

(様式第4号)

**XAFS を用いた大気ナノ物質科学**  
**English XAFS study of Atmospheric Nanoparticles**

宇都宮 聡  
Satoshi Utsunomiya

九州大学大学院理学研究院化学部門  
Department of Chemistry, Kyushu University

**1. 概要**

近年、大気中に浮遊するナノ粒子とその中の微量有害金属元素が環境・人体へ与える負の影響が重要視されてきている。本研究では、福岡においてピクシーインパクターを用いてナノ分画して採集した大気微粒子に対し、粒径ごとに存在する有害金属の平均的な化学種を放射光 X 線吸収端近傍構造(XANES)で明らかにする。今回は複数の酸化数をとらうる Fe に焦点をあてて分析をおこなった。さらに、電界放射型高分解能透過型電子顕微鏡 (TEM) の Z コントラスト法 (高角環状暗視野像;HAADF-STEM) を用いて、それら各サイズにおいて Fe ナノ粒子の状態 (分布、化学組成、相、構造) をナノ~原子レベルで分析を行い、XANES の結果と比較することによって、マルチスケールで信頼性の高い化学種情報を得る。大気中における鉄ナノ粒子の安定性、そして生体に吸引された後の反応性と毒性、特にフェントン反応に関して重要な情報を与え、金属ナノ粒子の分布・形態・有害の程度・起源の推定に役立ち、環境浄化技術の基礎になると期待される。

**( English )**

Adverse effects of fine and ultrafine atmospheric particulates on the environments and human health have been increasing recently. Because the speciation of toxic metals governs their toxicity and stability, we conduct XANES to determine the average speciation of Fe in the particulates, which is a representative metals with multiple oxidation states. XANES results will be compared to the data collected by transmission electron microscopy (TEM) with Z-contrast ability. Based on the systematic analysis, we obtain reliable speciation data for the metals determined by both bulk and nano scale. Such information is expected to be a key knowledge for developing technique to retard migration of toxic elements into the biosystem.

**2. 背景と研究目的：**

近年、大気中に浮遊するナノ粒子 (微粒~超微粒子) と、それに結合している微量有害金属元素が環境・人体へ与える負の影響に注目が集まってきている。有害金属の化学種はその毒性を直接決定する重要なパラメータである。これまでに我々は重金属元素の平均的なスペシエーションを X 線吸収端近傍構造 (XANES) で解析し、電界放射型高分解能透過型電子顕微鏡 (TEM) の Z コントラスト法 (高角環状暗視野像;HAADF-STEM) を用いて、それら有害金属ナノ粒子の個々の形態 (分布、化学組成、相、構造) を明らかにすることで、ナノ~原子レベ

ルで信頼度の高い分析方法を確立してきた。この分析手法を東アジア広域の越境汚染に適用して、本年度から広域のナノ粒子の状態・動態を解明するプロジェクトを環境省地球環境研究推進費の受託研究課題「マルチサイズ解析による東アジアにおける大気中超微粒子 (UFP) の動態に関する研究」として開始している。本研究は、ピクシーインパクターをもちいて福岡で採集された微粒子 (PM2.5 レベル) から超微粒子 (ultrafine particle: <100nm) までサイズ分画された大気サンプル中における重金属元素の平均的なスペシエーションを、X 線吸収端近傍構造 (XANES) を用いて決定し、そのサイズ依存性

を議論することを目的とする。特に今回は酸化数がいくつか存在しうる鉄に注目した。同じサンプルに対して得られた結果を、HRTEM を用いた個々の鉄含有ナノ粒子分析結果と比較しマルチスケールで重金属元素の相とその化学組成、状態が調べることによって、その本質、フェントン反応などの人体に影響をあたえる反応に関連した知見、熱力学的安定性の推定に重要なパラメータを与えると期待される。

### 3 . 実験内容 :

本研究では、ビームライン BL - 11 において XAFS 測定をおこなった。今回は Fe の化学種に注目し、Fe の K 吸収端を測定した。まず、市販の標準 Fe 化合物試薬を BN で計算値に従って希釈し、錠剤成型器で 1 cm のペレット状試料を前もって作製しておき、それを透過法で測定した。

