

大気中ガス状亜硝酸 (HONO) の三酸素同位体異常の定量化 Determination on the triple oxygen isotopic composition of atmospheric nitrous acid (HONO)

中根 令以^{1*}; 大山 拓也¹; 中川 書子¹; 角皆 潤¹; 野口 泉²; 山口 高志²
NAKANE, Ray^{1*}; OHYAMA, Takuya¹; NAKAGAWA, Fumiko¹; TSUNOGAI, Urumu¹; NOGUCHI, Izumi²; YAMAGUCHI, Takashi²

¹ 名大院環境, ² 道総研環境科学センター

¹ Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, ² Hokkaido Institute of Environmental Sciences

大気中のガス状亜硝酸 (HONO) は、日中の光分解反応により、OH ラジカルを生成する。OH ラジカルは大気中の主要酸化剤であり、還元性気体 (メタンや炭化水素類) の大気寿命を決めたり、オゾンやアルデヒド等の有害成分や有機エアロゾルの生成や分解にも関与する重要な極微量成分である。HONO の発生源には、各種発生源からの「直接排出」と大気中の窒素化合物からの「二次生成」の二種類が想定される。しかし、未知の発生源が存在する可能性を含めて、HONO の発生源に関する知見は乏しいのが現状である。

そこで本研究では、HONO の三酸素同位体異常 ($\Delta^{17}\text{O}$ 値) を指標に用いることで、「直接排出」由来の HONO と「二次生成」由来の HONO との混合比を定量することを目的として、HONO の $\Delta^{17}\text{O}$ 値定量法の開発を行った。「二次生成」由来のものは、その生成過程に O_3 が関与するため、生成される HONO の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は対流圏 O_3 ($\Delta^{17}\text{O} = +30 \pm 10\%$ 程度) に匹敵する大きな値を持つと予想される。一方、「直接排出」由来のものは、 H_2O や O_2 を起源とした一般の化学反応を経由して生成されるため、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値が 0% と考えられる。従って、大気中の HONO の $\Delta^{17}\text{O}$ 値を定量することで、全 HONO に占める「二次生成」由来の寄与率を見積もることができると考えられる。

HONO の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、大気中の HONO を炭酸カリウム含浸フィルターに捕集した上で NO_2^- として抽出し、それを N_2O や O_2 に変換して定量した。しかし、この方法では捕集期間が長くなると、フィルター上で NO_2^- と H_2O との間で酸素交換が進み、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値が低下する可能性がある。そこで本研究では、HONO 捕集条件の検討を行うための集中観測を 2014 年 12 月 15 日 ~ 26 日の期間に、札幌市内にある北海道立総合研究機構の環境科学研究センターの屋上で行った。HONO の捕集期間は半日、1 日、2 日、3 日、4 日、1 週間、2 週間と変えて観測を行い、捕集期間が長くなるにつれ $\Delta^{17}\text{O}$ 値が低くならないかを確認した。捕集期間が半日から 3 日までの試料については 10 L/min、4 日 ~ 2 週間の試料については 4 L/min の流量で吸引した。抽出した NO_2^- はアジ化水素と反応させて N_2O に変換し、さらに熱分解によって O_2 に変換した上で、質量分析計に導入して $\Delta^{17}\text{O}$ 値を定量した。また、フィルター上の NO_2^- の一部が O_3 反応して NO_3^- になることによって NO_2^- の回収率が下がることが考えられることから、 NO_2^- と NO_3^- の濃度はイオンクロマトグラフ法で定量し、フィルター上の NO_2^- の回収率 (NO_2^- と NO_3^- の濃度の和に対する NO_2^- 濃度の比率) を評価した。

捕集フィルター上の NO_2^- の回収率は、4 L/min で吸引した場合は平均 78% 程度であり、同じ条件で捕集した先行研究の結果 (76% 程度, 大山 他, 2012) と同程度であった。これに対し、流量が 10 L/min で吸引した場合は、 NO_2^- 回収率が平均で 95% 以上であった。このことから、流速を上げることによって、 NO_2^- が O_3 と反応する時間が短くなり、 NO_3^- の生成量をおさえることができることがわかった。

大気中の HONO の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、捕集期間が長くなるにつれて 0 に近づいていく傾向は見られなかったことから、少なくとも 2 週間程度までの捕集期間では、捕集中のフィルター上の NO_2^- と H_2O との間で酸素交換はほとんど起こっていないことが確認できた。観測期間を通じて HONO の $\Delta^{17}\text{O}$ は $+6 \sim 9\%$ 程度であったことから、冬季の都市域でも「二次生成」由来の HONO が相当量を占めることがわかった。「二次生成」由来の HONO の $\Delta^{17}\text{O}$ 値として最大である $+35\%$ を仮定すると、今回の観測期間における大気中の HONO の「二次生成」由来の寄与率は少なくとも 20% 以上と見積もられた。

キーワード: HONO, ガス状亜硝酸, 三酸素同位体組成, 発生源, 冬季, 札幌
Keywords: HONO, nitrous acid, triple oxygen isotope, source, winter, Sapporo