

三酸素同位体トレーサーを用いた都市大気中窒素酸化物の反応過程追跡

○中川書子¹、織田舞保¹、角皆潤¹、伊藤昌稚¹、阮文鏘¹、
許昊^{1#}、山神真紀子

(¹名大・院・環境学、²名古屋市環境科学調査センター、[#]現 国環研)

亜硝酸ガス (HONO) は都市大気でも 0.5~3.5 ppb 程度しか存在しないが、昼間容易に光分解して OH ラジカルを生成し、対流圏の光化学反応を駆動する。この反応は都市大気中における主要な OH 生成反応と考えられており、都市大気中の HONO の起源を解明することは大気化学的に極めて重要である。都市大気中の HONO の主要供給源として、①自動車や工場からの直接排出、②一酸化窒素 (NO) との均一反応、③二酸化窒素 (NO₂) との不均一反応、の 3 つが考えられる。濃度観測と反応速度定数に基づくシミュレーションの結果、既知の②だけでは都市大気中の HONO 濃度は説明できず、①又は③にミッシングソースが存在する可能性が高い (Lee et al., 2016 等)。しかし、③の不均一反応の反応速度定数の見積もりは困難であり、未だに都市大気中の HONO の主要供給源は未解明である。そこで本研究は、三酸素同位体組成 ($\Delta^{17}\text{O}$ 値) を指標として、HONO、NO、NO₂ の実測に基づいて HONO の主要発生源を解明することを目的とする。

観測は名古屋市の若宮大通公園 (都心域) と名古屋大学構内 (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、溶液を含浸させた各化合物専用のフィルターを段階的に重ね、ポンプを用いてその中に大気を通過させ、NO_y の各化合物を NO₂⁻ の形で同時に捕集した。フィルターは超純水で抽出し、その後 N₂O に還元し、さらにオンライン熱分解によって O₂ に変えて質量分析計に導入して $\Delta^{17}\text{O}$ 値を定量した。

NO や NO₂ の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は 0 ‰より有意に高く、また NO₂ は一般に NO より高い $\Delta^{17}\text{O}$ 値を示した。これは NO から NO₂ が生成する過程で O₃ ($\Delta^{17}\text{O} \approx +35 \text{ ‰}$) が寄与したことを意味している。また NO や NO₂ の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は冬季に減少する季節変化を示した。さらに、昼と夜を比較すると、夜に減少傾向を示した。これは、日射量が減少する冬季や夜は NO₂ の光分解反応が遅くなり、その結果 NO 中に占める直接排出由来の NO の割合が増加したことを反映している。HONO も 0 ‰より有意に高い $\Delta^{17}\text{O}$ 値を示し、郊外では、+9.2~+15.8 ‰ (昼: +8.9~+17.1 ‰、夜: +6.5~+12.9 ‰)、都心では、+7.7~+12.7 ‰ (昼: +5.2~+14.6 ‰、夜: +6.5~+10.9 ‰) であったことから、NO や NO₂ が HONO の主要供給源である可能性が高い。しかし、その季節変化の傾向が NO や NO₂ と異なることから HONO の主要生成反応は季節間で異なる可能性がある。また、昼と夜を比較すると、昼は夜より高い傾向を示したことから、昼夜間でも主要生成反応が異なる可能性がある。そこで、本研究は HONO の濃度と $\Delta^{17}\text{O}$ 値の関係について昼夜別・季節別に解析し、都市大気中のミッシングソースを探った。その結果、昼と夜のいずれにおいても NO₂ 由来の HONO が 6 割程度占める必要があることが分かった。したがって、NO₂ の不均一反応は都市大気中の HONO の主要起源の 1 つとして機能しており、これがミッシングソースを説明できる可能性が大きい。

Quantifying the ¹⁷O-excess of nitrogen oxides to clarify the reaction processes in urban area

* F. Nakagawa¹, M. Oda¹, U. Tsunogai¹, M. Ito¹, W. Ruan¹, H. Xu^{1#}, M. Yamagami²

(¹Nagoya Univ., ²Nagoya City Institute for Environmental Sciences, [#]NIES)