

徳島およびルーマニア ブカレストで採取された
大気粉塵試料のマイクロ XAFS 測定
**Micro XAFS study for suspended particle matter collected
at Tokushima and Bucharest**

藪谷智規¹、山之内亮二¹、中本有美¹、谷 祐児¹、村井啓一郎¹、大垣光治¹、吉積幸二¹、
本仲純子¹、沼子千弥²、寺田靖子³、マデレン・アネット・ダンシラ⁴、ロディカ・スタネスク⁴
Tomoki Yabutani¹, Ryoji Yamanouchi¹, Yumi Nakamoto¹, Yuji Tani¹, Kei-ichiro Murai¹, Mitsuharu Ogaki¹,
Kohji Yoshizumi¹, Junko Motonaka¹, Chiya Numako², Yasuko Terada³, Madelene Anette Dancila⁴, Rodica Stanescu⁴

徳島大学ソシオテクノサイエンス研究部¹、徳島大学総合科学部²、
高輝度光科学研究センター³、ブカレスト工科大学⁴

Faculty of Engineering, The University of Tokushima¹, Faculty of Integrated Arts and Sciences
The University of Tokushima², Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI)³
Faculty of Industrial Chemistry, University POLITEHNICA of Bucharest⁴

μ -XRF および μ -XAFS により大気浮遊粒子表面の鉛の存在形態の解析を試みた。試料には、東欧のルーマニアにて採取された粒子および徳島で採取された粒子を利用した。 μ -XRF および μ -XAFS 測定は SPring-8 BL37XU の Branch A で行われた。 μ -XRF により大気中の粒子について鉛の含有をスクリーニングしたところ、ルーマニアの粒子には多くの粒子で有意な量の鉛の含有を確認できたが、一方徳島で採取された粒子は、ほとんどの粒子で鉛の含有量は少なかった。ルーマニアの粒子について鉛の μ -XAFS 測定を試みた。10 種類の鉛化合物の XANES プロファイルに基づいて解析を行ったところ、ルーマニア大気中の粒子に含まれる鉛は主に硫酸鉛あるいは硫化鉛を主成分とする粒子であることが判明した。

This study carried out at BL37XU in SPring-8 was performed for the purpose of the characterization of lead species in airborne particle matter collected in Bucharest (Romania) and Tokushima (Japan). The samples were firstly screened by micro x-ray fluorescence spectrometry analysis (μ -XRF) to check the content of Pb in the particle. The lead-containing particle was analysed by absorption fine structure (μ -XAFS). As a result, almost all of particles in the screening particles collected in Bucharest significantly contained lead, on the other hand, those collected in Tokushima rarely did. In XAFS analysis, the main Pb species in the Pb-rich particles were identified as PbSO₄.

都市圏の環境問題として微小粒子・繊維状物質の及ぼす影響（ディーゼル排出粒子、花粉、石綿など）が懸念されている。周知の通り、石綿の被害や東京都のディーゼル規制など、地域住民の健康被害に対する関心は非常に高い。東欧、ロシア系各国、アフリカ、中

東地域では環境対策の遅れから、現地住民の深刻な健康被害が報告されている。このように都市圏に滞留する微小ダストの実情に関してはその全貌解明には至っていないのが現状である。

本研究でフィールドとして選択したルーマニアは東欧に位置し、旧社会主義体制から現行の資本主義体制への移行を経て、経済的な低迷期をやや脱しつつある現状である。2007年1月のEU加盟を受けて社会体制の再構築を進めており、環境政策および基準をEUスタンダードに適合するべく各種施策の改善を推進中である。筆者らは2004年からルーマニアの粒子についてICP-MSによる多元素分析とGC-ICP-MSによる鉛の化学種分析を同時に実施している。ICP-MSのバルク分析結果としてルーマニアの粒子に鉛が高濃度含有していること、GC-ICP-MS測定により粒子中に有意な量の有機鉛(ジエチル鉛)を含むことが確認されている。有機鉛は有鉛ガソリン起因と予想され、試料中の鉛がガソリンから排出された明確な指標として利用できることを示唆している。

前回(2006A:BL37XU)、ルーマニアで採取された粒子について μ -XRFの測定を実施した。3-15 μ mのサイズの粒子を空間分解能1.5 μ mで鉄と鉛を中心に分析した。その結果、鉛を局所的に高濃度含有する粒子が確認された。鉛の存在形態、毒性は化学種に依存しており、その存在形態の把握は生体への影響を詳細に解明する上で非常に重要な情報となりえる。特に鉛の毒性は有機鉛の方が高く、(Trialkyllead>dialkyllead=tetraalkyllead>Inorganic lead: monoalkylleadは不安定でほとんどない)、無機鉛にしても、酸化鉛、塩化鉛、硫酸塩な

どでそれぞれ水への溶解度が異なり、水圏、地圏への移行過程や環境内での生体影響が形態によって大きく異なることが予想される。これまでに大気中鉛のバルク分析および局所組成解析に関する報告例はあるが¹⁾、1-10 μ mオーダーの粒子中の鉛を直接的にXAFS解析した例は皆無である。大気に存在するマイクロ粒子における鉛の存在形態に関して、XRFおよびXAFSにより解析を行った。

