

第14回生存圏研究所公開講演会

講演要旨集

日時：2017年10月29日(日) 13:30～15:20

会場：京都大学宇治おうばくプラザきはだホール

目次

セルロースナノファイバー —木の国ニッポンの資源—	1
生物機能材料分野 教授 矢野 浩之	
基礎科学とセルロースの接点 —科学の発展を支えた物質—	8
バイオマス形態情報分野 准教授 今井 友也	
レーザーで照らし出す地球の大気環境	15
大気圏精測診断分野 助教 矢吹 正教	

セルロースナノファイバー —木の国ニッポンの資源—

矢野浩之^{1*}

Cellulose nanofibers

- Future materials based on sustainable resource in Japan -

Hiroyuki Yano^{1*}

概要

植物が細胞の集まりであることは良く知られているが、その細胞が結晶性のナノファイバー（セルロースナノファイバー）から出来ていることはほとんど知られていない。木材はその半分がセルロースナノファイバーである。驚くべきことに、このナノファイバーは細いだけでなく、鋼鉄の 1/5 の軽さで、その 5 倍以上の強度を有している。近年、木材などの植物バイオマスからこのナノファイバーを取り出し、自動車や電子機器、医療、化粧品など幅広い用途に利用する取り組みが世界中で活発化している。先進国の中でも森林資源が豊富な我が国では、特にセルロースナノファイバーに対する関心が高く、産官学の様々な分野から注目が集まっている。

1. はじめに

凄い材料が世の中にある。結晶性のナノ繊維で補強され、3 次元的に構造制御された多孔性の高分子材料。アメリカの化学会でこの材料の化学的構造制御について紹介するといったら、立ち見が出るほど人が集まった。同じ内容を、その前の機会では、“木材の化学修飾”というタイトルで話した時には全く人が集まらなかったのに。アメリカの著名な木材研究者から聞いた笑い話である。

何億年も前から地球上に存在する木材は、古くから人類の生活に溶け込み、あまりに身近すぎて、その高性能素材としてのポテンシャルを考えることが無かった。改めて今風に木材の構造を眺めてみると、鋼鉄の 1/5 の軽さで鋼鉄の 5 倍以上の強度を持つ結晶性ナノファイバーから出来た 3 次元多孔性高分子複合材料という先端素材の匂いの濃い素材となる。製造過程で二酸化炭素を吸収固定し、廃棄にあたっては地球環境下での分解性をコントロールできる。しかも、その生産に要するエネルギーは、金属やプラスチック、セラミックスと比べ圧倒的に少ない。そのため価格も安い。

近年、木材から、その基本構成要素である結晶性ナノファイバーを取り出し、材料として使おうという取り組みが世界中で活発化している。セルロースナノファイバーの製造、機能化、構造・複合化に関する研究開発である。我が国は、製紙、化学、樹脂、自動車、電気・電子機器など世界に誇る高度なものづくり産業が狭い国土に集約的に存在している。一方、一步、街を離れば、そこには国土の 7 割を覆う森林がある。そのような地理的、資源的優位性を活かせば、森林において持続的に生産される高機能低炭素のセルロースナノファイバーから、我が国の得意な分野、技術を活かして高性能の大型部材を製造し、自動車や情報家電にどんどん組み込み世界に向けて売って行くことができる。そうすれば原料から最終製品までのすべてが Made in Japan の未来型産業になる。

¹〒611-0011 宇治市五ヶ庄 京都大学生存圏研究所生物機能材料分野.

* E-mail: yano@rish.kyoto-u.ac.jp

本稿では、セルロースナノファイバーの構造や特性、その製造と用途について説明した後、我が国におけるセルロースナノファイバーに関する産官学の動向について紹介する。

2. セルロースナノファイバー

セルロースナノファイバーは、セルロース分子の鎖がピンと伸びた状態で結晶を形成している幅 4-20nm のナノ繊維である (図 1)。学術的にはセルロースマイクロフィブリルあるいはセルロースマイクロフィブリル束と呼ばれ、鋼鉄の 1/5 の軽さで、その 7-8 倍の強度を有する。線熱膨張係数はガラスの 1/50。これは石英ガラスに匹敵する。こう書くと極めて特殊な繊維の様に思われるが、木材は、その半分がセルロースナノファイバーである。木材や竹の細胞はセルロースナノファイバーが鉄筋となりリグニンがコンクリートの役割を果たしている (図 2)。そのコンクリートを取り除いて、細胞一つ一つに解したものが、コピー紙などの原料となるパルプである。我が国では、年間 2000 万トン近い紙用パルプが流通しているが、それらはすべてセルロースナノファイバーの集合体である。

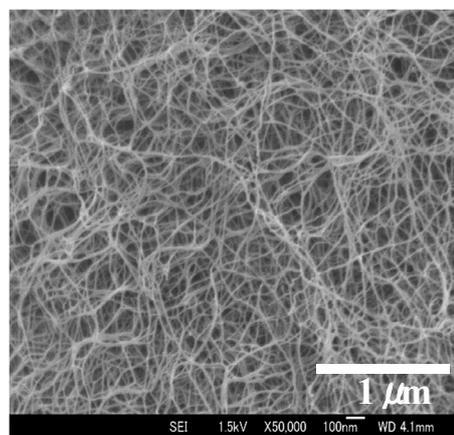


図1：木材細胞壁中におけるセルロースナノファイバー
スケールバー：1μm

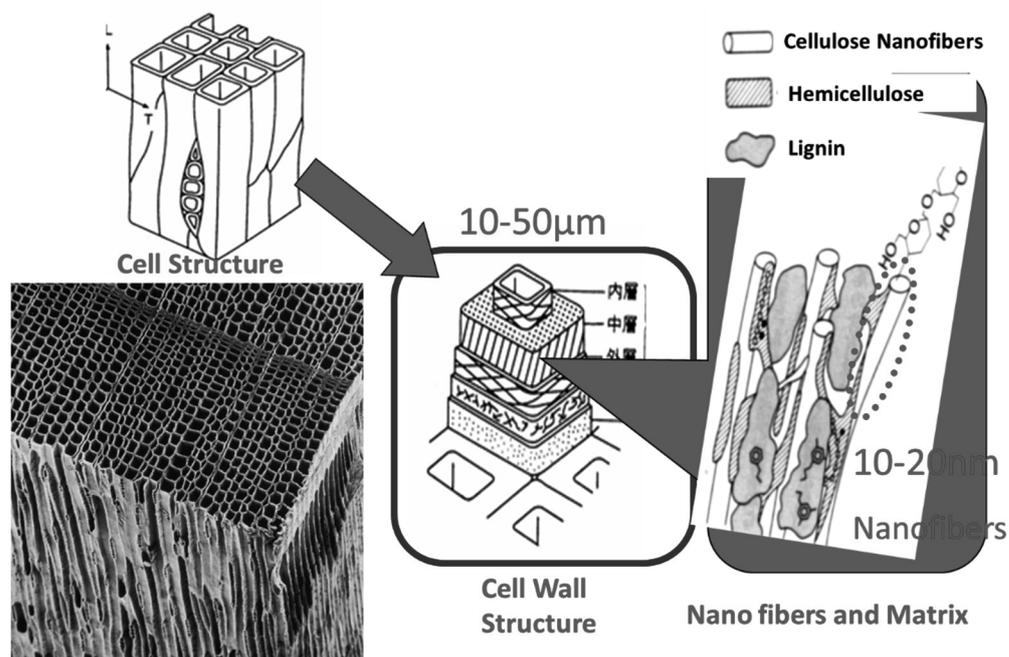


図 2：木材の階層構造

1950 年代、電子顕微鏡の開発によってナノの世界を見ることができるようになると、植物細胞壁が均一な結晶性のナノ繊維で出来ていることが知られるようになった。1962 年には、そのナノ繊維の結晶弾性率は鋼鉄の 2/3 の 140GPa であることを京大の桜田グループが X 線解析から報告している。さらに、1983 年にカナダ、紙パルプ研究所の Page はパルプを一本引っ張って 1.7GPa の強度 (自動車用鋼板の 5 倍) があることを明らかにしている。最も高い強度が得られたパルプでは、セルロースナノ

ファイバーの約7割が配向していることから、セルロースナノファイバーの強度は、1.7GPaを0.7で除した値、すなわち2.5GPa以上はあると推測できる。しかし、その強度特性は材料科学の分野においてはあまり意識されてこなかった。

この高強度、高弾性のセルロースナノファイバーを木材などの木質バイオマスから抽出しナノ繊維として利用する研究が盛んになったのはナノテクノロジーが言われた2000年に入ってからである。ナノ素材としての研究の歴史はまだ15年ほどとあってよい。しかし、この15年の動きは目覚ましい。軽量、高強度、低熱膨張といった優れた特性を示すセルロースナノファイバーは、次世代の大型産業資材あるいはグリーンナノ材料として注目され、2004年以降、論文発表や特許出願はうなぎ上りに増えている。中心となっているのは、森林資源が豊かで製紙産業が盛んな北欧、北米、そして日本である。最近では、中国のキャッチアップも無視できなくなっている。2011年からは、フィンランド、カナダ、米国の主導で国際標準化の議論も始まり、まさに、国家レベルでの競争の様相を呈している。

3. セルロースナノファイバーの製造¹⁾

図3にパルプのミクロからナノまでの構造を示す。木材パルプなど植物系繊維材料からのセルロースナノファイバー製造について、様々な方法が開発されている。数%濃度のパルプスラリーについて行う低濃度での解繊技術としては、高圧ホモジナイザー法(図4)、水中カウンターコリジョン法(ACC)法、マイクロフリュイダイザー法、グラインダー磨砕法、凍結粉碎法、超音波解繊法などがある。低濃度での解繊は均一なナノファイバーを得やすいが、解繊効率やその後の脱水プロセスに起因してコスト高である。これに対し固形分が数十%程度のパルプ・水混合物を出発点とした解繊技術として、二軸混練機などを用いた強せん断混練法がある。

