

(様式第4号)

XAFS を用いた大気ナノ物質科学 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
Kyushu University, Department of Chemistry

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

地球表層環境中に存在するナノ粒子は非常に大きい比表面積、拡散、生体への影響のため、その挙動を理解することは重要な課題になっている。これまで我々は地球表層に存在するナノ物質を対象として XAFS 分析を行い、そのナノ粒子中の有害元素の化学種を明らかにしてきた。特に NIST の標準大気試料中の有害ナノ粒子に対して Pb, Mn, Cr の化学種を解析し、透過型電子顕微鏡法による直接分析と組み合わせたバルクレベルの平均からナノレベルの個別粒子までマルチスケールでの解析手法を構築し、このアプローチが不均質な天然のナノ粒子状態解析に非常に有用であることが分かった。我々は、この組み合わせた分析手法を東アジア広域の越境汚染に適用して、2009 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。本申請課題では、中国においてナノレベルまで分画してサンプリングした汚染大気粒子に対して XANES 分析を行い、微量元素の平均化学種、今回は特に 2010 年春期に起きた黄砂イベント時の大気微粒子中 Fe の化学状態解析を行った。

(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：

東アジアにおける越境大気汚染、特に中国大陸～日本の広範囲の汚染物質拡散は、近年大きな問題とされ、研究の必要性が高い。これまでに、国立環境研究所、気象庁等によって大気汚染物質の広域越境輸送モデルの構築、黄砂観測装置の導入、多点観測、情報発信などがされてきた。また、黄砂運搬に伴う無機・有機有害元素の広域拡散に関しても多くの分析がルーチンで行われ、黄砂粒子中の有害金属濃度の定量データは多数報告され、大気中黄砂微粒子の輸送シミュレーション、観測、物理的・化学的特性に関する情報が得られている。従来、黄砂由来の汚染大気は粒子サイズがミクロンサイズ以上のものであり、それより小さい粒子は二次粒子と考えられ、ナノレベルの粒子の動態に関する詳細な研究はミクロンサイズと比較すると多くない。

一方で大気中微粒子 (PM) による健康被害の研究に基づき、PM の規制が進んできたが、近年、大気中微粒子の中で $0.1 \mu\text{m}$ より小さいナノ粒子 (ultra fine particle, UFP) がミクロンサイズの微粒子 (PM10 や PM2.5) よりも人体への危険性が高いと考えられるようになってきた。そのため、これま

でに UFP に対する生成過程、組成に関する研究が精力的に行われ、さらに最近の免疫学的な結果からは発がん性や、遺伝的悪影響まで報告されている。しかしながら、現在の段階では、UFP のサイズが有害性の主要因なのか、UFP 中の有毒金属成分が要因となっているのか確立されていない。これらの先行研究のように UFP に関する知見の重要性が高まっている中で、東アジア地域における大気汚染に対して、ナノ粒子に焦点をあてた研究例は少ない。また、2009 年に制定された環境省における PM_{2.5} (2.5 μm より小さい粒子) 規制に対して科学的知識基盤形成として貢献するため、本研究ではカスケードインパクターを用いてナノサイズに粒度分級した大気微粒子に対して、シンクロトロン XAFS 法を用いて東アジア広域サンプルの重金属、特に鉄の状態解析を行った。また、以前の Mn, Pb, Cr 化学状態解析の結果が標準に蛍光法を用いて精度が十分でなかったため、今回再度信頼度の高いデータの取得を目指した。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

【XANES測定】

本研究では、BL-11においてXANES領域のXAFS測定を行った。サンプルは、米国立標準試料研究所NISTの標準サンプル2つと、今期最大黄砂イベントを含む2010年春季の中国・合肥、日本・福岡、日本・小値賀においてPIXEカスケードインパクターを用いて10段にナノサイズ分級して採集した大気微粒子サンプル、マルチノズルインパクターを用いて3段に分級して採集したサンプル、SPM分級付属ハイボリュームエアサンプラーで採集したサンプルを対象とした。NISTのスタンダードはその中に含まれる微量元素Cr、Mn、Pbの化学状態決定、採集サンプルはFeの価数決定を行った。最初に、各対象元素の異なった化学状態(酸化・結合状態)の純物質試薬を用いてそれぞれKまたはL吸収端を透過法で測定し標準物質のスペクトルとした。純物質試薬は、Spring-8で公開しているXAFS透過試料前処理用計算コードを用いて必要量を計算し、窒化ホウ素と混合させて日本分光社製錠剤成型器で1cmφのペレット状に成型した。

