# X線吸収微細構造法によるエアロゾル中の元素の化学種解析: シュウ酸錯体の検出とシュウ酸の雲凝結核能への影響

古川 丈真<sup>1</sup>·高橋 嘉夫<sup>1\*</sup>

Speciation of Elements in Aerosols by X-Ray Absorption Fine Structure: Detection of Oxalate Metal Complexes and Its Implications on the Ability of Oxalic Acid as Cloud Condensation Nuclei

Takema FURUKAWA<sup>1</sup> and Yoshio TAKAHASHI<sup>1\*</sup>

Received 25 October 2011 Accepted 27 February 2012

**Abstract** In this manuscript, we briefly introduce X-ray absorption fine structure (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure) as a speciation method of metal ions in aerosols. As an application, research on the Ca and Zn speciation related to their metal-oxalate complexes is introduced. Oxalic acid, one of the most dominant components of organic aerosols, has cooling effect on the Earth's radiation budget by acting as cloud condensation nuclei (CCN) activator. However, it is uncertain whether the oxalic acid can exist as protonated form, dissociated form, or metal complexes in aerosols, though there is a large difference in their water-solubility. In this sense, XAFS is a powerful tool to quantify the amount of metal-oxalate complexes. As a result, Ca and Zn oxalates were observed in finer particles from Ca and Zn K-edge XAFS. Based on the total concentrations of oxalate, Ca, and Zn with speciation of Ca and Zn determined by XAFS, we found that Ca and Zn oxalate fractions reached about 20–80% of total oxalate in finer particles. Since Ca and Zn oxalates are highly insoluble, the results showed that the complexes cannot act as CCN activator and that the ability of oxalic acid as CCN activator must be evaluated by considering the formation of insoluble metal oxalate complexes.

*Keywords* : Secondary Organic Aerosol, Oxalic Acid, X-Ray Absorption Fine Structure, Cooling Effect, Cloud Condensation Nuclei (CCN).

### 1. 有機酸の化学状態と地球冷却効果

有機エアロゾルや硫酸エアロゾルは、太陽光を直接 散乱するか、もしくは雲凝結核(CCN)として働き間 接的に太陽光を散乱することにより、地球の熱収支に 関与する<sup>1-4)</sup>。また、IPCC 第4次評価報告書において も、エアロゾルの地球冷却効果は、直接的効果と間接

広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻
 (〒739-8526 広島県東広島市鏡山一丁目3番1号)

 Department of Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8526, Japan

Corresponding Author.
 E-mail: ytakaha@hiroshima-u.ac.jp (Y. Takahashi)

的効果を合わせて-1.2 W/m<sup>2</sup>と評価されている<sup>3)</sup>。し かし,硫酸エアロゾルや有機エアロゾルの地球表層大 気での振る舞いは非常に複雑であるため<sup>14)</sup>,その影響 の見積もりは難しい。IPCC 第4次評価報告書<sup>3)</sup>におい ても,エアロゾルの冷却効果の科学的理解度はほかの 因子に比べ著しく低い。また,ジカルボン酸をはじめ とするエアロゾル中の水溶性有機物は,その吸湿特性 から粒子の雲凝結核活性を増大させ(CCN activator), 間接的に地球を冷却すると考えられている<sup>5-10)</sup>。

大気中の有機酸は、オゾンやOH ラジカルのような 酸化剤により輸送中に酸化され、その化学形態が変化 する<sup>5,6)</sup>。その中でも、シュウ酸などの低分子ジカル ボン酸は、蒸気圧が低いため粒子として存在し、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すること でその効果を失う可能性がある。たとえば、Sullivan et al.<sup>11)</sup>によると、代表的な大気中の有機酸の一つである シュウ酸は、鉱物エアロゾル中に豊富に存在する Ca と 反応することにより吸湿性を失うことを示唆した。一 般的に、シュウ酸と2価の金属との錯体は非常に安定 であり、溶解度も低い(Table 1)。さらに、近年、大 気中の有機酸に関する研究において、シュウ酸が液相 中で形成されることが指摘された<sup>8,12-14)</sup>。したがって、 液相中でシュウ酸が共存している金属イオンと反応し、 シュウ酸錯体が沈殿する可能性は十分に考えられる。

