

大気化学研究会ニュースレター - No. 21 -

SUMMER 2009

The Japan Society of Atmospheric Chemistry (JSAC)

大気化学研究会からのお知らせ

第15回大気化学討論会のお知らせ

第23回大気化学研究会運営委員会報告

大気化学研究会会員総会議事録

2009年度大気化学研究会奨励賞の候補者募集

日本地球惑星科学連合2009年大会での大気化学セッション
開催報告

会員からのお知らせ・報告

56歳を迎えた「大気化学」

アメリカ・コロラド州での集中観測

若手研究ショートレビュー

大気化学の新レーサー：非質量依存同位体分別
ミリ波放射分光計を用いた成層圏ClOの高度分布観測

海外研究通信

カリフォルニアの青空の下での不均一反応研究

田中 浩先生（名古屋大学名誉教授）が昔作成された IGAC 関連ロゴ
（資料提供：原 宏先生）。

大気化学研究会からのお知らせ

第15回大気化学討論会のお知らせ

松枝 秀和（気象研究所）

第15回大気化学討論会をつくばにて開催いたします。対流圏・成層圏を主な対象とする大気化学および関連する諸分野の研究者が一堂に集い、最新の研究成果の発表を行うとともに、意見交換や今後の研究計画を話し合うことを目的としています。発表形式はショート口頭・ロング口頭・ポスター発表とします。なお、発表時間はロング25分、ショート15分を予定しています。なお、詳細については、随時ホームページ (<http://www.mri-jma.go.jp/Project/touron2009/main.html>) に掲載するとともに、大気化学研究会のメーリングリストにてご連絡いたします。

- ・主催：大気化学研究会、名古屋大学太陽地球環境研究所、
気象研究所、国立環境研究所
- ・日程：2009年10月20日(火)～22日(木)
- ・場所：つくば国際会議場 大会議室101,102
(アクセス：http://www.epochal.or.jp/access/map_shuhen.html)
- ・参加費：無料（懇親会費は別途徴収）
- ・懇親会：10月21日(水)19時より。会場内レストラン エスポワールにて
- ・宿泊：各自ご予約ください。
周辺宿泊ガイド http://www.epochal.or.jp/hotels/hotel_list.html
- ・申し込みなどのめくり日
発表申込：2009年8月31日(月)
発表予稿：2009年9月11日(金)
事前参加登録：2009年10月9日(金)
- ・発表・参加登録専用メールアドレス：touron2009@mri-jma.go.jp

発表申込：次の要領で発表申込および講演要旨を作成し、電子メールにて上記の専用アドレスへ送付願います。これらは発表者の参加登録を兼ねています。

[申込] 1) 講演題目、2) 申込者氏名と連絡先(TEL、FAX、E-mail)、3) 発表形式の希望(口頭、ポスター)、懇親会参加希望の有無。

[要旨] A4サイズ1枚（マージン上下30mm、左右25mm）に、講演題目、発表者氏名（講演者に○印）、所属、要旨をご記入下さい。尚、要旨はPDFファイル形式で作成して下さい（PDFファイルでの投稿が難しい場合は、WordまたはText形式で作成して下さい）。また、特殊文字の使用は避けて下さい。送付するファイルの容量は、1MBまでにして下さい。講演プログラムは、ホームページ等で9月下旬に発表予定です。

参加登録（発表者以外）：参加をご希望の方は、電子メールで次の内容を上記の専用アドレスへご連絡下さい。1) 参加者氏名、2) 所属(TEL、FAX、E-mail)、3) 懇親会参加希望の有無、とします。当日も参加登録は受け付けますが、準備のため事前登録にご協力願います。

※ 旅費について：名古屋大学太陽地球環境研究所の共同利用研究集会の一環として、希望者へ旅費の支給が可能です。希望する方は、発表申し込みの際にその旨ご記入ください。希望に沿えない場合もございますので予め承知願います。

問合せ先：〒305-0052 つくば市長峰1-1
気象研究所地球化学研究部
第15回大気化学討論会事務局
e-mail: touronLOC@mri-jma.go.jp

実行委員会：松枝 秀和（委員長）、村山 昌平（産総研）、遠嶋 康徳、町田 敏暢（国環研）、澤 庸介、関山 剛、出牛 真、眞木 貴史、坪井 一寛（気象研）

プログラム委員：小池 真、齋藤 尚子（東大）、遠嶋 康徳（国環研）、持田 陸宏（名大）

第 23 回大気化学研究会運営委員会報告

日時: 2009年5月19日(火) 16:00 - 19:00

場所: 海洋研究開発機構 東京事務所

出席者: 第5期運営委員(任期2007年5月-2009年5月) 中澤、植松、青木、高橋、斉藤、竹川、金谷、持田、谷本、町田、梶井、松見; 第6期運営委員(任期2009年5月-2011年5月) 中澤、植松、遠嶋、松枝、北、今村、小池、入江、定永、高橋、持田、齋藤、松見

議事内容:

(1) 運営委員会の体制について

会長指名の運営委員(2名)について、入江仁士氏(海洋開発機構)と定永靖宗氏(大阪府大)を承認した。副会長として植松光夫委員を承認した。運営委員の各種担当について下記のように決定した。

プログラム委員: 斉藤、持田、遠嶋、小池

ニュースレター委員: 高橋、定永、入江

選挙管理委員: 植松、松枝、今村

地球惑星科学連合関係の担当

評議委員: 中澤

プログラム委員: 斉藤、入江

連絡委員: 北

教育問題委員: 林田

連合大会情報局委員: 斉藤

キャリア支援: 持田

(2) 会員報告、会計報告(事務局)

《会員状況》

平成21年度会員 (平成21年5月10日現在)

一般 125 人(新規2人 更新123人)

学生 20 人(新規 3人 更新 17人)

計 145 人(新規 5人 更新140人)

(参考)

平成20年度会員

一般 186 人(新規11人 更新175人)

学生 60 人(新規23人 更新 37人)

計 246 人(新規34人 更新212人)

平成19年度会員

一般 181 人(新規12人 更新169人)

学生 47 人(新規12人 更新 35人)

計 228 人(新規24人 更新204人)

