

短報

## 大気中の炭素成分(EC、OC)の挙動及び他成分との関係

### — 日毎のデータ解析 —

藤川和浩、山本重一、田上四郎、力 寿雄、大石興弘、岩本眞二

浮遊粒子状物質(SPM)は、黄砂、煙霧時に高濃度が観測され、また光化学オキシダント(Ox)の高濃度時にも高くなる傾向がある。SPM、特に粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の微小粒子(PM<sub>2.5</sub>)は、健康影響が大きいために指摘されており<sup>1)</sup>、この中には、二次生成粒子とともに炭素成分(元素状炭素及び有機炭素)が含まれている。そこで、これらの炭素成分と地域汚染である自動車排出ガスあるいは黄砂・煙霧等の越境大気汚染との関係を検討するため、太宰府市にある福岡県保健環境研究所の屋上において、2007年の1月から12月までの1年間、浮遊粉じんを捕集し、元素状炭素(EC)と有機炭素(OC)濃度を分析した。その結果、EC、OCの年間平均値は、それぞれ $2.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $3.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、ECは冬季に高く、OCは春季に高い傾向が見られた。年間を通して、ECよりもOCが多く、OC/EC比は年平均1.35で春季に最も高かった。また、黄砂、煙霧及びOx高濃度日には、EC、OCが年間平均値よりも高い値であったが、EC/SPM比、OC/SPM比は共に年間平均値より小さく、黄砂、煙霧に伴う炭素成分の越境汚染の影響は小さいと考えられた。ただ、Ox高濃度日には、OC/EC比が大きく、二次生成OCの寄与があることが示唆された。また、同地点の常時監視測定局で測定した大気汚染物質との相関は、EC-NO<sub>x</sub>間、OC-SPM間の成分間で高い相関( $r=0.6$ 以上)があり、平日は休日に比べ、ECで4割、OCで2割高いことから、特にECにおいては自動車排出ガスとの関連が認められた。

[ キーワード : 元素状炭素(EC)、有機炭素(OC)、粒子状成分、季節変化 ]

#### 1 はじめに

大気中に浮遊する粒子状物質、特に粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の微小粒子(PM<sub>2.5</sub>)による大気汚染が問題となっており、呼吸器や循環器などの人体への影響が懸念されている。環境大気中のエアロゾルにはさまざまな物質が含まれているが、炭素成分はその主要な成分で、ガス状成分と異なり、成分が多種にわたり、その組成も均一ではなく、特に季節に応じてかなりの違いがあると考えられる。その炭素成分は、元素状炭素(EC)と有機炭素(OC)とに分類され、ECは、炭化水素が高温で不完全燃焼する際などに生成し、主にボイラーや自動車などでの化石燃料の燃焼によって排出される。一方、OCは、有機物に含まれる炭素を指し、数百種類以上あることが知られており、未把握のものも多数あると考えられている。OCの由来は様々で、発生源から直接排出される一次生成粒子だけでなく、大気中での光化学反応などにより、気体の揮発性有機化合物(VOC)が凝縮して粒子化して、元々浮遊している粒子に吸着してできる二次

生成粒子もある。炭素成分(EC+OC)は、福岡市<sup>2)</sup>、奈良市<sup>3)</sup>でSPMの25%前後を占め、広島市<sup>4)</sup>では道路沿道においてPM<sub>2.5</sub>の約4割を占め、そのうち約6割がEC、約4割がOCであることが報告されている。福岡県でも幹線道路近傍でECの高い結果が得られており、炭素成分調査の多くが自動車排出ガスとの関係を指摘している<sup>5)</sup>。

最近、SPMは黄砂、煙霧時に高濃度が観測され、また光化学オキシダント(Ox)時にも高くなる傾向が見られている。このような現象には越境汚染が懸念されているが、高濃度現象時の炭素成分の挙動についてはほとんど検討されていない。

そこで、SPM中のEC、OCについて、1年間日毎調査を行い、EC、OC濃度の季節変化、他成分との関係を調べるとともに、黄砂・煙霧等の越境大気汚染及び自動車排出ガスとの関係について検討した。

