

Archives of Atmospheric Chemistry Research

第 47 号



Japan Society of Atmospheric Chemistry

目次

総説	
—トピックス:「大気化学の将来構想 2022-2032: 各論第1集」— Article	No.
1. 序文	
大気化学の将来構想 2022-32:各論部の概要 金谷 有剛,持田 陸宏	047A01
2. 温室効果気体	
温室効果気体とオゾン層破壊物質	
梅澤 拓,丹羽 洋介,斉藤 拓也,齋藤 尚子,豊田 栄	047A02
3. 反応性気体	
大気汚染物質群の新たな科学:	
化学理論の更新と排出―気候変動・健康問題の解決へ向けて	
	047A03
4. 物理化学	
未来の大気化学のための室内実験	
	047A04
5. 大気陸域統合	
陸域生態系と大気化学	
	047A05
6. 大気海洋統合	

学会からのお知らせ

第 27 回大気化学討論会のお知らせ	
	047N01
2022 年度日本大気化学会奨励賞の候補者募集日本大気化学会 運営委員会	047N02
JpGU2022「大気化学」セッション開催報告	
	047N03
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	047N04
第24-27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	047N05

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:山地一代(共同編集長),宮崎雄三(共同編集長),八代尚,大畑祥

日本大気化学会運営委員(第 12 期, 2021 年 7 月 1 日から): 金谷有剛(海洋研究開発機構), 石戸 谷重之(産業技術総合研究所), 入江仁士(千葉大学), 岩本洋子(広島大学), 内田里沙(日本自動車研 究所), 加藤俊吾(東京都立大学), 齋藤尚子(千葉大学), 坂本陽介(京都大学), 関山剛(気象研究所), 竹川暢之(東京都立大学), 竹谷文一(海洋研究開発機構), 宮崎雄三(北海道大学), 山地一代(神戸大 学)



大気化学の将来構想 2022-32:各論部の概要

Future Vision for Atmospheric Chemistry 2022-32: Overview of the topical section

金谷有剛,持田陸宏

大気化学の将来構想 2022-32:各論部の概要

Future Vision for Atmospheric Chemistry 2022-32: Overview of the

topical section

金谷有剛¹*,持田陸宏²

日本大気化学会と日本学術会議・IGAC 小委員会 は、大気化学の研究分野において今後10年で推進 すべき研究で,周辺分野も巻き込みつつ実施すべき 課題を整理し、「大気化学の将来構想 2022-32」とし て取りまとめ,この度,公表開始に至った。学術研究 の方向性の道標として活用することに加え,今後,大 型プロジェクトや大型設備等を提案・獲得していく目 的で,また,本学会の活動をアピールしつつ,周辺 学会とのコミュニケーションを高める目的での活用を 狙うものである。当分野では、2000年に「日本の地球 大気化学研究 1989-1999 -10 年間の総括と今後 の研究戦略一」を、2008年には「今後の日本の大気 化学研究 IGAC 小委員会の提言 |を取りまとめてき た経緯があり、本将来構想はそれらの後継文書に位 置付けられる。近年,学問の成熟とともに学術的によ り深い探求・洞察が求められるようになり、また、 Future Earth や SDGs といった超学際的な出口や社 会実装も求められるようになるなど、私たちを取り巻く 状況も大きく変化した。今回の取りまとめにおいて、こ れらの点も強く意識することとなった。

本将来構想は,序論部と各論部から構成される。 各論部は専門内外の研究者向けとし,最先端の科学 トピックスや,喫緊の社会要請に応える取組等を,研 究開発のアプローチとともに具体的に述べるものであ る。一方,序論部では,より広い読者を想定し,各論 部全体を俯瞰的に捉え,当分野の果たすべき役割 や分野間・国際・国内連携,必要となるファシリティや 人材育成等の課題をとりまとめる。本特集はこの全体 構成のうち、7 つのコアテーマから成る各論部を取り まとめるものである。序論部は今後、IGAC 小委員会 において日本学術会議の「記録」としてゆく計画であ る。また、序論部と各論部を統合した全体版は本学 会のウェブに掲載予定である。

各論の作成作業は、2019年から約3年にわたって 進められた。作成の当初から全ての分野の網羅を意 識しすぎると、広く薄い内容の文書となることが懸念 されたため、いくつかのコアテーマと代表者をトップダ ウンで指名し、「尖った」サイエンスを記述する文書と することを目指した。代表者には,作成の段階でコミ ュニティからの広いインプットを受けられるように小研 究集会等を開催し、活動を進めてもらう想定であった が,新型コロナ感染症の蔓延により,対面での会合 開催は難しくなり、オンラインで限られた機会を活用 し,構想と執筆を進めることとなった。その代替として, 一次原稿を広く本会会員に読んでもらいコメントをも らう「パブリックビューイング・パブリックコメント」を充実 させ、オープンな形で広いインプットを取り込むものと した。また, 第26回大気化学討論会(2021年)と日本 地球惑星科学連合大会 2022 において, 各論の内容 について代表執筆者から紹介し, 議論する場を設け た。これらの過程で得られたコメントと回答についても 公開する段取りになっている。本将来構想を通して, コアテーマは最終的に、「長寿命気体」、「反応性気 体」,「物理化学」,「大気陸域統合」,「大気海洋統 合」、「エアロゾル・放射・雲」、「成層圏・中間圏」の7 つとなった。それらのうちの5テーマの決定稿を今回

の第 47 号で,残りの 2 テーマを次回の第 48 号に収録する。

各論部の筆致はそれぞれ著者の個性が残るものと なっているが、統一感を得るための工夫として、末尾 に共通フォーマットの「サマリー表」を設けることとし、 究極の目標は何か、最近の世界の動向と我が国の 強み、現在の重要なギャップを記述してから、今後10 年どのような取り組みを進めるべきか、と論考を進め られるものとした。読者の皆様には参考にしていただ ければありがたい。最後に、各論の執筆や取りまとめ を担った学会内外の皆様、また、査読コメントを寄せ ていただいた皆様、ご協力いただいたすべての方々 に感謝申し上げたい。

> 原稿受領日: 2022 年 7 月 4 日 掲載受理日: 2022 年 7 月 4 日

著者所属:

1. 海洋研究開発機構 地球表層システム研究セン ター

2. 名古屋大学 宇宙地球環境研究所

* 責任著者:

Yugo Kanaya <yugo@jamstec.go.jp>

2

温室効果気体

温室効果気体とオゾン層破壊物質

Greenhouse gases and ozone depleting substances

梅澤拓,丹羽洋介,斉藤拓也,齋藤尚子,豊田栄

温室効果気体とオゾン層破壊物質

Greenhouse gases and ozone depleting substances

梅澤拓1*,丹羽洋介1,斉藤拓也1,齋藤尚子2,豊田栄3

大気中の温室効果気体(GHG)やオゾン層破壊物質(ODS)は、多様な人為・自然放出源を起源に持ち、様々な消失・吸収過程によって大気から除去される。大気中のGHGやODSの変動を理解するためには、地球表層でのGHGやODSの交換や大気中での輸送ならびに化学反応を定量的に把握する必要がある。将来のGHGやODSの収支を正確に予測するためにも、これらの循環メカニズムの解明が重要である。このため、地上、航空機、船舶、人工衛星による大気観測、フラックス観測、大気輸送モデル、陸域・海洋の物質循環モデルなど、多様なアプローチによる研究が行われ、GHGやODSの全球・地域収支が推定されてきた。現在の収支推定では不確実性の大きい低緯度地域や、急激な変化が起こり得る北極圏については、循環メカニズムの理解を深化すべく、より重点的な研究が必要である。パリ協定やモントリオール議定書にもとづく国際社会の取り組みも進展しており、対象気体の放出起源や分布を正確に把握して排出インベントリの検証に関する科学的知見を提供し、国際枠組みが実効的に機能しているかを定量的に評価するとともに、実効的な排出削減策の立案にも貢献することが求められている。現在では、複数のアプローチを組み合わせた統合的研究が国際的に展開されるようになり、我が国の研究も大きな責務や貢献を果たしている。

1. はじめに

人間活動による様々な化学物質の放出量の増加 は、大気の物理化学過程に大きな影響を与えている。 産業革命後に大気中濃度が大幅に増加した二酸化 炭素(CO₂)やメタン(CH₄),一酸化二窒素(N₂O)など の温室効果気体(Greenhouse Gases, GHG)は、地球 温暖化の緩和のため、その放出量の削減が喫緊の 国際的課題として認識されている。特に、2015 年に パリ協定が採択され、各国が GHG の排出削減目標 の策定義務を負うなど、国際社会の取り組みも実効 的になってきた。一方、オゾン層破壊物質(Ozone Depleting Substances, ODS)については、1987 年の モントリオール議定書の採択以来、国際社会の取り 組みの成果として、様々な化学物質の大気中濃度が 減少に転じてきた。このように、GHG や ODS の研究 は国際的な社会背景や政策課題と密接に関連して おり,排出削減対策への貢献が強く求められている。

しかし、これらの大気中微量気体の将来にわたる 正確な濃度予測は簡単ではない。大気中濃度の変 動要因を支配する地球規模の循環メカニズムの解明 は未だ不完全であり、人為起源から自然起源まで多 岐におよぶ GHG や ODS の放出源・吸収源や、これ らと大気との多様で複雑な交換過程の理解を積み上 げる必要がある[例えば持田ら、2022]。そのため、多 様なプラットフォームを活用した大気観測のみならず、 個別の放出源・吸収源での交換過程の観測、大気 輸送モデル、陸域生態系モデル、海洋フラックス観 測、排出インベントリなど、様々な手法を駆使した解 析が行われている。近年では、後述のように、Global Carbon Project (GCP)による統合解析が定期的・組織



図1 CO₂, CH₄, N₂O, ハロカーボンの全球循環の概観図。図中に示された地上基地, 船舶, 航空機, 人工衛星などの観測プ ラットフォームを利用した大気観測が行われている。*Nakazawa* [2020]の Fig. 1を改変。

的に報告されるようにもなってきた[Friedlingstein et al., 2020; Saunois et al., 2020; Tian et al., 2020]。

本稿では、重要なGHGやODSであるCO₂, CH₄, N₂O およびハロカーボンの循環の解明に向けた国内 外の研究動向をまとめる。また、近年発展の著しい GHG の衛星観測についても記述した。我が国の研 究の現状や成果についても触れ、現在および将来の 研究課題についても議論する。

2. 二酸化炭素(CO₂)

人間活動における化石燃料消費や土地利用変化 によって、CO2の大気中濃度は増加の一途を辿って おり、地球温暖化に最も影響を及ぼしている大気成 分となっている。海洋や陸域生態系が大気中の CO2 の大きな吸収源となっており、これらの正味吸収量の 合計は人間活動による放出のおよそ半分に及ぶ [Friedlingstein et al., 2020]。そのため、人間活動に伴 う放出だけでなく、陸域生態系と海洋における放出・ 吸収の量を正確に把握することや、それらのメカニズ ムの理解を深化させることが重要な課題である(図1)。

地表面におけるCO2の放出・吸収量(地表面フラッ クス)を求める研究手法には二つのアプローチがある。 ーつはボトムアップ・アプローチであり,統計データや CO2フラックスの現場観測,陸域生態系モデルによる シミュレーションなどにもとづいて,個々の素過程を 積み上げて拡張することで,特定の領域や地球全体 での量を推定する。もう一つは,トップダウン・アプロ ーチであり,大気観測にもとづいて,地表面での排 出・吸収の結果を反映する大気中濃度の時間変化 や空間分布から推定する。本章においては,大気化 学との関連が深いトップダウン・アプローチの研究を 中心に議論を行う。

我が国による GHG の大気観測は世界的に見ても 有数の規模で展開されており、これらは CO₂ の観測 を基礎に発展してきた。東北大学では、1970 年代末 に高精度の非分散型赤外分光計(NDIR)を開発し、 1979 年には民間旅客機を用いた日本上空での CO₂ 濃度の観測を開始した[*Tanaka et al.*, 1983]。この旅

客機観測は世界最長の GHG の航空機観測となって 今も継続中である [Ishidoya et al., 2012; Umezawa et al., 2014]。1980 年代以降は, 南極昭和基地や北極 ニーオルスン基地,国内でも綾里,南鳥島,与那国 島, 落石岬, 波照間島での地上観測が, 東北大学, 国立極地研究所,気象庁,国立環境研究所によって 開始され,現在まで観測が継続されている[Morimoto et al., 2003; Goto et al., 2017a; Watanabe et al., 2000; Tohjima et al., 2010]。1984年には, 民間旅客機の国 際線航路での CO₂ 濃度の定期観測も世界に先駆け て実施された[Nakazawa et al., 1991]。この観測は, 日本航空国際線定期航路を用いて1993年に開始さ れた自動大気採取装置による観測[Matsueda et al., 2002]や, 2005 年からの CONTRAIL プロジェクト(自 動大気採取装置と自動連続 CO2 濃度測定装置を搭 載) [Machida et al., 2008] へと発展し, 観測範囲と頻 度が大幅に拡大された。また,気象庁の観測船 [Hirota et al., 1991]や, 民間貨物船を用いた観測も 実施されている[Morimoto et al., 2000; Tohjima et al., 2005]。さらに、大気球を用いた成層圏の観測 [Sugawara et al., 2018]や、シベリアでのタワー観測と チャーター航空機による観測[Sasakawa et al., 2013] など、多様なプラットフォームでの観測ネットワークも 長期にわたって維持されている。過去10年間ほどの 観測の展開も目覚ましく, 富士山山頂やアジア各国 での観測[Nomura et al., 2017, 2021; Nishihashi et al., 2019], 南鳥島航路上での航空機観測[Tsuboi et al., 2013; Niwa et al., 2014], 東京都市圏内での観測 [Ishidoya et al., 2020; Sugawara et al., 2021]など、上 述の研究機関に加えて,産業技術総合研究所,防 衛大学なども参画し,地域スケールや都市域スケー ルでの人為排出を含むフラックス推定も視野に入れ た多様なネットワークへと発展してきている。

また, CO₂ の濃度データだけではなく, CO₂ の炭 素・酸素同位体比の観測, O₂ 濃度の精密観測も, 独 自の高精度測定技術が確立されて, その長期観測 が炭素収支の推定に活用されてきた[Morimoto et al., 2000; Ishidoya et al., 2012; Goto et al., 2017a; Tohjima *et al.*, 2019]。最近では、陸上生態系における光合成 量の関連指標として、光合成によって CO₂ と共に植 物に取り込まれる硫化カルボニル(COS) [*Campbell et al.*, 2008]を利用した研究にも注目が集まっている。

地表面フラックスを時間・空間的に均一に並んだ グリッドデータとして得るためには、まばらな観測デー タを使って大気中に拡散された情報を"拾い集める" 必要があり,そのため大気中での移流拡散を考慮す る大気輸送モデルや先験情報としてボトムアップ・ア プローチで得られたデータを使う必要がある。この大 気輸送モデルを用いた地表面フラックス推定は逆解 析と呼ばれる。国内では,国立環境研究所,海洋研 究開発機構,気象庁気象研究所などで逆解析の研 究が行われているが、どれも異なる大気輸送モデル をベースとしており, NICAM-TM [Niwa et al., 2011], MIROC-ACTM [Patra et al., 2018], NIES-TM [Belikov et al., 2013], GSAM-TM [Ishijima et al., 2022]といった全球モデルが使われている。逆解析で は、一般にベイズ推定が用いられ、評価関数が最も 小さくなる解(最適解)を求めることで、観測と整合的 な地表面フラックスが求められる。どの手法でも評価 関数の定義の仕方はおおよそ同じであるが, 最適解 の求め方は異なっている。その一つが,解析的な計 算が可能となるまでフラックスの時空間解像度や観 測データのサイズを落として解析解を求める synthesis inversion 法[Enting, 2002]である。この手法 は国際的なモデル比較解析プロジェクト TransCom [Gurney et al., 2002]が採用したことで最もポピュラー な手法として知られており, MIROC-ACTM や GSAM-TM で用いられている[Maki et al., 2010; Saeki & Patra, 2017]。一方で, NICAM-TM やNIES-TM で は、4次元変分法が用いられている[Niwa et al., 2017; Maksyutov et al., 2021]。4次元変分法では, 観測デ ータのサイズを落とさず,また,フラックスの時空間解 像度も落とさずに大気輸送モデルのグリッド解像度で 最適化を行うことが可能となっている。近年,利用可 能な観測データの量は急激に増えており、観測デー タの持つ情報を最大限に抽出することができる4次元

変分法やアンサンブル・カルマンフィルター(もしくは スムーザー)といった手法が逆解析の主流となりつつ ある。これらの手法は、後述する衛星観測のデータを 用いた逆解析にも利用されている[e.g., Baker et al., 2010]。これらの逆解析では、大気観測データに加え て、ボトムアップ・アプローチによるデータも初期値推 定値として重要な役割を果たしており、化石燃料起 源排出データや、大気-陸域植生・海洋間フラックス、 森林火災のデータが用いられている[e.g., Oda & Maksyutov, 2011; Ito & Inatomi, 2012; Takahashi et al., 2009; Iida et al., 2015; Zeng et al., 2014; van der Werf et al., 2017]。

トップダウンとボトムアップ・アプローチの地表面フ ラックス推定値は以前には差異が大きかったが, 観 測データの拡充やモデルの高度化に伴い, 近年で は両者の比較解析が可能となってきた[Kondo et al., 2020]。国際的には, 国際協働研究プラットフォーム Future Earth の研究プロジェクトである Global Carbon Project (GCP)が, 全球のトップダウンとボトムアップ の統合解析の結果を取りまとめて毎年論文として出 版している[Friedlingstein et al., 2020]。さらに, GCP のもとで立ち上げられた Regional Carbon Cycle Assessment and Processes (RECCAP)プロジェクト [Canadell et al., 2011]では, 地域別の放出・吸収量の 包括的な解析が試みられており, 現在はその phase-II が開始されている[Ciais et al., 2022]。

GCPのほかにも、ヨーロッパではICOSやCoCO2, 米国ではNACPといった大型の炭素収支研究プロジ ェクトが始動しており、それぞれ独自の研究が進めら れている。特に、2015年のパリ協定以降、1.5°C/2°C 目標に向けてCO2排出削減の機運が高まっており、 これら大型プロジェクトは、排出削減の政策立案に資 する科学的知見の創出を重要な課題として位置づけ ている。先に述べたとおり、我が国の観測ネットワーク は世界に誇る規模であり、また、大気輸送・逆解析モ デルもGCPなどの様々な解析に参加して世界的に 高い認知度を得ている。しかし、上記の欧米のプロジ ェクト群に伍するためには、個々の研究グループから 成る多様性を維持しつつも,我が国全体でより統合 的な解析を行っていく必要があり,大気観測やモデ ル解析,排出インベントリなど様々な研究グループの 研究成果を常に共有・相互評価できる体制を構築し ていくことが肝要である。また,新型コロナウィルス蔓 延による人為排出の減少[Tohjima et al., 2020]や大 規模森林火災[Niwa et al., 2021]などといった突発的 な事象による CO₂ 放出・吸収量の変化は,社会の関 心も高いため,早期に検知,情報発信を行うことので きる体制を整えていくことが望ましい。さらには,都市 域観測のさらなる強化や[寺尾と石戸谷, 2021],起源 別推定に有効な酸素や同位体観測の充実とそれに 対応したモデル開発,大気輸送モデルの高解像度 化が必要となっている。

3. メタン(CH₄)

CH4の大気中の濃度は約2 ppmとCO2の200分の1程度だが,100年間での地球温暖化指数(GWP)は28と評価され,産業革命前(1750年)からの濃度増加による放射強制力はCO2の25%に相当して,これはGHGによる寄与としてCO2に次ぐ大きさである [Forster et al., 2021]。CH4は大気の酸化力を支配する水酸化ラジカル(OH)と反応して大気から除去されるが,OHは大気中の多数の反応性気体の消失源でもあるため,CH4は様々な微量気体の変動にも影響を与える[Lelieveld et al., 2002]。CH4の大気中での寿命は約9年と比較的短く,その排出削減は効率的に気候変動の緩和に貢献すると考えられている。

CH4 の生成は, 嫌気的環境下による微生物活動 (メタン細菌による), 有機物の熱分解, 地殻内部で 無機炭素化合物からの化学反応(非生物生成)によ って起こる。微生物活動による CH4 の発生源として, 湿地や湖沼, 海洋, シロアリ, 反芻動物, 水田, 廃棄 物の埋立地などが挙げられる(図1)。森林火災や薪 燃料などのバイオマス燃焼による CH4 放出は, 有機 物の熱分解に当たる。また, 化石燃料など地殻に含 まれる CH4 は, 微生物活動, 有機物の熱分解, 非生 物生成の全生成過程に起因するものが含まれ, 地殻 から自然に漏洩するとともに, 化石燃料の採掘や輸送などの人間活動によっても大気中へと放出されている。化石燃料の不完全燃焼によっても CH4 は生成される。このように, CH4 の発生源は自然起源から人為起源まで多岐にわたる。産業化前と比べて大気中の CH4濃度は二倍以上に増加したが, エネルギー消費や食糧生産の拡大など, 人間活動による放出の増加が原因と考えられている[Ghosh et al., 2015]。

大気からの CH4の消失の約 90%は OH による酸化 により,大部分が対流圏で生じる。短寿命(秒オーダ ー)である OH 時空間変動が非常に大きく, 広域の平 均的な大気中濃度を高精度で観測することは難しい。 そのため,化学気候モデルによる推定[Voulgarakis et al., 2013]または人為放出量が比較的良く分かってい るメチルクロロホルム(CH3CCl3)の濃度観測にもとづ <推定[Montzka et al., 2011; Patra et al., 2020]が一般 的に用いられ, CH4 の消失量はその結果から推定さ れる。その他の CH4 消失は, 土壌中のメタン酸化細 菌による分解や成層圏での化学反応である。成層圏 では O(¹D)や Cl と反応して消失する。Cl との反応は 海洋上の大気境界層内でも生じている可能性が指 摘されているが、その寄与の大きさはよくわかってい ない[Allan et al., 2007; Hossaini et al., 2016]。大気中 の CH4 濃度のモニタリング観測は海外の研究機関に よって 1980 年前後に開始された[e.g., Fraser et al., 1981]。国内でも,先行していた CO2 濃度の観測を拡 張させて、1987年に国立極地研究所や東北大学に よって南極昭和基地での CH4 濃度の観測が開始さ れた[Aoki et al., 1992]。その後も, 南北両極域やアジ ア域,シベリア域,太平洋域など広域をカバーする観 測ネットワークが,地上観測所,航空機,船舶など複 数のプラットフォームを駆使して, 東北大学, 国立極 地研究所,気象庁および気象庁気象研究所,国立 環境研究所などによって拡大された[Matsueda & *Inoue*, 1996; *Tohjima et al.*, 2002; *Machida et al.*, 2008; Wada et al., 2011; Terao et al., 2011; Niwa et al., 2014; Morimoto et al., 2017; Sasakawa et al., 2017]。CH4 濃 度の観測は水素炎イオン化型検出器を備えたガスク

5

ロマトグラフ (GC-FID) による測定が用いられてきたが, 近年はキャビティリングダウン分析計 (CRDS) も広範 に用いられるようになっている[*Nara et al.*, 2012]。国 際標準スケールが確立する以前から,国内で独立に CH₄ 濃度の標準スケールが開発・維持されてきたこと も特筆に値する[*Aoki et al.*, 1992; *Terao et al.*, 2011]。

大気中の CH4 濃度の経年的な変動は,この数十 年にわたって長らく議論の的であり,その要因につい ての理解は十分ではない。1980 年代に CH4 濃度は 10 ppb/年を超える増加率を示していたが,1990 年代 に入ると増加率が徐々に減少し,2000 年代には CH4 濃度はほぼ一定となった[e.g., *Dlugokencky et al.*, 2003]。ところが,2007 年から CH4 濃度は再び増加に 転じ[*Rigby et al.*,2008; *Dlugokencky et al.*,2009], 2014 年には1980 年代以来初めて,増加率が 10 ppb/ 年を超えた[*Nisbet et al.*,2019]。最近では,このような 過去数十年間の CH4 濃度の長期変動は主に人為放 出源の変動が要因であったと考えられている [*Chandra et al.*,2021; *Jackson et al.*,2020]。

このような全球規模での CH4 濃度の経年変動は, 国内の研究機関による報告にも共通して見られる特 徴である[Tohjima et al., 2002; Terao et al., 2011; Umezawa et al., 2014]。一方, 冬季の中国からの高濃 度気塊の到来[Tohjima et al., 2002, 2014; Wada et al., 2011], 夏季の北西太平洋および日本上空への東ア ジア・南アジア起源の気塊の到来[Umezawa et al., 2012a, 2014; Niwa et al., 2014], 東南アジア域での化 石燃料や火災起源の高濃度気塊の検出[Nara et al., 2014, 2017], シベリア上空における鉛直勾配の経年 変化[Sasakawa et al., 2017], 対流圏上部と成層圏下 部における季節変動[Sawa et al., 2015], 成層圏にお ける鉛直分布[Sugawara et al., 1997; Goto et al., 2017b], 北極域における長期観測[Morimoto et al., 2017]など、国内独自の観測プラットフォームで捉えら れた興味深い CH4 濃度変動の報告も多い。このよう に,我が国の観測は海外の研究機関の観測とも補完 的であり、かつ重要な CH4 の放出源に対して感度の 高い観測地点を有していると言える。

全球にわたる CH4 の放出量と消失量の推定は 様々な方法で試みられてきたが,現在では CO2 と同 様に, GCP が全球 CH4 収支の統合解析を定期的に 報告している[Saunois et al., 2020]。トップダウン法は, 大気中のCH4濃度の高精度測定に拘束されるため、 全球収支の均衡の正確さに信頼がおけるが, 放出源 や消失源の内訳についての直接的な情報は得られ ない。ボトムアップ法は、個々の CH4 放出や消失過 程の推定量を提供するが、その総量に拘束はなく、 自然起源の CH4 放出量について過大評価の傾向が ある。実際のトップダウン法の解析では、ボトムアップ 法による複数のCH4の放出や消失の推定データを先 験情報として,大気輸送モデルで計算した大気中濃 度にもとづいて放出量や分布の最適化(逆解析)が 行われている[e.g., Patra et al., 2016; Chandra et al., 2021]。このような統合的な解析を通して、相互にフィ ードバックを繰り返すことが重要である。

個々のCH4の放出や消失過程を反映するトレーサ ーを利用すれば、大気観測にもとづいて CH4 放出源 や消失源の内訳についての情報も得られる。CH4の 放出源がその種類によって特徴的な同位体比を持 つため, CH4の放出源を微生物起源, 化石燃料起源, バイオマス燃焼起源と大別し,地域スケールで複数 の CH4 放出源の起源別割合の推定や[Umezawa et al., 2012b; Fujita et al., 2018], より広域スケールで CH4 放出源の起源別変動を推定する研究が行われ てきた[Morimoto et al., 2017; Fujita et al., 2020]。ま た,成層圏におけるCH4の消失反応の寄与について も同位体測定が効果的に利用された[Sugawara et al., 1997]。一方で、同位体の大気観測データが増えてく るとともに,個々の放出源の同位体比の特徴に地域 的な変動が大きいことや[Sherwood et al., 2017], 消 失過程での同位体分別が限られた実験結果に依存 しているなど,解析の要となる端成分の値の不確実 性が推定精度向上の制約となることも再注目されて いる。また,研究グループ間の同位体測定の系統差 を相互比較から明らかにし、世界のデータを統合し て解析するための取り組みも始まった[Umezawa et al., 2018]。同位体以外にも、不完全燃焼で生じる CO を バイオマス燃焼起源 CH4のトレーサーとして利用する ことや、化石燃料の採掘や輸送にともなって放出され る炭化水素(特にエタン)を化石燃料起源 CH4のトレ ーサーとして利用することにも注目が集まっている [Simpson et al., 2012; Hausmann et al., 2016; Worden et al., 2017]。

以上のように、大気中の CH4 濃度の変動の理解は まだ不十分であり、CH4 の全球収支についても個々 の放出源別に見ると不確実性が大きい。特に、自然 起源のCH4放出量の推定精度の向上が必要であり, 地球温暖化に伴う将来予測の精度向上のためにも, 陸上生態系モデルや地球システムモデルの研究の 重要性は高い。CH4 放出量の起源別推定の高度化 のため,同位体や炭化水素などを同時に扱う大気輸 送モデルの開発も望まれる。CH4の主な消失源であ る OH の変動の不確実性を低減することも、 CH4の全 球収支の高精度化に重要である。大気中の CH4 濃 度や同位体の観測では,国内で蓄積されたノウハウ や地の利を活かした観測が独自に展開されている。 パリ協定のもとで地域別や国別の人為的排出量の検 証が求められており、また、2021年には、新たな国際 枠組みとしてグローバル・メタン・プレッジが発足し、 2030年までに世界のCH4放出量を2020年比で30% を削減することが目標とされた。これまでよりも高頻 度・高解像度の観測データの取得と大気輸送モデル を組み合わせた解析が望まれ,高コストな観測や解 析システムをどのように継続的に維持・発展させてゆ くかが大きな課題である。大気中の CH4 濃度の増加 率は依然として高い値を維持しており,気候変化や 頻発する異常高温によって,北極域の湿地や永久凍 土からの CH4 放出がどのように応答するのかにも注 視が必要である[e.g., Yokohata et al., 2020]。

4. 一酸化二窒素(N₂O)

N₂O は温室効果と成層圏オゾン層破壊の両方に 直接関与する成分の中では最も大気中濃度が高く, 2019 年の全球平均濃度は 332.1ppb で, 0.95ppb/年 で増加している[Canadell et al., 2021]。N₂Oの濃度増加の原因とそれを支配する地球規模の循環メカニズムの解明および将来予測は、大気観測、発生源観測、プロセス研究、モデル研究によって行われている(図1)。

CO₂ や CH₄ の大気観測と同様に, NOAA (米国海 洋大気庁)や AGAGE(先進的全球大気気体実験) に代表される全球観測ネットワークによって,対流圏 大気中の N₂O の時空間分布が 1980 年頃から系統 的に調べられている[Prinn et al., 2000]。我が国でも, 東北大学,国立環境研究所,国立極地研究所など によって,国内,北極圏,南極における地上観測,航 空機を用いた広範囲の緯度・高度分布の観測が行 われ、高品質のデータ提供に貢献している[Tohiima et al., 2000; Ishijima et al., 2001]。大気の直接観測が 開始される以前の期間については、極域フィルン(氷 床上部の空隙層)や氷床コアに保存された過去の大 気の分析が約80万年前までさかのぼって行われ、人 為発生源の影響や自然発生源の変動についての知 見が蓄積されつつあり,我が国の研究者が先駆的な 役割を果たしている[Machida et al., 1995; Oyabu et al., 2020]。N₂O が紫外光や活性酸素原子(O(¹D))によ り分解される成層圏においても,航空機や大気球を 用いた緯度・高度分布の観測が行われている。国外 の研究のほとんどは散発的な観測であるのに対し、 約30年にわたって継続的な観測を行っている我が 国の研究グループの大気球観測は特筆に値する [Nakazawa et al., 2002].

大気中 N₂O の安定同位体比は,種々の発生源や 消失過程とその収支を反映する指標であるが,濃度 に比して観測例は少ない。国外ではフィルンやアイス コア,長期保存された大気試料の分析による 80 年前 から現代までの同位体比変動測定が行われた [Prokopiou et al., 2017]。また最近,スイスの研究グル ープがレーザー分光計を用いた高時間分解能の定 点観測を高山で始めている[Yu et al., 2020]。我が国 では,東京工業大学と国立環境研究所,国立極地 研究所が共同で,1990 年代後半から地上大気観測 を複数地点で継続的に行っているほか[Toyoda et al., 2013], フィルン試料の分析[Ishijima et al., 2007], 成 層圏における緯度・高度分布およびその長期変化 [Toyoda et al., 2018]についても独自の研究が行われ ている。

長期にわたって開発されてきた大気中濃度の観測 技術は成熟の域に達しているが,長期間におよぶ変 動の精密な解析を行うための精度および確度の維 持・管理には地道な不断の努力が必要であり,研究 室間の濃度較正の相違の解消,赤外レーザー分光 計を用いた高時間分解能での高精度観測などが今 後の課題として挙げられる。安定同位体比について は特にレーザー分光法の分析精度に改善の余地が 残されているほか, N₂O 同位体比の国際標準物質の 整備,濃度観測と同様の全球ネットワーク観測が今 後の課題である。

N₂O の最も大きい発生源は自然起源, 人為起源 いずれについても土壌である。N2O は微生物の窒素 代謝(硝化,脱窒など)で生成するため,自然土壌で は高温多湿の熱帯土壌が, 人為起源では無機・有 機の窒素肥料が投入される農業土壌が主な対象とな り、土壌から大気へのN2O放出速度(フラックス)観測 や土壌ガスの採取観測が行われてきた。我が国では 栽培,施肥,水補給などが詳細に管理された畑や水 田でのフラックス観測や,家畜排泄物の処理(堆肥化) 過程におけるフラックス観測に特色があり,国際的な N₂O 放出係数(EF)の推定に貢献している[Akiyama et al., 2006]。発生源の安定同位体比観測は全球規 模での収支解析を行う上で欠かせないものであるが, フラックス観測に比べると研究例は少ない。国内外の 研究で,肥料や土壌の種類,土壌水分量によって硝 化と脱窒の寄与率や脱窒による N₂O 消費の割合が 変化する様子が同位体比観測によって捉えられてい る[Toyoda et al., 2011; Ostrom et al., 2010]。 最近は赤 外レーザー分光計を用いて発生源現場での高時間 分解能の同位体比モニタリングも行われるようになっ てきた[Wolf et al., 2015]。

土壌に次いで重要な発生源として自然起源では

海洋が挙げられる。東部熱帯太平洋やアラビア海な どの湧昇域を除くと、海洋では陸域と比べて弱い発 生源が広く分布しているため、大気へのフラックスを 直接検出するのは難しく、表層海水の飽和度と風速 に依存するガス交換の経験式に基づいた推定が行 われてきた。様々な海域で各国の研究者により行わ れた観測結果のデータベース化も進んでいる[Bange et al., 2009]。安定同位体比は後述する N₂O の生成 機構の推定に用いられるほか、表層海水中のN₂Oの 収支解析にも利用することができ、上述した経験式 に頼らない N₂O フラックス推定も試みられている [Popp et al., 2002]。

農業土壌以外の人為起源は全球収支への寄与が 比較的小さい。その中でも、化石燃料やバイオマス の燃焼過程については、直接的発生源のみならず、 燃焼で生じた NO_xが硝酸エアロゾルとして地表へ沈 着して陸域・水圏微生物による N₂O 生成を誘起する という間接的発生源としても注目されている。直接放 出については工場や自動車の排ガス観測が行われ、 EF の推定に利用されている[*De Soete*, 1993]。安定同 位体比の観測は我が国の研究を含む数例に限られ ている[*Toyoda et al.*, 2008 など]。

現在および将来の全球 N₂O 収支の精細化に資す るため、未知の N₂O 生成プロセスや、既知のプロセス の地球環境変化に対する応答に関する研究が行わ れている。微生物による N₂O 生成は、これまで硝化 細菌によるアンモニア酸化過程または脱窒細菌によ る硝酸還元過程によると考えられてきた。しかし、硝 化を行う古細菌(アーキア)、脱窒を行う糸状菌(カビ) による N₂O 生成、N₂O 分子内の N が 2 種類の異な る基質に由来するハイブリッド機構による生成が環境 中で起きていることが報告されている[Laughlin & Stevens, 2002; Santoro et al., 2010]。これらの機構の 解明に、生化学的研究に加えて安定同位体比を用 いた研究も貢献している。

モデルによる将来の GHG の消長予測において, 大気中 CO₂ 濃度の増加が直接・間接的に微生物が 関わる N₂O 発生源にどのような影響を及ぼすかにつ いての研究の必要性が認識されている。陸域の大気 CO2 濃度増加実験では、農地からの N₂O 放出が増 加することが示された[Dijkstra et al., 2012]。海洋では CO2 溶解に伴う酸性化を模擬する実験がボトルスケ ールで行われているが、最近我が国の研究者らが既 往研究とは逆に酸性化で N₂O 生成が増加することを 報告し[Breider et al., 2019]、今後のさらなる研究が待 たれる。

大気,海洋,陸域のそれぞれについて N₂O の生 成・消失反応や輸送を定量化した大気輸送モデル や生態系モデルが開発されており,我が国でも先進 的な研究が行われている。成層圏では、比較的定量 化しやすい光化学反応が N₂O の分布を支配し, 鉛 直方向の濃度差が大きいことからモデルが観測値を よく再現するのに対し、対流圏では発生源の分布と 強度の不確実性が大きく,時空間変動が小さいため モデルによる再現は難しく, 逆解析による発生源の 推定への期待が高まっている[Saikawa et al., 2014]。 発生源の詳細な識別には安定同位体比の利用も有 効である。 海洋では生物による窒素代謝を組み込ん だモデルにより N2O の分布がおおよそ再現されてい るが[Martinez-Rey et al., 2015], 前述した微生物過程 の環境変化に対する応答の不確実性が大きいため、 将来予測はいまだ困難となっている。陸域において も生物過程の取り扱いが重要な鍵となっているが、観 測データが限られるため,国際的なモデル間比較に よる検証と改良の努力が続けられている[Tian et al., 2018]。将来は、各領域のモデルが有機的に結合し た地球システムモデルによる全球 N₂O 循環の解明が 期待される。

5. ハロカーボン

ハロカーボンは分子内にハロゲン原子を含む 炭化水素として定義される化合物群で,大気中に は様々な成分が存在する。地球温暖化や成層圏オ ゾン破壊の観点では,大気中寿命が概ね一年以上 の長寿命大気成分が主な対象となる。

長寿命ハロカーボンの大気組成はこの十年で

大きく変動した。ODS としてモントリオール議定 書の規制対象となっている特定フロンの大気中 濃度は引き続き減少し,一方でその代替などとし て使われるハイドロフルオロカーボン (HFC)の 濃度が急激に上昇した。こうした規制対象物質に ついて,「モントリオール議定書が機能している か」を定量的に評価することが,ハロカーボン関 連研究の主なゴールになっている。本章では,こ のゴールに向かって精力的に行われてきた最近 の研究事例と今後の課題を紹介したい。

四塩化炭素(CCl₄)は特定フロンの原料などと して使われてきたが、ODS として特定フロンとと もにモントリオール議定書によって規制された ことでその消費量は大きく減少した。しかし, 2010年代前半には、消費量の減少ほどには大気中 濃度が低下していないことが全球地上観測ネッ トワークによる大気観測データと大気輸送モデ ルによる解析から明らかになった[World Meteorological Organization (WMO), 2014]。この収 支の不均衡の原因を探るため,発生源と消失源の 両面から研究が行われた。発生源については、工 業的な生産量などの発生源情報が再整理され、塩 化メチル製造時の漏出など,新しい発生源が重要 であることが見いだされた[Sherry et al., 2017]。一 方, 消失源についてはフィールド観測データの再 解析などから土壌と海洋の消失源の両方が以前 は過大評価されていたことが明らかになり、CCl4 の大気寿命は約26年から約35年と再評価された [*Rhew & Happell*, 2016; *Butler et al.*, 2016]。このよ うに、大気観測から大気輸送モデル、発生源、消 失源にまたがる一連の研究の進展によって,放出 源と消失源のギャップが大幅に解消された好例 と言える。

また,トリクロロフルオロメタン(CFC-11)も 近年大きな注目を集めた。CFC-11もモントリオー ル議定書の製造規制により,90年代から大気中濃 度は減少傾向にあった。しかし,大気中濃度の減 少率が2013年頃から予想外に停滞していること

が大気観測から見いだされた[Montzka et al., 2018]。 この変化の原因は、大気への放出量の増加、それ も全廃後の新たな製造に伴って放出量が増加し ている可能性が高く, さらにその発生源の一部が 東アジアのどこかにあると考えられた。東アジア で CFC-11 のモニタリングを実施している日本と 韓国の観測サイトでは、実際に CFC-11 濃度のス パイク状の増加が頻繁に観測されており、こうし た大気観測データに基づく逆解析計算によって, CFC-11 大量放出は中国東部で起こっていたとい う発生源の特定につながっている[Rigby et al., 2019]。これに続く研究では、中国東部からの CFC-11 放出量が 2018 以降, 急激に減少し, 2019 年に は増加前のレベルに戻ったことが明らかとなっ た[Park et al., 2021]。この CFC-11 の事例は、大気 観測が環境問題の発見から解決にまで繋がった 好例であり,日本の貢献も大きい。

地域スケールの放出量やその分布を推定する ための研究は、東アジア以外にもヨーロッパ [Schoenenberger et al., 2018], アフリカ[Kuyper et al., 2019], インド[Say et al., 2019]などを対象として広 く適用され、最近のハロカーボン研究の主流とな っている。このような研究では、発生源の比較的 近傍で高濃度スパイクを ppt レベルで検出するた めの高精度かつ高頻度な測定システム,そして, 高頻度な大気観測データから発生源を推定する ための逆解析手法が不可欠である。ハロカーボン の大気中濃度の測定については、研究レベルで利 用可能な市販の分析装置がないため, AGAGE, NOAA などの全球観測ネットワークや国立環境 研究所において独自の測定装置が開発されて運 用されている。従来、ハロカーボンの低温濃縮に は蒸気圧縮式冷凍機が用いられてきたが、最近は 高効率なスターリング冷凍機を利用した大気濃 縮装置の開発が進められ、長期間にわたってより 安定した大気観測に貢献すると考えられる。一方, 逆解析手法については、この十年で放出量の推定 精度が飛躍的に向上した。初期の逆解析では、人

ロ分布などから推定された発生源分布の先験情報が必要だったが[Stohl et al., 2009],最近では水 平一様な発生源分布からであっても、大気観測デ ータにもとづく発生源分布の推定が可能になっ ている[Rigby et al., 2019]。

ここまで, ODS としてモントリオール議定書の 規制対象となっている成分について述べた。1989 年に発効されたモントリオール議定書は、幾度か の改正を経て段階的に規制が強化されてきたが, 2019 年にはキガリ改正が発効され, HFC が対象 成分に加えられた。HFC は ODS ではないが強力 な GHG であり, モントリオール議定書による ODS の規制の代替成分として開発されたという 経緯もあってモントリオール議定書の対象とな った。また、ジクロロメタンやクロロホルムなど、 人為起源の極短寿命物質については、比較的短寿 命のためモントリオール議定書の規制対象では ないが,近年の放出量の増加によるオゾン層への 影響が懸念されている[Hossaini et al., 2017; Fang et al., 2018]。このような大気成分についても、こ れまで特定フロンなどの研究に利用されてきた 手法を応用できると考えられる。一方、塩化メチ ルやクロロホルム,ブロモホルムなど,自然生態 系が関わる ODS については,発生・消失メカニズ ムに不明な点が多く,フィールド調査等によるプ ロセス研究を進める必要がある。

6. 温室効果気体の衛星観測

人工衛星による GHG の観測は 2000 年代に入っ て飛躍的に拡大した。対流圏の GHG の観測は,太 陽放射の後方散乱光を利用した観測と地表面およ び大気からの赤外放射光を利用した観測に大別され る。衛星による対流圏の CO₂ 濃度の観測は,赤外サ ウンダである TOVS/HIRS の観測スペクトルの気温プ ロファイル導出に利用される 15-µm 帯付近の CO₂の 吸収線を利用した例[*Chédin et al.*, 2003]が最初で あるが,赤外放射光による観測は地表付近の感度 が相対的に乏しくなるため,主に中部対流圏から 上部対流圏の濃度の観測となる。一方,太陽放射 の後方散乱光を利用した観測は,地表の太陽反射 光を利用するため地表付近における対象気体の濃 度変動にも感度を持つという利点がある。短波長赤 外スペクトロメータである ENVISAT/SCIAMACHY に よる CO₂, CH₄のカラム平均濃度 XCO₂, XCH₄の観 測[*Buchwitz et al.*, 2005]以来,太陽放射光を利用し た GHG のカラム濃度観測が主流となっている。

SCIAMACHY は、衛星による対流圏の GHG 観測 の可能性を広げた先駆的なセンサーである。 SCIAMACHY による XCO2の観測によって、植生の 光合成による夏季の濃度減少など,地表付近の CO2 濃度の季節変動が衛星からも詳細に観測できること が示された[e.g., Barkley et al., 2006]。また, SCIAMACHY による XCH₄の観測によって, 湿地, 稲作,牧畜,石炭採掘などの地表放出源に由来する CH4の高濃度領域[e.g., Frankenberg et al., 2011]や 水田からの放出に由来する地表付近の CH4 の季節 変動[e.g., Hayashida et al., 2013]を衛星で直接捉え られることが示された。一般に,太陽放射の後方散乱 光を利用した観測の場合、光路中に存在する雲・ エアロゾルの存在が気体濃度導出の大きな誤差 要因となり得る。CH4 については「proxy 法」 [Frankenberg et al., 2005]を用いることで、雲・エア ロゾルの影響が大きく通常は観測が難しい領域 においても、XCH4 を比較的精度よく導出するこ とができ、衛星による対流圏 CH4 濃度観測データ の活用の機会が広がった。空間分解能は30km×60 kmと比較的粗いものの, SCIAMACHY による XCO₂, XCH4の観測研究・データ利用研究が進んだことで、 2009 年に打ち上げられた GOSAT/TANSO-FTS のデ ータ処理・データ利用研究は想定よりも早く進んだと 言える。TANSO-FTS の短波長赤外(SWIR)バンドの XCO₂, XCH₄ プロダクト導出アルゴリズムは国立 環境研究所をはじめ複数の研究機関で研究・開発 されており[Yoshida et al., 2011, 2013; O'Dell et al., 2012; Cogan et al., 2012; Parker et al., 2011; Butz et al., 2011], XCO₂, XCH₄観測の高精度化が大きく

進展した。直下視 10.5 km×10.5 km の空間分解能 で観測が可能な TANSO-FTS [Kuze et al., 2009]に続 き, 1.29 km×2.25 km で観測が可能な OCO-2 [Crisp et al., 2017]が 2014 年に打ち上げられ, これらの対流 圏の GHG 観測に特化して設計されたセンサーの 登場により,さらに多くの研究者に衛星観測 GHG データが利用されることになった。高空間分解能化も 進んだことで, OCO-2 では発電所の風下側で高濃度 CO2を捉えられるなど、GHG のポイントソースの検出 ができるまでになった[Nassar et al., 2017]。2016年に は、CO2 観測に特化した中国初の衛星である TanSat が打ち上げられた[Yue et al., 2016]。TanSat には、OCO-2と同様に、回折格子型分光計 ACGS が搭載されており、2 km×2 kmの高空間分解能で XCO₂の観測が可能である[Bao et al., 2020]。2017 年に打ち上げられた Sentinel-5P/TROPOMI はフット プリントサイズ 7 km×7 km, 観測幅 2600 km の高空間 分解能・高頻度で XCH4 を観測することができ, 天然 ガス・石油プラントからの CH4 漏出の検知に成功して いる[Schneising et al., 2020]。OCO-2 と同一の分光 計を搭載する OCO-3[Eldering et al., 2019]は, 2019 年5月に ISS に取り付けられ,8月より定常観測 を開始した[Taylor et al., 2020]。OCO-3 は, ISS に 搭載されていることにより,局所的なホットスポ ットの XCO₂の二次元イメージ (85 km×85 km) や XCO₂および SIF の時空間変動を捉えることが可 能である[Taylor et al., 2020]。

衛星観測 GHG データを研究目的で利用するに あたっては,地上観測等の独立したデータとの比 較を通してデータ質を検証する必要がある。衛星 観測 GHG データの検証解析に広く利用されてい る地上観測ネットワークとして,TCCON [Wunch et al., 2011], NDACC [De Mazière et al., 2018]があ る。TCCON による SWIR バンドを利用したカラ ム全量観測 (CO₂, CH₄, N₂O, HF, CO, H₂O, HDO) は 2004 年に開始され, 2021 年現在,全球に 30 サ イトが展開されている。NDACC の歴史は古く, 1991 年から全球の観測基地で様々な微量気体や エアロゾルの濃度,紫外線放射量の観測を行って おり,GHG 濃度の高度分布の観測も含まれる。最 近では,Bruker 社の EM27/SUN フーリエ分光計を 多地点展開して GHG (CO₂, CH₄, N₂O)のカラム 全量観測を行う新たなネットワーク COCCON の プロジェクトも始動している[*Frey et al.*, 2019]。

衛星観測による GHG データについて, CO2 の放 出源・吸収源の逆解析における有用性に関する議論 が始まった当初は、衛星による気体濃度の観測確 度・精度が肝であった。Rayner & O'Brien [2001]は、 CO2 のカラム量に求められる観測精度は全球観測で 2.5 ppm, 海上のみでは 1.5 ppm 以上であると見積も った。Pak & Prather [2001]は、太陽掩蔽法センサ を想定した上部対流圏・低空間分解能のCO2観測で あっても低緯度では3ppmの精度でも有用であるとし た一方, 高緯度では 1 ppm 以下の観測精度が必要 であるとした。2021 年現在, 運用中の TANSO-FTS, OCO-2 は CO₂の逆解析に十分有意な情報をもたら しうる確度・精度で XCO2 を観測することが可能であ る[e.g., Zhou et al., 2016; O'Dell et al., 2018]。GOSAT の登場以来,衛星観測 GHG データを利用した CO2 のフラックス推定に関する研究は盛んに実施されるよ うになった[e.g., Houweling et al., 2015; Kondo et al., 2016; Deng et al., 2016; Schuh et al., 2019; Chen et al., 2021]。一方, CH4 の収支解析においても, 広域観測 が可能な衛星の XCH4 データを利用することで、CH4 のフラックスの推定誤差が特に地上観測が乏しい領 域で有意に低減することが示されている[e.g., Fraser et al., 2013]。しかし、CH4の大気中の変動には大気 輸送の影響も大きいため, 観測される CH4 の変動が 直下の放出源の変動を直接的に反映するとは限らな いことも指摘されている[Houweling et al., 2017]。2018 年には, GOSAT/TANSO-FTS の後継機である GOSAT-2/TANSO-FTS-2 も打ち上げられ, 膨大な衛 星観測 XCO₂, XCH₄ データが利用できるようになっ ている。しかしながら,各センサー間の濃度バイアス の扱い,同一センサーのデータに存在する時空間方 向に非一様な濃度バイアスの影響など、衛星観測

データの逆解析への利用には克服すべき課題も 存在する。衛星観測 GHG データはすでに十年以 上の長期間データがあり今後も蓄積されていく が,その大量のデータをフラックス推定研究に有 効に活用する手法について,モデル開発研究,衛 星アルゴリズム研究の両面から検討を進めてい く必要があると考える。

先に述べた通り,赤外放射光による観測は地表 面温度との温度差が小さい地表付近では感度が 相対的に乏しくなるが、大気層の気温の違いを利 用して主に中部対流圏から上部対流圏の気体濃度 の高度分布情報を得ることができる。そのため、CH4 やN2Oなど,化学反応や光解離を伴いながら大気中 を長距離輸送される GHG については、赤外放射光 を利用した鉛直分布観測が果たす役割は大きい。例 えば,モンスーン循環に伴う強い上昇流のため地表 で放出された高濃度 CH4 の空気塊が上空に輸送さ れやすい南アジアにおいては、XCH4の季節変動が 地表フラックスおよび地表付近の CH4 濃度の季節変 動と連動せず,上空の濃度変動を考慮しないと説明 できない領域が存在する[Chandra et al., 2017]。実際, AIRS および TANSO-FTS による中部対流圏から上 部対流圏の観測によって、6月から9月のモンスーン 期に,南アジア上空の 300 hPa 付近で CH4 が高濃度 となる様子が捉えられている[Xiong et al., 2009; Belikov et al., 2021]。また, AIRS, TANSO-FTS, IASI の CH4 データ, TANSO-FTS の N₂O データの解析で, アジア起源の高濃度 CH4 および N2O の空気塊がア ジアモンスーン循環によって地中海東岸の上部対流 圏に輸送されることが明らかになっている[Ricaud et al., 2014; Kangah et al., 2017]。濃度の鉛直勾配が相 対的に小さい CO2 についても, 地上観測 CO2 データ に加えて TES の中部対流圏の CO2 データを利用す ることで, CO2 のフラックス推定に有意な情報をもたら しうることが示されている[Nassar et al., 2011]。赤外放 射光観測センサーの高波長分解能化が進むこと で濃度の高度情報がより高分解能で得られるよ うになれば、さらに発展的な解析につながると期待

される。また, CO や NH3 など GHG の放出源解析に 援用できる他成分の同時観測が可能であることも赤 外放射光観測の強みとなりうる。

さらに近年,衛星による N2O や CH4の同位体の観 測研究も進みつつある。高波長分解能観測が可能 な衛星搭載のフーリエ分光計である ACE-FTS は、高 度6kmから成層圏でのCH3Dと¹³CH4の観測[Buzan et al., 2016]に, さらに高度 5 km から成層圏での ¹⁵NNO, N¹⁵NO, NN¹⁸O の観測[Bernath et al., 2017] に成功している。ACE-FTS は太陽掩蔽法センサーの ため,水平分解能が250km以上と粗く,中部対流圏 より下層の観測はできないが、同位体はGHGの放出 起源の解明や消失・輸送過程の解析に有用なデー タである。CH4とN2Oの同位体は短波長赤外より赤 外放射光の波長帯の方により強い吸収帯を持ってい るが, 地表付近の同位体情報を得るためには短波長 赤外の吸収帯を利用する方が有利であるため, TANSO-FTS および TANSO-FTS-2 を想定した導出 検討も進められている[Malina et al., 2018]。

太陽放射の後方散乱光,赤外放射光によるGHG および関連物質の衛星観測にはそれぞれ利点があ るが,両方の波長の吸収帯を利用してより高精度に 下層の GHG 濃度を導出することが可能となる [Worden et al., 2015; Kuze et al., 2020]。短波長赤外 波長と赤外波長では濃度導出の際の誤差の要因が 異なること、多くは異なる検出器を利用しておりセン サーに起因するスペクトル誤差の特徴が違うなど、克 服しなければならないことも多いが、両者の利点を活 かせる観測研究が進むことを期待したい。

7. おわりに

本稿では、重要な GHG と ODS である CO₂, CH4, N₂O およびハロカーボンの全球循環の研究 を中心に、国内外の研究の現状と課題を整理した。 その内容を表1にまとめた。これまでの様々なア プローチの研究により、GHG や ODS の研究は大 きく進展してきたが、気候変動への取り組みが社 会的・国際的にますます重要視されるなか、GHG と ODS の放出源や消失・吸収源の定量的な把握 と循環メカニズムの理解は大気化学が担う重要 な責務である。現状では、これらの気体の全球収 支の定量評価には相当の不確実性が残されてお り、理解の不十分な現象も多い。全球・大陸スケ ールから地域・国別・都市スケールへ、また、放 出起源別の収支評価へと、解析の精緻化は着実に 進んではいるものの、個別の研究における課題は まだ多い。多様な測定技術を駆使して観測データ を拡充するとともに、モデル解析の高度化を進め、 増大する多様なプラットフォームからの観測デ ータをさらに有効活用する必要がある。個別の研 究手法の着実な進展とともに,関連研究グループ の連携を強化して統合的解析を進めることも重 要であろう。

8. 略語リスト

ACE-FTS: Atmospheric Chemistry Experiment-Fourier Transform Spectrometer AGAGE: Advanced Global Atmospheric Gases Experiment AIRS: Atmospheric Infrared Sounder

ACGS: Atmospheric Carbon-dioxide Grating Spectroradiometer

表1 GHGとODSの研究の現状と将来展望のまとめ

究極のゴール は何か。	・GHG や ODS の大気中濃度の変動要因を放出源や消失・吸収源の観点から定量的に理解し、 循環メカニズムの理解にもとづいて正確な将来予測を可能とすること ・パリ協定やモントリオール議定書にもとづく国際社会の取組に対し、対象気体の放出起源や分 布の情報を正確に提供し、実効的な排出削減策の立案に貢献すること
この 10 年での 世界的な動向 や日本での研 究の強み	 ・継続的に発展してきた大気観測,排出インベントリ,大気輸送モデル,陸域生態系モデルなどを活用し,トップダウン法とボトムアップ法の統合比較解析が可能になり,そのための国際プロジェクトが組織されて日本の研究者も多く参加してきた ・日本のGHG観測衛星であるGOSAT/TANSO-FTSによるCO2やCH4のカラム平均濃度のデータ処理・利用研究が大きく進展し,後続の国内外の衛星観測データも利用可能となって,衛星観測データを利用した地表面フラックスの推定研究も進展した ・パリ協定の発効を受け,GHGの人為排出量を地域・都市域スケールで把握するための観測・モデル研究が盛んに行われている ・GHGやODSの放出源としてアジア地域の重要性が高まるなか,アジア地域の放出源変動を高感度に検出できる日本の観測データの価値は高く,継続的で高品質なデータ提供が求められている ・日本国内の観測では,地上のみならず,大気球,航空機,船舶など,独自の観測プラットフォームが開発・維持されるとともに,GHGの循環解析に有効な関連トレーサーの観測も独自の技術開発にもとづいた成果が報告されている ・大気輸送モデルや陸域生態系モデルが日本の複数の研究グループで独自に開発され,世界的にも高い認知度を得ている
現在の重要な ギャップ	・全球スケールでは大陸内陸部や熱帯地域の観測データが依然として不足しており、地域・都市 域スケールではさらに高密度の観測データが期待されているが、高精度観測の維持や解析シス テムの整備、新たな観測の展開などには技術的・コスト的な課題が大きい ・多様なプラットフォームによる観測データが飛躍的に増加しているが、統一的なデータの質の担 保やデータを最大限活用するためのモデルの高度化など、多様なデータを地表面フラックスの 逆解析に十分に活用するための課題がある
それらを踏ま え, 今後 10 年 の研究をドライ ブする key question or 作 業仮説	 ・パリ協定やモントリオール議定書が機能しているかをどのように評価するか?どのような時空間 密度・測定精度・観測プラットフォームの観測データが必要なのか?多様な観測データを活用す るためのモデル解析システムをどのように構築すべきか? ・気候変動,海洋酸性化,オゾン層破壊・回復などに伴って,海洋と陸域生態系のGHGとODS の放出源・吸収源,大気化学反応はどのように変化するか?特に劇的な変動が起こりうる北極圏 の湿地,永久凍土,森林火災がどのような影響を受けるのか?
主な連携相手	GCP, RECCAP, NOAA, AGAGE, IGAC

CoCO2: Prototype system for a Copernicus CO₂ service COCCON: Collaborative Carbon Column Observing Network CONTRAIL: Comprehensive Observation Network for TRace gases by AIrLiner GCP: Global Carbon Project GOSAT: Greenhouse gases Observing SATellite GSAM-TM: Global Spectral Atmosphere Model-Transport Model HIRS: High Resolution Infrared Radiation Sounder IASI: Infrared Atmospheric Sounding Interferometer ICOS: Integrated Carbon Observation System MIROC-ACTM: Model for Interdisciplinary Research On Climate Earth System Model-based Atmospheric Chemistry Transport Model NACP: North American Carbon Program NOAA: National Oceanic and Atmospheric Administration NDACC: Network for the Detection of Atmospheric **Composition Change** NICAM-TM: Nonhydrostatic ICosahedral Atmospheric Model-based Transport Model NIES-TM: National Institute for Environmental Studies (NIES) three-dimensional chemical Transport Model RECCAP: Regional Carbon Cycle Assessment and Processes SCIAMACHY: SCanning Imaging Absorption SpectroMeter for Atmospheric CHartographY SIF: Solar-Induced chlorophyll Fluorescence TANSO-FTS: Thermal And Near infrared Sensor for carbon Observation-Fourier Transform Spectrometer TCCON: Total Carbon Column Observing Network **TES:** Tropospheric Emission Spectromete TOVS: TIROS Operational Vertical Sounder

参考文献

- Allan, W., H. Struthers & D. C. Lowe (2007), Methane carbon isotope effects caused by atomic chlorine in the marine boundary layer: Global model results compared with Southern Hemisphere measurements, J. Geophys. Res. Atmos., 112, D04306, doi: 10.1029/2006JD007369.
- Aoki, S., T. Nakazawa, S. Murayama & S. Kawaguchi (1992), Measurements of atmospheric methane at the Japanese Antarctic Station, Syowa, *Tellus*, 44B, 273–281.
- Akiyama, H., Yan, X. & Yagi, K. (2006), Estimations of emission factors for fertilizer-induced direct N₂O emissions from agricultural soils in Japan: Summary of available data, *Soil Science and Plant Nutrition*, 52, 774–787, doi: 10.1111/j.1747-0765.2006.00097.x
- Baker, D. F., H. Bösch, S. C. Doney, D. O'Brien & D. S. Schimel (2010), Carbon source/sink information provided by column CO₂ measurements from the Orbiting Carbon Observatory, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 4145–4165, doi: 10.5194/acp-10-4145-2010.
- Bange, H. W. et al. (2009), MEMENTO: a proposal to develop a database of marine nitrous oxide and methane measurements, *Environ. Chem.*, 6, 195–197, doi: 10.1071/EN09033.
- Bao, Z. et al. (2020), Retrieval and Validation of XCO2 from TanSat target mode observations in Beijing, *Remote Sens.*, 12, 3063; doi: 10.3390/rs12183063.
- Barkley, M. P., U. Frieß & P. S. Monks (2006), Measuring atmospheric CO₂ from space using Full Spectral Initiation (FSI) WFM-DOAS, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3517–3534.
- Belikov, D. A. et al. (2013), Simulations of column-averaged CO₂ and CH₄ using the NIES TM with a hybrid sigmaisentropic (s-θ) vertical coordinate, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 1713–1732, doi: 10.5194/acp-13-1713-2013.
- Belikov, D. A., N. Saitoh, P. K. Patra, & N. Chandra, (2021),
 GOSAT CH₄ vertical profiles over the Indian Subcontinent:
 Effect of a priori and averaging kernels for climate applications, *Remote Sens.*, 13, 1677, doi:10.3390/rs1301677.

