

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26241006

研究課題名(和文)対流圏オゾンの三酸素同位体組成測定

研究課題名(英文)Triple oxygen isotopic compositions of tropospheric ozone

研究代表者

角皆 潤 (Tsunogai, Urumu)

名古屋大学・環境学研究科・教授

研究者番号：50313367

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,200,000円

研究成果の概要(和文)：対流圏オゾンの起源や挙動を解明するため、オゾンの三酸素同位体組成定量システムを開発した。これはオゾンと亜硝酸を選択的に反応させて硝酸化し、その三酸素同位体組成を測定した上で、亜硝酸由来の酸素の寄与を補正して求めるものである。予定通り分析法を確立し、平成28年10月から翌年2月まで、新潟と名古屋の2地点で連続観測を実施した。名古屋で観測されたオゾンの三酸素同位体組成(両端平均)は、新潟で観測されたものより、有意に高かった。名古屋のオゾンは、主に対流圏のバックグランドレベルのオゾンが占めていたのに対して、新潟では対流圏内、特に地表付近で生成したオゾンの寄与が大きいことを反映している可能性がある。

研究成果の概要(英文)：We determined the triple oxygen isotopic compositions of tropospheric ozone from those in nitrate that had been produced on the nitrite-coated filters through the reaction between nitrite and ozone. We found that the triple oxygen isotopic compositions of tropospheric ozone taken in Nagoya were mostly larger than those taken in Niigata during the observation in winter.

研究分野：大気化学

キーワード：オゾン 三酸素同位体 対流圏 成層圏 フィルター

1. 研究開始当初の背景

対流圏大気中には、30 ppb 前後のオゾン (O_3) が含まれている。成層圏 O_3 は、濃度の減少が問題となっているが、対流圏 O_3 は逆に、産業革命以降濃度が上昇傾向にあることが知られている。 O_3 は、温室効果ガスであると同時に、強力な酸化性物質として人間や生態系に直接有害な影響を与えるため、対流圏濃度の増加は大きな脅威である。特に東アジア域における対流圏 O_3 濃度は今後顕著に増大するものと予測されており (Fig. 1)、これが農作物や陸上生態系などに対して甚大な損害をもたらす可能性もある。

O_3 は、人為的に排出された窒素酸化物 (NO_x) や揮発性有機化合物 (VOC) などの汚染物質が、大気中で引き起こす複雑な光化学反応を経て、二次的に生成する。また成層圏 O_3 層の存在に代表されるように、天然の生成過程も存在する。さらに除去反応も活発で、大気中寿命も1ヶ月前後と短い。従って直接的に放出され、大気中寿命も長いフロン類とは異なり、対流圏 O_3 濃度増大の抑制策を決めるのは容易ではない。 NO_x や VOC の放出量を抑えるのはもちろんだが、対流圏 O_3 の生成過程 (起源) や、対流圏内における挙動を正確に把握しておく必要がある。しかし、 O_3 や関連物質の濃度だけを観測しても、これを実現するのは難しい。

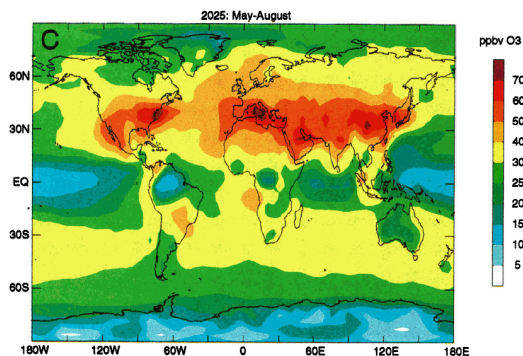


Fig. 1 2025 年夏季における地表付近オゾン濃度分布のモデル予測 (Lelieveld & Dentner, 2000)。

2. 研究の目的

そこで本研究は、 O_3 の三酸素同位体組成 ($\delta^{18}O$ 値および $\Delta^{17}O$ 値) を指標に用いることで、その起源 (生成高度) や生成後の挙動解明に挑戦する。同位体相互の性質に質量以外に差が無い場合、各同位体の相対比は質量依存の同位体分別則 (MDF: Mass Dependent Fractionation) に従って変化する。このため三種の安定同位体を持つ酸素原子を分子内に含む物質は、 $^{18}O/^{16}O$ 比 ($\delta^{18}O$ 値) と $^{17}O/^{16}O$ 比 ($\delta^{17}O$ 値) の間に、海水を起点にした直線的な関係が成立していることが知られている (Fig. 2 の MDF)。しかし 1980 年代に、大気中の O_3 が MDF では説明のつかない異常な組成を示すことが明らかになった (Fig. 2)。これは光化学的な O_3 の生成反応が、質量非依存の同位体分別 (NMDF) を伴うことに起因しており、この NMDF の大きさ (Fig. 2 中の $\Delta^{17}O$ に相当) は、