実際の大気サンプルは基本的にpolycarbonateメンブレンフィルターまたはフィルタ表面に貼り付けたscotchテープ上に採取されたもので、小ビニールサンプル袋に入れた状態で測定した。試料はスライド枠状の標準的な試料ホルダーにそのまま設置。測定はSSD検出器を用いて蛍光法で行い、標準試料は透過法で測定した。解析は測定後研究室においてREX2000を用いて行った。

【蛍光X線分析 (XRF)】

サンプルはXANES測定と同じもので、装置の幾何学的セットアップを固定して蛍光X線のカウントを測定する。また、これらの微量元素は酸化物であると予想されている。微量重金属の含有濃度が決定されているNISTスタンダードSRM1649aのスペクトルを最初に分析した。サンプルはスコッチ両面テープ上に均一に塗布し、それを各サンプル4分で二回分析を繰り返した後、積算した。Deadtimeは常に3%以下であった。電流値は逐次記録した。未知のサンプルに対して同条件で測定を行い、各元素に対してスペクトルのエネルギー窓を固定して積算を行った。NISTスタンダードスペクトルのFe-他メタル濃度比/積算カウント比を算出し、未知試料のスペクトル積算カウント比から、その試料中の半定量的なFe-他メタル濃度比を算出した。

4. 実験結果と考察

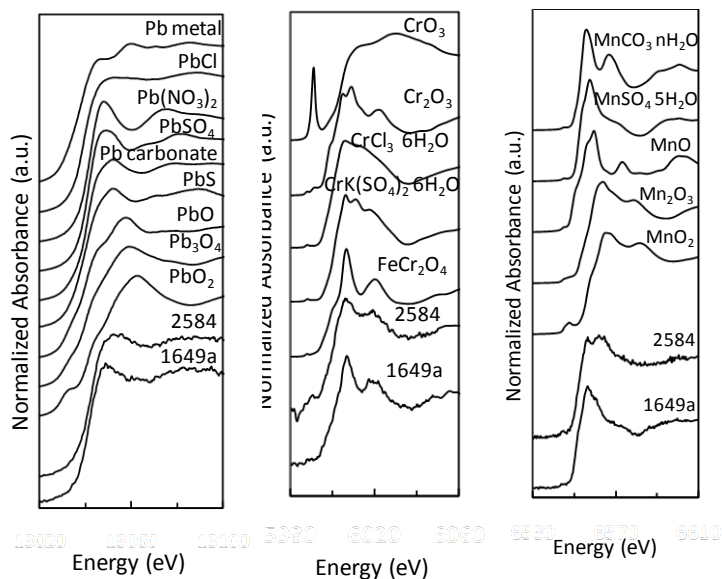
4.1. XANES 測定

4.1.1. NIST 標準試料の再解析

本実験で、以前蛍光法で分析を行っていた純物質の Pb, Mn, Cr の吸収スペクトルを透過法で再解析した結果を次ページに載せる。

すべての Pb L edge スペクトルは、second inflection point を 13055 eV で calibration して載せている。スペクトルは最大値を 1 として規格化した。以前に取得したスペクトルと比較して、純物質試料のスペクトルの振動が明瞭に検出されており、今回は自己吸収の効果を押さえることができた。また、以前と同様に酸化数の増加に伴う高エネルギー側への化学シフトがみられた。

SRM1649a と SRM2584 の吸収スペクトルを同じ図にエネルギーを calibration して載せている。White line のエネルギー値から 2 価で存在し、純物質の PbSO₄ と Pb carbonate の線形結合フィッティングをおこなったところ、1649a は PbSO₄ 61%, Pb carbonate 39% となり、R 値は 0.021 であった。また、2584 では Pb carbonate 99%, PbSO₄ 1% で、R 値は 0.042 となった。これは、顕微鏡観察による同定の結果とよく一致していた。



Cr K edge は CrO_3 の pre edge が 5991 eV になるように calibration した。Pb と同様に REX2000 を用いて純物質の線形結合フィッティングを行ったところ、1649a は FeCr_2O_4 63 %, Cr_2O_3 37 % となり、2584 は FeCr_2O_4 18 %, Cr_2O_3 28%, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 54 % と算出された。顕微鏡観察では Cr は 1649a 中に FeCr_2O_4 として観察されたが、他の相での存在が確認できなかった。

Mn K edge は MnO_2 の first inflection point が 6556eV になるように calibration した。同様にフィッティングを行ったところ 1649a では $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 89 %, Mn_2O_3 11 % で R 値が 0.021、2584 では $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 35 %, Mn_2O_3 43 %, $\text{MnCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 22 %, R 値は 0.021 であった。