- Bernath, P. F., M. Yousefi, E. Buzan & C. D. Boone (2017), A near-global atmospheric distribution of N₂O isotopologues, *Geophys. Res. Lett.*, 44, 10,735–10,743.
- Breider, F. et al. (2019), Response of N₂O production rate to ocean acidification in the western North Pacific. *Nature Clim. Change*, 9(12), 954–958, doi: 10.1038/s41558-019-0605-7.
- Buchwitz, M. et al. (2005), Atmospheric methane and carbon dioxide from SCIAMACHY satellite data: initial comparison with chemistry and transport models, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 941–962.
- Butler, J. H. et al. (2016), A Comprehensive Estimate for Loss of Atmospheric Carbon Tetrachloride (CCl₄) to the Ocean, *Atmos. Chem. Phys.*, 16 (17): 10899–910.
- Butz, A. et al. (2011), Toward accurate CO₂ and CH₄ observations from GOSAT, *Geophys. Res. Lett.*, 38, doi: 10.1029/2011GL047888.
- Buzan, E. M., C. A. Beale, C. D. Boone, & P. F. Bernath (2016), Global stratospheric measurements of the isotopologues of methane from the Atmospheric Chemistry Experiment Fourier transform spectrometer, *Atmos. Meas. Tech.*, 9, 1095–1111.
- Campbell, J. E. et al. (2008), Photosynthetic control of atmospheric carbonyl sulfide during the growing season, *Science*, 322:1085-1088.
- Canadell J. G. et al. (2011), An international effort to quantify regional carbon fluxes, *EOS*, 92: 81-82.
- Canadell, J. G. et al. (2021), Global Carbon and other Biogeochemical Cycles and Feedbacks, In V. Masson-Delmotte, et al. (Eds.), Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, pp. 673–816, doi:10.1017/9781009157896.007.
- Chandra, N., S. Hayashida, T. Saeki & P. K. Patra (2017), What controls the seasonal cycle of columnar methane observed by GOSAT over different regions in India?, *Atmos. Chem.*

Phys., 17, 12633–12643.

- Chandra, N. et al. (2021), Emissions from the oil and gas sectors, coal mining and ruminant farming drive methane growth over the past three decades, *J. Meteor. Soc. Japan*, 99, 309– 337, doi: 10.2151/jmsj.2021-015.
- Chédin, A., S. Serrar, N. A. Scott, C. Crevoisier & R. Armante (2003), First global measurements of midtropospheric CO2 from NOAA polar satellites: Tropical zone, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 108(D18), 4581, doi: 10.1029/2003JD003439.
- Chen, Z. et al. (2021), Linking global terrestrial CO₂ fluxes and environmental drivers: inferences from the Orbiting Carbon Observatory 2 satellite and terrestrial biospheric models, *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 6663–6680.
- Ciais, P. et al. (2022), Definitions and methods to estimate regional land carbon fluxes for the second phase of the REgional Carbon Cycle Assessment and Processes Project (RECCAP-2), *Geosci. Model Dev.*, 15, 1289–1316, doi: 10.5194/gmd-15-1289-2022.
- Cogan, A. J. et al. (2012), Atmospheric carbon dioxide retrieved from the Greenhouse gases Observing SATellite (GOSAT):
 Comparison with ground-based TCCON observations and GEOS-Chem model calculations, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 117, D21301, doi: 10.1029/2012JD018087.
- Crisp D. et al. (2017), The on-orbit performance of the Orbiting Carbon Observatory-2 (OCO-2) instrument and its radiometrically calibrated products, *Atmos. Meas. Tech.*, 10, 59–81.
- Deng, F., D. B. A. Jones, C. W. O'Dell, R. Nassar & N. C. Parazoo (2016), Combining GOSAT XCO₂ observations over land and ocean to improve regional CO₂ flux estimates, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 121, 1896–1913.
- De Mazière, M. et al. (2018), The Network for the Detection of Atmospheric Composition Change (NDACC): history, status and perspectives, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 4935– 4964, doi: 10.5194/acp-18-4935-2018.
- De Soete, G. (1993), Nitrous oxide from combustion and industry: chemistry, emissions and control, *Revue de l'Institute Francais du Petrole*, 48(4), 413–451.

- Dijkstra, F. A. et al. (2012), Effects of elevated carbon dioxide and increased temperature on methane and nitrous oxide fluxes: Evidence from field experiments, *Front. Ecol. Environ.*, 10, 520–527.
- Dlugokencky, E. J. et al. (2003), Atmospheric methane levels off: Temporary pause or a new steady-state?, *Geophys. Res. Lett.*, 30(19), 1992, doi: 10.1029/2003GL018126, 2003.
- Dlugokencky, E. J. et al. (2009), Observational constraints on recent increases in the atmospheric CH₄ burden, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L18803, doi: 10.1029/2009GL039780.
- Eldering, A., T. E. Taylor, C. W. O'Dell & R. Pavlick (2019), The OCO-3 mission: measurement objectives and expected performance based on 1 year of simulated data, *Atmos. Meas., Tech.*, 21, 2341–2370, doi: 10.5194/amt-12-2341-2019.
- Enting, I. G. (2002), Inverse Problems in Atmospheric Constituent Trans- port, Cambridge University Press, New York.
- Fang, X. et al. (2018), Rapid Increase in Ozone-Depleting Chloroform Emissions from China, *Nature Geosci.*, 12(2): 89–93.
- Forster, P. et al. (2021), The Earth's Energy Budget, Climate Feedbacks, and Climate Sensitivity. In: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Masson-Delmotte, V., et al. (eds.)]. Cambridge University Press. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, pp. 923–1054, doi:10.1017/9781009157896.009.
- Frankenberg, C., J. F. Meirink, M. van Weele, U. Plat & T. Wagner (2005), Assessing methane emissions from global space-borne observations, *Science*, 306, 1010–1014.
- Frankenberg, C. et al. (2011), Global column-averaged methane mixing ratios from 2003 to 2009 as derived from SCIAMANHY: Trends and variability, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 116, doi: 10.1029/2010JD014849.
- Fraser, P. J., M. A. K. Khalil, R. A. Rasmussen & A. J. Crawford (1981), Trends of atmospheric methane in the southern

hemisphere, Geophys. Res. Lett., 8(10), 1063-1066.

- Fraser, A. et al. (2013), Estimating regional methane surface fluxes: the relative importance of surface and GOSAT mole fraction measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 5697–5713.
- Frey, M. et al. (2019), Builindg the COllaborative Carbon Column Observing Network (COCCON): long-term stability and ensemble performance of the EM27/SUN Fourier transform spectrometer, *Atmos. Meas. Tech.*, 12, 1513–1530, doi: 10.5194/amt-12-1513-2019.
- Friedlingstein, P. et al. (2020), Global Carbon Budget 2020, *Earth Syst. Sci. Data*, 12, 3269–3340, doi: 10.5194/essd-12-3269-2020.
- Fujita, R. et al. (2018). Temporal variations of the mole fraction, carbon, and hydrogen isotope ratios of atmospheric methane in the Hudson Bay Lowlands, Canada, J. Geophys. Res. Atmos., 123, 4695–4711, doi: 10.1002/2017JD027972
- Fujita, R. et al. (2020). Global and regional CH₄ emissions for 1995-2013 derived from atmospheric CH₄, δ^{13} C - CH₄, and δ D - CH₄ observations and a chemical transport model, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 125, e2020JD032903, doi: 10.1029/2020JD032903.
- Ghosh, A. et al. (2015), Variations in global methane sources and sinks during 1910–2010, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 2595– 2612, doi: 10.5194/acp-15-2595-2015.
- Goto, D., S. Morimoto, S. Aoki, P. K. Patra & T. Nakazawa (2017a), Terrestrial biospheric and oceanic CO₂ uptake estimated from long-term measurements of atmospheric CO₂ mole fraction, δ^{13} C and δ (O₂/N₂) at Ny-Ålesund, Svalbard, *J. Geophys. Res. Atmos.*, doi: 10.1002/2017JG003845.
- Goto, D. et al. (2017b), Vertical profiles and temporal variations of greenhouse gases in the stratosphere over Syowa Station, Antarctica, *SOLA*, 13, 224–229, doi: 10.2151/sola.2017-041.
- Gurney, K. et al. (2002), Towards robust regional estimates of CO₂ sources and sinks using atmospheric transport models, *Nature*, 415, 626–630, doi: 10.1038/415626a.

- Hausmann, P., R. Sussmann & D. Smale (2016), Contribution of oil and natural gas production to renewed increase in atmospheric methane (2007–2014): top–down estimate from ethane and methane column observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 3227–3244, doi: 10.5194/acp-16-3227-2016.
- Hayashida, S., A. Ono, S. Yoshizaki, C. Frankenberg, W. Takeuchi & X. Yan (2013), Methane concentrations over Monsoon Asia as observed by SCIAMACHY: Signals of methane emission from rice cultivation, *Remote Sens. Env.*, 139, 246–256.
- Hirota, M., K. Nemoto, A. Murata & K. Fushimi (1991), Observation of Carbon Dioxide Concentrations in Air and Surface Sea Water in the Western North Pacific Ocean, *Oceanogr. Mag.*, 41, 19-28.
- Hossaini, R. et al. (2016), A global model of tropospheric chlorine chemistry: Organic versus inorganic sources and impact on methane oxidation, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 121, 14,271–14,297, doi:10.1002/2016JD025756.
- Hossaini, R. et al. (2017), The increasing threat to stratospheric ozone from dichloromethane, *Nature Comm.*, 8: 15962.
- Houweling, S. et al. (2015), An intercomparison of inverse models for estimating sources and sinks of CO₂ using GOSAT measurements, J. Geophys. Res. Atmos., 120, 5253–5266.
- Houweling, S. et al. (2017), Global inverse modeling of CH₄ sources and sinks: an overview of methods, *Amos. Chem. Phys.*, 17, 235–256.
- Iida, Y. et al. (2015), Trends in pCO₂ and sea–air CO₂ flux over the global open oceans for the last two decades. *J Oceanogr*, 71, 637–661, doi: 10.1007/s10872-015-0306-4.
- Ishidoya, et al. (2012), Time and space variations of the O_2/N_2 ratio in the troposphere over Japan and estimation of the global CO_2 budget for the period 2000–2010, *Tellus B*, 64:1, doi: 10.3402/tellusb.v64i0.18964.
- Ishidoya, S., et al. (2020), O₂:CO₂ exchange ratio for net turbulent flux observed in an urban area of Tokyo, Japan, and its application to an evaluation of anthropogenic CO₂

emissions, Atmos. Chem. Phys., 20, 5293–5308, doi: 10.5194/acp-20-5293-2020.

- Ito, A. & M. Inatomi (2012), Use of a process-based model for assessing the methane budgets of global terrestrial ecosystems and evaluation of uncertainty, *Biogeosciences*, 9, 759–773, doi: 10.5194/bg-9-759-2012.
- Jackson, R. B. et al. (2020), Increasing anthropogenic methane emissions arise equally from agricultural and fossil fuel sources, *Environ. Res. Lett.*, 15, doi: 10.1088/1748-9326/ab9ed2.
- Kangah, Y. et al. (2017), Summertime upper tropospheric nitrous oxide over the Mediterranean as a footprint of Asian emissions, J. Geophys. Res. Atmos., 122, 4746–4759.
- Kuyper, B. et al. (2019), Atmospheric HCFC-22, HFC-125, and HFC-152a at Cape Point, South Africa, *Environ. Sci. Tech.*, 53 (15): 8967–75.
- Kondo, M., T. Saeki, H. Takagi, K. Ichii & K. Ishijima (2016), The effect of GOSAT observations on estimates of net CO₂ flux in semi-arid regions of the Southern Hemisphere, *SOLA*, 12, 181–186.
- Kondo, M. et al. (2020), State of the science in reconciling topdown and bottom-up approaches for terrestrial CO₂ budget, *Glob. Change Biol.*, 26: 1068–1084, doi: 10.1111/gcb.14917.
- Kuze, A., H. Suto, M. Nakajima & T. Hamazaki (2009), Thermal and near infrared sensor for carbon observation Fouriertransform spectrometer on the Greenhouse Gases Observing Satellite for greenhouse gases monitoring, *Appl. Optics*, 48, 6716–6733.
- Kuze, A., N. Kikuchi, F. Kataoka, H. Suto, K. Shiomi & Y. Kondo (2020), Detection of methane emission from a local source using GOSAT target observations, *Remote Sens.*, 12, 267, doi: 10.3390/rs12020267.
- Ishijima, K., T. Nakazawa, S. Sugawara, S. Aoki & T. Saeki (2001), Concentration variations of tropospheric nitrous oxide over Japan, *Geophys. Res. Lett.*, 28(1), 171–174, doi: 10.1029/2000gl011465.
- Ishijima, K. et al. (2007), Temporal variations of the atmospheric

nitrous oxide concentration and its δ^{15} N and δ^{18} O for the latter half of the 20th century reconstructed from firn air analyses, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 112, D03305, doi: 10.1029/2006JD007208.

- Ishijima, K. et al. (2022), Understanding Temporal Variations of Atmospheric Radon-222 around Japan using Model Simulations, J. Meteorol. Soc. Japan, 100(2), 343–359, doi: 10.2151/jmsj.2022-017.
- Laughlin, R. J., and R. J. Stevens (2002), Evidence for fungal dominance of denitrification and codenitrification in a grassland soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 66, 1540–1548.
- Lelieveld, J., W. Peters, F. J. Dentener & M. C. Krol (2002), Stability of tropospheric hydroxyl chemistry, J. Geophys. Res. Atmos., 107(D23), 4715, doi: 10.1029/2002JD002272.
- Machida, T., T. Nakazawa, Y. Fujii & S. A. O. Watanabe (1995), Increase in the atmospheric nitrous oxide concentration during the last 250 years, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 2921– 2924.
- Machida, T. et al. (2008), Worldwide measurements of atmospheric CO₂ and other trace gas species using commercial airlines, *J. Atmos. Ocean. Tech.*, 25, 1744– 1754, doi: 10.1175/2008JTECHA1082.1.
- Maki, T. et al. (2010), New technique to analyse global distributions of CO₂ concentrations and fluxes from nonprocessed observational data, *Tellus B*, doi: 10.1111/j.1600-0889. 2010.00488.x.
- Maksyutov, S. et al. (2021), Technical note: A high-resolution inverse modelling technique for estimating surface CO₂ fluxes based on the NIES-TM–FLEXPART coupled transport model and its adjoint, *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 1245–1266, doi: 10.5194/acp-21-1245-2021.
- Malina, E., Y. Yoshida, T. Matsunaga & J.-P. Muller (2018), Information content analysis: the potential for methane isotopologue retrieval from GOSAT-2, *Atmos. Meas. Tech.*, 11, 1159–1179, doi: 10.5194/amt-11-1159-2018.
- Martinez-Rey, J., L. Bopp, M. Gehlen, A. Tagliabue & N. Gruber (2015), Projections of oceanic N₂O emissions in the 21st century using the IPSL Earth system model, *Biogeosciences*,

12, 4133-4148. doi:10.5194/bg-12-4133-2015.

- Matsueda, H., H. Y. Inoue (1996), Measurements of atmospheric CO₂ and CH₄ using a commercial airliner from 1993 to 1994, *Atmos. Environ.*, 30, 1647–1655.
- Matsueda, H., H. Y. Inoue & M. Ishii (2002), Aircraft observation of carbon dioxide at 8–13 km altitude over the western Pacific from 1993 to 1999, *Tellus B*, 54:1, 1-21, doi: 10.3402/tellusb.v54i1.16645.
- 持田陸宏,伊藤昭彦,松田和秀,谷晃(2022),陸域生態系と大気化学,大気化学研究,47(本号),047A05.
- Morimoto, S., T. Nakazawa, K. Higuchi & S. Aoki (2000), Latitudinal distribution of atmospheric CO₂ sources and sinks inferred by δ^{13} C measurements from 1985 to 1991, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 105(D19), 24315–24326, doi: 10.1029/2000JD900386.
- Morimoto, S., T. Nakazawa, S. Aoki, G. Hashida & T. Yamanouchi (2003), Concentration variations of atmospheric CO₂ observed at Syowa Station, Antarctica from 1984 to 2000, *Tellus B*, 55, 170-177.
- Morimoto, S., R. Fujita, S. Aoki, D. Goto & T. Nakazawa (2017), Long-term variations of the mole fraction and carbon isotope ratio of atmospheric methane observed at Ny-Ålesund, Svalbard from 1996 to 2013, *Tellus B*, 69:1, 1380497, doi: 10.1080/16000889.2017.1380497.
- Montzka, S. A. et al. (2011), Small Interannual Variability of Global Atmospheric Hydroxyl, *Science*, 331, 67, doi: 10.1126/science.1197640.
- Montzka, S. A. et al. (2018), An Unexpected and Persistent Increase in Global Emissions of Ozone-Depleting CFC-11, *Nature*, 557 (7705): 413–17.
- Nakazawa, T., K. Miyashita, S. Aoki & M. Tanaka (1991), Temporal and spatial variations of upper tropospheric and lower stratospheric carbon dioxide, *Tellus B*, 43:2, 106-117, doi: 10.3402/tellusb.v43i2.15254.
- Nakazawa, T. et al. (2002), Variations of stratospheric trace gases measured using a balloon-borne cryogenic sampler, *Adv. Space Res.*, 30(5), 1349–1357.
- Nakazawa, T. (2020), Current understanding of the global

cycling of carbon dioxide, methane, and nitrous oxide, *Proc. Jpn. Acad., Ser. B*, 96, 394–419, doi: 10.2183/pjab.96.030.

- Nara, H. et al. (2012), Effect of air composition (N₂, O₂, Ar, and H₂O) on CO₂ and CH₄ measurement by wavelengthscanned cavity ring-down spectroscopy: calibration and measurement strategy, *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 2689–2701, doi: 10.5194/amt-5-2689-2012.
- Nara, H. et al. (2014), Emissions of methane from offshore oil and gas platforms in Southeast Asia, *Sci. Rep.*, 4:6503, doi: 10.1038/srep06503.
- Nara, H. et al. (2017), Emission factors of CO₂, CO and CH₄ from Sumatran peatland fires in 2013 based on shipboard measurements, *Tellus B*, 69:1, 1399047, doi: 10.1080/16000889.2017.1399047.
- Nassar, R. et al. (2011), Inverse modelling of CO₂ sources and sinks using satellite observations of CO₂ from TES and surface flask measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 6029–6047.
- Nassar, R. et al. (2017), Quantifying CO₂ emissions from individual power plants from space, *Geophys. Res. Lett.*, 44, 10045–10053.
- Nisbet, E. G. et al. (2019). Very strong atmospheric methane growth in the 4 years 2014–2017: Implications for the Paris Agreement, *Glob. Biogeochem. Cycles*, 33, doi: 10.1029/2018GB006009.
- Nishihashi, M. et al. (2019), Greenhouse gases and air pollutants monitoring project around Jakarta megacity, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 303, 012038, doi: 10.1088/1755-1315/303/1/012038.
- Niwa, Y., Tomita, H., Satoh, M. & Imasu, R. (2011), A threedimensional icosahedral grid advection scheme preserving monotonicity and consistency with continuity for atmospheric tracer transport, *J. Meteor. Soc. Japan*, 89, 255–268, doi:10.2151/jmsj.2011-306.
- Niwa Y. et al. (2014), Seasonal Variations of CO₂, CH₄, N₂O and CO in the Mid-Troposphere over the Western North Pacific Observed Using a C-130H Cargo Aircraft, *J. Meteorol. Soc. Japan*, 92(1), 55–70, doi: 10.2151/jmsj.2014-104.

- Niwa, Y. et al. (2017), A 4D-Var inversion system based on the icosahedral grid model (NICAM-TM 4D-Var v1.0) Part
 2: Optimization scheme and identical twin experiment of atmospheric CO₂ inversion, *Geosci. Model Dev.*, 10, 2201–2219, doi: 10.5194/gmd-10-2201-2017.
- Niwa, Y. et al. (2021), Estimation of fire-induced carbon emissions from Equatorial Asia in 2015 using in situ aircraft and ship observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 9455–9473, doi: 10.5194/acp-21-9455-2021.
- Nomura, S., H. Mukai, Y. Terao, T. Machida & Y. Nojiri (2017), Six years of atmospheric CO₂ observations at Mt. Fuji recorded with a battery-powered measurement system, *Atmos. Meas. Tech.*, 10, 667–680, doi: 10.5194/amt-10-667-2017.
- Nomura, S. et al. (2021), Measurement report: Regional characteristics of seasonal and long-term variations in greenhouse gases at Nainital, India and Comilla, Bangladesh, *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 16427–16452, doi: acp-21-16427-2021.
- Oda, T. & S. Maksyutov (2011), A very high-resolution (1 km×1 km) global fossil fuel CO₂ emission inventory derived using a point source database and satellite observations of nighttime lights, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 543–556, doi: 10.5194/acp-11-543-2011.
- O'Dell, C. W. et al. (2012), The ACOS CO₂ retrieval algorithm
 Part 1: Description and validation against synthetic observations, *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 99–121.
- O'Dell, C. W. et al. (2018), Improved retrievals of carbon dioxide from Orbiting Carbon Observatory-2 with the version 8 ACOS algorithm, *Atmos. Meas. Tech.*, 11, 6539–6576.
- Ostrom, N. E., et al. (2010), Isotopologue data reveal bacterial denitrification as the primary source of N₂O during a high flux event following cultivation of a native temperate grassland, *Soil Biol. Biochem.*, 42(3), 499–506.
- Pak, B. C. & M. J. Prather (2001), CO₂ source inversions using satellite observations of the upper troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, 28(24), 4571–4574.

- Park, S. et al. (2021), A decline in emissions of CFC-11 and related chemicals from eastern China, *Nature*, 590, 433– 437,, doi: 10.1038/s41586-021-03277-w.
- Parker, R. et al. (2011), Methane observations from the Greenhouse Gases Observing SATellite: Comparison to ground-based TCCON data and model calculations, *Geophys. Res. Lett.*, 38, doi: 10.1029/2011GL047871.
- Patra, P. K. et al. (2016), Regional Methane Emission Estimation Based on Observed Atmospheric Concentrations (2002– 2012), *J. Meteorol. Soc. Japan*, 94(1), 91–113, doi: 10.2151/jmsj.2016-006.
- Patra, P. K., et al. (2018), Improved Chemical Tracer Simulation by MIROC4.0-based Atmospheric Chemistry- Transport Model (MIROC4-ACTM), SOLA, 14, 91–96, doi: 10.2151/sola.2018-016.
- Patra, P. K. et al. (2021), Methyl chloroform continues to constrain the hydroxyl (OH) variability in the troposphere.
 J. *Geophys. Res.*. Atmos., 126, e2020JD033862, doi:10.1029/2020JD033862.
- Popp, B. N. et al. (2002), Nitrogen and oxygen isotopomeric constraints on the origins and sea-to-air flux of N₂O in the oligotrophic subtropical North Pacific gyre, *Global Biogeochem. Cy.*, 16(4), 1064, doi: 10.1029/2001GB001806.
- Prinn, R. G. et al. (2000), A History of Chemically and Radiatively Important Gases in Air deduced from ALE/GAGE/AGAGE, J. Geophys. Res. Atmos., 105, 17751–17717, 792.
- Prokopiou, M. et al. (2017), Constraining N₂O emissions since 1940 using firn air isotope measurements in both hemispheres, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 4539–4564, doi:10.5194/acp-17-4539-2017.
- Rayner, P. J. & D. M. O'Brien (2001), The utility of remotely sensed CO₂ concentration data in surface source inversions, *Geophys. Res. Lett.*, 28(1), 175–178.
- Rhew, R. C., & J. D. Happell (2016), The atmospheric partial lifetime of carbon tetrachloride with respect to the global soil sink, *Geophys. Res. Lett.*, 43 (6): 2889–95.

- Ricaud, P. et al. (2014), Variability of tropospheric methane above the Mediterranean Basin inferred from satellite and model data, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 11427–11446.
- Rigby, M. et al. (2008), Renewed growth of atmospheric methane, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L22805, doi: 10.1029/2008GL036037.
- Rigby, M. et al. (2019), Increase in CFC-11 emissions from Eastern China based on atmospheric observations, *Nature*, 569 (7757): 546–50.
- Saeki, T. & P.K. Patra (2017), Implications of overestimated anthropogenic CO₂ emissions on East Asian and global land CO₂ flux inversion, *Geosci. Lett.* 4, 9, doi: 10.1186/s40562-017-0074-7.
- Saikawa, E. et al. (2014), Global and regional emissions estimates for N₂O, *Atmos. Chem. Phys.*, 14(9), 4617–4641, doi: 10.5194/acp-14-4617-2014.
- Santoro, A. E., K. L. Casciotti, and C. A. Francis (2010), Activity, abundance and diversity of nitrifying archaea and bacteria in the central California Current, *Environ. Microbiol.*, 12(7), 1989–2006, doi: 10.1111/j.1462-2920.2010.02205.x.
- Sasakawa, M. et al. (2013), Aircraft and tower measurements of CO₂ concentration in the planetary boundary layer and the lower free troposphere over southern taiga in West Siberia: Long-term records from 2002 to 2011, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 118, 9489–9498, doi: 10.1002/jgrd.50755.
- Sasakawa, M. et al. (2017). Temporal characteristics of CH₄ vertical profiles observed in the West Siberian Lowland over Surgut from 1993 to 2015 and Novosibirsk from 1997 to 2015, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 122, 11261–11273, doi: 10.1002/2017JD026836.
- Saunois, M. et al. (2020), The global methane budget 2000–2017, *Earth Syst. Sci. Data*, 12, 1561–1623, doi: 10.5194/essd-12-1561-2020.
- Sawa, Y. et al. (2015), Seasonal changes of CO₂, CH₄, N₂O, and SF₆ in the upper troposphere/lower stratosphere over the Eurasian continent observed by commercial airliner, *Geophys. Res. Lett.*, 42, doi: 10.1002/2014GL062734.
- Say, D. et al. (2019), Emissions of halocarbons from India

inferred through atmospheric measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 19 (15): 9865–85.

- Schneising, O. et al. (2020), Remote Sensing of methane leakage from natural gas and petroleum systems revisited, Atmos. Chem. Phys., 20, 9169–9182.
- Schuh, A. E. et al. (2019), Quantifying the impact of Atmospheric Transport Uncertainty on CO₂ surface flux estimates, *Global Biogechem. Cycle*, 33, 484–500.
- Sherwood, O., S. Schwietzke, V. A. Arling & G. Etiope (2017), Global Inventory of Gas Geochemistry Data from Fossil Fuel, Microbial and Burning Sources, version 2017, *Earth Syst. Sci. Data*, 9, 639–656, doi:10.5194/essd-9-639-2017.
- Schoenenberger, F. et al. (2018), Abundance and sources of atmospheric halocarbons in the Eastern Mediterranean, *Atmos. Chem. Phys.*, 18 (6): 4069–92.
- Sherry, D., A. McCulloch, Q. Liang, S. Reimann & P. A. Newman (2018), Current sources of carbon tetrachloride (CCl₄) in our atmosphere, *Environ. Res. Lett.*, 13 (2): 024004.
- Simpson, I. et al. (2012), Long-term decline of global atmospheric ethane concentrations and implications for methane, *Nature*, 488, 490–494, doi: 10.1038/nature11342.
- Stohl, A. et al. (2009), An analytical inversion method for determining regional and global emissions of greenhouse gases: Sensitivity studies and application to halocarbons, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1597–1620, doi: 10.5194/acp-9-1597-2009.
- Sugawara, S. et al. (1997), Vertical profile of the carbon isotopic ratio of stratospheric methane over Japan, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 23, 2989–2992.
- Sugawara S., et al. (2018), Age and gravitational separation of the stratospheric air over Indonesia, *Atmos. Chem. Phys.*, doi: 10.5194/acp-18-1819-2018.
- Sugawara, H., et al. (2021), Anthropogenic CO₂ emissions changes in an urban area of Tokyo, Japan, due to the COVID-19 pandemic: A case study during the state of emergency in April–May 2020, *Geophys. Res. Lett.*, 48, e2021GL092600, doi: 10.1029/2021GL092600.

- Takahashi, T., et al. (2009), Climatological mean and decadal change in surface ocean *p*CO₂, and net sea–air CO₂ flux over the global oceans, *Deep-Sea Res Pt II*, 56:554–577.
- Tanaka, M., T. Nakazawa & S. Aoki (1983), Concentration of atmospheric carbon dioxide over Japan, J. Geophys. Res. Atmos., 88(C2), 1339–1344, doi: 10.1029/JC088iC02p01339.
- Taylor, T. E. et al. (2020), OCO-3 early mission operations and initial (vEarly) XCO₂ and SIF retrievals, *Remote Sens. Env.*, doi: 10.1016/j.rse.2020.112032.
- Terao, Y. et al. (2011), Interannual variability and trends in atmospheric methane over the western Pacific from 1994 to 2010, J. Geophys. Res. Atmos., 116, D14303, doi: 10.1029/2010JD015467.
- 寺尾有希夫 & 石戸谷重之 (2021), 大都市における温室効 果ガスと関連物質の大気観測, 大気化学研究, 45, 045A01.
- Tian, H. et al. (2018), The Global N₂O Model Intercomparison Project, Bulletin Am. Meteorol. Soc., 99(6), 1231–1251, doi: 10.1175/bams-d-17-0212.1.
- Tian, H. et al. (2020), A comprehensive quantification of global nitrous oxide sources and sinks, *Nature*, 586, 248–256, doi: 10.1038/s41586-020-2780-0.
- Tohjima, Y. et al. (2000), Variations in atmospheric nitrous oxide observed at Hateruma monitoring station, *Chemosphere Global Change Sci.*, 2(3-4), 435–443.
- Tohjima, Y. et al. (2002), Analysis and presentation of in situ atmospheric methane measurements from Cape Ochi-ishi and Hateruma Island, J. Geophys. Res. Atmos., 107, D12, 4148, doi: 10.1029/2001JD001003.
- Tohjima, Y., H. Mukai, T. Machida, Y. Nojiri & M. Gloor (2005), First measurements of the latitudinal atmospheric O₂ and CO₂ distributions across the western Pacific, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L17805, doi: 10.1029/2005GL023311.
- Tohjima, Y., H. Mukai, S. Hashimoto & P. K. Patra (2010), Increasing synoptic scale variability in atmospheric CO₂ at Hateruma Island associated with increasing East-Asian emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 453–462, doi:

10.5194/acp-10-453-2010.

- Tohjima, Y. et al. (2014), Temporal changes in the emissions of CH₄ and CO from China estimated from CH₄/CO₂ and CO/CO₂ correlations observed at Hateruma Island, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 1663–1677, doi: 10.5194/acp-14-1663-2014.
- Tohjima, Y., H. Mukai, T. Machida, Y. Hoshina & S.-I. Nakaoka (2019), Global carbon budgets estimated from atmospheric O₂/N₂ and CO₂ observations in the western Pacific region over a 15-year period, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 9269–9285, doi: 10.5194/acp-19-9269-2019.
- Tohjima, Y. et al. (2020), Detection of fossil-fuel CO₂ plummet in China due to COVID-19 by observation at Hateruma, *Sci. Rep.*, 10, 18688, doi: 10.1038/s41598-020-75763-6.
- Toyoda, S. et al. (2008), Isotopomeric characterization of N₂O produced, consumed, and emitted by automobiles, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 22, 603–612. doi: 10.1002/rcm.3400.
- Toyoda, S. et al. (2011), Characterization and production and consumption processes of N₂O emitted from temperate agricultural soils determined via isotopomer ratio analysis, *Glob. Biogeochem. Cycles*, 25, GB2008. doi:10.1029/2009GB003769.
- Toyoda, S. et al. (2013), Decadal time series of tropospheric abundance of N₂O isotopomers and isotopologues in the Northern Hemisphere obtained by the long-term observation at Hateruma Island, Japan, J. Geophys. Res. Atmos., 118, 3369–3381, doi: 10.1002/jgrd.50221.
- Toyoda, S. et al. (2018), Vertical distributions of N₂O isotopocules in the equatorial stratosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 833–844, doi: 10.5194/acp-18-833-2018.
- Tsuboi, K. et al. (2013), Evaluation of a new JMA aircraft flask sampling system and laboratory trace gas analysis system, *Atmos. Meas. Tech.*, 6, 1257–1270, doi: 10.5194/amt-6-1257-2013.
- Umezawa, T. et al. (2012a), Carbon and hydrogen isotopic ratios of atmospheric methane in the upper troposphere over the Western Pacific, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 8095–8113, doi:

10.5194/acp-12-8095-2012.

- Umezawa, T., T. Machida, S. Aoki, & T. Nakazawa (2012b), Contributions of natural and anthropogenic sources to atmospheric methane variations over western Siberia estimated from its carbon and hydrogen isotopes, *Glob. Biogeochem. Cycles*, 26, GB4009, doi: 10.1029/2011GB004232.
- Umezawa, T. et al. (2014), Variations of tropospheric methane over Japan during 1988–2010, *Tellus B*, 66, 23837, doi: 10.3402/tellusb.v66.23837.
- Umezawa, T. et al. (2018), Interlaboratory comparison of δ^{13} C and δ D measurements of atmospheric CH₄ for combined use of data sets from different laboratories, *Atmos. Meas. Tech.*, 11, 1207–1231, doi: 10.5194/amt-11-1207-2018.
- van der Werf, G. R. et al. (2017), Global fire emissions estimates during 1997–2016, *Earth Syst. Sci. Data*, 9, 697–720, doi: 10.5194/essd-9-697-2017.
- Voulgarakis, A. et al. (2013), Analysis of present day and future OH and methane lifetime in the ACCMIP simulations, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 2563–2587, doi: 10.5194/acp-13-2563-2013.
- Yokohata, T. et al. (2020), Future projection of greenhouse gas emissions due to permafrost degradation using a simple numerical scheme with a global land surface model, *Prog. Earth Planet. Sci.*, 7:56, doi: 10.1186/s40645-020-00366-8.
- Wada, A., H. Matsueda, Y. Sawa, K. Tsuboi & S. Okubo (2011), Seasonal variation of enhancement ratios of trace gases observed over 10 years in the western North Pacific, *Atmos. Environ.*, 45, 2129–2137, doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.01.043.
- Watanabe, F. et al. (2000), Interannual variation of growth rate of atmospheric carbon dioxide concentration observed at the JMA's three monitoring stations: Large increase in concentration of atmospheric carbon dioxide in 1998, J. Meteorol. Soc. Japan, 78, 673-682.
- Worden, J. R. et al. (2015), Quantifying lower tropospheric methane concentrations using GOSAT near-IR and TES thermal IR measurements, *Atmos. Meas. Tech.*, 8,

3433-3445.

- Worden, J. R. et al. (2017), Reduced biomass burning emissions reconcile conflicting estimates of the post-2006 atmospheric methane budget, *Nature Comm.*, 8:2227, doi: 10.1038/s41467-017-02246-0.
- World Meteorological Organization (WMO), Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2014, World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No. 55, 416 pp., Geneva, Switzerland, 2014.
- Wolf, B. et al. (2015), First on-line isotopic characterization of N₂O above intensively managed grassland, *Biogeosciences*, 12, 2517–2531, doi: 10.5194/bg-12-2517-2015.
- Wunch, D. et al. (2011), The Total Carbon Column Observing Network, *Phil. Trans. R. Soc.*, 369, 2087–2112.
- Xiong, X. et al. (2009), Methane plume over south Asia during the monsoon season: satellite observation and model simulation, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 783–794.
- Yoshida, Y. et al. (2011), Retrieval algorithm for CO₂ and CH₄ column abundances from short-wavelength infrared spectral observations by the Greenhouse gases observing satellite, *Atmos. Meas. Tech.*, 4, 717–734.
- Yoshida, Y. et al. (2013), Improvement of the retrieval algorithm for GOSAT SWIR XCO₂ and XCH₄ and their validation using TCCON data, *Atmos. Meas. Tech.*, 6, 1533–1547.
- Yu, L. et al. (2020). The isotopic composition of atmospheric nitrous oxide observed at the high-altitude research station Jungfraujoch, Switzerland, Atmos. Chem. Phys., 20(11), 6495–6519, doi: 10.5194/acp-20-6495-2020.
- Yue, T., L. Zhang, M. Zhao, Y. Wang & J. Wilson (2016), Spaceand ground-based CO₂ measurements: A review, *Sci China Earth Sci.*, 59, 2089–2097.
- Zeng, J., Y. Nojiri, P. Landschützer, M. Telszewski & S. Nakaoka (2014), A Global Surface Ocean fCO₂ Climatology Based on a Feed-Forward Neural Network, *J. Atmos. Oceanic Technol.*, 31, 1838–1849, doi: 10.1175/JTECH-D-13-00137.1.
- Zhou, M. et al. (2016), Validation of TANSO-FTS/GOSAT

XCO₂ and XCH₄ glint mode retrievals using TCCON data from near-ocean sites, *Atmos. Meas. Tech.*, 9, 1415–1430.

原稿受領日: 2022 年 4 月 28 日 掲載受理日: 2022 年 6 月 13 日

著者所属:

- 1. 国立環境研究所 地球システム領域
- 2. 千葉大学 環境リモートセンシング研究センター
- 3. 東京工業大学 物質理工学院 応用化学系

* 責任著者

Taku Umezawa <umezawa.taku@nies.go.jp>

3

反応性気体

大気汚染物質群の新たな科学: 化学理論の更新と排出-気候変動・健康問題の解決へ向けて

New science of air pollutants: Toward complete chemical theory and science-based solutions of the emission-driven climate change and health issues

金谷有剛,須藤健悟, Prabir Patra,坂本陽介,関谷高志,藤縄環,谷本浩志, 江口菜穂,齋藤尚子,笠井康子,出牛真,佐藤知紘

大気汚染物質群の新たな科学:化学理論の更新と 排出-気候変動・健康問題の解決へ向けて

New science of air pollutants: Toward complete chemical theory and science-

based solutions of the emission-driven climate change and health issues

金谷有剛¹*, 須藤健悟^{2,1}, Prabir Patra¹, 坂本陽介³, 関谷高志¹, 藤縄環⁴, 谷本浩志⁴, 江口菜穂⁵, 齋藤尚子⁶, 笠井康子⁷, 出牛真⁸, 佐藤知紘⁷

対流圏の大気化学反応を支配するのは「OH ラジカル」を中心とした反応系である。OH はメタンの大 気中滞在時間やオゾン・PM2.5 の生成など、多くの大気汚染物質の濃度や分布動態を決定づける。多 くの大気汚染物質は短寿命気候強制因子 SLCFs として直接・間接的に気候変動に影響するほか、健 康影響を引き起こす。しかしながら OH の収支や濃度分布・変動は未だ十分に把握できておらず、戦 略的なプロセス研究が必要である。これらの物質の濃度変化を根源的な変動要因である「人間活動に よる排出増加」と定量的に結び付けることは、これらの温暖化・健康影響を和らげる方策を練るうえで 重要である。しかしながら、非線形性や自然プロセスの寄与分離などの重要課題が残されている。気 候変動のフィードバックも含め、これらの課題を取り上げ、現場観測、数値モデル解析に新たな衛星 観測を統合した具体的な戦略や、長寿命温室効果ガスと複合した解析について議論する。

1. はじめに

人間活動や自然界から大気へ排出(または放出) される気体のほとんどは、「大気の掃除屋」とも呼ば れる「OH ラジカル」による酸化反応をきっかけとして 大気中から除去される[例えば、秋元、2014]。例えば メタンは、OH との反応速度により大気中の滞在時間 が約10年に規定される[e.g., Patra, 2017]。窒素酸化 物(NOx)や非メタン炭化水素類(NMHCs)も同様に OH により数時間程で除去されるが、OH 濃度がその 決定因子となる。またその際の光化学反応によって、 オゾン(O₃)や PM_{2.5} が二次的に生成するため、その 定量評価のためにもOHの反応系に関する完全な理 解が必要である(図 1)。これらの大気汚染物質やメタ ンは、短寿命気候強制因子(SLCFs, Short-lived Climate Forcers)として直接・間接的に気候変動にも 影響する。SLCFs には,温暖化に寄与するメタン



◎究極目標: 境界条件から過程モデルにより将来を予測できる 大気濃度から排出量の推移や分布を正しく推計できる

図 1. 人間活動や自然界との物質交換フラックスを境界条件 とし、OHラジカルの反応系を中心とする大気化学の概観図。 (CH₄)・対流圏オゾン・ブラックカーボン(BC)等だけ でなく、逆に直接効果や雲過程を通じて冷却効果を もたらす無機エアロゾルや有機エアロゾル等の粒子, さらにはそれらの原料となる前駆物質(二酸化硫黄 (SO₂), NOx, 一酸化炭素(CO), アンモニア(NH₃), 非メタン揮発性有機化合物(NMVOCs)等)も含まれ る。排出増加・削減が正負の放射強制力を通じて速 やかに気候に影響する特徴をもつ(図 2)。

OHの反応性は非常に高く大気中の寿命は1秒の 桁かそれ以下となる。そのため、OH 濃度は生成項 (オゾンの光分解など)と消失項(一酸化炭素、メタン、 NOx 等との反応)のバランスで決まる「定常濃度」とな る。またその濃度は一般に1ppt以下と超微量である。 生成・消失項は対流圏の多様な環境下で大きく変動 するため、大気化学輸送モデルや化学気候モデル においては、この生成・消失項を正確に表現し、OH 濃度の再現性を高めることが基本的で本質的な優先 課題となる。OH 濃度を再現して初めて、OH の反応 で支配される、対流圏オゾン生成やメタン消失などが 精確に表現できるようになるためである。つまり、オゾ ンやメタンの放射強制力・気候影響および健康影響、 それらの将来予測についての正確な評価は、OH 反 応の理解度とそのモデル表現に強く依存している。

しかしながら OH の生成・消失項の表現は十分に 正確なレベルに達していない。例えば,近年実現し た OH の直接測定は,モデルでの定常濃度の評価,

つまり生成・消失項のバランスの評価に用いられるよ うになった。その評価の結果,実測値とモデル値は 相関し約2倍の範囲内では一致がみられ、モデルの 大きな方向性はほぼ間違いないことが確認されたが, 同時に,生成・消失項に関わる化学種の濃度を実態 に合わせて評価してもなお数十%に上る不一致がみ られる場合もあり,化学過程の理解が不足しているこ とが示されている[例えば, 金谷, 2020]。また, 排出 量が既知のトレーサー(メチルクロロホルム(CH₃CCl₃) など)の濃度と消失項の解析から推定される OH 全球 平均濃度は、化学反応収支で算出した値(約1×10⁶ molecules cm⁻³ または体積混合比では 0.04 pptv)と比 較的よく一致する[e.g., Prinn et al., 1992]。しかしなが ら,トレーサー法では,半球間の OH 濃度比や最近 30年間の濃度トレンドなど、化学輸送モデルと整合し ない点も見出され [e.g., Patra et al., 2014], メタンの 排出量を地域や排出部門(化石燃料採掘・農畜産業 など)のレベルで評価する際の大きな壁となっている。 こうした課題を乗り越えるため、一つには、モデル表 現を改善すべく, OH 収支にまつわる亜硝酸(HONO) や、ガスと大気中で共存するエアロゾル粒子上で起 こる不均一反応の役割 [Ha et al., 2021]など, ギャッ プを埋めうる未解明プロセスを戦略的に検討し,モデ ルへ実装することが大事である。また, OHラジカルの 「消失項(反応性)」を実測から評価することで,化学 過程の未知量を明らかにすることが有効である[e.g.,



図 2. 1750 年から 2019 年にかけての排出物質ごと(左縦軸)の有効放射強制力(左)と世界平均気温上昇への寄与(右)。 CO₂と CFC, N₂O 以外は SLCFs である。棒の色は温暖化・寒冷化を発現させる大気中の成分を表す。(IPCC, 2021; TS Fig. TS15, Fig 6.12 より)

Sadanaga et al., 2005]。国内でも先駆的な評価が進められた結果,未知の OH 反応性が有意に見出されてきた。しかしながらギャップを説明するプロセスが特定されない場合も見出され,理解の不完全性が指摘されている[例えば,梶井, 2021]。さらには,このような反応性(消失項)の評価を,濃度の評価と同時に行うことで,生成項についても一意に決定し,劣決定問題(underdetermined problem)を克服することも重要である。これらの点について、まず第2節で述べる。

化学反応系がある程度明らかになったうえで大き な課題となるのは、各種 SLCFs の濃度変動を「排出 量」と結び付けることである。SO2, NOx, CO, NH3, 炭 化水素等(メタン含む), BC の全てについて排出量 を明らかにすることが必要であり、その効率的な達成 も含め、大きな課題である。例えば上述したメタンで は,濃度上昇と温暖化への寄与を,地域・部門別と いった,経済活動ごとの排出量変化に結び付けるこ とによって,はじめて合理的な排出削減対策が可能 となる。同様に、オゾンの生成がどのような前駆物質 (NOx,炭化水素などの原料物質)の排出に起因し ているか, 定量的に解明することは大気汚染対策に 直結する。濃度から排出を逆推定する手法としては, アンサンブルカルマンフィルター法によるデータ同化 モデルなども進歩し、国内でも世界をリードする成果 を上げてきた[e.g., Miyazaki et al., 2017]。しかしなが ら,都市圏のオゾン化学で出現する「数キロメートル スケールの非線形性」が数値モデルでは十分に解像 されていない場合も多い。この非線形性は、オゾン生 成連鎖反応の効率が低 NOx 濃度領域では NOx 濃 度の増大により増進する一方,高NOx 濃度領域では 低下することに由来すると考えられているが、理解は 完全ではない(図3)。こうした排出量の解析では、近 年発展著しい衛星観測データも活用される。技術進 歩の結果,衛星観測の方がむしろ水平解像度の面 で数値モデルを上回る場合さえも見られるようになっ た。今後,キロメートル級解像度をもつ多成分衛星観 測や静止衛星による日内変動計測などにより,非線

形性を加味しながら排出量や分布を評価できる,新 たな時代を迎える。第3節ではこのような新たな排出 推計に結び付く取り組みについて述べたい。

オゾンは SLCF として温暖化に寄与するほか、光 化学スモッグのガス状主要物質でもあり,健康を害す る大気汚染物質である。オゾン(光化学オキシダント) の我が国の環境基準(1時間値で60 ppb)は、ほぼ全 国で全く達成されてない状況が過去 40 年続いてい る[環境省,2021]。国内問題に加えて、中国での濃度 増加傾向の継続と越境大気汚染の問題も加わって, PM2.5以上に健康問題に影を落としている。世界的に は、オゾンと PM2.5 の大気汚染は年間数百万人の余 命を奪っているともいわれる。そのような背景下,衛 星観測を踏まえた排出量評価や大気濃度分布の現 況分析,数日後までの化学天気予報,突発的な森 林火災なども加味した評価,地球温暖化による大気 汚染への影響評価などは社会的に有用である。化学 物質の解析から気象予報を高度化する試みなどもあ る。オゾンのプロセス面については第2節の最後に 述べるが,第4節ではこうした社会実装についても議 論する。



図 3. オゾン濃度は前駆物質である NOx, VOCs(揮発性有機 化合物)濃度に非線形的に応答する。半球~都市内部まで, その非線形性とオゾン生成制限因子(NOx, VOC 制限レジー ム)を明らかにする。[井上ら, 2010; *Itahashi et al.*, 2020]

2. OH と化学プロセスの完全理解へ向けて

2.1. 未知化学反応のモデル評価

上述の通り,対流圏の OH 濃度は化学反応を介し て、メタン、O3、およびエアロゾル(硫酸塩,硝酸塩、 二次有機エアロゾルなど)等の SLCFs・大気汚染物 質の分布に直接的・間接的に影響を及ぼす(図 1)。 このため, OH の全球分布やその経年変動は, IPCC/CMIP 等の気候変動関連のモデル間相互比較 プロジェクト(ACCMIP, CCMI, AerChemMIP など)に おいても重要なターゲットの一つとなっており,化学 輸送モデルや化学気候モデルを用いた推定結果の 議論が続いている[Naik et al., 2013; Voulgarakis et al., 2013; Evring et al., 2016; Nicely et al., 2018; Stevenson et al., 2020; IPCC, 2021]。全球 3 次元 OH 分布の推 定研究は, Spivakovsky et al. [1990, 2000]が, 化学輸 送モデルとメチルクロロホルム(CH₃CCl₃)を含む各種 観測データを組み合わせて行ったモデル推定に端 を発している。このようなOH 推定の取り組みは、現在 では,観測情報に人工衛星データを利用し,さらに モデル手法としてデータ同化手法を導入するなど (2.2, 3.1 節参照),より精緻化した研究に発展してき てはいるが, 推定例ごとのバラつきは依然として大き く,顕著な不確定性が残存した状況が続いている。 大気酸化能力の指標である全球平均の OH 濃度に ついては、当初の3次元モデルによる推定値~1.1 ×10⁶ molecules cm⁻³ [Spivakovsky et al., 1990] から それほど大きな更新はない [e.g., Rigby et al., 2017] (不確定性の高い OH であるが,全球平均濃度の推 定値については、30年もの間、多くの知見が加わり ながらも変化していない点については、先駆者の慧 眼というべきであろう)。しかしながら、観測データに 基づく束縛条件を課さない場合,一般的には化学輸 送モデルが全球平均 OH を過大評価する傾向にある ことや,北半球の OH 濃度を南半球に比べて過大評 価している可能性 [Patra et al., 2014] 等が指摘され, メタン収支の理解を妨げる因子となっている(2.2節を 参照)。このことから最新の化学輸送モデルにおいて



図 4. 全球 OH 分布とその変動(CCM による推定例)。(a) CHASER(MIROC)で計算された地表 OH 濃度分布(2019 年 4 月),および (b) 東西平均 OH 分布。(c) CMIP6/AerChemMIP 実験で推定された全球平均 OH 濃度 の時間発展(1850-2014 年)[*Stevenson et al.*, 2020]。値は、 1998-2007 年の平均濃度に対する変動分(アノマリ)を%で 示す。黒実線がモデルアンサンブル平均。

も,化学プロセスの改善の必要性が高いことが示唆さ れる。

化学気候モデル(CCMI)によるOH分布のシミュレ ーション例を図 4a,b に示す。HOx(OH とその貯留物 質 HO2の総称)の基本的な生成が水蒸気と紫外光に 規定されることから、OH 濃度は低緯度で大きい傾向 にあるが、NOx 濃度が高い領域(船舶航路を含む) では高濃度、また、イソプレン等の植物起源揮発性 有機化合物(BVOCs)の放出が大きいアマゾンやア フリカなどでは低濃度となるなど、空間不均一性が高 い。

OHによる気候影響を検討するうえでは、全球分布 に加えて、その経年変動が重要である。上述のモデ ル間相互比較プロジェクトにおいても、過去の OH 変 動の再現や将来予測が継続的に行われてきている。 図 4c は最新のモデル間相互比較実験 AerChemMIP による OH 変動シミュレーション例 [Stevenson et al., 2020]を示す。ここに見られる OH の経年変動につい ては、第一に NOx 等の前駆気体排出量の変動と、こ れにともなう対流圏オゾン変動の寄与が重要である。 図1が示す通り, NOx (NO)の存在はこれ自体がHO₂ を OH に変換させることで, OH 増加を引き起こすとと もに, NOx によるスモッグ反応で生成されるO₃も重要 な OH 生成源である。この NOx を中心とする効果と 同時に, メタン, CO, NMVOCs の増加が及ぼす OH への影響も重要であり, 特に 1850 年以降に観測され ているメタン濃度の継続的な増加は, R1 の反応によ り, 当該期間における OH 濃度の傾向に負の影響を 及ぼしていると考えられる:

$$CH_4 + OH (+ O_2) \rightarrow CH_3O_2 + H_2O$$
 (R1)

このようなメタン増加による負の OH 効果は、上述の NOx による正の効果と相殺し、 20 世紀終盤に入るま で、 OH 濃度の変動がそれほど大きくないことが図 4c からわかる[*Naik et al.*, 2013]。ただし、メタンと OH の 変動を同時に議論する際には、メタンと OH との間の 相互作用[*Prather*, 1996] にも注意が必要である。た とえば、 R1 の反応を考えると、 OH 減少によるメタンの 増加は、 OH 消費の増大を起こすことで、さらなる OH 減となり、メタン濃度には正のフィードバックが加わる ことになる。このような効果をあらわす指標として、 OH-CH4 相互作用に関するフィードバック・ファクター (f)が用いられる。このファクターを用いると、 OH 変化 によるメタン寿命変化に付随するメタン濃度変化を、 以下のようにあらわすことができる。

$$\frac{m}{m_0} = \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^f \tag{1}$$

ここで, m_0, m, τ_0, τ はそれぞれ, 変化前後における全 球平均メタン濃度および OH に関するメタン寿命であ る。上述のような相互作用が働くため, フィードバック ファクター(f)は 1 以上の値となり, 近年のメタン濃度 域に対しては, $f \approx 1.1 \sim 1.5$ と見積もられている[Fiore et al., 2009; Holmes et al., 2013; Stevenson et al., 2013; Voulgarakis et al., 2013; Prather et al., 2001]。ただし, この広い推定幅が示す通り, 使用モデルによって大 きなバラつきがみられ, R1 および関連化学反応過程 の不確定性が顕在している。

図 4c では、1980 年代以降に顕著な OH 増加が卓 越しているが、これについては気候変動(温暖化)に よる気象場変化が大きく影響していると考えられる。 Wild et al. [2020] や Nicely et al. [2020] は、水蒸気 などの気象変数も含め、OH の経年変動とそのモデ ル間でのバラつきについて、機械学習的方法で解明 を試みているが、OH 変動の支配要因はモデルごと に大きく異なっており、OH 変動メカニズムの統一的 理解として、定量的な解決には未だ到達していない のが実情である。

上で概説した通り,全球OH分布とその経年変動に ついて,化学輸送モデル等を用いた継続的な議論 が展開されているところであるが,そもそも各モデル で考慮されている化学反応過程・メカニズムに精緻 化・改良の余地がないか否か,という視点も重要であ る。OH に関連する対流圏化学反応として,理解が不 十分・不完全であるとみられるプロセスとしては,不均 一反応が挙げられる。対流圏オゾンを主眼とする化 学モデルでは,通常以下のような NO₃, N₂O₅ に関す るエアロゾルや雲粒子表面での不均一反応 [Dentener and Crutzen, 1993] が必ず導入される(ダ

表 1. 各種不均一反応が及ぼすメタン寿命(年), NOx, オ ゾン対流圏存在量への影響。化学気候モデル CHASER に よる推定例 [*Ha et al.*, 2021]

	メタンの大気	対流圏にお	ける存在量
	中寿命 (年)	$NO_x(TgN)$	$O_3(TgO_3)$
標準実験	9.44	0.115	402.29
N ₂ O ₅ 不均一反応の影響	+4.48%	-5.51%	-2.12%
雲粒上	+0.30%	-0.43%	-0.13%
エアロゾル粒子上	+3.87%	-4.56%	-1.83%
HO2不均一反応の影響	+1.51%	+3.26%	+0.05%
雲粒上	+1.00%	+1.87%	+0.01%
エアロゾル粒子上	+0.41%	+1.11%	+0.03%
RO2不均一反応の影響	+0.15%	+0.52%	-0.93%
雲粒上	+0.23%	+0.39%	-0.41%
エアロゾル粒子上	-0.12%	+0.09%	-0.43%
全不均一反応の影響	+5.91%	-2.19%	-2.96%
雲粒上	+1.34%	+1.71%	-0.56%
エアロゾル粒子上	+4.15%	-3.44%	-2.21%

*STD はすべての不均一反応が考慮された標準実験を表す。 *メタン寿命は、OH 反応による寄与のみを示す。
ストや硫黄酸化物(SOx)・二次有機エアロゾル・ハロ ゲン関連の反応を含むモデルもある):

$$N_2O_5 (+H_2O) \to 2HNO_3$$
 (R2)

最近では、これに加えて、過酸化ラジカル(HO₂, RO₂) の不均一反応(粒子相への取り込み):

$$\mathrm{HO}_2 \to 0.5 \mathrm{\,H_2O_2} \tag{R3}$$

$$RO_2 \rightarrow products$$
 (R4)

も実験的・観測的手法により確認されており[e.g., Cooper and Abbatt, 1996; Geyer et al., 2003; Kanaya et al., 2007; Taketani et al., 2012, 2013], 化学輸送モ デルへの実装も試行されつつある[e.g., Macintyre and Evans, 2011; Ha et al., 2021]。化学気候モデル CHASER を用いた最新の感度実験[Ha et al., 2021] では, N₂O₅, HO₂, および RO₂ の各不均一反応の対 流圏化学における役割の定量化が行われている(表 1)。これによると, メタン寿命や対流圏オゾン量への 影響は, N₂O₅ の不均一反応によるものが最も大きい が, HO₂, RO₂ の反応による寄与も無視できないことが 分かる。領域規模でみた場合, HO₂, RO₂ の不均一反 応の寄与は, 夏季・北半球での OH への影響が大き く, 特に RO₂ については, PAN(ペロキシアセチルナ



図 5. O₃-NOx 化学における HONO の役割。化学反応(R5-10)については本文中を参照のこと。R8,9,10 はエアロゾル 表面での不均一反応である。

イトレート)の生成抑制を介して高緯度の地表NOx濃度を増加させる可能性も示唆されている。しかしながら、このようなモデル研究では、取込係数(γ; 2.3節参照)の値に、概して暫定的な一定値が使用されており、 粒子組成・状態や湿度などの情報を加味した実験的・観測的研究[e.g., *Taketani et al.*, 2012]との有機的な連携が今後の課題である。

対流圏オゾン化学における不確定性の大きい過程 として、上述の不均一反応に加え、亜硝酸(HONO) に関する化学反応がある(図 5)。都市域では、ppbv のオーダーの高濃度の HONO が観測されることも多 く[e.g., Acker et al., 2006; Villena et al., 2011], 郊外に おいても ~100 pptv の濃度レベルになることがしばし ば観測される。高濃度の HONO の光解離(R5)は、 OH のソースとして重要視されている。

$$HONO + h\nu \rightarrow OH + NO$$
 (R5)

HONO のオゾン化学における重要性はモデルシミュ ーレーション[e.g., Jacob, 2000; Li et al., 2011]でも指 摘されているが, HONO の生成・消滅を支配する化 学反応には未解明の部分が大きく, モデルでの表現 が不十分である。大気中の HONO の生成源としては, 自動車等のディーゼルエンジンによる人為起源 [Kurtenbach et al., 2001]や土壌からの直接放出 [Porada et al., 2019]に加え,以下のような化学反応を 介した寄与も重要である(図 5)。

$$NO + OH + M \rightarrow HONO + M$$
 (R6)

 $HONO + OH \rightarrow NO_2 + H_2O$ (R7)