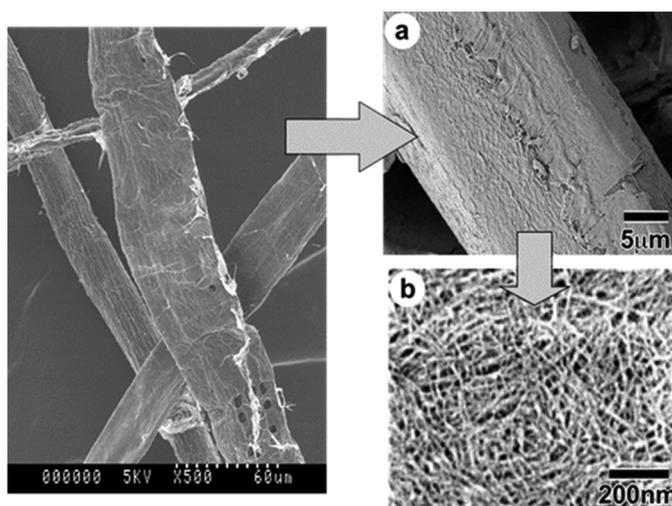


図3：パルプの構造

ポリマー存在下での混練によるナノファイバー化は、ポリマー中への均一フィラー分散を同時に行える可能性があり、複合材料へのナノファイバー利用において有利である。

東京大学、斉藤准教授、磯貝教授らは、TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy radical)を触媒に用い、非晶領域にある6位のセルロース水酸基を選択的にカルボキシル化すると、水中で浸透圧によりナノファイバー相互の反発性が高まり、ナノファイバー化が促進されることを明らかにしている。ミキサー等の極めてゆるやかな機械処理によってもマイクロフィブリルのレベルまで均一にナノファイバー化できる。同様に、セルロースナノファイバー表面の水酸基をカルボキシルメチル化やリン酸エステル化してもナノ化は促進される。酵素を用いたナノファイバー化の促進に関する検討もある。

セルロースナノファイバーは全ての植物資源が原料となり得る。これまで木材パルプ以外に、竹、稲ワラ、コットン、バガス(サトウキビの絞りカス)、ジャガイモやキャッサバのデンプン絞りカス、砂糖ダイコン(シュガービート)の絞りカス、あるいはミカンの搾汁カスや焼酎カスといった農産廃棄物や産業廃棄物についても検討がなされ、いずれの原料からもグラインダー処理により幅20-50nm程度の均一ナノファイバーが得られている(図5)。

セルロースナノファイバーには、酢酸菌などの細菌が産出するものもある。ナタデココといった方が馴染みがあるかもしれない。身近なデザート食品である。植物原料は細胞壁からマトリックス成分を取り除き、機械的解繊によりナノファイバーを取り出す必要があるが、細菌セルロー

スでは細菌が培養液中でナノファイバーを紡ぎながら移動し、かつ分裂するため、幅 50-100nm のセルロースナノファイバーが凝集することなく溶液中に均一に分散したネットワーク構造体が容易に得られる。このため、高弾性のゲル状シートとして、人工血管や傷口治療用シートなど医療関係への応用が多く研究されている。乾燥シートがスピーカ振動板として用いられている例もある。

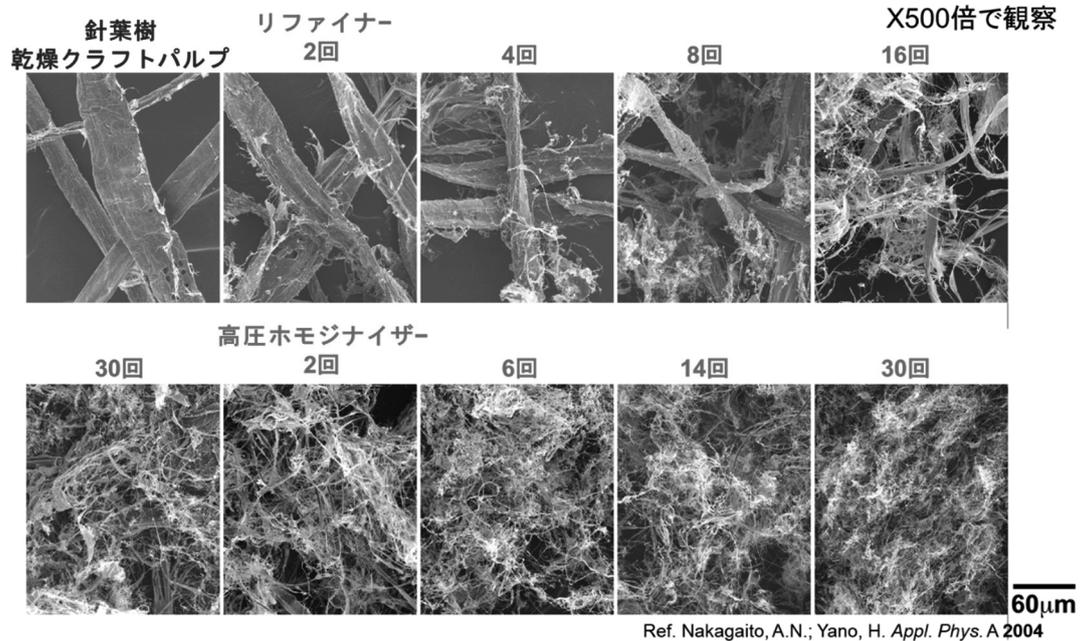


図 4：リファイナー処理と高圧ホモジナイザー処理を組み合わせた製紙用クラフトパルプの解繊

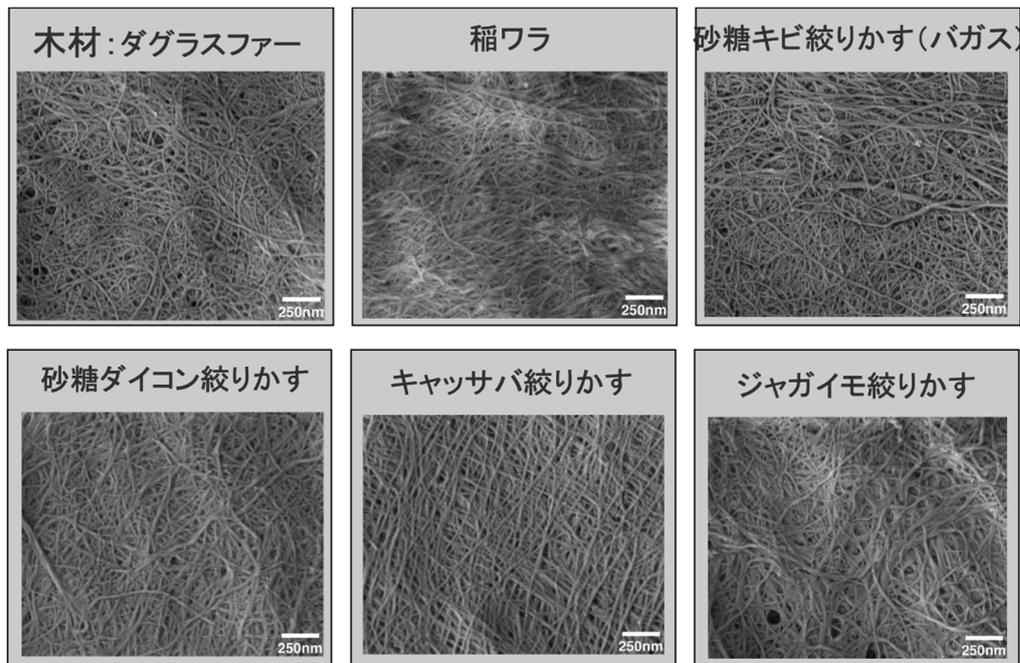


図 5：様々な原料からグラインダーで製造したセルロースナノファイバー。スケールバー：250 nm

4. セルロースナノファイバーの用途²⁾

セルロースナノファイバー、セルロースナノクリスタル（パルプやセルロースナノファイバーを高濃度の硫酸で処理して得るセルロース純度の高い結晶性素材）の高比表面積、可食性、軽量・高強度、低熱膨張性、生分解性、生体適合性などの特徴を活かし様々な用途開発が進められている。

可視光波長（400-800 nm）に比べ十分に細いセルロースナノファイバーは可視光の散乱を生じないため、アクリル樹脂、エポキシ樹脂などの透明樹脂を、その透明性を大きく損なわずに補強できる。得られた複合材料は、高強度で低熱膨張、しかも自由に曲げることができることから（図6）、有機ELディスプレイや有機薄膜太陽電池の透明基板として研究開発が進んでいる。

さらに、ナノファイバー間の空隙をナノレベルにまで小さく制御することで、セルロースナノファイバーだけで透明な低熱膨張材料(CTE:8.5ppm/K)が得られる。この材料は、紙の様に折りたたむこともできるが、その表面はプラスチックのように平滑である。大阪大学の能木らは、これらの特徴を活かして、銀ナノワイヤを塗布した透明導電膜や金属ナノ粒子インクを用いた高導電性配線といった電極材料の開発や、フレキシブルアンテナ、ペーパー太陽電池・トランジスタアレイといった有機半導体デバイスの試作を行っている。また、セルロースの絶縁性を利用した電気抵抗変化記憶メモリ（ReRAM・メモリスタ）やフレキシブル高誘電率材料の開発にも成功している。



図6：セルロースナノファイバー補強透明材料（左）とそれを基板に用いた有機EL発光素子

TEMPO 触媒を用いた酸化処理により幅 10 nm 以下にまで解繊したセルロースナノファイバーのフィルムはそれだけで高い透明性を示す。適度な透湿性を保ちながら PET や PVC の 1/100 以下の酸素ガス透過性を示すことから、包装容器のコーティング素材として検討されている。

軽量・高強度の特性を活かした構造用途への検討も進められている。ナノファイバーシートにフェノール樹脂を注入後、積層、硬化すると繊維率約 90%で鋼鉄の 1/5 の軽さで鋼鉄なみの強度の成形体が得られる。また、化学変性したセルロースナノファイバーをポリプロピレンやナイロン6といった熱可塑性プラスチックに 10%混ぜると、強度は 2-3 倍も向上する。目指す用途は、軽量、高強度の特性が求められる自動車など輸送機用の構造部材である。

最近、我々は疎水化変性した乾燥パルプを押出機中で樹脂と熔融混練することで、パルプをナノ化し樹脂中に均一分散させる技術（京都プロセス）を世界に先駆けて開発した（図7）。従来は、パルプを水中でナノファイバーまで解繊し、水を除いてから疎水化変性を行い、それを樹脂と複合化していたが、この技術により CNF 強化樹脂材料の製造プロセスが大幅に簡略化された。

現在は、この京都プロセスに基づく、年間 1 トンのリグノ CNF 強化樹脂を原料となる木材や稲わらから始まり樹脂複合品や最終成形品までを連続して製造するテストプラント（将来的には 5 トン/年にまで拡張可能）を京都大学宇治キャンパス内に建設し、複数の企業や公的研究機関にテストプラントを用いて製造したサンプルを提供し、評価を受けている。これにより、植物由来の高性能ナノ繊維で強化した樹脂材料の用途開発が大きく進むことが期待される。