しかしながら、有機エアロゾルの混合状態や化学状 態についての詳細な研究は少ない。エアロゾル飛行時 間質量分析装置(ATOFMS)を使用した Sullivan and Prather<sup>15)</sup>では、鉱物エアロゾル中において、混合状態 にある有機物が大気中で酸化され、最終的にシュウ酸 カルシウムなどのシュウ酸錯体が形成されることを示 している。同様に Mochida et al.<sup>16)</sup> においても、シュ ウ酸と海塩粒子との反応が示唆された。一方 X 線吸収 微細構造(XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)法を 用いた分析として, Maria et al. 17) は、シンクロトロン 放射光を用いた透過型の X 線顕微鏡による個別粒子の 観察と XAFS スペクトルによる炭素の化学状態分析に より、有機物の酸化の過程を明らかにした。この方法 では、XAFS分析から炭素の官能基分析(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)ができ、エアロゾルの輸送とともにカルボキシル 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、有機酸が単体で存在して いるのか、錯体で存在しているのかなど、その詳細な 割合は明らかになっていない。

そこでわれわれは、金属元素側の吸収端の XAFS 法 を使ってシュウ酸錯体の存在を調べ、誘導結合プラ ズマ発光分光分析 (ICP-AES)、イオンクロマトグラ フィー分析と組み合わせることにより、全シュウ酸に 占めるシュウ酸錯体の割合を決定した。またその結果

**Table 1**Stability constant (log K) of oxalate with some<br/>metal ions at  $25^{\circ}C^{35}$  and the solubility of the ox-<br/>alate complexes into water  $^{36}$ 

	stability constant (T=25°C)		solubility
	I=0.10 M	I=0 M	g/100 g
$K^+$	n.d.	-0.80	33
Na <sup>+</sup>	n.d.	n.d.	6.3
$Mg^{2+}$	2.76	3.43	0.07
$Ca^{2+}$	n.d.	3.00	0.00067
$Cu^{2+}$	4.84	6.23	0.00253
$Zn^{2+}$	3.88	4.87	0.00079
$Pb^{2+}$	4.00	4.91	0.00016

n.d.: no data;

I: ionic strength (M).

に基づき, 錯生成がシュウ酸やジカルボン酸の吸湿性 に与える影響などを考察した。

## 2. X 線吸収微細構造(XAFS)法<sup>18,19)</sup>

XAFS は、注目する元素の吸収端近傍のエネルギー 領域で、試料によるX線の吸収量の変化を表したス ペクトルである。通常、放射光で得られる単色化し た X 線のエネルギーを掃引し、試料による吸収量を 前後に配置した検出器で調べることで得られる(透過 法)。濃度が低い場合には、吸収元素が発する蛍光 X 線強度が吸収量に比例する条件で測定を行い、蛍光X 線を測定することで高感度に同様のスペクトルが得ら れる(蛍光法)。XAFS スペクトルのうち,吸収端近 傍の領域(50 eV 程度)に現れる構造を X 線吸収端構 造 (XANES; X-ray Absorption Near-Edge Structure), そ れより高エネルギー側の振動構造を広域 X 線吸収微細 構造 (EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure) と呼ぶ (Fig. 1)。このうち XANES は、X 線により励 起された内殻電子が空軌道に遷移する際の共鳴吸収に 起因し、価数や周囲の配位環境により変化する。一方 EXAFS 法は、対象元素のポテンシャルを超えて飛び出 した光電子が隣接原子により散乱されることで生じ, 隣接原子の種類や隣接原子との距離・配位数を決定す ることができる。XAFS 法は, (i) 対象元素の情報が選 択的に得られる,(ii)常温常圧で測定できる,(iii)必 要な試料量が少ない、(iv)スペクトル解析により対象 元素の化学種の混合比がわかる, (v) 非晶質でも検出 できる、などの特徴がある。アンダーセンタイプ・エ アサンプラーなどで粒径別に採取したエアロゾル試料 は、試料採取用フィルター上に数 mm のスポット状で 得られる。そこで,このスポットに X 線を直接照射し XAFS スペクトルを得れば、粒径別にエアロゾル中の さまざまな元素の化学種を決定できる。これまでもエ



Fig. 1 A XAFS spectrum of Zn oxalate. The XAFS spectrum consists of XANES and EXAFS.

アロゾル中の元素の化学種解析法として XAFS は時折 用いられてきており<sup>17,20-22)</sup>,その数は近年増加してい る。3節では、われわれの最近の研究成果<sup>23)</sup>を基にし て、XAFS 法を用いたシュウ酸錯体の検出例を紹介す る。この研究は、有機エアロゾルの研究としては特殊 なものと考え、その分析法なども含めて以下にやや詳 しく記述した。