 $NO_2 + H_2O(surface) \rightarrow 0.5 \text{ HONO} + 0.5 \text{ HNO}_3 (R8)$

$$HONO + (surface) \rightarrow NO + OH$$
 (R9)

$$\text{HNO}_3 + \text{hv} + (\text{surface}) \rightarrow \text{HONO} + \text{NO}_2$$
 (R10)

この中で,特に,粒子表面の不均一反応(R8,10)は 日中の HONO の生成源として重要視されている [Ye et al., 2018]。前述の化学気候モデル CHASER によ るシミュレーションでは,これらの HONO 化学反応過 程の導入により, NOx および O3の対流圏存在量が,



図 6. 対流圏における主な OH 生成・消滅反応(*Wennberg et al.* [2006] を一部改変)。HOx 収支については, 化学気候モ デル CHASER 計算 [*Sekiya et al.*, 2020 など]による。

それぞれ最大で 21%, 5%減少し, メタン寿命として 15%増加に匹敵する顕著な OH 減少が確認されてい る。しかしながら,ここでも不均一反応(R8~10)の取 込係数(γ)の与え方に大きな不確定性があり,各種 野外観測や実験と突き合せた詳細な検証が必要で ある。

以上のように、OH に関連する化学過程には、未だ に大きな不確定性が残存しており、観測・モデルによ るさらなる定量化への挑戦を継続すべきである。現状 で検討されている温暖化緩和策では、メタンや代替 フロン等に着目することも多くなってきており [*IPCC*, 2021; *Nakajima et al.*, 2020], これらの大気中寿命を 支配する OH 濃度の分布・変動の理解が急務となっ ている。

2.2. トレーサーモデルとの OH 知見整合化:メタン等 収支の詳細理解

本小項目では、トレーサー(ここではメチルク ロロホルム)の収支を利用し、OH に関する重要 指標を評価するアプローチについて述べる。メタ ン、代替フロン類(HCFCs, HFCs)や大気汚染物 質(CO, NMVOCs など)の除去は、OH との反応 に支配される。OH の大気中寿命は約1秒と非常 に短いため、OH 濃度は非常に不均一な時空間分 布をもつ。OH の短い寿命は、大気汚染物質等と の高い反応性に由来する(図 6)。オゾン、過酸化 ラジカル (HO₂, RO₂), NOx および SOx などは、 主に OH との反応によって生成または変換される。 OH の現場大気の測定は実現したが、チャンバー 内・野外での相互比較から見積もられた不確かさ は 13%, 69%と高く[*Schlosser et al., 2009*; *Kanaya et al., 2012*], 広域の OH 濃度を計測から評価する手 法も確立されていない。

化学気候モデル (CCM) によって推定された全 球平均 OH 濃度は, (7.4-13.3)×10⁵ molecules cm⁻³の 範囲で大きな変動を示し, このような OH 推定 のバラつきは,最大で 16% (モデルアンサンブル の 1- σ 標準偏差) の CH₄寿命の不確実性につなが ることが報告されている [*Naik et al.*, 2013]。

一方で、OH の全球平均濃度は、主に OH との



図 7. (a) AGAGE の4地点について, 観測およびシミュレーシ ヨンによる CH₃CCI₃ 濃度変動の比較。小パネルは MHD (Mace Head)と Cape Grim(CGO)の2点間の濃度差を示 す。(b) 3手法による OH 変動の推定。1:CCM シミュレーショ ン[*Stevenson et al.*, 2020], 2:経験的(機械学習的)手法 [*Nicely et al.*, 2018], 3: CH₃CCI₃ からの推定 [*Patra et al.*, 2021]。

反応によって消滅し、かつ、その全球排出量が正確にわかっているトレーサー化学種の濃度をモデル化することによっても推定可能である。本節では、CCMで計算されたOH濃度の検証方法として、このようなトレーサーとして、メチルクロロホルム(CH₃CCl₃)の測定とシミュレーションを利用した手法について概説する。CH₃CCl₃の光化学的消失は、化学輸送モデルMIROC4-ACTMで次のようにモデル化されている(詳細は Patra et al. [2014, 2021]を参照)。

CH₃CCl₃ + OH → products: ~90%, 対流圏 (R11) CH₃CCl₃ + hv → products: ~10%, 成層圏 (R12)

CH₃CCl₃の放出は、100%人為起源であり、半導体 製造における溶媒としての使用によるものである。そ の 2000 年までの生産量・消費量については、正確な データがある[*McCulloch and Midgley*, 2001]。 2000 年以降について、*Patra et al.* [2014]では、CH₃CCl₃ 排出量が、5 年を時定数として指数減衰していくシナ リオを想定している。さらに、1990 年代初頭につい ては、大気・海の交換による最大 5%の海洋シンクも 考慮されている [*Patra et al.*, 2021]。CH₃CCl₃ 濃度 については、AGAGE; the Advanced Global Atmospheric Gases Experiment [*Prinn et al.*, 2005]や、 NOAA; 米国海洋大気庁 [*Montzka et al.*, 2011]、お よび HIPPO; HIAPER Pole-to-Pole Observations [*Wofsy et al.*, 2011]の観測値が利用可能である。

図 7a は、1985 年から 2019 年の期間の CH₃CCl₃ 濃度変動について、AGAGE による観測と MIROC4-ACTM によるシミュレーションを比較 したものである。シミュレーションでは、経年変 化なしの気候値的な月平均 OH を使用しているが、 1990 年代初頭までの増加や、その後のモントリオ ール議定書(1987) に従った排出削減による指数 関数的な減衰トレンドなど、CH₃CCl₃ 濃度の主要 な経年変化を正確に再現できていることがわか る。ただし、年によっては、シミュレーション濃 度と観測濃度の間にやや差異(通常は 10%未満) がみられることがある。このようなモデルバイア スを利用して,OH による消失の経年変化の導出 が可能である[Patra et al., 2021]。この方法によっ て推定されたOH 変動を,別手法による推定例と ともに図7bに示す。ここで,OH 変動はその推定 手法によって大きく異なっており,対流圏OH 変 動の大きさ,またその要因について,統一的な理 解には至っていないといえる。なお,CH₃CCl₃か ら推定されたOH 変動は,エルニーニョ南方振動 (ENSO)と統計的に有意な相関を示しているこ

とがわかったが, CCM シミュレーション [Stevenson et al., 2020]や機械学習的方法 [Nicely et al., 2018] では明瞭なシグナルは見えていない。

化学気候モデル (CCM) でシミュレートされた OH 濃度の評価指標として, OH の平均存在量の南



図 8. CH₃CCl₃ 観測濃度の南北勾配から、モデルを併用して 推定した対流圏 OH 濃度の NH/SH 比。CH₃CCl₃ の南北勾 配(水平点線)は、複数の観測データセット(黒:AGAGE, 赤:AGAGE Medusa, 青:NOAA フラスコ:緑:HIPPO 航空機 観測, 30 N~30 S, 高度 1-4km)によるもの。ACTM 大気輸 送モデルからは、標準の CH₃CCl₃ 全球排出量および全球平 均 OH 濃度を基本としつつ、 OH に様々な NH/SH 比を想定 した感度シミュレーション (2004~2011 年)を行い、フラスコ 観測および HIPPO で期待される CH₃CCl₃ 南北勾配を算定 し、直線近似した。観測における CH₃CCl₃ 南北勾配を算定 し、直線近似した。観測における CH₃CCl₃ 南北勾配量(水 平点線)と直線との交点(塗りつぶし記号)の × 座標が、OH 濃度の NH/SH 比の推定値となる。*Patra et al.*[2014]より。

北半球間差も有用である。OH の半球間濃度差は、 北半球の大気汚染や陸域環境と南半球の自然・海 洋環境における大気化学の理解に資する指標で ある。最近 20 年間に着目した場合, CH₃CCl₃の 排出量は対流圏での OH による消失に比べて有意 に小さい状態にあり、南北半球間の CH₃CCl₃ 勾配 は、OH 濃度の半球間差を大きく反映していると 考えられる。このような視点で半球間の CH₃CCl₃ 勾配に着目すると,以下のようなことがわかる。 CCM で計算されている OH 濃度場では、北半球 OHの南半球に対する比(NH/SH比)が通常1よ り大きいが、このような OH 分布は、NH/SH 比が ~1 (南北半球でほぼ同一 OH 濃度)の OH 分布に 比べて、CH₃CCl₃排出源の北半球への偏りを打ち 消す効果が強すぎ、CH₃CCl₃勾配を有意に過小評 価する点である(図 7a, 挿入図)。AGAGE と NOAA の長期観測と、HIPPO による広域航空機観測を使 用したさらなる解析では、NH / SH OH 比の最適 値は 0.97±0.12 であり、CCM シミュレーション 1.28±0.10より有意に低い(図8)。このギャップ を説明しうるプロセスで、CCM で適切に取り入れ られていないものを戦略的に精査・特定し、ギャ ップを埋めることが重要である。例えば、雲の効 果で光解離速度定数(J値)にバイアスがある可 能性や、北半球で OH を主に消費している一酸化 炭素 (CO) の排出量過小評価の可能性などについ て、CCM での感度実験などから有力な仮説を抽出 し、観測知見も合わせて評価することが望ましい。 HFC などの代替フロン類なども,排出量が十分な 精度で抑えられれば,濃度変動観測データから OH に関する情報を導き出すことができるトレー サーとして機能する。短寿命物質では、例えば CO の濃度鉛直勾配なども OH の影響を受けており、 OH の情報を紐解く情報源となりうる。今後の CH₃CCl₃の濃度変化からも引き続き OH に関する 情報を得ることができる。これらを総合して、化 学過程に基づく CCM モデルにおける OH の時空

間分布と、トレーサー収支に基づく大気輸送モデ ルでの OH の評価との整合を目指して、不確定性 の低減に繋げていくことが重要である。

2.3. OH 反応性・過酸化ラジカル反応性のフィールド 観測による検証

OH および過酸化ラジカルの「消失項(反応性)」 を実測から評価することで,化学過程の未知量を明 らかにすることも有効な手段である。本節では,OH および過酸化ラジカルの消失項について現在指摘さ れている未知量:未知 OH 反応性および過酸化ラジ カルの不均一消失過程について紹介する(図9)。



図 9. 大気 HO_x ラジカル反応サイクルにおける未知量。

大気中において OH と反応するすべての化学種と の反応速度を足し合わせたものは総 OH 反応性と呼 ばれる。

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{OH}]}{\mathrm{d}t} = k'_{\mathrm{total}}[\mathrm{OH}] = \left(\sum_{i} k_{i}[C]_{i}\right)[\mathrm{OH}] \qquad (2)$$

ここで *k*'_{total} は総 OH 反応性, *k*_i は化学種 *i* と OH の 二次反応速度定数, [*C*]_i は化学種 *i* の濃度を表す。

総 OH 反応性の決定方法について, 各個別の化 学種の濃度を決定し積み上げるボトムアップ型と, 大 気中での OH の減衰速度を測定することで総 OH 反 応性を直接測定するトップダウン型のふたつの方法 がある [*Yang et al.*, 2016]。ボトムアップ型の測定の場 合, CO, NOx, SO₂, O₃ などの無機ガス測定に加え, ガスクロマトグラフィーや陽子衝突型質量分析法による VOCs の測定が行われる。トップダウン型の直接測定では、人工的に生成させた OH の減衰速度を直接測定する絶対反応性測定法[Sadanaga et al., 2005] や、大気中物質に対し OH と競争的に反応する参照物質を添加し、人工的な OH 暴露によるその減少量を測定することで総 OH 反応性を見積もる反応性比較法 (CRM)がある。ボトムアップ型、トップダウン型それぞれに更にバリエーションがあるがここでは割愛する。

積み上げ法と直接測定法による総 OH 反応性測定 の比較は 20 年以上様々な場所で行われてきた。そ の結果ほぼすべての場所で,直接測定された総 OH 反応性は個別の化学種の反応性を積み上げたもの では再現できないことが報告されてきた。この起源が 未把握の OH 反応性が未知 OH 反応性(unknown OH reactivity)と呼ばれている。都市や都市郊外では 未知 OH 反応性の占める割合は 30%以下から 50% 以上までさまざまで,時刻,季節や場所により大きく 変動する。森林域,大規模松造林,タイガ,熱帯雨 林および海洋上においても 40%以上の未知 OH 反 応性の存在が報告されている[Nakashima et al., 2014; Yang et al., 2016]。もし、この数十%にもおよぶ 未知 OH 反応性をまったく考慮しない場合, オゾン生 成は 30-80%の過小評価になると報告されている[Li et al., 2020; Sadanaga et al., 2005; Yoshino et al., 2012].

未知 OH 反応性の起源として,(1) 一次放出され る未知物質およびその光酸化生成物,もしくは(2)既 知物質の光酸化で生成する検出が難しい生成物が 考えられている。いくつかの集中観測において,観測 された未知 OH 反応性と対流圏化学反応メカニズム (RACM)もしくは詳細化学モデル(MCM)に基づく 0 次元ボックスモデル計算により予想される既知成分 の光酸化生成物由来の OH 反応性の比較が行われ た[Lew et al., 2020; Lou et al., 2010; Whalley et al., 2021; Whalley et al., 2016]。中国珠江デルタ,北京, ロンドンの都市部,米国インディアナ州の落葉樹林に おける観測いずれにおいても、モデルで未知 OH 反 応性を説明できる場合と共に説明できない場合両方 が示され、未知物質の一次放出源の存在が示唆さ れている。したがって、未知 OH 反応性の一部である、 (2)既知物質の光酸化で生成する検出が難しい生成 物の OH 反応性については化学モデル計算で評価 が可能であることが判明する一方で、(1)一次放出さ れる未知物質およびその光酸化生成物の寄与分に ついては、今後の課題として残っており、大気化学モ デル計算を用いたオゾン生成評価における本質的な バイアス要因となりうる。

一次排出源からの未知物質の放出について,す でにいくつかの調査が進められている。Kovacs et al. [2003]はトンネル内の空気を測定し、自動車排ガスの 由来と考えられる10%前後の未知 OH 反応性を報告 した。また, Nakashima et al. [2010]はシャーシダイナ モ上でテスト運転させた乗用車からの排気ガス中に 約 10%程度の未知成分の放出があることを報告した。 山崎ら[2012]および井田ら[2016]は、幼齢のカナダト ウヒおよび杉から放出される成分の未知 OH 反応性 が40%以上に及びうること、また温度環境に依存する ことを報告した。Nölscher et al. [2013]はオウシュウトウ ヒの成木から放出される成分の未知 OH 反応性が季 節変化することを示し, 晩夏~秋にかけて 80%近い 未知 OH 反応性が存在すること, 気温や強風などの 外部ストレスが未知成分放出に関連することを報告し た。一方で, Kim et al. [2011]はテフロンバッグ内のレ ッドオーク,シロマツ,ブナ,アメリカハナノキの枝より 放出される成分には有意な未知 OH 反応性は存在し ないことを報告した。上述したように特に植物から一 次放出される成分について未把握の部分が多く残さ れており,また,生物由来のため樹種や外部条件に より未把握成分の放出量が影響されると考えられるた め,より詳細な放出実態の調査が今後進められること が期待される。また,一次放出された未把握の成分 が光酸化を経てどのように変化するか知見は無く,今 後に解明すべき課題である。

既知物質の光酸化由来の未知 OH 反応性につい ては化学モデル計算で評価が可能であるが, 当然そ れはモデルの正確さに依存する。Sato et al. [2017]は, 国立環境研究所のスモッグチャンバー(物理化学編 を参照)を用い,主要な芳香族 VOCs の光酸化で生 成する成分について, MCM に基づく0次元ボックス モデルによる未知 OH 反応性の再現性を調査した。 モデル計算は未知 OH 反応性を説明できたが, 過大 評価を含んだ。これはモデル計算が準揮発性有機 化合物(SVOCs)による二次有機粒子の生成や壁面 への沈着を考慮していないためである。チャンバー 実験ではこれらの影響は実際の大気条件より大きく なるが、大気への応用においても潜在的な誤差とな りうる。そのため、より正確なモデルでの記述を目指し、 粒子生成や沈着による VOCs の消失を正確に記述 するモデルの開発が進められている。

以上のように、大気 OH 反応性の全容把握に向け 新たな取組が期待される。一方で、これまでに見出さ れた反応性のギャップが、どのように全球大気化学 へ伝播するか、についても把握しておくことが望まし い。例えば現在の誤差要因を組み込んだ大気化学 モデルが提案されることを期待したい。

一方, OH のリザーバーである過酸化ラジカル (HO₂, RO₂) についても未知反応性を評価・同定し, モデル へ組み込んでゆくことが重要である。 雲やエアロゾル 表面での不均一消失過程は, HO₂ や RO₂ の大気化 学において重要な消失過程であり, 場合によっては オゾン濃度を数十%減少させるなど, 大きな影響を 及ぼすことが示唆されてきた[2.1 節, Ha et al., 2021; Jacob, 2000]が, 理解が不十分である。不均一消失 過程による過酸化ラジカル, XO₂ (HO₂ or RO₂)の消 失速度は衝突頻度と取り込み係数γで記述される。

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{XO}_2]}{\mathrm{d}t} = \gamma \frac{1}{4} \omega S[\mathrm{XO}_2] \tag{3}$$

ここで、 ω および *S* は XO₂ の熱平均速度 (cm s⁻¹)およ び単位気体体積当たりに含まれるエアロゾル等の不 均一反応場表面積濃度 (cm² cm⁻³)である。モデル計 算では、多くの場合 $\gamma_{HO2} = 0.2$ および $\gamma_{RO2} = 0.1$ (ここ での R はヒドロキシ基を含むものに限る)が用いられ る[*Ha et al.*, 2021; *Jacob*, 2000]。

HO2の不均一消失については、多くの室内実験に よる取り込み係数が報告されている[Cooper and Abbatt, 1996; George et al., 2013; Taketani et al., 2013; Thornton and Abbatt, 2005]。大気化学モデル計算で は近似的に固定値が使われているが,取り込み係数 は不均一反応場の組成や状態に依存するため,室 内実験では 0~1 の範囲で値が報告されている。特 に、銅や鉄などの金属イオンが存在すると取り込み 係数を増加させることが報告されている[Jacob, 2000]。 実大気エアロゾルは組成・状態が場所・時間で変化 するため、取り込み係数も一定値ではないと予想され る。実際に, Taketani et al. [2012]は中国の山間部で 採取したエアロゾルを再噴霧し疑似生成させた大気 エアロゾルの取り込み係数が 0.09-0.40 の範囲で変 動することを報告している。したがって,一定値を用 いる現在の大気化学モデル計算は潜在的な誤差を 含むと考えられる。しかしながら、実大気エアロゾルを 対象とした報告が限られているため、一定値の取り込 み定数を近似した計算の潜在的な誤差については、 検証できていないのが現状である。

RO2の不均一消失に関しては,室内実験の報告も限られている状態である。Gershenzon et al. [1995]は塩化ナトリウムを塗布した壁面へのCH₃O2の取り込み係数を測定し3×10⁻³と報告した。Villalta et al. [1996]はPAN 由来のCH₃C(O)O2の純水表面への取り込み係数を4.3×10⁻³と報告した。両者ともに取り込み係数としては小さい値であるため,飽和炭化水素やPAN由来のRO2への不均一消失過程の寄与は小さいと考えられている。一方で,例えばイソプレンやプロペン等の不飽和炭化水素由来のヒドロキシ基を含むRO2は水への親和力が高いと予想されるため,取り

込み係数としては HO₂ に近い 0.1 が推奨値とされて いる。しかしながら,実際の大気条件に近い室内実 験はいずれの場合も行われておらず,以上の推奨値 がどれだけ信頼できるのかは不明である。また, RO₂ は取り込み過程について提案されているものの, HO₂ の場合と同様に実大気では一定値でないと予想され る。したがって,一定値として取り扱う近似が持つ潜 在的な誤差もモデル計算には含まれると予想される。 以上より, RO₂ の取り込み係数についての推奨値は HO₂ に比べさらに大きな潜在的な誤差が含まれてい るのが現状であると考えられる。

上述したように過酸化ラジカルの不均一消失過程 の評価には潜在的な誤差要因が含まれている。しか し、その誤差要因を除くための新たな試みも進められ ている。例として、これまで難しかった大気中のエアロ ゾル粒子への過酸化ラジカルの取り込み速度の直接 リアルタイム測定について国内で近年大きな発展が みられている。Zhou et al. [2020]は、レーザー誘起蛍 光法を用いたエアロゾル粒子への過酸化ラジカルの 取り込み速度測定法とエアロゾル濃縮法(VACES)を 組み合わせ,実大気エアロゾルを直接利用した HO2 の取り込み速度測定を世界で初めて行った。測定さ れた取り込み係数は平均値で 0.24 と現在の推奨値 (0.2)とほぼ一致したが、一方で 0.08(25 パーセンタ イル, P25%)から 0.36(P75%)の変動を示した。現時点 では変動要因の特定はなされていないものの, 今後 の外気観測を通じたエアロゾル成分や外部環境との 比較により, HO2 の取り込み係数の変動要因の解明 が今後進められることが期待される。また, Kohno et al. [2020]は、レーザー誘起蛍光法を用いた実大気 条件下での高時間分解能 RO2 気相反応速度測定法 を開発した。この手法はエアロゾル取り込み速度測 定に応用可能なため, RO2 の取り込み係数を実験的 に測定するブレークスルーとして今後の展開が期待 される。最終的には、変動要因と連動させた取り込み 係数を大気化学モデルに導入することが必要であり、 今後取り組んでいかなければならない。不均一反応

のほか, RO₂ + NO 反応による有機硝酸の生成経路 も HOx サイクルに影響を及ぼすため, 理解度の向上 が望まれる。

以上, 2.1~2.3 節では日中の大気酸化能を支配する OH ラジカルと過酸化ラジカルの研究必要性について述べてきた。一方で、夜間に濃度が上昇する NO₃ ラジカルによる酸化も、一部の炭化水素類等にとっては重要であり、NO₃ 自身の収支・動態や、N₂O₅ および CINO₂ への変化、さらには翌朝に光分解で生成する Cl 原子を介した反応についても今後の研究が必要である[Brown and Stutz, 2012]。

2.4. 対流圏オゾンの化学プロセス理解の強化

上記のような対流圏の光化学プロセスは,前駆物 質である NOx や炭化水素類の排出と合わせて,全 球規模の対流圏オゾンの分布や変動を決定づける 支配要因となる。本節では対流圏オゾン収支や関連 するプロセス面での課題について,全球・アジア・都 市の3つの視点から順に述べる(地球システム科学, 健康面については第4節も参照のこと)。

図2に示したように、対流圏オゾンはCO2、メタンに 次ぐ第3の温室効果気体(全球平均での大気中滞在 時間は 25.5 日, Griffith et al. [2021]) であり, 同時に 光化学オキシダントの主要成分として健康や植生へ の被害を生む。対流圏オゾンの全球存在量は数値 モデルや観測を含み, 2010 年で 347±28 Tg [IPCC, 2021]とされ、漸増傾向が続いているが、減少がみら れる地域も大きく空間的不均一さは大きい。全球的 な衛星観測でも漸増傾向がみられるが, 手法等によ りバイアスが大きく[Gaudel et al., 2018], IGAC のアク ティビティ TOAR-II(対流圏オゾンアセスメント第二期, 2020-24 年)で詳細評価予定である。プロセス別では HO₂(または RO₂) + NO 反応による光化学的オゾン 生成項や,光分解などのオゾン消失項には2倍程度, 成層圏からの流入や地表面沈着のフラックスには3 倍程度の不確かさがあり[Young et al., 2018], 理解の 向上が必要である。産業革命前やその頃のオゾン量

についても知見が増えたが[Yeung et al., 2019; Tarasik et al., 2019], 不確かさが大きい。温暖化に伴い, 光化学的オゾン生成速度の増大や, Brewer-Dobson 循環の強化による成層圏-対流圏交換量の 増加[Sudo et al., 2003], 気温上昇とともに放出量が 増大する植物由来揮発性有機化合物を前駆物質と したオゾン生成などによる濃度増大(気候のペナルティー)があるが, 水蒸気増加によるオゾン消失項の増 加が上回り, 全体では負のフィードバックが働くとされ ている[IPCC, 2021]。植生被害は CO2 吸収低下につ ながるため, オゾンは「間接的な温室効果」を持つと されるが未解明である(大気陸域統合編を参照)。

これらの未解明問題や濃度トレンドを高精度に評価 するため、また新たな衛星観測(静止衛星など)の評 価のために、地上測定局・船上観測等の現場観測や、 地表から対流圏界面を超えて高度分布を計測する オゾンゾンデ気球観測や航空機観測が果たす役割 は大きい。対流圏オゾンアセスメントレポート(TOAR) では、全球規模で 9000 を超える地上サイトのオゾン 濃度データを収集し、分布や長期トレンド、気候・生 態系・健康へのインパクトを議論したが、アジアや南 半球などに大きなデータ空白域が広がっていた。前 述の TOAR-II ではその空白域の解消を一つの目標 としている。

海洋上のオゾンデータ不足・プロセス理解の遅れも 今後の課題である。ハロゲン(Cl, Br, I)に関する化学 反応が成層圏オゾン層破壊を引き起こすことは知ら れるようになったが、同様に対流圏オゾンに対しても 大きく影響する可能性があり、最近の化学輸送モデ ルではこうした過程が導入されつつある [e.g., Sherwen et al., 2016; Sekiya et al., 2020]。しかしなが ら、現状では未解明な部分が大きく [Abbatt et al., 2012; Simpson et al., 2015], 化学気候モデルでは表 現されていない。臭素やヨウ素(X; X = Br, I)は以下 の触媒反応によりオゾン破壊を起こす:

$$0_3 + X \to X0 + 0_2 \tag{R13}$$

$$HO_2 + XO \rightarrow HOX + O_2$$
 (R14)

$$HOX + h\nu \rightarrow OH + X$$
 (R15)

net:
$$HO_2 + O_3 \rightarrow 2O_2 + OH$$
 (R16)

X, XO の供給源は, 海面から放出される CH₃X, CH₂X₂, CHX₃, HOX, X₂ などの光解離や不均一反 応である。化学輸送モデル GEOS-Chem によるシミュ レーション例 [Sherwen et al., 2016]では, ハロゲン化 学の導入により, 対流圏オゾン総量が 19%減少し, 全球平均 OH 濃度も 8%程度の減少につながると示 唆している。ただし, 実際には上述のハロゲン供給源 の強度や化学反応過程の推定には大きな不確かさ があり, データ同化など, 観測と密に連携した研究 [Sekiya et al., 2020] による精緻化が期待される。

主要なオゾン減少要因と考えられるヨウ素の供給源 として、海洋表面での大気オゾンとヨウ化物イオンの 不均一反応の重要性が指摘された[Sakamoto et al., 2009; Carpenter et al., 2013]。海洋表面温度が高い 西部太平洋低緯度域などではヨウ化物イオン濃度が 高いとされ[Chance et al., 2019], この過程が重要であ るとの指摘があるが未解明である。MAX-DOAS(複 数軸太陽散乱光測定・差分吸収法解析)による IO (一酸化ヨウ素)ラジカル測定[Takashima et al., 2022] などは有効な手段であり、船舶・離島などでの大気・ 海洋総合調査による過程解明が望まれる。船舶によ る洋上広域のオゾン観測 [Kanaya et al., 2019]等を 世界各国での観測と統合してデータベース化し、数 値モデルと合わせてハロゲン化学の役割を解明する Oceans WG を TOAR-II にて立ち上げたところである。

次に、アジア地域スケールでの対流圏オゾンプロセ ス理解の進展と今後の課題について述べる。オゾン は PM_{2.5} のように、東アジア地域規模の大気汚染とし て大規模に発生し、偏西風により我が国へと越境流 入する。そうした寄与が東アジアの経済発展とともに 2000 年代から増し、社会的にも話題となった。国内 汚染の寄与分や、欧州・米国も含む半球規模大気汚 染の寄与分との分離評価が重要となり、アジア地域 スケールの気象・化学輸送モデル(WRF/CMAQなど) が観測との整合性などから最適化され評価に用いら れてきた[e.g., Yamaji et al., 2006]。地域別に排出量を 仮想的に変化させる感度実験や,発生源地域や化 学的生成地域にタグをつけるタグ付きトレーサーモ デル実験などにより,我が国上空の春季オゾンに対 する中国起源分の寄与率やその変化などが見積もら れてきた[e.g., Nagashima et al., 2017]。

第1節で述べたように,我が国のオゾン(光化学オ キシダント)の環境基準達成率は全国的にほぼ0%で あり、あらゆる角度からの評価が求められている。科 学的に堅牢な評価とするために、MICS-Asia シリー ズにみられるように国際的なモデル相互比較実験も 行われ,日本からも複数の研究グループが参加して きた。近年その第三期(MICS-Asia III)の成果がとり まとめられ, Atmos. Chem. Phys.誌の特集号に 20 報 を超える論文が掲載されている[e.g., J. Li et al., 2019]。 数値モデルへ入力する排出量の共通化などにより, オゾン濃度の特徴的な季節性などはよく再現され, モデル間の相関も比較的良好であったが,モデル間 の大きなばらつきや日本上空オゾン濃度が過大傾向 となる点などは依然として大きな課題である。数値モ デルでの海表面での乾性沈着速度が過小である点 や,反応性が低い窒素酸化物から NOx が再生して いる可能性など、プロセスに関する新たな指摘がなさ れ, 今後の解明が必要となっている[e.g., Akimoto et al., 2019, 2020]。アジア地域の大気化学輸送モデリ ング・観測再現性については、欧州のモデルなどと 比べて一日の長がある。たとえばドイツの専用航空機 HALO が 2018 年春季に台湾をベースに、都市ごと から広がる汚染大気の特徴づけを行った EMeRGe-Asia 航空機観測データのプロセス解析では日本の 研究者のアジア地域スケールモデルの有用性が明ら かとなっており、オゾン生成やエアロゾル輸送メカニ ズムに関する共同解析を実施する計画である。また, 前述の TOAR-II でも東アジア WG や都市オゾン WG などが立ち上がっており、日本からも主要なデータや 解析情報を提供してゆく。こうしたモデル解析の評価 軸を提供するうえで,地上観測等の維持は重要であ

る。EANET(国内の利尻~小笠原などや北東・東南 アジア), WMO/GAW(綾里・与那国・南鳥島), 研究 コミュニティや研究所・大学のスーパーサイト等(落石 岬・波照間・沖縄辺戸岬・福江島・能登など), つくば のオゾンゾンデデータなどは国内研究や IPCC 報告 書にも活用されてきたが、今後さらに発信して海外研 究者に広く活用されるべきである。OMI 衛星などによ る地表付近オゾン量のアジア規模解析[Hayashida et al., 2018]などの実績も活かし、上述した各種衛星観 測についても、アジア規模のモデルシミュレーション と統合的な解析に活用される包括的な研究体制が 望まれる。PM2.5の減少を裏返したようなオゾン濃度 の増加が 2013 年以降中国上空で見られている[e.g., K. Li et al., 2019]が, 原因について理解が定まってお らず, 化学・物理を包括したプロセス研究が必要であ る。また、今後一層の排出増が見込まれる南アジア・ 東南アジア地域への解析の適用も望まれる。地表・ 大気境界層・自由対流圏を対比した形での, HONO を含む窒素酸化物全種を網羅したオゾンと前駆物質 総合観測と解析も、オゾン化学の本質に迫るものとな る。オゾンの生成・消失に関連づけながら、前節まで に述べた HOx ラジカル濃度やエアロゾル粒子・雲粒 上の不均一反応の実大気中評価を行うことも重要で ある。必要なセンサ・計測技術開発も望まれる。

都市・局所発生源付近のスケールでは,第3節に 述べる排出量と濃度を結びつけること,そのために水 平解像度の高い衛星観測を利用することの重要度が 増してくるが,排出量と濃度を結びつける化学プロセ スの非線形性を分子反応レベルで明らかにすること も大きな課題である。第1節の図3で示したように, オゾン濃度等値線ダイヤグラムには,前駆物質であ るNOx 濃度に強く依存するNOx 制限領域と, VOC 濃度に強く依存しNOx 濃度には逆相関するVOC制 限領域とがあると考えられているが,詳細は十分明ら かではない。地球温暖化・健康影響の軽減を目指し て,オゾン濃度を低減させるためには,その制限因 子の理解度を高める必要があり,行政や政策対応の ための科学的知見の充実化が不可欠である。特に 都市~郊外の間に存在するはずのレジーム境界を, その季節的・長期的変化を含めて,非線形化学と排 出の統合的理解に基づいて明らかにし,専門外の関 係者も含めて共有することが鍵となる。オゾン低減戦 略は,その瞬間の制限因子の理解だけに基づいて 近視眼的に策定すべきものではなく,ダイヤグラム上 の長期的なゴールを設定し,業界別に異なる排出特 性や規制の推移などを俯瞰的に捉えて,削減の道筋 を検討すべきものであるが,科学的エビデンスに基 づき,排出削減効果を確かめながら進めて行くべきも のである。

オゾンや関連物質のプロセスごとの寄与の解明に は、同位体情報を用いることも有効である。オゾンの 生成反応では質量非依存の大きな同位体分別が見 られるため、対流圏や成層圏のオゾンは、特異的に 大きい三酸素同位体異常(Δ¹⁷O~25‰,δ¹⁷O-0.52× δ¹⁸O)を持つ。そのため Δ¹⁷O 値は, 大気中の光化学 反応過程におけるオゾンの関与度を評価したり,光 化学反応経路を特定するトレーサーとなる。南極東 部で Δ¹⁷O(SO4²⁻)は氷期に低いことが, O3 より OH に よる酸化が支配的だったためである可能性 [Alexander et al., 2002]や, 南極西部で $\Delta^{17}O(NO_3^-)$ は 徐々に減少しており,過去 150 年分については,南 半球中高緯度で HO2 の増加が O3 の増加を上回り, NOをNO2へと酸化させる際にHO2の相対的重要性 が増した可能性[Sofen et al., 2014]が指摘されてきた。 国内では利尻での降水中の硝酸イオンの Δ¹⁷O 値の 季節変化から大気中の HNO3 生成反応に占める NO2 + OH 反応の寄与率の季節変化が、定量的に 評価された[Tsunogai et al., 2010]。さらにこのように湿 性沈着する硝酸イオンのΔ¹⁷O値と,乾性沈着する硝 酸イオンのΔ¹⁷O値の比較から、札幌などの都市域で は、NO + RO2 反応で生成した NO2 が HNO3 生成に より大きく寄与していることを見出した[Nelson et al., 2018]。 南極での硫酸・硝酸イオンの Δ¹⁷O 値の季節 性から春季にはオゾンよりOHによる酸化経路が重要

となる可能性やハロゲン酸化物が硫酸の生成に寄与 する可能性が指摘されたほか,南極の沿岸部と内陸 でプロセスが異なる可能性が示唆された[Ishino et al., 2017, 2021]。また,グリーンランドのアイスコアでの ム¹⁷O(SO4²)値が増加傾向にあり,1960年代以降に 雲内での液相オゾン酸化が pH に依存して寄与増大 したためとされた[Hattori et al., 2021]。今後,OH の 長期変動などに関する情報を取得することへの期待 がある。また,これまで難しかったオゾンの同位体組 成の定量が近年容易になり[e.g., Vicars et al., 2012; Xu et al., 2021],観測ベースで成層圏オゾン流入が 対流圏オゾンへ与える影響を定量化する際の有用な ツールとなる。

3. 排出量と濃度のリンク

3.1. トップダウン排出量推計

排出量推定は,従来,様々な排出源の活動量と排 出係数を掛け合わせ,それらを積み上げる、「ボトム アップ法」により実施されてきた。こうしたボトムアップ 推定は様々な工夫・改良により高度化されてきたが、 各種データの不確実性を積み重ねた際の大きな推 定誤差の問題は依然として残っている。また,利用す る各種統計データの公開までにある程度の時間を要 するため、準リアルタイム更新は難しい。こうした問題 を補うため、数値モデルで求めた排出量変化に対す る濃度変化の感度を介して,濃度の観測データから 排出量を最適化する、「トップダウン法」を用いた排出 量推定が行われている。例えば、トップダウン推定に よるアメリカの排出量の減少率が米国環境保護庁 EPA によるボトムアップ推計と比較して著しく低いこと が明らかになり,排出規制の評価の見直しを迫ったと いった事例もある [Jiang et al., 2018]。このように、トッ プダウン推定はボトムアップ推定を補足する情報を 提供することができる。

トップダウン推定は,解析的な逆解析手法 [Heald et al., 2004]や排出量とカラム量の間の線形関係を仮定した手法 [Martin et al., 2006] のような比較的簡



図 10. 2008 年夏季における北米の対流圏 NO2 カラム量分 布(上)。OMI 対流圏 NO2 カラム量を用いた、メガシティとその 周辺域のコントラストを解像可能なモデル水平解像度(左下)と解像不可能なモデル水平解像度(右下)における、ロサ ンゼルス周辺(上図の黒枠)のトップダウン NOx 排出量推定 結果の比較。"平均値"は黒枠内の排出量の平均値。 Sekiya et al. [2021] から改変。

便な手法から開発が進んだ。近年では, 高品質な衛 星観測データの蓄積が進んだこともあり,4 次元変分 法(4D-Var)やアンサンブル・カルマンフィルタ(EnKF) といった先進的データ同化手法の大気化学への応 用も盛んに行われるようになっている。先進的データ 同化手法は観測とは異なる時刻・場所の異なる物理 量の推定が可能という特徴を活かし, 大気化学分野 のデータ同化はトップダウン排出量推定にも応用さ れている。こうした手法は多大な計算コストが要求さ れるが,異なる特性を持つ複数の衛星測器からの多 成分観測データを大気輸送・化学反応過程に整合 するように統合できるという利点もある。こうした利点 を活用し、多成分観測の統合により大気化学システ ム全体を最適化することで、数値モデルで求めた排 出量変化に対する濃度変化の感度(例えばOH濃度 など)の改善を介して,排出量推定の改善も期待でき る [*Miyazaki et al.*, 2017]。

上に述べたような手法を用いて、様々な SLCFs 各 成分についてのトップダウン法による排出量推定が

行われてきた。国内でも、オゾン, NO2, CO, SO2など の衛星観測データを統合した全球対流圏化学再解 析データ(TCR) [Miyazaki et al., 2020b] を構築し, オゾンや無機エアロゾルの前駆物質のうち NOx, CO, SO2 排出量の季節変化や経年変化,新型コロナウィ ルス蔓延に伴う経済活動低下による世界的な排出量 減少を明らかにしてきた [e.g., Miyazaki et al., 2021]。 また,オゾンや二次生成有機エアロゾルの重要な前 駆物質でもある非メタン炭化水素類(NMHCs)につ いては、ホルムアルデヒド(HCHO)やグリオキサール (CHOCHO)といった NMHCs の酸化反応から生成さ れる二次物質の衛星観測から推定されてきた [e.g., Millet et al., 2008, Stavrakou et al., 2009]. HCHO, CHOCHO が NMHCs の各化学種に対して異なる収 率を持つことを利用して, HCHO, CHOCHO の衛星 観測を組み合わせて、人為・自然起源の NMHCs 排 出量を推定するといった試みも行われている [e.g., Cao et al., 2018]。さらに, CrIS からは, NMHCs の主 要成分のひとつであり,陸上植生からの放出量が多 いことで知られるイソプレン(C5H8)の直接リトリーバル も試みられており [Fu et al., 2019], こうしたデータを 利用することで今後トップダウン推定精度のさらなる 向上が期待できる。無機エアロゾルの前駆物質のひ とつである NH3 については, 近年, GOSAT などの赤 外分光観測からの長期間の衛星リトリーバル・データ が利用可能となってきている[e.g., Someya et al., 2020]。こうした衛星観測データは、トップダウン排出 量推定にも利用されるようになりつつあり,北米にお ける農業起源の NH3 排出量の過小評価などが示唆 されている [Cao et al., 2020]。

こうした SLCFs 各成分のトップダウン排出量推定は ボトムアップ推計の不確実性を低減する可能性は秘 めている一方,利用する数値モデルや衛星観測に関 わる不確定性も大きいのが現状である。複数のボトム アップ,トップダウン推計の相互比較から,個々のトッ プダウン推計の間のバラつきがボトムアップ推計と同 程度であることが明らかになっている [Elguindi et al., 2020]。こうしたバラつきの一因は、トップダウン推計 に用いる数値モデルにおける大気輸送・化学反応過 程の表現に関連した排出量-濃度間の感度の不確実 性である。例えば、1節でも述べたようなオゾン化学 の非線型性の解像の空間スケールを数百キロから数 十キロへと改善することによって, OH 濃度を介して, メガシティにおける NOx 排出量推定に大きく影響す ることがわかっている (図 10) [Sekiya et al., 2021]。今 後,領域モデルを利用し,数キロスケールのオゾン化 学非線型性の解像した上でのトップダウン排出量推 定へと改善することも必要であろう。また, HCHO, CHOCHO 濃度とNMHCs 排出量の間の感度につい ては,計算資源の制約から簡略化されたモデル内の 有機化学反応メカニズムを見直すべきか否か検証が 必要だろう。さらに,推定に用いた観測データ,トップ ダウン手法の違いも, 排出量推定の不確実性要因で ある。IGAC の対流圏オゾン評価レポート(TOAR-II) では大気化学再解析ワーキング・グループ

(https://igacproject.org/chemical-reanalysis-focusworking-group)が立ち上げられ,対流圏オゾン前駆 物質のトップダウン排出量推定を含めた世界各国の 研究機関が構築した再解析データの相互比較が計 画されている。こうした活動からも,数値モデル性能, 同化する観測データ,データ同化手法の違いによる トップダウン排出量推計への影響が明らかになって いくことが期待される。

今後の課題としては、第一に新しい衛星観測の活 用が挙げられる。これまで数多くのトップダウン排出 量推定に活用されてきた NO₂, CO, SO₂, HCHO に 加え, CHOCHO, C₅H₈, NH₃ といった成分の衛星観 測データを統合することにより、全球規模の大気化学 システムを包括的に最適化することが可能になる。例 えば、様々な SLCFs の主要消失源となっている OH 濃度は化学反応過程を介して NOx, CO, NMHCs 等 の排出量にも影響される(図 1)。多成分の排出量を 同時に最適化することにより、単一成分の排出量の 最適化を行う場合に比べて、排出量に起因する OH 濃度の不確定性をより大きく低減することが期待され る。さらに、OH 濃度の改善等による排出量一濃度間 の感度の改善を通じて、さらなる排出量推定精度の 改善も期待でき、広域的なオゾンや二次生成エアロ ゾルの生成過程についての理解の前進にも貢献す る。物質の大気中輸送に関する共通性についても評 価で加味することができる。また、GEMSのような静止 軌道衛星による1時間間隔のオゾン、NO2、CO とい った主要成分の観測をデータ同化することで、ラッシ ュアワーなどに伴う排出量・オゾン化学過程の日変化 や短期変動の要因について、これまでの低軌道衛星 の1日1回のデータ同化から得られる知見を超えて 解明できると期待される。

第二の課題としては、数値モデルなどに起因するト ップダウン排出量推定の不確実性の低減が挙げられ る。特に、モデルで求められる排出量-濃度間の感度 の不確実性を低減するためには、地道なモデル素過 程の改善が求められる。2.1節で述べたように、これま でモデルで考慮されてこなかったが重要な化学反応 過程の考慮することや、科学的に理解はされていて も計算資源上の制約から簡単化されていた過程の表 現方法の見直しの努力を継続することが必要と考え られる。また、*Miyazaki et al.* [2020a] で行われたよう な複数モデルと多成分観測によるデータ同化も、今 後、排出量-濃度間の感度の不確実性低減を実現す る有効なアプローチとなりうるだろう。

3.2. SLCFs インベントリのトップダウン評価と GHG と の統合解析

前節で述べたような排出量の「トップダウン」推計 手法は、全球スケールだけでなく、アジアなどの地域 スケールや国内などにも適用できる。たとえば今後ま すます人口が集中する「都市圏」からの排出や大気 環境の管理のために、都市域や、個別の発電所等 の大規模固定排出源などの排出量評価を客観的な 濃度観測から実施し、対策の進展と歩調を合わせて 評価を進めることは意義深い。その際には、前述のよ うに、オゾン化学で見られる非線形性[e.g., Inoue et al., 2019]を解像して排出量を評価することが重要である。また、排出量の評価に用いることができる都市 圏での観測データについては、日本の関東圏のよう に、環境省の常時監視データが密に入手できる場合 もあるが、新興国などではその限りではない。比較的 密な場合であっても測定局は離散的に配置され、ま た必ずしも測定局が周囲を代表した濃度を計測でき ているとも限らないため、排出の評価には限界があっ た。

近年,人工衛星による二酸化窒素(NO2)の計測が 画期的に進歩を遂げ,2017年に打ち上げられた欧 州宇宙機関の TROPOMI 衛星[Veefkind et al., 2012] では 3.5×5.5 km²の空間解像度で,かつ離散的では なく「面的に連続」な計測が実現された。TROPOMI によるNO2計測は、新型コロナウィルスの世界的蔓延 に伴う経済活動(エネルギー燃焼)の低下を都市ごと のレベルで、日毎に描き出したことで大きくメディアに 取り上げられ,迅速に社会ニーズにこたえたことは記 憶に新しい。面的に連続した情報からは,任意の閉 曲面からの湧きだし(divergence)を基にした排出の 評価[e.g., Beirle et al., 2020]も可能となる。一方で, 国内研究者[e.g., Irie et al., 2021]も参加した TROPOMI による対流圏 NO2 標準プロダクトの公式 検証では 25-50%もの過小評価がみられる[Verhoelst et al., 2021]などの基礎的課題もあり, 検証と原因解 明, アルゴリズムの向上が求められる。また, OH によ る NOx 除去の効果を加味して NOx 排出を精確に導 出することも課題となる。OH の挙動を逆にこうした衛 星データから導出する可能性も含め、今後の工夫が 必要とされる部分である。衛星データによる排出の精 確な評価を踏まえた,オゾンなどの二次生成物に関 する排出源別寄与解明なども重要な課題となる。全 球の場合と同様に、局所・都市・地域スケールでも排 出評価は NOx だけでなく、CO、SO2、NH3などの一次 物質にも適用可能である。さらに,二次物質 HCHO や CHOCHO の衛星観測に基づき, それらの前駆物

質である非メタン炭化水素類の排出量推計にも適用 可能である(3.1 節参照)。

社会経済情報による各排出部門の活動量や排出 係数などを基に,ボトムアップ法で構築される排出イ ンベントリ[e.g., Kurokawa and Ohara, 2020]と並立さ せ,それぞれの視点での不確実性評価を重ね合わ せ,排出量の適正な範囲を絞り込んでゆくことが重要 である。

これらのトップダウン排出量推計手法は CH4, CO2 の計測にも適用可能である。我が国の温室効果ガス 観測技術衛星 GOSAT シリーズの 3 号機, GOSAT-GW ミッション(2023 年度打上予定)では, TANSO-3 センサにより、全球を10km、都市域を1-3km(検討中) の水平解像度で, CO₂, CH₄, NO₂の面的に連続な分 布を同一視野で計測する計画であり、CO2, CH4 と合 わせた NOx の排出評価を目指す(3.3 節)。SLCFs と 温室効果気体 GHG をともに扱うことの利点は以下の 2 点である。第1に, SLCFs のうち NO2 の場合はとく に, エネルギー高温燃焼のマーカーとなり, CO2 とも 共通な化石燃料燃焼の良いトレーサーとなる。NO2 計測では差分吸収法による感度が高いことが特長で, プルームの流れをよく捕捉でき, プルーム内に NOx と共存する CO2 排出量のトップダウン推計精度を高 めることができる。排出比が既知であれば, NOx 排出 量から CO2 排出量を推計することも可能であり、ボト ムアップインベントリとの協業範囲も広がる。第2に, メタンやオゾンは CO2とともに温暖化に影響を与える 物質であり、オゾンはメタン酸化で二次生成すること もあり、これらの排出の一元管理が有効となる点であ る。地表面気温の上昇を1.5度以内に収める地球温 暖化対策目標が世界で共有される中, CO2 を 2055 年排出ゼロにすると、およそこの目標が達成されるが、 SLCFs の放射強制力が減少しない場合はその達成 可能性が下がる、とされており[IPCC, 2018], 総合的 な取り組みが必要となっている。AR6 でもメタン削減 によるオゾン減少が今後の温暖化制御を検討するう えで重要なプロセスとされ[IPCC, 2021], 今後10年ス

ケールでの政策の急加速とその検証が求められるようになった。また,脱温暖化・脱大気汚染を同時に目指す GHG/AQ(大気質)統合解析で,気候変動・健康両面でのコベネフィットを創出することは,新興国にとっては比較的目指しやすい目標ともなる。

2019 年 IPCC 第 49 回会合では, 第 7 次評価サイ クルでこれまで GHGs を扱ってきた国別排出インベン トリ報告で SLCFs を新たに対象としてゆくために方法 論を構築することが決まった (https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2019/05/IPC C-49 decisions adopted.pdf#page=10)。GHGs に関 しては、2023年に始まり5年に一度繰り返されるグロ ーバルストックテイクにて,排出削減取り組みの進捗 を客観的に評価して報告してゆくことになるが, SLCFs についても的確な評価の向上が必要となって ゆく。SLCFs の方法論でも主体となるのはボトムアッ プ推計であるが,トップダウンとの統合的評価につい ても取り入れて行くべきである。GHGs においては、 Global Carbon Project (GCP) にて定期的にこれらを 総合診断し論文化することが近年定着してきた (https://www.globalcarbonproject.org/)。これらの知 見集約は、IPCCの報告書などでも引用されやすいも のとなっている。SLCFs についても GCP の SLCFs 版 としての知見集約を適切なタイミングを狙って目指す べきであろう。対流圏オゾンについては, IGAC の activity TOAR-II (Tropospheric Ozone Assessment Report Phase II, 2020-2024, https://igacproject.org/activities/TOAR/TOAR-II) が 類似の活動であるともみなしうるが、他の SLCFs にお いても追随すべきである。日本大気化学会は GHGs と SLCFs を扱う研究者が所属する、世界的にもユニ ークな学会であり、その特長を生かすことができる点 でもあろう[e.g., Takegawa et al., 2004]。また, キロメー トル級の超高解像度を備えた大気輸送モデルにつ いても開発や評価が進んでおり[e.g., Sekivama and Kajino, 2020; Takigawa et al., 2020], 化学と排出の要 因分離や定量化などのために知見を結集することが 重要である。

エアロゾルの個別成分については、固体の硝酸ア ンモニウム粒子[*Höpfner et al.*, 2019]などを除いては 衛星からの直接観測を適用するのは難しい。そこで、 例えばブラックカーボン(BC)の現場観測から中国の 排出量と推移をトップダウン式で評価し、ボトムアップ 値を検証する [*Kanaya et al.*, 2020]取組もなされてき



図 11. キロメートル級での大気組成濃度観測(左上)から,ポイントソース級の排出インベントリを導出し(右上),またオゾン・ PM25 濃度や健康影響への結びつきを明らかにする。削減政策に対し,科学知見を提供し,政策を合理化,改善する。その改善
善効果をさらに衛星観測で明らかにする,といった好循環サイクルを生み出す。

た。BC の濃度変動には, 排出量の変動に加え, 湿 性除去の効果も含まれるため複雑だが, 風上での積 算降水量[e.g., Oshima et al., 2012]を指標とし, また 同時に排出され湿性除去の影響を受けない一酸化 炭素(CO)との濃度比を評価に用いるなどの工夫で, 排出項と消失項を分離した評価が可能であることが 示されている。

以上をまとめると、衛星観測も活用した、排出量の 適正かつ迅速な評価を通じて、図 11 に示す時計回 りの循環の一部を担い、社会科学や行政とも連携し、 喫緊の課題である地球温暖化や大気汚染問題の解 決を導くことを目指す。つまり、大気濃度を衛星観測 から押さえ、化学を考慮したモデル解析で排出量と 原因を明らかにし、排出削減政策を合理化して、対 策効果による濃度低下を客観的に再度衛星で評価 する、という好循環サイクルを回してゆく。2030 年の 新たな温室効果ガス削減目標(2013 年比 46%削減)、 2050 年のカーボンニュートラルへ向けた取り組みを 評価し政策を最適化するためには、GHGs を中心に、 SLCFs も合わせて、このサイクルを従来よりも速く、少 なくとも 2-3 年に一度回して行く必要がある。そのため にも、社会経済統計のリリースを待つ必要があるボト



図 12. 航空機で観測された火力発電所由来の NO₂(左) と CO₂(右)のメッシュプロット。白菱形の点が 2 つの煙突 の位置を示し、白矢印は気象値における風向,黒矢印は NO₂のプルーム形状を基に調節した風向を示す。白破線 は、2 つの煙突の中間地点から調節した風向に 400 m 離 れた地点を中心とした、800 m×2000 mの領域を示す。 Fujinawa et al. [2021] から改変。

ムアップ型インベントリより先行してトップダウン推計 を行い,評価を牽引してゆくことが重要である。

3.3 GOSAT-GW 衛星検証・地上観測との融合

前述したように, TANSO-3/GOSAT-GW 衛星観測 では, CO₂, CH₄, NO₂ を全球から都市などの大規模 排出源まで、10 km~数 km の空間分解能で観測す ることを目指している。こうした衛星観測の空間分解 能は, 数百 km~数 kmオーダーまで, 10 年で約 10 倍向上のペースで改良されてきており、NO2のような 短寿命微量気体の水平方向の不均一性を衛星観測 からも捉えられるようになってきた[e.g., Griffin et al., 2019]。衛星観測の高空間分解能化により、都市内 部に点在する燃焼起源のプルームの形状とその広 がりを精度よく捉えることができるため、衛星データを 使用したトップダウン排出量推計の高精度化が期待 される[e.g., Lorente et al., 2019]。CO2 については, 欧 州の OCO (Orbiting Carbon Observatory)-2 衛星に よる発電所からの排出量推計が行われており[Nassar et al., 2021], EPA (米国環境保護庁)の提供する各 事業所の排出量日報との比較では、平均で15%程 度の誤差範囲内で排出量推計が可能であることが示 されている。また、ドイツ・ブレーメン大学の研究グル ープでは、CO2とNO2それぞれ別の衛星観測データ を用いた複合解析により、都市域における CO2 排出 量の推計が行われた。この研究では, NO2 のプルー ムの情報から風向などを調整してその形状を最適化 することで、都市域における CO2 プルームを同定し、 その排出量を 23%~72%の精度で推計している [Reuter et al., 2019]。これにより GHG/AQ 統合解析の 重要性と今後の課題が明確化された。

GOSAT-GW に関連する国内研究チームでは、世界初となる、同一の航空機プラットフォームからの CO₂, NO₂ 同時リモート計測を成し遂げ、衛星観測の 意義を実証するとともに解析を例証した[Fujinawa et al., 2021](図 12)。その中で、数 km スケールにおけ る燃焼由来のプルーム内の NOx が光化学平衡値か ら大きく乖離していることが示唆され、プルーム内に おける光化学プロセス解明のために、排出源近傍の 酸化気体(O₃や HOx など)を含めた包括的な観測の 必要性が示唆されるなど、さらなる課題が浮き彫りと なった。GOSAT-GW のような太陽同期軌道をもつ衛 星観測では、現地時間における同時刻の観測を一 日一度しか行われないため、GHGs/SLCFsの日内変 化を捉えることはできない点にも留意が必要である。 これらのことから、衛星観測の技術的発展は著しいも のの、その時空間的な精度や、排出量推計精度には 衛星固有の課題があり、その空間代表性の補完や日 内変化の評価には、地上観測や航空機・船舶観測と の複合的な解析・検証が必要不可欠であるといえる。

TANSO-3/GOSAT-GW をはじめとする衛星を利用 した GHG/AQ の高空間分解能観測の検証には,全 球~都市内を幅広く網羅した地上観測ネットワーク, およびそれらに加えて航空機や船舶, 可搬型の地上 測器を利用した包括的な観測キャンペーンが有効で ある。高解像度の数値モデルも合わせ,排出源等の 解析を強化できる。地上 CO2 観測網については TCCON (Total Carbon Column Observing Network: https://tccon-wiki.caltech.edu) 🕅 COCCON (Collaborative Carbon Column Observing Network: https://www.imk-asf.kit.edu/english/COCCON.php) があり, NO₂ 観測網については PGN (Pandonia Global Network: https://www.pandonia-globalnetwork.org)が最近立ち上がったが、これらを複合的 に利用して衛星データの評価・検証体制を充実させ る。キャンペーン観測では、TANSO-3/GOSAT-GW で対象とする CO₂/CH₄と NO₂に加えて, O₃や VOC, OH, PM2.5 などの関連物質や雲の観測もその対象と することが望ましい。このことにより, 先述のように km スケールのプルーム内における NO2 をはじめとした SLCFs の空間的な分布・化学・排出を総合的に把握 することが可能となる。例えば、2016年に行われた KORUS-AQ (Korea-United States Air Quality) [Crawford et al., 2021]では、韓国/オリンピックパーク などの地上計測点や,複数の専用航空機など様々 なプラットフォーム・測器を用いて,国際チームにより O₃, NOx, SOx, VOC,エアロゾルに加えて気象デー タや紫外放射強度などが総合的に観測された。この ような観測キャンペーンを我が国がイニシアチブを発 揮して推進し,GHG/AQ統合解析の点で世界を牽引 するような検証基盤を構築する必要がある。観測キャ ンペーンには,環境省の常時監視データも含めて, 地上・航空機・気球観測等を用いて検証を行うことで, TANSO-3/GOSAT-GWをはじめとするGHG/AQ統合 解析衛星データの高精度化を目指す。

3.4. 日変化・高度分布など次世代衛星ミッション目標

3.2 節で述べたサイクルに貢献できる, 脱温暖化・ 脱大気汚染を牽引する大気組成衛星観測を, 21 世 紀のSDGs達成に必要な社会的なコモン(共有財産) として提案してゆく。その先駆けとなる, 直近の TANSO-3/GOSAT-GW 計画についてはすでに述べ たが, 本項ではその先の衛星観測計画を論ずる。

まず,時間軸について観測頻度を向上できる「静 止衛星」の利用を実現したい。人間活動からの排出 日変動(ラッシュアワーなど),光化学過程の評価,生 態系の光合成による炭素吸収変化をとらえることが最 終目的である。

2006 年頃,大気化学研究会(日本大気化学会の 前身)・大気環境衛星検討委員会では,静止衛星か らの観測の重要性をいち早く認識し,紫外可視・赤 外等の波長域をカバーする,アジア静止軌道からの オゾンおよび前駆気体計測プロジェクト GMAP-Asia を構想し,2009 年には「静止大気・気象観測ミッショ ン」として JAXA のミッション定義審査を通過したが予 算等の諸事情により残念ながらプロジェクト化される ことはなかった。同時期に韓国が紫外可視センサに 絞った形での提案を進め,2020 年 2 月 GEMS の打 上に成功,アジア上空からの大気組成静止観測の 「第一幕」が開いた。我が国の研究者も GEMS サイエ ンスチームに入り,検証やデータ利用などで地域協 力を進め成果を上げる見込みである。

その後の我が国独自の大気汚染計測計画はいったん,静止観測ではなく,国際宇宙ステーション(ISS)からの計測計画などに姿を変えたが,それでも実現は遠かった。その曲折ののちに辿り着いたのがTANSO-3/GOSAT-GWで,大気汚染物質では可視バンドのNO2のみの形となったが,CO2,メタン計測と合流する形で,10年来の悲願は一部が実る形となった。

一方,静止衛星観測構想は継続している。GEMS と相補的な形で,アジアの大気微量成分を計測する ことが重要と考えられる。まずは, GMAP-Asia で十分 に検討したオゾン、CO 計測を、気象衛星「ひまわり」 10·11 号(2028 年)で気温·水蒸気の高度分布計測 の目的で搭載が有力視されているハイパースペクト ル赤外サウンダで実現してゆくことである。欧州では Sentinel 4 と相乗りとなる IRS にて静止軌道からオゾ ンと CO を赤外 9.6, 4.7µm 帯で計測する計画で [Holmlund et al., 2021], そのアジア版を目指すもの である。すでに低軌道周回衛星では、赤外 IASI と紫 外 GOME2 のオゾン計測複合によって, 高度 0-3km の対流圏オゾン量の日々の変化が捉えられ,地上観 測と同様の傾向が得られることが確かめられ, オゾン の越境大気汚染も可視化されつつある[e.g., Cuesta et al., 2018]。これを静止軌道から1時間ごとに追い かけ,排出源や光化学と結び付けて行く構想である。



