

論文審査の結果の要旨

氏名 中村篤博

本論文は全4章からなる。第1章は序章であり、研究の背景と本研究の位置づけが述べられている。第2章には観測と分析の手法が記述されている。第3章には大気粒子状物質（エアロゾル）の観測結果のうち、イオン成分の粒径による違い、季節による違い、海域による違いなどが示され、それらの解釈が大陸からの輸送経路や気象場の違いとともに議論されている。最後の第4章では水溶性有機態窒素、および、アミノ酸に関する観測結果が示され、無機態窒素との比較が定量的になされている。それをもとに東アジア地域における窒素循環に関する考察がなされ、同研究分野の新たな展開の方向性が示されている。

大気環境の悪化が懸念される東アジア地域において、人為起源の窒素酸化物の影響把握のためには、無機態と有機体を合わせた全窒素量の測定の必要がある。このうち有機態窒素については、その重要性が指摘され続けていながら、測定の技術的困難さなどからこれまでほとんど研究実績がない。本研究は、この有機態窒素を東アジア近海において初めて観測し、この地域における窒素循環に関わる議論をこれまでよりも総合的に展開したものである。また、有機態窒素を構成するアミノ酸について、従来の状態別分析法を大気エアロゾル試料に適用する方法が、汚染質の発生源を同定する手法としての可能性を持つものであることを示したものである。

以下、具体的に得られた知見や、それらの意義について記す。

本研究では、2002年9月から2004年3月までに行われた3回の研究航海によって、日本周辺海域、東シナ海、及び、北太平洋外洋域において、大陸から輸送される鉍物粒子や人為起源物質の主な化学成分である窒素化合物、硫酸塩、炭素化合物、さらに海洋生物起源の硫黄化合物であるメタンサルホン酸について計測を行ったものである。

秋季の東シナ海において、産業活動が活発な都市域に匹敵する高濃度の硫酸塩粒子が観測された。このことから、人為起源物質の排出量が増加する冬季から春季だけではなく、秋季においても、東アジアからの汚染大気の影響を強く受けていることを明らかにした。一方、硝酸塩粒子は、都市域と比較して低濃度を示していた。これは、硫酸塩粒子が主に微小領域に存在していたのに対し、硝酸塩粒子は主に粗大領域に存在していたため、大陸から海洋への輸送過程でより速く大気から除去されていたことや、硫酸塩粒子は輸送過程の間にガス状物質から新に生成されていたためであろうと解釈されている。

元素状炭素粒子と硫酸塩粒子、および、元素状炭素粒子と有機炭素粒子の観測結果の比

較からは、大陸起源物質が長距離輸送される際、化学成分によるエアロゾルの除去過程に違いがあることや、エアロゾル中の化学的特徴が変化していることを、これまでの研究以上に定量的に示しており、その意義は大きいと評価される。

硫酸塩粒子と元素状炭素粒子の濃度の関係については、春季が秋季の約半分であったが、硝酸塩粒子については、春季は秋季にほぼ匹敵する濃度を示していた。この解釈について、硝酸塩粒子の乖離反応の温度依存性を指摘し、その証拠となる解析結果を示したことは、これまでにない新たな研究成果であるといえる。

大気から東シナ海への乾性沈着による窒素化合物（硝酸塩、アンモニウム塩）のフラックスの見積もりでは、物質の大気中濃度の大小と乾性沈着量が必ずしも対応しておらず、粒子の大きさに依存した沈降速度の評価が重要であることを示した。その上で、これまで東シナ海への窒素化合物の供給源として最も重要とされてきた長江からの流入量と大気からのフラックスの比較を行い、大気から東シナ海へ運ばれるアンモニウム塩、硝酸塩の量が、長江からの流入量に匹敵し、大気が海洋への栄養素の重要な供給経路であることを示唆された。これは、今後の海洋生物活動を考える上で、大気輸送の重要性をあらためて示すものであると言える。

水溶性有機態窒素の日本周辺海域及び東シナ海の秋季、春季、外洋域において初めて測定した。その結果は、外洋域における水溶性有機態窒素濃度は日本周辺海域及び東シナ海と比較して全体的に一桁少ないというものであり、有機態窒素の振る舞いが、無機態窒素のそれとほぼ同じであり、水溶性有機態窒素も陸に主な発生源を持ち、大気から除去されながら輸送されていることを示すものである。また、全窒素に対する割合は、地域、季節により平均 10~22%といった値であることを示した。これらの結果は、水溶性有機態窒素が東アジアの大陸の影響を受ける海域で窒素化合物としての重要性なものであることを示すものであり、その意義は大きい。

水溶性有機態窒素の起源については、エアロゾル中の人為起源窒素化合物であるアンモニウム塩と水溶性有機態窒素の相関が高かったことから、水溶性有機態窒素の主な発生源は、人為起源であることが示唆されている。また、黄砂現象時には、水溶性有機態窒素が微小、粗大の両粒径領域に存在していたことから、ガス状有機態窒素の鉱物粒子や海塩粒子への吸着反応により、粗大粒子領域に有機態窒素が生成した可能性も示されている。窒素循環を考える上で水溶性有機態窒素が重要であることを示した結果である。

有機態窒素の重要な構成要素であるアミノ酸について、全アミノ酸（遊離態＋結合態）の水溶性有機態窒素に対する存在比率が解析された。その結果、日本周辺海域及び東シナ海の秋季、春季、外洋域でそれぞれ平均約 4.0%、7.6%、9.7%という値であり、人為起源物質の影響の最も大きかった秋季にその割合は小さいという結果であった。同時に、汚染質

の発生源により、気塊中のアミノ酸比率が異なることから、観測された大気中アミノ酸組成比から、それらの発生源を同定することの可能性を示しており、大気環境研究におけるアミノ酸分析の新たな展開の方向性を示すものとして、その意義を評価することができる。

以上のように、本研究は東アジア地域における大気環境、特に窒素化合物の循環に関して新たな知見をもたらしたものであり、その意義は高いと評価できる。

なお、本論文第2章に示された観測、および、それらの解析結果である第3章、第4章の一部は、植松光夫氏、松本潔氏、成田祥氏、服部裕史氏、小川浩史氏、Maripi Dileep Kumar氏との共同研究であるが、論文提出者が主体となって分析および解析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する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できるものと認める。