

<報 文>

ダイオキシン類の発生源推定に関する研究*

—宮城県内ダイオキシン類分布の解析—

加藤 謙一*¹・中村 朋之*²・菱沼早樹子*¹・鈴木 滋*¹
斎藤 善則*¹・橋本 俊次*³・柏木 宣久*⁴

キーワード ①ダイオキシン ②PCP ③CNP ④CMB ⑤クラスター分析

要 旨

宮城県内におけるダイオキシン類による汚染の概要と由来を把握するために統計手法の適用を試みた。採用データの選択、データの前処理方法を検討し、データの分類のためにクラスター分析を採用した。また発生源の推定計算に柏木の提唱する関数関係解析によるケミカルマスバランス法(CMB法)を採用して県内の事例に対して適用した。その結果、河川湖沼における環境基準超過データについては除草剤農薬であるPCP、CNPが、大気中においては燃焼排ガスがその由来の中心となっていることが明らかになった。しかしながら環境中において脱塩素化などにより組成が変動していると考えられる事象も認められCMB法の適用にあたっての問題点も示唆された。

1. はじめに

宮城県内では現在まで公共用水域において6例(6地点)の環境基準超過が認められ、大気中では環境基準値に近い値が検出されている。ダイオキシン類によらず環境汚染の由来を推定することは、その対策を進める上で不可欠のことである。そこで本研究では県内の蓄積されたダイオキシン類のデータを用い、その異性体データを統計的に解析することにより県内の汚染状況を把握し、さらにダイオキシン類の発生源を推定することを目的とした。

2. 方 法

2.1 解析対象項目

現在の一般的なダイオキシン類の測定では2,3,7,8位塩素置換異性体のみを定量し、その他の異性体は同族体ごとの合計値で示されている。本県においては平成14年度から由来発生源の指標となる異性体をも表記することとして調査を進めてきた。このことを踏まえ、パソコンによる統計計算負荷の軽減も考慮し表1に示したダイオキシン・フラン(以下DD/DFs)、および表2に示したコプラナーPCB(以下Co-PCBs)の異性体およびその他の異性体合計を変数とした。なお、ここでは実測濃度値を計算に用い、毒性換算したTEQ値

*Study on Estimation of Dioxins Source –Analysis of Dioxins Distribution in Miyagi–

*¹Kenichi KATO, Sakiko HISHINUMA, Shigeru SUZUKI, Yoshinori SAITO (宮城県保健環境センター) Miyagi Prefectural Institute of Public Health and Environment

*²Tomoyuki NAKAMURA (宮城県廃棄物対策課) Miyagi Waste Policy Division

*³Shunji HASHIMOTO (国立環境研究所) National Institute for Environmental Studies

*⁴Nobuhisa KASHIWAGI (統計数理研究所) The Institute of Statistical Mathematics

は用いていない。

2.2 解析対象試料

排ガス；平成14，15年度県内廃棄物焼却炉排ガス測定結果(26施設)

水質；平成14，15年度県内公共用水域(河川・湖沼)測定結果

大気；平成13～16年度環境大気測定結果農薬中のDD/DFs；益永，中西らのデータ¹⁾

PCB中のCo-PCBs；高菅らのデータ²⁾

2.3 データの分類

得られたデータにどのような傾向があるのか調べるため主成分分析とクラスター分析を適用したところ，主成分分析に比べクラスター分析ではデータの区分が明瞭に求められ，グループ間の相関を求めるなどの操作性がよいためクラスター分析により分類することとした。分類に当たり濃度