図 13. 周回低軌道(左)と静止軌道(右)から, CO₂カラム 平均濃度(XCO₂, Patra et al. (2017)より)を計測する際 に、どの程度, 雲の存在(灰色)で観測が限定されるかを 表した概念図。雲マスクデータにはひまわり8号の TAOT データを利用。[宇宙航空研究開発機構(JAXA)の分野 横断型プロダクト提供サービス(P-Tree)より]

第2にCO2, CH4の日変化を静止衛星軌道からと

らえること、つまり米国 GeoCarb 計画のアジア版を狙 う。GeoCarbではすでにフィージビリティ検討が進み、 近赤外・短波長赤外での CO2 計測については,8km 四方程度の水平分解能で SNR 500 程度を達成し <0.3%,1 ppmの精度要求を達成しうると考えられてい る[Polonsky et al., 2014]。科学的には地表面計測の カバレッジを上げることが最大のメリットである。周回 軌道上の OCO-2 による CO2 観測では,1 度のスキャ ンでカバーできるのは非常に限られた空間範囲で、1 年間データを重ね合わせても排出箇所を特定するの は容易ではない。最新の低軌道衛星, TROPOMIの メタン, GOSAT-GW 計画での CO2 では, 面的に連続 な計測が 1~3 日に1度可能となるが,雲で計測でき ない領域も多く, CO2 高濃度域は隠されてしまう場合 も多い。それに対し、静止軌道から1時間ごとの計測 を一日10回行えば、雲に覆われ1日に一度も観測 できない領域は約半分に減り,東アジアの計測ドメイ ン平均で2倍の情報が得られ、高濃度域も検出しや すくなる(図 13)。関東冬季のような晴天域では観測 頻度が 9 倍にも達する地点もあり、日変化観測が可 能となる。生態系の光合成や呼吸のサイクル、ラッシ ュアワーなどの人間活動のサイクルをとらえ,それら の寄与分離を目指す。

3 点目として, 現在 GEMS が約 7km 四方での計測 を実現させている NO₂ 計測を 1km 格子まで水平解 像度を高め, 静止衛星からの排出量変化監視能を 大幅に向上させることも有意義である。実際, 積分時 間を増すなどによりこの高解像度化は可能と考えら れる。NOx, オゾン, CO などの主要な濃度計測値を 数値モデルへデータ同化することにより, 周回衛星 で一日 1 度のデータを基にしたこれまでの場合と比 較して, 化学過程や排出量の解析を飛躍的に向上 することができ, さらには両者の結び付きを, 非線形 性の壁を乗り越えた形で解明することができる。

メタン観測については世界的に進展が著しいため 参考として本段落に特記する。カナダの GHGSat シリ ーズ [Varon et al., 2018, 2019]や米国の COOL [CEOS AC-VC, 2018]など, 民間企業の商用衛星によ るCH4のポイントソース観測も行われるようになってい る。これらの超小型衛星によるポイントソース観測は、 従来の低軌道衛星によるモニタリング重視の観測や 新たに目指す静止衛星による定点観測に変わるもの ではないが,大規模発生源や複数の発生源が混在 する領域での大気 CH4 濃度の高精度観測では大い に活用できるであろう。また, 2027年に打ち上げが計 画されている MERLIN は、衛星搭載差分吸収ライダ ーであるため季節・緯度帯・昼夜を問わず地表付近 の CH₄を高精度に観測することができると期待され, さらに観測地方太陽時6時と18時の太陽同期軌道 が検討されていることから、従来の 10 時, 13 時の受 動型衛星センサのデータとも組み合わせて, CH4の 日内濃度変動という新たな情報が得られる可能性が ある[Ehret et al., 2017]。

こうした極軌道衛星,静止衛星,そして ISS といっ た低軌道プラットフォームや,近年,商業ベースでの 打ち上げも見られる小型衛星といった観測プラットフ ォームをいかに最大限活用し,科学的に有意義な大 気組成衛星観測とし,脱温暖化・脱大気汚染といっ た大気化学の二大チャレンジの達成に結びつけるか は,大気化学コミュニティが挑戦すべき課題といえる。

しかしながら、大気組成観測を含む地球観測衛星 は、多くの場合、多額の費用や多くの人的資源を必 要とする巨大国家プロジェクトであり、それゆえ、いか に地球規模の環境問題解決がミッションに掲げられ ているといえども、常に科学的側面が優先されるわけ ではなく、納税者への還元といった国家としての都合 も時として優先される。例えば、先述の GEMS はアジ アの上空を観測する静止衛星であり、東アジアから 南アジアまでが観測範囲に入っているものの、残念 ながら、観測範囲の東端に位置する日本は午前 11 時頃までの観測データ、西端に位置するインドは午 後から日没までの観測データが公開されているのみ である。これは、技術的な制約もあるが、韓国の大気 汚染を監視するという目的に沿う運用がなされている ためである。こうしたギャップが生じることを防ぎ、地 球規模課題の解決に向けて,衛星観測が貢献する 科学的成果を最大限出せるよう,国際的な連携を常 にとりつつ衛星観測事業を推進することは重要であり、 科学者が果たしうる役割の一つである。CEOS AC-VC(地球観測衛星委員会 大気組成バーチャルコン ステレーション、https://ceos.org/ourwork/virtualconstellations/acc/)はそうした国際連携を深めるため に良い場であり、温室効果ガス・大気質・対流圏オゾ ン・エアロゾルといった個別要素について科学者の 連携が進められ、ホワイトペーパー等の文書としても 公開されている。また,衛星観測から得られる科学的 成果を,いかに国際的な脱温暖化・脱大気汚染の政 策に活かすか,といった点でも科学者の国際連携と それを基にした多方面へのアウトリーチは欠かせな いといえる。

3.5. 他の衛星ミッション検討と方向性

次に静止衛星以外による大気微量成分(長・短寿 命種両方)の衛星観測について,既存の衛星観測と 今後の計画,展望について記述する。まず,高層の 微量気体成分観測の歴史を簡潔に記述する(成層 圏・中間圏編も参照のこと)。1980年代, 南極のオゾ ンホールの発見と同時期に高層大気のオゾンを中心 とした微量気体観測が盛んとなる (LIMS や SAGE-I, SAGE-II)。1991 年にアメリカの UARS 衛星の HALOE, MLS により高層大気の多成分微量気体の 鉛直分布の limb 観測が開始,物質輸送の特に鉛直 輸送の議論が可能となった。これにより大気化学だけ でなく力学過程の定性的な描像を描くことが可能とな った。中でも成層圏の南北(Brewer-Dobson)循環場 の可視化(Tape recorder signal [Mote et al., 1996] と しての)が世界を驚かせた。 続いて 2000 年代半ばに NASA の A-Train シリーズの Aura 衛星 と Aqua 衛 星の搭載測器 AIRS, MLS, OMI, HIRDLS 等によっ て,大気微量成分の中部対流圏から中間圏までの 鉛直分布観測が可能となった。日本でも ADEOS 衛 星(1996 年)と ADEOS-II 衛星(2003 年)の ILAS, IMG や ILAS-II による高緯度極域の大気微量成分 の観測がなされた。また 2002 年にスウェーデンの Odin/SMR 衛星, 日本の ISS 搭載の JEM/SMILES (2009 年)では, これまで主流であった可視紫外, 赤 外, マイクロ波の観測波長域から, サブミリ波, テラへ ルツ帯の観測域に進展し, 得られる微量成分と高度 域が増えた。その背景で技術的進歩もうかがえる。 SMILES は太陽非同期のためオゾン化学過程の日 変化の特徴を捉えることに成功している[Sakazaki et al., 2013]。さらに カナダの SCISAT-1 衛星の ACE-FTS による FTS 測器を用いた太陽掩蔽観測による高 鉛直分解能, 高精度観測も実施されている。

現在,高層大気の微量気体成分観測は Aura MLS, ACE-FTS のみが継続しているだけである。 ESA による Sentinel シリーズから Sentinel-5, 5p が打 ち上げ,計画されているが,主に対流圏の微量成分 観測である。Aura 衛星は 2004 年打ち上げから間も なく20年が経つ。これらの衛星測器の後継機がいま だ計画されておらず,これまでの高層大気の微量成 分観測の継続性や今後の気候変動のモニタリングと いう観点から高層大気の微量気体成分観測を主目 的とした衛星計画が喫緊の課題といえる。その一方 で,時代は,気候変動,大気汚染問題等,より人間 社会・生活に直結する課題を解決するための衛星観 測が求められ,対流圏下層の大気汚染関連物質の 衛星観測計画はにぎわっている。しかし最近,中間 圏を含めた超高層大気の観測データの蓄積から対 流圏や成層圏と超高層大気の現象を関連付ける研 究も注目を集めており、大気の上下結合を意識した 統一的な観測,および数値実験が今後活発になるこ とが予想される。

主に軌道衛星は静止衛星に比べ,時間分解能が 悪く,短寿命物質の監視には不適切である。その一 方で対象物質の高度分布を詳細に得ることができる というメリットがある。今後,相補的に互いの長所を有 機的に観測する仕組みも必要と考えられる。Aura 衛 星のような Limb, Nadir 観測が同時に行える大型衛 星計画も考えうる解かもしれない。

日本国内では,2012 年頃より将来の地球観測衛 星計画に関する研究者レベルの議論が継続的に行 われてきた(例として,2013 年に設立された25 の関 連学会が参加する宇宙関連タスクフォース会議リモ ートセンシング分科会;TF)。その中で,特に人工衛 星による地球観測の現状,科学コミュニティの構築や 衛星データの利活用等が,日本学術会議の地球惑 星科学委員会地球・惑星圏分科会において,2017 年「我が国の地球衛星観測のあり方について」

http://www.scj.go.jp/ja/info/kohyo/pdf/kohyo-23-(t247-3.pdf)という提言がまとめられている。このような 背景から, 2018年よりTF 分科会において, 将来の衛 星ミッションを公募し、今後の衛星計画を提案してい く方針である。これまで 20 数件の衛星計画が提案さ れている(2021年8月時点で第2回公募の審査中)。 この中で、高層大気をlimbで観測する衛星として「全 大気圏衛星観測-超電導サブミリ波リム放射サウンダ (SMILES-2)」と「高層大気の化学・力学場の動態把 握のためのFTS 衛星ミッション」がある。SMILE-2は JEM/SMILE の後継機であるが,対流圏界面高度か ら下部熱圏(20~150 km)の温度,風,大気成分(オ ゾン,水蒸気,微量成分)を同時に高鉛直分解能 (2.5 km;観測対象による)で観測し, 成層圏内のオゾ ン化学の定量的理解に加え,中層大気と宇宙領域 の遷移領域である超高層大気内の電磁気的エネル ギーの役割を明らかにすることを目的としている。一 方,後者の高層大気の FTS 観測は, ACE-FTS の後 継機に近く、太陽掩蔽法で高鉛直分解能は、1.5~4 km で対流圏中層から下部熱圏(8~100 km)の多種 類の大気微量成分の観測をする。特に GHGsやオゾ ン化学に関連する成分(CO₂, CH₄, N₂O, H₂O, O₃, CFC-11, CFC-12, CH₃Cl等)をモニタリングする。この ことで,成層圏化学のより詳細な理解に加え,オゾン 層を介した成層圏から対流圏への気候変動の影響 の評価が可能となる。また中層大気内の CO2 濃度の

把握により,成層圏への定量的な流入量が明らかとなり, CO₂のミッシングシンクを減らし,より正確な炭素 収支を求めることが可能となる。さらに水蒸気同位体を使用した天気予報の精度の評価を推進し,極端 なイベントの予測精度が向上することが期待される [Toride et al., 2021]。

先にも記述したが、今後、観測技術および数値モ デルの開発の進展により,対流圏から低軌道衛星高 度(~数100 km)までを統一的に扱う研究が増えると 見込まれる。その際に,同一精度で広高度範囲を高 鉛直分解能で観測できる衛星データによる実証,検 証作業が不可欠と考えられる。これまでは圏を跨ぐ研 究(特に対流圏/成層圏/中間圏(中層大気)と熱圏/ 電離圏/磁気圏(超高層大気))はあまりなされてこな かったし、数値モデルもそれに耐えうる仕様となって いない。特に圏を跨ぐ際に、物理的な圏間の性質の 違いや力学場を駆動している要因の違い, 圏を跨ぐ 物質量の定量的評価等を考慮した数値モデルの改 良とその検証が急がれる。今後,計算機技術および 数値モデルの発展により,これら圏を跨ぐ実験が可 能となり,相互作用が気候変動へ与える影響の理解 が進化すると期待される。

さらに衛星観測と数値モデルの融合として、データ 同化技術が増々重要となってくる。データ同化技術 は現在の気象・気候研究には必要不可欠なツール であり、今後もより依存関係は増していくだろう。デー タ同化の発展には、数値モデルの改良と同時に、衛 星データの高品質、高時間空間分解能が求められる ため、相互の長所短所を補うべく、相補的に進展が 期待される。

ここまでは、官主導の大型衛星観測を紹介してき たが、近年では、民間による宇宙ビジネスが活発化し ており、その利用可能性の検討は重要である。2020 年現在、宇宙の軌道上にある地球観測衛星は906 機程度であり、そのうち、地球科学を目的とした政府 系衛星は20-50 機程度とされている。商用小型衛星 の利用により、打上げの機会は拡大する。現在の商 用小型衛星の主流は、光学や能動電波を用いた地 球画像観測であり、「見えない物質」である大気物質 の観測はこれからの分野である。しかし、例えばメタ ン観測などはエネルギー関連ビジネスに直結するた めに注目を浴びており、民間企業にとって独創的な 観測はその企業の強みとなるため、産業として成り立 つ観測に大気化学が積極的に関与してゆくことも一 つの方向性である。日本では、Axelspace や Synspectiveなどのベンチャー企業が衛星の製造から 打上げ、データ処理や配布まで一貫した取組を行っ ており、今後の連携が期待される。

4. 地球システム科学・行政・社会貢献

第3節までに化学過程・排出量に関する新たな大 気化学的な知見を専門的な大気化学輸送モデルに 組み込み,化学・輸送・気象等を複合したオゾン等の 大気汚染プロセス診断を進め理解を高めることの重 要性を述べた。また,オゾン生成制限因子の特定と 地球温暖化緩和について,政策決定者を支える科 学的知見提供と社会貢献の重要性についても述べ てきた。本節ではさらに,専門毎や科学と社会の垣 根を越えて,地球システムモデルや天気・天候予測 を行う数値予報モデルへ大気化学的知見を実装・応 用し,また健康影響を可視化して,関連分野や社会 での実用を目指すことの重要性について述べたい。

4.1. 現業数値予報モデル・地球システムモデルの向 上

地球システムモデル (ESM) は、大気・海洋・陸域に おける物理現象を中心に取り扱う気候モデルを核と して、さらに大気化学/エアロゾル/炭素循環過程等を 組み込んだ数値モデルであり、SLCFs と気候の間の 多様な相互作用についても包括的に取り扱っている。 それ故 ESM は、SLCFs の温暖化への寄与や、温暖 化が大気汚染物質へ及ぼす影響などについて統合 的に理解し、且つ定量的評価を行う上で必須な技術 基盤となっている。 なお、温暖化が大気汚染物質へ及ぼす影響につい ては 2.4 節で一部触れたが、汚染地域においては温 暖化による気温上昇の効果のみでも反応速度が増し て夏季地上オゾンが増加する、いわゆる「気候のペ ナルティー」が生じることが示唆されている[*IPCC*, 2013, 2021]。陸・海を介した気候フィードバックとして は、温暖化とともに上昇すると考えられる陸域植生か らの炭化水素放出を通じたオゾン生成、海洋からの 硫化ジメチル (DMS) 放出変化、森林火災による大 気汚染物質等の放出 [*Tanimoto et al.*, 2015; *Patra et al.*, 2017]の加速、永久凍土の融解からのメタン等



図 14. メタン以外の SLCFs エミッション削減による気候と 大気質への影響。Allen et al. [2020] から引用。棒グラフ は、5つの ESMs の CMIP6 将来予測実験結果に基づく 2015-2055 年の各トレンドを示している。(a)地上気温 [K/decade], (b)日最高気温 [K/decade], (c)降水量 [mm/day/decade] , (d) 日 最 大 降 水 量 [mm/day/decade], (e)日降水量が 1mm より小さい日の 継続日数 [days/year/decade], (f)有効放射強制力 [W/m²/decade], (g)地上 PM₂₅ 濃度 [µg/m³/decade], (h)地上オゾン濃度 [ppb/decade]。赤(青)色が弱い(強 い)大気汚染物質排出の規制を行なう将来シナリオ SSP3-7.0 (SSP3-7,0-lowNTCF) に基づく結果で,黒色は その実験間の差。棒の中心はマルチモデル平均値で、 棒の長さは 95%信頼区間を表す。棒グラフには、図中の 地図で色分けされた 12 の領域平均のトレンドと共に,陸 域全体("L"), 北極("A"; 60-90N), 北半球中緯度("N"; 30-60N), 熱帯("T"; 30S-30N), 南半球中緯度("S"; 60-30S), 全球("G")で平均したトレンドも示す。

放出増加の可能性を通じたフィードバックなどがあり, それらの効果を正しく評価することも重要である。

最新の結合モデル相互比較プロジェクト CMIP6 [e.g., Eyring et al., 2016] においても,長寿命温室効 果ガスだけでなく SLCFs エミッション削減による効果 を定量的に評価するための実験 [Collins et al., 2017] が世界の ESM によって実施されている。Allen et al. [2020, 2021] では,大気汚染物質排出規制に ついて異なる将来予測シナリオに基づいて行った実 験から,メタンを除いた SLCFs の排出削減では想定 どおり大気質は改善する一方,正味で冷却効果を持 つエアロゾルの減少によって温暖化を加速させてし まうことを示した(図 14)。しかし,これに加えメタンの 排出も同時に削減すると,この温暖化の加速を相殺 することが出来,且つ大気質の更なる改善(地上オゾ ンの減少)につながることを示した。

こうした世界の ESM による CMIIP6 実験の結果は IPCC 第 6 次評価報告書においても多数引用され重 要な科学的知見を与えている [*IPCC*, 2021]。気候変 動予測の基盤となる ESM の高度化(不確実性の低 減)とその不確実性の評価は, 今後も重要な課題とな る。

気候変動予測よりも時間スケールが短い気象/季 節(数日から数ヶ月程度)予測においても、大気化 学・エアロゾル過程の持つ重要性を理解・評価し、こ れらの過程を適切に予測技術に取り入れることで、 数日先までの化学天気予報の向上を図ることは、社 会への知見還元となる。気象庁では、地球システム モデルを黄砂や紫外線予測に活用している。また、 物質濃度そのものの分布の予測だけでなく、気象・ 放射場の精度向上を図る取り組みが、世界の気象予 報センターや研究機関等で行われている。例えば Benedetti and Vitart [2018]では、エアロゾル分布を気 象場と共に予報しその放射効果を考慮することで、 特に北半球の春/夏季における季節予測精度が向上 する可能性を、ヨーロッパ中期予報センター (ECMWF)の予測システムを用いて示している。アメ リカ海洋大気庁(NOAA), ECMWF, 気象庁等の現 業予測システムでは、データ同化手法を用いて求め たオゾン解析値を,気象予測に重要な初期値の精度 向上等のために活用している [e.g., Dragani et al, 2018]。また Coopmann et al. [2020] は, Metop 衛星 搭載のハイパースペクトル赤外サウンダ IASI のオゾ ンチャンネルによる計測と他の赤外チャンネルによる 計測を個別に同化するのではなく、まとめて同化する ことにより、オゾンに加えて気温や比湿の初期値の精 度がより向上することを示すなど(大気環境予測と気 象予測のシナジー),近年では化学物質の衛星観測 情報を効果的に活用した予測技術の開発が盛んに なっている。このように、大気化学・エアロゾル過程の 適切な取り扱いや,化学物質の観測情報の効果的 な活用は気象/季節予測精度向上の鍵の一つとして 認識され, 重要な研究・開発課題となっている [e.g., Dragani et al, 2018].

4.2. 健康影響と社会情報発信

本節では、SLCFs がもたらす健康被害と、それに 対する一般市民の認知度向上について取り上げる。 PM_{2.5} や対流圏オゾン、およびそれらの前駆物質は、 人間や農作物等の生物に直接的に被害を与えること が長年の疫学研究等を通して知られている [e.g., Ueda et al., 2010]。2019年の大気汚染による世界の 早期死亡者数は約 667万人(屋外大気汚染によるも のは445万人、室内大気汚染は222万人)である。こ れは同年の交通事故による死亡者数の約5倍に相 当し、高血圧、タバコ、不健康な食習慣に次いで4番 目に高い死亡リスクに挙げられている [HEI, 2020]。 また2016年のOECDの報告書によれば、ほとんどの OECD 加盟国は2060年に向けて大気汚染による死 亡者数が減少されると予測される中で、日本は約1.5 倍に増加すると予測されている [OECD, 2016]。

この危機的状況に対して、大気汚染に対する社会の認知度は国や地域によって大きく異なり、日本も決して進んでいるとはいえない。その原因の一つとして、

大気汚染による健康被害は、喘息のようにすぐに発症するものだけではなく、長期的な暴露により肺がんや COPD 等を引き起こし重症化する例もあり、自覚しにくいということが考えられる。

大気汚染の社会認知度について、すでに認知度 が高い地球温暖化による気候変動を例に考察する。 2020年8月に旭硝子財団が実施した日本人の環境 危 機 意 識 調 査 (https://www.afinfo.or.jp/ed_clock/jpsense_result.html)において、気 候変動は日本国内における環境問題として危機的な 状態にあると考える項目として 41%と最も多かった。 この理由として、「温度」という非常に身近な判断基準 となる物理量が存在すること、また、集中豪雨等の災 害が起こることで気候変動が実生活に直接的に影響 していることを自覚しやすいこと等が挙げられる。つま り、温暖化による変化がはっきりと見える化されている ことが、高い認知度に繋がると考えられる。

大気汚染による健康被害の認知度を向上させ,適 切な情報発信を促していくためには,地球温暖化の 「温度」に相当する判断基準となる物理量の確立が 必要である。理想的には,温度計と同等なレベルの 頻度と密度による大気汚染物質の観測と将来予測が 望ましい。この実現のためには,3章で紹介したような 地上観測と衛星観測を統合した観測ネットワークと, それら観測データを取り入れたモデル同化による高 精度なシミュレーション予測が必要である。また,温 度計のように簡便かつ身近に大気汚染物質を測定 できる小型センサの普及も,観測ネットワークの充実 だけでなく社会への認知度の向上という意味でも有 効である。

また,大気汚染は温度と異なり,PM_{2.5} やオゾン, NO₂ 等の複数の効果が異なる大気汚染物質が存在 する。大気汚染では個別の物質ごとの大気中濃度が 最も正確な指標となるが,一般市民には多くの物質 の違いを理解すること自体に大きな障壁がある。大 気汚染による健康被害を定量化する方法として,世

Index	Formula	Country / City	Reference
AQI Air Quality Index	$AQI = Max{IAQI_i}$	US	US EPA, Air Quality Index, (2014).
	$\begin{split} & \mathrm{IAQI}_{i} = \frac{\mathrm{I}_{\mathrm{Hi}} - \mathrm{I}_{\mathrm{Lo}}}{\mathrm{BP}_{\mathrm{Hi}} - \mathrm{BP}_{\mathrm{Lo}}}(\mathrm{C}_{i} - \mathrm{BP}_{\mathrm{Lo}}) + \mathrm{I}_{\mathrm{Lo}} \\ & (\mathrm{Scale:}~\mathrm{0-300}) \end{split}$	China	Hu et al., Environmental International, 84, 17-25 (2015).
		Taiwan	Cheng et al., Atmospheric Environment, 38, 383- 391 (2004).
		Europe	Kyrkilis et al., Environmental International, 33, 670-676 (2007).
AQHI Air Quality Health Index	$AQHI = \frac{10}{c} \sum_{i=1}^{N} \left[e^{\beta[i]x[i]} - 1 \right]$ (Scale: 0 - 10)	Canada	Stieb et al., Journal of Air & Waste Management Association, 58(3), 435-450 (2008).
		Hong Kong	Wang et al., Atmospheric Environment, 76, 52-58, (2013).
CII Clean alr Index	$CII = 1 - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \frac{x[i]}{s[i]}$	Japan (Proposed by NICT)	Sato et al., Geoscience Communications, 3, 233-247, (2020).
	(Scale: 1 – 0)		

表 2. 世界で使用されている大気質指数の例

界の様々な国や地域によって独自に定義された指数(一般に大気質指数と呼ばれる)が使用されているが、世界標準となる指数は存在しない。後述する大気質指数は、各国や地域の風土や特徴の上に最適化されているため、世界共通の指数として使用してよいかは議論が必要である。世界保健機関(WHO)は、大気汚染物質毎に環境基準 [WHO, 2005] を定めているが、大気質指数のような指数化は行っていない。

表2に代表的な大気質指数を挙げる。世界で初め て提唱され,現在も最も普及している指数が,アメリカ の Air Quality Index (AQI)である[US EPA, 2014]。 AQI は 0 から 300 までのスケーリングであり, AQI が 0 の場合が大気汚染によるリスクが 0 の状態, 300 以 上になるとリスクが危険なレベルに達していることを意 味する。AQI の定義式の特徴としては,考慮される各 大気汚染物質の濃度に対して設けられた閾値に従 って,濃度に対する健康リスクを数値化(Individual AQI, IAQI)する。最終的な AQI の値は,全ての大気 汚染物質に対する IAQI の値の中で最大の値を採用 する。中国や台湾,ヨーロッパでは,この AQI の閾値 や大気汚染物質の種類を最適化して定義したものを 使用している [Hu et al., 2015; Cheng et al., 2004; Kyrkilis et al., 2007]。カナダや香港では,日々の大 気汚染物質の観測データと死亡者数や救急搬送者 数等の疫学データを時系列解析し、大気汚染による 健康リスクを0から10までのスケーリングで定量化さ れた Air Quality Health Index (AQHI)が使用されて いる。AQHIの算出では、ある確率に対する事象の発 生数に用いられるポアソン分布が仮定され、各大気 汚染物質濃度に対する回帰係数から相対リスク値を 計算している。

2020年に日本の大気汚染物質の観測データを用 いた検証とともに提案された Clean alr Index (CII)は, AQI や AQHI とは異なり,各大気汚染物質濃度を環 境基準値で規格化した上で平均し,値が高い方が良 いという直感に沿うために,その平均値を1から引くと いう非常にシンプルな定義式である [Sato et al., 2020]。CII は国民が,小学生でも、「直感」で分かる 指標ということが最大の特徴である。また、CII は、使 用する環境基準によって、例えば、日本の場合は環 境省が定める大気汚染に関する環境基準 (https://www.env.go.jp/kijun/taiki.html)、グローバル に用いる場合はWHO が定める閾値 [WHO, 2005; 2021]を用いることで、原理上、対象地域を最適化す ることが可能である。

世界標準となる大気質指数を確立するためには, それらの定義式を比較することは必須である。しかし, 大気汚染による健康被害の定量化における Groundtruth の設定が困難であることから,大気質指数の定 義式を定量的に比較した研究例は少ない。Sato et al. [2020]は観測値とモデル値から導出された指数を比 較するという方法で CII と AQI を比較し,モデル値に 適用する場合の CII の有用性を示した。これは,モデ ルがある物質を過大評価した場合に, AQI では考慮 される全ての IAQI の最大値を取るためにそのバイア スが強く出てしまうが, CII の場合は全ての大気汚染 物質の影響を平均により包括的に評価するため,部 分的に相殺され,観測とモデルの差を用いた大気 質指数の定義式の比較方法は,指数に対する大き な社会ニーズである大気汚染予報への適用という意味でも非常に有効な手段である。

大気汚染による健康被害の認知度を向上するた めには、大気汚染物質の時空間的に稠密な観測ネ ットワークと高精度なシミュレーション予測がまず必要 であり、さらにそのデータを地球温暖化の「温度」に 相当する誰にでも理解できる基準を用いて適切に情 報発信することが必要である。世界共通の大気質指 数の確立のためには、大気質指数の定義式やその 比較方法等、依然として様々な課題がある。WHOの ような国際組織がトップダウンで定義するのが最も早 道かもしれないが、まずは、世界各国の現場の研究 者や民間事業者によるボトムアップによる議論を進め、

究極のゴール は何か。	 ・光化学反応・大気輸送・沈着等の諸プロセスを方程式で表現でき,排出量や境界条件が与えられれば,大気微量ガス成分群の濃度時間発展や収支を将来予測できること。各プロセスの役割を定量的に理解できること。 ・濃度変動の原因を排出量変化に結び付けて把握でき,フィードバックを含め各成分による短寿命気候強制因子(SLCFs)としての気候変動への寄与や健康影響を定量化でき,緩和策を提案できること。 ・物理および化学等の法則に基づき,精度のよい化学天気予報を社会に発信できること。
この 10 年での 世界的な動向 や日本での研 究の強み	・世界的に,衛星観測や高精度現場観測・標準化が進展し,大気成分濃度情報の時空間的な カバレッジが大幅に向上し,観測と数値モデルの統合化が進んだ。 ・日本の強みとしては,東アジア広域オゾン・PM2.5大気汚染の原因把握,OHラジカル反応性 や不均一反応取り込み係数の評価,同位体などからのプロセス知見,複数の地球システムモ デル開発,大気化学輸送モデルとデータ同化の進展,GOSAT等で培った衛星観測解析技 術,排出インベントリの高度化がある。
現在の重要な ギャップ	 ・大気化学の心臓部となる OH ラジカル反応系の理解不足 ・オゾン化学の非線形性と生成速度制限因子の空間分布の理解不足 ・大気組成変化と排出との因果関係定量化,排出インベントリ/削減施策の迅速評価が不十分 ・向上した衛星観測でも高度分布情報(成層圏含む),日変化情報が得られない ・突発事象予測のための早期検出観測情報の不足
それらを踏ま え,今後10年 の研究をドライ ブする key question or 作 業仮説	・OH 反応系の理解不足は亜硝酸, ハロゲン類, 不均一反応, 揮発性有機化合物などで解消 し, 全球 OH 量推定における方法間のギャップ(半球間勾配, トレンド)は埋まるか? ・キロメートル級の水平分解能を備え, 連続的な面分布を計測できる衛星観測システムや温室 効果気体(GHG)-大気質(AQ)の統合解析は, オゾン化学の非線形性・生成制限因子の把握 や, 重要な排出源の評価を格段に進展させるか? ・地球温暖化による各物質へのフィードバック等の理解も向上させて, 脱温暖化などの意思決 定に科学エビデンスを与えられるか? ・数値モデルへのデータ同化の対象に, アンモニア, VOC などを NOx 等に加え総合化する と, オゾン, PM _{2.5} 予測等が向上するか(気候変動・健康問題に加えて食糧問題へも知見を提 供してゆけるか)? ・大気化学と気象・地球システムとの相互作用の理解向上や, 鍵となる観測情報の取り込みに より, 化学天気予報・地球システム将来予測だけでなく, 気象の現業数値予報モデルが向上で き, 社会に有益な情報を与えられるか?
主な連携相手	IGAC, iCACGP, COSPAR, CEOS, SPARC

表 3. 本稿で述べた短寿命気候強制因子(SLCFs)の排出・化学過程・濃度・影響のリンクに関するサマリー。

世界にもっとも広く浸透しうる指標を作ってゆくことも 有意義である。

5. おわりに

本稿で記述した具体的な内容をまとめると表3のようになる。新たな衛星観測などを核にし,現場観測・数値モデル解析・実験・開発などを有機的に連携して進める必要があり,研究者同士の連携度の向上も重要な課題である。基礎科学の構築にも引き続き重点を置くほか,社会への情報発信も重要である。脱温暖化・カーボンニュートラルの目標は間近に迫っており,社会が必要とする科学エビデンスをタイムリーに提供できる仕組みづくりも重要である。

参考文献

- Abbatt, J. P. D., A. K. Y. Lee & J. A. Thornton (2012), Quantifying trace gas uptake to tropospheric aerosol: recent advances and remaining challenges, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 6555–6581, doi:10.1039/c2cs35052a.
- Acker, K. et al. (2006), Strong daytime production of OH from HNO₂ at a rural mountain site, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L02809, doi:10.1029/2005gl024643.
- 秋元 肇 (2014), 大気反応化学, 朝倉書店, 432pp.
- Akimoto, H. et al. (2019), Comparison of surface ozone simulation among selected regional models in MICS-Asia III – effects of chemistry and vertical transport for the causes of difference, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 603–615.
- Akimoto, H. et al. (2020), Discrepancies between MICS-Asia III simulation and observation for surface ozone in the marine atmosphere over the northwestern Pacific Asian Rim region, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 15003–15014.
- Alexander, B., J. Savarino, N. I. Barkov, R. J. Delmas & M. H. Thiemens (2002), Climate driven changes in the oxidation pathways of atmospheric sulfur, *Geophys. Res. Lett.*, 29, 1685.
- Allen, R. J. et al. (2020), Climate and air quality impacts due to

mitigation of non-methane near-term climate forcers, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 9641–9663, doi:10.5194/acp-20-9641-2020.

- Allen, R. J. et al. (2021), Significant climate benefits from nearterm climate forcer mitigation in spite of aerosol reductions. *Environ. Res. Lett.*, 16(3), doi:10.1088/1748-9326/abe06b.
- Beirle, S. et al. (2019), Pinpointing nitrogen oxide emissions from space, *Sci. Adv.*, 5, eaax9800.
- Benedetti, A. & F. Vitart (2018), Can the direct effect of aerosols improve subseasonal predictability?, *Mon. Weather Rev.*, 146, 3481–3498, doi:10.1175/MWR-D-17-0282.1.
- Brown, S. S. & J. Stutz (2012), Nighttime radical observations and chemistry, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 6405-6447, doi: 10.1039/C2CS35181A.
- Cao, H. et al. (2018), Adjoint inversion of Chinese non-methane volatile organic compound emissions using space-based observations of formaldehyde and glyoxal, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 15017–15046.
- Cao, H. et al. (2020), Inverse modeling of NH₃ sources using CrIS remote sensing measurements, *Environ. Res. Lett.*, 15, 104082.
- Carpenter, L. J. et al. (2013), Atmospheric iodine levels influenced by sea surface emissions of inorganic iodine, *Nat Geosci*, 6, 108-111.
- CEOS AC-VC (2018), A constellation architecture for monitoring carbon dioxide and methane from space, version 1.2, 11 Nov.
- Chance, R. J. et al. (2019), Global sea-surface iodide observations, 1967-2018, *Sci Data*, 6, 286.
- Cheng, W. L. et al. (2004), Revised air quality index derived from an entropy function, *Atmos. Environ.*, 38, 383-391.
- Collins, W. J. et al. (2017), AerChemMIP: quantifying the effects of chemistry and aerosols in CMIP6, *Geosci. Model Dev.*, 10, 585–607, doi:10.5194/gmd-10-585-2017.
- Cooper, P. L. & J. P. D. Abbatt (1996), Heterogeneous interactions of OH and HO₂ radicals with surfaces characteristic of atmospheric particulate matter, *J. Phys.*

Chem. 100, 2249-2254.

- Coopmann, O., V. Guidard, N. Fourrié, B. Josse, & V. Marécal (2020), Update of Infrared Atmospheric Sounding Interferometer (IASI) channel selection with correlated observation errors for numerical weather prediction (NWP), *Atmos. Meas. Tech.*, 13, 2659–2680, doi:10.5194/amt-13-2659-2020.
- Crawford, J. H. et al. (2021), The Korea–United States Air Quality (KORUS-AQ) field study, *Elementa: Science of the Anthropocene*, 9(1), doi:10.1525/elementa.2020.00163.
- Cuesta, J. et al. (2018), Transboundary ozone pollution across East Asia: daily evolution and photochemical production analysed by IASI+GOME2 multispectral satellite observations and models, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 9499– 9525, doi:10.5194/acp-18-9499-2018.
- Dentener, F. J. & P. J. Crutzen, (1993), Reaction of N₂O₅ on tropospheric aerosols: Impact on the global distributions of NOx, O₃, and OH, J. Geophys. Res.-Atmos., 98, 7149–7163.
- Dragani, R. et al. (2018), Atmospheric composition priority developments for numerical weather prediction, ECMWF Technical memorandum, 833, doi:10.21957/5e0whui2y.
- Ehret et al. (2017), MERLIN: A French-German space lidar mission dedicated to atmospheric methane, *Remote Sens.*, 9, 1052, doi:10.3390/rs9101052.
- Elguindi, N. et al. (2020), Intercomparison of magnitudes and trends in anthropogenic surface emissions from bottom-up inventories, top-down estimates, and emission scenarios, *Earth's Future*, 8, e2020EF001520.
- Eyring, V. et al. (2016), Overview of the Coupled Model Intercomparison Project Phase 6 (CMIP6) experimental design and organization, *Geosci. Model Dev.*, 9, 1937–1958, doi:10.5194/gmd-9-1937-2016.
- Fiore, A. M. et al. (2009), Multi-model estimates of intercontinental source receptor relationships for ozone pollution, J. Geophys. Res., 114, D04301, doi:10.1029/2008JD010816.
- Fu, D. et al. (2019), Direct retrieval of isoprene from satellite-

based infrared measurements, Nat. Commun., 10, 3811.

- Fujinawa, T. et al. (2021). First concurrent observations of NO₂ and CO₂ from power plant plumes by airborne remote sensing, *Geophysical Research Letters*, 48, e2021GL092685, doi:10.1029/2021GL092685.
- Gaudel, A. et al. (2018), Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day distribution and trends of tropospheric ozone relevant to climate and global atmospheric chemistry model evaluation, *Elementa: Science of the Anthropocene*, 6, 39, doi:10.1525/elementa.291.
- George, I. J. et al. (2013), Measurements of uptake coefficients for heterogeneous loss of HO₂ onto submicron inorganic salt aerosols, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 12829-12845, doi:10.1039/C3CP51831K.
- Gershenzon, Y. M., V. M. Grigorieva, A. V. Ivanov & R. G. Remorov (1995), O₃ and OH sensitivity to heterogeneous sinks of HOx and CH₃O₂ on aerosol particles, *Faraday Disuss.*, 100, 83-100.
- Geyer, A. et al. (2003), Nighttime formation of peroxy and hydroxyl radicals during the BERLIOZ campaign: Observations and modeling studies, J. Geophys. Res.-Atmos., 108, 1–16.
- Griffin, D. et al. (2019), High-resolution mapping of nitrogen dioxide with TROPOMI: First results and validation over the Canadian oil sands, *Geophysical Research Letters*, 46, 1049–1060, doi:10.1029/2018GL081095.
- Griffiths, P. T. et al. (2021), Tropospheric ozone in CMIP6 Simulations, Atmos. Chem. Phys., 21, 4187-4218, doi:10.5194/acp-21-4187-2021.
- Ha, P. T. M., R. Matsuda, Y. Kanaya, F. Taketani & K. Sudo (2021), Effects of heterogeneous reactions on tropospheric chemistry: a global simulation with the chemistry–climate model CHASER V4.0, *Geosci. Model Dev.*, 14, 3813–3841.
- Hattori, S. et al. (2021), Isotopic evidence for acidity-driven enhancement of sulfate formation after SO₂ emission control, *Sci. Adv.*, 7(19), eabd4610.
- Hayashida, S., M. Kajino, M. Deushi, T. T. Sekiyama & X. Liu

(2018), Seasonality of the lower tropospheric ozone over China observed by the Ozone Monitoring Instrument, *Atmos. Environ.*, 184, 244-253.

- Heald, C. L. et al. (2004), Comparative inverse analysis of satellite (MOPITT) and aircraft (TRACE-P) observations to estimate Asian sources of carbon monoxide, *J. Geophys. Res.*, 109, D23306.
- Health Effects Institute (HEI) State of Global Air (2020), Available online: https://fundacionio.com/wpcontent/uploads/2020/10/soga-2020-report.pdf (accessed on 6 August 2021).
- Holmes, C. D., M. J. Prather, O. A. Søvde & G. Myhre (2013), Future methane, hydroxyl, and their uncertainties: key climate and emission parameters for future predictions, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 285–302, doi:10.5194/acp-13-285-2013.
- Holmlund, K. et al. (2021), Meteosat Third Generation (MTG):
 Continuation and innovation of observations from geostationary orbit, *Bull. Amer. Meteorol. Soc.*, E990-E1015, https://doi.org/10.1175/BAMS-D-19-0304.1.
- Höpfner, M. et al. (2019), Ammonium nitrate particles formed in upper troposphere from ground ammonia sources during Asian monsoon, *Nat. Geosci.*, 12, 608–612, doi:10.1038/s41561-019-0385-8.
- Hu, J., Q. Ying, Y. Wang & H. Zhang (2015), Characterizing multi-pollutant air pollution in China: Comparison of three air quality indices, *Environment International*, 84, 17-25.
- 井田明ほか (2016), スギから放出される揮発性有機化合 物の OH 反応性測定および化学分析, 大気環境学会誌, 51,132-143.
- 井上和也, 安田龍介, 吉門洋, 東野晴行 (2010), 関東地方 における夏季地表オゾン濃度の NOx, VOC 排出量に対 する感度の地理分布 第 I 報 大小 2 種類の植物起源 VOC 排出量推定値を入力した場合の数値シミュレーショ ンによる推定, 大気環境学会誌, 45(5), 183-194.
- Inoue, K., K. Tonokura, K. & H. Yamada (2019), Modeling study

on the spatial variation of the sensitivity of photochemical ozone concentrations and population exposure to VOC emission reductions in Japan, *Air Qual. Atmos. Health*, 12, 1035-1047.

- IPCC (2013), Climate Change 2013: The Physical Science Basis.
 Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment
 Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change
 [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen,
 J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley
 (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United
 Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp.
- IPCC (2018), Summary for Policymakers. In: Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty, 32pp.
- IPCC (2021), Climate Change 2021: The Physical Science Basis.
 Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment
 Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change
 [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C.
 Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. I.
 Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J. B. R.
 Matthews, T. K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu
 and B. Zhou (eds.)]. Cambridge University Press. In Press.
- Irie, H. et al. (2021), Continuous multi-component MAX-DOAS observations for the planetary boundary layer ozone variation analysis at Chiba and Tsukuba, Japan, from 2013 to 2019, *Progress in Earth and Planetary Science*, 8, 31.
- Ishino, S. et al. (2017), Seasonal variations of triple oxygen isotopic compositions of atmospheric sulfate, nitrate, and ozone at Dumont d'Urville, coastal Antarctica. *Atmos. Chem. Phys.*, 17(5), 3713–3727.
- Ishino, S. et al. (2021), Regional Characteristics of Atmospheric Sulfate Formation in East Antarctica Imprinted on ¹⁷O-Excess Signature, J. Geophys. Res. Atmospheres, 126,

e2020JD033583.

- Itahashi, S., R. Mathur, C. Hogrefe, S. L. Napelenok & Y. Zhang (2020), Modeling stratospheric intrusion and trans-Pacific transport on tropospheric ozone using hemispheric CMAQ during April 2010 – Part 2: Examination of emission impacts based on the higher-order decoupled direct method, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 3397–3413.
- Jacob, D. J. (2000), Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, *Atmos. Environ.*, 34, 2131-2159.
- Jiang, Z. et al. (2018), Unexpected slowdown of US pollutant emission reduction in the past decade, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 115 (20) 5099-5104.
- 梶井克純 (2021), OH 反応性計測によるオゾン生成機構の解 明, *大気環境学会誌*, 56(1), 18-24.
- Kanaya, Y. et al. (2007), Chemistry of OH and HO₂ radicals observed at Rishiri Island, Japan, in September 2003: Missing daytime sink of HO₂ and positive nighttime correlations with monoterpenes, *J. Geophys. Res.*, 112, D11308, doi: 10.1029/2006JD007987.
- Kanaya, Y. et al. (2012), Comparisons of observed and modeled OH and HO₂ concentrations during the ambient measurement period of the HOxComp field campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 2567–2585.
- Kanaya, Y. et al. (2019), Ozone and carbon monoxide observations over open oceans on R/V *Mirai* from 67° S to 75° N during 2012 to 2017: testing global chemical reanalysis in terms of Arctic processes, low ozone levels at low latitudes, and pollution transport, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 7233–7254
- Kanaya, Y. et al. (2020), Rapid reduction in black carbon emissions from China: evidence from 2009–2019 observations on Fukue Island, Japan, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 6339–6356.
- 金谷有剛 (2020), 分光学的手法を用いた観測によるアジア 大気汚染の統合的理解の推進 -2019 年度堀内賞受賞 記念講演-, *天気*, 67, 520-529.
- 環境省 (2021), 令和3年版環境白書・循環型社会白書・生物

多様性白書, 368pp.

https://www.env.go.jp/policy/hakusyo/r03/pdf/full.pdf

- Kim, S., A. Guenther, T. Karl & J. Greenberg, Contributions of primary and secondary biogenic VOC tototal OH reactivity during the CABINEX (Community Atmosphere-Biosphere INteractions Experiments)-09 field campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 8613–8623, doi: 10.5194/acp-11-8613-2011, 2011.
- Kohno, N., J. Li, Y. Sakamoto & Kajii, Y. (2020), Rate constants of CH₃O₂ + NO₂ ↔ CH₃O₂NO₂ and C₂H₅O₂ + NO₂ ↔ C₂H₅O₂NO₂ reactions under atmospheric conditions, *Int. J. Chem. Kinet.*, 53, 571-582.
- Kovacs, T. A. et al. (2003), Direct measurements of urban OH reactivity during Nashville SOS in summer 1999. J. Environ. Monit. 5, 68-74.
- Kurokawa, T. & T. Ohara (2020), Long-term historical trends in air pollutant emissions in Asia: Regional Emission inventory in ASia (REAS) version 3, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 12761–12793, doi: 10.5194/acp-20-12761-2020.
- Kurtenbach, R. et al. (2001), Investigations of emissions and heterogeneous formation of HONO in a road traffic tunnel, *Atmos. Environ.*, 35, 3385–3394.
- Kyrkilis, G., A. Chaloulakou, & P. A. Kassomenos (2007), Development of an aggregate Air Quality Index for an urban Mediterranean agglomeration: Relation to potential health effects, *Environment International*, 33, 670-676.
- Lew, M. M. et al. (2020), OH and HO₂ radical chemistry in a midlatitude forest: measurements and model comparisons, *Atmos. Chem. Phys.* 20, 9209-9230.
- Li, J. et al. (2019), Model evaluation and intercomparison of surface-level ozone and relevant species in East Asia in the context of MICS-Asia Phase III – Part 1: Overview, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 12993–13015.
- Li, K. et al. (2019), Anthropogenic drivers of 2013–2017 trends in summer surface ozone in China. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 116, 422–427.
- Li, J. et al. (2020), Total hydroxyl radical reactivity

measurements in a suburban area during AQUAS–Tsukuba campaign in summer 2017. *Sci. Total Environ.* 740, 139897.

- Li, Y. et al. (2011), Impacts of HONO sources on the air quality in Beijing, Tianjin and Hebei Province of China, *Atmos. Environ.*, 45, 4735-4744.
- Lorente, A. et al. (2019), Quantification of nitrogen oxides emissions from build-up of pollution over Paris with TROPOMI, Sci. Rep., 9, 20033, doi: 10.1038/s41598-019-56428-5.
- Lou, S. et al. (2010), Atmospheric OH reactivities in the Pearl River Delta – China in summer 2006: measurement and model results, *Atmos. Chem. Phys.* 10, 11243-11260.
- Macintyre, H. L. & M. J. Evans (2011), Parameterisation and impact of aerosol uptake of HO₂ on a global tropospheric model, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 10965–10974, doi: 10.5194/acp-11-10965-2011.
- Martin, R. V. et al. (2006), Evaluation of space-based constraints on global nitrogen oxide emissions with regional aircraft measurements over and downwind of eastern North America, J. Geophys. Res., 111, D15308.
- McCulloch, A. & P. M. Midgley (2001), The history of methyl chloroform emissions: 1951–2000, *Atmos. Environ.*, 35, 5311–5319.
- Millet, D. B. et al. (2008), Spatial distribution of isoprene emissions from North America derived from formaldehyde column measurements by the OMI satellite sensor, J. Geophys. Res., 113, D02307.
- Miyazaki, K. et al. (2017), Decadal changes in global surface NOx emissions from multi-constituent satellite data assimilation, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 807–837.
- Miyazaki, K., et al. (2020a), Evaluation of a multi-model, multiconstituent assimilation framework for tropospheric chemical reanalysis, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 931–967.
- Miyazaki, K. et al. (2020b), Updated tropospheric chemistry reanalysis and emission estimates, TCR-2, for 2005–2018, *Earth Syst. Sci. Data*, 12, 2223–2259.
- Miyazaki, K. et al. (2021), Global tropospheric ozone responses

to reduced NOx emissions linked to the COVID-19 worldwide lockdowns, *Sci. Adv.*, 7 (24), eabf7460.

- Montzka, S. A. et al. (2011), Small interannual variability of global atmospheric hydroxyl, *Science*, 331, 67–69. doi:10.1126/science.1197640.
- Mote, P. W. et al. (1996), An atmospheric tape recorder: The imprint of tropical tropopause temperatures on stratospheric water vapor, J. Geophys. Res. Atmospheres, 101, D2, 3989-4006, doi:10.1029/95JD03422.
- Nagashima, T., K. Sudo, H. Akimoto, J. Kurokawa, & T. Ohara (2017), Long-term change in the source contribution to surface ozone over Japan, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 8231-8246.
- Naik, V. et al. (2013), Preindustrial to present-day changes in tropospheric hydroxyl radical and methane lifetime from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 5277–5298, doi: 10.5194/acp-13-5277-2013.
- Nakajima, T. et al. (2017), Model depiction of the atmospheric flows of radioactive cesium emitted from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station accident. *Progress in Earth* and Planetary Science, 4, 2, doi:10.1186/s40645-017-0117-x.
- Nakashima, Y., N. Kamei, S. Kobayashi & Y. Kajii, (2010), Total OH reactivity and VOC analyses for gasoline vehicular exhaust with a chassis dynamometer. *Atmos. Environ.* 44, 468-475.
- Nakashima, Y. et al. (2014), Total OH reactivity measurements in ambient Air in a southern Rocky Mountain Ponderosa Pine Forest during BEACHON-SRM08 summer campaign. *Atmos. Environ.* 85, 1-8.
- Nassar, R. et al. (2017), Quantifying CO₂ emissions from individual power plants from space, *Geophys. Res. Lett.*, 44, 10045–10053, doi:10.1002/2017GL074702.
- Nelson, D. M. et al. (2018), Triple oxygen isotopes indicate urbanization affects sources of nitrate in wet and dry atmospheric deposition, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 6381–

6392, doi: 10.5194/acp-18-6381-2018.

- Nicely, J. M. et al. (2018), Changes in global tropospheric OH expected as a result of climate change over the last several decades, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 123, 10774–10795, doi: 10.1029/2018JD028388.
- Nicely, J. M. et al. (2020), A machine learning examination of hydroxyl radical differences among model simulations for CCMI-1, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 1341–1361, doi: 10.5194/acp-20-1341-2020.
- Nölscher, A.C. et al. (2013), Seasonal measurements of total OH reactivity emission rates from Norway spruce in 2011, *Biogeosciences*, 10, 4241-4257.
- OECD (2016), The economic consequences of outdoor air pollution, OECD Publishing, Paris, doi: 10.1787/9789264257474-en.
- Oshima, N. et al. (2012), Wet removal of black carbon in Asian outflow: Aerosol Radiative Forcing in East Asia (A-FORCE) aircraft campaign, *J. Geophys. Res.*, 117, D03204, doi:10.1029/2011JD016552, 2012.
- Patra, P. et al. (2014), Observational evidence for interhemispheric hydroxyl-radical parity, *Nature*, 513, 219– 223, doi: 10.1038/nature13721.
- Patra, P. K. (2017), モデル解析を基にした温室効果気体の全 球規模循環に関する研究-2016 年度堀内賞受賞記念講 演-, *天気*, 64, 769-785.
- Patra, P. K. et al. (2017), The Orbiting Carbon Observatory (OCO-2) tracks 2-3 peta-gram increase in carbon release to the atmosphere during the 2014-2016 El Niño, *Sci. Rep.*, 7, 13567.
- Patra, P. K. et al. (2021), Methyl chloroform continues to constrain the hydroxyl (OH) variability in the troposphere. *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 126, e2020JD033862. doi: 10.1029/2020JD033862.
- Polonsky, I. N., D. M. O'Brien, J. B. Kumer, C. W. O'Dell & the geoCARB Team (2014), Performance of a geostationary mission, geoCARB, to measure CO₂, CH₄ and CO columnaveraged concentrations, *Atmos. Meas. Tech.*, 7, 959–981,

doi: 10.5194/amt-7-959-2014.

- Porada, P. et al. (2019), Global NO and HONO emissions of biological soil crusts estimated by a process-based nonvascular vegetation model, *Biogeosciences*, 16, 2003-2031.
- Prather, M. J. (1996), Natural modes and time scales in atmospheric chemistry: theory, GWPs for CH₄ and CO, and runaway growth, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 2597–2600.
- Prather, M. et al. (2001), Chapter 4, in: Atmospheric Chemistry and Greenhouse Gases, in Climate Change 2001: The Scientific Basis, edited by: Houghton, J. T., Ding, Y., Griggs, D. J., Noguer, M., van der Linden, P. J., Dai, X., Maskell, K., and Johnson, C. A., Cambridge U. Press, 239– 287.
- Prinn, R. et al. (1992), Global average concentration and trend for hydroxyl radicals deduced from ALE/GAGE trichloroethane (methyl chloroform) data for 1978–1990, J. Geophys. Res., 97, 2445–2461, doi: 10.1029/91JD02755.
- Prinn, R. G. et al. (2005), Evidence for variability of atmospheric hydroxyl radicals over the past quarter century, *Geophys. Res. Lett.*, 32, 1–4. doi: 10.1029/2004GL022228.
- Reuter, M. et al. (2019), Towards monitoring localized CO₂ emissions from space: co-located regional CO₂ and NO₂ enhancements observed by the OCO-2 and S5P satellites, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 9371-9383, doi: 10.5194/acp-19-9371-2019.
- Rigby, M., Montzka, S. A., Prinn, R. G., et al. (2017), Role of atmospheric oxidation in recent methane growth, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 114, 5373–5377.
- Sadanaga, Y. A. Yoshino, S. Kato & Y. Kajii (2005), Measurements of OH reactivity and photochemical ozone production in the urban atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 8847-8852.
- Sakamoto, Y., A. Yabushita,, M. Kawasaki & S. Enami, (2009), Direct emission of I₂ molecule and IO radical from the heterogeneous reactions of gaseous ozone with aqueous potassium iodide solution, J. Phys. Chem. A, 113, 7707-

7713, doi: 10.1021/jp903486u.

- Sakazaki, T. et al. (2013), Diurnal ozone variations in the stratosphere revealed in observations from the Superconducting Submillimeter-Wave Limb-Emission Sounder (SMILES) on board the International Space Station (ISS), J. Geophys. Res. Atmospheres, 118, 7, 2991–3006, doi: 10.1002/jgrd.50220
- Sato, K. et al. (2017), Total OH Reactivity Measurements for the OH-Initiated Oxidation of Aromatic Hydrocarbons in the Presence of NOx. *Atmos. Environ.* 171, 272-278.
- Sato, T. O., T. Kuroda & Y. Kasai, Novel index to comprehensively evaluate air cleanliness: the Clean alr Index (CII), *Geoscience Communication*, 3, 233-247, doi: 10.5194/gc-3-233-2020, 2020.
- Schlosser, E. et al. (2009), Technical Note: Formal blind intercomparison of OH measurements: results from the international campaign HOxComp, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 7923–7948.
- Sekiya, T. et al. (2020), Global bromine- and iodine-mediated tropospheric ozone loss estimated using the CHASER chemical transport model, SOLA, doi: 10.2151/sola.2020-037.
- Sekiya, T. et al. (2021), Impacts of horizontal resolution on global data assimilation of satellite measurements for tropospheric chemistry analysis, *J. Adv. Model. Earth Syst.*, 13, e2020MS002180.
- Sekiyama, T. T. & M. Kajino (2020), Reproducibility of surface wind and tracer transport simulations over complex terrain using 5-, 3-, and 1-km-Grid Models, *J. Appl. Meteorol. Climatol.*, 59, 937-952.
- Sherwen, T. et al. (2016), Global impacts of tropospheric halogens (Cl, Br, I) on oxidants and composition in GEOS-Chem, Atmos. Chem. Phys., 16, 12239–12271, doi: 10.5194/acp-16-12239-2016.
- Simpson, W. R., Brown, S. S., Saiz-Lopez, A., Thornton, J. A., and von Glasow, R. (2015), Tropospheric halogen chemistry: sources, cycling, and impacts, *Chem. Rev.*, 115,

4035-4062, doi:10.1021/cr5006638.

- Sofen, E. D. et al. (2014), WAIS divide ice core suggests sustained changes in the atmospheric formation pathways of sulfate and nitrate since the 19th century in the extratropical Southern Hemisphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 14(11), 5749–5769.
- Someya, Y. et al. (2020), Atmospheric ammonia retrieval from the TANSO-FTS/GOSAT thermal infrared sounder, *Atmos. Meas. Tech.*, 13, 309–321.
- Spivakovsky, C. M. et al. (1990), Tropospheric OH in a threedimensional chemical tracer model: An assessment based on observations of CH₃CCl₃, *J. Geophys. Res.*, 95, 18441– 18471.
- Spivakovsky, C. M. et al. (2000), Three-dimensional climatological distribution of tropospheric OH: Update and evaluation, J. Geophys. Res., 105, 8931–8980.
- Stavrakou, T. et al. (2009), The continental source of glyoxal estimated by the synergistic use of spaceborne measurements and inverse modelling, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 8431–8446.
- Stevenson, D. S. et al. (2020), Trends in global tropospheric hydroxyl radical and methane lifetime since 1850 from AerChemMIP, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 12905–12920, doi: 10.5194/acp-20-12905-2020.
- Stevenson, D. S. et al. (2013), Tropospheric ozone changes, radiative forcing and attribution to emissions in the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 3063–3085, doi: 10.5194/acp-13-3063-2013.
- Stieb, D. M. et al. (2008), A New Multipollutant, No-Threshold Air Quality Health Index Based on Short-Term Associations Observed in Daily Time-Series Analyses, Journal of the Air & Waste Management Association, 58, 435-450, doi: 10.3155/1047-3289.58.3.435
- Sudo, K., M. Takahashi & H. Akimoto (2003), Future changes in stratosphere-troposphere exchange and their impacts on

future tropospheric ozone simulations, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 2256, doi:10.1029/2003GL018526, 24.

- Takashima, H. et al. (2022), Full latitudinal marine atmospheric measurements of iodine monoxide, *Atmos. Chem. Phys.*, 22, 4005–4018, doi:10.5194/acp-22-4005-2022, 2022.
- Takegawa, N. et al. (2004), Removal of NOx and Noy in Asian outflow plume: Aircraft measurements over the western Pacific in January 2002, J. Geophys. Res., 109, doi:10.1029/2004JD004866.
- Taketani, F. et al. (2012), Measurement of overall uptake coefficients for HO₂ radicals by aerosol particles sampled from ambient air at Mts. Tai and Mang (China). *Atmos. Chem. Phys.* 12, 11907-11916.
- Taketani, F., Y. Kanaya & H. Akimoto (2013), Kinetic studies of heterogeneous reaction of HO₂ radical by dicarboxylic acid particles. *International Journal of Chemical Kinetics* 45, 560-565.
- Takigawa, M. et al. (2020), Can Delhi's pollution be affected by crop fires in the Punjab region?, *SOLA*, 16, 77-80.
- Tanimoto, H., K. Ikeda, R. van der A, S. Garivait & K. F. Boersma (2015), Interannual variability of nitrogen oxides emissions from boreal fires in Siberia and Alaska during 1996–2011 as observed from space, *Environ. Res. Lett.*, 10, 065004.
- Tarasick, D. et al. (2019), Tropospheric Ozone Assessment Report: Tropospheric ozone from 1877 to 2016, observed levels, trends and uncertainties, *Elementa: Science of the Anthropocene*, 7, 39, doi:10.1525/elementa.376.
- Thornton, J. A. & J. P. D. Abbatt (2005), N₂O₅ reaction on submicron sea salt aerosol: Kinetics, products, and the effect of surface active organics, *J. Phys. Chem. A*, 109, 10004–10012.
- Toride, K. et al. (2021), Potential of mid-tropospheric water vapor isotopes to improve large-scale circulation and weather predictability, *Geophys. Res. Lett.*, doi: 10.1029/2020GL091698.
- Tsunogai, U. et al. (2010), Tracing the fate of atmospheric nitrate

deposited onto a forest ecosystem in Eastern Asia using Δ^{17} O, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 1809–1820, doi: 10.5194/acp-10-1809-2010, 2010.

