

大気化学研究

Archives of Atmospheric Chemistry Research

第 42 号

日本大気化学会

Japan Society of Atmospheric Chemistry

目次

総説

―トピックス:「大型研究計画 マスタープラン 2020」―

Article No.

- 航空機観測による気候・地球システム科学の推進 小池 真, 高橋暢宏,
..... 航空機観測に関する検討部会メンバー 042A01
- 飛行艇を用いた臨床地球惑星科学の創成 角皆 潤, 小畑 元, 谷本浩志,
..... 川口慎介, 篠原宏志, 中川書子, 木村勇氣 042A02
- 「衛星を用いた全球地球観測システムの構築」提案における短寿命汚染物質に関する
新衛星観測ミッション計画について 笠井康子, 金谷有剛, 大気環境衛星検討委員会 042A03

―トピックス:「大気液相中の有機エアロゾルとその生成反応」―

- 水溶性二次有機エアロゾル生成に対する雲霧水および潮解エアロゾル水中反応の重要性
..... 秋元 肇 042A04
- 陸域大気中のグリオキサールとジカルボン酸 秋元 肇 042A05

第 15 回日本大気化学会奨励賞受賞記念論文

- 大気化学輸送モデルを用いた PM2.5 およびブラックカーボンの発生源解析に関する研究
..... 池田恒平 042A06

会員からのお知らせ

- Greenhouse Gases Measurement Technique-2019 参加報告 石島健太郎 042N01
- 第 24 回大気化学討論会における保育支援の試行実施と第 2 回女性会員の集い開催報告
..... 江口菜穂, 山地一代, 大森裕子, 岡本祥子, 猪股弥生 042N02
- 5th International Workshop on Heterogenous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols 参加報告
..... 猪俣 敏, 佐藤 圭, 江波進一 042N03

学会からのお知らせ

- JpGU-AGU 2020 での大気化学セッション開催のお知らせ
..... 日本大気化学会 運営委員会 042N04
- 第 15 回日本大気化学会奨励賞の選考結果について 日本大気化学会 運営委員会 042N05
- 日本大気化学会会員集会プログラム 日本大気化学会 運営委員会 042N06
- 第 14・15 回日本大気化学会運営委員会議事録 日本大気化学会 運営委員会 042N07

記事のご投稿について

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

大気化学研究編集委員: 森本真司(共同編集長), 山地一代(共同編集長), 竹谷文一, 宮崎雄三

日本大気化学会運営委員(第11期, 2019年7月1日から):

谷本浩志(国立環境研究所), 金谷有剛(海洋研究開発機構), 内田里沙(日本自動車研究所), 江口菜穂(九州大学), 齋藤尚子(千葉大学), 関山剛(気象研究所), 竹川暢之(首都大学東京), 豊田栄(東京工業大学), 永島達也(国立環境研), 中山智喜(長崎大学), 廣川淳(北海道大学), 森本真司(東北大学), 山地一代(神戸大学)

航空機観測による気候・地球システム科学研究の推進

Promotion of Scientific Research on Climate and Earth System Sciences Using Aircrafts

小池真^{1*}, 高橋暢宏², 航空機観測に関する検討部会メンバー³

日本気象学会は、日本大気化学会と日本航空宇宙学会とともに、日本学術会議の大型研究計画マスタープラン 2020(補遺を参照)に対し、我が国初となる地球観測専用の航空機を導入し、大気、海洋などすべての地球科学分野を横断した気候・地球システム科学研究を推進するという計画の提案を行った。本計画は日本の高い観測技術を活かし、10 年間の計画的な航空機観測研究・機器開発・人材育成を実現する。そのための観測機の共同利用・運用体制を確立する。また無人機の地球観測利用も推し進める。本稿では本計画の概要を紹介し、今後さらに計画を改善していくために大気化学会の皆さまからの希望や意見を得るきっかけとしたい。より詳しい計画については、以下の気象学会のホームページで公開している計画書を参考のこと。(「気象学会 航空機観測」で検索することも可能)

<https://www.metsoc.jp/2019/03/07/14824>

1. 背景

地球温暖化を含む地球環境の変化が急速に進行し、人間社会や水・食糧供給などの生活基盤に大きな影響を与えつつある。しかしながら、地球環境変化の理解と予測の鍵となる、温室効果気体の濃度やエアロゾル・雲粒の粒径・化学組成などのマイクロ量の航空機からの直接観測が不足している。特に日本には地球観測専用の航空機が存在しないため、これまで個々の研究予算で航空機をレンタルするか、他国の観測機に機器を搭載し、相乗りする形での断片的な観測をすることしかできなかった。このため個々のプロジェクトでは研究成果が得られつつも、日本が観測を担当すべきアジアでは気候・地球システム科学研究に不可欠な体系的な航空機観測が実施されてこなかった。一方において、日本の航空機観測技術は世界のトップレベルにあるといえる。このため国際社会から、観測の空白域となっているアジアでの航空機観測は日本の責務として要請されている。またアジ

アとともに急激な気候・環境変化が進む北極での航空機観測についても、高い観測技術をもつ日本の貢献に期待が寄せられている。

国際的な状況を見れば、欧米では航空機は地球観測に不可欠な手段として確立されており、多くの航空機を所有・活用することにより、大きな成果をあげてきている。近年では韓国や台湾も、それぞれ大気や台風の航空機観測を行っている。航空機観測は領空や管制空域の問題があるため、アジア諸国が協力して航空機観測の国際連携体制を構築することが必要である。これらの自然科学的・社会的状況や、日本の観測技術の成熟度から、今こそ地球観測専用の航空機を導入すべき時期である。事例的な航空機観測から、体系的な航空機観測という、質的に新しい研究への転換が必要な段階に来ている。

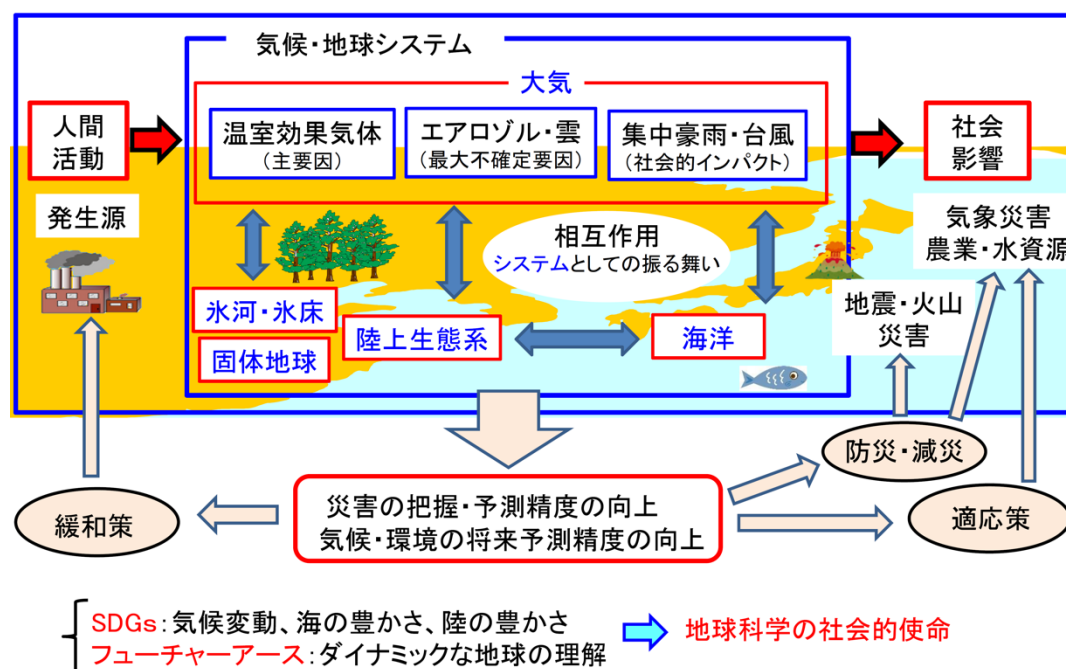


図1. 本研究の目的

2. 研究の目的と学術的・社会的意義

本研究の目的は、わが国初となる地球観測専用の航空機を導入し、大気、海洋、植生、雪氷、固体地球などのすべての地球科学分野を横断した、気候・地球システム科学研究を飛躍的に推進することである(図1)。さまざまな地球環境変化が顕在化している中で、地球科学は、マクロ量・システムの振る舞いの理解のために、ミクロ量・素過程の理解が不可欠な段階にきている。集中豪雨や台風といった大きなスケールの現象を根本的に理解するためには、雲粒・雨粒といったミクロ量の振る舞いを理解することが必要である。気象・気候予測モデルは、雲粒の数濃度などのミクロ量の時間変化を表す方程式群で構成されているからである。そして地球システムというものは、多圏のミクロ量と複雑なプロセスの総体として成り立っているからである。

人工衛星では観測できない大気中のミクロ量を、高度分布まで含めて観測できるのは、航空機のみである。また 100m 以下の地球の表層環境変数(ミクロ量)の広域分布も、航空機からでしか観測することが

できない。このように航空機観測は、単なる観測精度の向上ではなく、全く新しい観測量を得る手段である。すなわち、地球科学が「新しい眼」を持つことになる。本研究では、ミクロ量の理解に基づく地球・気候システムの理解という、地球科学のパラダイムシフトを目指す。

本研究では地球観測専用機を導入し、10 年間の継続的観測を実施する。このことにより事例的観測ではなく、体系的な観測・研究という質的に全く新しい研究を実現する。すなわち、長期ビジョンに基づく観測・研究を可能にするとともに若手研究者の育成を実現できる。本研究では、地球温暖化の原動力である「温室効果気体」、気候変化の最大不確定要因である「エアロゾル・雲」、社会的インパクトの大きい「台風・集中豪雨」などの大気科学の重要課題について、航空機観測を推進して解決を目指す。また海水や海色(プランクトンなどの指標)の海洋観測、個々の森林やバイオマスなどの陸上植生観測などを実施する。このような地球科学諸分野の体系的な観測により、アジアや北極でどのような地球環境変化がおきている

のか、その現状把握とメカニズム解明を目指す。さらに地震・津波・洪水・土砂災害・火山噴火などの災害時において、機動的に状況を把握するための観測技術も開発し、防災・減災にも貢献する。

本研究では個々の地球科学を発展させるとともに、航空機観測を軸としてさまざまなサブシステムからなる地球をひとつのシステムとして統合的に理解するという、新しい研究の枠組みを目指す。すなわち航空機観測により現象の発見やメカニズムの理解を進め、人工衛星観測や数値モデル計算も統合化した気候・地球システム科学研究を目指す。そしてそのことにより災害の把握・予測精度の向上などを実現し、防災・減災、あるいは適応策・緩和策に貢献していく。そして SDGs への貢献、すなわち地球科学の社会的使命を果たしていくことが、本研究の出口として目指すものである。

3. 大気科学研究

本研究で特に大きな成果が期待されるのが大気科学分野であり、大気化学分野への大きな貢献も期待される。IPCC の第 5 次報告書によると、気候変化予測(放射強制力や気候感度)の最大不確定要因は PM2.5 に代表されるエアロゾルと雲である。人工衛星観測で得られたエアロゾルの大気中積分量を見ると、アジアはエアロゾルの高濃度領域となっている。しかしこれらが、地球を冷す白いエアロゾルなのか、加熱する黒いエアロゾルなのか、人工衛星観測では判別できない。エアロゾルの化学組成などのマイクロ量と、その高度分布は航空機でのみ観測可能である。

日本は最先端の大気科学観測の技術をもっている。特に、数ナノメートルから数ミリメートルまでの個別粒子の化学組成・物理特性の測定技術や、レーダやライダーによる雲・降水・乱流の三次元分布測定技術を開発してきた。そして航空機観測により、IPCC でも見過ごされてきた温暖化物質である人為起源酸化鉄が大気中に多く存在することを発見し、また大気物質を

通じて海洋生物生産に大きな人為的影響があることを、世界に先駆けて見出してきた。本研究ではこのような技術開発をさらに発展させ、また事例観測ではなく体系的な観測・研究を実施する。そして、観測の空白域であるアジアや北極ではどのような大気環境変化がおきているか、どんな物質がアジアから太平洋や北極に流出しているのか、これらのエアロゾルは雲や海洋生態系にどのように影響しているのか、という非常に重要な課題に取り組んでいく。

大気化学分野だけでなく、大気物理学・気象学でも航空機観測は威力を発揮する。地球温暖化により、強い台風や集中豪雨が増加すると予想されている。しかし過去 25 年間で台風の進路予報誤差は小さくなっているのに対し、強度予報精度は改善されていない。そこで私たちは新しいドロップゾンデを開発し、航空機を用い、世界で初めてとなる台風の目の中での高高度からの観測を実現した。そして台風のマイクロ量(力学・熱力学量の鉛直構造や雲微物理量など)の観測が台風発達メカニズムの解明や、強度予報精度の改善に資することを実証した。本研究では、航空機搭載のフェーズドアレイ・レーダなどの新しい観測技術を投入し、台風の高頻度観測を実現することにより、災害の予測精度の向上を目指す。これらは、防災・減災にも大きな貢献となる。

4. 他の地球科学分野の研究

陸上植生分野では、そのグローバル分布は人工衛星でも捉えられるようになってきた。しかし気候変化に関わる重要なプロセスや生態系サービスを支配する個々の森林の樹高やバイオマスなどのマイクロ量の広域分布は、航空機からでしか得ることができない。また航空機観測は、地上のタワー観測と人工衛星観測のスケールギャップの架け橋としての重要な役割が期待されている。

海洋分野では、例えば北極気候研究で重要な季節海氷の形成・融解過程の素過程の解明の鍵となる

100m 以下の氷盤のサイズ分布や形態の把握が重要となっている。これまでの私たちの航空機観測の結果から、氷盤の大きさが 100m よりも小さいものがほとんどの数を占めており、航空機観測の重要性が示されている。

固体地球科学分野では、合成開口レーダによるターゲットを絞った地形観測により、火山の変化や断層の変化などのさまざまな重要な情報が得られる。このように航空機観測は 100m 以下を見る、地球科学の新しい眼を提供することにより、地球の表層科学分野においても、研究の飛躍的な発展が期待される。また航空機は共通のプラットフォームとなることにより、陸上植生と大気成分の同時観測に基づく研究など、分野横断的な新しい研究の創生が期待される。

5. 無人機の地球観測利用

本研究では研究者も搭乗可能な航空機を使った観測を主軸として研究を展開するが、近年の進歩が目覚ましい無人機の地球観測利用も推し進める。JAXA の航空技術部門は固定翼や可動翼などさまざまな無人機の開発をおこなってきている。本研究では、さまざまな地球観測へこれらの無人機を活用して

いく。さらに本研究が終了する 10 年後に向けて、台風などの観測や災害時の監視を、安価で安全な無人機へと移行していくための技術を開発する。これらの開発は、産業を含めたイノベーションとなることが期待される。

6. 防災・減災への貢献

近年、台風や集中豪雨などにもなう洪水や土砂災害など、気象災害が激甚化している。またこれらの気候変化と関わる気象災害以外にも、東日本大震災（地震・津波）や御嶽山の火山噴火のような自然災害でも、人命や財産の大きな損失がおきている。このような状況に対し本研究では、第一に、先端的な台風・集中豪雨などの研究により災害予測精度の向上を目指す。第二に、災害時に機動的に状況を把握する航空機観測の技術開発を進める。これらの観測・研究により、防災・減災に貢献していくことを目指す。

また乱気流を検出可能な航空機搭載用ドップラライダーなど、航空機の安全運用にも貢献できる航空機搭載可能な測定器の開発・実証試験なども進めていく。

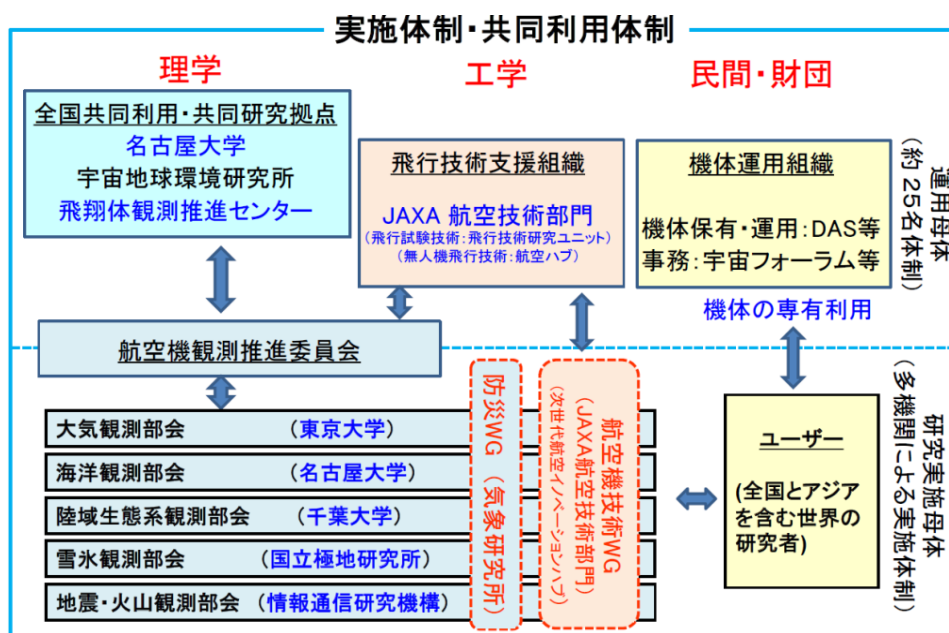


図2. 実施・運用体制

7. 実施体制

全国共同利用・共同研究拠点として認定された名古屋大学の宇宙地球環境研究所 (ISEE) に、本計画の中核機関となることを想定して、飛翔体観測推進センター (以下、飛翔体センター) が設置された。この飛翔体センターが、航空機観測・共同利用の運用母体となる (図2)。また JAXA の航空技術部門がその長年の知見を生かして参画する。航空機は民間企業が保有する機体を専有利用する。このように本研究は、理学と工学を融合させ、また民間を活用できるところは活用した体制で実施する。

本研究では、学術的に優れた観測研究を公平に支援するために、全国のさまざまな分野の研究者からなる航空機観測推進委員会 (以下、推進委員会) を ISEE に設置する。そして飛翔体センターと連携して、長期的な視点から航空機観測研究全体を統括・推進する。推進委員会の下には各分野の観測部会を設置し、これまで航空機観測の経験がない全国の研究者を支援していく。また観測部会を横断した形で、「防災ワーキンググループ (WG)」と「航空機技術 WG」を設置し、気象研究所と JAXA 航空技術部門がそれぞれ取りまとめを行う。

これらの実施体制は、共同利用研究船を過去 50 年以上にわたって運用してきた、東京大学大気海洋研究所のものを参考に構築した。このような体制によ

り、研究者の創造的なボトムアップ研究と社会貢献を実現する。

8. 運用計画と予算

観測機としては、民間企業の保有するガルフストリーム IV (G-IV) クラスのジェット機を、占有利用という形で使用する。G-IV は航続距離 6500 km (図3)、運用高度 13 km、搭載重量 3 トン、電源容量にも優れ、多様な地球観測に対応できる。また機体改修が比較的容易であることも重要なポイントである。一方で、地球観測では様々な機体を利用したいというニーズがあるため、プロペラ機や水上離発着可能な機体の利用も審査の上で支援していく。無人機の利用も審査の上で支援していく。いずれの場合にしても、ユーザーは機体運用の経費負担をすることなく観測機の利用が可能となる。これは既に実現されている、地球観測船の利用と同様である。

G-IV ジェット機を使った観測は、年間に 200 時間程度実施する。アジアと北極を中心に、年間に大型観測を 2 回と、より小規模な観測を複数回実施予定である。10 年間の長期研究計画に基づき、これまでの航空機観測実績のある大気科学を中心に、重要課題の観測プロジェクトを着実に実施し、成果をあげる。各観測プロジェクトへの参加は、推進委員会の公平な審査により採択・支援する。また新しい観測プロ

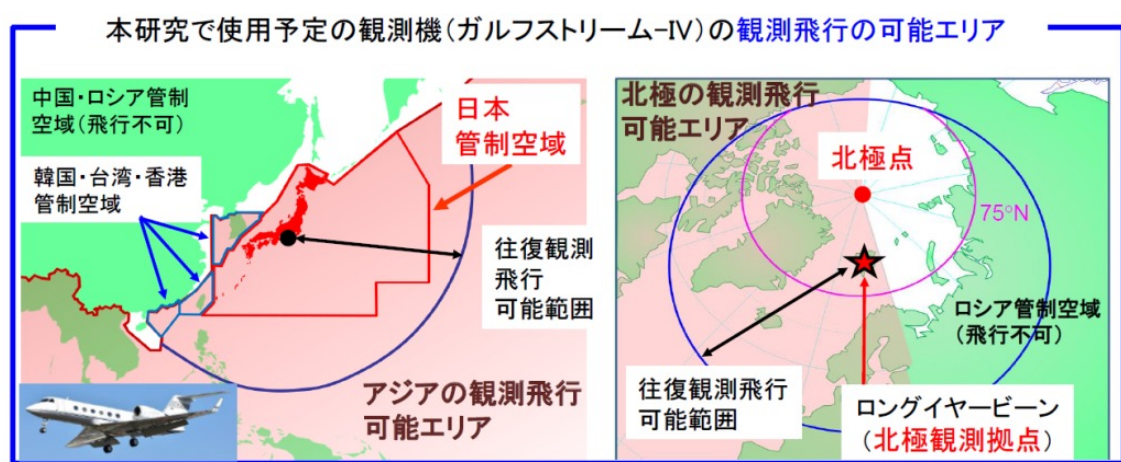


図3. アジアと北極の観測エリア

ジェクトの提案も推進委員会の公平な審査により支援していく。

予算は、10 年間で 155 億円を必要とする。G-IV をはじめとする観測機のリース・改造・運用費、無人機の改造・運用、観測機器の開発・整備、その他の諸経費(人件費やデータベース作成など)を計上している。測定器の開発・整備では、航空機搭載型のレーダ・ライダーなど、本研究で特に必要とする大型機器の整備を、推進委員会の審査のもとにおこなっていく。これらの例外を除き、機器の開発・整備や、観測のための旅費・輸送費、あるいは PD 雇用などの人件費は、ユーザーが負担する。

本計画は 10 年計画であるが、その期間に多くの成果を上げることににより、さらなる発展があることを想定している。人工衛星プロジェクトが 10 年で終わることなく、次世代の技術開発により、発展するのと同じである。10 年後には、可能なものは無人機観測に移行し、行政機関や民間企業に移行できるものはさせていく。研究者は継続的な最先端の技術開発により、時代とともに変わりえる自然科学の重要課題へと取り組んでいくことが必要である。

私たちは 24 の学協会の研究者とともに 7 年間にわたり、具体的な観測・研究計画を作成・改定してきた。すなわち、いつ、どこで、どのような観測を実施するのか、具体的な検討を積み重ねてきた。この観測計画は、以下の気象学会のホームページで公開している(「気象学会 航空機観測」で検索することも可能) <https://www.metsoc.jp/2019/03/07/14824>。このように本計画は成熟段階にあり、予算化されれば、すぐに実施可能な状況にある。

9. コミュニティーの合意と国際連携

本計画は、大型研究マスタープラン 2020 に、日本気象学会、日本大気化学会、日本航空宇宙学会の共同で提案された。また日本地球惑星科学連合(大気水圏科学セクション)をはじめとする 12 の学協会か

ら、正式な連携の表明をいただいている。本計画の立案には、24 の学協会の研究者が関わっていることは上に述べたとおりである。

気象庁からは本計画に対し、計画の実現と気象業務への活用の期待を、サポートレターという形でいただいている。また世界気候研究計画(WCRP)、世界気象機関/全球大気監視計画(WMO/GAW)、米国 NASA の地球科学部門、米国海洋大気庁の地球システム研究所など世界の 18 の機関・プロジェクトからも、本研究への強い期待をサポートレターとしていただいている。

特に近年はアジアとの連携を強化しており、韓国気象庁/国立気象科学研究所(KMA/NIMS)、ソウル国立大学、台湾中央気象局、国立台湾大学からもサポートレターをいただいている。そして日本と台湾それぞれの観測機による同時台風観測を 2018 年に実現するとともに、今後は韓国も含めた共同観測の議論が始められている。

10. 最後に

本研究では、地球科学分野が航空機という大型のインフラを持つことにより初めて可能となる大型研究を推進し、関連学会がより活力を得る原動力となることを期待している。大気化学会の皆さまには、より良い計画にしていけるように建設的な助言をいただけるとありがたい。そのためには、航空機観測の新たなユーザーの開拓が必要と考える。

第一に、航空機観測の経験がないユーザーにとっての障壁となるのが、航空機搭載機器に対する厳しい安全基準である。そこで本研究では、初めてのユーザーも機器の航空機搭載・観測が実現できるように、ノウハウをもった組織による支援を計画している。例えばダイヤモンド・エア・サービスや宇宙フォーラムといった企業・財団は、JAXA の航空機による無重力実験を 20 年近くサポートしてきている。本研究では、このような組織を活用・ご参加いただく予定である。

第二に、未経験のユーザーにとってもうひとつ障壁となるのが、機器開発・整備のリスクである。航空機搭載機器は一般に特別な開発要素が必要である。このため従来の機体をレンタルする方式では、高額な競争的資金を獲得しないと実現できない航空機観測のために機器を開発したり、購入したりすることには、リスクがあった。本研究では、少なくとも 10 年間は航空機を経費ゼロで使用することを保証するため、若手研究者も安心して機器開発にチャレンジできるものと思う。

第三に、無人機の活用である。JAXA が性能や操作性に優れた無人機を開発しているが、国際的には北極での大気観測などで無人機が活躍し始めている。日本の研究者も、その可能性をぜひ考えて欲しい。

第四に、サイエンスのアイディアの提供がある。海外の航空機観測や人工衛星観測の計画立案には、モデル研究者など幅広い研究者が関与している。航空機はプラットフォームに過ぎない。観測戦略こそがサイエンスである。口出ししていただける方を歓迎したい。

最後に、データの二次利用のユーザーの開拓もしていきたい。NASA や EU の航空機観測データベースは、数値モデル検証などで世界中の研究者が利用している。本研究でも航空機観測データのデータベース化に力をいれていきたい。

航空機観測は人工衛星観測と同様に、技術の蓄積と人材の継続的育成が不可欠である。現時点では日本の技術はエアロゾル観測などにおいて世界的な優位性があり、画期的な成果が期待できる。しかし今後は地球科学全体で計画的に技術開発・人材育成をしないと欧米やアジア諸国から遅れをとる。本研究をぜひ実現し、大気化学そして地球科学分野で大きな研究成果をあげることを期待したい。

て感謝申し上げたい。本稿で、「私たち」という言葉を使用したけど、これらも多くの研究者の方々を含めたものであることを申し添えたい。

補遺

日本学術会議は学術的意義の高い大型研究計画を体系化するために、2011 年以降、3 年ごとに「学術の大型研究計画に関するマスタープラン」を取りまとめている。この大型研究計画では、既存の科研費規模では実施できない「実施期間 5-10 年程度、及び総額数十億円 超(上限は特に定めない)の予算規模」のものを対象としている。人文社会科学を含め全ての学術分野について、各分野が必要とする学術的に重要な研究計画を選定している。マスタープラン 2017 では、179 件が「学術大型研究計画」として登録され、そこから 28 件が「重点大型研究計画」として選定された。

なお注意すべきことは、マスタープランは予算措置とは直接的な関係がないことである。マスタープランは、科学者コミュニティの代表としての日本学術会議が、計画をボトムアップ的に取りまとめているものである。文部科学省をはじめとする各省庁がどのように参考するのかは、各省庁の判断となる。ただし、文部科学省の大型予算配分時には、重点計画に選定されていることが必要条件となる傾向もあるとされる。

日本気象学会では、マスタープラン 2014、2017 へも応募したが学術大型研究計画としては登録されたものの、重点計画には採択されなかった。今後、さらに計画を良くすることにより、重点計画への採択を目指したい。また仮になかなか採択されなかったとしても、個別の競争的資金により、実質的に少しでも研究を促進できればと思う。

