

2003 年秋季利尻集中観測：OH, HO₂ ラジカル濃度の測定

金谷有剛・曹仁秋・秋元肇(地球フロンティア)

背景と目的

我々が95年から開発してきたレーザー誘起蛍光法によるOH, HO₂ラジカル測定装置について、2001-03年にレーザーの高繰り返し化、蛍光検出器の低ノイズ化といった改良を行った結果、実験室レベルでは一分の積算時間で検出下限が $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ にまで達し、十分に実大気中のOHラジカルを測定可能な段階に入った。

そこで、2003年秋季利尻集中観測に、改良型のOH, HO₂測定装置を持ち込み、清浄大気中での測定でも同様の検出下限が得られるかどうか試験を兼ねて、観測を行うこととした。また、得られたOHラジカル濃度データが妥当なものといえるかどうかを判断するのに、HO₂濃度を含む、OHの生成・消失に関わるあらゆるパラメータを実測値に固定して、既知の大気化学反応に基づいたOH定常状態濃度を推定し、実測値と比較を行った。

装置の概要

図1に装置の概略を示す。繰り返し周波数8kHz、バンド幅約 0.2 cm^{-1} 、パルス幅約25nsの、YAGレーザー2倍波励起色素レーザー2倍波を用い、308nm付近のOH A-X(0,0)バンド Q₂(2)線を励起する。レーザー光は屋内のレーザー装置から光ファイバーを用いて屋外タワー(高さ4m)に設置された蛍光測定セルに導かれる。低压(約2Torr)のセル内へは直径1mmのピンホールから大気を導入し、それと垂直な方向からレーザー光が照射される。サンプルガスに含まれるOHラジカルはレーザー励起され、

照射後190-490nsに発せられた308nmの蛍光を時間ゲートのかかるチャンネル型光電子増倍管で検出し、光子計数法により測定する。ガス導入部直下でNOを微量添加した場合には、HO₂がNOと反応しOHに変換され、合わせてHO_xとして測定される。

酸素・水蒸気同時光分解法により、 $(1-4) \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ 程度のOHラジカル、HO₂ラジカルを発生させて、期間中に13回キャリブレーションを行ったところ、感度の変動は、20%以内であった。感度はレーザーの線幅と逆相関しており、レーザー線幅の変動が主な感度変動の理由と考えられた。また、HO₂からOHへの変換効率も、77-92%の範囲で安定していた。典型的な検出下限値(積算時間1分)は、日中は $1.2 \times 10^6 \text{ (cm}^{-3})$ 、夜間は $2.6 \times 10^5 \text{ (cm}^{-3})$ であった。

OH, HO_xの観測結果

図2に、OH, HO_xの全観測結果を示す。OHラジカル濃度は、日中に $(1-6) \times 10^6 \text{ (cm}^{-3})$ の極大濃度となる日変化を示した。極大濃度の日々変化の原因は、J(O¹D)およびNOの日々変化と考えられる。夜間にも $(1-3) \times 10^5 \text{ (cm}^{-3})$ の範囲でOHが測定されたが、積算時間を1時間程度と長くとると、有意な値である。しかしながら、他の化学種による干渉の可能性もあり、有意なOHが観測されたとは直ちに結論できない。