- Ueda, K., H. Nitta & H. Odajima (2010), The effects of weather, air pollutants and Asian dust on hospitalization for asthma in Fukuoka, *Environ. Health Prev. Med.*, 15, 350-357, doi: 10.1007/s12199-010-0150-5.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA) (2014), Air Quality Index, A Guide to Air Quality and Your Health. Available online: https://www.airnow.gov/sites/default/files/2018-04/aqi_brochure_02_14_0.pdf (accessed on 12 August 2021).
- Varon, D. J. et al. (2018), Quantifying methane point sources from fine-scale satellite observations of atmospheric methane plumes, *Atmos. Meas. Tech.*, 11, 5673–5686.
- Varon, D. J. et al. (2019), Satellite discovery of anomalously large methane point sources from oil/gas production, *Geophys. Res. Lett.*, 46, 13,507–13,516.
- Veefkind, J. P. et al. (2012), TROPOMI on the ESA Sentinel-5 Precursor: A GMES mission for global observations of the atmospheric composition for climate, air quality and ozone layer applications, *Remote Sens. Environ.*, 120, 70–83.
- Verhoelst, T. et al. (2021), Ground-based validation of the Copernicus Sentinel-5P TROPOMI NO₂ measurements with the NDACC ZSL-DOAS, MAX-DOAS and Pandonia global networks, *Atmos. Meas. Tech.*, 14, 481–510.
- Vicars, W. C., S. K. Bhattacharya, J. Erbland & J. Savarino, (2012), Measurement of the ¹⁷O-excess (Δ^{17} O) of tropospheric ozone using a nitrite-coated filter, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 26, 1219-1231. doi: 10.1002/rcm.6218.
- Villena, G. et al. (2011), Vertical gradients of HONO, NOx and O₃ in Santiago de Chile, *Atmos. Environ.*, 45, 3867–3873.
- Voulgarakis, A. et al. (2013), Analysis of present day and futureOH and methane lifetime in the ACCMIP simulations,*Atmos. Chem. Phys.*, 13, 2563–2587, doi: 10.5194/acp-

13-2563-2013.

- Wang, T. W. et al. (2013), Developing a risk-based air quality health index, *Atmos. Environ.*, 76, 52-58.
- Wennberg, P. (2006), Radicals follow the Sun, *Nature*, 442, 145–146, doi:10.1038/442145a.
- Whalley, L. K. et al. (2021), Evaluating the sensitivity of radical chemistry and ozone formation to ambient VOCs and NOx in Beijing, *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 2125-2147.
- Whalley, L. K. et al. (2016), Atmospheric OH reactivity in central London: observations, model predictions and estimates of in situ ozone production, *Atmos. Chem. Phys.* 16, 2109-2122.
- Wild, O. et al. (2020), Global sensitivity analysis of chemistryclimate model budgets of tropospheric ozone and OH: exploring model diversity, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 4047– 4058, doi: 10.5194/acp-20-4047-2020.
- Wofsy, S. C. et al. (2011), HIAPER Pole-to-Pole Observations (HIPPO): fine-grained, global-scale measurements of climatically important atmospheric gases and aerosols, *Phil. Trans.* R. Soc. A., 369, 2073–2086, doi:10.1098/rsta.2010.0313.
- World Health Organization (WHO) (2005), Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, Available online: https://www3.paho.org/hq/index.php?option=com _topics&view=rdmore&cid=9831&Itemid=40799 &lang=fr (accessed on 12 August 2021).
- World Health Organization (WHO) (2021), WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide, Available online: https://apps.who.int/iris/handle/10665/345329 (accessed on 27 March 2022).
- Xu, H. et al. (2021), Determination of the triple oxygen isotopic composition of tropospheric ozone in terminal positions using a multistep nitrite-coated filter-pack system. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 35, e9124. doi:

10.1002/rcm.9124.

- Yamaji, K. et al. (2006), Analysis of the seasonal variation of ozone in the boundary layer in East Asia using the Community Multi-scale Air Quality model: What controls surface ozone levels over Japan?, *Atmos. Environ.*, 40, 1856-1868.
- 山崎昌平ら (2012), 北米産針葉樹から放出される VOCs の 化学分析と OH 反応性測定, 大気環境学会誌 47, 9-17.
- Yang, Y. et al. (2016), Towards a quantitative understanding of total OH reactivity: A review, *Atmos. Environ.* 134, 147-161.
- Ye, C. et al. (2018), Tropospheric HONO distribution and chemistry in the southeastern US, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 9107–9120, doi: 10.5194/acp-18-9107-2018.
- Yeung, L. Y. et al. (2019), Isotopic constraint on the twentiethcentury increase in tropospheric ozone, *Nature*, 570, 224– 227, doi:10.1038/s41586-019-1277-1.
- Yoshino, A. et al. (2012), Air quality diagnosis from comprehensive observations of total OH reactivity and reactive trace species in urban central Tokyo, *Atmos. Environ.*, 49, 51-59.
- Young, P. J. et al. (2018), Tropospheric Ozone Assessment Report: Assessment of global-scale model performance for global and regional ozone distributions, variability, and trends, *Elementa: Science of the Anthropocene*, 6, 10, doi:10.1525/elementa.265.
- Zhou, J., K. Murano, N. Kohno, Y. Sakamoto & Y. Kajii (2020), Real-time quantification of the total HO₂ reactivity of ambient air and HO₂ uptake kinetics onto ambient aerosols in Kyoto (Japan), *Atmos. Environ.*, 223, 117189, doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.117189.

原稿受領日: 2022 年 3 月 29 日 掲載受理日: 2022 年 6 月 13 日

著者所属:

1. 海洋研究開発機構 地球表層システム研究セン ター

2. 名古屋大学大学院 環境学研究科

3. 京都大学大学院 地球環境学堂

4. 国立環境研究所 地球システム領域

5. 九州大学 応用力学研究所

6. 千葉大学 環境リモートセンシング研究センター

7. 情報通信研究機構 テラヘルツ研究センター

8. 気象庁気象研究所 全球大気海洋研究部

* 責任著者:

Yugo Kanaya <yugo@jamstec.go.jp>



未来の大気化学のための室内実験

Laboratory experiments for future atmospheric chemistry

江波進一,石塚紳之介,羽馬哲也,猪俣敏

未来の大気化学のための室内実験

Laboratory experiments for future atmospheric chemistry

江波進一¹*,石塚紳之介²,羽馬哲也³,猪俣敏¹

物理化学をベースとした室内実験・理論計算研究が大気化学の発展に果たしてきた役割は大きい。 本稿では、10年後の大気化学の発展の鍵となるテーマ・未解決問題を取り上げ、その突破口となる可 能性がある室内実験技術について議論する。大気中の凝縮相に関する不均一性の定量化を目指し た研究など、既成概念にとらわれない斬新な研究が期待される。

1. はじめに

地球の環境は気相・液相・固相によって構成され ており、これまでの大気化学の主な舞台は気相であ った。気相は均一な反応場であり、化学反応を取り扱 いやすいため,実験・理論研究が盛んに行われてき た。一方, 溶媒分子が反応に重要な影響を与える液 相,異なる相が接触する境界相である界面は,気相 とは異なる独自の反応場である。近年,液相・界面を 含む多相(multiphase)で起こる物理化学プロセスが 大気化学の理解の鍵となることがわかってきた [Akimoto & Hirokawa, 2020]。例えば, 空気中に浮遊 するエアロゾルは,気相の酸化剤(OH, O₃, NO₃, Cl など)と気液界面や液中で反応を起こし、その結果, エアロゾルの放射強制力(気候変動を引き起こす影 響度)や生体への毒性が常に変化している。個々の エアロゾルは微小ではあるが,地球大気に存在する エアロゾルの表面積の総和は、地表面の総面積の 100 倍以上に及ぶと推定され [Seinfeld & Pandis, 2006],界面の反応を無視することはできない。気候 変動に関する政府間パネル(IPCC)の報告書による と放射強制力の不確かさが最も大きいのはエアロゾ ルと雲の相互作用に関する項目である。最新の第6 次評価報告書では,エアロゾルー雲相互作用込みの 「Organic carbon(有機炭素)」の放射強制力は、「SO2」 の約4分の1と報告されているが、二次有機エアロゾ ルの年間生成量は、モデルにより 10-143 Tg/年と大 幅に異なり、大きな誤差要因となっている。エアロゾル に関する不均一性を定量化し,モデルに組み込むこ とができれば、これらの誤差要因を大幅に減らすこと ができる可能性がある。また大気汚染によって世界 で年間約430万人が死亡しており、エアロゾルは その主因であるとされる[Shiraiwa et al., 2017]。界 面を含む多相反応によって,大気中のエアロゾル は酸化を受けており、その毒性も常に変化してい る。これらの大気のエアロゾルが、どのように発生、成 長,変質していくのか、という「エアロゾルの一生」に 関しては未だによくわかっていない。このように、液 相・界面を含む多相で起こる物理化学プロセスはエ アロゾルがもたらす気候変動への影響と健康影響の 理解において極めて重要と考えられるため、その全 容解明の取り組みは推進すべき課題である。

本稿では、大気化学の発展の鍵となるテーマ・未 解決問題について議論する。気相、液相、界面の大 気化学、そして実験技術の進歩と今後の発展性につ いて概説する。なお、本誌 34 号「有機エアロゾルに 関する不均一反応研究の現状と課題:大気化学と理 論化学の連携」[谷本ら、2016]において、理論計算 化学の大気化学における将来構想が既に記されて
いるので、本稿では主に室内実験に関する将来構想 について述べる。

2. 気相の大気化学

気相の大気化学の分子科学的研究は、主にレー ザーの発展とともに進み,気相で起こる多くの主 要な大気化学反応の速度定数や吸収断面積など の分光データが導出されてきた。これらのデータ は既に IUPAC reference data などで公開されてい る。これまで,成層圏で起きる化学反応過程は網 羅的に調べられてきた。一方、対流圏で重要な有 機化合物が関わる反応については, 光化学オゾン 生成能を評価するための有機化合物の第一段階 の酸化反応(OH 反応やオゾン反応),もしくは, その生成物の後続反応が主として研究されてき た。近年、二次有機エアロゾル生成の研究が盛ん になり、化合物の「揮発性」の概念のもと、生成 物の低揮発性化の鍵となる反応過程に注目した 研究が行われてきた。しかし、下記に示すように いくつかの反応系において未解決問題が残され ている。

2.1 RO₂の化学

アルキルペルオキシラジカル RO_2 は,大気中の HOx/NOx サイクルの中心となる重要な化学種で あり,その反応についてこれまで詳しく研究が行 われてきた (RO2 の大気中での役割に関しては 「大気汚染物質群の新たな科学:化学理論の更新 と排出一気候変動・健康問題の解決へ向けて」の 章を参照) [Orlando & Tyndall, 2012]。しかし,近 年その重要性が明らかになってきた炭素数が 10 以上のテルペンを由来とする RO_2 に関してはまだ 十分理解されていない。特に RO_2 の反応の分岐比 が非常に重要な未解決問題となっている。具体的 には, RO_2 の self-reaction (RO_2 + RO_2) および他種 $R'O_2$ との反応 (RO_2 + $R'O_2$), RO_2 の分子内自動酸 化反応 (autoxidation)の反応速度定数の導出が早

急の課題である。これらの反応は、低揮発性の化 合物を生成し、エアロゾルの生成と成長に寄与す るため重要である。テルペン由来の RO2+R'O2 が 十分速く, ROOR'という低揮発性の過酸化物が生 成することで, エアロゾル生成に貢献している可 能性がある[Berndt et al., 2018]。一方で, RO2の自 動酸化反応によって、分子内に「自動的に」ヒド ロペルオキシド基-OOH が複数個存在する highly oxygenated organic molecules (HOM) が生成し、エ アロゾルの生成に貢献している可能性がある [Bianchi et al., 2019]。最近の研究では、この自動酸 化反応は NO 存在下(都市域の汚染大気条件下) でもRO2+NOに匹敵し、大気中のエアロゾル生成 の大部分を占めていると主張されている[Praske et al., 2018]。従来, RO2の消失過程は R'O2, HO2, NO による二分子反応が主であると想定されてき たが、自動酸化反応も考慮しなくてはいけないこ とがわかってきた。今後、大気汚染対策が進み、 NOx 濃度が減少することが予想されており,自動 酸化反応およびそれに伴うエアロゾル生成が重 要になるだろう。

このように、大気中の代表的な揮発性有機化合物であるテルペン由来RO₂の消失過程を決定する 室内実験が望まれる。テルペン由来のRO₂は様々 な構造を持つため、それぞれ速度定数が大きく異 なることも考えられ、理論計算を含めた詳細な研 究が必要である。

HOM 生成に関しては,水素原子移動反応が複数回,秒のスケールで起きているとされるが,今後,それらの反応を逐次反応の1ステップ毎に追跡することができれば,HOM の生成機構の直接的な証明になると考えられる。

また,人為起源の代表的な揮発性有機化合物で あるトルエン由来のRO2の反応に関してもまだ完 全には理解されていないため[*Wang et al.*, 2020], こちらも引き続き,室内実験研究が必要である。

2.2 安定化クリーギー中間体の化学

安定化クリーギー中間体 (stabilized Criegee intermediate, sCI) はアルケンとオゾン反応で生成 するカルボニルオキシドと呼ばれる化学種であ る。後述のエネルギーが過剰な (hot な) 状態のク リーギー中間体に対して, エネルギー的に「安定 化」したものを sCI と呼ぶ。sCI はビラジカルと 両性イオンの性質を持つ中間体である[Chhantyal-Pun et al., 2020]。2008 年に Taatjes らによって最 も単純な sCI である CH₂OO の直接検出がなされ [Taatjes et al., 2008], それ以降, sCI の分子科学研 究が盛んに行われている。sCIは,-OH 基を持つ 分子(主に水,アルコール,カルボン酸)やSO2, アミンやアンモニアなどと反応し、大気の重要な 反応種としての役割を担っている。テルペンは分 子内に C=C 二重結合を持つため(時に複数個持 つ), 大気中の主要な sCI のソースである。 テルペ ン由来の sCI の消失過程が二分子反応で進む場合, 揮発性の低い生成物が生じるため, エアロゾルの 生成に寄与する。しかし, sCI の反応性はその分 子構造に大きく依存することが理論的に示され ている[Long et al., 2019; Vereecken et al., 2017]。複 雑な構造を持つテルペン由来の sCI の消失過程を 実験的に調べることが今後の課題である。

さらに、sCI の役割として特筆すべき点は、OH との反応が遅くて大気中で分解しないと考えら れていた化学種とも、速い反応速度で反応する場 合があることである。例えば、近年、環境汚染が 問題になっているペルフルオロオクタン酸が、

CH₂OO とほぼ拡散律速の速さで反応することが 見出された[*Taatjes et al.*, 2019]。ペルフルオロオク タン酸の炭素にはすべてフッ素が付いているた め, OH での引き抜き反応は起こりにくい。しか し, sCI との反応では,速やかにヒドロペルオキ シド基を持つエステル化合物を生成する。このよ うに,大気中における sCI の役割はまだ十分には 理解されていない。 ー方で、アルケンとオゾン反応の初期にはエネ ルギーが過剰な状態のクリーギー中間体が生成 し、安定化する以外に、異性化してビニルペルオ キシドを経由し、OH ラジカルを放出する経路も ある[Chhantyal-Pun et al., 2020]。その場合は、HOx サイクルと大気の酸化能に影響を与える。そのた め、様々なアルケン+O3反応系での sCI と OH の 収率に関する研究が進められてきた[Chhantyal-Pun et al., 2020; Hatakeyama & Akimoto, 1994]。

2.3 異性化反応

上述のように、気相で起こる主要な大気化学反応が研究されてきたが、近年、実験手法や理論計算の改良によって、新しい反応経路の発見が報告されている。特に、ラジカルの異性化反応に関する報告が多い。これまでよく調べられてきたα-ピネンやジメチルスルフィド(DMS,硫化ジメチルとも呼ばれる)のOH酸化反応の反応機構に、粒子生成につながる新しい異性化反応が報告されている。

代表的なテルペンであるα-ピネンと OH の反応 は、OH 基がα-ピネンの六員環にある二重結合に 付加し、もう一方のラジカルポイントに酸素分子 が付加する過程が主要な反応経路である。また、 ラジカルポイントが四員環の炭素に移動して、四 員環が開環する過程の存在も報告されていたが、 その開環のルートが HOM 生成に重要である可能 性がある(図1)[*Inomata*, 2021; *Xu et al.*, 2019]。



図1 新粒子生成(NPF)につながるα-ピネンの四員環の 開環経路(枠組み内)[*Inomata*, 2021]。

同様のラジカルの異性化反応が、六員環外 に二重結合のある β-ピネンと OH の反応 系でも報告されている[*Xu et al.*, 2019]。開 環ルートの収率はアセトンの生成収率か ら求められていた(α-ピネンの場合約 7% [*Nozière et al.*, 1999])が、今後、開環ルー トの収率の見直しが必要かもしれない。

DMS は主に海洋の植物プランクトンか ら放出される揮発性の硫黄化合物である。 主に OH によって酸化され,最終的に硫酸 もしくはメタンスルホン酸となり,雲の凝 (DMS 結核やエアロゾルを発生する(「人新世に おける海洋エアロゾル・生物の気候フィードバッ ク」の章参照)。CLAW 仮説で知られるように, DMS の生成・放出が地球規模の気候変動に関与し ている可能性が指摘されている[Charlson et al., 1987]。エアロゾルと雲の相互作用が放射強制力の 不確かさの最大の要因であることを踏まえると, DMS の酸化過程は極めて重要な反応であるとい える。実際に,その重要性から DMS の酸化反応 に関する多くの研究が行われてきた[Barnes et al., 2006]。

近年,化学イオン化質量分析法を用いた実験に よって,DMS+OHの酸化過程に新しい反応経路が 報告された[Berndt et al., 2019]。DMS+OHの反応 では,硫黄原子SにOHが付加しジメチルスルホ キシド(DMSO)が生成する反応経路と,メチル 基の水素原子が引き抜かれ O₂が付加することで CH₃SCH₂O₂ ラジカルが生成する反応経路がある。 この CH₃SCH₂O₂ は RO₂ ラジカルの一種で,その 他の RO₂ 同様に NO や RO₂/HO₂ と二分子反応を 起こすと想定されてきた。しかし,Berndt らは CH₃SCH₂O₂ の \geq 95%は異性化し,CH₂SCH₂OOH と なり,さらに O₂が付加し OOCH₂SCH₂OOH ラジ カルとなる反応経路が存在することを見出した (図 2)。OOCH₂SCH₂OOH はさらに異性化し HOOCH₂SCHOOH となり,HOOCH₂SCHO+OH に



図2 Berndt らにより提案された気相で起こるジメチルスルフィド (DMS)+OH の新規反応経路(赤字と赤矢印)[Berndt et al., 2019]。

> 分解する。この反応経路の中心は、上記 2.1 節の RO₂の自動酸化と同じ分子内の水素原子移動反応 であることが興味深い。この反応経路は従来の大 気化学モデルでは組み込まれておらず、今後 DMS+OH系の見直しが必要になるかもしれない。

> 上記のいずれの反応系もこれまで非常によく 研究されてきており、未知の反応経路はないと想 定されてきた。しかし、α-ピネンのケースで明ら かになったように、収率(分岐比)は低くても、 生成物の揮発性が低い場合には粒子生成につな がるなど、大気へ大きな影響を与える反応経路が 存在する。今後も、エアロゾル生成につながる気 相反応の詳細な研究が重要である。また未知の反 応経路の探索には理論計算の助けが必須である。 特に、質量分析法を用いた実験では、生成物の異 性体を区別することは困難である。理論計算によ って、異性化反応に進む反応経路の分岐比を推定 することで、多様なエアロゾル有機分子の起源に ついて定量的な議論が可能になる。

> また,上記のような課題に取り組むためには,有 機合成化学者との連携が今後重要になるであろ う。定量分析の鍵となる標準物質や,複雑な構造 を持つテルペン由来化合物などは市販されてい ないケースが多い。有機合成によって,研究に必 要な化合物を自在に合成し使用できれば大きな アドバンテージになる。実際に,海外の大気化学

研究では有機合成化学者と連携し、大気中で鍵と なる化合物を合成し用いることで、近年、大きな 成果を挙げている(例えば [Barber et al., 2018; Kenseth et al., 2020])。

3. 液相の大気化学

エアロゾルや雲粒などの大気の凝縮相の内部で 起こる液相反応は、粒子の蒸発や凝集、吸湿、相状 態の変化、溶解等に影響を及ぼすため重要である。 しかし、液相で起こる大気化学反応は気相に比べて まだよくわかっていない。その理由の一つは溶媒の 存在である。液相においては溶質の化学反応は常に 溶媒分子の影響下で起こる。例えば、RO2+RO2 の self-reaction や RO2+R'O2 の cross self-reaction は気 相では比較的遅いが、液中では多くの場合、非常に 速い。これは ROOOOR(ROOOOR')中間体が溶媒分 子(水など)によって安定化することが理由に挙げら れる。液相では、第三体(third body, M)が常に密に 存在する「高圧」条件にあるといえる。

これまでOHラジカルやオゾンによる速い酸化反応 に関しては比較的研究が進められてきた。一方で, エアロゾル・雲粒内で数時間~数日という比較的ゆ っくりとした時間スケールで進行する縮合反応・重合 反応などに関してはよくわかっていない。また,大気 中には水が大量に存在しているため,有機化学でよ く知られている有機溶媒中で起こる反応が,水が存 在する実際の大気の凝縮相で起こるのかどうかにつ いては今後詳しく研究する必要がある。特に,液中に おけるオリゴマーや有機硫酸エステルの生成,微小 で不均一な液相の大気化学反応の理解は現時点で 不十分であり,ここで取り上げる。

3.1 オリゴマーの化学

Dommen らは、イソプレンがNOx 存在下でOH と反応して生成するSOA をマトリックス支援レ ーザー脱離イオン化質量分析法で測定し、質量数 100~600の範囲に現れるイオン信号の間隔が 14 (CH₂の分子量に相当),16(Oの原子量に相 当),18(H₂Oの分子量に相当)であることを見 出した[Dommen et al.,2006]。この結果はSOA内に いくつかの周期的なユニット構造を持つ高分子 量の化合物が生成したことを意味している。この ような化合物は,気相の反応で生成するモノマー の揮発性からは説明できない。そのため,SOAの 「内部」でオリゴマー化反応が進んだ可能性が示 唆される。

硫酸エアロゾルなどの酸性の粒子が存在する と、気相のアルデヒド、ヒドロペルオキシド、ア ルコール、カルボン酸は粒子に吸収されたのち、 (ペルオキシ) ヘミアセタール、アセタール、ア ルドール反応生成物、アルドール縮合体、エステ ルなどのオリゴマーの生成を促進することが知 られている[Jang et al., 2002]。酸性粒子内に気相生 成物が取り込まれて低揮発性の化合物を生成す る過程は「酸触媒不均一反応」と呼ばれ、粒子を 成長させるという点で重要である。

しかし、これらの反応は基本的に可逆反応のた め、条件次第では元に戻る(オリゴマーの分解) ことが起こりうる。また、HOMやsCIの反応生成 物は-OOH基を持つヒドロペルオキシドであるた め、粒子内に多くのヒドロペルオキシドが存在す ると考えられている。ヒドロペルオキシドは酸触 媒分解が知られている[丸山,1960]。テルペンのオ ゾン酸化で生成するヒドロペルオキシドの一部 は、水溶液中でH⁺の触媒反応によって、過酸化水 素に分解することが報告されている[Enami, 2021]。

オリゴマーの生成と分解の兼ね合いが,SOA生 成量の決定に重要であり,オリゴマーの生成と分 解過程を体系的に理解することが今後必要であ る。

3.2 有機硫酸エステルの化学

有機硫酸エステル(OS)は、大気粒子に含まれる重要成分として、近年注目を集めている

[Brüggemann et al., 2020]。OSは揮発性が低いの で、その生成過程を理解することは、SOA生成 のモデル化に必須である。OSの生成過程は、従 来考えられていたアルコールとのエステル化反 応ではなく、エポキサイドとの酸触媒開環反応 が有力とされている。また、スルフォキシラジ カル (SO₃・)の液相内での反応やSO₂の界面での 不均一反応も提案されている。現在のモデルで は、イソプレン由来OSにフォーカスされている が、モノテルペン由来OS、人為起源由来OSのモ デル化も今後必要と考えられ、またそれらに帰 属できないOSの存在も確認されており、この解 明も残されている。

また今後,大気汚染対策で硫酸エアロゾルの量 が減ることが予想されており,その場合,無機硫 酸イオンに対する有機硫酸イオンの割合が大き くなり,粒子の吸湿性や形状に変化が生じると予 想されている[*Riva et al.*, 2019]。エアロゾルー雲相 互作用への影響が考えられることからも,OS の 研究は必要である。

3.3 微小不均一性の化学

従来の液相の大気化学の研究では,主に単一の 溶媒(水やアルコール)が使用されてきた。しか し,水と親水性溶媒の混合溶液には,濃度の不均 ーな偏りができることが知られている。例えば, 海洋エアロゾルのモデルとして考えられる水と ジメチルスルホキシド(DMSO)の混合溶液は, 分子レベルでは不均一な状態で存在している(図 3)。水:イソプロパノール(IPA)などの混和溶 液でも同様の「微小不均一性」が報告されている。 重要なことに,水と水以外の混合溶液では,分子 の集合体(ドメイン)が普遍的に発生することが 知られている。このような分子レベルでの不均一 性が存在する反応場では,反応速度が反応物のバ ルク濃度に対して非線形的に応答するため,従来 の反応速度論で議論することは不可能である。た



図3 水:DMSO の混合溶液(海洋エアロゾルのモデル) の内部には 10⁻¹⁰から 10⁻⁹メートルのサイズのドメイン が存在する。*Oh & Baiz* [2020]を一部改変。

とえば、 α -ピネンのオゾン酸化で生成する α -ヒド ロキシヒドロペルオキシドの水:アセトニトリル 溶媒中での分解速度を調べた実験では、溶媒中の 水の体積%が60%から20%に変化すると、分解速 度定数もそれに従いほぼ線形的に減少する。とこ ろが、20%から10%に変化させた時には、その分 解速度定数は突然一桁減少する[Qiu et al., 2020]。 これはα-ヒドロキシヒドロペルオキシドの寿命 に換算すると、1時間(水20%)から11時間(水 10%)の劇的な変化である。β-カリオフィレンの オゾン酸化で生成するα-ヒドロキシヒドロペル オキシドの水:アセトニトリル溶液における分解 反応速度定数においても,同様の非線形的な挙動 が報告されている[Qiu et al., 2019a]。このような非 線形的な挙動は、水と水以外の液体の混合溶液で 普遍的に観測されており,液中反応だけでなく, 界面反応においても重大な影響を与えている [Enami et al., 2019]_o

このように混和している水溶液でさえ、極微視 的には不均一であり、実際の大気中の凝縮相は、 水とそれ以外の成分で構成されているため、常に 分子レベルでは不均一な状態として存在してい るはずである。このような不均一性は、周りの環 境条件(相対湿度,温度,太陽光・酸化剤の有無) によって変化していき、液相反応のみならず、界 面で起こる物理化学過程に重大な影響を与えて いると推定される。従来の室内実験で導出された



図4 大気中で起こる界面反応と今後の研究課題。

反応速度定数や取り込み係数は、これらの微小不 均一性を考慮せずに、空間・時間平均を取った値 であるため、実験の系によっては再評価が必要と なる可能性がある。実際に、ドメイン内で起こる 反応は、均一な溶媒を仮定したときよりもオーダ ーレベルで速く進行する可能性が示唆されてお り[Kononov, 2015; Qiu et al., 2019a]、その定量化と 大気の凝縮相中で起こる化学反応に与える影響 の評価が今後必要になる。

ここで取り上げた液相反応を研究することで,エ アロゾル・雲粒の蒸発や凝集,粒子の吸湿,粒子の 相状態の変化,溶解等の物理過程の理解が進み, 大気化学モデルと観測結果への橋渡しが可能にな ると期待される。また,エアロゾル内部で起こる化学 変化を解明することで,エアロゾル成分中のどの化合 物が人体への悪影響を及ぼしているのかが推測でき るようになるため,PM の健康影響を解明する上でも 重要である。

4. 界面の大気化学

近年の研究によって,エアロゾルと雲粒の発 生・成長・変質には,界面反応が深く関与してい ることがわかってきた。空気-液体エアロゾルが 接する境界(気液界面)や,水が付着した固体エ アロゾルの境界(固液界面)は,界面特有の現象 が起こる反応場であり,大気の物理化学過程に大 きな影響を与えている(図4)。以下,界面の特異 性の起源,界面反応の定量化と界面光反応の重要 性について述べる。

4.1 界面の特異性の起源の解明

空気-水界面に存在する化学種の密度分布は, 深さ方向(z 軸方向)に偏りが生じ,それぞれの 存在する層によって反応速度や生成物が変わっ てくる。例えば,海洋上の大気で重要となるヨウ 化ナトリウム(Nal)水溶液-空気界面では,ヨウ 化物イオン(I)は空気側の最表面(深さ約0.4nm) に濃度分布の極大を持つため[Jungwirth & Tobias, 2006],最表面のIは気体のオゾンと特異的に反応 すると予想される[Sakamoto et al., 2009]。

また、気液界面では液体の密度が液中に比べて 低いため、溶媒和が不完全になり、そこで起こる 反応が液中とも気相とも異なるケースが数多く 報告されている[Enami et al., 2014; Ruiz-Lopez et al., 2020; Wei et al., 2020]。例えば、酸性エアロゾルに イソプレンやテルペンのガスを吹き付ける実験



図5 大気中のエアロゾル・雲粒の気液界面で起こる 化学反応・物理過程の模式図。*Bzdek & Reid* [2017]を 一部改変。

では、気液界面に存在する $(H_3O^+)(H_2O)_{n\leq 4}$ がイソプ レンやテルペンに H⁺を渡すことがわかっている [*Enami et al.*, 2012; *Ishizuka et al.*, 2020; *Matsuoka et al.*, 2017]。水中に存在する $(H_3O^+)(H_2O)_{n=5}$ は同様の H⁺移動反応を起こすことができないため、気液界 面における「不完全な水和」が、界面反応の特異 性の起源の一つであると言える。

また,空気-水界面では面方向(x,y軸方向)に おいても分子レベルの不均一性が生じている。界 面活性な有機化合物は,ある特定のバルク濃度で は空気-水界面に島状に不均一に分布し,界面反 応と吸着・脱離・拡散などの物理過程に影響を与 えている(図5)。界面活性なカルボン酸が液滴の 表面に存在する場合,これまで想定されてきたよ りも容易に雲粒の成長が起きることが示されて いる[Ruehl et al., 2016]。

このように空気-水界面では深さ方向と面方向 において、溶媒と溶質(反応物や生成物)の分布 に分子レベルの不均一性が生じており、それが反 応メカニズムに劇的な影響を与えていると考え られる。しかし、分子レベルで不均一な気液界面 の「どこで」界面反応が起こっているのか、など の問題が残されている。

また空気--氷界面や水--氷界面も,成層圏・対流 圏で起こる不均一反応の反応場として重要であ る。最新の研究によって,空気--氷界面の分子構造 と,そこで起こる諸現象の理解が進んできた [Nagashima et al., 2016; Nagashima et al., 2018; *Nagata et al.*, 2019; *Nojima et al.*, 2020; *Sazaki et al.*, 2010]。また,水が凍結するときに水--氷界面を介して反応が増幅される可能性が示されている [*Kim et al.*, 2016; *Takenaka & Bandow*, 2007]。しかし,大気条件下に存在する氷とその界面で起こる反応機構と,その特異性の起源はまだよくわかっていない。

4.2 界面反応の定量化

上述のように、分子レベルで不均一な気液界面 で起こる物理化学過程は、気相とも液相とも異な る特殊なものであることがわかってきた。それが 実際の大気中でどのような働きをしているのか についてはまだよくわかっておらず、界面で起こ る物理化学過程を定量化する必要がある。従来, 反応速度定数(k)や反応性ガスのエアロゾルや雲 粒への取り込み係数 (γ)の決定を行う実験におい ては、溶媒として単一の溶媒(多くは純水)を用 いており、「その中に含まれる成分は均一に混ざ っている」という前提で解釈を行ってきた。しか し、上述のように、自然に存在する溶媒には、常 に溶媒と溶質の両方に極微小な不均一性が生じ ており, k とγは界面の不均一性のために変化する ため、「定数」として扱うことに問題があるかもし れない[Enami et al., 2019]。従来の k, γに代わり, 溶 質・溶媒濃度などの条件に応じて変化する分子レ ベルの不均一性の効果を反映する kreal, Yreal を導出 する必要があるだろう。理想的には、気液界面の サブナノメートルの空間分解能においてそれぞ れの反応場における kreal を決定したいが、これは 実験的には非常に困難であるため、理論計算の助 けが必要であろう。理論計算によって、それぞれ の反応場におけるローカルな k, γを導出し、それ らを実験の系における k_{real} , γ_{real} とつなぐ必要があ る。kreal, Yrealを導出し、大気モデルに組み込むこと で,初めて界面反応が大気に与える影響を定量的 に評価することができる。

4.3 界面光反応の解明

大気-海洋の境界であるマイクロレイヤーやエ アロゾルの気液界面には、ノナン酸 (CH₃(CH₂)₇COOH)などの界面活性な有機分子が 液中よりも濃縮して存在している。気相や液相に おける光吸収スペクトルのデータからは、これら の有機分子について太陽光 (> 295 nm) による反 応は起こらないとされ、従来、光化学反応は考慮 されてこなかった。しかし近年、これらの界面活 性な分子が気液界面では活発な光反応を起こす ことで、大気の掃除屋と呼ばれる OH が生成し、 地球大気に影響を与えている可能性が示唆され ている[Rossignol et al., 2016]。しかし、本当にカル ボン酸の光分解で OH が生成するのか?また,な ぜ気液界面ではカルボン酸が光反応を起こすの か?などに関してはわかっていない。また、理論 計算によると気液界面に存在するオゾンの光分 解反応は、気相・液中と比べて早く進む可能性が 報告されている[Zhong et al., 2019]。このような界 面光反応が大気中で重要な働きをしている可能 性があり、そのメカニズムの解明が急がれる。

5. 実験技術の進歩と今後の発展性

5.1 質量分析技術

質量分析技術は気相,液相,界面の三相の物質 を対象とする非常に強力な手法である。直接大気 の取り込みが可能なソフトイオン化質量分析法 の革新的な進歩により,多種多様に存在する有機 物の高時間分解能での測定が可能になった。その 成果として HOM の存在が明らかになるなど,新 しい発見に貢献している[Ehn et al., 2014]。さらに, インレット部にエアロゾルを(捕集+)気化させ るシステムを組み合わせることで,エアロゾル成 分の高時間分解能での測定が可能となっている。 これまでのエアロゾル質量分析計ではイオン化 に電子衝撃法が用いられてきたが,ソフトイオン 化の工夫がされた点に進展がある。しかし,エア ロゾルの成分を見るためには熱をかけて気化さ せる必要があり,成分の熱分解の恐れがある。今 後,エアロゾル成分を「そのまま」の状態で見る ためのブレークスルーが必要である。それまでは, フィルター捕集後に抽出・誘導体化などを行って 安定化させて,分析にかける従来法との比較を行 うことが必要であろう。

オンライン質量分析法では,高質量分解能化す ることで,組成が異なれば区別して検出すること が可能であるが,異性体は区別できないという問 題点がある。異性体を区別していく方向性として は,MS×MS (タンデム質量分析)ができるシス テムにする[Sekimoto et al., 2020],イオン移動度と 組み合わせ衝突断面積の違いを求める[*linuma et* al., 2021],などがある。これらの技術は現在は室 内実験での使用に限定されるが,可搬型のものが できてオンサイトで観測等に用いられるように なれば,大気化学の理解が飛躍的に進むと考えら れる。

5.2 光学技術

気相の化学種の選択的な検出に、化学種の吸 収・発光が用いられる。発光は高感度検出が可能 であるが,発光する化学種は限定的であるという 問題がある。一方、吸収はすべての化学種が持つ ので, 高選択性・高感度化を目指していけばよい。 また、定量的である点もメリットである。高選択 性の観点から言えば, 化学種固有の吸収線が利用 できれば良いので、線幅の狭いレーザーの普及が 求められる。吸収帯としては、電子励起遷移(紫 外~可視領域)や振動-回転線のある中~遠赤外 領域(4~10µm)が用いられる。紫外~可視領域 では青色発光ダイオードの普及、中~遠赤外領域 では量子カスケードレーザーの普及により、多く の新しい計測装置が開発されている[Sakamoto & Tonokura, 2012]。一方の高感度化の観点から言え ば、光路長を稼ぐキャビティリングダウン分光法 (Cavity Ringdown Spectroscopy, CRDS) やキャビ ティ増幅吸収分光法が優れている[Maity et al., 2021;川崎, 2007]。従来の物よりもさらに高反射 率のミラーと高感度の光電子増倍管を用いるこ とで,これまで不可能であった極微量成分の検出 ができる可能性がある。

また,これまで用いられてこなかったテラヘル ツ領域の波長域を用いた光学技術が,大気化学の 室内実験においても有効利用されるかもしれな い。

5.3 反応実験研究技術

気相ラジカル反応の速度定数を決定する実験 は,反応させる分子の濃度過剰条件下において, ラジカルの減衰率から決定する手法が一般的に 用いられている。フローチューブ系で行われ、ラ ジカルは質量分析法もしくは分光学的手法で検 出される。例えば, Taatjes らはシンクロトロン光 イオン化質量分析法を用いた sCI の直接検出によ って、気相における多くの sCI の反応速度定数を 決定してきた (例えば [Taatjes et al., 2019])。一方, ラジカルを検出せずに行う手法として、光化学チ ャンバー等を用いた相対法がある[Illmann et al., 2021; Yajima et al., 2017]。反応速度定数が既知のも のと比較し、速度の相対値を求めるもので、有機 化合物の OH や Cl 反応の速度定数の決定に使わ れてきた。最近は、フローチューブと前述のオン ライン質量分析計を組み合わせて、RO2 ラジカル 等の反応研究に用いられている[Berndt et al., 2018].

反応生成物や二次生成有機物粒子の収率等を 求める研究には、光化学チャンバーが用いられる [Ramasamy et al., 2021]。しかし、二次生成粒子の 生成は十分に定量化されていない様々な要素に 依存するとされている。従来の酸化剤(OH/O₃/NO₃) を変えた実験(光照射の有無)だけでなく、温度、 湿度、シード粒子の量や性状(酸性度)の依存性 を系統的に調べられるシステムが必要である [Deng et al., 2021]。

光化学チャンバーは、大気中で起きる光化学反 応を研究するために考案された大型の反応容器 である。大容量が必要とされるのは、分析上の理 由と反応上の理由からである。分析上の理由とし て、反応物・生成物の分析にチャンバー内の大気 を吸引する必要がある点が挙げられる。また、反 応上の理由として、低濃度のガスを用いた実験で は反応容器の壁面での吸着や脱着が無視できず, その影響を減らす必要がある点が挙げられる。そ のため、表面積/体積比が小さくなる大容量の容 器が求められた。この要請にこたえるため、光化 学チャンバーは二つの方向の発展を遂げた。一つ は真空排気型で、実験終了後、容器を高真空にす ることで吸着物質を除去し,前の反応実験の履歴 をなくし再現性のあるデータ取得を目指すもの である。国立環境研究所の光化学チャンバー(内 容積 6 m³) はこのタイプのものである。もう一つ は屋外型で、光源は自然太陽光を用い、大容量の チャンバーを可能にし,壁面の影響を極力減らす ものである。代表的なものは、スペインのバレン シアに建設された EUPHORE で, 内容積は 187 m³ に及ぶ[秋元,2014]。現在稼働中の光化学チャンバ ーについては, Hallquist et al. [2009]の表 2 にまと められている。

雲凝結核のエアロゾルの吸湿性などを調べる 技術に雲チャンバーがある。エアロゾル内に雲凝 結核を導入し,減圧・低温にしながら雲生成を起 こすものであり,エアロゾルー雲相互作用の研究 に有益である。国内では,気象研究所の雲チャン バーがある[*Tajiri et al.*,2013]。海外では,European Organization for Nuclear Research (CERN)の CLOUD (Cosmics Leaving Outdoor Droplets) チ ャンバーや Karlsruhe Institute of Technologyの AIDA (Aerosol Interaction and Dynamics in the Atmosphere) チャンバーなどがあり,低温での SOA 生成や新粒子生成の研究などに用いられて いる [*Caudillo et al.*, 2021; *Kirkby et al.*, 2016; *Saathoff et al.*, 2009]。また, Interuniversity Laboratory of Atmospheric Systems (LISA) で考案された CESAM (French acronym for Experimental Multiphasic Atmospheric Simulation Chamber) チャ ンバーは, 雲発生中や発生後のエアロゾルのエイ ジングを調べることができるように設計されて いる点に特徴がある[*Wang et al.*, 2011]。

気液界面で起こる反応の理解は、近年の実験手 法の発展により飛躍的に進展した。例えば、マイ クロジェットと質量分析法を利用した手法では, サンプル水溶液をネブライザーでマイクロジェ ットとしてチャンバーに噴霧し、そこに反応ガス を吹き付ける。反応後,微小液滴の分解により, 気液界面のイオンが選択的に気相に放出され、そ のイオンを質量分析計で計測する[Enami et al., 2014]。ただし、本手法では、反応時間が数十µs以 内に起きる現象しかとらえられないという制限 がある。その反応時間を制御できるようになれば, 気液界面の反応に関する多くの情報を得られる だろう。また、この手法は、液相内で起こる反応 に応用できることも確かめられ[Qiu et al., 2019a; Qiu et al., 2019b], エアロゾル・雲粒内部で起きて いると考えられるヒドロペルオキシドの酸触媒 反応やフェントン反応(Fe²⁺ + H₂O₂)等の液相反 応の理解が今後深まることが期待される。

5.4 気液界面の光化学研究

大気-海洋の境界であるマイクロレイヤーや, エアロゾル・雲粒の気液界面で起こる光化学反応 を研究するために,気液界面の光反応実験装置の 開発が進められている。水界面に存在する界面活 性な有機分子の光反応を調べるために,レーザー 誘起蛍光法(Laser-induced fluorescence, LIF)と CRDS を組み合わせ,水溶液界面の有機分子の光 反応で生成する OH の LIF, CRDS 同時測定を行う



図6 界面活性な有機分子は濃度と表面圧に応じて 気液界面における構造が異なる。低濃度(molecular area が大きく surface pressure が低い)では島状に存 在し,高濃度(molecular area が小さく surface pressure が高い)になると単分子膜や多層膜が形成さ れる。*Ruehl & Wilson* [2014]より抜粋。

(LIF-CRDS)。LIF では OH からの蛍光を, CRDS では OH の吸収を測定する。水溶液界面で起こる 光反応によって気相に放出される OH を直接測定 することで,光反応速度定数と OH の収率を導出 できる。海洋のマイクロレイヤーやエアロゾルの 気液界面に存在する界面活性なモデル分子とし て,ノナン酸などの長鎖のカルボン酸が用いられ ている。カルボン酸の気液界面の光反応で気相へ 放出される OH を検出することで,本当にカルボ ン酸の光分解で OH が生成するのか?また,なぜ 気液界面ではカルボン酸が光反応を起こすの か?という重要な問いに答えることができるか もしれない。

カルボン酸は,水素結合を形成するか否かで OH 生成効率が大きく異なることが知られている。 また,水溶液界面において界面活性な有機分子の 構造は,分子の被覆率や表面圧によって「島状」,

「単分子膜」,「多層膜」など不均一な構造をもつ (図6)。気液界面における分子の構造が光反応 に与える影響を解明することが,対流圏での太陽 光による光反応効率を定量する上で重要な課題 である。



図7(A)実験的に生成した Sea Spray Aerosol の AFM 像。色の違いは探針がタップする際の位相の変化を表 しており、エアロゾルが相分離によって Core-shell 構造 を内包していることがわかる。(*Bertram et al.* [2018]か ら抜粋)(B)光酸化反応を経た Fe(III)-Citrate 粒子の STXM-NEXAFS像。界面近傍に生じた二価鉄/三価鉄 の比の不均一が可視化されている。(*Alpert et al.* [2021]から抜粋)(C)硫酸アンモニウム/有機物の混 合からなるエアロゾルのクライオ TEM 観察像。複雑な 表面形態を持っていることが分かる。(*Kucinski et al.* [2019]を一部改変)

5.5 粒子の不均一性に注目した最新技術

多くの実験的研究やフィールド観測では, 無数のエ アロゾルが分散した実験系の平均像として, エアロゾ ルの化学組成, 光学特性などが調べられてきた。し かし, エアロゾルはサイズや化学組成に幅を持ち, そ れぞれの粒子が内包する不均一構造やそのサイズ 依存性, 表面近傍の局所的な現象を議論することは 難しい。気候変動や環境汚染の主要因である 0.01-10 μm のエアロゾルの不均一性を計測し, 相状態や 化学反応性と紐づけ, 理解するための手法が, 今後 のエアロゾルの物理化学的研究の鍵の一つである。

界面 (<1 nm) や微小不均一性(ドメイン)のよう な分子スケールの局所的な計測は未だに難しく、物 理化学的な情報が得られる手法や系は限られている。 上述の水のマイクロジェットと質量分析法を利用した 手法(SIMS: Spray Ionization Mass Spectrometry)で は、気液界面約1 nm で起こる不均一反応によるダイ ナミックな組成変化を直接調べることができる。この計 測手法によって,前述の界面に存在する分子レベル の不均一性と化学反応機構を関連付けることが可能 となった[Enami et al., 2019]。また, 真空チャンバーに 導入した液体ビームを光脱離分光法 (photodetachment spectroscopy)で分析することで,液体の 表面部分と液中に存在するイオンを別々に調べるこ とができる可能性がある[Hiranuma et al., 2011]。気液 界面の分子の情報を得るために,より一般に用いら れている手法として、和周波発生分光法 (SFG: Sum-Frequency Generation)を始めとした界面選択 性を持つ分光法がある[Inoue et al., 2020; Ishiyama et al., 2011; Nojima et al., 2017; Qiao et al., 2013]. SFG によって界面の不均一構造を明らかにし,他の手法 で測定した不均一構造で起こる化学反応を議論する ような相補的な活用が期待される。明らかにした反応 機構は,前述の LIF-CRDS によって,化学反応速度 定数や,量子収率が決定できる可能性がある。

エアロゾルが内包するナノからサブマイクロスケー ルの不均一構造については,原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscopy),走査型透過X線 顕微鏡-吸収端近傍X線吸収微細構造分光 (STXM-NEXAFS: Scanning Transmission X-ray Microscopy-Near Edge X-ray Absorption Fine Structure),クライオ透過型電子顕微鏡(cryo-TEM: Transmission Electron Microscopy)によるオフライン 観察と分析が近年報告されるようになっている。図7 に各観察法を用いたエアロゾル試料の観察例を示す。 AFM は探針を這わせることで,エアロゾルの構造を3 次元的に調べる手法で,液相のエアロゾルが探針を 引っ張る力から表面張力を求める解析法も考案され ている [Lee & Tivanski, 2021]。STXM-NEXAFS は, 放射光を用いた吸収端近傍 X 線吸収微細構造分光 (NEXAFS) によって,他の手法では得られないエア ロゾル内部の化学結合についての情報が調べられる。 TEM はここで取り上げた手法の中で最も時間・空間 分解能が高く,形態観察に適している。TEM は電 子線を試料に照射し,試料を透過させて観察する 顕微鏡法であり,電子線が通る経路には高真空環 境 (10⁻⁵ Pa) が必要となる。そのため,水や有 機物を含む揮発性のエアロゾルの観察は困難で あった。近年,液体窒素温度で瞬間凍結することで, 揮発性の高い液相や有機物の観察も行えるクライオ 電子顕微鏡法が普及し,エアロゾル試料の観察も行 われるようになった。

これらの顕微鏡法は, 基板上に粒子を沈着させた 後に観察を行う必要がある。しかし, 実際のエアロゾ ルは大気中に浮遊している。単一のサブマイクロメー トルスケールのエアロゾルを捕捉, 計測する手法とし て, 光ピンセット法(OPT: Optical Tweezers)がある。 レーザー光の吸収の有無によってエアロゾル捕捉の 原理は異なり, そのため様々な光学系が考案されて いる。ここでは大気化学研究への応用が容易な, エ アロゾルによる捕捉光の吸収がない場合について紹 介する。左右両側からレーザー光を集光する対向ビ ーム光学系では, 光圧によって直径 0.5-10 µm の液 滴を捕捉することができる。対向ビーム光学系は, 大 気エアロゾルと同等サイズの粒子を安定に捕捉でき るため, 他の光学系よりも大気化学研究における応 用可能性が高い。捕捉したエアロゾルは, 捕捉光そ

のものや,別の光源を用いて様々な計測が行える。 大気化学的に重要となり得る手法として,可視光の 散乱スペクトルから屈折率と粒径をナノメートルレベ ルの精度で求める手法 [David et al., 2016], 左右の レーザー光強度を変化させた際のエアロゾルの調和 振動から質量を求める手法[Reich et al., 2020], 光音 響効果を用いて適応係数を求める手法 [Diveky et al., 2021], 界面張力波の周波数シフトから界面張力 を求める手法[Endo et al., 2018], 2 つの粒子が合体 するまでの緩和時間から粘性を求める手法 [Marshall et al., 2016]などが挙げられる。 ラマン分光 と組み合わせることで,温度や湿度の変化,ガスの吹 き付けによる化学反応,光との相互作用によって,粒 子のサイズ,化学組成,相が変化する過程を捉える こともできる。現状,光捕捉したエアロゾルの局所的 な計測や、それに起因する化学過程を抽出すること ができる実験系は限られているが, 顕微鏡法と組み 合わせることで、ナノ・マイクロスケールの不均一性と、 気相,液相,固相の相互作用による分子の分配,そ れに伴って誘起される相転移, 化学反応のメカニズ ムなどを議論することができる可能性がある。また, OPT 以外にも、二つの液滴を空気中で衝突させるこ とで生じる混合液滴を誘導ラマン散乱で分析する実 験によって,液滴内部の不均一性を研究できる可能 性がある[Negishi & Kohno, 2019; Suzuki & Kohno, 2014]。一方, 顕微鏡法単独での観察・計測から, 物 理量を導出することは容易ではない。 OPT を始めとし た単一粒子計測法と組み合わせることで,大気化学 モデルに橋渡しが行えるようになる。図8に、本稿で

< 1 nm	(界面,微小不均一)	10-1000	nm(相,形態,混合状態)
手法	特徴	手法	特徴
SIMS	質量分析法, 界面の化学反応	AFM	3次元情報, 界面張力測定
SFG	界面敏感分光, 分子配向	STXM-NEXAFS	豊富な化学結合に関する情報
LIF-CRDS	速度定数, 量子収率の定量	ТЕМ	高分解能,結晶構造,化学組成
		OPT	浮遊法,低分解能,豊富な計測手法

エアロゾル不均一化学

図8 粒子の不均一性に注目した室内実験技術の例。

紹介したエアロゾル不均一性に対するアプローチを サイズごとに示し,各手法の特徴をまとめた。

表1 大気化学の室内実験研究の現況と将来展望のまとめ

究極のゴールは何か。	 ・大気中で起こるすべての物理化学過程の理解。 ・分子レベルの不均一性が与える溶媒効果や界面の特殊性を考慮した反応速度定数・取り込み係数・光学定数の導出。 ・上記のデータをもとに、大気中で起こるすべて物理化学過程(エアロゾルに関しては、化学組成・揮発性分布・吸湿性・光学特性)を計算によって再現・予測可能。
この10年での世界的な動 向や日本での研究の強み	 ・世界的に、エアロゾルの生成につながる気相反応の理解が進んだ。 ・界面を含む多相反応の重要性が認識されるようになった。 ・界面の性質を明らかにする実験装置や理論計算が発達した。 ・日本では、物理化学をベースとしたオリジナルの研究成果が出ている。 ・アジアの新興国の台頭と日本の地理的なメリット(共同研究や人材交流)。
現在の重要なギャップ	 ・室内実験(シンプルな系かつ高濃度)と実大気(複雑な系かつ低濃度)のギャップ。 ・最終生成物の生成メカニズムを確定するための中間体の検出。 ・エアロゾル成分の中で、どれだけの割合のものを分析でき、また正しく定量できているか。 ・エアロゾルと雲の相互作用の理解が不十分。 ・大気との間で物質移動がある海洋のマイクロレイヤーや氷雪が関与する反応が与える影響評価が不十分。 ・界面現象は定性的にしか扱えず、定量化できていない(例えば界面における反応速度定数の非線形的増大)。
それらを踏まえ, 今後 10 年の研究をドライブする key question or 作業仮説	 ・計測機器の高感度化・多成分同時高時間分解能計測装置の精度の向上ができるか? ・酸化過程におけるモノマー・ダイマーの生成機構(特に HOM)や粒子相での化学反応過程を正しく理解できるか? ・二次生成エアロゾルの生成収率は,鍵と考えられる要因(酸化剤・気温・湿度・既存粒子の量や性状)でどう(シンプルに)整理できるか?他に見落としている要因はあるか? ・エアロゾルの化学的変質過程を microscopic に捉えられないか?(具体例:光ピンセットで大気中のエアロゾルを捕捉,そのまま数日キープして分光(Raman, IR)測定。日中の OH 酸化,夜間の NO3 酸化による成分変化の証拠が得られないか?) ・界面特有の現象の把握 ・不均一性(複雑さ)・界面現象の定量化に向けたブレークスルーは何か?
主な連携相手	IGAC·分子科学会·有機合成化学

6. まとめ

本稿では,室内実験の観点から,気相,液相,界面 の大気化学の現状と今後の課題を紹介した。表1に サマリーを示す。「エアロゾルの動態と放射・雲過程と の相互作用」の章で取り上げられているモデルによる SOA 生成量の過小評価の問題を解決するためには、 本稿第3章で紹介したオリゴマーなどの不揮発性成 分の生成機構の解明やエアロゾルの微小不均一化 学のモデルへの取り込みが鍵となるだろう。また,エ アロゾル-雲相互作用の理解には本稿第4章の界面 反応の定量化や第5章で紹介した雲チャンバーなど の技術を用いた研究が重要になる。また、「大気汚染 物質群の排出・化学過程・濃度のリンクと SLCFs 気 候・健康影響解明:大気化学理論と観測の刷新」の 章で取り上げられている PM の健康影響問題の解決 に関しては、第3章で扱ったエアロゾル内部で起こる 化学反応の理解やエアロゾルの変質に伴って生成 する有害化合物の同定と分析がポイントとなるだろう。

気相と液相といった均一な系で起こる大気化学反応にも、まだ解明されていないものが残されているのが現状である。さらに、多相で起こる物理化学過程はエアロゾルがもたらす気候変動への影響と健康影響の理解において特に重要であるにもかかわらず、その全容解明には遠い状況である。しかし、今後、本稿で示した実験技術と、最先端の理論計算の融合によってブレークスルーが生まれ、これらの課題の突破口となることが期待される。

参考文献

秋元肇 (2014), 大気反応化学, 朝倉書店, 東京.

- Akimoto, H. & J. Hirokawa (2020), Field Observations of Secondary Organic Aerosols, in *Atmospheric Multiphase Chemistry*, edited, doi:https://doi.org/10.1002/9781119422419.ch8.
- Barber, V. P. et al. (2018), Four-Carbon Criegee Intermediate from Isoprene Ozonolysis: Methyl Vinyl Ketone Oxide Synthesis, Infrared Spectrum, and OH

Production, J. Am. Chem. Soc., 140(34), 10866-10880, doi:10.1021/jacs.8b06010.

- Barnes, I., J. Hjorth & N. Mihalopoulos (2006), Dimethyl Sulfide and Dimethyl Sulfoxide and Their Oxidation in the Atmosphere, *Chem. Rev.*, 106(3), 940-975, doi:10.1021/cr020529+.
- Berndt, T. et al. (2018), Accretion Product Formation from Self- and Cross-Reactions of RO₂ Radicals in the Atmosphere, *Angew. Chem. Int. Edt.*, 57(14), 3820-3824, doi:10.1002/anie.201710989.
- Berndt, T. et al. (2019), Fast Peroxy Radical Isomerization and OH Recycling in the Reaction of OH Radicals with Dimethyl Sulfide, J. Phys. Chem. Lett., 10(21), 6478-6483, doi:10.1021/acs.jpclett.9b02567.
- Bianchi, F. et al. (2019), Highly Oxygenated Organic Molecules (HOM) from Gas-Phase Autoxidation Involving Peroxy Radicals: A Key Contributor to Atmospheric Aerosol, *Chem. Rev.*, 119(6), 3472-3509, doi:10.1021/acs.chemrev.8b00395.
- Brüggemann, M. et al. (2020), Organosulfates in Ambient Aerosol: State of Knowledge and Future Research Directions on Formation, Abundance, Fate, and Importance, *Environ. Sci. Technol.*, 54(7), 3767-3782, doi:10.1021/acs.est.9b06751.
- Bzdek, B. R. & J. P. Reid (2017), Perspective: Aerosol microphysics: From molecules to the chemical physics of aerosols, *J. Chem. Phys.*, 147(22), 220901, doi:10.1063/1.5002641.
- Caudillo, L. et al. (2021), Chemical composition of nanoparticles from α-pinene nucleation and the influence of isoprene and relative humidity at low temperature, *Atmos. Chem. Phys.*, 21(22), 17099-17114, doi:10.5194/acp-21-17099-2021.
- Charlson, R. J., J. E. Lovelock, M. O. Andreae & S. G. Warren (1987), Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate, *Nature*, 326(6114), 655-661, doi:10.1038/326655a0.

- Chhantyal-Pun, R. et al. (2020), Criegee intermediates: production, detection and reactivity, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 39(3), 383-422, doi:10.1080/0144235x.2020.1792104.
- David, G., K. Esat, I. Ritsch & R. Signorell (2016), Ultraviolet broadband light scattering for opticallytrapped submicron-sized aerosol particles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *18*(7), 5477-5485, doi:10.1039/C5CP06940H.
- Deng, Y. et al. (2021), Temperature and acidity dependence of secondary organic aerosol formation from α-pinene ozonolysis with a compact chamber system, *Atmos. Chem. Phys.*, 21(8), 5983-6003, doi:10.5194/acp-21-5983-2021.
- Diveky, M. E., M. J. Gleichweit, S. Roy & R. Signorell (2021), Shining New Light on the Kinetics of Water Uptake by Organic Aerosol Particles, *J. Phys. Chem. A*, *125*(17), 3528-3548, doi:10.1021/acs.jpca.1c00202.
- Dommen, J., et al. (2006), Laboratory observation of oligomers in the aerosol from isoprene/NOx photooxidation, *Geophys. Res. Lett.*, 33(13), doi:https://doi.org/10.1029/2006GL026523.
- Ehn, M., et al. (2014), A large source of low-volatility secondary organic aerosol, *Nature*, *506*(7489), 476-479, doi:10.1038/nature13032.
- Enami, S. (2021), Fates of Organic Hydroperoxides in Atmospheric Condensed Phases, J. Phys. Chem. A, 125(21), 4513-4523, doi:10.1021/acs.jpca.1c01513.
- Enami, S., S. Ishizuka & A. J. Colussi (2019), Chemical signatures of surface microheterogeneity on liquid mixtures, J. Chem. Phys., 150(2), 024702.
- Enami, S., H. Mishra, M. R. Hoffmann & A. J. Colussi (2012), Protonation and oligomerization of gaseous isoprene on mildly acidic surfaces: Implications for Atmospheric Chemistry, *J. Phys. Chem. A*, 116(24), 6027-6032, doi:10.1021/jz100322w.
- Enami, S., Y. Sakamoto & A. J. Colussi (2014), Fenton

chemistry at aqueous interfaces, *Proc. Natl. Acad. Sci.* U. S. A., 111(2), 623-628, doi:10.1073/pnas.1314885111.

