

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	三種酸素同位体を利用した都市大気と植物葉圏における窒素酸化物の動態に関する研究
Title(English)	A study of nitrogen oxides dynamics between urban atmosphere and the phyllosphere using triple oxygen isotopes
著者(和文)	向高新
Author(English)	Arata Mukotaka
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9416号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:吉田 尚弘,上野 雄一郎,豊田 栄,大河内 直彦,笠井 康子, 木庭 啓介
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9416号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	向高 新
論文審査 審査員		氏 名	職 名	氏 名
	主査	吉田 尚弘	教授	上野 雄一郎
	審査員	笠井 康子	連携教授	木庭 啓介 東京農工大学 農学府・准教授
		大河内 直彦	連携教授	
		豊田 栄	准教授	

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「A study of nitrogen oxides dynamics between urban atmosphere and the phyllosphere using triple oxygen isotopes (三種酸素同位体を利用した都市大気と植物葉面における窒素酸化物の動態に関する研究)」と題し、英文で書かれ、5 章で構成されている。

第1章 **Introduction and research objectives** では序論と研究目的を述べている。植物葉面 (葉の内部および表面) は大気窒素酸化物の生成・消失過程に重要な役割を担っているが、これらの過程は物理・化学・生物反応が混在するため複雑で、定量的な理解は困難であった。そのため、植物葉面と大気間の窒素酸化物の動態に関する理解は、土壌や水圏と比較して、ほとんど進んでいない。三種酸素同位体で決定される指標 ($\Delta^{17}\text{O}$ 値) は、大気化学過程で生成する硝酸塩では特異的に大きな値 (20-30‰) を示し、一方で微生物が生成する硝酸塩は 0‰ である。この違いを利用することで大気由来の窒素酸化物を定量的に評価することが可能である。本研究においては安定同位体比を利用することにより、都市大気と植物葉面間における窒素酸化物の動態に関する定量的な理解を目的としている。

第2章 **On-line triple oxygen isotope analysis of nitrous oxide using decomposition by microwave discharge** で従来よりも簡便かつ精密な N_2O および硝酸塩の $\Delta^{17}\text{O}$ 値測定法を開発した。従来法では、 N_2O を純金炉で N_2 と O_2 に熱分解し、精製した O_2 を質量分析計に導入することによって三種酸素同位体を測定する。純金炉は高価であり、また炉のコンディショニングを必要とするが、本研究で開発したマイクロ波放電を利用して N_2O を N_2 と O_2 に分解する方法は、それと比較して安価で、かつコンディショニングを必要としないため、揮発性有機物を多量に含む植物葉や土壌のような試料中の硝酸塩の $\Delta^{17}\text{O}$ 値測定により適した方法である。加えて、測定精度および必要な試料量は従来の熱分解法と同程度であることを確認している。

第3章 **Nitrogen and oxygen isotopic compositions of atmospheric nitrate near the highways** では幹線道路付近で大気硝酸塩の窒素・酸素同位体比を一年間観測し、硝酸塩の起源および挙動を解析した。硝酸塩の窒素同位体比の変動幅は先行研究と比較して小さく、また人為的に放出される NO_x の窒素同位体比に近い値を示した。特に自動車由来の NO_x の窒素同位体比に近かったことから、硝酸塩の窒素源は自動車由来の NO_x が主であることが推察された。 $\delta^{18}\text{O}$ 値 (^{18}O 自然存在比の標準からの千分偏差値)、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値は先行研究と同じ範囲で変動したことから、高濃度 NO_x 条件下においても、硝酸塩の酸素同位体比はその生成過程のみを反映して変動していることを明らかにしている。すなわち、夏期は $\text{NO}_2 + \text{OH}$ が主要な硝酸塩の生成プロセスであり、一方で冬期は NO_3 と炭化水素や N_2O_5 の加水分解反応が主要な硝酸塩の生成プロセスであったことを示している。

第4章 **Isotopic compositions of nitrogen oxides in the phyllosphere** では広葉樹および針葉樹を対象とし、植物葉面 (葉内及び葉面) における大気由来の窒素酸化物量を、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値により定量している。植物葉面における乾重量当たりの硝酸塩量は広葉樹、針葉樹ともに同程度であり、ほぼ 100%が大気硝酸塩であることを見出している。植物葉内における乾重量当たりの硝酸塩量は、9月の針葉樹のみ特異的に低かったが、9月の広葉樹、12月の広葉樹、針葉樹については同程度であった。植物葉内における大気硝酸塩の割合を、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値を用いて計算した結果、広葉樹で 7-45%、針葉樹で 48-98%と、種によって明瞭な違いを見出している。本研究では初めて植物葉内の硝酸塩の $\Delta^{17}\text{O}$ 値を定量し、植物の種類によってその割合が異なることを初めて明らかにしている。

第5章 **Conclusions** においては、第三章と第四章で得られた結果を総合的に討論している。本研究で対象とした都市環境において、大気硝酸塩は主に人為起源から放出された NO_x が酸化されたものであることが窒素同位体比から推定され、特に自動車由来の NO_x が主要な起源であると結論している。その窒素酸化物が植物葉面への吸着および気孔を介した生理的過程によって取り込まれて、大気から除去されており、植物の種類によってその能力が異なることを、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値を使って初めて明らかにしている。また、地球上の全葉面積 ($6.4 \times 10^8 \text{ km}^2$) が本研究で対象としたクスノキ (*Cinnamomum camphora*) によって占められていると仮定した場合、植物葉面には約 400 GgN 大気窒素が沈着していることになり、一年間に陸域に沈着する窒素酸化物量 25 TgN と比較して無視できない大きさであることを明らかにしている。今後、様々な大気環境、様々は植物を対象にして同様の評価を行うことで、植物葉面の大気窒素酸化物除去に関わる役割をより定量的に把握することが可能となると期待される。

以上のことから、本論文は、実環境中の窒素酸化物の安定同位体解析により、大気窒素酸化物の動態に植物葉面が重要な役割を担っていることを、定量的に明らかにするものであり、理学的貢献するところが大きい。よって本論文は博士 (理学) の学位論文として十分な価値があるものと認められる。