#### 2 方法

調査地点は、福岡県太宰府市の福岡県保健環境研

究所である。当所は、福岡市の中心部から南東約17kmにあり、近傍に大規模なばい煙発生施設はなく、西側220mに九州自動車道、西側570mに県道31号線、東側430mに国道3号線が走っている。九州自動車道の平日24時間交通量は90700台、国道3号線は59500台、県道31号線は33900台である(平成17年度道路交通センサス<sup>6)</sup>)。大気中の粒子状物質の捕集は、当研究所の屋上(測定場所15m)において、2007年の1年間(1月～12月)、粒径カットなしのニール式ローボリュームエアサンプラーで、石英繊維フィルター(東京ダイレック製 PALLFLEX Membrane Filter)を用いて、20L/minで24時間毎(9:00交換)に粒子状成分を捕集した。採取後の試料はペトリケースに入れ保存した。分析方法は、元素分析装置(ヤナコ製 CHN コーダー MT-5)を用い、以下のように EC 及び OC を測定した。セラミックボートを950℃で空焼きし炭素成分を除去した後、吸引捕集した石英フィルター試料を入れ、燃焼炉600℃、He 気流中で燃焼して求めた炭素濃度を OC とし、OC を測定した後の同じ試料を用いて、燃焼炉950℃、He-O<sub>2</sub>気流中で燃焼して求めた炭素濃度を EC とし、これらを合計したものを総炭素濃度(TC)とした。また、同じ石英フィルター試料を用いて粒子中の硫酸イオンをイオンクロマトグラフ法で分析し、大気汚染物質は、一般大気常時監視太宰府局(研究所敷地内)の測定データを用いた。黄砂及び煙霧の判断や雨は、福岡管区気象台の気象月報を参考にした。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 炭素成分(EC、OC)濃度の季節変化

炭素成分濃度の季節毎及び年間平均値を表1に、EC、OC及び硫酸イオン濃度の経月変化を図1に示した。

表1 2007年の炭素量の測定結果

区分		春(3~5)	夏(6~8)	秋(9~11)	冬(12~2)	全体平均
EC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	平均値	2.6	1.9	2.6	3.0	2.5
	最大値	6.3	4.0	6.6	6.5	5.8
	最小値	0.4	0.2	0.5	0.2	0.3
	標準偏差	1.3	0.9	1.2	1.4	1.2
OC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	平均値	3.8	2.8	3.3	3.6	3.4
	最大値	8.2	5.9	7.7	6.4	7.1
	最小値	1.3	1.4	1.6	1.1	1.4
	標準偏差	1.4	1.0	1.0	1.2	1.1
TC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	平均値	6.4	4.8	5.9	6.5	5.9
	最大値	14.0	9.0	13.1	11.9	12.0
	最小値	2.1	1.9	2.2	1.4	1.9
	標準偏差	2.6	1.7	2.0	2.5	2.2

春季を3～5月、夏季を6～8月、秋季を9～11月、冬季を12～2月とした。年間の平均値では、EC  $2.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ (最大値 $6.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、OC  $3.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ (最大値 $8.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、TC  $5.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ (最大値 $14.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ )であった。

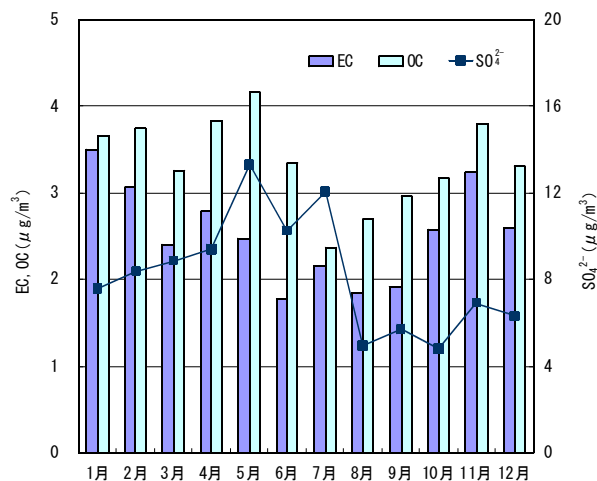


図1 EC、OC及び硫酸イオン濃度の経月変化

ECは冬季に最も高く、最大値も秋季、冬季に高い濃度であった。冬季は暖房等の化石燃料の使用が増加するとともに、逆転層といわれる大気層が出来やすく、大気対流が抑えられて安定化することにより濃度が高くなることが考えられる。これに対し、OCは平均値、最大値ともに春季に最も高く、ECとの違いが見られた。硫酸イオン濃度は、煙霧時、またOx高濃度時に高い傾向が見られているが、5月～7月に高く、ECよりOCと類似した変化を示した。

