

サイクロンで採取した大気粒子物質のXANES解析

奥田知明¹, 篠田弘造²

¹慶應義塾大学理工学部, ²東北大学多元物質科学研究所

1. はじめに

大気中の粒子状物質は人体に有害であり、最近では国際がん研究機関により粒子状物質が「ヒトに対する発がん性物質」と分類された。PM_{2.5}に代表される大気微小粒子状物質の生体への有害性評価のためには、粒子全体の質量のみならず成分組成の相違に着目することが必要不可欠である。例えば、粒子中に含まれるクロムはその化学形態により有害性が異なることが知られている。これまで大気中有害金属の化学形態別分析は逐次分解抽出法が広く用いられてきたが、この方法は湿式分解であり、試料を溶液化するため対象成分濃度の希釈による検出感度の低下が避けられず、また煩雑であるため分析可能な試料数も限られてしまっているのが現状である。そこで本研究では、XAFS (XANES) を用いたエアロゾル粒子中クロムの化学形態の判別を試みた。

2. 実験

2-1 大気粒子試料

インパクターおよびハイボリュームエアサンプラーを用いて、微小粒子状物質を石英繊維フィルター上に捕集した。流量は740 L/minとした。これに加えて本研究では、横浜・埼玉・福岡においてパーティクルインパクターとサイクロンを組み合わせた微小粒子と粗大粒子の大流量同時採取装置¹⁻⁴を稼働させ、大気粒子の採取を行った。流量は1,200 L/minとし、3~4週間の稼働で約100~200 mg程度の粒子状物質を得た。この大気粒子試料約20 mgとセルロースパウダー300 mgを50 kNプレスにかけ層状にペレット成型し、蛍光X線分析による元素成分分析を行った。このフィルターおよびペレット試料をSAGA-LS BL11に持ち込み、放射光XAFSの実験を行った。また、クロムの標準物質として、Cr₂O₃粉末、CrO₂粉末、Na₂CrO₄粉末、およびCr箔を用いた。さらに大気粒子の標準

物質として、国立環境研究所より頒布されている都市大気粉塵 (CRM#28、Cr含有量56.5 ppm) を用いた。



図1 大気粒子状物質採取装置

(左) フィルター法 (右) サイクロン法

2-2 XAFS 実験条件

Cr K 吸収端近傍 5,659~6,538 eV のエネルギー領域において、Cr 箔は透過法 (I₀, He 70% : N₂ 30%; I₁, N₂ 100%) により、またその他の試料は19素子SSDを用いた蛍光収量法により、それぞれXAFS測定を行った。測定パラメータは、クロム標準物質の測定においては5,959~6,050 eVのXANES領域のみ0.37 eV/step (積算1s/step)とし、残りの領域は1.91~6.00 eV/step (1s/step)とした (合計12分)。エアロゾル標準物質CRM#28の測定においては前述の12分の測定パラメータと、さらにXANES領域を0.37 eV/step (10 s/step)、6,050~6,126 eVの領域を1.91 eV/step (2 s/step)とし、残りの領域は2.67~6.00 eV/step (1 s/step)とした合計50分となる測定パラメータを用いた。試料形状は、クロムの標準物質は粉末もしくは箔をポリエチレン袋に入れたまま検体とし、エアロゾル

標準物質はセルロース粉末 300 mg の上に CRM#28 粉末を 20 mg 載せて 50 kN でプレスし 13 mm φ に成型したペレット試料とした。試料ホルダーへの試料セッティングは図 2 のように行った。

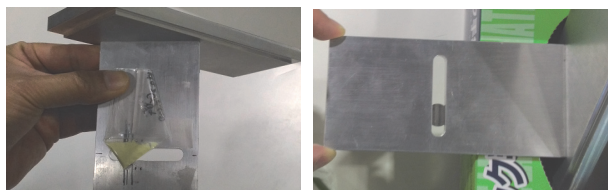


図 2 試料ホルダーへの試料のセット状態
(左) Na_2CrO_4 粉末試料 (右) CRM#28 ペレット試料

3. 結果及び考察

Cr_2O_3 粉末、 CrO_2 粉末、 Na_2CrO_4 粉末、および Cr 箔を試料とした場合には、合計 12 分の条件で良好なスペクトルが得られた。一方 CRM#28 の場合は、測定時間 12 分の条件でも Cr K 吸収端 XANES スペクトルは得られたが、その品質は高くはなかった (図 3 上)。この場合、XANES 領域に重点的に時間をかけて測定した 50 分の条件とすれば、図 3 下のように Cr の化学形態を判別するのに十分なスペクトルが得られた。すなわち、粉体中の Cr 含有量が約 50 ppm と極めて低濃度なサンプルであっても、約 50 分という現実的な測定時間で十分に解析可能な Cr K 吸収端 XANES スペクトルが得られることがわかった。

