

地球大気環境科学に関わるオゾンとエアロゾル研究の推進

—2013年度藤原賞受賞記念講演—

近 藤 豊*

1. はじめに

この度は日本気象学会藤原賞を授けられ、大変名誉なことで深くお礼申し上げます。またこの受賞はこれまで多くの気象学会の会員の方々との共同研究や指導の結果であり、様々な形でお世話になりました皆様に深く感謝いたします。受賞対象となりました研究は、長年にわたって行ってきました成層圏・対流圏中でのオゾンおよびエアロゾルの動態や環境・気候影響に関する研究です。

人間活動により地球規模での大気化学組成は変化しており、人類の生存環境としての大気や気候システムなどに大きな影響を与えています。この変化に関わる過程を定量的に理解し、大気の現状を正しく認識し、将来を予測することは気象学にとって、今や主要な研究課題の一つとなっています。この研究には、大気化学、気象力学、雲物理学、大気放射学など、近接した多くの研究分野の原理・基礎、研究手法、知見が必要であり、それらを高いレベルで統合するという点で高度に知的に挑戦的な分野です。私が取り組んできた主要な研究課題は、A)成層圏オゾンの破壊の研究、B)対流圏オゾンの研究、そしてC)気候変動に関わるエアロゾルの研究です。これら3つの課題を実施するにあたり、鍵となる物理量に注目し、それらを高精度で測定する技術を研究初期に開発し、それを大気観測に用いるという明確な方法・方針のもとに取り組んできました。オゾンとエアロゾルの動態や変動要因に関し、開発した測定器を大規模観測に利用し、高精度の

データを取得し、多くの知見を得ることができました。それによる主な研究成果は、以下の3点に要約できます。

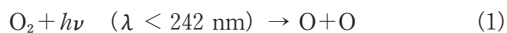
- a) 窒素酸化物の高感度測定法を開発し、気球観測を実施し成層圏オゾンに関する化学・輸送過程を解明
- b) 高時間分解能・超高感度の窒素酸化物測定器を開発し、NASA（アメリカ航空宇宙局）の大型航空機計画で、アジアや大西洋で観測を実施し、対流圏オゾン化学・輸送過程を解明
- c) ブラックカーボン（BC）の質量・数濃度などを高精度で測定する装置を開発し、東アジア・北極でBCの地上・航空機観測を実施し、その動態や気候影響を解明

これらの研究内容を以下に、より詳しく述べることにします。

2. 成層圏オゾン層の破壊の研究

2.1 成層圏オゾン層の破壊

高度10 km 以上の大気の領域で、242 nm 以下の波長の紫外線により、酸素分子が解離しオゾンが生成されます。



その結果、10–50 km の高度を中心にオゾンが分布しオゾン層が形成されます。オゾンは酸素分子が吸収できない波長域の太陽の紫外線（UV-B の領域も含む）を吸収します。



この光吸収効果により生物は有害な紫外線から保護されています。またこの紫外線エネルギーの吸収は重要

* 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻。

kondo@eps.s.u-tokyo.ac.jp

—2013年9月10日受領—

—2013年10月15日受理—

な熱源として作用し、気温を上げることで成層圏が形成され、成層圏・対流圏での大気の循環を駆動しています。

そのオゾンが、人為起源の化学物質で破壊されることが理解されてきました。Crutzen (1970) は $O_3 + O$ の再結合反応以外に、 NO_x が触媒サイクルにより、効果的にオゾンを破壊していることを提唱しました。



NO_x の生成源としては



が主要です。 N_2O 自体は自然の地球化学循環過程で生成されますが、窒素肥料の使用などで、 N_2O が増加しつつあります。1970年代には超音速ジェット旅客機の就航により、 NO_x が直接成層圏に放出されることが大きな懸念となっていました。

その後、Molina and Rowland は 1974 年に CFCs (CF_2Cl_2 など；フロンとも呼ばれる) が成層圏で分解し、Cl を放出しオゾンを破壊することを提唱しました。

NO_x はそれ自体オゾンを破壊しますがその一方で、活性な塩素や水素化合物の触媒サイクルを抑制する効果があります。



2000年頃までには、オゾンホールに代表されるように顕著にオゾン濃度が地球規模で低下してきました。この成層圏オゾンの経年変化は主に人為起源のハロゲン化合物に起因すると考えられていますが、その定量的評価のためには各種ラジカルによるオゾン破壊触媒サイクルの役割とその相互作用を理解する必要があります。その観点から NO_x 濃度の高精度測定に基づく化学過程の正確な理解が必要です。私は1980年代初頭に、オゾン破壊過程の理解の鍵となる窒素酸化物に注目し、窒素酸化物（一酸化窒素、総窒素酸化物）の高精度な測定が可能で、化学蛍光による気球搭載用同時測定器を世界に先駆けて開発しました。

2.2 化学蛍光法 NO 測定器の開発と気球観測

1970年代後半から1980年代にかけて、国際計画 Middle Atmosphere Program (MAP) が実施されま

した。この計画の主要な目標は、当時未知であった成層圏化学や力学過程の解明ということです。国内では、等松隆夫（東京大学）・加藤 進（京都大学）両先生らがリーダーとして、計画を推進されました。私はこの計画では、気球観測用 NO 測定装置の開発と観測を提案し、その実施が認められました。大気 NO 濃度は 1 ppbv 以下で対流圏では 0.005 ppbv という低濃度です。そのような低濃度の測定が可能な測定器は市販されておらず、新たな測定器の開発が必要でした。それまでの研究で化学蛍光法が有効であることが知られていました。NO を O_3 と反応させると励起状態の NO_2 (NO_2^*) が生成し、 NO_2^* から蛍光が放出されます。化学蛍光法の原理は、その蛍光強度が NO 濃度に比例するというものを利用するものです。



測定される蛍光の光強度信号

$$= \text{光検出感度} \times \text{反応領域の体積流量} \times \text{NO 混合比} \quad (12)$$

と表現できます。この式から、高感度の測定を実現するためには、感度の高い光検出器と、より多くの NO 分子を反応管に送り込むことのできる大流量かつ小型のポンプが鍵となることが理解できます。測定装置の開発の構想をドイツに滞在していた 1979-1980 年に時間をかけて練り、帰国後、測定装置の具体的な開発に取り掛かりました。気球観測では全ての電力源は電池であり消費電力をなるべく小さくしかつ装置を小型化するという制約がまずあります。この制約を考慮した主要な開発要素は 4 つありました。

1) 光検出システム

長波長に感度のある光電子増倍管を耐圧容器に収納し、長時間安定に冷却する構造です。また小型でノイズに強い光子計数器を作りました。

2) オゾン発生器

10 W 程度の消費電力で高濃度オゾンを発生できるものを開発しました。

3) サンプル空気を吸引するポンプ

サンプル空気が反応管を通過する際の抵抗に影響を受けず、圧力に依らず安定した流量を発生でき、しかも消費電力が小さいポンプを開発しました。具体的には 15 W 程度の消費電力で 300 liter/min の流量の小型ルーツポンプを設計・製作しました。

4) データ送信

気温、気圧、気体流量、ポンプ回転数、測定器温度、光子計測数など多くの測定項目を1チャンネルのテレメーターで送信するシステムを開発しました。

この方法の利点は測定器のすべてのデータを同時にリアルタイムでディスプレイの画面上で見ることができることです。このため開発・観測時でのデータの詳細なチェックに極めて便利です。それまでのヨーロッパや日本での気球観測では項目ごとに1つのテレメーターチャンネルを割り当てる方式で、ここで開発したデータ送信方法は当時世界的に最先端の技術でした。

最終的に全消費電力を70 W に抑え、リチウム電池の使用で約20時間の観測が可能となりました。全て手作りの測定器といえます。開発を進める中、1983年の春に、ヨーロッパの主要研究機関が計画している1983年秋のフランスでの気球実験への参加を打診されました。その時点で気球用測定器の開発は完了していなかったのですが、国際電話で、その場での返事を求められ、躊躇しながらも見切り発車で参加を約束したことを良く記憶しています。

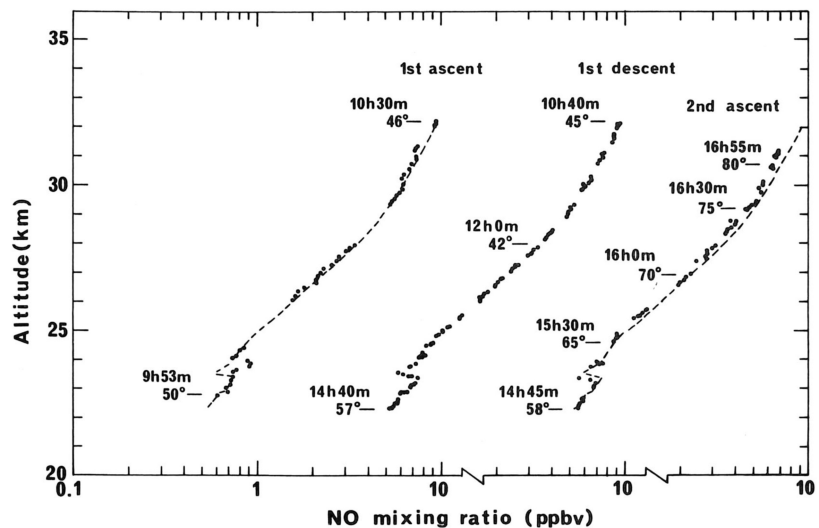
そのとき躊躇したのはNO濃度の変化に対する測定器の応答の遅さ・再現性の悪さが深刻な問題として残っていたからです。期限付きでこの難問を解決する必要に迫られ、苦しい日々が続きました。空気取り込み用の管や反応容器の壁面へのオゾンやNO分子の吸着が原因ということは推定できました。この吸着効果を最小にするため、文献を参考にして様々な金属の酸化被膜処理を試行しましたがうまくいきません。これまでの論文に書かれている方法がうまく行かないのです。さんざん考えた末に、これまでの研究で使われた方法でなく、ふとテフロン被覆ではどうかということをつきましました。テフロン被覆により吸着の問題が解決されたことは実験データから明確に見てとれました。この最後の難問が解決され、1983年の夏に3年の歳月を要した重量105 kg の測定器がやっ

と完成したのです (Kondo *et al.* 1984)。

7月の後半よりCNES (Centre National d'Etudes Spatiales) の気球実験場のある南フランスのAire-sur-l'Adourに単身で滞在しました。測定器の地上試験・ゴンドラへの組み付けの後、最終的にテレメーター・テレコマンド試験を無事終わりました。緊張のうちに迎えた9月20日の気球実験の早朝、測定器を載せた気球が大空に向けて放たれました。押し間違えないよう確認しながらテレコマンドを送信し、測定器を完全に動作させました。測定器から送られてきたNOのデータは、日本で繰り返し行った室内試験データと同じ特性をもった理想的なものでした。日が没し測定が終了するまでデータをにらみ続けた、この長い一日のことは忘れることができません。

