

(様式第5号)

## 屋外大気エアロゾル中元素の XANES による化学状態解析と 細胞応答性との相関解析 (その2)

XANES chemical speciation of elements in ambient aerosols and evaluation of  
cellular response by exposure experiment (phase2)

奥田知明・齋藤克知・岡本拓真・杉本和貴

Tomoaki OKUDA, Katsutomo SAITO, Takuma OKAMOTO, Kazuki SUGIMOTO

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)

屋外と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MnおよびCuのXANESスペクトルを取得した。粒子状物質採取地点の異なる試料を分析した結果、粒子の採取された地点により、MnおよびCuのXANESスペクトルが異なっていた。このことから、屋外と地下鉄駅構内では粒子中のMnおよびCuの化学状態が異なる可能性が示唆された。今後、屋外と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。

#### (English)

The XANES spectra of manganese and copper in particulate matter (aerosol particles) collected outdoor and in a subway station were acquired. As a result of analyzing samples with different sampling points, XANES spectra of manganese and copper were different from each other. This fact suggests that the chemical state of manganese and copper would be different depending on the sampling points. It is expected that this method would be useful for elucidating the physicochemical properties of particulate matter in the outdoor and the subway air.

### 2. 背景と目的

近年、PM<sub>2.5</sub>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。我が国では、2009年に屋外一般環境におけるPM<sub>2.5</sub>の環境基準値が設定されて以来、全国的には屋外のPM<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>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 Mn および Cu の濃度がそれぞれ屋外大気の約 100 倍、180 倍と極めて高いことが分かった。そこで本研究では、放射光 XAFS を用いて、屋外大気と地下鉄構内において採取された粒子中のマンガンの化学状態を測定し、その差異に伴う発生源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)

地下鉄 A 駅構内において、粒子の化学組成分析用に PM<sub>2.5</sub> 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、5:00~15:30 であった。PM<sub>2.5</sub> 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。また、本研究では、神奈川・埼玉・福岡においてバーチャ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<sup>2-5)</sup>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た。これら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。

Mn K 吸収端近傍 6,358~7,086 eV および Cu K 吸収端近傍 8,801~9,530 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。粒子中 Mn 測定は、大気粒子ペレット試料においては、XANES 領域を 0.36 eV/step (5 s/step) とし、残りの領域は 1.90~8.38 eV/step (1 s/step) とした合計約 30 分の系で行った。また、地下鉄粒子を採取したフィルター試料中 Mn のスペクトル測定においては、XANES 領域を 0.36 eV/step (10 s/step)、6,598~6,675 eV の領域を 1.90 eV/step (2 s/step) とし、残りの領域は 5.33~8.38 eV/step (1 s/step) とした合計約 50 分の系で行った。粒子中 Cu 測定は、大気粒子ペレット試料においては、XANES 領域を 0.36 eV/step (5 s/step)、9,042~9,118 eV の領域を 2.00 eV/step (2 s/step) とし、残りの領域は 5.33~8.38 eV/step (1 s/step) とした合計約 30 分の計で行った。また、地下鉄粒子を採取したフィルター試料中 Cu のスペクトル測定においては、XANES 領域を 0.36 eV/step (10 s/step)、9,042~9,118 eV の領域を 2.00 eV/step (2 s/step) とし、残りの領域は 2.67~6.00 eV/step (1 s/step) とした合計約 55 分の計で行った。

### 4. 実験結果と考察

図 1 に、微小粒子および粗大粒子中 Mn の XANES スペクトルを示した。これらは、同季節に同地点で採取された微小粒子と粗大粒子から得られた Mn の XANES スペクトルである。これをみると、微小粒子のスペクトルは吸光度のピークが約 6,550 eV であるが、粗大粒子のスペクトルは約 6,555 eV にピークが来ている。これより、各粒子に含まれる Mn の化学状態が異なることが示唆された。

次に、微小粒子および粗大粒子中 Cu の XANES スペクトルを図 2 に示す。図 1 同様、これらのスペクトルは同季節かつ同地点で採取された粒子から得られたものである。これを見ると、Cu は粒径によってスペクトルの違いが見られなかった。これより、大気粒子中 Cu は、粒径による化学状態の違いが大きくは見られないことが示唆された。

続いて、大気粒子と A 駅の地下鉄構内にて採取された粒子に含まれる Cu の XANES スペクトルを図 3 に示した。これらを見ると、吸光度のピークのエネルギー値や、スペクトルの立ち上がりの位置が大きく異なることが分かった。これらのスペクトルより、地下鉄構内で採取された粒子中 Cu には、金属 Cu が多く含まれていると考えられる。今後は、粒子中 Mn や Cu の詳細な化学状態を線形合成により明らかにしていく。

