

平成 29 年度

微小粒子状物質成分分析結果報告書

平成 31 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. 調査概要	1
(1) 調査目的	1
(2) 調査内容	1
①測定地点	1
②試料捕集	2
③測定項目	3
④大阪府域の測定地点および試料捕集期間	3
2. 試料捕集方法および分析方法	5
(1) 試料捕集方法	5
(2) 分析方法	7
①PM _{2.5} 質量濃度	7
②イオン成分	7
③無機元素	8
④炭素成分	8
⑤多環芳香族炭化水素類	9
⑥その他の成分	10
⑦検出下限値及び定量下限値	11
3. 調査結果	12
(1) PM _{2.5} 質量濃度	12
①季節平均	12
②日ごとの濃度	13
③自動測定機による PM _{2.5} 濃度との比較	16
(2) 成分濃度	20
①年平均	20
②季節平均	21
③日ごとの濃度	26
④その他の成分	52
(3) 経年変化	61
(4) まとめ	64

資料

- 資料1 春季分析結果
- 資料2 夏季分析結果
- 資料3 秋季分析結果
- 資料4 冬季分析結果
- 資料5 資料捕集期間における気象概況

1. 調査概要

(1) 調査目的

大気中に浮遊する 2.5 μm 以下の微小粒子状物質(以下、PM_{2.5}と記す)は、呼吸器系への影響に加え、循環器系への影響が懸念されている。PM_{2.5}は発生源から直接排出された粒子(一次粒子)と、大気中に排出されたガスが反応して生成した粒子(二次粒子)から成り、発生源も多岐にわたっているが、それぞれの発生源のPM_{2.5}生成への寄与については明らかになっていない。大阪府下におけるPM_{2.5}の環境基準の達成状況は、平成29年度は大阪府下56局(一般環境大気測定局(以下、「一般局」と記す。)39、自動車排出ガス測定局(以下、「自排局」と記す。)17)のうち46局(一般局33、自排局13)が環境基準を達成し、全体の達成率は82.1%(一般局84.6%、自排局76.5%)となっており、平成28年度の90.9%(一般局92.1%、自排局88.2%)から減少した。しかし、依然として環境基準が未達成の測定局があり、成分分析結果をはじめとする発生源や汚染メカニズムに関する知見の蓄積に努める必要がある。当研究所では、大阪府からの依頼を受け、PM_{2.5}に含まれる成分濃度の地域特性やPM_{2.5}高濃度原因、発生源の寄与割合を明らかにし、PM_{2.5}削減対策の方向性を検討するため、大気汚染の常時監視の一環としてPM_{2.5}に含まれる成分の分析を実施している。

(2) 調査内容

調査は、「微小粒子状物質(PM_{2.5})の成分分析ガイドライン(平成23年7月、環境省)」及び「大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定マニュアル(平成24年4月(平成25年6月一部改訂、平成26年7月一部追加、平成28年4月一部改訂)、環境省)」に準拠して実施した。