謝辞

本計画の作成にご尽力いただいた皆さまに、改め

原稿受領日: 2019 年 12 月 9 日

掲載受理日: 2020 年 1 月 16 日

著者所属

1. 東京大学 理学系研究科
2. 名古屋大学 宇宙地球環境研究所
3. 当検討部会は, 日本気象学会の学術委員会の下に設置されている。

*** 責任著者**

Makoto Koike <koike@eps.s.u-tokyo.ac.jp>

飛行艇を用いた臨床地球惑星科学の創成

Applying flying boat for Geosciences

角皆 潤^{1*}, 小畑 元², 谷本浩志³, 川口慎介⁴, 篠原宏志⁵, 中川書子¹, 木村勇氣⁶

「飛行艇を用いた臨床地球惑星科学の創成」が、日本学術会議マスタープラン 2017 および 2020 の大型研究計画案の一つとして採択され、またマスタープラン 2017 では重点大型研究計画案のヒアリング対象にも選定された。この計画は、船舶と飛行機の利点を兼ね備えた日本製の大型飛行艇を、海洋や大気等の新しい観測研究推進の共同利用ツールとして導入することを目指すもので、これにより、従来は実現不可能だった地球観測を実現し、世界初の新しい「臨床地球惑星科学」、すなわち現場観測と実証を基本とした新しい地球惑星科学を日本発で創始することを目指している。本稿ではその計画の概要と構想実現への課題を概観する。

1. はじめに

飛行艇とは、水面発着できる飛行機のうち、胴体部分が水面に接するように設計された機体を持つ飛行機(=滑走路と水面の双方で離発着出来る飛行機)のことで、高速移動出来る飛行機の性能と、水面上で各種作業が実施出来る船舶の性能を合わせ持っている。一般には、宮崎駿監督の映画「紅の豚」で、主人公(ポルコ・ロッソ)が乗っていた飛行機として馴染み深い。

飛行艇の最大の利点は、ある程度の広さの水面があれば、飛行場がない場所でも離発着出来る点にある。湖沼や大河川の多いカナダやアラスカ、ロシアで

は、全長 5–10 m 程度の小型の飛行艇や水上機が、移動や観光の手段として広く利用されている。「水曜どうでしょう」という、北海道のテレビ局制作の人気深夜番組でも、アラスカ・ユーコンの川下りの際に上流部への移動手段として登場した。

一方、四方を海に囲まれた日本では、戦前・戦中に飛行艇を開発・量産した川西航空機の技術が戦後新明和工業に継承され、欧米で一般的なものよりも大型の飛行艇(全長 30 m 前後)が、海上救難用という独自用途で進化を遂げた。飛行艇は(船舶に比べて)より早く事故現場に駆けつけることが出来る上に、上空から対象を観察・確認しつつ、そのまま水面に降りて救助作業を実施出来る。また日本製の大型飛行艇の特徴は、波高 3m の荒天下でも離着水可能と謳われるその性能の高さであり、この性能は他国の飛行艇の追従を許さない。太平洋をヨットで横断中に、宮城県沖約 1200 km の洋上で遭難したニュースキャスターの辛坊治郎さんを救助したのも、日本製の大型飛行艇である。ちなみに一般のヘリコプターの航続距離は 700 km 前後なので、ヘリコプターしか無かったら辛坊さんは助からなかっただろう。



図 1 大型飛行艇(新明和工業 US-2)

日本地球化学会および日本大気化学会、さらに日本学術会議 IGAC 小委員会の推薦を受け、日本学術会議が公募した、大型研究計画(マスタープラン)の 2017 および 2020 に提案した、「飛行艇を用いた臨床地球惑星科学の創成」は、この日本製の大型飛行艇を学術研究の新しい観測ツールとして活用することを企画したもので、これにより、既存の船舶や航空機では実現不可能な試料採取や観測を実現し、世界初の新しい「臨床地球惑星科学」、すなわち現場観測と実証を基本とした新しい地球惑星科学を創始することを目指している。

2. マスタープラン提案に至る経緯

この研究構想の発端は、2003 年 3 月に日本海洋学会の春季シンポジウムとして開催された「飛行艇が新しい海洋観測時代を切り開く」に遡る。当時、東京大学海洋研究所助教授だった植松光夫(敬称略、以下同じ)が代表コンビーナーとなり、平啓介、安田一郎、津田敦、角皆潤、木村伸吾、石坂丞二、明石克人、奥田章順の各氏が、その活用構想を議論した[植松ほか, 2003]。しかし飛行艇本体だけで 100 億円を超える価格と、国内に現存する大型飛行艇が全て海上自衛隊の所有で、学術目的での試用が難しい点がネックとなり、研究構想が具体化することは無かった。

そこから 9 年後の 2012 年になって、日本学術会議が大型研究計画(マスタープラン 2014)の提案を、各学会および研究機関から公募することになった。500 億円が提案の目安とされたことで、角皆らは、ここに「飛行艇」を提案することにした。2012 年 11 月に日本学術会議 IGAC 小委員会において大型研究計画に関する議論が行われ、日本気象学会が推進する「航空機」提案を IGAC 小委員会がエンドースする際に、「飛行艇」提案も一緒に盛り込むことを勧告した。しかし勧告部分は黙殺され、日本気象学会からのマスタープラン提案に「飛行艇」は盛り込まれなかった。そこで、日本海洋学会からのマスタープラン 2014 向け提

案の一つとして、同学会内の将来構想委員会化学系 WG 経由で、「飛行艇」を提案した。既に日本海洋学会からは別の 2 計画の提案が決まっていたが、当時各学会に最大 3 件までの提案が許容されていたので、この 3 件目としての推薦を申請した。しかし「飛行艇」提案は同学会の幹事会における議論を経て不採択となり、「飛行艇」提案はマスタープラン 2014 にエントリーすることが出来ずに終わった。

そこで次期の大型研究計画(マスタープラン 2017)に捲土重来を期し、ボトムアップでマスタープランを議論していた日本地球化学会に推薦母体のターゲットを変更した。2014 年 4 月に日本地球化学会が主催した地球化学将来構想検討会(タスクフォース合同会議)において、飛行艇観測の推進を「大気・海洋分野」の最優先課題として提案し(提案者:角皆潤, 川口 慎介, 小畑 元), 引き続き同年 9 月の日本地球化学会年會時に開催された特別セッション「地球化学を先導する研究計画検討会」にて飛行艇観測の推進を最優先課題として提案して了承され、晴れてマスタープラン 2017 向けに、日本地球化学会が提案する課題として「飛行艇」が採用された(ただし日本地球化学会は、大阪大学が中心になって地球惑星科学領域に提案する「マクスペクトロメーターで拓く宇宙地球生命科学」の提案母体にもなるため、「飛行艇」は「理学・工学融合領域」で提案することになった)。また 2016 年の申請直前には、日本学術会議 IGAC 小委員会と、日本大気化学会の両方から推薦を獲得し、これらが日本地球化学会とともに提案母体となった。その結果、日本学術会議マスタープラン 2017 の大型研究計画(計 280 課題)の一つとして採択され、また重点大型研究計画案のヒアリング対象(計 65 課題)にも選定された。しかし重点大型研究計画(計 28 課題)には採用されなかった。

なお、2017 年には JpGU-AGU Joint Meeting のセッションの一つとして「飛行艇を用いた臨床地球惑星科学の創成」を開催したが、その詳細は「大気化学研究」で報告済みである[角皆ほか, 2017]。



図 2 飛行艇で実現する研究の構想図

3. 研究計画の概要

この研究計画は、学術観測用の大型飛行艇を導入し、その優れた機動性を生かした観測研究を、海域を中心に実現することと、これを整備・運用する共同利用機関を設置することを目指している。飛行艇を導入することで初めて実現できる研究としては、①大型の「ジオイベント」の発生に即応した初動観測研究、②地球環境変化の持続的超高精度モニタリング研究、③次世代型三次元地球観測研究、が挙げられ、最終的に「臨床地球惑星科学」、すなわち現場観測と実証を基本とした新しい地球惑星科学を日本発で創始することを目指している。

①の大型「ジオイベント」としては、巨大地震や火山噴火、台風、竜巻、隕石落下、大型タンカー座礁、油田事故、原発事故等が挙げられ、これらの発生に即応した初動観測を実現することが本研究計画の第一の目的である。このような未経験の事象・事件が突発的に発生した時、科学者が社会から求められるのは、学術的に正確な見解を迅速に提供することであり、これを実現するには、現場で観測データや試料を迅速に入手する必要がある。飛行艇は、これを海域で実現するのに最も有効で、かつ、ほとんど唯一の手段と言える。

②は、海域定点における高頻度時系列観測を実現したり、陸上の大型・特殊分析機器や施設を用いて海域採取試料を超高精度定量したりするもので、これも機動性に優れた飛行艇を導入することで、初

めて実現可能となる。さらに海域長期自動観測装置 (Argo や海底地震計など) も②の目的を達成する上で有用であるが、飛行艇はこれらの広域設置・回収作業を最も効率的に実現するツールとなる。

③は、その具体例として、火山島や岩礁、流氷、極域等の研究が挙げられる。飛行艇を用いて上空から広域的に観測すると同時に、飛行艇を着水させて上陸観測や海洋内観測を実現することは、飛行艇以外で実現することは難しい。さらに大型海洋生物や特定水塊、漂流ゴミ (マイクロプラスチックを含む) などを追跡観測することも、飛行艇なら実現出来る。

4. 学術的意義

もし今、東シナ海 の海底から突発的にガス噴出が起これ、大量の気泡が海面上に到達している現象が発見されたとしよう。噴出するガスの主成分は何か、またそのガス噴出の原因や大気への放出フラックス、海洋生物や大気環境への影響、周辺を航行する船舶や航空機の安全性等に対して、広く関心が集まると思われる。しかしこれを見極めるために外洋で観測中の研究用の観測船を呼び戻し、装備や人員を入れ替えた上で東シナ海に向かわせた場合、現場で観測を開始するまで一ヶ月前後かかるだろう。これは「海底からのガス噴出」を、「宇宙からの隕石の落下」や「核燃料運搬貨物船の沈没」に置き換えても同様のことが言える。

これに対して、飛行艇があれば、このような突発性の「ジオイベント」の発生に即応した初動観測を数日以内に実施することが可能である。これまで得られたことの無いデータを取得することが可能で、大型「ジオイベント」に対する学術的知見を深めることが出来る。また迅速な実態把握を通じて、研究者に対する社会からの要請に応えることが出来る。

また飛行艇は一般のジェット機と比べて低速・低高度飛行が可能なので、単に航空機として見ても、特に対流圏の大気化学研究では利点が多数ある。例えば幅 200 m の汚染気塊を観測する場合、700 km/h

のジェット機だと 1 秒で通過してしまいが、100 km/h の飛行艇なら、7.2 秒間観測出来る。

さらに、飛行艇は、海洋域における研究を遂行・実現する上で必要な各種コストを削減することが出来るため、海洋学をはじめとした各種研究の活性化も期待出来る。例えば、飛行艇は、現状では観測船を用いて約一ヶ月かかる海洋観測や大気観測を、一日で終了させることが出来る。研究者の長期出張は年々実現困難になっており、観測に所要する時間が削減出来るのは非海洋分野の研究者にとって魅力である。結果として実験室レベルで高い分析・解析技術を保有する優れた非大気・海洋分野の研究者の大気・海洋分野への参入を促進することになるため、国内の科学全体に利益をもたらすことが出来る。

これまで大型飛行艇を地球惑星科学研究に利用した前例は無く、実現すれば本提案が世界初となる。これによって諸外国が観測に使用している船舶や航空機では実現不可能な試料採取や観測が実現し、世界初の新しい「臨床地球惑星科学」、すなわち現場観測と実証を基本とした新しい地球惑星科学を日本発で創始することを目指す。また観測船に比べて機動性に勝る飛行艇の導入で、観測用船舶の機能を補完することも目的の一つとしている。

5. 実現への課題

まず「飛行艇」観測実現の課題は、(当然ながら)費用である。飛行艇本体(120 億円)はもちろん、飛行艇本体に収納して観測に使う小型観測船や、観測機器、整備場および管理棟の建設費等、どう少なく見積もっても 150 億円程度の設備費が初期投資で必要になる。さらに飛行艇を運用するのに、年間 10 億円程度は必要になる。ただ一般の観測船の導入・運用でも同程度の金額は必要で、総経費が 600 億円を超えた掘削船と比べると、むしろかなり安い。また飛行艇は 3 名で操縦可能で、観測も日帰りが基本なので、観測船と比較すると人件費はかなり低く抑えられる。「飛行艇」を導入することで従来出来なかった研

究や、そもそも世界に前例の無い研究が実現出来ることを考えると、観測船や航空機と同じ土俵で議論出来れば、この課題は十分克服出来ると思う。

ただ課題は他にも沢山ある。その中でも最大のものは、地球惑星科学を中心とした研究者コミュニティの理解を得ることである。事前ヒアリング等と呼ばれ、「飛行艇」提案の内容を説明させていただく機会が多いのだが、地球惑星科学系のコミュニティで説明すると、かなりの数の批判が寄せられる。それが学術面に関する批判であれば喜んで受けて立つところだが、主たる批判は、飛行艇の運用で海上自衛隊と協調する必要がある点であったりとか、受け皿組織がまだ設立されていない点であったりとか、大型飛行艇を用いた観測の実績が一切無い点であったりとか、航空機や観測船と共倒れするとか、もっぱら運用・運営面に関する批判ばかりで、非常に残念である。後に詳しく述べるように真の敵はコミュニティの外にあり、またそもそも事前ヒアリングを開催した目的は、各提案をブラッシュアップすることにあつたはずなのだが、これでは学術面に関する議論は深まらないように思う。新しい研究プロジェクトの獲得が、研究組織の維持に直結している機関が存在することが原因かもしれないが、そうした理由で学術的な議論を避けているようでは真の敵には勝てない。

そして最大の課題は、日本学術会議が公募する大型研究計画(マスタープラン)という、制度にもある。まず、仮にマスタープランで重点大型研究計画として採用されても、それをもって予算が措置されるわけでは無い。例えば、マスタープラン 2014 で、地球惑星科学系で唯一重点大型研究計画として採用された提案も、(私達が知る限り)未だまとまった予算は獲得していない。では何のためにマスタープランを募集し、審査しているのかと言うと、日本学術会議の総合工学フロンティア部会長だった川口淳一郎博士が、マスタープラン 2017 の事前ヒアリングの冒頭で、その答えに相当する内容を率直に述べられていたので以下に紹介する。「大型研究機関が立案し、文科省も認

めた大型研究計画が、財務省の段階で落とされる事例が多くなった(以前はそんなことはなかった)。その際必ず問題になるのが、本当に関係する科学者コミュニティの中でその研究計画が必要とされ、また本当に関係する科学者コミュニティが優れた研究計画と認めているのか、という点である。そこでこのような研究計画に対してコミュニティのお墨付きを与え、予算化を正当化する根拠にしてもらうために、マスタープランを公募している」。ここで言う大型研究機関とは、旧国立研究所系の研究機関が基本で、百歩譲って大学の附置研究所であろう。つまり「飛行艇」のようなボトムアップ型の提案は端からマスタープランとしてはお呼びでは無く、大型研究機関が出した提案が勝利する際に、その勝利に箔を付けるための「かませ犬」でしかないと解釈することができる。ちなみに先に「もっぱら運用面に関する批判ばかり」寄せられると書いたが、これはマスタープランそのものが各提案を評価する際に、運用・運営面に関する評価を重視していることによる。科学者の端くれとして、まず学術面での優劣を議論すべきだと思うのだが、学術面と同等かそれ以上に運用・運営面を重視するあたりに、大型研究機関が提案した研究計画を優遇したい思惑が現れているように思う。ただし、だからと言って「飛行艇」の提案を取り下げるべきとは考えていない。2003年に議論した「飛行艇」提案が2012年まで眠っていたことから明らかなように、マスタープラン以外にこの計画に光を当てられる舞台は存在しない。また「かませ犬」であっても提案し続けることで、実現に向けて大きく動き出す可能性はゼロでは無い。シルベスター・スタローン脚本・主演の映画「ロッキー」で、主人公ロッキー・バルボアは偶然めぐって来た世界チャンピオンとの対戦機会を迷いながらも受け入れ、圧倒的な実力差を跳ね除けて善戦した。最後は判定で敗れはしたが、ロッキーも映画もまたスタローン自身もアメリカン・ドリームを体現した。「ロッキー」を手本に挑戦し続けたいと思う。

そして、最後に残る一番大きな課題は、分野外の

真の敵(ボスキャラ)との戦いである。その具体例としては、「カミ〇カンデ」とか、「量〇コンピュータ」とか、「iP〇細胞」とかと言った超有名どころが対戦相手として登場する覚悟をしておくべきで、これらと比較しても遜色のない提案で無いと、最終目標である予算措置にはたどり着けない。私達が運用・運営面より、学術面を重視して評価して欲しいと思っているのも、ここに理由がある。

6. おわりに

実は「飛行艇」提案は、日本気象学会の「航空機」とマージするように各方面から要請され、一度はこれを受諾することも考えたが、最終的にお断りした。「飛行艇」を通じてこのマスタープランに関わり、「飛行艇」以外の大型研究計画を聞く機会を多数得た結果、学術的に未熟な提案や、散漫な内容の提案が数多いことを知ったことが、理由の1つにある。財務省でなくとも、これに何百億円も投入する気にはならない提案が多いというのが、失礼ながらも正直な感想である。おせっかいかも知れないが、地球惑星科学系の諸提案には、「かませ犬」である「飛行艇」を学術面で一蹴するような提案になって欲しい。そうでなければ、真の敵に勝てないと思う。

さらにもう1つ理由があるとすれば、「飛行艇」観測の実現には、時間がかかると思い至ったことにある。研究者は百人百様で、ボトムアップの提案を短期間でまとめるのは不可能である。また新しい研究プロジェクトの獲得が研究組織の維持・拡大に直結している研究機関は、必死になって次々新しい提案を出して来るだろうから、「飛行艇」観測を実現するには、コンペや議論の機会があれば喜んで顔を出し、少しずつ評価を高めていくしか無い(ロッキーのように・・・)。

なお、これを読んで、「飛行艇」計画に賛同していただける方があれば遠慮なく声を掛けて下さい。仮に「飛行艇」が実現しても、「研究費の獲得」とか、「研究組織の維持・拡大」とか、「高額機器の購入・更新」とか、「引退後の就職」とか言ったような直接的な恩恵

には結びつかないと思いますが、地球惑星科学系の
科学者人生・研究者人生を全うするモチベーション
が高まることはお約束します。

7. 参考文献

植松光夫, 平啓介, 奥田章順 (2003), 飛行艇が新しい海洋
観測時代を切り開く, *海の研究*, 12(5), 517-527.
角皆潤, 植松光夫, 谷本浩志, 篠原宏志 (2017), JpGU-
AGU2017「飛行艇を用いた臨床地球惑星科学の創成」
セッション開催報告, *大気化学研究*, 37, 037N04.

原稿受領日: 2019 年 12 月 2 日

掲載受理日: 2019 年 12 月 17 日

著者所属:

1. 名古屋大学大学院環境学研究科
2. 東京大学大気海洋研究所
3. 国立環境研究所地球環境研究センター
4. 海洋研究開発機構 超先鋭研究開発部門
5. 産業技術総合研究所活断層・火山研究部門
6. 北海道大学低温科学研究所

* 責任著者:

Urumu Tsunogai <urumu@nagoya-u.jp>

「衛星を用いた全球地球観測システムの構築」提案における 短寿命気候汚染物質に関する新衛星観測ミッション計画に ついて

New satellite mission planning on short-lived climate pollutants within a grand proposal “Development of the global earth observation system using satellites”

笠井康子^{1*}, 金谷有剛^{2*}, 大気環境衛星検討委員会

「日本学術会議大型研究計画:マスタープラン 2020」に提案された、「衛星を用いた全球地球観測システムの構築」提案と、その提案内に含まれた大気化学のミッション計画について紹介する。大気化学ミッションは、平成 30 年度版「地球観測グランドデザイン」での早期実現ミッション上位に選ばれたことから、全体提案でも取り上げられたもので、短寿命大気汚染物質 SLCP を数キロメートル級の水平分解能、日中 10 分毎スケールで計測する将来の静止衛星へと向かうものである。このミッションにより、健康社会・脱温暖化を導き、大気汚染天気予報を可能にすることを目指している。具体的には、①毎時計測・発生源ピンポイント計測(数キロメートル級)を実現する衛星センサを最新技術で新たに開発し、②世界の衛星網を結ぶ同化解析等により、地球大気化学の非線形性や輸送過程等の未解明現象を科学的に解明し、③人間活動の実時空間スケールで発生源を評価し、温暖化・健康影響を和らげる確かな道筋を提案するものである。

1. はじめに

日本大気化学会・大気環境衛星検討委員会では新規衛星観測計画案を検討し、その実現を目指して、地球観測衛星や宇宙利用に関する公募機会や、関連の委員会等へのインプットを続けている。今回の「日本学術会議大型研究計画:マスタープラン 2020」もその有効な機会と捉え、「大気汚染天気予報を可能にする静止衛星」の提案を準備し、最終的には地球観測衛星計画全体を束ねた「衛星を用いた全球地球観測システムの構築」に合流し、日本大気化学会が共同提案母体に加わった。その経緯や所感等は後半に補足的に触れるとして、本稿ではその全体計画の概要と、その一部としての大気化学の提案内

容について中心的に述べる。なお、「衛星を用いた全球地球観測システムの構築」全体計画の主提案母体は「今後の宇宙開発体制のあり方に関するタスクフォース会合リモートセンシング分科会(以下 TF;国内 25 学協会)」で事務局を務める日本リモートセンシング学会で、取りまとめにご尽力された中島映至先生、祖父江真一氏、六川修一先生、本多嘉明先生、岩崎晃先生に敬意を表したい。また、2 節はその取りまとめ文書から多くを抜粋させていただいて構成したものであることを付記したい。

2. 「衛星を用いた全球地球観測システムの構築」 全体計画について

本計画は、我が国が早期に実現すべきミッションとして TF が選定し、平成 30 年度の「地球観測グランドデザイン」に記載された「5 ミッション」に、既に宇宙基本計画工程表に記載されているミッション（高分解能光学、SAR、GOSAT、静止気象衛星など）の継続等も含め、包括的な観測システム構築を目指すものである。ここで「5 ミッション」とは表 1 に示す(A)～(E)のことで、大気化学の計画は(C)に位置づけられている。ミッションの選定は、世界の地球観測衛星の将来動向の調査を行い、日本の衛星の強みを生かした将来ミッションの方向性を検討したうえで(TF 地球科学研究高度化ワーキンググループ, 2017), パリ協定や IPCC 等の国際的な枠組みに我が国がどう貢献するか等を考慮しながら進められた。全体的に、地球規模の気候変動等のさまざまな社会課題の解決に資することを目的として、基礎情報となる地球物理量を観測し、データ利用を研究・社会両面で推進するものとなっている。学術的価値は、様々な物理量が相互に影響しあう複雑な地球システムに我々が適応するために、その変動を予測して対応することが重要であることから、気候・気象モデルをはじめとする地球システムのモデルの不確実性を低減するのに必要不可欠な、衛星による全球観測システムを構築する点に置かれている。社会的価

値としては、気象数値天気予報の精度向上を通じた災害による利益損失低減、海面水温や海色等の漁業者利用による経済効果等、降水・土壌水分等を用いた耕作地監視による食糧安全保障などが挙げられ、国連の Sustainable Development Goals (SDGs) の多くの目標にも応えるものである。こうした計画は、米国の Decadal Survey や欧州の Copernicus 計画などを踏まえ、国際協力・調整等も視野に入れながら、また、ボトムアップの戦略的な提案を考慮して策定すべきものである。TF はこうした戦略を推進すべく、上述の「地球観測グランドデザイン」を制定し、ミッションを選定しているもので、今回はそのプロセスを経た初めてのマスタープラン提案となった。また、日本学術会議地球惑星科学委員会でもとめられる大気水圏科学分野の「科学・夢ロードマップ」でも、衛星観測は学術研究の新展開や新たな社会的価値の創造に不可欠であると指摘されている。衛星観測は科学だけではなく「実態把握」という側面から社会的な生活基盤になりつつある。

本計画は、将来に向けた地球観測「5 ミッション」を含む包括的なシステム構築の総経費のため 1,000～2,000 億円規模とかなり大型のものとなった。ここではそれらすべてを要求することはないが、ロードマップの基本を示すことは重要である。

表 1 平成 30 年度版「地球観測グランドデザイン」に早期に実現すべきと記載されている 5 つのミッション。これらのうち(C)が大気化学の衛星観測計画である。

記号	ミッション名	目的
(A)	地球規模の気候変動・水循環メカニズム解明に関するミッション	現在運用中の AMSR2 による全球水循環物理観測を継続・発展させるとともに、観測周波数帯を拡張した後継センサ(AMSR3)の開発・運用により、高緯度の固体降水(降雪量)プロダクトを提供する。
(B)	森林バイオマス推定のためのミッション	植生ライダー MOLI の ISS 搭載による軌道上実証、並びに他センサとの統合利用による森林バイオマス推定高精度化の実証を行う。
(C)	短寿命気候汚染物質の削減にむけたミッション	分光観測シナジーと ISS 搭載等による水平分解能向上により、大気汚染と気候変動の双方に複雑に関係している短寿命気候汚染物質(SLCP)のインベントリ把握とその削減を目指す。
(D)	雲・降水過程の解明に関するミッション	日本の強みである雲降水レーダ観測(DPR・CPR)の高機能化により、気象予測における最大の不確実要素の一つである雲降水システムについて、その動的な情報取得と気候変動による変化の把握を全球規模で継続する。
(E)	全球放射強制力や生態系変動の監視・解明に関するミッション	SGLI の継続として、光学(近紫外～熱赤外)イメージャにより長期・継続的な定量的モニタリングを行う。

もちろん、基本はこれから学会の中で議論して正しい方向を一緒に目指すものである、ミッションごとに実施機関と実施体制についても明確化されてきている。

3. 「大気汚染天気予報を可能にする静止衛星」の提案について

上述の(C)「短寿命気候汚染物質の削減にむけたミッション」とした包括的な計画に関し、より具体性を持たせるべく、大気環境衛星検討委員会で世界的な動向を踏まえつつ議論した結果、今回の応募では「大気汚染天気予報を可能にする気象衛星—健康社会・脱温暖化を導く革新型衛星」とのタイトルのもと、将来的に静止衛星からの観測へと進む方向性をハイライトした提案とした。

短寿命気候汚染物質 (SLCP, ここでは対流圏オゾンと前駆物質 (NO₂ 等), ブラックカーボン, PM_{2.5} やメタンを想定) は、年 900 万人の大気汚染早期死亡と 4 兆ドルの経済ロスを起こしており、今世紀末の 4 °C の気温上昇を緩和する重要方策の鍵となっている (図 1)。そこで、本提案の目的は、SLCP を時間分解能 10 分間隔で観測する革新的な静止衛星観測を実現することで、未知プロセスの科学解明・発生源特定などの科学的発見、グローバル問題 (大気汚染・地球温暖化両問題) の

解決、そして SLCP に関連する社会的課題を解決することとした。具体的な内容としては、①毎時計測・発生源ピンポイント計測 (キロメートル級) を実現する衛星センサを最新技術で新たに開発し、②世界の衛星網を結ぶ同化解析等により、地球大気化学の非線形性や輸送過程等の未解明現象を科学的に解明し、③人間活動の実時空間スケールで発生源を評価し、温暖化・健康影響を和らげる確かな道筋を提案するものである。以下①～③について詳述するとともに、学術的意義、社会的意義等を示す。

①新規センサ・アルゴリズム開発については、低軌道における紫外・可視イメージング分光計の概念設計が終了し[Fujinawa et al. 2019], これまでに実施してきた静止衛星での性能評価検討 (GMAPAsia サイエンスプラン, Committee on Atmospheric Environment Observation Satellites, 2012) と合わせて、実現可能性が十分であることを示した。方式としては回折格子型のイメージング分光で、下方視のジオメトリで地表面付近での太陽反射・散乱光を分光し、二次元の大面积 CMOS アレーセンサに投影することで、空間一次元方向の同時分光計測を行い、トラック方向に掃引すること (プッシュブルーム方式) で面的に連続な情報を得るものである。都市域や郊外域に存在する NO₂ を精度よく計測するために必要な波長範囲や分解能 (425–497 nm, 約 0.4 nm) についても最適化され、高度 300 km 程度の低軌道からは 2 km 四方以下の空間分解能での計測が可能であることが示されている。静止衛星からの場合は、空間一次元方向の計測 (たとえば南北方向) を東西にスキャンすることで同様の計測が可能となる。静止軌道高度では信号光強度が弱まるが、その効果を打ち消すように瞬時視野当たりの露光計測時間を延長し、また発電所等の局所発生源や都市域など、重点計測エリアを絞ることなどによ

