

過酸化ラジカルの大気中での動態解明に関する研究 -レーザー分光法を用いた HO₂ 反応性測定手法の確立-

藤井 富秀

キーワード: 対流圏大気化学, HO_x サイクル, 過酸化ラジカル, 未知消失過程,
レーザー分光法, HO₂ 反応性, 外気観測, チャンバー実験, 不均一反応, 取り込み係数

1. 緒言

HO_x サイクルは対流圏において非常に重要な酸化過程を担っている連鎖反応系であるが、未知反応過程の存在を示唆する事例が多数報告されている。特に観測そのものがチャレンジな研究領域である過酸化ラジカルの動態については、エアロゾルとの不均一反応などを始めとした消失過程が示唆され始めているものの、未だ謎が極めて多い状況である。当研究室では、大気中における過酸化ラジカルの動態を理解するための第一歩として、HO₂ ラジカルの実大気中消失過程の定量化を可能にするレーザー分光法を用いた総 HO₂ 反応性測定装置の開発に着手している。本研究では、総 HO₂ 反応性測定装置を用いて HO₂ ラジカルの未知反応過程を追ってその原因を明らかにするとともに、本装置の特性を理解し測定手法を確立することを目的とした。

2. 装置の測定原理

本装置での基本原理は生成させた HO₂ ラジカルの減少過程を追跡することにより、その減衰率から寿命の逆数に相当する HO₂ 反応性を求めるものである。まず、O₃ 及び高濃度の CO を添加したサンプルガスを反応セルに導入し、0.5Hz の 266nm パルスレーザーを照射することで HO₂ ラジカルを生成する。HO₂ ラジカルの濃度は反応セル内の物質との反応により時間とともに減衰していく。これを 2Torr まで減圧した LIF セルに取り込み、高濃度の NO を添加することによって OH ラジカルへと再変換する。10kHz の 308nm レーザーを用いた LIF 法でこの OH ラジカルの濃度減衰を追跡することにより、指数フィッティングによって得られる減衰率を総 HO₂ 反応性として決定する。ただし、壁損失などの影響によりバックグラウンドの HO₂ 反応性が検出されるため、外気などの総 HO₂ 反応性を求める場合にはこのベースライン値を差し引く必要がある。こうして得られた HO₂ 反応性実測値を、別途測定した NO₂ 濃度から求めた HO₂ 反応性計算値と比較することによって測定対象の未知反応過程を定量的に評価することができる。

3. 結果・考察

(1) 2017 年 6 月中旬外気観測(実施場所: 京都大学吉田キャンパス)

総 HO₂ 反応性測定装置と NO₂ 濃度測定値の感度を紐づけるキャリブレーション手法を考案した。3 日間に渡り実施した外気観測において HO₂ 反応性実測値から計算値を差し引いた差分値は最大 ~0.4s⁻¹ 程度と非常に大きな乖離が見られたが、この差分値は湿度、温度、HO₂ 反応性実測値のいずれとも相関を持たなかった。

(2) 2017 年 7 月中旬スモッグチャンバー実験(実施場所: 国立環境研究所)

VOC(isoprene, α -pinene 及び m-xylene), CH₃ONO, NO を導入したチャンバー内で光化学反応を進行させたサンプルガスを総 HO₂ 反応性装置に引き込み、HO₂ 反応性の実測値及び計算値の時間推移を追跡した。この実験では HO₂ 反応性ベースラインの上昇が装置特性として確認されるとともに、VOC の光化学反応が進行する系において反応性実測値の観測に世界で初めて成功し、この値は不確かさの範囲内で計算値により説明することができた。 α -pinene を封入した実験では、生成したエアロゾルの取り込み係数の上限値として ~0.5 が得られた。

(3) 装置特性の検証実験と改善手法の提案

装置特性に関する仮説を元に検証を実施した。検出レーザーの波長スキャン頻度が少ない時には HO₂ 反応性のベースラインに極めて大きい変動が見られ、これが 1 時間ごとの波長スキャンによって十分に抑制できることや、ベースラインの変動は HO₂ ラジカルの外挿初期濃度 [HO₂]_{0ext} と良い相関を示し、特に (1) の結果を説明し得ることなどを発見した。また、指数フィッティングの適切な時間範囲として、0.12-0.50s を提案した。

(4) 2017 年 8 月下旬外気観測(実施場所: 国立環境研究所)

1 週間に渡り実施した外気観測において HO₂ 反応性差分値は殆どの時間帯で負の値を示したが、これは外気中の O₃ が [HO₂]_{0ext} の値やベースラインの値へ干渉したものであると示唆された。エアロゾルの損失が大きい配管だったために不均一反応に関する情報は得られなかったが、干渉を補正した結果では HO₂ 反応性実測値は不確かさ ~0.03s⁻¹ の範囲内で計算値により説明することができ、精緻な条件での外気観測に初成功した。

(5) 2017 年 12 月中旬外気観測(実施場所: 京都大学吉田キャンパス)

系におけるエアロゾルの損失評価を別途行い、1 日間外気観測を実施した。ベースラインはやや安定しなかったものの、HO₂ 反応性実測値は比較的大きい不確かさ ~0.12s⁻¹ の範囲内で計算値と概ね一致していた。同時測定された非常に大きなエアロゾル総表面積密度のピーク値から、HO₂ ラジカルの不均一反応における取り込み係数の上限値を世界で初めて観測できた事例として γ ~0.16 (不確かさ 0.32) を得ることができた。