## PR0144 都市大気中のガス状硝酸の起源:三酸素同位体組成を指標に用いた反応経路追跡

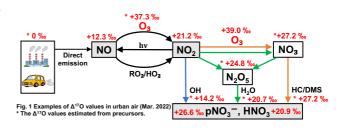
○角皆潤¹、織田舞保¹、平野一哉¹、許昊¹#、伊藤昌稚¹、 中川書子¹、山神真紀子²、谷本浩志³ (¹名大・環境学、²名古屋市環境科学セ、³国環研、#現在国環研)

一酸化窒素 (NO) は自動車や工場の排気ガスとして大気中に放出され、オゾン (O<sub>3</sub>) やペルオキシラジカル (RO<sub>2</sub>/HO<sub>2</sub>) と反応して二酸化窒素 (NO<sub>2</sub>) となり、さらに O<sub>3</sub> やヒドロキシラジカル (OH) によって酸化され、最後はガス状硝酸 (HNO<sub>3</sub>) もしくは粒子状硝酸 (p-NO<sub>3</sub>) となって沈着し、水圏の富栄養化や酸性雨の原因物質となる。大気中で硝酸 (HNO<sub>3</sub> および p-NO<sub>3</sub>) となった後は安定性が高く、その影響は放出点から大きく離れた場所に及んでいる可能性がある。NO から硝酸に至る大気中の反応経路を解明することは、各地に沈着する硝酸の起源を推定する上で必要不可欠である。さらに大気中に放出された物質が大気環境に与える影響を評価する上でも、大気中の反応経路の理解は重要である。このような NO から硝酸に至る反応経路は、各成分の存在量観測値と、室内実験で求めた反応速度定数からモデルなどを用いて解析されることが多い。しかし不均一反応の反応速度定数は決定が困難であり、大きな誤差要因になっている。特に都市大気中では不均一反応の影響が大きく、反応経路の推定を困難にしている。

そこで本研究は、NO から硝酸に至る複雑な反応経路を実測に基づいて定量的に理解するため、都市大気中の NO、NO2、HNO3 および p-NO3 の各成分について、分子別の三酸素同位体組成 ( $\Delta^{17}$ O) を同時測定し、これを指標に解析した。 $\Delta^{17}$ O は一般の同位体分別過程では変化せず、反応経路上で各分子中に加わった O3 由来の O原子数を直接的に反映するため、反応経路追跡の指標となる。観測は若宮大通公園 (都心域) と名古屋大学環境共用館 (郊外域) の 2 地点で昼夜別に行った。多段フィルターパック法を用いて、溶液を含浸させたフィルター上に各化合物を  $NO_2$  などの形で捕集し、超純水で抽出した。その後  $N_2$ O に還元し、さらに熱分解によって  $O_2$  に変化させ、質量分析計に導入して  $\Delta^{17}$ O を定量した。NO、 $NO_2$  は blank の寄与が無視できないので、多段フィルター上の捕集量と同位体比の関係を使って blank の影響を排除し、真値を求めた。

都心域の  $p-NO_3$  の  $\Delta^{17}O$  値は、冬季に極大、夏季に極小となる季節変動を示した。変動の傾向はもちろん、その絶対値も、郊外域の  $p-NO_3$  と一致した。他方  $HNO_3$  の  $\Delta^{17}O$  値は、夏季は  $p-NO_3$  と一致したものの、冬季は  $p-NO_3$  より有意に低く、結果春季に極大、夏季と冬季に極小となる特徴的な季節変動を示した。同様の季節変動は都心域の

NO<sub>2</sub> にも見られたことから ( $r^2$ =0.36, p<0.01)、都心域の HNO<sub>3</sub> は、同じ都心域内で NO<sub>2</sub> から生成している可能性が高い。 ただし HNO<sub>3</sub> の  $\Delta^{17}$ O 値は、NO<sub>2</sub>+OH 反応 から予想される  $\Delta^{17}$ O 値よりも有意に高いことから、HNO<sub>3</sub> の多くは、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> や NO<sub>3</sub> を 経由した反応で生成した可能性が高い。



Quantifying the <sup>17</sup>O-excess of tropospheric nitrogen oxides to clarify the reaction paths \*U. Tsunogai<sup>1</sup>, M. Oda<sup>1</sup>, K. Hirano<sup>1</sup>, H. Xu<sup>1#</sup>, M. Ito<sup>1</sup>, F. Nakagawa<sup>1</sup>, M. Yamagami<sup>2</sup>, H. Tanimoto<sup>3</sup> (<sup>1</sup>Nagoya Univ., <sup>2</sup>Nagoya City Inst. Environ. Sci., <sup>3</sup>NIES, <sup>#</sup>now at NIES)