

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	坂田 昂平
学位授与の要件	学位規則第4条第①・②項該当		
論文題目			
<p>The biogeochemical study of urban and marine aerosols based on chemical speciation (化学種解析に基づく都市・海洋エアロゾルに関する生物地球化学的研究)</p>			
論文審査担当者			
主 査	教 授	片山 郁夫	
審査委員	教 授	柴田 知之	
審査委員	教 授	須田 直樹	
審査委員	教 授	安東 淳一	
審査委員	教 授	高橋 嘉夫 (東京大学)	
審査委員	准教授	坂口 綾 (筑波大学)	
〔論文審査の要旨〕			
<p>大気-海洋相互作用は、大気進化や氷期-間氷期および現在における二酸化炭素濃度の吸収 (Martin の鉄仮説)、海洋微生物由来である硫化ジメチルとその酸化生成物による雲形成を起因とする地球冷却効果 (CLAW 仮説) など、過去から現在にわたる気候を制御する要因の1つである。特に Martin の鉄仮説や CLAW 仮説は、現在においても気候変動の要因だけでなく、金属イオンや炭素・硫黄の循環の観点からも着目されている。これら2つの仮説が重なる共通の現象としては、海洋表層に生物必須の微量金属が溶存態として供給されることにより、生物一次生産を促進し、炭素や硫黄の循環を加速することが挙げられる。陸域から輸送されるエアロゾルは表層海水中の溶存金属の供給源の1つであるため、これまで多くの研究が報告されているが、微量金属の溶解性を決定する要因は不明瞭なままである。また、CLAW 仮説で示されている微量金属の沈着後に生じる硫化ジメチルから硫酸への酸化反応やそれら化学種と海塩粒子との相互作用は、雲形成に影響を及ぼす。このようにエアロゾルが関与した大気化学反応は気候変動や元素循環に重要な役割を担うが、微量金属の化学反応過程や海塩粒子と硫化ジメチルなどの相互作用には不明瞭な点がいまだ多く存在する。本論文ではエアロゾル中の元素の化学種解析により、都市・海洋エアロゾル中の微量金属元素の溶解性や硫化ジメチルと海塩粒子との相互作用を調べ、大気化学反応に基づく気候変動や元素循環の物理化学プロセスを明らかにすることを目的とした。</p>			
【都市・海洋エアロゾル中の微量金属の挙動】			
<p>エアロゾル中の粗大粒子の鉛化学種は、塩基性炭酸鉛、シュウ酸鉛、硝酸鉛であるのに対し、微細粒子ではシュウ酸鉛、硝酸鉛、硫酸鉛であることがわかった。これら化学種のうち、粗大粒子中の硝酸鉛および微細粒子中の全ての化学種が大気中で二次的に生成したものであることが排出源試料の化学種との比較から示された。特に高溶解性の硝酸鉛の二次生成は水への鉛の溶解挙動を決める重要な要因であることがわかった。また、微細粒子の粒子成長過程である</p>			

in-cloud process と化学種との関係を明確にするため、鉛に加えて鉄、ニッケル、亜鉛、銅の化学種を溶液平衡化学モデルから計算した結果、多くの元素で整合的な結果が得られ、微量金属化学種形成における溶液化学の重要性を示した。外洋における金属元素の粒径分布は陸域と類似しており、その濃度は沿岸部で高く、外洋では低い。一方、金属の溶解率は陸域より低いことから、吸湿性のエアロゾルが輸送される過程において硝酸塩などの化学種がより液相で安定かつ溶解度の低い化学種を形成すると考えられる。このように、都市・海洋エアロゾルでは大気化学反応が金属の溶解度を決定する重要な因子になることを明らかにした。

【海塩粒子中の有機物とそれらが化学反応に与える影響】

活性塩素は硫化ジメチルの酸化に関与する強力な酸化剤であるが、海洋における活性塩素の放出過程には不明な点が多い。そこでナトリウムとマグネシウムの化学種解析および主要イオン濃度測定から活性塩素の放出過程を検証した。その結果、粗大粒子と微細粒子はどちらも活性塩素を放出しており、その量は太陽放射強度と正の相関を持つことがわかった。この際に重要となる塩素の放出過程はオゾンの光分解由来である OH ラジカルと塩素の反応であり、これまでモデル計算などで再現できていない海洋大気活性塩素濃度の日内変動を説明できる可能性がある。また、微細粒子上の有機被膜による OH ラジカルの消費が活性塩素の放出を抑制する結果も得られた。