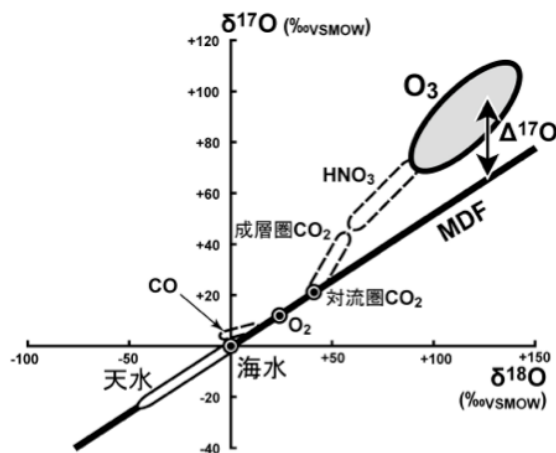


Fig. 2 地球上の含酸素化合物の三酸素同位体組成分布。「MDF」として示した太線が、質量依存の同位体分別則で説明可能な三酸素同位体組成を示すが、 O_3 や HNO_3 は MDF から大きく外れる。

生成時の圧力を反映することも、明らかになっている。この $\Delta^{17}O$ 値は、通常の MDF の化学反応を何回経由しても変化しないため、 $\Delta^{17}O$ 値を測定することで、成層圏由来の O_3 の混合比を推定したり、ある O_3 濃集気塊の生成高度を決定したり出来る可能性があり、さらに $\delta^{18}O$ 値も加えると、観測した O_3 の生成後の履歴 (被分解過程の有無と程度) を推定出来る可能性もある。

しかし、既存の対流圏 O_3 の $\Delta^{17}O$ 値分析法は、極低温冷凍機を使用して O_3 の単離 (特に O_2 からの分離)・濃縮を行うもので、複雑かつ特殊で、報告例も極めて少ない (Krakowsky et al., 1995; Johnston & Thiemens, 1997)。また、その報告値も、あまり信頼に足るものではない (Brenninkmeijer et al., 2003)。これは、対流圏 O_3 の同位体組成分析を実現するには、以下に列挙するような、多くの課題を克服する必要があるためである。① (濃度と異なり) 可搬型の機器で定量するのは難しく、何らかの形で実験室に持ち帰る必要がある、② O_3 は金属やガラスなどと接触すると容易に分解してしまうため、 O_3 形のまま保存したり、あるいはライン内で複雑な処理を施したりするのは難しい、③ 一般の拡散導入型の気体質量分析計を用いる場合、少なくとも数 100 L 以上の対流圏大気から O_3 をかき集めないと必要量 (1 μmol 程度) に達しない、④ 微量成分である O_3 と主成分である O_2 や N_2 の大気圧下における沸点差はごく僅かで、これを利用して O_3 を定量的に分離・濃縮するのは難しい。

3. 研究の方法

本研究代表者らは、 NO_3^- の定量的 N_2O 化と、自作の熱分解炉による N_2O の定量的 O_2 化、さらに連続フロー型の高感度 O_2 質量分析を組み合わせることで、 NO_3^- の $\Delta^{17}O$ 値の高感度定量 (必要量 20 nmol 程度) を実現してきた (e.g., Tsunogai et al., 2010)。本研究では、この NO_3^- の $\Delta^{17}O$ 値定量法を、 O_3 の $\Delta^{17}O$ 値定量に応用する。まず O_3 と NO_2^- 試薬を選択的に反応さ

せて NO_3^- 化して実験室に持ち帰り (Fig. 3)、 NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値を測定した上で、 NO_2^- 由来の O 原子の寄与を補正して O_3 の $\Delta^{17}\text{O}$ 値を求める。また、この新手法を用いて O_3 の $\Delta^{17}\text{O}$ 値の長期連続観測を実現する。

