Seinfeld, 2012]。この仮説は、近年ドイツやフィンランドのグループのフィールド観測により実測されています[Vogel et al., 2013]。

年中ほぼ快晴の穏やかなカリフォルニアの気候に, 庭園のように整備されたカルテックのキャンパスでの 研究環境はとても印象的でした。教員は然ることなが ら学生やポスドクの研究への能力とモチベーションの 高さに圧倒されて、毎日が刺激的でしたし、自分も成 果を挙げなければならないというプレッシャーもあり必 死でした。カルテックに来て半年ほど経ったころ、母 校のマックスプランク化学研究所から グループリー ダーとして戻ってこないかという話が舞い込んできま した。アメリカで職を得る可能性も考えていた上、また 移るにしても2年の海外学振の期間を全うした後がい いのか時期も含めて悩みました。世界的に活躍して いる研究者を見ていると、 早い時期から独立してい る研究者も多く、自分もこれは大きなチャンスだと思 い、ポスドク期間を一年間で切り上げてオファーを受 けることを決意しました。それからは、Seinfeld 教授と 毎日のように顔を突き合わせて議論し、ここでの仕事 を3本の論文にまとめました[Shiraiwa et al., 2013b]。 Seinfeld 教授とは SOA 生成に関する共同研究をいま も継続しています[Shiraiwa et al., 2014]。

マックスプランク化学研究所では、Pöschl 教授がディレクターとなって新しく多相化学部が開設され、その中で6つの研究グループがスタートし、私はそのうちの一つのグループを立ち上げることになりました。まず私に与えられたのは、私の居室と学生のオフィスに加えて、空箱状態の実験室が3部屋でした。研究テーマは、これまでのエアロゾル粒子の化学反応に加えて[Arangio et al., 2015]、新たな研究を展開していくために、大気汚染物質の健康影響における活性酸素の役割に焦点を当てた実験およびモデル研究をしていくことにしました[Pöschl and Shiraiwa, 2015]。

実験では、ラジカルや活性酸素を直接測定出来る電子常磁性共鳴装置(EPR)を導入し、粒子に安定的に存在するラジカルや液相で生成する活性酸素を直接測定しています[Tong et al., 2015]。さらに、これまで開発してきたプロセスモデルを応用し、肺の表面上を覆う肺胞液や皮膚における大気オキシダントや粒子との表面・多相反応プロセスを活性酸素の生成に焦点を当てて研究しています。大気汚染による人体への酸化ストレスのメカニズムを解明していくのが大きな目標です。

現在はポスドク4名,博士課程の学生3名の態勢で研究を進めています。構成員の国籍はドイツ,イギリス,中国,イタリアなど多岐に渡り,インターナショナルな環境です。毎週のように中国やインドなどから応募が来ますが、日本人からは応募がなく少し残念に感じています。グループの運営も2年半が経って軌道に乗り、質の高い責任著者の論文を出していくことが国際的に認知されていくのに重要だと実感しています。最近は国際学会に招待講演されたり国際共同研究をしたりする機会が増え、少しずつ手応えを感じているところです。

今回は奨励賞の授賞式で 7 年間ご無沙汰してい た討論会へ参加でき,大変有意義でした。私自身, 活動の場が主に海外なので、欧米人のような感覚・ 考え方に同化していると思いますが、今後の討論会 がより良くなっていけばと思い、率直な感想を申し上 げたいと思います。討論会では たくさんの質の高い 研究発表が多くなされていましたが、質疑応答での 若手の発言が消極的だった印象が残りました。特に 学生の皆さんは経験豊富な先生方のようにはできな いと思いますが、それでも自分の専門としている分野 に関するものであれば、もっと自信を持って欲しいと 思いました。先生方だけに頼るのではなく、参加者全 員でディスカッションを活発化し、たくさんの研究者が 集まるこの場でも、若手や学生を育てられるような環 境になればいいと感じました。討論会や学会は積極 的に自分の研究をアピールできるよい機会です。発 表は国外にでも通用する研究ばかりですので,国内

だけで留めるのではなく海外にも発信していくこともと ても大事かと思います。

もう一点、おそらく文化的なことなのかもしれません が, 先生方が前方に若手や学生が後方に着席すると いう点に違和感がありました。国際学会を見ていると、 前方のほとんどが学生や若手研究者で、教授などは 点在しています。今回の討論会で若手の遠慮を感じ たのは、もしかしたら着席も少し関係しているのでは ないでしょうか。私自身の経験ですが、学会での発表 後の質疑応答では、とくに前方からの若手と後方に 座る教授陣の挙手が目立ちます。質疑応答の場は 発表者にも大事ですが、座長にとっても神経を使う場 で、質問がなければ自分で質問を用意したりもしなけ ればなりません。人の発表を聞いて適切な質問をす る, またはコメントをすることはサイエンスをする上で 不可欠なことだと思います。私自身, 論文といった紙 面上だけではなく、リアルタイムでのディスカッション や情報を共有することに大きな価値を見出していま すので、出張は大変でもフットワーク軽く様々な学会 に参加するようにしています。

現在ドイツで研究をしていますが、持田先生の取り計らいのお陰で今年度より名古屋大学で客員教員を務めております。教育者という学生を育てていく立場でも研究者としての幅を広げていきたいです。そしてこの機に、これからも日本との研究交流を積極的に進めていきたいと考えています。先日、2015年11月下旬には、エアロゾルに関する日独ワークショップをマインツで行いました(別ページの会議報告を参照)。会場の設置からプログラムの作成等の準備をするなど、ホスト役としてコーディネートをしました。日本からは15名の方にマインツまでお越し頂き、多くの質の高い研究発表と大変活発な議論がなされました。これをきっかけに、さらに日本との研究交流が活性化されれば大変嬉しく、今後の交流をさらに楽しみにしております。

参考文献

Arangio, A. M. et al. (2015), Multiphase Chemical Kinetics of OH Radical Uptake by Molecular Organic Markers of