ピクシーインパクターで採集した B(<60 nm), L1(60-120 nm), L2(120-250 nm), S1(250-500 nm),

S2(500 nm-1 μm), S3(1-2 μm), S4(2-4 μm),

S5(4-8 μm), S6(8-16 μm), S7(>16 μm)のサンプル

をフィルターのままユニパックにいれて、

SSD ディテクターを用いて蛍光法で測定した。

デッドタイムは SSD の距離を調整して、最適な

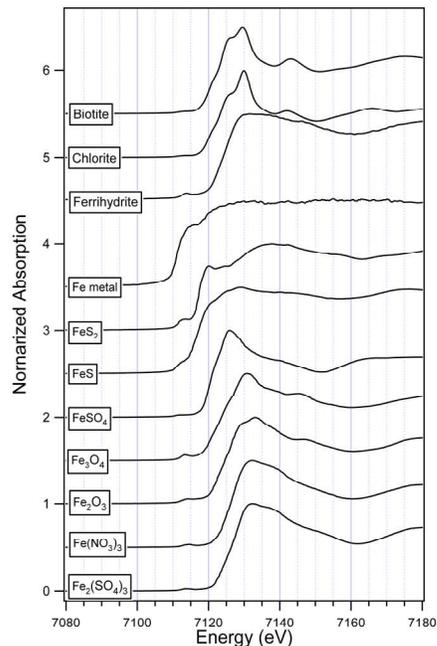
条件にし、XANES 領域のみをそれぞれの Fe 濃

度に適切な時間(30分-1時間)で測定をおこな

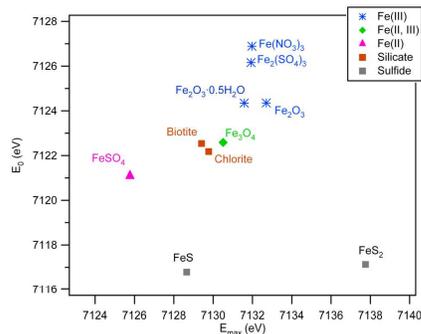
った。解析は REX2000 を用いた。

### 4 . 結果、および、考察 :

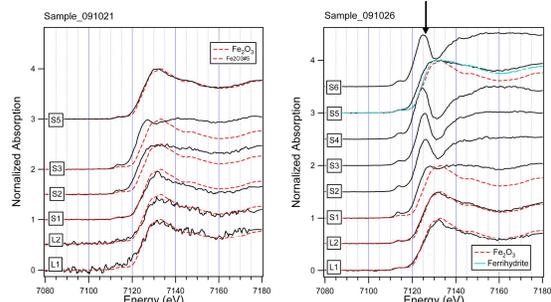
最初に純粋な鉄化合物試薬と天然の鉄含有鉱物標準試料のスペクトルを載せる。



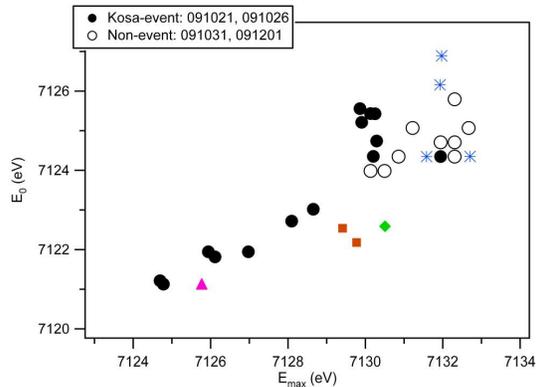
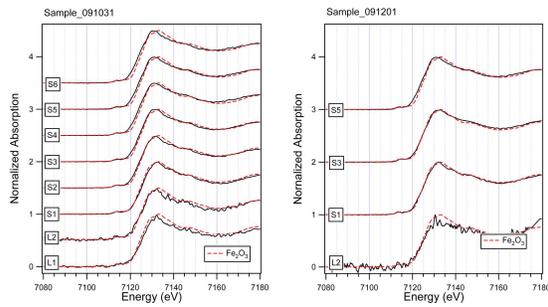
酸化数が大きくなるにつれて White line の  $E_0$  が通常よくみられる高エネルギー側へシフトすることが確認され、また、同じ酸化数でも XANES スペクトルの形状に差がみられた。下図に Marcus らの method による鉄酸化数分析の結果をのせる。



黄砂イベント中と考えられるサンプル BiotiteでもChloriteでもない。



## 非黄砂サンプル



実際の大気サンプルの分析結果は以上のようになった。黄砂イベント時は2価のFeが優勢な結果が得られた。

黄砂粒子の化学種は今回測定した鉄含有鉱物とは一致しなかった。二価のFeの存在は、先行研究と一致せず、SEM、TEMの結果をおこなって精査中である。しかしながら、粒径が小さくなるにつれて3価のhematiteのものと類似したスペクトルになっている。

一方、粒子サイズに対する化学種の依存性は非黄砂イベントの時にはあまり見られず、ほぼすべてhematiteであることがわかった。

### 5. 今後の課題：

今後は福岡だけでなく日本における数箇所のサンプル、中国のサンプルを詳細に分析し、Feの動態、他の重金属の化学種測定をおこないたい。

### 6. 論文発表状況・特許状況

5月23日、球惑星科学関連学会合同大会、口頭発表、西田、古川、宇都宮「大気環境中の有害ナノ粒子」

### 7. 参考文献

M. Morishita, G. J. Keeler, J. D. McDonald, J. G. Wagner, L. H. Young, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, J. R. Harkema. *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 1805-1813.  
Z. Xie, J. D. Blum, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, X. Wang, & L. Sun, *Journal of Geophysical Research*

Vol. 112 (2007) D02306

S. Utsunomiya, K. A. Jensen, G. J. Keeler, & R. C. Ewing, *Environmental Science & Technology* Vol. 38 (2004) 2289-2297

### 8. キーワード

・ X線吸収端近傍構造解析