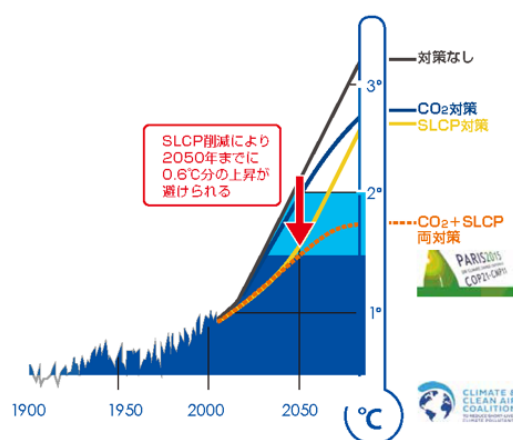


図 1 SLCP 排出削減により期待される温暖化の緩和効果 [CCAC, 2017]。

り、低軌道と同程度のキロメートル級計測が可能となることを見込まれる。静止衛星からの観測はすでに米国の TEMPO や韓国の GEMS でも計画されているが、キロメートル級での計測にまでは至っていない。本研究では S/N 比の更なる向上などにより、キロメートル級の水平解像度を達成し、局所的な個別発生源からの排出量推計の検証までを可能としてゆく計画である。

②時空間解像度が飛躍的に向上した衛星データ科学的・社会的利活用法については、全体構想を図 2 に示す。同化技術に関しては、アンサンブルカルマンフィルター法による NO_2 やオゾン等の衛星データ同化[Miyazaki et al.,2017; Sekiya et al., 2018]など、世界最高の技術がすでに国内で確立しており、反応性の高い物質などについても、化学的な消失効果まで考慮して、衛星で計測された濃度から排出量を最適に推計することが可能とな

ってきた。たとえば、中国やインド、米国での排出増減を宇宙から監視し、政策の効果までを評価実証することが可能な時代がすでに到来している。この技術を全球規模だけでなく個別発生源にまで拡張して応用することによって、より正確な排出の実態を明らかにすることができる。さらには、オゾンや $\text{PM}_{2.5}$ といった、化学反応を経て二次的に大気中で生成する物質の 3 次元的な濃度分布についても、同化モデルによって物理化学の方程式に従いつつ最適に推定することができ、「再解析マップ」として可視化することができる。たとえばオゾンや $\text{PM}_{2.5}$ がもたらす健康リスクを精度よく評価できるようになるほか、先に述べた排出量との関係性を利用して、個別発生源との因果関係まで明らかにすることができるようになる。こうした方法で、政府や自治体による健康管理目標に応じた施策づくりをサポートすることが可能となる。健康だけでなく、気候変動に与える物



図 2 時空間解像度が飛躍的に向上した衛星データ科学的・社会的利活用例。文部科学省・宇宙航空科学技術推進委託費プロジェクト(H27-29 年度)「キロメートル級分解能を備えた新世代大気汚染観測衛星データの科学・政策利用研究:オゾン・ $\text{PM}_{2.5}$ 問題解決へ向けて」で作成したパンフレットより[https://ebcrpa.jamstec.go.jp/~yugo/km_airpoll_sat/index.html]。

質ごと・発生源ごとのインパクトも定量評価可能となり、国際交渉や国内での削減対策を効果的に進めるための科学的なエビデンスを提供することができるようになる。上述のとおり、オゾンやエアロゾル（ブラックカーボンや微粒子等）はSLCPとして気候変動を大きく左右する物質であり、また現状ではCO₂よりも削減に取り組みやすい物質であることから、衛星観測を利用した科学的知見の獲得と効果的な対策づくりに、世界的な注目が集まりつつある。学術研究の深化の点では、大気化学の心臓部ともいえるべきOHラジカルの収支に関わる化学反応系・理論方程式を確立することが究極目標の一つである。そのため、高解像度、10分毎計測をホットスポットごとに行い、得られた濃度の詳細データから、未知反応の同定などを含む、方程式系の診断と確立を進める。大気化学の方程式系は、都市域や個別発生源の周辺において、数キロメートルの空間スケールで強い「非線形性」を示すことが知られているが、その性質に関する診断はこれまでの粗い空間解像度の衛星観測では実現されてこなかった。キロメートル級計測によりこの心臓部の診断が初めて実現することとなり、極めてインパクトが大きい。

③以上のように、世界で初めてキロメートル級での実時間計測を実現することにより、個別発生源からの排出量や化学過程の解明、物質収支や健康・気候影響に関する因果関係の解明など、学術的・社会的に重要な知見が収集可能となる。人間活動に由来し、人間生活に影響する地球環境変化が理解されるようになるとともに、図3に示すような好循環サイクルで、温暖化・健康影響を和らげる確かな道筋を提案できる。また、デジタル情報社会でのサイバー空間における活用を目指し、生活スケール（学区レベル）でのきめ細かい「化学天気予報情報」をスマホなどの携帯端末向けにリアルタイムで提供することなども可能となり、Society5.0にも貢献するほか、運動会実施の可否などの生活に密着した適切な判断も可能となる。

実施体制は、ミッションへの責任の果たしやすさの観点で、情報通信研究機構、海洋研究開発機構、国立環境研究所といった国研が中心となり、宇宙航空研究開発機構や大学等が共同する形を想定した。予算規模については、衛星センサとして10億円程度を見込んだ。



図3 SLCP 衛星観測により期待される、排出削減に関する科学と社会の好循環サイクル。

4. 経緯と所感、今後へ向けて

今回のマスタープラン公募締切 2019 年 3 月に先だって、調整の意味も含めて行われた 2018 年 12 月のヒアリングでは、大気化学の上記の計画を全体計画とは独立に提出した経緯があった。課題ごとにヒアリング時間が配分されるため、多くの説明時間を頂戴し認知度を高めることができたことはメリットであったが、その一方で、同時に提案された衛星全体計画に含まれるべき提案ではないかとの意見もあった。逆に、全体計画側では各ミッションの説明時間がやはり足りず、また予算規模も特別に大型となることから、個別に提案することのほうが望ましいとする意見もあった。そのため判断は難しかったが、大気環境衛星検討委員会で議論し、最終提案では衛星全体計画に合流することとした。2018 年 12 月ヒアリング時点において、広いコミュニティ全体の合意性が見えにくい、社会的意義は認められる一方で学術的意義が見えにくい、などの意見が付されたことも判断材料となった。大気汚染による健康影響など昔のことなのではないかとの想定外の意見もあり、今後はさらに多くの機会を見出して認知度を高め、学術的意義の強調にも配慮しつつ科学界に訴えていく必要があることを強く感じた。

今後のマスタープラン提案機会でも、高水平分解能のメリットを強調し、軸がブレない形での提案を継続したいと考えている。その一方で、国策側で進められてきた温室効果ガス観測技術衛星 GOSAT、GOSAT-2 の後継機 (GOSAT-GW) では、大規模排出源の監視が目的に掲げられ、その仕様策定において、エネルギー燃焼起源の CO₂ 排出量推計向上に資するとの観点で、SLCP 類である NO₂ の衛星観測が計画されている。我々の構想の一部を GOSAT-GW で実現し、実力を蓄積しつつ、静止衛星等を含むさらなる今後の展開に関しての提案を継続したいと考えている。こうした新たな大気化学衛星ミッションへ、意欲ある皆様のご参加をぜひ歓迎したい。

5. 参考文献

- Climate and Clean Air Coalition (2017), <https://www.ccacoalition.org/en/content/benefits-mitigating-short-lived-climate-pollutants#&gid=2&pid=1> (2020 年 1 月 10 日閲覧)
- Committee on Atmospheric Environment Observation Satellites (2012), Science plan for Geostationary mission for meteorology and atmospheric pollution in Asia (GMAP-Asia), Japan Society of Atmospheric Chemistry, pp.77.
- Fujinawa, T. et al. (2019), Concept of small satellite UV/visible imaging spectrometer optimized for tropospheric NO₂ measurements in air quality monitoring, *Acta Astronautica*, 160, 421–432.
- Miyazaki, K. et al. (2017), Decadal changes in global surface NO_x emissions from multi-constituent satellite data assimilation, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 807–837.
- Sekiya, T., K. Miyazaki, K. Ogochi, K. Sudo, and M. Takigawa (2018), Global high-resolution simulations of tropospheric nitrogen dioxide using CHASER V4.0, *Geosci. Model Dev.*, 11, 959–988.
- TF 地球科学研究高度化ワーキンググループ (2017), 地球観測の将来構想に関わる世界動向の分析, 気象研究ノート (日本気象学会), 234, pp.1–74.

原稿受領日: 2020 年 1 月 11 日

掲載受理日: 2020 年 1 月 20 日

著者所属:

1. 情報通信研究機構
2. 海洋研究開発機構

* 責任著者:

Yasko Kasai <ykasai@nict.go.jp>

Yugo Kanaya <yugo@jamstec.go.jp>

水溶性二次有機エアロゾル生成に対する雲霧水および潮解エアロゾル水中反応の重要性

Importance of aqueous reactions in cloud/fog droplets and deliquescent aerosols for the formation of water-soluble secondary organic aerosols

秋元 肇^{1*}

大気中の二次有機エアロゾル (SOA) に関しては近年多くの研究が蓄積されてきたが、その生成過程に関してはまだ不十分な知見しか得られていない点も多く、例えば PM_{2.5} の抑止に重要な前駆体 VOC 寄与率の推定などに大きな不確定さが残っている。本総説ではそのような課題の一つである雲霧水やエアロゾル中の水相反応による SOA の生成についての知見をまとめた。本稿では霧水中で同定されている有機化合物、大気水相反応の実験室的研究について紹介した後、大気水相反応起源 SOA の野外観測とモデル研究についてのレビューを行った。大気水相反応に関しては雲霧水中に加えて潮解エアロゾル水中の反応が重要と考えられており、両者の相対的重要性などに関する知見についても触れる。

1. はじめに

大気中の二次有機エアロゾル (secondary organic aerosol, SOA) に関しては、近年膨大な数の論文が発表されているが、その化学的性状や生成過程に関してもまだ不確定な事が多い。そうした問題の一つが、雲霧水およびエアロゾル水中の水相反応による SOA の生成である。

大気中に見出されているサブミクロン粒子中の SOA は、水溶性有機炭素 (water-soluble organic carbon, WSOC) と水に不溶性の有機炭素 (water-insoluble organic carbon, WIOC) (それぞれ水溶性有機物 water-soluble organic matter, WSOM, 水不溶性有機物 water-insoluble organic matter, WIOM の用語も用いられる) とに大別され、それらの代表的化合物に対する分類が Saxena and Hildemann [1996] によってなされている。WSOM に含まれる

化合物には、低級モノカルボン酸 (C₁-C₄)、ジカルボン酸 (C₂-C₆)、低級カルボニル化合物 (C₁-C₄)、低級アルカノール (C₁-C₄)、芳香族アルコール、ポリオール (C₂-C₇)、ポリグリコール、ケトカルボン酸 (C₃-C₅)、エーテル (C₂-C₄)、ヒドロキシジカルボン酸 (C₂-C₄)、有機硝酸エステル、アミン、アミノ酸などがあり、一方、WIOC 化合物としては、高級 n-アルカン (C₁₀-C₃₄)、高級 n-アルカン酸およびエステル (C₉-C₃₀)、高級 n-アルカノール (C₁₀-C₃₅)、高級アルデヒド (C₉-C₁₄)、ジテルペノイド酸 (ジヒドロアビエチン酸など)、芳香族ポリカルボン酸、多環芳香族炭化水素 (PAH)、多環芳香族ケトン・キノン、コレステロールその他のステロイド、芳香族ニトロ化合物、リグナン、セルロースなどが挙げられている。これら多岐にわたる有機化合物のうち、特に WSOM は水分子との親和性が高いため、

大気中における雲凝縮核活性 (cloud condensation nuclei activity, CCN activity) に重要な役割を演じていると考えられ、大きな関心が持たれてきた [Kanakidou *et al.*, 2005; Mochida, 2007; Kuwata, 2012; Kulmala *et al.*, 2014].

WSOC の生成経路としては、各種発生源からの一次放出の他、大気中の揮発性有機化合物 (volatile organic compound, VOC) の気相酸化反応による二次生成 [例えば *Ervens et al.*, 2011; *Miyazaki*, 2012] の他、雲霧中や潮解エアロゾル中の水相反応、空気—水界面における不均一反応による生成が重要と考えられている [Herrmann *et al.*, 2015; *Akimoto*, 2016] が、実際の大気中におけるこれら各生成経路の相対的な重要性については、まだよく分かっていない。

本稿では、WSOC の生成において、雲霧水やエアロゾル水中における反応が重要な役割を果たしている可能性に着目し、これまでの研究をレビューする。大気水相で生成される SOA の中で重量的に重要な割合を占めると考えられているジカルボン酸類の大気化学に関しては、別稿にとりまとめた [秋元, 2020]。

2. 雲霧水中の有機化合物

歴史的にみて霧水中のガス状および粒子状有機化合物の分析結果は 1980 年代より報告されており、初期の研究としては、ロサンゼルス光化学スモッグ中の霧水中に、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドをはじめとする $\leq C_6$ アルカナール、ベンズアルデヒドなどの炭素数の小さなアルデヒドやケトン [Grosjean and Wright, 1983; Igawa *et al.*, 1989], グリオキサール, メチルグリオキサールなどのジアルデヒド [Igawa *et al.*, 1989], ギ酸, 酢酸などのカルボン酸 [Kawamura and Kaplan, 1984; Munger *et al.*, 1989], ヒドロキシメタンスルホネート (hydroxymethanesulfonate) [Munger *et al.*, 1986], ニトロフェノール [Richartz *et al.*, 1990], 殺

虫 剤 (pesticides) [Glottfelty *et al.*, 1987], PAH [Leuenberger *et al.*, 1988; Capel *et al.*, 1991] などが報告されている。大気水中の有機化合物の分析は雲霧水の他、降水についても数多くなされているが、本稿では降水については対象としなかった。

その後 1990 年代後期より霧水中の有機化合物の研究は盛んになり、多くの化学成分が測定されるようになった。それら霧水中の最も代表的な WSOC としては、1) 脂肪族ジカルボン酸 (C_3 - C_{12}), 2) 脂肪族アルコール (アルカナール) (C_{10} - C_{32}), 3) 脂肪族モノカルボン酸 (C_{10} - C_{32}) などが挙げられている [Facchini *et al.*, 1999]。雲霧中の WSOC としては上記の化合物以外に、フミン様物質 (humic-like substance, HULIS) ととも呼ばれる水溶性の高分子量化合物 (high molecular weight compounds, HMWC) が量的に重要であり [Zappoli *et al.*, 1999; Krivacsy *et al.*, 2000; Feng and Möller, 2004], 霧水中と霧発生時のエアロゾル粒子 (間質粒子 interstitial particles, INT) 中とを合わせた HMWC の総量は WSOC の 40% を占め得ることが報告されている [Facchini *et al.*, 1999]。これら以外に霧水中の有機化合物としては最近までに、 C_1 - C_3 アルデヒド (ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド), 酢酸, C_2 - C_3 ジアルデヒド (グリオキサール, メチルグリオキサール), フェノール・ニトロフェノール類, ヒドロキシメタンスルホネート, 有機硫酸エステル, レボグルコサン, 無水糖, その他長鎖 n -アルカン酸, PAH などが分析されている [Lüttke *et al.*, 1999; Fuzzi *et al.*, 2001; Whiteaker and Prather, 2003; Collett *et al.*, 2008; Ehrenhauser *et al.*, 2012; LeClair *et al.*, 2012; Pratt *et al.*, 2013; Herckes *et al.*, 2013; Boone *et al.*, 2015]。

雲霧水中の有機物の元素組成に関しては、超高分解能質量分析 (FT-ICR mass spectrometry) によって、分子量 700 Da までの CHO, CHNO, CHOS, CHNOS 化合物の分子種数がもとめられている [例えば Zhao *et al.*, 2013]。エアロゾル中の分子種数比

では一般に CHO が最も数が多いが、コロラド山中の霧水中では CHNO 化合物の数が>50%と異常に大きいのが特徴である。霧水中の有機物の O/C 比は~0.6 とエアロゾル中より多少高く、霧水中での水相酸化が示唆されている[Zhao *et al.*, 2013]。

3. 大気水相反応の実験室研究

二次酸化過程としての雲霧水中における水相反応の重要性は 2000 年代の初めに Blando and Turpin [2000]によって示唆され、その後同様の指摘が続いている[例えば, Gelencsér and Varga, 2005; Ervens *et al.*, 2008]。水相ないしは水表面における SOA 生成の重要性に関する先駆的実験研究は 1980 年代からなされており, Chang and Hill [1980] は 1-デセン (1-decene, $C_{10}H_{20}$) と O_3 との反応を, 流通系を用いて 4-30 μm の落下水滴への暴露条件下で行い, 水滴のない場合には生成物中に 1-ノナナール (1-nonanal, $C_8H_{17}CHO$), 1-ノナンオール (1-nonanol, $C_9H_{19}OH$) のみが見られるが, 水滴存在下ではより高沸点, 高分子量の物質が生成されることを見出し, これらは水滴上に被覆した 1-ノナナール, 1-ノナンオール等の長鎖アルデヒドや長鎖アルコールから, 長鎖カルボン酸などが生成されたものと推定している。

一方, Hatakeyama *et al.* [1985]は, シクロヘキセンと O_3 の反応において, パイレックスガラス容器に沈着した生成物の時間変化をしらべ, 気相反応による一次生成物はグルタルアルデヒド (glutaraldehyde, $HCO(CH_2)_3CHO$) とアジポアルデヒド (adipaldehyde, $HCO(CH_2)_4CHO$) の 2 種類のジアルデヒドであるが, 時間が経つにつれグルタルアルデヒドからは 5-オキソペンタン酸 (5-oxopentanoic acid, $HCO(CH_2)_3COOH$) を経てグルタル酸 (glutaric acid, $HOOC(CH_2)_3COOH$) が, アジポアルデヒドからは 6-オキソヘキサン酸 (6-oxohexanoic acid, $HCO(CH_2)_4COOH$) を経てアジピン酸 (adipic acid, $HOOC(CH_2)_4COOH$) が表面不均

一反応で生成することを実証している (図 1)。このようにジカルボン酸や炭素数の多いカルボン酸は気相反応では直接は生成されず, 気相反応で生成されるジアルデヒド, ケトカルボン酸, ヒドロキシカルボン酸などから表面またはバルク水相反応で生成されるものと考えられる。

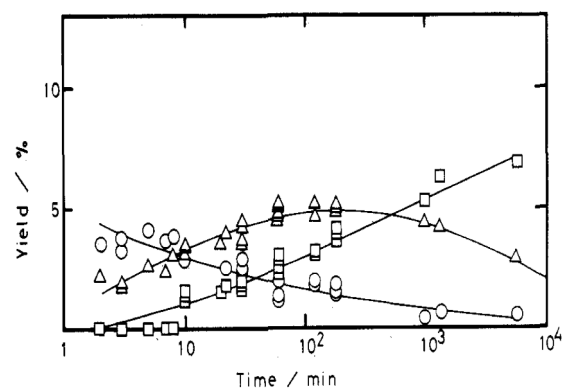


図 1 シクロヘキセン- O_3 反応における C_5 -粒子状 2 官能基生成物収率の時間変化。(○)グルタルアルデヒド, (△) 5-オキソペンタン酸, (□) グルタル酸 [Hatakeyama *et al.*, 1985]。Copyright 1985 American Chemical Society.

水相におけるこれらジカルボン酸の二次的生成に関して Ervens *et al.* [2004]は, ジカルボン酸からカルボキシル基に隣接する CH_2 基の H 原子が引き抜かれることにより, ヒドロキシジカルボン酸やケトジカルボン酸を経由して炭素数の一つ少ないジカルボン酸が生成する経路として水相 OH ラジカルによる図 2 のような酸化反応機構を提言している。

このような過程は大気中粒子状物質のエイジングによる変質にも関わっていると思われるが, 図 2 で生成した $(n+2)$ ジカルボン酸は, 更に水相で OH と反応し $C_6 \rightarrow C_5 \rightarrow C_4 \rightarrow C_3 \rightarrow C_2$ のように炭素数のより少ないジカルボン酸を生成することが示唆され, 空気-水界面上での同様の反応経路が Enami *et al.* [2015]によって示されている。

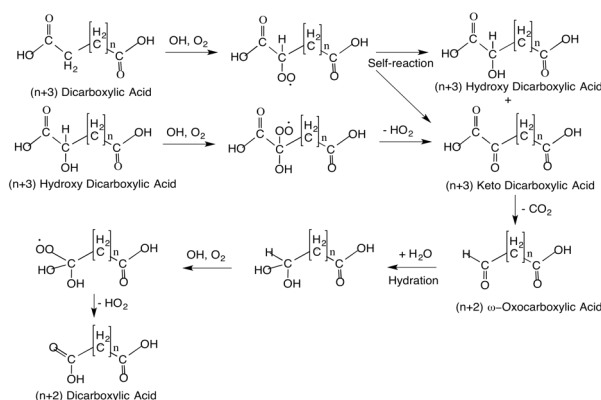
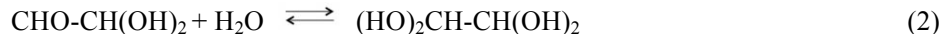


図 2 水相における(n+3)ジカルボン酸からヒドロキシジカルボン酸、ケツジカルボン酸を経由する(n+2)ジカルボン酸の生成機構。[Ervens *et al.*, 2004]参照。

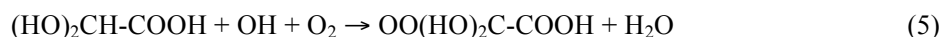
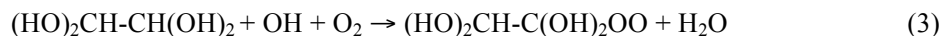
野外大気中のジカルボン酸としては一般にシュウ酸(oxalic acid, HOOC-COOH)が最も高濃度で見出され、これに次いで C₃-C₆ などのジカルボン

酸が比較的高濃度に見出される[Kawamura and Bikkina, 2016]。ジカルボン酸の中でも最も重要なシュウ酸の生成機構として、人為起源揮発性有機化合物 (anthropogenic volatile organic compounds, AVOC)、生物(植物)起源 VOC (biogenic volatile organic compounds, BVOC) の大気中気相酸化反応で生成するグリオキサール (glyoxal, GLY)、メチルグリオキサール (methyl glyoxal, MGLY) が水相に取り込まれ、オリゴマーなどの HMWC と共に雲水条件下の水相反応で生成することが実験的に示された[Carlton *et al.*, 2007]。特にシュウ酸に関しては以下のような反応経路で、GLY と水中の OH ラジカルとの反応により、グリオキシル酸 (glyoxylic acid, HC(O)-COOH) の水和物(HO)₂CH-COOH を経由して生成されることが確かめられている[Tan *et al.*, 2009]。

カルボニル化合物の水和



OH 誘起酸化反応



この反応におけるシュウ酸の収率は水相中の GLY の濃度に強く依存し、濃度が低い場合 (<1 mM) にはほぼ収率 1 でシュウ酸が生成するが、濃度が高くなるにつれて、オリゴマーなど HMWC を生成し、>0.1 M 以上では HMWC の収率がほぼ 1 となることが推定されている[Lim *et al.*, 2010]。従って雲霧水中のグリオキサールからは主にシュウ酸が、エアロゾル水中では HMWC が多く生成されることが予測される。

シュウ酸は単体では蒸気圧が高くその多くが気相に分配されることが予測されるが、実際の

気中ではその殆どが粒子相に見出されている。その理由として、例えば日本のつくばで採取されたエアロゾル中のシュウ酸は、Ca や Zn 等の金属と錯体を形成していることが判明しており、このことがシュウ酸の蒸気圧を大きく低下させてしているものと考えられている[Furukawa and Takahashi, 2011]。また、一般にジカルボン酸は NH₃ や H₂SO₄ とともにクラスターを形成し、揮発性が低下して粒子化しやすいことが知られている[Xu and Zhang, 2012; Ortiz-Montalvo *et al.*, 2014; Drozd *et al.*, 2014; Peng *et al.*, 2016]。

大気中の水相反応としては、雲霧水以外に潮解エアロゾル水中の反応が考えられ、硫酸アンモニウム (ammonium sulfate, AS) や硫酸 (sulfuric acid, SA) などの種粒子を添加した条件下でのチャンバー実験が行われている。グリオキサールからの SOA 生成に関しては、図 3 に示されるように、SOA の収率 Y_{SOA} が種粒子として添加された有機物量 M_{om} でなく、液体水容量 (liquid water content, LWC) と共に直線的に増大することが、*Volkamer et al.*[2009]によって初めて実験的に確かめられ、潮解エアロゾル水中における WSOC の生成が実証された。最近の *Daumit et al.*[2014]による、フェノール類の水相 OH 酸化反応による SOA 生成収率をバルク水相中とサブミクロン粒子水相中とで比較した実験室研究からは、凝縮相に残る SOA の収率がバルク水中ではサブミクロン粒子中より高いことが示され、サブミクロン粒子中では中間体として生成される比較的蒸気圧の高い生成物が気相に揮発するため、SOA 収率が低くなることが示唆されている。

大気中の水溶性エアロゾルの生成に関しては、気相反応により生成する SOA (gasSOA), 水相反応により生成する SOA のうちの雲霧水中生成 SOA (aqSOA_{cloud}) およびエアロゾル水中生成 SOA (aqSOA_{aerosol}) の寄与割合に興味を持たれ、後述の野外观測結果からも多くの議論がなされているが、それらの比率はまだ良く分かっておらず、なお今後の研究が必要である。ちなみに雲・霧と潮解エアロゾルの違いは前者の半径, LWC はそれぞれ 1-10 μm , 0.1-1 g m^{-3} , 後者ではそれぞれ 0.1-1 μm , $\sim 10^{-6}$ - 10^{-5} g m^{-3} , それに伴って雲・霧水滴中の化学種濃度は一般に ~ 0.1 -1 mM, 潮解エアロゾル中では ~ 1 -10 M となるなど、ほぼ 4-5 桁の違いがあるが、大気水相で生成される SOA には両者が共に寄与していると考えられている[*Ervens et al.*, 2014; *Herrmann et al.*, 2015]。

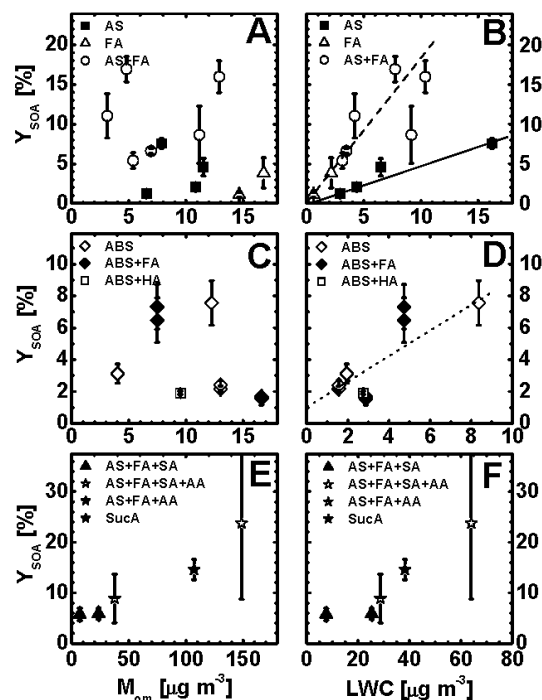


図 3 チャンバー実験における SOA 収率(Y_{SOA})とシード有機物質量(M_{om})(A, C, E)と LWC (B, D, F)との相関[Volkamer et al., 2009]。Copyright 2009 Creative Commons Attribution 3.0 License.

