

論文審査の結果の要旨

氏名 平 林 幹 啓

本研究は、大気中粒子状物質(エアロゾル)の大気中における動態解明や影響評価のため、および動態解明に必要な発生源の特性を明らかにするために、元素の同位体比および化学形態に着目し、実大気の調査観測から発生源に関する知見を得るための分析手法の開発を行ったものである。本論文は、以下の4章からなる。

第1章では、本研究の背景および目的が述べられている。大気中粒子状物質の植物への影響評価についての検討結果が述べられるとともに、大気中粒子状物質の発生源推定の必要性について論じられている。

第2章では、放射性炭素同位体比に基づく大気中粒子状物質中炭素成分の由来に関する検討結果が述べられている。放射性炭素同位体(^{14}C)をバイオマス起源の炭素のトレーサーとして利用し、大気中粒子状物質に含まれる ^{14}C 濃度からバイオマス起源と化石燃料起源の炭素の割合の算出を試みている。移動発生源(自動車交通等)の寄与が大きいと思われる川崎市内の産業道路交差点にて採取した試料では、現代炭素の割合(percent modern carbon: pMC)の値が非常に小さく、つまり沿道において化石燃料起源の粒子の割合が大きいことが実際に示された。また、 ^{14}C の測定からさらに詳しい発生源に関する情報を得るために、元素状炭素(EC)と有機炭素(OC)を分離して炭素同位体の分析を行い、それぞれの pMC を求める方法の開発を行っている。生物起源と化石燃料起源の炭素成分が混在すると考えられる、つくば市で採取した試料を用いて検討を行った結果、熱分離による試料の前処理を 800°C で行うことにより、熱分離したあとの残渣には OC が含まれないことが示された。この方法を放射性炭素同位体比測定に応用するために、多くの試料の OC/EC 分離の前処理を可能とする加熱分離装置を作成している。これにより、全炭素(TC)と EC それぞれの ^{14}C の測定と OC と EC の熱分離分析を組み合わせることにより、バイオマス起源の OC 成分、バイオマス起源の EC 成分、化石燃料起源の OC 成分および化石燃料起源の EC 成分それぞれの存在量を求めることが可能になった。これまでは、小型焼却炉等による紙や生ゴミの燃焼などに由来する粒子の寄与率を、発生源から離れた観測地点の観測か

ら算出することは困難であった。本研究で有効性が示された OC と EC の熱分離を組み合わせた pMC 測定により、バイオマス起源の OC 成分と、人為由来であるバイオマス起源の EC 成分の寄与率をそれぞれ求めることが可能になったことは特筆すべきことである。

第 3 章では、放射光を用いた X 線吸収微細構造(XAFS)法と partial least-squares (PLS) 法を組み合わせた方法を大気中粒子状物質に適用し、そこに含まれる鉄の化学形態の分析を行っている。放射光を用いることによって、微量の大気中粒子状物質でも高感度に XAFS スペクトルが得られ、化学種ごとの存在比が求められることを明らかにしている。このうち鉄含有量の多い試料については、 ^{57}Fe メスバウアー分光法でも測定可能であり、その化学種別定量結果とよく一致することが確かめられた。放射光を用いた XAFS 法は、メスバウアー分光法と異なり対象元素(核種)に殆ど制限が無く、高感度であることから、Fe 以外の元素にも適用可能である。そこで Zn などの元素に適用することにより、それぞれの化学形態に関して有用な知見を得ている。また、自動車排出粒子、焼却灰、土壌等の異なる発生源の粒子に XAFS 法を適用することにより、発生源によって大気中粒子状物質に含まれる元素の化学形態が異なることを明らかにしている。一般に大気中には各種発生源からの粒子が混在している。つまり、フィルター等で採取される粒子状物質の XAFS スペクトルは、さまざまな発生源の粒子のスペクトルの重ね合わせであると考えられ、XAFS 法に PLS 法を組み合わせた定量的な手法を、大気中粒子試料と発生源別の試料に適用することにより、発生源別の寄与率の推定が行い得ることが初めて示された。

第 4 章では、本研究の成果が総括されている。本研究で開発した大気中粒子状物質の分析手法を用いることにより、これまでは得ることができなかった、発生源別寄与の推定に有用な大気中物質の炭素成分の由来および元素の由来に関する情報を得ることが可能になった。本研究で開発された手法は、特に環境分析化学の分野に資するところが大きいものと判断される。

なお、本論文第 1 章の一部は、尾崎卓郎・松尾基之との共同研究、また、第 3 章の主要部分は松尾基之との共同研究であるが、論文提出者が主体となって分析及び検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断される。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。