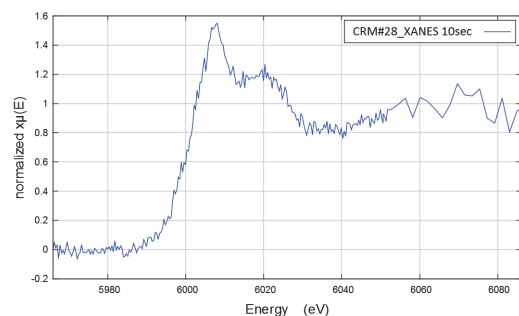
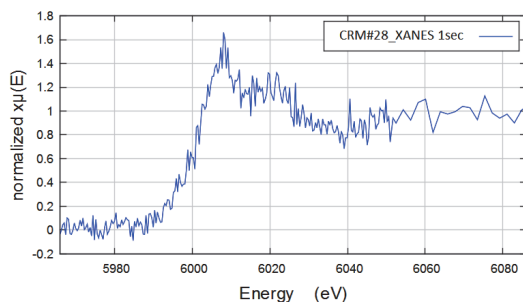


図 3 CRM#28 の Cr K 吸収端 XANES スペクトル
上 : XANES 領域 1 秒(全体 12 分) 下 : 同 10 秒(50 分)

次に、実環境エアロゾル粒子の測定を行った。全ての試料は 2017 年 2 月～3 月の期間に採取されたものである。また、蛍光 X 線分析により測定された各試料中のクロム含有量は 64～136 ppm であった。

まず、試料形状による XAFS スペクトルの違いについて検討した。図 4 に、従来法 (フィルター) により採取されたエアロゾル粉体と、サイクロンにより採取後ペレット成型されたエアロゾル粉体より得られた Cr-XANES スペクトルを示す。この 2 つは同期間に採取されたものであるが、従来のフィルター法では、今回の測定条件では明瞭なスペクトルが得られないことがわかった。これは、フィルターのような薄膜試料では X 線照射深さを稼げないためであると考えられる。一方、サイクロン採取後にペレット成型した試料では、標準物質のスペクトル (図 5) と同等の品質のスペクトルが得られることがわかった。

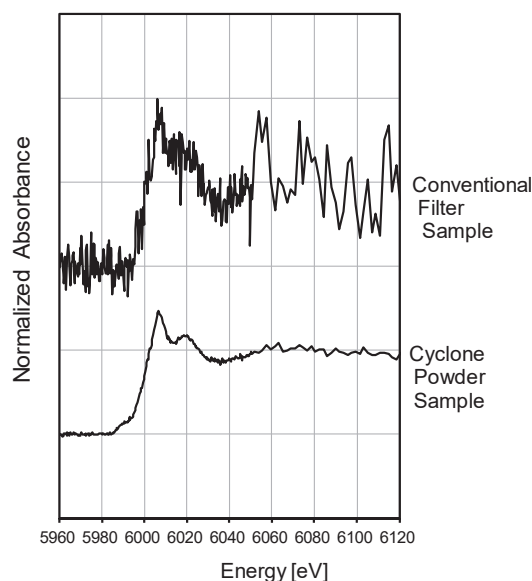


図 4 試料形状 (フィルター・ペレット) による Cr-XANES スペクトルの違い

次に、粒子物質中における Cr 化学形態の採取場所および粒径による違いを調べた。神奈川・埼玉・福岡において採取されたエアロゾル粉体 (微小粒子・粗大粒子) の XANES スペクトルを図 6 に示す (福岡は微小粒子のみ)。微小粒子については 3 地点で同様のスペクトルを示し、標準物質との比較からこれらの試料では Cr(III) が主な化学形態であると推測された。粗大粒子のスペクトルは微小粒子のものとはやや異

