



九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1905032F

BL番号：BL11

(様式第5号)

屋外大気および地下鉄構内におけるエアロゾル中元素の XANES による化学状態解析 XANES chemical speciation of elements in aerosols collected in outdoor and subway environment

奥田知明・齋藤克知・岡本拓真

Tomoaki OKUDA, Katsutomo SAITO, Takuma OKAMOTO

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成果公報で公表〕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）

地下鉄駅構内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 Cr の XANES スペクトルを取得した。粒径範囲の異なる試料を分析した結果、全粒子（TSP）と PM_{2.5} では、それぞれ Cr の XANES スペクトルが異なっていたことから、粒径により Cr の化学状態が異なる可能性が示唆された。今後地下鉄空气中粒子状物質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。

(English)

The XANES spectra of chromium in particulate matter (aerosol particles) collected in a subway station were acquired. As a result of analyzing samples with different particle size ranges, XANES spectra of chromium in TSP (Total Suspended Particles) and PM_{2.5} were different from each other. This fact suggests that the chemical state of chromium in subway station would be different depending on the particle size. It is expected that this method would be useful for elucidating the physicochemical properties of particulate matter in the subway air.

2. 背景と目的

近年、PM_{2.5} に代表される空气中的微小粒子状物質の有害性が懸念されている。我が国では、2009年に屋外一般環境における PM_{2.5} の環境基準値が設定されて以来、全国的には屋外の PM_{2.5} 濃度は漸減傾向にある。一方で、室内環境や閉鎖的環境（地下街や地下鉄構内など）では、先述の PM_{2.5} 環境基準値は適用されず、さらには場所による違いも大きいことから、空気環境状況に関して不明な部分が多い。一般に、人間の生活においては多くの時間を室内または閉鎖的環境で過ごすことから、これらの空間における空気品質 (Air Quality) を向上させることが望ましい。閉鎖的環境の代表例として挙げられる地下鉄は、我が国の都市域において極めて重要な交通インフラであり、多くの人々の生活

手段として欠かせないものとなっている。しかしながら、地下鉄構内における空気品質の実情については、これまでわが国では系統的な調査は行われてこなかった。

そこで我々は、実際に鉄道運営者の許可を得て地下鉄構内の粒子を採取し、その化学分析を行った。その結果、全粒子 (TSP) 中のクロムの濃度が屋外大気の約 240 倍と極めて高いことが分かった。ここでクロムは、その化学状態により、人体への有害性が異なることが知られている。そこで本研究では、放射光 XAFS を用いて、地下鉄構内において採取された粒子中のクロムの化学状態を測定し、その人体への影響を評価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)

地下鉄 A 駅構内において、粒子の化学組成分析用に $PM_{2.5}$ および総浮遊粒子状物質 (TSP) を、5 L/min の吸引速度で石英繊維フィルター (Advantec QR-100) に採取した。採取時間は、6:01~20:01 であった。 $PM_{2.5}$ の分級には、マルチノズルカスケードインパクター (NL-5-2.5A, 東京ダイレック) を用いた。このフィルターペレット試料を 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、 Cr_2O_3 粉末、 Na_2CrO_4 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 65.6 ppm) を用いた。

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 (I_0 , He 70% : N_2 30%; I_1 , N_2 100%) により、またその他の試料は 7 素子 SDD 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)。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も併せて用いた。クロムの標準物質は、XAFS 試料調製ガイドプログラムを用いてペレット作製に必要な粉末量および窒化ホウ素粉末量を算出し、量り取った各粉末を乳棒と乳鉢を用いて 20 分ほど混合した後、その粉体を 50 kN でプレスし 13 mmφ のペレット型に成型しビニール袋に入れて測定した。また、地下鉄で得られた 2 種類のフィルター試料も同様にビニール袋に入れて測定した。

4. 実験結果と考察

Cr (VI) 標準物質の濃度が約 1% と約 0.1% のペレット試料の、透過法と蛍光法によって得られた Cr K XANES スペクトルを図 1 および 2 に示す。Cr (VI) の濃度が約 1% と高い場合には自己吸収効果が起こることにより、異なる測定法で得られたスペクトルの一致を確認することができなかったが、濃度を約 0.1% とし、自己吸収効果を抑えることで透過法と蛍光法で得られたスペクトルが良好に一致することが明らかになった。そのため、透過法の XANES スペクトルで示された解析結果の妥当性を蛍光法の XANES スペクトル解析の際にも適用可能であると考えた。

つづいて、地下鉄 A 駅で捕集した TSP の Cr K XANES スペクトルを Cr(VI)、Cr(III) および Cr (0) の標準試料の XANES スペクトルとともに図 3 に示した。これを見ると、TSP 中 Cr より得られた XANES スペクトルは、5,990 eV 付近に Cr(VI) に特有の吸光度の上昇がみられなかった。線形合成解析の結果、この TSP 中 Cr の化学状態は、Cr(III) が約 60%、Cr(0) が約 40% であることが分かった。今後、地下鉄空気中粒子状物質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。