実験

試料には、ルーマニア ブカレスト市ブカレスト工科大学屋上において2004年6月にアンダーセンサンプラー(ローボリウム・エアサンプラーAN-200型、柴田科学製)で採取された粒子(粒子径1.01~2.1 μ m)を用いた。XRFおよびXAFS測定に利用した粒子は、両面テープ上に超音波振動子により分散させたものである。 μ -XRF測定は、SPring-8 BL37XUのBranch Aで行われた。なお、励起エネルギー強度30 keVとして、光学系にはK-B millor (Pt)を配置する集光系を利用してマイクロビームを得た。検出器にはsilicon drift detectorを利用し、1.5 μ mのビームサイズで測定を行った。測定試料はXYステージ上に保持し、鉄と鉛を指標として平面的(ステップサイズ2 μ m)にマッピングした。 μ -XAFS測定はPb-LIII吸収端付近で測定した。鉛の標準試料には、Pb, Pb(NO₃)₂, 2PbCO₃ · Pb(OH)₂, PbSO₄, PbS, PbCl₂, Pb(CH₃COOH), PbO₂, Pb^{II}Pb^{IV}O₄, (CH₃)₃PbCl, (C₂H₅)₃PbClを用いた。

結果と考察

ルーマニアで採取された粒子をマッピングしたPbを含有する試料に関してXANES領域

での解析を行った。ルーマニア粒子と各種鉛化合物の XANES プロファイルを示す。その結果、ルーマニアで採取された粒子の Pb-LIII 吸収端は 13.035keV 付近に存在し、その XANES 形状は 13.05keV 付近で吸収極大を示す結果が得られた。それに類似したプロファイルを持つ鉛の成分としては PbSO_4 があり、かつ XANES プロファイルの 1 階微分値による詳細な解析の結果も PbSO_4 であることを支持している。この大気中浮遊粒子の鉛の主要な存在形態が硫酸鉛である結果は、M. G Tan らのグループによる上海での大気浮遊粒子中鉛の存在形態分析による結果とも一致している。¹⁾ 鉛の大気内での形態移行過程として、燃焼過程で放出された酸化鉛が、大気中に存在する亜硫酸と反応して硫酸塩を生じることが考えられる。

大気中浮遊粒子の鉛を直接的にマイクロ

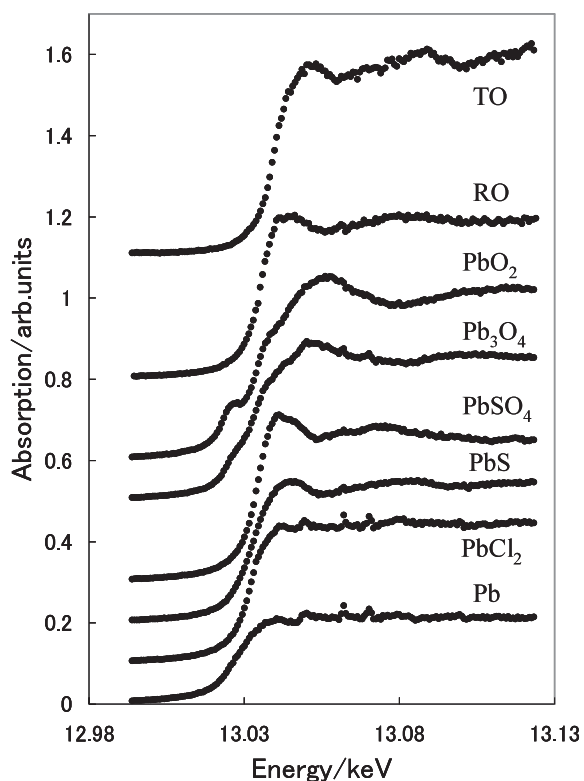


Fig. 1 Pb L3-edge micro-XANES spectra of samples collected in Tokushima (TO) and Bucharest (RO), and six references.

メートル領域で成分同定した例はこれまで報告されておらず、本結果は大気中の浮遊粒子の特性解析に極めて有用であることを示す重要な結果であると言える。

今後の予定

鉛以外にもアンチモン、モリブデンなどが比較的高濃度に含有されている粒子の存在が 2006A, B 期の局所 XRF の研究より判明した。これらの実験の成果を踏まえ、粒子表面のこれらの元素の存在形態についても直接把握したい。金属元素の毒性は化学種に依存しており、その存在形態の把握は、環境中での動態、生体への影響を詳細に解明する上で非常に重要な情報となりえる。これまでに大気中アンチモン、ニッケルのバルク分析および局所組成解析は多く行われているものの、1-10 μm オーダーの粒子中の鉛を解析した例はほとんど無い。今後は、2007A 期 SPring-8 BL37XU において、アンチモンの XAFS 解析およびルーマニア試料の局所 XAFS 解析を実施する予定である。

参考文献

- [1] M. G. Tan, G. L. Zhang, X. L. Li, Y. X. Zhang, W. S. Yue, J. M. Chen, Y. S. Wang, A. G. Li, Y. Li, Y. M. Zhang, and Z. C. Shan *Anal. Chem.*, **78** (23), 8044-8050, 2006