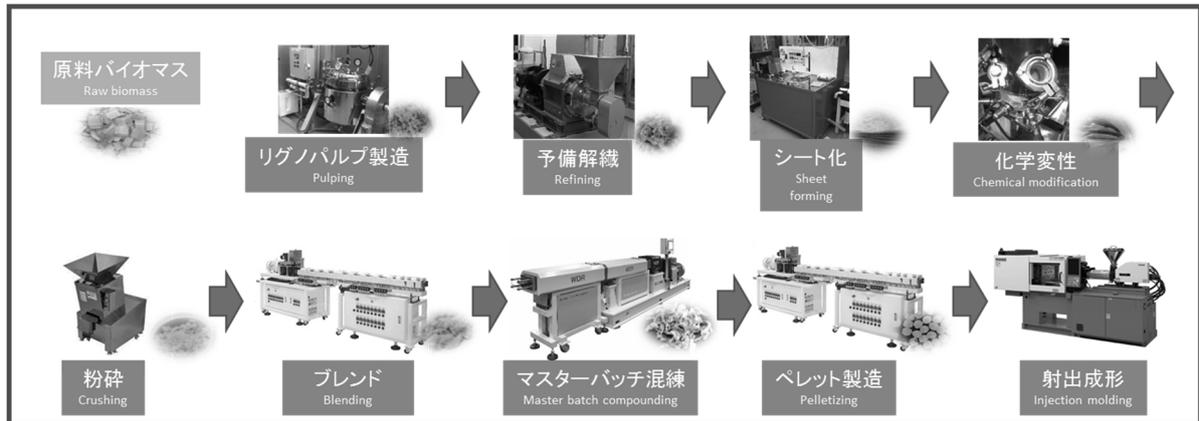


図 7: セルロースナノファイバー強化樹脂材料の一貫製造プロセス (京都プロセス)

紙の表面平滑化や強度向上、食品・化粧品用添加剤、人工血管や人工腱といった医療用途、触媒等の担持体、フィルター素材、高断熱エアロゲル、二次電池セパレータ、スーパーキャパシタへの応用についても研究が進んでいる。細胞壁中のリグニンとセルロースナノファイバーの相互作用や細胞構造を上手く利用することで、より高機能で安価な材料の開発も可能であろう。

5. 日本再興戦略とナノセルロースフォーラム

2014年3月に経済産業省、農林水産省並びに産学の学識経験者の共同により、セルロースナノファイバーの将来展開プランについて技術ロードマップが策定された。続いて、6月24日に閣議決定された「日本再興戦略」改訂2014において、木質バイオマスについて“セルロースナノファイバー（超微細植物結晶繊維）の研究開発等によるマテリアル利用の促進に向けた取組を推進”することが明記された（改訂2015、改訂2016、未来投資戦略2017にも記載）。それを踏まえ、8月にはナノセルロースに関係する農林水産省、経済産業省、環境省、文部科学省、国土交通省が連携してナノセルロースに関する政策を推進することとし、政策連携のためのガバニングボードとして「ナノセルロース推進関係省庁連絡会議」が創設された。関係省庁は定期的に連絡会議を持ち、各省の取組について情報共有を図るとともに、各省間で施策の連携について模索している。

これらの動きと並行して、2014年6月にオールジャパン体制でナノセルロース（セルロースナノファイバー、セルロースナノクリスタル、およびそれらを用いた材料の総称）の研究開発、事業化、標準化を加速するためのナノセルロースフォーラムが発足し、木材、製紙、化学・樹脂、自動車、電気・電子製品など幅広い分野から200の企業の参画を得ている。また、ナノセルロース研究を進めている個人会員とともに、経済産業省、環境省地球環境局、特許庁、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構、(株)産業革新機構、岡山県、高知県、愛媛県、京都市などの40近い公的機関が特別会員として参加している。

ナノセルロースフォーラムの活動は、1) 技術トレンドの調査、共有、情報交換と発信、2) 共同研究開発の提案・事業化推進、3) ナノセルロースの標準化の推進、4) 研究開発設備の利用に関する情報提供、5) 人材育成、6) サンプル提供情報の公開である。毎回、技術セミナーや見学会後には、製造事業者と利用事業者、企業と大学・研究機関と行政との活発な情報交換や交流が行われている。

また、2016年5月にはセルロースナノファイバー活用推進議員連盟が発足し、セルロースナノファイバー材料の社会実装に向けて様々な観点から支援をいただいている。

6. おわりに

植物材料に基づくグリーンイノベーションは時代の要請である。セルロースナノファイバーには、それを可能にするポテンシャルがある。その際、植物が環境に優しいプロセスの中で作ってくれたものを人間が使わせて頂く、という姿勢が大事である。言い換えれば、セルロースナノファイバーを始めとする木質バイオマスの利用研究は、その作り手である樹木の力の借り方と言っても良い。どの様にこの材料を使うのが作り手の思いに沿うのか、樹木はどうありたいと思ってこの構造を創り出したのか、ということを一生涯懸念考え、その機能を借り受ける。その際、生物材料の構造や特性には、生物が長い進化の過程で創り出した必然があることを忘れてはいけない。その必然を損なうことなく材料の形を変えて行くことで、省エネルギー的に高機能材料を製造することができる。この観点から、未来のバイオマス材料の方向を予想すると図8に示す様になる。樹木にとっては、グルコースよりはセルロースナノファイバー。セルロースナノファイバーよりはパルプ。パルプよりは木材の方が、材料としての完成度が高い。すなわち、“結晶性ナノファイバーから出来た3次元多孔性高分子複合材料”である木材を、直接、飛行機や自動車の材料に変換する方が、セルロースナノファイバーを作り再構築するよりも高性能の材料を省エネルギー的に製造できるはずである。それは現在の木材加工技術や遺伝子組み換えとは異なるアプローチによる革新的技術である。それがどのようなものであるか、全く想像できない。ただ地球上に豊富に存在する持続型バイオマス資源を用い、人間の知恵を越えて未来社会を作るには、その様な方法しかないと考えている。21世紀型の発展として、我々は自然と共生し、そこに身を委ねても良いのではないだろうか。

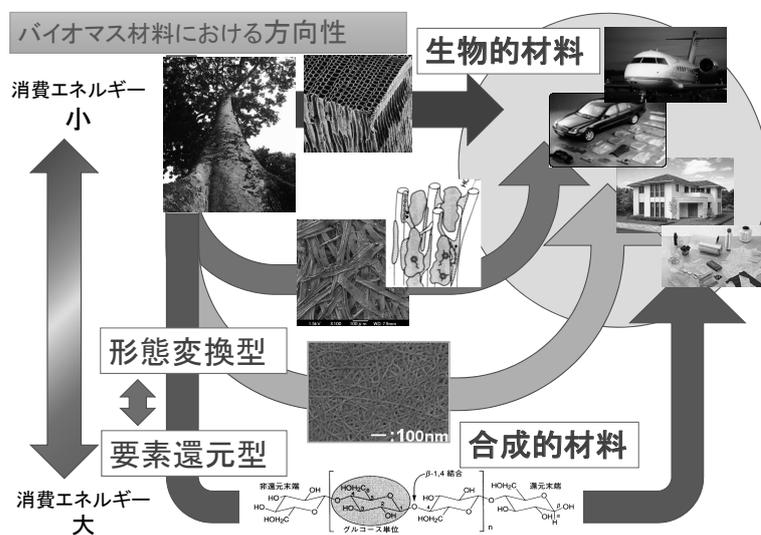


図8：木材の階層構造と要素還元型から形態変換型への将来的利用について

参考文献

- 1) 矢野浩之, 「セルロースナノファイバーの製造と利用」, 日本エネルギー学会誌, 89, 1134(2010).
- 2) 矢野浩之, 「セルロースナノファイバー研究開発の現況」, 工業材料, 61, 22(2013).

著者プロフィール



矢野浩之 (Hiroyuki Yano)

＜略歴＞ 1986年京都大学農学研究科博士課程中退。同年京都府立大学農学部助手、同講師、京都大学木質科学研究所助教授を経て、2004年より現職。1988年京都大学農学博士。

＜研究テーマと抱負＞木質科学、生物機能材料学。

将来、持続型の植物バイオマスから様々な材料が作りだされる時代が来ることを信じています。それは人類の生存にとって不可欠と考えます。古来より木の文化を育ててきた日本がその先頭に立てれば嬉しく思います。

基礎科学とセルロースの接点 —科学の発展を支えた物質—

今井友也^{1*}

Cellulose as a material that has sustained development of science

Tomoya Imai^{1*}

概要

セルロース利用開発研究は近年ますます活発になっており、2014年から2016年にかけての「日本再興戦略」にも、その国際標準化・製品化にむけた研究開発を進めることで木材需要を創出し、林業の成長産業化を進めるべきとの方向性が明示されている。このように有望視されている材料・セルロースとはどんな物質なのか？ 実はX線回折現象の発見や電子顕微鏡の開発といった近代科学史上の重要なポイントでセルロースは試料として登場しており、科学の発展においても重要な役割を果たしてきた物質である。20世紀の科学史と絡めながら、近年注目が集まってきたセルロースについて概説し、このセルロースを合成する生物能力の凄さについて理解していただけたら幸いである。

1. はじめに

「セルロースは地球上に最も豊富に存在する天然高分子の一つであり・・・」 この一文は、セルロースに関する報文の緒言に十中八九見られる表現であり、セルロースの研究をしているものならば一度は使ったことがある表現である。専門家にとっては手垢のついた表現ではあるのみならず、テレビ・新聞等にもセルロースという言葉がしばしば登場する昨今では、一般の皆さんの中にも耳にされた方はいらっしゃると思う。セルロースのお話をするにあたって、まずこの文章を少し掘り下げてみたい。

「地球上に最も豊富に存在する」ということは、どこにでもあるということである。我々がもっとも頻りに目にするセルロースは紙や綿麻製衣料等の植物由来のものであろう。草木や湖沼・田んぼの水草まで、植物はその細胞の周りに細胞壁を囲っているが、植物組織を化学処理することにより細胞壁から繊維状の物質を取り出し、それをセルロースと名付けたのは19世紀の科学者 Anselm Payen である¹⁾。私の主観による推測だが、このような繊維の外観から、セルロースが植物組織の強さの原因だと当時から考えられていたとしても何ら不思議はないし、実際にセルロースの力学特性は軽量な割には優れている。

ではセルロースが強い材料であるのはなぜだろうか？ ものの特性に関する素朴な疑問を解決する王道は構造解析である。現在も頻りに使われる分子レベルでの構造解析方法として、X線回折と電子顕微鏡が挙げられるが、その黎明期に試料として頻用されていたのは実はセルロースである。本稿ではまず、X線回折と電子顕微鏡の研究初期で観察された結果を紐解きながら、セルロースの構造というものが現在どう理解されているかについて概説する。その上で、セルロースを合成する生物学的機構がいかに精巧にできているかについて説明する。

¹⁾〒611-0011 宇治市五ヶ庄 京都大学生存圏研究所バイオマス形態情報分野.