- Biomass Burning Aerosols: Humidity and Temperature Dependence, Surface Reaction and Bulk Diffusion, *J. Phys. Chem. A*, 119, 4533–4544.
- Cocker, D. R., R. C., Flagan, and J. H. Seinfeld (2001), State-of-the-art chamber facility for studying atmospheric aerosol chemistry, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2594-2601.
- Kidd, C., V. Perraud, L. M. Wingen, and B. J. Finlayson-Pitts (2014), Integrating phase and composition of secondary organic aerosol from the ozonolysis of alpha-pinene, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 111, 7552-7557.
- Koop, T., J. Bookhold, M. Shiraiwa, and U. Pöschl (2011), Glass transition and phase state of organic compounds: dependency on molecular properties and implications for secondary organic aerosols in the atmosphere, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 19238-19255.
- Kuwata, M., and S. T. Martin (2012), Phase of atmospheric secondary organic material affects its reactivity, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 109, 17354-17359.
- Pöhlker, C. et al. (2012), Biogenic potassium salt particles as seeds for secondary organic aerosol in the Amazon, *Science*, 337, 1075-1078.
- Pöschl, U., and M. Shiraiwa (2015), Multiphase Chemistry at the Atmosphere–Biosphere Interface Influencing Climate and Public Health in the Anthropocene, *Chem. Rev.*, 115, 4440–4475.
- Shiraiwa, M., C. Pfrang, and U. Pöschl (2010), Kinetic multi-layer model of aerosol surface and bulk chemistry (KM-SUB): the influence of interfacial transport and bulk diffusion on the oxidation of oleic acid by ozone, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 3673-3691.
- Shiraiwa, M., M. Ammann, T. Koop, and U. Pöschl (2011a), Gas uptake and chemical aging of semisolid organic aerosol particles, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 108, 11003-11008.
- Shiraiwa, M. et al. (2011b), The role of long-lived reactive oxygen intermediates in the reaction of ozone with aerosol particles, *Nature Chem.*, 3, 291-295.
- Shiraiwa, M., C. Pfrang, T. Koop, and U. Pöschl (2012), Kinetic multi-layer model of gas-particle interactions in

- aerosols and clouds (KM-GAP): linking condensation, evaporation and chemical reactions of organics, oxidants and water, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 2777-2794.
- Shiraiwa, M., and J. H. Seinfeld, Equilibration timescale of atmospheric secondary organic aerosol partitioning, *Geophys. Res. Lett.*, 39, L24801.
- Shiraiwa, M. et al. (2013a), Size distribution dynamics reveal particle-phase chemistry in organic aerosol formation, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 110, 11746-11750.
- Shiraiwa, M., A. Zuend, A. K. Bertram, and J. H. Seinfeld (2013b), Gas-particle partitioning of atmospheric aerosols: interplay of physical state, non-ideal mixing and morphology, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 11441-11453.
- Shiraiwa, M., T. Berkemeier, K. A. Schilling-Fahnestock, J. H. Seinfeld, and U. Pöschl (2014), Molecular corridors and kinetic regimes in the multiphase chemical evolution of secondary organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 8323-8341.

Tong, H. et al. (2015), Hydroxyl radicals from secondary

- organic aerosol decomposition in water, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 15, 30017-30042.
- Virtanen, A. et al. (2010), An amorphous solid state of biogenic secondary organic aerosol particles, *Nature*, 467, 824-827.
- Vogel, A. L. (2013), In situ submicron organic aerosol characterization at a boreal forest research station during HUMPPA-COPEC 2010 using soft and hard ionization mass spectrometry, Atmos. Chem. Phys., 13, 10933-10950.

原稿受理日: 2015年12月7日

掲載受理日: 2015 年 12 月 14 日

著者所属:

1 マックスプランク化学研究所

* 責任著者:

Manabu Shiraiwa <m.shiraiwa@mpic.de>

日本地球惑星科学連合 2016 年大会大気化学セッション のお知らせ

入江仁士1*, 町田敏暢2, 谷本浩志2, 岩本洋子3

日本大気化学会では、1)地球惑星科学分野全体に開かれた形で集会を実施すること、2)正式な「学会」の場での発表を可能とすること、3)他分野との交流を促進することを目的として、2007年大会から大気化学セッションを毎年開催してきました。これまで当該セッションには口頭・ポスター発表合わせて平均50件程度の申し込みがあり、関連するセッションとともに多くの発表と活発な議論が行われてきました。

2016 年大会においても大気化学セッションが通常セッションとして採択され、従来通り開催されることとなりました。以下、前年からの変更点を抜粋してお知らせします。

- ・ポスターの口頭3分発表は実施しない。
- ・コマ数の配分は前年の投稿数を元に計算される (参加日程の確定を大幅に早めるため)。
- → 2016 年大会の大気化学セッションは 2015 年 大会の実績に基づき既に 5 コマを獲得。

※1 コマは, 90 分, 口頭発表 6 スロット(6 件)に相当します。

本誌が発行される時点では既に予稿原稿投稿受付が開始されていることと思います。上記の通り、2016年大会における投稿数が2017年大会のコマ数に影響を与えます。日本大気化学会として、これまで以上に大気化学に関連する研究を盛り上げるためにも、皆様からの積極的な発表申込みをお願い申し上げます。



記

名称:日本地球惑星科学連合 2016 年大会 http://www.jpgu.org/meeting/

日程:2016年5月22日(日)~26日(木) (うち,大 気化学セッションは5月25,26日の2日間) 会場:幕張メッセ国際会議場(〒261-0023千葉市 美浜区中瀬2-1)

予稿原稿投稿・参加登録:連合大会ホームページ よりオンライン投稿・登録 2016年1月8日,予稿投稿・事前参加登録開始

2016年2月18日, 予稿投稿締切 2016年5月12日, 事前参加登録締切

著者所属:

- 1. 千葉大学 環境リモートセンシング研究センター
- 2. 国立環境研究所
- 3. 東京理科大学 理学部

* 責任著者:

Hitoshi Irie <hitoshi.irie@chiba-u.jp>

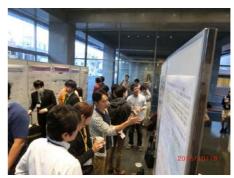
第 21 回大気化学討論会開催報告

吉田尚弘1

2015年10月19日~21日に東京工業大学大岡山キ ャンパスにおいて,第21回大気化学討論会を開催し ました。昨年の開催を会長より打診されましたが、国 際会議主催のため、本年開催をお引き受けしました。 どの研究機関でも同じように、新たなミッションがある もので、本学の場合は大学改革の直前となりました。 数か所の学外研修施設などを検討した結果, 昨年同 様,都内,しかも,大学内でしたので,少し心配して おりました。一般82名,学生54名,総参加者数136 名と本当に多くの方々がご参加いただき、また、お忙 しい時期にもかかわらず、3日間にわたって変わらず ご参加いただけたことを大変ありがたく存じます。ご 発表も、口頭発表35件(うちロング2件)とポスター発 表 51 件の合計 86 件で、ほとんどの方が先端的な内 容を分かりやすくご発表いただき、討論会の名にふさ わしく質疑応答も活発でした。参加者,発表者の 方々に感謝申し上げます。会場は本年7月に新築さ れた世界トップレベル研究拠点である地球生命研究 所(Earth-Life Science Institute; ELSI)新棟を使用し, 一長一短でした。特にホール座席の木質椅子が堅 かったことと, ポスター会場である展示室の照明が暗



第21回大気化学討論会で学生優秀発表賞に輝いた皆さん。写真右から、今村隆史日本大気化学会会長、川渕衣理子さん(名大院), 木本周平さん(千葉大), 藤田遼さん(東北大院), 吉田尚弘大会実行委員長



ポスター会場の一コマ

めであったことに関しては、会場自体の設計とは言え、 お詫び申し上げます。特別セッションとして ELSI にも 因み、「地球の過去大気及び惑星大気」を企画しまし た。ご参加いただいた演者の方々と活発にご議論い ただきました参加者の方々にお礼申しあげます。今 回は当研究室や東工大以外の希望学生にも、会場 係りなどの運営に当たっていいただき, ありがとうござ いました。今後の同世代ネットワーク形成に役立てて いただければ幸いです。学食スペースでの懇親会で したので, 持込などにより質と量に注力し内容の充実 に努めました。こちらも望外の80名を超えるご参加を 得て、複数の方から討論会場ではお聞きできないお 話をお聞きすることができ、討論後の懇親を深めてい ただけたと存じます。誠にありがとうございました。最 後に本討論会を開催するにあたり、日本大気化学会 事務局,日本大気化学会運営委員,プログラム委員 会, そして実行委員会の皆様など多くのご協力により 成功することが出来ました。この場をお借りして感謝 申しあげます。

著者所属:

- 1. 東京工業大学 大学院総合理工学研究科
- * 責任著者:

Naohiro Yoshida <yoshida.n.aa@m.titech.ac.jp>

IGAC モンスーンアジア・オセアニアネットワーキング グループ(IGAC-MANGO)の開始について

谷本浩志1*

前回のニュースレターで報告した「アジアにおける IGAC 活動間連携の枠組みを確立するためのプランニングワークショップ: Planning Workshop for Developing a Framework for Cooperation Between IGAC Activities in Asia」に引き続き、2015年6月11~12日に「IGAC モンスーンアジア・オセアニアネットワーキンググループ (IGAC-MANGO)の優先テーマと活動の確立のためのワークショップ: Workshop for developing priority themes and activities for IGAC Monsoon Asia and Oceania Networking Group (IGAC-MANGO)」をバンコクのアジア工科大学で開催しました。

今回は初回に参加できなかった韓国、ブータンおよびスリランカを含め、南アジア、東南アジア、北東アジア、オセアニアを含む23ヵ国から45名の参加者が集まりました。また、IGAC、iCACGP(国際大気化学・地球規模汚染委員会: International Commission on Atmospheric Chemistry and Global Pollution)、SPARC(成層圏・対流圏過程とその気候における役割: Stratosphere-troposphere Processes And their Role in Climate)の参加もありました。ワークショップでは、IGACの科学的活動が紹介され、IGAC 以外の科学プロジェクトや社会的パートナー(国家機関、国際組織、NPOを含む)の代表が、各自の活動とMANGO地域におけるIGAC活動との結び付きや連携の可能性について発表を行いました。

分科会と全体討論では、大気組成の変化とその影響、バイオマス燃焼、生物や人間による排出、空気の質と健康、アジアモンスーンと大気化学の相互作用、基礎科学、緩和策など、さまざまなサイエンスの可能



集合写真

性が議論されました。また、科学研究とキャパシティビルディングおよび地域連携を推進するためには、財政的支援とインフラが必要であることが強く認識されました。IGAC-MANGO 委員会の枠組み・構造としては、各国の代表が全員参加する委員会を1つ作り、その中に北東アジアと東南アジア、南アジアから3名の共同委員長を置くこととなり、IGAC-MANGOの最初の主席共同委員長(および北東アジアの共同委員長)として谷本浩志が選ばれ、東南アジアの共同委員長にNguyen Thi Kim Oanh 氏が選ばれました(南アジアからの共同委員長は近日中に決定される予定)。IGAC-MANGOの全体委員会は1~2年ごとに開催し、現在の課題や今後の方向性について話し合うこととなりました。

著者所属:

- 1 国立環境研究所
- * 責任著者:

Hiroshi Tanimoto <tanimoto@nies.go.jp>

JSPS-DFG セミナー「大気エアロゾルの物理化学特性ならびにその大気質および健康への影響」の参加報告

佐藤圭¹*, 江波進一², 藤谷雄二¹, 古山昭子¹, 伏見暁洋¹, 猪俣敏¹, 桑田幹哲³, 持田陸宏⁴, 森野悠¹, 中山智喜⁵, 大島長⁶, 坂本陽介⁻, 高見昭憲¹, 上田佳代⁶, 吉野彩子¹, 白岩学⁰

著者らは、日本学術振興会(JSPS)およびドイツ学術振興会(DFG)の二国間交流事業(日本側代表:佐藤、ドイツ側代表:白岩)によりサポートを受け、平成27年11年25~27日の3日間にマックスプランク化学研究所(MPIC)で日独交流セミナーを開催し、日独の共同研究の可能性を検討した。本稿では、セミナーで議論された最新の研究成果をまとめ、今後実現可能性のある共同研究について報告する。