表1 DD/DFs 異性体表

区分	略号	異性体名	区分	略号	異性体名
4DDs	D1	1,3,6,8-TeCDD	4DFs	F1	2,4,6,8-TeCDF
	D2	1,3,7,9-TeCDD		F2	1,2,7,8-TeCDF
	D3	1,2,3,8-TeCDD		F3	その他のTeCDFs
	D4	その他のTeCDDs	5DFs	F4	1,2,4,6,8-PeCDF
5DDs	D5	1,2,3,6,8-PeCDD	F5	その他のPeCDFs	
	D6	その他のPeCDDs	6DFs	F6	1,2,4,6,8,9-HxCDF
6DDs	D7	1,2,3,6,7,8-HxCDD		F7	その他のHxCDFs
	D8	その他のHxCDDs	7DFs	F8	1,2,3,4,6,8,9-HpCDF
7DDs	D9	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		F9	その他のHpCDFs
	D10	その他のHpCDDs	8DFs	F10	OCDF
8DDs	D11	OCDD			

表2 Co-PCBs 異性体表

I.U-No.	異性体名	区分	
#77	3,3',4,4'-TeCB	ノン オル ト	
#81	3,4,4',5-TeCB		
#126	3,3',4,4',5-PeCB		
#169	3,3',4,4',5,5'-HxCB		
#105	2,3,3',4,4'-PeCB	モノ オル ト	
#114	2,3,4,4',5-PeCB		
#118	2,3',4,4',5-PeCB		
#123	2',3,4,4',5-PeCB		
#156	2,3,3',4,4',5-HxCB		
#157	2,3,3',4,4',5'-HxCB		
#167	2,3',4,4',5,5'-HxCB		
#189	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB		
#170	2,2',3,3',4,4',5'-HpCB		ルジ トオ
#180	2,2',3,4,4',5,5'-HpCB		

差の影響を排除し，質的な分類とするため全DD/DFsまたは全Co-PCBs濃度を1とした組成比を求めた。発生源データはCMB法の計算に当たって多重共線性が問題となるので，クラスター分類に従いクラスター間で相関係数が0.9を超えるもの同士は同一クラスターとした。

ソフトウェアはExcelアドイン工房「早狩」(<http://www.jomon.ne.jp/~hayakari>)からクラスター分析を使用した。非類似度計算法にはユークリッド平均距離，クラスター結合法にはウォード法を用いた。

2.4 寄与率の計算

寄与率の計算には柏木の提唱する関数関係解析によるCMB法³⁾(以下CMBk)を採用した。CMBkでは4つのモデル(ガンマ，対数正規，多項，打ち切り正規分布)が提案されており，その中から最善のモデルを選択する必要がある。本報告では検討の結果打ち切り正規分布を採用した。

3. 結果と考察

3.1 データの分類

3.1.1 DD/DFs

公共用水域，環境大気等の環境媒体についてDD/DFsの県全体の分布状況を把握するためにクラスター分析による分類を実施した。図1，2に示した公共用水域では3区分となり，第1クラスターは北部海岸地帯および県南地方に分布する地点でOCDD(D11)が優先する異性体分布であっ