次にTC濃度及びOC/EC比を図2に示した。

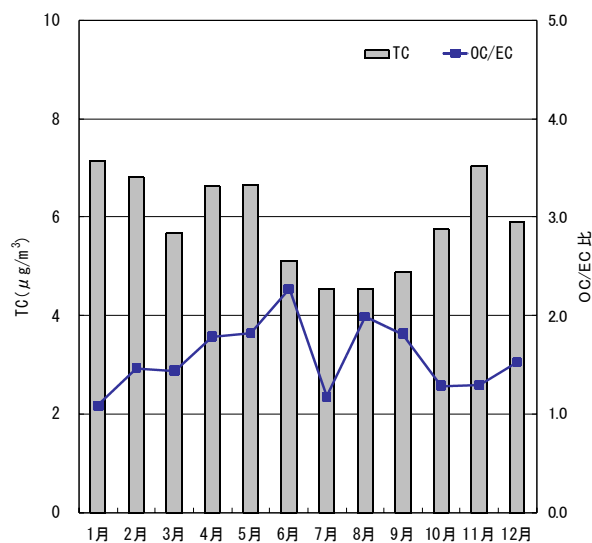


図2 TC及びOC/EC比の経月変化

TC も冬季から春季に高い濃度であった。年間を通じて、EC よりも OC が多く存在し、OC/EC 比の年平均値は1.35であり、春季や夏季には1.48と高い傾向を示し、特に4～6月、8、9月のOC/EC比は2前後とECに比べOCが多く存在した。このことからOC濃度の上昇には春季及び夏季の光化学反応により生成した有機性の二次生成粒子が関与している可能性が考えられた。

### 3. 2 煙霧、黄砂、Ox 高濃度時の炭素成分濃度

黄砂、煙霧、Ox 高濃度時の炭素成分濃度及び SPM との関係を表2に示した。

表2 煙霧、黄砂、Ox 高濃度時の炭素量と SPM

(日数)	EC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	OC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	OC/EC	SPM ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	EC/SPM (%)	OC/SPM (%)
年間 (338)	2.50	3.36	1.35	24	10.6	14.3
煙霧 (37)	2.81	3.58	1.27	37	7.7	9.7
黄砂 (14)	3.25	4.74	1.46	53	6.1	8.9
雨 (110)	2.08	2.80	1.35	21	10.0	13.5
Ox>60ppb(10)	3.46	5.46	1.58	59	5.9	9.3

北部九州では黄砂、煙霧、Ox の越境汚染の影響が大きいと言われている<sup>7)8)</sup>。このような現象時には他の汚染物質も同時に移流してくることが予想され、炭素成分についても同様の可能性が考えられる。煙霧時のEC、OCの平均値は、ECで $2.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、OCで $3.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、黄砂時は、ECで $3.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、OCで $4.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、年平均値よりやや高い値であったが、EC/SPM、OC/SPM比は共に年間平均値より小さく、黄砂、煙霧時のSPMに対するEC及びOCの割合は小さいと考えられた。また、Oxの日平均60ppb以上の日もECとOCの両者の濃度がともに高くなったが、EC/SPM比、OC/SPM比は低い値であった。

このことから黄砂、煙霧及びOx高濃度日における炭素成分の越境汚染の影響は小さいと考えられた。しかし、Ox高濃度日の場合、年平均に比べOC/EC比は高い値であった。Oxの日平均60ppb以上の日は春季及び夏季で、光化学反応が高いことが考えられ、二次生成OCの寄与が高いことが示唆された。特に2007年はOx高濃度発生頻度が増えており、光化学活性の高い春夏季には二次生成有機エアロゾルのSPMに対する寄与が無視できないと思われる。

### 3. 3 大気汚染物質との関係

太宰府局で測定された大気汚染物質との相関係数(日毎のデータ)を表3に示した。

EC-NOx間、OC-SPM間の成分間で高い相関( $r=0.6$ 以上)があり、特にECは自動車排出ガスとの関連が認められた。

表3 大気汚染物質間の相関

	OC	EC	TC	SPM	Ox	NO	NO <sub>2</sub>	NOx
OC	1							
EC	0.77	1						
TC	0.94	0.94	1					
SPM	0.61	0.52	0.60	1				
Ox	0.18	-0.06	0.06	0.47	1			
NO	0.23	0.50	0.39	-0.14	-0.60	1		
NO <sub>2</sub>	0.41	0.65	0.57	0.08	-0.37	0.65	1	
NOx	0.33	0.62	0.51	-0.05	-0.55	0.94	0.88	1

