

ノート

中国・瀋陽市における浮遊粉じん中の重金属濃度について(第1報)

塚田進, 松本寛¹⁾, 崔金山²⁾, 山内徹³⁾

Heavy Metal Concentrations in Suspended Particles at Shenyang, China (1st)

Susumu TSUKADA, Yutaka MATSUMOTO, Jinshan CUI and Tooru YAMAUCHI

中国・瀋陽市の大気中の有害な重金属濃度の実態を把握するため、ハイポリウムエアースンプラーを用いて地域別(工業地域, 住居地域, 幹線道路近傍, 郊外の4地域)に、平成12年9月~平成13年8月までの1カ年にわたり浮遊粉じんを採取し、その中に含まれる重金属成分の調査を行った。その結果、各地域の重金属濃度は高く、かつ工業地域>住居地域, 幹線道路近傍>郊外の順に多かった。また、これらの重金属濃度は秋季から冬季にかけて濃度が高かった(夏季に比べて2~30倍)。これは家庭用暖房として使用する低品位石炭の使用の増加や気象の影響によると考えられた。有害な金属の高濃度状況から、今後の汚染の進行が懸念された。

キーワード: 大気汚染, 中国・瀋陽市, 浮遊粉じん, 有害重金属

はじめに

中国・瀋陽市は遼寧省の省都であり、東北部最大の産業都市でもある。人口は600万人を超えており、上海、北京、天津について中国第4の都市である。最近の中国の経済発展は著しく重化学工業化に伴い、これら産業都市においては大気汚染が深刻になっているといわれている。¹⁾ 中国・瀋陽市の大気汚染の実態については、過去にスポット的に測定されたデータについて報告例があるが、年間を通じた報告はほとんどみられない。^{2), 3), 4)}

筆者らは文部科学省科学研究(国際学術研究(基礎研究B))「中国・瀋陽工業地区の大気中変異原活性のヒト発癌と継代毒性に対するリスク評価の研究」で現地調査を行う機会を得ることができ、この一環として、大気中の浮遊粉じんに含まれる有害な重金属調査を実施することができた。調査は、中国・瀋陽市で毎月同時に地域別(工業地域, 住居地域, 幹線道路近傍, 郊外の4地域)にハイ

ポリウムエアースンプラーで浮遊粉じんを採取しその中に含まれる重金属成分の調査を行った。

今回、平成12年9月~平成13年8月までの1カ年にわたり実施した結果について若干の知見を得たのでその概要について報告する。

調査概要及び測定方法

1. 調査概要

1.1 調査地点

調査地点は、表1のとおり瀋陽市の工業地域, 住居地域, 幹線道路近傍及び郊外の4地域で実施した。

表1 調査地点

地点・地域名	調査地点場所
A 工業地域	鉄西区公明街小学校
B 住居地域	瀋陽医学院
C 幹線道路近傍	瀋陽教育培訓交流中心
D 郊外	中仙食品有限公司

1)北海道環境科学研究センター, 2)瀋陽医学院, 3)三重大学医学部

1. 2 調査期間

平成12年9月から平成13年8月までの1ヵ年の測定結果を用いた。

2. 測定方法

浮遊粉じんは、ハイボリウムエアースンプラーを用いて4地点同時に、1回24時間、毎月の始めに連続する5日間の浮遊粉じんを採取し、得られた試料をその月の試料とした。ろ紙は石英繊維フィルターを使用し、重金属濃度は、圧力分解容器を用い硝酸、過酸化水素、フッ化水素酸を用いて分解後、ICP-MSで測定した。^{5), 6)}また、浮遊粉じん量は重量法によった。

2. 1 器具及び装置

採取装置 : ハイボリウムエアースンプラー
(紀本電子工業社製)

捕集ろ紙 : 石英繊維製ろ紙 (Palleflex 2500QAT)

分解装置 : 三愛科学製

ICP-MS : 横河製 ICP-MS 4500

結果及び考察

1. 重金属濃度と月別変化

表2に各地点別の平均重金属濃度と変動係数を示し、図1-1~図1-12に浮遊粉じん濃度(SP)とおもな重金属濃度の月別変化を示した。

表2 各地点の平均重金属濃度 (ng/m³)