《会計状況》

会員の会費で運営できている状況である。

(3) ニュースレター発行について

高橋委員から、2009年冬号の発行および2009年夏号の発行予定について報告があった。

(4) 2009年連合大会での大気化学セッションについて

プログラム委員(谷本、町田)から、口頭講演24件、ポスター発表39件の計63件の発表が大気化学セッションで1日間の日程で行われることが報告された。また、連合大会の状況と今後について報告があった。

(5) 大気化学討論会(2009年10月20-22日)について

松枝委員から準備状況について報告があった。

(6) 2009年度大気化学研究会奨励賞について

募集要項などは前回と同じにする。募集締切を2009年8月31日にし、10月の大気化学討論会で受賞者の発表と記念講演を行うことにする。

(7) 大気化学研究会の組織について

本年は研究会設立(1999年1月)後10周年に相当するので、規約の「第10条 本会の存続については10年後に見直すものとする。」に基づいて、研究会の存続について検討した。その結果、現在もきちんと機能しているので、存続させることにした。組織の在り方として、学会化を含めて検討することにした。これに関連して、大気化学研究会の規約改正を行った。

「第10条 本会の存続については10年後に見直すものとする。」

以下のように改正することにした。

「第10条 本会の存続については10年毎に見直すものとする。」

(8) IGAC(地球大気化学国際協同計画)に対する支援について

学術会議IGAC小委員会の2008年のレポートの出版費用、および2009年10月京都で開催されるIGACワークショップ開催に支援を行うことにした。詳細については今後検討する。

(9) 総会の議題の検討

大気化学研究会会員総会議事録

日時: 2008年5月20日(水) 12:15-12:45

場所: 幕張メッセ国際会議場101号室

(1) 2008年度奨励賞受賞者への賞状・メダルの授与

(2) 会長挨拶

(3) 会員報告、会計報告 事務局より

(4) ニュースレターの発行について

(5) 連合大会での大気化学セッションについて

(6) 大気化学討論会について

(7) 大気化学研究会の組織および規約改正について

2009 年度大気化学研究会奨励賞の候補者募集

大気化学研究会では下記の通り第5回(2009年度)奨励賞の募集を行います。皆様からの推薦(自薦、他薦問わず)をお願い致します。

1. 選考対象は大気化学の分野で優れた研究を行った本会会員(学生会員を含む)で、2009年4月1日現在で37歳以下の者。

2. 推薦資料は大気化学研究会事務局宛に提出。

3. 推薦資料は次の3つの項目を含んだもので、A4で1ページ程度。

(1) 略歴(年齢や推薦対象研究の実施との対応が分かる程度の学歴・職歴など)

(2) 推薦対象とする研究課題名

(3) 推薦理由を記した推薦書

4. 推薦資料提出の締め切りは 2009年8月31日(月)。

(注)・選考の段階で、選考委員会から追加資料の提出を求められた場合には、その指示に従って下さい。

・提出された資料は返却致しません。

・資料は奨励賞の選考以外には使用致しません。

日本地球惑星科学連合 2009 年大会での大気化学セッション開催報告

プログラム委員（谷本 浩志、齋藤 尚子、町田 敏暢、持田 陸宏、金谷 有剛）

千葉の幕張メッセで開かれた日本地球惑星科学連合2009年大会の中で、2009年5月20日に大気化学レギュラーセッションを開催いたしました。大気化学セッションには63件の講演申し込みをいただき、口頭24件・ポスター39件の発表が行われました。今回は3回目の開催で、全体としてはこれまでの研究集会とほぼ同じ規模の参加者数でした（昨年49件、一昨年71件）。口頭発表では、物質循環・輸送に関する観測研究、エアロゾルの特性と影響に関する観測・モデル研究、リモートセンシングや衛星データ解析に関する研究、アジア域における越境大気汚染に関する研究について、最新の研究発表が行われました。また、ポスター発表でも、広い会場で余裕のあるポスター配置ができ、多くの人が各ポスターに集まって活発な意見交換が行われました。大気化学研究会員以外からの発表申し込みも目立ったことは、これまでの開催で連合大会における「大気化学」の存在感を強くアピールすることができているとともに、会員外から「大気化学」へのニーズも強いことを示唆しています。また、SPARCやiLEAPSなど大気化学セッション以外へも参加するなど、「大気化学と他分野の接点の場」として有効に機能しはじめていることが伺えます。今後も連合大会という開かれた学会で継続的に最新の科学的知見を発表するセッションを設けることの意義が芽生えていると感じます。

今年も大気化学セッション単独のアブストラクト集を作成して大気化学研究会HPで事前配布する試みを行いました。また、個別のセッション内の対応では限界がある問題については、連合大会事務局へ改善を申し入れています。

来年度の連合大会（幕張メッセ）の会期は5月23日（日）から5月28日（金）の6日間の予定です。連合大会における大気化学レギュラーセッションの存在感をさらに高めていくためにも、大気化学レギュラーセッションを昨年、今年と同様の規模（1～2日間）で開催したいと考えております。次回も多くの講演の申し込みをいただけますよう、改めてお願い申し上げます。

さて、この機会に現在の形式のプログラム編成について総括しておきたいと思います。

第一に、これまでプログラム委員は大気化学討論会および連合大会大気化学セッションなどの研究集会をより魅力的なものになるように努力してまいりました。研究集会の求心力の基本は良い集会であることです。それは、良い発表、活発な議論、良い雰囲気から成りますが、変化と進歩の速い近年では、良い集会を維持するためには会員のニーズを速く反映

させる必要があると思います。各自が良い研究を行い、良い発表を行うことはもちろんですが、それを促すとともにプログラム編成を絶えず見直してきました。この試みは、口頭発表にロング・ショートを設けたこと、質疑の時間を最低限確保したこと、座長のセッションハンドリングにガイドラインを作ったことなどが含まれますが、これまでの4年間で当初の目標はある程度達成できたのではないかと考えています。

第二にお伝えしたいことは、会員ニーズを反映させるためには、集会開催時に定期的に行っている「参加者アンケート」が非常に重要な役割を果たしているということです。プログラム委員では全ての意見に目を通し、各自が感じた成功・失敗とともに、次回の研究集会に積極的に反映させています。多くのアンケートがより多くの改善に結びつきますので、今後も積極的な記入をお願いいたします。また、個人情報には十分配慮しておりますのでご安心ください。

