

粒子状物質調査報告書

(平成 25 年度)

平成 27 年 3 月



地方独立行政法人
大阪府立

環境農林水産総合研究所
Research Institute of Environment, Agriculture and Fisheries, Osaka Prefecture

目 次

1	平成 25 年度調査概要	1
1-1	調査名称	1
1-2	調査目的	1
1-3	調査内容	1
1-3-1	調査地点	1
1-3-2	分析項目	4
1-3-3	調査期間	4
1-3-4	調査実施機関	4
2	試料捕集方法及び分析方法	5
2-1	An による粒径別の粒子状物質 (PM) の捕集	5
2-2	分析方法	6
2-2-1	粒子状物質濃度	6
2-2-2	金属類	6
2-2-3	イオン成分	7
2-2-4	炭素成分	8
2-2-5	多環芳香族炭化水素類	9
2-2-6	定量下限値	10
3	平成 25 年度調査結果	11
3-1	調査期間中の気象概況	11
3-2	PM 濃度及び PM 中の各種成分濃度の調査結果	13
3-2-1	PM 濃度及び PM 中の各種成分濃度	13
3-2-2	金属類	15
3-2-3	イオン成分	20
3-2-4	炭素成分	24
3-2-5	多環芳香族炭化水素類	26
4	粒径分布 (PM 調査と PM _{2.5} 調査の季節平均による比較)	28
4-1	金属類	28
4-2	イオン成分	30
5	平成 13 年度と平成 25 年度の炭素成分濃度比較	32

資料

- 資料 1 平成 25 年度 PM 濃度及び PM 中の各種成分濃度の分析結果 (粗大粒子) … 34
- 資料 2 平成 25 年度 PM 濃度及び PM 中の各種成分濃度の分析結果 (微小粒子) … 35

1 平成 25 年度調査概要

1-1 調査名称

粒子状物質調査

1-2 調査目的

大阪府域における粒子状物質による大気の汚染状況の実態を継続的に把握し、発生源からの粒子状物質の排出削減対策に資することを目的とする。

1-3 調査内容

大阪府立環境農林水産総合研究所の屋上にアンダーセンサンプラー（以下「A n」と記す。）を設置して粒子状物質を捕集し、質量濃度を測定するとともに、成分（金属類、イオン成分、炭素成分及び多環芳香族炭化水素類）の分析を行った。

1-3-1 調査地点

【一般環境大気測定局】

大阪府立環境農林水産総合研究所 環境科学センター（以下「森ノ宮」と記す。）（大阪市東成区中道 1-3-62）

調査地点の位置を図 1-3-1-1、図 1-3-1-2 に示す。



図 1-3-1-1 調査地点



図 1-3-1-2 大阪府立環境農林水産総合研究所 環境科学センター
(大阪市東成区中道 1-3-62)

1-3-2 分析項目

(1) 粒子状物質濃度

A_nにより捕集した粒径別の粒子状物質の質量濃度。

(2) 金属類 (24 項目)

ナトリウム(Na)、アルミニウム(Al)、カリウム(K)、カルシウム(Ca)、スカンジウム(Sc)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ヒ素(As)、セレン(Se)、ルビジウム(Rb)、モリブデン(Mo)、カドミウム(Cd)、アンチモン(Sb)、バリウム(Ba)、セリウム(Ce)、サマリウム(Sm)、鉛(Pb)。

(3) イオン成分 (9 項目)

塩化物イオン(Cl⁻)、硝酸イオン(NO₃⁻)、硫酸イオン(SO₄²⁻)、シュウ酸イオン(C₂O₄²⁻)、ナトリウムイオン(Na⁺)、アンモニウムイオン(NH₄⁺)、カリウムイオン(K⁺)、マグネシウムイオン(Mg²⁺)及びカルシウムイオン(Ca²⁺)。

(4) 炭素成分 (2 項目)

元素状炭素(EC)及び有機性炭素(OC)。

(5) 多環芳香族炭化水素類 (9 項目)

ベンゾ[*a*]ピレン(BaP)、ベンゾ[*b*]フルオランテン(BbF)、ベンゾ[*k*]フルオランテン(BkF)、ベンゾ[*ghi*]ペリレン(BghiP)、ベンゾ[*a*]アントラセン(BaA)、ベンゾ[*e*]ピレン(BeP)、ジベンゾ[*a, h*]アントラセン(DBahA)、インデノ(1, 2, 3-*cd*)ピレン、ベンゾ[*j*]フルオランテン(BjF)。

1-3-3 調査期間

調査期間は、表 1-3-3 のとおりであり、2 週間試料捕集した。

表 1-3-3 平成 25 年度浮遊粒子状物質調査における試料捕集期間

季節	日 程
春季	平成 25 年 5 月 8 日(水) ～ 5 月 22 日(水)
夏季	平成 25 年 7 月 24 日(水) ～ 8 月 7 日(水)
秋季	平成 25 年 10 月 23 日(水) ～ 11 月 6 日(水)
冬季	平成 26 年 1 月 22 日(水) ～ 2 月 5 日(水)

1-3-4 調査実施機関

地方独立行政法人 大阪府立環境農林水産総合研究所 環境情報部 環境調査グループ

2 試料捕集方法及び分析方法

2-1 Anによる粒径別の粒子状物質の捕集

石英繊維ろ紙（80mmφの円形にカット）をAnの各ステージ上の捕集板に装着し、毎分28.3Lの流量で大気を14日間連続吸引し、各ろ紙上に粒径別に粒子状物質を捕集した。

本報告書では、ステージ1に捕集した粒径 $2.1\mu\text{m}$ 以上 $11\mu\text{m}$ 未満の粒子を「粗大粒子」、バックアップフィルターに捕集した粒径 $2.1\mu\text{m}$ 未満の粒子を「微小粒子」、「粗大粒子」と「微小粒子」の合計を「PM」と定義した。

ろ紙	アドバンテック東洋社製 QR-100（900℃で3時間加熱）
機種	東京ダイレック社製 AN200Z
粒径範囲	0.43～ $11\mu\text{m}$
粒径分級	2ステージ及びバックアップフィルターに分級 ステージ0（ $11\mu\text{m}$ 以上） ステージ1（ $2.1\sim 11\mu\text{m}$ ）：粗大粒子 バックアップ（ $2.1\mu\text{m}$ 未満）：微小粒子

2-2 分析方法

2-2-1 粒子状物質濃度

ろ紙に吸着した有機ガス等を除去するため 900℃で 3 時間加熱したろ紙を、室温 20℃、相対湿度 50%の条件下で恒量とし、試料の捕集前後に電子天秤（ザルトリウス社製 MSA シリーズ）で 10 μ g の単位まで秤量を行った。試料捕集前後の重量差と採気量から、粗大粒子濃度及び微小粒子濃度（ μ g/m³）を算出した。

なお、捕集前後のろ紙は、冷凍庫内で保管した。

2-2-2 金属類

金属類は、マイクロウェーブ分解装置（マイルストーン社製 ETHOS1）を用いて前処理を行い、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS 法）で定量した。

試料捕集した石英繊維ろ紙の 1/4 を専用の分解容器に入れ、フッ化水素酸 3mL、硝酸 5mL 及び過酸化水素水 (30%) 1mL を加え、密栓して、マイクロウェーブ分解装置で約 55 分間分解処理を行った。

冷却後、容器を開け、内容物、ふた等を温水で洗浄しながら、テフロンビーカーに移し入れた。ビーカー内の溶液をホットプレート上で乾固寸前まで加熱した後、硝酸 (2+98) で残渣を溶解洗浄し、ろ紙 (No. 5B) でろ過した後、ポリメチルペンテン (PMP) 製の全量フラスコで 25mL 定容としたものを ICP-MS 法による測定に供した。このろ紙についても、使用前に硝酸 (2+98) 25mL で洗浄したものをを用いた。ICP-MS 法による金属類の測定条件を表 2-2-2 に示す。

測定結果と採気量より金属類の大気中濃度（ng/m³）を算出した。

表 2-2-2 ICP-MS 法による金属類の測定条件

機種	Agilent Technologies 社製 7500ce
R F 周波数	27.12 MHz
R F 出力	1.2 kW
キャリア-Ar ガス流量	1.0 L/min
プラズマ Ar ガス流量	15 L/min
サンプリング 深さ	8.0 mm
測定元素 (質量数)	Na (23)、Mg (24)、Al (27)、K (39)、Ca (43)、Ti (47)、 V (51)、Cr (53)、Mn (55)、Fe (56)、Co (59)、Ni (60)、 Cu (63)、Zn (66)、As (75)、Se (82)、Rb (85)、Mo (95)、 Cd (111)、Sb (121)、Ba (137)、Ce (140)、Sm (147)、 Pb (208)
内標準元素 (質量数)	In (115)

2-2-3 イオン成分

イオン成分は、イオンクロマトグラフ法で定量した。

試料捕集した石英繊維ろ紙の 1/8 をポリプロピレン製の容器に入れ、超純水 20mL を加え、20 分間超音波抽出を行った。

試験管内の溶液をディスポーザブルフィルター（ミリポア社製 MILLEX-GS、孔径 $0.22\mu\text{m}$ ）でろ過後、ろ液をイオンクロマトグラフ（ダイオネクス社製 ICS-2000（陰イオン）、ICS-1500（陽イオン））法による測定に供した。測定条件を表 2-2-3 に示す。

測定結果と採気量よりイオン成分の大気中濃度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）を算出した。

表 2-2-3(1) イオンクロマトグラフ法による陰イオン成分の測定条件

分離カラム	IonPac AS18
ガードカラム	IonPac AG18
溶離液	12mM 水酸化カリウム溶液
オートサプレッサー	ASRS-300 4mm
流量	1.0 mL/min
サンプル量	25 μL
検出器	電気伝導度検出器

表 2-2-3(2) イオンクロマトグラフ法による陽イオン成分の測定条件

分離カラム	IonPac CS16
ガードカラム	IonPac CG16
溶離液	30mM メタンスルホン酸水溶液
オートサプレッサー	CSRS-300 4mm
流量	1.0 mL/min
サンプル量	25 μL
検出器	電気伝導度検出器

2-2-4 炭素成分

炭素成分は、熱分離光学補正法で定量した。

試料捕集した石英繊維ろ紙を直径 8mm のポンチでくり抜き、熱分離光学補正法 (DRI 社製 Carbon Analyzer) による測定に供した。

IMPROVE プロトコルにより段階的に昇温を行い、550℃までは He ガス雰囲気下で有機性炭素を、550℃からは He/O₂ (2%) ガス雰囲気下で元素状炭素をメタンに変換し、水素炎イオン化検出器 (FID) により検出した。

また、He ガス雰囲気下では、加熱による有機物の炭化が起こるため、有機性炭素の補正を行った。サンプルに対して垂直に He-Ne レーザーを照射して反射光を観測し、550℃で He/O₂ (2%) ガスを導入してから分析開始時と同じ反射光強度に戻るまでの間に検出された炭素成分を有機性炭素の炭化物とした (熱分解有機性炭素)。測定条件を表 2-2-4 に示す。

測定結果と採気量より炭素成分の大気中濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) を算出した。

表 2-2-4 炭素成分の測定条件

試料分析炉	O C		E C
	温度 (°C)	120, 250, 450, 550	550, 700, 800
	雰囲気	He	He (98%), O ₂ (2%)
流速	He-1 : 40mL/min He-2 : 10mL/min He-3 : 50mL/min 10%O ₂ /He : 10mL/min Air : 350mL/min H ₂ : 35mL/min 5%CH ₄ /He : 2-5mL/min		
触媒	酸化炉 (900°C) : MnO ₂ メタン化炉 (420°C) : Ni (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		
検出器	水素炎イオン化検出器 (105°C)		

2-2-5 多環芳香族炭化水素類

多環芳香族炭化水素類は、溶媒抽出後、高速液体クロマトグラフ法（以下「HPLC法」と記す。）で定量した。

試料捕集した石英繊維ろ紙の 1/8 を 10mL の共栓付試験管に入れ、ジクロロメタン 10mL を加え、30 分間超音波抽出を行った。

数分間静置後、他の共栓付試験管に抽出液を約 7.0mL 分取し、5%水酸化ナトリウム溶液 2.0mL を加え、約 1 分間激しく攪拌した。数分間静置後、上層部の水酸化ナトリウム溶液を取り除いた。