日本側から14名,ドイツ側から16名が参加し,シンガポールおよびスイスからもそれぞれ1名ずつが参加した(表1,写真1)。 討論課題は,(1)エアロゾルの

多相過程,(2)健康に影響を及ぼすエアロゾルの化学性状,(3)エアロゾルの健康影響,(4)エアロゾルの物理化学特性,および(5)エアロゾルの気候影響の5項目であった。1日目に多相過程,2日目に健康影響,3日目に気候影響に関連する議論が集中的に行われた。各開催日の朝にはその日の主題に関連する基調講演が行われた。また,各参加者は一般セッションで20分の発表を行った。さらにこれらの講演に加えてグループ討論も行われ,活発な議論が交わされた。

1 日目の多相反応に関する基調講演は「地球科学

表 1 セミナーの参加者

氏名	所属 (国)
猪俣 敏、藤谷雄二、古山昭子、伏見暁洋、森野 悠、	国立環境研究所
佐藤 圭、高見昭憲、吉野彩子	
江波進一、坂本陽介、上田佳代	京都大学
持田陸宏、中山智喜	名古屋大学
大島 長	気象研究所
Yangfang Cheng, John Crowley, Frank Drewnick, Christopher	マックスプランク化学研究所 (ドイツ)
Kampf, Kurt Lucas, Gerhard Lammel, Christopher Pöhlker,	
Ulrich Pöschl, Andrea Pozzer, Manabu Shiraiwa, Hang Su,	
Bettina Weber	
Naruki Hiranuma, Corinna Hoose, Thomas Leisner	カールスルーエ工科大学 (ドイツ)
Yoshiteru Iinuma	ライプニッツ対流圏研究所 (ドイツ)
Satoshi Takahama	スイス連邦工科大学ローザンヌ校 (スイス)
Mikinori Kuwata	南洋理工大学 (シンガポール)

および生物科学における多相反応」と題する MPIC の Pöschl 研究部長の発表であった(都合により白岩 が代理で発表した)。エアロゾルの多相過程および物 理化学特性の一般セッションでは,植物起源二次有 機工アロゾル, 泥炭火災エアロゾル, 森林エアロゾル, 植物燃焼エアロゾル、都市エアロゾルの発生・変質 過程や物理化学特性などに関する13件の発表が行 われた。ドイツ側では、半揮発性粒子に関する大気 海洋相互作用, 土壌中での亜硝酸発生, 窒素酸化 物の海塩表面での不均一過程, エアロゾル排出の移 動測定手法の開発など大気圏-生物圏相互作用や 多相過程に注目した研究が盛んに行われていた。エ アロゾルの多相過程や物理化学特性に関する研究 は長い歴史を持つ一方, 土壌中での亜硝酸発生や 泥炭火災など大きな発生源の見落としがまだあること が明らかにされた。

2 日目の健康影響に関する基調講演では、江波が 「空気/水界面における肺の抗酸化物質と活性酸素 の反応」と題して発表を行った。エアロゾルの健康影 響の一般セッションでは、タンパク質分子のニトロ化、 有機エアロゾル中の官能基の特定, エアロゾル水溶 液中の OH ラジカル検出、エアロゾルの酸化環元活 性, 炎症およびアレルギーの発生機構, ディーゼル 粒子の内皮細胞への効果などエアロゾルの毒性に 関連する発表や、エアロゾルの疫学調査および疫学 情報に基づくモデリングに関する10件の発表が行わ れた。エアロゾルは多様な化合物から構成されるた め, 化合物の分析・同定が必要であり, 各化合物の 毒性発現機序解明を含む評価測定手法の開発など から研究に取り組む必要があると考えられる。エアロ ゾルの毒性に関する研究は、今後研究の余地が広 い分野であると考えられる。

3 日目の気候影響に関する基調講演では、カールスルーエ工科大学のLeisner 教授が「雲の秘密:室内実験研究」という題で発表した。エアロゾルの気候影響の一般セッションでは、氷晶核として働くバイオエアロゾルの排出、氷晶の生成過程、ブラウンカーボンの光学特性、ブラックカーボンに関する全球的な観測とモデリングに関する5件の発表が行われた。エア

ロゾルの気候影響の研究に関しては,先端的な観測 データを用いて全球モデルを評価しており,従来より も定量的な議論が進んでいることが明らかになった。

今後の共同研究についての議論が個別に行われた。不均一反応過程を取り込んだ大気輸送モデル計算手法の開発に関する国立環境研究所と MPIC の共同研究が議論された。MPIC で開発された不均一反応モデル[Shiraiwa et al., 2012]を国立環境研究所の大気化学輸送モデル[Morino et al., 2015]に組み込む計画である。また,全球的なブラックカーボンのモデリングに関する気象研究所と MPIC の共同研究の可能性が議論された。ドイツ側からルフトハンザ機に搭載した測器による全球のブラックカーボンの観測データが発表され[Ditas et al., 2015],日本側からブラックカーボンのエイジングを物理化学法則に基づき表現した全球気候モデルの結果が発表された[Oshima and Koike, 2013]。両発表者は個人レベルで共同研究の可能性を協議中である。

3 日目のセミナー終了後に日本人参加者を対象と した研究室見学が行われた。MPIC では若手のグル ープリーダーにも人的資源や実験装置が豊富に提 供されていることが印象的であった。また、毎日セミ ナーの後には夕食会が開催された。2 日目の夜には ワークショップディナーとしてドイツワインとグース料 理を楽しみ、最終日にはマインツ市内のクリスマスマ



セミナー参加者による集合写真(マックスプランク化学研究所1Fロビーにて)

ーケットでグリューワインを飲むなど、ドイツ側のすば らしい計らいにより参加者同士の交流をさらに深める ことができた。

本セミナーによって日独研究者の交流が行われ人的ネットワークが構築された。各参加者は、これまで論文で名前のみを知るだけであった相手国のカウンターパートと交流を深めることができた。また、国立環境研究所とMPICの共同研究や気象研究所とMPICの共同研究が個別に議論された。今後、共同研究が進展するとともに国内の大気エアロゾル化学研究のさらなる活性化が期待される。