最後に、春の連合大会・秋の討論会というスタイルの定着に伴い、新たな課題や意見も出てきました。例えば、特別セッションの開催やその長さ・テーマについて、大気化学討論会現地実行委員の役割について、そして連合大会ではSPARCなど他のセッションとの連携について、です。これらについては、次期プログラム委員として留任する持田・齋藤が、新たに加わる遠嶋・小池両氏と共に取り組んでまいりますので、今後ともプログラム編成へのご理解とプログラム委員へご協力をお願いいたします。



ポスターセッションの様子

会員からのお知らせ・報告

ニューズレター第20号の特集号を受けて、東京農工大の原 宏先生から寄せられた声をご紹介します。

56 歳を迎えた「大気化学」

原 宏（東京農工大学農学部フィールドサイエンスセンター）

1. はじめに

Rossby が 1954 年 5 月 24-26 日にストックホルム大学で開いた an informal conference on atmospheric chemistry が "Atmospheric Chemistry" の最初の用例と考えている。

この会議の前駆体は、1952年10月のストックホルム大学での会議である。化学成分の輸送や分布と大気大循環の関係が焦点で、雲物理学者

だけでなく、農学、大気汚染、一般地球化学などの研究者が参加した。降水化学ネットワークのデータが提出され、地球科学的な物質循環の理解には、総観気象学、気候学からの解釈が必要であることが認識された。

2. 大気化学会議

1954 年の会議の冒頭、Rossby は "atmospheric chemistry is a part of

geochemistry and as such concerns itself with a study of the role of the atmosphere in the circulation of various chemical substances.”と提言した。Christian Junge (Cambridge Research Center, U.S. Air Force) ら7人の招待講演が展開された。大気と海洋の間の炭素交換、化石燃料の燃焼と二酸化炭素の増加、地球の熱収支などの議論が展開された。2日目は大気降水の組成の議論に費やされ、Junge が北米や北大西洋などでの観測から、大気中の化合物の分布を気候学的に説明しようとした。また Egner らは降水の長期モニタリングから窒素の沈着などを考察した。

Rossby は大気の循環を気候学的に捕らえ、その循環する大気が物質を移動させ、化学の気候、自然地理に係わると、大気化学を考えたようである。一方、Junge の報告が最も多数回引用され、「物質循環」や「窒素沈着」から降水化学を広域的に捉え、大気化学の構築を目指していたようである。

1954年の会議ではさらに大きなネットワークを展開することが採択された。これは The European Air Chemistry Network になり、今日の欧州での酸性雨ネットワークへと発展していく。ここで“Atmospheric”でなく“Air”の

単語が使われているのは興味深い。Atmospheric Chemistry の語は市民権を得ることなくさらに30年の眠りに付いた。

3. 日本での「大気の化学」のはじまり

わが国では松野吉松が「大気の化学」という講演を台北帝国大学創立十周年記念講演会（昭和13年5月18日）に講述している。「化学・物理・天文・気象学・医学・工業等に20世紀に残されている大問題が実に大気の上層および中層部の研究に重大な連関を持つのではなからうかと思う」という件は興味深い。

参考文献

- 原 宏、大気汚染と化学と化学者と、化学史研究, 34, 9-18, 2007.
- 原 宏、大気化学の誕生と成立、化学史研究, 34, 131-132, 2007.
- 原 宏、大気化学の歴史(2): Junge の役割、化学史研究, 35, 125, 2008.

アメリカ・コロラド州での集中観測

中嶋 吉弘（首都大学東京・大学院都市環境科学研究科）

OHラジカルは対流圏オゾン生成やNO_x消失など対流圏の大気化学において欠かすことのできない重要な化学種であることは周知の事実である。当研究室ではこのOHラジカルを人工的に生成し、OHラジカルの試料大気中における反応性(OHラジカル反応性)を計測する装置を開発した。OHラジカル反応性計測装置による実大気観測から、大気化学に関する新たな知見を得ることができた（下記の参考文献に研究成果の一例を紹介しています）。今回2008年8月にアメリカ・コロラド州にあるManitou国立森林公園内の演習林で行われたエアロゾルおよび大気微量成分の集中観測に当研究室のOHラジカル反応性測定も参加した。研究室からは私と加藤准教授、松永客員准教授、学生2人が参加し、OHラジカル反応性測定とキャニスターサンプリングによるVOC測定も行った。

7月27日に渡米し、同日中にManitou国立森林公園演習林近くのロッジに到着した。翌日演習林に行くと、我々の計測装置もコンテナもまだ到着していなかった。何もない松林で装置の到着をただぼんやりと待ち続ける日々が続いた。大型トラックが演習林近くを通過するたびに装置が到着したことを期待したが全て無駄だった。現地に到着して5日目（8月1日）に別の研究グループの計らいでコンテナが到着し、スペースの一部を間借りすることになった。しかし肝心の装置が一向に到着せず、問い合わせしてみても情報が二転三転して計測装置がどこにあるのか把握できない状況が続いた。結局現地に到着してから9日後（8月4日）によりやうく装置が運ばれた。コンテナにトラックが横付けされ、装置が収められたおよそ300kgの木箱を乱暴に引きずりながらコンテナに収納する様子を見て、果たして正常に動作するのか非常に心配になった。観測初期いくつかのトラブルに見舞われたものの、幸いにも計測装置は問題なく作動し、8月6日にはよりやうく観測を始めることができた。その後は順調に観測を続け、最終日までOHラジカル反応性およびキャニスターサンプリングを行った。

観測も終盤に差し掛かったころ、NCARのGuenther博士より観測期間の延長を打診された。思いがけない観測延長の打診に関係者で協議し、一旦帰国した後、私と梶井教授とで再度渡米して1週間程度の延長を決定した。再び演習林を訪れると、近くで数十頭の牛が放牧されており、家畜の影響を心配した。後半の観測では、装置は既に調整済であるため、すぐに観測を始めることができた。しかし後半の測定では夕立が頻発し、特に8月23日には激しい雷鳴とともにビー玉程度の大きさの雹が降り、落雷による停電のため我々を含めたほかの研究グループの観測に大きな影響がでた。また同じころ観測地点から1.2マイル離れた地点で竜巻が発生した。発生当時はコンテナの中で雹がやむのを待っていたため、竜巻が至近距離で発生していたことを後で知らされた。後日竜巻が通過した