ジクロロメタン層 5.0mL を試験管に分取し、窒素気流中で溶媒の大部分を揮散させた後、アセトニトリルを加え、1.0mL に定容し、10 分間超音波により内容物を溶解した。この溶液をディスポーザブルフィルター（ミリポア社製 MILLEX R-LG、孔径 0.20 μ m）でろ過後、ろ液を HPLC 法による測定に供した。HPLC 法による多環芳香族炭化水素類の測定条件を表 2-2-5 に示す。

HPLC 法による測定結果と採気量より多環芳香族炭化水素類の大気中濃度（ng/m³）を算出した。

表 2-2-5 HPLC 法による多環芳香族炭化水素類の測定条件

機種	Agilent Technologies 社製 1200 シリーズ	
分離カラム	SUPELCOSIL LC-PAH(シグマアルドリッチ社製) (長さ 15cm×内径 4.6mm×5 μ m)	
カラム温度	40℃	
移動相	メソッド 1 0min アセトニトリル : 水 = 70 : 30 8min アセトニトリル : 水 = 70 : 30 31min アセトニトリル : 水 = 90 : 10 37min アセトニトリル : 水 = 90 : 10 37.01min アセトニトリル : 水 = 70 : 30 ストップタイム 41min メソッド 2 0min アセトニトリル : 水 = 70 : 30 8min アセトニトリル : 水 = 70 : 30 31min アセトニトリル : 水 = 90 : 10 38min アセトニトリル : 水 = 90 : 10 38.01min アセトニトリル : 水 = 70 : 30 ストップタイム 42min	
流量	1.0 mL/min	
検出器	蛍光検出器 (FLD)	
検出波長	メソッド 1 A (B[a]P、B[ghi]P) 励起波長 365nm、蛍光波長 410nm B (B[a]A、B[e]P、B[b]F、B[k]F) 励起波長 280nm、蛍光波長 410nm C (DB[a,h]A) 励起波長 295nm、蛍光波長 410nm メソッド 2 A (indeno[1,2,3-c,d]P) 励起波長 380nm、蛍光波長 500nm B (B[j]F) 励起波長 315nm、蛍光波長 500nm	

2－2－6 検出下限値

各成分の検出下限値は、ブランク溶液あるいは低濃度溶液を 5～10 回測定して得られた標準偏差（ σ ）の 3 倍相当濃度を環境大気中濃度に換算した値を用いた。

3 平成 25 年度調査結果

3-1 調査期間中の気象概況

調査期間中の気象概況を表 3-1-1 に、気温、湿度等の気象状況を表 3-1-2 に示す。

表 3-1-1 調査期間中の気象概況

調査期間		大阪府の気象概況
春季	5月8日～22日	高気圧に覆われて晴れた日が多くなりました。平均気温は高く、降水量は少なく、日照時間はかなり多くなりました。
夏季	7月24日～8月7日	高気圧に覆われて晴れる日もありましたが、湿った空気や上空の寒気、強い日射の影響を受けて大気の状態が不安定になり、局地的に雷雨となる日がありました。平均気温は高く、降水量、日照時間はともに平均並となりました。
秋季	10月23日～11月6日	25日は、前線や台風第27号からの湿った空気の影響で大雨となりました。台風通過後高気圧に覆われる日が多くなりましたが、11月に入ると高気圧と気圧の谷が交互に通過し、天気は数日の周期で変わりました。4日は、気圧の谷の通過後、冬型の気圧配置となり、近畿地方では木枯らし1号が吹きました。平均気温は平均並、降水量はかなり多く、日照時間は平均並となりました。
冬季	1月22日～2月5日	期間のはじめは冬型の気圧配置となる日がありましたが、その後は高気圧に覆われる日が多くなり、南から暖かい空気が流れ込んだため、気温が高く経過しました。平均気温は高く、降水量は平均並、日照時間はかなり多くなりました。

※大阪管区気象台HP「大阪府の気象」から抜粋。

表 3-1-2 調査期間中の気象状況（大阪府立環境農林水産総合研究所）

調査期間		平成25年			平成26年
		春季	夏季	秋季	冬季
		5月8日～22日	7月24日～8月7日	10月23日～11月6日	1月22日～2月5日
気温 (℃)	平均	21.0	29.9	17.3	7.7
	最高	29.6	34.8	24.7	16.5
	最低	13.3	25.4	11.7	1.3
湿度 (%)	平均	58	66	67	61
	最高	93	92	95	90
	最低	15	44	35	35
降水量	積算降水量(mm)	35.5	12.5	88.0	18.5
	最大時量(mm)	4.0	5.0	8.0	4.0
	1mm以上の日数(日)	3	2	6	3
積算日射量(MJ/m ²)		3.0	2.6	1.2	1.4
黄砂観測日数(日)※1		0	0	0	0

※1: 大阪管区気象台発表

注1) 大阪府地域大気汚染常時監視測定データファイルにおける開始日10時から終了日9時までのデータ

【気温】

- ・平均気温は、夏季に最高値(29.9℃)、冬季に最低値(7.7℃)を示した。
- ・最高気温が最も高かったのは夏季(7月25日、34.8℃)で、最も低かったのは冬季(2月2日、16.5℃)であった。また、最低気温が最も高かったのは夏季(8月6日、25.4℃)で、最も低かったのは冬季(1月24日、1.3℃)であった。

【湿度】

- ・平均湿度は、秋季に最高値(67%)、春季に最低値(58%)を示した。

【降水量】

- ・積算降水量が100mm以上の季節はなかったが、秋季調査期間中は1mm以上の日数が6日であった。

【日射量】

- ・積算日射量は、春季に最高値(3.0MJ/m²)、秋季に最低値(1.2MJ/m²)を示した。

【黄砂飛来状況】

- ・調査期間中、黄砂の飛来は観測されなかった。

3-2 PM 濃度及び PM 中の各種成分濃度の調査結果

森ノ宮での分析結果を資料に示す。本調査では、粒径 $2.1\mu\text{m}$ 以上 $11\mu\text{m}$ 未満の粒子を「粗大粒子」、粒径 $2.1\mu\text{m}$ 未満の粒子を「微小粒子」と定義する。

3-2-1 PM 濃度及び PM 中の各種成分濃度

森ノ宮における粗大粒子及び微小粒子中の各種成分濃度（金属類(24 項目)、イオン成分（金属類と重複する Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} を除く 6 項目）、炭素成分（2 項目）、多環芳香族炭化水素類（9 項目））の季節変化を図 3-2-1-1 に、PM 濃度及び PM 中の各種成分濃度の季節変化を図 3-2-1-2 に示す。

【粗大粒子】

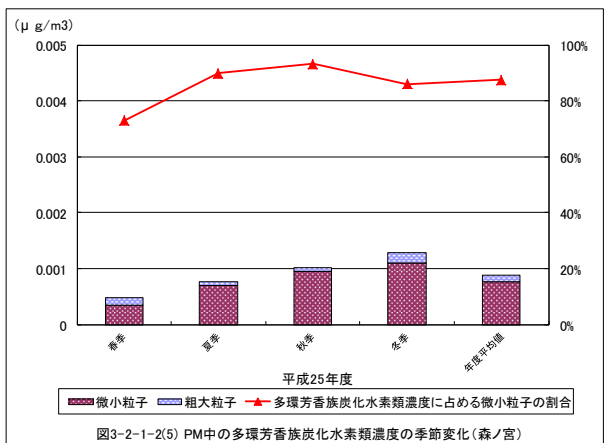
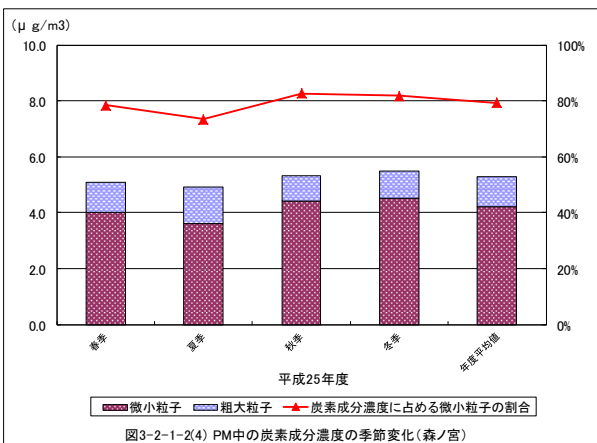
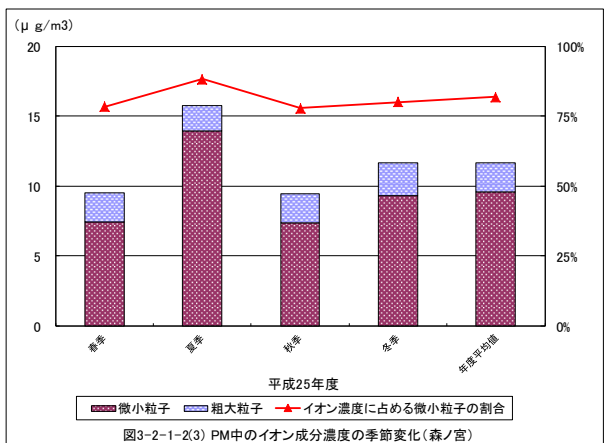
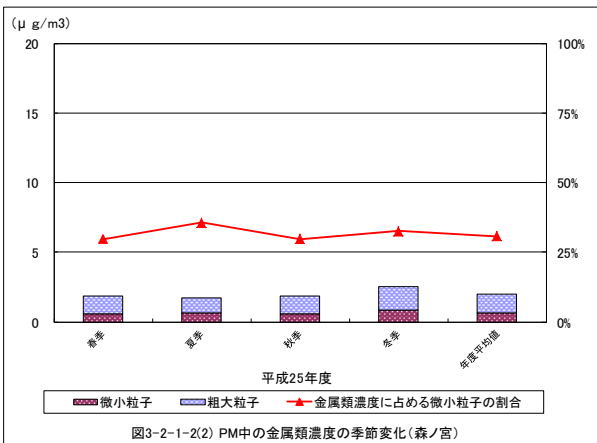
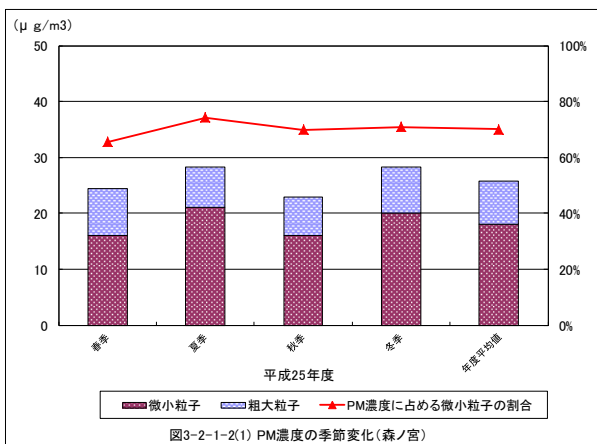
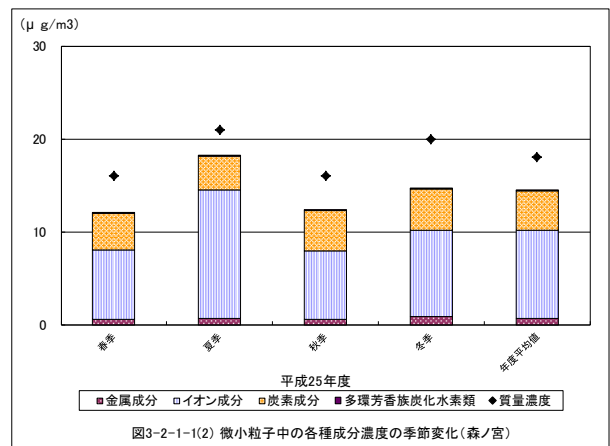
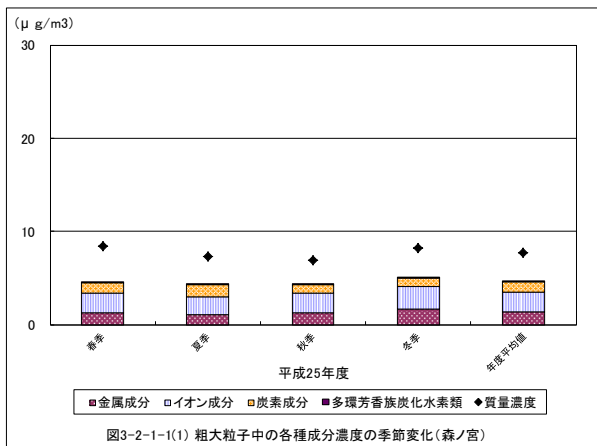
- ・粗大粒子中の金属類は年平均で約 18%、イオン成分は約 29%、炭素成分は約 14% であった。
- ・粗大粒子濃度は、 $6.9\sim 8.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲であり、春季に最大値を示した。
- ・金属類濃度は、冬季に最大値を示した。
- ・イオン成分濃度は、冬季に最大値を示した。
- ・炭素成分濃度は、夏季に最大値を示した。
- ・多環芳香族炭化水素類濃度は、冬季に最大値を示した。