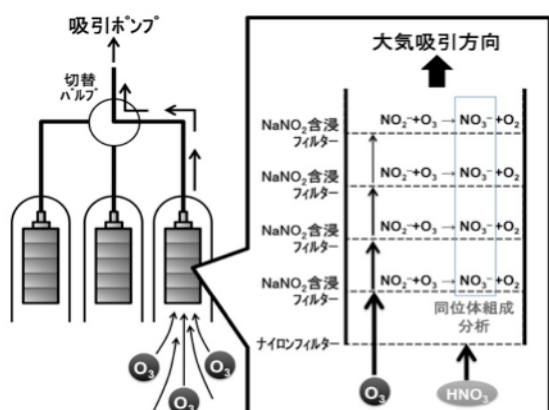


Fig. 3 本研究で使用した同位体組成測定用オゾン捕集システム。

4. 研究成果

4.1 高純度 NO_2^- 試薬の準備

O_3 フリーの高純度ガスで常に満たされたされたチャンバーを用意し、この中で特級 NaNO_2 試薬の再結晶化を行うことで、 NaNO_2 試薬の精製を行うと同時に酸素同位体組成の均一な NaNO_2 試薬を用意した。

4.2 オゾン (O_3) 捕集効率の検討

濃度測定用の O_3 捕集方法を参考に、フィルターホルダーに精製済み NaNO_2 試薬に炭酸ナトリウム (NaCO_3 試薬) とグリセリンを含ませた濾紙 (フィルター) を装着し、ポンプで吸引して O_3 の捕集を目指すこととした。そこでオゾン発生装置とオゾン濃度計を装着したチャンバーを構築し、このチャンバー内のオゾン吸引速度や濾紙の材質等の条件を変えながら捕集する実験を繰り返した。捕集した濾紙上の NO_2^- と NO_3^- を純水に抽出し、濃度をイオンクロマトグラフで定量することで、最適な捕集条件を検討した。

その結果、吸引速度が遅ければ遅いほど反応率が上昇することが明らかになり、時間分解能との兼ね合いから、 0.5 L/min が最も適当と結論した。またこの速度条件下で、セルロース濾紙の場合は 3 段、ガラス繊維濾紙の場合は 2 段をフィルターホルダーの段数として採用した。また含浸する各試薬 ($\text{NaNO}_2/\text{NaCO}_3/\text{グリセリン}$) の濃度は、重量比で $1:2:0.5$ とした。

4.3 余剰亜硝酸 (NO_2^-) 除去法の開発

本研究では、 O_3 と NO_2^- 試薬を選択的に反応させて NO_3^- 化して持ち帰り、実験室で NO_3^- の同位体組成を定量化することで、 O_3 の同位体組成を求める。ただし、 NO_3^- の同位体組成分析では、まず NO_3^- を NO_2^- 化した上で N_2O 化して質量分析する。従って未反応の NO_2^- が試料中に共存すると、 NO_3^- の同位体分析を阻害する。そこで未反応の NO_2^- を選択的に除去す

る方法を検討した。

具体的には、以下に式(1)として示したスルファミン酸 (H_2NHSO_3) と NO_2^- との間の反応や、式(2)として示したアジ化水素 (HN_3) と NO_2^- との間の反応を検討した。



いずれの反応も、 NO_2^- の除去には良好な結果を示した。しかし式(1)の反応で処理した試料だと、引き続き実施した NO_3^- 同位体比分析に際して、分析値の再現性がきわめて低くなった。これは除去に利用したスルファミン酸が溶液内に残っていることで、 NO_3^- 同位体比分析の際に、 NO_3^- を還元して生成した NO_2^- が N_2 化してしまうことに原因があると考えられる。そこで、加熱による $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2$ への熱分解など、スルファミン酸の除去法を同時進行で検討したが、その間に式(2)の反応で得られた NO_3^- の同位体比分析で、良好な再現性を得ることが出来た。そこで最終的に式(2)のアジ化水素 (HN_3) による NO_2^- 除去反応を採用することとした (Fig. 4)。