なっており、埼玉の粗大粒子では Cr(III) と金属クロムが共存しているように思われた。また神奈川の粗大粒子では Cr(VI) に起因するブリエッジピークが認められた。今回の検討により、クロム含有量が 100 ppm 程度といった低濃度のサンプルであっても、50 分程度という比較的短時間で良好な XANES スペクトルが得られること、さらにエアロゾル粒子の採取地点や粒径によってその特徴が異なること、を見出すことができた。

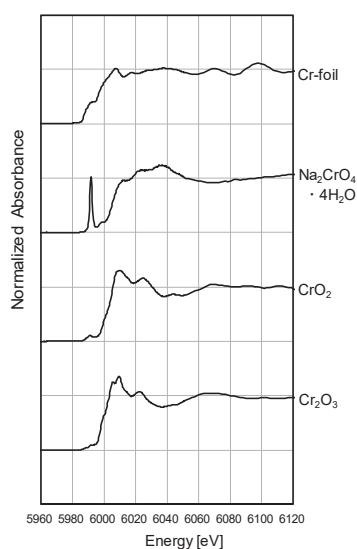


図5 クロム標準物質の Cr-XANES スペクトル

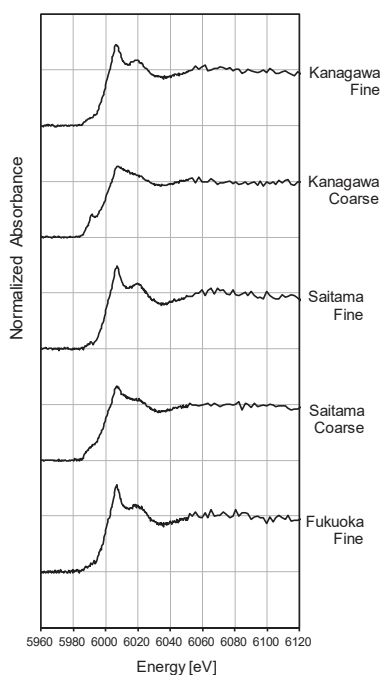


図6 神奈川・埼玉・福岡において採取された大気粒子(微小粒子・粗大粒子)の Cr-XANES スペクトル

4. まとめ

一般的な大気粒子採取方法であるフィルターを分析した場合は、測定時間 50 分の条件では良好な XAFS スペクトルは得られなかった。一方、サイクロンを用いて大気粒子の粉体を採取し、ペレット成型した試料からは、同条件下において良好なスペクトルが得られた。大気粒子採取地点と粒径が異なる複数の試料を分析した結果、地点や粒径の違いにより特徴的なスペクトルが得られた。今後大気粒子の物理化学特性の解明において本法が役立つことが期待される。

謝辞

本研究の一部は、(公財) 鉄鋼環境基金環境研究助成、(独) ERCA 環境研究総合推進費 (5-1651)、JSPS 科研費 (17H04480)、および慶應義塾先端科学技術研究センター指定研究プロジェクトの支援を受けた。

参考文献

- [1] T. Okuda, R. Isobe, Y. Nagai, S. Okahisa, K. Funato, K. Inoue, "Development of a high-volume PM_{2.5} particle sampler using impactor and cyclone techniques", *Aerosol Air Qual. Res.*, **15**, 759-767 (2015).
- [2] K. Ogino, K. Nagaoka, T. Okuda, A. Oka, M. Kubo, E. Eguchi, Y. Fujikura, "PM_{2.5} induced airway inflammation and hyperresponsiveness in NC/Nga mice", *Environ. Toxicol.*, **32**, 1047-1054 (2017).
- [3] T. Okuda, R. Isobe, "Improvement of a high-volume aerosol particle sampler for collecting submicron particles through the combined use of a cyclone with a smoothed inner wall and a circular cone attachment", *Asian J. Atmos. Environ.*, **11**, 131-137 (2017).
- [4] T. Okuda, D. Shishido, Y. Terui, K. Fujioka, R. Isobe, Y. Iwaki, K. Funato, K. Inoue, "Development of a high-volume simultaneous sampler for fine and coarse particles using virtual impactor and cyclone techniques", *Asian J. Atmos. Environ.*, **12**, 78-86 (2018).