第1図に気球の上昇・下降による3つの高度分布を示します (Kondo *et al.* 1985)。細かな構造を含め、3つの高度分布は極めて良く一致しています。再現性の良さは実験室での結果を反映しており、自分の測定の正しさを確信しました。この観測で、成層圏NOの高精度測定法を確立し、成層圏の化学過程を正確に理解する基盤を作ることができたと思っています。

それ以前にマックスプランク研究所(ドイツ)のグループにより得られたNOの高度分布では、気球の上昇・下降で大きくNO値が異なっています。NOの日変化を考慮してもこの差は大きく、測定の精度・再現性が不十分であったことを示唆しています。自分が



第1図 気球で測定されたフランス Aire-sur-l'Adour 上空のNO混合比の高度分布。

遭遇した問題が、ここでは未解決のまま残されていたのでしょ。さらに言えば、同様の方法に基づくと思われるカナダ・アメリカのグループの測定もどうだったのかという疑問も残りますが今となっては確かめることは困難です。

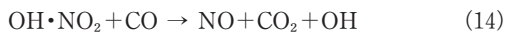
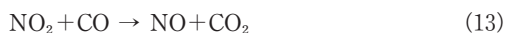
責任を持ってこの実験を遂行することにより、大学院生のレベルから社会人（研究者）になったと思います。この実験の準備では、研究室総出で御援助頂きました。特に技官の鳥山哲司氏、金田昌弘氏、神藤英彦氏、助手の岩田 晃氏らの優れた技術の援助が得られたことは大変な幸運でした。また自由な雰囲気溢れ、新しい研究を行うことを認めて下さった当時の研究室の皆様のご理解に感謝しています。

この研究から得られた教訓の一つは、「権威あるグループの先行研究は必ずしも正しくない」ので「全力をかたむけた自分の実験結果や考察を信じて進むべき」ことを学んだことです。研究の初期に、徹底的に実験を行い、測定器の信頼性を確立する方法を自ら習得したことは、その後の観測的な研究の実施に大きな自信と確信をもたらしてくれました。

2.3 総窒素酸化物 NO_y 測定法の開発

大気中で生成された NO は NO_2 を経てさらに酸化されていきます。これらの反応過程を理解する上でこれら全ての窒素酸化物を精度よく測定することは有効ですが、容易ではありません。その代り、窒素酸化物の総量である $\text{NO}_y = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + 2\text{N}_2\text{O}_5 + \text{HNO}_3 + \text{PAN} + \text{HNO}_4 + \text{NO}_3^-$ を直接測定する方法が NOAA（アメリカ海洋大気庁）を中心に開発されてきました。

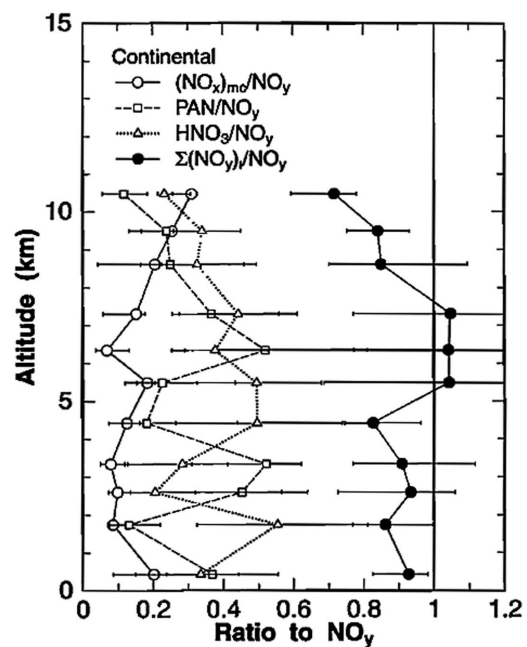
まず、 300°C に加熱した金管（converter）に試料空気を通し



などの金表面での反応で NO_2 を NO に触媒的に還元します。生成された NO を化学蛍光法で測定し NO_y を推定するというもので原理は簡単です。しかし、 NO_y の中で主要な成分である HNO_3 は極性分子であり、 NO や NO_2 とは化学的特性が大きく異なります。特に 1) 固体表面に吸着しやすい、2) 変換効率が低下しやすいという重要な点を認識していませんでした。この方法で、NASA の大型航空機観測計画 PEM-West-A（1991）において NO と同時に NO_y の測定も行いました（Kondo *et al.* 1996a; Koike *et*

al. 1996）。しかし、同じ DC-8 機でジョージア工科大学が測定した NO_y 測定と値が大きく異なりました。NASA は NO_y 測定の重要性を考慮し、Blue Ribbon Panel という委員会を作り、世界から専門家を集め、 NO_y 測定の問題点を広範に議論し、 NO_y 測定の指針を報告書として出版しました。この議論の結果、PEM-West-A では双方に異なった種類の問題があったというのがこの委員会の参加者の理解です。新しい測定器の開発と観測への使用にはそれまで以上に徹底的な試験が必要であるということを大きな痛みを伴って認識した重要な機会でした。

その一方で次の NASA の計画 PEM-West-B が近づき NO_y 測定器の改良が必要でした。PEM-West-A 以降の詳細な室内実験と、Blue Ribbon Panel での議論を経て 1) 空気取り込み管の長さを最短にし、かつそれを保温する、2) HNO_3 の変換効率の劣化特性を測定する、3) converter の動作が大気圧に依存しないように金管内部の圧力を一定にするといったことが重要な点であることは認識していました。しかし金管の圧力を金属部品を用いず一定にするためにはテフロン性の流量制御バルブが必要で、この実現は容易で



第2図 NASA PEM-West-B 航空機観測で得られた太平洋域での NO_x/NO_y 、 PAN/NO_y 、 HNO_3/NO_y 、 $\Sigma(\text{NO}_y)_i/\text{NO}_y$ 比。

はありません。NOAA の Fahey 博士は ER2 観測用にこのバルブを開発しており、Blue Ribbon Panel の場で、彼にそのバルブの使用を依頼したところ快く承諾してくれ、重要な部品・図面も提供してくれました。彼の研究者としてのこの好意を今でも感謝しており、心ある他の研究者への寛大さが必要なことも学びました。

この NO_y 測定器を用い PEM-West-B で高精度の NO_y の測定に成功しました (Kondo *et al.* 1997c)。第 2 図は直接測定した NO_y の値と、個々に測定した NO_y 構成成分の和 $\sum (\text{NO}_y)_i$ の比較です。対流圏高度領域で

$$[\text{NO}_y] = [\sum (\text{NO}_y)_i] \quad (15)$$

が成り立つことを初めて実証することができました (Kondo *et al.* 1997b)。このことにより反応性窒素酸化物の化学過程の全体像を理解するとともに、 NO_x を触媒とするオゾン生成の定量的理解を大きく進展させることが出来ました (Koike *et al.* 1997; Kawakami *et al.* 1997; Kondo *et al.* 1997b)。

2.4 中緯度成層圏化学

1990 年頃までに航空機用に開発された NO_y 測定法を気球観測に応用し、気球観測用の成層圏 NO 、 NO_y 同時測定器を開発しました。現在に至るまで、我々以外に気球観測用の成層圏 NO 、 NO_y 同時測定器を開発したグループはありません。この測定器を使った気球観測をフランスで何度か実施しました。

第 3 図は NO_y と N_2O の同時測定から得られた相関図です (Kondo *et al.* 1996b)。 NO_y と N_2O は反相関し、

$$\text{NO}_y - 0.25 = 0.07(310 - [\text{N}_2\text{O}]) \quad (\text{単位: ppbv}) \quad (16)$$

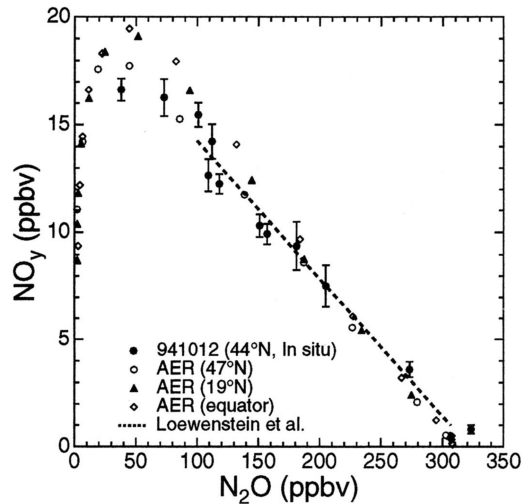
の関係が成り立っています。このことより、 NO_y の発生源が



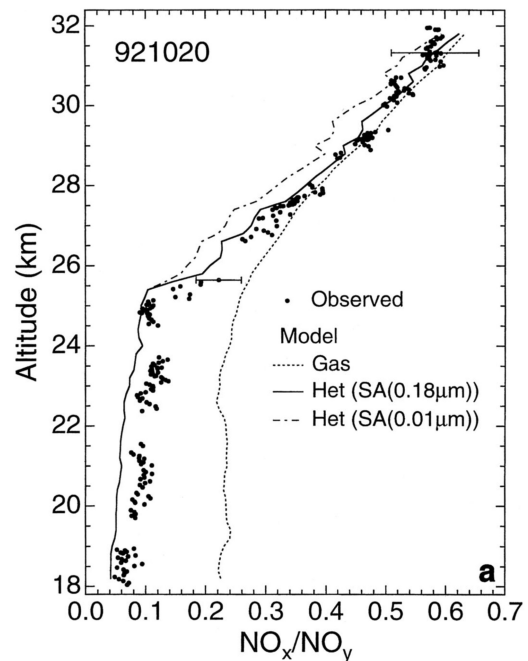
の反応であることが確認できます。また重要なことは、相関の傾き -0.07 は NO が生成する効率 (3.5%) を表していることです。さらに 30 km 以下の成層圏では NO_y の化学損失は小さく保存量であることも示しています。

NO_y が保存量であることを利用すると、 NO 、 NO_y の同時測定により化学過程と輸送効果を分離すること

が可能となります。 NO_x の絶対濃度は化学過程と輸送効果の影響を受けますが、 NO_y でそれを規格化すると、化学過程のみを抽出できます。第 4 図は NO_x/NO_y

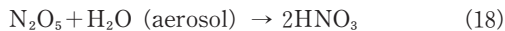


第 3 図 気球で測定されたフランス上空の NO_y - N_2O 相関関係。



第 4 図 気球で測定されたフランス上空の NO_x/NO_y 比。不均一反応効果を推定するため、Box model による計算値 (不均一反応効果の on/off 計算) も比較した。

NO_y 比を示したものです (Kondo *et al.* 1997a). この結果はピナツボ噴火により増大した硫酸エアロゾルの表面上で



の不均一反応が起き、 NO_x が低下することを定量的に示しています。 NO_x の低下により、水素・塩素化合物などによるオゾン破壊が増加し、火山噴火後のオゾン濃度が低下するとモデル計算は予測していましたが、この観測はそれを支持するものです。