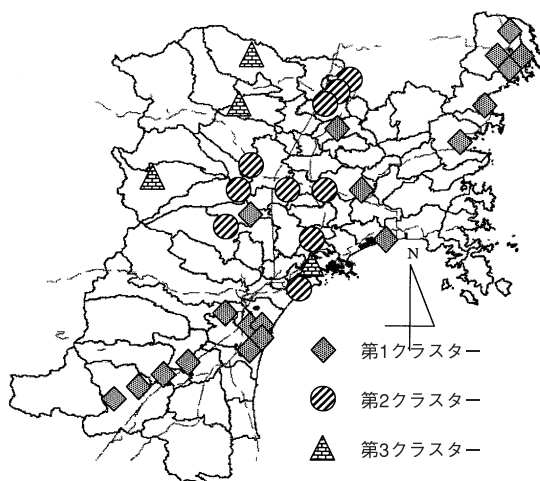


図1 公共用水域クラスター分類図

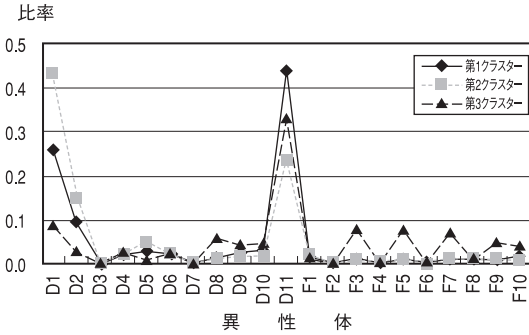


図2 公共用水域のクラスターごとと異性体分布

た。第2クラスターはTCDD(D1, 2)が優先し、県北内陸部に分布する地点であった。第3クラスターはOCDDの他にフラン(以下DFs)のその他の異性体(F3, 5, 7, 9)にピークが認められ山間ダムサイト3地点と市街地小河川1地点であった。第1, 第2クラスターには調査地点のほとんどが含まれ、除草剤農薬PCPに由来するといわれるOCDDと同じくCNPに由来するといわれる1, 3, 6, 8-(D1), 1, 3, 7, 9-(D2)TCDDが異性体分布の8割を超えていることから県内のダイオキシン類は農薬に由来することが推測された。図3に示した環境大気では水質とは異なり、その他のDFsにのみ明瞭なピークが見られる第1クラスターと、OCDDにのみピークのある第2クラスターとOCDDにピークがなく1, 3, 6, 8-TCDDとその他のDFsに明瞭なピークが見られる第3クラスターに分類された。第1クラスターはデータ全体の冬期(11月, 1月)と海岸工業地帯のデータが含まれ、第3クラスターには水田耕作地帯の夏期(6月, 8月)のデータが含まれる。第2クラスターは3件のみのデータで特異な区分といえる。水質に比べ大気は燃焼に由来するといわれるDFsのピークが明瞭であった。このほか市街地と水田地帯で降下ばいじんの比較調査を行っているが、環境大気に比べ捕集粒子が大きいことから、土壤粒子が多く含まれると考えられ、水質と大気の中間の異性体分布を示した。

発生源データにおいて燃焼排ガスは図4に示したように採用した26データの中で1件(クラスター2)のみが分離され、他(クラスター1)はほとんど同じ異性体分布を示した。また表3に示したPCP, CNPは年代毎のサンプルが各々2ク

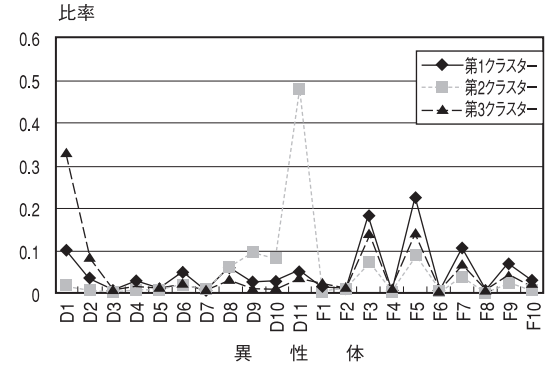


図3 環境大気のクラスターごとと異性体分布

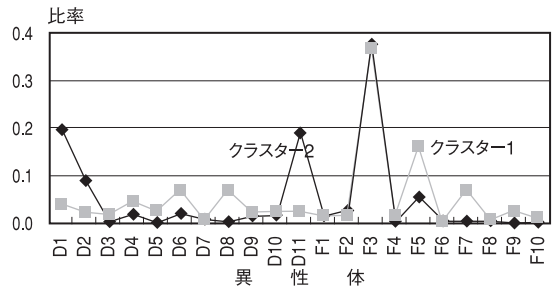


図4 燃焼排ガスのクラスターごとと異性体分布

表3 PCP, CNPのクラスター分類

クラスター分類	所属有効期限年別試料
PCP1	1967, 1970
PCP2	1971, 不明
CNP1	1978
CNP2	1983, 1986, 1987, 1989