【微小粒子】

- ・微小粒子中の金属類は年平均で約 3.4%、イオン成分は約 62%、炭素成分は約 23% であった。
- ・微小粒子濃度は、 $16\sim 21\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲であり、夏季に最大値を示した。
- ・金属類濃度は、冬季に最大値を示した。
- ・イオン成分濃度は、夏季に最大値を示した。
- ・炭素成分濃度は、冬季に最大値を示し、続いて秋季に濃度が高かった。
- ・多環芳香族炭化水素類濃度は、冬季に最大値を示した。

【微小粒子の割合】

- ・PM 濃度に占める微小粒子濃度の割合は、7 割程度であった。
- ・PM 中の各種成分濃度については、金属類は、微小粒子の占める割合の方が少なく 3 割程度であった。一方、イオン成分、炭素成分、多環芳香族炭化水素類は、微小粒子の占める割合の方が多く 8 割程度であった。



3-2-2 金属類

森ノ宮における PM 中の金属類濃度の年度平均値を表 3-2-2 に示す。

表 3-2-2 PM 中の金属類濃度の年度平均値（森ノ宮）

平成25年度		(単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
		粗大粒子		微小粒子	
		濃度	割合	濃度	割合
質量濃度		7.7	100%	18	100%
金属類	Na	0.55	7.1%	0.11	0.6%
	Fe	0.40	5.2%	0.19	1.1%
	Ca	0.055	0.7%	0.016	0.1%
	Al	0.21	2.7%	0.059	0.3%
	K	0.064	0.8%	0.12	0.7%
	Zn	0.025	0.3%	0.062	0.3%
	上記以外の18項目	0.096	1.2%	0.063	0.4%
	合計	1.4	18%	0.62	3.4%

注) 粗大粒子と微小粒子の合計値が $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 未満の項目を「上記以外」とした。

金属類の中で、粗大粒子中の濃度が最も高かったのは Na（年度平均値 $0.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）で、粗大粒子濃度に占める割合は 7.1%であった。微小粒子中の濃度が最も高かったのは Fe（年度平均値 $0.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）で、微小粒子濃度に占める割合は 1.1%であった。

分析を行った 24 項目のうち検出下限値未満が多かった Sc、Mo、Sm を除く 21 項目の森ノ宮における季節変化を図 3-2-2-1 に示す。

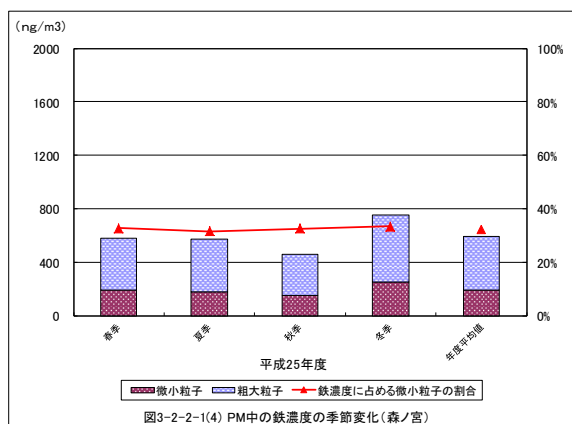
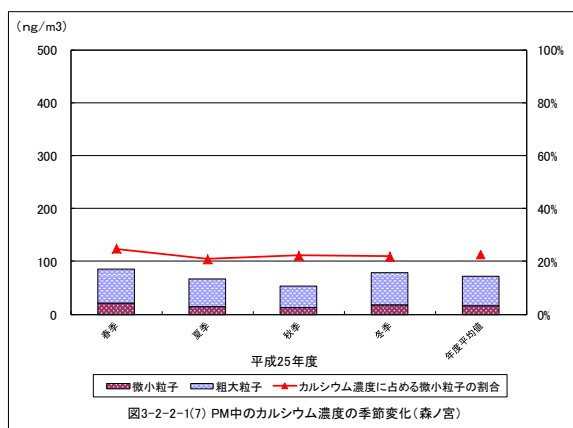
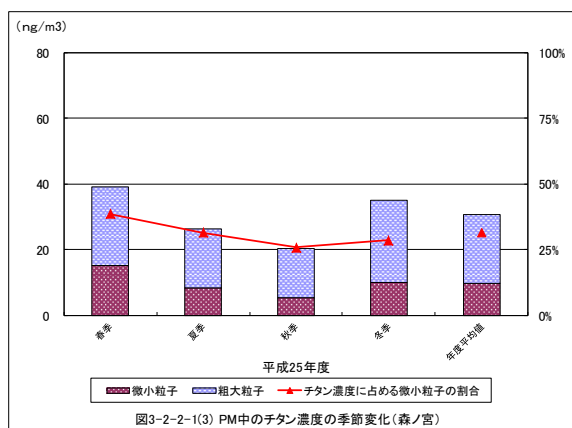
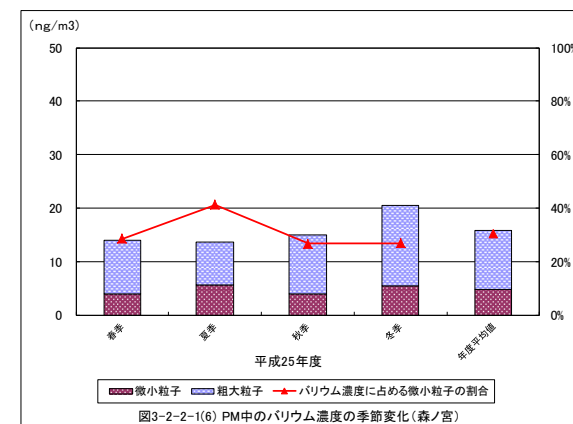
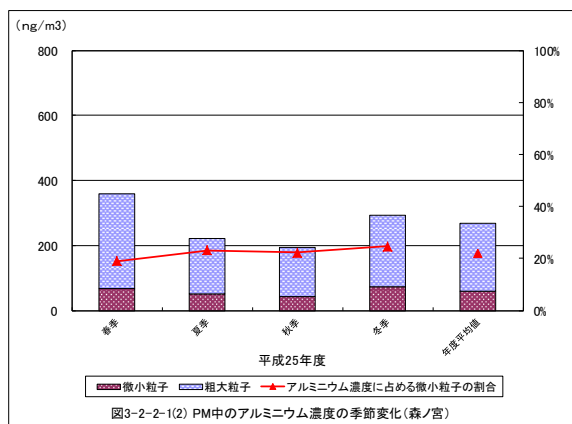
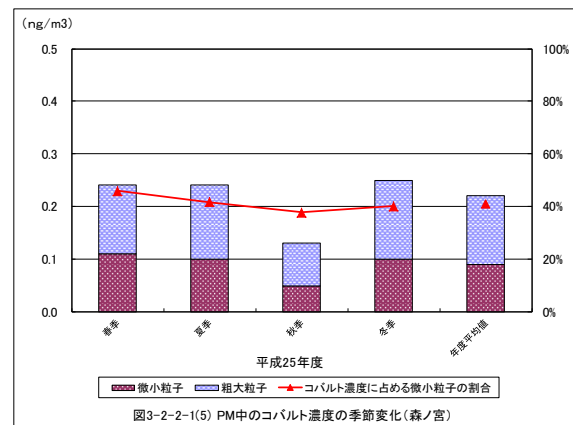
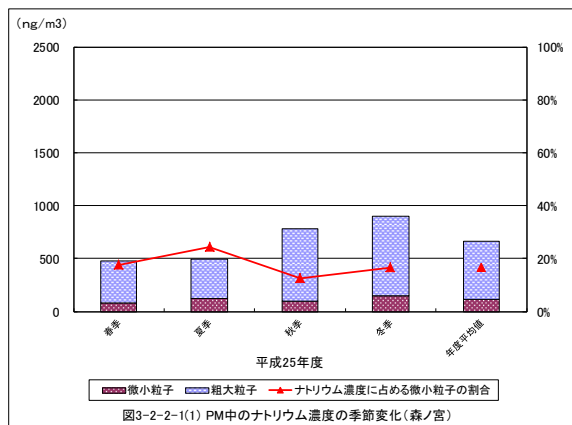
粗大粒子中の金属類の質量濃度は冬季に最大を示し、Na、Fe、Ca、Al の粗大粒子濃度が高かった。一般に Na は海塩粒子由来と考えられており、Fe、Ca、Al は土壌由来と考えられている。これらの元素は粗大粒子側に多い元素である。