地点	Ni	Cd	Mn	Cr	Be	V	Pb	Co	Cu	Zn	As	Se	Al	Fe	(SP)
A 工業地域	102	13.0	570	340	1.2	43	800	9.4	150	1700	85	10	10	12	440
	[0.77]	[0.52]	[0.41]	[0.99]	[0.50]	[0.49]	[0.38]	[0.47]	[0.27]	[0.41]	[1.0]	[0.42]	[0.40]	[0.24]	[0.31]
B 住居地域	35	7.0	250	72	0.91	35	380	6.9	130	830	41	7.6	9.4	7.4	350
	[0.64]	[0.56]	[0.35]	[0.62]	[0.68]	[0.72]	[0.42]	[0.67]	[0.68]	[0.48]	[0.66]	[0.62]	[0.72]	[0.69]	[0.39]
C 幹線道路 近傍	37	6.9	280	71	0.98	37	380	7.2	180	860	39	7.8	12	10	490
	[0.59]	[0.49]	[0.26]	[0.50]	[0.53]	[0.61]	[0.35]	[0.58]	[0.34]	[0.36]	[0.57]	[0.59]	[0.58]	[0.52]	[0.31]
D 郊外	17	8.0	180	27	0.57	19	240	3.7	77	540	22.0	6.5	7.3	6.7	350
	[0.35]	[0.56]	[0.38]	[0.38]	[0.46]	[0.52]	[0.22]	[0.43]	[0.30]	[0.34]	[0.47]	[0.45]	[0.37]	[0.46]	[0.51]