ラスターに分類された。

3.1.2 Co-PCBs

Co-PCBsについてもDD/DFsと同様に環境データの分類を実施した。図5に異性体分布図を示した。公共用水域は一つに集約し、大気は石巻を除いて一つに集約された。このほか降下ばいじん、水田土壌も一つに集約し全体が工業製品PCBであるカネクロール(KC)400, 500の異性体分布と一致していたことからPCBが環境全般に分布していることが推察された。発生源については、KC-300, 400, 500, 600と廃棄物焼却炉を想定した。KC-300~600では各々について得られた異性体分布は各々一つでKC400, 500は相関が高いため合わせて一つの発生源とした。廃棄物焼却炉では1件のみKC-400, 500に類似のものがあつた他

は分布が平均な一つの分布に集約された。

4. 発生源寄与率の推定

DD/DFs ではクラスター分析に従い分類した PCP, CNP, 燃焼排ガスを, Co-PCBs では KC-300, 400+500, 600, 燃焼排ガスを発生源として CMBk を用い各発生源の寄与率の推定を行った。

4.1 CMB 法の検討

CMBk は前述のように 4 種のモデルで構成されているため適用モデルを検討した。表 4 に公共用水域等のデータ例で計算した結果を示す。また、得られた寄与率の結果例を図 6 に示した。モデルは AIC (赤池情報量規準) が最小となるものを選択するが、表では多項分布か打ち切り正規分布の AIC が最小となっている。また寄与率の計算では多項分布を除く他の 3 方法の結果が一致しているため、打ち切り正規分布を最善の評価方法と

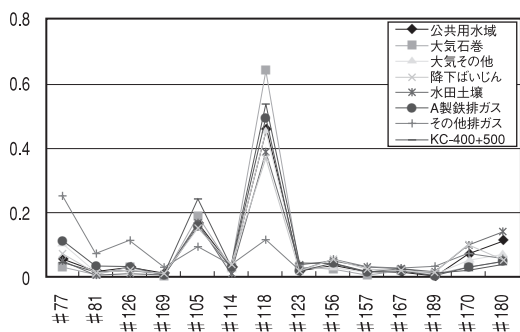


図 5 Co-PCBs の異性体分布

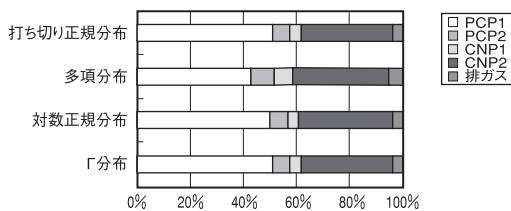


図 6 関数関係寄与計算結果 (公共用水域 1)

して採用した。

なお、発生源として使用した農薬データは各々のクラスター区分内で異性体濃度の平均を取り平均値の組成比を各クラスターの発生源データとすることであてはまりがよくなり、長年の蓄積を反映しているものと考えられた。

4.2 発生源推定結果

クラスター分析に従い分類した県内の環境データについて発生源の推定を行った。

4.2.1 DD/DFs

図 7 に 3.1.1 でクラスター分析に基づき分類した各媒体における環境データの解析結果を示した。結果の妥当性を示す指標が絶対残差和であるが、0.3を超えるものは当てはまりが悪く、0.5以上では発生源データの見直しが必要であり、採用発生源以外の存在も考慮する必要があることを示している。公共用水域、水田については絶対残差和が0.3未満であり適正な結果が得られたが、環境大気、降下ばいじんについては絶対残差和が大きく、当てはまりが悪い結果であった。燃焼排ガスが高い割合を占める環境大気 1 では比較的絶対残差和が小さく、当てはまりがよかったものの、