次に、酸素同位体組成 ($\delta^{18}\text{O}$ 値および $\Delta^{17}\text{O}$ 値) 既知の NO_3^- に対してその 100 倍前後の NO_2^- を添加した混合水溶液を用意し、 NO_2^- 除去処理を施した上で、 NO_2^- および NO_3^- の各濃度と、 NO_3^- の酸素同位体組成を定量した。得られた結果から、①初期濃度が $100 \mu\text{mol/L}$ 未満であれば、濃度が 1000 分の 1 以下になるまで NO_2^- が除去される、② NO_3^- には有意な濃度変化は認められず、また酸素同位体組成に有意な変動が見られ無い、③酸素同位体組成分析の再現性は $\delta^{18}\text{O}$ が 0.7‰ 、 $\Delta^{17}\text{O}$ が 0.4‰ となった。そこで実際の試料分析では、フィルター抽出試料 (捕集時間が 7 日間の一段目 NaNO_2 含浸フィルターを 30 mL の純水に抽出した場合、 NO_2^- 濃度は $400\text{--}600 \mu\text{mol/L}$ 程度、 NO_3^- 濃度は $20\text{--}30 \mu\text{mol/L}$ 程度) を NO_2^- 濃度がちょうど $100 \mu\text{mol/L}$ となるように希釈した上で一連の前処理を実施して余剰 NO_2^- を除去し、その上で NO_3^- の N_2O 化を実施することとした (Fig. 4)。

4.4 同位体比較正

オゾン発生装置が一定条件下で生成する O_3

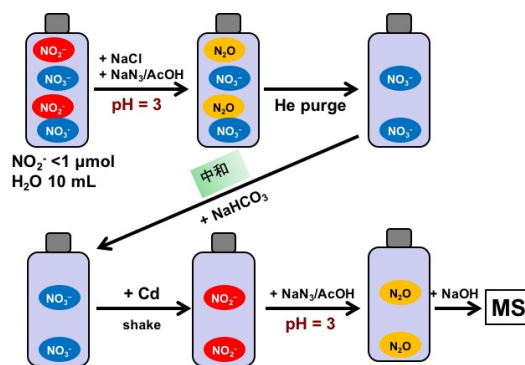


Fig. 4 本研究で採用したフィルターから抽出した試料の前処理手順。

の三酸素同位体組成 ($\delta^{18}\text{O} \cdot \Delta^{17}\text{O}$) を決定することで、フィルター上に採取する O_3 試料の同位体組成校正用の O_3 源として活用した。 O_3 の同位体組成は、圧力以外に主成分組成を反映して変動するため、これを利用して、複数種の同位体組成の O_3 を生成出来るようにした。また発生した O_3 の同位体組成は、 O_3 発生装置通過前の O_2 と、 O_3 発生装置 (一部が O_3 化) を通過し、さらに多段 NO_2^- 含浸フィルター (O_3 の外側の O 原子のみが選択的に除去され、残った O 原子は O_2 に戻る) を通過した O_2 の同位体組成を比較することで定量した。ただし、 O_3 発生装置を通過する全 O_2 のうち、 O_3 化するの 2% 程度しかないので、 O_3 の同位体組成を必要とされる測定精度 ($\pm 0.5\%$ 程度) で求めるには、 O_2 の同位体組成を超高精度 ($\pm 0.01\%$ 程度) で求める必要がある。そこで、デュアルインレット型の高精度質量分析計を使ってこれを分析した。

続いて O_3 フリーの大気で満たしたチャンバーを用意し、ここに先に準備したオゾン発生装置から同位体標準 O_3 を導入してこれを各種条件下でフィルターに捕集し分析することで、捕集効率や、捕集時間、未反応の NO_2^- 試薬の除去率、ブランク、国際標準スケールへの校正方法などの検討を行った。さらに名古屋や新潟の各観測予定点で試験的に大気試料を捕集して分析することで、やはり捕集効率や捕集時間、ブランクなどの検討を行った。加えて、名古屋では、捕集時間を変えた複数の試料捕集を同時進行で実施して結果を比較することで、本分析法の確度を検証した。

その結果、ガラス繊維フィルターを使った場合で、1–2 μmol 程度の NO_3^- ブランク ($\Delta^{17}\text{O} = 0\%$) が存在することが判明した。Fig. 5 に新潟で観測時に得られた 1 段目フィルター (F1) と 2 段目フィルター (F2) の各フィルターの NO_3^- 量とその NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値の関係を示した (ただし NO_3^- 量は、逆数がリニアなるようにプロットとしている)。Fig. 5 から明らかのように、F1 と比較して F2 は NO_3^- 量が小さく、また $\Delta^{17}\text{O}$ 値が大きく低下することがわかる。 NO_3^- 量が小さくなる