グリオキサールは水相中で硫酸塩と反応して有機硫酸エステル[*Perri et al.*, 2010]を、アンモニウム塩やアミドなどと反応して有機窒素化合物を生成する[*Nozière et al.*, 2009]。後者の反応で生成するイミダゾール類は可視部に吸収を持ちいわゆる褐色炭素 (brown carbon) として、大気の放射収支に影響することが知られている[*Shapiro et al.*, 2009]。水中で生成する他の褐色炭素の例としては、フェノール、アルコキシフェノールの OH 酸化反応で生成する HMWC[*Chang and Thompson*, 2010]や、GLY, MGLY 等の α -ジカルボニル化合物とアミンとの反応の生成物[*Zarzana et al.*, 2012]が可視部に光吸収を有することが報告されている。

この他、水相反応で生成する SOA としては、イソプレンの気相反応で生成する IEPOX (isoprene epoxydiol) が潮解エアロゾルなどに取り込まれて生成する 2-メチルテトロール (2-methyltetrol) や硫酸エステルなどが知られている[*Surratt et al.*,

2010]。図 4 には β -IEPOX からのテトロールおよびヒドロキシ硫酸エステル生成機構を掲げる。これらメチルテトロールおよび硫酸エステルの生成量は、エアロゾルの酸性度とともに増加することが確認されている[Surratt *et al.*, 2007]。

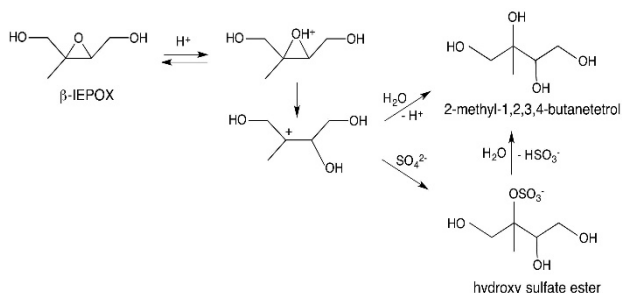


図 4 水相における IEPOX から 2-メチルテトロール、ヒドロキシ硫酸エステルの生成機構。[Surratt *et al.*, 2010] 参照。

これら雲霧水中やエアロゾル水中の反応の多くにおいて最も重要な反応活性種と考えられている OH ラジカルは太陽光照射条件下で Fe(II)/H₂O₂ 系のいわゆる光フェントン反応、NO₃⁻ や H₂O₂ の光分解、大気中の気相 OH の水相への取り込みなどで生成されると考えられ、直接測定ではないが OH 捕捉剤を用いた雲霧・エアロゾル水試料中の光化学的生成・消滅速度や濃度のくわしい測定がなされている[Arakaki *et al.*, 2013 およびその中の文献]。水相の環境試料については OH 濃度の直接測定がなされていないことが最大の問題点であり、モデルと測定に基づくその濃度の推定には依然として大きな不確実性を伴っている。雲霧水中やエアロゾル水中の OH 濃度の推定に関する総説としては Herrmann *et al.*[2010], Ervens *et al.*[2014]を参照されたい。

4. 大気水相起源 SOA の野外観測

雲霧水中に見出される SOA としては、気相反応で生成した水溶性 SOA (gasSOA) が取りこまれたものと、水相内反応で生成したもの (aqSOA) の両者があることが知られている[Ervens, 2015]。前

者は分子量の比較的大きな低揮発性分子であり、後者の代表的化合物には、低分子量ジカルボン酸、多官能基高分子量化合物 (HMWC)、有機硫酸エステルなどが含まれる。水相内反応で生成される主要な低分子量ジカルボン酸はシュウ酸であり、全 WSOC に重量として占める割合はあまり大きくないが、他に主要な発生源を持たないことから、シュウ酸は aqSOA_{cloud} のトレーサーと考えられている[Ervens *et al.*, 2014]。実際の野外観測からは、大気エアロゾル中のシュウ酸が SO₄²⁻ および LWC に相関し、SO₄²⁻ の主要な生成経路が霧水中の酸化であることから、シュウ酸についても霧水中における生成が強く示唆された[Crahan *et al.*, 2004; Yu *et al.*, 2005; Sorooshian *et al.*, 2006]。

4.1 地上における霧水中、潮解エアロゾル水中の SOA 観測

霧水中における SOA 生成を実証するための野外観測としては、霧発生時と非発生時の霧水およびエアロゾル中の SOA の比較測定が 2010 年頃からは行われるようになった。例えば Kaul *et al.* [2011] はインドの大都市 Kanpur における観測において、霧発生日の SOA 濃度が霧発生のない日より 1 日を通じて高かったことから、霧水中の水相反応が SOA 生成をもたらし、霧発生時に SOA 生成が促進されたと推論している。また Li *et al.* [2013] は香港における観測から、霧イベント時に気相で生成された酸化化学種が水滴に取り込まれるケースと、水相における酸化反応過程が支配的であるケースとがあることを報告している。更に、カリフォルニア州 Fresno における Ge *et al.* [2012] による観測では、霧エピソードは無機二次エアロゾル (sulfate, nitrate, ammonium) とともに酸化有機エアロゾル (oxygenated organic aerosol) の濃度を増加させること、有機エアロゾルの O/C 比は霧発生日に高いことから、霧は SOA を増加させるとともにその酸化度を高めることを論証している。

雲水中で変質したエアロゾルの AMS による測定は、カナダの Mt. Whistler において *Lee et al.* [2012]によって初めて行われ、同時に捕集された雲水と間質エアロゾルの AMS スペクトルの直接比較が行われた。一般にエアロゾルの質量スペクトルは低揮発性の雲水中有機物に類似している。特に、通常エアロゾルにならない揮発性の高い有機物が雲水中の OH 酸化反応により官能基を増やし SOA となることが提言され、例えば BVOC の多い環境下では気相反応で生成する *cis*-ピノン酸の様な半揮発性の水溶性化合物が雲水反応の前駆体になっていることが論証されている。同様にフィンランド中部の森林地帯での霧水中の残留 SOA (RES) と間質粒子 (INT) 中の SOA の比較から、INT にはより多くの炭化水素類似の有機エアロゾル (hydrocarbon-like OA, HOA) が含まれ、RES にはより多くの低揮発性酸化有機エアロゾル (low volatile-oxygenated OA, LV-OOA) が含まれることから、霧水中で SOA の酸化がより進行していることが確認されている [*Hao et al.*, 2013]。

Gilardoni et al. [2014]は Po Valley における霧イベントにおけるエアロゾル-水相互作用を解析し、この地域で初めて霧による粒子の化学組成の変化を粒子の微物理と共に議論している。この研究によると霧の発生によって除去されるのは主に粒径 140 nm から 1.2 μm の粒子であり、霧により WSOC がより多く除去されるため、残されたサブミクロン INT 中の WIOC/WSOC 比は霧の出る前の 0.2-0.3 から霧発生中の 0.6-0.8 へと増加する。*Gilardoni et al.* [2016]はボローニャでの高分解能質量分析計 (high resolution mass spectrometry, HR-MS) による測定データから、霧が消えた後のエアロゾル粒子中の SOA スペクトルが霧水中の SOA スペクトルと類似していることから、エアロゾル中の SOA 生成に水相反応の寄与が大きいことを示している。また、その後霧発生時のエアロゾル中の O/C 比が非発生時より高いこと、粒径の小さな霧

水滴中の残渣の O/C 比が粒径のより大きな水滴中の O/C 比より高いことから、粒径に依存した水相反応が霧水中で起こっていることを提言している。同様の結果は、その後のインド Kanpur における野外観測からも見出されている [*Chakraborty et al.*, 2015; 2016]。

一方、エアロゾル水中における SOA の生成に関しては、*Volkamer et al.* [2007]は、メキシコシティにおける野外観測において、気相の GLY 濃度が気相反応のみを考慮したモデルから予測される濃度に比べて、明らかに低いことから GLY に未知の吸収源 (missing sink) があることを見出し、GLY の潮解エアロゾル水への取り込みを提言している。その定量的な見積もりからは、エアロゾル水への取り込み量は、GLY の大気中負荷量の 70-95%に相当し、SOA の 15% (数 $\mu\text{g m}^{-3}$) を説明する量であることを推定している。

Hennigan et al. [2008]によるアトランタにおける野外観測においては、SOA 中の WSOC の割合 (F_p)が相対湿度の増加とともに増大することが見出され、エアロゾル水中における SOA の生成の重要性が示唆されている。また *Hersey et al.* [2011]は、ロサンゼルス盆地における初めての大規模エアロゾル観測キャンペーンにより、朝の海洋性気塊の流入と、日中の光化学活性の組みあわせが、エアロゾルの質量濃度と高 O:C 比をもたらすこと、さらに LV-OOA が SO_4^{2-} と良い相関を持つことから、SOA (特に OOA) の生成に水相における反応が重要であること結論づけている。また、LV-OOA としては短鎖のジカルボン酸、有機硫酸エステル、有機ナイトレイト、多置換基有機物、フタル酸などの存在割合が多いことを報告している。

O'Brien et al. [2013]はカリフォルニア州 Bakersfield での HR-MS を用いた CHO と CHON の測定から、CHON が化合物数の 40-52%を占めることを見出し、urban-rural 地域において、アンモニアと有機物の反応にエアロゾル水相反応が

大きな役割を演じていると結論している。

これら多くの野外観測から *aqSOA* の生成に対し、霧水中とエアロゾル水中の水相反応が共に寄与していることが判明している。*Ervens et al.* [2011]はイソプレンからの *SOA* 生成に対して両者は同程度に寄与していると推定しているが、都市大気中の *WSOA* に対するそれらの相対的重要性については一般にまだ解明されていない。

4.2 航空機による雲水中生成 *SOA* 観測

航空機による雲水サンプリング観測では、エアロゾル水中での生成の影響を余り受けずに雲水中で生成する *SOA* の測定が行える利点がある。*Sorooshian et al.* [2006]によるオハイオ上空での雲のあるときと無いときの航空機によるエアロゾルサンプルの分析からは、雲水中の水相反応によるシュウ酸の生成が明確に示されている。*Pratt et al.* [2013]はイソプレンの影響の大きいミズーリ州上空での航空機観測における *ESI-MS* (Electrospray ionization mass spectrometer) による分析から、イソプレンの気相酸化反応生成物である *IEPOX* から生成する有機硫酸エステル ($C_5H_{12}O_7S$) が広く観られることを報告し、植物起源 *SOA* の生成に水相反応が重要な役割を演じていることを強調している。

Boone et al. [2015]による *HRMS* を用いたアラバマの森林上空の観測では、雲水中ではエアロゾル粒子中の4倍以上の分子種数の *CHON* が観測され、雲水中の *CHON* の *N:C* 比は0.3とエアロゾル粒子中の *N:C* 比0.14の2倍以上大きい。また、イソプレン由来の2-メチルグリセリン酸 (2-methylglyceric acid, 2-MGA), グリコールアルデヒド (glycolaldehyde, GLYC) からのオリゴマーが雲水中に検出されているが、雲水中のこれらオリゴマーの分子種数は一般にエアロゾル粒子中の数より少なく、ダイマー、モノマーしか含まれず、エアロゾル粒子中には数種類のトリマーが含まれ

ることが見出された。雲水中 *SOA* のこれらの特徴は以前のミズーリ上空での航空機観測 [*Pratt et al.*, 2013]でも見出されている。

5. モデル研究

水相反応を含まず気相反応のみに基づく領域モデルや全球モデルは一般に観測で得られる *SOA* 濃度を過小評価することが指摘されてきた [例えば, *Heald et al.*, 2005; *Volkamer et al.*, 2006]。

SOA 濃度の過小評価に対しては、気相粒子相平衡を考慮する *VBS* (volatile basis set) モデル [*Donahue et al.*, 2006]により、一次有機エアロゾル (primary organic aerosol, *POA*) や気相反応で直接生成する *SOA* に関しては大きな改善がみられた。これに対して上にみたような一次排出源を持たず、気相反応ではほとんど生成しないと思われる、大気中に広く分布する低分子量のジカルボン酸や *HMWC* などの *WSOC* の生成を説明するためには、*aqSOA* の生成経路を考慮することが必要であることが認識され、これを加えたいくつかのモデルが最近開発されている。

aqSOA のモデリングは未だ発展途上であるが、雲霧水中の *aqSOA* を加えたモデルは *SOA* 生成を増大させ、*O/C* 比や相対湿度 (*RH*) との関係を含めて観測との一致をもたらす方向にあることが報告されている [*Myriokefalitakis et al.*, 2011; *Carlton et al.*, 2008; *Lin et al.*, 2012; *Liu et al.*, 2012]。

最近の大気水相における *aqSOA* 生成モデルに関する総説として *McNeill et al.* [2015], *Ervens* [2015]等がある。

5.1 *BOX* モデル

2000 年代の早期に提案された水相反応モデルには、炭素数 1-2 の有機化合物の雲化学反応を考慮した *CAPRAM* (Chemical Aqueous Phase Radical Mechanism) [*Herrmann et al.*, 2000], *CAPRAM2.4* [*Ervens et al.*, 2003]があり、それぞれ

気相反応機構 RADM2[Stockwell *et al.*, 1990], RACM[Stockwell *et al.*, 1997]と結合して用いられた。次いで Ervens *et al.*[2004]は、気相反応としてトルエン, エチレン, シクロヘキセン, イソプレンを考慮し、これらから生成する水溶性光化学反応生成物の水相反応を CAPRAM に基づく OH ラジカル反応を考慮した反応過程を結合したモデルを用い, シュウ酸, グルタル酸, アジピン酸, ピルビン酸など観測で見出される有機酸の生成を論証し, 特にシュウ酸の生成が多いことなど観測と一致した結果を与えている。CAPRAM モデルはその後 CAPRAM3.0i として air parcel model と結合され SPACCIM モデルとして利用されている [Tilgner *et al.*, 2013]。

イソプレンなどから生成する蒸気圧の高い水溶性光化学生成物が雲水に取り込まれて、水相における酸化反応により、低揮発性の水溶性 SOA を生成するモデルは、Lim *et al.*[2005]からも提言され、その後、水相によるグリオキサールの取り込みから水相における酸化反応を経由する SOA や有機硫酸エステル生成機構に対して、取り込み係数、有効ヘンリー定数、反応速度定数等のパラメータを顕わに導入したボックスモデルが、Ervens and Volkamer[2010]や McNeill *et al.*[2012]によって開発されている。

5.2 領域モデル

雲霧水中における SOA (aqSOA_{cloud}) の生成反応機構の領域化学輸送モデル Community Multiscale Air Quality Model (CMAQ) への取り込みは、Chen *et al.*[2007], Carlton *et al.*[2008, 2010]によって報告されている。図 5 は Carlton *et al.*[2008]によって計算された有機炭素(OC)濃度の Sullivan *et al.*[2006]による米国東北部における雲実験フライト日の航空機観測による WSOC 濃度との比較であるが、aqSOA_{cloud} 生成を含んだモデルは特に自由対流圏における観測値を良く再現すること

が示されている。

Li *et al.*[2013] による aqSOA_{cloud} および aqSOA_{aerosol} の生成を組み込んだ CMAQ による中国・珠江デルタにおける観測データによる検証では、これら水相反応を組み込むことにより SOA と SO₄²⁻との高い相関が再現され、OOA の測定値と計算値との良い相関が得られている。また Pye *et al.*, [2013]による aqSOA 経路を組み込んだ CMAQ モデルにより、イソプレン IEPOX 経由の 2-メチルトロール、2-メチルグリセリン酸の計算値と観測値との良い整合が得られている。

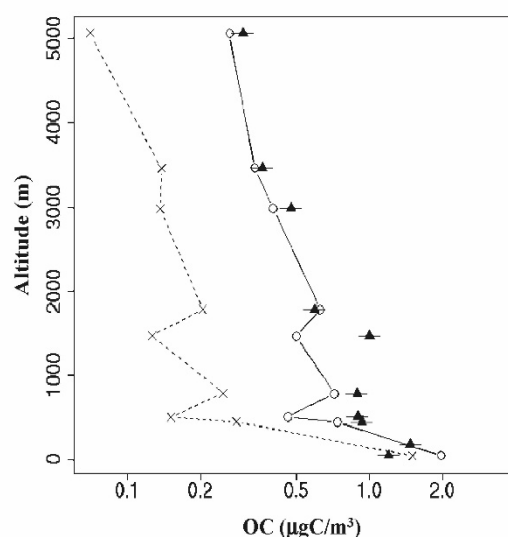


図 5 WSOC の鉛直分布に対する CMAQ モデルによる計算 [Carlton *et al.*, 2008]と航空機観測 [Sullivan *et al.*, 2006]との比較。観測(▲), CMAQ; aqSOA_{cloud} を含む (○), 含まない (×)。Copyright 2008 American Chemical Society.

Carlton and Turpin[2013]による CMAQ を用いたモデル研究からは、エアロゾル水中の SOA 生成は、WSOC の量よりも LWC に依存すること、エアロゾル中の LWC は人為起源の SO₄²⁻等の無機成分に依存することなどが報告されている。このことから彼らは特に米国東部では人為起源 SO₂ が植物起源 VOC による SOA の生成を増大させることを推論している。一方、Knote *et al.*[2014]は、

グリオキサールについてより詳細な気相およびエアロゾル水相の多相反応機構を結合させた領域モデル WRF-CHEM を用いてロサンゼルス盆地においてグリオキサール起源の SOA が、用いたメカニズムにより total SOA の 1-15% を占めることを示し、同時に米国東部においてグリオキサール起源の SOA の寄与が大きい可能性を示している。

水相反応を組み込んだ CMAQ v.5.1 モデルはその後、VOC としてイソプレン、モノテルペン、セスキテルペン、ベンゼン、トルエン、キシレン、アルカン、PAH を含み、エアロゾルへの水の取り込みに対する無機エアロゾルと有機エアロゾルの共存の効果などを考慮したモデルに発展している。Pye *et al.*[2017]はこうしたモデルを用いて米国アラバマ・センタービルにおける Southern Oxidant and Aerosol Study (SOAS) 2013 の観測結果による検証を行い、有機物質/有機炭素濃度比 (OM/OC) や吸湿性パラメータ (κ_{org}) の再現に成功している。

5.3 全球モデル

気相のジカルボニル化合物 (GLY, MGLY) の水相への不可逆的取り込みと SOA 生成を考慮した全球化学輸送モデル GEOS-Chem を用いて、Fu *et al.*[2009]は北米を対象としたモデル計算により、境界層および自由対流圏における航空機観測における WSOC の平均濃度、それぞれ 2.2, 0.9 $\mu\text{g C m}^{-3}$ を良く再現する値、2.0, 1.1 $\mu\text{g C m}^{-3}$ を与える事に成功している。境界層では SOA への寄与として人為起源 27%, バイオマスバーニング 18%, 半揮発性 SOA 28%, ジカルボニル SOA 27% を算出し、ジカルボニル SOA は全ての高度で WSOC を倍増させることを報告している。

詳しい水相化学スキームを組み込んだ全球三次元モデル TM4-ECPL によるシュウ酸の空間的・時間的分布のシミュレーションは Myriokefalitakis

et al.[2011]によってなされている。このモデルによるとシュウ酸の大部分は雲水中で生成し、エアロゾル水中の生成は 5% 以下である。雲水中で生成するシュウ酸の全球での総量は 21-38 Tg yr^{-1} であり、その 79% が主に植物起源 VOC であるイソプレンによるものと計算されている。

その後 IMPACT, GFDL-AM3, GEOS-Chem などの全球モデルに水相反応を組み込んだいくつかのモデル計算がなされており、全球での $\text{aqSOA}_{\text{cloud}}$, $\text{aqSOA}_{\text{aerosol}}$ の生成が見積もられている (Lin *et al.*, 2012, 2014; Liu *et al.*, 2012; Marais *et al.*, 2016)。

6. 今後の研究の必要性

本稿で観てきたように、大気中の水相反応による aqSOA は WSOC の中の重要な比率を占めることが明らかにされつつあるが、その生成機構についてはまだ十分に確立されておらず、実験室研究、野外観測、モデル研究を駆使した今後の研究が必要である。実験室的にはエアロゾル・雲霧チャンバーを用いて、 aqSOA 生成の多相化学システムをより系統的に明らかにする研究、バルクの水相反応に対する空気-水界面での反応の寄与を明らかにする実験、霧水中とエアロゾル中の水相反応過程の違いを明らかにする実験などが必要と思われる。

野外観測においては、BVOC の影響の大きな高湿度地域において、 aqSOA の寄与が高いと考えられることから、湿度や人為汚染の寄与の異なる各地域において aqSOA の重要性に対する AVOC, BVOC の寄与の違いを解明する観測実験が必要と思われる。また、野外大気中の WSOC の in-cloud, in-aerosol 生成の比率は、場所により様々なモデル計算結果が報告されているが、それらの生成比を検証できる野外観測が望まれる。

モデル研究においては、これまでの研究から水相反応を顕わに取り込んだ全球・領域モデルは、

SOA の起源推定に対しては必須であると言えるが、多相反応モデルの開発においては、今なお新たな開発の余地があるものと思われる。

特に、植物起源 VOC からの SOA 生成に人為起源である SO_4^{2-} などの二次無機エアロゾル (secondary inorganic aerosol, SIA) が、水相反応を通じて深く関わっていることから、今後の $\text{PM}_{2.5}$ 削減対策においては、今後 SOA, SIA を一体のものとして捉えてゆくことが重要ではないかと思われる。

7. 参考文献

- 秋元肇, 陸域大気中のグリオキサールとジカルボン酸, 大気化学研究, 2020 (印刷中).
- Akimoto, H. (2016), Fundamental heterogeneous reaction chemistry related to secondary organic aerosols (SOA) in the atmosphere, *Monogr. Environ. Earth Planets*, 4, 1–45.
- Arakaki, T., C. Anastasio, Y. Kuroki, H. Nakajima, K. Okada, Y. Kotani, D. Handa, S. Azechi, T. Kimura (2013), A. Tsuchioka, and Y. Miyagi, A general scavenging rate constant for reaction of hydroxyl radical with organic carbon in atmospheric waters, *Environ. Sci. Technol.*, 47, 8196–8203.
- Blando, J. D. and B. J. Turpin (2000), Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility, *Atmos. Environ.*, 34, 1623–1632.
- Boone, E. J., et al. (2015), Aqueous processing of atmospheric organic particles in cloud water collected via aircraft sampling, *Environ. Sci. Technol.*, 49, 8523–8530.
- Capel, P. D., C. Leuenberger, and W. Giger (1991), Hydrophobic organic chemicals in urban fog, *Atmos. Environ.*, 25A, 1335–1346.
- Carlton, A. G. and B. J. Turpin (2013), Particle partitioning potential of organic compounds is highest in the Eastern US and driven by anthropogenic water, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 10203–10214.
- Carlton, A. G., et al. (2007), Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: Results of aqueous photooxidation experiments, *Atmos. Environ.*, 41, 7588–7602.
- Carlton, A. G. et al. (2008), CMAQ model performance enhanced when in-cloud secondary organic aerosol is included: Comparisons of organic carbon predictions with measurements, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 8798–8802.
- Carlton, A. G., P. V. Bhawe, S. L. Napelenok, E. O. Edney, G. Sarwar, R. W. Pinder, G. A. Pouliot, and M. Houyoux (2010), Model representation of secondary organic aerosol in CMAQv4.7, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 8553–8560.
- Chakraborty, A., D. Bhattu, T. Gupta, S. N. Tripathi, and M. R. Canagaratna (2015), Real-time measurements of ambient aerosols in a polluted Indian city: Sources, characteristics, and processing of organic aerosols during foggy and nonfoggy periods, *J. Geophys. Res.*, 120, 9006–9019, doi:10.1002/2015JD023419.
- Chakraborty, A., B. Ervens, T. Gupta, and S. N. Tripathi (2016), Characterization of organic residues of size-resolved fog droplets and their atmospheric implications, *J. Geophys. Res.*, 121, 4317–4332, doi:10.1002/2015JD024508.
- Chang, D. P. Y. and R. C. Hill (1980), Retardation of aqueous droplet evaporation by air pollutants, *Atmos. Environ.*, 14, 803–807.
- Chang, J. L., and J. E. Thompson (2010), Characterization of colored products formed during irradiation of aqueous solutions containing H_2O_2 and phenolic compounds, *Atmos. Environ.*, 44, 541–551.
- Chen, J., R. J. Griffin, A. Grini, and P. Tulet (2007), Modeling secondary organic aerosol formation through cloud processing of organic compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5343–5355.
- Collett Jr., J. L. P. Herckes, S. Youngster, and T. Lee (2008), Processing of atmospheric organic matter by California radiation fogs, *Atmos. Res.*, 87, 232–241.
- Crahan, K. K., D. Hegg, D. S. Covert, and H. Jonsson (2004), An exploration of aqueous oxalic acid production in the coastal marine atmosphere, *Atmos. Environ.*, 38, 3757–3764.

- Daumit, K. E., A. J. Carrasquillo, J. F. Hunter, and J. H. Kroll (2014), Laboratory studies of the aqueous-phase oxidation of polyols: Submicron particles vs. bulk aqueous solution, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 10773–10784.
- Donahue, N. M., A. L. Robinson, C. O. Stanier, and S. N. Pandis (2006), Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 2635–2643.
- Drozd, G., J. Woo, S. A. K. Häkkinen, A. Nenes, and V. F. McNeill (2014), Inorganic salts interact with oxalic acid in submicron particles to form material with low hygroscopicity and volatility, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 5205–5215.
- Ehrenhauser, F. S., et al. (2012), Processing of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons by fog in an urban environment, *J. Environ. Monit.*, 14, 2566–2579.
- 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, 527–534.
- Ervens, B. (2015), Modeling the processing of aerosol and trace gases in clouds and fogs, *Chem. Rev.*, 115, 4157–4198.
- Ervens, B. and R. Volkamer (2010), Glyoxal processing by aerosol multiphase chemistry: Towards a kinetic modeling framework of secondary organic aerosol formation in aqueous particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 8219–8244.
- Ervens, B., et al. (2003), CAPRAM 2.4 (MODAC mechanism): An extended and condensed tropospheric aqueous phase, *J. Geophys. Res.*, 108, D14, 4426, doi:10.1029/2002JD002202.
- Ervens, B., G. Feingold, G. J. Frost, and S. M. Kreidenweis (2004), A modeling study of aqueous production of dicarboxylic acids: 1. Chemical pathways and speciated organic mass production, *J. Geophys. Res.*, 109, D15205, doi:10.1029/2003JD004387.
- Ervens, B., A. et al. (2008), Secondary organic aerosol yields from cloud-processing of isoprene oxidation products, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L02816, doi:10.1029/2007GL031828.
- 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.
- Ervens, B., A. Sorooshian, Y. B. Lim, and B. J. Turpin (2014), Key parameters controlling OH-initiated formation of secondary organic aerosol in the aqueous phase (aqSOA), *J. Geophys. Res.*, 119, 3997–4016.
- Facchini, M.C., et al. (1999), Partitioning of the organic aerosol component between fog droplets and interstitial air, *J. Geophys. Res.*, 104, 26821–26832.
- Feng, J. and D. Möller (2004), Characterization of water-soluble macromolecular substances in cloud water, *J. Atmos. Chem.*, 48, 217–233.
- Fu, T.-M., D. J. Jacob, and C. L. Heald (2009), Aqueous-phase reactive uptake of dicarbonyls as a source of organic aerosol over eastern North America, *Atmos. Environ.*, 43, 1814–1822.
- Furukawa, T. and Y. Takahashi (2011), Oxalate metal complexes in aerosol particles: Implications for the hygroscopicity of oxalate-containing particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 4289–4301.
- Fuzzi, S., et al. (2001), A simplified model of the water soluble organic component of atmospheric aerosols, *Geophys. Res. Lett.*, 20, 4079–4082.
- Ge, X., A. Q. Zhang, Y. Sun, B. C. R. Ruehl, and A. Setyan (2012), Effect of aqueous-phase processing on aerosol chemistry and size distributions in Fresno, California, during wintertime, *Environ. Chem.*, 9, 221–235.
- Gelencsér, A. and Z. Varga (2005), Evaluation of the atmospheric significance of multiphase reactions in atmospheric secondary organic aerosol formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2823–2831.
- Gilardoni, S., et al. (2014), Fog scavenging of organic and inorganic aerosol in the Po Valley, *Atmos. Chem. Phys.*, 14,