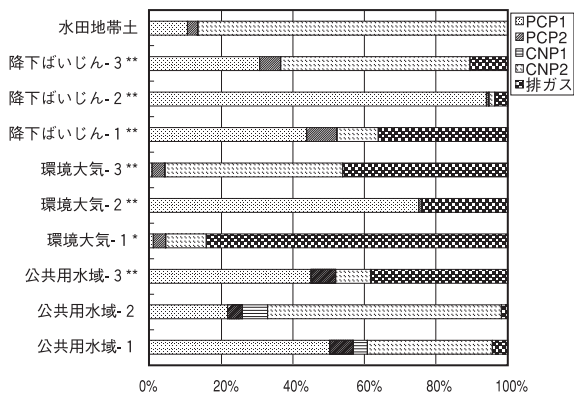


図 7 各クラスター分類媒体ごとの DD/DFs 発生源寄与 絶対残差和 無印; 0.3未満, *; 0.3<, **; 同0.4<

表 4 関数関係解析比較

	Γ 分布		対数正規分布		多項分布		打ち切り正規分布	
	AIC	絶対残差和	AIC	絶対残差和	AIC	絶対残差和	AIC	絶対残差和
公共用水域 1	-1020	0.266	-1018	0.259	-1078	0.099	-1039	0.272
降下ばいじん 1	-882	0.507	-882	0.506	-872	0.338	-902	0.504
環境大気	-943	0.306	-942	0.31	-953	0.243	-965	0.308
水田地帯土 1	-1015	0.218	-1013	0.212	-1079	0.079	-1021	0.245

環境大気，降下ばいじんにおいてはCNP，PCPにより説明できるであろうと思われた1,3,6,8,1,3,7,9-TCDDやOCDDが高いサンプルでも絶対残差和の値が0.4を超え，充分説明できない結果であった。原因として考えられることは，採用した発生源以外の発生源の存在もあげられるが，気相に存在するDD/DFsは固体や水中に存在する状態に比べ，とくに低塩素体と高塩素体では蒸気圧の違いにより揮発する比率が変化することがあげられる。村山ら⁴⁾は1,3,6,8-TeCDDの20℃における蒸気圧はOCDDに比べて100倍近く高くTeCDD/Fは室温で120分放置後80%以上が揮散し，塩素数が6以上のDD/DFsでは揮散が認められなかったことを報告している。

またHpCDDの比率がPCPと比べ大きくなっているのが認められ，OCDDが何らかの脱塩素を受けている可能性も考えられた。

4.2.2 Co-PCBs

図8にCo-PCBsの解析結果を示した。全体に比較的当てはまりがよい結果であった。全体的にKC-400+500の寄与が大きく，次いでKC-600と燃焼排ガスが占めている。しかしながら，環境大気-3では石巻のデータがほとんど含まれており寄与の90%以上をKC-400+500が占める結果となっているが，図5に示した異性体分布では#118の比率が0.65であり，KC-400, 500における存在比を超えている。このため，新たな#118の発生源の存在が推察された。

5. 公共用水域のDD/DFsに関する考察

ここではとくに6定点で環境基準1pg-TEQ/lを超過している公共用水域のうち最近の5地点の超過例についてその由来をCMBkで検討した。

5.1 伊豆沼のOCDD由来

図9にCMBkの計算結果を示した。伊豆沼を除くデータはおおむねPCP1とCNP2で説明される。伊豆沼は他の測定点と比べるとOCDD(D11)の比率が高い(53%)ためPCPの寄与が高いことは当然と考えたが，残差和が0.43~0.52と大きいことからほかの発生源を考慮しなければならないこととなる。しかし周辺は水田単作の農業地帯で上流域にし尿処理(し渣焼却炉)と産業廃棄物焼却炉および築館町市街地があるが，焼却炉は今回

