

(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  
**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ト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取りうる 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.

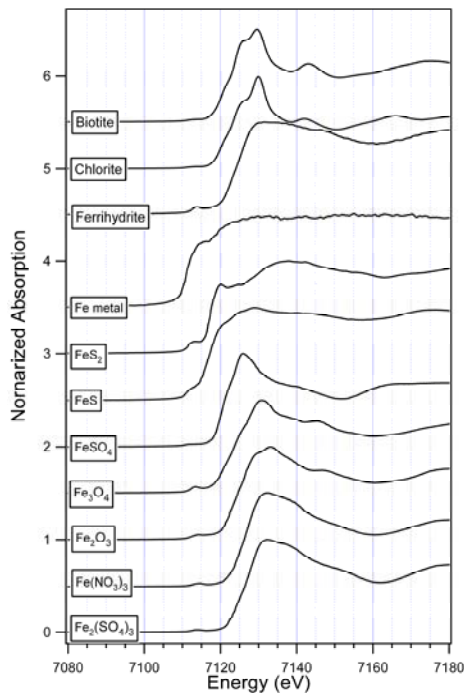
本研究では、ビームライン BL-11 において XAFS 測定をおこなった。今回は Fe の化学種に注目し、Fe の K 吸収端を測定した。まず、市販の標準 Fe 化合物試薬を BN で計算値に従って希釈し、錠剤成型器で 1 cm φ のペレット状試料を前もって作製しておき、それを透過法で測定した。

ピクシーインパクトで採集した 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

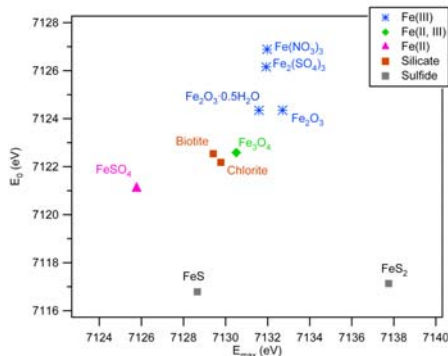
度に適切な時間 (30 分-1 時間) で測定をおこなった。解析は REX2000 を用いた。

**4. 結果、および、考察：**

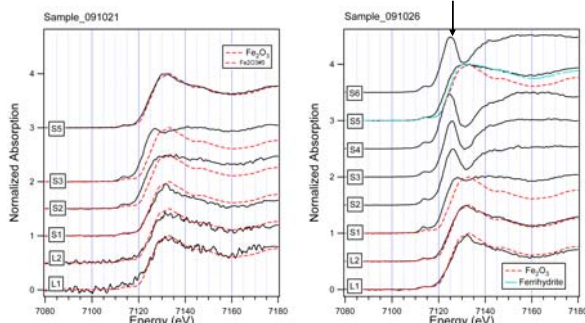
最初に純粋な鉄化合物試薬と天然の鉄含有鉱物標準試料のスペクトルを載せる。



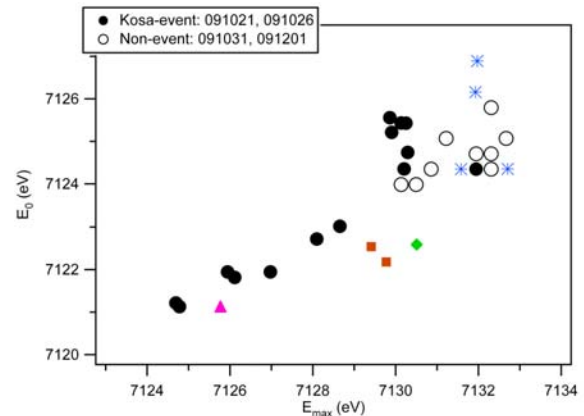
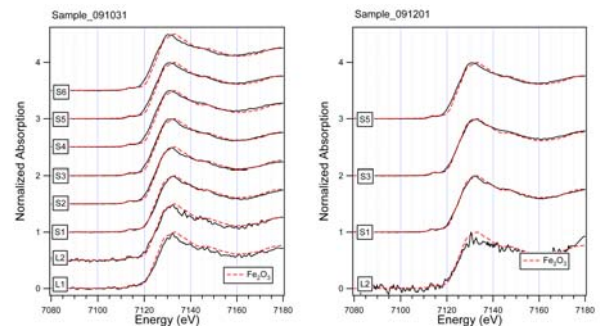
酸化数が大きくなるにつれて White line の  $E_0$  が通常よくみられる高エネルギー側へシフトすることが確認され、また、同じ酸化数でも XANES スペクトルの形状に差がみられた。下図に Marcus らの method よる鉄酸化数分析の結果をのせる。



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

6月13-18日、Goldschmidt 会議、Tennessee、Nishita, Kogawa, Utsunomiya “Chemical state of Fe in fine and ultrafine particles in the urban atmosphere”

5月23日、地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. 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.*, in press  
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