

XAFS 法によるエアロゾル中のシュウ酸錯体の検出とその地球温暖化研究への意義

高橋嘉夫, 古川丈真

広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻

Detection of metal-oxalate complexes in aerosols by XAFS and its implications on the global warming studies

Yoshio Takahashi and Takema Furukawa

Department of Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University

1. はじめに：有機酸の化学状態と地球冷却効果

エアロゾルは大気中を浮遊する微粒子で、黄砂やたばこの煙もエアロゾルの一種である。大気を浮遊するエアロゾルは、太陽光を散乱しその地表への到達を遮るため、地球を冷やす効果がある（直接的冷却効果；Fig. 1）。こうした直接的冷却効果以外に、エアロゾルに吸湿性の高い物質が含まれた場合、その成分は大気中の水分を吸い雲の核となって雲の形成を促す。この雲は、やはり太陽光を反射し地球を冷却する効果があるため、吸湿性の高いエアロゾルは間接的に地球を冷却する効果を持つ（間接的冷却効果；Fig. 1）。2007年に米国のゴア前副大統領と共にノーベル平和賞を受賞した気候変動に関する政府間パネル（IPCC）は、その第4次報告書において、この2つの冷却効果を区別し、地球温暖化に対する負の効果をそれぞれ定量的に示した（Fig. 2）[1]。その中で、雲形成による間接的冷却効果は、直接的冷却効果よりも大きな冷却効果を持つが、与えられた誤差も大きく、その科学的信頼性の向上が課題とされてきた。

このような間接的冷却効果を持つ物質として、有機エアロゾルや硫酸エアロゾルが考えられており、これらは雲凝結核（Cloud Condensation Nuclei; CCN）として働くことで、間接的に太陽光を散乱し地球の熱収支に関与するとして、大気化学や気象学の分野において膨大な研究が行われている[2-4]。大気中の有機物は、オゾンやOHラジカルなどの酸化剤により大気中で酸化され、その化学形態が変化する。そうした大気中の有機物の最終生成物としてシュウ酸

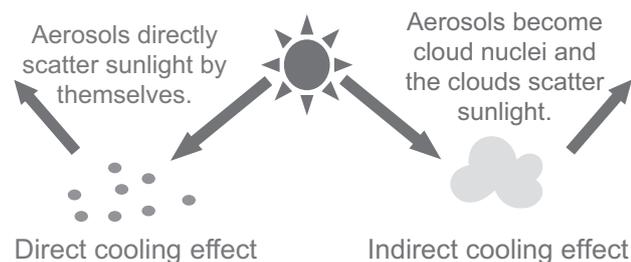


Figure 1 Schematic of direct and indirect cooling effects.

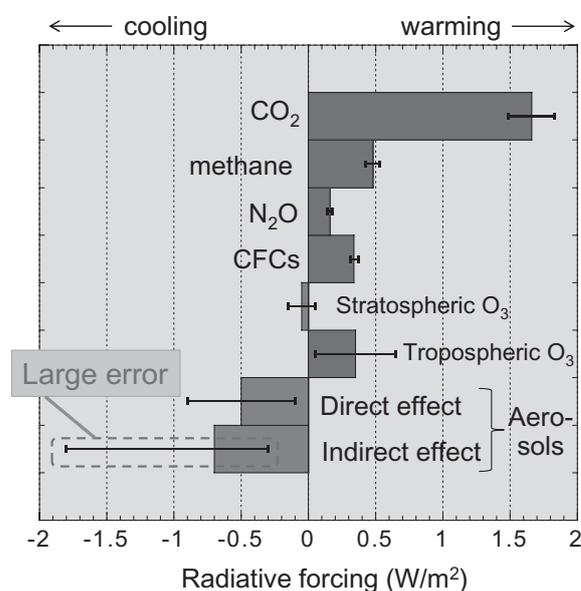


Figure 2 Contributions of various factors to global warming and cooling from 1975 to 2005, cited from IPCC report [1].

