

大気中の不溶性シュウ酸錯体：その安定性の原因と地球冷却効果への影響

○高橋 嘉夫¹、山川庸芝明¹、Qin Haibo^{1,2}(¹ 東京大学、² 中国科学院)

【はじめに】エアロゾルは気候に影響を与える要素のひとつである。有機酸エアロゾルは吸湿性を示し、雲凝結核 (CCN) として働くため、雲の生成を促進し、その雲が太陽光を散乱することによる地球の冷却効果 (間接的冷却効果) をもつとされている。しかし、その影響評価は十分ではなく、大きな不確実性がある (IPCC, 2013)。さらに、有機酸エアロゾルの主成分であるシュウ酸はカルシウム (Ca) および亜鉛 (Zn) と不溶性の金属錯体を形成するため、CCN として働かず、間接的冷却効果をもたないことが示唆されており (Furukawa and Takahashi, 2011 など)、その存在の季節変化、鉛 (Pb) やマグネシウム (Mg) など他の金属との錯体形成の可能性などについては不明な点が多い。また、シュウ酸は芳香族炭化水素や不飽和脂肪酸などの揮発性有機化合物の光反応によって生成され、さらなる光反応により二酸化炭素へと分解される。そのため、シュウ酸の光反応性はその大気中濃度を決める要因のひとつであり、間接的冷却効果にも影響する。さらに、シュウ酸の金属錯体としての存在が示唆されていることから、錯体形成が光反応性にも影響している可能性がある。

【目的と手法】本研究では、(1) 間接的冷却効果のより正確な評価に貢献するため、不溶性シュウ酸金属錯体の割合のより正確な見積もりと吸湿性の評価を目的に、シュウ酸金属錯体の大気中濃度の測定およびシュウ酸エアロゾルの吸湿パラメータの計算を行った。使用したエアロゾル試料は東広島市にて 7 つの粒径に分けて採取したものであり、春、夏、秋、冬の 4 試料である。定量分析および X 線吸収微細構造 (XAFS) 法による化学種解析を行った後に κ -Köhler 理論による吸湿パラメータの計算を行った。また、(2) 光反応性に対する錯体形成の影響を評価することを目的に、シュウ酸および Zn 錯体に対して光反応実験を行い、半減期を比較した。

【結果と考察】(1) 不溶性シュウ酸金属錯体の割合のより正確な見積もりと吸湿性の評価：エアロゾルの定量分析より、シュウ酸は夏に濃度が増加することが明らかとなり、これは光反応によるシュウ酸の生成を意味している。また、XAFS 法による化学種解析の結果も組み合わせると、Ca、Zn および Pb 錯体が 1.0 μm 以下の微細粒子に存在しており、全シュウ酸に占めるこれらシュウ酸金属錯体の割合は冬には 80%にもなることが明らかとなり、金属錯体の形成割合は $[\text{Ca}+\text{Zn}+\text{Pb}]/[\text{シュウ酸}]$ 比により予測できることが示唆された。また、吸湿パラメータの計算結果より、シュウ酸エアロゾルの吸湿性が錯体形成により低下することが分かり、シュウ酸による間接的冷却効果の低下が示唆された。(2) シュウ酸の光反応性に対する錯体形成の影響評価：紫外光源による光反応実験では、OH ラジカルによるシュウ酸の分解が示唆され、半減期は Zn 錯体の形成により約 3 倍長くなった。可視光源による実験では、シュウ酸の光吸収による分解反応と OH ラジカルによる分解反応が示唆され、半減期は Zn 錯体の形成により約 2 倍長くなった。光反応性に対する錯体形成の影響に関して、両者の実験で同様の結果が得られたことから、実大気においても錯体形成による反応性の低下が示唆された。

Insoluble metal-oxalate complex in the atmosphere: Its stability and influence on global cooling effect

*Y. Takahashi¹, Y. Yamakawa¹, and H. Qin^{1,2} (¹The University of Tokyo, ²CAS)