Al, Fe, SP: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ []は変動係数

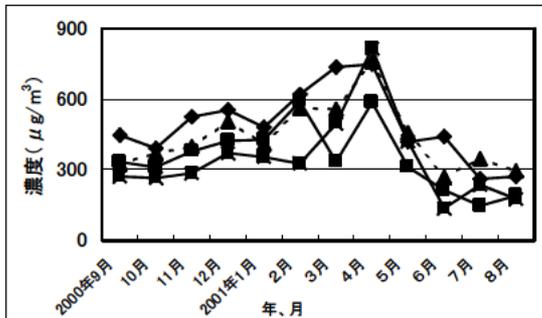


図 1-1 浮遊粉塵濃度の月別変化

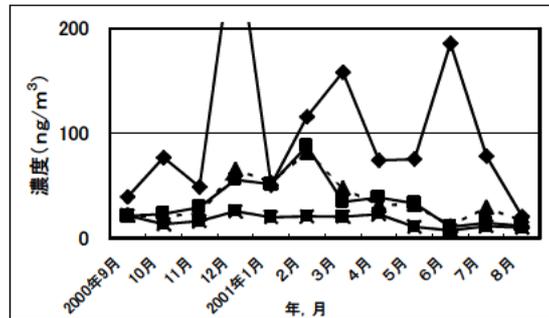


図 1-2 ニッケル濃度の月別変化

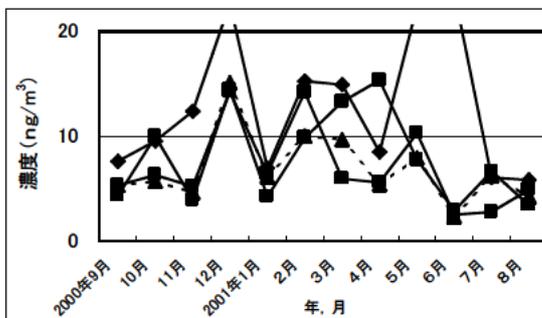


図 1-3 カドミウム濃度の月別変化

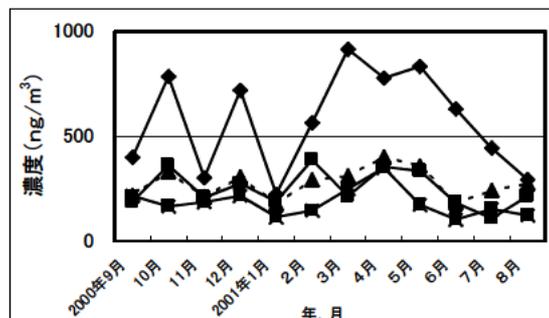


図 1-4 マンガン濃度の月別変化

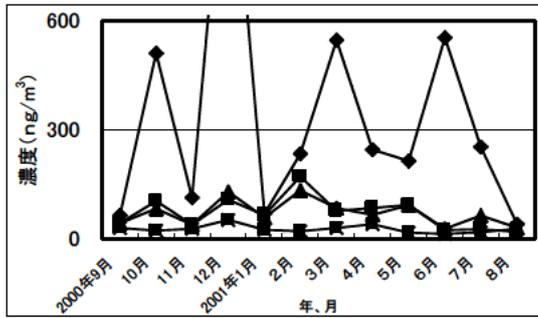


図 1-5 クロム濃度の月別変化

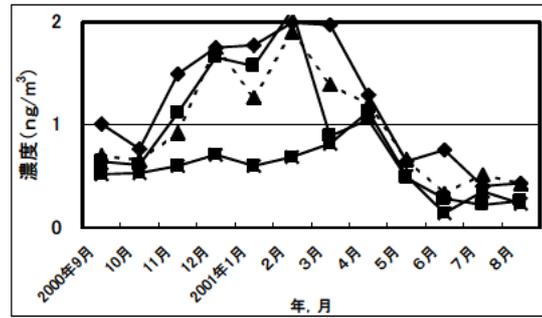


図 1-6 ベリリウム濃度の月別変化

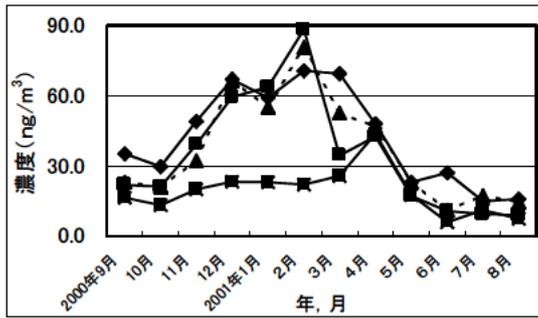


図 1-7 バナジウム濃度の月別変化

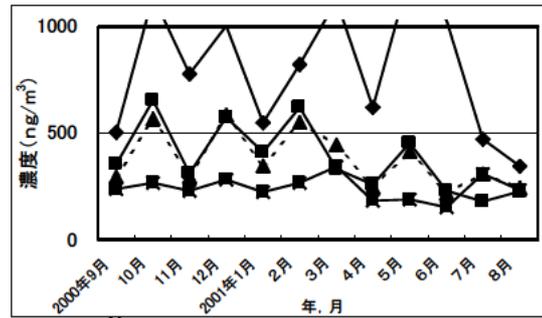


図 1-8 鉛濃度の月別変化

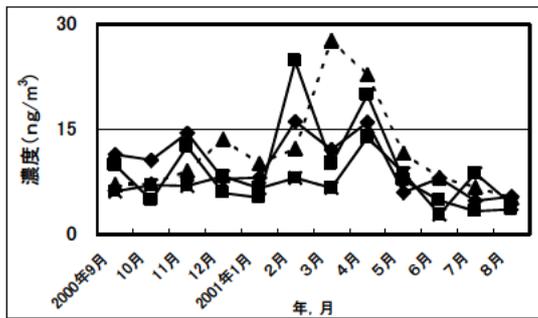


図 1-9 アルミニウム濃度の月別変化

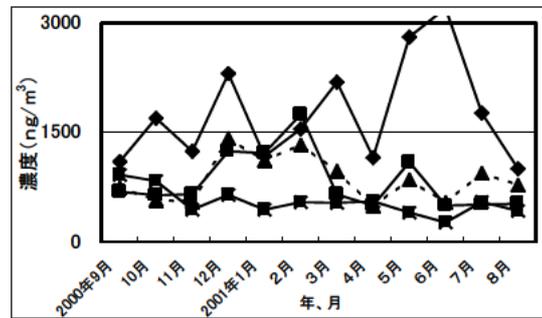


図 1-10 亜鉛濃度の月別変化

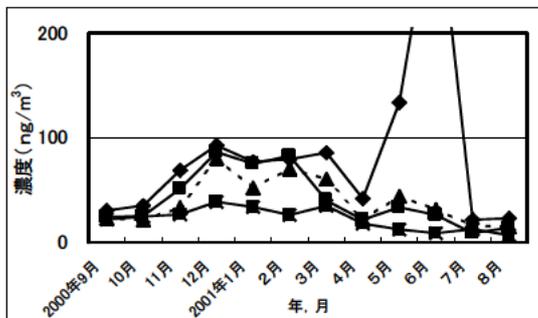


図 1-11 ヒ素濃度の月別変化

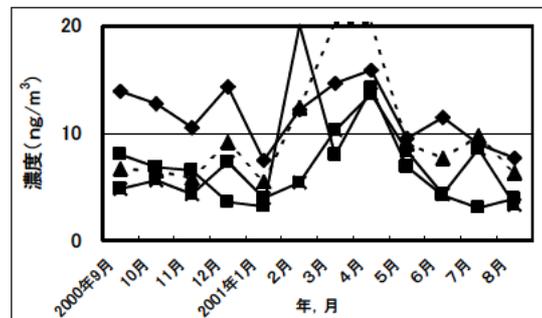


図 1-12 鉄濃度の月別変化

図 1 浮遊粉じん濃度 (SP)とおもな重金属濃度の月別変化

表2, 図1に示すとおり, 浮遊粉じん量 (SP)は、地域別にはきわだった変化はみられず各地域とも同程度であった。一方、金属においてはいずれの金属もきわめて高濃度であった。地域別では、工業地域>住居地域、幹線道路近傍>郊外の順に濃度が高かった。特に、Ni, Cd, Mn, Cr, Pb, Zn, Asなどの金属は、工業地域が他の地域よりも際立って高濃度であった。これらの金属類は、工業地域近傍から排出されていると考えられる。その他のBe, V, Co, Cuは、郊外に比べ工業地域、住居地域、幹線道路近傍の3地域で高濃度でかつ同程度の濃度であったことから、広範囲な都市域での発生源が考えられた。また、Al, Feは浮遊粉じん量と同様に地域別には大きな差がみられなかった。