① 測定地点

平成29年度は、泉大津市役所及び藤井寺市役所の一般局2地点で試料を捕集した(図1、表1)。

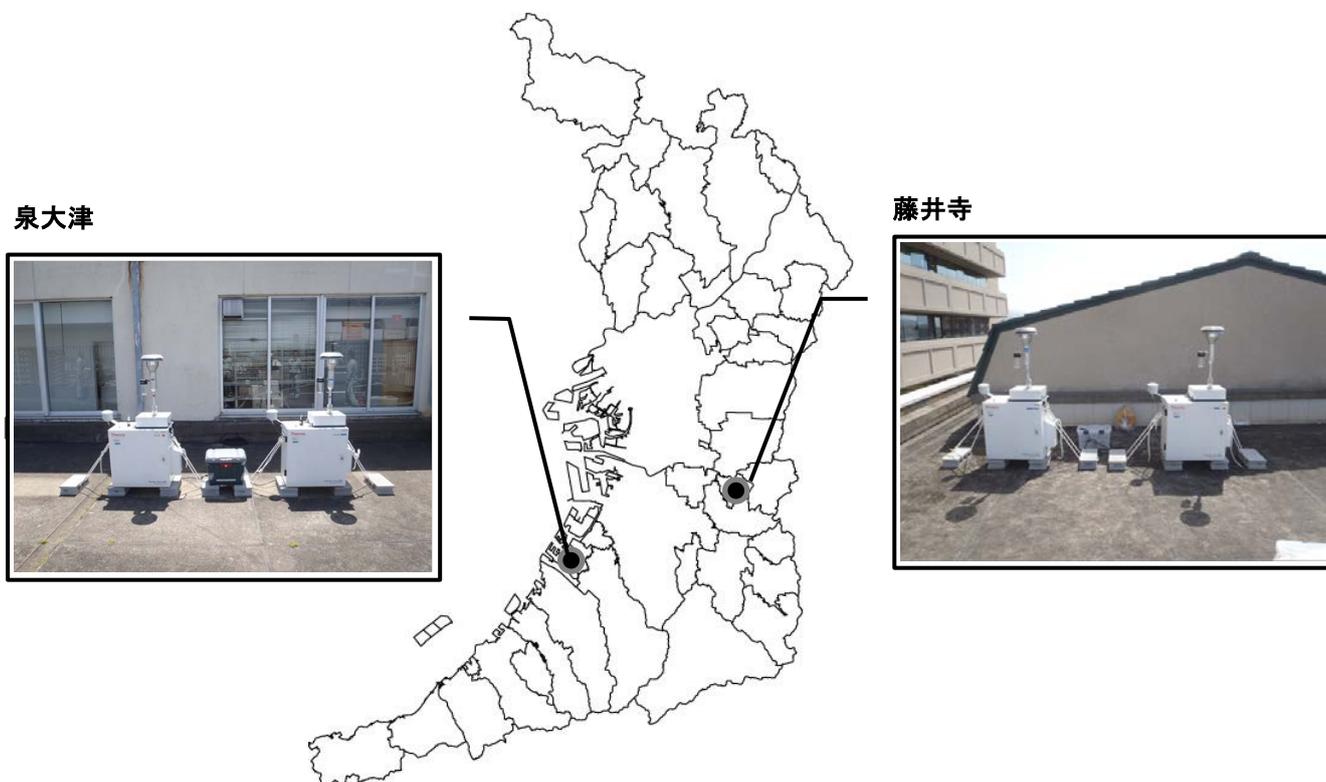


図1 試料採取地点(広域)

表 1 測定地点

局種別	地点	所在地	地形	周辺状況
一般環境 大気 測定局	泉大津市役所 (以下、「泉大津」と記す。)	泉大津市東雲町 9-12	海沿いの平地	近傍に目立った固定発生源はないが、北西から北の方向 1 km 付近に堺泉北臨海工業地域が広がる。
	藤井寺市役所 (以下、「藤井寺」と記す。)	藤井寺市岡 1-1-1	内陸部の丘陵・台地	測定局周辺は商業施設や住宅地が広がり、近隣に目立った固定発生源はない。

なお、府域における詳細な解析を行うため、今回調査を行った地点以外に政令市（大阪市、堺市、豊中市、吹田市、東大阪市、高槻市及び八尾市）の調査結果もあわせて、PM_{2.5}に含まれる成分濃度の特徴やPM_{2.5}質量濃度が高くなった原因についてとりまとめた。

② 試料捕集

試料捕集は、季節ごとに 14 日間実施した（表 2）。

捕集装置は 1 地点につき 2 台設置した。1 台にはテフロンろ紙を、もう 1 台には石英繊維ろ紙を装着し、大気を 23 時間（10 時から翌日 9 時）連続吸引して PM_{2.5}を捕集した。捕集後にろ紙は自動で交換され、装置内で保管された。ろ紙の充填及び捕集後のろ紙の回収は試料捕集期間中の月・水・金曜日に大阪府の委託業者が行った。