2.5 北極における大規模オゾン破壊の研究

1990年代には北極での大規模オゾン破壊が懸念されるようになってきました。南極では冬季・春季に成層圏が放射冷却により気温が低温し、硝酸三水合物や氷粒子などからなる固体・液体エアロゾルである極域成層圏雲 PSCs (Polar Stratospheric Clouds) が発生し、PSCs 上で反応性塩素が Cl_2 に変換されます。



Cl_2 の光解離から生成した ClO は春季にオゾンを急速に破壊し南極オゾンホールが発達します。北極の春季は気温が南極より高く、PSCs ができにくいためオゾンの破壊は南極ほど著しくはありません。それで

も、春季の北極成層圏が低温の年ではオゾンが大きく減少します。複雑に時間・空間変化する北極での化学過程を調べるためスウェーデンのキルナで大型気球実験をヨーロッパの研究者と共同で実施しました。

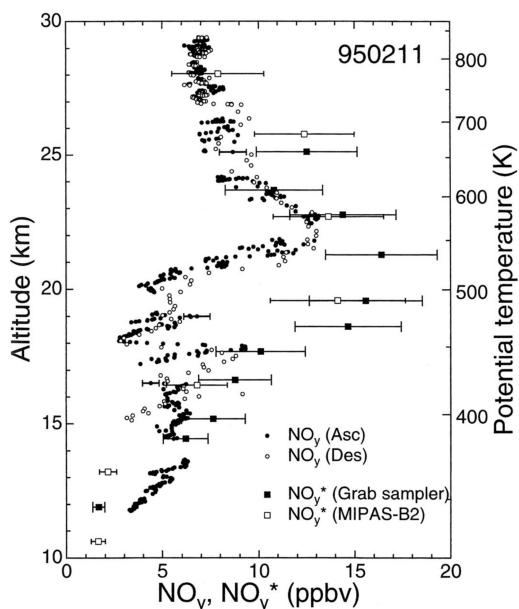
第5図は、1995年の冬季にキルナで測定された NO_y の高度分布です (Sugita *et al.* 1998). HNO_3 が極低温下で生成する固体粒子 (氷粒子) で吸着され重力落下すること、すなわち脱室がないと仮定した場合の NO_y の推定値 NO_y^* も示してあります。 NO_y^* は同時に測定されたトレーサー N_2O から式(2)及び第3図の相関関係から推定された NO_y です。 NO_y^* を基準にすると高度20 km 付近で NO_y の大きな減少が見られます。これが脱室に起因します。 HNO_3 の損失は、その光解離から生成する春季の NO_x 濃度を低下させます。前に述べたように、 NO_2 は活性なハロゲン化合物によるオゾン破壊を抑制する効果があります。 NO_x の低下でこの効果が弱められ、大規模オゾン破壊が増幅する可能性があることをこの観測は示しています。

第5図を注意してみると16-25 km で NO_y の損失の他、12-15 km で NO_y の増加が見られます。また観測された空気塊は水の平衡温度に近い気温を経験したことも気象解析から明らかになりました。しかし、自然の変動や様々な不確定性を考えると、1回の観測で、これ等の点を断定的に結論することは困難です。

これを解決する一つの方法は、人工衛星観測です。国立環境研究所を中心に人工衛星「みどり」に搭載された成層圏オゾン化学組成測定器 (ILAS) が、気球では得られない大量の HNO_3 や N_2O のデータを提供してくれました。ただし、衛星データの利用には、そのデータの信頼性の確認が必要です。私は衛星のデータの精度向上のために、キルナでの気球検証実験を国立環境研究所や CNES などと共同で計画し1997年の観測に成功しました (Kondo *et al.* 1999; Koike *et al.* 2000; Irie *et al.* 2002)。

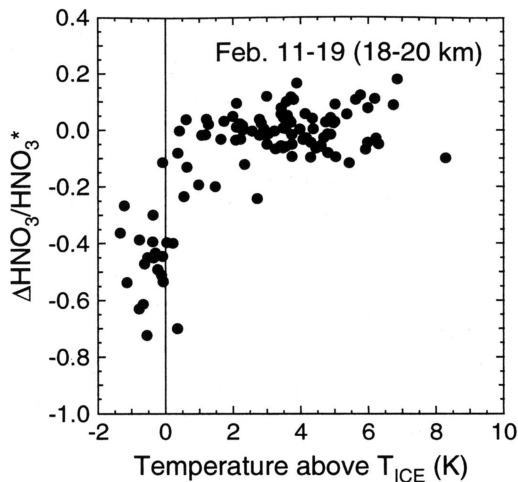
第6図の ILAS 観測結果の解析は18-20 km で脱室の閾値は統計的に水の平衡温度に近いことを示しています。このことは大きな直径の固体粒子への HNO_3 の変換とこの粒子の落下過程にはこのような低温が必要であることを示しています (Kondo *et al.* 2000)。固体粒子生成の過程の詳細はまだ十分には解明されておらず、この理解の改善に向けた研究は今でもヨーロッパを中心に行われています。

第7図は衛星観測から得られた極渦の中での

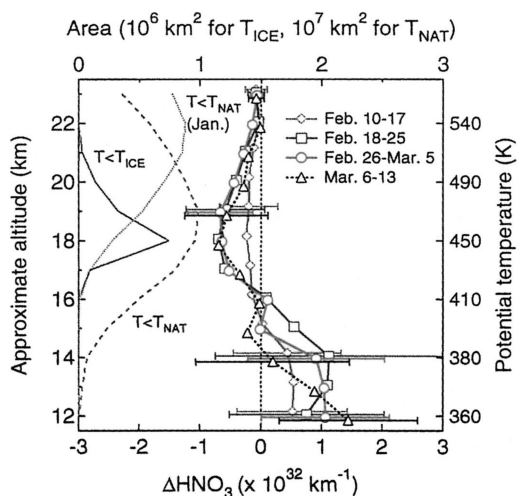


第5図 気球で測定されたスウェーデンのキルナ上空の NO_y と NO_y^* (脱室がないと仮定した場合の NO_y の推定値)。

HNO_3 の再配分の様子を示したものです (Irie *et al.* 2001). 1回の気球観測で見られた, 極域成層圏雲粒子の沈降と蒸発による窒素酸化物の高度方向の再配分が北極のより広い領域で起きていることを統計的に明らかにすることができました. これらの結果は大気中の物質の移動を理解するという視点でも貴重なものです. またその後, 航空機観測によるさらに詳細な解析も行われました (Koike *et al.* 2002).



第6図 人工衛星みどり搭載されたILAS測定器で観測された HNO_3 の損失割合と空気塊が10日間に経験した最低気温との関係.



第7図 ILASで測定された極渦内部の HNO_3 の減少(あるいは増加)の高度分布.

2.6 国際共同研究の枠組み

我々の気球観測はヨーロッパの研究者との密な共同研究として行われました. 1980-1990年代にかけて, ヨーロッパ連合 (EU) の重要な環境科学研究課題の一つが, 中緯度・北極オゾン層の破壊のメカニズムの解明でした. この研究フレームワークの中でも, CNESが運用する大型気球実験は中心的な研究プロジェクトでした. フランスとスウェーデンで実施された国際共同実験のほとんど全てに参加し, 1983-1997年の間に計20回もの気球実験に成功しました. これらの結果は世界気象機関/国連環境計画 (WMO/UNEP) のオゾンアセスメント報告書やEUの成層圏オゾン研究報告書でも取り上げられてきました. 前述のように1997年にはILASの検証実験をCNESおよびEUの研究者と共同で実施しましたが, この実現のためには長年の共同研究に基づく信頼関係が重要だったと思います.

3. 対流圏オゾンの研究

対流圏 (高度0-10 km) のオゾンは大気の酸化能に大きな影響を与えるとともに, 高濃度下では人間の健康に悪影響を与えたり, 森林・農作物などの植生に被害を及ぼすなど, 大気質を決定する役割を果たしています. またオゾンは強力な温室効果気体でもあります. このオゾンの大気中での生成速度は窒素酸化物濃度により大きく支配されています.

1990年代の初めから, アジアにおける人間活動の増大に伴う, 地球規模での大気質の悪化 (対流圏オゾンの増加など) が懸念されるようになりました. その実態を把握するためにNASAは世界最大の観測用航空機DC-8を用いた対流圏化学ミッションPEM-Westを1991-1994年にアジア・西太平洋域で計画・実施しました. また2001年には対流圏オゾンの経年変化やさらに詳細な化学・輸送過程の定量化のため, 東アジアを中心にTRACE-Pを実施しました. 我々はPEM-West及びTRACE-Pに参加し, オゾン化学・輸送過程に関わる重要な知見を得ました (Koike *et al.* 2003; Miyazaki *et al.* 2003; Kondo *et al.* 2004).

またJAXAは1998-2004年にかけてBIBLE-T, BIBLE-A, BIBLE-B, BIBLE-C, PEACE-A, PEACE-B, PEACE-Cの7回の大気化学航空機観測を西太平洋, 東アジア, 熱帯太平洋, オーストラリアで実施しました. この全てのプロジェクトの立案, 実施に中心的な研究者として役割を果たし, 国内初の大

型航空機観測を成功に導きました。PEACE-A, B では太平洋の両側での日米同時共同観測にも成功しました。得られたデータはアーカイブされ、多くの研究者の利用に供されています。これらの航空機観測の科学的成果は近藤ほか（2007）に詳細に記述してありますのでそれを参照ください。

このように、西太平洋、東アジア、熱帯太平洋、オーストラリア、北大西洋での窒素酸化物の発生源とオゾンの化学過程を中心に研究を行いました。それまで測定に大きな不確定性のあった総窒素酸化物の高精度な測定方法を確立し、太平洋・大西洋において、窒素酸化物の収支や反応系全体を統一的に把握する知見を初めて与えることができました。

また日本を含む西太平洋域でのオゾンの季節変動を、人為起源前駆気体との反応系により駆動されるオゾン生成率の季節変動から系統的に理解できることを、観測と数値モデルを用いて示しました。近年、人為起源のオゾン前駆気体がアジア域で急速に増加しており、この研究成果はオゾンの環境影響をより正確に推定することに貢献をしています。

4. エアロゾルの気候影響の研究

4.1 エアロゾルの気候影響研究

地表面付近のグローバルな平均気温は、可視部の太陽光エネルギーの地表面での吸収と地球から放射される赤外光のバランスによって決まります。水蒸気・二酸化炭素などの温室効果気体は地表からの赤外光を吸収して大気を効果的に温めています。一方、大気中のエアロゾルは太陽光を散乱・吸収し、地球の放射収支に大きく影響します（直接効果）。またエアロゾルを核にして生成される雲の微物理特性もエアロゾルの影響を受けます（間接効果）。このため、過去・現在の気候を理解し、将来の気候を予測するためにはこれらの成分の変化に伴う放射エネルギーフラックスの変化（放射強制力）を正確に理解する必要があります。

地球規模で均一に分布している長寿命の温室効果気体の放射強制力は比較的高精度で推定されています。しかし、エアロゾルは寿命が短く、空間的・時間的変動が著しく、現在でも放射強制力の大きさの推定には