図1-1~図1-12の月別変化から各地点とも同じ

挙動を示すことが多く、秋季から冬季にかけて濃度が高い値(夏季に比べ2~30倍)を示した。これは、日常エネルギー源として低品位の石炭を多く使用しているに加え、冬季には暖房用として石炭の使用量が増加することによることや気象の影響(秋季から冬季に発生する接地逆転層の出現による汚染物質の非拡散)によるものと考えられる。

2. 浮遊粉じん量と各金属の相関関係

表3-1に4地域全体、表3-2に工業地域、表3-3には郊外の粉じん量と各金属間の相関関係を示した。

表3-1 全地点の相関係数

(n=48)

	SP	Ni	Cd	Mn	Cr	Be	V	Pb	Co	Cu	Zn	As	Se	Al	Fe
SP	1.00														
Ni	0.46	1.00													
Cd	0.52	0.73	1.00												
Mn	0.57	0.72	0.64	1.00											
Cr	0.34	0.95	0.64	0.74	1.00										
Be	0.77	0.57	0.51	0.41	0.39	1.00									
V	0.76	0.57	0.48	0.38	0.38	0.99	1.00								
Pb	0.40	0.75	0.73	0.87	0.73	0.49	0.46	1.00							
Co	0.72	0.70	0.56	0.47	0.53	0.98	0.98	0.56	1.00						
Cu	0.31	0.47	0.38	0.32	0.38	0.52	0.53	0.44	0.57	1.00					
Zn	0.34	0.81	0.78	0.77	0.72	0.45	0.44	0.88	0.56	0.50	1.00				
As	0.28	0.65	0.72	0.48	0.50	0.37	0.36	0.64	0.45	0.39	0.81	1.00			
Se	0.51	0.64	0.61	0.34	0.47	0.85	0.83	0.50	0.86	0.52	0.54	0.50	1.00		
Al	0.73	0.19	0.22	0.28	0.08	0.61	0.62	0.16	0.55	0.10	0.11	0.12	0.33	1.00	
Fe	0.79	0.46	0.43	0.59	0.40	0.55	0.56	0.41	0.55	0.19	0.38	0.24	0.34	0.85	1.00

表3-2 工業地域の相関係数

(n=12)

