

# 論文審査の結果の要旨

氏名 森野 悠

本論文は5章からなり、第1章はイントロダクションとして対流圏大気中の硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) と硝酸塩エアロゾル ( $\text{NO}_3^-$ ) の果たす役割、第2章は化学イオン化質量分析法 (CIMS) による  $\text{HNO}_3$  の測定器の開発とその性能評価、第3章は  $\text{HNO}_3$  と  $\text{NO}_3^-$  の分配に関する測定結果の解析と鉛直一次元モデルを用いた解釈、第4章は三次元化学輸送モデルを用いた東京およびその近郊域の  $\text{HNO}_3$  と  $\text{NO}_3^-$  の動態解析、第5章は全体のまとめである。

硝酸塩エアロゾル ( $\text{NO}_3^-$ ) は都市における主要なエアロゾル成分の1つであり、大気環境問題・気候影響において重要である。しかし半揮発性である  $\text{HNO}_3$  と  $\text{NO}_3^-$  は捕集中に凝縮・蒸発が起りやすいため正確な測定が困難である。また  $\text{NO}_3^-$  は、3次元化学輸送モデルによる観測値の再現が最も困難な成分の1つである。その原因の1つは、気相反応・液相反応・気相-凝縮相の交換反応の誤差が  $\text{NO}_3^-$  濃度に大きな影響を及ぼすからである。

本論文の研究では、 $\text{HNO}_3$  測定装置に化学イオン化質量分析法 (CIMS) を採用した。この方法では、試薬イオン ( $\text{SiF}_5^-$ ) をサンプル大気中の  $\text{HNO}_3$  分子と反応管中で混合・反応させることで  $\text{HNO}_3$  をイオン化させ、生成したイオン ( $\text{SiF}_5^- \cdot \text{HNO}_3$ ) を四重極質量分析器により分離・定量するものである。また本研究では、サンプル空気の相対湿度と圧力を変化させずに  $\text{HNO}_3$  ゼロ空気を作成する装置を新たに作成した。さらに時間応答性のよい濃度較正装置を作成し、自動で1時間に1回のゼロ点較正・濃度較正を実現した。これらの結果、本装置は2秒の時間分解能、50秒平均値に対して23 pptv の低検出限界、1 ppbv の  $\text{HNO}_3$  に対して9%の高精度を実現した。

上記の  $\text{HNO}_3$  測定装置を用いて、 $\text{NO}_3^-$  とともに東京で2003年5月から2004年8月にかけて計5回の地上観測を行い、 $\text{HNO}_3$  と  $\text{NO}_3^-$  間における熱力学平衡の仮定の妥当性を調べた。この結果、 $\text{HNO}_3$  と  $\text{NO}_3^-$  の合計値を  $\text{TNO}_3 = \text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$  とした時、熱力学平衡モデルは夏季および秋季の日中に地上で観測された  $\text{NO}_3^-/\text{TNO}_3$  比を過小評価していた。これに対し大気境界層モデルに気相-凝縮相間の質量移動の計算を組み込んだ1次元モデルを構築して熱力学平衡状態からのずれを計算したところ、このモデルは地上の  $\text{NO}_3^-/\text{TNO}_3$  比がより高く計算され、観測結果をより良く再現していた。この結果は、地表での  $\text{HNO}_3$  と  $\text{NO}_3^-$  の気相-凝縮相分配に対して境界層内での鉛直混合が重要な役割を果たしていることを示唆している。

現在のモデルで使用されている  $\text{TNO}_3$  の生成過程・消失過程の計算スキームの妥当性を調べるために、3次元化学輸送モデルの計算を行い、観測結果と比較した。この結果、 $\text{TNO}_3$

の生成過程に対する、 $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ の不均一反応の反応速度定数の不確定性により、 $\text{TNO}_3$ 濃度には夏に10-20%、冬に40%の不確定性があると計算された。また、全窒素酸化物( $\text{NO}_y$ )の除去速度を支配する  $\text{TNO}_3$  の消失速度を評価するために、 $\text{NO}_y$  の一次排出後の残存率( $R(\text{NO}_y)$ )を観測結果から推定した。この結果と数値モデル計算を比較したところ、標準事例の計算(base case)では $R(\text{NO}_y)$ の値を夏季に大きく過大評価しているのに対して、 $\text{TNO}_3$ の乾性沈着速度を5倍にした計算ではよく再現していた。この結果は、 $\text{TNO}_3$ 濃度の数値計算を行う際に、現在における $\text{TNO}_3$ の除去過程の計算スキームを改善する必要があることを示唆している。

以上の研究成果は、従来、高精度・高時間分解能の測定が困難であった硝酸測定器を独自に開発した点で高く評価できる。またこの装置を使った観測により、従来可能性が指摘されていた硝酸と硝酸塩エアロゾルの平衡状態からのズレが測定誤差によるものではなく、異なった平衡条件をもつ上空の大気との鉛直混合が重要な役割を果たしていることを示唆した点が、学術的に極めて高い価値をもつものとして認められる。さらに、硝酸・硝酸塩エアロゾルの乾性沈着という直接測定することが困難なプロセスに対して、観測と三次元化学輸送モデルを組み合わせた解析により定量的な示唆を与えた点が大変独創的である。

なお、本論文の第2章、第3章は共同研究であるが、論文提出者が主体となって解析・解釈を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

従って、博士（理学）の学位を授与できると認める。