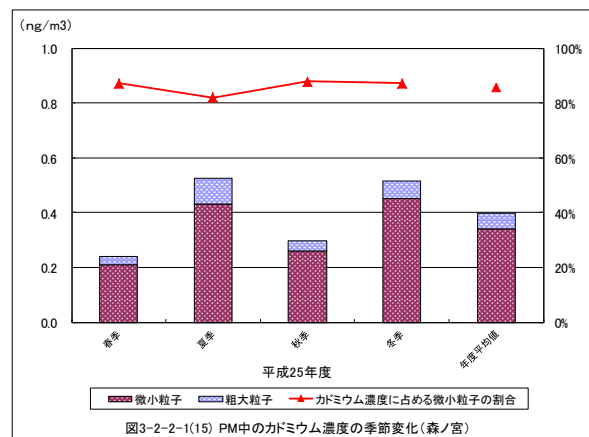
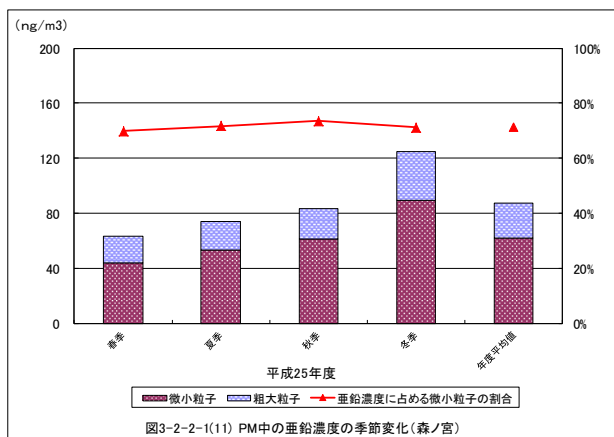
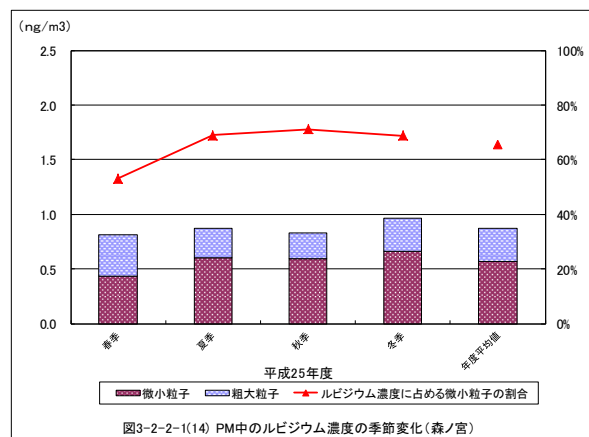
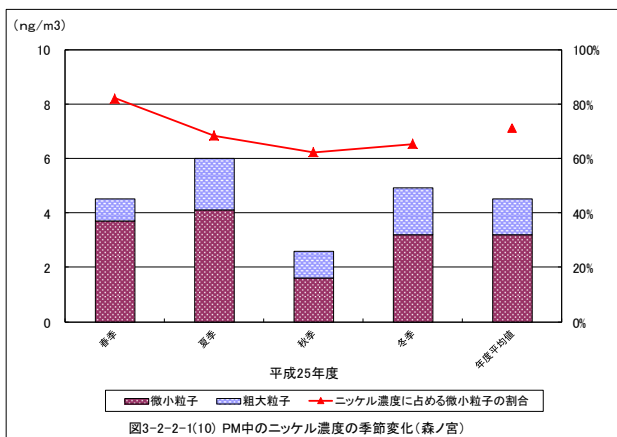
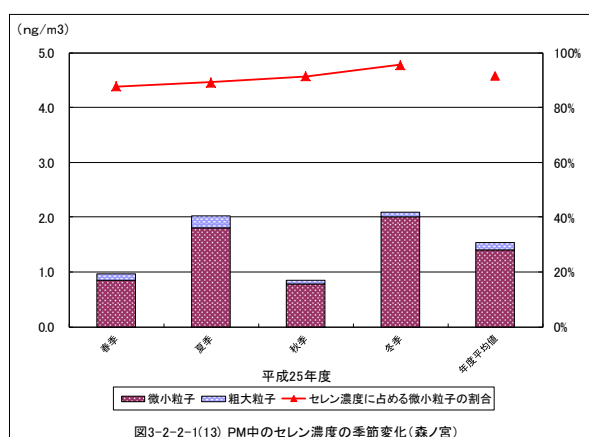
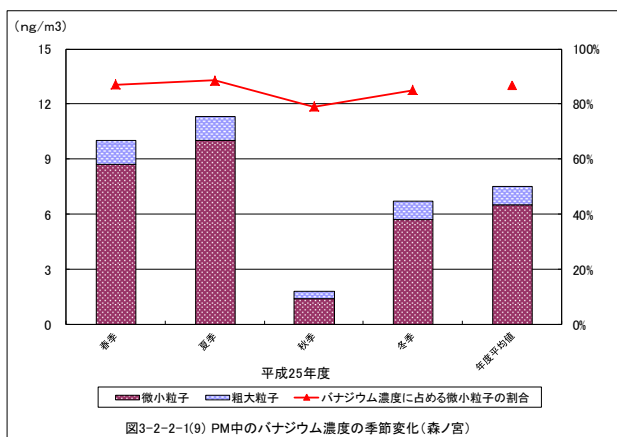
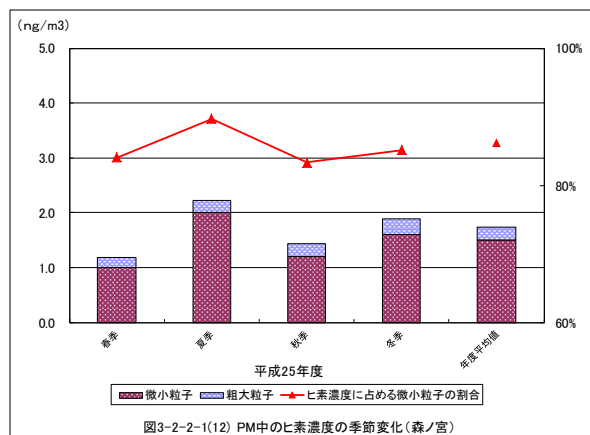
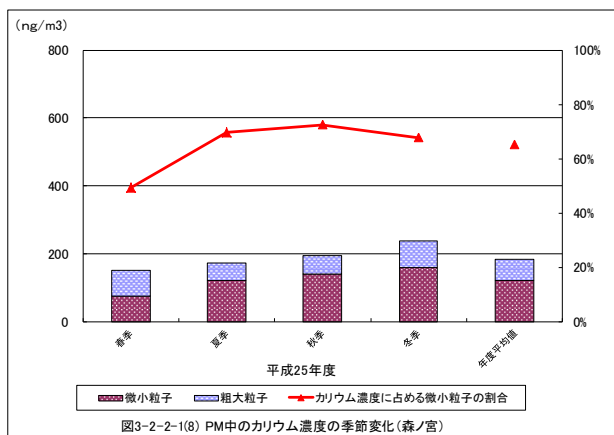
微小粒子中の金属類の質量濃度も冬季に最大を示し、Na、Fe、K、Al、Zn の微小粒子濃度が高かった。

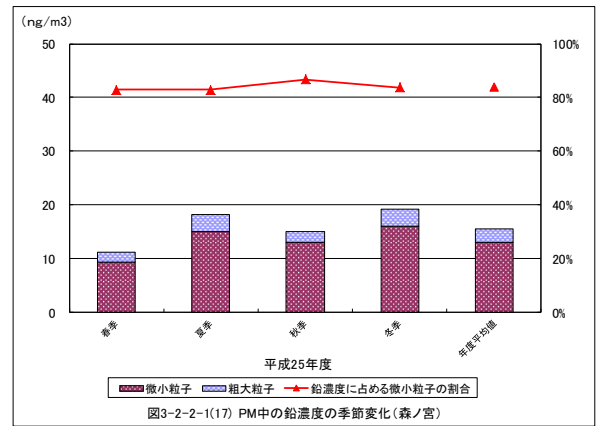
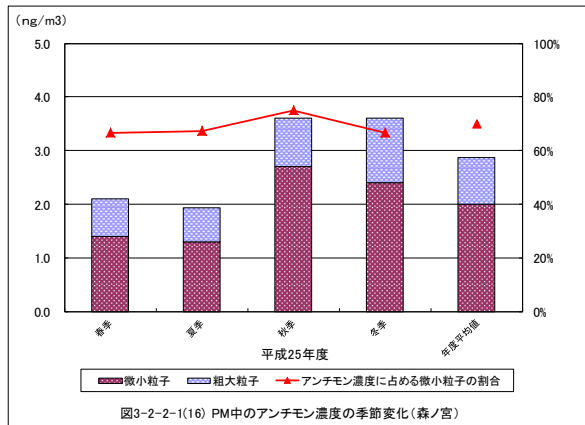
また、石油燃焼の指標である V、Ni の微小粒子濃度は夏季に最大を示した。V は毎年夏季（7 月）に濃度が高くなっている。

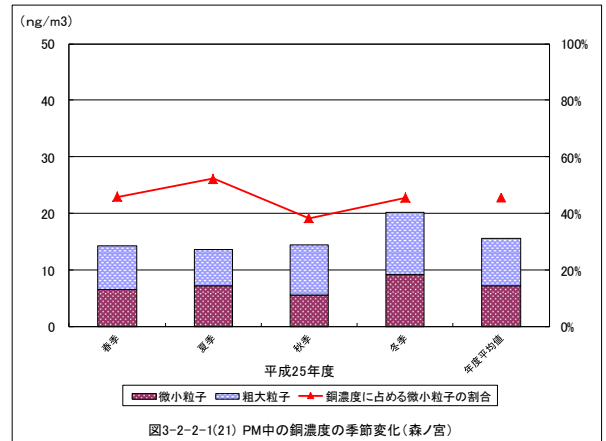
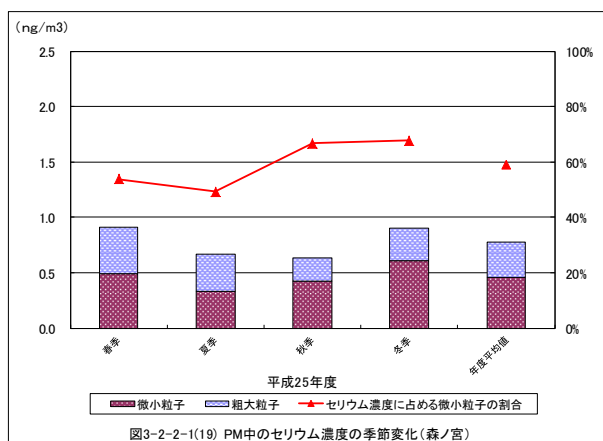
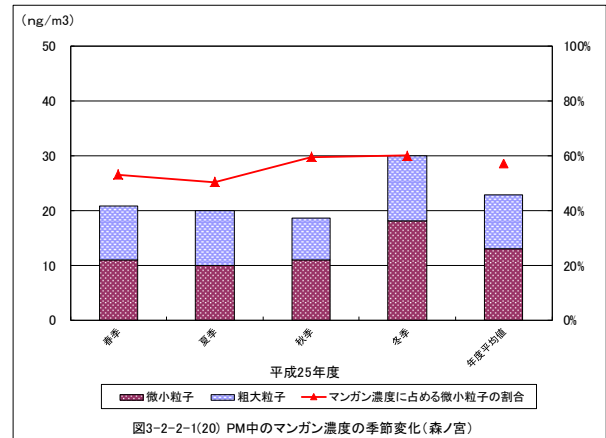
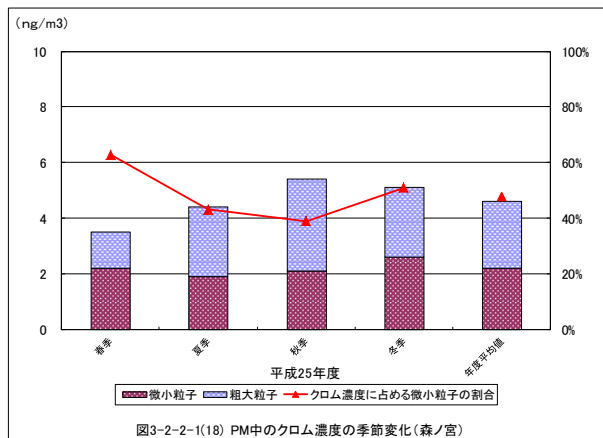
粒径分布の特徴は以下のとおりである。

- ・粗大粒子側に多かった以下の元素は、主として自然起源と言われている。
Na、Al、Ti、Fe、Co、Ba、Ca（図 3-2-2-1(1)～(7)）
- ・微小粒子側に多かった以下の元素は、主として人為起源と言われている。
K、V、Ni、Zn、As、Se、Rb、Cd、Sb、Pb（図 3-2-2-1(8)～(17)）
- ・以下の元素は季節により変動があるが粗大粒子と微小粒子中に同程度存在していた。
Cr、Ce、Mn、Cu（図 3-2-2-1 (18)～(21)）









3-2-3 イオン成分

森ノ宮における PM 中のイオン成分濃度の年度平均値を表 3-2-3 に示す。

表 3-2-3 PM 中のイオン成分濃度の年度平均値（森ノ宮）

（単位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

平成25年度		粗大粒子		微小粒子	
		濃度	割合	濃度	割合
質量濃度		9.6	100%	16	100%
イオン成分	Cl^-	0.35	3.6%	0.043	0.3%
	NO_3^-	1.2	13%	0.85	5.3%
	SO_4^{2-}	0.43	4.5%	6.1	38%
	C_2O_4^-	0.029	0.3%	0.22	1.4%
	Na^+	0.48	5.0%	0.13	0.8%
	NH_4^+	0.038	0.4%	2.3	14%
	K^+	0.034	0.4%	0.15	0.9%
	Mg^{2+}	0.066	0.7%	0.020	0.1%
	Ca^{2+}	0.20	2.1%	0.070	0.4%
	合計	2.8	29%	9.9	62%

イオン成分の中で、粗大粒子中の濃度が最も高かったのは NO_3^- （年度平均値 $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）で、粗大粒子濃度に占める割合は 13%であった。微小粒子中の濃度が最も高かったのは SO_4^{2-} （年度平均値 $6.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）で、微小粒子濃度に占める割合は 38%であった。

分析を行った 9 項目の森ノ宮における PM 中のイオン成分の経月変化を図 3-2-3-1 に示す。それぞれのイオンの特徴は以下のとおりである。

項目	粒径分布等	粗大粒子	微小粒子
Cl^-	・粗大粒子側に多かった。 ・冬季は微小側の割合が増加した。	・季節により濃度変動があり、秋季、冬季に濃度が高かった。	・冬季の濃度が高かった。
NO_3^-	・冬季は微小側に多かった。	・季節による濃度変動があまりなかった。	・冬季の濃度が高かった。
SO_4^{2-}	・9 割程度が微小粒子であった。	・季節による濃度変動があまりなかった。	・夏季の濃度が高かった。
C_2O_4^-	・9 割程度が微小粒子であった。	・夏季の濃度が高かった。	・夏季の濃度が高かった。
Na^+ Mg^{2+}	・8 割程度が粗大粒子であった。	・季節による濃度変動があまりなかった。	・季節による濃度変動があまりなかった。
NH_4^+	・ほとんどが微小粒子であった。	・ほぼなかった。	・夏季の濃度が高かった。
K^+	・8 割程度が微小粒子であった。	・季節による濃度変動があまりなかった。	・季節による濃度変動があまりなかった。
Ca^{2+}	・8 割程度が粗大粒子であった。	・春季の濃度が高かった。	・季節による濃度変動があまりなかった。

