

ダイオキシン類の発生源推定に関する研究Ⅱ (宮城県内の推定事例)

Study on Estimation of Dioxins Source
(Case of Estimation in Miyagi)

加藤 謙一 中村 朋之*¹ 菱沼 早樹子
鈴木 滋 齋藤 善則 橋本 俊次*²
柏木 宣久*³

Kenichi KATO, Tomoyuki NAKAMURA, Sakiko HISHINUMA
Shigeru SUZUKI, Yoshinori SAITO, Shunji HASHIMOTO
Nobuhisa KASHIWAGI

前報では採用データの選択, データの前処理方法, 分類のためのクラスター分析の採用, CMB8Jによる発生源の推定計算等の手法が確立された。ただし検討すべき課題も見いだされ, 今回の報告はそれらを検討した結果をふまえて, 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と燃焼排ガスにより寄与発生源が概ね説明が出来た。

キーワード：ダイオキシン；PCP；CNP；CMB；クラスター分析

Keywords : Dioxin ; PCP ; CNP ; CMB ; Cluster Analysis

1 はじめに

本研究は蓄積された測定データを基にダイオキシン類汚染の分布状況の解明と, その由来を推定する目的で平成14年度から3年間にわたり実施した。前報では手法の確定を行い, 県内の分布を明らかにした。しかしながらその過程に於いて数点の課題が明らかになった。今回はその課題について検討し, 結果をふまえて県内事例について解析を試みたので報告する。

2 方法

2.1 解析対象項目

前報ではダイオキシン・フラン(DD/DFs)及びCo-PCBsの全合計を1とした比率値を用いたが, 挙動が異なるCo-PCBsは独立に扱うこととした。発生源については, 前報では環境内で循環している物質(例えば降下ばいじん, 土壌等)をも加えて発生源データとしたが, 今回は統計処理上の多重共線性を排除するため高い相関を持つデータを整理し, 除草剤農薬(PCP, CNP)4群, 廃棄物焼却排ガス1群とした。

2.2 解析対象試料

排ガス; 14, 15年度県内廃棄物焼却炉排ガス測定結果(26施設)

平成15年度県内公共用水域(河川・湖沼)測定結果

平成16年度環境大気測定結果

農薬中のダイオキシン, フラン; 益永, 中西らのデータ¹⁾

2.3 発生源データの選択

PCPとCNPは各々クラスター分析により分類した。各クラスター間の相関を求め相関係数が0.9以上のものを一つにまとめたところ表2に示すように分類された。農薬は永年の蓄積性を考慮し, 各々の区分内で異

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	8DF	F10	OCDF
8DD	D11	OCDD			

*1 現 廃棄物対策課 *2 国立環境研究所

*3 統計数理研究所

性体濃度の平均を取り平均値の相対比を各クラスターの発生源データとした。排ガスデータはその多くの異性体分布が類似しており特異なものをはずして一つにまとめられた。

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²⁾(以下CMBk)を採用した。CMBkでは4つのモデル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。表3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1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、表では多項分布が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して採用した。

3 結果と考察

県内における公共用水域では現在まで6定点で環境基準1pg-TEQ/lを超過している。これらのうち最近の5地点の超過例についてその由来をCMBkで検討した。

3.1 公共用水域のDD/DFs

図2にCMBkの計算結果を示した。伊豆沼を除くデータは概ね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。図3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。対照として妥当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4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及び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,

表2 PCP, CNP のクラスター分類

クラスター名	分類された農薬名(有効期限別)
PCP1	PCP(1967, 1970)
PCP2	PCP(1971, 不明)
CNP1	CNP(1978)
CNP2	CNP(1983, 1986, 1987, 1989)

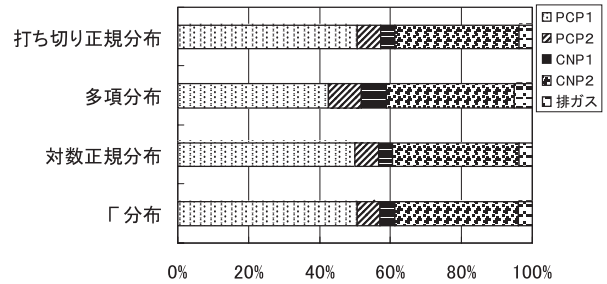


図1 関数関係寄与計算結果(公共用水域1)

