

## 審査の結果の要旨

氏名 神戸 康 聡

「吸収分光法と質量分析法を用いた都市大気環境物質計測手法の開発」と題された本論文は、環境影響や健康影響から重要と指摘される都市大気環境物質を計測対象とし、吸収分光法と質量分析法を用いた計測手法を開発し適用する研究について述べたものであり、全5章より構成されている。

第1章では背景として、都市域における対流圏オゾン生成メカニズムを中心に、オゾン、二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )、揮発性有機化合物、粒子状物質に関して、大気化学反応機構、現在の大気中でのそれぞれの物質の動態や、現在行われている各物質の計測手法などを述べている。本研究では東京都市域における対流圏オゾン濃度上昇を明らかにすることを第一の目的とし、その評価のために最も重要となるオゾン前駆体である  $\text{NO}_2$  と炭化水素類を検出する手法を開発し適用することを研究対象としている。既往の計測手法をまとめるとともに、課題として  $\text{NO}_2$  計測に関しては局所影響を受けない計測手法が必要とされていること、有機物計測に関しては、移動排出源からの多成分同時計測が必要とされていること、および、粒子状物質からの有機物計測手法が求められていることを述べている。

第2章では、オゾン前駆物質である  $\text{NO}_2$  計測に関して、パルス型長光路差分吸収分光法(LP-PDOAS)を用いて安定的に計測できるよう装置改良を試み、更に複数台の装置を用いて都市域におけるより詳細な  $\text{NO}_2$  計測を検討している。まず、既往の LP-PDOAS の構造および特徴を示した後、東京都市域に存在する二か所の航空障害灯を用いた二台の LP-PDOAS を設置し、長光路の大気  $\text{NO}_2$  計測を行ったことを述べている。同時計測した風向および風速の結果を合わせて解析することで、風向に依存した東京都市域に存在する  $\text{NO}_2$  濃度分布を明らかにすることができたとしている。また、装置の改良を施し、長期安定性を改善し、 $\text{NO}_2$  計測における公定法と比較している。最後に多成分同時計測の試みを示しており、エアロゾルの光学的厚さおよび亜硝酸の同時計測に一定の成果を挙げている。

第3章では、自動車排気ガスに含まれる有機物を計測する手法について、質量分析計を用いた手法の開発とその適用について述べている。既往の自動車排気ガス計測は有機成分を二種類にしか区別しないいうえ、時間分解能の低い手法

のため、より高い時間分解能で多成分の有機物を同時計測する必要性を述べている。飛行時間型質量分析計の特徴と、本研究で用いたイオン化手法である一光子イオン化法の特徴をまとめ、実際にディーゼル排気ガス計測に適用し、多成分の有機物を高時間分解能で計測できたことを確認している。とくに、モード走行における車速の変化に追従した有機物の濃度変化をとらえるとともに、ナフタレンが他の有機物の挙動と異なることを確認している。これらのことから、排気ガス成分はエンジン状態のみでは決まらないことを結論付けている。また、これまでとらえられていなかった粒子付着の有機物に着目し、オンライン型の加熱脱離装置を開発し、その装置に排気ガスを通じる際の加熱の有無から、粒子付着有機物の追加的検出に成功したとしている。加熱の有無による信号強度の比から、熱分解が生じている可能性を示しており、適切な加熱温度の決定が必要であると結論付けている。

第4章では、大気中微粒子に含まれる有機物の計測を対象とし、超臨界二酸化炭素抽出を用い、飛行時間型質量分析計で検出する新規手法の提案と本手法確立に向けての検討結果をまとめている。第3章で行った粒子中の有機物計測においては加熱による成分分解の影響が生じていることが明らかになったことから、より熱に対して温和な条件での抽出手法として超臨界二酸化炭素抽出を選択したと述べている。シリカゲルにアントラセンを付着させた模擬サンプルを作製し、超臨界二酸化炭素抽出を温度変化させ行うことで、回収率の温度依存性を確認している。また、ナフタレンを含む模擬サンプルに対し、超臨界二酸化炭素抽出後のサンプルを気体状態のまま飛行時間型質量分析計に導入し、検出を確認している。本手法の課題として、脱圧装置での試料の析出がみられることを指摘しており、その改良策として、回収場所を設けること、および、パルスバルブないし多段の差動排気を使用した直接導入法の提案を行っている。

第5章は総括であり、本研究で達成したことをまとめ、それぞれの手法が都市域オゾン生成の問題解決のためにどのように貢献できるかを述べている。加えて、それぞれの手法の発展性をまとめている。

以上要するに本論文は、都市域オゾン生成にかかる重要な前駆体の計測手法を開発し、計測に適用したものであり、都市域オゾン生成問題のみならず、さまざまな微量気体計測への発展性を持っていると考えられる。大気微量気体計測や排気ガス計測手法は健康環境影響を考える上で重要な示唆を与えるものであり、大気化学および化学システム工学への貢献は大きい。

よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。