表 2 測定期間（平成 29 年度）

	本測定	二重測定	試料捕集回数
春季	平成 29 年 5 月 10 日(水) ～ 5 月 24 日(水)	平成 29 年 5 月 9 日(火) ～ 5 月 10 日(水)	1 日 (23時間) × 15 回 (含二重測定) × 4 季節
夏季	平成 29 年 7 月 20 日(木) ～ 8 月 3 日(木)	平成 29 年 7 月 19 日(水) ～ 7 月 20 日(木)	
秋季	平成 29 年 10 月 19 日(木) ～ 11 月 2 日(木)	平成 29 年 10 月 18 日(水) ～ 10 月 19 日(木)	
冬季	平成 30 年 1 月 18 日(木) ～ 2 月 1 日(木)	平成 30 年 1 月 17 日(水) ～ 1 月 18 日(木)	

③ 測定項目

a PM_{2.5} 質量濃度

b イオン成分 (8 項目)

塩化物イオン(Cl⁻)、硝酸イオン(NO₃⁻)、硫酸イオン(SO₄²⁻)、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⁺)、カルシウムイオン(Ca²⁺)

c 無機元素成分 (30 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)、セシウム(Cs)、バリウム(Ba)、ランタン(La)、セリウム(Ge)、サマリウム(Sm)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、タンゲステン(W)、鉛(Pb)及びトリウム(Th)

※微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分分析ガイドライン (平成 23 年 7 月、環境省) の実施推奨項目のうち、ケイ素(Si)は分析していない。

d 炭素成分 (3 項目)

有機炭素(OC)、元素状炭素(EC)

e 多環芳香族炭化水素類 (11 項目、秋季と冬季のみ測定)

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

f その他の成分 (5 項目)

水溶性有機炭素(WSOC)、マロン酸、リンゴ酸、コハク酸、シュウ酸、レボグルコサン

なお、「c 無機元素成分」の Cd、「e 多環芳香族炭化水素類」及び「f その他の成分」は、成分分析ガイドラインに掲げた以外の成分である。

テフロンろ紙は「a PM_{2.5} 質量濃度」及び「c 無機元素成分」、石英繊維ろ紙は「b イオン成分」、「d 炭素成分」、「e 多環芳香族炭化水素類」及び「f その他の成分」の分析に使用した。

④ 大阪府域の測定地点及び試料捕集期間

政令市実施分も含めた大阪府域の測定地点は、一般局 7 地点、自排局 5 地点の合計 12 地点であった (図 2、表 3)。各地点における試料捕集の詳細は表 3 にまとめた。

表 3 大阪府域の測定地点及び試料捕集期間

所管	区分	No	測定地点	略称	試料捕集				時間	
					期間					
					春季	夏季	秋季	冬季		
大阪府	一般	1	泉大津市役所	泉大津	平成29年5月10日 ～5月24日	平成29年7月20日 ～8月3日	平成29年10月19日 ～11月2日	平成29年1月18日 ～2月1日	10時～翌日9時 (泉大津5月16日は 10時5分～翌日9時5分、 藤井寺5月18日は 10時5分～翌日9時5分、 堺(自排)5月23日は 11時～翌日10時)	
		2	藤井寺市役所	藤井寺						
大阪市	一般	3	聖賢小学校	大阪市						
	自排	4	出来島小学校	大阪市(自排)						
堺市	自排	5	美原丹上	堺						
豊中市	一般	6	豊中市千成	豊中						
吹田市	一般	7	吹田北消防署	吹田						
	自排	8	吹田簡易裁判所	吹田(自排)						
東大阪市	自排	9	東大阪市環境衛生検査センター	東大阪(自排)						
高槻市	一般	10	庄所	高槻						平成29年8月24日 ～9月7日
	自排	11	高槻市役所	高槻(自排)						平成29年7月20日 ～8月3日
八尾市	一般	12	八尾保健所	八尾						平成29年1月18日 ～2月1日