4.1.2. 2010 年春期黄砂イベント時の中国・合肥、日本・福岡における大気微粒子中の Fe 化学状態

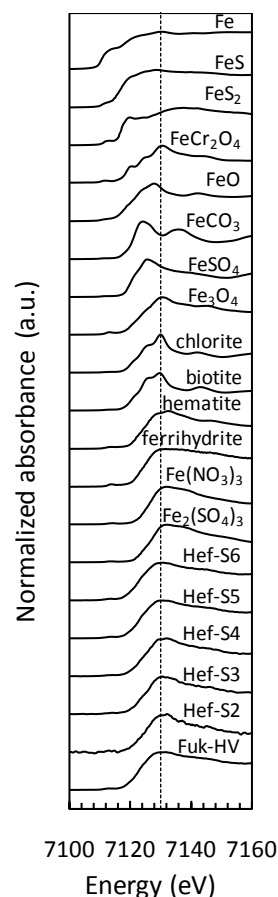
今回得られた合肥(Hef シリーズ)と福岡 (Fuk-HV) 3 月採集サンプルの Fe K edge XANES スペクトルを右図にまとめる。すべてのスペクトルは metal Fe の first inflection point を 7111 eV に calibrate して表示した。

これらのスペクトルは、2009 年 10 月の黄砂イベント時に採集されたサンプルと大きく異なり、すべての粒子サイズではほぼ 3 価という結果が得られた。特に、黄砂粒子は数ミクロンより大きい粒子が多く、大きい粒子 Hef-S5 や S6 は Fuk-HV の主要な粒径と対応しており、スペクトルがよく一致する。スペクトルの形状自体は hematite に最もよく対応している。一方で、Hef シリーズでは Hef-S6 から S2 に向かって高エネルギー側へのわずかな化学シフトが見られ、粒径が大きい粒子では部分的に 2 価の鉄を含むことが示唆された。これらのスペクトルに対して FeO と Fe_2O_3 の線形結合フィッティングを行ったところ、S6 や HV サンプルにおいて約 2 割程度の 2 価の鉄を含むことがわかり、サブミクロンの粒子はほぼ 100 % が 3 価であった。以上の結果と顕微鏡観察結果を組み合わせ、今回の黄砂中における鉄含有鉱物相は複数種存在し、かつ粒径に依存するが、優勢な相に関しては付着している三価の微粒子である可能性が示唆された。さらに今回の中国～日本間の黄砂輸送時における鉄成分化学種の変化はほぼ無いことがわかった。

4.2. 蛍光 X 線分析(XRF)