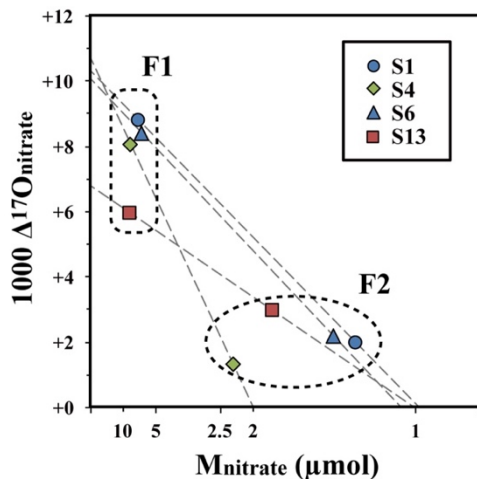


Fig. 5 1 段目 (F1) と 2 段目 (F2) の各フィルターにおける NO_3^- 捕集量 (逆数リニアプロット) とその $\Delta^{17}\text{O}$ 値の関係。

のは、大部分の O_3 は F1 で NO_3^- 化し、残った微量の O_3 だけが F2 で NO_3^- 化したことを反映したものと思われるが、 O_3 由来の NO_3^- であれば $\Delta^{17}\text{O}$ 値は F1 と等しいはずなので、それだけでは F2 の $\Delta^{17}\text{O}$ 値が F1 と比べて低下することが説明出来ない。これを説明するには、 O_3 由来の NO_3^- ($\Delta^{17}\text{O} = +7\text{--}11\%$) 以外に、1–2 μmol 程度の NO_3^- ブランク ($\Delta^{17}\text{O} = 0\%$) が、少なくとも F2 上に存在していると考えなければならない。この NO_3^- ブランクの起源として、①フィルターもしくは NO_2^- 試薬そのものに含まれる NO_3^- 、②フィルター上の NO_2^- が O_2 等の弱酸化性物質と反応して生成した NO_3^- (Koutrakis et al., 1993)、③前処理で除去しきれなかった NO_2^- 、等が考えられる。ただ①–③のいずれの場合も、 NO_3^- ブランクは F1 と F2 の両方にほぼ等量含まれていることになるので、Fig. 5 に示すように、F1 と F2 の NO_3^- 量 (逆数) と $\Delta^{17}\text{O}$ 値の関係を NO_3^- 量無限大 (NO_3^- 量逆数 = 0) まで延長した y 切片の値が O_3 由来の NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値となる。そこで実際の分析では、F1 と F2 の両方についてして NO_3^- 量とその同位体組成 ($\delta^{18}\text{O} \cdot \Delta^{17}\text{O}$) を求め、 NO_3^- ブランクを補正することとした。また、F1 フィルター上の NO_3^- 量になるべく多くなるように、捕集時間は最低でも 7 日間確保することとした。

4.5 観測

平成 28 年 6 月から、名古屋大学東山キャンパス環境共用館 (愛知県名古屋市千種区不老町) で、また平成 28 年 10 月から、新潟巻酸性雨測定所 (新潟市西蒲区越前浜字向谷地) で連続観測を開始した。捕集時間は、一週間で固定した。得られた試料は名古屋大学に集約し、各 NaNO_2 含浸フィルターを 30 mL の超純水に溶解し、まずイオンクロマトグラフを用いて NO_3^- および NO_2^- の濃度を分析した。次に NO_2^- 濃度がちょうど 100 $\mu\text{mol/L}$ となるように超純水で希釈した上で確立した前処理方法を応用して余剰 NO_2^- を除去し、その上で NO_3^- の N_2O 化を実施した (Fig. 4)。生成した N_2O の同位体組成 ($\delta^{18}\text{O} \cdot \Delta^{17}\text{O}$) はもちろん、抽出に用いた H_2O の $\delta^{18}\text{O}$ 値も定量した。