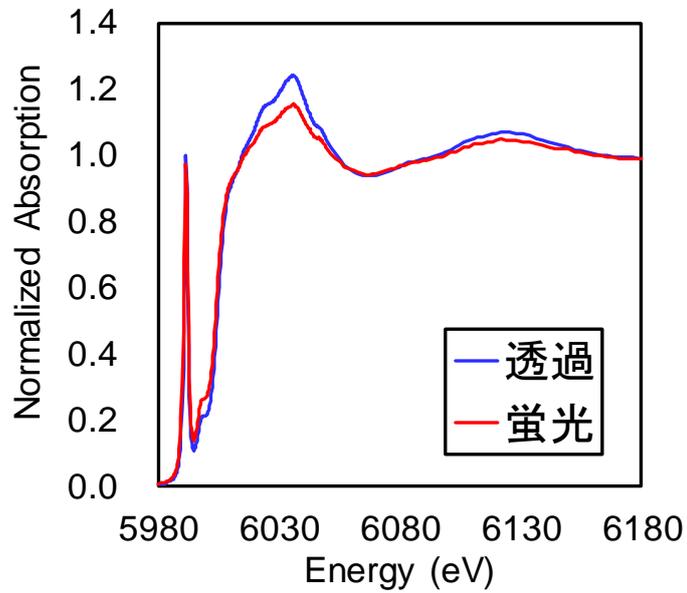


図 1. 透過法および蛍光法で得られた Cr (VI) の XANES スペクトル (濃度約 1%)

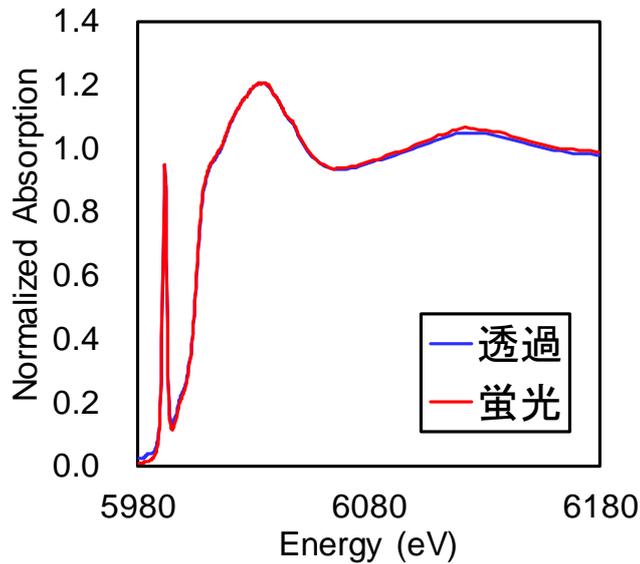


図 2. 透過法および蛍光法で得られた Cr (VI) の XANES スペクトル (濃度約 0.1%)

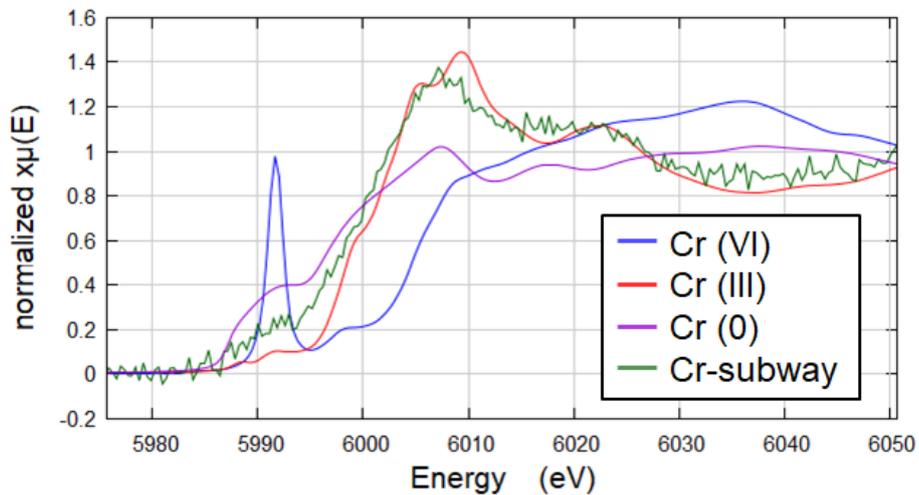


図 3. 地下鉄 A 駅で捕集した粒子状物質および Cr 標準物質の Cr K XANES スペクトル

5. 今後の課題

今後は、地下鉄構内粒子中に多量に存在する Fe や Cr 以外の元素についても XAFS スペクトル解析を行い、地下鉄構内で捕集した粒子状物質のより詳細な物理化学特性の解明を目指す。さらに、地下鉄構内といった閉鎖的空間と、屋外一般環境大気との比較についても今後検討を行う。

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.

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)

なし

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)

地下鉄、XANES、クロム

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(2019年度実施課題は2021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: 2022年 3月)