(C₂O₄H₂)は重要である。確かに化学式を考えれば分かるが、シュウ酸をさらに酸化すると二酸化炭素になってしまい、シュウ酸は有機物が二酸化炭素になる一歩手前の物質といえる。また、シュウ酸などの低分子ジカルボン酸は、蒸気圧が低く、大気中では主にエアロゾル粒子として存在する。このようなシュウ酸を主とする低分子ジカルボン酸は、実はエアロゾル中の有機物の主成分である。

さて、これらシュウ酸などのジカルボン酸は、水溶性で吸湿性が高いため、間接的冷却効果を持つとみなされている。しかし、有機酸の持つ冷却効果はその存在状態により変化し、大気中で起きる化学変化のためにその効果を失う可能性があるが、十分な研究がなされてこなかった。Maria et al. (2004)は、シンクロトロン放射光を用いた透過型のX線顕微鏡（STXM）による個別粒子の観察とX線吸収端構造（XANES）スペクトルによる炭素の化学状態分析により、大気中での有機物の酸化の過程を明らかにした

[5]。この方法では、XANES 分析から炭素の官能基組成（脂肪族炭素、芳香族炭素、カルボニル炭素、カルボキシル基炭素など）を知ることができ、エアロゾルの輸送と共にカルボキシル基炭素（＝有機酸）のような酸化形の炭素の割合が増えることを示した。しかし、炭素の XANES 分析では、このような有機酸が遊離の酸として存在するか錯体で存在するかを区別することはできず、このような研究では金属と有機酸の錯体の生成は、研究対象にはなっていない。

そこで我々は、シュウ酸錯体を金属の側から XAFS 法を用いて決定することを考えた [6]。金属元素の XAFS を用いれば、金属のシュウ酸錯体、酸化物、ハロゲンとの塩などを識別できる。我々はこの点に着目し、エアロゾル中で濃度が高い多価の金属イオンで、シュウ酸と不溶性の錯体を生成するカルシウムおよび亜鉛を対象に、K 端 XAFS を測定した。得られた試料のスペクトルを既知試料でフィットさせることで、カルシウムや亜鉛のエアロゾル中での化学種を決定・定量した。得られた結果は、シュウ酸や他のジカルボン酸の地球冷却効果のより正確な見積りに貢献すると期待される。さらに、我々が研究対象としたシュウ酸は、大気中のジカルボン酸の主成分であると同時に、代表的な二次有機エアロゾルでもある。代表的なエアロゾル中の有機成分であるシュウ酸に焦点を当てることによって、ジカルボン酸の大気中での振る舞いも議論できると考えられる。

2. 試料と実験方法

エアロゾル試料は、2002 年の冬（1 月 21 日 - 2 月 12 日）と夏（7 月 22 日 - 8 月 13 日）に茨城県つくば市（36.06° N, 140.14° E）にてアンダーセンタイプ・エアサンプラーを用いて 8 ステージ (>11.0 μm (sampling Stage 0), 11.0–7.0 μm

(Stage 1), 7.0–4.7 μm (Stage 2), 4.7–3.3 μm (Stage 3), 2.1–3.3 μm (Stage 4), 2.1–1.1 μm (Stage 5), 1.1–0.65 μm (Stage 6), 0.65–0.43 μm, (Stage 7), <0.43 μm (back-up filter)) に分級し採取した。エアロゾル中の水溶性成分のうち、水溶性主要イオン (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, C₂O₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺) は、イオンクロマトグラフィーで定量した。水溶性金属イオン (Zn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) の測定には ICP 発光分光分析法を使用した。

カルシウム K 端 XANES は、Photon Factory (PF) の BL-9A において、ヘリウム置換槽を用いた軟 X 線モードで測定した。亜鉛の K 端 XANES および EXAFS は PF の BL-12C にて測定した。BL-9A および BL-12C でのビームサイズは 1×0.5 mm² 程度であり、エアロゾルフィルター上に 1 mm 程度の斑点上に採取されるエアロゾルを直接分析するのに適している。これらの元素の化学種は、未知試料のスペクトルを既知試料のそれで最小 2 乗フィッティングをすることにより得られる。フィッティングの評価には、 $R = \frac{\sum (I_s(E) - I_{cal}(E))^2}{\sum I_{cal}(E)^2}$ ($I_s(E)$: 高エネルギー側の吸光度を 1 として規格化したエアロゾル試料のスペクトル; $I_{cal}(E)$: 標準物質でフィッティングして得られたスペクトル) で表される R 値を用いており、R 値が最小となる化学種を未知試料の構成化学種として定量した。

