

京都大学	博士 (地球環境 学)	氏名	鶴丸 央
論文題目	Comprehensive evaluation of oxidative capacity of ambient air with new detection technique of HO _x (OH, HO ₂) radical production rate (HO _x (OH, HO ₂)ラジカル生成速度の新規測定法による、実大気を持つ酸化能の包括的な評価)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、大気の酸化能を支配する HO_x (OH, HO₂)ラジカルの生成速度をその場大気をサンプリングし直接測定できる装置を新規に開発し、実大気に応用することでこれらラジカルによる大気酸化能について評価を行った結果をまとめたものである。</p> <p>第1章は序論であり、大気の酸化に直接寄与している RO_x (OH, HO₂, RO₂)ラジカルのそれぞれの特質、生成過程および大気中での役割について現在までの知見を中心として述べられている。また、従来の OH、HO₂および RO₂測定手法についてその利点や測定上での限界などについて詳述されている。また、観測された HO_x ラジカルの濃度データとそれを予測するモデルについての最近の知見について記述されている。特に、清浄大気中の観測では OH および HO₂ラジカルのモデル予測が優位に過小評価される傾向が示され、新たな HO₂ラジカルから OH ラジカルを生成する過程が示唆されている。RO_x ラジカルの生成過程について、有機物やオゾンの光分解、有機物のオゾン酸化について述べられている。最後に、先行研究で指摘されている HO_x ラジカルの収支の不一致や大気の酸化能に対する大きな影響力を持つ HO_x ラジカル生成過程の直接検出の重要性と本研究での目標について述べられている。</p> <p>第2章では、本研究で構築した装置の開発に関して述べられている。オゾンと2重結合を有する揮発性化合物(VOC)の反応で生成する HO_x ラジカルを RO_x ラジカルとして包括的に測定する手法として採用した化学増幅法(PERCA法)について述べられている。また、PERCA法で増幅された2酸化窒素(NO₂)の計測ではレーザー誘起蛍光法(LIF法)を採用したが、その特徴および最適化の実験について述べられている。</p> <p>第3章では、VOCとオゾンとの反応から得られる HO_x 生成速度を見積もるにあたり単一のVOCを用いた基礎的な実験を行った結果について述べられている。人為起源の物質や植物起源の物質から4種類をモデル分子として選択し、添加されるVOCの濃度やオゾンの濃度に対し様々な条件下での実験を行い、これまでに報告されている結果と比較している。また、HO_x 生成の干渉となる化学物質による影響を見積もる実験を行い、HO_x 生成過程のみを正確に求めるための補正の方法について述べられている。</p> <p>第4章ではHO_xの生成速度測定を外気試料に応用した実験について述べられている。外気測定を行なうにあたり、バックグラウンドシグナルを安定に測定するためにテドラーバッグを用いた観測手法について述べている。観測は都市域である京都大学吉田南キャンパスと遠隔地である京都大学和歌山研究林にて行われ、それぞれの場所、季節において異なるHO_x生成速度の特徴及び重要性が示された。</p> <p>第5章は結論であり、3章および4章で得られた成果をまとめ、本観測結果により得られた情報が様々な地域の大気環境においてどのようなインパクトを与えるのかを論じている。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

地球の大気環境において、大気中に微量に存在する物質は太陽光の吸収や反射による放射収支に影響を与え、人体や植生の健康状態へ影響を及ぼすことが知られている。大気中に放出された物質は主に OH ラジカルと反応し、大気中での寿命を決定づけられる。OH ラジカルは、都市域においては汚染物質の除去、また遠隔地域においては温室効果をもつ物質の除去とローカルな大気環境とグローバルな大気環境の両方で重要な役割を果たしている。OH ラジカルによる酸化能を見積もる上で OH ラジカルがどのプロセスにより生成しうるかを理解することは非常に重要であるが、現在の技術において測定が困難な物質からの生成や、未確認の反応経路からの生成の存在が示唆されており、実際の大気中における生成過程の網羅的な見積もりは解明の途上にある。本論文は、OH ラジカルの生成過程だけでなく、OH ラジカルのリザーバーとして重要な役割を果たす HO₂ ラジカル及び RO₂ ラジカルを含めた RO_x (=OH, HO₂, RO₂) の生成過程について包括的な観測を行い、大気をもつ酸化能を定量的に評価する測定手法の開発及び実際の外気観測で運用された結果を述べている。

これまで HO_x ラジカルの生成速度は前駆体の濃度と HO_x を生成する反応に係る速度定数などのパラメータを用いた積み上げ値による評価が行われてきた。しかし測定されていない物質からの HO_x 生成やこれまで考えられていなかったプロセスが存在した場合 HO_x の生成速度を過小評価してしまうことが考えられる。本論文ではその場の大気を試料とし、実際に生成してくる HO_x ラジカルの濃度を測定することでこれまで考えられていなかったプロセスも含めた包括的な新たな測定及び評価手法の開発を行った。

本論文で開発された HO_x 生成速度の新規測定手法は、単一の揮発性有機化合物を用いた基礎実験においてこれまで報告された先行研究と矛盾しない結果を示し、その有効性が明らかになった。実大気測定への応用にも成功し、京都大学吉田南キャンパスと京都大学和歌山演習林で測定装置を持ち運びその場の大気について HO_x 生成速度の測定を行った。都市域や遠隔地域などへ装置を持ち運びその場の HO_x 生成速度の測定し、どのような生成経路から HO_x ラジカルが生成しているのかを定量的に見積もった。また他の VOC 測定手法を併用した観測を実施することにより、これまで明らかにされていない HO_x 起源の推定し、大気中の OH ラジカルによる酸化能を明らかとしたことにより、地球環境学の発展に大きく貢献した。

よって本論文は博士(地球環境学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成26年12月3日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公開可能日：平成27年 2月 1日以降