

# 論文審査の結果の要旨

氏名 桧垣正吾

本論文は、全6章からなる。

第1章は、イントロダクションとして、本研究の目的と、そのバックグラウンドが述べられている。地球温暖化をもたらす温室効果ガスであり大気中微量気体成分の一つである大気中メタン濃度の太古までの経年変動は、南極などの氷床コアから取り出された氷試料に気泡として閉じこめられた太古の大気を取り出して濃度測定が行われている。しかし、凍結氷床コア試料のミリングカッターなどによる粉砕法では、ステンレススチール(SS)の衝撃・変形等によりメタンの汚染が起こることが世界の研究機関で知られているが原因は明らかにされていない。また、MSOと呼ばれる高真空中でSSに機械的な摩擦や刺激を与え塑性変化が起こると気体が発生する現象も知られているが、メカニズムの解明はなされていない。これらSSの衝撃・変形等によるメタンの生成過程を解明するため、本研究では、初めてラジオアイソトープのトリチウム(以下T)を導入し、放射線検出器を備えたラジオガスクロマトグラフ装置を新たに製作してその挙動を放射能により追跡した。SS金属表面積を大きく、金属同士の摩擦や衝突による衝撃を与えるため、SS製容器に大量のSS製小球を入れ、その内部表面に種々の方法でTを浸透させた。その容器をシェーカーで振盪することによりメタン発生を再現し、SSからのメタン生成過程を解明した。また、SS製大気試料容器に環境大気を採取・保存した場合、次第にハロゲン化メチルの汚染が見られることが多くの研究機関で指摘されているが、原因が明らかにされていないことから、その生成過程を解明することも試みた。

第2章では、先ず、SSからのメタン生成過程を解明するための、新たな分析のための実験装置の製作と測定操作条件の検討等が記されている。さらに、SSからの気体発生を再現するための容器の作成と衝撃を与えるためのシェーカーを利用した振盪の工夫、放射性トレーサーTの金属表面への導入について記述してある。これら、実験装置と実験方法は、論文提出者が自ら設計・制作したもので、同人の寄与が大きい。異なる4種類の方法でTをSSに浸透させ、SSに取り込まれたTを定量し、その分布を見積もった。

第3章では、上記の方法で作成したトリチウムを浸透させた容器にヘリウムを導入し、全体全体を均一に加熱し、あるいは、加熱したままシェーカーで振盪した。容器内で発生した気体を真空ラインおよび低温濃縮装置により捕集・精製した後、ガスクロマトグラフで分離し、異なる2つの検出器で検出・定量した。メタン(CH<sub>4</sub>)の定量にはFIDを、放射性のトリチウム化メタン(CH<sub>3</sub>T)およびトリチウムガス(HT)の定量にはガスフロー型比例計数管を用いた。測定後、容器内の気体は高真空中に排気して、同じ容器で繰り返し実験を行った。いずれの方法でTをSS中に浸透させた容器においても、容器にヘリウムを導入して振盪すると、バックグラウンド大気中濃度よりも高濃度のCH<sub>4</sub>が再現性良く発生することが明らかになった。また、同時にCH<sub>3</sub>TおよびHTが発生することも明らかになり、繰り返したときの結果から、これらの放出過程を推定した。

第4章では、以上の結果から、SS表面に存在する酸化膜がメタンの放出を制御していると考えられたので、そのことを確認するために、容器に導入する気体を酸素に変えて同様の実験を行うと、CH<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>T、HTはいずれの温度でも全く放出されなくなった。その後、容器に導入する気体を再びヘリウムに戻して同様の実験を行うと、すべてが再び再現性良く放出されるようになった。

これらの実験結果では、ヘリウム雰囲気加熱はしても容器を振盪しない場合にはHTのみが発生した。これはSS内部に存在するHまたはTが加熱によりSS表面に存在する酸化膜を通過し、互いに結合してHTを生成することによるものである。一方、容器を振盪すると、その衝撃により酸化膜の一部が一時的に破壊され、その部分からHまたはTの放出が促進されると考えられた。酸素を添加した条件では、容器を振盪してもHTが発生しないことから、酸化膜を通過するHまたはTは、HTを生成するよりも、容器内に存在する酸素と反応して水(H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O)を生成すると考えられた。

一方、SS金属からのメタンの生成は、ヘリウム雰囲気容器を振盪した場合に限りCH<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>Tが発生したことから、衝撃によって酸化膜が一時的に破壊され、SS中に存在する炭素を含む物質およびHとTの放出が促進され、それらが結合してCH<sub>4</sub>やCH<sub>3</sub>Tを生成したと考えられた。酸素を添加した条件では、容器を振盪してもメタンは発生しなかったことから、TやHはSSから放出される炭素を含む物質と結合するよりも、容器内に存在する酸素と反応しやすいため、CH<sub>4</sub>とCH<sub>3</sub>Tが生成しなくなったと考えられた。

第5章では、保管した大気試料のSS金属容器からの臭化メチルや塩化メチル等のハロゲン化メチルの汚染の過程を解明するため、SSの小球を入れた全SS製大気試料採取・保存容器で実験を行っている。高真空排気後、容器に酸素量を変えたヘリウムを充填して、長時間加熱あるいは振盪して発生する超微量気体を真空ラインで低温濃縮した後、ガスクロマトグラフで分離し、メタンはFID検出器で、ハロゲン化メチルは質量分析計で検出・定量した。測定後、容器内の気体は高真空に排気して、繰り返し同じ実験を行った。メタンの発生および酸素の添加による影響は、第4章の結果と同じであった。しかし、臭化メチルや塩化メチル等のハロゲン化メチル発生量は、逆に、酸素の添加によってむしろ増加することが明らかになった。この結果から、酸素が含まれる環境大気試料では、SSから放出されるHは酸素との反応と競合するため、メタン源となる微量の炭素を含む物質が、SS表面ないし表面近くに不純物として存在する微量のハロゲンと反応する割合が増加する。このため、SS容器内で大気試料を保管中にメタンの汚染は起きないのにハロゲン化メチルの汚染が起きる現象が確認された。

第5章は、研究全体の成果をまとめている。これまで世界中の研究機関で現象が確認されながらその原因が解明されていなかったSSの衝撃・変形によるメタンの生成過程を、ラジオアイソトープのトリチウムを用いて詳細に明らかにすることができた。さらにメタンの生成同様、その原因が解明されていなかった大気試料のSS製容器での保存時におけるハロゲン化メチル汚染についても、その生成過程を明らかにした。

以上、本論文における問題点の所在は指導教官の示唆に基づくものであるが、装置の製作から各実験、測定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。