一方、硫化ジメチルなどの揮発性有機硫黄 (VOS) は雲凝結核として働く硫酸エアロゾルの起源であるが、それらの海塩粒子との相互作用 (VOS の除去や反応の促進) に関しては不明な点が多い。本論文では、硫黄の化学種解析を基に有機硫黄の存在状態解析を行った結果、南極海において有機硫黄が硫黄の主成分として含まれることがわかった。また、赤道域や西部太平洋においても局所的に有機硫黄の存在が確認された。これらの有機硫黄は粒子内部に濃集しており、表面部においては酸化されていることが明らかとなった。粒子表面の有機硫黄の酸化反応は大気中に VOS を放出し、硫酸エアロゾルの供給源となりうる重要な反応である。粒子上に存在する有機被膜を併せて考えると、粒子内部の有機硫黄の酸化反応が被膜により抑制されることで、このような粒子内での分布を形成することが期待される。また、有機被膜は大気-粒子間の物質輸送の効率を低下させるため、これら有機硫黄は VOS の海塩粒子の取り込みではなく、海水由来であると考えられる。このような有機硫黄の循環はこれまでのモデルでは考慮されていないが、本論文では有機硫黄の新たな循環経路を示したといえる。

このようにエアロゾル中の微量金属および有機物の化学種解析に基づく大気化学反応過程に着目した結果、微量金属元素の海水への溶解性や海塩粒子からの活性塩素の放出、還元型硫黄化学種の酸化反応の阻害などに大気化学反応が密接に関与していることが明らかとなった。これらの大気化学反応過程の理解から、海洋大気における元素循環と大気化学反応過程には密接な関係があるといえる。また、気候変動の点から考えると、生物一次生産が鉄などの微量金属元素に制限される北太平洋及び南極海での化学反応過程の理解がとくに重要である。南極海および北太平洋の特徴は人為起源物質 (微量金属や酸化剤) の有無であり、本研究においてこれらの海域での大気化学反応過程や大気-海洋相互作用の理解を深めたことは、過去-現在-未来における気候変動モデルを構築するうえで重要な貢献をしたといえる。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士 (理学) の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

- (1) Identification of sources of lead in the atmosphere by chemical speciation using X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy.
Kohei Sakata, Aya Sakaguchi, Masaharu Tanimizu, Yuichi Takaku, Yuka Yokoyama, Yoshio Takahashi, *Journal of Environmental Science*, (2014), 26, 343-352.
- (2) Lead Speciation Studies on Coarse and Fine Aerosol Particles by Bulk and Micro X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy.
Kohei Sakata, Aya Sakaguchi, Yuka Yokoyama, Yasuko Terada, and Yoshio Takahashi, *Geochemical Journal*, (in-press).

参考論文

- (1) Variation of iron isotope ratios in anthropogenic materials emitted through Combustion Processes.
Minako Kurisu, Kohei Sakata, Chihiro Miyamoto, Yuichi Takaku, Tsuyoshi Iizuka, Yoshio Takahashi, *Chemistry letter*, (2016), 45(8), 970-972.
- (2) Depth-dependent Calcium Speciation in Individual Aerosol Particles by Combination of Fluorescence Yield and Conversion Electron Yield XAFS Using X-ray Microbeam.
Chihiro Miyamoto, Matthew A. Murcus, Kohei Sakata, Minako Kurisu, Yoshio Takahashi, *Chemistry letter*, (2016), 45(8), 934-936.
- (3) First study on ²³⁶U in the Northeast Pacific Ocean using a new target preparation procedure for AMS measurements.
Rosmarie Eigl, Peter Steir, Stephan R. Winkler, Kohei Sakata, Aya Sakaguchi, *Journal of Environmental Radioactivity*, (2016), 162-163, 70-78.
- (4) Vertical distribution of ²³⁶U in the North Pacific Ocean.
Rosmarie Eigl, Peter Steier, Kohei Sakata, Aya Sakaguchi, *Journal of Environmental Radioactivity*, (2017), 169-170, 244-250.