粗大粒子において、 Ca^{2+} は春季に、 C_2O_4^- は夏季に、 Cl^- は秋季および冬季に濃度が高くなっていた。 C_2O_4^- は光化学反応による二次粒子として生成され、夏季は気温も高く日射量も春季に次いで多いため、濃度が高くなったと考えられる。その他の成分は、四季を通してほぼ同じ濃度であった。

微小粒子において、 SO_4^{2-} 、 C_2O_4^- および NH_4^+ は夏季に、 Cl^- および NO_3^- は冬季に濃度が高かった。上述のように C_2O_4^- は光化学反応による二次粒子として生成される。 SO_4^{2-} についても化学反応によって二次粒子が生成され、濃度が高くなったのではないかと示唆される。 NO_3^- は、冬季は気温が低く HNO_3 から NO_3^- に変化するため濃度が高くなったと考えられる。

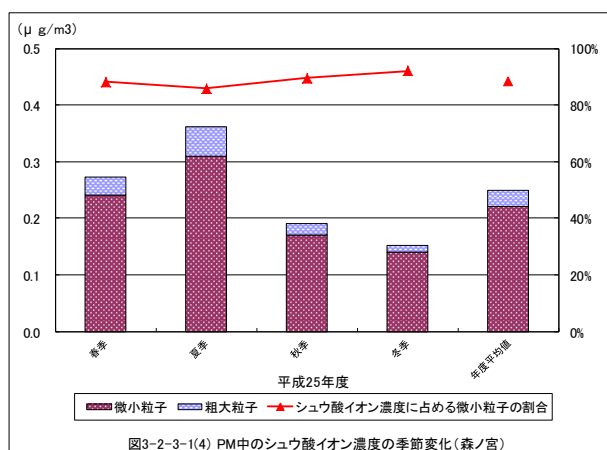
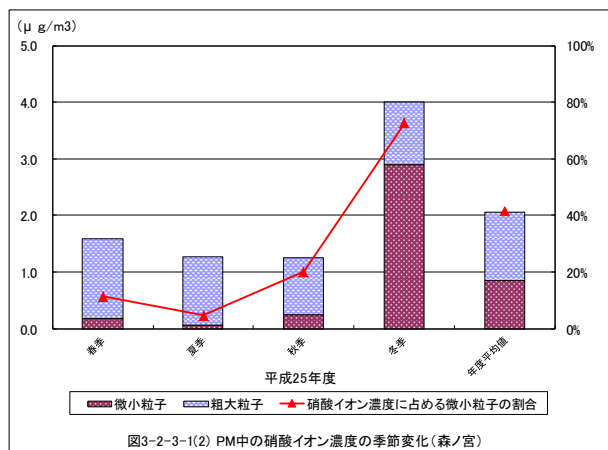
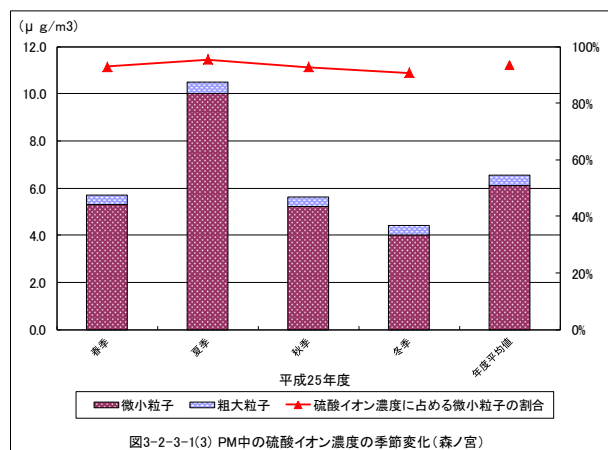
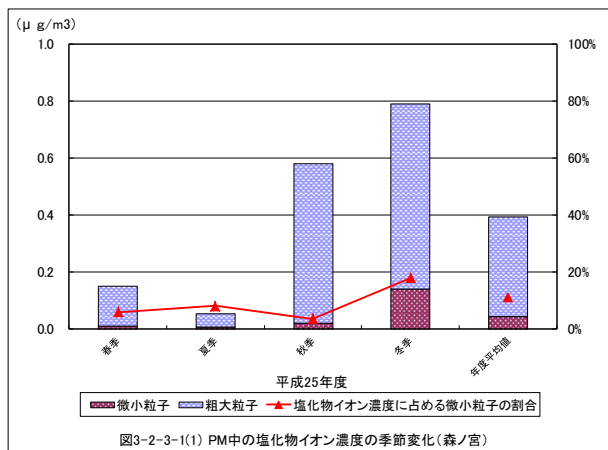
粒径分布と濃度変動の特徴は以下のとおりである。

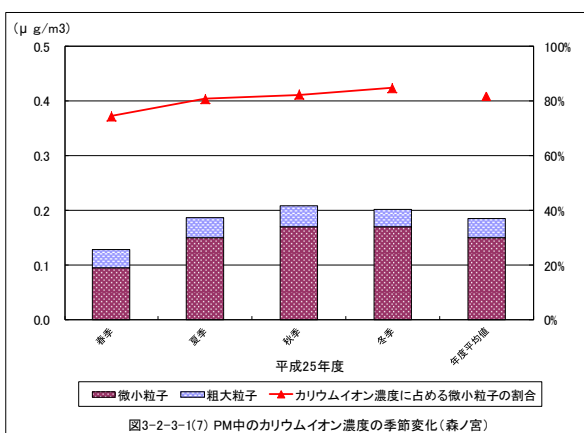
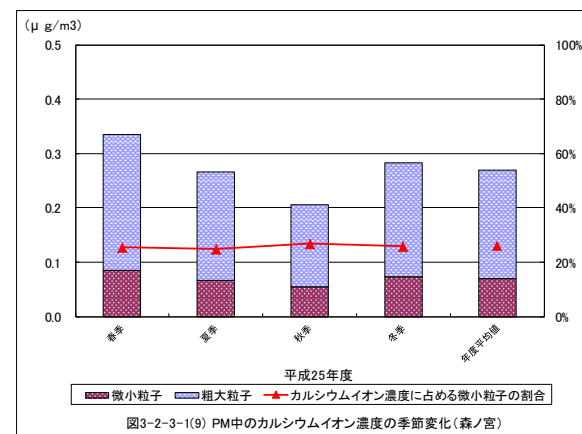
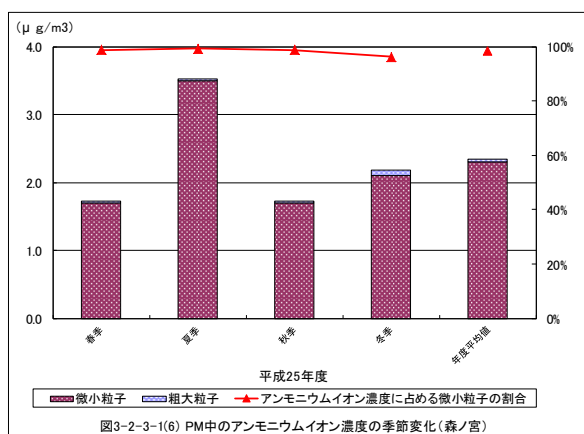
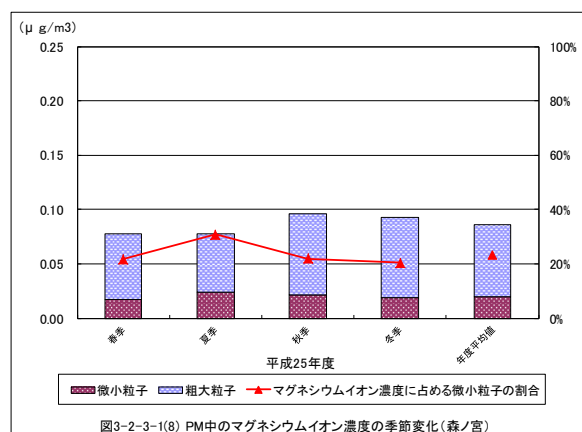
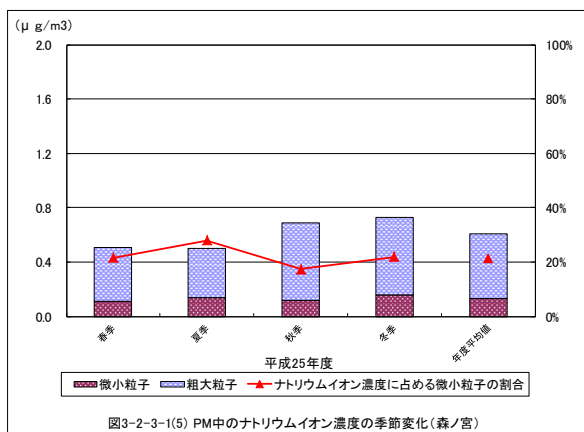
【粒径分布】

- ・粗大粒子側に多い（主として自然起源） Cl^- 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}
- ・微小粒子側に多い（主として人為起源） SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 K^+

【濃度変動】

- ・夏季に濃度が高い SO_4^{2-} （微小粒子）、 C_2O_4^- （微小粒子、粗大粒子）
- ・冬季に濃度が高い Cl^- 、 NO_3^- （微小粒子）





3-2-4 炭素成分

森ノ宮における PM 中の炭素成分濃度の年度平均値を表 3-2-4 に示す。

表 3-2-4 PM 中の炭素成分濃度の年度平均値（森ノ宮）

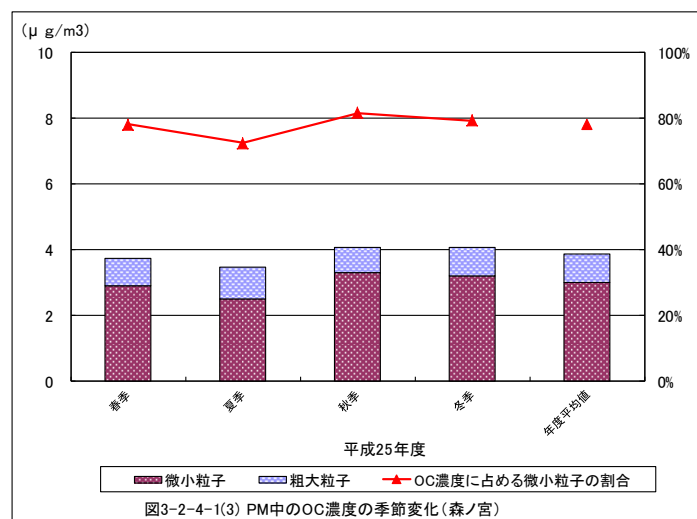
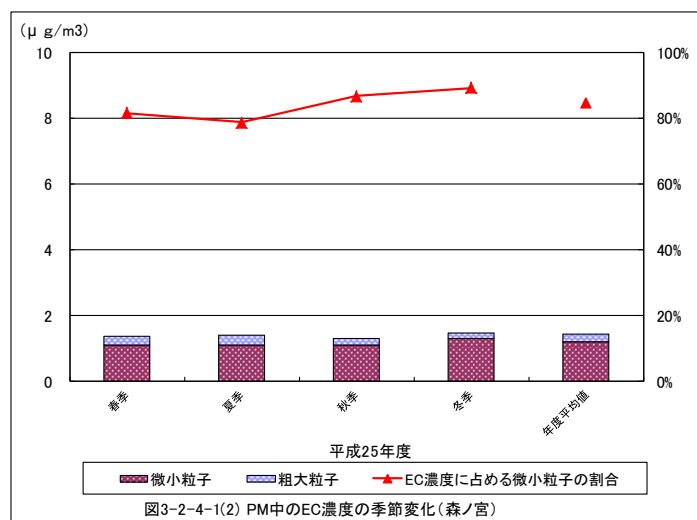
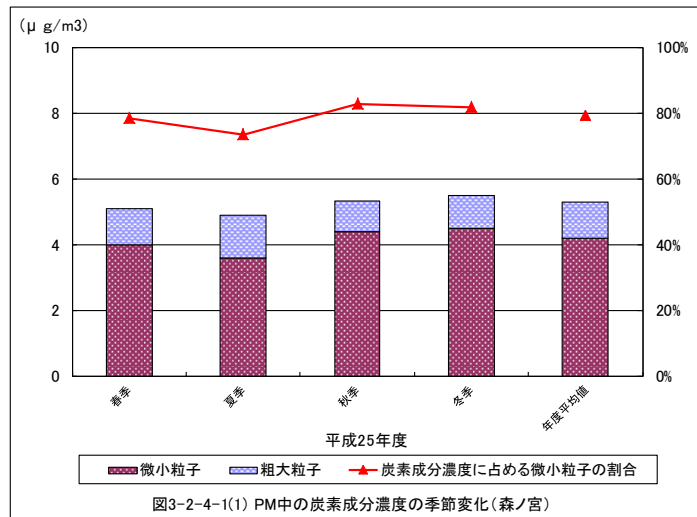
(単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