HO_x(=OH+HO₂)濃度も、日中に極大となる日変化を示した。9/12の極大値は14pptvと大きかったが、9/15以降の

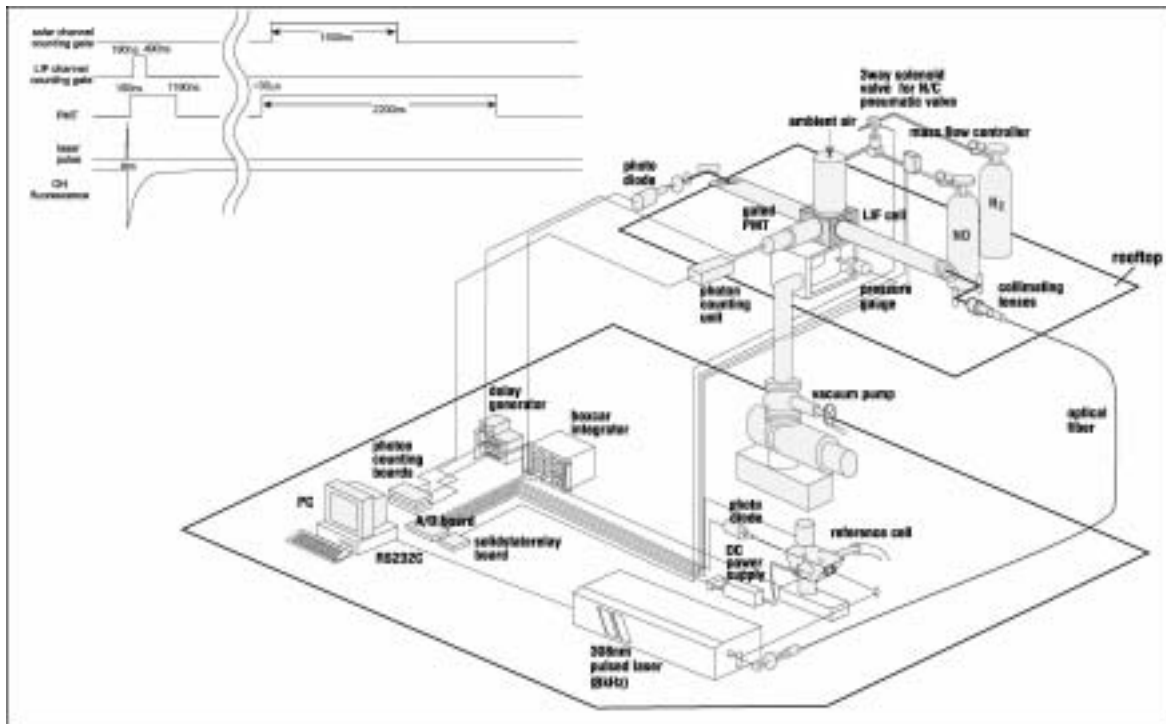


図1. 観測装置の概略と蛍光測定時間のダイアグラム。

極大値は(4-8)pptvと低かった。9/21-22, 27-28の夜間には、1-2pptvのHOxが測定され、時間とともに濃度が減少する様子が測定された。9/25-26の夜間のHOx濃度は