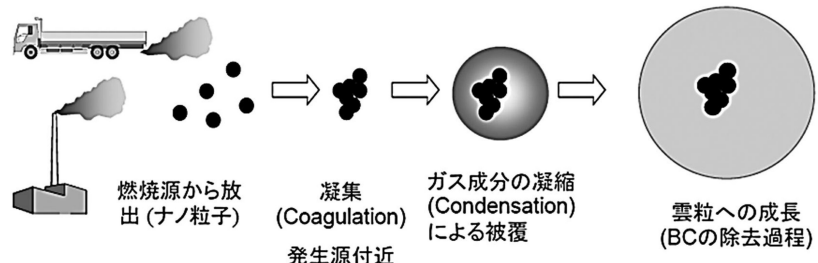
依然として大きな誤差があり、気候変動の理解に大きな障害となっています。エアロゾルの化学特性・物理特性やその挙動を理解することはエアロゾルの気候影響や健康影響を正確に理解する上で重要です。

4.2 人為起源エアロゾルの研究

大都市など発生源近傍はエアロゾルの生成が活発に起きている点で重要な研究対象領域です。エアロゾル質量分析計など、新しいエアロゾル測定器の開発・整備を行ったのち、大都市とその下流域（東京都心と埼玉）での同時観測を実施しました。同じ空気塊中での化学組成の変化を捉えることのできる Lagrange 的な観測により多くの知見を得てきました。Lagrange 的な観測という概念を適用した例はその当時ほとんどありませんでした。関東域で実施した IMPACT (Integrated Measurement Program for Aerosol and Oxidant Chemistry in Tokyo) 集中観測は、BC の挙動や有機化合物の生成過程を中心とする成果が生まれ、その後のエアロゾル研究の先駆けになりました。IMPACT 観測の科学的成果は、Kondo *et al.* (2010) に詳細に review してありますのでそれを参照ください。またその後、中国で行われた国際的な観測にも参加しました。この観測でも我々が実証し、提案した Lagrange 的な観測方針が採用されています。この観測により大陸規模での化学・輸送過程を中心とした重要な知見が得られました (Takegawa *et al.* 2009; Miyazaki *et al.* 2009; Matsui *et al.* 2009, 2010)。

4.3 エアロゾルの気候影響研究の革新

エアロゾルの中でも太陽可視光線を効率よく吸収し大気を加熱する効果のあるブラックカーボン (BC) は近年のエアロゾル研究で中心的に扱われる化学物質の一つです。BC は、炭素燃料の不完全燃焼により大気中に放出される黒色のエアロゾルで、可視部の太陽光を強く吸収し、大気を加熱します。また雪水面に沈着した BC は太陽光を吸収し雪氷の融解を早め、地表



第8図 BCの変質と降水除去過程の模式図。

面の反射率を低下させることで北極の温暖化に影響している可能性があります。このため BC は、温暖化要因としての観点から気候変動に関する政府間パネル (IPCC) や国連環境計画 (UNEP) の報告書においても、重要視されています。

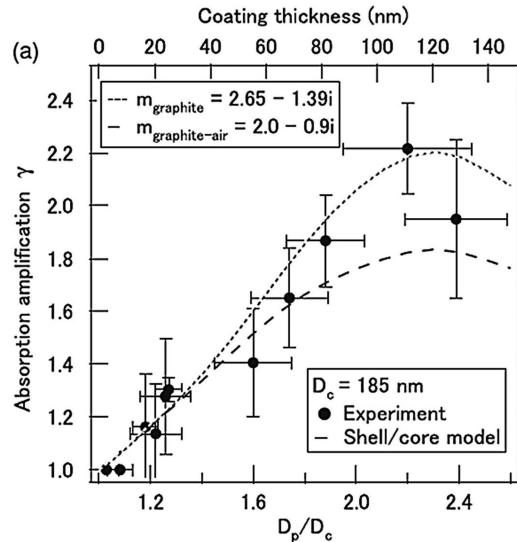
BC は小さな炭素粒子が集合し、全体が葡萄の房のような形状をした粒子です。ほとんどの BC 粒子の有効直径は $1\ \mu\text{m}$ 以下です (Bond *et al.* 2013)。BC の発生から除去までの過程を見てみます (第 8 図)。発生源のごく近傍では BC は $10\text{--}30\ \text{nm}$ 程度ですが、凝集により短時間に平均直径が $60\ \text{nm}$ 程度に成長し、さらに大気中を輸送される間に凝集により成長を続けます。同時に、気体の硫酸や酸化された有機化合物が BC の上に凝縮します (Moteki *et al.* 2007; Shiraiwa *et al.* 2007; Oshima *et al.* 2009a)。被覆された BC は被覆がない状態の BC に比べ光吸収効果が最大 2 倍程度増幅します (レンズ効果)。また BC を被覆する成分の多くは酸化過程を経ており極性があるため、高い水溶性を有します。これにより粒子全体の吸湿性が高まるため、BC は水蒸気の過飽和状態で雲粒に成長し、雲粒子の雨滴への成長を経て、降水に伴い大気中から除去されます。このような一連の過程で起きる BC の微物理特性の変化は BC の放射効果の推定には重要な因子となります。

第一に BC の単位質量当たりの光吸収断面積は $80\text{--}300\ \text{nm}$ 付近で最大になります。このことは BC の放射効果を正確に推定するためには BC の粒径分布を把握する必要があることを意味しています (Shiraiwa *et al.* 2008; Oshima *et al.* 2009b)。また BC の光吸収断面積 (波長 $532\ \text{nm}$) は被覆の増加と共に増加すると Mie 理論から予測されます。第 9 図に直径 $185\ \text{nm}$ のグラファイト粒子を液体の有機化合物で被覆した室内実験の結果を示します (Shiraiwa *et al.* 2010)。Shell は BC を内部に含むエアロゾル全体、Core は BC の直径を意味します。この結果は BC の光吸収断面積 (波長 $532\ \text{nm}$) が shell/core 比の増加と共に増加することを示しています。

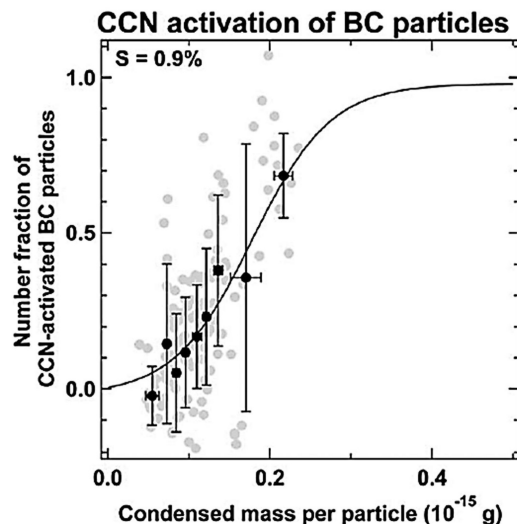
BC の被覆の増大と共に BC が雲凝結核 (CCN) として働く作用 (雲凝結核活性) が増加するという東京での観測結果が第 10 図です (Kuwata *et al.* 2009)。BC 粒子は、発生直後は被覆が薄く雲凝結核活性が小さいのですが、aging と共にそれが増加することが分かれます。被覆により BC の光吸収が増加する一方で、BC が除去されやすくなるという、相反する効果

が生じるため正味の放射効果の推定は複雑であることが予想されます。

エアロゾルが発生し、輸送されながら、様々な物理化学過程を経て、BC や光散乱性のエアロゾルの粒径分布、化学組成、混合状態などが決まります。このエアロゾルのアンサンプルに対応した光散乱・吸収係数



第 9 図 D_p/D_c = shell/core 比に対する BC の光吸収の相対的増加を示す室内実験結果。



第 10 図 BC を被覆する BC 以外のエアロゾル質量と BC の CCN 活性との関係 (東京での観測結果)。

の空間分布が決まり、その空間平均として各領域の放射強制力が決まります (Matsui *et al.* 2013a). 従来の研究ではエアロゾルのアンサンブルを質量濃度という1つのパラメーターで記述し、他の要素を一定として与えていました.

しかし上に述べましたように、一定とされてきたこれらの要素こそ、エアロゾルの放射効果を決める重要なパラメーターで、それを物理・化学則に基づき計算する必要があります. このためにはエアロゾルを個々の粒の集まりとして理解し、取り扱うという概念の革新が必要です. ただし概念だけでは実際のエアロゾルの気候影響の理解は具体的には進みません. それを実現するためには、エアロゾルの数・粒径・混合状態を高精度で測定し、しかもそれらを表現できるモデルが必要です. このような方法論に基づいて、先端的な測定器の開発・観測、数値モデルの開発・観測による検証という一連の研究を行ってきました.

4.4 BC 測定法の開発

BCの加熱効果は、1) BCの排出量、2) 大気中のBCの混合状態 (BCが他のエアロゾル化学成分で被覆されている状態)、3) 降水による除去過程、や4) 光学特性などに依存します. しかし最近まで、個々のBC粒子の質量・混合状態や光吸収特性を正確に測定できる測定手法がなく、BCの気候影響の研究の大きな障害になっていました. それまでBCの質量濃度が測定法によって大きく異なり、BCは測定法に応じた定義がなされるべきであるという考えも国際的に流布していました. 実際、BCはelemental carbon (EC), soot (すす) など異なった名称も付けられていました. 研究対象としている物質を明確に定義し理解しない限り、その動態や気候影響について定量的に議論する際に、大きな混乱が生じます. まず従来から曖昧と考えられているBCの物理的な実体は何かということを見極めたいと考えました. またBCの測定値が曖昧と考えられる理由も理解する必要がありました.

このためまずレーザー誘起白熱法 (Laser induced incandescence; LII法) に基づき、BCの気候影響の推定に鍵となるこれらの物理量を高精度で測定する装置・方法を開発しました (Moteki and Kondo 2007, 2010; Moteki *et al.* 2010b). BCはキャピティー内に発生させた1064 nmの波長の強いレーザービーム中で4000 Kに加熱され白熱光 (黒体放射光) を放出します. 白熱光強度のピーク値からBC質量を推定するの

がLII法の原理です. LII法によれば1) 白熱光強度が個々のBCの質量と形状のみに依存し、BCの混合状態の影響を受けないこと、また2) 大気中のBCの白熱光強度はフラーレン炭素粒子のものと極めて近いことを見出しました. さらにこれらの実験結果を理論的に説明し、正しく校正されたLII法により、BC質量を高精度で測定できることを確立しました. このことで、曖昧であったBCという概念を定義直し、その測定法や精度に関し、混乱を一掃する第一段階が終了しました (Kondo *et al.* 2011a). またBC粒子の光散乱を利用してBCの混合状態を高精度で推定する独自の手法を開発しました (Moteki and Kondo 2008). 混合状態の測定は光収特性やBCが雲に取り込まれる過程の定量的理解に極めて重要です.