平成25年度		粗大粒子		微小粒子	
		濃度	割合	濃度	割合
質量濃度		7.7	100%	18	100%
炭素成分	EC	0.22	2.9%	1.2	6.7%
	OC	0.85	11%	3.0	17%
	合計	1.1	14%	4.2	23%

粗大粒子濃度に占める EC 濃度の割合は 2.9%で、OC 濃度の割合は 11%であった。
微小粒子濃度に占める EC 濃度の割合は 6.7%で、OC 濃度の割合は 17%であった。

森ノ宮における PM 中の炭素成分の季節変化を図 3-2-4-1 に示す。

EC は 85%、OC は 78%が微小粒子であった。粗大粒子、微小粒子ともに年間を通じて濃度変動があまりなかった。



3-2-5 多環芳香族炭化水素類

森ノ宮における PM 中の多環芳香族炭化水素類濃度の年度平均値を表 3-2-5 に示す。

表 3-2-5 PM 中の多環芳香族炭化水素類濃度の年度平均値（森ノ宮）

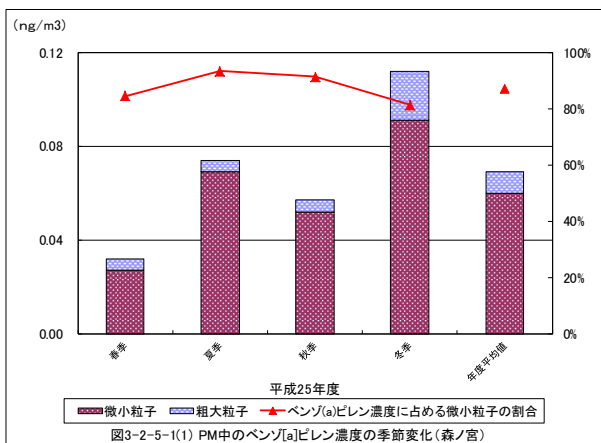
(単位:ng/m³)

平成25年度		粗大粒子		微小粒子	
		濃度	割合	濃度	割合
質量濃度		7700	100%	18000	100%
炭多 化環 水芳 素香 族類	ベンゾ[a]ピレン	0.009	0.00012%	0.060	0.0003%
	ベンゾ[b]フルオランテン	0.013	0.00017%	0.09	0.0005%
	ベンゾ[k]フルオランテン	0.010	0.00013%	0.080	0.0004%
	ベンゾ[ghi]ペリレン	0.029	0.00038%	0.20	0.0011%
	ベンゾ[a]アントラセン	0.008	0.00010%	0.033	0.0002%
	ベンゾ[e]ピレン	0.018	0.00023%	0.17	0.0009%
	ジベンゾ[a,h]アントラセン	※-	※-	※-	※-
	インデノ-[1,2,3-cd]ピレン	※-	※-	※-	※-
	ベンゾ[j]フルオランテン	※-	※-	※-	※-
合計		0.087	0.0011%	0.64	0.0035%

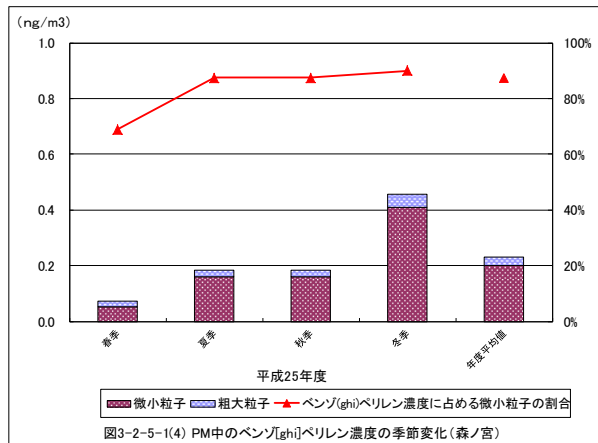
※全ての季節において検出下限値未満

多環芳香族炭化水素類の中で、粗大粒子中の濃度が高かったのはベンゾ[ghi]ペリレン（年度平均値 0.029ng/m³）、微小粒子中の濃度が最も高かったのもベンゾ[ghi]ペリレン（年度平均値 0.20ng/m³）であった。

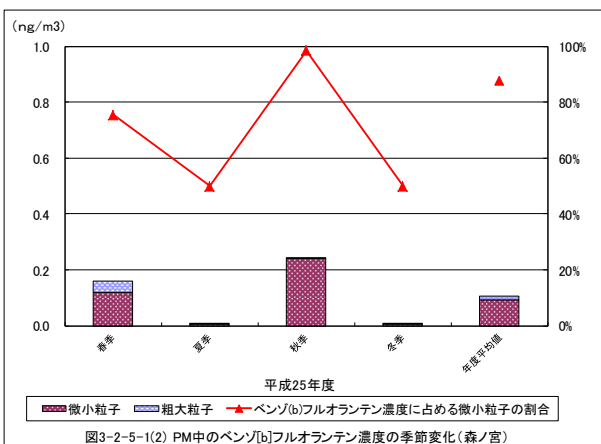
分析を行った9項目のうち、検出下限値未満であることが多かったジベンゾ[a, h]アントラセン、インデノ-[1, 2, 3-cd]ピレン及びベンゾ[j]フルオランテンを除く 6項目の季節変化を図 3-2-5-1 に示す。ほとんどの多環芳香族炭化水素類が微小粒子中に含まれていた。季節による変動は、ベンゾ[b]フルオランテン以外は冬季に最も高い濃度を示した。冬季に濃度が高くなる理由としては、暖房等の化石燃料の燃焼によるものだと考えられる。多環芳香族炭化水素類は主に人為起源で微小粒子中に多く含まれるが、ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[ghi]ペリレン、ベンゾ[a]アントラセン、ベンゾ[e]ピレンについては冬季に粗大粒子の占める割合が少し増加するという傾向がみられた。



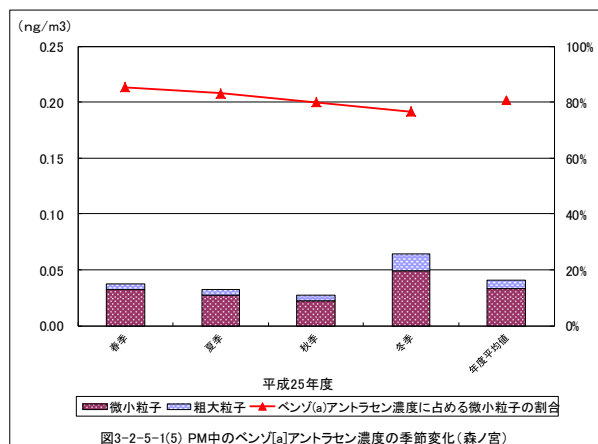
注) 粗大粒子は検出下限値未満の月を含んでいる。



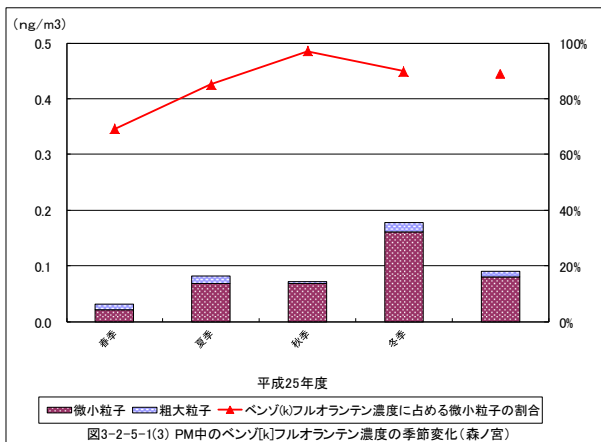
注) 粗大粒子は検出下限値未満の月を含んでいる。



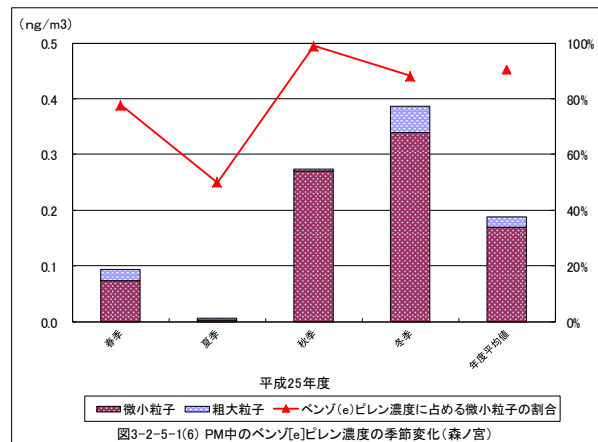
注) 粗大粒子、微小粒子ともに検出下限値未満の月を含んでいる。



注) 粗大粒子は検出下限値未満の月を含んでいる。



注) 粗大粒子は検出下限値未満の月を含んでいる。



注) 粗大粒子、微小粒子ともに検出下限値未満の月を含んでいる。

4 粒径分布（PM 調査と PM_{2.5} 調査の季節平均による比較）

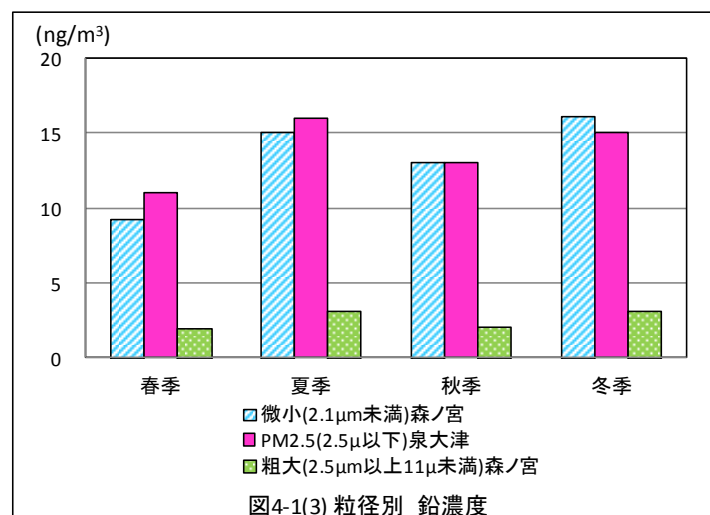
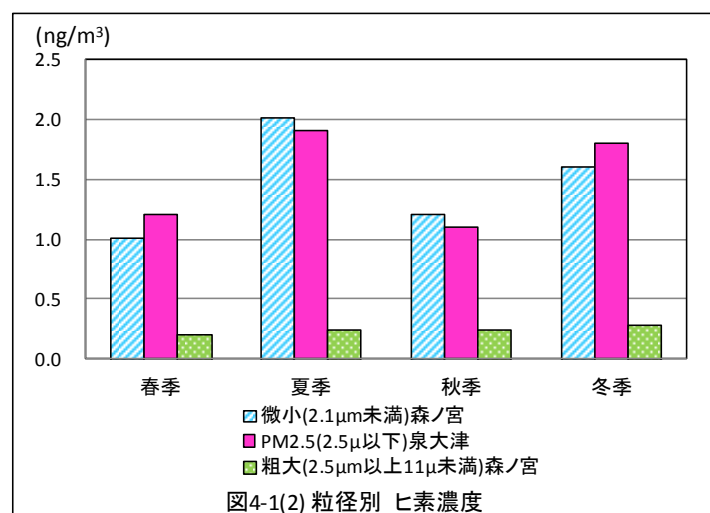
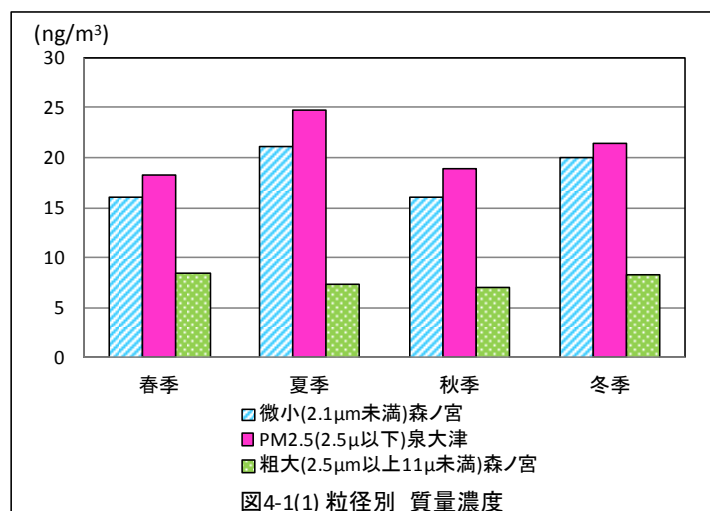
4-1 金属類