	SP	Ni	Cd	Mn	Cr	Be	V	Pb	Co	Cu	Zn	As	Se	Al	Fe
SP	1.00														
Ni	0.34	1.00													
Cd	0.24	0.74	1.00												
Mn	0.48	0.51	0.54	1.00											
Cr	0.25	0.95	0.63	0.57	1.00										
Be	0.81	0.40	0.20	0.13	0.28	1.00									
V	0.82	0.46	0.22	0.18	0.35	0.99	1.00								
Pb	0.31	0.53	0.78	0.78	0.56	0.21	0.23	1.00							
Co	0.73	0.65	0.39	0.23	0.55	0.95	0.97	0.31	1.00						
Cu	0.28	0.88	0.79	0.54	0.84	0.32	0.36	0.64	0.56	1.00					
Zn	(0.00)	0.65	0.87	0.60	0.57	(0.11)	(0.09)	0.76	0.08	0.67	1.00				
As	0.05	0.47	0.75	0.23	0.30	(0.04)	(0.04)	0.48	0.07	0.44	0.80	1.00			
Se	0.71	0.67	0.40	0.20	0.53	0.89	0.90	0.26	0.94	0.44	0.16	0.22	1.00		
Al	0.78	(0.05)	(0.07)	0.16	(0.10)	0.64	0.62	0.08	0.49	0.02	(0.34)	(0.15)	0.39	1.00	
Fe	0.73	0.46	0.23	0.65	0.50	0.43	0.47	0.35	0.48	0.55	0.09	(0.01)	0.34	0.62	1.00

表3-3 郊外の相関係数

(n=12)

	SP	Ni	Cd	Mn	Cr	Be	V	Pb	Co	Cu	Zn	As	Se	Al	Fe
SP	1.00														
Ni	0.58	1.00													
Cd	0.75	0.62	1.00												
Mn	0.87	0.62	0.75	1.00											
Cr	0.50	0.77	0.62	0.64	1.00										
Be	0.91	0.81	0.80	0.85	0.61	1.00									
V	0.95	0.76	0.72	0.84	0.59	0.97	1.00								
Pb	(0.04)	0.33	0.37	0.10	0.23	0.19	0.01	1.00							
Co	0.90	0.85	0.70	0.83	0.66	0.97	0.98	0.08	1.00						
Cu	0.30	0.72	0.53	0.41	0.89	0.44	0.43	0.09	0.51	1.00					
Zn	0.08	0.48	0.30	0.36	0.36	0.28	0.13	0.41	0.25	0.33	1.00				
As	0.27	0.79	0.47	0.26	0.55	0.58	0.46	0.52	0.57	0.55	0.35	1.00			
Se	0.19	0.55	0.48	0.15	0.45	0.41	0.30	0.43	0.37	0.47	0.23	0.87	1.00		
Al	0.85	0.50	0.71	0.76	0.43	0.80	0.82	0.04	0.77	0.31	0.21	0.16	(0.05)	1.00	
Fe	0.86	0.34	0.79	0.83	0.35	0.71	0.72	0.16	0.65	0.19	0.07	0.07	0.04	0.81	1.00

表3から浮遊粉じんと相関が良好なのは、AlとFeであり、これらは土壤中に多く含まれる元素であり、また地点別にもあまり濃度の差がみられなかった(図1)ことから、浮遊粉じん量に対する自然からの寄与(土壤の巻き上げ)が比較的大きいことが示唆された。また、図1の月別変化からも推定されたが、Ni、Cd、Mn、Cr、Pb、Zn、Asの金属類は、互いに相関が他の金属類と比較して良好であることから、発生源の類似性が推定される。また、表3-1~3に示すとおり地点別の各金属類の相関係数を比較した場合、工業地域の相関係数は郊外のそれに比べて全般的に低かった。これは、工業地域が近傍発生源からの影響を受けやすいのに

比べて、郊外は近傍発生源から直接の影響を受けることが少ないことによると推定される。⁷⁾

3. 濃縮係数(E、F値)

土壤以外の発生源からの影響の度合いを見るため、浮遊粉じん中の主な金属元素を(1)式により求めた地殻濃縮係数⁸⁾を表4及び図2に示した。なお、地殻の構成比の数値はTaylor数⁹⁾を使用した。

$$E、F値 = \{X/AI\}_{sp} / \{X/AI\}_{crust} \dots (1)$$

(X:各金属元素, AI:基準元素のアルミニウム)