現場に行くと、周辺の木々がねじれながらなぎ倒されており、竜巻の凄まじさを物語っていた。また演習林周辺に放牧されていた牛が道路を塞ぎ、移動中の車内で一時牛に取り囲まれる珍事も発生した。後半の観測では間借りしていたコンテナにPTR-MSなどの計測装置が設置されたため、各装置からの排熱を処理できなくなりコンテナ内の気温を調整することが困難となった。この影響でレーザー光の波長制御が困難になり、常時装置を監視する必要があった。今後レーザー光の波長安定性を如何に保つかが課題となった。

最終的には前半の5日間と後半の7日間のOHラジカル反応性の観測を行った。OHラジカル反応性の解析および試料大気のVOC分析は既に終了した。現在NCARが測定した各種大気微量成分の観測結果との整合性を進めている。今回の集中観測により森林大気中でのOHラジカル反応性に対する新たな知見が得られるのではないかと期待している。また今回の測定では乾燥した日が続いた前半と降雨が多かった後半とでOHラジカル反応性に明確な差異が現れるのではないかと期待している。特に後半の観測では竜巻や雹による植物へのダメージによってOHラジカル反応性の局所的な上昇が確認されており、特異的な自然現象によるOHラジカル反応性への影響を捉えた可能性がある。

9月にはコロラド州ボルダーにあるNCARで、人工的に温度と湿度が制御された室内に置かれた植物(3種類)から放出されるVOCのOHラジカル反応性を測定する実験をGuenther博士との共同で行なった。OHラジカル反応性の解析は既に終了し、いずれの植物も湿度が高い時間帯にVOC放出量が大きく、夜間のVOC放出量はほとんどないことが分かった。今後は微量成分の化学分析結果との整合性を検討する。



写真: Manitou国立森林公園演習林の概観。左端コンテナに装置が格納されている。

参考文献

Sadanaga, Y., A. Yoshino, K. Watanabe, A. Yoshioka, Y. Wakazono, Y. Kanaya and Y. Kajii, Development of a measurement system of OH reactivity in the atmosphere by using a laser-induced pump and probe technique, *Rev. Sci. Instrum.*, **75**, 2648–2655, 2004.

中嶋吉弘, 加藤俊吾, 松永壮, Alex Guenther, 石井康一郎, 梶井克純 (その他16名), OHラジカル寿命観測による都市大気質の診断— 東京都心部における総合観測 —, 大気環境学会誌, Vol. 44, No. 1, 33–41, 2009

若手研究ショートレビュー

大気化学の新トレーサー：非質量依存同位体分別

小松 大祐 (北海道大学大学院理学研究院)

本稿ではMIF (Mass Independent Fractionation; 非質量依存同位体分別、一部ではnon-mass-dependent fractionationとも表現される) に関する研究について特に大気化学に関わる点をレビューする。

一般的に化学反応では相対的な質量の違いに依存して同位体が分配されるため、例えば酸素同位体では $m/z = 16$ に対して1 amu異なる $m/z = 17$ の変化は、2 amu異なる $m/z = 18$ の変化に対して約半分、つまり $\delta^{17}\text{O} \approx 0.5 \delta^{18}\text{O}$ という関係式が成り立つ。この関係はMIFと区別してMDF (Mass Dependent Fractionation: 質量依存同位体分別) と呼ばれ、自然界の物理化学過程において普遍的に当てはまると考えられてきた。しかし O_3 から O_3 を生成する際に O_3 の同位体組成が $\delta^{17}\text{O} \approx \delta^{18}\text{O}$ の関係で変化することが発見され¹、自然界の化学反応においてMIFが生じることが分かった。 O_3 のMIF組成の生成過程には未解明な部分があるが²、現在では O_3 以外にも多くの大気中化合物においてMIFの痕跡 (MIF組成) が観測された。MIF組成は特定の過程の痕跡を分子内に記録するため、大気化学の新しいトレーサーとして用いられ始めている。国内でも昨年度の日本地球惑星科学連合大会に特別セッションが組まれ、MIFは新しい研究対象として広がりはじめた。以下分子毎に研究例を紹介する。なおMIFの大きさは $\Delta^{17}\text{O}$ ($= \delta^{17}\text{O} - 0.52 \delta^{18}\text{O}$) というMDFからのずれを指標として表現されるのが一般的で本稿でもこの $\Delta^{17}\text{O}$ を用いてMIFの大きさを表す。

O_3 : 対流圏 O_3 ではKrankowskyら³によって、成層圏 O_3 ではMauersberger⁴やJohnsonら⁵によって $\Delta^{17}\text{O}$ 組成が実測された。これらの結果から O_3 の $\Delta^{17}\text{O}$ 組成について二つの重要な点が明らかになった。① 数10‰の正の $\Delta^{17}\text{O}$ 値が実測され、実大気の観測結果と室内実験の結果はほぼ一致する。② 対称性をもつ O_3 ($^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$) とそうでない O_3 ($^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$) では後者の方が大きい $\Delta^{17}\text{O}$ 値を持つ。(後述するように O_3 の大きな $\Delta^{17}\text{O}$ 値は多様な大気光化学反応過程を経て他の大気中化合物に伝播している可能性が高く、大気分子中のMIF組成の出発点として機能している。)

O_2 : O_3 の光化学生成の際に生じる大きな正の $\Delta^{17}\text{O}$ 値に起因して逆に O_2 にはわずかな負の $\Delta^{17}\text{O}$ 値が生じる。Luzら⁶は対流圏 O_2 のこの小さな $\Delta^{17}\text{O}$ 値を正確に定量することで系内の総基礎生産を見積もる方法を提案した。これは生物圏における O_2 のやり取り (光合成や呼吸) は全てMDFであるため、 O_2 の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は大気 O_2 (負の $\Delta^{17}\text{O}$ 値) と生物圏で生成される O_2 ($\Delta^{17}\text{O} = 0$) の混合比のみを反映することを利用している。例えば海水中の溶存 O_2 について $\Delta^{17}\text{O}$ 値を定量すると光合成により生じた正味の O_2 量が得られ、ここからその海域における平均的な総基礎生産量を見積もることができる⁷。