微小粒子（粒径 2.1 μm 未満）、PM_{2.5}（粒径 2.5 μm 以下）、粗大粒子（粒径 2.1 μm 以上 11 μm 未満）について、平成 25 年度の結果を用いて粒径別の質量濃度と金属成分濃度の比較を行った。なお、微小粒子（粒径 2.1 μm 未満）、粗大粒子（粒径 2.1 μm 以上 11 μm 未満）については森ノ宮の値、PM_{2.5} の値は泉大津市役所の値を使用して比較を行っている。結果を図 4-1 に示す。

粒径別の質量濃度比較結果は、微小粒子と PM_{2.5} はほぼ同じ濃度を示し、季節ごとの濃度変動も同じように増減した。また、微小粒子と PM_{2.5} は全ての季節において粗大粒子の 2 倍以上の濃度を示した。

金属成分濃度比較は、微小粒子側に多く存在し、石炭燃焼由来（人為起源）とされるヒ素と鉛で行った。ヒ素濃度については、粗大粒子と比較すると微小粒子と PM_{2.5} は高い濃度を示し、微小側に多く含まれる結果となった。また、微小粒子と PM_{2.5} は全ての季節においてほぼ同じ濃度を示し、夏季に最も高い濃度を示した。粗大粒子については季節ごとの変動はみられず、一定の濃度を示した。鉛濃度についても、粗大粒子と比較すると微小粒子と PM_{2.5} は高い濃度を示し、微小側に多く含まれる結果となった。また、微小粒子と PM_{2.5} は全ての季節においてほぼ同じ濃度を示し、夏季、冬季に高い濃度を示した。粗大粒子については季節ごとの変動はみられず、ほぼ一定の濃度を示した。

以上の結果から、ヒ素と鉛については、主として人為起源である微小粒子が支配的であることが分かった。



4-2 イオン成分

イオン成分は粗大粒子および微小粒子中に最も多く含まれている成分である。PM 調査と並行して $PM_{2.5}$ 調査およびフィルターパック法 (FP) による調査を行っていた。これら 3 つの調査で対象としている粒子の粒径は

- ・ PM 調査・・・微小粒子 粒径 $2.1\mu m$ 未満
粗大粒子 粒径 $2.1\mu m$ 以上 $11\mu m$ 未満
- ・ $PM_{2.5}$ 調査・・・粒径 $2.5\mu m$ 以下
- ・ FP 調査・・・全粒子 (TSP)

である。そのため、イオン成分のうち微小粒子、粗大粒子およびそれ以上の粒子 ($11\mu m$ 以上) がどれくらい存在しているのか粒径分布を行った。 $PM_{2.5}$ と PM の粗大粒子の粒径が $2.1\sim 2.5\mu m$ と重なっているため、微小粒子および粗大粒子は PM 調査、全粒子は FP 調査の結果を使用することとした。

イオン成分のうち、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- および NH_4^+ の全粒子濃度および粒径分布のグラフを図 4-2 にそれぞれ示す。なお、各棒グラフの右側に全粒子中に占めている割合をパーセントで示しており、下から微小粒子、粗大粒子、その他 ($11\mu m$ 以上) となっている。

SO_4^{2-} は夏季で濃度が高くなった。粒径分布でみると微小粒子が最も多く $83.3\%\sim 92.7\%$ を占めており、夏季が最も少なく、秋季が最も多くなった。また $11\mu m$ 以上の粒子は夏季で最も多く 12.7% となったが、秋季は 0% となった。

NO_3^- は冬季で濃度が高くなった。粒径分布でみると季節ごとにばらつきがあり、春季、夏季および秋季は粗大粒子が多く、冬季は微小粒子が多くなっていた。また $11\mu m$ 以上の粒子は $27.3\%\sim 49.0\%$ を占めており、春季および秋季は粗大粒子とほぼ同じ割合を占めていた。

NH_4^+ は夏季で濃度が高くなった。粒径分布でみると微小粒子が 1 番多く、夏季および秋季で約 99% を占めており、粗大粒子は季節を通してほとんど存在しなかった。 $11\mu m$ 以上の粒子は春季で 21.7% 、冬季で 33.9% となったが、夏季および秋季は 0% となった。

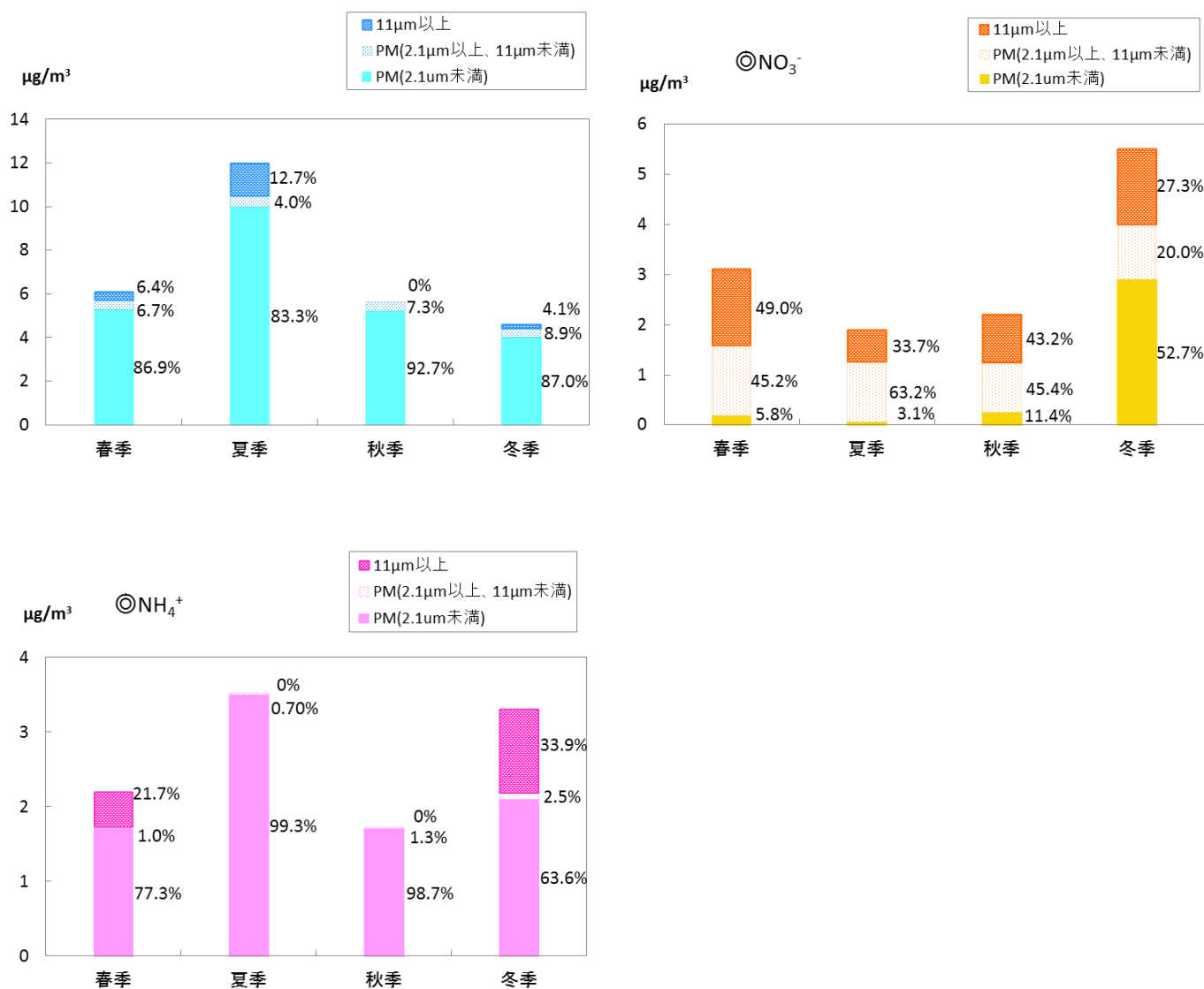


図 4 - 2 イオン成分の全粒子濃度と粒径分布の割合

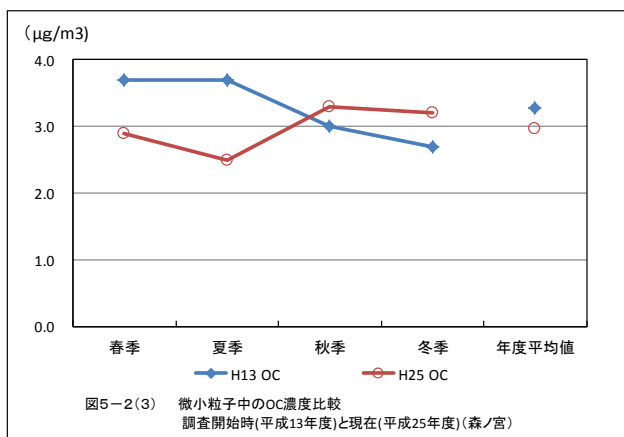
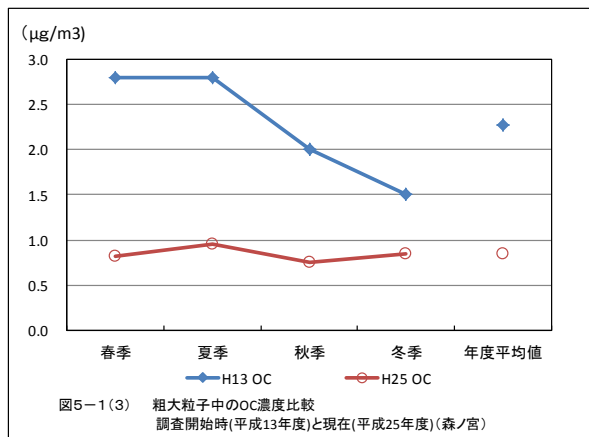
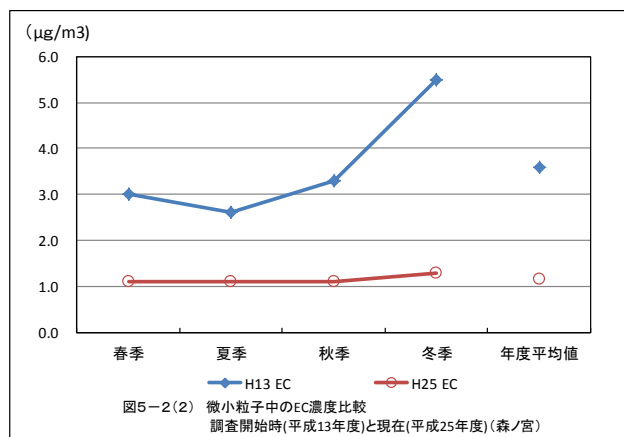
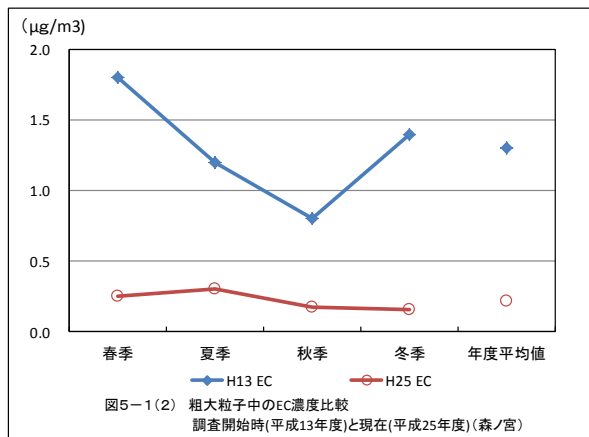
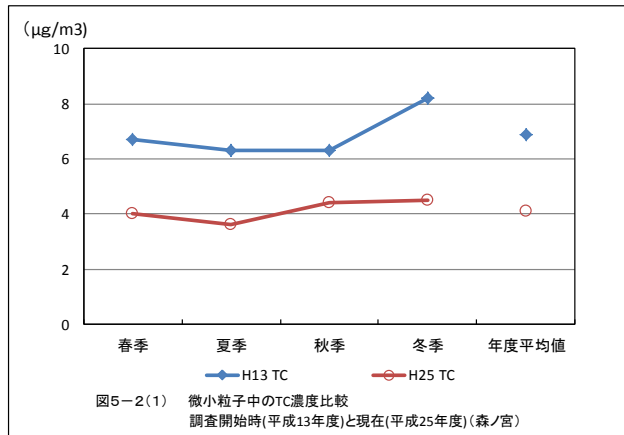
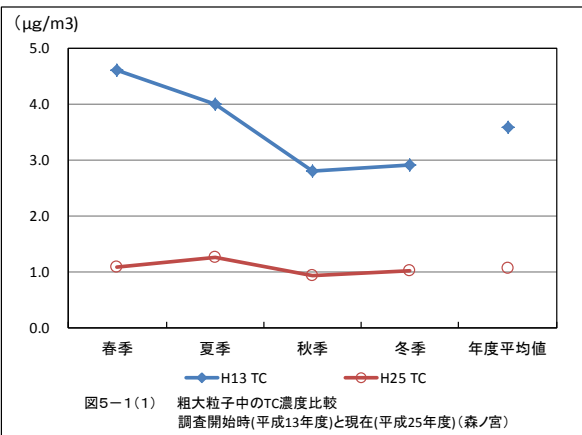
5 平成 13 年度と平成 25 年度の炭素成分濃度比較