* E-mail: timai@rishi.kyoto-u.ac.jp

2. セルロースの構造研究

本節では、現在の科学における構造解析の王道である X 線回折と電子顕微鏡の黎明期の研究において、セルロースがしばしば試料として登場していたことを紹介する。これらの研究を経て得られた、セルロースの構造に関する現在の理解を簡単に説明する。なお現代の構造解析の主な手法として NMR（核磁気共鳴）という方法もあり、こちらにも優れた構造解析の方法であるが割愛させていただく。

2.1 X 線回折とセルロース

X 線回折とは、ドイツの Laue が 1912 年に発見した現象であり、塩の結晶など規則正しい原子の並びに X 線を当てると、その原子の配列に依存して X 線が特定の方向に飛ばされる現象のことを指す。この現象は 1913 年に Bragg 親子により定式化され、この現象を逆に利用することで X 線を物質に当てたときに得られる回折パターンから、物質の構造解析を原子分解能で行うことができる。古くは低分子の構造解析の主要な手法であったが、現在では高分子、特にタンパク質などの生体高分子の構造解析になくはならないツールの一つである。図 1 にセルロースの X 線回折像の一例を示す。

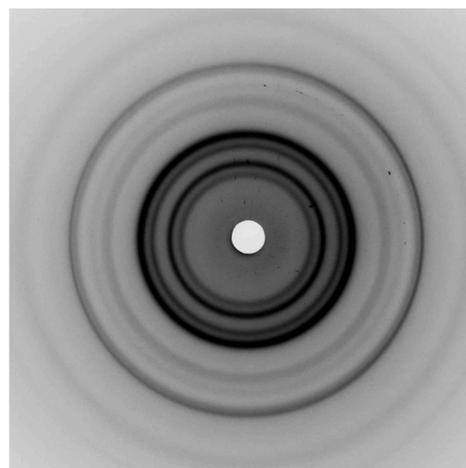


図 1：セルロースの X 線回折パターン
(デバイ・シェラー環)

この X 線回折を使って、Payen の処方で植物組織から取り出された繊維試料に分子がどう充填されているかを解明しようとする考えはごく自然なものだろう。かくして Laue の発見から時間をおかずして、X 線回折実験によるセルロースの構造解析の試みが始まり（著者の調べた限りで 1920 年にはその報告がある²⁾）、目に見える繊維と平行にナノスケールの大きさのセルロース分子鎖が何本も集まって充填されていることが 1937 年に明らかとなった³⁾。毛利元就の 3 本の矢の逸話よろしく、一本の孤立した分子としてではなく、複数本の分子鎖を束ねることで強度を高めていると理解できる。

なお日本で最初に X 線回折実験を報告したのは東京大学の小野、西川らであり、Laue による X 線回折現象発見のわずか一年後の 1913 年である⁴⁾。この際に使われた試料には竹が含まれていた。すなわちセルロース性の物質である。私の個人的な想像だが、植物組織にセルロースが含まれることは当時すでに認識されており、その中でも竹の割裂しやすい性質に着想を得て規則正しい原子の並びを想像し、X 線回折実験に適切な試料だろうと考えたのではなかろうか。なおこの X 線回折像は、白色 X 線を使ったため構造解析を行うことはできなかったが、セルロースの X 線繊維回折像として世界初のものである⁵⁾。

2.2 電子顕微鏡とセルロース

その名の通り、光の代わりに電子線を使って試料を観察するのが電子顕微鏡である。電子線が光の一種であることが証明され（電子の波動性の証明、1927 年）、電子を使って顕微鏡を作ることが可能であることが示された。それを初めて実現したのがドイツの Ernst Ruska である。1931 年とのことである⁶⁾。Ruska は電子顕微鏡の開発を進める中で生物学者と共同研究を進めた。その一人である von Helmut Ruska は試料の一つとしてセルロースを選んで観察を行っており、1940 年に報告している⁷⁾。ところがこのときの電子顕微鏡写真はかなり質の悪いものであった。電子顕微鏡開発の黎明期の当時ではどうすれば見たいものを見ることができるのか、本当の手探りの状態であったと思われるが、ある程度の方法論や技術が確立された現在も、未知の試料を電子顕微鏡観察の際に一番大事なものは試料の作り方である。そこでよい試料を作るにあたり、電子顕微鏡の特性として一つの点が重要となってくる。

電子顕微鏡でものを見るためには、電子線が観察物により散乱される必要があるが、セルロースのような軽い原子からできている物質は電子線を強く散乱しない。したがって、そのまま観察しても非常にコントラストの薄い写真しか撮れない。この低コントラストの問題を解決するために、試料に金属の薄膜を蒸着して観察する方法が 1946 年に報告された⁸⁾。この論文において様々な試料が観察されているが、そのうちの 하나가セルロースであった。その後、セルロース試料の選択などでも工夫がなされ、非常にはっきりとしたセルロース像が 1948 年に報告された⁹⁾。その写真には、幅 10 nm 程度の微小な繊維が明らかに示されており、ナノメートルスケールにおいてもセルロースが繊維構造を持つことが明確に示された。現在では、生物が作るセルロースは由来を問わずすべてこのような繊維形態を取ることが示されている (図 2)。

この微小繊維のことを学術上「マイクロフィブリル」と呼ぶ。X 線回折の解析結果と電子顕微鏡のデータを合わせて、現在ではセルロース分子鎖が伸びきった形で何本か束ねられたものがマイクロフィブリルだと理解されている。この分子鎖が規則的に並んでいるためにセルロースは結晶性を示し、X 線回折現象を引き起こすのだ。セルロースの優れた強度特性も根本はこの結晶性にある。セルロースの X 線回折像の分析から、由来を問わず天然のセルロースは例外なく I 型結晶という構造で説明できることが分かっている (正確には I_{α} 型と I_{β} 型の亜型を含む)。生物種が違ってセルロースは複数本が束ねられて繊維形態を形成し、しかもその分子鎖配置もいくつか可能性がある中で限られたパターンしかとらないことは驚きであり、研究者の探求心をくすぐる点である。

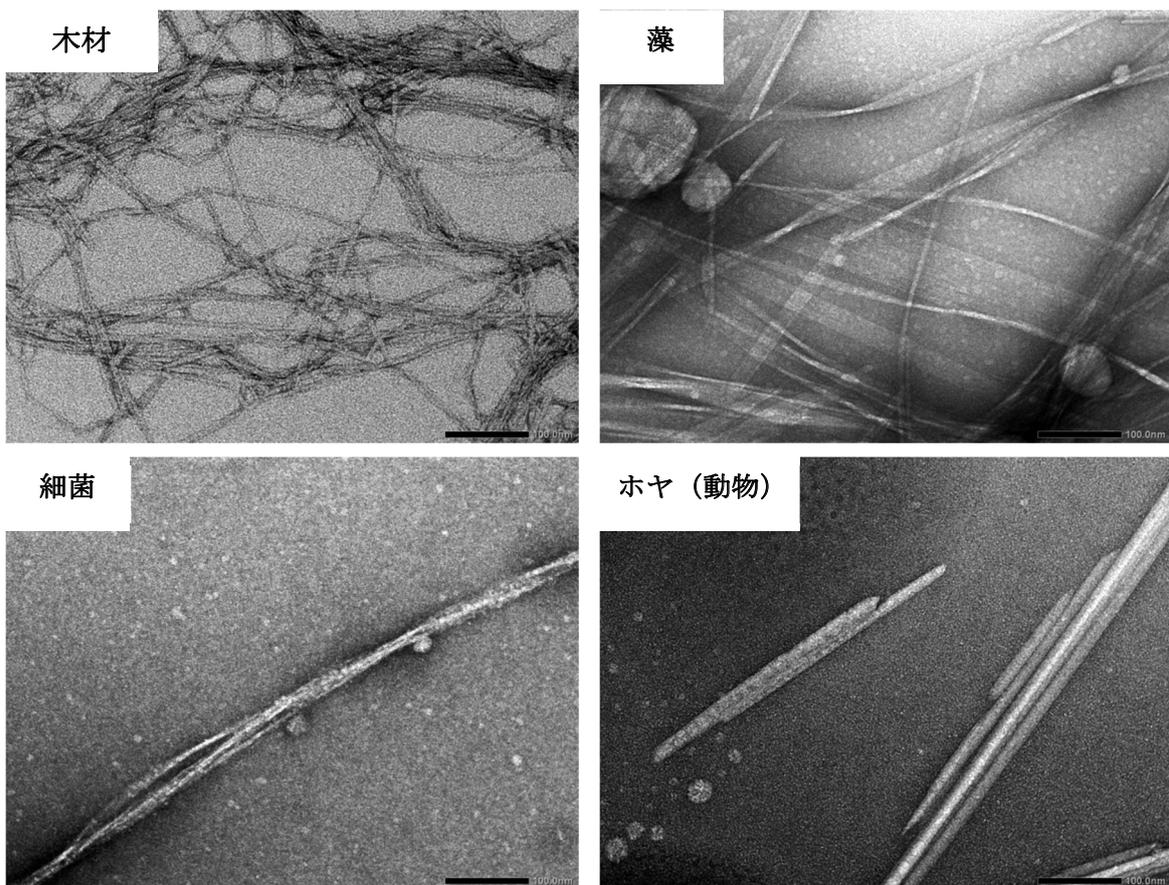


図 2：セルロースの電子顕微鏡写真。異なる 4 つの生物種から単離したセルロースについて撮影した (いずれも同倍率、スケールバーは 100 nm)

2.3 構造解析とは試料を小突いて応答を見ること

X線と電子顕微鏡の話が終わったところで、少し横道にそれて構造解析という科学的手法について触れてみたい。X線回折や電子線を使った構造解析法は、詳細を省いてエッセンスだけを言葉にして説明すると、物質に波を当てそこから帰ってくる応答を分析することにより構造を見る方法である。分析する応答の種類により得られる情報も構造情報から化学情報までさまざまである。前節のように構造情報を得るためには散乱波を分析することになる。この点で、本研究所で行われている電磁波を使った気象観測と原理的に似ている。次にもう少し詳しく説明する（難しいと思われる方はスキップしてください）。

波には「波長」という重要な性質がある。ここでいう波は連続的に一定間隔（周期・周波数）で揺れている波を指す（波を人工的におこすプールを想像していただければと思う）。X線も電子線も連続的に一定周期で揺れている波であり、この波の間隔（長さ）のことを波長という。先述したように構造解析では波を観察対象に当てて、返ってくる散乱波を分析することによりその構造を解明しようとするものであるが、観察対象に含まれる構造の大きさと同程度の波長をもつ波を当て、そこから帰ってくる散乱波を分析すれば、その構造が見えてくるのである。