3. 結果と考察

3-1. エアロゾル試料の化学組成

エアロゾルの起源となる地域を知るために後方流跡線解析を行った。その結果、今回用いた冬につくばのエアロゾル試料は、(1) 中国・韓国・日本から放出される人為起源成分、(2) 中国西部の乾燥地域よりもたらされる鉱物粒子、(3) 日本海などを起源とする海塩粒子、などの影響を受け

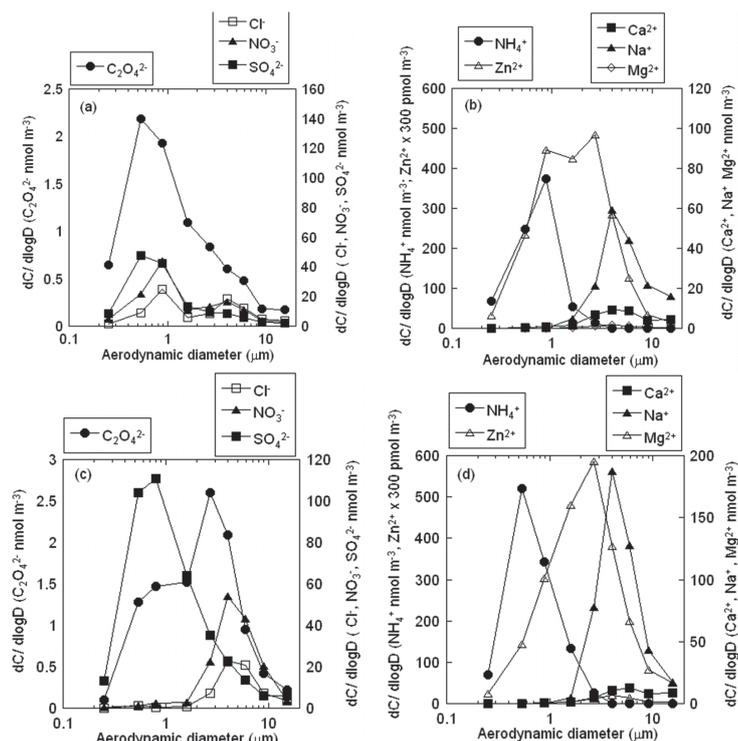


Figure 3
Size distribution of various chemical species in aerosols in Tsukuba: (a) anions in winter, (b) cations in winter, (c) anions in summer, and (d) cations in summer.

ていることが分かった。一方、夏の試料は、太平洋からの空気塊の影響を強く受けていると同時に、日本の大都市や工業地帯の影響も受けていることが示唆された。

シュウ酸の形成過程は、その粒径分布から推測することができ、多くの場合硫酸イオンのそれと類似することが多い。硫酸イオンの大気中濃度の粒径分布は、冬と夏のどちらの季節においても $0.8 \mu\text{m}$ 付近が最大となり (Fig. 3), 全体的な濃度は夏の方が高い。硫酸の粒径分布は液滴モードとよばれ、硫酸エアロゾルが雲内で生成したことを反映している。特に冬ではシュウ酸の粒径分布の結果は硫酸と類似しており、同様のプロセスでシュウ酸エアロゾルが生成したことを示す。一方、夏のシュウ酸の粒径分布のピークは、硫酸のものとは比べ粗大粒子側へシフトしており、海洋由来の海塩粒子の影響でシュウ酸の粒径分布のピークが粗大粒子側へ移動していることを示唆している。この場合、海塩に含まれる炭酸カルシウムなどの粒径の大きな鉱物エアロゾルとの反応により、大きな粒子により多く取り込まれたことが示唆される。以上のように、シュウ酸の形成メカニズムとしては、(1) ガスからの変換、(2) 粒子状のシュウ酸が既存の粒子に取り込まれる、(3) 雲内生成過程や粒子表面の化学反応により形成される、などが考えられる。