- 6967-6981.
- Gilardoni, S., et al. (2016), Direct observation of aqueous secondary organic aerosol from biomass-burning emissions, *PNAS*, 113, 10013–10018.
- Glotfelty, D. E., J. N. Seiber and A. Liljedahl (1987), Pesticides in fog, *Nature*, 325, 602–605.
- Grosjean, D. and B. Wright (1983), Carbonyls in urban fog, ice fog, cloudwater and rainwater, *Atmos. Environ.*, 17, 2093–2096.
- Hao, L., et al. (2013), Aerosol chemical composition in cloud events by high resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 47, 2645–2653.
- Hatakeyama, S., et al. (1985), Ozone-cyclohexene reaction in air: Quantitative analysis of particulate products and the reaction mechanism, *Environ. Sci. Technol.*, 19, 935–942.
- Heald, C. L., et al. (2005), A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L18809, doi:10.1029/2005GL023831.
- Hennigan, C. J., M. Bergin, J. E. Dibb, and R. Weber (2008), Enhanced secondary organic aerosol formation due to water uptake by fine particles, *Geophys. Res. Lett.*, L18801, doi:10.1029/2008GL035046.
- Herckes, P., K. T. Valsaraj, and J. L. Collett Jr. (2013), A review of observations of organic matter in fogs and clouds: Origin, processing and fate, *Atmos. Res.*, 132–133, 434–449.
- Herrmann, H., et al. (2000), CAPRAM2.3: A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry, *J. Atmos. Chem.*, 36, 231–284.
- Herrmann, H., D. Hoffmann, T. Schaefer, P. Bräuer, and A. Tilgner (2010), Tropospheric aqueous-phase free-radical chemistry: radical sources, spectra, reaction kinetics and prediction tools, *Chemphyschem.*, 11, 3796–3822.
- Herrmann, H., et al. (2015), Tropospheric aqueous-phase chemistry: Kinetics, mechanisms, and its coupling to a changing gas phase, *Chem. Rev.*, 115, 4259–4334.
- Hersey, S. P., et al. (2011), The Pasadena Aerosol Characterization Observatory (PACO): chemical and physical analysis of the Western Los Angeles basin aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 7417–7443.
- Igawa, M., J. W. Munger, and M. R. Hoffmann (1989), Analysis of aldehydes in cloud- and fogwater samples by HPLC with a postcolumn reaction detector, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 556–561.
- Kanakidou, M., et al. (2005), Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1053–1123.
- Kaul, D. S., T. Gupta, S. N. Tripathi, V. Tare, and J. L. Collett (2011), Secondary organic aerosol: a comparison between foggy and nonfoggy days, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 7307–7313.
- Kawamura, K. and S. Bikkina (2016), A review of dicarboxylic acids and related compounds in atmospheric aerosols: Molecular distributions, sources and transformation, *Atmos. Res.*, 170, 140–160.
- Kawamura, K. and I. R. Kaplan (1984), Capillary gas chromatographic determination of volatile organic acids in rain and fog samples. *Anal. Chem.*, 56, 1616–1620.
- Knote, C., A. et al. (2014), Simulation of semi-explicit mechanisms of SOA formation from glyoxal in aerosol in a 3-D model, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 6213–6239.
- Krivácsy, Z., et al. (2000), Study of humic-like substances in fog and interstitial aerosol by size-exclusion chromatography and capillary electrophoresis, *Atmos. Environ.*, 34, 4273–4281.
- Kulmala, M., T. et al. (2014), Chemistry of atmospheric nucleation: On the recent advances on precursor characterization and atmospheric cluster composition in connection with atmospheric new particle formation, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 65, 21–37.
- Kuwata, M. (2012), Cloud Condensation Nuclei Activity of Organic Aerosol Particles, *Eaorozu Kenkyu*, 27, 34–40. (桑田幹哲, 有機エアロゾル粒子の雲凝結核特性)
- LeClair, J.P., L. Collett, and L. R. Mazzoleni (2012), Fragmentation analysis of water-soluble atmospheric organic matter using ultrahigh-resolution FT-ICR mass

- spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 46, 4312–4322.
- Lee, K. Y., et al. (2012), Characterization of aerosol and cloud water at a mountain site during WACS 2010: Secondary organic aerosol formation through oxidative cloud processing, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 7103–7116.
- Leuenberger C., J. Czuczwa, E. Heyerdahl and W. Giger (1988), Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban rain, snow and fog, *Atmos. Environ.*, 22, 695–705.
- Li, N., et al. (2013), Sources of secondary organic aerosols in the Pearl River Delta region in fall: Contributions from the aqueous reactive uptake of dicarbonyls, *Atmos. Environ.*, 76, 200–207.
- Li, Y. J., B. Y. L. Lee, J. Z. Yu, N. L. Ng, and C. K. Chan (2013), Evaluating the degree of oxygenation of organic aerosol during foggy and hazy days in Hong Kong using high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry (HR-ToF-AMS), *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 8739–8753.
- Lim, H.-J., A. G. Carlton, and B. J. Turpin (2005), Isoprene forms secondary organic aerosol through cloud processing: Model simulations, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4441–4446.
- Lim, Y. B., Y. Tan, M. J. Perr, S. P. Seitzinger, and B. J. Turpin (2010), Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 10521–10539.
- Lin, G., J. E. Penner, S. Sillman, D. Taraborrelli, and J. Lelieveld (2012), Global modeling of SOA formation from dicarbonyls, epoxides, organic nitrates and peroxides, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 4743–4774.
- Lin, G., S. Sillman, J. E. Penner, and A. Ito (2014), Global modeling of SOA: The use of different mechanisms for aqueous phase formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 5451–5475.
- Liu, J., L. W. Horowitz, S. Fan, A. G. Carlton, and H. Levy II (2012), Global in-cloud production of secondary organic aerosols: Implementation of a detailed chemical mechanism in the GFDL atmospheric model AM3, *J. Geophys. Res.*, 117, D15303, doi:10.1029/2012JD017838.
- Lüttke, J., K. Levsen, K. Acker, W. Wieprecht, and D. Möller (1999), Phenols and nitrated phenols in clouds at Mount Brocken, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 74, 69–89.
- Marais, E. A., et al. (2016), Aqueous-phase mechanism for secondary organic aerosol formation from isoprene: application to the southeast United States and co-benefit of SO₂ emission controls, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 1603–1618.
- McNeill, V. F., et al. (2012), Aqueous-Phase Secondary Organic Aerosol and Organosulfate Formation in Atmospheric Aerosols: A Modeling Study, *Environ. Sci. Technol.*, 46, 8075–8081.
- McNeill, V. F. (2015), Aqueous organic chemistry in the atmosphere: sources and chemical processing of organic aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, 49, 1237–1244.
- Miyazaki, Y. (2012), Reviews of Chemical Properties and Secondary Formation of Water-Soluble Organic Aerosols, *Eaorozu Kenkyu*, 27, 24–33. (宮崎雄三, 水溶性有機エアロゾルの化学変化と二次生成プロセスのレビュー)
- Mochida, M. (2007), Formation of New Particles in the Atmosphere: Current Knowledge on Nucleation and Initial Condensational Growth, *Eaorozu Kenkyu*, 22, 175–180. (持田陸宏, 大気中の新粒子生成: 核生成と初期凝縮成長に関する現在の知見)
- Munger, J. W., C. Tillier, and M. R. Hoffmann (1986), Identification of hydroxymethanesulfonate in fog water, *Science*, 231, 247–249.
- Munger, J. W., J. Collett Jr., B. C. Daube Jr., and M. R. Hoffmann (1989), Carboxylic acids and carbonyl compounds in southern California clouds and fogs, *Tellus*, 41B, 230–242.
- Myriokefalitakis, S. (2011), et al., In-cloud oxalate formation in the global troposphere: a 3-D modeling study, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 5761–5782.
- Nozière, B., P. Dziedzic, and A. Córdova (2009), Products and kinetics of the liquid-phase reaction of glyoxal catalyzed by ammonium ions (NH₄⁺), *J. Phys. Chem. A*, 113, 231–237.
- O’Brien, R. E., et al. (2013), Molecular characterization of organic aerosol using nanospray desorption/electrospray

- ionization mass spectrometry: CalNex 2010 field study, *Atmos. Environ.*, 68, 265–272.
- Ortiz-Montalvo, D. L., et al., (2014) Ammonium addition (and aerosol pH) has a dramatic impact on the volatility and yield of glyoxal secondary organic aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 48, 255–262.
- Peng, X.-Q., et al. (2016), Hydration of oxalic acid–ammonia complex: Atmospheric implication and Rayleigh-scattering properties, *RSC Adv.*, 6, 46582–46593.
- Perri, M. J., Y. B. Lim, S. P. Seitzinger, and B. J. Turpin (2010), Organosulfates from glycolaldehyde in aqueous aerosols and clouds: Laboratory studies, *Atmos. Environ.*, 44, 2658–2664.
- Pratt, K. A., M. N. Fiddler, P. B. Shepson, A. G. Carlton, and J. D. Surratt (2013), Organosulfates in cloud water above the Ozarks' isoprene source region, *Atmos. Environ.*, 77, 231–238.
- Pye, H. O. T., et al. (2013), Epoxide pathways improve model predictions of isoprene markers and reveal key role of acidity in aerosol formation, *Environ. Sci. Technol.*, 47, 11056–11064.
- Pye, H. O. T., et al. (2017), On the implications of aerosol liquid water and phase separation for organic aerosol mass, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 343–369.
- Richartz, H., A. Reischl, F. Trautner, and O. Hutzinger (1990), Nitrated phenols in fog, *Atmos. Environ.*, 24A, 3067–3071.
- Saxena, P. and L. M. Hildemann (1996), Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds, *J. Atmos. Chem.*, 24, 57–109.
- Shapiro, E. L., et al. (2009), Light-absorbing secondary organic material formed by glyoxal in aqueous aerosol mimics, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2289–2300.
- Sorooshian, A., et al. (2006), Oxalic acid in clear and cloudy atmospheres: Analysis of data from International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation 2004, *J. Geophys. Res.*, 111, D23S45, doi:10.1029/2005JD006880.
- Stockwell, W. R., P. Middleton, J. S. Chang, and X. Tang (1990), The second generation regional acid deposition model. Chemical mechanism for regional air quality modeling, *J. Geophys. Res.*, 95, 16343–16367.
- Stockwell, W., F. Kirchner, M. Kuhn, and S. Seefeld (1997), A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling, *J. Geophys. Res.*, 102, 25847–25879.
- Sullivan, A. P., et al. (2006), Airborne measurements of carbonaceous aerosol soluble in water over northeastern United States: Method development and an investigation into water-soluble organic carbon sources, *J. Geophys. Res.*, 111, D23S46, doi:10.1029/2006JD007072.
- Surratt, J. D., et al. (2007), Effect of acidity on secondary organic aerosol formation from isoprene, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 5363–5369.
- Surratt, J. D., et al. (2010), Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 107, 6640–6645.
- Tan, Y., M. J. Perri, S. P. Seitzinger, and B. J. Turpin (2009), Effects of precursor concentration and acidic sulfate in aqueous glyoxal-OH radical oxidation and implications for secondary organic aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 8105–8112.
- Tilgner, A., P. Bräuer, R. Wolke, and H. Herrmann (2013), Modelling multiphase chemistry in deliquescent aerosols and clouds using CAPRAM3.0i, *J. Atmos. Chem.*, 70, 221–256.
- Volkamer, R., et al. (2006), Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L17811, doi:10.1029/2006GL 026899.
- Volkamer, R., et al. (2007), A missing sink for gas-phase glyoxal in Mexico City: Formation of secondary organic aerosol, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L19807, doi:10.1029/2007GL 030752.
- Volkamer, R., P. J. Ziemann, and M. J. Molina (2009), Secondary

- organic aerosol formation from acetylene (C_2H_2): Seed effect on SOA yields due to organic photochemistry in the aerosol aqueous phase, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1907–1928.
- Whiteaker, J. R. and K. A. Prather (2003), Hydroxymethanesulfonate as a tracer for fog processing of individual aerosol particles, *Atmos. Environ.*, 37, 1033–1043.
- Xu, W. and R. Zhang (2012), Theoretical investigation of interaction of dicarboxylic acids with common aerosol nucleation precursors, *J. Phys. Chem. A*, 116, 4539–4550.
- Yu, J. Z., X.-F. Huang, J. Xu and M. Hu (2005), When aerosol sulfate goes up, so does oxalate: implication for the formation mechanisms of oxalate, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 128–133.
- Zappoli, S., et al. (1999), Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility, *Atmos. Environ.*, 33, 2733–2743.
- Zarzana, K. J., D. O. De Haan, M. A. Freedman, C. A. Hasenkopf, and M. A. Tolbert (2012), Optical properties of the products of α -dicarbonyl and amine reactions in simulated cloud droplets, *Environ. Sci. Technol.*, 46, 4845–4851.
- Zhao, Y., A. G. Hallar, and L. R. Mazzoleni (2013), Atmospheric organic matter in clouds: exact masses and molecular formula identification using ultrahigh-resolution FT-ICR mass spectrometry, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 12343–12362.

8. 謝辞

原稿に有用なコメントを頂いた持田陸宏，佐藤圭，猪俣敏，森野悠，熊谷貴美子の各氏に深くお礼申し上げます。

1. 国立環境研究所・客員研究員

* 責任著者:

Hajime Akimoto <akimoto.hajime@nies.go.jp>

原稿受領日: 2019 年 10 月 18 日

掲載受理日: 2019 年 12 月 9 日

著者所属:

陸域大気中のグリオキサルとジカルボン酸

Glyoxal and dicarboxylic acids in the terrestrial atmosphere

秋元 肇^{1*}

本号に同時掲載された姉妹総説においては、大気水相中で生成される有機エアロゾルに関する最近の知見が紹介されているが、本稿ではそれら水相起源 SOA の内で PM_{2.5} に対する相対的寄与率からも重要なジカルボン酸、特にその主要成分であるシュウ酸とその直接前駆体としてのジカルボニル化合物（グリオキサル、メチルグリオキサル）に関する大気化学的知見をとりまとめた。本稿では特に大気中における気相不均一反応、水相反応によるジカルボン酸の二次生成、人為起源・植物起源 VOC からのグリオキサールの生成過程などについて述べた後、主として都市大気中および自由対流圏のシュウ酸の水相反応による生成を示唆する観測事実、シュウ酸およびグリオキサルに関する領域モデル、全球モデルによる最近の研究成果などについて述べた。

1. はじめに

PM_{2.5} ないしは PM₁ のような微小粒子状物質が人間への健康影響および気候影響の観点から注目されるようになって以来、その化学成分について多くの研究がなされ、現在その性状については図 1 に示されるような分類が行われている。すなわち PM_{2.5} はまず無機エアロゾル (inorganic aerosol, IA) と有機エアロゾル (organic aerosol, OA) とに分類され、OA は一次有機エアロゾル (primary organic aerosol, POA) と二次有機エアロゾル (secondary organic aerosol, SOA) とに分けられる。更に SOA は水不溶性二次有機エアロゾル (water-insoluble secondary organic aerosol, WISOA) と水溶性二次有機エアロゾル (water-soluble secondary organic aerosol, WSSOA) に分けられ、特に WSSOA は CCN 活性の観点から多くの興味を持たれている [Kanakidou *et al.*, 2005; Mochida, 2007; Kuwata, 2012; Kulmala *et al.*, 2014]。WSOC はその生成過程

から気相で生成する成分 (gasSOA) と水相で生成する成分 (aqSOA) とに分けられる。PM_{2.5} の濃度変動や発生源の推定に当たっては、発生源のトレーサーや重量組成成分が、図 1 のツリーのいずれの構成要素に帰属されるかを認識した上で、それ

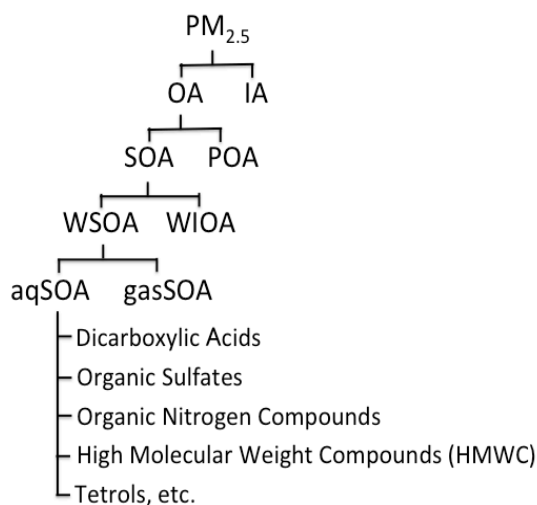


図 1 PM_{2.5} を構成するエアロゾルの分類 (本文参照)。

らの積み上げが $\text{PM}_{2.5}$ 全体をどれだけ説明しているかを意識することが重要と思われる。

大気中の水相には雲霧水と潮解エアロゾル水があり, aqSOA は雲霧中水で生成する SOA ($\text{aqSOA}_{\text{cloud}}$) とエアロゾル水中で生成する SOA ($\text{aqSOA}_{\text{aerosol}}$) とに分けて考えられるが, それらの間の生成化学種の違いや, それぞれの寄与比率などはまだよく分かっていない[秋元, 2020]。本稿で対象とするジカルボン酸 (DCA) は, aqSOA の代表的成分の一つである[例えば Kawamura and Bikkina, 2016]。 aqSOA としてはその他に, 図 1 に示されるようないくつかのカテゴリーの化学種が見出されているが, それらの内で $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} として重量的に最も重要なのはオリゴマーなどを含む高分子量化合物 (high molecular weight compounds, HMWC) であり, DCA はこれに次いで重要な成分である[秋元, 2020 およびその中の文献]。 aqSOA にはこれらの他, イソプレンのトレーサーであるテトロール (tetrols), 無機硫酸イオンと SOA を結ぶ有機硫酸エステル (organic sulfate), 可視部の太陽光を吸収する褐色炭素 (brown carbon) として興味もたれているイミダゾール

類などを含む有機窒素化合物 (organic nitrogen compounds) などが含まれることが図 1 に示されている。ちなみに, 大都市大気中の DCA 濃度はエアロゾル中の全有機炭素 (total organic aerosol, TOC) の 1–2% 程度であるが, WSOC に対して後述のように 20–35% を占めることが知られている。また, 非汚染地域では DCA は TOC の 20% 近くまで高まる[例えば Kawamura and Ikushima, 1993; Kanakidou et al., 2005]。

DCA はその前駆体が, 人為起源および生物 (植物) 起源の揮発性有機化合物 (anthropogenic volatile organic compounds, AVOC; biogenic volatile organic compounds, BVOC) の気相光酸化反応で生成することから, 特定の発生源のトレーサー (マーカー) とはなり得ないが, 重量的に WSOC に大きな寄与を与えていることから, $\text{PM}_{2.5}$ の動態解析にとって重要である。本稿ではこうした観点から, 都市野外観測データを中心に低分子量ジカルボン酸の動態についてレビューを行った。なお, 雲霧水, 潮解エアロゾル水中など大気水相における二次有機エアロゾル全般の生成に関しては, 本誌内の

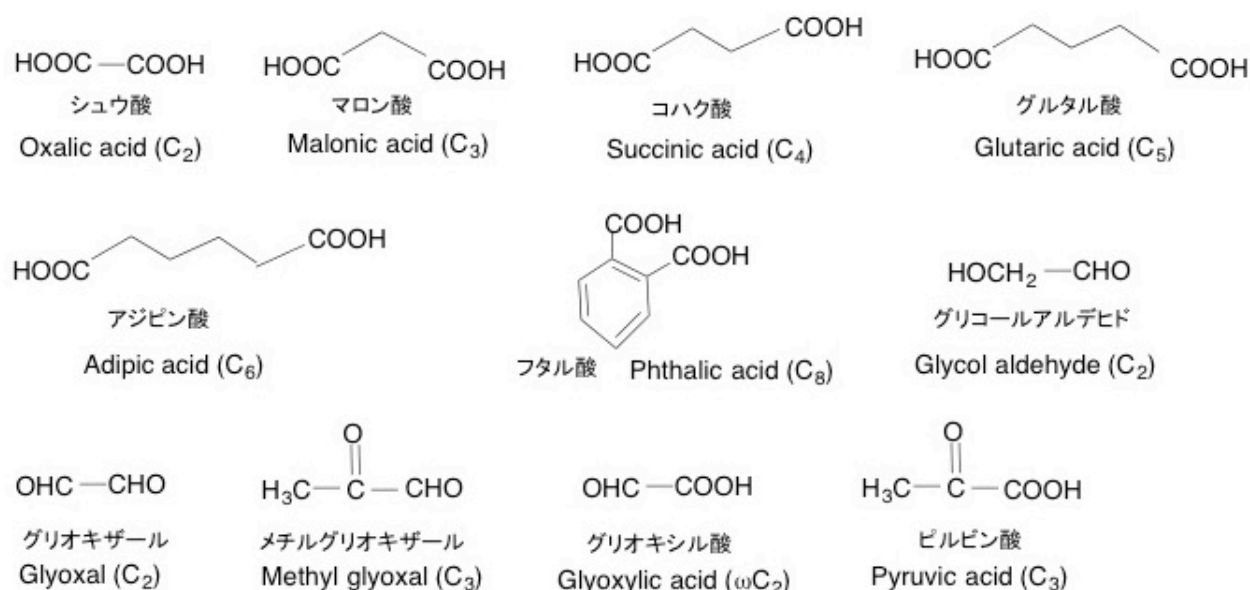


図 2 低分子量ジカルボン酸と関連物質の名称と化学構造式。

姉妹総説をご覧頂きたい[秋元, 2020]。

図 2 に本稿で取り扱う低分子量ジカルボン酸とその関連物質の名称と化学構造式を掲げる。

シュウ酸は蒸気圧からするとその多くが気相に存在することになるが、実際にはその約 90% が粒子相に見出される[Baboukas *et al.*, 2000; Yao *et al.*, 2002]。その理由としてはシュウ酸がアンモニウムイオンや金属イオンと錯体を形成するためと考えられている[Sullivan and Prather, 2007; Furukawa and Takahashi, 2011]。

2. ジカルボン酸の一次放出と二次生成

2.1 一次放出

DCA の一次放出源としてはバイオマスバーニング[Yamasoe *et al.*, 2000]および自動車排気ガス[Kawamura and Kaplan, 1987], 肉料理排気[Rogge *et al.*, 1991]からの排出が報告されているが、自動車からの排出は現在の自動車では重要でないといわれている[Huang and Yu, 2007; Stone *et al.*, 2010]。バイオマスバーニングからの DCA に関しては、典型例としてアマゾンの森林火災[Kundu *et al.*, 2010], 中国・泰山の農業残渣燃焼[Kawamura *et al.*, 2013]からの排出が報告されており、いずれの場合にも DCA のうち 60% 以上はシュウ酸 (C_2) であり、その他にはマロン酸 (C_3 , malonic acid), コハク酸 (C_4 , succinic acid) およびグリオキシル酸 (ωC_2 , glyoxylic acid) がそれぞれ約 10% ずつ含まれていることが報告されている。一方、肉料理排気では $\geq C_4$ の DCA の放出が報告されている[Rogge *et al.*, 1991; Zhao *et al.*, 2007]。

2.2 気相不均一反応

都市・近郊・田園・森林において採取される SOA を構成する低分子量ジカルボン酸の生成には、大気中の水相反応が重要と考えられている[秋元, 2020 およびその中の文献]が、一部は気相不均一反応によって生成することが、チャンバー実験の

結果などから報告されている[Hatakeyama *et al.*, 1985; Kalberer *et al.*, 2000; Ziemann, 2002]。その典型例は、人為起源 VOC であるシクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、シクロヘプテンなどのシクロアルケン類と O_3 との気相反応である。これらの反応では、シクロアルケンの二重結合に O_3 が付加して生成する一次オゾニド (primary ozonide) の O-O 結合開裂により、炭化水素鎖の両端に -CHO, -COOH などの 2 つの官能基を有する低揮発性化合物が生成し、これらが SOA を構成する。例えば、シクロヘキセンと O_3 の反応では、図 3 に示されるような反応機構[Kalberer *et al.*, 2000]でアジポアルデヒド (adipaldehyde, 1,6-hexanedial, c), 6-オキソヘキサン酸 (6-oxohexanoic acid, d), グルタルアルデヒド (glutaraldehyde, 1,5-pentanedial, g) が第一世代 SOA として生成し、これらから更に 5-オキソペンタン酸 (5-oxopentanoic acid, h) やアジピン酸 (adipic acid, e), グルタル酸 (glutaric

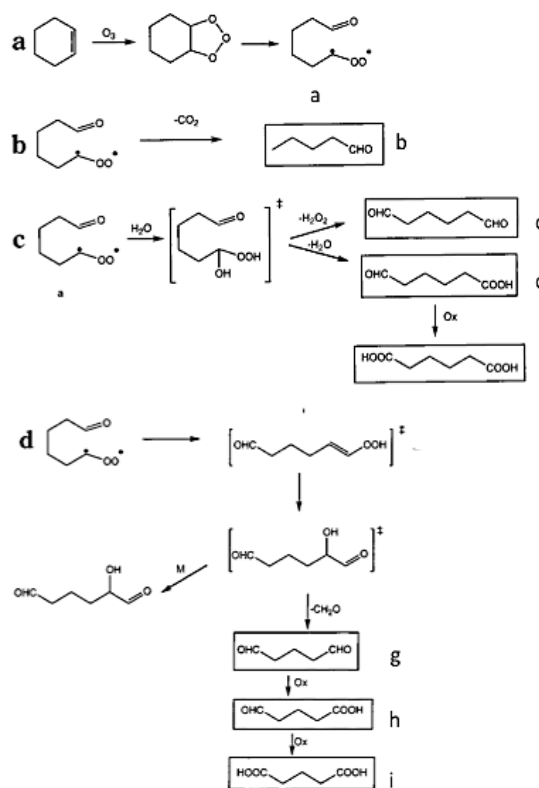


図 3 気相均一・不均一反応によるシクロヘキセン-オゾン反応の反応機構[Kalberer *et al.*, 2000]より改編。Copyright 1985 American Chemical Society.

acid, i) のような DCA が第二世代生成物として生成する。

図3の反応機構においてジアルデヒド (g) からオキシカルボン酸 (h), オキシカルボン酸 (d, h) からジカルボン酸 (e, i) への経路は粒子表面または反応容器表面における不均一反応過程によるものと考えられ, O_x と表示された経路で示されている。この過程は *Hatakeyama et al.*[1985]によって, パイレックスガラス容器内におけるシクロヘキセンと O_3 の反応において示された, 気相反応による一次生成物のグルタルアルデヒドとアジポアルデヒドから, 時間が経つにつれグルタルアルデヒドからは 5-オキソペンタン酸を経てグルタル酸が, アジパアルデヒドからは 6-オキソヘキサン酸を経てアジピン酸が表面不均一反応で生成する過程とよく一致している[秋元, 2020]。*Kalberer et al.*[2000]は, シクロヘキセン O_3 反応の生成物の内に, これら以外にシュウ酸, マロン酸, コハク酸などの C_2 - C_4 ジカルボン酸も見出しているが, これらも上図中に O_x で表示されたように気相不均一反応で生成するものと考えられている。

同様の気相酸化生成物の不均一酸化反応による DCA 生成に関しては, 芳香族炭化水素の気相酸化で生成する酸無水物などが表面水相で加水分解し, コハク酸, マレイン酸, フタル酸, ピルビン酸などの DCA やケトカルボン酸が生成されるという考察がなされている[Sato *et al.*, 2007, Kautzman *et al.*, 2009, Praplan *et al.*, 2014]。

2.3 水相反応

低分子量のジカルボン酸 (C_2 - C_6) の生成機構については, 上述のシクロアルケン類の気相不均一反応の他, この反応で生成した DCA が水相に取り込まれ, 水相の OH ラジカルとの反応で $C_6 \rightarrow C_5 \rightarrow C_4 \rightarrow C_3 \rightarrow C_2$ のように炭素数のより少ない DCA を生成する機構が *Ervens et al.*[2004]によ

って示唆されている[秋元, 2020]。また空気-水界面上での同様の反応経路が *Enami et al.*[2015]によって示されている。

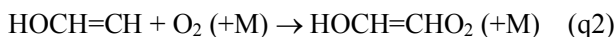
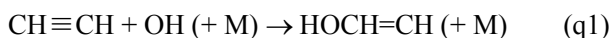
DCA の中で一般に大気中に最も高濃度で見出されるシュウ酸については, 上に述べられたような, より炭素数の多い DCA からの多相反応による生成以外に, AVOC, BVOC の気相光酸化生成物で生成するグリオキサル (glyoxal, GLY), メチルグリオキサル (methylglyoxal, MGLY) の水相における OH 酸化反応で生成する過程が重要と考えられている[Sorooshian *et al.*, 2006]。エアロゾル水中における SOA の生成に関しては, *Volkamer et al.*[2007]は, メキシコシティにおける野外観測において, 気相の GLY 濃度が気相反応のみを考慮したモデルから予測される濃度に比べて, 明らかに低いことから GLY に未知の吸収源 (missing sink) があることを見出し, GLY の潮解エアロゾル水への取り込みを提言した。一方, 実験室的には GLY, MGLY が水相に取り込まれ, オリゴマーなどの高分子量化合物 (high molecular weight compounds, HMWC) と共に雲水条件下の水相反応でシュウ酸を生成することが *Carlton et al.*[2007]によって示された。その後, 水相における GLY からのシュウ酸の生成機構に関しては, *Tan et al.*[2009]による実験室研究から, 水和グリオキサル ($(HO)_2CH-CH(OH)_2$) の OH による反応で水和グリオキシル酸 (ω - C_2 , $(HO)_2CH-COOH$) を経由して生成する機構が示されている[秋元, 2020]。

2.4 グリオキサールの生成経路

このようにシュウ酸の前駆体としての GLY の重要性が指摘されて以来, シュウ酸のモデル化にとって気相における GLY の生成経路・速度の推定が非常に重要となっている。これまでに知られている GLY の生成経路としては, AVOC であるアセチレン, ベンゼン・トルエンなどの芳香族炭化

水素, および BVOC であるイソプレンの OH による気相光酸化過程が同定されている。

アセチレンからのシュウ酸の生成機構は



のようにほぼ確立されている[Galano *et al.*, 2008; 秋元, 2014]。

これに引き替え, ベンゼン, トルエンなどの NO_x 存在下での気相 OH 誘起酸化反応による GLY の生成は, 一次生成と二次生成が混在しているために, 必ずしも定量的に確立されていない。例えば, ベンゼンと OH ラジカルとの反応では図 4 に示されるようなベンゼン環の開環反応により, 2-ブテン-1,4 ジアール (2-butene-1,4-dial) と共に GLY が第一世代生成物として生成されるが, GLY は 2-ブテン-1,4 ジアールの光分解によっても第二世代生成物として生成すると考えられている[Volkamer *et al.*, 2001]。