4.6 観測結果および解析

本手法で求めた O_3 の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、厳密には O_3 中の全 O 原子の平均 $\Delta^{17}\text{O}$ 値 ($\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3)_{\text{bulk}}$) とは異なり、 O_3 を構成する 3 個の O 原子のうち、両端 (terminal) の 2 個の O 原子の平均値である (Alexander et al., 2009)。そこで本文中では、これを $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)$ 値、もしくは $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3)_{\text{terminal}}$ 値として示し、 $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3)_{\text{bulk}}$ 値と区別する。なお O_3 の ^{17}O 異常は両端 (terminal) に限られると考えられているので (Savarino et al., 2008)、 $\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3)_{\text{bulk}}$ 値との比較が必要な場合は以下の換算式を使う。

$$\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3)_{\text{bulk}} = 2/3 \times \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*) \quad (3)$$

Fig. 6 に、新潟で観測された O_3 の $\Delta^{17}\text{O}$ 値 ($\Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3^*)$) の時間変化を示す。 $\Delta^{17}\text{O}$ 値は +20.3% から +37.4% に分布しており、平均は

+29.2‰であった。一方、名古屋で観測された O_3 の $\Delta^{17}O$ 値 ($\Delta^{17}O(O_3^*)$) は、+31.8‰から +38.5‰に分布しており、平均は+35.2‰であった。つまり、名古屋の $\Delta^{17}O$ 値は高い値でほぼ一定であるのに対して、新潟はこれよりも $\Delta^{17}O$ 値が大きく低下する週があるため、平均で 6‰の差を生んでいるものと考えられる。

名古屋における観測値は、Morin et al. (2009) が、 NO_3^- の $\Delta^{17}O$ 値から推定した対流圏 O_3 の平均 $\Delta^{17}O(O_3^*)$ である+35‰と概ね一致している。さらに、(3)式を使って $\Delta^{17}O(O_3)_{bulk}$ 値に換算すると平均+23.5‰となり、Johnston and Thiemens (1997) が観測した $\Delta^{17}O(O_3)_{bulk}$ 値 (+18.8‰から+40.8‰、平均+26.4‰) とも、平均はほぼ一致する。これは名古屋の O_3 は、主に対流圏のバックグラウンドレベルの O_3 が占めていたことを示唆する。これに対して、新潟の $\Delta^{17}O$ 値は、有意に低下している。室内実験によると、 O_3 の $\Delta^{17}O$ 値は生成時の圧力が低下するほど大きくなることが知られており (Thiemens and Jackson, 1990)、+20.3‰に達する低い $\Delta^{17}O(O_3^*)$ 値は、対流圏内、特に地表付近で生成した O_3 の寄与を反映している可能性がある。今後の研究で検証したい。

観測結果について、上記以外に $\Delta^{17}O$ 値と $\delta^{18}O$ の関係や、日周変化の有無、さらに成層圏 O_3 の混合比、モデルとの整合性と言った点について解析・議論したが、詳細は紙面の制約があるので省略する。

対流圏 O_3 の起源や挙動の理解、将来予測は数値モデルに頼らざるを得ないが、この数値モデルの検証は、これまで濃度の時空間分布観測値を再現するかどうかで判断するしかなかった。本研究によって、対流圏 O_3 の $\Delta^{17}O$ 値が実測出来るようになったので、対流圏 O_3 の起源や挙動を数値モデルとは独立に理解することが出来るようになる。既存の数値モデルの検証が実現し、より確度の高い将来予測につなげることが出来る。その恩恵は、大気化学分野に止まらず、陸水・森林・海洋・土壌・農学などの広範な分野に及ぶ。また、対流圏 O_3 の同位体組成の時間変化を観測することで、東アジアの大気環境変質をいち早く捉えることも期待される。