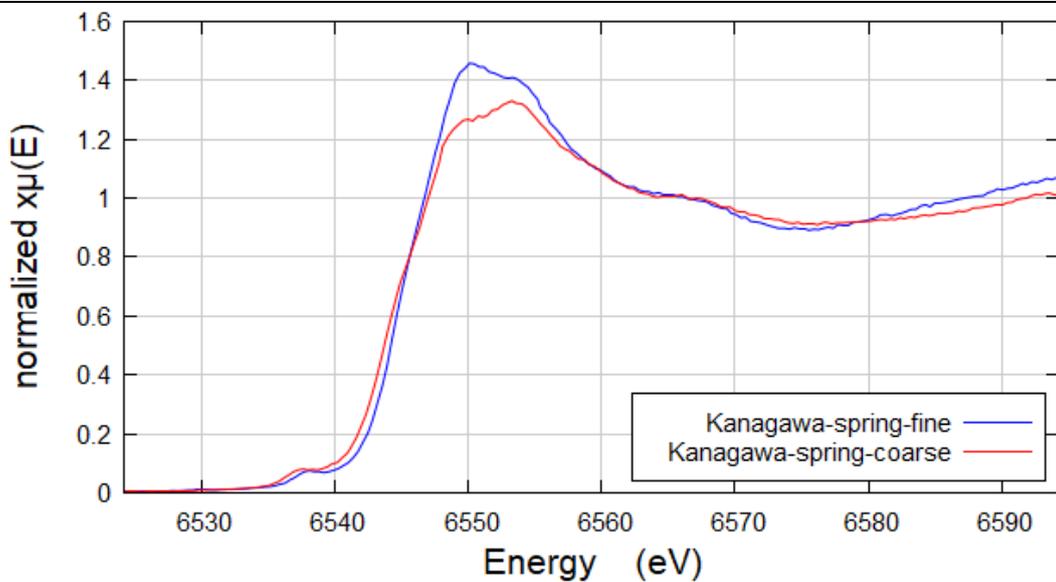


図 1. 微小粒子および粗大粒子中 Mn の XANES スペクトル

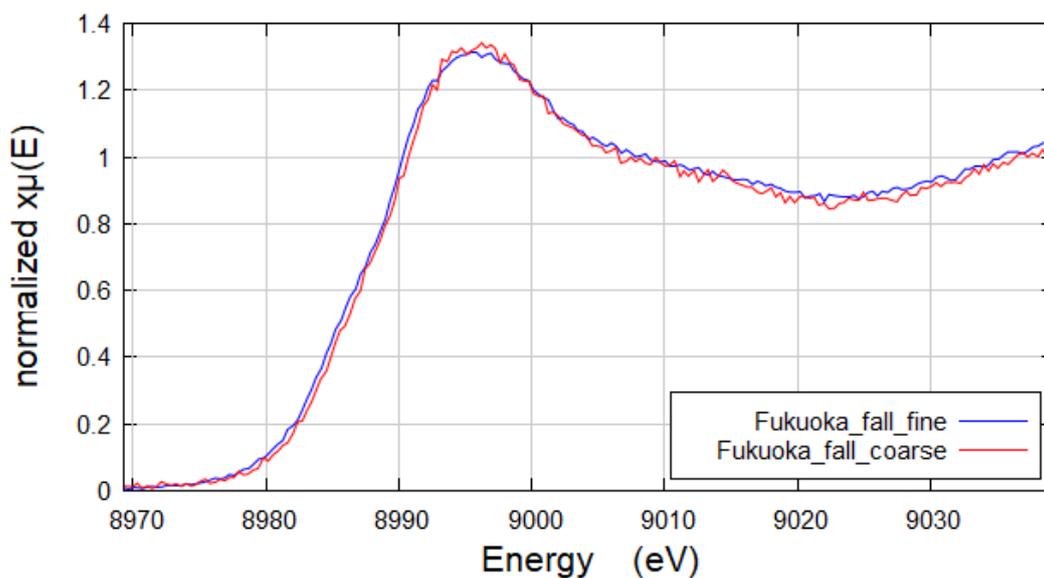


図 2. 微小粒子および粗大粒子中 Cu の XANES スペクトル

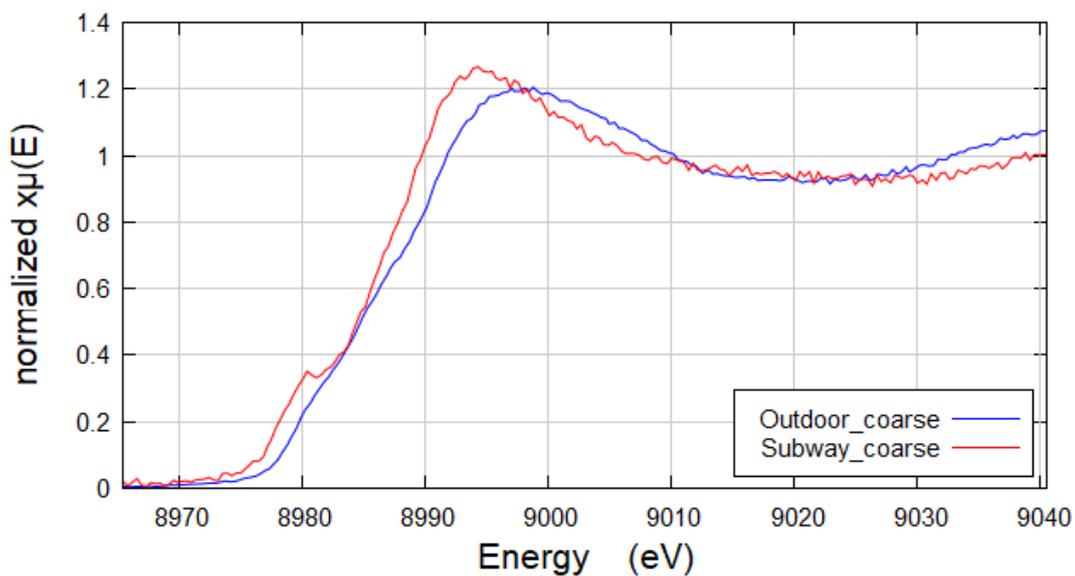


図 3. 大気粒子および A 駅の地下鉄構内で採取された粒子中 Mn の XANES スペクトル

## 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 Mn や Cu 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.
- 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*, accepted.

## 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、マンガン

## 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)