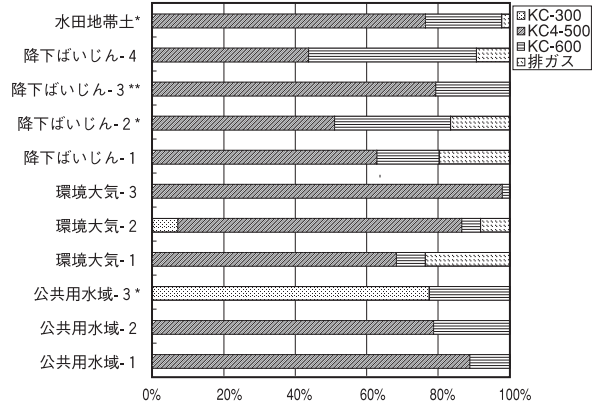


図8 各クラスター分類媒体ごとのCo-PCBs発生源寄与 絶対残差和 無印; 0.3未満, *; 0.3<, **; 同0.4<

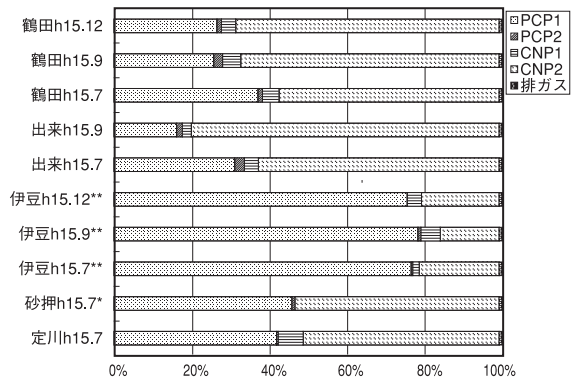


図9 河川湖沼の環境基準超過データの発生源寄与 絶対残差和 無印; 0.3未満, *; 0.3<, **; 同0.4<

採用している燃焼排ガスと同様の異性体分布であり，他に新たなダイオキシン類の発生源は見当たらない。またPCPはCNPに比べて製造ロットごとに異性体分布パターンが異なり，ここで採用しているデータが過去に現地で使用されたものを代表できているかは確認できない。

しかしながら次のような可能性も示唆された。図10に伊豆沼の測定値と予測値のグラフを示した。OCDDの予測値は測定値に比べ1.5倍ほど高く他のダイオキシン(DDs)異性体同族体では測定値が高くなっている。対照として適正と思われる寄与計算結果が得られた鶴田川についてみると，図11に示すように特に比率の高い1,3,6,8-TeCDD(D1)の予測値が測定値の1.2倍程度大きく他はOCDDを除いて測定値が予測値を上回る伊豆沼と同じ傾向であった。PCP, CNP, 燃焼排ガスを発生源とした寄与計算で残差和を大きくして

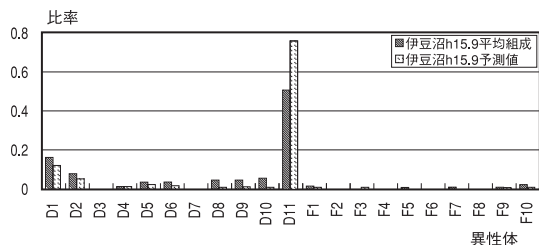


図10 伊豆沼の組成と予測値

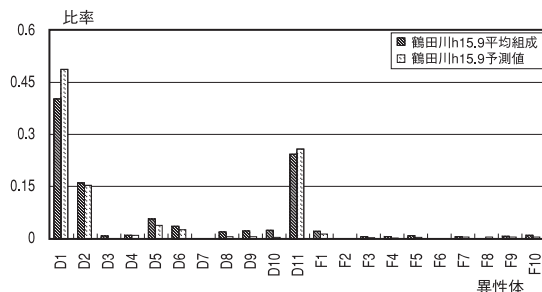


図11 鶴田川の組成と予測値

いる要因は、OCDDが高い割合を示す伊豆沼ではOCDDの予測値が測定値に比べて大きく、反対にHpCDDs、HxCDDsおよびPeCDDsの測定値が予測値に比べて大きいためのようである。