## 3. XAFS 法を用いたシュウ酸錯体の分析

## 3.1 はじめに

2節までで述べた背景から、われわれはシュウ酸錯 体を金属側からの XAFS を用いて検出することを考 えた。1節で示した通り、シュウ酸などの有機酸その ものの検出などの官能基組成分析には炭素K吸収端 XAFS が有効であるが、このスペクトルではシュウ酸 が遊離の酸か錯体なのかを識別することはできない。 一方で、金属元素の XAFS からは、その元素がシュ ウ酸などの配位子との錯体を生成するか、あるいは酸 化物やハロゲンとして存在するかなどがわかる。そこ でわれわれは、エアロゾル中の濃度が高い多価の金属 イオンで、難溶性のシュウ酸錯体を生成するカルシウ ムおよび亜鉛を対象に、エアロゾル試料中の Ca K 端 XANES および Zn K 端 XANES および Zn K 端 EXAFS を測定した。得られた試料のスペクトルを複数の既知 試料の線形結合で得られるモデルのスペクトルで最小 二乗フィッティング(2つのスペクトルの残差2乗和 を最小にするようなモデルのスペクトルを得ること) させることで、試料に含まれる化学種を決定・定量し た。この結果は、シュウ酸やほかのジカルボン酸の地 球冷却効果のより正確な見積もりに貢献すると期待さ れる。また、われわれ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 5,6,10)。代表的なエア ロゾル中の有機成分であるシュウ酸の化学種を明らか にすることで、これらジカルボン酸の大気中での振る 舞いも類推できると考えられる。以下に、こうしたわ れわれの研究を紹介する。

#### 3.2 試料と実験方法

ここで用いたエアロゾル試料は、2002年の冬(1月 21日から2月12日)と夏(7月22日から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(AN-200, Sibata, Tokyo) を用いて8つのステージに分級し採取した<sup>24)</sup>。得ら れたフィルター上のエアロゾルを純水に浸し、0.2  $\mu$ m PTFEフィルターでろ過して得たろ液中の成分をエア ロゾル中の水溶性成分と定義する。水溶性主要イオ ン(Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)は、イオンク ロマトグラフィー(IC7000, Yokogawa, Japan; relative precision=2%)で定量した。水溶性金属イオン(Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>)の測定には ICP-AES(SEIKO EG&G, SP 500)を使用した。

カルシウム (Ca) K端 XANES は、高エネルギー加 速器研究機構 (KEK) 内のフォトンファクトリー (PF) のビームライン (BL) 9A において測定した。ビーム サイズは1×0.5 mm<sup>2</sup>であり、フィルター上に採取した エアロゾルを直接測定することができる<sup>25)</sup>。一方, Zn K端 XANES および Zn K端 EXAFS は PFの BL-12C および SPring-8 のビームライン BL01B1 にて測定し た。2節でふれたように、XANES 領域は価数や対称性 を, EXAFS 領域は原子間距離, 配位数を反映している (Fig. 1)。異なる情報を反映している XANES と EXAFS のそれぞれのスペクトルについて、サンプルのスペ クトルを試料に含まれると予想される化学種のスペク トルの線形結合で得たモデルのスペクトルで最小二乗 フィッティングを行うことにより、得られる結果の信 頼性を高めた。測定により得られるスペクトルの形状 は物質に固有であるため、未知試料のスペクトルを既 知試料のそれで最小二乗フィティングをすることによ り、未知試料中の対象元素の構成化学種の混合比を知 ることができる。フィッティングの評価には、

 $R = \sum (I_s(E) - I_{cal}(E))^2 / \sum (I_s(E))^2$ 

- (I<sub>s</sub>(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<sub>cal</sub>(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同定・定量した。 解析には, XAFS 解析ソフトウェア Athena<sup>26)</sup> を使用し た。

なお XANES および EXAFS スペクトルは, X 線の吸 収率の絶対値を求めるのではなく, X 線のエネルギー に対する X 線吸収率の相対的な変化をみるものなので, エアロゾル中の対象元素の濃度や粒径には依存しない。 ただし, 蛍光法を用いる場合には, 試料濃度が高い場 合にスペクトルが歪む可能性があるが, エアロゾル試 料ではこのような影響を受ける可能性はない<sup>21)</sup>。

#### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 エアロゾル試料の化学組成

後方流跡線解析の結果より、冬のつくばのエアロゾ ル試料は中国北西部、韓国、日本の空気塊の影響を強 く受けていることが分かった。したがって、冬のエア ロゾル試料は、(1) これらの地域から放出される人為 起源成分の影響を受けていること、(2) 中国の砂漠地 方より、鉱物粒子の影響を受けていること、(3) 日本 海からの海塩粒子の影響を受けていること、が推測さ れる。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、工業地帯 の影響も受けていることがわかる。このような季節変 化は、日本において典型的なものであり、エアロゾル の化学組成も空気塊の起源により変化する<sup>27)</sup>。大気中 のエアロゾル濃度は、粒径に対して二山分布を示し、 微小粒子(1μm付近)と粗大粒子(2-6μm)に極大が あった。これは、都市大気エアロゾルの典型的な粒径 分布であり<sup>28)</sup>、微小粒子はガス成分からの変換や凝集 過程を経て形成され、粗大粒子は鉱物粒子や海塩粒子、 土壌粒子などから構成される<sup>28)</sup>。