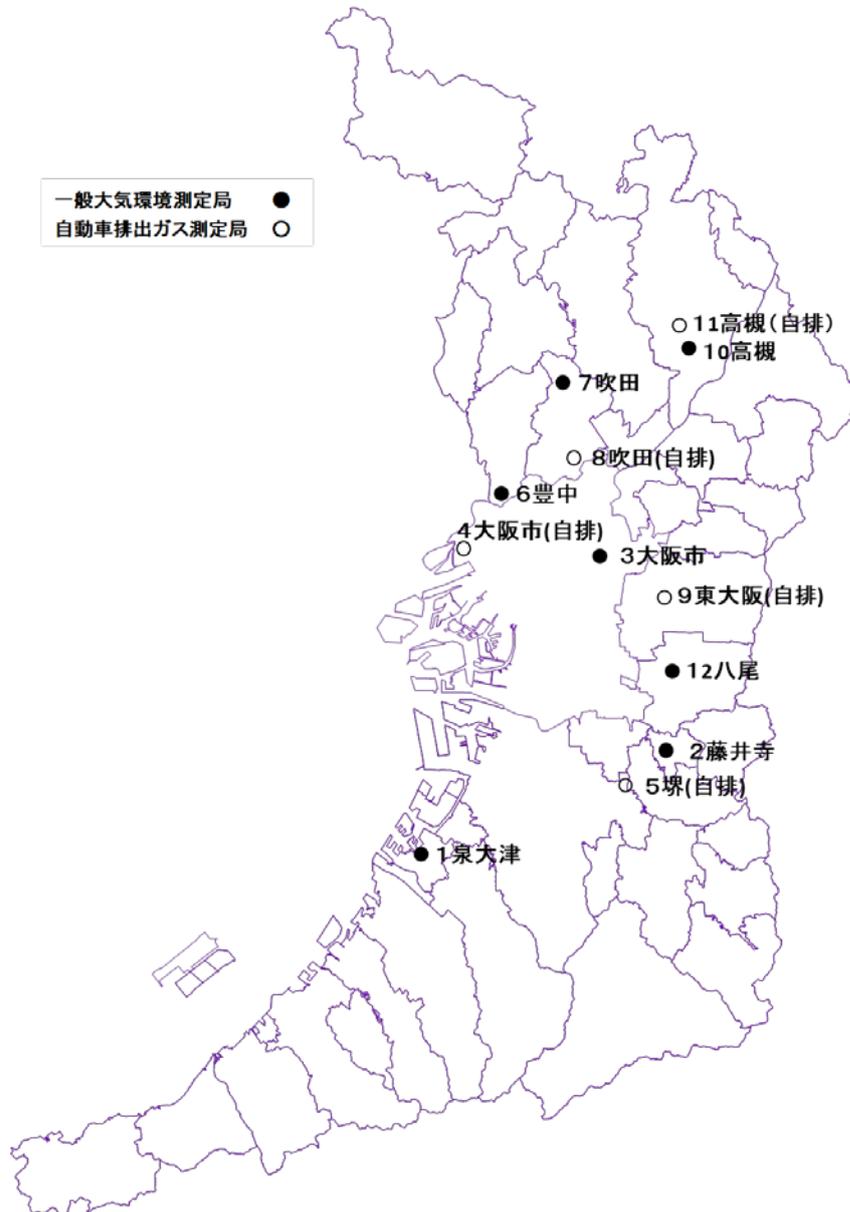


図 2 測定地点位置図

2. 試料捕集方法及び分析方法

(1) 試料捕集方法

大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアルに従い、米国の標準測定法 (FRM) に準拠した PM_{2.5} ローボリウムエアサンプラ (表 4(1)) を 1 地点につき 2 台、PM_{2.5} 自動測定機の近傍に設置した (図 3)。それぞれのサンプラにテフロンろ紙もしくは石英繊維ろ紙 (表 4(2)) をセットし、毎分 16.7 L の流量で 23 時間 (10 時から翌日 9 時) 大気を吸引し、各季節 14 日間 (二重測定を含めると 15 日間) 連続で PM_{2.5} を捕集した。ろ紙はサンプラにより自動的に交換された。

石英繊維ろ紙は、炭素成分のブランク値 (有機物の吸着による) を低減するために、試料捕集前に 350°C で 1 時間加熱処理後、試料捕集まで -4°C 以下の冷凍庫で保管されたものを使用した。テフロンろ紙は、ひょう量後、試料捕集までの間、気温 21.5 ± 1.5°C の恒温室で保管されたものを使用した。試料捕集後のろ紙は、分析に供するまでの間、-4°C 以下の冷凍庫で保管された。



