

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※	第	号
------	---	---	---

氏 名 HA Thi Minh Phuc

論 文 題 目

Roles of heterogeneous reactions of reactive nitrogen species  
and peroxy radicals in the tropospheric chemistry: a global  
modeling study

(対流圏化学における窒素酸化物・過酸化ラジカルの不均一反応の  
役割：全球モデルによる研究)

論文審査担当者

主 査 名古屋大学大学院環境学研究科 教授 須藤 健悟

副 査 名古屋大学宇宙地球環境研究所 教授 持田 陸宏

副 査 名古屋大学大学院環境学研究科 助教 永尾 一平

副 査 海洋研究開発機構 センター長・上席研究員 金谷 有剛

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、大気中の化学反応のうち、とくに浮遊粒子（エアロゾル）や雲粒子の表面を介しておこる不均一反応に着目し、化学気候モデルを用いた全球シミュレーションにより、大気汚染物質・温室効果気体等への影響や対流圏化学における役割を定量的に考察したものである。大気中の粒子表面における気相・液相または気相・固相をまたぐ不均一反応の存在は従来の研究より指摘されているが、とくに多種多様な粒子が存在する対流圏については、その実態に不明な点が多く、窒素酸化物・オゾン等の大気汚染物質への影響、および大気酸化能（水酸化ラジカル OH の平均濃度）を介したメタン等の温室効果気体に与える影響について、定量的な理解が不十分な状況にある。そこで、本論文では、化学気候モデル CHASER (MIROC-ESM) によるシミュレーションの枠組みにおいて、現在、重要視されている窒素酸化物や過酸化ラジカルの不均一反応群についての複数の感度実験を実施し、最新の地点・広域観測データを用いた検証のうえ、各種不均一反応が対流圏化学過程にどのような影響を及ぼしているか評価した。

まず、とくに重要性が指摘されている五酸化二窒素 ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) および過酸化ラジカル ( $\text{HO}_2$ ,  $\text{RO}_2$ ) の各種粒子表面上での不均一反応について、対流圏化学に及ぼす寄与の評価を行った。この結果、これらの不均一反応は、窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) やオゾン ( $\text{O}_3$ ) の対流圏存在量を 2~3%減少させる効果を持ち、とくに  $\text{N}_2\text{O}_5$  のエアロゾル表面上での不均一反応の寄与が大きいことが示された。一方、地表では、過酸化ラジカル、主に  $\text{HO}_2$  の雲粒子上での反応の影響が顕著であり、とくに北太平洋高緯度域においては、 $\text{O}_3$  を最大で 24%減少させることが示唆され、OMI 衛星観測や地上観測データとも整合的であることが確認された。また、不均一反応に伴う  $\text{NO}_x \cdot \text{O}_3$  の減少は、OH ラジカルの減少にもつながり、メタンの大気中の寿命を約 6%増加させることも示された。さらに、上述のような  $\text{NO}_x \cdot \text{O}_3 \cdot \text{OH}$  等の変動は、不均一反応の反応速度に対して非線形な応答特性を持つことが示された。

つぎに、対流圏オゾン化学における重要性が指摘されている亜硝酸 ( $\text{HONO}$ ) について、不均一反応の影響を中心としたシミュレーション・解析を実施した。これにより、 $\text{NO}_2$  や硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) の不均一反応が、 $\text{HONO}$  の全球ソースの 80%以上を占め、主要な  $\text{HONO}$  の生成経路となっていることが確認された。また、地表における不均一反応の効果としては、 $\text{N}_2\text{O}_5$  や  $\text{HO}_2$  と同様に、雲粒子表面上の反応の寄与が大きく、これが  $\text{NO}_x \cdot \text{O}_3 \cdot \text{OH}$  を減少させることが分かった。東アジア域を対象とした最新の航空機観測キャンペーン EMeRGE の観測結果では、中国等汚染域からの風下域・海洋上において、地表から高度 5km までの高度で非常に高濃度の  $\text{HONO}$  の存在が確認されている。これについて、本研究のモデルを用いて  $\text{HONO}$  生成経路に関する複数の感度実験を実施したところ、とくに硝酸の不均一反応（エアロゾル表面上の硝酸塩を介した光解離反応）や  $\text{NO}_2$  のスス粒子上の不均一反応からの  $\text{HONO}$  生成が、観測されたような高濃度の  $\text{HONO}$  分布につながった可能性があることが、世界に先駆けて示された。

以上の通り、本論文では現状で未解明な部分が多い大気中の不均一反応過程について、化学気候モデルおよび各種最新観測データを用いた全球的な考察を行い、対流圏化学システムにおける不均一反応の役割を定量化した。これらの成果は、大気質や気候の変動の理解および予測の精緻化に大きく寄与するものであり、大気化学・大気環境科学的にも寄与するところが大きい。よって、本論文の提出者 HAThi Minh Phuc さんは、博士（環境学）の学位を授与される資格があるものと判定した。