一方、カルシウムやマグネシウムの濃度のピークは粗大粒子側に見られた。この結果より、これらのイオンは、主に土壌粒子、海塩粒子等の自然起源のものだと推測できる。また、カルシウムとマグネシウムの濃度は、ナトリウム濃度と高い相関を示した。しかし、海塩粒子 (Na^+) で規格化したカルシウムのモル比 $[\text{Ca}]/[\text{Na}]$ は 3~20 程度となり、カルシウムの起源は海塩粒子だけでなく、土壌粒子などからの寄与もあることが分かる。それとは対照的に $[\text{Mg}]/[\text{Na}]$ 比は 1 付近の値を示し、マグネシウムに関しては海塩粒子の寄与が高いと考えられる。一方、亜鉛の粒径別分布はシュウ酸のものによく似ていた。大気中に存在している亜鉛は主に人為起源 (車の排ガスやタイヤの摩耗、化石燃料の燃焼、焼却等) である一方、シュウ酸亜鉛は安定性が高いため、大気中での亜鉛化学種の最終生成物としてシュウ酸錯体が重要となる可能性がある。

3-2. 微小粒子中のシュウ酸カルシウムおよびシュウ酸亜鉛

シュウ酸が金属錯体を作る相手として、エアロゾル中の濃度が高くシュウ酸と不溶性で安定な錯体を作るカルシウム (例: 体内にできる胆石はシュウ酸カルシウムが多い) をまず考えた。その結果、カルシウム K 吸収端 XANES の解析において、微小粒子中でシュウ酸カルシウムの存在が確認された (Fig. 4)。フィッティングにより同じ粒径で確認することができた他のカルシウム化学種は、石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) と硝酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) であった。しかし、石膏と硝酸カルシウムだけで微小粒子のスペクトルをフィッティングした場合、明らかにスペクトルを再現できないが (R 値 = 0.00436), シュウ酸カルシウムを加えるとよくフィットさせることができた (R 値 = 0.00104)。フィッティングで求めた全カルシウムに占め

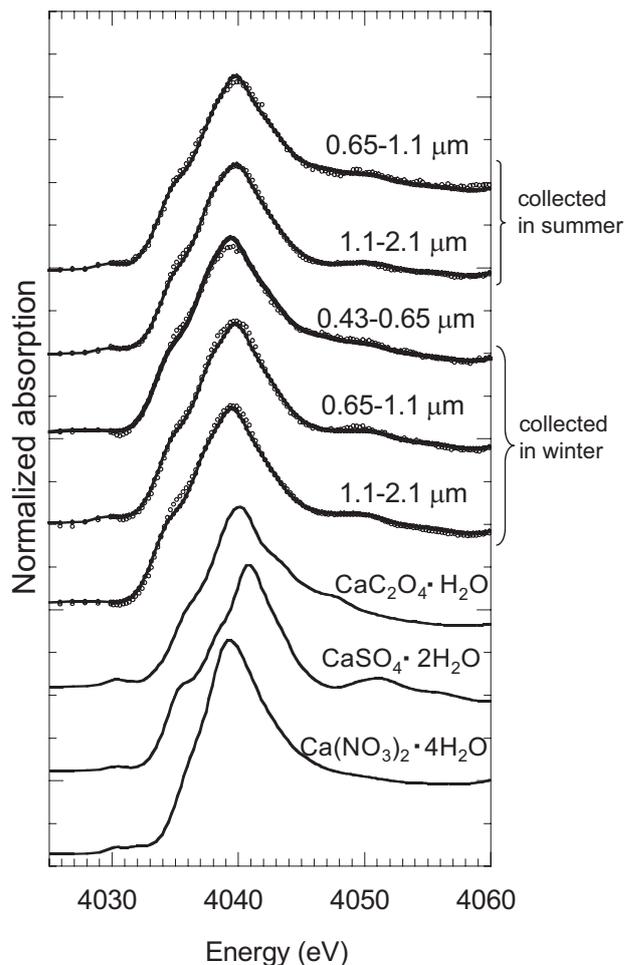


Figure 4
Calcium K-edge XANES spectra (open circles: samples; lines: fitting) of finer particles during winter and summer at Tsukuba with those of the standard materials used for the fitting.