シュウ酸の形成過程は、その粒径分布から推測す ることができる<sup>7)</sup>。雲内生成過程が重要なシュウ酸の 形成過程であるため、シュウ酸イオンの大気中濃度 は、多くの場合硫酸イオンのそれと類似することが多 い<sup>7,12)</sup>。硫酸イオンの大気中濃度は冬と夏、どちらの 季節においても 0.8 µm 付近が最大となり(Fig. 2),濃 度に関しては夏の方が高い。この硫酸の濃度のピーク は、雲内生成過程(液滴モード)やガスから粒子に転

換しほかの粒子と凝縮する過程(凝縮モード)で生成 することを反映していると考えられている 7,28)。一方 で、夏のシュウ酸イオン濃度のピークは、硫酸のも のと比べ粗大粒子側ヘシフトしている (Fig. 2)。同様 の結果は、捕集場所が海洋の影響を受けている Yao et *al.*<sup>7)</sup> や Mochida *et al.*<sup>16)</sup>, またわれわれの沖縄辺戸岬で の分析の結果にも見られた(結果は割愛)。この結果 は、海洋の影響が粗大粒子側へのシュウ酸の濃度変化 に寄与していることを示している。シュウ酸の形成メ カニズムは、(1) ガスからの変換で形成される場合、 (2) 粒子状のシュウ酸が既存の粒子に取り込まれる場 合,(3) 雲内生成過程や粒子表面の化学反応などの水 相を経由して形成される場合、などが挙げられる。そ れらの形成メカニズムの中でも,不飽和脂肪酸や揮発 性有機化合物から光化学反応によりシュウ酸が形成さ れる反応は重要である5,6)。また、上述した過程の中



Fig. 2 Size distributions of water-soluble components in aerosols in Tsukuba; (a) anions and (b) cations in winter; (c) anions and (d) cations in summer.

で、微小粒子側にエアロゾルの表面積の最大があるこ とを考慮すると<sup>28)</sup>、(1)のみでは夏のシュウ酸イオン 濃度の粗大粒子へのシフトは説明できない。(a)鉱物 粒子や海塩粒子などの表面の液相における不均一反応 でシュウ酸が形成された<sup>7,16,29)</sup>、(b)微小粒子中のシュ ウ酸が蒸発した<sup>7)</sup>、などを考慮すると(2)、(3)の過 程で説明できる。

一方, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>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, おもに土 壌粒子や海塩粒子などの自然起源であると考えられる。



Fig. 3 Size distributions of total Zn in aerosols during winter and summer in Tsukuba.



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

一方, Zn<sup>2+</sup>の粒径別濃度分布はシュウ酸のものと類似していた(Fig. 3)。大気中に存在している Zn<sup>2+</sup> はおもに人為起源(車の排ガスやタイヤの摩耗, 化石燃料の燃焼, 焼却など)であり<sup>30-32)</sup>,シュウ酸亜鉛は安定性が高いため,大気中でのシュウ酸錯体の形成に大きく関与する可能性がある。

## 3.3.2 微小粒子中のシュウ酸カルシウム

Ca K 吸収端 XANES スペクトルの解析から、微 小粒子中にシュウ酸カルシウムの存在が確認された (Fig. 4)。また、フィッティングにより求めた全カルシ ウムに占めるシュウ酸カルシウムの割合(Fig. 5)か ら、冬、夏それぞれで 0.43-2.1 µm、0.65-2.1 µmの粒 径でシュウ酸カルシウムが確認でき、そのカルシウム 全体に占める割合は 10~60%であった(Fig. 5)。シュ ウ酸イオン、Ca<sup>2+</sup>の定量結果からも、微小粒子ではシュ



Fig. 5 Fraction of various Ca species in Tsukuba in winter and summer determined by XANES fitting (mol%).



Fig. 6 Zinc K-edge XANES spectra (open circles: samples; lines: fitting) of finer particles during winter and summer in Tsukuba with those of the standard materials used for fitting.