また1,3,6,8-TeCDDが高い割合を示す鶴田川では1,3,6,8-TeCDD、HpCDDs、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD、HxCDDsの測定値と予測値の差が大きくなっているものの絶対残差和が0.3未満となり評価範囲内であった。いずれにしても伊豆沼のOCDDや鶴田川の1,3,6,8-TeCDDのように存在割合の大きい異性体の予測値が測定値より高い結果となっている。このことは存在割合の大きいOCDDや1,3,6,8-TeCDDが水田土壌や、河川底質などの還元的環境に長く存在している間に脱塩素により低塩素化し、一つあるいは2つ低位の塩素化体ダイオキシンに変化し、低濃度の存在比に変化を生じさせていると考えられる。

5.2 DD/DFs 分布の特徴

図1, 2にTeCDDsとOCDDの存在が突出し、その大小で県内分布がきれいに分かれることを示した。1963年から1998年にかけての農薬要覧⁵⁾からCNPおよびPCPの全国および宮城などの総出荷量を見るとCNPでは宮城県が全国第1位、PCPでは第6位に入り、いずれも上位を占めている。このことから本県の環境データのほとんどで

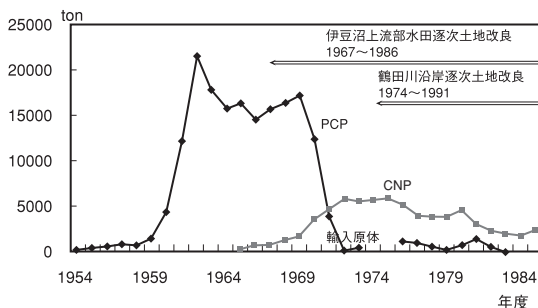


図12 全国のPCP、CNP原体生産量および土地改良事業時期

1,3,6,8-TeCDDやOCDDのピークが突出していることが理解できる。さらにこれら2つの異性体比の優劣について考察した。

クラスター分析結果から河川では下流域が上流域に比べてOCDDの割合が高くなる傾向にあることを述べた。散布されたCNP、PCPはその水田の履歴を反映しながら河川に流出し、河川底質にはこれら流出したダイオキシン類が蓄積していくものと考えられるが、下流に行くほど古い時期の堆積が反映されているものと見られ、使用時期の古いPCP由来のOCDDの割合が高くなると考えられる。OCDDの割合の高い伊豆沼では上流河川の沈殿池としての性質を持つことから以上の傾向が反映されていることが考えられる。

次に図12に全国でのCNP、PCPの生産量⁶⁾の経年グラフに伊豆沼、鶴田川周辺の水田土地改良実施時期を重ねたものを示した。

伊豆沼ではPCPの出荷最盛期の1967年から土地改良事業が開始され、完了した水田は逐次耕作が再開されている。このため再開した水田ではCNPに置き換わるまでPCPが散布され続けたと考えられる。これに対して鶴田川においてはPCPの出荷が終了し、CNPが最盛期であった1974年に事業が開始された。このためPCPを含んだ従来の土壌は覆土あるいは流出し、新たにCNPの蓄積がなされたものと考えられる。現に鶴田川周辺土壌ではOCDDの割合が低い(平均10%)分析結果が得られている。

このように地域的にPCPあるいはCNPの寄与割合の差を生じさせる要因として地域による散布状況の違いもさることながら土地改良事業による影響も興味深いものとしてあげられる。

5.3 環境基準の超過

ここに取り上げている河川はいずれも水深が浅く流量は少なく、ややもすれば流量測定不能となる箇所がほとんどである。しかも環境基準超過地点のみならずいずれの定点でも底質と水質の同族体分布パターンは同じであり、底質からの巻上がりが影響しているものと考えられた。そこでわれわれはSSとTEQの相関係数を計算したところ0.72(n=39)と高い相関が得られた⁷⁾。対照となる底質のTEQは0.16~28pg-TEQ/g(H14年度)の範囲であり低濃度ではあるものの、水質の環境基準超過は底質の巻上がりによるものと考えられる。

