

(様式第5号)

人為的に化学状態を変化させた大気粒子中 Mn および Zn 元素の XANES による化学状態解析

XANES chemical speciation of Mn and Zn in artificially modified aerosol particles

奥田知明・齊藤響・唐内宏彰

Tomoaki OKUDA, Hibiki SAITO, Hiroaki TONAI

慶應義塾大学理工学部応用化学科

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology,
Keio University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究結果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

屋外で捕集した粒子状物質（エアロゾル粒子）中の金属成分である Mn および Zn の XANES スペクトルを取得した。さらに、粒子状物質を加熱処理することで化学状態を人為的に変化させ、加熱前後のサンプルで Mn および Zn の XANES スペクトルを比較した。粒子状物質採取時期の異なる試料を分析した結果、粒子の採取された季節により、Mn および Zn の XANES スペクトルが異なっていた。また、加熱前後の粒子で Zn の XANES スペクトルが異なっていた。今後、粒子状物質の物理化学特性や細胞応答性の解明において本法が役立つことが期待される。

(English)

The XANES spectra of Mn and Cu in particulate matter (aerosol particles) collected outdoor were acquired. The chemical state of the particulate matter was artificially changed by heating treatment, and the XANES spectra of Mn and Zn were compared in the samples before and after heating. As a result of analyzing samples with different sampling seasons, XANES spectra of Mn and Zn are different from each other. In addition, the XANES spectra of Zn are different for the particles before and after heating. It is expected that this method would be useful for elucidating the physicochemical properties and cellular responses of particulate matter.

2. 背景と目的

近年、PM_{2.5}に代表される空気中の微小粒子状物質の有害性が懸念されている。2009年に定められた我が国のPM_{2.5}（粒径2.5 μm以下の粒子状物質）の環境基準は質量濃度のみが対象であるが、実際の有害性は粒子の物理化学特性に起因すると考えられるため、PM_{2.5}濃度に加えてその化学成分・形態を解明することは喫緊の課題である。大気粒子中に含まれる元素はその化学形態により有害性が異なることが知られており、粒子の有害性を評価する上で、元素の化学形態を明らかにすることは重要である。これまで大気粒子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、放射光 XAFS を用いて、屋外大気において採取された粒子中の金属成分の化学状態を測定し、その差異に伴う物理化学特性や細胞応答性の違いを解明することを目的とした。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

本研究では、神奈川（慶應義塾大学矢上キャンパス）においてインパクトとサイクロンを組み合わせた微小粒子の大流量採取装置²⁻⁵⁾を稼働させ、2021年の春夏秋冬に大気粒子の採取を行った。流量は1,200 L/minとし、約2ヶ月間の稼働でおよそ500~1000 mg程度の粒子状物質を得た。このうち、春に採取された微小粒子を360℃のオーブンで30分間加熱処理することで、粒子の化学状態を人為的に変化させた。またエアロゾル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）を用いた。これらの大気粒子試料約20 mgとセルロースパウダー約300 mgを50 kNのプレスにかけ、13 mmφのペレットに成型した。これらのペレット試料をSAGA-LS BL15に持ち込み、放射光 XAFS の実験を行った。

Mn K 吸収端近傍である 6,358-7,087 eV のエネルギー領域において、7 素子 SDD を用いた蛍光収量法により XAFS 測定を行った。測定パラメータは、XANES 領域のみ 0.36 eV/step（積算 5 s/step）とし、残りの領域は 1.90-6.00 eV/step（1 s/step）とした合計約 30 分の系で行った。

また、Zn K 吸収端近傍である 9,481-10,210 eV のエネルギー領域において、7 素子 SDD を用いた蛍光収量法により XAFS 測定を行った。測定パラメータは、9,631-9,722 eV の領域を 0.36 eV/step（4 s/step）、9,722-10,210 eV の領域を 1.91-16.76 eV/step（2 s/step）とし、残りの領域は 6.00 eV/step（1 s/step）とした合計 25 分の系で行った。

4. 実験結果と考察

図 1 に、神奈川にて 2021 年の夏・秋・冬に採取された大気粒子中 Mn の XANES スペクトルの測定結果を示した。図 1 より、夏と秋に採取された微小粒子中 Mn の XANES スペクトルは概形が一致していたのに対し、冬に採取された微小粒子中 Mn の XANES スペクトルは吸光度のピーク値が小さく、ピーク付近のスペクトル形状も大きく異なるという違いが見られた。解析結果から、冬は夏・秋と比較して 3 価および 4 価の Mn の割合が高かった可能性が示唆された。

図 2 に、神奈川にて 2021 年度の夏・秋・冬に採取された大気粒子中 Zn の XANES スペクトルの測定結果を示した。図 2 より、夏と秋に採取された微小粒子中 Zn の XANES スペクトルは概形が一致していたのに対し、冬に採取された微小粒子中 Zn の XANES スペクトルはピーク付近のスペクトル形状が異なっていた。

以上より、屋外大気において、微小粒子の試料採取時期の違いにより、得られた Mn および Zn の XANES スペクトルの形が異なることが分かった。このことから、粒子中の Mn および Zn の化学状態が季節によって異なる可能性が示唆された。