表4 地点別濃縮計数(E、F値) (年間平均値)

地点名	Ni	Cd	Mn	Cr	V	Pb	Co	Cu	Zn	As	Se	Fe
A 工業地域	11.1	529	4.9	27.8	2.6	524	3.1	23	206	390	1680	1.7
B 住居地域	4.0	305	2.3	6.3	2.3	269	2.4	20	103	199	1340	1.2
C 幹線道路近傍	3.4	240	2.0	4.9	1.9	210	2.0	23	85	152	1090	1.2
D 郊外	2.5	448	2.1	3.0	1.6	218	1.7	15	87	139	1460	1.3

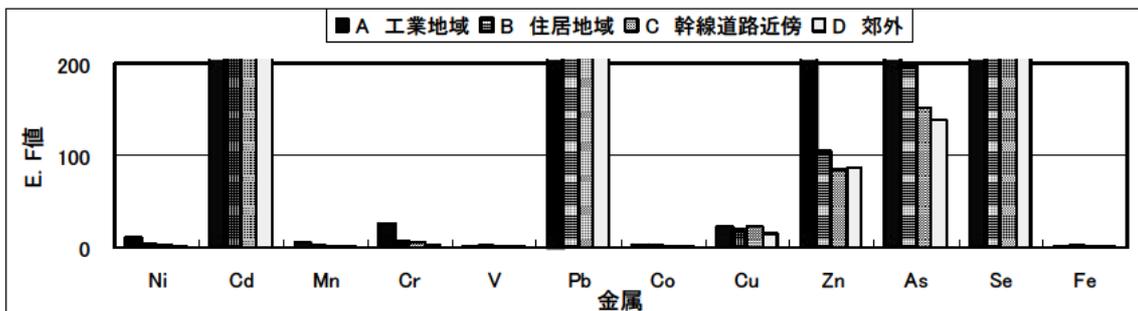


図2 濃縮計数(E、F値) (年間平均値)

表4の濃縮係数（E.F値）から土壌以外の発生源からの影響の度合いは、Se, Cd, Pb, As, Znが大きな値を示し、かつ工業地域が最も大きな値を示した。

これらの金属類は、工業地域を中心に比較的大きな影響を与えていることが推定される。また、Cr, Mn, Niについても工業地域が最も大きく、Cr, Niについては工業地域が他の地域に比べ3～4倍の差がみられた。V, Fe, Co, Cuについては地域別にはあまり差がみられず同程度であった。なお、C幹線道路近傍は他の地点に比べて顕著な違いは見出されず、交通量による影響等については把握できなかった。

る影響等については把握できなかった。

4. 日本（三重県）と中国・瀋陽市との濃度比較

日本国内（三重県内）と中国・瀋陽市との濃度を比較した結果を表5と図3に示した。また、WHOのガイドラインを表6に示した。¹⁰⁾

データは、5月と11月における三重県内の住居地域を主体とした5地点の平均値と中国・瀋陽市のB住居地域の同月のデータを使用した。

表5 三重県と中国・瀋陽市の住居地域（5月及び11月）の濃度比較

（単位：ng/m³、但し、Al, Fe, 粉じん量はμg/m³）

5月	三重県平均値	中国住居地域	11月	三重県平均値	中国住居地域
V	5.96	17.18	V	5.86	39.14
Cr	6.61	94.41	Cr	7.02	39.50
Mn	26.3	333.9	Mn	20.9	207.5
Co	0.39	4.29	Co	0.35	7.56
Ni	5.89	33.24	Ni	7.90	29.72
Zn	85	1088	Zn	130	651
As	1.9	33.8	As	1.5	51.2
Se	1.80	4.95	Se	1.12	8.28
Cd	0.66	10.29	Cd	0.78	5.23
Pb	35.7	453.4	Pb	78.7	311.4
Al	1.39	7.76	Al	0.46	12.57
Fe	0.95	6.86	Fe	0.31	6.55
粉じん量	57	310	粉じん量	49	378