同様にトルエンの OH 誘起酸化反応においても, GLY は第一世代生成物として[Volkamer *et al.*,

2001], また第一世代生成物である 2-メチル-2,4-ヘキサジエン-1,6-ジアール (MHDD) の光分解などで第二世代生成物として生成すると考えられている[Klotz *et al.*, 1999; Baltaretu *et al.*, 2009]。グリオキサールの前駆体としてベンゼンとトルエンはそれぞれグローバル・スケールおよび都市域におけるシュウ酸生成の前駆体として重要であるが, それらの寄与の定量化にはなお詳しい室内実験が必要である。

グリオキサールの生成源としては, これらの AVOC 以外に BVOC であるイソプレンの気相酸化反応が重要である。 NO_x 存在下でのイソプレンの OH 反応からはメタクロレイン, メチルビニルケトンが主生成物であるが, GLY, MGLY も一部第一世代生成物として生成する[Paulot *et al.*, 2009; Galloway *et al.*, 2011]。イソプレンの O_3 反応では, メタクロレイン, メチルビニルケトンとホルムアルデヒドが主要生成物として選択的に生成し, グリオキサールは第一世代生成物としては生成しない[Zhang *et al.*, 2002]。イソプレンの OH 反応, O_3 反応の主生成物であるメタクロレイン, メチルビニルケトンの OH ラジカルによる二次反応から

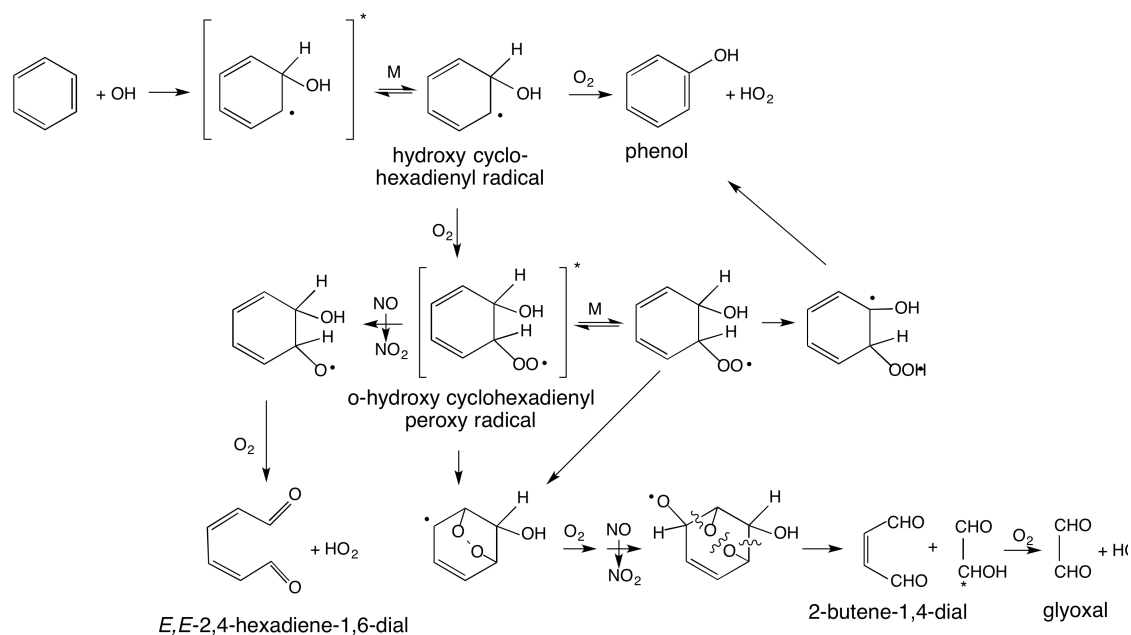


図 4 気相における NO_x 存在下でのベンゼンの OH 誘起酸化反応の機構[Lay *et al.*, 1996; Ghigo and Tonachini, 1999]に基づく。

は GLY, MGLY が生成する[Paulot *et al.*, 2009]。イソプレンからの GLY の収量は大きくないが、全球的にはイソプレンの生成量は全 VOC の主要な割合を占めるので、全球での GLY の前駆体としてはイソプレンが最も重要と考えられる。地域的には AVOC と BVOC の発生比率により、それぞれの寄与度が大きく異なるものと考えられる。

メキシコシティの都市大気中でグリオキサール濃度が当時のモデルから予測されるよりずっと低いことが Volkamer *et al.*[2007]によって指摘され、後述のようにその後の GLY のエアロゾル水相中への取り込みを考慮したモデルの発展への契機となっている。

3. 都市大気中などにおけるジカルボン酸の濃度

ジカルボン酸 (DCA) (図 2 参照) は、都市、田園、森林、外洋、極域大気など全球にわたって遍在することが、河村らによって報告されてきた[Kawamura and Bikkina, 2016]。DCA としては一般にシュウ酸(C₂, oxalic acid)が卓越し、その他の低炭素数 DCA として、マロン酸 (C₃), コハク酸 (C₄), グルタル酸 (C₅, glutaric acid), アジピン酸 (C₆, adipic acid) がこれに次いで見出されている[Fu *et al.*, 2013; Kawamura and Bikkina, 2016]。一般に DCA 中の 50–70%が C₂,

表 1 主に都市域の夏季、春季における粒子中シュウ酸と全ジカルボン酸の平均濃度

Sampling Site	Month, Year	[Oxalic Acid] (ng m ⁻³)	[Total DCA] (ng m ⁻³)	[Oxalic Acid] /[Total DCA]	[WSOC] (μg m ⁻³)	[Total DCA] /[TWSOC]	Reference
Tokyo	Aug. 2003	260	580	0.45	---	---	Takegawa <i>et al.</i> , 2007
Tokyo	May 2003	261	430	0.61	---	---	Kawamura and Watanabe 2004
Saitama (suburb)	Jul. 2007	473	734	0.64	---	---	Bao <i>et al.</i> , 2012
Maebashi	May 2007	435	542	0.80	2.69	0.20	Kumagai <i>et al.</i> , 2010
	Jul.-Aug. 2008	472	656	0.72	4.35	0.15	
Gosan, S. Korea	Annual 2001-02	473	660	0.72	---	---	Kawamura <i>et al.</i> , 2004
Beijing, China	Aug. 2007	435	1010	0.43	5.59	0.18	Ho <i>et al.</i> , 2015
Beijing, China	Jul.-Aug. 2002	412	630	0.65	---	---	Huang <i>et al.</i> , 2005
Xi'an, China	Jul.-Aug. 2009	767	1259	0.61	9.6	0.13	Cheng <i>et al.</i> , 2013
Wuhan, China	Jul. 2012	571	1477	0.39	---	---	Guo <i>et al.</i> , 2015
Chengdu, China	Winter 2011, Day	686	1532	0.45	20	0.08	Cheng <i>et al.</i> , 2015
Guangzhou, China	Jul.-Aug. 2007	216	523	0.41	1.42	0.37	Ho <i>et al.</i> , 2011
Hong Kong, China	Jun. 2003	268	526	0.51	---	---	Ho <i>et al.</i> , 2006
Mt. Hua, China	Jul.-Aug. 2009	522	744	0.70	2.2	0.34	Meng <i>et al.</i> , 2014
Mt. Tai, China	May-Jun. 2006	1046	1702	0.61	10.4	0.16	Kawamura <i>et al.</i> , 2013
Inland China (aircraft)	Spring 2004	285	507	0.56	---	---	Zhang <i>et al.</i> , 2016
	Summer 2003	183	653	0.28	---	---	
Chennai, India	May 2007	241	503	0.48	4.1	0.12	Pavuluri <i>et al.</i> , 2010
Rondônia, Brazil	Sep.-Nov. 2002	1223	2107	0.58	23.3	0.09	Decesari <i>et al.</i> , 2006
Birmingham, UK	Nov. 2008- Apr. 2011	50	---	---	---	---	Laongsri and Harrison, 2013
Vienna, Austria	Feb. 1999	68	140	0.49	---	---	Limbeck <i>et al.</i> , 2005

C₃, C₄によって構成されているが、特にシュウ酸は C₃, C₄の数倍の高濃度で検出されており[*Ho et al.*, 2006; *Kawamura and Bikkina*, 2016], DCA の大気化学を検討する上でシュウ酸についての議論が現時点では特に重要と思われる。表 1 に, AVOC, BVOC およびバイオマスバーニングの寄与が大きいと思われる世界の各地点で、最近測定された DCA の測定値をまとめた。

ここでは 2000 年以降に測定されている春季・夏季の都市および田園における DCA の全分析結果を中心とするデータを集積したが、一部にこれ以外の条件のデータも含まれている。表 1 にはシュウ酸と C₂-C₆ を主とする粒子状全ジカルボン酸 (Total DCA) の濃度および TDCA に対するシュウ酸の比率, また WSOC 濃度が報告されているデータについては WSOC に対する Total DCA の比率を掲げた。

表に見られるように、最近の DCA の全分析は日本および中国における測定が中心であるが、シュウ酸濃度は中国の都市部で 0.1–0.2 $\mu\text{g m}^{-3}$, 欧米では一般に 0.01–0.05 $\mu\text{g m}^{-3}$ 程度である[*Laongri and Harrison*, 2013]。中国の大気汚染のひどい都市や、バイオマスバーニングの影響を受けた地域では 1 $\mu\text{g m}^{-3}$ 以上の値が報告されている。Total DCA に対するシュウ酸の割合は一般に 40–60% であるが、我が国の前橋や韓国済州島の Gosan では 70–80% の値が報告されている。上に述べた DCA の生成源の議論から、シクロアルケン類を含む AVOC の寄与の大きな都市部では、これらからの第一世代生成物である C₅-C₇ DCA の寄与が高まり、シュウ酸の比率が~40%とやや低めにできる可能性があるものと思われる。一方、バイオマスバーニング・プルームの影響下の中国泰山 (Mt. Tai) [*Kawamura et al.*, 2013], 華山 (Mt. Hua) [*Meng et al.*, 2014] や、ブラジル Rondônia [*Decesari et al.*, 2006] では、シュウ酸の比率は約 60–70% と多くの都市部の比率と余り異ならない。WSOC に対する

Total DCA の比率は 10–30% に分布しているが、一般に 20% 前後のところが多い。

4. 都市大気中のシュウ酸の特徴

4.1 季節特性

シュウ酸やその他 DCA の季節変化に関しては、北東アジアおよびヨーロッパ、北米の都市・内陸部において、一般に晩春から夏季に最大、冬季に最小となることが見出されている[*Kawamura and Ikushima* 1993; *Rogge et al.*, 1993; *Röhl and Lammel*, 2001; *Meng et al.*, 2014]。このことは、一般に夏季の光化学活性の増加により、DCA の前駆体となる AVOC, BVOC の光酸化反応生成物が増加すること、夏季に BVOC の放出が増加するためと考えられ、都市域においても DCA に関しては一次排出より二次的生成の方が重要であることを意味している。バイオマスバーニングの影響を直接受ける地域では当然、その土地におけるバイオマスバーニングの季節、アマゾンでは乾季（たとえば 9 月）、華北平原では 6 月に高濃度の DCA が測定されている[*Kundu et al.*, 2010; *Kawamura et al.*, 2013]。

バイオマスバーニング、AVOC, BVOC それぞれの影響を受けている地点では、それぞれの季節変化の影響が反映されるが、一例として中国 Mt. Hua (2000 m) の自由対流圏での観測が挙げられる[*Meng et al.*, 2014]。Mt. Hua では C₂-C₄ DCA は夏季の方が冬季より濃度が高いが、アジピン酸 (C₆), フタル酸 (Ph) は冬季の方が夏季の 2 倍の高濃度である。また、C₂-C₄ DCA と逆に、GLY, MGly の夏季濃度は冬季の約 2 分の 1 であり、このことはジカルボニル化合物から DCA への酸化が夏季に促進されていること意味している。さらに、シュウ酸は、冬季にはレボグルコサンと、夏季にはイソプレン、テルペンなどからの酸化生成物と良い相関が見られている。これらの結果から、Mt Hua では、夏季には主として C₂-C₄ DCA がイ

ソブレン, テルペンからの酸化生成物から生成し, 冬季には C_2 - C_4 はバイオマスバーニングから, C_6 , Ph は人為起源 VOC の光酸化で生成していることが示唆されている[Meng *et al.*, 2014]。

4.2 液体水容量(LWC), 雲との相関

DCA が主として AVOC, BVOC の気相光化学反応生成物の潮解エアロゾル水中の水相反応で生成するなら, TDCA の比率は大気中の液体水容量 (liquid water content, LWC) とともに増加することが期待される。

中国の都市・成都におけるシュウ酸および関連 SOA の測定から, Cheng *et al.*[2015]はシュウ酸 (C_2) とグリオキサール (GLY), グリオキシル酸 (ωC_2) との比 ($C_2/$ GLY, $C_2/\omega C_2$) と LWC との間に明確な正の相関を見出し, LWC の増加が GLY および ωC_2 からシュウ酸の生成を促進していることを示唆している。同様の結果は Deshmukh *et al.*[2017], Bikkina *et al.*[2017]によるインド中東部の都市・ライプール (Raipur) やインド・ガンジス平原や東南アジア汚染大気の影響を受けたベンガル湾上でも観測され, シュウ酸濃度と LWC の正の相関も得られている。

一方, 雲水中のシュウ酸の生成に関しては, いくつかの航空機観測から, その事実が支持されている。例えば Sorooshian *et al.*[2006]は, 雲水粒子 (cloud particles) 中, 雲間粒子 (cloud interstitial particles), 雲残留粒子 (cloud droplet residuals) 中のシュウ酸濃度が雲のない大気中粒子中よりも高いことから, 雲水中の水相におけるシュウ酸の生成を示唆している。同様にメキシコ湾, 北カリフォルニア, 南東テキサス上空において雲の上部には普遍的にシュウ酸を主体とする有機酸エアロゾル層が観測され, 雲の LWC の増加とともにシュウ酸が硫酸塩よりより効率的に生成されることを報告している[Sorooshian *et al.*, 2007]。また, Wonaschuetz *et al.*[2012]による米国沿岸上空での

航空機観測からは, 積雲上のエアロゾル粒子の測定から, シュウ酸は主に雲中で生成され, その他のオリゴマーを含む aq-SOA は RH の高いエアロゾル水相中で生成されることが示唆されている。

4.3 硫酸粒子との相関

大気中の SO_2 から SO_4^{2-} への酸化反応は, 気相における OH による酸化反応以外に霧水中の酸化反応が重要であることが, 以前から明らかにされている[Wolff *et al.*, 1979; Seinfeld and Pandis, 2016]。従ってシュウ酸および DCA の霧水中における生成が重要であるならば, これらの有機エアロゾルと SO_4^{2-} との間に良い相関が見られても良いはずであろう。このような見地から, 野外で観測されるエアロゾルや霧水において, シュウ酸と SO_4^{2-} との間の相関が詳しく調べられている[Yu *et al.*, 2005; Sorooshian *et al.*, 2006; Kumagai *et al.*, 2010; Laongsri and Harrison, 2013; Cheng *et al.*, 2017]。図 5 には一例として, Sorooshian *et al.*[2006]によって報告された, 航空機観測によるシュウ酸イオンと硫酸イオンの相関を示す。

図 5 にみられるように, 雲のあるときとない時に採取された発電所煙突排気を含む汚染大気中エアロゾル中のシュウ酸イオンと硫酸イオンとの間には良い相関が見られことから, シュウ酸が主に水相で生成することが示唆されている。

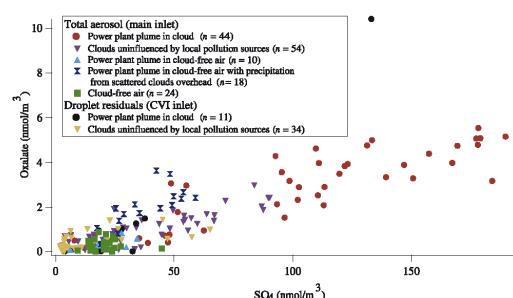


図 5 航空機観測によるエアロゾル中のシュウ酸イオンと硫酸イオンの相関[Sorooshian *et al.*, 2006]。Copyright 2006 American Geophysical Union.

また Deshmukh *et al.*[2016]により, 沖縄辺戸岬において粒径別に採取されたエアロゾルの分析か

らは、DCA (C_2C_5) , ωC_2 , GLY は微小粒子モード (0.65–1.1 μm) にピークを持ち、 SO_4^{2-} や NH_4^+ と良い相関を有すると共に、さらに LWC と相関が高いことから、これらが主として水相反応で生成されていることが強く示唆されている。

4.4 前駆体との相関

Zhang *et al.*[2016]の東部・中部中国上空における航空機観測により、イソプレンからの SOA トレーサーである 2-methylglycolic acid (2-MGA), C_5 -alkane triol (cis-methyl-1,3,4-trihydroxy-1-butene, 3-methyl-2-3-4-trihydroxy-1-butene), α - , β -ピネンおよび β -カリロフィレンからのトレーサーとシュウ酸との間に良い相関があること、更にこれらから生成する直接の前駆体であると思われる GLY, MGly, グリオキシル酸, ピルビン酸とほとんどの場合相関係数 0.9 以上の高い相関を持つことが示されている。特にイソプレンからのシュウ酸の生成に関しては、高 NO_x 条件下での第一世代生成物であるメタクロレインを経て生成すると考えられる上記のトレーサーとは良い相関を持つ一方、低 NO_x 条件下での第一世代生成物であるイソプレンエポキシジオール (isoprene epoxydiol, IEPOX) 経由の 2-メチルテトロール (2-methylthreitol), 2-メチルエリスリトール (2-methylerythritol) とは相関がないことが興味深い。

都市大気中のシュウ酸の生成経路について、Yang *et al.*[2009]は上海の夏季における単一粒子質量分析計 (single particle time-of-flight aerosol mass spectrometry, SP-ATOFMS) を用いた観測から、シュウ酸の起源は一次粒子と二次粒子に分けられ、一次粒子としてはバイオマスバーニングが全シュウ酸粒子の 20%と最も寄与が大きいことを示した。また、シュウ酸を含む粒子数は硫酸粒子数と良い相関を持ち、気塊が自由対流圏の雲を通過したトラジェクトリーを有する場合にシュウ酸粒子数が多いことから、主要経路として雲水中の

生成を示唆している。また、ダスト粒子および海塩粒子に含まれるシュウ酸が昼間より夜間に高く、相対湿度と良い相関を持つことから、水和／潮解エアロゾル中の不均一反応が寄与していることが示唆されている。

5. グリオキサルおよびジカルボン酸の三次元モデリング

5.1 領域モデル

秋元[2020]に述べられている様に、雲水中の反応を考慮した CMAQ による領域モデル計算は、Chen *et al.*[2007], Carlton *et al.*[2008]によって初めてなされ、それによって米国東部の地表付近および自由対流圏における SOA 濃度の再現性が高まることが示された。一方、ジカルボン酸に関連した領域モデルとしては、GLY のエアロゾル水中への取り込みによる SOA 生成反応を考慮した計算が Waxman *et al.*[2013]によってなされ、メキシコシティで観測されたガス状 GLY の従来のモデルによる過小評価[Volkamer *et al.*, 2007]が、改善され、実測の O/A 比がより良く再現できることが示された。この計算および、以下に述べる Knote *et al.*[2014]によって示された GLY の多相反応の重要性のポイントの一つは、GLY の有効ヘンリー一定数として最近測定されている $4 \times 10^5 \text{ M atm}^{-1}$ [Ip *et al.*, 2009; Kampf *et al.*, 2013]という大きな値が用いられていることである。

水相反応による GLY からの SOA 生成に対する最新の知見に基づく semi-explicit なモデル計算が、Knote *et al.*[2014]によりカリフォルニア州を対象に WEF-Chem を用いてなされている。この研究では GLY の生成源として、イソプレン、芳香族化合物、アセチレンなどからの反応を考慮し、一方消失源として気相 OH 反応、粒子への取り込み、乾性沈着 (沈着速度 2 mm s^{-1}) が考慮されている。また水相における反応として OH 以外に NH_4^+ との反応[Noziere *et al.*, 2009]が考慮されている。こ

のモデルからカリフォルニア州全体での GLY 生成への寄与は、芳香族化合物 (37%), イソプレン (28%), アセチレン (35%) となっている。カリフォルニアと米国北東部との比較では、前駆体物質の量は同程度であるが、GLY から生成されるエアロゾルの量は、エアロゾル中の水濃度を反映して、北東部の方がずっと高くなっている。

中国・珠江デルタを対象とした *Li et al.*[2013]による同様の CMAQ 計算からは、GLY 生成への寄与率は、イソプレン (37%) が最大で、エチレン (15%), アセチレン (15%), キシレン (8%), トルエン (7%), ベンゼン (6%) (芳香族化合物合計 21%) となっている。また、MGLY に対しては BVOC の寄与が 82% (そのうちイソプレン 79%) と圧倒的に高い。

5.2 全球モデル

雲霧水およびエアロゾル水中の液相反応を組み込んだ三次元全球モデル (TM4-ECPL) を用いた初めてのシュウ酸の全球の時空間分布の計算が *Myriokefalitakis et al.*[2011]によってなされた。この計算によると全球でのシュウ酸の対流圏負荷は 0.2–0.3 Tg (0.05–0.1 Tg-C) で、水溶性有機炭素 (WSOC) の約 5–9% と計算されている。全球ではシュウ酸の大部分は雲中で生成され、エアロゾル水中の生成は 5% 以下と推定されている。一方シュウ酸の除去過程の約 62% は湿性沈着で、30%, 4% がそれぞれ雲中の OH, NO₃ との反応で消失し、4% が乾性沈着と計算されている。雲水中の正味のシュウ酸の生成量は全球で 21–37 Tg yr⁻¹, その 79% は植物起源炭化水素、主にイソプレンに起因するとされている。

Liu et al.[2012]は全球モデル (GFDL/AM3) に 61 の水相反応を組み込み、全球での in-cloud SOA の生成量を 20–30 Tg yr⁻¹, 800–400 hPa においてその 40–90% がシュウ酸であり、その他グリオキシル酸とオリゴマーがそれぞれが 10–20% を占めるとし

ている。これら in-cloud SOA の前駆体物質としては、GLY, MGLY の他には、グリコールアルデヒド、酢酸が最も重要とされている。

グリオキサール、メチルグリオキサールの全球収支に関する全球モデル計算は、*Fu et al.*[2008]によって GEOS-Chem を用いてなされ、全球での GLY, MGLY の年間生成量がそれぞれ 45 Tg yr⁻¹, 140 Tg yr⁻¹, イソプレンの寄与が 47%, 79% と求められている。

6. 参考文献

- 秋元 肇 (2014), 大気反応化学, 朝倉書店.
- 秋元 肇 (2020), 水溶性二次有機エアロゾル生成に対する雲霧水および潮解エアロゾル水中反応の重要性, *大気化学研究*, (本特集).
- Baboukas, E. D., M. Kanakidou, and N. Mihalopoulos (2000), Carboxylic acids in gas and particulate phase above the Atlantic Ocean, *J. Geophys. Res.*, 105, 14,459–14,471.
- Baltaretu, C. O., E. I. Lichtman, A. B. Hadler, and M. J. Elrod (2009), Primary atmospheric oxidation mechanism for toluene, *J. Phys. Chem. A*, 113, 221–230.
- Bao, I., et al. (2012), Gas/particle partitioning of low-molecular-weight dicarboxylic acids at a suburban site in Saitama, Japan, *Atmos. Environ.*, 47, 546–553.
- Bikkina, S., K. Kawamura, and M. Sarin (2017), Secondary organic aerosol formation over coastal ocean: inferences from atmospheric water-soluble low molecular weight organic compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 51, 4347–4357.
- Carlton, A. G., et al. (2007), Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: Results of aqueous photooxidation experiments, *Atmos. Environ.*, 41, 7588–7602.
- Carlton, A. G., et al. (2008), CMAQ model performance enhanced when in-cloud secondary organic aerosol is included: Comparisons of organic carbon predictions with measurements, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 8798–8802.
- Chen, J., R. J. Griffin, A. Grini, and P. Tulet (2007), Modeling

- secondary organic aerosol formation through cloud processing of organic compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5343–5355.
- Cheng, C., et al. (2013), Comparison of dicarboxylic acids and related compounds in aerosol samples collected in Xi'an, China during haze and clean periods, *Atmos. Environ.*, 81, 443–449.
- Cheng, C., et al. (2015), Size-resolved airborne particulate oxalic acid and related secondary organic aerosol species in the urban atmosphere of Chengdu China, *Atmos. Res.*, 161–162, 134–142.
- Cheng, C., et al. (2017), Mixing state of oxalic acid containing particles in the rural area of Pearl River Delta, China: implications for the formation mechanism of oxalic acid, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 9519–9533.
- Decesari, S., et al. (2006), Characterization of the organic composition of aerosols from Rondônia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 375–402.
- Deshmukh, D. K., K. Kawamura, M. Lazaar, B. Kunwar, and S. K. R. Boreddy (2016), Dicarboxylic acids, oxoacids, benzoic acid, α -dicarbonyls, WSOC, OC, and ions in spring aerosols from Okinawa Island in the western North Pacific Rim: size distributions and formation processes, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 5263–5282.
- Deshmukh, D. K., K. Kawamura, M. K. Deb, and S. K. R. Boreddy (2017), Sources and formation processes of water-soluble dicarboxylic acids, ω -oxocarboxylic acids, α -dicarbonyls, and major ions in summer aerosols from eastern central India, *J. Geophys. Res.*, 122, 3630–3652.
- 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, 527–534.
- Ervens, B., A. Sorooshian, Y. B. Lim, and B. J. Turpin (2014), Key parameters controlling OH-initiated formation of secondary organic aerosol in the aqueous phase (aqSOA), *J. Geophys. Res.*, 119, 3997–4016.
- Fu, P., K. Kawamura, K. Usukura, and K. Miura (2013), Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and glyoxal in the marine aerosols collected during a round-the-world cruise, *Marine Chem.*, 148, 22–32.
- Fu, T.-M., et al. (2008), Global budgets of atmospheric glyoxal and methylglyoxal, and implications for formation of secondary organic aerosols, *J. Geophys. Res.*, 113, D15303, doi:10.1029/2007JD009505.
- Furukawa, T. and Y. Takahashi (2011), Oxalate metal complexes in aerosol particles: Implications for the hygroscopicity of oxalate-containing particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 4289–4301.
- Galano, A., L. G. Ruiz-Suárez, and A. Vivier-Bunge (2008), On the mechanism of the OH initiated oxidation of acetylene in the presence of O₂ and NO_x, *Theor. Chem. Acc.*, 2008, 121, 219–225.
- Galloway, M. M., et al. (2011), Yields of oxidized volatile organic compounds during the OH radical initiated oxidation of isoprene, methyl vinyl ketone, and methacrolein under high-NO_x conditions, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 10779–10790.
- Ghigo, G. and G. Tonachini (1999), From benzene to muconaldehyde: theoretical mechanistic investigation on some tropospheric oxidation channels, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 8366–8372.
- Guo, H., et al. (2015), Seasonal Variations and Sources of Carboxylic Acids in PM_{2.5} in Wuhan, China, *Aerosol Air Qual. Res.*, 15, 517–528.
- Hatakeyama, S., T. et al. (1985), Ozone-cyclohexene reaction in air: Quantitative analysis of particulate products and the reaction mechanism, *Environ. Sci. Technol.*, 19, 935–942.
- Ho, K. F., et al. (2006), Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban roadside area of Hong Kong, *Atmos. Environ.*, 40, 3030–3040.
- Ho, K. F., et al. (2011), Summer and winter variations of dicarboxylic acids, fatty acids and benzoic acid in PM_{2.5} in