CO_2 : 対流圏 CO_2 の $\delta^{18}\text{O}$ 値は海水の $\delta^{18}\text{O}$ 値とほぼ同位体交換平衡にあり対流圏内においてほぼ一定の値である⁸。しかし成層圏では高度とともに $\delta^{18}\text{O}$ 値と $\Delta^{17}\text{O}$ 値は徐々に大きくなることが大気球やロケットを用いて採取した試料によって明らかになった^{9, 10}。成層圏 CO_2 の $\delta^{17}\text{O}/\delta^{18}\text{O}$ 比は O_3 に見られるような傾き1を超え欧州上空で1.71¹¹、日本上空でも1.63であることが分かった¹²。この傾き1を超える関係の成因について O_3 以外に由来するO(¹D)の存在が指摘されているが¹²、今のところ未解決である。また対流圏には CO_2 のMIF組成のソースがないため、対流圏 CO_2 のMIFから大

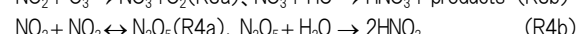
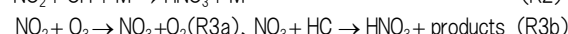
気圏と生物圏の間の炭素交換量を算出する方法も提案されているが実測には至っていない¹³。

CO : 対流圏 CO について0~+7.5‰の $\Delta^{17}\text{O}$ 値が実測されている^{14, 15}。その成因について様々な反応過程が検討されたが、主に CO が分解する際のOHとの反応に起因するとする考えが有力である¹⁶。 CO のMIF組成は主要な消失過程に起因するため、大気収支を見積もる上でよい指標となることが期待されている。

H_2O_2 : 降水中の H_2O_2 について+1.2~+2.4‰の $\Delta^{17}\text{O}$ 値が実測され、工業的に作られた H_2O_2 や H_2O_2 の消失過程ではMIF組成が見られなかった¹⁷。このため起源物質である HO_2 に H_2O_2 のMIF組成の原因があると考えられている¹⁸。

N_2O : 対流圏 N_2O には+0.9‰程度の $\Delta^{17}\text{O}$ 値が実測されている^{19, 20}。この原因には、① NO_2 と NH_3 の反応²¹、② Nitrateからの伝搬²²、③ $\Delta^{17}\text{O}$ 計算時の係数に起因²³、などが考えられている。私の所属する研究室では N_2O の $\Delta^{17}\text{O}$ を従来よりも2桁以上少ない量で定量することに成功し²⁴、現在 N_2O の各発生源についてMIFの有無を確認する実験を進めている。

Nitrateエアロゾル: Nitrateエアロゾル中には O_3 に次ぐ大きなMIF組成が発見されている²²。これは以下に示すように O_3 由来のMIF組成を受け継いでいることに起因すると思われる¹⁸。



OHラジカルはMIF組成を示さないと考えられているため¹⁶、(R1)+(R2)の反応で生成する HNO_3 は NO_2 に比べやや小さな $\Delta^{17}\text{O}$ 値を示すと考えられている。一方(R1)+(R3a)では O_3 からさらにもう一つのO原子を受け取るため生成する NO_3 の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は NO_2 よりもさらに大きくなり、この NO_3 から(R3b)あるいは(R4)式で示される反応過程により生成した HNO_3 の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は相対的に大きくなると考えられる。このためNitrateエアロゾルの $\Delta^{17}\text{O}$ 値の季節変化からこれら複数の反応経路の相対寄与率が算出可能になる²²。また自然界の水環境中に存在する NO_3^- の起源は大気エアロゾル以外にも硝化や有機物の分解が考えられるが、大気由来の NO_3^- のみがMIF組成を示すため、MIFは水環境中の窒素循環における大気沈着の寄与を反映する指標として有用である。

Sulfateエアロゾル: Sulfate エアロゾルには0~+6.7‰の $\Delta^{17}\text{O}$ 値が実測されている²⁵。 SO_2 の酸化過程にはMIF組成をもたないOHラジカルとの気相反応以外に、MIF組成をもつ H_2O_2 や O_3 との不均一反応が考えられ、生じる $\Delta^{17}\text{O}$ 値はそれぞれ0‰、+1‰、+8‰と見積もられている²⁶。このうち O_3 による酸化の反応速度はpHに依存するため、pHとssSulfateの $\Delta^{17}\text{O}$ 値を定量することで各酸化反応の相対寄与率を算出可能である。またアイスコア中のSulfateの $\Delta^{17}\text{O}$ 値は過去の大気化学情報を得る指標として用いられている²⁷。

参考文献

1. Thieme, M. H., et al. *Science*, **219**, 1073, 1983.

2. Mauersberger, K., et al. In *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics*, Vol. 50, Vol. 50, pp 1.
3. Krankowsky, D., et al. *GRL*, 22, 1713, 1995.
4. Mauersberger, K. *GRL*, 14, 80, 1987.
5. Johnson, D. G., et al. *JGR* 105, 9025, 2000.
6. Luz, B., et al. *Nature*, 400, 547, 1999.
7. Luz, B., et al. *Science*, 288, 2028, 2000.
8. Bottinga, Y., et al. *EPSL*, 5, 285, 1968.
9. Thieme, M. H., et al. *GRL*, 18, 669, 1991.
10. Thieme, M. H., et al. *Science*, 270, 969, 1995.
11. Lämmerzahl, P., et al. *GRL*, 29, doi:10.1029/2001GL014343, 2002.
12. Kawagucci, S., et al. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 6189, 2008.
13. Hoag, K. J., et al. *GRL*, 32, doi:10.1029/2004GL021011, 2005.
14. Huff, A. K., et al. *GRL*, 25, 3509, 1998.
15. Röckmann, T., et al. *JGR*, 103, 1463, 1998.
16. Röckmann, T., et al. *Science*, 281, 544, 1998.
17. Savarino, J., et al. *Atmos Environ*, 33, 3683, 1999.
18. Lyons, J. R. *GRL*, 28, 3231, 2001.
19. Cliff, S. S., et al. *Science*, 278, 1774, 1997.
20. Kaiser, J., et al. *JGR* 2003, 108, doi:10.1029/2003JD003613.
21. Röckmann, T., et al. *GRL* 2001, 28, 503.
22. Michalski, G., et al. *GRL*, 30, doi:10.1029/2003GL017015, 2003.
23. Kaiser, J., et al. *JGR*, 109, doi:10.1029/2003JD004088, 2004.
24. Komatsu, D. D., et al. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 22, 1587, 2008.
25. Alexander, B., et al. *JGR*, 110, doi:10.1029/2004JD005659, 2005.
26. Lee, C. C. W., et al. *GRL*, 28, 1783, 2001.
27. Alexander, B., et al. *JGR*, 109, doi:10.1029/2003JD004218, 2004.