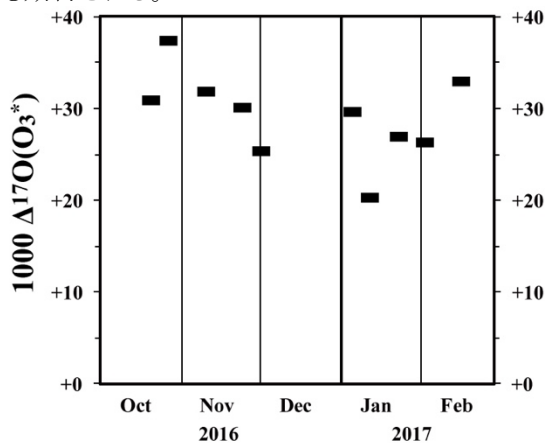


Fig. 6 新潟巻酸性雨測定所で観測された O_3 の $\Delta^{17}O$ 値 ($\Delta^{17}O(O_3^*)$) の時間変化。

参考文献

- Alexander et al. (2009) *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5043-56.
 Brenninkmeijer et al. (2003) *Chem. Rev.*, 103, 5125-62.
 Johnston & Thiemens (1997) *J. Geophys. Res.* 102, 25395-404.
 Koutrakis et al. (1993) *Anal. Chem.*, 65, 209-14.
 Krakowsky et al. (2000) *Geophys. Res. Lett.*, 22, 1713-6.
 Lelieveld & Dentner (2000) *J. Geophys. Res.*, 105, 3531-51.
 Morin et al. (2009) *J. Geophys. Res.*, 114, D05303, doi:10.1029/2008jd010696.
 Savarino, et al. (2008) *J. Chem. Phys.*, 128, doi:10.1063/1.2917581.
 Thiemens & Jackson (1990) *Geophys. Res. Lett.*, 17(6), 717-719.
 Tsunogai et al. (2010) *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 1809-20.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① 魚皆 潤, 中川 書子 (2016) 安定同位体組成を指標に用いた窒素酸化物の起源解析と窒素循環定量への応用. エアロゾル研究, 第31巻, 第1号, p.5-14, doi:10.11203/jar.31.5.
- ② Tsunogai, U., T. Miyauchi, T. Ohyama, D.D. Komatsu, F. Nakagawa, Y. Obata, K. Sato, and T. Ohizumi (2016) Accurate and precise quantification of atmospheric nitrate in streams draining land of various uses by using triple oxygen isotopes as tracers. *Biogeosciences*, 13, 3441-3459, doi:10.5194/bg-13-3441-2016.
- ③ Yamazaki, A., T. Watanabe, U. Tsunogai, F. Iwase, H. Yamano (2016) A 150-year variation of the Kuroshio transport inferred from coral nitrogen isotope signature. *Paleoceanography*, 31, 6, 838-846, doi:10.1002/2015PA002880.
- ④ Parrish D.D., Galbally I.E., Lamarque J.F., Naik V., Horowitz L., Shindell D.T., Oltmans S.J., Derwent R., Tanimoto H., Labuschagne C., Cupeiro M. (2016) Seasonal cycles of O_3 in the marine boundary layer: Observation and model simulation comparisons. *Journal of Geophysical Research*, 121, 538-557, doi: 10.1002/2015JD024101.
- ⑤ 佐藤 啓市, 黒川 純一, 猪股 弥生, 箕浦 宏明 (2016) 日中共同による東アジアにおける長距離輸送モデルの比較研究プロジェクト. 大気環境学会誌, 第51巻, 第1号, 17-24, doi:10.11298/taiki.51.17.
- ⑥ Yamazaki, A., T. Watanabe, U. Tsunogai, H. Hasegawa, H. Yamano (2015) The coral $\delta^{15}N$ record of terrestrial nitrate loading varies with river catchment land use. *Coral Reefs*, 34, 1, 353-362, doi:10.1007/s00338-014-1235-1.

- ⑦ 角皆 潤, 中川 書子 (2014) 同位体環境科学第3講: 安定同位体比によるプロセス解析. 大気環境学会誌, 第49巻, 第5号, A63-A72, doi:10.11298/taiki.49.A63.
- ⑧ Tsunogai, U., Komatsu, D. D., Ohyama, T., Suzuki, A., Nakagawa, F., Noguchi, I., Takagi, K., Nomura, M., Fukuzawa, K., and Shibata, H. (2014) Quantifying the effects of clear-cutting and strip-cutting on nitrate dynamics in a forested watershed using triple oxygen isotopes as tracers. *Biogeosciences*, **11**, 5411–5424, doi: 10.5194/bg-11-5411-2014.
- ⑨ Tanimoto, H., S. Kameyama, Y. Omori, S. Inomata and U. Tsunogai (2014) High-resolution measurement of volatile organic compounds dissolved in seawater using Equilibrator Inlet-Proton Transfer Reaction - Mass Spectrometry (EI-PTR-MS). In: *Western Pacific Air-Sea Interaction Study* (Eds. M. Uematsu, Y. Yokouchi, Y. W. Watanabe, S. Takeda, and Y. Yamanaka), pp. 89-115, TERRAPUB, doi: 10.5047/w-pass.a02.001.