1-5pptvと高く、時間とともに大きく変動した。

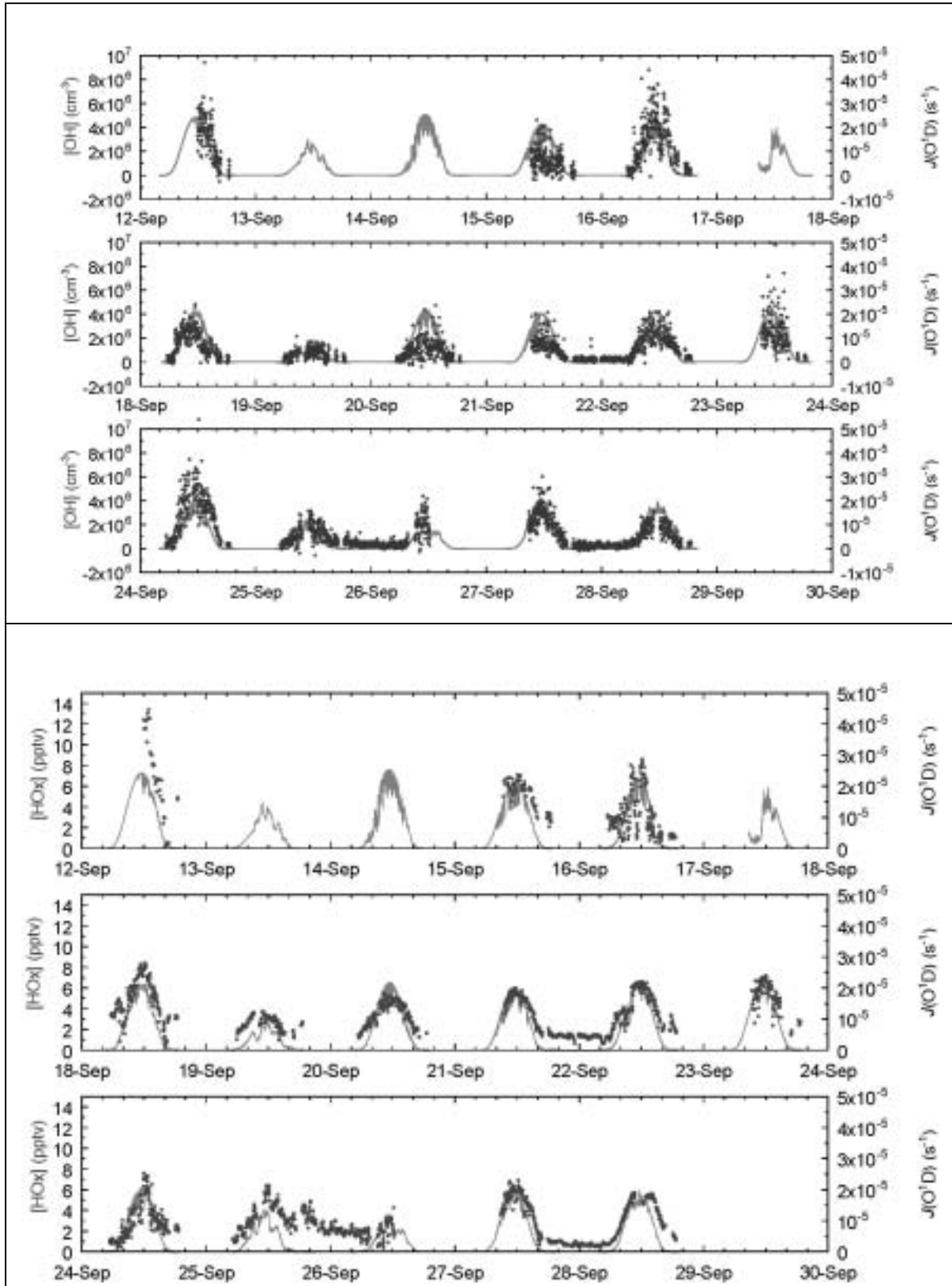


図 2. 観測期間中の全 OH(上、左軸)、HOx(下、左軸)1 分値データ。スペクトロラジオメータによって測定された J(O'D)を右軸で合わせて表示した。

定性的な振る舞い

P(HOx)をオゾンの光分解から OH が生成する速度と定義し、その大きさを OH, HOx1分値を分類し、NO 濃度に対しプロットした。ここでは簡単のため $1 \times 10^6 < P(\text{HOx}) < 2 \times 10^6$ (単位 $\text{radicals cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) の場合についてのみ示す(図3)。NO<200pptvの範囲で、OHはNOと正相関

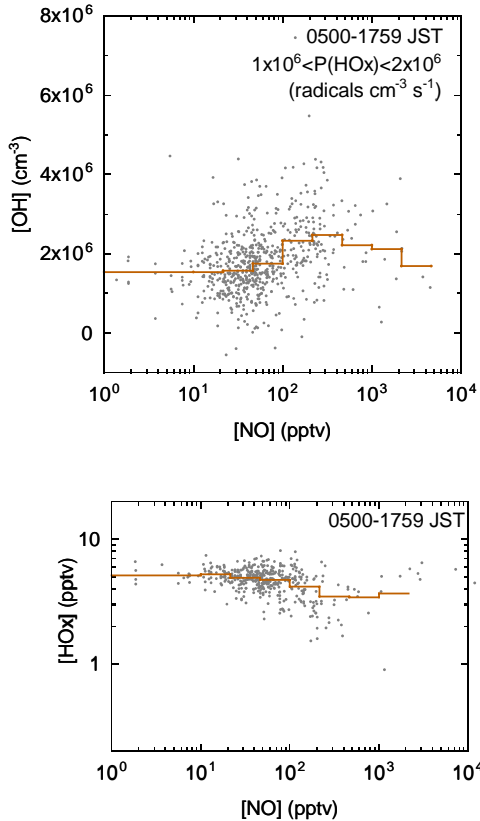


図3. $1 \times 10^6 < P(\text{HOx}) < 2 \times 10^6$ ($\text{radicals cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) の場合の OH, HOx 濃度の NO 依存性。灰色のマールは 1 分値。実線は NO 濃度領域ごとに平均した値。