また、大気汚染物質との経月変化を図3に示した。

この図からも明らかなように、ECは年間を通じてNOx(日毎のデータより相関係数 $r=0.62$ )と、春夏季はSPM(同 $r=0.57$ )と似た変化をしている。また、OCの秋冬季はNOx(同 $r=0.52$ )と、春夏季はOx(同 $r=0.49$ )と似た挙動を示した。このことからECの自動車排出ガスの影響、また二次生成のOCがSPMに寄与していることが認められた。

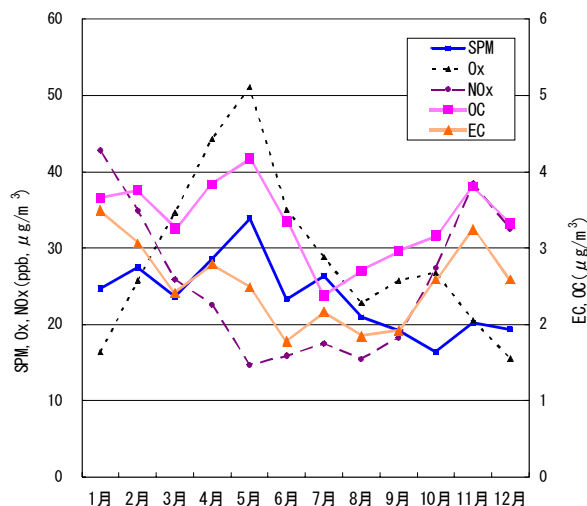


図3 大気汚染物質の経月変化

### 3. 4 平日及び休日の炭素成分濃度

平日と休日(土日祝祭日)のTC及びEC、OCの平日/休日比を図4に示した。交通量は平日と休日では異なり、それに伴う炭素成分濃度の変化を調べた。ほとんどの月で、平日TCよりも休日TCが少なく、

自動車台数の影響を反映していたと考えられる。OCの平日/休日比(OC比)とECの平日/休日比(EC比)は同様の経月変化を示しているが、EC比がOC比に比べて大きく顕著な差を示した。

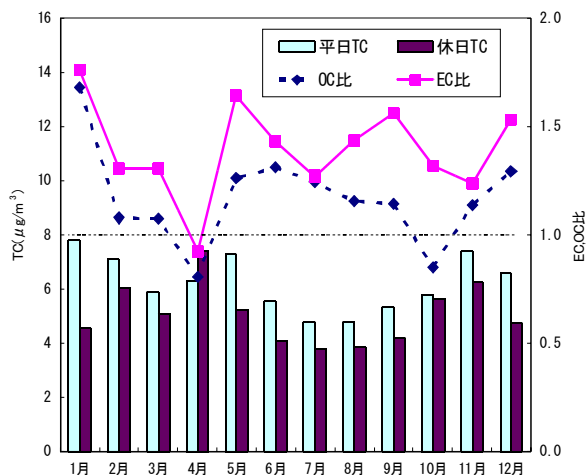


図4 平日と休日の炭素量

平日/休日のEC比、OC比の年平均値は、ECで1.4、OCで1.2と平日/休日比が高いことから、特にECは自動車排出ガスとの関連が認められた。この結果から、休日は、周辺道路の自動車交通量が減少するため、それに伴って減少していると考えられ、自動車由来ガスは、ECの方がOCに比べて自動車に由来していることが示唆された。

#### 4 まとめ

地域汚染である自動車排出ガスや越境汚染である黄砂・煙霧と大気中の粒子状の炭素成分との関係を検討するため、太宰府市において2007年の1月から12月までの毎日の炭素成分濃度を測定した。2007年の年間平均値は、ECで $2.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ (最大値 $6.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、OCで $3.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ (最大値 $8.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ )であり、年間を通して、ECよりもOCが多く存在し、ECは冬季に高く、OCは春季に高い結果であった。煙霧、黄砂日及びOx高濃度日は、ECやOCの両者共に濃度が高くなるが、SPM中のEC、OCの割合である、EC/SPMとOC/SPMは、年間平均値より小さく、越境汚染により移流するSPM中のEC、OCは少ないと考えられた。また、年間を通じて、ECよりもOCが多く、OC/EC比は春夏季に、またOx高濃度日に高いことから、春季、夏季は光化学反応による二次生成OCの