例えば、分子は原子と原子が共有結合を結ぶことで出来上がっているが、共有結合を結んでいる原子間の距離はおよそ0.1~0.2 nmである。そこで0.1 nm程度の波長をもつ波を当て、観察対象から出てきた波を捉えることで、分子の構造（原子の配置）に関する情報を得ることができるのである。この0.1 nm程度の波長をもつ電磁波がまさにX線である。このことが、X線が分子の構造解析に使用できる理由である。ちなみに電子顕微鏡で使用される電子線の波長は100 kVで加速された電子線で0.0037 nmであり、共有結合距離よりも十分に短く、同様に分子の構造解析に使うことが可能となっている。

現在では常識となっているこのような科学的観点・見識も、100年近く前のX線の発見から継続されてきた地道な努力に基づくものであり、その過程でセルロースはしばしば試料として使用されていたのである。当時のもっとも主要な高分子材料であるセルロースは産業上重要な物質であり、セルロースの構造に大きな興味が寄せられていたからであろう。

3. 生物によるセルロースの合成

3.1 セルロースは高分子—水に溶けない分子集合体！

「高分子」とは、共有結合でつながった大きな分子のことを呼ぶ。共有結合でつながった大きな分子が存在するというこの学説も、1920年のStaudingerによる提案当初は賛同が得られず、15年間の論争を経て認められたものである。実は前節で触れたセルロースのX線回折実験の結果も、この高分子説をめぐる論争で使用されたそうである。つまりX線回折現象は分子が規則正しく並んでいることを示しているが、セルロースの回折像から求められる分子間の距離は、大きな分子が規則正しく並んでいると考えるには小さすぎてセルロースが高分子であることに矛盾するという、高分子説に対する反論材料として使われたことがある（現在では、高分子の部分構造が同じ形で規則正しく配置されていれば、その部分構造の繰り返しでX線回折を起こすと考えられており、上述の反論は退けられる）。

高分子は現代社会でなくてはならない材料である。いわゆる「プラスチック」あるいは「ビニル***（袋、板、管など）」は全て高分子であるし、弊所の主要な研究対象の一つである木材も高分子である。高分子の多くが通常環境下では水に不溶・難溶であり、シンプルだが重要な性質である耐水性をもつ固体であることが、材料としてよく使われる本質的な理由であろう（泥船には誰も乗りたくないでしょう）。

この「溶けない」という見た目の性質を分子レベルで説明すると、高分子同士が集合しておりそれが簡単には離れない性質ということになる。ここに、高分子ならではの「高次構造」という概念が発

生ずる。つまり化学構造が同じ高分子でも、分子の集合の仕方が異なることが十分ありうるのである。そして分子の集合の仕方を制御することで様々な性質が現れるため、形態等を工夫して同じ高分子でも様々な性質を持たせることが可能である。

天然セルロースの場合は、前節で紹介した通り、I型結晶のマイクロフィブリルという構造になる。天然セルロースは例外なくこの構造になることから、生物によるセルロース合成機構には、グルコースを単純につなげるだけではなく、長いセルロース分子を絡み合いなく整然と並べて微小な繊維を形成する機能が備わっていることは明らかである。

3.2 セルロース合成酵素は分子を作るだけじゃない、作った分子を集合させる多機能酵素！

生物活動は種々の化学反応の集合体であると捉えることができる。細胞の内外で行われる数々の反応は酵素タンパク質により行われる。セルロースの合成も、セルロース合成酵素により行われる反応の一つである。一般に酵素は生命活動にとって重要なだけでなく産業でも広く利用されており、基礎科学と応用科学の両方で古くから盛んに研究が進められてきた。

そしてグルコースを連続的につなげて長いセルロース分子を作り、それを何本も束ねて繊維として仕立てる機能の実体がセルロース合成酵素である。セルロース合成酵素は合成産物が固体構造である点で特異な酵素であり、おそらくこのことが一つの原因で研究は遅れていた。2010年代になり、ようやく立体構造の解明¹⁰⁾など研究の進展がみられるが、解明すべき事項はまだ残されている。特に注目すべき点は、繰り返しになるが、セルロース合成酵素は例外なくI型結晶のマイクロフィブリル構造を合成するという観察事実である。合成酵素を使わない方法でセルロースを人工合成する試みのほとんどでは、セルロースは正しく集合できず、繊維とはかけ離れた薄板構造となる¹¹⁾(図3)。その分子鎖の集合様式は天然構造とは全く異なる「II型」と呼ばれる結晶構造をとる。

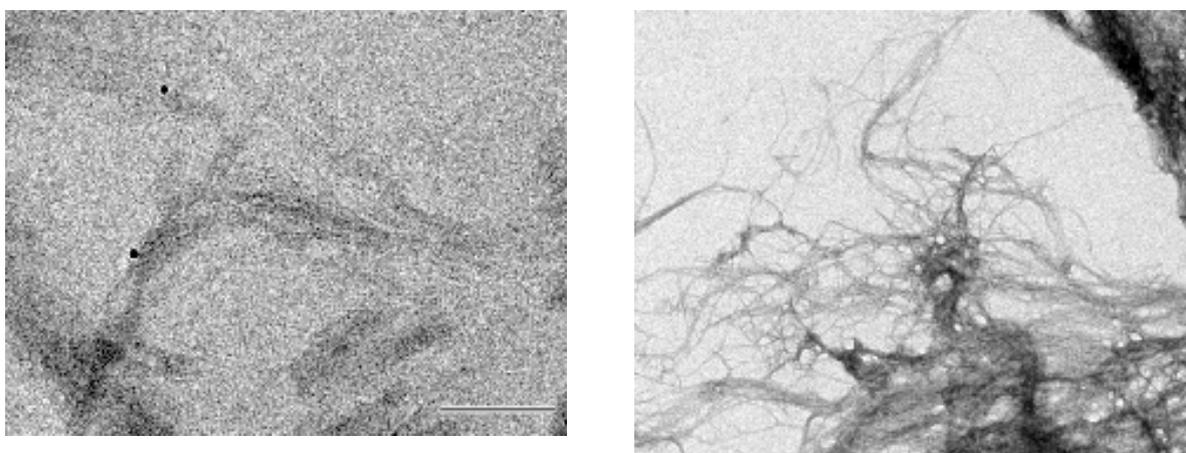


図3：加リン酸分解酵素の逆反応により合成されたセルロース（左）と天然セルロース（右）の電子顕微鏡写真（いずれも同倍率、スケールバーは1 μm）

※写真左は京都大学大学院農学研究科・和田昌久准教授のご厚意による

このことは、先述のセルロース合成酵素のもつ「長いセルロース分子を絡み合いなく整然と並べてマイクロフィブリルを合成するメカニズム」が、実は極めて高度な機能であることを意味している。人工高分子で糸を紡ぐときには、高分子を溶媒に溶解したり高温で高分子を溶融したり高電位差下に置いたりと厳しい環境に高分子を置いてようやく紡糸を達成できるが、セルロースの生合成は常温常圧水環境という明らかに穏和な条件での紡糸であり、しかもナノメートルスケールの糸を紡ぐのがセルロース合成酵素である。生物機能の離れ業に感心せずにはいられない。さらに図2のように大きさ・形の違う様々な構造のセルロースが存在するという事は、セルロースのマイクロフィブリル構造は制御可能であることを示唆している。興味を持った学生諸氏、ぜひ一緒に研究してみませんか？

3.3 セルロース合成酵素の機能を人工的に再構成・制御できるか？

上記の驚くべき生物機能を解明するためには、セルロース合成酵素を生物から取り出して、セルロースマイクロフィブリルを合成できる実験系を立てる必要がある。このような直球の試みは当然今までいくつか報告があり、特にここ数年よりレベルの高い実験系が何報か発表されている¹²⁾。しかし、私の分析では、これらの報告はいずれも生化学的にきちんと分析を進めているが、合成産物の解析が不十分であり、酵素活性も十分に高いとはいえず、マイクロフィブリル構造の形成過程の理解やその制御には至っていない。こういった競合グループの論文発表に肝を冷やしつつ、我々の研究グループも研究を進めているが、いまだマイクロフィブリル構造としてセルロースを合成できる実験系の開発には至っていない。しかし失敗から学ぶことは多いはずであり、未成功例からマイクロフィブリル構造形成機構を理解するためのヒントが得られないだろうかという観点で、我々のネガティブデータの例を2つ挙げる。

一つ目は酵素活性の再構成として最も基本的な試験管内系でのセルロース合成について紹介する¹³⁾。このアプローチでは酵素を生物より抽出し、試験管の中で酵素反応を行わせる。できる限りマイルドな条件で酵素を抽出したつもりだったが、合成されたセルロースは高分子量ではあるもののマイクロフィブリルとはならず、塊状の凝集となってしまった。つまりこの実験系では、十分に高い酵素活性をもってグルコースを重合することはできるものの、重合した高分子量のセルロースを繊維として束ねることができなかつた。

そこで一つの考察を行った。セルロース合成酵素は本来生きている細胞の細胞膜に存在する酵素である。それを抽出して試験管の中で反応を行わせること自体に無理があるのではなかろうか。そこでセルロース合成酵素を生きている細胞の中に据え付けて、その上でセルロースを合成させればマイクロフィブリルができるのではなかろうか？ こう考えて、ほとんどセルロースを合成しないとされる大腸菌にセルロース合成酵素を強制的に発現させ、セルロースを合成させることに成功した¹⁴⁾。しかし残念ながら、合成されたセルロースは非天然構造であり、天然活性を持ったセルロース合成酵素の再構成には至らなかった。現在は、酵素が細胞膜上で整然と並ぶことが重要ではないかと考え、酵素を整列させる因子の同定が必要でなかろうかと考えている。

4. おわりに

本稿ではセルロースの構造について、20世紀前半の科学史、特にX線回折および電子顕微鏡と絡めて概説した。そしてセルロースの構造を考えると、セルロース生合成機構は大変精巧な生物機構であることを主張した。この驚くべき生物機構を再現したうえで、セルロースの高次構造を自在に制御できるまでにそのメカニズムを理解したいと考えている。

そして今後、研究を展開していくべきさらに興味深い生物機構は、複数の高分子の混合物である木材細胞壁の生合成である。細胞壁の主成分はセルロース以外に、ヘミセルロース、リグニンという計3種の高分子であり、木材はいわば自然の高分子複合材料である。しかも均一に混じり合った複合材料ではなく、生物が能動的に構造を制御して作りこんだ複合材料である（しかも常温常圧水環境下で合成される）。陸上植物が地上に現れて5億年程度といわれているが、その後現在までの5億年間、樹木は木質細胞壁を放棄することなく生存競争に挑み続けている。材料の見地からすると、木材は地球上において持続可能な高分子複合材料であるといえる。いかにして生物がこんなに優れた複合材料を作るのか、生物学としても材料科学としても大変興味深い研究対象であり、その驚くべき形成機構の解明に直球変化球織り交ぜて挑んでいきたい。