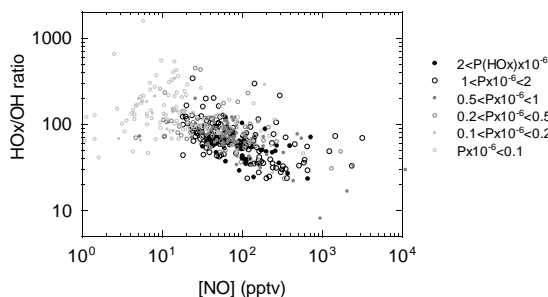


図4. P(HOx)の大きさごとに分類し、HOx/OH 濃度比(10分値)をNO濃度に対しプロットしたもの。昼・夜全てのデータを含む。

を示し、一般に言われるように $\text{HO}_2 + \text{NO}$ の反応によって OH が生成しているためと考えられる。NO>500pptv では、OH 濃度は NO 濃度と逆相関している。HOx は、NO<100pptv 程度ではほぼ一定、NO がそれ以上になると濃度減少する様子が見られた。

HOx/OH濃度比(10分値)はおよそ20-200の範囲で、同様にNO濃度に対しプロットすると(図4)、NO増加とともに比が減少する様子が見られた。これも $\text{HO}_2 + \text{NO}$ の反応によって OH が生成しているためと考えられる。

OH 定常濃度の算出と実測値との比較

OHラジカルは寿命が1秒以下と短いため、常に濃度は定常状態に達していると考えられる。OHの生成速度・消失速度を考慮すると次のような近似式が成り立つ。

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = 0 = 2 \frac{k_{2a}[\text{H}_2\text{O}]}{k_{2a}[\text{H}_2\text{O}] + k_{2b}[\text{N}_2] + k_{2c}[\text{O}_2]} j_1[\text{O}_3] + k_3[\text{HO}_2][\text{NO}] + k_4[\text{HO}_2][\text{O}_3] + 2j_5[\text{H}_2\text{O}_2] + \sum_i k[\text{terpene}]_i[\text{O}_3] \phi_{\text{OH}} - [\text{OH}](\sum_i k_i[X_i])$$

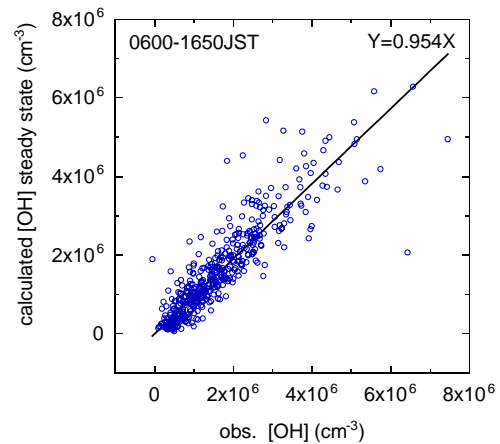
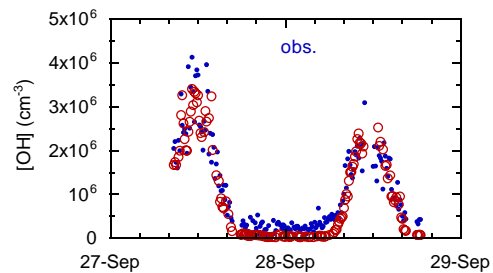


図5.(上)9/27-28のOH実測値(10分値、)と定常濃度()の比較。(下)全期間、日中のOH実測値と定常濃度の散布図。

HO_2 を含む、上式内のあらゆるパラメータを実測値に固定し、上式に従い、OHの定常状態濃度を計算したところ、図5のように、日中は、実測値と非常によく一致した。このことから、測定された日中のOH濃度は妥当な値であると考えられる。一方、夜間のOH観測値は、定常濃度よりも高い結果となった。このことは、1)実測値がなんらかの