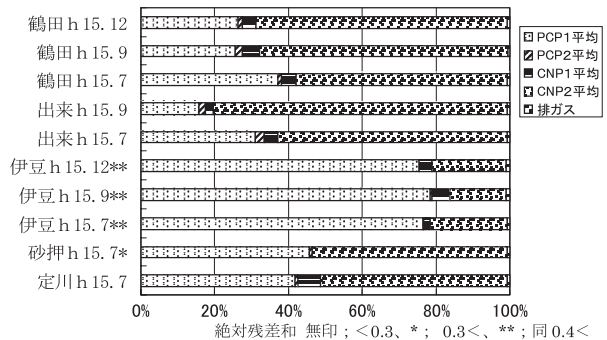


図2 河川湖沼の環境基準超過データの発生源寄与

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、OCDDであれば5,6,7塩素化体のような塩素数の少ないダイオキシンに変化し、存在比に変化を生じさせている可能性が示唆された。

3.2 寄与率の差の要因

PCPあるいはCNPの寄与割合の差を生じさせる要因

表3 関数関係解析比較

	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1	-943	0.306	-942	0.310	-953	0.243	-965	0.308
水田土壌1	-1015	0.218	-1013	0.212	-1079	0.079	-1021	0.245

として土地改良事業があげられる。

CNP及びPCPの全国及び宮城などの総出荷量³⁾を見るとCNPでは宮城県が全国1位、新潟が2位、PCPでは全国2位が新潟県で、第6位に宮城県が入り、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1,3,6,8-TCDD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。図5は全国でのCNP、PCPの生産量⁴⁾の経年グラフに伊豆沼、鶴田川周辺の土地改良実施時期を重ねたものである。

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。このため改良事業後もPCPは散布されていたと考えられる。これに対して鶴田川に於いては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する。現に鶴田川周辺土壌ではOCDDの割合が低い分析結果が得られている。

このように散布されたCNP、PCPはその水田の履歴を反映しながら河川に流出する。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するが、その流域全体の経時的変遷も含めた蓄積となるため多くの河川水に於いては水田周辺土壌に比べOCDDの割合は高くなっている。

また、河川は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、下流域では上流域に比べてOCDDの割合が高くなる傾向にある。伊豆沼では土地改良事業、湖底底質への蓄積、これら2つの要件が重なり合いOCDDが高くなっているものと見られる。

3.3 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影響しているものと考えられた。そこで我々は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⁵⁾。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。

4 まとめ

本県の環境質のDD/DFsの由来は概ねCNP、PCP、燃焼の3要素で説明できると思われた。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

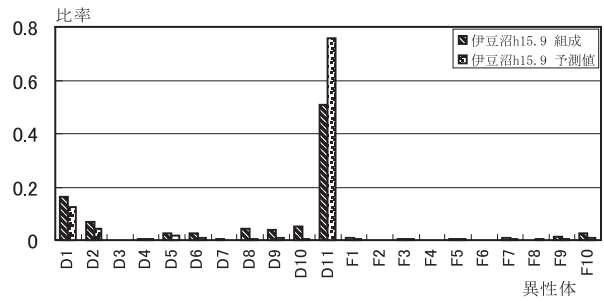


図3 伊豆沼の組成と予測値

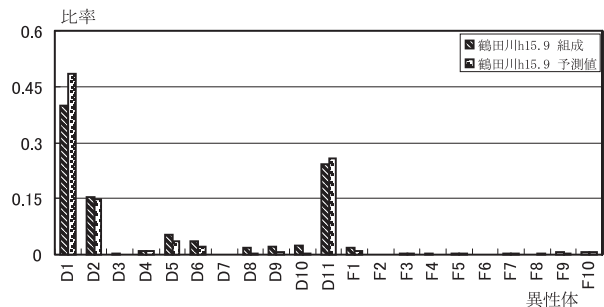


図4 鶴田川の組成と予測値

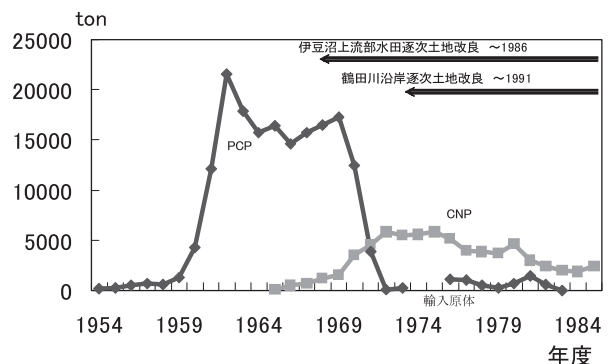


図5 全国のPCP、CNP原体生産量及び土地改良事業時

土地改良事業の実施時期や採水点が河川上流あるいは下流かに影響されている。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良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。

参考文献

- 1) Shigeki MASUNAGA et al: *Chemosphere*, 44, 878 (2001)
- 2) 柏木宣久: *応用統計学*, 31, 59 (2002)
- 3) 日本植物防疫協会: *農薬要覧*, (1968-1998)
- 4) 三省堂: *農薬毒性事典*, p.144 (1997)
- 5) 加藤謙一他: *宮城県保健環境センター年報*, 19, 190 (2001)