

論文審査の結果の要旨

氏名 定永 靖宗

近年、夜間の中緯度大気における塩素分子 Cl_2 の観測例が報告され、対流圏の化学反応におけるその重要性の認識が高まってきているが、その発生源についてはほとんど知見がなく、特に夜間の発生源についての報告はない。

本研究では、 Fe^{3+} のような遷移金属イオンを含む海塩粒子表面での不均一反応によりハロゲン分子の放出が促進される可能性について検討した。実験室で Fe^{3+} を添加した海塩粒子とオゾンとの反応について調べ、その反応において光を伴わない条件下でも Cl_2 が生成することを見出し、夜間における Cl_2 の発生源の説明を試みた。

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章では実験装置について記述されている。実験はオゾンの海塩試料への衝突あたりの反応確率（取込係数）およびその反応による生成ガス（ Cl_2 、 Br_2 、 BrCl ）の収率を求めることを目的として、四重極質量分析計を備えたクヌーセンセルリアクターを用いて行なった。装置は反応ガスの導入部、圧力が分子流領域に保たれている反応槽、四重極質量分析計を備えた分析室によって構成されている。反応ガスであるオゾンはガス導入部からキャピラリーを通じて反応槽へと導入される。海塩試料は反応槽下部に置かれ、プランジャーを上下させることによりオゾンとの反応が制御される。オゾンおよび反応により生成したガスはオリフィスを通じて分析部へと導入され、四重極質量分析計により検出される。分析室前段には回転式チョッパーが設けられており、ロックイン増幅を用いることにより分析室内の残存ガスの寄与が取り除かれる。

第3章では実験試料の調製について述べられている。 Fe^{3+} の入った海塩試料は、 FeCl_3 および NaCl 、 NaBr または合成海塩（Instant Ocean； $\text{Br}^-/\text{Cl}^- = 0.15 \text{ mol}\%$ ）を蒸留水（硫酸酸性： $\text{pH} \sim 4$ ）に溶解させ、その溶液を蒸発させることにより得られた固体を乳鉢により直径 $10 - 100 \mu\text{m}$ 程度の大きさに粉碎して実験した。

第4章では、 Fe^{3+} を含む海塩とオゾンとの反応による Cl_2 の生成についての結果が示されている。 Cl_2 の生成がガス成分と試料表面に存在する吸着水との気・液反応によって進行することが示され、吸着水量の多い領域において Cl_2 の収率がほぼ一定

となった。海洋境界層は一般的に湿度が高く、海塩粒子は潮解した液滴状で存在していると考えられることから、本実験で得られたデータが海洋境界層の条件に適用できると考えられた。 Cl_2 収率は、 Fe/Na 重量比が1.0%以上ではほぼ一定となった。取込係数の値は Fe/Na 重量比が0.1–2.0%の範囲ではほぼ一定であり、得られた取込係数を不均一反応における気・液反応モデルに組み込み、速度定数を算出した。その結果、本研究での反応が気・液界面上において進行していることが示唆された。

一方、エアロゾル中に存在する他の金属イオン (Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+}) を含む NaCl とオゾンの反応では、 Cl_2 の生成はほとんど見られなかった。

第5章では、海塩粒子に0.15%含まれる Br^- の影響について調べた。 Fe^{3+} を含む合成海塩とオゾンとの反応では Cl_2 の生成は見られず、代わりに Br_2 の放出が見出され、 Br^- が原因であると考えられた。一方、海塩粒子中の Br^- は海水のそれと比べて欠乏していることが観測等で知られており、 Br^- が欠乏した状況で Cl_2 の生成が期待された。オゾンと Fe^{3+} および Br^- を含む NaCl との不均一反応における Cl_2 、 Br_2 、 BrCl の各収率は、 Br^-/Cl^- モル比が海水組成比であるときには Br_2 の生成が支配的であるが、 Br^- の存在量が減少するにつれて Cl_2 の収率が増大することを見出した。 BrCl の収率については Br^-/Cl^- 比依存性は見られなかった。

第6章では、実験で得られた取込係数および収率の値をもとに、 Fe^{3+} および Br^- を含む NaCl とオゾンとの反応について、海洋境界層における影響の見積もりを試みた。その結果は、 Cl_2 、 Br_2 、 BrCl の放出の分配が、海塩粒子中の Br^- の量によって大きく影響されることを示した。また、以前の観測において推定された大気中の Cl_2 の生成速度を説明でき、海塩粒子中の Fe^{3+} の存在が対流圏における Cl_2 の生成に重要な要素となっている可能性が示唆された。海塩粒子と土壌粒子などエアロゾル同士の内部混合によって生成する Fe^{3+} を含む海塩粒子と O_3 との反応が、対流圏における Cl_2 の重要な発生源になる可能性を明らかにした。エアロゾルの内部混合を想定した不均一反応の研究は本研究が初めてであり、この結果は大気中の化学反応において、内部混合された粒子での不均一反応の重要性も示している。

第7章で、結論と将来展望が述べられている。

なお、本論文の第2～4章の概要は、廣川 淳および秋元 肇との共著論文として既に印刷公表されているが、論文提出者が主体となって開発、実験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。