参考文献

- Ditas, J. et al. (2015), Long-term airborne black carbon measurements on a Lufthansa passenger aircraft, Abstract of European Aerosol Conference 2015, September, 2015, Miran, Italy.
- Morino, Y. et al. (2015), Verification of chemical transport models for PM_{2.5} chemical composition using simultaneous measurement data over Japan, *Aeros. Air Qual. Res.*, 15, 2009-2023.
- Oshima, N., and M. Koike (2013), Development of a parameterization of black carbon aging for use in general circulation models, *Geosci. Model. Dev.*, 6, 263-282.
- Shiraiwa, M., C. Pfang, T. Koop, and U. Pöschl (2012), Kinetic multi-layer model of gas-particle interactions in aerosols and clouds (KM-GAP): linking condensation, evaporation and chemical reactions of organics, oxidants and water, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 2777-2794.

著者所属:

- 1国立環境研究所
- 2京都大学 白眉センター
- 3 南洋理工大学 シンガポール地球観測所
- 4名古屋大学 大学院環境学研究科
- 5 名古屋大学 宇宙地球環境研究所
- 6 気象研究所
- 7京都大学 大学院人間•環境学研究科
- 8 京都大学 工学研究科
- 9 マックスプランク化学研究所
- * 責任著者:

Kei Sato <kei@nies.go.jp>

ASAAQ13 国際会議の参加報告

梶野瑞王1*

2015年 11/10-13 に神戸で,第 13 回大気科学とそ の大気質への応用国際会議(The 13th International Conference on Atmospheric Sciences Applications to Air Quality; ASAAQ13)が開催された。 会場は、神戸市の人工島ポートアイランドに位置する 神戸コンベンションセンター・神戸国際会議場で行な われた。ポートアイランドの南端に位置する神戸空港 と、市の中心である三ノ宮駅の間を結ぶポートライナ ーの沿線にある。ASAAQ はアジア・米国を中心とし た環太平洋の大気科学研究者が, 個人的な繋がりか ら持ち回りで国際会議を始めたと聞いている。そうい う意味では, 主催は国内組織委員会という形になる が、そのほか、日本気象学会(本会議のHPは日本気 象 学 会 の サイトをお 借りしている: http://www.metsoc.jp/asaaq13/index.html), 国立環境 研究所, 理化学研究所・計算科学研究機構の共催, 日本エアロゾル学会, 大気環境学会, 日本大気化学 会,日本学術会議の後援を得て開催された。

ASAAQ は 1985年に第1回会議がソウルで開催されて以来,約2年ごとに東京,上海,ソウル,シアトル,北京,台北,つくば,サンフランシスコ,香港,済南,



安成哲三教授による基調講演(大阪大学・松本氏提供)

ソウルで開催され、今回で 13 回目を数えた。参加者は 195 名で、国別には日本から 105 名ほか、中国 29 名、台湾 15 名、米国 10 名ほか 21 の国と地域から参加があった。筆者は 2003 年につくばで開催された第8回会議と、2013年のソウルでの第12回会議を合わせて3回目の参加であったが、第8回は筆者が初めて参加した国際会議であったこと、筆者の指導教官であった京都大学名誉教授・植田洋匡先生、また先生と親交があり筆者もお世話になってきたアイオワ大学・G. R. Carmichael 教授が国際組織委員のメンバーとして本会議の運営に主体的に関わって来られた経緯もあり、会議には特別な思い入れがあった。

セッションは公募で企画された特別セッションと一般 セッション合わせて 18 あり、領域は都市から領域・全 球規模まで,分野は流体力学,大気環境,気象・気 候分野, 手法は野外観測, 室内実験, リモートセンシ ングに数値モデリングと、今般の大気科学とその応用 分野も含めた広範囲を網羅するものであった。11/10 は夕方に Ice breaker があり、11/11 は国内組織委員 長である東京大学・新野宏教授による Welcome address に始まり、総合地球環境学研究所所長の安 成哲三教授による Future Earth プロジェクトの紹介, アイオワ大学の G. R. Carmichael 教授による化学物 質による大気質, 気象, 気候影響の最先端研究に関 する2件の基調講演が続いた。その後,3部屋に分 かれて個別セッションが開かれ合計 104 件の口頭発 表が実施された。ポスターは合計で76件あり、1日目 と 3 日目にそれぞれ奇数番号と偶数番号のコアタイ ムが1時間設けられ、ポスターは3日間会場に張り続 けられた。11/12 午後には Excursion として, 同じくポ ートアイランドに位置する理研のスーパーコンピュー タ「京」(けい)の見学と、夜にはハーバーランドからコ ンチェルト(Concerto)号に乗船してディナークルーズ

で中華バイキングを堪能した。Ice breaker、ディナークルーズでは、ノーベル賞晩餐会でも振舞われたという、神戸酒心館(神戸市灘区)の福寿純米吟醸が人気を博していた。

大会中は3つのセッションが並行で同時進行したた め,参加できたセッションは限られたが,筆者自身が 関係したものについて少し紹介させていただく。筆者 は電子顕微鏡とエアロゾルモデルの融合に関する特 別セッション "How can electron microscopy improve atmospheric models?"の共同コンビーナとして気象 研の同僚である財前祐二, 五十嵐康人, 足立光司の 各氏と共に企画・運営した。これは、2012年2月に気 象研究所で開催された,第 1 回 International Symposium on Aerosol Studies Explored by Electron Microscopy 国際会議(五十嵐ら, 2013)の第 2 弾とし て企画された。気象研では、電子顕微鏡でエアロゾ ルを分析し, 個別粒子の物理・化学特性と, その集 合的統計情報を取得するまでを半自動的に行なうシ ステムを開発している。一方で、大気エアロゾルモデ ルも個別粒子の動態に着目するような詳細なモデル が開発されて来ており(PartMC-MOSAIC, Zaveri et al., 2010), これまで連携の難しかった電子顕微鏡と 数値モデルの距離が飛躍的に近づいて来ている。 本セッションでは、電子顕微鏡によるエアロゾル分析 結果を集積したデータベース「metemaDB」のお披露 目を行い, 今後観測研究者, モデル研究者がどのよ うにそれを活用していくかについて議論が為された。 現在 metemaDB は気象研所内のネットワーク上での 運用に限定されているが、外部サーバ上での研究コ ミュニティへの公開が検討されている。