参考文献

- 1) Fisher C.H. Anselm Payen Pioneer in Natural Polymers and Industrial Chemistry. In: *Pioneers in Polymer Science. Chemists and Chemistry*, vol 10. Seymour R.B. (eds), Springer, Dordrecht, 1989, pp47-61
- 2) Herzog R. O. and W. Jancke, *Zeitschrift für Physik*, **3**, 196, 1920
- 3) Meyer K. H. and L. Misch, *Helv. Chim. Acta*, **20**, 232-244, 1937
- 4) Nishikawa S. and S. Ono, *Proc. Tokyo Math. Phys. Soc.*, **7**, 131-138, 1913
- 5) 梶慶輔 高分子, **50**, 468-469, 2001
- 6) ノーベル賞公式サイト https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/ruska-bio.html
- 7) Ruska von H. and M. Kretschmer, *Kolloid-Z.*, **93**, 163-166, 1940
- 8) Williams R. C. and R. W. G. Wyckoff, *J. Appl. Physics*, **17**, 23-33, 1946
- 9) Kinsinger W. G. and C. H. Hock, *Indust. Engineer. Chem.*, **40**, 1711-1716, 1948
- 10) Morgan J. L. W. *et al.*, *Nature* **493**, 181-187, 2013
- 11) 例えばHiraishi M. *et al.*, *Carbohydr. Res.* **344**, 2468-2473, 2009
- 12) Cho S. H. *et al.*, *Biochem. J.* **470**, 195-205, 2014; Purushotham P. *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113**, 11360-11365, 2016; Cho S. H. *et al.*, *Plant Physiol.* **175**, 146-156, 2017
- 13) Hashimoto A. *et al.*, *Carbohydr. Res.* **346**, 2760-2768, 2011; P. A. Penttilä *et al.*, *Carbohydr. Polym.* **136**, 656-666, 2016
- 14) Imai, T. *et al.*, *Biomacromolecules* **15**, 4206-4213, 2014; S.-j. Sun *et al.*, *Carbohydr. Res.* **434**, 99-106, 2016

著者プロフィール



今井友也 (Tomoya Imai)

<略歴> 1995年・京都大学農学部林産工学科卒業／2000年・京都大学大学院農学研究科博士後期課程修了(京都大学博士(農学))／2000~2002年・フランス科学研究庁植物高分子研究所ポスドク／2002~2008年・京都大学大学院理学研究科ポスドク／2008年より京都大学生存圏研究所准教授

<研究テーマと抱負>生物によるモノづくりの様子を手取るように可視化したい。<趣味>野球、山歩き、自転車

レーザーで照らし出す地球の大気環境

矢吹 正教^{1*}

Laser remote sensing for environmental monitoring

Masanori Yabuki^{1*}

概要

空を見上げると、青空や真っ赤な夕焼け、雨上がりに現れる虹、太陽の周りに現れる光の輪など、多くの大気光学現象と出会うことができる。これは、太陽光と大気との相互作用により引き起こされた現象であり、大気を構成する様々な物質の光学特性を反映している。この特徴を利用し、“レーザー”を大気中に照射して人工的に光散乱を起こすと、直接的なアクセスが難しい上空などの大気環境をモニタリングすることができる。本講演では、地球大気環境を形成する大気成分の特徴と、それらを遠隔で計測できるライダー（レーザーレーダー）手法について紹介する。

1. はじめに

空に青い「何か」が浮いているわけでないのに、どうして日中の空は青く見えるのだろうか？それには、太陽の光と、地球を取り巻く大気の関係している。プリズムに太陽光を通すと虹色に分光される。光の色は波長で特徴づけられ、虹の7色を波長の短い順に並べると、紫、藍、青、緑、黄、橙、赤となる。これらの波長の光が、同じ割合で目に入った場合は、人は白色や灰色として認識する。一方、いずれかの波長（色）の光が、強く散乱されたり、もしくは減衰したりすると、特定の色だけが強調して見えるようになる。つまり、青空は波長が短い青色の光が、夕焼けは長波長の赤色の光が、

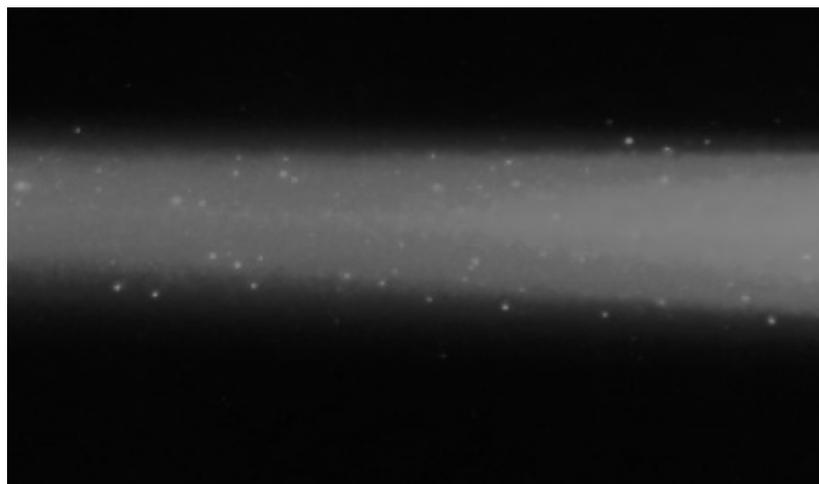


図1: 微粒子の散乱により可視化されたレーザー光（チンダル現象）

¹ 〒611-0011 宇治市五ヶ庄 京都大学生存圏研究所大気圏精測診断分野。

*E-mail: yabuki@rishi.kyoto-u.ac.jp

我々の目に多く届くような大気条件になっている。では、何が光散乱を起こしているのだろうか？暗闇でサーチライトやレーザーを使って光を照射すると、光の通り道が見える（図1）。これは、大気中に浮遊する粒子に光が当たって様々な方向に散乱される様子を捉えたもので、チンダル現象と呼ばれる。可視化された光線を詳しく見ると、散乱の強さが異なる多くの粒子が混在していることに気が付く。このような特性の違いは、粒子の組成、サイズ、形状の違いなどを反映している。

地球の下層大気を構成する主な粒子は、気体とエアロゾル・雲である。これら大気物質による太陽放射や地球からの赤外放射の散乱・吸収等を通じた相互作用は、地球の気候形成に重要な役割を果たしている。また、大気を介した熱輸送や水循環が、豊かな生命を育む安定した地球環境の維持に寄与している。一方で、地球温暖化や極端な気象現象の増加、大気汚染に伴う健康被害など、人類の持続的な発展や健康的な生活を脅かす、大気中で起こる現象も少なくない。そのような大気環境の変動要因を理解し、将来の変動予測を正確に行うためには、大気物質や気象要素を精密計測する技術の高度化が必須となる。ここでは、下層の地球大気を構成する各成分の役割と光学特性、またその散乱・吸収特性を用いた大気計測法であるライダーについて概説する。

2. 大気の構成物質と光学特性

2.1 気体成分

我々は空気の重み（大気圧）の下で過ごしている。標準大気圧に近い標高の低い地表付近において、 1 cm^2 あたり約 1 kg 、 1 m^2 では 10 t に相当する空気の層が上空にはある。空気分子は、高い高度になるほど濃度は低くなるが、3成分で乾燥大気の99.9%以上を占める窒素（78.08%）、酸素（20.95%）、およびアルゴン（0.93%）は、高度80 km付近までほぼ一定の比率で存在している。実大気においては、気象や地球の水循環を考えるうえで欠かせない水蒸気が1-4%の範囲で存在している。空気分子1個の大きさは 1 nm （ $=10^{-9}\text{ m}$ ）以下と、光の波長（380-780 nm）と比べると、非常に小さい。このような粒子の光散乱は、イギリスの科学者 J.W.S.レイリーによって導かれたレイリー散乱理論で説明することができる。レイリー散乱の強さは、波長の4乗に反比例する。赤色と青色の波長の比は2:1であるため、散乱の強さに換算すると1（赤）:16（青）となり、青色のほうが散乱強度は16倍も大きくなる。日中の青空は、このレイリー散乱の特徴を反映している。一方、強く散乱されるということは、それだけ減衰しやすいことを意味する。そのため、太陽光が斜めから入射することで、大気を通過する光路が長くなる夕方は、青色の成分が弱くなり、相対的に波長が長い赤色の成分が強くなる。これが夕焼けとなる。

総体積で見ると微量しか存在しないが、地球大気を考えるうえで欠かせない気体成分もある。例えば、成層圏のオゾン層では紫外光を吸収して熱を放出する反応が起こっている。興味深いことに、この波長帯は、遺伝子の構成物質である DNA を破壊する吸収帯とも良く一致する。つまり、成層圏オゾンは生物にとって有害な紫外線をカットするフィルターの役割を果たしているともいえる。一方で、対流圏のオゾンは、人の健康や植物に悪影響をもたらす大気汚染物質として知られている。また、温室効果ガスで知られる二酸化炭素やメタンは、地表から放射された特定の赤外線を吸収して、地表付近の大気を一定の温度に保つ役割を担っている。この温室効果により、地表付近の大気は約33度も暖められており、地球が氷の惑星となるのを防いでくれている。これらの例からも分かるように、大気と太陽エネルギーに関連した放射との相互作用により、快適な生存環境が作りだされている。但し、それらは、長い年月をかけて地球が獲得してきた、微妙なバランスの上に成り立っている環境であることを忘れてはならない。例えば、中低緯度からのフロン放出が、遠く離れた極域での成層圏オゾン層の破壊を引き起こすなど、予期せぬ形で環境にダメージを与えてしまうことがある。そのため、継続的に大気環境をモニタリングし、その環境変動の兆候を素早く察知し、対策に活かすことは重要である。