- Pearl Delta River Region, China, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 2197–2208.
- Ho, K. F., et al. (2015), Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, α -dicarbonyls, fatty acids and benzoic acid in PM_{2.5} aerosol collected during CAREBeijing-2007: an effect of traffic restriction on air quality, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 3111–3123.
- Huang, X.-F. and J. Z. Yu (2007), Is vehicle exhaust a significant primary source of oxalic acid in ambient aerosols?, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L02808, doi:10.1029/2006GL028457.
- Huang, X.-F., M. Hu, L.-Y. He, and X.-Y. Tang (2005). Chemical characterization of water-soluble organic acids in PM_{2.5} in Beijing, China, *Atmos. Environ.*, 39, 2819–2827.
- Ip, H. S. S., X. H. H. Huang, and J. Z. Yu (2009), Effective Henry's law constants of glyoxal, glyoxylic acid, and glycolic acid, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L01802, doi:10.1029/2008GL036212.
- Kalberer, M., J. Yu, D. R. Cocker, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (2000), Aerosol formation in the cyclohexene- ozone system, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4894–4901.
- Kampf, C. J., et al. (2013), Effective Henry's Law Partitioning and the Salting Constant of Glyoxal in Aerosols Containing Sulfate, *Environ. Sci. Technol.*, 47, 4236–4244.
- Kanakidou, M., et al. (2005), Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1053–1123.
- Kautzman, K. E., et al. (2010), Chemical composition of gas- and aerosol-phase products from the photooxidation of naphthalene, *J. Phys. Chem. A*, 114, 913–934.
- Kawamura, K. and S. Bikkina (2016), A review of dicarboxylic acids and related compounds in atmospheric aerosols: Molecular distributions, sources and transformation, *Atmos. Res.*, 170, 140–160.
- Kawamura, K. and K. Ikushima (1993), Seasonal-changes in the distribution of dicarboxylic-acids in the urban atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2227–2235.
- Kawamura, K. and I. R. Kaplan (1987), Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic-acids in Los-Angeles ambient air, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 105–110.
- Kawamura, K. and T. Watanabe (2004), Determination of stable carbon isotopic compositions of low molecular weight dicarboxylic acids and ketocarboxylic acids in atmospheric aerosol and snow samples, *Anal. Chem.*, 76, 5762–5768.
- Kawamura, K., et al. (2004), Organic and inorganic compositions of marine aerosols from East Asia: Seasonal variations of water-soluble dicarboxylic acids, major ions, total carbon and nitrogen, and stable C and N isotopic composition, *Geochem. Soc. Special Pub.*, 9, 243–265.
- Kawamura, K., et al. (2013), High abundances of water-soluble dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and α -dicarbonyls in the mountaintop aerosols over the North China Plain during wheat burning season, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 8285–8302.
- Klotz, B., I. Barnes and K.-H. Becker (1999), Kinetic study of the gas-phase photolysis and OH radical reaction of E, Z- and E, E-2,4-Hexadienedial, *Int. J. Chem. Kinet.*, 31, 689–697.
- Knote, C., et al. (2014), Simulation of semi-explicit mechanisms of SOA formation from glyoxal in aerosol in a 3-D model, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 6213–6239.
- Kundu, S., K. Kawamura, T. W. Andreae, A. Hoffer, and M. O. Andreae (2010), Molecular distributions of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and α -dicarbonyls in biomass burning aerosols: implications for photochemical production and degradation in smoke layers, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 2209–2225.
- Kumagai, K., et al. (2010), Determination of dicarboxylic acids and levoglucosan in fine particles in the Kanto Plain, Japan, for source apportionment of organic aerosols, *Aerosol Air Qual. Res.*, 10, 282–291.
- Kulmala, M., et al. (2014), Chemistry of atmospheric nucleation: On the recent advances on precursor characterization and atmospheric cluster composition in connection with atmospheric new particle formation, *Annu. Rev. Phys.*

- Chem.*, 65, 21–37.
- Kuwata, M. (2012), Cloud Condensation Nuclei Activity of Organic Aerosol Particles, *Eaorozoru Kenkyu*, 27, 34–40. (桑田幹哲, 有機エアロゾル粒子の雲凝結核特性)
- Laongsri, B., and R. M. Harrison (2013), Atmospheric behaviour of particulate oxalate at UK urban background and rural sites, *Atmos. Environ.*, 71, 319–326.
- Lay, T. H., J. W. Bozzelli, and J. H. Seinfeld (1996), Atmospheric Photochemical Oxidation of Benzene: Benzene + OH and the Benzene–OH Adduct (Hydroxyl-2,4-cyclohexadienyl) + O₂, *J. Phys. Chem.*, 100, 6543–6554.
- Li, N., et al. (2013), Sources of secondary organic aerosols in the Pearl River Delta region in fall: Contributions from the aqueous reactive uptake of dicarbonyls, *Atmos. Environ.*, 76, 200–207.
- Limbeck, A., Y. Kraxner, and H. Puxbaum (2005), Gas to particle distribution of low molecular weight dicarboxylic acids at two different sites in central Europe (Austria), *J. Aerosol Sci.* 36, 991–1005.
- Liu, J., L. W. Horowitz, S. Fan, A. G. Carlton, and H. Levy II (2012), Global in-cloud production of secondary organic aerosols: Implementation of a detailed chemical mechanism in the GFDL atmospheric model AM3, *J. Geophys. Res.*, 117, D15303, doi:10.1029/2012JD017838.
- Meng, J., et al. (2014), Seasonal characteristics of oxalic acid and related SOA in the free troposphere of Mt. Hua, central China: Implications for sources and formation mechanisms, *Sci. Total Environ.*, 493, 1088–1097.
- Mochida, M. (2007), Formation of New particles in the Atmosphere: Current Knowledge on Nucleation and Initial Condensational Growth, *Eaorozoru Kenkyu*, 22, 175–180. (持田陸宏, 大気中の新粒子生成:核生成と初期凝縮成長に関する現在の知見)
- Myriokefalitakis, S., et al. (2011), In-cloud oxalate formation in the global troposphere: a 3-D modeling study, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 5761–5782.
- Nozière, B., P. Dziedzic, and A. Córdova (2009), Products and kinetics of the liquid-phase reaction of glyoxal catalyzed by ammonium ions (NH₄⁺), *J. Phys. Chem. A*, 113, 231–237.
- Paulot, F., et al. (2009), Isoprene photooxidation: new insights into the production of acids and organic nitrates, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1479–1501.
- Pavuluri, C. M., K. Kawamura, and T. Swaminathan (2010), Water-soluble organic carbon, dicarboxylic acids, ketoacids, and α -dicarbonyls in the tropical Indian aerosols, *J. Geophys. Res.*, 115, D11302, doi:10.1029/2009jd012661.
- Praplan, A. P., et al. (2014), Online measurements of water-soluble organic acids in the gas and aerosol phase from the photooxidation of 1,3,5-trimethylbenzene, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 8665–8677.
- Rogge, W. F., L. M. Hildemann, M. A. Marurek, G. R. Cass, and B. R. T. Simoneit (1991), Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1112–1125.
- Rogge, W. F., et al. (1993), Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance and seasonal variation, *Atmos. Environ. A*, 27, 1309–1330.
- Röhrh, A. and G. Lammel (2001), Low-molecular weight dicarboxylic acids and glyoxylic acids: seasonal and air mass characteristics, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 95–101.
- Sato, K., S. Hatakeyama and T. Imamura (2007), Secondary organic aerosol formation during the photooxidation of toluene: NO_x dependence of chemical composition, *J. Phys. Chem. A*, 111, 9796–9808.
- Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis (2016), Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, 3rd Edition, Wiley.
- Sorooshian, A., et al. (2006), Oxalic acid in clear and cloudy atmospheres: Analysis of data from International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation 2004, *J. Geophys. Res.*, 111, D23S45, doi:10.1029/2005JD006880.
- Sorooshian, A., et al. (2007), On the Source of Organic Acid

- Aerosol Layers above Clouds, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 4647–4654.
- Stone, E. A., C. J. Hedman, J. Zhou, M. Mieritz, and J. J. Schauer (2010), Insights into the nature of secondary organic aerosol in Mexico City during the MILAGRO experiment 2006, *Atmos. Environ.*, 44, 312–319.
- Sullivan, R. and K. Prather (2007), Investigations of the diurnal cycle and mixing state of oxalic acid in individual particles in Asian aerosol outflow, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 8062–8069.
- Takegawa, N., T. Miyakawa, K. Kawamura, and Y. Kondo (2007), Contribution of selected dicarboxylic and ω -oxocarboxylic acids in ambient aerosol to the m/z 44 signal of an aerodyne aerosol mass spectrometer, *Aerosol Sci. Technol.*, 41, 418–437.
- Tan, Y., M. J. Perri, S. P. Seitzinger, and B. J. Turpin (2009), Effects of precursor concentration and acidic sulfate in aqueous glyoxal-oh radical oxidation and implications for secondary organic aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 8105–8112.
- Volkamer, R., U. Platt, and K. Wirtz (2001), Primary and secondary glyoxal formation from aromatics: experimental evidence for the bicycloalkyl-radical pathway from benzene, toluene, and p-xylene, *J. Phys. Chem. A*, 105, 7865–7874.
- Volkamer, R., et al. (2007), A missing sink for gas-phase glyoxal in Mexico City: Formation of secondary organic aerosol, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L19807, doi:10.1029/2007GL030752.
- Waxman, E. M., et al. (2013), Secondary organic aerosol formation from semi- and intermediate volatility organic compounds and glyoxal: Relevance of O/C as a tracer for aqueous multiphase chemistry, *Geophys. Res. Lett.*, 40, 978–982, doi:10.1002/GRL.50203.
- Wolff, G. T., P. R. Monson, and M. A. Ferman (1979), On the nature of the diurnal variation of sulfates at rural sites in the eastern United States, *Environ. Sci. Technol.*, 13, 1271–1276.
- Wonaschuetz, A., et al. (2012), Aerosol and gas re-distribution by shallow cumulus clouds: An investigation using airborne measurements, *J. Geophys. Res.*, 117, doi:10.1029/2012JD018089.
- Yamasoe, M. A., P. Artaxo, A. H. Miguei, and A. C. Allen (2000), Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: Water soluble species and trace elements, *Atmos. Environ.*, 34, 1641–1653.
- Yang, F., et al. (2009), Single particle mass spectrometry of oxalic acid in ambient aerosols in Shanghai: Mixing state and formation mechanism, *Atmos. Environ.*, 43, 3876–3882.
- Yao, X., M. Fang, and C. K. Chan (2002), Size distributions and formation of dicarboxylic acids in atmospheric particles, *Atmos. Environ.*, 36, 2099–2107.
- Yu, J. Z., X.-F. Huang, J. Xu, and M. Hu (2005), When aerosol sulfate goes up, so does oxalate: implication for the formation mechanisms of oxalate, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 128–133.
- Zhang, D., W. Lei, and R. Zhang (2002), Mechanism of OH formation from ozonolysis of isoprene: kinetics and product yields, *Chem. Phys. Lett.*, 358, 171–179.
- Zhang, Y. L., et al. (2016), Aircraft observations of water-soluble dicarboxylic acids in the aerosols over China, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 6407–6419.
- Zhao, Y., M. Hu, S. Slanina, and Y. Zhang (2007), The molecular distribution of fine particulate organic matter emitted from Western-style fast food cooking, *Atmos. Environ.*, 41, 8163–8171.
- Ziemann, P. J. (2002), Evidence for low-volatility diacyl peroxides as a nucleating agent and major component of aerosol formed from reactions of O_3 with cyclohexene and homologous compounds, *J. Phys. Chem. A*, 106, 4390–4402.

7. 謝辭

原稿に有用なコメントを頂いた佐藤圭, 猪俣敏, 森野悠の各氏に深くお礼申し上げます。

原稿受領日: 2019 年 10 月 18 日

掲載受理日: 2019 年 12 月 6 日

著者所属:

1. 国立環境研究所・客員研究員

* 責任著者:

Hajime Akimoto <akimoto.hajime@nies.go.jp>

大気化学輸送モデルを用いた PM_{2.5} およびブラックカーボンの発生源解析に関する研究

Source analysis of PM_{2.5} and black carbon using atmospheric chemical transport models

池田恒平^{1*}

東アジアは大気汚染物質の主要な発生源であり、領域規模から北極域を含む全球規模の大気質・気候に影響を及ぼします。本稿では、まず東アジア域の人為起源及び自然起源による PM_{2.5} 汚染の実態についてご紹介します。また、全球大気化学輸送モデルを用いたブラックカーボンの研究として、急速に温暖化が進む北極域への輸送過程や発生源寄与評価についてご報告します。

1. はじめに

この度は、栄誉ある日本大気化学会奨励賞を頂き、大変光栄に思っています。私が大気化学の分野で研究をはじめたのは大学院修了後、ポスドク研究員になってからなのですが、これまでの研究をこのような形で評価していただき、大変嬉しく思っています。この賞を励みに、今後も精進していきたいと考えています。受賞対象となった研究課題には、大きく分けて (1) 東アジア域の PM_{2.5} 汚染と、(2) 全球スケールのブラックカーボン(BC)の研究という2つのテーマが含まれています。本稿では、これらの研究について背景を交えて紹介させていただきます。

2. 東アジア域の PM_{2.5} 汚染の実態解明

世界保健機関(WHO)によると、大気汚染による死亡者は世界で年間 700 万人にも上り、重大な健康問題となっています [WHO, 2014]。PM_{2.5}(微小粒子状物質)は、エアロゾルのうち粒径が 2.5 μm 以下のものを指し、健康への影響が懸念される大気汚染物質です。日本で PM_{2.5} の環境基準が定められたのは 2009 年で、光化学オキシダントや浮遊粒子状物質(SPM)

の環境基準と比べると比較的最近のことです(光化学オキシダント等の環境基準が定められたのは 1973 年)。環境基準の導入当初(2010, 2011 年度)の一般環境大気測定局における環境基準達成率は約 30% で、特に西日本の達成率が低い状況でした。また、長崎県福江島のような離島でも環境基準の超過が観測され [金谷ら, 2010]、越境大気汚染の影響を定量的に評価することが課題となっていました。

そこで、本研究では領域大気化学輸送モデル WRF/CMAQ によるシミュレーションにより、東アジア域の PM_{2.5} 汚染の実態解明に取り組むことになりました。まず、長崎県福江島での観測データとモデルの季節変動や PM_{2.5} 組成と比較し、モデルが時間変動や有機エアロゾルを除く硫酸塩等の各成分については、概ねよく再現できていることを確認しました。排出量感度実験を行い発源地域別の寄与を算出したところ、福江島では、中国中部を中心とした越境輸送の寄与が年平均で8割に達しており、アジア大陸からの越境汚染が清浄な離島にも及んでいることを明らかにしました [Ikeda et al., 2014]。

さらに、日本全域を対象とした解析を行い、中国の

人為起源の寄与は、多くの測定局で環境基準が未達成の西日本(九州～近畿地方)では、年平均で 50–60%あり、我が国の環境基準の達成に対して重要な一因となること、関東地方では国内の寄与が大きいことを示しました [Ikeda et al., 2015]。この発生源寄与の定量的評価は、環境省の大気環境の政策指針に重要な科学的知見を提供しました。また、2013 年冬に中国で深刻な $\text{PM}_{2.5}$ 汚染が発生し、 $\text{PM}_{2.5}$ 越境汚染に対する社会的関心が急速に高まりましたが、その際に適切な科学的知見を社会に提供することにも貢献しました。

東アジア域は人為起源の大気汚染物質の巨大な発生源であると同時に、シベリアの森林火災やアジア大陸内陸部の砂漠から発生する自然起源のエアロゾルの影響を受ける地域でもあります。本研究では、年々変動の大きいシベリア森林火災について、日本の $\text{PM}_{2.5}$ の長期観測データや、衛星観測データ、領域化学輸送モデルを用いてその影響を調べました。その結果、2003 年や 2008 年春季に北海道利尻島で観測された $\text{PM}_{2.5}$ 日平均濃度の大气環境基準値の大幅な超過は、シベリアで発生した大規模な森林火災が原因であったことを明らかにしました [Ikeda and Tanimoto, 2015]。この成果は、日本における $\text{PM}_{2.5}$ 汚染が中国の大気汚染だけでなく、シベリアの森林火災によっても大きく影響されること、地球温暖化による北方森林火災の増加が予測されていることから、今後、シベリア森林火災による大気汚染の監視の重要性を指摘するものとなりました。

3. 全球大気化学輸送モデルを用いたブラックカーボンの研究

BC は $\text{PM}_{2.5}$ の成分の一つで、太陽光を吸収する性質があり、大気を加熱したり、積雪や海氷に沈着して融解を促進することで気候に影響を及ぼすことが指摘されています。また、BC は短寿命気候汚染物質 (Short Lived Climate Pollutants: SLCP) の一つとして、その削減が近未来の地球温暖化を抑制する可能性

があることから注目されています。特に、北極域は地球上で最も速く温暖化が進行している地域であり、BC による気候変動への影響を理解することは重要な課題となっています [Arnold et al., 2016]。

3.1 北極ブラックカーボンの長距離輸送及び、発生源寄与、収支の解析

北極の BC 濃度は冬季から早春にかけて増加し、夏季に減少する季節変化を示します [e.g., Law and Stohl, 2007]。しかし、化学輸送モデルで北極域の BC 濃度の季節変動を再現することは難しく、モデル間のばらつきも大きいことが報告されています [e.g., Eckhardt et al., 2015]。BC 粒子は化石燃料の燃焼やバイオマス燃焼によって放出されますが、主に降水による湿性沈着によって大気中から除去され、大気中の平均的寿命は数日～一週間程度と推測されています。モデルによる BC の再現が困難な理由としては、まず BC 排出量の推計には大きな不確実性があり、特に北極域の BC に対しては、従来のインベントリに含まれていない発生源からの影響も挙げられています [Stohl et al., 2013]。さらに、モデルの不確実性の原因には、BC の疎水性粒子から親水性粒子への変質過程や、湿性除去過程が十分に理解されていないことが指摘されています [Liu et al., 2011; Browse et al., 2012]。

北極域で観測される BC 濃度は、アジアや、ヨーロッパ、ロシア、北米など、北半球中・高緯度の主要な発生源から輸送されてきた寄与の合計として決まります。したがって、北極 BC の季節変動を理解するためには、各発生源からの輸送過程や、輸送中の湿性除去過程を理解し、北極 BC に対する寄与を評価することが重要になります。モデル内で発生源毎の BC を区別して計算し、観測の BC 濃度が再現することができれば、北極 BC の季節変動がどのように決まっているかを調べるができます。そこで本研究では、全球化学輸送モデル GEOS-Chem にタグトレーサー法を導入することによって、発生源毎の輸送経路や輸

送効率を解析し、北極 BC への発生源別寄与・収支の定量的評価を行うことにしました [Ikeda *et al.*, 2017]。

まず、主要な発生源からの北極域への輸送パターンを季節別に解析しました。東アジア起源の BC は、主に東シベリアやオホーツク海上を通過して、北極域に到達します。また、北極域へ流入は、主に高度 3–8 km の対流圏中層で起こることが示されました。一方、ヨーロッパやロシア起源の BC は主に地表面付近から高度 2 km 以下の下部対流圏から北極域へ輸送されます。また、季節としては、冬季に最も輸送されやすいことも明らかになりました。冬季のユーラシア大陸北部は降水量が少なく、また大気が安定で鉛直混合が弱いという気象条件が、大気下層での効率的な輸送の原因になっています。

次に、北極域全体(北緯 66–90 度)で平均した大気中の BC 濃度や沈着量に対する発生源別の寄与を評価しました。地表面付近では、ロシアから排出される人為起源の BC が最大の寄与を占めており、特に冬季から春季かけて寄与が大きくなります。また、北極域に沈着する BC に対しても、最大の寄与を持つのはロシア起源の BC でした。一方、高度 5 km では、東アジア起源の BC の寄与が最も大きく、春季にピークとなります。東アジア起源 BC の輸送効率(北極域まで湿性除去されずに到達する割合)は他の発生源よりも低いのですが、排出量が大いいため、北極域の BC カラム量に対しても最大の寄与を持つことがわかりました。

BC による気候影響は、その高度分布に強く依存することが報告されています [Flanner, 2013]。上述の結果は、同じ北極域でも高度によって主要な発生源が異なっており、したがって発生源毎の BC によって北極域の気候に及ぼす影響も異なることを示唆しています。北極域の雪氷の融解や地表面温度の上昇に対しては、ロシアの寄与が大きいことが示唆されます。一方、東アジアから運ばれる BC は大気加熱や放射強制力に対する影響は大きくなりますが、雪

氷に沈着して融解を促進することにはあまり影響しないことが示唆されました [Ikeda *et al.*, 2017]。

3.2 東アジアから北極域への長距離輸送イベントの解析

東アジア起源 BC が北極域に対して、大きな寄与を持つことが示唆されましたが、さらに東アジアから北極域への長距離輸送のメカニズムを調べるために、より短い時間スケールで輸送経路や気象場を解析することにしました。東アジアから北極域への長距離輸送は、月・季節平均場では見ることのできない数日スケールの総観規模擾乱(温帯低気圧)によって引き起こされるためです。まず、IASI (Infrared Atmospheric Sounding Interferometer) 衛星の一酸化炭素(CO)観測データを用いて、東アジアから北極域へと流入する領域における CO の時間変動を解析し、11 個の輸送イベントを特定しました。イベントの頻度は、春季に最も高くなり、秋季、冬季と続きます。

個々のイベントについて、輸送パターンと気象場を調べたところ、東アジアから北極域へ到る輸送には大きく分けて2つの輸送経路とメカニズムがあることがわかりました。一つは、中国北部からオホーツク海や東シベリア上空を通過して北極海へ到る主に大陸上を輸送される経路で(シベリアルート)、もう一つは、中国から一旦、太平洋上へと東向きに輸送され、その後北上してベーリング海上空を通過して北極域に到達する経路(太平洋ルート)です。シベリアルートでは、すべてのイベントに共通して、東シベリアからオホーツク海へと進む比較的高い緯度を通過する温帯低気圧が重要な役割を果たしていました。太平洋ルートのイベントには、ベーリング海を中心として停滞するブロッキング高気圧が重要な役割を果たしていました。汚染気塊は、このブロッキング高気圧によって大きく蛇行した偏西風によって、北太平洋上を北上し北極域へ輸送されます [Ikeda *et al.*, in revision]。

本研究では、個々の事例解析に加えて、2つのル

ートのイベントに対して濃度場や気象場を平均したコンポジット(合成図)解析も行いました。これは、複数のイベントで共通する輸送パターンや気象場の特徴をより客観的に示すことが重要であると考えたためです。シベリアルートの 6 イベントと太平洋ルート of 5 イベントに対してそれぞれ作成したコンポジット図においても、上述したような輸送経路や気象場の違いが明瞭に見られることを確認しました。

3.3 東アジア域の BC 排出量の検証

東アジア域は人為起源 BC の排出量が最も大きく、全球排出量の約 3 割を占めます。BC による気候や大気質への影響を評価するためには、化学輸送モデルに入力値として与えられるインベントリの排出量の精度がまず重要になります。しかし、ボトムアップ型インベントリの BC 排出量推計の不確実性は大きく、例えば中国においてはおよそ±200%の不確実性があると報告されています [Kurokawa *et al.*, 2013]。したがって、観測やモデルを用いて BC 排出量を検証し、不確実性を減らすことが気候や大気汚染への影響を評価する上で重要な課題となっています。

近年、複数の人為起源インベントリが開発あるいは更新され、モデル相互比較実験などに使用されています。モデル相互比較実験では、一般的に共通のインベントリを使用して複数のモデルでシミュレーションを行い、モデル間の結果を比較します。本研究では、それとは逆に一つのモデルを用いて、複数のインベントリの排出量を与えた計算を行い、各インベントリの検証を行うことにしました。

まず、5 つの全球インベントリと、アジアを対象とした 1 つの領域インベントリを対象に、東アジア域の BC 排出量を地域別・部門別に比較しました。また、それぞれのインベントリの BC 排出量を与えた GEOS-Chem によるタグ付き BC モデルシミュレーションを行い、長崎県福江島における BC 観測値 [Kanaya *et al.*, 2016] との比較から中国の排出量の検証を行いました。前述のように、モデルの湿性除去

過程には不確実性があるため、単純に観測値とモデルの結果を比較しただけでは、排出量による誤差とモデルの湿性除去過程に起因する誤差が区別できません。そこで本研究では、湿性除去過程をオフにした感度実験も行い、湿性除去を受けていない期間のデータだけを比較に使用することにしました。また、タグトレーサー法を使うことで東アジア内の発生源地域(日本・朝鮮半島・南・北中国)を区別しています。これによって、排出量を検証したい地域からの寄与が大きい期間のみを選択することが可能になります。

2009–2011 年を対象に、福江島において中国起源の BC が卓越しており、且つ湿性除去の影響が小さい期間のみのデータを抽出して観測値とモデルを比較しました。その結果、IPCC 第 6 次報告書に向けた気候モデルの相互比較プロジェクト(CMIP6)で使用されているインベントリ(CEDS)は、中国からの BC 排出量を過大評価している可能性があることがわかりました。今後さらに、モデルによる気候影響などの評価で使用するインベントリの検証を行っていくことが重要であると考えています。

4. おわりに

人為起源の気候変動によって、豪雨や強力な台風、干ばつ、大規模森林火災など、極端な気象現象が顕在化しつつあります。SLCP の削減は今後数十年の温暖化のペースを遅らせる可能性があり、IPCC の第 6 次報告書でも SLCP が重要視されるようになっています。しかし、排出量の不確実性が大きいことや、エアロゾルの湿性除去のように大気中のプロセスが十分理解されていないことが課題となっています。今後、排出量の高精度化や、科学的理解の向上に基づくモデルの改良、SLCP による気候影響の評価に取り組むことが重要と考えています。

5. 謝辞

本稿でご紹介した研究は、多くの方々のご指導とご支援によって、ここまで進めることができました。本

研究はプロジェクトの中で行われたものも多く、時宜に合ったテーマで研究することができたのは、周囲の環境によるところも大きかったと考えています。国立環境研究所の谷本浩志さんには、ポスドク時代から現在に至るまで、一人前の研究者になるために必要なあらゆることを教えていただきました。厚く御礼申し上げます。猪俣敏さん、秋吉英治さんをはじめ、日頃よりお世話になっている環境研の先輩方・同僚・スタッフの皆様には感謝致します。PM_{2.5} 越境大気汚染の研究は、環境研究総合推進費 S-7 の一環として海洋研究開発機構でのポスドク時代に行われたものです。金谷有剛さん、滝川雅之さん、山地一代さんをはじめ、JAMSTEC 大気化学グループの皆様、S-7 関係者の皆様にも大変感謝しております。

私が研究者の道に進むことになったのは大学院の指導教員である高橋正明先生(東京大学気候システム研究センター)の影響が大きく、深く感謝しております。日本大気化学会において高橋研の先輩方が活躍していることは、異なる分野から移ってきたばかりの当時の私にとって心強いものであり、高橋研の諸先輩にも感謝したいと思います。

6. 参考文献

- Arnold, S. R. et al. (2016), Arctic air pollution: Challenges and opportunities for the next decade, *Elementa: Science of the Anthropocene*, 4, 000104. <https://doi.org/10.12952/journal.elementa.000104>.
- Browse, J., K. S. Carslaw, S. R. Arnold, K. Pringle and O. Boucher (2012), The scavenging processes controlling the seasonal cycle in Arctic sulphate and black carbon aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 6775–6798, doi:10.5194/acp-12-6775-2012.
- Eckhardt, S. et al. (2015), Current model capabilities for simulating black carbon and sulfate concentrations in the Arctic atmosphere: a multi-model evaluation using a comprehensive measurement data set, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 9413–9433, <https://doi.org/10.5194/acp-15-9413-2015>.
- Flanner, M. G. (2013), Arctic climate sensitivity to local black carbon, *J. Geophys. Res.: Atmos.*, 118, 1840–1851, doi:10.1002/jgrd.50176.
- 金谷有剛ら (2010), 九州福江島における通年 PM_{2.5} 質量濃度測定値の大気環境基準超過, *大気環境学会誌*, 45, 289–292.
- Kanaya, Y. et al. (2016), Long-term observations of black carbon mass concentrations at Fukue Island, western Japan, during 2009–2015: constraining wet removal rates and emission strengths from East Asia, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 10689–10705, doi:10.5194/acp-16-10689-2016.
- Kurokawa, J. et al. (2013), Emissions of air pollutants and greenhouse gases over Asian regions during 2000–2008: Regional Emission inventory in ASia (REAS) version 2, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 11019–11058, doi:10.5194/acp-13-11019-2013.
- Ikeda, K. et al. (2014), Sensitivity analysis of source regions to PM_{2.5} concentration at Fukue Island, Japan, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 64(4), 445–452.
- Ikeda, K. et al. (2015), Source region attribution of PM_{2.5} mass concentrations over Japan, *Geochemical Journal*, 49(2), 185–194.
- Ikeda, K. and H. Tanimoto (2015), Exceedances of air quality standard level of PM_{2.5} in Japan caused by Siberian wildfires, *Environmental Research Letters*, 10, 105001, doi:10.1088/1748-9326/10/10/105001.
- Ikeda, K. et al. (2017), Tagged black carbon simulations in the Arctic: Transport, source contributions, and budget, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 10515–10533, <https://doi.org/10.5194/acp-17-10515-2017>.
- Ikeda, K. et al. in revision, Model and satellite analysis of transport of Asian anthropogenic pollution to the Arctic: Siberian and Pacific pathways, and their meteorological controls. submitted to *J. Geophys. Res.: Atmos.*
- Law, K. S. and A. Stohl (2007), Arctic air pollution: Origins and impacts, *Science*, 315, 1537–1540, doi:10.1126/science.1137695.