また、筆者自身が直接運営に関わったわけではないが、近年研究が活発に行なわれている有機エアロゾルを中心に本会議でセッションを立ち上げていただけないかと国立環境研究所の佐藤圭氏に打診したところご快諾を頂き、名古屋大学の中山智喜氏、国環研の森野悠氏らがコンビーナとなって、Physicochemical properties of carbonaceous aerosols and their effects on air quality, public health and



ポスター会場の様子(大阪大学・松本氏提供)

climate が開催された。本会議では、コンビーナらの個人的な繋がりを利用して海外から新鋭の研究者を4名招へいし、またセッション終わりの総合討論において議論が白熱するなど、コンビーナの皆さんの運営力と当該分野の盛り上がりを実感した。

本会議の特集号はスイスの学術雑誌Atmosphere で、"Air Pollution in the Asia-Pacific Region" と題して刊行予定である。投稿者は参加者に限定されないため、大気化学会会員の皆様にもご投稿頂ければ幸いである。なお詳細は、http://www.mdpi.com/journal/atmosphere/special_issues/ASAAQ13 をご参照のこと。締切は 2016 年 2 月 15 日である。

2017年の第14回会議は、環太平洋から初めて外に出て欧州での開催(フランス・ストラスブール)と決まった。欧州の大気科学研究コミュニティの参加を呼び込むことで、本会議の新しい展開が期待されている。

筆者は、京都大学・竹見哲也氏と共にホームページ・プログラム担当の一人として本会議の運営に参加した。運営にあたっては、産総研・近藤裕昭実行委員長の企画力と統率力、また主幹校である大阪大学・近藤明副実行委員長、嶋寺光氏の会議場やJTBとの交渉、細部まで気配りの行き届いた会場運営、また Excursion・ロジ担当の理研・足立幸穂氏、神戸大学・山地一代氏、ビザ・海外対応担当の自動車研・廣田恵子氏、特集号担当の愛媛大学・神田勲氏、会計担当の京都大学・倉田学児氏、企業展示担当の電中研・佐田幸一氏ら実行委員の皆さんの会議への

積極的な関わりを目の当たりにし、深い感銘を受けた。 そして、それらが全て揃ったからこそ、本会議が成功 裏に終えられたのだと強く実感した。また実行委員の 一人として、JTB 西日本の長谷川潤氏、理研の施設 案内にご協力頂いた理研の西澤誠也、梶川義幸、 八代尚、山浦剛の各氏、ほか大阪大学、神戸大学の 学生アルバイトの皆さんのご協力にも感謝したい。

参考文献

五十嵐康人ほか (2013), 国際シンポジウム 電子顕微鏡を 用いたエアロゾル研究, *気象研究所技術報告* 68, doi:10.11483/mritechrepo.68, 86 pp, 2013. Rahul A., R. A. Zaveri, J. C. Barnard, R. C. Easter, N. Riemer, and M. West (2010), Particle-resolved simulation of aerosol size, composition, mixing state, and the associated optical and cloud condensation nuclei activation properties in an evolving urban plume, *J. Geophys. Res.*, 115, D17210, doi:10.1029/2009JD013616.

著者所属:

- 1 気象研究所
- * 責任著者:

Mizuo Kajino «kajino@mri-jma.go.jp>

GGMT-2015 参加報告

寺尾有希夫1*

第 18 回WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Measurement Technique(世界気象機関·国際原子力機関 二酸化 炭素その他の温室効果ガスと関連物質の測定技術 に関する会議,以下GGMT-2015)が,2015年9月13 日から 17 日に米国カリフォルニア州ラホヤのスクリプ ス海洋研究所で開催されました。この会議の第1回は, 今から 40 年前の 1975 年にC. D. Keelingによって開 催されました。今回は40周年の記念として、第1回と 同じ場所で、第1回主催者のご子息であるR. Keeling により開催されました。2 年に一度開催される本会議 の経緯や目的などについては、寺尾(2013)をご覧く ださい。会場のRobert Paine Scripps Forumは木目が 美しい建物で、一歩外に出ると、ラホヤビーチとスクリ プス桟橋の美しい景色が広がる, すばらしいロケーシ ョンでした(写真1~3)。日本からは、国立環境研究 所(6名), 気象庁(6名), 気象研究所(2名), 産業技 術総合研究所(1名), 国立極地研究所(1名), 海洋 研究開発機構(1名)の研究者,技術者,行政担当者 が参加しました。

GGMT-2015 は,都市観測ネットワーク,温室効果



写真1 口頭発表会場。発表者は NOAA の K. Masarie 氏。

ガス標準と相互比較,同位体測定,測定技術と校正, 海洋観測, 観測ネットワークとサイトの最新情報, 観 測の統合・データプロダクトとポリシー,のセッション で構成され、42件の口頭発表と70件のポスター発表 が行われました。今回の会議で一番印象的だったの が,都市観測ネットワークの拡充です。ロサンゼルス, パリ、ロンドンといった大都市圏で温室効果ガス濃度 と同位体の観測ネットワークが展開されていることが 報告されました。東京圏でも観測ネットワークを展開 する必要があると強く再認識させられました。その他, 国立環境研究所(遠嶋)とスクリプス海洋研究所(R. Keeling)のO2/N2分析の比較からスクリプス海洋研究 所の分析値にずれが発見された, アセンション島でド ローンを飛ばしてメタン濃度の鉛直プロファイルを観 測した、WDCGG(温室効果ガス世界データセンター) の反応性ガス版WDCRGを作る, など, GGMTならで はの多岐にわたる報告が行われました。一方で, GGMTでは、研究成果を報告するだけでなく、温室 効果ガスの測定技術についての推奨(WMO recommendation)の改訂が行われます。いつもは、そ のための議論に多くの時間を費やし,議論が紛糾す



写真2 ポスター発表の様子。

るのですが(寺尾, 2013), 今回のGGMTでは、WMO recommendation改訂の議論は比較的短時間で淡々と行われました。



写真 3 ランチの様子。会場のすぐ前に、ラホヤビーチと スクリプス桟橋の美しい景色が広がります。

最後に、さみしいことですが、GLOBALVIEW やObsPack といった観測データ提供システムの構築を長年先導してきた NOAAの Ken Masarieが、2015年末で引退することを表明しました。Ken さんの発表(写真1)の後は、スタンディングオベーションで拍手が鳴り止まなかったことを記しておきます。

参考文献

寺尾 (2013), 地球環境研究センターニュース, 24(4), 5-7.