ウ酸の濃度の方が Ca<sup>2+</sup>の濃度よりも高く、濃度的に もシュウ酸カルシウムがカルシウム化学種の主成分と 成りうることがわかる。また、同じ粒径で確認できた ほかのカルシウム化学種は石膏(CaSO4·2H<sub>2</sub>O)、硝酸 カルシウム(Ca(NO<sub>3</sub>)2·2H<sub>2</sub>O)であった。これらの結 果の妥当性を示すために R 値を検討したところ、石膏 と硝酸カルシウムだけでフィッティングした時の R 値 は 0.00436 であり、シュウ酸カルシウムを加えた時は 0.00104 と大きく減少し、シュウ酸カルシウムがカルシ ウム化学種として存在することが支持された。

一方, それぞれの季節で粗大粒子成分はカルサイト (CaCO<sub>3</sub>) や石膏, 無水石膏(CaSO<sub>4</sub>) であり, これら の化学種はほかの研究においても同定されている<sup>25,33)</sup>。 しかし, 微小粒子中のカルシウムの XANES スペクト ルは, これらの成分だけではフィティングすることは できなかった。この結果も、シュウ酸カルシウムが存 在することの妥当性を示す。なお、石膏や無水石膏は 海塩粒子やカルサイトと大気中の硫酸成分との反応に より形成され<sup>25,33)</sup>、硝酸カルシウムはカルサイトと硝 酸ガスの反応により形成される<sup>34)</sup>。

また, Sullivan et al.<sup>11)</sup> はシュウ酸がカルシウムと反応し,シュウ酸カルシウムを形成することにより,その吸湿性を失うことを指摘している。一般的に,難溶性の化学物質は吸湿性も低く, CCN や CCN activatorとしての働きは期待できない。実際にシュウ酸カルシウムは吸湿性も低く<sup>11)</sup>,溶解度も非常に小さい(Table 1)。溶解度から推測すると,ほかのシュウ酸錯体(シュウ酸亜鉛,シュウ酸マグネシウム,シュウ酸 鉛)の吸湿性も低いと予測される(Table 1)。





#### 3.3.4 微小粒子中のシュウ酸亜鉛

われわれの大気中濃度の測定結果(Fig. 3) やシュウ 酸錯体の安定性(Table 1)を考慮すると、全シュウ酸 に占めるシュウ酸亜鉛の寄与は大きいことが予想され、 その存在を Zn K端 XAFS により確かめた。なお、鉛 (Pb)や銅(Cu)では、XAFS スペクトルの質が悪く化 学種を同定することはできなかった。また、われわれ が使用した硬 X線のシステムでは Mg K端 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 Ca と Zn の XAFS 測定を行い、これらのシュウ酸 錯体の生成を調べている。

亜鉛のフィッティングは、より信頼性を高めるた



Fig. 8 Zinc K-edge EXAFS spectra (open circles: samples; lines: fitting) of finer particles during winter and summer in Tsukuba with standard materials used for fitting.

めに XANES と EXAFS の両方で行った (Figs. 6-8)。 XANES スペクトルはすべての粒径で得ることができた が、EXAFS スペクトルは亜鉛濃度の高い微小粒子のみ しか得られなかった。フィッティングの結果より、両 方の季節において微小粒子中にシュウ酸亜鉛の存在を 確かめられた。また、シュウ酸亜鉛をフィッティング に含めなかった場合、それ以外の標準試料で試料のス ペクトルをフィットすることはできなかった。同じ粒 径に存在している硫酸亜鉛(ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)は、その粒 径分布から、大気中で二次的に生成したと考えられる。 一方, 粗大粒子側 (>3.3 µm) にはシュウ酸亜鉛の存 在は確認できなかった。粗大粒子の化学種は塩化亜鉛 (ZnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O), 炭酸亜鉛 (ZnCO<sub>3</sub>), 硫化亜鉛 (ZnS) が主であった。また XANES と EXAFS のフィッティン グの結果は類似し、XAFS を用いた化学種解析の信頼 性が高いと考えられた。

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 の両方で、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は大き くなった。体積に対する表面積の割合は、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おり、粒 子表面で有機酸が形成されるという Maria *et al.*<sup>17)</sup> や Russell *et al.*<sup>29)</sup> の報告と調和的である。また、この結 果は、微小粒子中では Ca<sup>2+</sup> や Mg<sup>2+</sup> の濃度が減少する ため、この画分では亜鉛と結合しうるシュウ酸イオン が増加したことに起因する可能性もある。

## 3.3.5 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  $R_{M/Ox}$ を, ICP-AES と XAFS, イオンクロマ トグラフィーの結果を組み合わせて次式により算出した (**Fig. 9**)。