2.2 エアロゾル・雲

『エアロゾル(aerosol)』は、「aero (空気の)」と「sol (媒質中に固体または液体が分散しているコロイド系)」を組み合わせた言葉である。すなわち、気体中に浮遊する固体もしくは液体の粒子がエアロゾルの定義となる。必ずしも親しみのある言葉とは言えないが、エアロゾルは私たちの身の回りにたくさん存在している。たとえば、代表格となるタバコの煙をはじめとして、海の波飛沫、土埃、火山の噴煙、車から排出される煤塵、花粉なども、すべてまとめてエアロゾルである¹⁾。大気中に浮遊するエアロゾル濃度は、場所によって大きく異なり、都市域では1 cm³あたり数万個以上になるが、南極のように非常に清浄な地域では100個以下にまで減少する。エアロゾルは、工場や自動車などの人間活動がもとになって排出された『人為起源』のものと、森林や土壌、海水など自然界から放出された『自然起源』のものに大別される(図2参照)。一般的に、燃焼など人工的に排出されたエアロゾルはサイズが小さく、自然起源のエアロゾルのサイズは大きい傾向がある。また、微小粒子ほど体の奥まで入りやすくなるため、健康影響の観点からも重要視されており、2009年にはサイズが2.5 μm (1 μm = 10⁻⁶ m)以下の粒子の重量濃度で定義されるPM_{2.5}について、環境基準が新たに設けられている。

数 nm から約 10 μm にわたる広い粒径範囲を取るエアロゾルの光学特性は、ミー散乱理論²⁾が適用できる。粒径 10-100 nm を最大とする一般的なエアロゾル粒子数濃度の分布(粒径分布)を考えた場合、光の波長領域におけるミー散乱の強度は波長の約1乗に反比例する。レイリー散乱の強さが波長の4乗に反比例することを考えると、エアロゾル粒子の波長に対する強度差は、かなり小さい。そのため、太陽光に対するエアロゾルの散乱では、色ごとの明瞭な違いがあらわれにくくなる(白っぽ

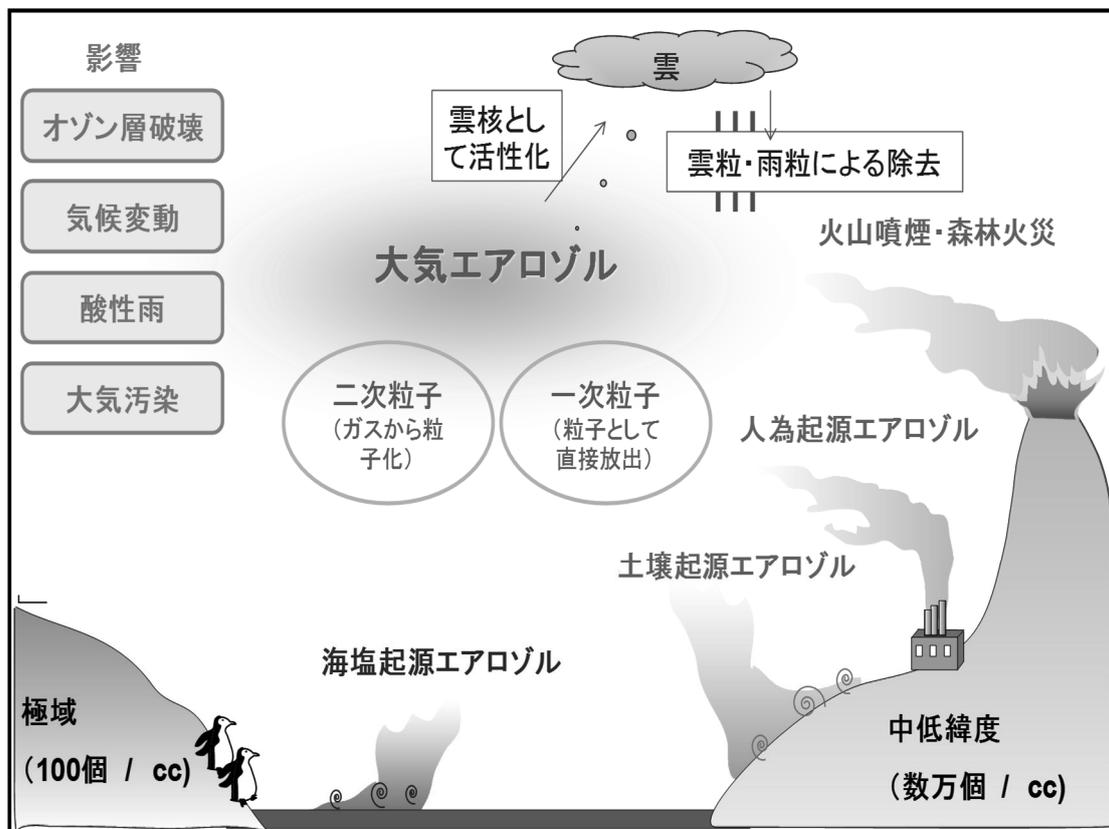


図2: 大気エアロゾルと環境影響

く見える)。この特徴は、2000 m を超えるような標高の高い山で見る青空と、都会で見る青空の色の違いにも反映されている。高山では、透き通った深い青色、空気分子のレイリー散乱による「理想的な青空」となる。一方、大気汚染物質が多く浮遊する都市域で見る空は、空気分子によるレイリー散乱に、エアロゾルによるミー散乱の効果が加わった色となる。つまり、都市域では白みがかった青色となることが多い。さらに、視程に影響を与えるくらいにエアロゾルが多くなると、条件により霧（もや）や霞（かすみ）と呼ばれるようになる。

次に雲を考える。雲は、10-100 μm 以上の水もしくは氷の粒で構成されている。光の波長に比べて、粒子サイズが十分に大きくなると、波長（色）ごとの散乱の強さの差はほとんど見られなくなる。このため、雲の色は白となる。水の粒が集まって数 mm の雨滴の大きさまで成長すると、太陽位置や大気条件によっては水滴の中で光が分光される虹が形成される。また、角柱粒子で構成される氷晶雲は、太陽や月の回りに光の輪を作るハローや、太陽が上下に伸びて柱状に見えるサンピラーなどの特異な大気光学現象を起こす。

ここまで、気体、エアロゾル、雲と別々に扱ってきたが、実大気ではこれらが相互に作用して複雑に繋がっている。例えば、二酸化硫黄、窒素酸化物等のガス状物質として放出された微量気体は、大気中での化学反応により二次的にエアロゾルを生成する。また、それらのエアロゾルは、雲過程を通じて地球の気候変動にも関与している。例えば、水蒸気のみで液滴の雲粒を作ろうとすると、相対湿度で 400% もの過飽和状態が必要となる。一方、硫酸塩などのエアロゾルがあると、100% を少し超え

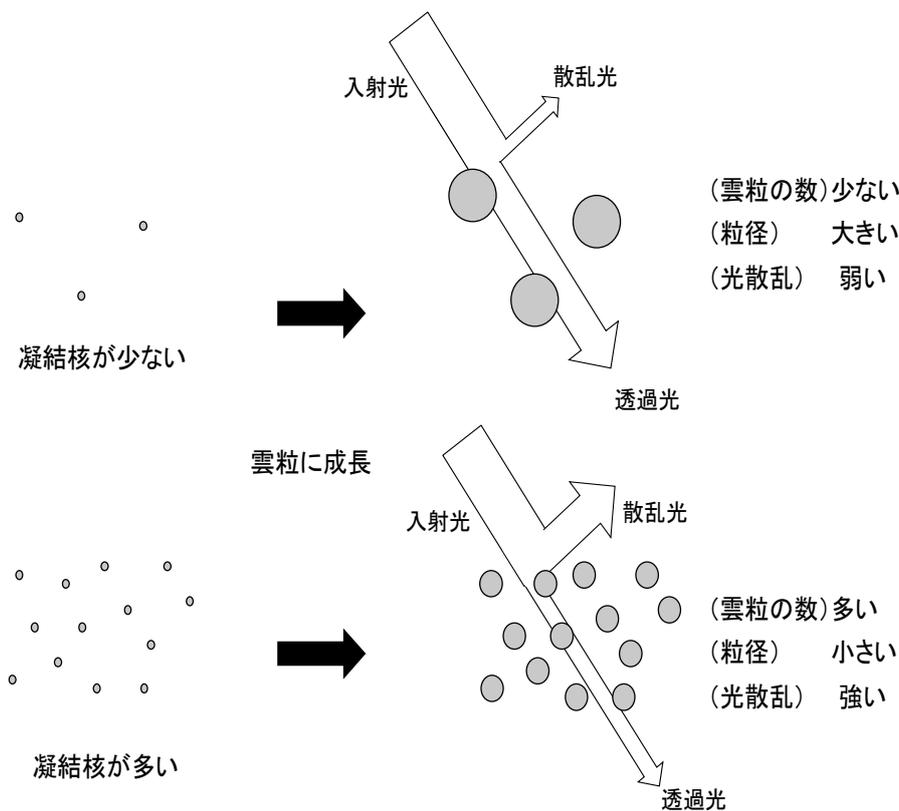


図 3：凝結核の数濃度と雲特性の関係³⁴⁾

るくらいの現実的な過飽和状態で液滴が出来始める。これは、エアロゾルが雲凝結核として作用していることに因る。では、図3に示すように、水蒸気が同じ量しかない閉鎖空間に、個数濃度の異なる雲凝結核として働くエアロゾルを入れるとどうなるだろうか？水蒸気量が限られているため、核となるエアロゾル粒子の濃度が高い時ほど、1個あたりに振り分けられる水蒸気量は少なくなり、結果として生成される雲粒のサイズは小さくなることが想像できる。このように、雲粒径が異なると放射特性はどのように変わるのだろうか？雨と霧の条件下を想像してみる。雨が降っているときは、視程は若干悪くなるものの十分に辺りを見渡せるだけの視界は確保できるが、霧の中では、たちまち視界を奪われて身動きが取れなくなってしまう。この違いは、粒子の大きさと数密度が関係している。同じ雲水量を考えた場合、雲粒や雨粒の粒径範囲では、小さい粒子がたくさん存在するほど可視光に対する散乱が強くなる。そのため、雨粒より1-2桁以上、粒径が小さい霧粒のほうが、より多くの光散乱を起こす。地球の放射収支の観点からは、雲凝結核が増えて粒径の小さな雲粒が増加すると、雲の反射率が大きくなり地表に届く太陽放射が減少する（つまり冷却化に寄与する）。

国際的な専門家をつくる気候変動に関する政府間パネル（IPCC）では、気候に影響を及ぼす因子（温室効果気体やエアロゾルなど）の量が変化した場合の、太陽放射および赤外放射の放射収支の変化の推定値を発表している。IPCCの最新の報告書である第5次評価報告書⁴⁾によると、産業革命から現在に至るまでのエアロゾルに起因した冷却効果は、未だ大きな不確実性があるものの、二酸化炭素による加熱効果の数割を相殺すると評価されている。

