

# XAFS法によるエアロゾル粒子中のカルシウム化学種の粒径依存性の解明

三好拓朗、○山本祐平、東将之、高橋嘉夫（広大院理）

## 【はじめに】

大気エアロゾルの性状を表す因子として、特にエアロゾル中の元素の化学状態を知ることは起源や動態、環境影響を明らかにする上で重要である。我々は天然系でのエアロゾル中の元素の化学状態を直接同定できる手法としてX線吸収微細構造（XAFS法）をエアロゾル試料に適用した（Takahashi et al., 2006, 2008.）。カルシウムはエアロゾル中の主成分であるが、鉱物エアロゾル（1-2 μm~）中ではカルサイト  $\text{CaCO}_3$  として大気中の硫酸を中和して石コウ  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を生成し、酸性雨を抑制する働きがある。一方で、微小粒子（~1-2 μm）中では有機酸と反応して存在している可能性もあり、発生源や大気中での他の物質との相互作用によってカルシウム化学種の粒径依存性も様々であると考えられる。本研究ではXAFS法を用いて中国と日本で粒径別に採取したエアロゾル試料中のカルシウム化学種を明らかにし、その粒径依存性を調べ、カルシウム化学種の起源や反応過程について粒径ごとに議論した。

## 【実験】

エアロゾル試料はタクラマカン砂漠近くに位置する中国西部の Aksu と東部の Qingdao と Beijing、日本の Tsukuba において、2001年8月から2002年4月までの期間に採取したものを用いた。試料はすべてアンダーセンタイプエアサンプラーを用いて粒径別（9画分）に採取した。Ca K 吸収端 XANES は KEK-PF の BL-9A にて、He 置換条件でライトル検出器を用いて測定した。粒子のバルク（~10 μm）と表面（~100 nm）の化学種の情報をそれぞれ与える蛍光法（FL）と転換電子収量法（CEY）の2つの測定方法を用いた。試料中の水溶性成分のバルク化学分析はイオンクロマトグラフィーで行った。

## 【結果と考察】

### 粗大粒子中のカルシウム化学種

すべての地域において粒径 2.1 μm 以上の試料では、カルサイト  $\text{CaCO}_3$  と石コウ  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  が主要なカルシウム化学種であった。3月に採取した試料を比較すると、Aksu では粒子のバルクと表面ともにカルサイトが主成分であったが、Qingdao や Tsukuba では石コウが表面で卓越していることが分かった（図1）。この表面の石コウはカルサイトと硫酸の反応により二次的に生成されたものであると考えられる。さらに、石コウの割合は粒径 1.1-3.3 μm ではバルクと表面ともに高い値を示し、カルサイトによる硫酸の中和効果が顕著に見られた。

### 微小粒子中のカルシウム化学種

XANES の結果から、Qingdao で1月に採取した試料の粒径 0.65-2.1 μm の粒子では、シュウ酸カルシウム  $\text{Ca}(\text{COO})_2$  と石コウが主要なカルシウム化学種であることが示唆された（図2）。また、粒径 0.65 μm 以下の粒子のスペクトルではプロピオン酸カルシウム  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$  の特徴が見られた。Qingdao で他の季節に採取した試料でもこのようなカルボン酸錯体のスペクトルの特徴は見られた。同様の傾向は他の地域でも見られ、粒径 2.1 μm 以下の微小粒子中のカルシウム化学種はカルボン酸錯体を形成していることが示唆された。今後はカルボン酸の起源とカルボン酸錯体形成に至るまでの反応過程について検討していく予定である。

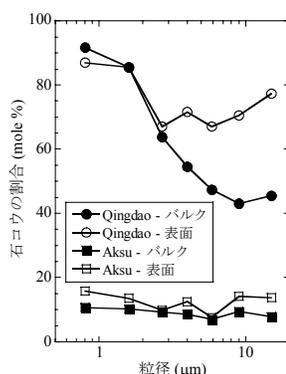


図1. Aksu と Qingdao で2002年3月にそれぞれ採取されたエアロゾル試料について、蛍光法（バルク）と電子収量法（表面）XANES から求めた全カルシウム鉱物に占める石コウの割合の粒径依存性。

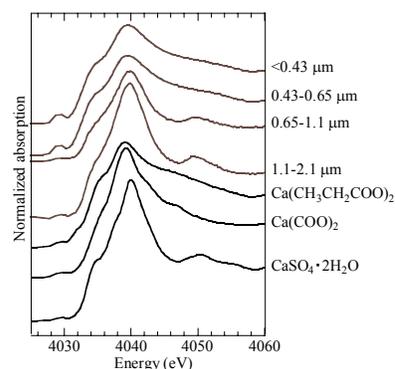


図2. Qingdao で2002年1月に採取されたエアロゾル試料の粒径 2.1 μm 以下の粒子の蛍光法の Ca XANES スペクトル。