 $R_{M/Ox} = \frac{( シュウ酸カルシウムの濃度) + ( シュウ酸亜鉛の濃度)}{全シュウ酸濃度} × 100$ 

このうちシュウ酸カルシウム,シュウ酸亜鉛の濃度は, ICP-AES により求めたカルシウムや亜鉛の全濃度に XAFS により求めた各シュウ酸錯体の割合を掛け合わ せることにより求めた。全シュウ酸濃度は,試料の水 抽出で得られたシュウ酸濃度から得た。その際,抽出 に用いた純水の量は,フィルター上のエアロゾル量に 比べて大過剰であるため,シュウ酸カルシウム,シュ ウ酸亜鉛はすべてのサンプルの水抽出溶液中で溶解度 に対して未飽和であった。そのため,難溶性のシュ ウ酸塩も本研究で用いた水抽出操作により溶解すると 考えられる。なおシュウ酸錯体が多く検出された粒 径 (0.65–1.1 µm)の不溶性の亜鉛,カルシウムの濃度 を全分解後に測定したところ,いずれも水溶性成分の 10%以下であった。

この割合  $R_{M/Ox}$  (Fig. 9 中に数値) は、シュウ酸が CCN activator として働くことができるか否か、つま り冷却効果を持つかどうかを判断する上で重要であ る。夏の試料では、1.1–2.1  $\mu$ m、0.65–1.1  $\mu$ m の粒径に おいてシュウ酸カルシウム、シュウ酸亜鉛の合計が全 シュウ酸化学種の約 60%、冬では 60–80%を占めた (Fig. 9)。また、0.43–0.65  $\mu$ m では両方の季節で  $R_{M/Ox}$ が約 30%という結果であったが、0.43  $\mu$ m 以下では、 冬の  $R_{M/Ox}$  は低いが、夏は高いという対照的な結果が 得られた。

亜鉛やカルシウムと同様に、マグネシウム、鉛、銅 など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のも のと良く似ており、さらに、その濃度はカルシウムの 10-90%である(Fig. 2)。シュウ酸マグネシウムも難溶 性であり, CCN もしくは CCN activator としての働きは 小さいと考えられる。また, 産業活動により大気中に 放出される金属である Pb や Cu は微小粒子として存在 するため<sup>30)</sup>,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。

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 で安定なシュウ酸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 CCN activator と して働かないと考えられ、金属イオンと同様に錯生成 しやすいほかのジカルボン酸でも同様の傾向があるこ とが期待される。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た。

これまでに得られた結果より、シュウ酸錯体の形成 メカニズムは、(1)シュウ酸の前駆体が大気中で酸化 され粒子状のシュウ酸が形成した後、既存の粒子に取 り込まれ、その液相でシュウ酸錯体が沈殿する場合、 (2)粒子表面の液相でシュウ酸の前駆体が酸化され、 シュウ酸イオンが形成した後、共存している2価の陽 イオンと反応しシュウ酸錯体が沈殿する場合、(3)雲 内でシュウ酸が形成され、液相の蒸発に伴い難溶性の シュウ酸錯体が沈殿する場合、の3つのパターンが考 えられる(Fig. 10)。どのプロセスが支配的な要因にな るのかは、前駆体や既存粒子の大気中濃度、相対湿度 などに依存するであろう。

また、シュウ酸の化学形態は、共存するイオンの濃 度にも依存する。たとえば、人為的な影響を受けにく い外洋では、(i)遊離のシュウ酸が輸送に伴って形成 される<sup>6,12)</sup>、(ii)カルシウムやマグネシウムが海塩粒 子として海洋から大気へ供給される、などの理由から シュウ酸カルシウムやシュウ酸マグネシウムが主な



Fig. 9 Atmospheric concentrations of Ca oxalate, Zn oxalate, and total oxalate during winter and summer. Values in parentheses show the metal oxalate complex fractions.

#### (1) Gas to particle conversion



Fig. 10 Schematic of the formation processes of oxalate metal complexes in aerosol.

シュウ酸錯体であると予想できる。一方,都市大気で は,亜鉛の大気中濃度が大きく,シュウ酸亜鉛の安定 性が高いため (Table 1),シュウ酸亜鉛が主な化学種に なると考えられる。

## 4. おわりに

XAFS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粒 径により異なり、20-80%の範囲にあることが分かっ た。また全粒径を合計すると、つくばの冬と夏のいず れでも全シュウ酸に占めるシュウ酸錯体(シュウ酸カ ルシウム+シュウ酸亜鉛)は40%程度であった。大気 中に存在するそのほかの金属イオン(マグネシウム、 銅、鉛など)も考慮すると、フリーなシュウ酸はシュ ウ酸の化学種としては実際には少ないことが予想され る。そのため、これまでのシュウ酸の CCN activator と しての働きの見積もりには修正が必要な可能性がある。 したがって、シュウ酸を含むジカルボン酸の地球冷却 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可能性を本研究結 果は示している。