図 3 に、加熱処理前後の大気粒子（神奈川にて 2021 年春に採取された微小粒子）中 Zn の XANES スペクトルの測定結果を示した。図 3 より、加熱処理の前後で XANES スペクトルのピーク形状に大きな違いが見られ、線形合成解析によって 0 価の Zn が加熱後では減少していることが示唆された。一方で、加熱処理前後の大気粒子中 Mn の XANES スペクトルの測定結果については、XANES スペクトルの形状に大きな違いは見られなかった。

今後は、大気粒子中 Mn および Zn の XANES スペクトルにおいて、Mn および Zn の標準物質の XANES スペクトルを用いて線形合成解析を行うことで、詳細な化学状態の解明を行っていく。

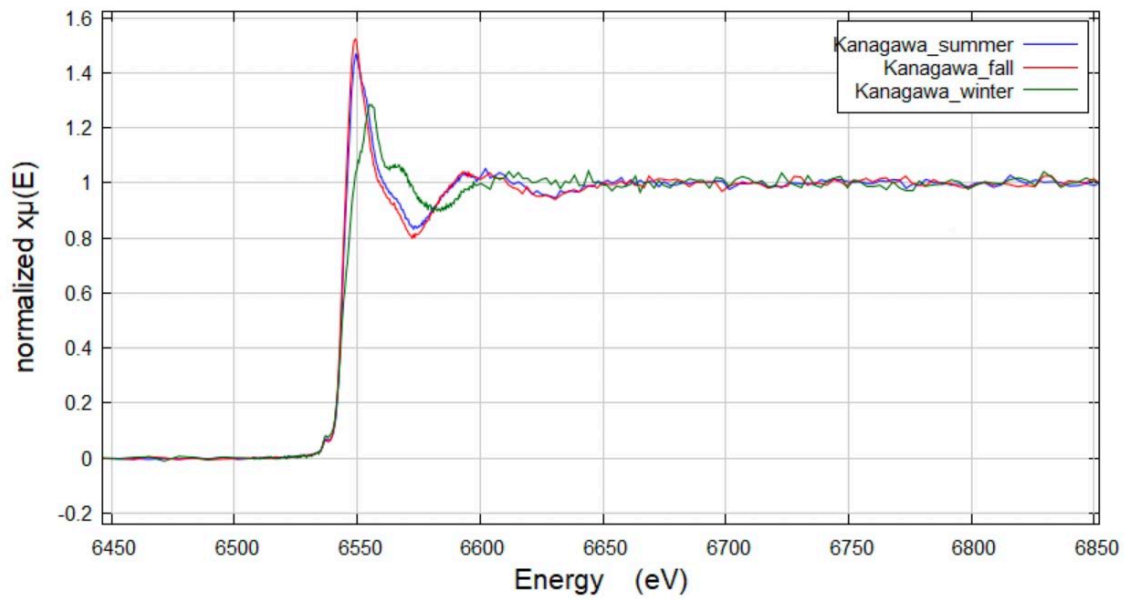


図 1. 神奈川で夏秋冬に採取された微小粒子中 Mn の XANES スペクトル

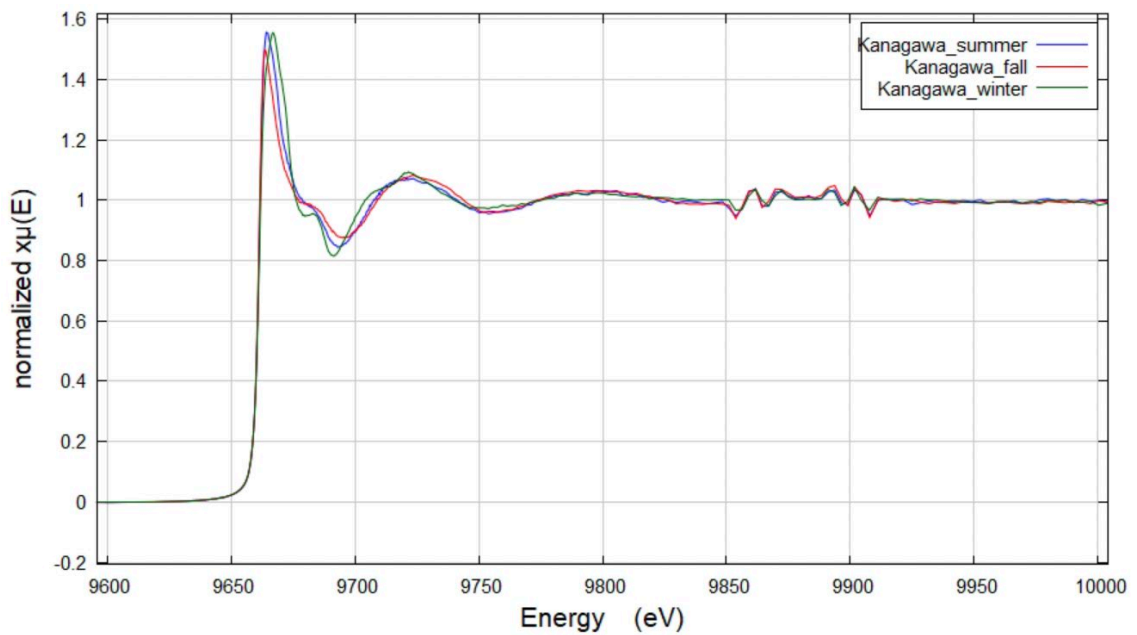


図 2. 神奈川で夏秋冬に採取された微小粒子中 Zn の XANES スペクトル

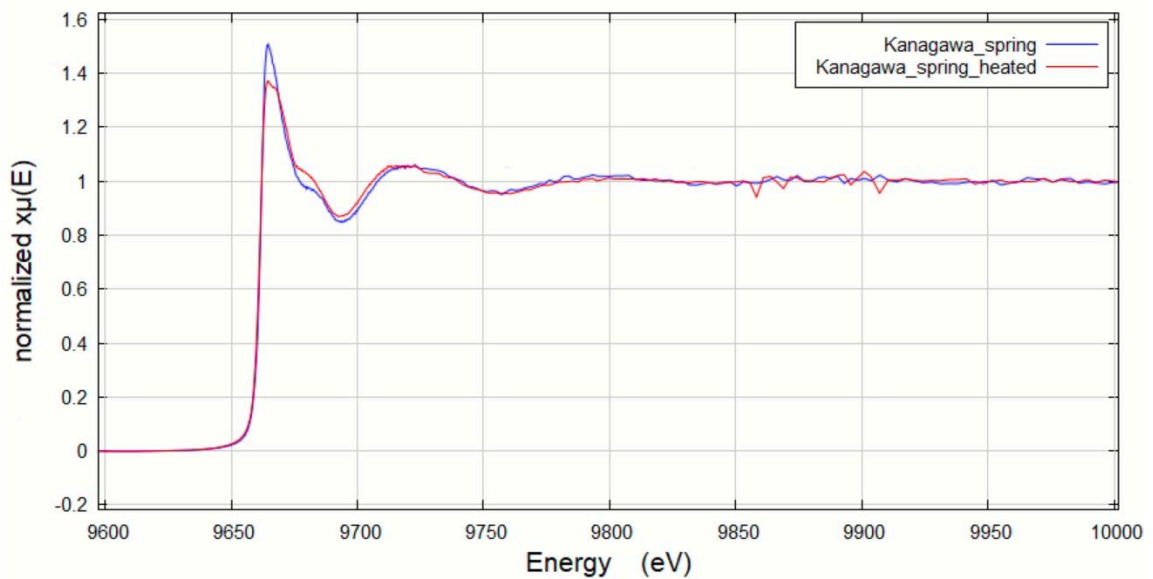


図 3. 加熱前後の微小粒子中 Zn の XANES スペクトル

5. 今後の課題

本研究室では微小粒子と粗大粒子の大流量同時採取装置²⁻⁵⁾を用いて採取した大気粒子サンプルを多数保有しているため、今後も引き続き XAFS スペクトル解析を行い、採取地点や季節の違いによる粒子状物質のより詳細な物理化学特性の違いの解明を目指す。また、これらの粒子を細胞に曝露することで、粒子が採取された地点や季節の違いによる細胞応答性の違いの解明も目指していく。

6. 参考文献

- 1) 奥田知明, 坂出壮伸, 藤岡謙太郎, 田端凌也, 黒澤景一, 野村優貴, 岩田歩, 藤原基 (2019) 地下鉄構内空气中粒子状物質の特性調査, *大気環境学会誌*, **54** (1), 28-33.
- 2) T. Okuda, R. Isobe, Y. Nagai, S. Okahisa, K. Funato, K. Inoue, “Development of a high-volume PM2.5 particle sampler using impactor and cyclone techniques”, *Aerosol Air Qual. Res.*, **15**, 759-767 (2015).
- 3) K. Ogino, K. Nagaoka, T. Okuda, A. Oka, M. Kubo, E. Eguchi, Y. Fujikura, “PM2.5 induced airway inflammation and hyperresponsiveness in NC/Nga mice”, *Environ. Toxicol.*, **32**, 1047-1054 (2017).
- 4) 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).
- 5) 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).

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

齋藤克知, 奥田知明, 長谷川就一, 西田千春, 原圭一郎, 林政彦, サイクロン法で採取された粒子状物質中 Cr の XAFS による化学状態解析, *大気環境学会誌*, **55** (2), 27-33, doi:10.11298/taiki.55.27

Jing, W., Saito, K., Okamoto, T., Saito, H., Sugimoto, K., Nishita-Hara, C., Hara, K., Hayashi, M., Hasegawa, S., Okuda, T. (2022) Characterization of elemental composition and valence state of cyclone-collected aerosol particles using EDXRF and XAFS at three sites in Japan, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, **16** (2), 2021137, 19 pages, doi:10.5572/ajae.2021.137

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

PM_{2.5}、XANES、Mn、Zn

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2021年度実施課題は2023年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2024年 3月)