るシュウ酸カルシウムの割合は、冬の試料 (粒径の範囲: $0.43\sim 2.1 \mu\text{m}$) と夏の試料 (粒径の範囲: $0.65\sim 2.1 \mu\text{m}$) のそれぞれで 10~60% の範囲にあることが分かった。

シュウ酸とカルシウムの全濃度の定量結果によると、微小粒子ではシュウ酸の方がカルシウムよりも大気中濃度が高く、このことからシュウ酸カルシウムがカルシウム化学種の主成分と成り得ることが示唆される。またそれぞれの季節で、粗大な粒子におけるカルシウム化学種は、カルサイト (CaCO_3) と石膏が主であった。しかし、微小な粒子中では、カルシウムの XANES はこれらの成分だけでフィッティングすることはできなかった。この結果もまた、微小粒子でのシュウ酸カルシウムの存在と整合的である。なお、我々が PF で行った別の研究から、中国西部を起源とする黄砂に含まれるカルサイトが、日本などに長距離輸送される途上で、大気中の硫酸などのような酸性雨の原因となる酸性物質を中和し、黄砂中で石膏を生成することも分かっている [7-9]。

Fig. 3 に示したような大気中濃度の測定結果とシュウ酸錯体の安定性を考慮すると、カルシウムと同様にマグネシウム、亜鉛、銅、鉛についても、各元素の化学種に占める

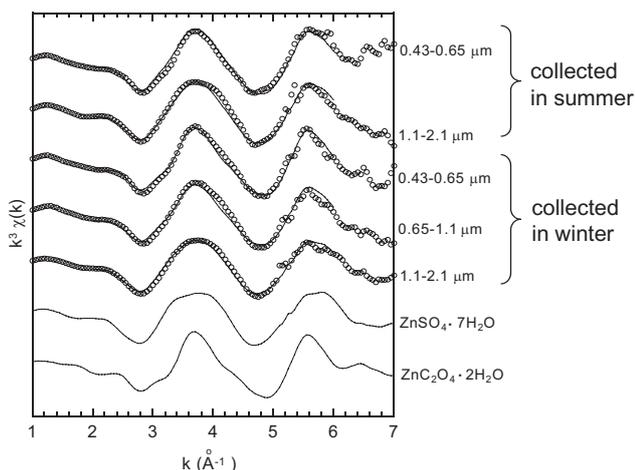


Figure 5
Zinc K-edge EXAFS spectra (open circles: sample; lines: fitting) of finer particles during winter and summer at Tsukuba with standard materials used for the fitting.

シュウ酸錯体の割合が大きくなることが期待された。しかし銅や鉛では、測定した XAFS スペクトルの質が悪く、エアロゾル中のこれらの元素の化学種を議論することはできなかった。また、我々が使用したビームラインでは、マグネシウムの XAFS を測定することはできない。このような理由から、本研究ではカルシウムの他に、亜鉛の XAFS 分析を行った。

亜鉛の解析は、より信頼性を高めるために XANES と EXAFS の両方で行った。図には EXAFS の結果のみ示すが (Fig. 5)、微小粒子に対するこれらのスペクトルは、冬と夏のいずれの季節においてもシュウ酸亜鉛の存在を仮定しなければフィッティングすることができず、シュウ酸亜鉛が試料中に存在することを示している。またフィッティングの結果得られた全亜鉛化学種に占めるシュウ酸亜鉛の割合は XANES と EXAFS とで類似しており、本結果の信頼性が高いことを示唆している。

これらシュウ酸錯体の形成過程を推測する上で、微小粒子と粗大粒子の化学種の違いは重要である。両方の季節に

おいて XANES と EXAFS のいずれの解析でも、粒径が小さくなるにつれて全亜鉛に占めるシュウ酸亜鉛の割合が大きくなった。表面積の割合は粒径が小さくなるにつれて大きくなるため、この結果はシュウ酸亜鉛が粒子表面で形成していることを示している。これは、有機酸が粒子表面で形成されるという過去の報告 [6,10] と調和的であり、エアロゾル粒子表面の微小な水相で生成した有機酸が、近傍にあった金属イオンと難溶性の錯体を形成したことが示唆される。