ミリ波放射分光計を用いた成層圏 ClO の高度分布観測

桑原 利尚 (名古屋大学大学院理学研究科)

成層圏オゾンの破壊過程について最も深く関係している微量分子の 1 つに ClO を挙げることができる。ClO は主に対流圏での人間活動によって放出される CFCs が光分解されてできる微量分子である (Molina and Rowland, 1974)。ClO 自身が触媒として働き成層圏オゾンを破壊する。1996 年にモントリオール議定書によって、フロンガスの使用が全廃されて以来、成層圏オゾンの回復が期待されているが、現在これを示す明確な観測結果は報告されていない (WMO 2006)。オゾンと同様に ClO の長期モニタリングによりその変動を把握し、オゾントレンドとの関連を明らかにすることは、期待されるオゾン層回復をより確かにするという目的を持っている。そこで、我々の研究室ではミリ波を使用した分光観測装置の開発を行い、ClO の鉛直高度分布の観測を行なっている。ミリ波分光観測システムは、主として分子の回転遷移によって放射されるミリ波帯のスペクトルを分光観測する装置である。ミリ波帯のスペクトル分光観測では、スペクトル線の幅が気圧により変化することを利用し (圧力幅の関係)、大気分子の鉛直高度分布を求める。そのため、観測装置は高い周波数分解能と十分な周波数帯域を持つことが求められている。

我々の研究室で開発したミリ波分光観測システムは大きく分けて 4 つの部分より構成される。(1) 大気からのスペクトル信号を受信器まで集光する「光学系」、(2) スペクトル信号をより低い周波数の信号に変換する「ヘテロダイン受信器」、(3) 周波数変換された信号を分光計の入力周波数と入力レベルに最適化するための「中間周波数系」、(4) そして最後にスペクトルを分光し計算機に数値データとして取り込む「分光計」である。本研究での観測対象は成層圏 ClO のスペクトルであり、このスペクトルのピークの周波数は 204.346 GHz である。このような数百 GHz の周波数を持つ電磁波を直接分光する方法は現在確立されていない。その為、(2) にある「ヘテロダイン受信器」の、ミキサと呼ばれる非線形な電圧-電圧特性を持つデバイスに 2 つの異なる周波数の信号を導入すると、その差周波の信号が出力として取り出すことができる。さらに、ClO のスペクトル強度は約 10 mK と弱いため、効率よく S/N のいいスペクトルを取得するためには、ミキサでの周波数の変換効率を上げる必要がある。その為、本観測では自作の超伝導素子を使用した周波数ミキサ (以下、SIS ミキサ) を使用している。また、分光計は音響光学型の分光計を使用しており、周波数帯域は 1 GHz、周波数分解能は 1 MHz である。このような受信器の性能としては、雑音温度が 200 K (@204 GHz Double Side Band 受信器) であり、3~4 時間の積分で十分な S/N のスペクトルを取得でき、高度 30~70 km までの高度分布を求めることが出来る。(Kuwahara et al., 2008)

本観測装置で観測を行なっているアタカマ高地は、チリ共和国北部に広がる砂漠地帯にある 5000m 級の高地である。大気観測装置を設置し

たサイト (図 1) は、アタカマ高地のバンパ・ラ・ボラ地区と呼ばれるボリビア国境に近い標高 4800m の高地である。大気観測装置の設置場所は、西経 67 度、南緯 23 度の亜熱帯域に位置し、標高は 4800m である。また、同地区に隣接するチャントール地区には日米欧で推進されている国際電波天文プロジェクト ALMA (Atacama Large Millimeter and sub-millimeter Array) の建設予定地にもなっており、ミリ波・サブミリ領域の観測地として世界的に注目されているサイトのひとつである。その理由の 1 つとして、バンパ・ラ・ボラ地区は年間の晴天率が 80% を越え、降水量は 100 ミリ以下である。対流圏中の水蒸気量が極めて少ないため、水蒸気による吸収が深刻になるサブミリ波帯の大気観測や天文観測の観測可能日数が世界的に最も多い場所の一つであることが挙げられる。

2007 年 12 月 24 日から 2008 年 4 月 7 日にかけて、アタカマ高地で ClO スペクトルの観測を行った。このとき観測方法には elevation switching 法を用いている。この方法は誘電体プレートを通して天頂方向を観測したときの出力と同じ出力レベルになるよう、観測角度を仰角 20~50 度の間で調整し、観測を行いそれぞれの結果を合わせることで、受信器起源である出力の非線形性を除去する方法である。この方法は、1 シーケンスごとに 75 秒間、積分を行った。観測を行なった日のうち大気の光学的厚さが $\tau < 0.75$ の日を選択的に解析した結果、2008 年 3 月 30 日、31 日の 2 日間について昼間 (CLT 9:00-15:00) の 200data (2.5 時間) を積分した結果、南米アタカマ高地で初めて ClO のスペクトルを取得することに成功した。また、このスペクトルから成層圏 ClO の高度分布を求めた。高度分布の解析にはロジャースの最適法に基づいたリトリーバル手法 (Rodgers 1976, Nagahama et al., 1999) を用いた。解析に必要な気温、気圧、大気密度の高度分布は CIRA86 (Rees et al. 1990) 気候値モデルから観測サイト上空での値を補間によって求めた。初期推定値としての水蒸気の高度分布は MPAS Reference Atmospheres (2001) より中緯度昼間の値を用いた。リトリーバルは高度 5 km ごとのグリッドで高度 20 km から 70 km の範囲で行った。

リトリーバルの結果を図 2 に示す。この結果、観測された ClO スペクトルの成分は、主に上部成層圏の ClO であることが分かった。また、AURA/MLS のデータと比較を行った。AURA/MLS のデータは日中の観測データで Atacama 上空を観測して時のものである。(緯度 $\pm 5^\circ$ 、経度 $\pm 10^\circ$)。比較の結果、3 hPa から 0.8 hPa までの間 (約 35 km から 50 km の間) でよく一致していることが確認できた。