寄与あるいは移流の影響があることが推定された。更に、EC、OCと大気汚染物質との相関から、EC-NOx間、OC-SPM間で関連していることが示唆され、また、平日と休日のEC、OC濃度比較から、交通量に対応して休日より平日に濃度が高く、特にECにおいて自動車排出ガスの影響が大きいことが示唆され、ECは、地域汚染、特に自動車由来であることが認められた。2009年の10月からはディーゼル自動車の排出ガス規制が一段と強化され、ECの濃度は減少すると考えられるが、OCについては、Ox濃度が上昇傾向にあることから二次生成するOCの増加が予想され、今後も継続して調査する必要があると考えられる。

#### 文献

- 1) 岩井和郎：浮遊粒子状物質の健康影響に関する研究の動向 —環境大気対策の新しいTarget—、大気環境学会誌、32、323-330、1997
- 2) 渡邊政彦・古賀公泰・大江慎・篠塚正義・高原啓二・古川滝雄：福岡市における浮遊粒子状物質の動向について(第2報)、福岡市保健環境研究所年報、22、128-133、1997
- 3) 松本光弘・笠野光夫・斉藤和夫・富田晋：奈良市におけるエアロゾルの炭素成分の挙動、全国公害研会誌、14、173-177、1989
- 4) 後田俊直・調枝勝幸：広島市の道路沿道における大気微小粒子(PM<sub>2.5</sub>)の特性、広島県保健環境センター研究報告、10、47-52、2002
- 5) 濱村研吾・岩本眞二・宇都宮彬・大石興弘・下原孝章・久富啓次：福岡県内の幹線道路近傍の大気環境及び自動車の影響、福岡県保健環境研究所年報、27、49-53、2000
- 6) 福岡県：平成17年度道路交通センサス一般交通量調査(箇所別基本表)報告書、2005
- 7) I.Uno,E.-S.Jang,T.Shimohara,O.Oishi,A.Utsunomiya,S.Hatakeyama,K.Murano,Xiaoyan Tang and Yong Pro Kim:Wintertime Intermittent Transboundary Air Pollution over East Asia simulated by a Long-Range Transport Model, Global Environmental Research Vol. 4, No. 1, 3-12, 2000
- 8) 岩本眞二・大石興弘・田上四郎・力寿雄・山本重一：福岡県における光化学オキシダントの高濃度要因の分類、大気環境学会誌、43、173-179、2008

(英文要旨)

**The behavior of carbon compounds (EC,OC) in aerosols ,  
and its relationships with other compounds.  
— analysis of daily data —**

**Kazuhiro FUJIKAWA, Shigekazu YAMAMOTO, Shiro TAGAMI,  
Hisao CHIKARA, Okihiro OISHI and Shinji IWAMOTO**

*Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,  
Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan*

High concentrations of the suspended particulate matter (SPM) are often observed on the days with yellow sand, haze, and high photochemical oxidants (Ox). SPM, a particularly fine particle (PM<sub>2.5</sub>) with a particle size equal to or less than 2.5 $\mu$ m and includes a carbon component (elemental carbon and organic carbon), affects human health. Therefore, the elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) in SPM were investigated in samples collected on the roof of Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences in Dazaifu-city for one year between January and December 2007 to determine the influence of automobile exhaust gas, which is local pollution. The relation of local pollution to the transportation of air-borne particles from the continents, such as yellow sand, haze and Ox with these carbon component, was investigated. As a result, annual average concentration of EC and OC was 2.5 $\mu$ g/m<sup>3</sup> and 3.4 $\mu$ g/m<sup>3</sup> respectively, EC concentrations were high in winter, OC concentrations were high in spring. OC concentrations were higher than EC concentrations through the year, and the OC/EC ratio was 1.35 for the yearly average, and was the highest in spring. In addition, EC and OC showed higher concentrations than the annual mean on the days of yellow sand, haze and high Ox concentration, but the EC/SPM ratio and the OC/SPM ratio were less than the annual mean. Therefore, it was thought that the influence of particle transportation from the continent, such as yellow sand, haze and Ox, is small. Since OC/EC ratios rose on high Ox concentration days in spring and summer, it was suggested that secondary OC generated on these days. In addition, EC was related to automobile exhaust gas because the correlation coefficient between EC and NO<sub>x</sub> was more than 0.6, and EC and OC concentrations on weekdays were 40% and 20% higher than those on holidays, respectively.

[ Keywords ; Elemental carbon(EC), Organic carbon(OC), Particulate matter, Seasonal variations ]