[学会発表] (計 11 件)

- ① 中川 書子, 中根 令以, 角皆 潤, 須藤 健悟, 野口 泉, 山口 高志 (2016) 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. 日本地球惑星科学連合 2016 年大会, 幕張メッセ国際会議場, 2016 年 5 月 22-26 日.
- ② 伊藤 昌稚, 佐久間 博基, 小松 大佑, 中川 書子, 角皆 潤, 石村 豊穂 (2016) 溶存酸素の三酸素同位体組成自動分析手法の開発. 日本地球惑星科学連合 2016 年大会, 幕張メッセ国際会議場, 2016 年 5 月 22-26 日.
- ③ Ito, M., Sakuma, H., Komatsu, D., Nakagawa, F., Tsunogai, U., and Ishimura, T. (2016) Development of a Noble Pretreatment System for the Determination on the Triple Oxygen Isotopes of Dissolved Oxygen. 2016 Goldschmidt Conference, 26 June - 01 July 2016, Yokohama, Japan.
- ④ Obata, Y., Ando, K., Ohyama, T., Nakagawa, F., Tsunogai, U., Yamashita, N., Saito, T and Sase, H (2016) Accurate Quantification of Atmospheric Nitrate in Stream Water Eluted from a Small Forested Watershed Using Triple Oxygen Isotopic Composition. 2016 Goldschmidt Conference, 26 June - 01 July 2016, Yokohama, Japan.
- ⑤ Nakagawa, F., Nakane, R., Tsunogai, U., Sudo, K., Noguchi, I. and Yamaguchi, T. (2016) Triple Oxygen Isotopic Compositions of Atmospheric HONO: Evidence for the Importance of Primary Sources. 2016 Goldschmidt Conference, 26 June - 01 July 2016, Yokohama, Japan.
- ⑥ 中根 令以, 大山 拓也, 中川 書子, 角皆 潤, 野口 泉 (2015) 大気中ガス状亜硝酸 (HONO) の三酸素同位体異常の定量化.

AAS21-21, 日本地球惑星科学連合 2015 年大会, 幕張メッセ国際会議場, 2015 年 5 月 24-28 日.

- ⑦ 大山拓也, 角皆 潤, 小松大祐, 中川書子, 野口 泉, 山口高志 (2015) 乾性沈着する硝酸と湿性沈着する硝酸の三酸素同位体組成を比較する. 第 21 回大気化学討論会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2015 年 10 月 19-21 日.
- ⑧ 小幡祐介, 大山拓也, 中川書子, 角皆 潤, 山下尚之, 齋藤辰善, 佐瀬裕之, 佐藤啓市, 大泉毅 (2015) 大気から沈着する硝酸の森林生態系における挙動. 第 21 回大気化学討論会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2015 年 10 月 19-21 日.
- ⑨ 中根 令以, 大山拓也, 中川書子, 角皆 潤, 野口 泉, 山口 高志 (2014) 硝酸の三酸素同位体組成を指標に用いた NOx の光化学反応過程の解析. 第 20 回大気化学討論会, 府中グリーンプラザ本館, 2014 年 10 月 27-29 日 (優秀学生発表賞受賞)
- ⑩ 角皆 潤, 中川 書子 (2014) 軽元素安定同位体比指標の弱点とその克服に向けて, 日本質量分析学会同位体比部会プレゼミ, 筑波山温泉旅館一望, 2014 年 11 月 26-28 日. (招待講演)
- ⑪ 中川 書子, 角皆 潤 (2014) 水の三酸素同位体比測定, 日本質量分析学会同位体比部会, 筑波山温泉旅館一望, 2014 年 11 月 26-28 日.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
○取得状況 (計 0 件)

[その他]

特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

角皆 潤 (TSUNOGAI URUMU)
名古屋大学大学院環境学研究科・教授
研究者番号: 50313367

(2) 研究分担者

谷本 浩志 (TANIMOTO HIROSHI)
国立環境研究所地球環境研究センター・室長
研究者番号: 30342736
佐藤 啓市 (SATO KEIICHI)
一般財団法人日本環境衛生センターアジア
大気汚染研究センター情報管理部・上席研究員
研究者番号: 00391110