泉大津
自動測定機の吸引口高さ 28 m (地上から)
自動測定機と試料捕集装置の吸引口高さの差 1 m



藤井寺
自動測定機の吸引口高さ 9 m (地上から)
自動測定機と試料捕集装置の吸引口高さの差 0 m

図 3 試料捕集状況

表 4 (1) 試料捕集装置の仕様

項目	内容
機種	サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 PM _{2.5} シーケンシャルサンプラーModel2025plus
分粒特性	10 μm を 50%カット後 2.5 μm を 50%カット
吸引流量	16.7 L/min 流量制御機能付
使用フィルタサイズ	φ47 mm
外気温・気圧・フィルタ部温度	測定及び記録機能付
フィルタ温度制御機能	フィルタ部温度上昇抑制用換気機能付
周囲温度	-40~50°C (-20°C以下は保温が必要)
電源	Model2025plus : AC120V、3A (昇圧トランス使用)
本体サイズ	Model2025plus : 約 W640×D402×H673mm (突起部分を除く) 約 46kg

表 4 (2) ろ紙の仕様

テフロンろ紙	メーカー、型番	WHATMAN 社製 7592-104
	ろ紙の材質	PTFE
	ろ紙の厚さ	40±10 μm
	ろ紙の直径	46.2±0.25 mm
	ろ紙の孔径	最大 2 μm
	サポートリングの材質	ポリプロピレン
	サポートリングの総厚	0.365±0.055 mm
	サポートリングの幅	3.68±0.51 mm
	粒子保持能 (0.3 μm)	最小 99.7%
	圧損 (0.3 μm) @16.7L/min	最大 30 cmH ₂ O
石英繊維ろ紙	メーカー、型番	PALLFLEX 社製 Model 2500QAT-UP
	ろ紙の材質	純石英
	ろ紙の厚さ	432 μm
	ろ紙の直径	48 mm
	ろ紙の重量 (標準値)	5.8 mg/cm ²
	粒子保持能 (0.3 μm)	99.9%

(2) 分析方法

① PM_{2.5}質量濃度

テフロンろ紙を気温 21.5±1.5℃、相対湿度 35±5%の条件下で恒量し、試料の捕集前後に電子天秤（ザルトリウス社製 MSA2.75-000-DF）で1μg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より大気中のPM_{2.5}質量濃度（μg/m³）を算出した。なお、濃度表示は小数点以下第2位を四捨五入し小数第1位の値までとした。

② 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（2分の1）から炭素成分分析用に直径8mmのポンチで2枚くり抜いた残りのろ紙をポリプロピレン製の容器に入れ、超純水15mLを加え、20分間超音波抽出を行った。容器内の溶液をディスポーザブルフィルター（アドバンテック社製 DISMIC®-25HP、孔径0.2μm）でろ過後、ろ液をイオンクロマトグラフ（Thermo社製 DIONEX ICS-2100（陰イオン）、DIONEX ICS-1600（陽イオン））法による測定に供した。測定条件を表5に示す。ろ紙の有効捕集面積を11.86cm²として、定量結果と採気量とによりイオン成分の大気中濃度（μg/m³）を算出した。なお、濃度表示は四捨五入により有効数字2桁とした（以下の項目も同じ）。

表5 (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 AS19
ガードカラム	IonPac AG19
オートサプレッサー	ASRS-500 4 mm
溶離液	水酸化カリウム溶液 9 mM→20 mM（グラジエント）
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5 (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
オートサプレッサー	CSRS-500 4 mm
溶離液	30mM メタンスルホン酸水溶液
流量	1.0 mL/min
サンプル量	25 μL
検出器	電気伝導度検出器

③ 無機元素

無機元素は、マイクロウェーブ分解装置（アントンパール社製、MultiwavePro）を用いて分解後、分解液中の無機元素濃度を誘導結合プラズマ質量分析法（ICP/MS法）で定量した（表6）。分解にはサポートリングを除去したフィルター1/2枚を使用した。ろ紙1/2枚をフッ化水素酸2 mL、硝酸5 mL及び過酸化水素水(30%)1 mLとともに専用の分解容器に入れて密栓し、マイクロウェーブ分解装置で約55分間分解処理した。その後、濃縮装置を用いて分解液を0.5 ml程度まで濃縮すると同時にフッ化水素酸を除去した。濃縮液をポリプロピレン製のメタルフリータイプ遠沈管に移し、硝酸(2+98)を加えて10 mLに定容したものをICP/MS法による測定に供した。定量結果と採気量から大気中濃度（ng/m³）を算出した。

