

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※	第	号
------	---	---	---

氏 名 許 昊

論 文 題 目 Determination on the triple oxygen isotopic
composition of tropospheric ozone

(対流圏オゾンの三酸素同位体組成定量)

論文審査担当者

主 査 名古屋大学大学院環境学研究科 角皆 潤 教 授

副 査 名古屋大学大学院環境学研究科 中川 書子 准教授

副 査 名古屋大学大学院環境学研究科 長田 和雄 教 授

副 査 名古屋大学大学院環境学研究科 谷本 浩志 客員教授

論文審査の結果の要旨

対流圏オゾン (O_3) は、温室効果に寄与すると共に、強力な酸化物質として、人間の呼吸機能や植物の光合成活性に直接有害な影響を与える可能性がある。さらに、対流圏の光化学反応過程において重要な役割を担う。従って、大気環境や温暖化の抑制を考える上で、 O_3 の起源や対流圏内における挙動の把握は極めて重要である。本論文は、フィルターパックを用いた O_3 捕集方法を改良し、東アジア域では初となる対流圏 O_3 の三酸素同位体異常 ($\Delta^{17}O$) を従来には無い高い精度で測定した。また得られた対流圏 O_3 の $\Delta^{17}O$ 値と O_3 濃度の相関関係を利用して、成層圏 O_3 の対流圏への流入量 (STT) を定量した。

具体的には、2017年9月から11月の頻度で名古屋大学構内と新潟県の巻において大気試料を捕集した。 O_3 は NO_3^- 含浸多段フィルター上で NO_2 と反応させて、 NO_3^- の形で捕集した。捕集した NO_3^- は、Chemical conversion 法を用いて、 N_2O に変換後、熱分解して O_2 化し、連続フロー型同位体質量分析計を用いて $\Delta^{17}O$ 値を測定した。各フィルター上の NO_3^- の $\Delta^{17}O$ 値から、 NO_2 由来の O 原子の寄与やフィルターブランクを求めてこれを補正し、 O_3 の $\Delta^{17}O$ 値を求めた。これによって、 O_3 の $\Delta^{17}O$ 値の分析精度は、従来法の $\pm 2.6\%$ から $\pm 0.8\%$ に改善された。また、既知の $\Delta^{17}O$ 値を持つオゾン発生器から生成した O_3 を測定することにより、フィルターパック法の確度を確認した。

名古屋の O_3 の $\Delta^{17}O$ 平均値は、 $+37.5 \pm 1.4\%$ であった。また、新潟の O_3 の $\Delta^{17}O$ 平均値は、 $+37.0 \pm 1.7\%$ であった。これは、過去に報告された対流圏 O_3 の $\Delta^{17}O$ 値と一致した。名古屋では昼夜別の O_3 捕集を実施したが、昼間の O_3 の $\Delta^{17}O$ 値は夜間に比べて平均 1.3% 高い $\Delta^{17}O$ 値を示した。これは、夜間は高圧の接地境界層内で生成した、低 $\Delta^{17}O$ 値を特徴とする O_3 が主に滞留しているのに対し、昼間は低圧の自由対流圏で生成した高 $\Delta^{17}O$ 値を特徴とする O_3 が鉛直混合により下層へ運ばれることを反映したものと考えられる。また、観測期間中の O_3 の $\Delta^{17}O$ 値の時間変化を見ると、4月に最も高い $\Delta^{17}O$ 値を示した。これは、 $\Delta^{17}O$ 値と 7Be 濃度との間の明瞭な直線関係から、高い $\Delta^{17}O$ 値を持つ成層圏 O_3 の流入を反映しているものと結論した。そこで、 $\Delta^{17}O$ と O_3 濃度の逆数との相関を利用して、成層圏 O_3 の $\Delta^{17}O$ 値および地表付近の高圧下で生成した O_3 の $\Delta^{17}O$ 値を求め、STT によって対流圏に供給される O_3 の絶対濃度 ($[O_3]_{STT}$) および成層圏 O_3 の寄与率 f を各観測期間について求めた。その結果、 $[O_3]_{STT}$ は夏に最小値を示し、晩冬から春にかけて極大を示すことが明らかになった。また新潟の春季の O_3 濃度増大に関して、3-4月は成層圏 O_3 の寄与が主要因であるのに対して、5月は、対流圏内で生成した O_3 の寄与が主要因であることを明らかにした。 $[O_3]_{STT}$ や f の絶対値はモデルに基づく文献値と比較してやや過大であるが、季節変動は整合的であったことから、 $\Delta^{17}O$ 値を指標に用いることで、STT 増減を定性的に推定することに成功したものと結論した。なお $[O_3]_{STT}$ や f の絶対値が過大となったのは、自由対流圏で生成した O_3 が、成層圏 O_3 と同様の高い $\Delta^{17}O$ 値を示すことが原因と考えられる。今後自由対流圏で生成した O_3 の $\Delta^{17}O$ 値を実測して結果を補正することで、より整合的な $[O_3]_{STT}$ や f の推定が可能になるものと考えられる。

以上のように本論文は、対流圏 O_3 の高精度 $\Delta^{17}O$ 測定法を開発し、東アジア域では初となる対流圏 O_3 の $\Delta^{17}O$ 値を、その日変化や季節変化と共に定量化した。さらに、この結果を元に対流圏に流入した成層圏 O_3 の絶対濃度を定量化し、対流圏 O_3 濃度の変動要因、特に春季増大の原因を解明した。これらの成果は、大気科学の発展に大きく寄与するものである。よって、本論文の提出者である許昊氏は、博士(理学)の学位を授与される資格があると判定した。