しかし同時期の観測において、ほぼ同じ大気の光学的厚みの日でも ClO のスペクトルを観測することはできなかった。これは、分光計で使用しているダイオードレーザの不安定性が原因で、取得データのノイズレベ

ルが増加する問題があるためであると考えている。今後の予定として、定常観測を行なうために現在使用している分光計を温度変化や外力に強いデジタル分光計に置き換える予定である。



図1. 南米チリ・アタカマ高地にある名古屋大学の観測サイト。中央の白いコンテナ内に大気観測装置がある。左のドームは名大理学研究科天体物理学研究室のNANTEN2 望遠鏡。

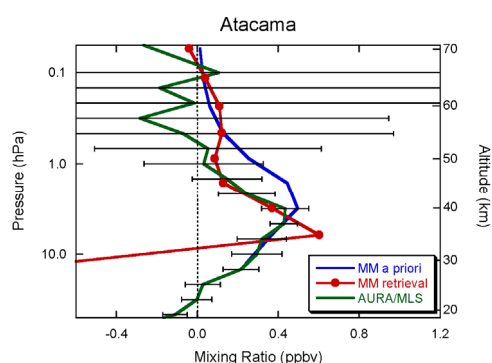


図2. 3月30日、31日の昼間に観測されたClOスペクトルより求めた高度分布とAURA/MLSとの比較。赤:3月30日、31日の昼間の観測より求めたClOの高度分布、青:初期推定値、緑:AURA/MLSによるClOの高度分布。

また、2009年にはJEM/SMILESが打ちあがり国際宇宙ステーションに搭載後、観測を始める予定である。JEM/SMILESではサブミリ波帯である649 GHzのClOのラインの観測を行い、日変化を含んだ全球的なClOの分布がこれまでにない高い精度で明らかになると期待されている。地上から高感度で連続的に行なえる我々のClOの高度分布観測はJEM/SMILESの観測データを検証する上でも注目されている。その為、2008年3月30日、31日に加えて2008年9月-12月に行われた観測結果についても解析を行なっており、JEM/SMILESの検証データとして必要な精度について検討を進めている。

参考文献

- Molina, M., and F. S. Rowland, *Nature*, **249**, 810-814, 1974.
 WMO Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006.
 Kuwahara, T., A. Mizuno, T. Nagahama, H. Maezawa, A. Morihira, N. Toriyama, S. Murayama, M. Matsuura, T. Sugimoto, S. Asayama, N. Mizuno, T. Onishi, Y. Fukui, *Advances in Space Research*, **42**, 1167-1171, 2008.
 Rodgers, C. D., *Rev. Geophys.*, **14**, 609-624, 1976.
 Nagahama, T., H. Nakane, Y. Fujinuma, M. Ninomiya, H. Ogawa and Y. Fukui, *Earth Planets Space*, **51**, 1287-1296, 1999.
 Rees, D., J. J. Barnett, and K. Labitzke, (Eds.), *CIRA 1986, Part II Middle Atmosphere Models*, *Advances in Space Research (COSPAR)*, **10**, 1990.
 MIPAS reference atmosphere. Available from:
http://www.atm.ox.ac.uk/RFM/rfm_downloads.html, 2001.

海外研究通信

カリフォルニアの青空の下での不均一反応研究

江波 進一 (Environmental Science and Engineering, California Institute of Technology)

すべての化学の分野で気相/液相などにおける不均一反応が重要であることがわかってきた。特に大気化学においては気相だけの反応では観測結果を説明できないことがわかってきたが、不均一反応を調べる装置や解析方法がまだ十分開発されていないのが問題である。大気化学の総括的な理解のためには気相、液相、そしてその境界相での反応のすべてを考慮しなくてはならない。

我々はエレクトロスプレーイオン化質量分析法(Electrospray ionization mass spectrometry, ESMS)を応用し、液体表面と反応性気体との不均一反応を測定する装置を考案した。ESMSはJohn N. Fenn博士らによって開発された手法でありサンプルを壊さずソフトに質量分析法にかけることができる点に特徴があり、同博士はその装置開発・原理の解明により2002年にノーベル化学賞を受賞した(同年の共同受賞者の一人は田中耕一氏)。詳しい原理に関してはReviewを参照されたい¹。この手法はネブライザーにより噴霧される数 μm の粒径を持つ初期液滴の表面部分の組成を調べることができる。我々はこの原理に注目し、数 μm の粒径を持つ初期液滴に反応性気体を噴霧できるようにESMSを応用し、新しい不均一反応装置を開発した²⁻⁴。初期液滴と反応性気体のオーバーラップ時間により計算される本装置の反応時間は数ミリ秒である。従来不均一反応

を調べるときに一般的に用いられるのがフローチューブ法や液滴法である。これらの実験装置で測定できるのは主に気体成分の濃度の減少であり、気相・液相境界層に存在する反応物が反応性気体との反応によってどのように変化するかに関する情報を得ることはできなかった。本測定装置はその境界層での化学種の化学的・物理的变化を数ミリ秒の短時間で直接測定できる理想的な装置である。

対流圏エアロゾルとオゾンの不均一反応への応用

従来の液滴法で用いられるエアロゾルはその粒径が $10\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$ もあり、実際の対流圏エアロゾルサイズ(e.g. $0.01\text{--}1.0\text{ }\mu\text{m}$)よりはるかに大きくなってしまふ。ESMSを応用したこの新しい手法は対流圏のエアロゾルサイズと近い数 μm の粒径を持つ初期液滴の気相・液相境界層部分の組成が反応性気体との反応によってどのように変化するかを調べることができる³。この手法で得られる情報は、エアロゾル表面部分厚さ数nmの組成変化であり、エアロゾルの内部からのアニオン拡散による補充などの現象も測定することができる。たとえば TiO_2 と SO_3^{2-} イオンの混合したエアロゾルに気体オゾンを噴射すると TiO_2 自身はオゾン濃度に対してみかけ上変化しないのにヨウ化物を含んだ ISO_3^- や I_3^- 、 IO_3^- といった生成物が生じる