表6 ICP/MS法による無機元素の測定条件

機種	Agilent Technologies 社製 7700x
RF周波数	27.18 MHz
RF出力	1.55 kW
キャリアガス(Ar)流量	1.09 L/min
コリジョンガス(He)流量	4.3 mL/min
リアクションガス(H ₂)流量	6.0 mL/min
プラズマガス(Ar)流量	14.99 L/min
サンプルリング深さ	8.0 mm
測定元素(質量数)	Na (23)、Al (27)、K (39)、Ca (44)、Sc (45)、Ti (47)、V (51)、Cr (52)、Mn (55)、Fe (56)、Co (59)、Ni (60)、Cu (63)、Zn (66)、As (75)、Se (78)、Rb (85)、Mo (95)、Cd (111)、Sb (121)、Cs (133)、Ba (137)、La (139)、Ce (140)、Sm (147)、Hf (178)、Ta (181)、W (182)及びPb (208)
内標準元素(質量数)	In(115)

④ 炭素成分

a 有機炭素(OC)及び元素状炭素(EC)

有機炭素及び元素状炭素は熱分離光学補正法を用いて定量した。試料捕集した石英繊維ろ紙を直径8 mm（面積0.531 cm²）のポンチでくり抜き、熱分離・光学補正式炭素分析計（DRI社製 Carbon Analyzer 2001A）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°CまではHeガス雰囲気気下で発生する炭素を有機炭素（OC1、OC2、OC3、OC4）、550°CからはHe/O₂(2%)ガス雰囲気気下で試料から発生する炭素を元素状炭素（EC1、EC2、EC3）として、発生した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。

Heガス雰囲気気下では、加熱による有機物の炭化が起るため、有機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°C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熱分解有機炭素（OCpyro）として、有機炭素の炭化物と同等であるとして補正した（式1、2）。測定条件を表7に示す。

ろ紙の有効捕集面積を11.86 cm²として、定量結果と採気量より大気中濃度（μg/m³）を算出した。OC、ECは、式(1)により各フラクション値（OC1~OC4、EC1~EC3）から算出した。各フラクション値が

検出下限値未満の場合は、ゼロとして OC、EC の濃度を算出した。

$$OC = OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + OC_{pyro} \dots \dots \dots (式 1)$$

$$EC = EC1 + EC2 + EC3 - OC_{pyro} \dots \dots \dots (式 2)$$

表 7 有機炭素及び元素状炭素の測定条件

試料分析炉	OC		EC	
	温度 (°C)	OC1:120, OC2:250, OC3:450, OC4:550	EC1:550, EC2:700 EC3:800	
	雰囲気	He	He (98%), O ₂ (2%)	
流速	He-1 : 40 mL/min He-2 : 10 mL/min He-3 : 50 mL/min 10%O ₂ /He : 10 mL/min Air : 350 mL/min H ₂ : 35 mL/min 5%CH ₄ /He : 2-5 mL/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)			

b 水溶性有機炭素 (WSOC)

水溶性有機炭素は、燃焼酸化非分散赤外線吸収方式 TOC 分析法で定量した。イオン成分分析用に抽出操作を行った (②参照) ろ液の残りを燃焼酸化非分散赤外線吸収方式 TOC 計 (島津製作所製 TOC-L) に導入し、塩酸を添加して無機炭素を炭酸ガスとして除去した後、不揮発性有機炭素 (Non-Purgeable Organic Carbon; NPOC 法) を定量した。TOC 計の燃料炉温度は 680°C、キャリアーガスは空気 (> 99.999 vol.%) である。ろ紙の有効捕集面積を 11.86cm² として、定量結果と採気量より大気中濃度 (μg/m³) を算出した。

⑤ 多環芳香族炭化水素類 (PAHs)

