

論文審査の結果の要旨

氏名 青木伸行

本論文は、全8章からなる。第一章は、イントロダクションとして、研究対象とした大気中 CF_4 の発生源や近年の動向について記述してある。化学的にきわめて安定で、大気中において全く消滅過程がなく5万年ときわめて長い寿命を持つ四フッ化炭素 (CF_4) は、強力な地球温暖化ガスであり、アルミニウム製錬過程および半導体エッチングガスとしての使用によって、近年大気中濃度が増加しており、地球温暖化防止京都議定書 (1997年) によって新たな規制対象物質に加えられた。しかし、その大気中濃度測定はきわめて困難であり、これまで精度の高い観測が行われていない。

このため、第二章では、新たに装置を製作して、 CF_4 の大気中濃度高精度測定法を開発した経緯と結果を記述している。測定の妨害となる大気主成分を除去した後、GC/MS に導入した。まず大気の主成分である窒素、酸素、アルゴンを十分に除去できる濃縮装置を開発し、測定試料量を1/10に削減することには成功した。他機関による測定結果よりは優れていたが、それでも、大気中の動向を調べるには測定精度が十分ではなかった。そこで、さらに CF_4 の測定の妨害成分となる大気中成分を調べたところ、クリプトン (Kr) が CF_4 にきわめて近い挙動を示し、GC カラムからほぼ同じ時間に溶出することが明らかになった。希ガスである Kr は不活性な性質を持ち、極性も無く、物理的性質が CF_4 に似ており、 CF_4 と完全に分離することが非常に難しい。逆に、性質が類似したこの Kr を利用して CF_4 測定の不安定さを補正することを試みた。

同一試料を繰り返し測定して CF_4 と Kr、および CF_4/Kr 比の変動を詳細に調べると、 CF_4 と Kr のピークが不安定に変動しても CF_4/Kr のピーク比はほとんど変化せず一定の値を示した。また大気中において Kr にはその濃度を変動させる放出源および消滅過程が無いことから、全地球上で均一に分布し、かつ濃度変動も同位体比変動もないと考えられている。したがって試料中の CF_4/Kr 比と、 CF_4/Kr 濃度比の明らかな標準試料の CF_4/Kr 比の測定から、大気中の CF_4 濃度が、以下のように正確に求められることを示した。

$$\text{大気中 } \text{CF}_4 \text{ 濃度} = (\text{大気試料の } \text{CF}_4/\text{Kr} \text{ ピーク比}) / (\text{標準試料の } \text{CF}_4/\text{Kr} \text{ ピーク比}) \\ \times (\text{標準試料の } \text{CF}_4/\text{Kr} \text{ 濃度比}) \times (\text{大気中 Kr 濃度})$$

この標準試料中の CF_4 と Kr の濃度比は1%以下の誤差で調製されており、大気中 Kr 濃度の絶対値が CF_4 の定量の確度に大きな影響を及ぼす。

当初、大気中 Kr 濃度として 1.14 ppmv の文献値を採用したが、従来法で求めた CF_4 の濃度値との間に数%の違いが見られた。この相違について詳細に検討した結果、50年前の古いデータが引用されている Kr 濃度の文献値が正しくない可能性が示唆された。

したがって、第三章では、従来、見直しされることのなかった大気中の Kr 濃度を、大気分析装置を設定し直し、いくつかの標準試料を調製して、各種大気試料を分析した。その結果、大気中の Kr 濃度は、従来の文献値より4%程度低い 1.099 ppmv であることを

示した。これは、各種のデータブックや便覧に広く引用されている古い文献値が全面的に改定される画期的なデータであり、その意義は大きい。

第四章では、測定に使用した各種大気試料の採取方法について記してある。対流圏試料は、真空排気した容器に大気圧まで空気を導入するグラブサンプリング法で北海道および南極昭和基地で採取した。成層圏大気試料は、液体ヘリウムによって空気を固化するクライオジェニックサンプリング法によって日本三陸、スウェーデン・キルナ、南極昭和基地等で採取された。

第五章では、過去20年以上にわたって巻出研究室で採取され保存されている対流圏大気試料を新たに開発した CF_4/Kr 比法を用いて分析し、南北両半球中における長期の大気中 CF_4 濃度変動を高精度高確度で詳細に明らかにした。対流圏において南北両半球とも年々増加傾向にあるが、近年その増加傾向が20年前に比べ緩和していることが明らかになった。これまで精度の悪さから検出できなかった南北両半球の濃度差も初めて明らかにした。対流圏濃度変動から年間放出量を算出することも、これまでの測定精度では困難であったが、新たな方法で詳細な濃度変動が得られたことから、 CF_4 の年間放出量を計算し、統計資料に基づいた推定放出量との比較も行った。 CF_4 の年間放出量は年々減少傾向にあり、推定放出量ともよく一致することを明らかにした。

第六章では、これまでに東北大学や宇宙科学研究所と共同で採取されて保存されている日本の三陸上空、スウェーデン・キルナ、南極昭和基地上空での成層圏大気試料の分析から、多くの化合物の高度分布および経年変化を得て、大気の循環および大気中成分の挙動について解析した。 CF_4 は三陸上空において混合比が高度 20-23 km で急激に減少し、それ以上の高度ではほとんど均一な混合比を示した。成層圏において消滅過程の無い CF_4 の高度分布は対流圏から成層圏への大気の輸送過程のみに支配されるため、このような混合比の減少は各高度における大気の輸送速度の差を示していると考えられる。成層圏における CF_4 の高度分布と対流圏濃度の経年変動の比較により、成層圏大気の高高度における滞留時間 (Age) を求めた。成層圏滞留時間は、22 km までで4年と長くなり、それ以上の高度ではあまり変動が見られなかった。この変動の少ない 23-35 km の成層圏滞留時間を平均した値は 4.3 年となった。

第七章では、前章で求められた成層圏における大気の Age を利用して、成層圏オゾン層破壊物質であるハロカーボン類が大気中において分解される挙動を解析した。

第八章は、研究全体の成果をまとめている。

なお、本論文における新分析法は指導教官の示唆に基づくものであるが、装置の製作から測定および解析は、論文提出者が主体となって行ったものであり、論文提出者の寄与が十分である。

したがって、博士 (理学) の学位を授与できると認める。