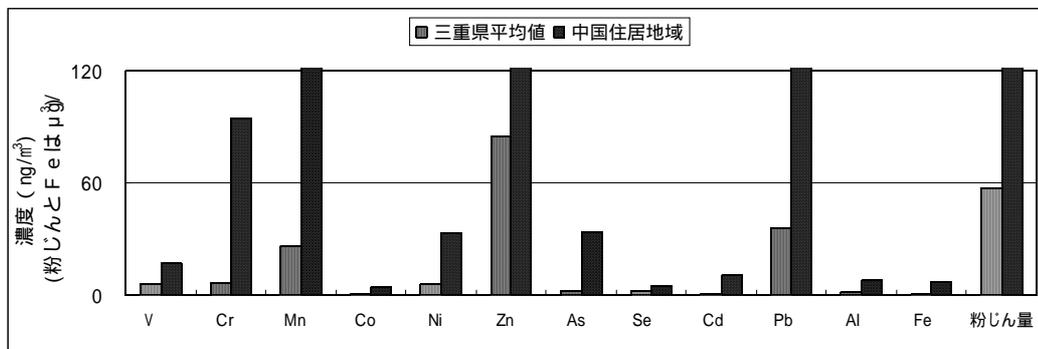


図3 - 1 三重県と中国住居地域との比較（5月）

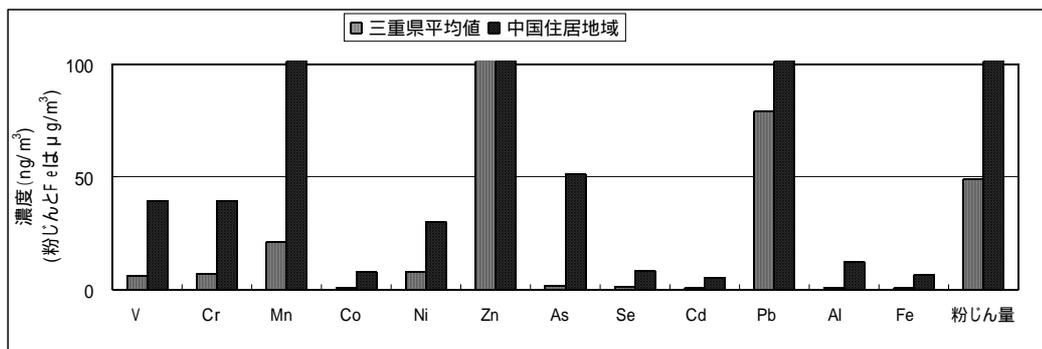


図3 - 2 三重県と中国住居地域との比較（11月）

表6 WHOによるガイドライン(抜粋)

WHOによる空気質に関するガイドライン		
項目	ガイドライン値(μg/m ³)	
重金属	Cd	0.005
	Mn	0.15
	V	1

発がん性をベースとしたWHOの空気質のガイドライン		
項目	UR値(μg/m ³) ¹	
重金属	As	1.5 × 10 ⁻³
	Cr	(1.1 - 1.3) × 10 ⁻²
	Ni	3.8 × 10 ⁻⁴

UR 値： 一生涯暴露した場合の発がんリスクを示す。

表5から、三重県と中国・瀋陽市の住居地域を比べた場合、中国・瀋陽市の浮遊粉じん量は5～7倍、重金属類はおおむね5～30倍程度高濃度であった。

今日の中国は、経済発展がめざましく、エネルギー消費は急激な伸びを示しており、しかもエネルギーの大半は、石炭に依存していることを考慮すれば、このような重金属類の高濃度出現が今後も継続すると考えられ、WHOの空気質に関するガイドライン値、工場地域は居住地域に集中混在していることが多い現状を考慮すれば、今後、人体等への影響が大きな問題となることが懸念される。

まとめ

平成12年9月から平成13年8月までの1ヵ年間、中国・瀋陽市において工業地域、住居地域、幹線道路近傍、郊外の4地点でハイボリウムエアースンプラーで大気中の浮遊粉じんを採取し、その中に含まれる重金属類を測定した結果、以下の知見が得られた。

- 4地点の平均重金属濃度はきわめて高濃度であり、濃度は、工業地域 > 住居地域、幹線道路近傍 > 郊外の順に濃度が高かった。特に、Ni, Cd, Mn, Cr, Pb, Zn, Asなどの金属は、工業地域がきわだつて高濃度であったことから、これらの金属は工業地域近傍から排出されていると考えられた。浮遊粉じん、Al, Feについては地点別に大きな濃度の差が見られなかった。また、月別変化から各地点とも秋季から冬季にかけて濃度が高い値(夏季に比べ2～30倍)を示した。これは、冬季の暖房用としての石炭の使用量の増加や気象による影響(接地逆転層の出現等)が考えられる。