このような化学種の同定には、今後 ATOFMS が強力 なツールとなると期待される。一方で、ここで示した ような XAFS 法は、フィルターで実際に回収された試 料に対してさまざまなパラメータを押さえながらシュ ウ酸錯体の生成などの化学種の議論を進めることがで きる。今後これらの手法を併用して、エアロゾル中の さまざまな化学種の特定とその環境影響について研究 を進めていく必要があるだろう。

に心より謝意を表します。

 謝 辞
 本論文の編集にあたり、編集委員の持田陸宏先生(名
 大)および3名の匿名査読者には、大変丁寧なご査読を頂きました。厚く御礼申し上げます。本研究で示したXAFS スペクトルの測定は、KEK-PF利用研究課題(課題番号:
 2008G691,2009G655,2010G072,2011G197)およびSPring-8
 利用研究課題(課題番号:2008A1261,2009A1170,2010A1452,
 2011A1980)の下で行われました。両施設のスタッフの皆様

#### References

- Novakov, T. and Penner, J. E.: Large Contribution of Organic Aerosols to Cloud-Condensation-Nuclei Concentrations, *Nature*, 365, 823–826 (1993)
- Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G. and Wilson, J.: Organic Aerosol and Global Climate Modelling: A Review, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1053–1123 (2005)
- IPCC Climate Change 2007: Synthesis Report, the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, UK (2007)
- 4) Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, Th. F., Monod, A., Prévôt, A. S. H., Seinfeld, J.

H., Surratt, J. D., Szmigielski, R. and Wildt, J.: The Formation, Properties and Impact of Secondary Organic Aerosol: Current and Emerging Issues, *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 5155–5236 (2009)

- 5) Kawamura, K. and Ikushima, K.: Seasonal Changes in the Distribution of Dicarboxylic Acids in the Urban Atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2227–2235 (1993)
- Kawamura, K. and Sakaguchi, F.: Molecular Distributions of Water Soluble Dicarboxylic Acids in Marine Aerosols over the Pacific Ocean Including Tropics, *J. Geophys. Res.*, 104, 3501–3509 (1999)
- Yao, X., Fang, M. and Chan, C. K.: Size Distributions and Formation of Dicarboxylic Acids in Atmospheric Particles, *Atmos. Environ.*, 36, 2099–2107 (2002)
- Crahan, K. K., Hegg, D., Covert, S. D. and Jonsson, H.: An Exploration of Aqueous Oxalic Acid Production in the Coastal Marine Atmosphere, *Atmos. Environ.*, 38, 3757– 3764 (2004)
- Lohmann, U. and Leck, C.: Importance of Submicron Surface-Active Organic Aerosols for Pristine Arctic Clouds, *Tellus.*, 57B, 261–268 (2005)
- 10) Yu, S. C.: Role of Organic Acids (Formic, Acetic, Pyruvic and Oxalic) in the Formation of Cloud Condensation Nuclei (CCN): a Review, *Atoms. Res.*, **53**, 185–217 (2000)
- 11) Sullivan, R. C., Moore, M. J. K., Petters, M. D., Kreidenweis, S. M., Roberts, G. C. and Prather, K. A.: Effect of Chemical Mixing State on the Hygroscopicity and Cloud Nucleation Properties of Calcium Mineral Dust Particles, *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 3303–3316 (2009)
- 12) Warneck, P.: In-Cloud Chemistry Opens Pathway to the Formation of Oxalic Acid in the Marine Atmosphere, *Atmos. Environ.*, **37**, 2423–2427 (2003)
- Lim, H. J., Carlton, A. G. and Turpin, B. J.: Isoprene Forms Secondary Organic Aerosol through Cloud Processing: Model Simulations, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 4441–4446 (2005)
- 14) Carlton, A. G., Turpin, B. J., Altieri, K. E., Seitzinger, S., Reff, A., Lim, H. J. and Ervens, B.: Atmospheric Oxalic Acid and SOA Production from Glyoxal: Results of Aqueous Photooxidation Experiments, *Atmos. Environ.*, **41**, 7588–7602 (2007)
- 15) Sullivan, R. C. and Prather, K. A.: Investigations of the Diurnal Cycle and Mixing State of Oxalic Acid in Individual Particles in Asian Aerosol Outflow, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 8062–8069 (2007)
- 16) Mochida, M., Umemoto, U., Kawamura, K. and Uematsu, M.: Bimodal Size Distribution of C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> Dicarboxylic Acids in the Marine Aerosols, *Geophys. Res. Lett.*, **30**, 1672 (2003)
- 17) Maria, S. F., Russell, L. M., Gilles, M. K. and Myneni, S. C. B.: Organic Aerosol Growth Mechanisms and Their Climate-Forcing Implications, *Science*, **306**, 1921–1924 (2004)
- 18) Manceau, A., Marcus, M. A. and Tamura, N.: Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-Ray Techniques, *Rev. Mineral. Geochem.*, 49, 341–428 (2002)
- 19) Takahashi, Y.: Application of X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy to Geochemistry and Environmental Chemistry, *Bunseki*, 189–195 (2009) (in Japanese)
- 20) Tohno, S., Kawai, J. and Kitajima, Y.: Identification of the Chemical States of Phosphorus in Atmospheric Aerosols by XANES Spectrometry, *J. Synchrotron Rad.*, 8, 958–960 (2001)
- 21) Takahashi, Y., Kanai, Y., Kamioka, H., Ohta, A., Maruyama,

