

対流圏オゾンの三酸素同位体組成の測定

Determination on the triple oxygen isotopic compositions of tropospheric ozone

李 一君¹、丁¹、角皆 潤¹、中川 書子¹、中根 令以¹、佐藤 啓市²、谷本 浩志³*Yuto Mineno¹, Yijun Li¹, Dong Ding¹, Urumu Tsunogai¹, Fumiko Nakagawa¹, Ray Nakane¹, Kei-ichi Sato², Hiroshi Tanimoto³

1. 名古屋大学環境学研究科、2. アジア大気汚染研究センター、3. 国立環境研究所

1. Nagoya Univ. School of Environmental Studies, 2. Asia Center for Air Pollution Research, 3. National Institute for Environmental Studies

対流圏オゾン (O_3) は、温室効果に寄与する他、人間の呼吸機能や植物の光合成活性に直接有害な影響を与える可能性がある。さらに、 O_3 は強力な酸化性物質として、対流圏光化学反応系への影響力も大きい。対流圏 O_3 の濃度は近年増加しており、対流圏 O_3 の起源や挙動を正確に把握しておく必要がある。そこで本研究は、対流圏 O_3 の酸素同位体組成、特に三酸素同位体異常 ($D^{17}O$) に着目し、これを定量化する手法を開発した。また確立した手法を用いて、対流圏 O_3 の $D^{17}O$ 値を含めた酸素同位体組成を定量化した。

具体的には、大気試料を $NaNO_2$ 含浸フィルタに通過させ、 O_3 を NO_2^- と速やかに反応させて NO_3^- 化し、生成した NO_3^- の酸素同位体組成を定量化することによって O_3 の酸素同位体組成を求めた。大気中の HNO_3 の影響を抑えるため、 $NaNO_2$ 含浸フィルタの前にナイロンフィルタを設置し、除去した。また、フィルタ一枚でほぼ100%の捕集効率を達成するため、吸引流量は、0.5 L/min以下と低めに設定し、 O_3 と NO_2^- の反応効率を上げた。フィルタ上に捕集した NO_3^- は超純水に抽出した。一緒に抽出された未反応の NO_2^- はアジ化水素 (N_3H) を添加することで選択的に N_2O 化して除去した。その上で、Chemical conversion法を用いて、 O_3 由来のO原子を持つ NO_3^- を N_2O に変換し、さらに熱分解して O_2 化して同位体質量分析計 (MAT252) に導入し、 NO_3^- の $D^{17}O$ 値を測定した。この値から、 NO_2^- 由来のO原子の酸素同位体組成を補正することで、 O_3 の酸素同位体組成を求めた。なお本研究で求める酸素同位体組成は、 O_3 分子中の全O原子の平均同位体組成 ($D^{17}O(O_3)_{bulk}$) ではなく、三原子分子である O_3 の外側に位置するO原子の同位体組成 ($D^{17}O(O_3)_{terminal}$) である。

確立した本手法を用いて、実際の対流圏大気試料中の O_3 の $D^{17}O$ 値を定量化した。大気観測は名古屋大学環境共用館で2017年8月～12月の期間行った。その結果、 O_3 の $D^{17}O$ 値は+32%～+39%の範囲であり、過去に報告された対流圏オゾンの $D^{17}O$ 値 (35%±4%) と一致した。観測期間中の O_3 の $D^{17}O$ 値は、8月に最も低く、11月に最も高い値であった。この $D^{17}O$ 値の季節変化は、成層圏あるいは対流圏上部の低圧化で生成した高い $D^{17}O$ 値を持つ O_3 の流入の影響を反映している可能性が高い。一方、昼夜の違いについては、昼間は夜間に比べて O_3 濃度は有意に高く、 $D^{17}O$ 値は1%程度高い値を示した。これは、夜間は逆転層の形成により地表面付近の高圧下で生成した低 $D^{17}O$ 値を持つ O_3 が滞留しているのに対し、昼間は上層の低圧下で生成した高 $D^{17}O$ 値を持つ O_3 が鉛直混合により下層へ運ばれたことを反映したものと考えられる。

キーワード：オゾン、三酸素同位体組成、対流圏

Keywords: ozone, triple oxygen isotopic composition, troposphere