- Liu, J., S. Fan, W. L. Horowitz and H. II. Levy (2011), Evaluation of factors controlling long-range transport of black carbon to the Arctic, *J. Geophys. Res.*, 116, D00A14, doi:10.1029/2010JD015145.
- Stohl, A. et al. (2013), Black carbon in the Arctic: the underestimated role of gas flaring and residential combustion emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 8833–8855, doi:10.5194/acp-13-8833-2013.
- WHO (2014), 7 million premature deaths annually linked to air pollution, <https://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/air-pollution/en/>.
-

原稿受領日: 2019 年 12 月 16 日

掲載受理日: 2019 年 12 月 23 日

著者所属:

1. 国立環境研究所 地球環境研究センター 地球
大気化学研究室

*** 責任著者:**

Kohei Ikeda <ikeda.kohei@nies.go.jp>

Greenhouse Gases Measurement Technique (GGMT)

2019 参加報告

石島健太郎^{1*}

2019 年 9 月 2～5 日、韓国・済州島のロッテホテル 済州にて GGMT-2019 (Greenhouse Gases and Measurement Techniques)が開催された。本会合は、世界気象機関(WMO)全球大気監視(GAW)及び国際原子力機関(IAEA)が共同主催し、1975 年(当初は Expert Meeting という名前で発足)よりほぼ隔年で開催されている。4 年毎に開催される International Carbon Dioxide Conference(ICDC)がある年は、その前後の週に同じ国で開催されることが多い。世界中から温室効果ガス測定に携わっている研究者が集まり、測定手法や標準物質、データ品質管理等に関する最新情報の交換や議論が行われる。最近 WMO 及び IAEA による技術的指針の勧告がなされる重要な場にもなっている。私にとっては初めての GGMT 参加であった。

今回は済州島に本部を置く韓国の気象科学研究所がホストとなり、参加費が無料であった。とはいえ、IGAC 等で行われているような民間資金は一切入れず、全て韓国政府からの公的資金により賄われたということだった。

参加者数は 120 名程度(日本からは 10 人強)で、50 件の口頭発表が1つの会場で行われ、その会場の前にあるロビーで 65 件のポスター発表が行われた。4 日間で以下の 9 つのテーマについて順に口頭発表が行われた。

1. Quality assurance of greenhouse gas measurements (including reference standards, comparison activities and good practices)
2. Data products and utilization of the observations
3. Advances in the traditional greenhouse gas



図 1 大会初日に会場となったロッテホテル済州の庭で撮影された集合写真。

measurement techniques

4. Emerging observation techniques including low cost sensors, remote sensing and integration of observations
5. Measurements and quality assurance for ^{14}C , O_2/N_2 and related tracers
6. Quality assurance of the measurements of the stable isotopes (including reference standards, comparison activities and good practices)
7. Sites and network update
8. Urban Observations and Networks
9. Observations from the mobile platforms (aircraft, drone, balloon, etc) and over/in the ocean

これらの合間に、全体での相互比較実験や GGMT 報告書等に関する議論や、トピック別に部屋を分けてのサイドミーティングがいくつか行われた。

長寿命温室効果ガスは、その存在量と比較して時空間変動量が小さいために、濃度にして 0.1% 以下の測定精度と測定機関間のスケールの一致が求められる。それらを数十年に渡って維持するためには多

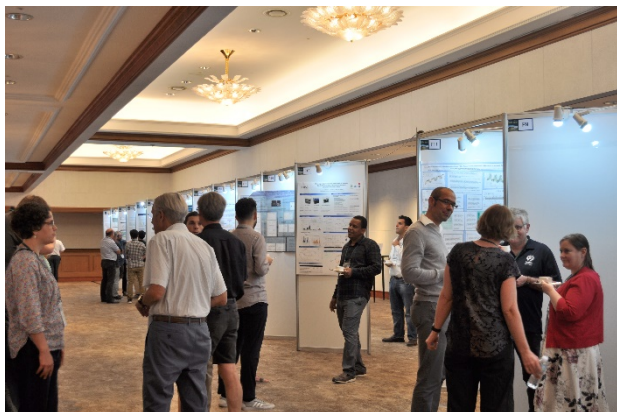


図2 ポスター発表会場の様子。

大な労力を費やす必要があり、他業界から見るとある意味クレイジーにも見えるかもしれない。それだけに、測定手法、標準ガス製造法、キャリブレーション方針、観測ネットワーク運営等が非常に専門的かつ高度に発達してきている。多くの成分について温室効果ガス標準を提供している NOAA は、CO₂ 標準ガスの大幅な修正(といっても最大 0.3ppm 程度)について発表していたが、NOAA 標準を採用している機関にとっては大ごとであり、発表者は質問攻めにあっていた。今後のより高精度・安定なスケールの提供に関する議論は念入りに行われていた。私自身も携わっているが、最近の技術革新の一つであるレーザー分光測器に関する発表が多いことも印象的であった。メタン同位体測定の標準について議論するサイドミーティングに参加してみたが、機関毎に異なる測器・手法に起因する様々な誤差を考慮に入れると、それら測定データを本当に正確に用いた科学的議論に至ることがいかに大変か、少し気が遠くなる思いがした。

本会合は、温室効果ガスの観測・実験に関して、大きな話から細かい専門的な議論まで、気兼ねなく行える場である。コンパクトでありながら、温室効果ガス観測業界の大物がほぼ勢揃いするため、お得な学会といえよう。会合初日の前夜には、料理や飲物の質・量ともに充実したアイスブレイカーが行われた。長旅後にリラックスしながら、各国から集う旧知の研究者同士で挨拶を交わしたり、近況を報告し合う重要な場になっていた。個人的には、その場で知り合っ

た人とは翌日以降質問や議論等が気楽に行えたので、重要な位置付けの宴であると感じた。2日目の夜には Banquet があり、フレンチのコースに舌鼓をうちながら、韓国伝統芸能の披露に見とれつつ、酔った勢いでスイスから来ていた研究者との話も弾み(と思っていたのは自分だけかもしれないが)楽しいひと時を過ごすことができた。

全体としては非常によく運営された良い学会であった。1つだけ残念なことに、折悪く台風 13 号が接近しており、9 月 6 日に予定されていた Gosan 観測所の見学ツアーが中止になってしまった。また、政情的に微妙な時期ではあったが、済州島滞在中は現地の人は皆親切で特に不自由を感じることはなかった。次回は、2021 年の 11th ICDC と同じブラジルでの開催ということである。地球の裏側だがチャンスがあれば是非参加したい。

著者所属:

1. 気象研究所

* 責任著者:

Kentaro Ishijima <ishijima@mri-jma.go.jp>

第 24 回大気化学討論会における保育支援の試行実施と 第 2 回女性会員の集い開催報告

江口菜穂^{1*}, 山地一代², 大森裕子³, 岡本祥子⁴, 猪股弥生⁵

1. 保育支援の試行実施とその概要

育児中の学会員にも討論会に積極的に参加してもらえるよう、第 24 回大気化学討論会(蒲安市)において、保育支援を試験的に実施した。討論会参加登録前に討論会 HP および学会 ML において周知を行った。

今回試行実施した保育支援の内容を以下に示す。

- (1) 通常利用している保育園の延長保育費の一部
- (2) 討論会会場近辺の一時保育園を利用した際の保育費及び交通費の一部

但し、子 1 人に対して 1 日上限 1 万円までで、損害賠償等、保険に加入している保育施設、保育業者の利用時のみ適用とした。

今回の保育支援において、問い合わせが 3 件、実際に利用した会員は 2 名であった。同じ市内の一時保育施設を利用したが、会場と保育施設間の移動に時間(片道最大 3 時間)を費やした。

今回の課題や問題点を含め、今後、より良い保育支援を提供できるよう、また現在作成中の保育支援ガイドラインについて会員向けのアンケートを実施する予定であるので、ご協力頂きたい。

2. 第2回女性会員交流会開催

討論会 2 日目の昼食時に討論会場の一室をお借りして、女性会員の交流会を開催した。修士課程の学生から大学教員まで、さらに民間企業の研究員や留学生を含め合計 17 名の参加があった。諸事情により、女性会員のみ別の部屋で昼食をとることになった。参加者数に対して部屋が大きかったこと、ロの字型の机の配置であった(参加者の距離が遠かった)



写真 1 女性会員交流会

ので、急遽机を交流し易い配置に変更した。

会の冒頭で、谷本会長より本交流会の趣旨説明と、ご自身のワークライフバランス(WLB)に関するご意見を頂戴した(写真 1)。その後、女性活躍推進 WG から女性研究者の研究環境整備に関する活動の概要を説明した。特に本交流会の継続実施や、今回試験的に実施した保育支援について説明をした。引き続き、各参加者の簡単な自己紹介(WLB についても)を行った。

最後にテーブルごとに、就職先の選び方や、結婚や出産、子育て等のライフイベントに関する女性ならではの悩みや経験談が語られた。特に出産適齢時期が若手研究者のキャリア形成期に一致するので、任期付き研究員であった場合の産み時や出産に関する様々な経験談や意見が交換された。また仕事上使用する名前を旧姓とするか戸籍姓とするか、選択的夫婦別氏制度が実現するまで結婚(出産も)を待つか(事実婚)等、さらに旧姓使用による仕事への影響等について語られた。

著者所属:

1. 九州大学 応用力学研究所
2. 神戸大学 大学院海事科学研究科
3. 筑波大学 大学院生命環境科学研究科
4. Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes
Atmosphériques, Universités Paris-Est Créteil
5. 金沢大学 環日本海域環境研究センター

* 江口菜穂:

Nawo Eguchi <nawo@riam.kyushu-u.ac.jp>

5th International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols 参加報告

猪俣敏^{1*}, 佐藤圭¹, 江波進一¹

2019年11月22日(金)に, 5th International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosolsが, 中国科学院広州地球化学研究所をホスト研究機関として中国広州市で開催されました。本ワークショップは, 大気エアロゾルの生成や変質に重要な役割を果たし, 大気質や気候変動に大きく影響すると考えられる気相-液・固相間の不均一反応に関して, 最新の知見や理解度の不十分さを共有し, 今後の研究の方向性を議論する場として発足しました。また, 本ワークショップは, IGAC後援のもと, 日本と中国がイニシアティブをとって毎年両国で交互に開催されており, 今回が第5回目となりました。毎回, この分野で最先端の研究を行っている欧米の研究者による基調講演, 続いて, 日本側, 中国側の研究者による招待講演により, 最新の研究成果の発表が行われています。

今回, 基調講演として, 米国ミシガン大学のProf. Andrew Aultによる「Impacts of aerosol acidity and phase effects on heterogeneous and multiphase chemistry」の講演が行われました。大気エアロゾルの酸性度の計測手法, 酸性条件下で起こる反応, 有機物が酸性度に与える影響など, 最新の研究成果が紹介されました。日本側からの招待講演者は, 大気化学研究分野から, 国立環境研究所の江波主任研究員, Ramasamy博士, 沖縄科学技術大学院大学の飯沼博士, JSPS特別研究員(京都大学)の河野博士, 北京大学の桑田助理教授, 物理化学研究分野から, 学習院大学の河野教授が液滴の衝突時の反応について, 埼玉大学の野嶋助教が氷表面での水素原子の配向について発表されました。一方, 中国側から



ワークショップ参加者の集合写真

の招待講演として, 香港城市大学のChak Chan教授の代わりに, 米国エアロダイニクス社/フィンランドヘルシンキ大学のWorsnop教授によるHOMs (Highly Oxygenated Molecules)と新粒子生成に関する発表があり, 他, 中国科学院・広州地球化学研究所/化学研究所/上海セラミック研究所, 復旦大学, 浙江大学, 広東工業大学, 北京大学から, SOA (Secondary Organic Aerosol) 生成時や海洋表層での不均一過程, 不均一過程における光触媒やCO₂の影響, また吸湿性の観点からの研究等の発表がありました。

大気化学における当該分野の進展には, 他の分野, 特に物理化学分野の研究者との議論・交流が必要であると感じます。本ワークショップがそういう場として継続されると良いと思っています。

著者所属:

1. 国立環境研究所

* 責任著者:

Satoshi Inomata <ino@nies.go.jp>

JpGU-AGU 2020 での大気化学セッション開催のお知らせ

1. JpGU-AGU Joint Meeting 2020「大気化学セッション」

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研究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、日本地球惑星科学連合大会において2007年から「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、活発な議論が行われてきました。

日本地球惑星科学連合(JpGU)と米国地球物理学連合(AGU)の共催となる2020年大会(JpGU-AGU Joint Meeting 2020)においても「大気化学セッション」が採択され、従来通り開催されることとなりました。以下、重要な点を抜粋してお知らせします。

2. 発表言語

2020年大会はJpGUとAGUの共催であるため、発表使用言語はなるべく「E」(英語)として欲しいとのJpGU側からの要請もあり、2020年大会では、「大気化学セッション」では初めて「E」区分、すなわち、スライド・ポスター表記および口頭発表の言語ともに英語となります。「E」を採用することにより、外国人研究者を含めた多様な参加者が発表内容を理解し、議論に参加できるようになりますが、一方で、経験の乏しい学生にとっては英語での口頭発表ということでハードルが高くなります。座長となられる方々には、適宜サポートをお願いしたいと思います。

3. 招待講演

昨年度に引き続き、大気化学の周辺・境界領域や近年特に注目されている分野の研究者による招待講演

を数件予定しております。皆様の新たな研究の展開にご活用いただけると幸いです。

4. 日程など

12月2日にJpGU-AGU Joint Meeting 2020の開催セッションリストおよびコマ割りが公開され、「大気化学セッション」の日程は5月27日(水)午後～28日(木)に確定しました。「大気化学セッション」に割り当てられたコマ数は口頭6コマです。なお1コマは90分、一般枠の口頭発表6件に相当します。2020年大会における投稿数は、2020年大会だけでなく翌年の2021年大会の各セッションのコマ数の配分にも影響を与えます。日本大気化学会として、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： JpGU-AGU Joint Meeting 2020

日程： 2020年5月24日(日)～28日(木)

(「大気化学セッション」は5月27日午後～28日)

会場： 幕張メッセ国際会議場・国際展示場、東京ベイ幕張ホール(千葉市美浜区)

スケジュール：

2020年1月7日、予稿投稿・参加登録開始

2020年2月4日 23:59、予稿投稿早期締切

2020年2月18日 17:00、予稿投稿最終締切

2020年3月13日、プログラム公開

(日本大気化学会 運営委員会プログラム担当：
齋藤尚子、中山智喜、内田里沙、豊田栄)

第 15 回日本大気化学会奨励賞の選考結果について

受賞者氏名:池田恒平(国立環境研究所 地球環境研究センター 研究員)

受賞研究課題名:大気化学輸送モデルを用いた PM_{2.5} およびブラックカーボンの発生源解析に関する研究

受賞理由:大気エアロゾルが地球表層環境や気候に及ぼす影響を理解することは、大気化学における重要な課題である。特に PM_{2.5} は日本でも 2010 年度に大気環境基準が導入され、人為および自然起源の発生源によるアジア規模での汚染の実態解明が新たな課題となっている。また、PM_{2.5} の成分の一つであるブラックカーボン(BC)は他のエアロゾルとは異なり正の放射強制力をもつことから、短寿命気候汚染物質として北極域などにおける急速な気候変化への影響が懸念され、科学的理解が求められている。

池田恒平会員は、大気化学シミュレーションの手法を用いて東アジア域での PM_{2.5} 汚染の実態解明、BC の発生源評価と輸送メカニズム解明に関する研究を行い、以下の成果を得た。

第一に、領域化学輸送モデルを用いて日本の大気中 PM_{2.5} に占める中国発生源の寄与率を推定し、西日本(九州～近畿地方)では 50–60% に達すること、関東地方では国内発生源の寄与の方が大きいことを明らかにした。この成果は、大気環境保護のための施策を支える重要な科学的知見となるとともに、一般市民に対して PM_{2.5} の越境汚染に関する適切な情報を提供することにも貢献した。

第二に、人為起源のみならず自然起源の PM_{2.5} 発生源にも注目し、日本における PM_{2.5} の長期観測データや衛星観測データを見直して化学輸送モデルによるシミュレーションと比較することにより、2003 年および 2008 年春季に利尻島で観測された大気環境基準を大幅に上回る PM_{2.5} 日平均濃度の原因が、シ

ベリアで発生した大規模な森林火災であることを初めて明らかにした。地球温暖化による北方森林火災の増加が予測されていることから、森林火災による汚染の監視の重要性を指摘した。

第三に、全球化学輸送モデルにタグ付きトレーサー法を導入することにより北極域における BC の起源を推定し、下部対流圏ではロシアが主要な発生源であること、中・上部対流圏では東アジアが最大の発生源であることを明らかにした。この成果は、雪氷面への BC の沈着による地表気温の上昇と北極上空の BC による加熱および放射強制力の増加は異なる起源によって支配されることを示すものである。

さらに池田氏は、東アジアから北極域への BC 輸送メカニズムの解明、BC 排出量の新しい検証・推計手法の開発にも取り組み、北極域の環境政策や大気汚染に関する国際研究プロジェクトに対して重要な科学的貢献をしている。

池田氏の地域規模から地球規模、短期的環境影響から長期的気候影響までの広い視点での研究展開と、大気化学シミュレーションをさまざまな課題へ応用する能力は、大気化学諸分野の今後の発展に重要な貢献をもたらすものである。よって日本大気化学会運営委員会は、池田恒平会員が同賞に値するものと認める。

(日本大気化学会運営委員会)



池田恒平氏

日本大気化学会会員集会プログラム

日時:2019 年 11 月 6 日(水) 14:35-15:05

場所:「ホテル明山荘」 コンベンションホール鳳凰

蒲郡市三谷町鳶欠 14-1

- 1) 谷本会長より挨拶
- 2) 会員報告
- 3) 第 24 回大気化学討論会開催状況
- 4) 学生優秀発表賞について
- 5) 奨励賞対象者の拡張について
- 6) 選挙制度の見直しに向けて
- 7) 将来構想検討について
- 8) 発行誌「大気化学研究」について
- 9) 2020 年開催の JpGU-AGU, 大気化学討論会
について
- 10) その他

(日本大気化学会 運営委員会)

第 14・15 回日本大気化学会運営委員会議事録

第 14 回日本大気化学会運営委員会

(大気化学研究会より通算 45 回)

日時:2019 年 9 月 10 日(水)10:00~12:00

場所:テレコン開催

出席者:谷本浩志(会長)、内田里沙、江口菜穂、金谷有剛、齋藤尚子、関山剛、竹川暢之、豊田栄、永島達也、中山智喜、廣川淳、森本真司、山地一代、(五十音順)

報告・審議事項

1) 第 24 回大気化学討論会の準備状況

11 月 5~7 日、蒲郡市での開催へ向け、名古屋大学の実行委員会による準備が進められている。今回、効率化のため申し込みは Web 利用ではなく、エクセルファイルのメール送信とした。マスタープラン提案課題の周知を「大気化学研究」誌と併せて実施する。女性会員の集いも実施する。

2) JpGU-AGU Joint Meeting 2020 の準備状況

齋藤委員より準備状況の説明があり、大気化学のセッションを J と E のどちらにするか議論があった。JpGU からの強い要請があったこと、学生の英語発表についても指導・奨励し、国際発表の経験や業績を積んでもらうこと、学部生招待企画については英語での内容理解が難しい側面があるが、ポスターやそれ以外の時間での交流を進めること、等を重視し、E とすることとした。他セッションとの重複回避や連続開催希望などをメールベースで議論することを確認した。

3) 第 25 回大気化学討論会(2020 年、千葉)に関して

齋藤委員より、千葉大キャンパス内にて 11 月中旬に実施する方向性で準備が進行中である旨報告が

あり議論した。第 24 回大気化学討論会でのアナウンスを目指すこととなった。

4) 若手ショートコースについて

谷本会長より、若手の育成や、IGAC2020(マンチェスター)でのアーリーキャリアショートコース参加者の輩出等を目指し、10/18 に David Crisp 氏の講演会を企画すること、11 月の討論会のあとにショートコースを開催することについて説明があった。

5) 学会誌「大気化学研究」編集について

森本委員・山地委員より、次号(2019 年冬号)では、マスタープランへ応募した計画について掲載する見込みであること、iCACGP-IGAC2018 特別号については第 24 回大気化学討論会までに完成させる予定との報告があった。投稿規定、著作権規定に関し、過去の経緯や他の国内学術研究団体での扱いを参照した案が提案され、議論された。今後、専門家の確認を経て確定していく。

6) 将来構想検討に関して

金谷副会長より提案があり議論された。2008 年の IGAC 小委員会による取りまとめ以降、戦略文書がまとめられてこなかったため、学術を深めることと研究提案に繋げることの両輪を意識し、日本大気化学会と学術会議 IGAC 小委員会のリードで、2022-2023 年に報告書を取りまとめることを目標とする。研究テーマの選定等を開始する。第 24 回大気化学討論会の時の会員集会で会員に周知する予定となった。

7) 選挙制度の見直しについて

会員アンケートの結果を踏まえ、会長選挙の方式を変えることを目指すかどうかなどに関し、運営委員による意見交換や議論を行った。電子投票導入によ

る運用幅の拡張性(二回投票など)について議論され、その可能性を検討することとなった。また、進捗について第 24 回大気化学討論会の時の会員集会で会員に周知することとなった。

8) 奨励賞の選定について

今回の奨励賞受賞者の選定について、メール審議結果を確認した。応募数が今後高まるように、年齢上限や学位取得後年数の基準を見直す方向で議論された。

9) 女性会員支援および保育支援について

江口委員より、討論会時に女性会員の集いに加え、保育支援を実施するためのガイドラインが提案され、議論の結果、試行的に実施する方向となった。

10) その他

運営委員の年間活動スケジュールを作成してシェアすることや、メーリングリストへの投稿を運営委員各自が作業できるようにすることで、より安定的な運用を目指すことが議論された。また、日本学術会議協力学術研究団体への登録を進めている点について報告があった。

第 15 回日本大気化学会運営委員会

(大気化学研究会より通算 46 回)

日時:2019 年 11 月 5 日(火)9:30~12:00

場所:愛知県蒲郡市, ホテル明山荘

出席者:谷本浩志(会長)、内田里沙、金谷有剛、齋藤尚子(テレコン)、関山剛、竹川暢之、豊田栄、永島達也、中山智喜、廣川淳、森本真司、山地一代(テレコン)(五十音順)

欠席者:江口菜穂

会長より挨拶ののち、以下の報告審議を行った。

1) JpGU-AGU2020 準備状況

齋藤委員より説明があった。大気化学セッション

(E)には 6 コマ仮配分された。他の 4 セッション(ダスト、海洋表層一大気間の生物地球化学、成層圏一対流圏相互作用、将来の衛星地球観測)について共催とすることを決定した。同時開催回避・連続開催希望についても取りまとめた。共催依頼については、窓口の一本化は難しく、今後も個別対応とする。依頼を受けた委員が運営委員会にメール審議を諮り、一週間で異議がなければ承認の扱いとする。

2) 第 25 回大気化学討論会準備状況

齋藤委員より説明があった。会場は、千葉大学(西千葉キャンパス)けやき会館を選定した。会期は、2020/11/9~11/13 の週の 3 日間で議論した結果、11/11-13 とする方向となった。参加・講演申込受付開始は令和 2 年 7 月末頃、参加(事前)・講演申込締切は同 9 月末頃、講演プログラム発表は同 10 月初旬を予定。施設使用料を無料とするべく、大学の共催・後援を依頼する。「女性会員の集い」で利用できるレストラン等の情報や、周囲の保育施設等については確認する予定。

3) 2019 年大気化学討論会準備実施状況

プログラム委員の豊田委員、内田委員から説明があった。プログラム公開がやや遅れるなどの点があったが、LOC の尽力で概ね順調に進行した。学生優秀発表賞については、今回も運営委員が審査を行い、プログラム委員で選考を行うこととした。エントリー数を増やすため、来年度は学生会員を自動的にエントリーとし、辞退する場合には理由を記入する方向で検討する。

4) 女性活躍推進について

江口委員がとりまとめた資料に基づき山地委員から説明があった。「女性会員の集い」を今回の討論会 2 日目、昼食時に開催する。次回討論会でも実施する予定。本学会からは場所代のサポートを主とし、ランチ代の一部補助については、日当などとの重複が

無いことを条件に個別対応する方向とする。保育支援について、今回の討論会から試行実施した。今回の利用者は 2 名、上限とした 1 万円/1 人/1 日以内での対応となった。課題として、予算に限りがある点や、今回のような遠隔地での開催の場合など、場所ごとに事情は異なりうるため、ホテルの個室利用の交渉や周囲の保育施設探し、サポートできる内容の確認等、煩雑になる点が挙げられたが、LOC の協力を得つつ本学会ではサポートしていきたい。討論会では、利用者の有無にかかわらず、参加費設定の際にある程度の上乗せを認める。LOC が女性活躍推進 WG や人材育成 WG と協力し、情報を会員に提供する。

5) 選挙制度について

廣川委員から説明があり、会長選挙の方式変更の可能性についての意見交換と議論を継続した。一つの見直し案として、web 投票で二回投票を行う方法が示され、予算面でも可能性があることを確認した。立候補制を取り入れること、候補者を簡易アンケートで絞り込むことなどについて議論された。上記の案も含め、3つ程度の見直し案を作成し、2020 年 5 月の運営委員会・会員集会で提示しつつ、2020 年秋の運営委員会で一つに絞ることとした。

6) 奨励賞対象者の拡張に関する議論

奨励賞への応募者数を増やすため、現行の細則において、満 37 歳以下としている対象者を拡張することについて幹事会から提案があり、議論した。「原則として」の文言を入れる可能性や、これまで以上に運営委員が会員の年齢層や候補者を把握する取組を行うことで状況を改善する可能性について議論された。2020 年 5 月の運営委員会で決定することとした。

7) 大気化学将来構想検討について

金谷副会長から進捗について報告があった。今回の会員集会での周知、12 月の IGAC 小委員会で承

認を経て、進める方針となった。

8) 学会誌「大気化学研究」について

森本委員、山地委員から報告があった。次号 (2019 年冬号) では、マスタープランへ応募した計画について掲載するべく、原稿を依頼している。iCACGP-IGAC2018 特別号が完成した。投稿規程案を確定した。今回の会員集会で周知する。著作権規定についても、原案ができ、最終確認中である。

9) IGAC2020 へ向けた活動について

谷本会長から説明があった。若手キャリア形成の一環として、2019 年 10 月 18 日に国立環境研において、NASA JPL の David Crisp 氏による講演会を実施し盛況であった。一方、今回の討論会後に予定したショートコースへは申込数が少なかった。今後 IGAC2020 のショートコースに若手研究者が申し込むよう奨励し、不採択でも参加費の支援などを本学会で行う旨提案があり、合意された。

10) その他

日本学術会議協力協力学術研究団体として登録すべく、申請書提出を完了し、審査結果を待っている。JpGU 第 21 回学協会長会議について報告があった。今後の本学会の予算活用について、規模感について議論があった。会員集会でのアジェンダを調整した。

(日本大気化学会 運営委員会)

編集後記

今号ではトピックスとして「大型研究計画 マスタープラン 2020」および「大気液相中の有機エアロゾルとその生成反応」の2テーマについて計5編の総説記事を掲載しています。マスタープランについては、日本学術会議に提出された大気化学会に
関係する航空機、飛行艇および衛星による観測・研究提案内容を、小池様、角皆様、笠井様他の皆様に分かりやすく解説し
て頂きました。また有機エアロゾルに関する詳細なレビュー記事を秋元様にご寄稿頂きました。非常にご多忙のところ、貴重な
原稿をご執筆、ご寄稿頂きました皆様に改めてお礼申し上げます。

今号からは新しいメンバーにて本誌の編集を行っております。本学会の重要な情報発信手段として、また会員間の情報交
換の場として本誌をご活用頂けるよう注力して参りますので、引き続きご支援を頂けますようお願い申し上げます。(MO)

大気化学研究 第42号 (2020年1月31日 発行)

編集兼発行：日本大気化学会

編集委員：森本真司(共同編集長)，山地一代(共同編集長)，竹谷文一，宮崎雄三

連絡先：〒162-0801 東京都新宿区山吹町358-5 アカデミーセンター 日本大気化学会事務局

電話：03-5389-6237

FAX：03-3368-2822

電子メール：jpsac-post@bunken.co.jp

ホームページ：https://jpsac.org/publications/aacr/

《本誌掲載著作物の転載を希望される方へ》

本誌に掲載された著作物を転載される場合は、上記までご連絡ください。無断での二次使用や勝手な加工はお控えください。