H., Song, Z. and Shimizu, H.: Speciation of Sulfate in Size-Fractionated Aerosol Particles Using Sulfur K-Edge X-Ray Absorption Near-Edge Structure (XANES), *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 5052–5057 (2006)

- 22) Takahama, S., Gilardoni, S., Russell, L. M. and Kilcoyne, A. L. D.: Classification of Multiple Types of Organic Carbon Composition in Atmospheric Particles by Scanning Transmission X-Ray Microscopy Analysis, *Atoms. Environ.*, 41, 9435–9451 (2007)
- 23) Furukawa, F. and Takahashi, Y.: Oxalate Metal Complexes in Aerosol Particles: Implications for the Hygroscopicity of Oxalate-Containing Particles. *Atoms. Chem. Phys.*, **11**, 4289–4301 (2011)
- 24) Kanai, Y., Ohta, A., Kamioka, H., Terashima, S., Imai, N., Matsuhisa, Y., Kanai, M., Shimizu, H., Takahashi, Y., Kai, K., Xu, B., Hayashi, M. and Zhang, R.: Variation of Concentrations and Physicochemical Properties of Aeolian Dust Obtained in East China and Japan from 2001 to 2002, *Bull. Geol. Surv. Jpn.*, 54, 251–267 (2003)
- 25) Takahashi, Y., Miyoshi, T., Higashi, M., Kamioka, H. and Kanai, Y.: Neutralization of Calcite in Mineral Aerosols by Acidic Sulfur Species Collected in China and Japan Studied by Ca K-Edge X-Ray Absorption Near-Edge Structure, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 6535–6540 (2009)
- 26) Ravel, B. and Newville, M.: ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data Analysis for X-Ray Absorption Spectroscopy Using IFEFFIT, J. Synchrotron Rad., 12, 537–541 (2005)
- 27) Var, F., Narita, Y. and Tanaka, S.: The Concentration Trend and Seasonal Variation of Metals in the Atmosphere in 16 Japanese Cities Shown by the Results of National Air Surveillance Network (NASN) from 1974 to 1996, *Atmos. Environ.*, 34, 2755–2770 (2000)
- 28) Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change* (2nd Edition), John Wiley & Sons, NY, USA (2006)
- 29) Russell, L. M., Maria, S. F. and Myneni, S. C. B.: Mapping Organic Coatings on Atmospheric Particles, *Geophys. Res. Lett.*, **29**, 1779 (2002)
- 30) Manoli, E., Voutsa, D. and Samara, C.: Chemical Characterization and Source Identification/Apportionment of Fine and Coarse Air Particles in Thessaloniki, Greece, *Atmos. Environ.*, **36**, 949–961 (2002)
- Councell, T., Duckenfield, K., Landa, E. and Callender, E.: Tire-Wear Particles as a Source of Zinc to the Environment, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 4206–4214 (2004)
- Moffet, R. C., Desyaterik, Y., Hopkins, R. J., Tivanski, A. V., Gilles, M. K., Wang, Y., Shutthanandan, V., Molina, L. T., Abraham, R. G., Johnson, K. S., Mugica, V., Molina, M. J., Laskin, A. and Prather, K. A.: Characterization of Aerosols Containing Zn, Pb, and Cl from an Industrial Region of Mexico City, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 7091–7097 (2008)
- 33) Buseck, P. R. and Pósfai, M.: Airborne Minerals and Related Aerosol Particles: Effects on Climate and the Environment, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96, 3372–3379 (1999)
- 34) Li, W. J. and Shao, L. Y.: Observation of Nitrate Coatings on Atmospheric Mineral Dust Particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1863–1871 (2009)
- 35) Martell, A. E. and Smith, R. M.: *Critical Stability Constants. Volume 3, Other Organic Ligands, Plenum Press,* New York, USA (1977)
- 36) David, R. L.: *Handbook of Chemistry and Physics* (75th Edition), CRC Press, Inc., USA (1994)