

(様式第5号)

地下鉄構内で採取された粒子の XANES による化学状態解析と 生体影響評価

XANES chemical speciation of ambient particulate matter collected in a subway
platform and evaluation of its health impact

岩田歩・坂出壮伸・齋藤克知・奥田知明

Ayumi IWATA, Masanobu SAKAIDE, Katsutomo SAITO, Tomoaki OKUDA

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）の主成分である鉄の 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、類似したスペクトルが得られたことから、鉄成分が粒径によらず類似した化学状態で存在している可能性が示唆された。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。

(English)

The XANES spectra of iron which is the main component of particulate matter (aerosol particles) collected in a subway station were acquired. As a result of analyzing samples with different particle size ranges, similar spectra were obtained, suggesting the possibility that the iron component exists in a similar chemical state regardless of 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_{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

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、鉄の濃度が屋外大気の約 450 倍と極めて高いことが分かった。ここで鉄は、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鉄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、鉄の標準試料として、SAGA-LS 所有の Fe 箔、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ペレット試料、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ペレット試料、 Fe_3O_4 ペレット試料、FeO ペレット試料および持参した FeHO_2 粉末を用いた。

Fe K 吸収端近傍 6,781~7,858 eV のエネルギー領域において、全試料とも透過法 (I_0 , He 50% : N_2 50% ; I_1 , N_2 85% : Ar 15%) により XAFS 測定を行った。測定パラメータは、全試料とも 7,081~7,172 eV/step の XANES 領域のみ 0.36 eV/step (1 s/step) とし、残りの領域は 1.91~9.90 eV/step (1s/step) とした (合計 12.6 分)。持参した FeHO_2 の試料は、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 FeHO_2 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

鉄の標準物質として金属 Fe、結晶構造の異なる 3 価の酸化鉄 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、2 価と 3 価が共存した酸化鉄 Fe_3O_4 、2 価の酸化鉄 FeO、3 価の水酸化鉄 FeHO_2 の計 6 種類の化学種について XANES スペクトルの測定を行った。結果を図 1 に示す。まず、プレッジピークの位置は基本的に化学種ごとに異なっていたが、金属 Fe、 Fe_3O_4 、 FeHO_2 の 3 種についてはおおよそ同じ程度のエネルギー領域にピークが得られた。つづいて 3 価の酸化鉄 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ もそれぞれ近い位置にプレッジピークが検出されたが、ピークの頂点が 1 eV 程度ずれている他、およそ 7,125~7,130 eV の領域において $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のスペクトルに固有の盛り上がりがあることから結晶構造の区別も可能であると考えられる。また、同じ 3 価の鉄を含んでいても $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と FeHO_2 とではピークの位置が異なっており、同じ価数でも化学状態が異なる化学種については本法による区別が可能であると考えられる。本測定より各化学種で明確に異なる XANES スペクトルが得られたことから、鉄の存在状態解析において本法の適用は有効であると考えられる。

つづいて、地下鉄 A 駅で捕集した $PM_{2.5}$ および TSP の XANES スペクトルを図 2 に示す。図 2 より、2 試料のスペクトルは非常に類似しており、 $PM_{2.5}$ および TSP のそれぞれに含まれる鉄元素の化学状態は概ね一致していると考えられる。これらのことから地下鉄構内の粒子状物質に含まれる鉄元素は粒径に関わらず類似した化学状態で存在していることが示唆された。

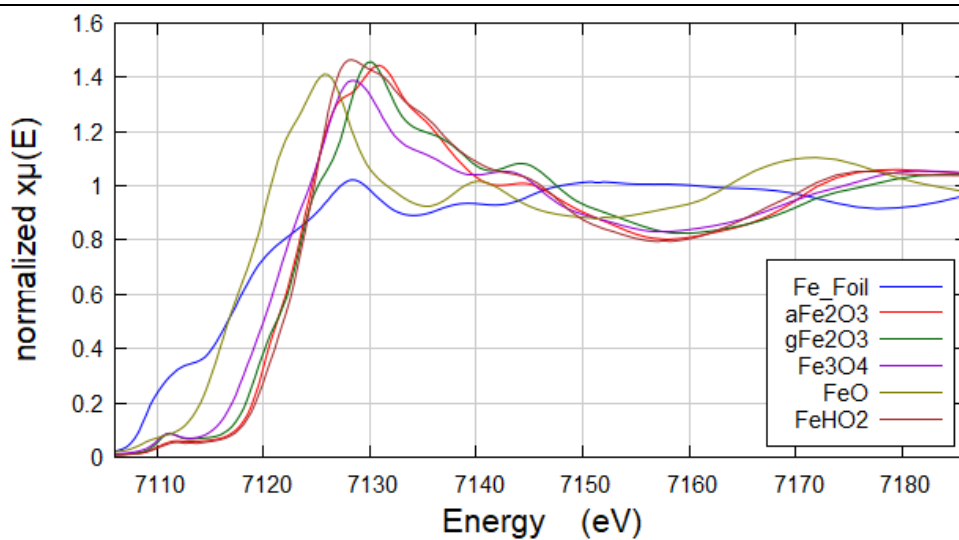


図 1. 透過法によって測定した鉄標準試料の XANES スペクトル

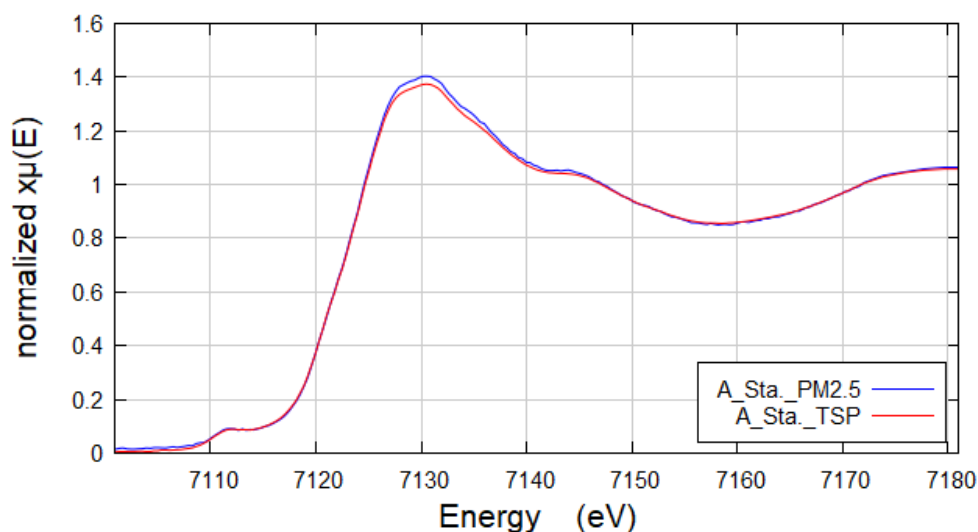


図 2. 地下鉄 A 駅で捕集した粒子状物質に含まれる鉄の XANES スペクトル

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 Fe 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予定である。

6. 参考文献

なし

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、酸化鉄

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 (2018 年度実施課題は 2020 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： 2021年 3月)