PAHs は、高速液体クロマトグラフ蛍光検出法 (HPLC 法) で定量した。試料捕集した石英繊維ろ紙 1/4 枚分を共栓付き遠心沈殿管 (10 mL) に入れ、ジクロロメタン 10 mL を加えて 30 分間超音波処理した。数分間静置後、遠心分離 (2000 rpm 5 分間) し、上澄み 7 mL を先細試験管 (10 mL) に分取し、分取液を窒素気流中で抽出液を 0.1 mL まで濃縮した。濃縮液にメタノールを加えて 1 mL に定容し、5 分間超音波処理した。これを HPLC 法用の試料とした。HPLC 法による PAHs の測定条件を表 8 に示す。HPLC による定量結果と採気量から大気中濃度 (ng/m³) を算出した。

表 8 PAHs の測定条件

機種	Agilent Technologies 社製 1260 シリーズ	
カラム	ジーエルサイエンス社製 Inertsil ODS-P (3 μm, 4.6 mmID × 250 mm)	
カラム温度	40 °C	
移動相	メタノール/水	
流速	1.0 mL/min	
検出器	蛍光検出器	
検出波長	(A) FLU、BkF、BaP、BghiP	励起 230 nm、蛍光 420 nm
	(B) BbF	励起 230 nm、蛍光 430 nm
	(C) BjF、IcdP	励起 230 nm、蛍光 500 nm
	(D) PYR	励起 230 nm、蛍光 380 nm
	(E) BaA、CHR、BeP、DBahA	励起 230 nm、蛍光 400 nm

⑥ その他の成分

a レボグルコサン

レボグルコサンは、イオンクロマトグラフ質量分析法 (IC/MS 法) ※で定量した。②でイオン成分分析用に抽出操作を行ったろ液に内標準物質を添加した後、液体クロマトグラフ (Waters 社製 2695 separation module) に導入し、カラム・サプレッサーの溶出液にメタノールを 0.075 mL/min で添加して、質量分析計 (Waters 社製 Xevo™ TQMS) に導入し定量した。測定条件を表 9 に示す。

ろ紙の有効捕集面積を 11.86cm² として、定量結果と採気量とにより大気中濃度 (μg/m³) を算出した。

表 9 レボグルコサンの測定条件

IC 部	分離カラム	CarboPac PA1 (Dionex 社製、2 × 250 mm)
	オートサプレッサー	ASRS-300 (Dionex 社製、2 mm)
	溶離液	水酸化ナトリウム 溶液 (0.5~200 mM グラジエント)
	流量	0.25 mL/min
	サンプル量	5-10 μL
MS 部	イオン化法	ESI (+)
	検出モード	SIM
	定量物質及び質量数	レボグルコサンのナトリウムイオン付加分子 ([M+Na] ⁺) m/z = 185.1
	内標準物質	¹³ C ₆ -レボグルコサン

※分析方法の詳細は文献 (D. Asakawa et al., Atmospheric Environment, 122, 183-187, 2015) による。

b マロン酸、リンゴ酸、コハク酸、シュウ酸

前述のイオン成分 (陰イオン) と同様にイオンクロマトグラフ法で定量した。

⑦ 検出下限値及び定量下限値

a 装置検出下限値、装置定量下限値

検量線作成時の最低濃度（装置定量下限付近）の標準溶液について、所定の操作により測定を行い、得られた測定値を濃度の算出式により大気濃度に換算した。5回以上測定して、その標準偏差（ s_i ）を算出し、その3倍を装置検出下限値、10倍を装置定量下限値とした。

$$\text{装置検出下限値} = 3s_i \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)}$$

$$\text{装置定量下限値} = 10s_i \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)}$$

b 方法検出下限、方法定量下限

5試料以上の操作ブランク試料について所定の操作により測定を行い、得られた測定値を濃度の算出式により大気濃度に換算した。その標準偏差（ s_m ）を算出し、その3倍を方法検出下限値、10倍を方法定量下限値とした。

$$\text{方法検出下限値} = 3s_m \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)}$$

$$\text{方法定量下限値} = 10s_m \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)}$$

c 検出下限、定量下限

a及びbで得られた下限値をそれぞれ比較し、大きい方を検出下限値、定量下限値とした。

なお、測定結果が検出下限値未満である場合は、炭素成分の各フラクション値はゼロ、その他は、検出下限値の1/2の値を用いた。