次に、従来のBC測定法で大きな不確実性が生じる要因を理解する研究を行いました (Kondo *et al.* 2006, 2009). これまでBCの質量濃度の測定に広く用いられてきた光吸収法をLII法と詳細に比較し、大きな不確実性の生じる主な要因がBC以外の成分の干渉効果にあることを突き止めました (Kondo *et al.* 2009, 2011a). さらにBC以外の成分を加熱除去することにより、信頼性が乏しかった光吸収法を高精度化できることも示しました. このことはBCの実体を正確に把握するという点で、更なる理解の深まりにつながりました. この研究に基づき、企業と共同でBCの質量濃度の自動連続測定器COSMOS (Continuous Soot Monitoring System) を開発し、世界最高の精度・安定性を達成しました (Miyazaki *et al.* 2008; Kondo *et al.* 2011a; Moteki *et al.* 2010a). COSMOSではBCの粒径分布は測定できませんが、質量濃度を10%の精度で無人で測定でき、データ処理も極めて容易です. この点でLII法と相補的な測定器と言えます.

既に述べましたように被覆されたBCは雲核として作用し雲粒を生成し、雨滴への成長を経て大気中から除去されます. この降水によるBC除去のフラックスを推定するために雨水中のBCの濃度を正確に測定することはBCの発生から消失までを一貫して理解する上で極めて有効です. そのために、雨水を超音波Nebulizerの超音波振動子で霧化した後、乾燥しBC粒子を取り出しLII測定器でBCの粒径分布を測定するという方法を開発してきました. 最も不確実性の多い部分は、超音波NebulizerによるBCの取り出しの効率が粒径依存性を持つことです. 粒径の関数として

の取り出し効率を BC やポリスチレンラテックスの標準粒子を用いて測定することに成功しました (Ohata *et al.* 2011, 2013). このことにより, 降水中の BC の粒径分布と質量濃度を高精度で測定することが可能となりました. この技術はアイスコアや雪氷中の BC 濃度測定にも適用できるため, 古気候学にも新たな展開をもたらすことが期待されています.

4.5 BC 数値モデルの開発

このような新たな測定を定量的に解釈できる数値モデルの開発は小池・松井・大島氏らが中心となって行われてきました (Oshima *et al.* 2009a, b; Matsui *et al.* 2013a). エアロゾルの粒径と BC の混合状態を独立に表現した 2 次元ビンスキームを開発し, 領域 3 次元モデル WRF-chem に導入しました (Matsui *et al.* 2013a). これまでのモデルでは, BC の混合状態は単一の混合状態 (shell/core 比) や被覆がない (shell/core 比 = 1) と仮定されることがほとんどでした. 新たに開発したモデルによって, エアロゾルの微物理過程 (気体の凝縮による被覆, 粒子同士の衝突・併合 (凝集) など) と, それに伴う粒径・BC 混合状態の変化を理論に基づいて陽に計算することが可能になりました.

4.6 アジアにおける BC の研究

4.6.1 航空機観測

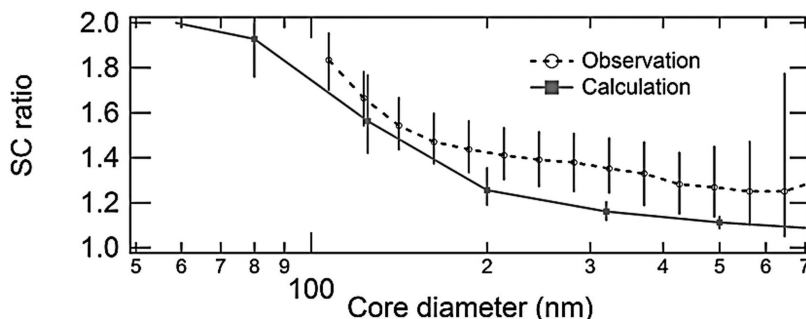
BC の 3 次元的な分布を測定するために開発した測定器を航空機に搭載して, 東アジアにおいて航空機観測を実施しました. 2009 年の春 (A-FORCE 09), 2013 年の冬 (A-FORCE 13W) に鹿児島空港を基地に多数回のフライトを実施し東シナ海・黄海を中心に高精度のエアロゾル・雲のデータを取得しました (Oshima *et al.* 2012; Koike *et al.* 2012; Takegawa *et*

al. 2013). 後述するように, 中国は東アジアで最大の人為起源 BC の発生源です. この季節には, 中国で発生した BC が頻繁にこの領域に輸送される (Verma *et al.* 2011; Liu *et al.* 2013) ので, A-FORCE 09, A-FORCE 13W 観測は東アジア起源の BC の輸送や, 降水除去過程を調べるのに適しています.

2009 年の観測期間において航空機のフライト経路に沿った SC (shell/core) 比を 3 次元領域モデルで計算し, 観測値と比較したものを第11図に示しました (Matsui *et al.* 2013a). モデルは SC 比の絶対値とその直径依存性を良く再現しています. この知見は BC の光吸収特性の定量的理解の重要な進展をもたらすものです.

降水除去過程は BC の雲凝結核特性や雲粒・雨粒・氷晶など多くの粒子間の衝突併合過程などが関与して複雑であり, モデル表現の不確定性も大きいので, 計算結果を観測から検証する必要があります. 3 次元数値モデルで計算される BC 濃度の分布は, BC の発生源分布, 垂直・水平輸送, 混合による希釈, 降水除去の過程を反映しています. このため計算された BC 濃度分布を観測と比較するだけでは, 降水除去過程のモデル表現を選択的に検証することは困難です. しかし, BC と同様に不完全燃焼で発生する一酸化炭素 (CO) (降水除去されない) をトレーサとして用い, CO と BC 濃度の相関から BC の除去効率を観測から推定することができます. このパラメーターをモデル計算と比較することにより, モデルの降水除去の表現を検証できるのです.

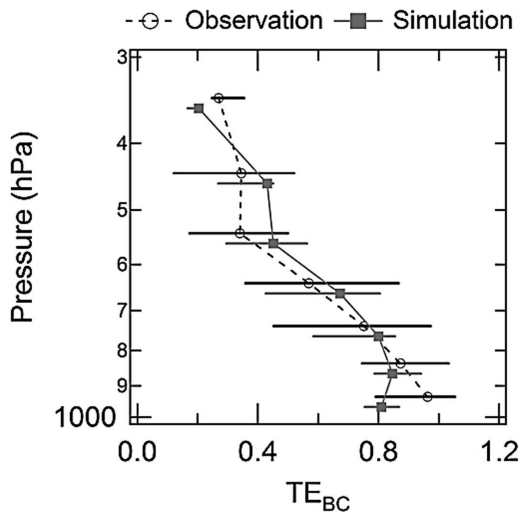
中国での対流活動により上空に輸送された空気塊を何回か東シナ海上空で連続採集し, この空気塊中での BC と CO 濃度から, 境界層中での BC のうちで観測



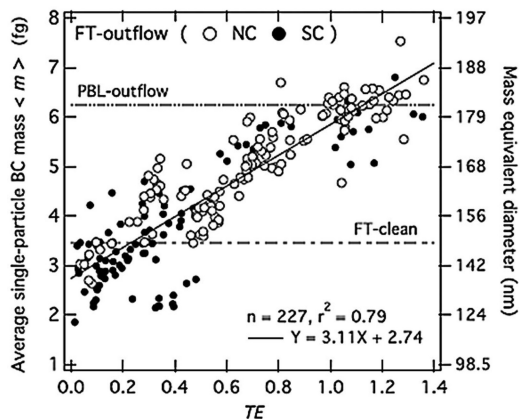
第11図 観測された BC の shell/core 比とモデル計算の比較 (A-FORCE 航空機観測).

点に到達した BC の割合である輸送効率を求めました (Oshima *et al.* 2012). 除去効率 = 1 - 輸送効率 という関係がありますが, 観測から直接測定される量は輸送効率ですのでここでは輸送効率を用います. 境界層中では輸送効率80%であり, 5 km 付近では40%程度に低下します (第12図).

領域モデルから計算した輸送効率を観測値と第12図



第12図 観測されたBCの輸送効率とモデル計算の比較 (A-FORCE 航空機観測)。



第13図 観測された大気中BCの平均質量・直径と輸送効率 (TE) との関係 (A-FORCE 航空機観測)。NC, SCはそれぞれ中国北部、中国南部の境界層に起源を持つ空気塊のデータ。ときとしてTEが1を超えるのはTEを推定する際に用いた基準となるBC-CO相関 (降水除去を受けていないと考えられる空気塊) の不確定性に起因。

に比較しました (Matsui *et al.* 2013a)。領域モデルが輸送効率の平均的な高度分布を良く再現していることが分かります。一方 IPCC 報告書に用いられている14の全球モデルにより計算されたBCの高度分布を我々の観測値と比較すると、計算値/観測値の比は自

由対流圏で約1/3-3の範囲で広がることがわかりました。これらのモデルの降水除去表現の特性を理解するために、モデルの輸送効率を求め観測と比較することが有効です。

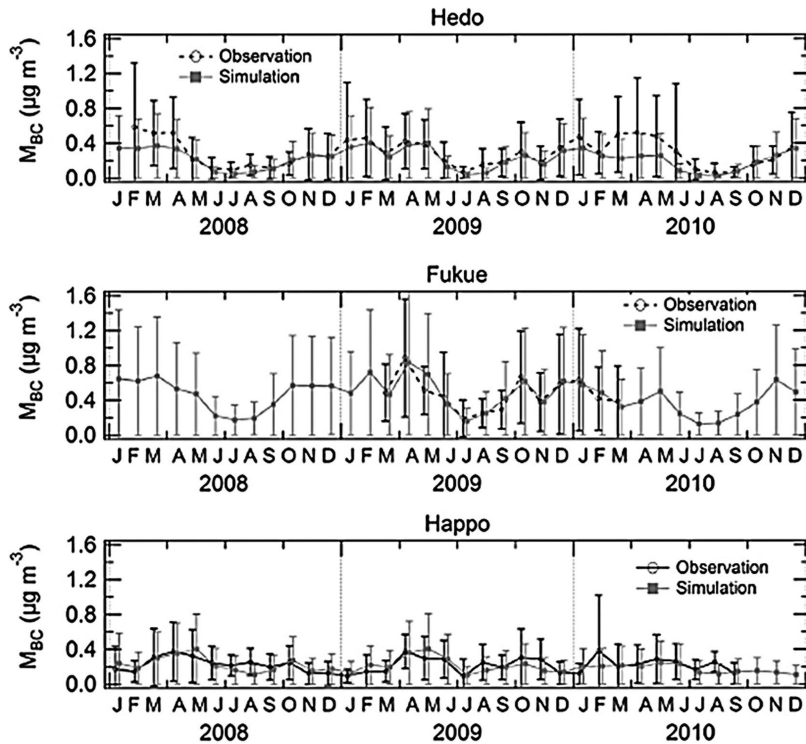
また輸送効率が低下するとBCの平均質量が低下します (第13図)。小さい粒子ほど雲凝結核として働きにくくなることは表面張力の効果など (ケーラー理論) から予測されることでありますが、実際の観測でこのことが確認されたのは初めてです (Moteki *et al.* 2012)。