- Endo, T. et al. (2018), Spherical Spontaneous Capillary-Wave Resonance on Optically Trapped Aerosol Droplet, J. Phys. Chem. C, 122(36), 20684-20690, doi:10.1021/acs.jpcc.8b03784.
- Hallquist, M., et al. (2009), The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(14), 5155-5236, doi:10.5194/acp-9-5155-2009.
- Hatakeyama, S. & H. Akimoto (1994), Reactions of criegee intermediates in the gas-phase, *Res. Chem. Intermed.*, 20(3-5), 503-524, doi:10.1163/156856794x00432.
- Hiranuma, Y., K. Kaniwa, M. Shoji & F. Mafuné (2011), Solvation Structures of Iodide on and below a Surface of Aqueous Solution Studied by Photodetachment Spectroscopy, J. Phys. Chem. A, 115(30), 8493-8497, doi:10.1021/jp204195t.
- Iinuma, Y., S. Ramasamy, K. Sato, A. Kołodziejczyk & R. Szmigielski (2021), Structural Characterisation of Dimeric Esters in α-Pinene Secondary Organic Aerosol Using N2 and CO2 Ion Mobility Mass Spectrometry, *Atmosphere*, 12(1), 17.
- Illmann, N., R. G. Gibilisco, I. G. Bejan, I. Patroescu-Klotz & P. Wiesen (2021), Atmospheric oxidation of α,β-unsaturated ketones: kinetics and mechanism of the OH radical reaction, *Atmos. Chem. Phys.*, 21(17), 13667-13686, doi:10.5194/acp-21-13667-2021.
- Inomata, S. (2021), New Particle Formation Promoted by OH Reactions during α-Pinene Ozonolysis, ACS Earth Space Chem., 5(8), 1929-1933, doi:10.1021/acsearthspacechem.1c00142.
- Inoue, K.-i., C. Takada, L. Wang, A. Morita & S. Ye (2020), In Situ Monitoring of the Unsaturated Phospholipid Monolayer Oxidation in Ambient Air by

HD-SFG Spectroscopy, J. Phys. Chem. B, 124(25), 5246-5250, doi:10.1021/acs.jpcb.0c03408.

- Ishiyama, T., A. Morita & T. Miyamae (2011), Surface structure of sulfuric acid solution relevant to sulfate aerosol: molecular dynamics simulation combined with sum frequency generation measurement, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *13*(47), 20965-20973, doi:10.1039/C1CP21920K.
- Ishizuka, S., A. Matsugi, T. Hama & S. Enami (2020), Interfacial Water Mediates Oligomerization Pathways of Monoterpene Carbocations, J. Phys. Chem. Lett., 11(1), 67-74, doi:10.1021/acs.jpclett.9b03110.
- Jang, M., N. M. Czoschke, S. Lee & R. M. Kamens (2002), Heterogeneous Atmospheric Aerosol Production by Acid-Catalyzed Particle-Phase Reactions, *Science*, 298(5594), 814-817, doi:doi:10.1126/science.1075798.
- Jungwirth, P. & D. J. Tobias (2006), Specific ion effects at the air/water interface, *Chem. Rev.*, *106*, 1259-1281.
- 川崎昌博 (2007), キャビティーリングダウン分光法 による化学反応の研究, レーザー研究, 35(Supplement), 8-9, doi:10.2184/lsj.35.8.
- Kenseth, C. M. et al. (2020), Synthesis of Carboxylic Acid and Dimer Ester Surrogates to Constrain the Abundance and Distribution of Molecular Products in α -Pinene and β -Pinene Secondary Organic Aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 54(20), 12829-12839, doi:10.1021/acs.est.0c01566.
- Kim, K. et al. (2016), Production of Molecular Iodine and Tri-iodide in the Frozen Solution of Iodide: Implication for Polar Atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 50(3), 1280-1287, doi:10.1021/acs.est.5b05148.
- Kirkby, J., et al. (2016), Ion-induced nucleation of pure biogenic particles, *Nature*, 533(7604), 521-526, doi:10.1038/nature17953.
- Kononov, L. O. (2015), Chemical reactivity and solution structure: on the way to a paradigm shift?, *RSC Adv.*, 5(58), 46718-46734, doi:10.1039/c4ra17257d.

- Lee, H. D. & A. V. Tivanski (2021), Atomic Force Microscopy: An Emerging Tool in Measuring the Phase State and Surface Tension of Individual Aerosol Particles, Ann. Rev. Phys. Chem., 72(1), 235-252, doi:10.1146/annurev-physchem-090419-110133.
- Long, B., J. L. Bao & D. G. Truhlar (2019), Rapid unimolecular reaction of stabilized Criegee intermediates and implications for atmospheric Commun., Nat. 10, 2003, chemistry, doi:10.1038/s41467-019-09948-7.
- Maity, A., S. Maithani & M. Pradhan (2021), Cavity Ring-Down Spectroscopy: Recent Technological Advancements, Techniques, and Applications, *Anal. Chem.*, *93*(1), 388-416, doi:10.1021/acs.analchem.0c04329.
- Marshall, F. H. et al. (2016), Diffusion and reactivity in ultraviscous aerosol and the correlation with particle viscosity, *Chem. Sci.*, 7(2), 1298-1308, doi:10.1039/C5SC03223G.
- 丸山和博 (1960), ヒドロペルオキシドの化学, *有機 合 成 化 学 協 会 誌*, *18*(10), 708-717, doi:10.5059/yukigoseikyokaishi.18.708.
- Matsuoka, K., Y. Sakamoto, T. Hama, Y. Kajii & S. Enami (2017), Reactive Uptake of Gaseous Sesquiterpenes on Aqueous Surfaces, J. Phys. Chem. A, 121, 810–818, doi:10.1021/acs.jpca.6b11821.
- Nagashima, K. et al. (2016), Direct Visualization of Quasi-Liquid Layers on Ice Crystal Surfaces Induced by Hydrogen Chloride Gas, *Cryst. Growth Des.*, 16(4), 2225-2230, doi:10.1021/acs.cgd.6b00044.
- Nagashima, K., G. Sazaki, T. Hama, K.-i. Murata & Y. Furukawa (2018), Uptake Mechanism of Atmospheric Hydrogen Chloride Gas in Ice Crystals via Hydrochloric Acid Droplets, *Cryst. Growth Des.*, 18(7), 4117-4122, doi:10.1021/acs.cgd.8b00531.
- Nagata, Y. et al. (2019), The Surface of Ice under Equilibrium and Nonequilibrium Conditions, *Acc.*

Chem. Res., *52*(4), 1006-1015, doi:10.1021/acs.accounts.8b00615.

- Negishi, K. & J.-Y. Kohno (2019), Low-Frequency Raman Scattering in Colliding Benzene Droplets, J. Phys. Chem. A, 123(42), 9158-9165, doi:10.1021/acs.jpca.9b06354.
- Nojima, Y., Y. Shioya, H. Torii & S. Yamaguchi (2020), Hydrogen order at the surface of ice Ih revealed by vibrational spectroscopy, *Chem. Commun.*, 56(33), 4563-4566, doi:10.1039/D0CC00865F.
- Nojima, Y., Y. Suzuki & S. Yamaguchi (2017), Weakly Hydrogen-Bonded Water Inside Charged Lipid Monolayer Observed with Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy, J. Phys. Chem. C, 121(4), 2173-2180, doi:10.1021/acs.jpcc.6b09229.
- Nozière, B., I. Barnes & K.-H. Becker (1999), Product study and mechanisms of the reactions of α-pinene and of pinonaldehyde with OH radicals, *J. Geophys. Res. Atmos.*, *104*(D19), 23645-23656, doi:https://doi.org/10.1029/1999JD900778.
- Orlando, J. J. & G. S. Tyndall (2012), Laboratory studies of organic peroxy radical chemistry: an overview with emphasis on recent issues of atmospheric significance, *Chem. Soc. Rev.*, 41(19), 6294-6317, doi:10.1039/c2cs35166h.
- Praske, E. et al. (2018), Atmospheric autoxidation is increasingly important in urban and suburban North America, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 115(1), 64-69, doi:10.1073/pnas.1715540115.
- Qiao, L., A. Ge, M. Osawa & S. Ye (2013), Structure and stability studies of mixed monolayers of saturated and unsaturated phospholipids under low-level ozone, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *15*(41), 17775-17785, doi:10.1039/C3CP52484A.
- Qiu, J., S. Ishizuka, K. Tonokura, A. J. Colussi & S. Enami (2019a), Water Dramatically Accelerates the

Decomposition of α -Hydroxyalkyl-Hydroperoxides in Aerosol Particles, *J. Phys. Chem. Lett.*, 10, 5748-5755.

- Qiu, J., S. Ishizuka, K. Tonokura & S. Enami (2019b), Interfacial vs Bulk Ozonolysis of Nerolidol, *Environ. Sci. Technol.*, *53*, 5750–5757, doi:10.1021/acs.est.9b00364.
- Qiu, J., Z. Liang, K. Tonokura, A. J. Colussi & S. Enami (2020), Stability of Monoterpene-Derived α-Hydroxyalkyl-Hydroperoxides in Aqueous Organic Media: Relevance to the Fate of Hydroperoxides in Aerosol Particle Phases, *Environ. Sci. Technol.*, 54(7), 3890-3899, doi:10.1021/acs.est.9b07497.
- Ramasamy, S. et al. (2021), Nitrate radical, ozone and hydroxyl radical initiated aging of limonene secondary organic aerosol, *Atmos. Environ. X*, *9*, 100102, doi:https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2021.100102.
- Reich, O., G. David, K. Esat & R. Signorell (2020), Weighing picogram aerosol droplets with an optical balance, *Commun. Phys.*, 3(1), 223, doi:10.1038/s42005-020-00496-x.
- Riva, M. et al. (2019), Increasing Isoprene Epoxydiol-to-Inorganic Sulfate Aerosol Ratio Results in Extensive Conversion of Inorganic Sulfate to Organosulfur Forms: Implications for Aerosol Physicochemical Properties, *Environ. Sci. Technol.*, 53(15), 8682-8694, doi:10.1021/acs.est.9b01019.
- Rossignol, S. et al. (2016), Atmospheric photochemistry at a fatty acid-coated air-water interface, *Science*, *353*(6300), 699-702, doi:10.1126/science.aaf3617.
- Ruehl, C. R., J. F. Davies & K. R. Wilson (2016), An interfacial mechanism for cloud droplet formation on organic aerosols, *Science*, 351(6280), 1447-1450, doi:10.1126/science.aad4889.
- Ruehl, C. R. & K. R. Wilson (2014), Surface Organic Mono layers Control the Hygroscopic Growth of Submicrometer Particles at High Relative Humidity, J. Phys. Chem. A, 118(22), 3952-3966,

doi:10.1021/jp502844g.

- Ruiz-Lopez, M. F., J. S. Francisco, M. T. C. Martins-Costa & J. M. Anglada (2020), Molecular reactions at aqueous interfaces, *Nat. Rev. Chem.*, 4(9), 459-475, doi:10.1038/s41570-020-0203-2.
- Saathoff, H. et al. (2009), Temperature dependence of yields of secondary organic aerosols from the ozonolysis of α-pinene and limonene, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(5), 1551-1577, doi:10.5194/acp-9-1551-2009.
- Sakamoto, Y. & K. Tonokura (2012), Measurements of the Absorption Line Strength of Hydroperoxyl Radical in the v₃ Band using a Continuous Wave Quantum Cascade Laser, J. Phys. Chem. A, 116(1), 215-222, doi:10.1021/jp207477n.
- Sakamoto, Y., A. Yabushita, M. Kawasaki & S. Enami (2009), Direct Emission of I₂ Molecule and IO Radical from the Heterogeneous Reactions of Gaseous Ozone with Aqueous Potassium Iodide Solution, *J. Phys. Chem. A*, 113(27), 7707-7713, doi:10.1021/jp903486u.
- Sazaki, G., S. Zepeda, S. Nakatsubo, E. Yokoyama & Y. Furukawa (2010), Elementary steps at the surface of ice crystals visualized by advanced optical microscopy, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 107(46), 19702, doi:10.1073/pnas.1008866107.
- Seinfeld, J. H. & S. N. Pandis (2006), Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, 2nd ed., Wiley, Hoboken, N.J.
- Sekimoto, K., D. Fukuyama & S. Inomata (2020), Accurate identification of dimers from α-pinene oxidation using high-resolution collision-induced dissociation mass spectrometry, J. Mass Spectrom., 55(6), e4508, doi:https://doi.org/10.1002/jms.4508.
- Shiraiwa, M. et al. (2017), Aerosol health effects from molecular to global scales, *Environ. Sci. Technol.*, 51(23), 13545-13567.
- Suzuki, T. & J.-Y. Kohno (2014), Simultaneous Detection of Images and Raman Spectra of Colliding Droplets:

Composition Analysis of Protrusions Emerging during Collisions of Ethanol and Water Droplets, *J. Phys. Chem. B*, *118*(21), 5781-5786, doi:10.1021/jp503285w.

- Taatjes, C. A. et al. (2019), Reaction of Perfluorooctanoic Acid with Criegee Intermediates and Implications for the Atmospheric Fate of Perfluorocarboxylic Acids, *Environ. Sci. Technol.*, 53(3), 1245-1251, doi:10.1021/acs.est.8b05073.
- Taatjes, C. A. et al. (2008), Direct Observation of the Gas-Phase Criegee Intermediate (CH2OO), J. Am. Chem. Soc., 130(36), 11883-11885, doi:10.1021/ja804165q.
- Tajiri, T. et al. (2013), A Novel Adiabatic-Expansion-Type Cloud Simulation Chamber, J. Meteor. Soc. Jpn. Ser. II, 91(5), 687-704, doi:10.2151/jmsj.2013-509.
- Takenaka, N. & H. Bandow (2007), Chemical Kinetics of Reactions in the Unfrozen Solution of Ice, J. Phys. Chem. A, 111(36), 8780-8786, doi:10.1021/jp0738356.
- 谷本浩志ら (2016), 有機エアロゾルに関する不均一 反応研究の現状と課題:大気化学と理論化学の連 携, *大気化学研究*, 34, 22-28.
- Vereecken, L., A. Novelli & D. Taraborrelli (2017), Unimolecular decay strongly limits the atmospheric impact of Criegee intermediates, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *19*(47), 31599-31612, doi:10.1039/C7CP05541B.
- Wang, J. et al. (2011), Design of a new multi-phase experimental simulation chamber for atmospheric photosmog, aerosol and cloud chemistry research, *Atmos. Meas. Tech.*, 4(11), 2465-2494, doi:10.5194/amt-4-2465-2011.
- Wang, M. et al. (2020), Photo-oxidation of Aromatic Hydrocarbons Produces Low-Volatility Organic Compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 54(13), 7911-7921, doi:10.1021/acs.est.0c02100.
- Wei, Z., Y. Li, R. G. Cooks & X. Yan (2020), Accelerated Reaction Kinetics in Microdroplets: Overview and Recent Developments, Ann. Rev. Phys. Chem., 71(1),

31-51, doi:10.1146/annurev-physchem-121319-110654.

- Xu, L. et al. (2019), Unimolecular Reactions of Peroxy Radicals Formed in the Oxidation of α-Pinene and β-Pinene by Hydroxyl Radicals, *J. Phys. Chem. A*, 123(8), 1661-1674, doi:10.1021/acs.jpca.8b11726.
- Yajima, R., Y. Sakamoto, S. Inomata & J. Hirokawa (2017), Relative Reactivity Measurements of Stabilized CH₂OO, Produced by Ethene Ozonolysis, Toward Acetic Acid and Water Vapor Using Chemical Ionization Mass Spectrometry, J. Phys. Chem. A, 121(34), 6440-6449, doi:10.1021/acs.jpca.7b05065.
- Zhong, J. et al. (2019), Atmospheric Spectroscopy and Photochemistry at Environmental Water Interfaces, Ann. Rev. Phys. Chem., 70(1), 45-69, doi:10.1146/annurev-physchem-042018-052311.

原稿受領日: 2022 年 3 月 28 日 掲載受理日: 2022 年 6 月 13 日

著者所属:

- 1. 国立環境研究所 地球システム領域
- 2. 名古屋大学 宇宙地球環境研究所
- 3. 東京大学 先進科学研究機構

* 責任著者:

Shinichi Enami <enami.shinichi@nies.go.jp>



陸域生態系と大気化学

Terrestrial Ecosystem and Atmospheric Chemistry

持田陸宏, 伊藤昭彦, 松田和秀, 谷晃

陸域生態系と大気化学

Terrestrial Ecosystem and Atmospheric Chemistry

持田陸宏 1*, 伊藤昭彦 ², 松田和秀 ³, 谷晃 4

陸域生態系は,温室効果ガスである二酸化炭素(CO₂)など,大気の化学・放射・微物理過程に 関わる多様な微量化学成分の供給源としての役割を有している。また一方で,大気から生態系 への物質の供給は,大気化学成分の消失過程であるのみならず,生態系やそれを含む陸域環境 に影響を及ぼす側面も持つ。これらはいずれも,大気化学成分の動態と役割に密接に関わる過 程であり,大気化学分野における主要な研究対象のひとつに位置付けられる。しかし,時空間 的に極めて多様な陸域生態系と大気化学の諸過程の関係は複雑であり,現在までその理解は限 られている。本稿では,これらの大気-陸域生態系間の相互作用に関するこれまでの研究を,大 気-陸域間の長寿命気体の交換,大気化学成分の沈着,生物起源揮発性有機化合物の放出,生 物起源有機エアロゾルの動態・性状と役割の4つの側面からレビューする。そして,十分に解 明されていない重要問題が何であるのか,また,今後どのようなアプローチの研究が望まれる かを,学問としての大気化学の視点から,そして温室効果気体を中心に社会実装に向けた取り 組みの視点から提示する。

1. はじめに

陸域生態系は、温室効果をもたらす二酸化炭素 (CO₂)やメタン(CH₄)などの長寿命気体、大気 光化学過程やエアロゾル生成に関与するイソプ レンなどの揮発性有機化合物(VOCs),氷晶核と しての役割が注目されているバイオエアロゾル など、多様な物質の供給源としての役割を担って おり、その物質の種類に応じて大気中の化学・放 射・微物理過程に様々な形で関わっている。これ らの微量成分の大気への供給の実態とメカニズ ムを時空間的に把握することは、ローカル~グロ ーバルスケールの大気過程を理解する上で重要 であるが、様々な環境下における多様な生態系か らの供給過程には、多くの不確かな点が残されて いる。

また一方で, 硝酸塩の沈着や植生による炭素固

定などは、大気成分の消失過程であるのみならず、 生態系への物質の供給過程としての側面を持つ。 これらは大気化学成分の収支に関わる過程であ ること, また, 生態系やそれを含む陸域環境に影 響を及ぼしうることから、その詳細の解明が望ま れ、さらに理解を深めるための取り組みが求めら れる。植生の光合成や呼吸を通して大気と交換が ある CO₂や,植生から放出される VOCs を前駆体 とする二次有機エアロゾルは,放射収支に関与し て気候に影響を及ぼし得ることから、近年、それ が植生に影響をもたらすフィードバック機構の 存在が新たな議論の対象として取り上げられる ようになった。しかし,現状では,気候の変化に 対して大気-陸域生態系間の相互作用がどのよう な応答をもたらすのかを,正確に把握できる知見 は得られていない。

本稿では、これらの大気-陸域間の相互作用に 関する研究について、大気-陸域間の長寿命気体 の交換、大気化学成分の沈着、VOCsの放出、生 物起源有機エアロゾルの動態・性状と役割の4つ の視点で振り返り、これまでの到達点を確認する。 そして、残された重要課題が何であるかを整理し、 今後十年において重要となる研究のアプローチ を提示する。

2. 大気-陸域間の長寿命気体の交換

2.1 研究の目標

大気および地表における長寿命気体,特に温室 効果ガス(CO₂, CH₄, N₂O)の動態と交換量をマルチ スケールで,短期から長期にわたって高精度で把握 することを大きな目標とする(図 1)。それには,気候 変動や土地利用変化に伴う温室効果ガス交換の変 化メカニズムを解明し,将来の地球環境変動に伴う 陸域の温室効果ガス収支の変化を定量的に予測す る精度の向上が含まれる。これらの研究成果によって, 影響評価,適応・緩和策の立案に貢献することを目 指す。

2.2 世界と日本の研究動向

パリ協定やゼロエミッション目標など気候変動問題 への社会的関心が高まり、大気中の長寿命温室効 果ガスに関する観測、モデル、インベントリ研究は世 界的に大きく進展した [International Panel on Climate Change, 2021]。特に 2009 年以降は人工衛 星(GOSAT, OCO シリーズなど)による大気中 CO₂, CH₄ カラム平均濃度の全球観測が可能になり、陸域 についても地上・衛星による観測データ量は飛躍的 に増大した。グローバルな収支の描像を得るため、 Global Carbon Project による温室効果ガスの統合解 析が、CO₂だけでなく CH₄, N₂Oについても実施され [Friedlingstein et al., 2020; Saunois et al., 2020; Tian et al., 2020]、グローバルあるいは地域スケールの把 握が格段に進展した。日本の研究も、地上、航空機、



図 1 大気-陸域間の長寿命気体交換に関わる生物地球 化学的過程の概要。実際には、CO₂、CH₄, N₂O のいずれ にも工業活動や廃棄物など人為的排出源が加わるため、 さらに複雑になる。

衛星など複数のプラットフォームによる高精度の大気 観測データや,大気輸送,地上物質循環モデルによ る収支推定を提供して大きく貢献してきた。一方で, 設備の老朽化,人的リソース不足など観測継続性の 問題が顕在化するケースもあった。

2015 年からは Future Earth グローバルリサーチプ ロジェクトの 1 つである iLEAPS が実施され,欧米だ けでなく日本国内でも大気-陸域間の物質交換に関 する学際的な研究が活性化し, CO₂ 以外の微量ガス 交換に関する観測とモデル研究が進展した[*Ito*, 2019]。地上での地表フラックス観測(FLUXNET)に 関しては, CO₂だけでなく CH₄でも渦相関法による観 測が標準的になり,多点データを用いた統合的な解 析が進展した [*Jung et al.*, 2020]。日本は,1990 年代 より大気中の温室効果ガス観測と陸域研究の連携が 実施されており,1 つの強みとなってきた。それは大 気輸送モデル(トップダウン)と地表交換モデル(ボト ムアップ)の共同研究として多くの成果を挙げてきた [*Patra et al.*, 2016; *Niwa et al.*, 2021]。

2.3 収支の不確実性と残された課題

温室効果ガスの長期的なトレンドだけでなく,新型 コロナウィルス感染症の蔓延や大規模火災など,予 測困難なイベントに伴う温室効果ガス排出の変動に 注目が集まっている [Le Quéré et al., 2020]。それらを 確実に把握するためには継続的に高精度でモニタリ ングを行う体制を拡充する必要がある。

グローバルな温室効果ガス収支には、なお大きな 不確実性が残されており、予測や対策上の問題とな っている。CO2の吸収放出の地域分布や年々変動の メカニスティックな理解が不足している [Kondo et al., 2020]。特に陸域では、モデル相互比較の結果も乖 離が大きく、森林などによる CO2 吸収源の定量的評 価を困難にしている。CH4 収支の年々変動には、 2000 年代の顕著な濃度増加の鈍化やその後の急増 など、現在の科学的理解では説明できない現象が残 されている [Nisbet et al., 2019]。統合解析の結果も、 大気観測に基づくトップダウン評価と地上データを積 み上げたボトムアップ評価の間では、特に陸域の河 川・湖沼からの放出などに大きな不整合がある。

人為起源排出の基礎情報となり,大気逆解析の初 期値にも用いられる排出インベントリにも深刻な不確 実性が残されていることが示された [Saunois et al., 2020; Chandra et al., 2021]。特に排出源が混在する 都市周辺を中心に,産業等の活動量,排出係数,そ して空間的ダウンスケーリングの各段階で高精度化 を進める必要がある。森林破壊に代表される土地利 用変化は,植生や土壌を撹乱し温室効果ガス収支を 大きく変化させるが,そのメカニズムの全容は解明さ れてはおらず,年々変動や広域評価には大きな不確 実性が残されている [Kondo et al., 2020; Arneth et al., 2017]。永久凍土の融解は,現時点では大気中濃度 に影響するほどの CO₂・CH₄ 排出源とはなっていない が,温度上昇時の排出量変化には不確実性が大き い。農地の温室効果ガス放出は、従来は簡易な排出 係数や統計モデルで推定されてきたが,より信頼性 の高い(地理データや複雑なモデルを用いる)方法 を確立する必要がある。

2.4 今後求められる研究

脱炭素社会に向けて温室効果ガス収支の高精度 評価に対する社会的ニーズはさらに高まると予想される。従来の観測・モデル手法をそれぞれ高度化し て精度と分解能を高め、さらにグローバルな収支を整 合的に説明することが求められる。特に、パリ協定の グローバルストックテイクに向けた科学的データを提 供するため、各国あるいは大都市の温室効果ガス収 支をインベントリだけでなく観測やモデルに基づく科 学的手法で評価する必要がある。

陸域と海洋に関する推定を比較すると、現在のCO2 収支に関する陸域の不確実性幅は海洋の約2倍 [Friedlingstein et al., 2020], 将来の温度上昇に対す る応答の不確実性幅に至っては1ケタ大きい [Arora et al., 2020]。このような状況を解消するための不確実 性低減は最も優先度が高い課題の1 つであり, 観測 とモデルの両面で精度向上を図る必要がある。長期 観測データの蓄積により, 短期的な観測では検出で きなかった陸域の温室効果ガス収支に関する特性が 明らかとなりつつある。生態系の炭素収支に強い影 響を与えてきた CO2 施肥効果に長期的な減衰効果 (順化)が生じるかどうか、将来の森林破壊・火災が 陸域の炭素収支にどの様な影響を与えるか,などが key question となりうる。また、大気中での寿命が 10 年程度と比較的短く短寿命気候強制因子(SLCF)で もある CH4 に関して, 陸域には主要な放出源が分布 しており、複数手法によるグローバルな収支評価の 高精度化が進むと考えられる。一方で,永久凍土融 解や泥炭火災などに伴う大規模 CH4 放出の可能性 でも注目される [Nisbet et al., 2019]。大気汚染物質 が陸域の温室効果ガス交換に与える影響は、未だに 定量的に把握されていない。対流圏オゾン濃度の上 昇は,植生のガス交換を介して広域的な温室効果ガ スの交換にも影響を与えている可能性があり [Sitch et al., 2007], その把握とモデル化は SLCF の排出抑 制と温暖化対策のコベネフィットの観点でも注目され る。

温室効果ガスに関する研究面では、観測衛星 (GOSAT, OCOシリーズなど)の重要性は今後ますま す高まると考えられ、それに対応した陸域の排出イン ベントリ整備、地表の物質交換モデルの開発が課題



図 2 大気-森林間交換フラックス観測タワー(FM 多摩丘 陵, 東京)。

となる。生物地球化学的フィードバックを導入した地 球システムモデルの開発も進んでおり [Kawamiya et al., 2020],陸域における炭素・窒素の動態,大気や 水域との相互作用を解明してモデルに導入していく 流れが進むと予想される。

3. 大気化学成分の沈着

3.1 はじめに

化学輸送モデルにおいて, 地表面への沈着過程 は,化学成分の分布や変動の予測に影響を与える。 乾性沈着過程は,湿性沈着過程に比べて未解明な 部分が多く、モデルにより算出される沈着速度の不 確実性は未だに大きい。また,硫黄や窒素などの沈 着量分布の把握は,生態系への影響を評価するうえ で極めて重要であり,特に乾性沈着推計の精緻化が 求められる。湿性沈着の測定は、ウェットオンリーサン プラーを用いて降水を捕集し,降水試料を化学分析 する方法がスタンダードであり、WMO GAW(全球), EMEP(欧州), NADP(米国), CAPMoN(カナダ), EANET (東アジア)などのモニタリングネットワーク [Fowler et al., 2020]において採用されている。これに 対し,乾性沈着の測定は,渦相関法,緩和渦集積法, 濃度勾配法など化学成分の鉛直方向の流れ(フラッ クス)を直接測定する方法があるが、対象とする成分 や場所が限定され、特殊な装置や設備を要するため、

湿性沈着モニタリングのような広域展開は難しい。そ こで,乾性沈着量の推計にはモデルを利用し,化学 成分の濃度とその成分の沈着速度の積から求める方 法が広く適用されている。沈着速度モデルのフレー ムは, 1970年代~1990年代にかけて開発されたが, 今世紀に入ってから,各地域で,新しい技術による 様々な化学成分,沈着表面に対するフラックス観測 が行われ(例:図2),沈着速度モデルの検証 [Matsuda et al., 2006; Matsuda et al., 2015]やモデル 間比較[Flechard et al., 2011]などが行われてきた。さ らには, 化学輸送モデル間の窒素や硫黄沈着量の 比較も全球スケール[Dentener et al., 2006] や東アジ アスケール[Itahashi et al., 2020]で行われている。そ の結果,沈着過程の不確実性が特に大きい成分,表 面などが明らかになり、これらの沈着・交換過程のさ らなる理解が求められている。

3.2 沈着・交換過程の課題

エアロゾルの沈着速度は粒径に大きく依存し, ブラ ウン拡散と重力沈降の関係で、サブミクロン領域で極 小となる。一方で,植生面での沈着速度の理論値と 観測値との不一致が指摘されており、その不一致は、 特にサブミクロン領域で,森林のような空気力学的粗 度の高い植生面において顕著である[Pryor et al., 2008; Petroff et al., 2008]。この要因として, フラックス 観測誤差,化学的性質の影響,モデルの仮定の誤り, 重要な沈着過程の無視などが挙げられているが、こ の不一致は現在も残っており,明確に解決されてい ない[Saylor et al., 2019]。沈着に影響を及ぼす化学 的性質として、サブミクロン領域に存在する NH4NO3 粒子などの半揮発性が挙げられる[Nemitz, 2015]。日 射の当たるキャノピー表面は気温よりも温度が高くな るため,半揮発性粒子の一部は沈着面近傍で揮発 してガス化する。NH4NO3の場合、ガス化した HNO3 や NH3 は沈着速度が大きく, 粒子の状態より速やか に沈着・除去されると考えられる。このような現象は、 各地で観測されているが[Nemitz, 2015; Nakahara et

al., 2019; *Katata et al.*, 2020], 現在のモデルでは考 慮されておらず, 窒素酸化物の大気成分濃度の計 算精度に影響を与えている可能性がある。

植生表面におけるフラックス観測では、しばしば上 向きの放出現象がみられる。上記の NH4NO3 の揮発 に伴い地表面付近で発生した HNO3 が放出される現 象も確認されている[Nemitz, 2015; Xu et al., 2021]。 粒 径別個数測定によるエアロゾルの放出も報告されて おり,植生キャノピー内の粒子生成による可能性が 示唆されている[Saylor et al., 2019]。モデルでは, 上 記のようなキャノピー内の物理的,化学的過程が考 慮されていないため、これらの放出現象は再現でき ない。一方, NH3 は, 土壌や植物の気孔などから放 出されることが分かっており,双方向交換モデルが開 発されている[Sutton et al., 1998]。NH3 双方向交換モ デルにおいて重要なパラメータである放出ポテンシャ ルについて研究がなされているが、その値は広い範 囲にばらついており[Massad et al., 2010], 広範囲で の沈着量予測に適用できる段階にあるとは言えない。

上記のように窒素成分の沈着過程は複雑であり, さらに沈着した窒素成分は陸域生態系へ影響を与え る。硝酸イオンに関し,三酸素同位体異常(Δ¹⁷O)を 用いて大気沈着と陸域生態系の相互作用を定量化 する手法が開発されており[*Tsunogai et al.*, 2010],水 圏生態系との相互作用に対しても応用されている [*Tsunogai et al.*, 2011]。このようなアプローチは、陸域 生態系内での大気沈着由来の物質の動態を理解す るうえで極めて有益である。

3.3 越境大気汚染の動向

ヨーロッパでは、長距離越境大気汚染条約(1983 年発効)のもと、汚染物質の削減対策を進めてきた。 削減の規制は、酸性雨問題に対する SO₂, NO_x から 始まり、次いで対流圏オゾンに対する VOCs へと展開 された。当該条約に基づく現在の規制である「酸性 化・富栄養化・地上レベルオゾン低減議定書(ヨーテ ボリ議定書)」では、これらの成分の他、PM_{2.5} と NH₃ が対象になっている[Fowler et al., 2020]。東アジアに おいては、SO2, NOx の中国の排出量が急増してい た 1990 年代に酸性雨への関心が集まり, 2001 年に 東アジア酸性雨モニタリングネットワーク(EANET)が 本格稼働を開始した。2000年代には対流圏オゾンの 越境汚染の問題が話題になるようになり、2013年1 月に出現した北京の PM2.5 の重度汚染以来, 越境汚 染は広く知れ渡ることとなった。注目される成分の推 移は、NH3を除きヨーロッパの推移と一致している。 2014 年から大気汚染に関する日中韓三カ国政策対 話が開始され,その後,中国は大気汚染対策を進め, SO2の排出量を大幅に削減しNOxもそれに続いてい る。これに伴い,近年,日本の広域において硫黄酸 化物の沈着量は減少しており,一部地域で窒素酸化 物の沈着量も減少している[Yamaga et al., 2021]。一 方,森林や農作物などの植物へ悪影響を与える対流 圏オゾンは、未だに減少する傾向は見られていない。 対流圏オゾンの植物への沈着は、将来の気候変動 における炭素吸収や食料生産に関係するものであり, これらのリスク評価のために植物影響の過程の精緻 な理解が望まれる[Izuta et al., 2017; Emberson et al., 2018]。さらに、NH3の対策は東アジアではほとんどな されておらず,その排出量は増加傾向にある [Kurokawa & Ohara, 2020]。NH3 は主に農業生産活 動から大気へ放出され、PM2.5の成分となるだけでな く,陸域へ過剰に沈着することにより生態系の富栄養 化を引き起こし,生物多様性の損失の要因となる [Sutton et al., 2020]。日本における NH3 の排出量の 60%以上は畜産によるものであり、前述した双方向交 換過程の理解とともに, 畜産からの排出量推計の精 緻化も求められる[Fukui et al., 2014]。

越境大気汚染対策において、化学輸送モデルに よる輸送・沈着シミュレーションが有益であり、ヨーロッ パの上記条約でも対策を検討するためのツールとし て活用されている。東アジアにおける現在の問題で あるPM_{2.5},将来的に問題となることが予想されるNH₃ について化学輸送モデルの精緻化は必須であり、沈 着・交換過程の研究において,上記したエアロゾルおよび NH3の課題を克服していく必要がある。

3.4 今後の取り組み

沈着・交換過程の理解を深め,現象をモデル化し, 化学輸送モデルの予測精度向上へとつなげるため には、戦略的な観測による高精度のデータセットが 必要である。フラックス観測でターゲットとすべきは, 植生,特に森林であり,二酸化炭素等のフラックスモ ニタリングを行っている Asia-Flux などと連携した戦略 的な観測が望まれる。同時に、フラックス測定の精度 向上も望まれる。これまでに述べた大気化学成分の 高精度フラックス測定を実現するために、例えば最も 直接的にフラックスを測定する渦相関法では, 高時 間分解能(10 Hz 程度)での濃度計測が求められるた め、この要求を満たすセンサーの開発が望まれる。 一方,フィルターや吸着剤などに捕集可能なガス・粒 子成分のフラックス測定には,緩和渦集積法 [Matsuda et al., 2015; Xu et al., 2021] が適用可能であ り, 現時点で有益な手法と考えられる。化学輸送モデ ルによる東アジアスケールの予測の検証においては, EANET のデータ(ガス, 粒子成分, 降水成分等)が 活用できるが,新たな項目が必要な場合は,EANET との共同研究として、一部のサイトに測定器を導入し、 特定の目的を持ったネットワーク内ネットワークを構 築することも一案である。また、「アジアにおける大気 質モデル・化学気候モデル間相互比較研究(MICS-Asia)」において、当該地域におけるモデル間比較が 実施されている[Itahashi et al., 2020]。沈着量計算に 起因するモデル間の差も明らかになってきており、沈 着・交換過程の研究者との連携を強化することにより、 差を生み出す要因を見出すことが期待される。このよ うに,東アジアの研究者らと連携している活動を基盤 とし、モデルと各過程の研究者の協働により、大気質 や気候変動のモデル予測精度を向上させていくこと が望まれる。

4. 生物起源揮発性有機化合物の放出

4.1 究極的な研究目標

植物が生産し放出するテルペン類に代表される生物起源 VOC の放出機構を,分子レベルから細胞レベル,組織レベル,個体レベル,群落レベルで明らかにする。植物個体や植物群落から大気への生物起源揮発性有機化合物(BVOC)の放出に影響する環境要因を,植物生理生態学的手法を用いて明らかにし,放出推定モデルを精緻化する。BVOC が関与する未知の反応を明らかにし,都市を含む陸域生態系やその土地改変が,大気質や気候に及ぼす影響を明らかにする。

4.2 世界的な研究の動向や日本の研究の強み

1999 年に開発された陽子移動反応質量分析計 (PTR-MS)の性能向上など測定技術の進歩によって, 個体レベル,群落レベルでのBVOC放出機構や,そ れらの酸化反応物の植物による再吸収など双方向交 換の知見が集積しつつある(図 3)[Niinemets et al., 2014]。日本において開発当初から PTR-MS を用い た研究が活発に行われ,その分野を先導している [Tani et al., 2010]。

情報伝達物質としてテルペン類を対象に,植物間 および植物-動物間コミュニケーションの分子レベル



図3 森林生態系-大気間の VOC 交換の模式図(Tani & Mochizuki [2021]の図を改変)。交換には大気中での化学反応と植物体内での代謝反応が介在し、物質が形を変えながら双方向の交換が起こっている。

および生態学レベルでの研究の進展が見られ,外的 刺激に応答するテルペン類放出機構の解明が進ん でいる。日本において先導的な成果が継続して発表 されている[e.g., Yazaki et al., 2017; Masui et al., 2020]。

また、土地利用変化は温室効果気体だけでなく、 BVOC のフラックスにも変化をもたらし、周辺の大気 質や気候に影響を及ぼす可能性があるため、森林の 農地転換による生態系変化に伴う BVOC 放出特性 (種類、強度)の変化の解明とその大気質や気候へ の影響にアプローチする研究が、東南アジアなどを 中心に行われてきた[Hewitt et al., 2009]。また、都市 の緑地などこれまで無視されてきた BVOC 放出源と それらが都市の大気質に及ぼす影響の検討も行わ れてきた[Chang et al., 2012]。日本においては、モデ ルで精確に説明できない光化学オキシダントの動態 を明らかにするため、詳細な植栽データやバイオマ ス推定法に基づき BVOC 放出量の推定が近年行わ れている[Kokubu et al., 2020]。

4.3 残存する重要課題

BVOC の放出量や濃度は温室効果気体の植物-大気間交換量や濃度と比べ低いため,実測する場 合,精確な測定のためには高額機器を必要とする。 そのため,若手研究者が容易に取り組める分野でな く,日本における研究者人口は少ない。国の研究機 関に BVOC を専門に扱う部門がなく,国主導の研究 が進みにくい。

全球レベルでの放出量推定は重要であるが,衛星 観測データ(OMI/TROPOMI 等の HCHO カラム観測 など)を用いて放出量を推定する手法の進展が,温 室効果気体と比べて遅い。また,森林生態系にて BVOC フラックスの経年データの蓄積が,モデル精 度向上のため必須であるが,現状,高額装置の入手 が困難であったり,継続測定を自動化できず,手間と 時間がかかり,長く取り組める研究テーマに設定しづ らいなどの問題がある。

反応性が高い BVOC が介在する大気化学反応に

関しては、オゾン生成等による大気質の悪化や BVOC 由来の二次有機エアロゾルの地球温暖化に 対する影響(緩和効果など)を総合的に評価できて おらず、それらの影響の地域依存性も不明である。

4.4 今後 10 年間に取り組むべき課題

今後10年間に取り組むべき課題として,さらなる装置開発があげられる。BVOC の新規測定・分析手法の開発と,分析装置の低価格化による,新規研究者の参入環境の整備が求められる。精度が従来法と同等あるいはそれ以上で,BVOC をリアルタイムあるいは短時間で分析できる手法の開発が望まれる。

分子生物学,植物生理生態学,大気化学など分野を横断する研究組織の編成とプロジェクトの立ち上 げ,若手研究者の育成と海外研究者の積極的な受 け入れを行い,研究分野としての活性化をはかる必 要がある。アジアとの連携も重要であり,AsiaFlux, iLEAPs 等のネットワークを活用し,連携やデータ共 有を進める必要がある。

BVOC インベントリはまだ大雑把なものしか公開さ れておらず,精緻化へ向けた植生分類データの整備 や樹種ごとの放出特性データの地道な取得が必要 である。衛星観測法やプロセスモデル開発の進展と, それらの検証に必要な継続的な地上観測データ(森 林での BVOC フラックス)の取得が重要である。

5. 生物起源有機エアロゾルの動態・性状と役 割

5.1 研究目標

陸域植生を起源に持つエアロゾルとして,植生から直接放出されるバイオエアロゾル等の一次エアロゾルと,BVOCを前駆体として生成する二次エアロゾルである biogenic secondary organic aerosol(BSOA)がある。これらの生物起源エアロゾルに関わる究極的な研究目標のひとつは,大気エアロゾルの収支や環境影響に対する陸域生態系の寄与を定量的に把握することにある。この実現のため,様々な大気条件下に

おけるBSOAの生成機構と物理化学特性を明らかに し、大気モデルにおいてその時空間分布や放射・雲 に対する影響を正確に表現可能とすることが求めら れる。また、主要なバイオエアロゾルについてもその 供給量や性状を把握した上、その動態予測を可能に することが必要となる。また、その先の目標として、 BSOAやバイオエアロゾルの放射・気候影響を通した 陸域生態系へのフィードバックを定量的に理解し、温 暖化や土地利用変化に伴う植生の変化が及ぼす影 響など、大気エアロゾルの収支に対する陸域生態系 の影響をエアロゾルの気候と植生の関係から理解す ることが挙げられる。

5.2 近年の国内外の研究動向

BSOA 生成の理解に関わる重要な進展として,自 動酸化により高次に酸化された extremely lowvolatility organic compounds (ELVOCs)の生成に関 する発見があった[Ehn et al., 2014]。また, CERN の CLOUD 実験において, highly oxygenated molecules (HOMs)が,核生成後の粒子の初期成長に寄与して いること[Tröstl et al., 2016], また, 硫酸による汚染の 低い陸域環境下においては、イオン誘発核生成によ りHOMsが核生成をもたらす可能性があることが指摘 された[Kirkby et al., 2016]。これらはいずれも, 陸域 植生から放出される代表的な BVOC であるα-pinene のオゾン酸化生成物を対象として発見されており,陸 域生態系がこれらの高次酸化有機物の生成に寄与 し,核生成後の微小な新粒子の生成成長に寄与して いる可能性が示された。また、大気有機エアロゾルの 質量濃度に対するBSOA 生成の寄与に関して,過去 には生成への寄与がないと考えられていたイソプレ ンを前駆物質とするエアロゾル生成のメカニズムにつ いて理解が進んだ[e.g., Lin et al., 2013]。人為起源物 質である SO₂, NOx が BVOC からの SOA 生成を促 進する働きも明らかになり、人間活動と生物圏の相互 作用の証拠も得られている[Xu et al., 2012]。

Kulmala et al. [2004]は、CO2の濃度上昇が温度・総

ー次生産量(GPP)の上昇をもたらし、BVOC・BSOA の増加により CCN, 雲粒数濃度の増加により冷却を もたらす負のフィードバックの機構について指摘して いる(図 4 の右部分)。近年には、放射における散乱 の増加による GPP の上昇をもたらす正のフィードバッ クがある可能性も指摘した[Kulmala et al., 2014]。陸 域生態系を含む大気-陸域のシステムにおける BSOA の役割が取り上げられ、議論が進みつつある (図 4)[Sporre et al., 2019]。

一方,バイオエアロゾルに関しては,有機トレーサ 一の分析に基づく解析が進んだほか,その場測定法 の開発[Toprak & Schnaiter, 2013]も行われた。バイオ エアロゾルは,氷晶核としての働きを持つことが指摘 されており[Kanji et al., 2017],室内実験に基づくその 氷晶核能や[Pummer et al., 2012],大気モデル計算 に基づく氷晶形成に対する寄与の検討も行われてい る[Hoose et al., 2010; Sesartic et al., 2012]。

陸域植生起源の有機エアロゾルに関する国内の研 究は大規模なものではないが,分野の主要学術誌へ の掲載も含め,BSOA に関わる室内実験・野外観測 において貢献がなされている[e.g., Sato et al., 2018; Deng et al., 2019; Xu et al., 2020]。BSOA 成分も対象 となる有機エアロゾルの分子組成解析は,日本が強 みを持つ取り組みとして挙げることができる[Zhu et al., 2016; Xu et al., 2020]。



図 4 BSOA の生成を介した負のフィードバック。この機構の影響の程度が論じられている。

5.3 残存する課題

BSOA に関して、個数・質量ベースでの生成量と特 性の把握が課題として残されている。欧州北方林を はじめ、日本の森林域を含めて新粒子生成の現象が 観察されている一方で,森林域における新粒子生成 現象の有無を支配する要因については,気象的な 因子も含めて十分に解明されたとは言えない。エアロ ゾルの間接効果に基づく放射影響の理解には, CCN 数濃度の規程要因を理解することが重要であり、 新粒子生成が CCN 数濃度に及ぼす影響を明らかに することが望まれる。CCNの生成に繋がる、新粒子の 生成やそれに引き続く成長は,成長の初期段階では HOM が、それ以降の成長段階ではより多様な BSOA が寄与していると考えられ、それらを説明する ための分子レベルの反応機構,気相の条件に応じた エアロゾル収率・組成のさらなる理解が課題として残 されている。バイオエアロゾルに関しては,これまでの 取り組みが分子トレーサー分析や蛍光測定といった 間接的な検出に頼っている部分も大きく, 種類や存 在量を含めて、その動態は十分に把握できていない。 このような状況のもと、BSOA やバイオエアロゾルの 分布や性状を大気モデルにおいて適切に表現する ことも重要な課題として残されている。バイオエアロゾ ルの氷晶核としての役割については、大気モデル計 算でその寄与の小ささが指摘されている例があるが [Hoose et al., 2010], 限られた知見に基づく評価とい え,更なる検討が求められる。

BSOA に関する重要なギャップを埋めるためには, それが重要な役割を担いうる森林におけるエアロゾ ルを中心に,環境の異なる多地点における動態把握 が望まれる[Kulmala, 2018]。しかし,世界的に見ても BSOA の研究に適した地上観測サイトは十分に整備 されているとは言い難く,BSOA に関わる研究は,フ ィンランドの北方林など,限られた地点の大気観測に 依存している実態がある。日本国内も含めて,エアロ ゾル観測において観測サイトなどの研究リソースが有 効活用されているとは言い難い。また,BSOA に関す る課題の一つに、他の起源のエアロゾルとの区別が 困難であり、BSOA 生成量や分布の観測データの取 得が困難な点が挙げられる。

5.4 今後 10 年で取り組むべき研究

BSOA に関しては、生成過程の理解を深化させるこ とで生成量・特性を説明することを可能にすること、ま た、BSOA の生成が気候過程にもたらす影響を量的 に把握することで植生に対するフィードバック機構の 有無・程度を明らかにすることが望まれる。バイオエ アロゾルに関しては、そもそもその実態がよく理解さ れておらず、従来の測定手法に基づく観測研究に加 えて、新しい手法の開発とそれを用いる観測研究の 実現が望まれる。そして、氷晶核としての働きを通し た気候影響の有無や程度について知見を深めること が求められる。

検討するべきより具体的な作業仮説としては,森林 域等における新粒子生成現象に対して BSOA 成分 が大きく寄与している可能性が挙げられる。これを確 かめるためには,HOM の同定と生成経路・生成量の 理解,個数粒子濃度を扱う大気モデルにおける適切 な表現等を目指す必要がある。また,BSOA 生成が エアロゾル質量濃度や CCN 数濃度に及ぼす影響を 理解するためには,BSOAを検出・定量する信頼でき る手法を確立することが重要であり,エアロゾル質量 分析など有機エアロゾルの種別の分離が可能な手 法を用いて BSOA の寄与を把握する方法[Hu et al., 2015]の更なる開発が望まれる。

また,バイオエアロゾルが氷晶核として重要である 可能性も今後10年の重要な作業仮説となる。バイオ エアロゾルの種別ごとの検出・定量とその氷晶核能 の測定を進め,また,バイオエアロゾルを大気モデル で適切に扱うために信頼できる放出インベントリの作 成することが重要な課題として挙げられる。

前項で指摘したように、バイオエアロゾル・BSOAの 観測データを参照しつつ、BSOAの生成量を適切に 表現できる全球・領域モデルを開発することも必要で ある。人工衛星・航空機・地上からのエアロゾルのリ モートセンシングは、BSOA・バイオエアロゾルの選択 的検出に課題があるが、全球・領域モデルによる解 析と組み合わせることで、それらの動態把握にも役立 つことが期待される。森林キャノピー内外におけるバ イオエアロゾル・BSOA の動態を把握するため、森林 の微気象場や放射伝達を扱うエアロゾルモデルの開 発や、大気観測に基づくその検証も望まれる。

また,陸域植生-エアロゾル-気候間のフィードバッ クに関して,気候の安定化/不安定化に無視できな い影響をもたらしている可能性があるととらえ,これら のフィードバックループを対象とするモデル研究,ま た,季節変動・年々変動を代替としてこれらのフィー ドバックに関わる過程の感度に関する観測研究を推 進することが望まれる。BSOAだけでなくバイオエアロ ゾルも対象に含め,温暖化や土地利用変化が,これ らの生成・放出を介してどのような環境影響をもたら すのかを明らかにする必要がある。これを実現するた めには,陸域生態研究と大気化学研究の,今まで以 上に深い連携に基づく観測・モデル研究の取り組み が必要だと考えられる。

6. 地球表層システム・人間社会に関わる統合 的理解

本稿で取り上げた大気成分の動態は、大気中の反応過程や陸域生態系の応答、さらには人為的な影響を通して、相互に影響を及ぼしていることが考えられる。今後10年においては、各節で取り上げた課題への取り組みを進めつつ、地球表層システムの物質循環において重要な役割を担うひとつのサブシステムとして大気・陸域生態系を捉える研究、さらには、人間活動や海洋を含む地球表層システムの統合的理解に向けたモデル開発や観測研究の推進が望まれる。こうした取り組みにより、CO₂、GPP、BVOC、BSOAといった分野をまたがる要素間の相互作用(窒素沈着によるGPP促進とCO₂固定など)を網羅的に把握し、未発見の過程の解明や物質収支の定

量性の向上につながることが期待される。また,対流 圏オゾン等の大気沈着がもたらす生態系影響とその 大気へのフィードバックなどの課題を扱うことが可能と なる。このような地球システムを対象とする研究の実 現のためには,大気・陸域生態系の双方に関わる物 質循環・気候影響を対象とする観測・モデル研究の 連携を今以上に強化し,地球表層システムを扱うより 広い分野にまたがる議論を深めることが求められる。

また、大気・陸域生態系の物質循環とその変化が 人間社会に与える影響について、今後さらに深く知 る必要がある。脱炭素社会に向けた温室効果ガス収 支の高精度評価や、大気汚染物質の越境汚染と沈 着の評価は、大気化学の社会実装の取り組みとして、 その重要性が一層高まることが考えられる。一方で、 BVOC や BSOA、バイオエアロゾルの環境影響につ いては、学術的知見が不足しており、社会実装に結 びつく取り組みは乏しい。陸域生態系が関わる全有 機物の動態について、人間活動の影響を含めて定 量予測性を高め、知見の水準を高めることが望まれ る。地球表層システムの統合的理解を目指す大気・ 陸域生態系研究は、人間社会に与える影響の理解 を BVOC・BSOA 等まで拡げ、社会実装に至る新た な問題提起につながる可能性を有している。

7. 陸域生態系・大気化学と関係する研究プロ ジェクト等

陸域生態系と大気化学の関わりを扱う研究に関 連して,国内外において多くの取り組みが行われ ている。代表的な例をここに挙げる。

- 国際: International Global Atmospheric Chemistry (IGAC: Future Earth の Global Research Project の1つであり、大気化学の国際的連携を主導して いる。)
- 国際:Global Carbon Project (GCP: Future Earth の Global Research Project の1つであり、温室効 果ガスに関する統合解析結果を定期的に公表し ている。IPCC報告書にも貢献している。)

- 国際: integrated Land Ecosystem Atmosphere Processes Study (iLEAPS: Future Earth の Global Research Project の 1 つであり、大気-陸域間の微 量ガス交換と相互作用に注目。)
- 国際:FLUXNET(渦相関法など微気象学的方法 によるフラックス観測ネットワーク。地域ネットワー クとして AsiaFlux, JapanFlux もある。)
- 国際: International Commission on Atmospheric Chemistry and Global Pollution (iCACGP:国際 気象学・大気科学協会(IAMAS)傘下の委員会 であり、IGAC と共同で大気化学の国際会議を主 催。)
- 欧州: Copernicus (EU による地球観測プログラム であり、衛星による温室効果ガス観測もその中に 含まれる。欧州には ICOS, VERIFY, CoCO2 など 多数の課題が進行している。)
- 米国:North American Carbon Program (NACP: NASA, DOE, NSF などが共催する、北アメリカの 炭素収支を観測やモデルによって評価するため の横断プログラム。)
- 日本:環境研究総合推進費 SII-8 プロジェクト(大気・海洋・陸域の統合的研究によって温室効果ガス収支をマルチスケールで把握する体制を構築する。)

表1 陸域生態系と大気化学の関係を扱う研究の現況と将来展望のまとめ

究極のゴールは何か。	 ・長寿命気体,特に温室効果ガスの動態・交換量をマルチスケールで短期~長期にわたり高精度に把握する。交換の変化のメカニズムを解明し,地球環境変動に伴う収支を定量的に予測することで影響評価,適応・緩和策の立案に貢献する。 ・大気物質の沈着・交換プロセスの理解を深め,現象をモデル化し,化学輸送モデルの予測精度向上へと繋げる。 ・BVOCの放出機構やそれに及ぼす要因を,分子・細胞・組織・個体・群落の各レベルで明らかにし,BVOCが介在する大気質や気候への影響を解明する。 ・大気エアロゾルの収支に対する陸域生態系の影響を定量的に把握し,その将来予測を可能とする。また,これをエアロゾルの気候影響や気候と植生の関係から理解する。
この 10 年での世界的な 動向や日本での研究の 強み	 ・地上・衛星による観測データ量の飛躍的な増大や温室効果ガスの統合解析の 実施。日本は高精度の大気観測データや、大気輸送・地上物質循環モデルに よる収支推定で貢献。iLEAPS が実施され、国内でも大気-陸域間の物質交換 に関する学際的な研究が活性化した。 ・今世紀に入り、新技術による様々な化学成分・沈着表面に対するフラックス観 測が行われ、モデルの検証・比較が行われた。沈着速度の不確実性が大きい 成分・表面などが明らかになった。 ・植物間コミュニケーション、放出の環境応答等の分子〜生態学レベルの研究 や、リアルタイム測定装置の開発・普及が進展。日本で土地改変・都市緑地に 関する BVOC 研究が進展した。 ・自動酸化による高次に酸化された有機分子(HOMs)の生成など、生物起源二 次有機エアロゾル(BSOA)の生成機構の理解が向上。分子トレーサー分析や 蛍光測定に基づくバイオエアロゾル研究に進展。日本では BSOA に関わる室 内実験・野外観測での貢献。

知見を社会実装に結びつける取り組みが乏しい。 それらを踏まえ、今後 10 ・ CQ2 施肥効果の長期的な減衰の有無,将来の森林破壊・火災の炭素収支への影響,大気汚染物質が温室効果ガス交換に与える影響。観測・モデル手法を高度化し、全球的な収支の整合的な説明が求められる。パリ協定のグローバル・ストックテイクに向けた科学的データ提供のための取り組みが必要。 key question or 作業仮説 を高度化し、全球的な収支の整合的な説明が求められる。パリ協定のグローバル・ストックテイクに向けた科学的データ提供のための取り組みが必要。 Asia-Flux などと連携した,特に森林をターゲットとするフラックス観測に基づく戦略的な観測による高精度データセットの取得が、プロセスの理解の深化とモデル予測精度の向上をもたらす。 ・ BVOC の新規測定・分析手法の開発と分析装置の低価格化。大気化学・生態学・植物生理生態学など分野横断組織の編成とプロジェクトの立ち上げによる新規研究者の参入環境の整備。 BSOA 生成プロセスの理解を深化させ生成量・特性を説明する。BSOA・バイオエアロゾルの生成が気候プロセスもたらす影響を量的に把握し、植生に対するフィードバック機構の有無・程度を明らかにする。 ・ 分野間(例えば CO2 GPP, BVOC, BSOA)にまたがる相互作用(例えば窒素洗着による GPP 促進と CO2 固定)を網羅的に把握することで,未発見の過程の解明や物質収支の定量性の向上につながる。 ・陸域生態系が関わる全有機物の動態について,人間活動の影響を含めて定量予測性を高める。 ・地球表層システムの統合的理解を目指す大気・陸域生態系研究を進め,また、それに基づき同テーマに関する社会実装を推進する。 主な連携相手 IGAC, GCP, iLEAPS, FLUXNET, iCACGP など。	現在の重要なギャップ	 ・温室効果ガスに関して、モデル相互比較の結果に乖離が大きい。排出インベントリにも深刻な不確実性。予測困難なイベントに伴う変動を把握するためのモニタリング体制の拡充が必要。 ・沈着速度の理論・観測値との不一致、上向きの放出現象を再現できない点、 越境大気汚染対策のための輸送・沈着シミュレーションの精緻化への貢献。 ・BVOCの放出量・濃度の測定や、それらの推定の手段となる衛星観測手法の 進展、安価な分析手法の開発が必要。測定装置が高価であり、若手研究者 が容易に取り組める分野でない。 ・BSOAの生成量・特性の把握と大気モデルによる表現に課題。バイオエアロ ゾルの測定手法が十分に確立されていない。BSOA 観測に利用できるリソー スが活用されていない。 ・大気・陸域生態系の物質循環とその変化が人間社会に与える影響を理解す る上で、BVOC やエアロゾルに関する学術的知見が不足しており、それらの
 それらを踏まえ、今後 10 ・CO2 施肥効果の長期的な減衰の有無,将来の森林破壊・火災の炭素収支への影響,大気汚染物質が温室効果ガス交換に与える影響。観測・モデル手法を高度化し、全球的な収支の整合的な説明が求められる。パリ協定のグローバル・ストックテイクに向けた科学的データ提供のための取り組みが必要。 ・Asia-Flux などと連携した、特に森林をターゲットとするフラックス観測に基づく戦略的な観測による高精度データセットの取得が、プロセスの理解の深化とモデル予測精度の向上をもたらす。 BVOC の新規測定・分析手法の開発と分析装置の低価格化。大気化学・生態学・植物生理生態学など分野横断組織の編成とプロジェクトの立ち上げによる新規研究者の参入環境の整備。 BSOA 生成プロセスの理解を深化させ生成量・特性を説明する。BSOA・バイオエアロゾルの生成が気候プロセスもたらす影響を量的に把握し、植生に対するフィードバック機構の有無・程度を明らかにする。 ・分野間(例えば CO2, GPP, BVOC, BSOA)にまたがる相互作用(例えば窒素沈着による GPP 促進と CO2 固定)を網羅的に把握することで,未発見の過程の解明や物質収支の定量性の向上につながる。 ・陸域生態系が関わる全有機物の動態について,人間活動の影響を含めて定量予測性を高める。 ・地球表層システムの統合的理解を目指す大気・陸域生態系研究を進め,また、それに基づき同テーマに関する社会実装を推進する。 主な連携相手 		知見を社会実装に結びつける取り組みが乏しい。
年の研究をドライブするの影響、大気汚染物質が温室効果ガス交換に与える影響。観測・モデル手法を高度化し、全球的な収支の整合的な説明が求められる。パリ協定のグローバル・ストックテイクに向けた科学的データ提供のための取り組みが必要。 Asia-Flux などと連携した、特に森林をターゲットとするフラックス観測に基づく戦略的な観測による高精度データセットの取得が、プロセスの理解の深化とモデル予測精度の向上をもたらす。 BVOCの新規測定・分析手法の開発と分析装置の低価格化。大気化学・生態学・植物生理生態学など分野横断組織の編成とプロジェクトの立ち上げによる新規研究者の参入環境の整備。 BSOA 生成プロセスの理解を深化させ生成量・特性を説明する。BSOA・バイオエアロゾルの生成が気候プロセスもたらす影響を量的に把握し、植生に対するフィードバック機構の有無・程度を明らかにする。 分野間(例えば CO2, GPP, BVOC, BSOA)にまたがる相互作用(例えば窒素沈着による GPP 促進と CO2 固定)を網羅的に把握することで、未発見の過程の解明や物質収支の定量性の向上につながる。 陸城生態系が関わる全有機物の動態について、人間活動の影響を含めて定量予測性を高める。 地球表層システムの統合的理解を目指す大気・陸城生態系研究を進め、また、それに基づき同テーマに関する社会実装を推進する。 主な連携相手 IGAC, GCP, ILEAPS, FLUXNET, iCACGP など。	それらを踏まえ, 今後 10	・CO2施肥効果の長期的な減衰の有無,将来の森林破壊・火災の炭素収支へ
 key question or 作業仮説 を高度化し、全球的な収支の整合的な説明が求められる。パリ協定のグローバル・ストックテイクに向けた科学的データ提供のための取り組みが必要。 Asia-Flux などと連携した、特に森林をターゲットとするフラックス観測に基づく 戦略的な観測による高精度データセットの取得が、プロセスの理解の深化と モデル予測精度の向上をもたらす。 BVOC の新規測定・分析手法の開発と分析装置の低価格化。大気化学・生 態学・植物生理生態学など分野横断組織の編成とプロジェクトの立ち上げに よる新規研究者の参入環境の整備。 BSOA 生成プロセスの理解を深化させ生成量・特性を説明する。BSOA・バイ オエアロゾルの生成が気候プロセスもたらす影響を量的に把握し、植生に対 するフィードバック機構の有無・程度を明らかにする。 分野間(例えば CO2, GPP, BVOC, BSOA)にまたがる相互作用(例えば窒素 沈着による GPP 促進と CO2 固定)を網羅的に把握することで、未発見の過程 の解明や物質収支の定量性の向上につながる。 陸域生態系が関わる全有機物の動態について、人間活動の影響を含めて定 量予測性を高める。 地球表層システムの統合的理解を目指す大気・陸域生態系研究を進め、ま た、それに基づき同テーマに関する社会実装を推進する。 主な連携相手 	年の研究をドライブする	の影響、大気汚染物質が温室効果ガス交換に与える影響。観測・モデル手法
主な連携相手 IGAC, GCP, iLEAPS, FLUXNET, iCACGP など。	key question or 作美仮説	 を高度化し、全球的な収支の整合的な説明か求められる。ハリ協定のクローバル・ストックテイクに向けた科学的データ提供のための取り組みが必要。 Asia-Flux などと連携した、特に森林をターゲットとするフラックス観測に基づく戦略的な観測による高精度データセットの取得が、プロセスの理解の深化とモデル予測精度の向上をもたらす。 BVOC の新規測定・分析手法の開発と分析装置の低価格化。大気化学・生態学・植物生理生態学など分野横断組織の編成とプロジェクトの立ち上げによる新規研究者の参入環境の整備。 BSOA 生成プロセスの理解を深化させ生成量・特性を説明する。BSOA・バイオエアロゾルの生成が気候プロセスもたらす影響を量的に把握し、植生に対するフィードバック機構の有無・程度を明らかにする。 分野間(例えば CO₂, GPP, BVOC, BSOA)にまたがる相互作用(例えば窒素洗着による GPP 促進と CO₂ 固定)を網羅的に把握することで、未発見の過程の解明や物質収支の定量性の向上につながる。 陸域生態系が関わる全有機物の動態について、人間活動の影響を含めて定量予測性を高める。 地球表層システムの統合的理解を目指す大気・陸域生態系研究を進め、また、それに基づき同テーマに関する社会実装を推進する。
	主な連携相手	IGAC, GCP, iLEAPS, FLUXNET, iCACGP など。

- 日本:ムーンショット目標 5(持続的な食料供給産業の創出:農地の温室効果ガス排出を大幅に削減するための研究開発,農研機構など。)
- 日本:科学研究費補助金基盤研究(S)「熱帯泥炭
 林のオイルパーム農園への転換による生態系機
 能の変化と大気環境への影響」(代表:平野高司)

日本:科学研究費補助金学術変革 A「デジタルバイオスフェア:地球環境を守るための統合生物圏科学」(生物圏機能を活用した大気 CO2 固定など地球環境保全の対策を提示する。)

8. おわりに

本稿では、陸域生態系と大気の相互作用を対象 とし大気化学過程が関わる研究について,大気-陸 域間の長寿命気体の交換,大気化学成分の沈着, BVOCsの放出,生物起源一次・二次有機エアロゾ ルの動態・性状と役割の4つの視点でこれまでの 取り組みの課題点を整理した。そして、今後10年 において取り組むべき研究の方針について論じ た。また,各節で取り上げた内容にまたがる今後 の取り組みについても指摘した。これらの内容を 表1にまとめる。本稿で論じた内容は、陸域生態 系と大気化学にまつわる重要課題を全て網羅し ているとは限らず、読者によっては取り上げるべ き重要課題がほかにもあると思われるかもしれ ない。このようなご指摘も含め、本稿で取り上げ た課題が、大気化学コミュニティ内における更な る議論のきっかけとなることを期待したい。また, 陸域生態系を対象とする研究分野と大気化学分 野の連携は、当該テーマの理解を大きく深める上 で欠かせず、新しい連携の模索やこれまでの連携 の更なる展開を行う上において、本稿が議論のた たき台となれば幸いである。

引用文献

- Arneth, A., et al. (2017), Historical carbon dioxide emissions caused by land-use changes are possibly larger than assumed, *Nature Geosci.*, 10, 79–84, doi.org/10.1038/ngeo2882.
- Arora, V. K., et al. (2020), Carbon–concentration and carbon– climate feedbacks in CMIP6 models and their comparison to CMIP5 models, *Biogeosciences*, 17, 4173–4222, doi:10.5194/bg-17-4173-2020.
- Chang J. et al. (2012), An inventory of biogenic volatile organic compounds for a subtropical urban-rural complex, *Atmos. Environ.*, 56, 115–123, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.03.053.
- Chandra, N., et al. (2021), Emissions form the oil and gas sectors, coal mining and ruminant farming drive methane growth over the past three decades, *J. Meteor. Soc. Jpn.*, 99, 309– 337, doi:10.2151/jmsj.2021-015.
- Deng. Y. et al. (2019), Diurnal variation and size dependence of the hygroscopicity of organic aerosol at a forest site in Wakayama, Japan: their relationship to CCN concentrations, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 5889–5903, doi:10.5194/acp-19-5889-2019.
- Dentener, F. et al. (2006), Nitrogen and sulfur deposition on regional and global scales: A multimodel evaluation, *Global Biogeochem. Cycles*, 20, GB4003, doi:10.1029/2005GB002672.
- Emberson, L. D. et al. (2018), Ozone effects on crops and consideration in crop models, *Eur. J. Agron.*, 100, 19–34, doi:10.1016/j.eja.2018.06.002.
- Fowler, D. et al. (2020), A chronology of global air quality, *Phil. Trans.* R. Soc. A., 378, 20190314.
 doi:10.1098/rsta.2019.0314.
- Flechard, C. R. et al. (2011), Dry deposition of reactive nitrogen to European ecosystems: a comparison of inferential models across the NitroEurope network, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 2703–2728, doi.org/10.5194/acp-11-2703-2011.
- Friedlingstein, P., et al. (2020), Global carbon budget 2020,

Earth Syst. Sci. Data, 12, 3269–3340, doi:10.5194/essd-12-3269-2020.