6. まとめ

以上、県内の排ガス、公共用水域水質、環境大気、降下ばいじん、水田周辺土壌についてその分類とダイオキシン類の汚染起源の推定を試みたところ、次のことが明らかになった。

- ① 濃度データを比率に変換し、クラスター分析により分類することで類似の異性体分布比率を持つグループごとに区分することが可能となり、本方法は広域的分布を知る上で有用であることが示唆された。
- ② ①の方法を用いた結果、DD/DFsに関して排ガスは1施設を除いて一つのクラスターに集約することができ、公共用水域はOCDDの顕著な河川下流域、1,3,6,8-TCDDの顕著な中上流域、DFsの顕著な都市河川の3クラスターに、環境大気は1,3,6,8-TCDDやOCDDの顕著な夏季(春)とDFsの顕著な冬季(秋)そしてOCDDが際だつ特異パターンの3クラスターに分類された。降下ばいじんは環境大気と同じであるが環境大気に比べ1,3,6,8-TCDDやOCDDの存在比が大きい傾向を示した。水田周辺土壌は1,3,6,8あるいは1,3,7,9-TCDDやOCDDが際だちその他の異性体同族体は目立たない一つのパターンに集約された。
- ③ Co-PCBsについては排ガスは1施設を除いて一つに集約され際だったピークを持たない異性体分布である。他の環境媒体についてはいず

れもKC-400, 500に酷似した同じ異性体分布を持っていた。ただし石巻地域では#118の存在比が0.65となり他のいずれよりも高い比率を示した。

- ④ 本県の環境質のDD/DFsの由来はおおむねCNP, PCP, 燃焼の3要素で説明できた。公共用水域水質についてはOCDDが顕著なクラスターはPCPの寄与が60%近くになり1,3,6,8-TCDDが顕著なクラスターではCNPの寄与が70%超となった。これら農薬の寄与の高さは全国の農薬の使用状況を見ても高い比率を示す本県の特徴といえる。またCNP, PCPの寄与の大小は土地改良事業の実施の有無および時期あるいは採水点が河川の上流あるいは下流かの影響を受けていると考えられる。環境大気、降下ばいじん等ではCNP, PCPの寄与が見られるが冬季にDFsのピークが顕著となり、燃焼排ガスの寄与が高くなっている。ただし大気質ではCMBkの絶対残差和が大きくなっているためよい解析結果は得られてないが、その原因としては低塩素体、高塩素体の蒸気圧の差や、還元条件下でのOCDDの脱塩素などの影響により大気質中のマスバランスが変化していることが考えられた。
- ⑤ 同じくCo-PCBsの由来はほとんどがKC-400, 500であり、次いでKC-600や燃焼排ガスが占めていた。ただし石巻地域の#118の存在比が0.65になる由来については不明であり、新たな発生源の存在が示唆された。

—参考文献—

- 1) Shigeki MASUNAGA et al: Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations. *Chemosphere*, 44, 878(2001)
- 2) 高菅卓三ら: 各種クリーンアップ法とHRGC/HRMSを用いたポリ塩化ビフェニル(PCBs)の全異性体詳細分析方法. *環境化学*, 5, 647-675(1995)
- 3) 柏木宣久ら: 関数関係解析によるChemical Mass Balance. *応用統計学*, 31, (1), 59(2002)
- 4) 村山等ら: 大気中ダイオキシン類測定における標準物質の揮発性について. *環境化学*, 9, 589-596(1999)
- 5) 日本植物防疫協会: 農薬要覧, (1968-1998)
- 6) 植村振作ら: 農薬毒性事典, 144, 三省堂, 東京, (1997)
- 7) 加藤謙一ら: 水環境におけるダイオキシン類濃度と透視度の関係. 宮城県保健環境センター年報, 19, 190(2001)