4.6.2 地上観測

BCは人為起源 (化石燃料、バイオマス) や自然起源 (森林火災) と多様な発生源から排出されます。統計的な解析から求めたBCの排出インベントリーによれば2000年の時点でのBCは世界全体で年間7.5 Tg (2.0-29.0 Tgの不確定性幅) 発生し、そのうち約40%がアジア (東, 東南, 南アジア) で発生し、その中でも中国は世界最大の発生国です (Bond *et al.* 2013)。排出インベントリーには大きな不確定性があると報告されているため長期間の地上観測から、この排出インベントリーを検証することが重要です (Kondo *et al.* 2012)。

このため COSMOS 測定器を沖縄の辺戸岬、長崎県の福江島、長野県の八方尾根 (標高1.8 km) にある観測所に設置し3年以上にわたる観測データを取得してきました (第14図)。これらの場所は中国から約1000 km 下流に位置し、発生源近傍での空間的に不均一なBC濃度が輸送中に大気混合により適度に平均化されること、また観測場所の近傍から排出されるBCの影響が小さいという点で、中国でのBCの排出量を検証するのに有効です (Kondo *et al.* 2011c)。Zhang *et al.* (2009) の排出量分布を用いた領域モデルによるこれら3地点でのBC質量濃度の計算値と観測値を第14図に比較しました (Liu *et al.* 2013; Matsui *et al.* 2013b)。数値計算はBCの絶対濃度の平均値や季節変動を良く再現しています。詳細な解析から Zhang *et al.* のBCの排出量の推定は観測で拘束をかけたモデル推定と40%の範囲で整合性があると結論づけられました。これは排出インベントリーの誤差推定が約200%であることと比べると大きな改善です (Kondo *et al.* 2011c; Verrma *et al.* 2011)。

現在では観測点をさらに増やし、より正確な排出量の推定を行うことを計画しています。このうちの1つである台湾のLulin観測所は高度2.8 kmに位置し、



第14図 沖縄県辺戸、長野県八方、長崎県福江島においてCOSMOSにより測定されたBC質量濃度（月平均値）と領域モデルによる計算結果との比較。

春季に東南アジアの森林火災から発生するBCの影響を強く受けます。この観測データから森林火災からのBC発生量を推定することが今後の課題です。

4.7 北極におけるBCの研究

2008年にはNASAのARCTAS航空機観測計画に参加し、地球温暖化が進む北極でのBCの動態を初めて明らかにしました(Kondo *et al.* 2011b)。ロシアの森林火災（世界の森林面積の2割以上を占めるロシアは年間1万件近い森林火災が発生）から生成されるBCが重要である一方、アジアで排出されたBCは降水過程により多くが除去されていることを示しました。BCは雪氷面に沈着すると太陽光を吸収し雪氷の融解を早め、地表面の反射率を低下させることで北極の温暖化に寄与している可能性があり、温暖化に伴い増加すると予想される森林火災が、BCを介し正のフィードバック効果として温暖化を加速する可能性を実証しました(Matsui *et al.* 2011)。

4.8 BCの気候影響の評価

BCの気候影響には直接効果・間接効果に関わる

様々な過程が複雑に関係しています。このため、全球規模でのBCの気候影響の信頼性のある評価は室内実験、野外観測、排出統計、数値モデルなどによる研究を統合することにより初めて可能になります。これは少数グループの研究活動だけでは困難であり、多くの専門家によるアセスメントが必要です。BCの国際的専門家グループがBCの気候影響のアセスメント Bounding the role of black carbon aerosol in the climate system: A scientific assessment (Bond *et al.* 2013) をとりまとめ、170ページの論文として Journal of Geophysical Research Atmospheres に出版されました。我々の研究成果はこのアセスメントにも大きく反映されています。

この論文では全球モデルによりBCの直接放射強制力は 0.71 （範囲は 0.09 – 1.26 ） Wm^{-2} 、気候放射強制力（間接効果とice albedo feedback効果を含む）は 1.1 （範囲は 0.17 – 2.1 ） Wm^{-2} と推定されました。 0.71 Wm^{-2} あるいは 1 Wm^{-2} という大きな値は、AERONET放射観測から得られるエアロゾルによる光吸収の光学的厚さ(AAOD: absorption aerosol optical depth)で数値モデル結果を規格化したものです。数値モデルのAAODはAERONETのAAODを約3倍過小評価しており、数値モデルで計算された放射強制力の値は3倍されています。数値モデルを定量的な議論に用いる場合は観測による検証を経るという点でこの方法論は正しいと考えます。しかし、AAODの導出にはいくつかの仮定やデータ処理の不確実性が含まれています。このAAOD不確実性の評価が全く不十分であることが問題です。長期にわたり、放射の専門家集団が関わってきたにもかかわらず、AAODの観測的な検証がこれまでほとんどなされてきませんでした。

観測された AAOD が正しいとすると、数値モデルが BC の放射強制力を大きく過小評価する要因として、1) 排出量の過小評価、2) BC の除去過程の表現の不確定性、3) BC の吸収断面積の不確定性などが挙げられています。これらの点はまさに我々が東アジアにおいて行ってきた BC 研究の主要な課題であり、我々の研究の方向の正しさを支持しています。今後も、エアロゾルに関する理解をより深める努力を継続することが重要であると考えます。

5. 観測的研究について

5.1 オゾンとエアロゾル研究

私は長い間オゾンとエアロゾルの研究を行ってきました。この2つの異なった課題について共通した点を考察することは、研究の方法を見直すという点で役に立つかも知れません。共通点としては、1) 2つの研究は地球環境問題であり、物理・化学的知見・理解の深化と共に、この問題の解決への貢献も重要な目的です。2) また、鍵となるパラメーターに関する、先端的な測定法の開発が重要な貢献をします。実際、測定器をほぼゼロの状態から開発してきました。3) NO_y, BC の例で示しましたように、正確な測定を行うためには測定対象の特性を正確に把握・認識する必要があります。4) また定量的な理解のためには、数値モデルを scaling できる全球観測データが必要です。これは数値モデルには、多くの不確定性が含まれているからです。オゾンではグローバルな高精度測定データ（地上観測ネットワーク、衛星観測）、BC では光吸収の光学的厚さ（高度方向の積分量）などが必要です。Scaling をする場合、観測量の信頼性の確保も必要です。地上放射観測網の信頼性が必ずしも確立されていないのが問題であることも指摘しました。

2つの課題の相違点は研究対象の物質の特性に関係します。NO, NO₂, NO_y は気体であり混合比という単一パラメーターで表現できますが、BC の研究には質量濃度、数濃度、大きさ、形状、被覆状態、被覆成分の化学組成、屈折率、光吸収断面積などより多くのパラメーターの高精度測定が必要です。この違いは測定だけでなく、モデルにおいても複雑な計算が要求されます。対象の違いによって、具体的な研究手法を適合させる必要があります。複雑なエアロゾルシステムを理解するためにはその複雑さに対応した高度な研究方法が必要です。

5.2 観測者の心構え

観測的な研究においては、新たな測定器の開発が研究の新たな局面を開くということを経験してきました。独創的な研究を行うには、未知の要素の測定が重要です。自分が必要とする測定器を全て自ら製作することができれば最良です。しかし、既存の測定器でも、その測定原理を良く学べば、必要となる機能を明確に認識してそれを改良・改修することで新しい知見が得られることもよくあります。

新たな測定器を開発・使用する場合でも既存の測定器を利用する場合でも観測者にとって基本的に重要なことは、自分の測定の信頼性を確保することです。このためにはどうするかという一般的な方法を述べることは困難ですので例を挙げます。観測器を様々に異なる環境下で動作させ、その安定性や整合性を観察したり、異なった原理に基づく測定法と比較するといったことは大変参考になります。同時に測定された量の変化との整合性のチェックも役に立ちます。ただし、他の観測との整合性を重視しすぎると、他が正しいので自分も正しいといった循環論法に陥り、新たな発見が困難となる危険性があります。

測定の信頼性の確保は真理の探究において一義的に重要です。もし観測データに誤りがあれば、「観測→推論→法則の発見」という論理の連鎖が最初の段階で断ち切られてしまい、真理に到達することは出来ません。さらに重要なことは、不確定性が大きいと分かっている測定データを注意深く分析するという動機は湧いてこないということです。多くの場合、観測者は自らの測定の不確定性を無意識のうちにも分かっているはずです。無意識下にあるものを明確な意識として引き出す努力が必要です。このためには、自分の取得したデータを早く論文として出版することが有効です。論文では測定の精度の考察は真っ先に強いられ、測定の問題点をより明確に認識する重要な機会になります。もちろんそれに引き続く考察も研究をさらに進展させる動機を高めてくれるはずです。

研究のもっと一般的な方法についてはデカルトが1637年に著した「方法序説：Discourse on method, optics, geometry, and meteorology」に書いています。ここで述べたことに関連する彼の言葉を引用します。科学を研究する者にとって極めて挑戦的で勇気づけられるメッセージだと思います。

「きわめて単純で容易な、推論の長い連鎖は、幾何学者たちがつねづね用いてどんなに難しい証明も達成

する。それはわたしに次のことを思い描く機会をあたえてくれた。人間が認識しうるすべてのことがらは、同じやり方でつながり合っている、そして、真でないいかなるものも真として受け入れることなく、一つのことから他のことを演繹するのに必要な順序をつねに守りさえすれば、どんなに遠く離れたものにも結局は到達できるし、どんなに隠れたものでも発見できる、と。」

謝 辞

故等松隆夫先生には、大学院で当時新たな分野であった Aeronomy の研究を通し、懇切なご指導を頂きました。Aeronomy という言葉の適切な日本語訳はありませんが、大気の化学反応・放射・輸送の物理・化学過程を統合して諸現象を定量的に理解する学問と考えています。その発展としての大気化学、大気物質科学、気候変動の研究に進む機会を与えて下さったことを、深く感謝します。東京大学・理学部の小川利紘先生・鈴木勝久先生にもこれまで多大なご指導を頂きました。また、優れた先達の研究者の方々から直接・間接的にご指導やご教示を頂き、大きな影響を受けてきました。

国内では東京大学理学系研究科、東京大学先端科学技術研究センター、東京大学大気海洋研究所、北海道大学、東北大学、茨城大学、名古屋大学、京都大学、新潟大学、JAXA、気象研究所、国立環境研究所、JAMSTEC、国立極地研究所、国外では、NOAA、NASA、NCAR、CNES、CNRS、NIWA (NZ) の多くの研究者の方々と共同研究をさせて頂いたことに感謝申し上げます。

極域オゾンの衛星観測による研究では国立環境研究所の笹野泰弘博士を中心とする ILAS 研究チームの多くの方々のお世話になりました。

エアロゾルの研究では特に、小池 真・竹川暢之・宮崎雄三・茂木信宏・松井仁志・大島 長の諸氏には研究計画の立案・実行・議論など研究の一連の過程で長期にわたり緊密な共同作業をして頂きましたし、その間、その知見の確かさ、理解の深さ、斬新な考え方に啓発されてきました。ここで述べた研究の成果の多くは、これらの方々との共同研究によるものであり、深く感謝します。