著者所属:

- 1 国立環境研究所
- * 責任著者:

Yukio Terao <yterao@nies.go.jp>

International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols への参加報告

猪俣敏1*

世界保健機関(WHO)が、大気汚染による死者は 2012年には世界で約700万人にもおよび,死者全体 の8人に1人を占め、大気汚染は環境要因で最大の 健康リスクであると警告をした。大気汚染の大きな要 素の一つとして「微小粒子状物質PM2.5」があげられ, 大きな社会問題になっている。PM25エアロゾルの大 部分を占める成分は、硫酸塩、硝酸塩、有機物のよう なガス状物質から二次的に生成したものである。近 年,観測データは大気化学輸送モデル計算と比較さ れ,有機物由来の成分についてはモデルが観測結 果を過小評価することが報告されている。これはガス 状有機化合物が大気中でどのように酸化され,どの ように粒子に取り込まれ、成長していくのか、その反 応化学機構が分子レベルで解明されていないためと 考えられる。このような背景のもと、大気エアロゾルに 関わる不均一反応過程に関する最近の知見の共有, 大気エアロゾルの大気汚染や気候変動における役 割を理解するうえで不足しているものの認識、今後優 先的に取り組むべき研究やアジアでの共同研究の可 能性の議論を目的とした「International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols」が, 秋元肇氏(国立環境研究所客員研究 員), Tong Zhu 教授(北京大学)の呼びかけのもと, 8 月 9-10 日の二日間、北京で開催された。本ワーク ショップは、IGACの後援のもと行われた。

本ワークショップには、Keynote 講演者として、Carnegie Mellon 大学から Neil Donahue 教授、Iowa 大学から Vicki Grassian 教授が招待され、それぞれ、「二次有機エアロゾル生成過程と揮発特性」、「ダスト粒子や海塩粒子上での不均一反応過程」に関する基調講演が行われた。また、Renyi Zhang 教授(Texas

A&M 大学),河村公隆教授(北海道大学), Zhonming Chen 教授(北京大学),Hong He 教授(RCEES/CAS),森田明弘教授(東北大学),白岩学グループリーダー(MPIC),Hang Su グループリーダー(MPIC)による依頼講演の他,19 件の一般講演が行われた。日本からは12名(ポスターでの参加者1名を含む)が参加し、全員発表を行った。中国からは、北京大学、山東大学、中国科学院から化学研究所、大気物理研究所、生態環境研究センターなどからの参加があり、総勢56名が出席した。日本側の発表では、二次有機エアロゾル生成に関わる研究発表が多かったのに対し、中国では、無機・有機化合物の粒子への取り込みに関する研究が精力的に行われている印象であった。

それぞれの日の終わりに討論の時間が持たれ、挑 戦すべき課題や今後の方針について話し合われた。 不均一反応の理論化学的アプローチとして、複雑な 混合状態の粒子をどのようにモデル化するか、どうい うモデルで取り組むか(簡易的な反応モデル/詳細 モデル)、また、大気変動を正確に記述し、予測する



集合写真

ことを可能にするには、現実の大気中で起こっている 複雑な化学の問題点の本質を見極め、それをどう室 内実験に取り入れられるか、などが課題と考えられた。 鍵となる化学的パラメター(例えば、蒸気圧、拡散、気 液平衡(ヘンリー定数)、粘性、表面張力、相転移、酸 性度、ラジカル、オリゴマー、過酸化物)としては、本 ワークショップの講演でかなり網羅されており、そうい う意味で有意義な集まりであったと考えられる。今後 の方針としては、テーマごとに分けたプログラム編成 の必要性や、研究グループ間での較正実験の必要 性,IGACなどの国際的研究活動の枠組みへの積極的な参加などが指摘された。そして、当該分野でのアジアでの連携を継続していくため、第2回国際ワークショップを日本主催で開催することを決定した。

著者所属:

- 1 国立環境研究所
- * 責任著者:

Satoshi Inomata <ino@nies.go.jp>

第35回日本大気化学会運営委員会議事録

第35回日本大気化学会運営委員会

開催日時: 2015年10月19日(水)18:00-21:00 開催場所:東京工業大学 大岡山キャンパス 地 球生命研究所(ELSI)棟2階 セミナー室B 出席者:今村隆史,入江仁士,岩本洋子,澤庸介, 高橋けんし,谷本浩志,松見豊,町田敏暢,

村山昌平, 江波進一, 竹川暢之

欠席者:持田陸宏, 梶井克純

事務局出席:(松見豊),中山智喜

大気化学討論会実行委員長:吉田尚弘

1)会計·会員報告

松見委員より経理について報告がなされた。 2014-2015年度はニュースレターなどの支出があったが、会費収入とほぼ同額であった。会員については、正会員が170-180名程度でこの数年推移していることが報告された。

2) 大気化学会奨励賞の報告

選考委員より、応募者・被推薦者が少なかったという問題点が指摘された。引き続き応募者を増やす努力を行うことを確認した。募集と選考手続きについて、文書化することにした。