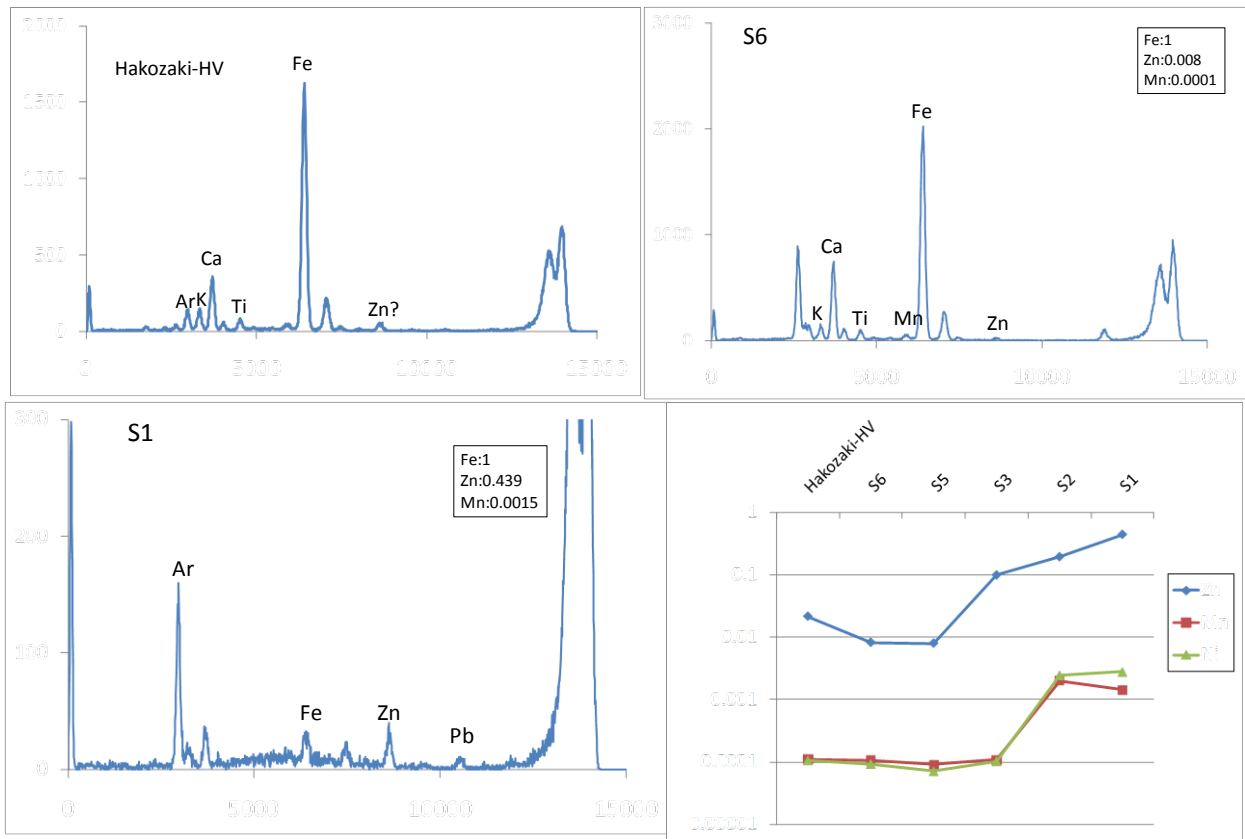
XRF のスペクトルは横軸が channel 表示で得られるため、Fe K line と Pb L line でエネルギーの calibration を行い、すべてのスペクトルの横軸をエネルギー表示にした。Hef シリーズと Fuk-HV のスペクトルを次ページに示す。13 keV 付近の 2 つの大きなピークは入射 X 線のエネルギーである。

各ピークの位置は元素のエネルギーに対応させることができ、ラベルをつけてある。今回はほぼ主要



7100 7120 7140 7160
Energy (eV)

な元素の組成が決定されている SRM1649a の XRF スペクトルを最初にとり、元素比—積分強度比を求めて、そこから実際の大气サンプルに対して、Fe との濃度比を算出した。その結果を Zn, Mn, Ni に対してプロットした。これから明らかな様に、粒径が小さいサブミクロンの領域では重金属の濃度が割合的に増加することが分かった。



5. 今後の課題：

今後は Fe だけでなく、他の重金属、特に Mn や Pb の化学状態解析を行うとともに、他の採集ポイントのサンプルの解析も行う。

6. 論文発表状況・特許状況

1. M. Roursgaard, S.S. Poulsen, L.K. Poulsen, M. Hammer, K.A. Jensen, S. Utsunomiya, R.C. Ewing, T. Balic-Zunic, G.D. Nielsen and S.T. Larsen. Time-response relationship of nano and micro particle induced lung inflammation. Quartz as reference compound. *Human Exp. Toxicol.*, (2010) in press.
2. M. Morishita, G. J. Keeler, J. D. McDonald, J. G. Wagner, L. H. Young, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, J. R. Harkema. Source-to-receptor pathways of anthropogenic PM_{2.5} in Detroit, Michigan: Comparison of two inhalation exposure studies. *Atmospheric Environment*, **43** (2009) 1805-1813.
3. Z. Xie, J. D. Blum, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, X. Wang, & L. Sun, "Summertime Carbonaceous Aerosols Collected in the Marine Boundary of the Arctic Ocean." *Journal of Geophysical Research* Vol. 112 (2007) D02306
4. S. Utsunomiya, K. A. Jensen, G. J. Keeler, & R. C. Ewing, "Direct identification of trace metals in fine and ultra-fine particles in the Detroit urban atmosphere." *Environmental Science & Technology* Vol. 38 (2004) 2289-2297
5. S. Utsunomiya & R. C. Ewing, "Application of high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM), STEM-energy dispersive X-ray spectrometry (EDX), and energy-filtered (EF)-TEM to the characterization of nanoparticles in the environment" *Environmental Science & Technology* Vol. 37 (2003) 786-791
6. S. Utsunomiya, K. A. Jensen, G. J. Keeler, & R. C. Ewing, "Uraninite and fullerene in atmospheric particulates" *Environmental Science & Technology* Vol. 36 (2002) 4943-4947

7. 参考文献

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

XRF 蛍光 X 線分析

XAFS X 線吸収微細構造

XANES X 線吸収端近傍構造