また、ダイヤモンドエアーサービス (株)、カノマックス (株) の皆様には、観測研究をご支援頂きました。これまで長期にわたり研究を支援して下さい

文部科学省、環境省に深く感謝申し上げます。

参 考 文 献

- Bond, T. C., S. J. Doherty, D. W. Fahey, P. M. Forster, T. Berntsen, B. J. DeAngelo, M. G. Flanner, S. Ghan, B. Kärcher, D. Koch, S. Kinne, Y. Kondo, P. K. Quinn, M. C. Sarofim, M. G. Schulz, M. Schulz, C. Venkataraman, H. Zhang, S. Zhang, N. Bellouin, S. K. Guttikunda, P. K. Hopke, M. Z. Jacobson, J. W. Kaiser, Z. Klimont, U. Lohmann, J. P. Schwarz, D. Shindell, T. Storelvmo, S. G. Warren and C. S. Zender, 2013: Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *J. Geophys. Res.*, **118**, doi: 10.1002/jgrd.50171.
- Crutzen, P. J., 1970: The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content. *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, **96**, 320-325.
- Irie, H., M. Koike, Y. Kondo, G. E. Bodeker, M. Y. Danilin and Y. Sasano, 2001: Redistribution of nitric acid in the Arctic lower stratosphere during the winter of 1996-1997. *J. Geophys. Res.*, **106**, 23139-23150.
- Irie, H., Y. Kondo, M. Koike, M. Y. Danilin, C. Camy-Peyret, S. Payan, J. P. Pommereau, F. Goutail, H. Oelhaf, G. Wetzell, G. C. Toon, B. Sen, R. M. Bevilacqua, J. M. Russell III, J. B. Renard, H. Kanzawa, H. Nakajima, T. Yokota, T. Sugita and Y. Sasano, 2002: Validation of NO₂ and HNO₃ measurements from the Improved Limb Atmospheric Spectrometer (ILAS) with the version 5.20 retrieval algorithm. *J. Geophys. Res.*, **107**, 8206, doi:10.1029/2001JD001304.
- Kawakami, S., Y. Kondo, M. Koike, H. Nakajima, G. L. Gregory, G. W. Sachse, R. E. Newell, E. V. Browell, D. R. Blake, J. M. Rodriguez and J. T. Merrill, 1997: Impact of lightning and convection on reactive nitrogen in the tropical free troposphere. *J. Geophys. Res.*, **102**, 28367-28384.
- Koike, M., Y. Kondo, S. Kawakami, H. B. Singh, H. Ziereis and J. T. Merrill, 1996: Ratios of reactive nitrogen species over the Pacific during PEM-West A. *J. Geophys. Res.*, **101**, 1829-1851.
- Koike, M., Y. Kondo, S. Kawakami, H. Nakajima, G. L. Gregory, G. W. Sachse, H. B. Singh, E. V. Browell, J. T. Merrill and R. E. Newell, 1997: Reactive nitrogen and its correlation with O₃ and CO over the Pacific in winter and early spring. *J. Geophys. Res.*, **102**, 28385-28404.
- Koike, M., Y. Kondo, H. Irie, F. J. Murcray, J. Williams,

- P. Fogal, R. Blatherwick, C. Camy-Payret, S. Payan, H. Oelhaf, G. Wetzel, W. Traub, D. Johnson, K. Jucks, G. C. Toon, B. Sen, J.-F. Blavier, H. Schlager, H. Ziereis, N. Toriyama, M. Y. Danilin, J. M. Rodriguez, H. Kanzawa and Y. Sasano, 2000: A comparison of Arctic HNO_3 profiles measured by the Improved Limb Atmospheric Spectrometer and balloon-borne sensors. *J. Geophys. Res.*, **105**, 6761-6771.
- Koike, M., Y. Kondo, N. Takegawa, F. Lefevre, H. Ikeda, H. Irie, H. D. E. Hunton, A. A. Viggiano, T. M. Miller, J. O. Ballenthin, G. W. Sachse, B. E. Anderson, M. Avery and Y. Masui, 2002: Redistribution of reactive nitrogen in the Arctic lower stratosphere in the 1999/2000 winter. *J. Geophys. Res.*, **107**, 8275, doi: 10.1029/2001JD001089.
- Koike, M., Y. Kondo, K. Kita, N. Takegawa, Y. Masui, Y. Miyazaki, M. W. Ko, A. J. Weinheimer, F. Flocke, R. J. Weber, D. C. Thornton, G. W. Sachse, S. A. Vay, D. R. Blake, D. G. Streets, F. L. Eisele, S. T. Sandholm, H. B. Singh and R. W. Talbot, 2003: Export of anthropogenic reactive nitrogen and sulfur compounds from the East Asia region in spring. *J. Geophys. Res.*, **108**, 8789, doi:10.1029/2002JD003284.
- Koike, M., N. Takegawa, N. Moteki, Y. Kondo, H. Nakamura, K. Kita, H. Matsui, N. Oshima, M. Kajino and T. Y. Nakajima, 2012: Measurements of regional-scale aerosol impacts on cloud microphysics over the East China Sea: Possible influences of warm sea surface temperature over the Kuroshio ocean current. *J. Geophys. Res.*, **117**, D17205, doi:10.1029/2011JD017324.
- Kondo, Y., A. Iwata, M. Takagi and W. A. Matthews, 1984: Balloon-borne chemiluminescent sonde for the measurement of tropospheric and stratospheric nitric oxide. *Rev. Sci. Instrum.*, **55**, 1328-1332.
- Kondo, Y., W. A. Matthews, A. Iwata and M. Takagi, 1985: Measurement of nitric oxide from 7 to 32 km and its diurnal variation in the stratosphere. *J. Geophys. Res.*, **90**, 3813-3819.
- Kondo, Y., H. Ziereis, M. Koike, S. Kawakami, G. L. Gregory, G. W. Sachse, H. B. Singh, D. D. Davis and J. T. Merrill, 1996a: Reactive nitrogen over the Pacific ocean during PEM-West A. *J. Geophys. Res.*, **101**, 1809-1828.
- Kondo, Y., U. Schmidt, T. Sugita, A. Engel, M. Koike, P. Amedieu, M. R. Gunson and J. Rodriguez, 1996b: NO_y correlation with N_2O and CH_4 in the midlatitude stratosphere. *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 2369-2372.
- Kondo, Y., T. Sugita, R. J. Salawitch, M. Koike and T. Deshler, 1997a: Effect of Pinatubo aerosols on stratospheric NO . *J. Geophys. Res.*, **102**, 1205-1213.
- Kondo, Y., M. Koike, S. Kawakami, H. B. Singh, H. Nakajima, G. L. Gregory, D. R. Blake, G. W. Sachse, J. T. Merrill and R. E. Newell, 1997b: Profiles and partitioning of reactive nitrogen over the Pacific Ocean in winter and early spring. *J. Geophys. Res.*, **102**, 28405-28424.
- Kondo, Y., S. Kawakami, M. Koike, D. W. Fahey, H. Nakajima, Y. Zhao, N. Toriyama, M. Kanada, G. W. Sachse and G. L. Gregory, 1997c: Performance of an aircraft instrument for the measurement of NO_y . *J. Geophys. Res.*, **102**, 28663-28671.
- Kondo, Y., M. Koike, A. Engel, U. Schmidt, M. Mueller, T. Sugita, H. Kanzawa, T. Nakazawa, S. Aoki, H. Irie, N. Toriyama, T. Suzuki and Y. Sasano, 1999: NO_y - N_2O correlation observed inside the Arctic vortex in February 1997: Dynamical and chemical effects. *J. Geophys. Res.*, **104**, 8215-8224.
- Kondo, Y., H. Irie, M. Koike and G. E. Bodeker, 2000: Denitrification and nitrification in the Arctic stratosphere during the winter of 1996-1997. *Geophys. Res. Lett.*, **27**, 337-340.
- Kondo, Y., Y. Morino, N. Takegawa, M. Koike, K. Kita, Y. Miyazaki, G. W. Sachse, S. A. Vay, M. A. Avery, F. Flocke, A. J. Weinheimer, F. L. Eisele, M. Zondlo, R. J. Weber, H. B. Singh, G. Chen, J. Crawford, D. R. Blake, H. E. Fuelberg, A. D. Clarke, R. W. Talbot, S. T. Sandholm, E. V. Browell, D. G. Streets and B. Liley, 2004: Impacts of biomass burning in Southeast Asia on ozone and reactive nitrogen over the western Pacific in spring. *J. Geophys. Res.*, **109**, D15S12, doi: 10.1029/2003JD004203.
- Kondo, Y., Y. Komazaki, Y. Miyazaki, N. Moteki, N. Takegawa, D. Kodama, S. Deguchi, M. Nogami, M. Fukuda, T. Miyakawa, Y. Morino, M. Koike, H. Sakurai and K. Ehara, 2006: Temporal variations of elemental carbon in Tokyo. *J. Geophys. Res.*, **111**, D12205, doi:10.1029/2005JD006257.
- 近藤 豊, 竹川暢之, 小池 真, 白井知子, 北 和之, 川上修司, 小川利紘, 2007: 大型航空機による大気化学観測—BIBLE/PEACE計画—. 気象研究ノート, (215), 67-79.
- Kondo, Y., L. Sahu, M. Kuwata, Y. Miyazaki, N. Takegawa, N. Moteki, J. Imaru, S. Han, T. Nakayama, N. T. Kim Oanh, M. Hu, Y. J. Kim and K. Kita, 2009: Stabilization of the mass absorption cross section of black carbon for filter-based absorption photometry by the use of a heated inlet. *Aerosol Sci.*

