

論文審査の結果の要旨

氏名 谷本 浩志

大気中のPAN (peroxyacetyl nitrate) は窒素酸化物の共存下、非メタン炭化水素の酸化過程においてオゾンと共に生成する光化学オキシダントの一種である。本研究では、ガスクロマトグラフ/負イオン化学イオン化質量分析法を用いた大気中PAN測定装置を開発し、自動化した装置を北海道利尻島の地上観測ステーションに持ち込んで、長期にわたる濃度観測を行い、その観測結果を解析して、観測された季節変化や気塊の化学的特徴について考察している。また、モデルから予測される濃度変動と比較することにより、季節変化を与える要因について輸送過程と化学過程の面から議論している。

本論文は全7章からなり、第1章では研究の背景、世界の現状、研究の目的などが記述されている。

第2章では実験方法が記述されている。ガスクロマトグラフ/負イオン化学イオン化質量分析法を用いた大気中PANの高感度・高選択的な測定手法を開発した(検出下限は2 pptv。イソプロピルナイトレートの干渉を完全に回避し、時間分解能は4分)。実大気の連続測定に向けたキャラクターゼーションを行った結果、大気中に存在する微量成分の干渉がないことを長所として、感度変化が著しいことを短所として認めた。さらにオンサイト(現場)で校正可能な自動測定・校正システムを製作した。その結果、これまで不可能であった、アジアのリモート地域でのPANの野外観測を可能にした。

第3章では、ユーラシア大陸性清浄大気の観測を目的として、北海道利尻島においてオゾンとCOの連続観測を3年間にわたって行った。概して、北半球中高緯度の大陸性リモート地域における特徴的な季節変化(オゾンに春季極大・夏季極小)が観測された。しかし、1998年の夏から秋にかけてCOに予期せぬ増大が観測された。この原因を衛星画像と後方流跡線解析で解析したところ、この時期に頻発した極東シベリアの森林火災が原因であることを見出し、シベリアの森林火災が北部太平洋のCO収支に与える影響を指摘した。

第4章では、開発した装置を北海道利尻島に持ちこんで、アジア地域で初めてのPANの長期観測データを得た。その他、NO_x, HNO₃, NMHCsなど、オゾン化学に大切な成分の測定も平行して行った。短期的濃度変動についてはオゾンとPANに見られた濃度変動の原因が同一(冬は輸送過程、夏は局地的な化学過程)であることを見出

した。後方流跡線解析を用いて、東アジアにおける大気の化学的・気候的特性をオゾンと反応性窒素酸化物の観点から明らかにした。特に4月に観測された特徴的なPANの極大は、活発になっていく光化学と低い気温により、発生源付近で生成したPANがリモート地域まで輸送されやすいためであることを見出した。一方、オゾンは春よりも夏にその濃度増加が著しく、光化学生成自体は夏に極大となっていること、PANとは寿命を決める要因が異なるため、極大となる季節に差が見られることを明らかにした。東アジアにおけるPAN以外の類似化合物 (PPN, MPAN, PiBN, PnBN) の濃度レベルと特性を明らかにした。

第5章では、3次元化学輸送モデルを用いてPANのバックグラウンド季節変化を与える要因を考察した。その結果、冬季のリモート地域で起こる正味の光化学的生成と長い寿命がPANの春季極大をもたらしていることが分かった。最近のモデル研究から、春季のオゾン極大は、リモート地域で起こる光化学ではなく、発生源付近で生成したオゾンが輸送されてきた結果であることが示唆されていることを考慮すると、これまで、その類似性から、オゾンとPANの春季極大は同一の原因であると考えられてきたが、両者の原因が異なる可能性が指摘された。

第6章ではこれまで報告されていないPAN型化合物である、パーオキシアクリロイルナイトレート (APAN) が大気中に存在することを初めて見出した。その発生源にはまず人為起源 (産業活動や車) が考えられたが、東京のみならず利尻島においても観測期間中1/3にわたって検出限界以上であった。前駆体となる1,3-butadieneや芳香族は利尻では濃度が低い、もしくは相関関係がないため、前駆体とはなっていないことが示唆された。一方、一年を通じて低分子アルケン (特にエチレン) と良い相関関係が見出され、APAN前駆体の発生源がエチレンの発生源と関係がある可能性が指摘された。APAN前駆体の発生源として、(1) 極東シベリアの都市からの排出、(2) 極東シベリアの森林火災、(3) 利尻島沿岸の海からの前駆体 (測定していない重いアルケン・アクロレイン) の放出が考えられた。

第7章で、結論と将来展望が述べられている。

なお、第2章で述べられている「ガスクロマトグラフ/負イオン化学イオン化質量分析法を用いた大気中PANの高感度・高選択的な測定手法」と、第3章で述べられている「シベリアの森林火災が北部太平洋のCO収支に与える影響」については、廣川 淳、梶井克純、秋元 肇 らとの共著論文として発表されているが、論文提出者が主体となって開発、観測を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断される。その他の章の研究に関しても、同様である。

したがって、博士 (理学) の学位を授与できると認める。