- Fukui, T., K. Kokuryo, T. Baba and A. Kannari (2014), Updating EAGrid2000-Japan emissions inventory based on the recent emission trends, *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*, 49, 117-125, doi.org/10.11298/taiki.49.117 (in Japanese).
- Hoose, C., J. E. Kristjánsson & S. M. Burrows (2010), How important is biological ice nucleation in clouds on a global scale?, 5, 024009, doi:10.1088/1748-9326/5/2/024009.
- Hu, W. W. et al. (2015), Characterization of a real-time tracer for isoprene epoxydiols-derived secondary organic aerosol (IEPOX-SOA) from aerosol mass spectrometer measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 11807–11833, doi:10.5194/acp-15-11807-2015.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (2021), *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Masson-Delmotte, V. et al. (Eds.), Cambridge University Press.
- Itahashi, S. et al. (2020), MICS-Asia III: overview of model intercomparison and evaluation of acid deposition over Asia, Atmos. Chem. Phys., 20, 2667–2693, doi:10.5194/acp-20-2667-2020.
- Ito, A. (2019), Disequilibrium of terrestrial ecosystem CO₂ budget caused by disturbance-induced emissions and non-CO₂ carbon export flows: a global model assessment, *Earth Syst. Dynam.*, 10, 685–709, doi:10.5194/esd-10-685-2019.
- Izuta, T. (Ed.) (2017), Air Pollution Impacts on Plants in East Asia, Springer Tokyo, doi:10.1007/978-4-431-56438-6.
- Jung, M., et al. (2020), Scaling carbon fluxes from eddy covariance sites to globe: synthesis and evaluation of the FLUXCOM approach, *Biogeosciences*, 17, 1343–1365, doi:10.5194/bg-17-1343-2020.
- Kanji, Z. A. (2017), Overview of ice nucleating particles, *Meteorol. Monogr.*, 58, 1.1–1.33 doi: 10.1175/AMSMONOGRAPHS-D-16-0006.1.

- Katata, G., K. Matsuda, A. Sorimachi, M. Kajino & K. Takagi (2020), Effects of aerosol dynamics and gas-particle conversion on dry deposition of inorganic reactive nitrogen in a temperate forest. *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 4933–4949. doi:10.5194/acp-20-4933-2020.
- Kawamiya, M., T. Hajima, K. Tachiiri, S. Watanabe & T. Yokohata (2020), Two decades of Earth system modeling with an emphasis on Model for Interdisciplinary Research on Climate (MIROC), *Prog. Earth Planet. Sci.*, 7, 64, doi:10.1186/s40645-020-00369-5.
- Kirkby, J. et al. (2016), Ion-induced nucleation of pure biogenic particles, *Nature*, 533, 521–526, doi:10.1038/nature17953.
- Kokubu Y, S. Hara & A. Tani (2020), Mapping seasonal tree canopy cover and leaf area using Worldview-2/3 satellite imagery: A megacity-scale case study in Tokyo urban area, *Remote Sens.*, 12, 1505, doi:10.3390/rs12091505.
- Kondo, M., et al. (2020), State of the science in reconciling topdown and bottom-up approaches for terrestrial CO₂ budget, *Global Change Biol.*, 26, 1068–1084, doi:10.1111/gcb.14917.
- Kulmala M. (2018), Build a global Earth observatory, *Nature*, 553, 21–23, doi:10.1038/d41586-017-08967-y.
- Kulmala, M. et al. (2004), A new feedback mechanism linking forests, aerosols, and climate, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 557– 562, doi:10.5194/acp-4-557-2004.
- Kulmala M., et al. (2014), CO₂-induced terrestrial climate feedback mechanism: From carbon sink to aerosol source and back, *Boreal Environ. Res.*, 19 (suppl. B), 122–131.
- Kurokawa, J. & T. Ohara (2020), Long-term historical trends in air pollutant emissions in Asia: Regional Emission inventory in ASia (REAS) version 3. *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 12761–12793. Doi:10.5194/acp-20-12761-2020
- Le Quéré, C., et al. (2020), Temporary reduction in daily global CO₂ emissions during the COVID-19 forced confinement, *Nat. Clim. Change*, 10, 647–653, doi:10.1038/s41558-020-0797-x.
- Lin Y.-H. et al. (2013), Epoxide as a precursor to secondary

organic aerosol formation from isoprene photooxidation in the presence of nitrogen oxides, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 110, 6718–6723, doi:10.1073/pnas.1221150110.

- Massad, R.-S., E. Nemitz & M. A. Sutton (2010), Review and parameterisation of bi-directional ammonia exchange between vegetation and the atmosphere. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 10359–10386. doi:10.5194/acp-10-10359-2010.
- Masui N, et al. (2020), Does ozone alter the attractiveness of Japanese white birch leaves to the leaf beetle Agelastica coerulea via changes in biogenic volatile organic compounds (BVOCs): An examination with the Y-tube test, *Forests*, 11, 58, doi:10.3390/f11010058.
- Matsuda, K., I. Watanabe, V. Wingpud, P. Theramongkol & T. Ohizumi (2006), Deposition velocity of O₃ and SO₂ in the dry and wet season above a tropical forest in northern Thailand, *Atmos. Environ.*, 40, 7557–7564, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.07.003.
- Matsuda, K., I. Watanabe, K. Mizukami, S. Ban & A. Takahashi (2015), Dry deposition of PM_{2.5} sulfate above a hilly forest using relaxed eddy accumulation, *Atmos. Environ.*, 107, 255–261, doi:10.1016/j.atmosenv.2015.02.050.
- Nakahara, A., K. Takagi, A. Sorimachi, G. Katata & K. Matsuda (2019), Enhancement of dry deposition of PM_{2.5} nitrate in a cool temperate forest. *Atmos. Environ.*, 212, 136–141, doi:10.1016/j.atmosenv.2019.05.053.
- Nemitz, E. (2015), Surface/Atmosphere Exchange of Atmospheric Acids and Aerosols, Including the Effect and Model Treatment of Chemical Interactions. Review and Integration of Biosphere-Atmosphere Modelling of Reactive Trace Gases and Volatile Aerosols. Springer, Dordrecht, pp. 115–149, doi:10.1007/978-94-017-7285-3_5.
- Niinemets Ü., S. Fares, P. Harley & K. J. Jardine (2014), Bidirectional exchange of biogenic volatiles with vegetation: emission sources, reactions, breakdown and deposition, *Plant Cell Environ.*, 37, 1790–1809, doi: 10.1111/pce.12322.

- Nisbet, E. G., et al. (2019), Very strong atmospheric methane growth in the 4 years 2014–2017: Implications for the Paris Agreement, *Global Biogeochem. Cycles*, 33, 318–342, doi:10.1029/2018GB006009.
- Niwa, Y. et al. (2021), Estimation of fire-induced carbon emissions from Equatorial Asia in 2015 using in situ aircraft and ship observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 9455–9473, doi:10.5194/acp-21-9455-2021.
- Patra, P. K., et al. (2016), Regional methane emission estimation based on observed atmospheric concentrations (2002– 2012), *J. Meteor. Soc. Jpn.*, 94, 91–113, doi: 10.2151/jmsj.2016-006.
- Petroff, A., A. Mailliat, M. Amielh & F. Anselmet (2008), Aerosol dry deposition on vegetative canopies. Part I: Review of present knowledge. *Atmos. Environ.*, 42, 3625– 3653, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.043.
- Pummer, B. G., H. Bauer, J. Bernardi, S. Bleicher & H. Grothe: Suspendable macromolecules are responsible for ice nucleation activity of birch and conifer pollen, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 2541–2550, doi:10.5194/acp-12-2541-2012.
- Pryor, S.C. et al. (2008), A review of measurement and modelling results of particle atmosphere-surface exchange. *Tellus B*, 60, 42–75, doi:10.1111/j.1600-0889.2007.00298.x.
- Saunois, M., et al. (2020), The global methane budget 2000– 2017, Earth Syst. Sci. Data, 12, 1561–1623, doi:10.5194/essd-12-1561-2020.
- Sato, K. et al. (2018), Studying volatility from composition, dilution, and heating measurements of secondary organic aerosols formed during α-pinene ozonolysis, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 5455–5466, doi:10.5194/acp-18-5455-2018.
- Saylor, R. D., B. D. Baker, P. Lee, D. Tong, L. Pan & B. B. Hicks (2019), The particle dry deposition component of total deposition from air quality models: right, wrong or uncertain?, *Tellus B*, 71, 1550324, doi:10.1080/16000889.2018.1550324.
- Sesartic, A., U. Lohmann & T. Storelvmo: Bacteria in the

ECHAM5-HAM global climate model (2012), *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 8645–8661, doi:10.5194/acp-12-8645-2012.

- Sitch, S., P. M. Cox, W. J. Collins & C. Huntingford (2007), Indirect radiative forcing of climate change through ozone effects on the land-carbon sink, *Nature*, 448, 791–794, doi:10.1038/nature06059.
- Sporre, M. K., S. M. Blichner, I. H. H. Karset, R. Makkonen & T. K. Berntsen (2019), BVOC–aerosol–climate feedbacks investigated using NorESM, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 4763–4782, doi:10.5194/acp-19-4763-2019.
- Sutton, M. A., J. K. Burkhardt, D. Guerin, E. Nemitz & D. Fowler (1998), Development of resistance models to describe measurements of bi-directional ammonia surface– atmosphere exchange. *Atmos. Environ.*, 32, 473–480, doi:10.1016/S1352-2310(97)00164-7.
- Sutton, M.A. et al. (2020), Alkaline air: changing perspectives on nitrogen and air pollution in an ammonia-rich world. *Phil. Trans. R. Soc. A.*, 378, 20190315, doi:10.1098/rsta.2019.0315.
- Tani, A. & T. Mochizuki (2021), Review: Exchanges of volatile organic compounds between terrestrial ecosystems and the atmosphere. J. Agric. Meteorol., 77, 66–80, doi:10.2480/agrmet.D-20-00025.
- Tani, A., S. Tobe & S. Shimizu (2010), Uptake of methacrolein and methyl vinyl ketone by tree saplings and implications for forest atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 7096– 7101, doi:10.1021/es1017569.
- Tian, H., et al. (2020), A comprehensive quantification of global nitrous oxide sources and sinks, *Nature*, 586, 248–256, doi:10.1038/s41586-020-2780-0.
- Toprak, E. & M. Schnaiter (2013), Fluorescent biological aerosol particles measured with the Waveband Integrated Bioaerosol Sensor WIBS-4: laboratory tests combined with a one year field study, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 225–243, doi:10.5194/acp-13-225-2013.
- Tröstl, J. et al. (2016), The role of low-volatility organic

compounds in initial particle growth in the atmosphere, *Nature*, 533, 527–531, doi:10.1038/nature18271.

- Tsunogai, U. et. al. (2010), Tracing the fate of atmospheric nitrate deposited onto a forest ecosystem in Eastern Asia using Δ^{17} O, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 1809–1820, doi:10.5194/acp-10-1809-2010.
- Tsunogai, U., S. Daita, D. D. Komatsu, F. Nakagawa & A. Tanaka (2011), Quantifying nitrate dynamics in an oligotrophic lake using Δ¹⁷O, *Biogeosciences*, 8, 687–702, doi:10.5194/bg-8-687-2011.
- Yamaga, S. et al. (2021), Trends of sulfur and nitrogen deposition from 2003 to 2017 in Japanese remote areas, *Environ. Pollut.*, 289, 117842, 10.1016/j.envpol.2021.117842.
- Yazaki, K., G. I. Arimura & T. Ohnishi (2017), 'Hidden' terpenoids in plants: their biosynthesis, localization and ecological roles, *Plant Cell Physiol.*, 58, 1615–1621, doi:10.1093/pcp/pcx123.
- Xu, M., K. Kasahara, A. Sorimachi & K. Matsuda (2021), Nitric acid dry deposition associated with equilibrium shift of ammonium nitrate above a forest by long-term measurement using relaxed eddy accumulation, *Atmos. Environ.*, 256, 118454, doi:10.1016/j.atmosenv.2021.118454.
- Xu, L. et al. (2012), Effects of anthropogenic emissions on aerosol formation from isoprene and monoterpenes in the southeastern United States, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 112, 37–42, doi:10.1073/pnas.1417609112.
- Xu, Y. et al. (2020), Aerosol liquid water promotes the formation of water-soluble organic nitrogen in submicrometer aerosols in a suburban forest, *Environ. Sci. Technol.*, 54, 1406–1414, doi:10.1021/acs.est.9b05849.
- Zhu. C., K. Kawamura, Y. Fukuda, M. Mochida, & Y. Iwamoto (2016), Fungal spores overwhelm biogenic organic aerosols in a midlatitudinal forest, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 7497– 7506, doi:10.5194/acp-16-7497-2016.
原稿受領日: 2022年5月9日 掲載受理日: 2022年6月13日

著者所属:

- 1. 名古屋大学 宇宙地球環境研究所
- 2. 国立環境研究所 地球システム領域
- 3. 東京農工大学 農学部附属広域都市圏フィール ドサイエンス教育研究センター
- 4. 静岡県立大学 食品栄養科学部
- * 責任著者:

Michihiro Mochida <mochida@isee.nagoya-u.ac.jp>

6



人新世における生物地球化学的物質循環と 気候への海洋エアロゾルフィードバック

Marine aerosol feedback on biogeochemical cycles and climate in the Anthropocene

伊藤彰記, 宮崎雄三, 竹谷文一, 岩本洋子, 金谷有剛, 西岡純

人新世における生物地球化学的物質循環と気候への海 洋エアロゾルフィードバック

Marine aerosol feedback on biogeochemical cycles and climate in the

Anthropocene

伊藤彰記^{1*}, 宮﨑雄三², 竹谷文一¹, 岩本洋子³, 金谷有剛¹, 西岡純²

地球規模で大気環境や気候が変化する中,人間活動が海洋生態系へ与える影響,およびその海洋 生物活動の変化を介して気候へ与える影響を定量的に評価することは容易ではない。その主な理由 は、大気中の物理化学過程に加えて、生物地球化学的な物質循環と気候変化により引き起こされる フィードバックがエアロゾルを介して働くためである。海洋生物活動の影響を受けて自然起源エアロゾ ルおよびその前駆体が雲特性をどの程度変化させ、それにより、気候へどのような影響をどの程度与 えるのか?さらに、その気候変化が海洋生態系にどのようなフィードバックをもたらすのか?同時に、 大気から海洋への人為起源エアロゾルの供給が、生物地球化学的な物質循環をどの程度変化させ、 それにより、海洋生態系や気候へどの程度影響を与えるのか?本稿では、これらの研究課題に関す る最新の知見を総括する。将来構想として、観測・実験・数値モデル研究の融合、大気化学会と隣接 する研究分野との連携、および新規研究課題の開拓を展望する。

1. はじめに

人類は地球規模での大気汚染や温暖化を引き起こし,人新世と呼ばれる時代に突入した[Crutzen &



図 1 人新世における大気エアロゾルと海洋生物活動の 相互作用と気候影響の模式図。

Stoermer, 2000]。それらの人為的な地球環境変化が 大気化学・陸域海洋生態系相互作用へ与える影響 およびその影響による気候フィードバックを本質的に 理解し,統合的に評価することは重要である(図 1)。 特に高緯度では,アイス・アルベド・フィードバックを 伴うため,雪氷面の減少により太陽光を反射する割 合は減少し,温暖化の進行が顕著に表れる(正の気 候フィードバック)。一方,エアロゾル雲相互作用によ る気候フィードバックに関しては,その複雑な過程を 理解することが温暖化予測の不確実性低減にとって 急務とされている[Schmale et al., 2021]。数値モデル 計算では過渡的な気温上昇に伴い,氷雲から水雲 へと相変化する過程により,雲の光学的厚さが増加 し,温暖化に対して負の気候フィードバックが働く

[Mülmenstädt et al., 2021]。しかし、そのフィードバック 強度は, 雲凝結核と氷晶核の混在した混相雲のモデ ルの取り扱いにより異なり、負のフィードバックが弱く 働くことは、より急激な気温上昇を予測することにつ ながる[Zelinka et al., 2020]。そのような物理的なフィ ードバックに加えて,海洋大気での雲凝結核および 氷晶核数濃度は海洋生物起源のエアロゾルおよび その前駆体により変化する。温暖化に伴い、海水温 の上昇や氷床の融解等,様々な側面から海洋生物 活動が影響を受ける結果,海洋大気における雲特性 は変化し、気候へフィードバックをもたらすと考えられ る。一方で、栄養塩不足により植物プランクトンの成 長が阻害される海域では、エアロゾルにより供給され る栄養塩が海洋植物プランクトンの成長を促す。これ により,反応性気体・エアロゾル放出と海洋による二 酸化炭素吸収を促進し,負の気候フィードバック が働くと考えられる。さらに、地球温暖化により、大 規模な森林火災が増加すると,海洋へ長距離輸送さ れたエアロゾルによる雲凝結核および栄養塩供給が 増加し,負の気候フィードバックを引き起こすと予測さ れる。従って,温暖化の地球システムへの影響を考 慮する際,このような大気汚染物質や温室効果気体 が陸域・海洋生態系およびその生物活動の変化を介 して気候へ与える影響に関する理解を深める必要が ある。

地球温暖化・大気汚染の地球システムへの影響を 定量的に評価する手法として,生物学的,化学的な 要素を含んだ地球システムモデルが用いられる [Kawamiya et al., 2020]。しかし,海洋から大気への 物質供給による気候への影響,および大気から海洋 への物質供給による海洋生態系への影響予測には 多大な不確実性が存在する。従って,観測・実験・数 値モデル研究を融合し,人新世において,生物地球 化学的な物質循環と気候変化で海洋大気エアロゾ ルを介して引き起こされるフィードバックを明らかにす ることが今後10年の研究課題となる。

海洋上の大気エアロゾル・海洋生物を介した気候

フィードバックの研究は,主に,大気側の研究から導 かれた仮説を基に、エアロゾル・雲相互作用の解明 を目指して盛んに行われてきた [Charlson et al., 1987]。これは, 著者の頭文字からCLAW 仮説と呼ば れ,温暖化に対して自然起源エアロゾルが負の気候 フィードバックをもたらすと提案された。一方, 主に, 海洋側の研究から、「鉄の海洋施肥によって大気中 の二酸化炭素の海洋への吸収が促進される」という 仮説が提案された[Martin, 1990a]。これは, Martinの 鉄仮説と呼ばれ,寒冷化に対して自然起源エアロゾ ルに含まれる鉄の海洋表層への沈着が正の気候フィ ードバックをもたらすことを指摘している。さらに、 Martin 博士は、人為的鉄散布をジオエンジニアリン グとして適用することで,自然界の気候フィードバック を活用した温暖化対策を提案した。Martin 博士が独 創的な鉄仮説を提唱したことで、大気エアロゾルから の鉄の沈着評価を含む,鉄研究が飛躍的に発展し た[Martin, 1990b]。さらに, CLAW 仮説と鉄仮説が融 合された[Zhuang et al., 1992]ことにより, 鉱物エアロゾ ルの海洋生態系を介した気候フィードバックの重要 性が注目された[Jickells et al., 2005]。また, 大気から の窒素供給に関して, 人為起源の影響の重要性が 示唆された[Duce et al., 2008]。

近年では、硫化ジメチル (DMS)からの硫酸エアロ ゾル新粒子生成は観測による裏付けが限定的である など、有機物の重要性も含め CLAW 仮説は見直しを 迫られている[Quinn & Bates, 2011]。一方、大気から の栄養塩供給に関しても、より長期・広範囲・多元素 にわたる生物地球化学的な物質循環において、物 理化学過程に加えて生物活動による物質循環への 負のフィードバックが海洋内で働くため、全球数値モ デル計算による栄養塩施肥効果は、レッドフィールド 比(海洋における炭素、窒素とリンの経験的な比)を 仮定した試算[Martin, 1990a; Duce et al., 2008]より低 く見積もられた[Krishnamurthy et al., 2009; Somes et al., 2016]。さらに、現代気候では、海洋生物生産の 大部分は大気由来の鉱物エアロゾルに含まれる鉄供 給過程では説明できないと指摘されたことで [Boyd et al., 2010], 燃焼起源鉄の重要性も含め大気から海 洋への鉄の供給過程は見直す必要がある。本稿で は,「有機物・鉄・窒素」を軸に人間活動が海洋生態 系へ与える影響,およびその海洋生物活動の変化を 介して気候へ与える影響に関する最新の知見を総括 する。今後 10 年に大気 – 海洋間のインターフェース を対象とする大気化学分野の取り組むべき課題につ いて, 個別研究を分野横断的研究へと発展させるた めの道筋を展望する。

2. 海洋から大気への物質供給・気候への影 響

2.1 海洋から大気への気体・エアロゾル供給

北太平洋亜寒帯域は,他外洋域に比べ生物生産の 季節的変動の大きな海域であることが、船舶や衛星 観測等で確認されている。その領域内において,東 部と西部では栄養塩の供給・消費量や CO2 排出・吸 収量に違いが見られるなど,植物プランクトンを中心 とする微生物のダイナミクスが異なる[Harrison et al., 1999]。微生物活動に伴って海洋表層から大気へ供 給される反応性気体やエアロゾルの量や組成、物 理化学特性は,植物プランクトンの消長や海水中 の有機物の起源によって異なる[O'Dowd et al., 2004]。したがって、北太平洋亜寒帯域は大気への 反応性気体・エアロゾルの供給と気候影響を評価す る上でも重要な海域である。西部北太平洋域では 2000年代後半の「海洋表層・大気下層間の物質循 環リンケージ (W-PASS: Western Pacific Air-Sea interaction Study) | プロジェクトが日本における大 気海洋相互作用に関する研究 (SOLAS: Surface Ocean–Lower Atmosphere Study, https://solas.jp/english/)の発展において大きな原動 力となった[植松,2013]。

海洋表層から大気へのエアロゾル放出量を表現する際,海水飛沫(Sea spray aerosol)フラックスやその 粒径分布は,経験的に風速の関数として表される [Monahan et al., 1986; Gong et al., 2003]。実際,波の 状態を観察することで,風速が強くなるに従い,白 波の発生頻度が増加する傾向を観測できる。しかし, 白波の割合を算出する関係式を風速のみを変数と して表現した場合,データごとのバラツキは大きく, 風速以外に波の状態を変化させる要因を考慮に入 れる必要性が指摘された[de Leeuw et al., 2011]。そこ で,風速の代わりに,波の状態を表現するパラメータ としてレイノルズ数をエアロゾル放出量の数式化に活 用することで,予測精度の改善が試みられた [Ovadnevaite et al., 2014]。ただし,それらの数式では, 有機物が変数として取り入れられていない。

海洋大気エアロゾルの中でも有機物は、その化 学・物理特性を制御する表層海水中の支配要因(溶 存態・粒子態有機物の組成, 微生物の種・数・活動 度,表面活性など)について理解が不十分である。 海水飛沫中の有機物含有量は,植物プランクトン現 存量の指標として用いられるクロロフィル a 濃度の関 数として表された[O'Dowd et al., 2008]。この場合のク ロロフィル a 濃度は、衛星観測データや地球システム モデルを用いて推定される[Ito & Kawamiya, 2010; Gantt & Meskhidze, 2013]。しかし、植物プランクトン の大増殖(ブルーム)に伴いバイオマスや微生物群 集組成が変動するにもかかわらず、ブルーム期間中 に大気中に放出される微生物や海水中の有機物組 成と大気エアロゾルの有機物組成とに明瞭な関係性 は見られていない[Quinn & Bates, 2011]。その原因と して,北太平洋亜寒帯域での船舶観測から,海水飛 沫が表層海水から大気へ移行する過程で, 微生物 由来で生物学的に分解されやすい有機物の割合が 大気エアロゾル中で顕著に高くなるなど, 有機物の 著しい化学的変質が挙げられた[Miyazaki et al., 2018]。さらに、その有機物量の制御要因のひとつと して,植物プランクトン(珪藻類)の細胞老化の度合 いが重要であることが示唆されており,海水飛沫中の 有機物量の指標として植物色素が提案された [Miyazaki et al., 2020]。また,太平洋赤道域~中緯 度域での船舶によるオンライン蛍光測定から,大気 中の生物起源粒子(バイオエアロゾル)数濃度(5-30 個/L) [Kawana et al., 2021] が黒潮続流域で報告さ れた大気バクテリア数濃度(10-250 個/L) [Hu et al., 2017]と近く,風速を考慮した透明細胞外重合体粒子 (TEPs),海中バクテリア濃度との相関から,大気バイ オエアロゾル濃度のパラメータ表現も提案された(図 2, [Kawana et al., 2021])。



図 2 西太平洋低緯度域における大気バイオエアロゾル 数濃度と海洋表層の TEP 濃度と風速の積との間の相関 [Kawana et al., 2021]を一部改変。

海水飛沫の物理化学特性の理解の上で,このよう な海水と大気とのインターフェースにおけるエアロゾ ルの生物・物理化学的な変質過程が今後も鍵となる。 海洋表層の微生物活動に伴う有機物の気候影響を 明らかにするため,今後は海水飛沫中の有機物の量 や組成,粒子の混合状態や無機物も含めた反応性 [e.g., Yoshizue et al., 2019],海水から大気へ移行する 組成の選択性を決める要因とメカニズムを海洋表層 の生物プロセスと関連付け,定量的に明らかにして いくことが求められる。

海水飛沫(一次生成エアロゾル)と併せ,海洋表層 から放出される DMS 以外に揮発性有機化合物 (VOCs)[e.g., Tanimoto et al., 2014]や有機態窒素な どが,新粒子生成,二次エアロゾル生成や既存のエ アロゾルの変質に果たす役割も未知の部分が多い。 実際,海洋から放出される未知の VOCs の存在も指 摘された[Thames et al., 2020]。また,大気中の窒素 分子を微生物が栄養塩として利用可能な窒素化合 物(アンモニウム塩など)に変換する窒素固定プロセ スが,有機態窒素など反応性窒素の大気放出に及 ぼす影響等の研究も始まっている[Dobashi et al., 2022]。この有機態窒素やアンモニア(もしくはアンモ ニウム塩)の海洋表層から大気への再利用速度は, 大気からの窒素供給に関して, 人為起源の影響を推 定する際に重要である[Altieri et al., 2021]。海水と大 気とのインターフェースにおいて, 光化学反応により 生成される VOCs を含む反応性気体は、新粒子生成 に関与する可能性が指摘されたが,その存在量の不 確定性が大きい[e.g., Brüggemann et al., 2018]。有機 物については、海水飛沫による一次生成量と二次生 成量を炭素換算値で比較し, 微小な海塩粒子数の 重要性と併せ,放出フラックスとしての相対的な重要 性を明らかにしていく必要がある。

海洋上の大気エアロゾル組成と海洋中の生物・物 理化学プロセスをより明確に関連付け,関係を定量 化するには,海水中で有機物を生成する生態系の代 謝経路や反応経路等の詳細な情報を潜在的に含む 分子レベルでの理解も必要となる。これらの理解には, 手法の確立も含めた海水中の有機物組成とエアロゾ ル組成の同時観測による定量的関連付けが今後ま すます重要となる。

海洋生態系-エアロゾル-雲の相互作用システム に関する今後の重要なテーマの一例として、「地球温 暖化に伴う海氷減少によって面積が拡大する開水域 (open water)において、あるいは海洋酸性化に伴っ て、海洋表層微生物の種・数・活動度にどのような変 化がもたらされ、それがエアロゾルや前駆体の大気 放出とそれに伴う雲凝結核能(2.2 節)や氷晶核能 (2.3 節)をどう変化させるか?」を明らかにしていくこ とが挙げられる。地球システムモデルにより海洋大気 エアロゾルの気候影響を精度良く評価する上で、生 物・物理過程も含め上に挙げたプロセスを明らかにし、 海洋から大気へのエアロゾル放出フラックスの最適な パラメータ化が必須となる。

2.2 海洋大気での雲凝結核

CLAW 仮説 [Charlson et al., 1987]は, DMS によ る新粒子生成が雲アルベドの変化を通して地球の温 度調節に関わってきた可能性を提唱した。地球温暖 化に寄せられる関心の高さに伴い, CLAW 仮説以降, DMS に関わる生物地球化学的知見が蓄積されてき た。その結果,既存粒子として海塩粒子が豊富に存 在する大気境界層内において, DMSを前駆体とする エアロゾル粒子生成は極めて稀であった[e.g., Covert et al., 1996]。一方で,海洋生物生産活動の活発な北 極域では, DMS を前駆体とするエアロゾル粒子生成 が観測された [Park et al., 2021]。従って, DMS の気 候調節能は当初に全球規模で予想されたより海域的 に限定されることがわかってきた。総括すると、CLAW 仮説で提案された海洋生物活動と気候フィードバッ クを支持する観測事実は、これまで確認されなかった [Quinn & Bates, 2011]。しかし, CLAW 仮説を構成す る素過程については議論の余地がある。

室内実験から[江波ら, 2022], 清浄な大気では, DMS の酸化過程で分子内 H 原子移動反応が重要 になると報告された [Berndt et al., 2019]。その過程で 生成される比較的安定な中間体 HPMTF (hydroperoxymethyl thioformate; HOOCH₂SCHO) は海洋上で航空機により観測され, その異性化反応 の重要性が確認された[Veres et al., 2020]。さらに, そ の異性化反応を考慮に入れた数値モデル研究は, 海洋大気中のエアロゾル生成の制御過程とその変化 に対する雲応答の理解を深める必要性を示した [Novak et al., 2021; Fung et al., 2022]。また, 地球シ ステムモデルによる DMS 濃度の予測はモデルの取 り扱いにより異なり[Bock et al., 2021], 海域的な DMS の気候調節能は, さらなる研究が必要となる。

最近の大規模な航空機観測では,既存粒子や人 為起源の前駆気体が少ない熱帯の自由対流圏にお いて,持続的な粒子生成を捉えた[Williamson et al., 2019]。対流性の雲によって海洋大気境界層(Marine boundary layer; MBL)内の前駆気体が自由対流圏 に輸送され,新粒子生成につながったと考えられて おり,生成した新粒子の MBL への取り込みが, MBL 内の雲形成に寄与することが指摘されている。しかし ながら,数値モデルによる検証では,前駆気体として DMS のみを考えた場合に実際の粒子数濃度を過小 評価するため, DMS 以外の前駆気体の解明を課題 のひとつとして挙げている。

2000年代以降,海洋大気中の雲粒子の核として, 2.1節で述べた海洋生物由来の有機物を含む海水 飛沫の役割が注目された[O'Dowd et al., 2004]。海水 中の有機物は,海水飛沫粒子の雲凝結核能を決め る吸湿性や表面張力に影響を及ぼすだけでなく,気 泡のでき方を変えることで海水飛沫の生成フラックス, 粒径分布を変化させる可能性がある。これまでに室 内や現場における海水飛沫の観測や生成実験が実 施されており,海水飛沫に含まれる有機物として,吸 湿性の低い炭化水素やコロイド状物質の寄与が大き く,雲凝結核(Cloud Condensation Nuclei; CCN)活性 を抑制することがわかった[Gantt & Meskhidze, 2013]。 しかしながら,海洋生態系と海水飛沫に含まれる有 機物およびその CCN 能・後述の氷晶核能との関連 については未だ不明な点が多い。

気候モデルでは,自然起源エアロゾル個数濃度の 過小評価を補い,人為起源エアロゾルによるエアロゾ ル雲相互作用による冷却効果を抑えるために,エア ロゾル個数濃度を雲核数濃度に変換する際に閾値 が用いられている[Takemura et al., 2003]。そのため, その閾値を下回る範囲で海洋生物起源の有機エア ロゾル濃度を変化させても気候へ影響を与えない [Ito & Kawamiya, 2010]。人為起源エアロゾルによる エアロゾル雲相互作用による冷却効果をより正確に 算出するためには,海洋生物起源の有機エアロゾル に対する理解を深め,その閾値を使用しないモデル 開発が必要である。一方,気象研究所の気候モデル では南大洋域での過剰な太陽光の入射を抑えるた めに,雲アルベド効果を調整するパラメータとして, 海水飛沫の雲凝結核数濃度が使用された[Kawai et al., 2019]。しかし, 氷晶核形成能を持つ粒子 (Ice Nucleating Particle; INP) について, 陸域起源の鉱物 エアロゾルより低い, 海洋生物起源の INP 特性を考慮することで, 氷雲の過大評価を抑えることになり, 水雲の過小評価を補うことができた [Vergara-Temprado et al., 2018]。このように近年, 海水飛沫に 含まれる有機物に関しては, 氷晶核との関わりについての関心が高まっている(2.3 節)。

室内実験と海洋の現場をつなぐ研究として,大型 水槽を用いたメソコスム実験(環境条件を制御しなが ら海洋生態系を再現する実験)により,人工的に波浪 を再現し自然により近い状況で海水飛沫を生成する 研究が推進されている[Prather et al., 2013]。また,海 水飛沫の気候影響を地球規模で理解するために, CCN として機能する海水飛沫の数濃度を,衛星から 観測できる海洋生物活動の指標である植物プランク トン色素や,気象場と関連づける試みがなされた [e.g., Sellegri et al., 2021]。

2.3 海洋大気での氷晶核

上述のとおり,海水飛沫により海洋表層から大気 下層へ供給される「エアロゾル粒子」には有機物が含 まれる。その一部として、「生物起源(バイオ)粒子」、 すなわち「バクテリア・小型のプランクトン類やそれら の破片, 滲出物等」が海洋から大気へ供給される。 バクテリアの供給フラックスは2-10 Tg/年などとも見積 られるが[Burrows et al., 2009], 不確かさの幅が大き い。それらのうちには、前述の INP があるとされてい る。一般に, 過冷却の水滴の凍結には不純物がない 場合には−40℃程度の低温条件が必要だが, INP の 存在により比較的高温(-5~-25℃)での凍結が促さ れる。そのような顕著な氷晶核形成を通じ,海洋性バ イオエアロゾルが、海洋性大気中の雲のライフサイク ルや降水システムのダイナミクス,さらには放射収支 に大きな影響を与える可能性が指摘されている。INP は総エアロゾルに占める粒子数がごくわずか(例えば 100万個に1個)であっても,雲の消長に決定的な役 割を果たすため, 数濃度および氷晶核形成能の定 量的理解が必要である。しかしながら定性的な知見 すら限られており, 一連のプロセスの理解・定量化や モデル化には程遠い状況にある。

表層海水中有機物の大気への供給,氷晶核形成 能,雲降水システムへのインパクトの一連の過程を明 らかにできる総合的な観測調査とモデル化が必要で ある。総合観測には,船舶による海洋・大気物質・生 態系を対象とする学際的な計測が望まれる。

バイオエアロゾル[Fröhlich-Nowoisky et al., 2016] の計測方法では標準法が定まっておらず[Šantl-Temkiv et al., 2020], 海水中バイオ粒子とバイオエア ロゾルを統一的に計測できる方法の開発が望まれる。 エアロゾル自家蛍光計測では,アミノ酸や還元型ニコ チンアミドアデニンジヌクレオチド(NADH), リボフラ ビンなどを指標物質とした市販機器や研究型機器が あり, 連続測定可能だが[e.g., Taketani et al., 2013], 多環芳香族炭化水素(PAH)など, 非バイオエアロゾ ルからの干渉を十分に取り除く必要がある[Miyakawa et al., 2015; 金谷ら, 2019]。より信頼性が高い DNA 染色・蛍光顕微鏡計数,ゲノム解析[Maki et al., 2018]などの生物学的手法による整合性の評価も重 要となる。INP 計測では、オフライン型の液滴凍結法 で国内開発実績がある[Tobo, 2016; Tobo et al., 2020; Iwata & Matsuki, 2018]。オンライン型の Continuous Flow Diffusion Chamber 方式の INP 計も市販されて いるが信頼性向上が必要な段階である。

海洋地球研究船「みらい」ではユニークな試みとし て、2012 年以降、数多くの研究航海で、蛍光性粒子 の自動連続計測を実施するとともに、いくつかの航海 では INP 同時計測を行ってきた。また、起源となる海 洋表層物質とバイオエアロゾルとの対応関係が見出 されてきた。海洋物質との対応関係については、植 物プランクトンの現存量の指標としての汎用性が高い クロロフィル a だけでなく、バクテリア数や種、TEP や CSP(タンパク質性物質)についても評価することが、 バイオエアロゾル発生プロセス解明のために有効で ある。INP と海洋生態系指標との対応関係は,野外 観測だけでなく水槽培養実験の結果からも示された [DeMott et al., 2016]。しかし,関連する海洋物質の生 成・消失プロセスや粒子サイズなどについては未解 明であり,培養実験などを含めた実験室的アプロー チが有効である。

南大洋や亜寒帯~北極域では,低層雲・混相雲 のモデル再現性およびその未熟さに起因する短波・ 長波放射のモデル誤差が大きな課題となっており, 重点的にエアロゾル・雲相互作用の研究が行われ ている[e.g., McFarquhar et al., 2020]。南大洋ではか って-15℃で凍結する INP 数密度(N_{INP}(-15℃))が 3-250 個/m³にも達するとされ[Bigg et al., 1973]注目 を集めたが,近年の航海調査などでは0.1-1個/m³の 桁であると観測された[McCluskey et al., 2018; Schmale et al., 2019; Miyakawa et al., 2022]。全球的 に収集された洋上 INP データでも N_{INP}(-15℃)は 0.1-100 個/m³の範囲で,陸域より低かった[Welti et al., 2020]。しかし, 南大洋上では大気中バクテリア群 集解析から海洋性種が卓越すること[Uetake et al., 2021]や、蛍光性粒子とINPの相関[Miyakawa et al., 2022]などが報告されたが、海水中バイオ粒子、バイ オエアロゾルと INP の関係性の総合的な解明に至っ ていない。北半球高緯度~北極域で、INP を海中粒 子と結び付けた例はあるが,重要な粒子サイズが微 小粒子か1 µm 以上の粗大粒子か,見解は分かれて いる[Wilson et al., 2015; Creamean et al., 2019]。また, 北極海上で海洋起源の有機物が INP に影響する可 能性も指摘され[Inoue et al., 2021], 評価の継続が重 要である。中低緯度においても、巻雲など上空の雲 の放射収支には大きな不確実性を伴う。そのため、 バイオエアロゾル供給が氷雲形成に重要な役目を果 たすかどうか知見の拡充が望まれる。

今後の研究では,陸・人間活動起源物質(鉱物エアロゾル,燃焼エアロゾル等)が海上でも INP として どの程度寄与するか[e.g., Kanji et al., 2017],海洋起 源物質と合わせて各々の役割および相対的な寄与

を明らかにすることが望まれる。大規模な植生燃焼起 源のバイオエアロゾル[Moore et al., 2021]や熱変性し た鉱物エアロゾル[Jahn et al., 2020]など各種発生源 の役割や,大気の長距離輸送にともなう湿性除去が 大気中に残存する INP/CCN 比率にどう影響を与え るか,についても評価が期待される。雲の高度での 情報を得るために, 無人・有人航空機(ドローンやへ リコプターも含む),係留気球などを船舶と併用する 観測,氷縁域に到達できる北極域研究船からの観測 も有効な手段となる。国内関係者による、沿岸の「波 の花」研究[岩本, 2014]や海水中の有機物の三次元 蛍光分析[Miyazaki et al., 2020]との連携, 静穏な海 洋表層で有機物が濃縮されているマイクロレイヤー の役割の解明や微生物学との連携[Hamasaki et al., 2019], 環境 DNA 網羅解析との連携も有望な方向性 である。

地球温暖化とともに海水中バイオ粒子・バイオエア ロゾル・INP はどう変化し,正または負の気候フィード バックをどの程度生むのか,豪雨のメカニズムなどに 対しても何らかの役割を果たしているのか,などの気 候・気象研究にも注目すべきである。海洋ー大気間 物質交換・エアロゾル微物理・CCN/INP の挙動・エア ロゾル雲相互作用や雲放射などのうち必要な要素を 取り入れた数値モデル[e.g., Steinke et al., 2022]により 各プロセスを評価し,統合的な知見としてゆくことも, 気象・気候システムや海・大気・陸を横断する地球シ ステムの視点で海洋起源氷晶核の役割を解明する ゴールに辿り着くために重要である。

3. 大気から海洋への物質供給・海洋生態系 への影響

植物の成長には、必須な栄養素のうちで与えられ た量が最も少ない無機栄養素によって支配されると いう法則(リービッヒの最小律)が成立する。リービッヒ の最小律が海洋植物の栄養素に適応される海域や 季節では、微量な栄養塩濃度の増加が、植物プラン クトンの成長を促進することにつながる[Martin et al.,



図3 培養実験で加えられた窒素(横軸)に対するクロロフ ィルa変化(縦軸)の応答[*Zhang et al.*, 2019]。記号は(M1, M2B, A1-b), 採水された場所を表す。応答は線形増加 (黒塗り)と非線形増加(白抜き)に分類され, 赤線と青線 が, それぞれのデータに対するフィッティング直線と曲線 を示す。 CC BY 3.0

1990]。従って、大気から海洋への降下物質に含まれ る窒素、リン、鉄などの微量元素は海洋での基礎生 産の増加をもたらし得る。また、海域や季節などによ って、栄養塩の枯渇要素が異なることは観測から知ら れている。しかし、表層水における生物に利用な形 態での栄養塩の滞留時間がそれぞれの要素間で異 なるため、大気物質の沈着後に生物に利用可能な 栄養成分濃度が時空間ごとにそれぞれ異なって変 化する。従って、より長期間・広範囲での生物に利用 可能な栄養塩の動態の理解が不可欠となる。本節で は大気から海洋への供給される栄養物質の海洋生 態系への影響に関して記述する。

3.1 大気から海洋へのマクロ栄養塩供給

大気から海洋へ供給される気体・エアロゾル・降水 中の主要な栄養成分として窒素化合物がある。特に, 大都市域の風下域に位置する海域では,人間活動 により放出された大気窒素化合物が海洋に多く供給 され[*Itahashi et al.*, 2016; *Jickells et al.*, 2017],その存 在量や海洋生態系への寄与について現場観測,室 内実験,数値計算などにより議論がなされてきたがそ の効果については,まだ定量性の不確さが大きい [*Altieri et al.*, 2021]。

大気化学輸送モデルと海洋生態系モデルを組み

合わせ,西部北太平洋亜熱帯域において,主に東ア ジア起源の大気を介した気体・エアロゾル・雨水中イ オンの沈着による無機態窒素化合物の供給により, 海洋植物プランクトンの基礎生産が増加すると報告さ れた[Taketani et al., 2018]。また, 西部北太平洋亜熱 帯域においてエアロゾルの毒性による成長阻害効果 は限定的であり,窒素栄養塩供給が植物プランクトン の成長を促進する効果は、東アジアでの大気汚染に より排出された微小エアロゾルを用いた植物プランク トン培養実験により支持された[Zhang et al., 2019]。さ らに、この培養実験では、窒素栄養塩供給を増加さ せ続けた結果,植物プランクトンの成長促進が鈍化 する状態になることを示した(図 3)。鉄を含んだ海洋 生態系モデルでは窒素が栄養塩として十分に供給さ れる場合に、リービッヒの最小律に従い、大気からの 鉄供給が冬季と春季に植物プランクトンの成長を促 進し, それに伴い深海への粒子状有機炭素輸送フラ ックスを増加させた[Xiu & Chai, 2021]。

数値計算や培養実験などからは、徐々に大気から の沈着後の窒素化合物の海洋生態系内利用および 変化を含めた影響評価が進められてきている。西部 北太平洋亜熱帯域に限らず、北極海やインド洋など においても窒素化合物が制限栄養要素として知られ ており[e.g., Nishino et al, 2011]、北極海では海氷減 衰に伴い海面の増加が今後も見込まれ、大気からの 物質供給の影響が大きくなると考えられる。インド洋 では南アジアの人口増加に伴い、産業活動から発生 し、硝酸の前駆物質である NO_x や、堆肥などから発 生する NH₃ アンモニアの放出が沈着量を増加させる 可能性が示唆された [e.g., Jickells et al., 2017; Elguindi et al., 2020]。これらの海域においても大気 窒素化合物の沈着量の増加が予想されるため、海洋 生態系への影響評価は継続的に行う必要がある。

これまでの大気現場観測からの海洋生態系への 影響評価では,取得された沈着データをもとにレッド フィールド比を利用し時間的・空間的に独立した状 況で海洋表層生産力への影響評価が中心に行われ てきた。しかし、大気・海洋中でのそれぞれの輸送な どの変動の時間スケールが大きく異なるため、大気 からの影響の総合的かつ定量的な評価が困難にな っていた。特に海洋混合層下部からの表層への栄養 塩輸送、鉛直拡散、表層の水平輸送の寄与などの取 り扱いと大気からの乾性・湿性沈着や窒素固定の定 量評価が困難になっている。このスケール間の違い をどのように取り扱っていくかは重要な課題であり、 今後、大気・海洋それぞれの研究者との綿密な連携 および相互理解が必要である。

今後の窒素化合物を含む大気物質の海洋表層へ の沈着による海洋生態系への影響を総合的に理解 するために、様々な取り組みが必要と考えられる。現 場観測では大気組成/海洋化学の同時総合観測を 推し進め, 通年で, 船舶を含めた特定の地点の定常 的な観測を行うことが必要である。1995 年から 2012 年の間に行われた船舶調査から広範囲(5°×5°)で平 均化されたエアロゾル観測を元に算出された乾性沈 着のデータベースが作成された[Baker et al., 2017]。 しかし, 主に人為起源の微小粒子中の硝酸塩やアン モニウム塩は揮発性が高く、これらの定量の際には オンラインでの気体・エアロゾル同時測定が重要とな る[Guo et al., 2017]。一方で,不均一だが大量の窒素 化合物を含む大気物質が局所的に供給される湿性 沈着のデータが少ないため, 乾性沈着のようにデー タベース化できていない。突発的に起こる現象である が,大量の大気物質が一気に供給される可能性があ るため,現場での沈着効果の影響評価の試みも重要 と考えられる。また, 北極海域では, 上記の観測に加 え,海氷上の積雪による物質供給などについて,季 節を問わず航行可能な北極研究砕氷船での観測も 有効である。

長期的には大気への窒素化合物の人為的排出量 推定についての精度改善も必要である。近年,中国 での NO_x の排出量は大気汚染対策の効果により減 少傾向にあるため[Kurokawa & Ohara, 2020; Ding et al., 2017], 今後,西部北太平洋における硝酸塩の供 給量は減少傾向になる可能性がある。一方,アンモ ニアの農業による排出量は増加傾向になると予測さ れるが,正味のフラックス測定の困難さから,不確定 性が高い。海洋上からの排出なども含め,これらの排 出量を正確に見積もり,海洋生態系モデルとの連携 が今後の課題としてあげられる。さらに,エアロゾル前 駆体の排出量変化に伴い,大気の酸性度が変化し, エアロゾルの長距離輸送および海洋施肥効果に影 響を与える[Baker et al., 2021]。これまで大気中の存 在量の多さから無機態窒素を中心に影響評価が行 われてきたが,有機態窒素やリンなどの時空間分布 に関してもその組成を含め,情報を蓄積する必要が ある[Duce et al., 2008; Ito et al., 2014; Myriokefalitakis et al., 2020]。

3.2 大気から海洋へのミクロ栄養塩供給

北太平洋亜寒帯において,長年にわたる観測から, 海洋内部の鉄の分布や循環に関する知見が蓄積さ れてきた[Nishioka et al., 2021]。 微量元素・同位体の 分布およびその循環機構を調査する国際共同プロ ジェクト GEOTRACES (An International Study of the Marine Biogeochemical Cycles of Trace Elements and Their Isotopes)が展開されたことで、海水中の鉄を含 んだ多元素の分布が明らかになりつつある (https://www.geotraces.org/)。これら海洋内部の鉄の 時空間分布や循環に関する知見を基に,大陸棚の 堆積物から北太平洋へと輸送される鉄のゆっくりとし た除去過程(粒子沈降速度:180-460 m/年)が海洋 物質循環モデルにより示唆された[Misumi et al., 2021]。一方, 大気エアロゾルを経由した, 生物に利 用可能な鉄供給の定量的な見積もりには課題が多 い。特に、大気から供給された鉄の海水中での溶解 度を制御すると考えられている有機配位子について は、降水と海洋マイクロレイヤーでの存在量、存在形 態,および錯体形成能が双方において未解明である [Meskhidze et al., 2019]。さらに, 鉄を海洋表層へ散 布した数値モデル実験では,海洋内で生物活動が

促進されることにより鉄以外の栄養塩不足が生物生 産活動を抑制することになる。しかし,海洋表層での 栄養塩の滞留時間あるいは再利用速度に,観測によ る制約が十分に働いていないため,どの栄養塩がど の海域で基礎生産を制御するかはモデル間で異な る[*Ito et al.*, 2020a; *Hamilton et al.*, 2022]。そのため, 鉄散布の数値シミュレーション実験による栄養塩濃 度変化の定量的な評価には,より長期・広範囲・多元 素にわたる生物地球化学的な物質循環の理解を深 化させる必要がある。

近年では、燃焼起源鉄の海洋表層での生物に利 用可能な鉄物質循環およびその生態系へ与える影 響の重要性に関する研究に関心が集まっている[Ito et al., 2021]。観測データから、エアロゾル中鉄濃度 が低いほど、鉄溶解率が高くなる逆相関関係が見ら れる[Baker & Jickells, 2006; Sholkovitz et al., 2012] (図 4)。この逆相関関係を対数軸で表現した場合、 単純な 1 次元モデルの解析から、提案されていた仮 説の中で一つの結論を導き出すことはできないことが



図 4 エアロゾル中の鉄濃度(横軸)と鉄溶解率(縦軸)の 逆相関関係の観測(a)と数値モデル予測(b, c, d, e)の比 較[*Ito et al.*, 2019]。数値モデルによる予測結果の色は, エアロゾル中の全ての溶存鉄に対する人為起源溶存鉄 の割合を表す。CC BY-NC

指摘された[Mahowald et al., 2019]。一方, この逆相 関関係は,無作為なデータによっても再現できること が指摘された[Meskhidze et al., 2019]。つまり, 鉄が 主成分となる濃度データ(横軸)は鉄溶解率(縦軸) の分母になるため, 逆相関関係のみから意味のある 結論を導き出すことはできない。しかし, 複数の数値 モデル計算と観測データを組み合わせた国際共同 研究(GESAMP: Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection, http://www.gesamp.org/work/groups/38)では、この逆 相関関係を説明するためにいくつか提案されていた 仮説から一つの結論を導き出した[Ito et al., 2019]。 複雑なプロセスに基づいた数値モデルでは、鉱物起 源鉄に比べて鉄溶出速度の速い燃焼起源鉄を考慮 に入れることで,エアロゾル中鉄濃度と鉄溶解率の逆 相関関係に関する観測再現性が向上したことから、 実環境で重要なメカニズムが明らかとなった[Ito et al., 2019]。同時に、複数の数値モデル間でその仕様が それぞれ異なり,結果として燃焼起源鉄の寄与率の 予測は大きく異なった。そのため、同位体[Conway et al., 2019; Kurisu et al., 2021]やマグネタイト[Moteki et al., 2017; Lamb et al., 2021]の観測データが, モデル で予測される人為起源鉄の寄与の制約条件として考 慮された。その結果,数値モデルは西部北太平洋に



図5 西部北太平洋における微小粒子中(< 2.5 µm)の鉄 安定同位体比の観測(横軸)と数値モデル予測(縦軸)の 比較[Kurisu et al., 2021]。CC BY 4.0

おいて人為起源の影響を受けた微小粒子中の鉱物 起源より低い鉄の安定同位体比の観測データをよ く再現できた(図 5, [Kurisu et al., 2021])。この結果 は,モデルで予測された燃焼起源鉄の寄与率の正 確さを定量的に裏付けた。それでもなお,過去の観 測では鉱物起源鉄に着目されており、燃焼起源鉄に 関する知見が不十分である。さらに,北大西洋に比 べて,北太平洋(極域含む)・インド太平洋・南太洋に おいて船上観測は少ない状況である。数値モデルの 観測再現性の向上には、より長期間・広範囲での観 測およびその結果に基づく室内実験が不可欠である [Myriokefalitakis et al., 2018]。また, 海洋には多種多 様な生物が存在するため,海域の生物生産を制限 する微量元素は複数からなり,鉄以外の栄養塩の大 気からの供給に対する効果を調査する観測および数 値モデルによる研究は,発展途上にある[Browning et al., 2021].