3. ライダーによる大気計測

ライダーとは、Light Detection And Rangingの略であり、指向性の良いレーザーを光源とするレーザー（Radio Detection and Ranging）手法である。そのため、レーザーレーザーともよばれる。離れたところから対象物の種類や性質を推定するリモートセンシング機器の一種でもある。大気計測を目的とする一般的なライダーは、光源としてのレーザー、散乱された光を集める望遠鏡、および集光された光の強度または光子数を計測する受光・分光装置で構成される。パルスレーザー光を射出して、その後方散乱光が戻ってくるまでの時間から距離を、散乱光強度や周波数変化から測定対象の分布や移動速度を計測する。測定対象は、エアロゾルや雲、オゾンや二酸化窒素などの微量気体成分、気温・水蒸気・風などの気象要素など多岐にわたる（図4）。時空間的な変動が大きい大気環境をモニタリングするうえで、ライダーは有効な計測手法の一つであるといえよう。

滋賀県にある京都大学生存圏研究所・信楽MU観測所には、レイリー・ミー散乱を計測する多波長偏光ライダーが設置されている。このライダーシステムにより、数メートルおきのエアロゾル後方散乱信号を、高度約1km以下では数秒で、10km以下では1分程度で取得することができる。何故、多波長なのかというと、2章で述べたように、粒子特性によって散乱される光の波長（色）ごとの強度が変化する特徴を計測に利用するためである。人工的に光の波長を制御したレーザー光を何種類か使用して、その波長ごとの散乱特性の違いを検出すると、粒子サイズなどの情報を抽出できるようになる。また、粒子にレーザーが入射した際に起こる散乱光の偏光の変化は、粒子の形状を反映している。そのため、多波長と偏光を組み合わせたライダーは、エアロゾル成分や雲相（水雲・氷晶雲・混合相雲）の推定に繋がる情報の抽出に広く利用されている。また、レーザーの入射波長と散乱波長が異なる水蒸気分子や窒素分子のラマン散乱を検出すると、水蒸気濃度や気温の空間分布の計測が可能となる。これら物質の空間的な広がりを把握するために、ライダーの観測視野の方向を自動制御できる走査型ライダーも開発されている（図5）。

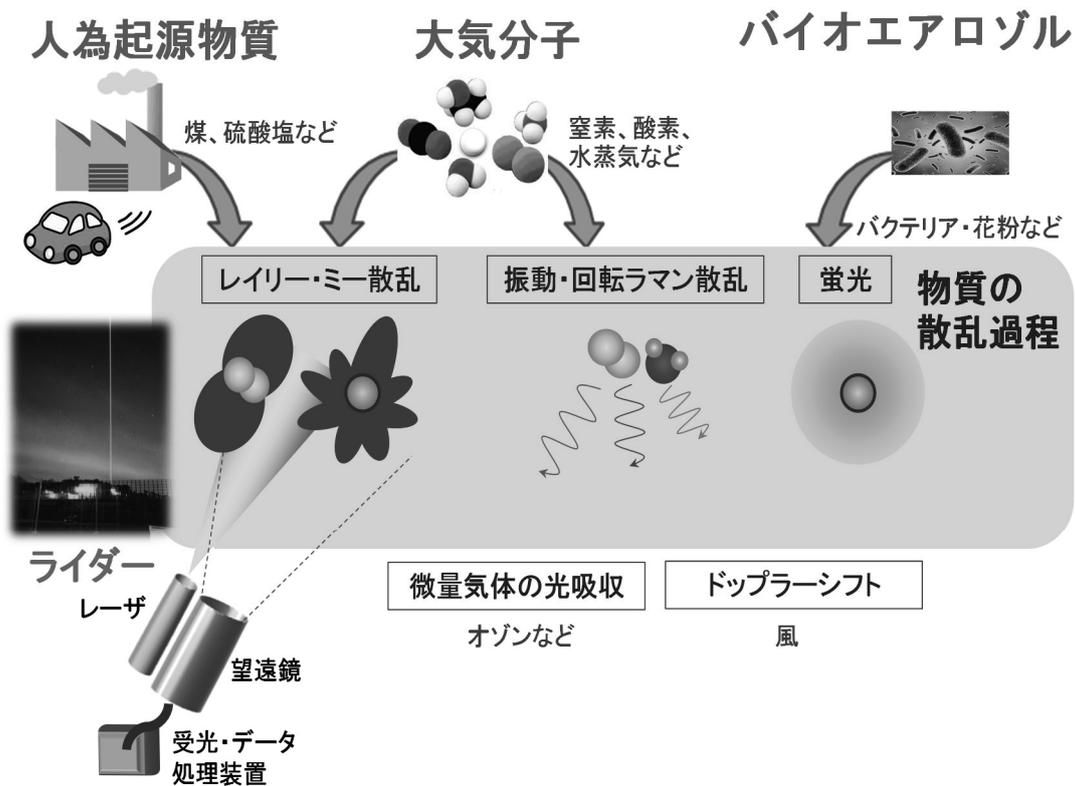


図4：ライダーの計測対象となる大気成分と、光と物質の相互作用

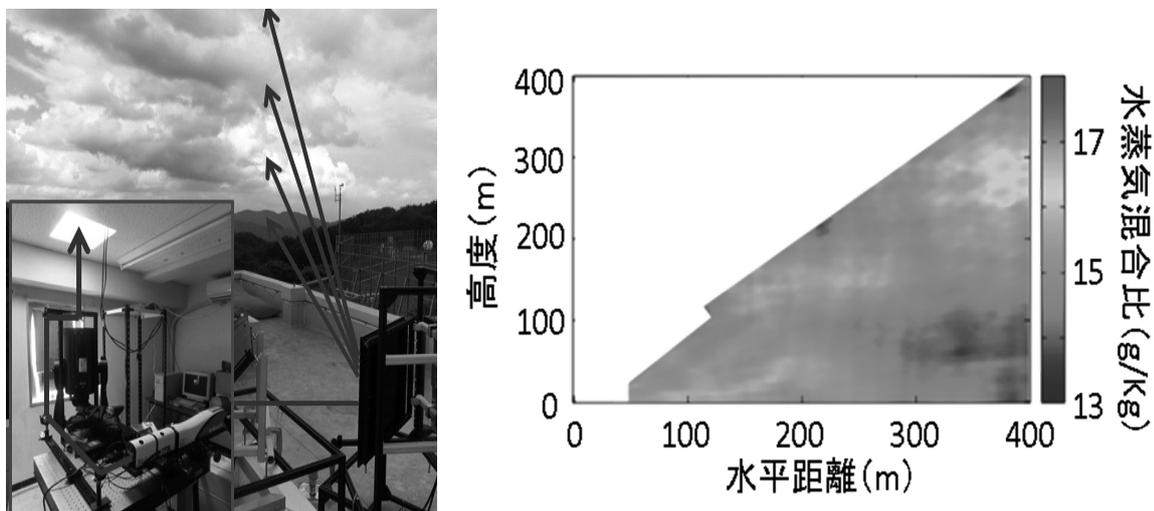


図5：（左）走査型水蒸気ラマンライダーシステムの外観⁵⁾、（右）ライダーで取得された水蒸気混合比の鉛直断面構（信楽MU観測所、2012年8月28日22:17 JST）

一方、オゾンのような微量気体は、窒素分子や酸素分子に比べて非常に少ないため、その散乱の計測のみから濃度を求めることはできない。そこで、特定の光の波長のみを吸収する微量気体の特性を計測に利用する。例えば、オゾンは波長 250 nm を中心とする紫外域で強い吸収を示す。効率良く光を吸収する波長と、吸収しない波長の 2 波長の光源を用いて同時に信号を取得し、その差分を取ると、オゾンによる光吸収の情報が抽出できる。分子 1 個あたりの光吸収（吸収断面積）は理論的に求まるため、それらの情報からオゾン濃度の分布を推定できるようになる。

ここまで読むとライダーは万能のように思えるが、実際には原理上の制限がある。まず、光を用いているため、大きく散乱するものがあるとその先が見えない。つまり、光学的に厚い雲があると、その先が計測できなくなる。さらに太陽光がノイズ源となるため、日中の観測精度が落ちるという課題もある。そのため、最近では、太陽光の影響が少ない紫外領域や近赤外域を光源とするライダーも多く開発されている。また、得られた信号からエアロゾルの情報のみを抽出しようとする、空気分子の散乱に埋もれない程度の粒子による散乱強度が必要となる。一般的に、ライダーで検出できる粒子サイズは、有意な光散乱を示すサブミクロン以上（0.1 μm 以上）と言われており、それ以下のナノ粒子サイズの定量的な計測は難しい。そこで、ライダーだけでなく、係留気球、観測タワー、孤立峰をプラットフォームとして利用した直接計測や、雲中まで計測できるレーダー・ソーダーなどの計測手法を組み合わせ合わせた複合観測から、大気微量物質の動態や気象要素の空間変動を統合的に把握するための取り組みが進められている。

4. おわりに

地球上では、光と大気の相互作用により様々な大気光学現象をみることができる。これらは、大気中に浮遊する微粒子の数・大きさ・形状・物質の種類や、その空間分布状態を反映したものである。古くは、身のまわりの空模様や自然の変化を観察して、天気や環境の変動を予想する観測法である観天望気に、この光学現象が用いられてきた。現在では、それらを直接観測が難しい高層の大気環境を知るための光学計測に応用するようになったが、その本質は変わらない。今後も、丁寧に地球大気環境の変化を精密かつ多角的・長期的に見て、生存圏の他の領域をふくむ広い視野で診断していく必要があると考える。

参考文献

- 1) 笠原三紀夫, 東野 達 監修, “大気と微粒子の話：エアロゾルと地球環境”, 京都大学学術出版会, 2008.
- 2) Van de Hulst, H.C.: *Light scattering by small particles*, pp. 114-171, Dover, New York, 1981.
- 3) 日本エアロゾル学会（畠山史郎・三浦和彦 編著）, “みんなが知りたいPM_{2.5}の疑問25”, 成山堂書店, 2014.
- 4) IPCC: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 2013.
- 5) Yabuki, M., M. Matsuda, T. Nakamura, T. Hayashi and T. Tsuda, A scanning Raman lidar for observing the spatio-temporal distribution of water vapor, *J. Atmos. and Solar-Terres. Phys.*, 150, 21-30, 2016.

著者プロフィール



矢吹 正教 (Masanori Yabuki)

<略歴> 2003年 千葉大学大学院自然科学研究科博士後期課程修了(博士(理))
/ 同年 国立極地研究所研究員 / 2005年 日本学術振興会特別研究員(第47次
南極地域観測隊越冬隊) / 2008年 千葉大学環境リモートセンシング研究センタ
ー協力研究員 / 2009年 東京大学宇宙線研究所特任研究員 / 2010年 京都大学
生存圏研究所特定研究員 / 2011年 京都大学生存圏研究所助教、現在に至る。
<研究テーマ> 大気観測のための光学計測技術の開発、および大気エアロゾルに
関する観測的研究。<趣味> 七味唐辛子の調合。