- Technol., **43**, 741-756.
- Kondo, Y., N. Takegawa, H. Matsui, T. Miyakawa, M. Koike, Y. Miyazaki, Y. Kanaya, M. Mochida, M. Kuwata, Y. Morino and M. Shiraiwa, 2010: Formation and transport of aerosols in Tokyo in relation to their physical and chemical properties: A review. *J. Meteor. Soc. Japan*, **88**, 597-624.
- Kondo, Y., L. Sahu, N. Moteki, F. Khan, N. Takegawa, X. Liu, M. Koike and T. Miyakawa, 2011a: Consistency and traceability of black carbon measurements made by laser-induced incandescence, thermal-optical transmittance, and filter-based photo-absorption techniques. *Aerosol Sci. Technol.*, **45**, 295-312.
- Kondo, Y., H. Matsui, N. Moteki, L. Sahu, N. Takegawa, M. Kajino, Y. Zhao, M. J. Cubison, J. L. Jimenez, S. Vay, G. S. Diskin, B. Anderson, A. Wisthaler, T. Mikoviny, H. E. Fuelberg, D. R. Blake, G. Huey, A. J. Weinheimer, D. J. Knapp and W. H. Brune, 2011b: Emissions of black carbon, organic, and inorganic aerosols from biomass burning in North America and Asia in 2008. *J. Geophys. Res.*, **116**, D08204, doi: 10.1029/2010JD015152.
- Kondo, Y., N. Oshima, M. Kajino, R. Mikami, N. Moteki, N. Takegawa, R. L. Verma, Y. Kajii, S. Kato and A. Takami, 2011c: Emissions of black carbon in East Asia estimated from observations at a remote site in the East China Sea. *J. Geophys. Res.*, **116**, D16201, doi:10.1029/2011JD015637.
- Kondo, Y., K. Ram, N. Takegawa, L. Sahu, Y. Morino, X. Liu and T. Ohara, 2012: Reduction of black carbon aerosols in Tokyo: Comparison of real-time observations with emission estimates. *Atmos. Environ.*, **54**, 242-249.
- Kuwata, M., Y. Kondo and N. Takegawa, 2009: Critical condensed mass for activation of black carbon as cloud condensation nuclei in Tokyo. *J. Geophys. Res.*, **114**, D20202, doi:10.1029/2009JD012086.
- Liu, X., Y. Kondo, K. Ram, H. Matsui, K. Nakagomi, T. Ikeda, N. Oshima, R. L. Verma, N. Takegawa, M. Koike and M. Kajino, 2013: Seasonal variations of black carbon observed at the remote mountain site Happo in Japan. *J. Geophys. Res.*, **118**, 3709-3722, doi: 10.1002/jgrd.50317.
- Matsui, H., M. Koike, Y. Kondo, N. Takegawa, K. Kita, Y. Miyazaki, M. Hu, S.-Y. Chang, D. R. Blake, J. D. Fast, R. A. Zaveri, D. G. Streets, Q. Zhang and T. Zhu, 2009: Spatial and temporal variations of aerosols around Beijing in summer 2006: 1. Model evaluation and source apportionment. *J. Geophys. Res.*, **114**, D00G13, doi:10.1029/2008JD010906.
- Matsui, H., M. Koike, Y. Kondo, N. Takegawa, J. D. Fast, U. Pöschl, R. M. Garland, M. O. Andreae, A. Wiedensohler, N. Sugimoto and T. Zhu, 2010: Spatial and temporal variations of aerosols around Beijing in summer 2006: 2. Local and column aerosol optical properties. *J. Geophys. Res.*, **115**, D22207, doi:10.1029/2010JD013895.
- Matsui, H., Y. Kondo, N. Moteki, N. Takegawa, L. K. Sahu, Y. Zhao, H. E. Fuelberg, W. R. Sessions, G. Diskin, D. R. Blake, A. Wisthaler and M. Koike, 2011: Seasonal variation of the transport of black carbon aerosol from the Asian continent to the Arctic during the ARCTAS aircraft campaign. *J. Geophys. Res.*, **116**, D05202, doi:10.1029/2010JD015067.
- Matsui, H., M. Koike, Y. Kondo, N. Moteki, J. D. Fast and R. A. Zaveri, 2013a: Development and validation of a black carbon mixing state resolved three-dimensional model: Aging processes and radiative impact. *J. Geophys. Res.*, **118**, 2304-2326, doi:10.1029/2012JD018446.
- Matsui, H., M. Koike, Y. Kondo, N. Oshima, N. Moteki, Y. Kanaya, A. Takami and M. Irwin, 2013b: Seasonal variations of Asian black carbon outflow to the Pacific: Contribution from anthropogenic sources in China and biomass burning sources in Siberia and Southeast Asia. *J. Geophys. Res.*, **118**, 9948-9967, doi: 10.1002/jgrd50702.
- Miyazaki, Y., Y. Kondo, M. Koike, H. E. Fuelberg, C. M. Kiley, K. Kita, N. Takegawa, G. W. Sachse, F. Flocke, A. J. Weinheimer, H. B. Singh, F. L. Eisele, M. Zondlo, R. W. Talbot, S. T. Sandholm, M. A. Avery and D. R. Blake, 2003: Synoptic-scale transport of reactive nitrogen over the western Pacific in spring. *J. Geophys. Res.*, **108**, 8788, doi:10.1029/2002JD003248.
- Miyazaki, Y., Y. Kondo, L. K. Sahu, J. Imaru, N. Fukushima and M. Kano, 2008: Performance of a newly designed continuous soot monitoring system (COS-MOS). *J. Environ. Monit.*, **10**, 1195-1201.
- Miyazaki, Y., Y. Kondo, M. Shiraiwa, N. Takegawa, T. Miyakawa, S. Han, K. Kita, M. Hu, Z. Q. Deng, Y. Zhao, N. Sugimoto, D. R. Blake and R. J. Weber, 2009: Chemical characterization of water-soluble organic carbon aerosols at a rural site in the Pearl River Delta, China, in the summer of 2006. *J. Geophys. Res.*, **114**, D14208, doi:10.1029/2009JD011736.
- Molina, M. J. and F. S. Rowland, 1974: Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalyzed destruction of ozone. *Nature*, **249**, 810-812.

- Moteki, N. and Y. Kondo, 2007: Effects of mixing state on black carbon measurements by laser-induced incandescence. *Aerosol Sci. Technol.*, **41**, 398–417.
- Moteki, N. and Y. Kondo, 2008: Method to measure time-dependent scattering cross sections of particles evaporating in a laser beam. *J. Aerosol Sci.*, **39**, 348–364.
- Moteki, N. and Y. Kondo, 2010: Dependence of laser-induced incandescence on physical properties of black carbon aerosols: Measurements and theoretical interpretation. *Aerosol Sci. Technol.*, **44**, 663–675.
- Moteki, N., Y. Kondo, Y. Miyazaki, N. Takegawa, Y. Komazaki, G. Kurata, T. Shirai, D. R. Blake, T. Miyakawa and M. Koike, 2007: Evolution of mixing state of black carbon particles: Aircraft measurements over the western Pacific in March 2004. *Geophys. Res., Lett.*, **34**, L11803, doi:10.1029/2006GL028943.
- Moteki, N., Y. Kondo, T. Nakayama, K. Kita, L. K. Sahu, T. Ishigai, T. Kinase and Y. Matsumi, 2010a: Radiative transfer modeling of filter-based measurements of light absorption by particles: Importance of particle size dependent penetration depth. *J. Aerosol Sci.*, **41**, 401–412.
- Moteki, N., Y. Kondo and S. Nakamura, 2010b: Method to measure refractive indices of small nonspherical particles: Application to black carbon particles. *J. Aerosol Sci.*, **41**, 513–521.
- Moteki, N., Y. Kondo, N. Oshima, N. Takegawa, M. Koike, K. Kita, H. Matsui and M. Kajino, 2012: Size dependence of wet removal of black carbon aerosols during transport from the boundary layer to the free troposphere. *Geophys. Res. Lett.*, **39**, L13802, doi:10.1029/2012GL052034.
- Ohata, S., N. Moteki and Y. Kondo, 2011: Evaluation of a method for measurement of the concentration and size distribution of black carbon particles suspended in rainwater. *Aerosol Sci. Technol.*, **45**, 1326–1336.
- Ohata, S., N. Moteki, J. Schwarz, D. Fahey and Y. Kondo, 2013: Evaluation of a method to measure black carbon particles suspended in rainwater and snow samples. *Aerosol Sci. Technol.*, **47**, 1073–1082.
- Oshima, N., M. Koike, Y. Zhang, Y. Kondo, N. Moteki, N. Takegawa and Y. Miyazaki, 2009a: Aging of black carbon in outflow from anthropogenic sources using a mixing state resolved model: 1. Model development and evaluation. *J. Geophys. Res.*, **114**, D06210, doi:10.1029/2008JD010680.
- Oshima, N., M. Koike, Y. Zhang and Y. Kondo, 2009b: Aging of black carbon in outflow from anthropogenic sources using a mixing state resolved model: 2. Aerosol optical properties and condensation nuclei activities. *J. Geophys. Res.*, **114**, D18202, doi:10.1029/2008JD011681.
- Oshima, N., Y. Kondo, N. Moteki, N. Takegawa, M. Koike, K. Kita, H. Matsui, M. Kajino, H. Nakamura, J. S. Jung and Y. J. Kim, 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.
- Shiraiwa, M., Y. Kondo, N. Moteki, N. Takegawa, Y. Miyazaki and D. R. Blake, 2007: Evolution of mixing state of black carbon in polluted air from Tokyo. *Geophys. Res., Lett.*, **34**, L16803, doi:10.1029/2007GL029819.
- Shiraiwa, M., Y. Kondo, N. Moteki, N. Takegawa, L. K. Sahu, A. Takami, S. Hatakeyama, S. Yonemura and D. R. Blake, 2008: Radiative impact of mixing state of black carbon aerosol in Asian outflow. *J. Geophys. Res.*, **113**, D24210, doi:10.1029/2008JD010546.
- Shiraiwa, M., Y. Kondo, T. Iwamoto and K. Kita, 2010: Amplification of light absorption of black carbon by organic coating. *Aerosol Sci. Technol.*, **44**, 46–54.
- Sugita, T., Y. Kondo, H. Nakajima, U. Schmidt, A. Engel, H. Oelhaf, G. Wetzell, M. Koike and P. A. Newman, 1998: Denitrification observed inside the Arctic vortex in February 1995. *J. Geophys. Res.*, **103**, 16221–16233.
- Takegawa, N., T. Miyakawa, M. Kuwata, Y. Kondo, Y. Zhao, S. Han, K. Kita, Y. Miyazaki, Z. Deng, R. Xiao, M. Hu, D. van Pinxteren, H. Herrmann, A. Hofzumahaus, F. Holland, A. Wahner, D. R. Blake, N. Sugimoto and T. Zhu, 2009: Variability of submicron aerosol observed at a rural site in Beijing in the summer of 2006. *J. Geophys. Res.*, **114**, D00G05, doi:10.1029/2008JD010857.
- Takegawa, N., N. Moteki, M. Koike, N. Oshima and Y. Kondo, 2013: Condensation particle counters combined with a low-pressure impactor for fast measurement of mode-segregated aerosol number concentration. *Aerosol Sci. Technol.*, **47**, 1059–1065.
- Verma, R. L., Y. Kondo, N. Oshima, H. Matsui, K. Kita, L. K. Sahu, S. Kato, Y. Kajii, A. Takami and T. Miyakawa, 2011: Seasonal variations of the transport of black carbon and carbon monoxide from the Asian continent to the western Pacific in the boundary layer. *J. Geophys. Res.*, **116**, D21307, doi:10.1029/2011JD015830.

- Zhang, Q., D. G. Streets, G. R. Carmichael, K. B. He, H. Huo, A. Kannari, Z. Klimont, I. S. Park, S. Reddy, J. S. Fu, D. Chen, L. Duan, Y. Lei, L. T. Wang and Z. L. Yao, 2009: Asian emissions in 2006 for the NASA INTEX-B mission. *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 5131–5153.

Studies on Atmospheric Ozone and Aerosols, which Influence on Climate and Atmospheric Environment

Yutaka KONDO*

* *Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo,
Hongo 7-3-1, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033, Japan.
E-mail: kondo@eps.s.u-tokyo.ac.jp*

(Received 10 September 2013; Accepted 15 October 2013)