3-3. 全シュウ酸に占めるシュウ酸錯体の割合

全シュウ酸に占めるシュウ酸カルシウムとシュウ酸亜鉛の割合を、XAFS による化学種の結果と ICP 発光分光分析及びイオンクロマトグラフィー分析で得たカルシウム、亜鉛、シュウ酸の全濃度の結果を組み合わせることで算出した (Fig. 6)。この割合は、シュウ酸が雲凝結核として働くことができるか否か、つまり間接的冷却効果を持つかどうかを判断するのに重要である。上記の計算の結果、冬の試料では 1.1-2.1 μm 及び 0.65-1.1 μm の粒径においてシュウ酸カルシウムとシュウ酸亜鉛の合計が全シュウ酸化学種の約 60% を占めること、夏では 60-80% を占めることが分かった。また、0.43-0.65 μm の粒径では、両方の季節で全シュウ酸化学種に占める金属錯体の割合が約 30% であったが、0.43 μm 以下では、冬は低い夏は高いという対照的な結果が得られた。

3-2 でも指摘した通り、カルシウムや亜鉛と同様に、マグネシウム、鉛、銅等の金属もシュウ酸と難溶性の錯体を形成している可能性がある。マグネシウムの粒径分布はカルシウムと非常に良く似ており、さらにそのモル濃度はカルシウムの 10-90% である (Fig. 3)。またシュウ酸マグネシウムは難溶性で吸湿性は低いと考えられ、雲凝結核としての働きは期待できない。また、産業活動により大気中に放出される金属である鉛や銅のシュウ酸錯体も同様に難溶性である。鉛や銅は、人為起源物質の特徴として微小粒子に多く存在するので、やはり微小粒子に多いシュウ酸と反応し、シュウ酸錯体を形成している可能性がある。

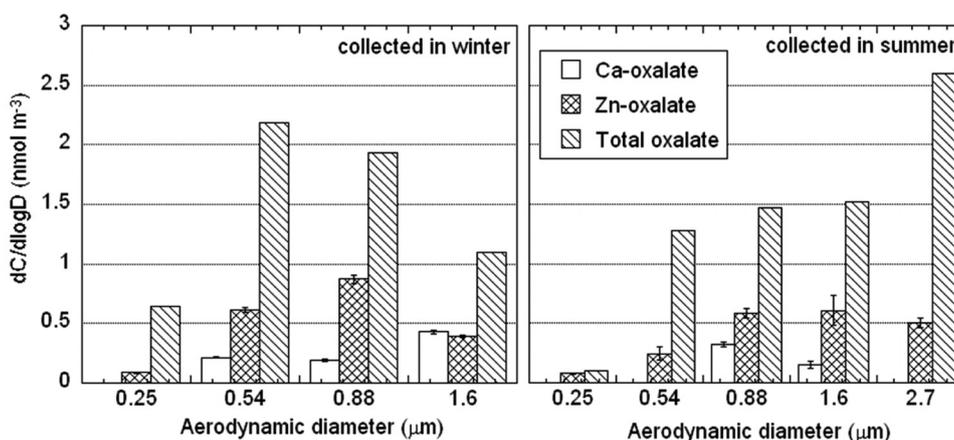


Figure 6 Atmospheric concentrations of Ca oxalate, Zn oxalate, and total oxalate during winter and summer.

これらの結果を考慮すると、大気中においてシュウ酸は、吸湿性のある遊離のシュウ酸ではなく、難溶性の金属錯体として存在している割合が高いと考えられる。この場合、シュウ酸は雲凝結核として働く能力は持たないと考えられる。また、シュウ酸と同様に金属イオンと錯生成し易い他のジカルボン酸でも、同じような傾向があると期待される。このように、金属イオン側からの化学種解析法を駆使することで、シュウ酸などに占める金属錯体の割合を決めることができ、本研究で示したようなシュウ酸の間接的冷却効果への影響に関する新たな知見が得られた。

