

三酸素同位体組成を指標に用いた大気中ガス状亜硝酸の起源推定

Estimating secondary formation of atmospheric HONO using triple oxygen isotopes as tracers

*中川 書子¹、中根 令以¹、角皆 潤¹、須藤 健悟¹、野口 泉²、山口 高志²*Fumiko Nakagawa¹, Ray Nakane¹, Urumu Tsunogai¹, Kengo Sudo¹, Izumi Noguchi², Takashi Yamaguchi²

1.名古屋大学大学院環境学研究科、2.北海道立総合研究機構 環境科学研究センター

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の三酸素同位体組成 ($\Delta^{17}O$ 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との混合比の定量を試みた。「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 $\Delta^{17}O$ 値は対流圏 O_3 ($\Delta^{17}O = +30 \pm 10\%$ 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、 $\Delta^{17}O$ 値が0%と考えられる。従って、大気中のHONOの $\Delta^{17}O$ 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。

大気観測は、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、月に一度の頻度で行った。HONO試料の捕集は、野口ら (2007) が開発したフィルターパック法を用いて行い、吸引速度は10 L/min、捕集期間は一週間という条件で行った。HONOの $\Delta^{17}O$ 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 $\Delta^{17}O$ 値を定量した。また、大気中のHONO濃度は、イオンクロマトグラフ法で定量した。札幌におけるHONOの $\Delta^{17}O$ 値は+6.9から+10.7%の間であり、年間を通してほとんど一定であった。また、昼は夜よりも有意に高い $\Delta^{17}O$ 値を示した。「二次生成」由来のHONOの割合は、それぞれ日平均：約34±2%，昼：66±8%，夜：21±2%であった。このことから、札幌のHONOの主要な発生源は「直接排出」由来であることが示唆された。

キーワード：HONO、三酸素同位体組成、二次生成、直接排出、大気

Keywords: HONO, tripple oxygen isotopes, secondary formation, direct emission, atmosphere