森ノ宮における調査開始時（平成 13 年度、自動車排出ガス規制強化前）から現在（平成 25 年度、自動車排出ガス規制強化後）で最も大きく濃度が減少した項目である炭素成分について比較を行った。粗大粒子中の炭素成分濃度比較を図 5-1 に、微小粒子中の炭素成分濃度比較を図 5-2 に示す。なお、炭素成分濃度は平成 13 年度は熱分離法で分析を行ったが、平成 25 年度は熱分離光学補正法で分析を行った。熱分離法は OC の炭化により EC が過大評価（OC が過小評価）になることが言われており、考察の際には留意する必要がある。

EC 濃度について、粗大粒子中では平成 13 年度の年平均値は $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平成 25 年度の年平均値は $0.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、微小粒子中では平成 13 年度の年平均値は $3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平成 25 年度の年平均値は $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、いずれも大幅な減少がみられた。

OC 濃度について、粗大粒子中では平成 13 年度の年平均値は $2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であったが、平成 25 年度の年平均値は $0.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に減少している。それに対して、微小粒子中では平成 13 年度の年平均値が $3.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平成 25 年度の年平均値が $3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ とあまり減少はみられなかった。

年間を通じて、平成 13 年度では EC 濃度と OC 濃度では季節による変動が大きく生じていたが、平成 25 年度では季節による変動はあまりみられなくなっている。



資料1 粗大粒子濃度(粒径2.1μ m以上11μ m未満の粒子)及び各種成分濃度の分析結果(大阪府環境農林水産総合研究所)

(単位:μ g/m³)

大阪府環境農林水産総合研究所			平成25年度						
			春	夏	秋	冬	検出下限値	年度平均値	
質量濃度			8.4	7.3	6.9	8.2	—	7.7	
各種成分濃度		Na	390	370	680	750	13	550	
		Al	290	170	150	220	8.4	210	
		K	76	52	53	76	10	64	
		Ca	64	53	42	61	0.74	55	
		Sc	0.13	0.67	0.13	0.13	0.27	0.3	
		Ti	24	18	15	25	1.2	21	
		V	1.3	1.3	0.37	1.0	0.016	1.0	
		Cr	1.3	2.5	3.3	2.5	0.14	2.4	
		Mn	10	9.9	7.5	12	0.21	10	
		Fe	390	390	310	500	7.8	400	
		Co	0.13	0.14	0.081	0.15	0.0061	0.13	
		Ni	0.81	1.9	0.97	1.7	0.30	1.3	
		Cu	7.7	6.5	8.9	11	0.50	8.5	
		Zn	19	21	22	36	0.38	25	
		As	0.19	0.23	0.24	0.28	0.0082	0.24	
		Se	0.12	0.22	0.07	0.09	0.015	0.1	
		Rb	0.38	0.27	0.24	0.30	0.0029	0.30	
		Mo	2.5	1.6	1.2	1.0	1.0	1.6	
		Cd	0.031	0.095	0.036	0.066	0.0057	0.057	
		Sb	0.70	0.63	0.90	1.2	0.019	0.9	
		Ba	10	8.0	11	15	0.40	11.0	
		Ce	0.42	0.34	0.21	0.29	0.014	0.32	
		Sm	0.032	0.016	0.012	0.025	0.0044	0.021	
		Pb	1.9	3.1	2.0	3.1	0.12	2.5	
	①金属類合計			1.3	1.1	1.3	1.7	—	1.4
	イオン成分	Cl ⁻	0.14	0.049	0.56	0.65	0.0084	0.35	
		NO ₃ ⁻	1.4	1.2	1.0	1.1	0.017	1.2	
		SO ₄ ²⁻	0.41	0.48	0.41	0.41	0.024	0.43	
		C ₂ O ₄ ⁻	0.032	0.051	0.020	0.012	0.0083	0.0	
		Na ⁺	0.40	0.36	0.57	0.57	0.0078	0.48	
		NH ₄ ⁺	0.022	0.024	0.022	0.083	0.0074	0.038	
		K ⁺	0.033	0.036	0.037	0.031		0.034	
		Mg ²⁺	0.061	0.054	0.075	0.074	0.0079	0.066	
		Ca ²⁺	0.25	0.20	0.15	0.21	0.037	0.20	
	②イオン成分合計 (Na ⁺ 、K ⁺ 、Ca ²⁺ は除く)			2.1	1.9	2.1	2.3	—	2.1
	炭素成分	元素状炭素 (E-C)	0.25	0.30	0.17	0.16	0.023	0.22	
		有機性炭素 (O-C)	0.82	0.96	0.75	0.85	0.00034	0.85	
	③炭素成分合計(全炭素: T-C)			1.1	1.3	0.92	1.0	—	1.1
	多環芳香族炭化水素類 (ng/m ³)	ベンゾ(a)ピレン	0.0050	0.0050	0.0050	0.021	0.0099	0.01	
		ベンゾ(b)フルオランテン	0.039	0.0037	0.0037	0.0037	0.0073	0.01	
		ベンゾ(k)フルオランテン	0.0094	0.012	0.0021	0.018	0.0041	0.01	
		ベンゾ(ghi)ペリレン	0.023	0.023	0.023	0.046	0.046	0.03	
		ベンゾ(a)アントラセン	0.0055	0.0055	0.0055	0.015	0.011	0.008	
		ベンゾ(e)ピレン	0.021	0.0028	0.0028	0.046	0.0055	0.018	
		ジベンゾ(a,h)アントラセン	0.026	0.026	0.026	0.026	0.051	0.026	
		インデノ(1,2,3-cd)ピレン	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	
		ベンゾ(j)フルオランテン	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	
	④多環芳香族炭化水素類合計			0.00013	0.000078	0.000068	0.00018	—	0.00011
	①から④の合計			4.5	4.3	4.3	5.0	—	4.6

注1) 表中の斜字は検出下限値未満であることを示し、検出下限値の1/2とした。

注2) 「粗大粒子」とは、粒径2.1μ m以上11μ m未満の粒子のことをさす。

資料2 微小粒子濃度(粒径2.1μ m未満の粒子)及び各種成分濃度の分析結果(大阪府環境農林水産総合研究所)

(単位:μ g/m³)

大阪府環境農林水産総合研究所			平成25年度					
			春	夏	秋	冬	検出下限値	年度平均値
質量濃度			16	21	16	20	—	18
各種成分濃度		Na	84	120	98	150	13	110
		Al	68	51	43	72	8.4	59
		K	74	120	140	160	10	120
		Ca	21	14	12	17	0.74	16
		Sc	1.9	0.3	0.13	0.51	0.27	0.7
		Ti	15	8	5.2	10.0	1.2	10
		V	8.7	10.0	1.4	5.7	0.016	6.5
		Cr	2.2	1.9	2.1	2.6	0.14	2.2
		Mn	11	10	11.0	18	0.21	13
		Fe	190	180	150	250	7.8	190
		Co	0.11	0.100	0.049	0.100	0.0061	0.09
		Ni	3.7	4.1	1.6	3.2	0.30	3.2
		Cu	6.5	7.1	5.5	9.2	0.50	7.1
		Zn	44	53	61	89	0.38	62
		As	1.0	2.00	1.20	1.6	0.0082	1.5
		Se	0.85	1.80	0.78	2.0	0.015	1.4
		Rb	0.43	0.60	0.59	0.66	0.0029	0.57
		Mo	0.48	1	0.48	2.0	1.0	1.0
		Cd	0.21	0.43	0.26	0.45	0.0057	0.34
		Sb	1.4	1.3	2.7	2.4	0.019	2.0
	Ba	4.0	5.6	4.0	5.5	0.40	4.8	
	Ce	0.49	0.33	0.42	0.61	0.014	0.46	
	Sm	0.0022	0.0022	0.0022	0.0085	0.0044	0.004	
	Pb	9.2	15	13.0	16	0.12	13	
	①金属類合計		0.55	0.61	0.55	0.82	—	0.62
	イオン成分	Cl ⁻	0.0086	0.0042	0.020	0.14	0.0084	0.043
		NO ₃ ⁻	0.18	0.059	0.25	2.9	0.017	0.85
		SO ₄ ²⁻	5.3	10	5.2	4.0	0.024	6.1
		C ₂ O ₄ ⁻	0.24	0.31	0.17	0.14	0.0083	0.22
		Na ⁺	0.11	0.14	0.12	0.16	0.0078	0.13
		NH ₄ ⁺	1.7	3.5	1.7	2.1	0.0074	2.3
		K ⁺	0.095	0.15	0.17	0.17	0.0021	0.15
		Mg ²⁺	0.017	0.024	0.021	0.019	0.0079	0.020
	Ca ²⁺	0.085	0.066	0.055	0.073	0.037	0.070	
	②イオン成分合計(Na ⁺ 、K ⁺ 、Ca ²⁺ は除く)		7.4	13.9	7.4	9.3	—	9.5
	炭素成分	元素炭素(E-C)	1.1	1.1	1.1	1.3	0.023	1.2
		有機性炭素(O-C)	2.9	2.5	3.3	3.2	0.00034	3.0
	③炭素成分合計(全炭素:T-C)		4.0	3.6	4.4	4.5	—	4.2
	多環芳香族炭化水素類 (ng/m ³)	ベンゾ(a)ピレン	0.027	0.069	0.052	0.091	0.0099	0.060
		ベンゾ(b)フルオランテン	0.12	0.0037	0.24	0.0037	0.0073	0.09
		ベンゾ(k)フルオランテン	0.021	0.069	0.069	0.16	0.0041	0.080
		ベンゾ(ghi)ペリレン	0.051	0.16	0.16	0.41	0.046	0.20
		ベンゾ(a)アントラセン	0.032	0.027	0.022	0.049	0.011	0.033
		ベンゾ(e)ピレン	0.073	0.0028	0.27	0.34	0.0055	0.17
		ジベンゾ(a,h)アントラセン	0.026	0.026	0.026	0.026	0.051	0.026
		インデノ(1,2,3-cd)ピレン	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00
	ベンゾ(j)フルオランテン	0.0	0.33	0.10	0.0	0.0	0.11	
	④多環芳香族炭化水素類合計		0.00035	0.0007	0.00094	0.0011	—	0.00077
	①から④の合計		12	18	12	15	—	14

注1) 表中の斜字は検出下限値未満であることを示し、検出下限値の1/2とした。

注2) 「微小粒子」とは、粒径2.1μ m未満の粒子のことをさす。