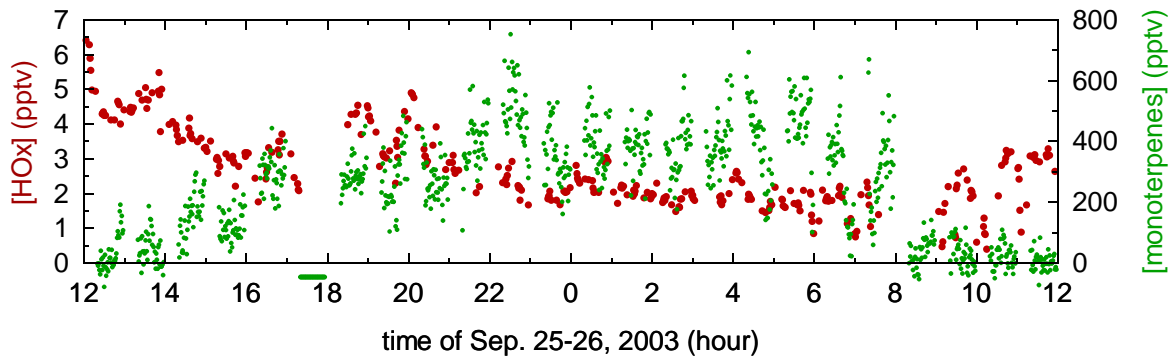


図6. 9/25-26の夜間に観測されたHOx濃度(大きい●)と都立大PTR-MSによって測定された全モノテルペン濃度(小さい●)の変化。

artifactの影響を受けているため、または2)測定されたmonoterpeneとO₃の反応以外に、未知の夜間OH直接生成過程が存在するため、と考えられる。

夜間に観測されたHOxとモノテルペン

夜間に観測されたHOx濃度と都立大PTR-MSによって観測されたモノテルペン濃度1分値は強く正相関していることが確かめられた。図6には、9/25-26の夜間の両測定結果を示す。過去には、1-2時間に1度の頻度でキャニスターサンプリングした後GC-FIDで分析されたテルペン濃度とHO₂の間に弱い正相関が見られたことがあったが、今回は、非常に時間分解能の高いPTR-MSによるモノテルペン濃度測定結果を用いることにより、よりはっきりと関係をつかむことができた。さらに、観測全期間の夜間HOx濃度は、テルペン+オゾンの反応によりOHラジカルが生成する速度と強く正相関した(図7)ことから、テルペン+オゾンの反応が主な夜間のラジカル源になっていると考えられる。

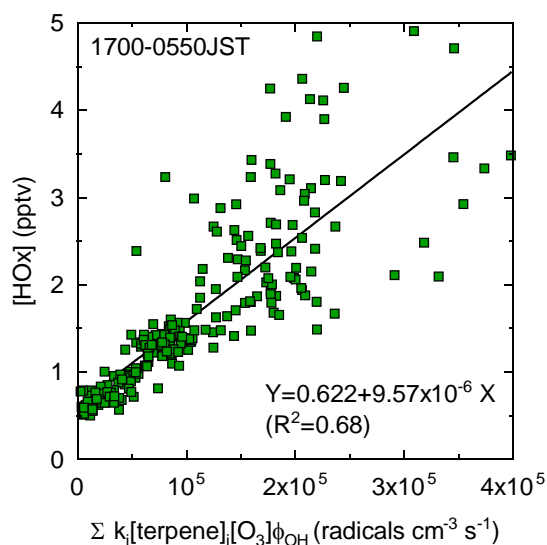


図7. 観測全期間の夜間HOx濃度と、テルペン+オゾンの反応によりOHラジカルが生成する速度との間の散布図。

まとめと今後の課題

* 2003年秋季利尻集中観測において、我々の開発したレーザー誘起蛍光法に基づくOH,HO₂ラジカル測定装置により、清浄大気でのOHラジカルを十分測定可能であることが確かめられた。

* OH,HOxの日中の極大濃度はそれぞれ、(1-6)x10⁶(cm⁻³),4-14 pptvであった。

* P(HOx)の大きさをOHデータを分類したところ、期待通り、NO濃度が低い範囲で、NOとの正相関がみられ、HO₂+NOの反応でOHが生成している寄与があるためと考えられた。

* 簡単な定常モデルを用いて計算された日中のOH濃度は、実測値とよく一致し、OHの測定結果が妥当なものであることを示した。

* 夜間にも有意なHO₂,OH濃度が検出された。HOx濃度は、オゾン+テルペンの反応でOHラジカルが生成する速度と強い正相関を示した。

* 今後、HO₂をコンストレインしないボックスモデル計算により、OH,HO₂,RO₂実測濃度がどれだけ再現されるか(日中、夜間)検討する。特にHO₂/RO₂比の実測値が非常に小さい理由について考える。また、前回(2000年6月)のラジカルの挙動と比較する。

謝辞

本研究は、文部科学省新世紀重点研究創生プラン RR2002(人・自然・地球共生プロジェクト)、科研費基盤研究A「海洋性大気でのOH,HO₂,RO₂ラジカル・前駆体総合観測-ヨウ素化学とDMS-」および若手研究B「海洋境界層でのOH/HO₂ラジカル高感度測定によるヨウ素化学の重要性の検討」によってサポートされました。2003年秋季利尻集中観測参加者の皆さんに感謝申し上げます。