3) 大気化学討論会の開催状況

大気化学討論会の開催状況について実行委員長の吉田会員より報告があった。事前登録参加者が121名で当日登録者が10人少しの見込みである。大気化学会の年会費を討論会の参加登録費と同時に振り込みをお願いすることにしたので、多年度の会費支払など明細がすぐに分からず難しい面があった。学会事務局から、討論会と同時に集めていただくのが不可欠とのお願いがあった。今後、実行委員会と学会事務局が連絡を密にして対応することにした。

4) 学生優秀発表賞について

谷本委員より報告があった。大気化学討論会における発表の学生優秀発表賞について、大気化学会の会員の学生のみを対象とするかどうか議論した。今回は会員にかぎらず希望者を全員対象者とする。今後は、学生会員のみを対象とする方向で検討することにした。現在は、学生会員は会費ゼロ円で事務局に連絡すれば会員になれる。副賞については大気化学会としては出さない。しかし、大気化学討論会の実行委員会で副賞を出しても良いとする。

5)地球惑星科学連合大会 2016 の大気化学セッションについて

入江委員より報告があった。他学会への共催の依頼について議論した。今回は依頼したが、今後は検討することになった。今村会長より、地球惑星科学連合大会(JpGU)の動向について報告があった。2017年からはアメリカ地球物理学会とジョイントミーティングになる。2017年に大気化学セッションを国際セッション(英語使用)とするかどうかについて、会員の意見を集めることにする。

6)ニュースレターおよび学会誌化について

高橋委員より報告があった。ニュースレター2016 年 1 月号より、紙での配布ではなく、電子版とする。 サーバーの置き場所については今後検討する。日本 学術会議の協力学術研究団体を目指してニュースレ ターを発展的に大気化学会の学会誌にしてゆく。 ISSN 登録および ROAD 登録を行う。論文誌の内容 については、査読を行う。当面は依頼原稿を中心に 集める。学会誌名は「大気化学研究」とする。英語名 は年内に決める。

7) 学会の英語名の略称について

今村会長より報告があった。日本大気化学会の英語名は、The Japan Society of Atmospheric Chemistryであり、略称は JpSAC とする。

8)次回の大気化学討論会について

今村会長より開催地の検討について報告があった。

9) 学会の事務局の外部委託について

谷本委員よりワーキンググループでの検討結果の報告があった。2016年4月より事務局の業務を外部の業者に委託する。これに伴う経費増のために、学会の年会費の値上げ(2017年度以降)を検討する。事務局担当委員(庶務委員)は町田委員が暫定で担当する。プログラム委員の補充を検討する。副会長が運営委員会の開催やメール審議を担当する。

10)学術会議の大型プランについて

今村会長より報告があった。学術会議より大型プランの募集に向けての提案の問い合わせがあった。本学会が主体となった提案は、現時点では予定されていない。 一方で、本学会が関係する提案の予定とし

て、航空機観測、UV-Scope 衛星観測のプロジェクトがある。

大気化学研究会会員集会プログラム

日時: 2015年10月20日(木) 17:00-18:10 会場:大気化学討論会の会場,東京工業大学 大 岡山キャンパス 地球生命研究所(ELSI)棟 1階

- 1. 今村会長より
- 2. 会員報告,会計報告(事務局)
- 3. 大気化学討論会の開催状況について(実行委員会より)
- 4. 連合大会の大気化学セッションについて(プログラム委員より)
- 5. ニュースレターについて(編集委員より)
- 6. 事務局の交代, 委託, 大気化学会の会費につい て
- 7. 学生優秀発表賞について
- 8. IGAC 国際会議について
- 9. 2015年度奨励賞受賞式
- 10. 2015 年度奨励賞受賞者記念講演会

編集後記

今村隆史会長からの巻頭言で紹介されているとおり、日本大気化学会の機関誌としてこの"大気化学研究"誌が誕生致しました。 私は気象研の澤さんと京大の江波さんとともに、"大気化学研究"の編集担当を任ぜられました。しかも、どういうわけか、発展的に終刊することになった"ニュースレター"の編集担当の時代には無かった「編集委員長」なる肩書きまで頂戴してしまいました。運営委員会にちょっと遅刻した私がバカなのですが(泣)。昨夏ごろ重い腰をあげ、コンテンツの検討に始まり、記事集めや編集に至るまで、それこそ「生みの苦しみ」の連続でしたが、なんとか発行に漕ぎ着けました。ご多用にも掛かわらず、貴重な玉稿をご執筆くださった方々、査読を快く引き受けて下さった方々のおかげです。記してお礼申し上げます。

本号では、ニュースレターが果たしてきた情報交換の場という役割を失わせることなく、同時に、学術的な内容の充実を目指すという観点から、総説、論文、日本大気化学会奨励賞受賞記念レクチャーなどのコンテンツを掲載しました。総説では"大気化学における先端的計測手法の開発"をトピックスとして取り上げてみました。次号以降の総説も、ホットなトピックスに焦点をあわせつつ、裾野の広い大気化学分野を俯瞰できるように工夫して参りたいと考えております。

最後に、苦労話を兼ねた言い訳とお願いです。なにぶん、何から何まで初めてづくしだったので、パソコン上での実務作業だけでも1か月かかってしまいました。正直なところエフォートの費やし過ぎと感じておりますが、澤さんと江波さんの粘り強いご尽力により、本号を読者の皆さまのお手元に届けることができました。コンテンツはもちろん、文字の大きさやスタイルなどについてもご意見がありましたら、お近くの運営委員の方々までご連絡を頂ければ幸いです。 "新生"「大気化学研究」誌が末永く愛されていける機関誌となるように努力して参りたいと思っておりますので、会員の皆さまのご理解とご協力を賜りますようお願い申し上げます。

(高橋)

大気化学研究 第34号 (2016年1月25日 発行)

編集兼発行: 日本大気化学会

編集委員: 高橋けんし(委員長)、澤庸介、江波進一

連絡先: 〒464-8601 名古屋市千種区不老町 名古屋大学宇宙地球環境研究所 松見研究室気付

日本大気化学会事務局

電話: 052-747-6414 FAX: 052-789-5787

電子メール: taikiken@stelab.nagoya-u.ac.jp

ホームページ: http://www.stelab.nagoya-u.ac.jp/ste-www1/div1/taikiken/

《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。