近年,異常気象により引き起こされた大規模森林 火災は,海洋へ供給される栄養塩の発生源として 関心が集まっている。大気モデルが観測研究と融合 され,森林火災により供給される溶存鉄の重要性が 示された[Ito et al., 2020b; Hamilton et al., 2022]。さら には現代および古気候の観測データから,森林火災 により供給される溶存鉄と海洋生態系[Tang et al., 2021]および気候変動[Han et al., 2020]との関連性が 示された。しかし、数値モデル予測による植生燃焼起 源鉄は観測による制約条件が限定的であり,室内実 験では鉄溶出速度が算出されていない。さらに,火 山灰などモデルで考慮されていない鉄発生源が存 在する[Duggen et al., 2007; Hamme et al., 2010]。そ のことから、モデルで考慮されていない栄養塩の供 給源やその発生・変質過程を明らかにすることが望ま れる。特に、南大洋域では、観測データ数としては少 ないながらも, モデルでは再現できないほど, エアロ ゾル中で高い溶存鉄濃度を示す観測データが得ら れた[Ito et al., 2019]。一方, 中国における観測結果 によると,霧の気象条件下で数値モデルが鉄溶解率

の観測結果を過小評価した[Shi et al., 2019]。海洋大 気中で,霧が発生した際の観測データを取得するな ど[Iwamoto et al., 2011],様々な気象条件下での海 洋大気における溶存鉄の動態に関する理解を深め る必要がある。

4. 将来展望

本コアテーマについては,表1にまとめたように,大 気科学と海洋科学両方の研究コミュニティの参加に よる統合的な観測や室内実験,数値モデリングによ る研究が,必要不可欠である[宮崎, 2020; 岩本ら, 2021]。海洋から大気への物質供給と気候影響評価 については、船舶等による、気体・エアロゾル・雲・降 水(降雪)および表層海水のデータ取得をセットとし た包括的な同時観測や,海洋微生物を用いたメソコ スム-大気観測実験が有効な手段と考えられる。メソ コスム実験のように制御された条件下で得られた知 見を数値モデルで活用することにより,船舶観測デ ータに対する数値モデル予測精度の改善へとつな がることが期待される。また、より長期の時間スケール の変動を理解するため,海洋大気境界層内の長期 観測によるエアロゾルや関連パラメータの時系列デ ータの蓄積,人工衛星による海洋表層データとのリン クも重要となる。特に気候応答感度が高い北極域や 北太平洋亜寒帯域などでの観測,プロセス研究の積 み重ねが今後さらに重要と考えられる。これらは SOLAS (https://www.solas-int.org/) の他, CATCH (Cryosphere and Atmospheric Chemistry, https://www.catchscience.org/home) 🖑 BEPSII (Biogeochemical Exchange Processes at the Sea-Ice Interfaces,

https://sites.google.com/site/bepsiiwg140/home)にも 深く関連し, 連携の重要性がさらに増していくと考え られる[例えば, 飯塚ら, 2021]。

研究の一例として,海洋生物活動の影響を受けた エアロゾルの発生源からゲノム情報をトレーサー情報 として取得することなどが挙げられる。その結果を基 に,主な海洋生物由来のエアロゾルの雲凝結核能お よび氷晶核能を評価する。その上で,海洋から放出 され,雲凝結核および氷晶核の形成に対するエアロ ゾルの役割を数値モデル化することなどは,海洋生 物活動の気候影響をより正確に見積もる上で意義深 い。

気体・エアロゾル・雲・降水(降雪)および表層海水 の同位体・多元素・鉱物組成などの包括的な同時観 測データは,海洋表層に沈着する物質の起源を示 すツールとして利用できる可能性が高い。海水中で の人為燃焼起源のトレーサーとして,海水をフィルタ ーろ過した液体に含まれる DBC (Dissolved Black Carbon)の利用が注目を集めている [e.g., Nakae et al., 2017]。複素散乱振幅測定手法[Moteki, 2020, 2021]は,水中に懸濁する固体粒子を個別粒子で計 数可能ため,海水懸濁粒子の分析に応用可能であり, 大気海洋間の物質移動を定量的に解析できることが 期待される。そのため,数値モデルの制約条件として 有効に働き,観測と数値モデルを組み合わせること で,生物地球化学的な物質循環の理解をより深化さ せられると考えられる。

SDGs(持続可能な開発目標)では、人間活動の海 洋環境への影響として,海洋プラスチックが大きく取 り上げられている。マイクロプラスチックと呼ばれる大 きさ5mmから1µmの微小なプラスチック粒子は,生 物に摂取されるなど海洋生態系へ負荷を与えている。 ところが、マイクロプラスチックは大気中でも広範囲で 観測されるようになり[Allen et al., 2019], その健康被 害への影響だけでなく, 室内実験による研究からは 氷晶核としての気候への影響も示唆された[Ganguly & Ariya, 2019]。海洋大気マイクロプラスチックの発生 源として,海洋表層起源[Allen et al., 2020]やブレー キやタイヤなど陸域起源[Evangeliou et al., 2020]など が提案された。しかし,数値モデル結果は観測デー タにより検証されておらず,発生源インベントリーや 気候へ与える影響の定量的な評価に至る決定的な 証拠は得られていない。マイクロプラスチックの測定

法の確立[Zhang et al., 2020; Zhu et al., 2020]を含め, 全球分布を把握し,数値モデルにより定量的に気候 へ与える影響を理解するためには,さらなる研究が 必要である。

GESAMP は、海洋環境保護に関して科学的側面 を専門家が議論し、環境問題解決への具体策を提 案することを目的としている。GESAMP の WG (Working Group) 38 は 2008 年から様々な大気ー海 洋間の相互作用研究に取り組み、2018 年報告書で は、大気から海洋への窒素沈着に関して[GESAMP, 2018]、2021 年報告書では、海洋から大気への DMS 放出と大気から海洋への主に鉄沈着に関してま とめられた[GESAMP, 2021]。エアロゾルによる栄養 塩供給は、陸域同様[持田ら、2022]、海洋生態系へ 過剰に沈着することにより生態系の富栄養化を引き 起こし、生物多様性の損失の要因となることに注目さ れている。そのため、自然科学の専門家に加えて、 政策科学の専門家が議論に加わり、環境問題解決 への政策立案に向けて議論される。

本稿で記述した内容は、様々な物質の大気-海洋 間の相互作用研究を推進する SOLAS と連携して、 有機物・栄養塩の個別に行われてきた観測・実験・モ デル研究を融合する必要性を示すものである。さら に今後は、海洋内の微量金属元素の循環を明らか にしている GEOSTRACES と連携して、北極海・北太 平洋・インド洋・南太洋において船上観測と大気・海 洋物質循環モデル研究の展開が期待される。また、 GEOTRACES の後継のフェーズとして、微量元素の 分布と海盆スケールの広域なゲノム情報を含めた生 物情報とのリンクを図る Bio-GeoSCAPES が国際的に 計画されている。北太平洋においても大気からの栄 養物質沈着が駆動する海洋の生物過程の実態を把 握するために、日本から Bio-GeoSCAPES に積極的 に関与することが期待される。

謝辞

宮川拓真博士,植松光夫博士ならびに匿名の日

究極のゴール は何か。	・人類は地球規模での大気汚染や温暖化を引き起こし、人新世と呼ばれる時代に突入した。それらの人為的な地球環境変化が大気化学・陸域海洋生態系相互作用へ与える影響およびその影響による気候フィードバックを本質的に理解し、統合的に評価・予測することは重要である。 従って、観測・実験・数値モデル研究を融合し、人新世における「大気微量成分と海洋生物活動の相互作用による気候影響と海洋生態系へ与える影響およびその気候フィードバックを明らかにすること」が究極のゴールとなる。
この 10 年での 世界的な動向 や日本での研 究の強み	 ・海洋生物-大気エアロゾルの化学・物理過程-雲凝結核能・氷晶核能への影響に関する統合的な研究が国内外で進んだ。 ・国内では北太平洋を中心として船舶による大気化学観測データが蓄積された。 ・有機物・鉄・反応性窒素の大気-海洋間収支に関する分野横断の観測・モデルの統合研究体制が構築された。 ・同位体を用いた解析や蛍光法を用いた成分解析など先端的な計測/分析による洋上観測により海洋大気エアゾロル組成の新たな情報が蓄積された。 ・北太平洋亜寒帯において,海洋内部の鉄の分布や循環に関する知見が蓄積された。 ・鉱物起源鉄に加えて燃焼起源鉄を新たに考慮することで,大気モデルによるエアロゾル中鉄濃度および鉄溶解率の観測再現性が向上し,燃焼起源鉄は鉱物起源鉄より効率的に栄養塩施肥効果に働くことが海洋モデルから示唆された。
現在の重要な ギャップ	 ・表層海水から大気への有機物の供給過程・量と、その雲凝結核能・氷晶核形成能、雲降水過程への影響に関する気象・気候システムとしての総合的な理解が不十分である。 ・各海域において海洋生態系に影響を与える大気成分の供給量および起源に関する理解が未だ不十分である。 ・北極海・北太平洋・インド太平洋・南太洋において、大気・海洋パラメータを同期させた統合的な船上観測やメソコスム等の現場実験による検証データが少ない。 ・海洋-大気境界層での有機物と栄養塩の相互作用の理解が不足している。
それらを踏ま え, 今後 10 年 の研究をドライ ブする key question or 作 業仮説	 ・地球温暖化や海洋酸性化および海洋への栄養塩の沈着量の変化に伴って、海洋から大気へのエアロゾルや前駆体の放出量・質はどう変化し、雲凝結核・氷晶核を介してどの程度の正または負の気候フィードバックが生じるのかを明らかにする。 ・大気から海洋への様々な栄養成分および阻害成分の供給に対する海洋生態系(基礎生産など)の応答を定量化する。 ・北極海・北太平洋・インド洋・南太洋において長期的な大気・海洋統合船上観測と大気・海洋物質循環モデル研究を展開する。 ・大気化学だけでなく、海洋分野も含め、個別に行われてきた有機物・栄養塩の観測・実験・モデル研究を融合するとともに、分野横断型研究へと発展させる。
主な連携相手	・日本海洋学会,日本気象学会,日本地球化学会,日本エアロゾル学会,SOLAS,CATCH, BEPSII, GESAMP, GEOTRACES, IMBeR

表 1. 海洋エアロゾル・生物の気候フィードバックに関する総括。

本大気化学会員の方々から,本稿に対する貴重な コメント・ご助言をいただきました。深く感謝申 し上げます。

参考文献

- Allen, S. et al. (2019), Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment, *Nat. Geosci.*, 12, 339–344, doi.org/10.1038/s41561-019-0335-5.
- Allen, S. et al. (2020), Examination of the ocean as a source for atmospheric microplastics, *PloS one*, 15, e0232746, doi.org/10.1371/journal.pone.0232746.
- Altieri, K. E., S. E. Fawcett & M. G. Hastings (2021), Reactive nitrogen cycling in the atmosphere and ocean, *Ann. Rev. Earth and Planet. Sci.*, 49, 523-550, doi.org/10.1146/annurev-earth-083120-052147.
- Baker, A. R. & T. D. Jickells (2006), Mineral particle size as a control on aerosol iron solubility. *Geophys. Res. Lett.*, 33,

L17608, doi.org/10.1029/2006GL026557.

- Baker, A. R. et al. (2017), Observation- and model-based estimates of particulate dry nitrogen deposition to the oceans, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 8189-8210, doi.org/10.5194/acp-17-8189-2017.
- Baker, A. R. et al. (2021), Changing atmospheric acidity as a modulator of nutrient deposition and ocean biogeochemistry, *Sci. Adv.*, 7, 28, eabd8800, doi.org/ 10.1126/sciadv.abd8800.
- Berndt, T. et al. (2018), Accretion Product Formation from Selfand Cross-Reactions of RO2 Radicals in the Atmosphere, *Angew. Chem. Int. Edt.*, 57(14), 3820-3824, doi:10.1002/anie.201710989.
- Bigg, E. K. (1973), Ice nucleus concentrations in remote areas, J. Atmos. Sci., 30 (6), 1153-1157, doi.org/10.1175/1520-0469(1973)030<1153:INCIRA>2.0.CO;2.
- Bock, J. et al. (2018), Evaluation of ocean dimethylsulfide concentration and emission in CMIP6 models, *Biogeosciences*, 18, 3823–3860, doi.org/10.5194/bg-18-3823-2021.
- Boyd, P. W., D. S. Mackie & K. A. Hunter (2010), Aerosol iron deposition to the surface ocean-Modes of iron supply and biological responses, *Mar. Chem.*, 120, 128-143, doi.org/10.1016/j.marchem.2009.01.008.
- Browning, T. J., E. P. Achterberg, A. Engel & E. Mawji (2021), Manganese co-limitation of phytoplankton growth and major nutrient drawdown in the Southern Ocean, *Nat Commun.*, 12, 884, doi.org/10.1038/s41467-021-21122-6.
- Brüggemann, M., N. Hayeck & C. George (2018), Interfacial Photochemistry at the ocean surface is a global source of organic vapors and aerosols, *Nature Comm.*, 9, 1, 1-8, doi.org/10.1038/s41467-018-04528-7.
- Burrows, S. M., W. Elbert, M. G. Lawrence & U. Pöschl (2009), Bacteria in the global atmosphere– part 1: review and synthesis of literature data for different ecosystems., *Atmos. Chem. Phys.* 9, 9263–9280, doi.org/10.5194/acp-9-9263-2009.

- Charlson, R. J., J. E. Lovelock, M. O. Andreae & S. G. Warren (1987), Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate, *Nature*, 326, 655-661, doi.org/10.1038/326655a0.
- Conway, T. M. et al. (2019), Tracing and constraining anthropogenic aerosol iron fluxes to the North Atlantic Ocean using iron isotopes, *Nat. Commun.*, 10, 2628. doi.org/10.1038/s41467-019-10457-w.
- Covert, D. S., V. N. Kapustin, T. S. Bates & P. K. Quinn (1996), Physical properties of marine boundary layer aerosol particles of the Mid-pacific in relation to sources and meteorological transport, *J. Geophys. Res.*, 101, 6919-6930, doi.org/10.1029/95JD03068.
- Creamean, J. M. et al. (2019), Ice nucleating particles carried from below a phytoplankton bloom to the Arctic atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 46, 8572-8581, doi.org/10.1029/2019GL083039.
- Crutzen, P. J. & E. F. Stoermer (2000), The Anthropocene, *IGBP Global Change Newsl.*, 41, 17-18, http://www.igbp.net/download/18.316f1832132347017758 0001401/1376383088452/NL41.pdf.
- de Leeuw, G. et al. (2011), Production flux of sea spray aerosol, *Rev. Geophys.*, 49, RG2001, doi:10.1029/2010RG000349.
- Ding, J. et al. (2017), Intercomparison of NOx emission inventories over East Asia, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 10125-10141, doi.org/10.5194/acp-17-10125-2017.
- DeMott, P. J. et al. (2016), Sea spray aerosol as a unique source of ice nucleating particles, *P. Nat. Acad. Sci. USA*, 113 (21), 5797–5803, doi.org/10.1073/pnas.1514034112.
- Dobashi, T. et al. (2022), Marine nitrogen fixation as a possible source of atmospheric water-soluble organic nitrogen aerosols in the subtropical North Pacific, submitted in.
- Duce, R. A. et al. (2008), Impacts of atmospheric anthropogenic nitrogen on the open ocean, *Science*, 320, 893-897.
- Duggen, S., P. Croot, U. Schacht & L. Hoffmann (2007), Subduction zone volcanic ash can fertilize the surface ocean and stimulate phytoplankton growth: Evidence from

biogeochemical experiments and satellite data, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L01612, doi:10.1029/2006GL027522.

- Elguindi, N. et al. (2020), Intercomparison of magnitudes and trends in anthropogenic surface emissions from bottom-up inventories, top-down estimates, and emission scenarios, *Earth's Future*, 8, e2020EF001520, doi.org/10.1029/2020EF001520.
- 江波進一,石塚紳之介,羽馬哲也,猪俣敏(2022),
 大気化学の将来構想 2022-2032:各論第1集,未
 来の大気化学のための室内実験,大気化学研 究,47(本号),047A04.
- Evangeliou, N. et al. (2020), Atmospheric transport is a major pathway of microplastics to remote regions, *Nat. Commun.*, 11, 3381, doi.org/10.1038/s41467-020-17201-9.
- Fröhlich-Nowoisky, J. et al. (2016), Bioaerosols in the Earth system: Climate, health, and ecosystem interactions, *Atmos. Res.*, 182, 346-376, doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.07.018.
- Fung, K. M. et al. (2022), Exploring DMS oxidation and implications for global aerosol radiative forcing, *Atmos. Chem. Phys.*, accepted.
- Ganguly, M. & P. A. Ariya (2019), Ice nucleation of model nanomicro plastics: a novel synthetic protocol and the influence of particle capping at diverse atmospheric environments, *ACS Earth Sp. Chem.*, 3, 1729-1739, doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00132.
- Gantt, B. & N. Meskhidze (2013), The physical and chemical characteristics of marine primary organic aerosol: a review, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(8), 3979-3996, doi.org/10.5194/acp-13-3979-2013.
- GESMPA (2018), The Magnitude and Impacts of Anthropogenic Atmospheric Nitrogen Inputs to the Ocean, WMO, available at http://www.gesamp.org/publications/themagnitude-and-impacts-of-anthropogenic-atmosphericnitrogen-inputs-to-the-ocean.
- GESMPA (2021), The Changing Acidity of the Global Atmosphere and Ocean and its Impact on Air/Sea Chemical

Exchange, WMO, available at https://library.wmo.int/index.php?lvl=notice_display&id= 22078.

- Gong, S., L. A. Barrie & J-P. Blanchet (1997), Modeling sea salt aerosols in the atmosphere. 1: Model development, J. *Geophys. Res*, 102, 3805-3818, doi.org/10.1029/96JD02953.
- Guo, H. et al. (2017), Fine particle pH and gas–particle phase partitioning of inorganic species in Pasadena, California, during the 2010 CalNex campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 5703–5719, doi.org/10.5194/acp-17-5703-2017.
- Hamasaki, K. et al. (2019), Microbial community dynamics in sea surface microlayer and sea spray aerosols observed in coastal inlets of Japan, *SOLAS Open Science Conference*.
- Hamme, R. C. et al. (2010), Volcanic ash fuels anomalous plankton bloom in subarctic northeast Pacific, *Geophys. Res. Lett.*, 37, L19604, doi:10.1029/2010GL044629.
- Hamilton, D. S. et al. (2022), Earth, Wind, Fire, and Pollution: Aerosol nutrient sources and impacts on ocean biogeochemistry, *Annu. Rev. Mar. Sci.*, 14:1, 303-330, doi.org/10.1146/annurev-marine-031921-013612.
- Harrison, P. J. et al. (1999), Comparison of factors controlling phytoplankton productivity in the NE and NW subarctic Pacific gyres, *Progr. Oceanogr.*, 43, 205-234.
- Han, Y. et al. (2020), Asian inland wildfires driven by glacialinterglacial climate change, *Proc. Natl Acad. Sci.*, 117, 5184-5189, doi.org/10.1073/pnas.1822035117.
- Hu, W. et al. (2017), Concentration and viability of airborne bacteria over the Kuroshio extension region in the northwestern Pacific Ocean: Data from three cruises, J. Geophys. Res. Atmos., 122, 12892-12905, doi:10.1002/2017JD027287.
- 飯塚芳徳, 的場澄人, 宮崎雄三 (2021), アイスコアー極域海 氷ー海洋エアロゾル研究の新展開, *大気化学研究*, 44, 044A01.
- Inoue, J., Y. Tobo, F. Taketani & K. Sato (2021), Oceanic supply of ice-nucleating particles and its effect on ice cloud

formation: A case study in the Arctic Ocean during a cold air outbreak in early winter, *Geophys. Res. Lett.*, 48, e2021GL094646, doi.org/10.1029/2021GL094646.

- Itahashi, S., H. Hayami, I. Uno, X. Pan & M. Uematsu (2016), Importance of coarse-mode nitrate produced via sea salt as atmospheric input to East Asian oceans, *Geophys. Res. Lett.*, 43, 5483- 5491, doi:10.1002/2016GL068722.
- Ito, A. & M. Kawamiya (2010), Potential impact of ocean ecosystem changes due to global warming on marine organic carbon aerosols, *Global Biogeochem. Cycles*, 24, GB1012. doi.org/10.1029/2009GB003559.
- Ito, A., G. Lin & J. E. Penner (2014), Reconciling modeled and observed atmospheric deposition of soluble organic nitrogen at coastal locations, *Global Biogeochem. Cycles*, 28, 617-630, doi.org/10.1002/2013GB004721.
- Ito, A. et al. (2019), Pyrogenic iron: The missing link to high iron solubility in aerosols, *Sci. Adv.*, 5, eaau7671, doi.org/10.1126/sciadv.aau7671.
- Ito, A., Y. Ye, A. Yamamoto, M. Watanabe & M. N. Aita (2020a), Responses of ocean biogeochemistry to atmospheric supply of lithogenic and pyrogenic iron-containing aerosols, *Geol. Mag.*, 157, 741-756, doi.org/10.1017/S0016756819001080.
- Ito, A. et al. (2020b), Evaluation of aerosol iron solubility over Australian coastal regions based on inverse modeling: Implications of bushfires on bioaccessible iron concentrations in the Southern Hemisphere, *Prog. Earth Planet. Sci.*, 7, 42, doi.org/10.1186/s40645-020-00357-9.
- Ito, A., Y. Ye, C. Baldo & Z. Shi (2021), Ocean fertilization by pyrogenic aerosol iron, *npj Clim. Atmos. Sci.*, 4, 30, doi.org/10.1038/s41612-021-00185-8.
- 岩本洋子 (2014),「波の花」に含まれる有機物を測る, 2014 年度日本地球化学会第61回年会講演要旨集, doi.org/10.14862/geochemproc.61.0_276.
- Iwamoto, Y. et al. (2011), Biogeochemical implications of increased mineral particle concentrations in surface waters of the northwestern North Pacific during an Asian dust event, *Geophys. Res. Lett.*, 38, L01604,

doi.org/10.1029/2010GL045906.

- 岩本洋子ら (2021),海洋学の10年展望2021: 大気海洋境界, 海の研究, 30, 199-225.
- Iwata, A. & A. Matsuki (2018), Characterization of individual ice residual particles by the single droplet freezing method: a case study in the Asian dust outflow region, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 1785-1804, doi.org/10.5194/acp-18-1785-2018.
- Jahn, L. G. et al. (2020), Biomass combustion produces iceactive minerals in biomass-burning aerosol and bottom ash, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 117 (36) 21928-21937, doi.org/10.1073/pnas.1922128117.
- Jickells, T. D. et al. (2005), Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate, *Science*, 308(5718), 67-71, doi.org/10.1126/science.1105959.
- Jickells, T. D., et al. (2017), A reevaluation of the magnitude and impacts of anthropogenic atmospheric nitrogen inputs on the ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 31, 289-305, doi:10.1002/2016GB005586.
- 金谷有剛, 竹谷文一, 宮川拓真 (2019), 大気中蛍光性バイ オエアロゾル粒子のオンライン計測, *地球環境*, 24(1), 53-61.
- Kanji, Z. A. et al. (2017), Overview of ice nucleating particles, *Meteorol. Monogr.*, 58, 1.1–1.33, doi.org/10.1175/AMSMONOGRAPHS-D-16-0006.1.
- Kawai, H. et al. (2019), Significant improvement of cloud representation in the global climate model MRI-ESM2, *Geosci. Model Dev.*, 12, 2875–2897, doi.org/10.5194/gmd-12-2875-2019.
- Kawamiya, M., T. Hajima, K. Tachiiri, S. Watanabe & T. Yokohata (2020), Two decades of Earth system modeling with an emphasis on Model for Interdisciplinary Research on Climate (MIROC). *Prog. Earth Planet. Sci.*, 7, 64, doi.org/10.1186/s40645-020-00369-5.
- Kawana, K., K. Matsumoto, F. Taketani, T. Miyakawa & Y. Kanaya (2021), Fluorescent biological aerosol particles over the central Pacific Ocean: covariation with oceansurface biological activity indicators, *Atmos. Chem. Phys.*

21, 15969-15983, doi.org/10.5194/acp-21-15969-2021.

- Krishnamurthy, A. et al. (2009), Impacts of increasing anthropogenic soluble iron and nitrogen deposition on ocean biogeochemistry, *Global Biogeochem. Cycles*, 23, GB3016, doi.org/10.1029/2008GB003440.
- Kurisu, M., K. Sakata, M. Uematsu, A. Ito & Y. Takahashi (2021), Contribution of combustion Fe in marine aerosols over the northwestern Pacific estimated by Fe stable isotope ratios, *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 16027–16050, doi.org/10.5194/acp-21-16027-2021.
- Kurokawa, J. & T. Ohara (2020), Long-term historical trends in air pollutant emissions in Asia: Regional Emission inventory in ASia (REAS) version 3, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 12761-12793, doi.org/10.5194/acp-20-12761-2020.
- Lamb, K. D. et al. (2021), Global-scale constraints on lightabsorbing anthropogenic iron oxide aerosols, *npj Clim. Atmos. Sci.*, 4, 15. doi.org/10.1038/s41612-021-00171-0.
- Mahowald, N. M. et al. (2018), Aerosol trace metal leaching and impacts on marine microorganisms, *Nat. Commun.*, 9, 2614, doi.org/10.1038/s41467-018-04970-7.
- Maki, T. et al. (2018), Long-range-transported bioaerosols captured in snow cover on Mount Tateyama, Japan: impacts of Asian-dust events on airborne bacterial dynamics relating to ice-nucleation activities, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 8155-8171, doi.org/10.5194/acp-18-8155-2018.
- Martin, J. H. (1990a), Glacial-interglacial CO₂ change: The iron hypothesis, *Paleoceanography*, 5(1), 1-13, doi.org/10.1029/PA005i001p00001.
- Martin, J. H. (1990b), A new iron age, or a ferric fantasy, US JGOFS Newsl., 1(4), 5-6.
- Martin, J., R. Gordon & S. Fitzwater (1990), Iron in Antarctic waters, *Nature*, 345, 156-158, doi.org/10.1038/345156a0.
- McCluskey, C. S. et al. (2018), Observations of ice nucleating particles over Southern Ocean waters, *Geophys. Res. Lett.*, 45, 11,989-11,997, doi.org/10.1029/2018GL079981.
- McFarquhar, G. M. et al. (2020), Observations of Clouds, Aerosols, Precipitation, and Surface Radiation over the

Southern Ocean: An Overview of CAPRICORN, MARCUS, MICRE and SOCRATES. *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 2020, 1, 1-92, doi.org/10.1175/BAMS-D-20-0132.1.

- Meskhidze, N. et al. (2019), Perspective on identifying and characterizing the processes controlling iron speciation and residence time at the atmosphere-ocean interface, *Mar. Chem.*, 217, 103704, doi.org/10.1016/j.marchem.2019.103704.
- Misumi, K. et al. (2021), Slowly sinking particles underlie dissolved iron transport across the Pacific Ocean, *Glob. Biogeochem. Cycle*, 21115, doi.org/10.1029/2020GB006823.
- Miyakawa, T. et al. (2015), Ground-based measurement of fluorescent aerosol particles in Tokyo in the spring of 2013: Potential Impacts of non-biological materials on autofluorescence measurements of airborne particles, J. Geophys. Res. Atmos. 120, 1171-1185, doi:10.1002/2014JD022189.
- Miyakawa, T. et al. (2022), Shipborne measurements of aerosol particles over the Southern Ocean in the late Austral summer of 2017: Insights into cloud formation, in preparation.
- Miyazaki, Y. et al. (2018), Chemical transfer of dissolved organic matter from surface seawater to sea spray watersoluble organic aerosol in the marine atmosphere, *Sci. Rep.*, 8, 14861, doi:10.1038/s41598-018-32864-7.
- Miyazaki, Y. et al. (2020), New index of organic mass enrichment in sea spray aerosols linked with senescent status in marine phytoplankton, *Sci. Rep.*, 10, 17042, doi: 10.1038/s41598-020-73718-5.
- 宮崎雄三 (2020),海洋表層の生物生産が駆動する海洋大 気有機エアロゾルの生成,*エアロゾル研究*,35(3),183-191.
- 持田陸宏,伊藤昭彦,松田和秀,谷晃(2022),大気化学の将来構想 2022-2032:各論第1集,陸域生態系と大気化学,大気化学研究,47(本号),047A05.
- Monahan, E. C., D. E. Spiel & K. L. Davidson (1986), A model

of marine aerosol generation via whitecaps and wave disruption, in *Oceanic Whitecaps and Their Role in Air-Sea Exchange Processes*, edited by E. C. Monahan and G. MacNiocaill, pp. 167-174, Reidel, Dordrecht, Netherlands.

- Moore, R. A. et al. (2021), Wildland fire as an atmospheric source of viable microbial aerosols and biological ice nucleating particles, *ISME J.*, 15, 461-472, doi.org/10.1038/s41396-020-00788-8.
- Moteki, N. et al. (2017), Anthropogenic iron oxide aerosols enhance atmospheric heating, *Nat. Commun.*, 8, 15329, doi.org/10.1038/ncomms15329.
- Moteki, N. (2020), Capabilities and limitations of the singleparticle extinction and scattering method for estimating the complex refractive index and size-distribution of spherical and non-spherical submicron particles, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 243, 106811, doi.org/10.1016/j.jqsrt.2019.106811.
- Moteki, N. (2021), Measuring the complex forward-scattering amplitude of single particles by self-reference interferometry: CAS-v1 protocol, *Opt. Express*, 29(13), 20688-20714, doi.org/10.1364/OE.423175.
- Mülmenstädt, J. et al. (2021), An underestimated negative cloud feedback from cloud lifetime changes. *Nat. Clim. Chang.*, 11, 508-513, doi.org/10.1038/s41558-021-01038-1.
- Myriokefalitakis, S. et al. (2018), Reviews and syntheses: the GESAMP atmospheric iron deposition model intercomparison study, *Biogeosciences*, 15, 6659-6684, doi.org/10.5194/bg-15-6659-2018.
- Myriokefalitakis, S., M. Gröger, J. Hieronymus & R. Döscher (2020), An explicit estimate of the atmospheric nutrient impact on global oceanic productivity, *Ocean Sci.*, 16, 1183-1205, doi.org/10.5194/os-16-1183-2020.
- Nakane, M., T. Ajioka & Y. Yamashita (2017), Distribution and Sources of Dissolved Black Carbon in Surface Waters of the Chukchi Sea, Bering Sea, and the North Pacific Ocean, *Front. Earth Sci.*, 5, 34, doi: 10.3389/feart.2017.00034.
- Nishino, S. et al. (2011), Enhancement/reduction of biological

pump depends on ocean circulation in the sea-ice reduction regions of the Arctic Ocean, *J. Oceanogr.*, 67, 305-314, doi.org/10.1007/s10872-011-0030-7.

- Nishioka, J. et al. (2021), A review: iron and nutrient supply in the subarctic Pacific and its impact on phytoplankton production, J. Oceanogr., 77, 561-587, doi.org/10.1007/s10872-021-00606-5.
- Novak, G. A. et al. (2021), Rapid cloud removal of dimethyl sulfide oxidation products limits SO₂ and cloud condensation nuclei production in the marine atmosphere, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A*, 118, e2110472118, doi.org/10.1073/pnas.2110472118.
- O'Dowd, C. D. et al. (2004), Biogenically driven organic contribution to marine aerosol, *Nature*, 431, 676-680, doi.org/10.1038/nature02959.
- O'Dowd, C. D. et al. (2008), A combined organic-inorganic seaspray source function, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L01801, doi:10.1029/2007GL030331.
- Ovadnevaite, J. et al. (2014), A sea spray aerosol flux parameterization encapsulating wave state, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 1837-1852, doi.org/10.5194/acp-14-1837-2014.
- Prather, K. A. et al. (2013), Bringing the ocean into the laboratory to probe the chemical complexity of sea spray aerosol, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A*, 110, 7550-7555, doi.org/10.1073/pnas.1300262110.
- Quinn, P. & T. Bates (2011), The case against climate regulation via oceanic phytoplankton sulphur emissions, *Nature*, 480, 51-56, doi.org/10.1038/nature10580.
- Šantl-Temkiv, T. et al. (2020), Bioaerosol field measurements: Challenges and perspectives in outdoor studies, *Aerosol Science and Technology*, 54, 520-546, doi:10.1080/02786826.2019.1676395.
- Schmale, J. et al. (2019), Overview of the Antarctic Circumnavigation Expedition: Study of Preindustrial-like Aerosols and Their Climate Effects (ACE-SPACE), B. Am. Meteorol. Soc., 100, 2260-2283, doi.org/10.1175/BAMS-D-18-0187.1.

- Schmale, J., P. Zieger, & A. M. L. Ekman (2021), Aerosols in current and future Arctic climate, *Nat. Clim. Chang.*, 11, 95-105, doi.org/10.1038/s41558-020-00969-5.
- Sellegri, K., A. Nicosia, & E. Freney (2021), Surface ocean microbiota determine cloud precursors. *Sci. Rep.*, 11, 281, doi.org/10.1038/s41598-020-78097-5.
- Shi, J. et al. (2020), High productivity of soluble iron by aerosol acidification in fog, *Geophys. Res. Lett.*, e2019GL086124, doi.org/10.1029/2019GL086124.
- Sholkovitz, E. R., P. N. Sedwick, T. M. Church, A. R. Baker & C. F. Powell (2012), Fractional solubility of aerosol iron: Synthesis of a global-scale data set, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 89, 173-189, doi.org/10.1016/j.gca.2012.04.022.
- Somes, C. J., A. Landolfi, W. Koeve & A. Oschlies (2016), Limited impact of atmospheric nitrogen deposition on marine productivity due to biogeochemical feedbacks in a global ocean model, *Geophys. Res. Lett.*, 43, 4500-4509, doi.org/10.1002/2016GL068335.
- Steinke, I. et al. (2022), A numerical framework for simulating the atmospheric variability of supermicron marine biogenic ice nucleating particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 22, 847-859, doi.org/10.5194/acp-22-847-2022.
- Takemura, T., T. Nakajima, A. Higurashi, S. Ohta, & N. Sugimoto (2003), Aerosol distributions and radiative forcing over the Asian Pacific region simulated by Spectral Radiation-Transport Model for Aerosol Species (SPRINTARS), J. Geophys. Res., 108, 8659, doi.org/10.1029/2002JD003210.
- Taketani, F. et al. (2013), Measurement of fluorescence spectra from atmospheric single submicron particle using laserinduced fluorescence technique, *Journal of Aerosol Science*, 58, 1-8, doi.org/10.1016/j.jaerosci.2012.12.002.
- Taketani, F. et al. (2018), Seasonal response of north western Pacific marine ecosystems to deposition of atmospheric inorganic nitrogen compounds from East Asia, *Sci. Rep.*, 8(1), 9324, doi.org/10.1038/s41598-018-27523-w.

- Tang, W. et al. (2021), Widespread phytoplankton blooms triggered by 2019–2020 Australian wildfires, *Nature*, 597, 370-375, doi.org/10.1038/s41586-021-03805-8.
- Tanimoto, H., S. Kameyama, T. Iwata, S. Inomata & Y. Omori (2014), Measurement of air-sea exchange of dimethyl sulfide and acetone by PTR-MS coupled with gradient flux technique, *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48, 1, 526–533, doi.org/10.1021/es4032562.
- Thames, A. B. et al. (2020), Missing OH reactivity in the global marine boundary layer, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 4013-4029, https://doi.org/10.5194/acp-20-4013-2020.
- Tobo, Y. (2016), An improved approach for measuring immersion freezing in large droplets over a wide temperature range, *Sci. Rep.*, 6, 32930, doi: 10.1038/srep32930.
- Tobo, Y. et al. (2020), Seasonal trends of atmospheric ice nucleating particles over Tokyo, J. Geophys. Res. Atmos., 125, e2020JD033658, doi.org/10.1029/2020JD033658.
- 植松光夫 (2013), ―2009 年度日本海洋学会賞受賞記念論 文―大気圏を通して海洋に運ばれる化学物質に関する 研究, *海の研究*, 22(2), 35-45.
- Uetake, J. et al. (2020), Airborne bacteria confirm the pristine nature of the Southern Ocean boundary layer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 117 (24), 13275-13282, doi.org/ 10.1073/pnas.2000134117.
- Veres, P. R. et al. (2020), Global airborne sampling reveals a previously unobserved dimethyl sulfide oxidation mechanism in the marine atmosphere, *Proc. Natl. Acad. Sci.* USA., 117, 4505-4510, doi.org/10.1073/pnas.1919344117.
- Vergara-Temprado, J. et al. (2018), Strong control of Southern Ocean cloud reflectivity by ice-nucleating particles, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 115 (11), 2687-2692, doi.org/10.1073/pnas.1721627115.
- Welti, A. et al. (2020), Ship-based measurements of ice nuclei concentrations over the Arctic, Atlantic, Pacific and Southern oceans, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 15191-15206, doi.org/10.5194/acp-20-15191-2020.

- Wilson, T. W. et al. (2015), A marine biogenic source of atmospheric ice-nucleating particles, *Nature*, 525(7568), 234-238, doi.org/10.1038/nature14986.
- Yoshizue, M. et al. (2019), Individual particle analysis of marine aerosols collected during the north-south transect cruise in the Pacific Ocean and its marginal seas, *J. Oceanogr.*, 75, 513-524, doi.org/10.1007/s10872-019-00519-4.
- Williamson, C. J. et al. (2019), A large source of cloud condensation nuclei from new particle formation in the tropics, *Nature*, 574, 399-403, doi.org/10.1038/s41586-019-1638-9.
- Xiu, P. & F. Chai (2021), Impact of atmospheric deposition on carbon export to the deep ocean in the subtropical Northwest Pacific, *Geophys. Res. Lett.*, 48, e2020GL089640, doi.org/10.1029/2020GL089640.
- Zelinka, M. D. et al. (2020), Causes of higher climate sensitivity in CMIP6 models, *Geophys. Res. Lett.*, 47, e2019GL085782, doi.org/10.1029/2019GL085782.
- Zhang, C. et al. (2019), Fertilization of the Northwest Pacific Ocean by East Asia air pollutants, *Glob. Biogeochem. Cycle*, 33, doi.org/10.1029/2018GB006146.
- Zhuang, G., Z. Yi, R. A. Duce & P. R. Brown (1992), Link between iron and sulphur cycles suggested by detection of Fe(II) in remote marine aerosols, *Nature*, 355, 537-539, doi.org/10.1038/355537a0.
- Zhang, Y. et al. (2020), Atmospheric microplastics: A review on current status and perspectives, *Earth-Sci. Rev.*, 203, 103118, doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103118.
- Zhu, C. et al. (2020), Characterization of microplastics on filter substrates based on hyperspectral imaging: laboratory assessments, *Environ. Pollut.*, 263, 114296, doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114296.

原稿受領日: 2022 年 4 月 4 日 掲載受理日: 2022 年 6 月 13 日

著者所属:

- 1. 海洋研究開発機構 横浜研究所
- 2. 北海道大学 低温科学研究所
- 3. 広島大学 大学院統合生命科学研究科
- * 責任著者:
- Akinori Ito < akinorii@jamstec.go.jp >

第27回大気化学討論会のお知らせ

関山剛¹*, 石戸谷重之², 岩本洋子³, 内田里沙⁴, 坂本陽介⁵

第 27 回大気化学討論会を 2022 年 11 月 16 日 (水)~18 日(金)につくば国際会議場で開催いたし ます。3 年ぶりの対面開催です。オンライン参加も可 能なハイブリッド形式を予定しています。

- 主催:日本大気化学会,名古屋大学宇宙地球環境研究所(ISEE)
- 会場: つくば国際会議場(つくば駅から徒歩5分)
- 日程: 2022 年 11 月 16 日(水)午後から 18 日(金) 午後までの 2 日半(予定)

懇親会は開催しません。宿泊施設の手配は各自で お願い致します。

開催までのスケジュール予定

専用 Web サイトの開設:	7月下旬
講演·参加申込受付開始:	8月下旬
講演申込·予稿原稿送付締切:	9月下旬
講演プログラム発表:	10月中旬
参加申込最終締切:	10月下旬

講演および参加の申し込みは第27回大気化学討論 会専用 Web サイト上で受け付ける予定です。

- *1 現地参加およびオンライン参加ともに参加費を 徴収させていただく予定です。また,一般料金と 学生料金,会員料金と非会員料金を設定する 予定です。(講演申込は無料)
- *2 講演発表は会員のみ可能です。
- *3 茨城県および会場施設の新型コロナ対策ガイド ライン遵守の都合上ポスター発表は実施せず, 現地口頭発表のみでの開催予定です。
- *4 現地会場での三密回避,ハイブリッド開催準備 などの都合上,当日参加は受け付けません。



討論会の会場はつくば国際会議場(エポカルつくば)で す。この写真はつくば市内の気象研究所ですが,筑波山 麓の広い土地と広い空を表現しています。

*5 新型コロナ感染症の状況によっては予定が変更 される可能性があることを予めご了承下さい。

問合せ先: 〒305-0052 茨城県つくば市長峰 1-1 気象研究所 全球大気海洋研究部 第 27 回大気化 学討論会事務局 <meeting2022@jpsac.org>

大会実行委員会(LOC):関山剛(代表)・眞木貴史・太 刀川友理・小泉聡・石島健太郎・藤田遼・梶野瑞王・ 大島長・出牛真(気象研), 亀崎和輝(産総研), 竹川 暢之・加藤俊吾・三澤健太郎(都立大) プログラム委員:岩本洋子(広島大)・内田里沙(日本 自動車研究所)・石戸谷重之(産総研)・坂本陽介(京 都大)

著者所属:

- 1. 気象研究所
- 2. 産業技術総合研究所
- 3. 広島大学
- 4. 日本自動車研究所
- 5. 京都大学
- * 責任著者:

Tsuyoshi Sekiyama <tsekiyam@mri-jma.go.jp>

2022 年度日本大気化学会奨励賞 受賞候補者推薦募集

日本大気化学会では下記の通り,日本の大気化学 分野の発展を担う若手研究者を奨励するため,第 18回(2022年度)奨励賞受賞候補者の募集を行い ます。皆様からの推薦(自薦,他薦を問いません) をお願い致します。推薦書類は日本大気化学会事 務局までEメール(jpsac-post@bunken.co.jp)または 郵便でお送り願います。

募集要項

- 選考対象は大気化学の分野で優れた研究を行った本会会員(学生会員を含む)で,原則として, 2022年4月1日現在で満39歳以下または学位取得後10年未満の者。(※応募回数に制限はありません。過去の業績ばかりでなく将来性も含めて選考を行いますので,学生を含めた若い世代からの応募も歓迎致します。)
- 2. 推薦資料は下記の事務局宛にEメールまたは郵 便で提出。

〒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宛

E-mail: jpsac-post@bunken.co.jp

- 1. 推薦資料は次の5つの項目を含んだA4用紙とする(メールの場合,1つのPDFにまとめてパスワードをかけたものを添付し,別メールでパスワードを送る)。
 - (1)会員番号
 - (2)略歴(年齢や推薦対象研究の実施との対応 が分かる程度の学歴・職歴など)
 - (3) 推薦対象とする研究課題名(和文と英文の 両方を記載)

- (4) 推薦理由(和文または英文。和文の場合1200字程度,英文の場合600words程度)
- (5)業績リスト
 - (a) 全論文リスト(筆頭論文・責任著者論文と それ以外に分ける。出版済み・受理済みの み。査読の有無を付記。)
 - (b) 主な学会発表(国際・国内に分類し、ロ 頭・ポスター・招待講演を付記),著書,外 部資金獲得状況,その他特記事項(2ペー ジ以内)
- 4. 推薦資料提出の締め切り:<u>2022年7月31日</u>注)
 - ・選考の段階で,選考委員会から追加資料の提出 を求められた場合には、その指示に従って下さい。
 ・提出された資料は返却致しません。
 - ・資料は奨励賞の選考以外には使用致しません。

過去の受賞者および大気化学会奨励賞に関する細 則については,日本大気化学会HP:

https://jpsac.org/activity/prize/jpsac-incentive-award/ https://jpsac.org/about/rule/ をご参照ください。

> 日本大気化学会 表彰委員長 宮崎 雄三

(日本大気化学会 運営委員会)

JpGU 2022「大気化学」セッション開催報告

内田里沙1*, 坂本陽介2,3,4, 岩本洋子5, 石戸谷重之6

1. JpGU 2022「大気化学」セッション

日本地球惑星科学連合(JpGU)2022 年大会 (JpGU-Meeting2022)は、2年ぶりの現地を含むハ イブリッド形式での開催となりました。2022 年5 月22日から5月27日に現地(幕張メッセ)およ びオンラインのハイブリッド形式で開催され、 2022 年5月29日から6月3日にオンラインポス ターセッションが開催されました。大気化学セッ ションには、39件の投稿があり、5月27日に口頭セ ッション4コマ(1コマ90分)および、現地ポスターセ ッションの1コマ、5月29日にオンラインポスターセッ ションを実施しました。

口頭発表セッションの現地会場では20~30名,オ ンライン会場には60名以上の参加があり,発表形式 に問わず,活発な議論が繰り広げられました。関連 研究分野で精力的に研究を進められている2名の研 究者による招待講演を実施しました。鈴木健太郎博 士(東京大学)には,「Understanding aerosol-cloudclimate interaction with satellite observation and global modeling」,茶谷聡博士(国立環境研究所)には,

「Regional air quality simulation framework to evaluate effectiveness of emission controls」というタイトルでご 講演頂きました。口頭発表セッション終了後には別会 場でポスター発表が行われ、参加者は限られるもの の活発な議論が繰り広げられました。また、オンライ ンポスターセッションでは、発表者のフラッシュトーク によるポスター紹介の後、Zoomのブレークアウトルー ムを利用して、直接質疑応答が行われました。

当セッションにご参加頂いた皆様,開催にご協 力頂いた皆様に深く感謝申し上げます。来年度の 大気化学セッションにも,投稿頂けますよう,よ ろしくお願いいたします。



図1 現地での発表の様子



図2 オンラインでの発表の様子(金谷会長のご講演)

著者所属:

- 1. 日本自動車研究所 環境研究部
- 2. 京都大学 地球環境学堂
- 3. 京都大学 人間·環境学研究科
- 4. 国立環境研究所
- 5. 広島大学 大学院統合生命科学研究科
- 6. 産業技術総合研究所 環境創生研究部門

* 責任著者:

Risa Uchida <urisa@jari.or.jp>

日本大気化学会会員集会プログラム

日時:2022年5月30日(月)14:00-15:00 場所:Web 会議による開催

冒頭: 金谷会長より挨拶

- 1) 会員報告
- 2) JpGU2022 での大気化学セッション
- 3) 男女共同参画・人材育成の活動について
- 4) 奨励賞の募集について
- 5) 論文賞 (仮) の新設について
- 6) 大気化学研究誌について
- 7)「大気化学の将来構想」について
- 8) 第 27 回大気化学討論会について
- 9) iCACGP-IGAC2022 国際会議について
- 10) その他

塩谷雅人会員の追悼

(日本大気化学会 運営委員会)

第 24-27 回日本大気化学会運営委員会議事録

第24回日本大気化学会運営委員会

(大気化学研究会より通算 55 回)

日時: 2022年3月16日(水) 10:00-12:00

場所: Web 会議による開催

出席者:石戸谷重之,入江仁士,岩本洋子,内田 里沙,加藤俊吾,金谷有剛,齋藤尚子,坂本陽介, 関山剛,竹川暢之,竹谷文一,宮崎雄三,山地一 代(敬称略,五十音順)

オブザーバ:岸 里絵子(国際文献社)(敬称略)

金谷会長およびオブザーバの岸氏より挨拶があった。引き続き,以下の報告・審議を行った。

1) 第23回運営委員会議事録

メールで承認済みの議事録が再確認された。

2) 会員会計に関する報告

会員会計担当幹事の竹谷委員より,会員数の推移について報告があった。一定期間の会費の滞納があり,かつ催告に応じない会員について,規約に従い会員資格を失効(除名)とする案が提起され,賛成多数で承認された。また,今年度の会計支出に関して,例年と異なり大気化学研究の編集費と学会 HP の改修費用が計上されている点,および会計収支が黒字となっている点について報告があった。予算の使途について意見交換が行われ,学会 HP の更新に年間 10 万円程度を定常的に計上する案が賛成多数で承認された。

3) 2022 年度 JpGU 準備状況

プログラム担当の内田委員より,2022 年 JpGU の準備状況について報告がなされた。緊急事態宣 言下でなければ予定通りハイブリッド開催とな る点,および大気化学セッションの口頭枠が4コ マとなった点などについて報告があった。

4) 2022 年度奨励賞の募集文面の改定

表彰担当の宮崎委員より,奨励賞の募集文面の 改定について提案があった。既に議論を行ってき た内容の最終確認であったため特段の意見はな く,賛成多数で承認された。

5) 推薦 WG からの報告

推薦 WG の加藤委員より,奨励賞に加えて論文 賞(仮称)を新設する案が提起された。応募資格 は全会員とし,研究論文(原著論文)を対象とす る。学会規模に対する表彰の適正数,選考基準, 推薦方法など様々な観点から意見交換が行われ た。引き続き議論が必要ではあるものの,論文賞 の新設という方向性については賛成多数で承認 された。

また、加藤委員から外部の賞への推薦について の規準作りについて問題提起がなされた。規模の 大きい学会では賞の推薦依頼が来る場合がある が、本学会ではそのような情報があまり入ってこ ないのが現状である。引き続き情報を収集して審 議を行う旨が確認された。

6) 学会誌編集委員会からの報告

学会誌編集担当の山地委員より,第46号の編 集作業を外部業者に依頼した旨報告があった。第 47号は将来構想検討(第一弾)を中心とした内容 を予定しており,その編集過程について意見交換 がなされた。

7) 男女共同参画・人材育成委員会の活動

男女共同参画・人材育成担当の齋藤委員より, 男女共同参画学協会連絡会へのオブザーバ加入 の正式承認について報告があった。オブザーバ加 入は3年であり,3年後に自動的に正会員になる。 正会員になると学会規模に応じて一定の役割を 分担する必要がある。年会費は現在の1万円と変 わらない(5月頃に請求)。なお,連絡会からは多 数のメールが来るが、学会 ML への情報展開は本 学会の活動に関係があるものに限る。

さらに、若手交流会の発足についても報告があった。今度の JpGU の翌週に研究発表や質疑応答の練習を中心とした交流会を開催する予定である。JpGU や大気化学討論会が今後現地開催になる場合を除き、若手交流会は参加しやすいオンライン開催とする予定である旨が報告された。

8) 「大気化学の将来構想 2022-2032」進捗

金谷会長から進捗に関する説明があった。概念 図について,見栄えの良い形にするために外注を 検討している旨報告があった。

9) iCACGP-IGAC2022 について

金谷会長より、マンチェスターで開催される iCACGP・IGAC2022 国際会議について紹介があっ た。現時点ではハイブリッドが予定されている。

10) 2022 年度大気化学討論会について

第23回運営委員会に引き続き、現地開催の可 能性について幹事会より提案がなされた。対面開 催の可否の決定が難しい一方で、オンライン開催 のみの状況が続くことは若手研究者のキャリア 形成への悪影響も懸念される。日程は11月16-18 日とした上で、当初想定していた長崎に加えて KKR 熱海での開催についても調査している。現地 開催の場合の LOC 負荷や感染リスク低減のため, ポスター無しで口頭発表のみにすること、ハイブ リッドをする場合でもウェビナー形式の簡易型 とする案が提起された。懇親会は行わない。昨年 の大気化学討論会でのアンケート結果を見ると, 対面開催希望が僅差ではあるが最も多い点は考 慮すべきである。5月頃にアナウンスするとした 場合、対面かオンラインか検討する時間は限られ ている。

運営委員全体としては概ね対面開催を支持す る意見が多かったが,開催場所や開催形式(対面 のみ,ハイブリッド)については意見が分かれた。 メールにて意見を収集した上で再び議論するこ とになった。

以上

第25回日本大気化学会運営委員会

(大気化学研究会より通算 56 回)
日時:2022年4月25日(月)13:00-14:56
場所:Web 会議による開催
出席者:石戸谷重之,入江仁士,岩本洋子(最後の5分間のみ),加藤俊吾,金谷有剛,齋藤尚子,坂本陽介,関山剛,竹川暢之(敬称略・五十音順)
欠席者:内田里沙,竹谷文一,宮崎雄三,山地一代(敬称略・五十音順)

金谷会長より挨拶があった。引き続き,以下の報 告・審議を行った。

1) 男女共同参画・人材育成委員会からの提案

男女共同参画・人材育成担当の齋藤委員から, 休業中の会員への学会参加費等の補助の制度化 について提案があった。休業事由としては産前・ 産後休業,育児休業,介護休業を想定しており, 復職後の事後申請という仕組みとなっている。補 助金額については引き続き議論があるものの,本 制度の新設について参加者内では賛成意見が多 数であった。

2) 2022 年度大気化学討論会について

第23回運営委員会に引き続き,現地開催の可 能性について幹事会より提案がなされた。事前に メールで収集した意見の中に,長崎,熱海,都心 に加えてつくばも開催候補地として挙げられた 旨が紹介された。また,幹事会で都内候補地とし て日比谷コンベンションホールも調査した結果 が紹介された。これらを踏まえた主な論点として, (1) オンライン開催を選択肢から外すかどうか (2) 対面開催の候補地として長崎を先送りとする かどうか(今回は熱海,都内,つくば) (3) 対面開催の場合にハイブリッドをどうするか

という点に絞ることが確認された。参加者内では (1)と(2)について賛成意見が多数であった。(3)に ついて一定の共通認識はできたものの、引き続き 議論が必要である点が確認された。

以上

第26回日本大気化学会運営委員会

(大気化学研究会より通算 57 回) 日時: 2022 年 4 月 27 日 (水) 15:00-17:10 **場所**: Web 会議による開催 出席者:岩本洋子,内田里沙,金谷有剛,齋藤尚

子(途中退席), 関山剛, 竹川暢之, 山地一代(敬 称略,五十音順)

欠席者: 石戸谷重之, 入江仁士, 加藤俊吾, 坂本 陽介, 竹谷文一, 宮﨑雄三(敬称略, 五十音順)

金谷会長より挨拶があった。引き続き、以下の報 告・審議を行った。

1) 男女共同参画・人材育成委員会からの提案

男女共同参画・人材育成担当の齋藤委員から, 休業中の会員への学会参加費等の補助の制度化 について提案があった。休業事由としては産前・ 産後休業,育児休業,介護休業を想定しており, 復職後の事後申請という仕組みとなっている。補 助金額については引き続き議論があるものの、本 制度の新設について参加者内では賛成意見が多 数であった。第25回運営委員会および欠席者か らの委任の意思を含めて、賛成多数で承認された。

2) 2022 年度大気化学討論会について

第 23 回運営委員会に引き続き, 現地開催の可 能性について幹事会より提案がなされた。事前に メールで収集した意見の中に,長崎,熱海,都心 に加えてつくばも開催候補地として挙げられた 旨が紹介された。また,幹事会で都内候補地とし て日比谷コンベンションホールも調査した結果 が紹介された。これらを踏まえた主な論点として、 学協会連絡会定時総会への参加報告,6月1日(予

(1) オンライン開催を選択肢から外すかどうか

(2) 対面開催の候補地として長崎を先送りとする かどうか(今回は熱海、都内、つくば)

(3) 対面開催の場合にハイブリッドをどうするか という点に絞ることが確認された。参加者内では (1)と(2)について賛成意見が多数であった。第25 回運営委員会および欠席者からの委任の意思を 含めて、賛成多数で承認された。(3)について一定 の共通認識はできたものの、引き続き議論が必要 である点が確認された。

以上

第27回日本大気化学会運営委員会

(大気化学研究会より通算 58 回) 日時: 2022 年 5 月 17 日 (火) 13:00-15:05 **場所**: Web 会議による開催

出席者:入江仁士,内田里沙,金谷有剛,坂本陽 介, 関山剛, 竹川暢之, 宮﨑雄三(敬称略, 五十 音順)

欠席者:石戸谷重之,岩本洋子,加藤俊吾,齋藤 尚子, 竹谷文一, 山地一代(敬称略, 五十音順)

金谷会長より挨拶があった。引き続き、以下の報 告・審議を行った。

議事録確認

第 24~26 回運営委員会の議事録を参照しなが ら、大気化学討論会の開催形式に関する議論の経 緯について再確認がなされた。

2) 男女共同参画・人材育成委員会の活動

男女共同参画・人材育成担当の坂本委員から, 休業中の会員への学会参加費等の補助に関する 検討状況について報告がなされた。制度の詳細は 引き続き議論が必要であるが、会員への周知のた めに今年度 JpGU 前に学会 ML でアナウンスする 旨が確認された。また、3月29日の男女共同参画 定)の第2回若手交流会についての説明がなされた。これに関連して、会員の利益となるような情報(各種支援、表彰等)を学会 HP や ML を通じて周知するための方法や費用について意見交換がなされた。

3) 推薦 WG からの報告

推薦 WG の宮崎委員から,第24回運営委員会 で新設が承認された論文賞の制度設計の検討状 況について報告がなされた。自薦・他薦,受賞対 象者の範囲(筆頭,責任著者),審査体制等につい て様々な角度から意見交換がなされた。まずは今 年度 JpGU の会員集会で論文賞の新設について告 知した上で,次回運営委員会で募集要項案を審議 し,大気化学討論会の場で正式アナウンスを行う 旨が確認された。この予定通り進行すれば次年度 JpGU で表彰となる見込みである。

4) 学会誌編集委員会からの報告

学会誌編集担当の宮崎委員から、大気化学研究 第47号(2022年7月中旬に発行予定)の編集状 況について報告がなされた。将来構想検討第一弾 を中心とした内容となるため、通常号よりもボリ ュームが大きい見込みである。本誌の認知度を向 上させるための宣伝方法についても意見交換が なされた。

5) 2022 年度大気化学討論会について

幹事会から、大気化学討論会の開催場所の検討 状況について報告がなされた。当初案ではKKR熱 海、都内(日比谷)、つくばを候補地として掲げて いたが、熱海と都内については 11 月半ばの予約 が困難であること、仮に予約できたとしても当初 想定した形での開催が困難であることが判明し た。このため、他学会等の開催で実績のあるつく ば国際会議場を第一候補とする案が提起された。 出席した委員内では、つくば開催とした場合のメ リット・デメリットについて様々な意見が出たも のの、各種条件を考慮するとつくば開催を支持す る意見が多数であった。つくば開催の場合には、 関山委員が LOC 代表となり, 幹事会およびつく ば在住の研究者で LOC を組織する方針が提案さ れた。現況では一定程度のハイブリッド開催を期 待する声が多いと考えられるが, LOC への負担を 考えると, どの程度のハイブリッドを許容するか は慎重な議論が必要である。その後のメール審 議・投票によってつくば開催および LOC 体制に ついて賛成多数で承認された。ハイブリッドを含 めた開催形式については LOC を中心に引き続き 検討を行う。

6) JpGU における会員集会について

今年度 JpGU に付随して行われる会員集会の内 容について相互確認し,各担当者に資料提供の依 頼がなされた。

以上

(日本大気化学会 運営委員会)

編集後記

今号では今後10年の大気化学研究のガイドブックとなる「大気化学の将来構想 2022-32」より、全体で7つのテーマ記事のう ち5つを第一弾として収録させていただきました。各テーマ記事の著者の皆様の多大なるご尽力に感謝すると共に、査読をお 引き受け下さった皆様、パブリックコメントや第26回大気化学討論会での議論に参加頂いた皆様のご協力に、改めてお礼申 し上げます。本記事を起点に多くの研究のアイディアと推進力が生まれ、さらに充実した大気化学研究の10年が紡がれること に期待を寄せると共に、私自身も貢献していきたいと決意を新たにするところであります。

5月に開催されました JpGU Meeting 2022 は、現地参加が可能なハイブリッド形式で行われました。今号にてお知らせにあります第27回大気化学討論会についても、つくばを会場としてハイブリッド形式での開催が予定されています。実に3年ぶりに対面での熱い議論を交わすことが出来る機会が次第に増え、たいへんうれしく思っております。

本誌が学会員の皆様の情報発信と情報共有の場としてご活用頂けるよう,編集委員一同これからも努めて参ります。引き続き皆様のご支援をお願い申し上げます。(HY)

大気化学研究 第47号 (2022年7月20日 発行)

編集兼発行:日本大気化学会 編集委員:山地一代(共同編集長),宮崎雄三(共同編集長),八代 尚,大畑 祥 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。