ことがわかった⁴。これはこのエアロゾルの表面部分が内部からの「イオン」の拡散によって効率よく補充されていることを意味する。これらの現象は従来の装置では測定できなかった。さらに本装置の反応時間は数ミリ秒であることから非常に短寿命である中間体（*e.g.* ISO_3^- ）を測定することも初めて可能になった。また海塩粒子中に含まれる「イオン」が気体オゾンと気相・液相境界相で選択的に反応し、活性ハロゲン分子（*e.g.* Br_2 ）を大気中に放出することを見出した（図1）²。この海塩粒子に含まれる「イオン」の表面触媒効果によって春における極域での対流圏オゾンの急激な減衰を説明できるかもしれない²。

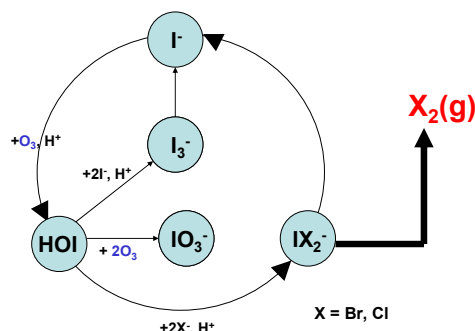


図1. 海塩粒子中の「イオン」が触媒的に活性ハロゲン分子を放出する模式図。

肺の表面における抗酸化物質とオゾンの不均一反応への応用

この装置の応用範囲は広く、生体表面上でのオゾンの不均一反応なども測定可能である。人間が光化学スモッグの主成分である Particulate Matter (PM) とオゾンとを吸い込むと気管支炎や肺炎、アレルギーなどを引き起こすことはよく知られているが、気管支や肺の中でどのような反応が起こって炎症が起こっているのかは長い間ずっと謎であった。

人間の肺の表面は厚さ $0.1\text{--}0.5\text{ }\mu\text{m}$ ほどの肺上皮被覆液で覆われている。肺上皮被覆液の中には主として抗酸化物質であるアスコルビン酸（ビタミンC）が含まれて、オゾンが細胞内に進入するのを防いでいるといわれている。我々は液体アスコルビン酸と気体オゾンの不均一反応でこれまでに報告されていないアスコルビン酸オゾノド（AOZ）が生成することを明らかにした⁵。興味深いことにオゾンを溶け込ませた溶液とアスコルビン酸を反応させても AOZ は生成しないことがわかった。つまりこの反応は気相・液相境界面特有の反応であることが示唆される。またこの極めて毒性の高い AOZ は酸性条件化でより多く生成することがわかった。PM を吸い込み局所的に酸性化された肺表面でアスコルビン酸がオゾンと反応し AOZ を作り肺上皮被覆液を移動、細胞を攻撃し炎症を引き起こされる可能性がある。また喘息患者の肺は酸性であることが知られているが、喘息患者がオゾンに対してより敏感であることもこれで説明できるかもしれない。その他の抗酸化物質とオゾンの不均一反応についても研究を行い、その重要性を評価したので興味のある方は参照されたい^{6,7}。

カリフォルニアでの生活について

カリフォルニア工科大学（通称カルテック）はカリフォルニア州ロサンゼルス郡パサディナにある私立大学である。全学部生数は1000人以下のこぢんまりとした大学であるが、歴代ノーベル賞受賞者は32人を数え、現役の教授陣の中にも Ahmed H. Zewail や Rudolph A. Marcus などがある。また JPL（ジェット推進研究所）があることでも有名である。

僕がパサディナにきて2年半がたったが、毎日充実した研究生生活を送

っている。こっちは気候はとにかく乾燥していて夏は40度を超える日もあるが、湿度が低いせいで意外に暑さを感じない。特に4－6月の新緑の季節の朝などは爽快で気持ちがいい。移民が多いので、日本食も食べられるし、メキシコ、タイ、中華、韓国料理なども非常に美味しい。ここでは車がないと生活できないが、ロサンゼルス郡はそんなに広くないためドライブスタジアム、ハリウッド、サンタモニカ、ディズニーランドまで数十分で行くことができる。

こちらの人は基本的に土日働かない。週末はみな家族や友人と海や山に出かけてしまう。平日も午後6時ごろにはみな帰る。その分、研究に対する熱意は高いように感じる。僕も周囲に倣い、生活を楽しみながら研究している。これからもどこに行っても大いに楽しみながら研究していきたいと思う。

海外での研究を全面的に支援してくださった川崎昌博先生（京都大学）、中野幸夫先生（広島市立大学）、松見豊先生（名古屋大学）、そして坂本典子様（同上）、この場を借りて心から御礼申し上げます。



レンドビーチにて。LA に来られる際にはぜひお声をかけてください！

参考文献

1. Kebarle, P. and L. Tang, From ions in solution to ions in the gas-phase – the mechanism of electrospray mass-spectrometry, *Anal. Chem.*, **65**, A972–A986, 1993.
2. Enami S., C. D. Vecitis, J. Cheng, M. R. Hoffmann, and A. J. Colussi, Global inorganic source of atmospheric bromine, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 8749–8752, 2007.
3. Enami S., C. D. Vecitis, J. Cheng, M. R. Hoffmann, and A. J. Colussi, Electrospray mass spectrometric detection of products and short-lived intermediates in aqueous aerosol microdroplets exposed to a reactive gas, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 13032–13037, 2007.
4. Enami S., C. D. Vecitis, J. Cheng, M. R. Hoffmann, and A. J. Colussi, Mass spectrometry of interfacial layers during fast aqueous aerosol/ozone gas reactions of atmospheric interest, *Chem. Phys. Lett.*, **455**, 316–320, 2008.
5. Enami S., M. R. Hoffmann, and A. J. Colussi, Acidity enhances the formation of a persistent ozonide at aqueous ascorbate/ozone gas interfaces, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **105**, 7365–7369, 2008.
6. Enami S., M. R. Hoffmann, and A. J. Colussi, Ozonolysis of uric acid at the air/water interface, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 4153–4156, 2008.
7. Enami S., M. R. Hoffmann and A. J. Colussi, Ozone Oxidizes Glutathione to a Sulfonic Acid *Chem. Res. Toxicol.* **22**, 35–40, 2009.

発行：大気化学研究会ニュースレター編集委員会（白井知子、高橋けんし、竹川暢之）

連絡先：〒464-8601 名古屋市千種区不老町 名古屋大学太陽地球環境研究所 松見研究室気付 大気化学研究会事務局

電話：052-747-6414、ファックス：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/