- 浮遊粉じんと各金属類との相関から、浮遊粉じんと相関が良好なのはAlとFeであり、これらは土壤に多く含まれかつ地点別にあまり濃度の差がなかったことから、浮遊粉じん量は自然からの寄与(土壤の巻き上げ)が比較的大きいと考えられた。また、地点別の各項目の相関係数を比べた場合、工業地域の相関係数は、他の地域のそれに比べ全般的に低かった。このことからA工業地域が近傍発生源からの影響を受けやすいことが示唆された。

- 土壤以外の発生源からの影響の程度をみるために濃縮係数(E・F値)求めたところ、Se, Cd, Pb, As, Znが大きな値を示し、かつ工業地域が最も大きかった。これは、工業地域を中心に大きな影響を与えていると考えられた。

- 国内(三重県)と中国・瀋陽市で濃度を比較した場合、浮遊粉じん量は5～7倍、重金属類は、おおむね5～30倍程度中国・瀋陽市の方が高濃度であった。

今後、中国のめざましい経済発展に伴うエネルギー使用量の急速な増加とそれに伴う低品位石炭使用量の増加、工業地域の居住地域集中混在状況を考慮すれば、今後、人体への影響等について大きい問題となることが懸念される。

文献

- 1) OECF NEWS LETTER, 環境特集 21世紀の環境を考える, 11, (1997)
- 2) 関根嘉香, 大歳恒産ら: 中国瀋陽市の大気中浮遊粒子状物質の成分分析, 慶応大学産業研究所(1998)
- 3) 関根嘉香, 山崎真吾ら: 中国瀋陽市の大気中浮遊粒子状物質の成分分析, 慶応大学産業研究所(2001)
- 4) 加藤進, 山内徹: 中国東北部重工業地域瀋陽市における夏季エアロゾル組成, 第39回大気環境学会講演要旨集, 258, (1998)

- 5)環境庁大気保全局大気規制課：有害大気汚染物質測定方法マニュアル(1997)
- 6)加藤昌彦，根津豊彦ら：ICP-MSによる大気浮遊粒子状物質中の金属成分方法の検討，第37回大気環境学会講演要旨集，288，(1996)
- 7)崎野始，村上能崇ら：北九州市内浮遊粉じん中の重金属濃度，第41回大気環境学会講演要旨集，423，(2000)
- 8)関根嘉香，橋本芳一ら：東アジア地域における粒子状大気汚染物質の長距離輸送，大気汚染学会誌，26，216-225，(1991)
- 9)理科年表，地質および鉱物，元素の存在度
- 10)WHO，Geneva，Air Quality guidelines，December 10，(1999)

中国・瀋陽市における浮遊粉じん中の重金属濃度について（第1報）

塚田 進, 松本 寛¹⁾, 崔 金山²⁾, 山内 徹³⁾

指摘事項

「Be、VがFeやAlより相関係数が大きいがこの理由は、ガソリンの影響があるのでは」確かに相関係数からみれば高くなっているが、サンプルがほんの12個であり、相関係数のみではコメントできにくく、ましてガソリンの影響については言えない。ガソリンではなくむしろBe、Vは、化石燃料（主に石炭や重油）の影響が考えられる。今後さらに1年分のデータを分析して蓄積することができるのでそれを待ってコメントできればしたい。

「工業地域 ~ 推定される。」の理由がよくわからない。文献を引用させてもらったが、たとえば近隣に発生源があって汚染物を発生している時間帯と発生していない時間帯があったり、風向風速などの気象条件が変化する場合、当然一般環境への影響は大きく変化する。これは濃度のばらつきがおおきく近隣に多様な発生源がある場合、各汚染物の相関は大きく変換することが考えられる。一方、濃度レベルが低くバックグラウンド濃度である場合は、近隣発生源の影響が少なく、風向風速などの気象の影響を見かけ上受けにくく濃度のバラツキも少ない。その結果、相関係数は見かけ上近隣の発生源がある場合、低くなる傾向がある。