4. まとめ

XAFS 等を用いた分析により、大気中の全シュウ酸に占めるシュウ酸カルシウム、シュウ酸亜鉛の割合は 40% 程度であるということが分かった。大気中に存在するその他の金属イオン（マグネシウム、銅、鉛など）も考慮すると、吸湿性の高い遊離のシュウ酸はエアロゾル中のシュウ酸の化学種としては少ないことが予想された。このことは、これまで考えられていたシュウ酸の雲凝結核としての働きの見積もりに修正を加える必要があることを示している。このように、シュウ酸を含むジカルボン酸の間接的冷却効果を評価する場合、これらの有機酸と金属イオンの錯生成の効果を考慮する必要があることを本研究結果は示している。

本研究でも示されたように、天然に存在する元素は様々な化学種として存在しており、その化学種を正確に決めること（スペシエーション）は、これまで未解明であった各化学物質の環境影響を精査する上で欠かせない。例えば本研究で示されたように、エアロゾル中の金属元素の化学種の解析が、地球温暖化の議論にまで関わり得ることは、こうしたスペシエーション分析が持つ潜在的な重要性を示すものである。このような分子レベルでの化学種の情報に基づいて地球化学・環境化学におけるマクロな問題を解明する分野は、「分子地球化学」と呼ぶことができ、地球化学・環境化学の今後の重要な方向性の 1 つである。そして、このような多元素混合系である天然試料において、特定の元素の化学種を決定し、分子地球化学的研究を推進するためには、XAFS 法が今後とも重要な役割を担うことは間違いない。

引用文献

- [1] IPCC Climate Change 2007: Synthesis Report, the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, UK (2007).
- [2] M. Claeys, B. Graham, G. Vas, W. Wang, R. Vermeylen, V. Pashynska, J. Cafmeyer, P. Guyon, M. O. Andreae, P. Artaxo, and W. Maenhaut, *Science* **303**, 1173, (2004).
- [3] M. Kanakidou et al., *Atmos. Chem. Phys.* **5**, 1053 (2005).
- [4] K. Kawamura and F. Sakaguchi, *J. Geophys. Res.* **104**, 3501 (1999).
- [5] S. F. Maria, L. M. Russell, M. K. Gilles, and S. C. B. Myneni, *Science* **306**, 1921 (2004).

- [6] T. Furukawa and Y. Takahashi, *Atom. Chem. Phys.*, **11**, 4289 (2011).
- [7] Y. Takahashi, Y. Kanai, H. Kamioka, A. Ohta, H. Maruyama, Z. Song, and H. Shimizu, *Environ. Sci. Technol.* **40**, 5052 (2006).
- [8] Y. Takahashi, T. Miyoshi, M. Higashi, H. Kamioka, and Y. Kanai, *Atoms. Environ.* **42**, 6535 (2008).
- [9] Y. Takahashi, T. Miyoshi, M. Higashi, H. Kamioka, and Y. Kanai, *Environ. Sci. Technol.* **43**, 6535 (2009).
- [10] L. M. Russell, S. F. Maria, and S. C. B. Myneni, *Geophys. Res. Lett.* **29**, 1779 (2002).

(原稿受付日：2011 年 10 月 9 日)

著者紹介

高橋嘉夫 Yoshio TAKAHASHI

広島大学 大学院理学研究科 地球惑星システム学専攻 教授
〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

TEL: 082-424-7460 FAX: 082-424-0735

e-mail: ytakaha@hiroshima-u.ac.jp

略歴：1992 年東京大学理学部化学科卒業、1997 年同大学大学院理学系研究科博士課程修了。日本学術振興会特別研究員 (PD)、広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻助手・助教授・准教授を経て、2009 年より現職。最近の研究：重金属の環境中での移行挙動解析、エアロゾル中の元素の化学種解明とその環境科学的意義、レアアースと微生物の相互作用、地球進化に伴う元素の溶解性の変化と生物進化、重元素の同位体分別機構の解明。

古川丈真 Takema FURUKAWA

広島大学 大学院理学研究科 地球惑星システム学専攻 博士課程前期 2 年

〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

TEL: 082-424-7460 FAX: 082-424-0735

e-mail: m106932@hiroshima-u.ac.jp

略歴：2009 年広島大学理学部地球惑星システム学科卒業。最近の研究：エアロゾル中の元素の化学種解明とその環境科学的意義の解明。