

ケミカルマスバランス法による ダイオキシン類の発生源寄与推計方法の検討

東野 和雄 阿部 圭恵* 山本 央 橋本 俊次**

柏木 宣久*** 佐々木裕子

(*現・東京都環境局自然環境部 **国立環境研究所 ***統計数理研究所)

要 旨

ダイオキシン類の汚染発生源の寄与率解明を目的に、ケミカルマスバランス法(CMB法)の改良を行い、多重共線性の影響を緩和できるベイズ型のモデルを提案した。また、解析に用いる発生源組成として燃焼、農薬不純物、塩素処理、PCB製品の各組成パターンの収集を進めてきた。これらの成果をもとに、都内環境大気中のダイオキシン類の構成化合物の中でも、あまり改善が見られていないCo-PCBについて、主要な発生源である燃焼とPCB製品の組成データを用いて、発生源寄与率を試算した。解析の結果、Co-PCBの汚染原因としては、過去に使用されたPCB製品による影響が大きいことが示唆された。

キーワード：ダイオキシン、Co-PCB、CMB法、発生源寄与率

Study of estimating of Dioxin source contribution using Chemical Mass Balance Method

HIGASHINO Kazuo, ABE Tamae*, YAMAMOTO Teru,
HASHIMOTO Shunji**, KASHIWAGI Nobuhisa***, SASAKI Yuko

*Tokyo Metropolitan Government Bureau of Environment Natural
Environmental Division

**National Institute for Environmental Studies

***The Institute of Statistical Mathematics

Summary

To estimate the Dioxin source contribution rates, it is proposed the Bayesian method that was improved Chemical mass balance method (CMB method), and was able to reduce influence of the multicollinearity. It is investigated many types of emission source of Dioxin, such as combustion, the impurities of agricultural chemicals, chlorination, and PCB products used for the statistical analysis. The source contribution of Co-PCB, which was observed the tendency of low improvement in the composition compounds of Dioxin in ambient air in Tokyo was provisionally calculated by using the composition data of combustion and the PCB product that was the main source of Co-PCB. As a result of the analysis, it is suggested that the PCB product that had been used in the past, is main contributor of pollution of Co-PCB.

1 はじめに

有害化学物質による環境汚染の対策を進める上で、汚染原因の解明は重要な課題である。なかでもダイオキシン類は、環境中での半減期が長く、汚染が判明しても発生した時期や汚染箇所の地歴が不明な例が多いため、原因解明の大きな障害となっている。都内環境の場合は、全般的にはダイオキシン類による汚染は改善傾向が見られている¹⁾。しかし、河川底質の高濃度汚染²⁾など一部の土壌や底質に過去に発生したと推定される汚染が判明し、的確な対応のための原因解明が求められている。

一方、ダイオキシン類はポリ塩素ジベンゾ-*p*-ジオキシン (PCDDs)、ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs)、コプラナーPCB (Co-PCB) の3種の化合物群、222種の異性体から構成されるが、発生する原因毎に特有な異性体、同族体組成を有している。そこで、発生源と受容体である環境の特定の物質/物質群、ダイオキシン類の場合には異性体や同族体の質量釣り合い(以下、組成比)を基に、発生源の寄与率を推定するケミカルマスバランス法(以下、CMB)の検討を進めてきた。ダイオキシン類の発生原因の寄与率解明への適用に向けたCMB法について概説するとともに、収集した発生源データ及び都内の大気中のダイオキシン類を継続して調査した結果の内、Co-PCBにあまり低下傾向がみられない原因の解析事例について報告する。

2 CMB法

浮遊粒子状物質による大気汚染問題を契機として、環境測定値から発生源について推論するために様々な質量釣り合い方程式に基づく受容体モデルが開発されてきた。このうちCMB法は発生源寄与の推定に特化した受容体モデルであり、現在までに多くの推定法が提案されている。なかでもアメリカの環境保護局 (USEPA) が開発したCMB8³⁾は最も普及しており、わが国でも早狩・花石がエクセルマクロを配布し、広く活用されている⁴⁾。ただし、CMB8を含む従来のCMB法には数理的な問題点が含まれており、ダイオキシン類データを解析するにはその影響が特に顕著に現れた。そこで柏木は問題点を緩和するため関数関係モデル、ベイズ型重回帰モデル、およびベイズ型半因子モデルによるCMB法を提案してきた^{5~7)}。

CMB法は、例外的に線形計画法に基づく方法もあるが、概ね質量釣り合い方程式に対応した以下の重回帰モデ

ルを基本にしている。

$$y_i = \sum_{j=1}^b x_{ij} g_j + u_i, \quad i=1, \dots, a \quad (1)$$

ここに、 a は測定した物質の数、 b は発生源の数、 y_i は第 i 番目の物質の環境濃度、 x_{ij} は第 j 番目の発生源に由来する第 i 番目の物質の組成、 u_i は平均0の正規分布に従う残差、そして g_j が推定目的である第 j 番目の発生源の寄与濃度である。式(1)は、物質毎に環境濃度と各発生源に由来する濃度 $x_{ij} g_j$ の総和は釣り合うという質量釣り合い方程式になる。実際には測定誤差等の影響により両者は必ずしも一致しないため、環境濃度の不確実性に対応した残差 u_i が付いている。この残差の分散を全て同じと仮定すると単純な最小2乗法によるCMB法が導かれるが、残差の分散に発生源組成の不確実性に起因する分散も加えらると有効分散法によるCMB法、すなわちCMB8が導かれる。

CMB8など従来の方法は、計算の簡便性を優先したためもあり、いくつかの問題点を含んでいる。主な問題点として、①推定目的である寄与濃度 g_j には非負制約以外の条件を付けられないため、しばしば不自然な解が得られる、②測定誤差や組成変化等に起因する発生源組成の不確実性に十分対応できない、③発生源データが類似の組成を持つ多重共線性の問題に十分対処できない、④環境組成に未知の発生源が大きく影響する場合には不自然な解が得られる、といった点を挙げられる。

そこで問題点のうち、①に対処するため、式(1)の y_i を環境濃度から環境組成に、 g_j を寄与濃度から寄与率にそれぞれ変更した。寄与率に変更したことで0から1の間の値で合計は1という制約条件を付けられ、自然な解を得られるようになる。ただし、 y_i を環境組成に変更すると、組成間には負の相関関係が存在するため、残差 u_i を定義する必要が生じる。そこで、多項分布、ガンマ分布、対数正規分布、および打ち切り正規分布の4つの手法を用いて残差の共分散を定義し、得られた値を赤池情報量規準 (AIC)⁸⁾ に基づき評価し、AICが最小となる手法を最善のモデルとして選択するようにした。

次いで問題点②に対処するため、発生源組成の不確実性に対応した残差も加えた関数関係モデルを提案した。有効分散法は関数関係モデルの近似法である。このモデルと収集した発生源データを用い、都

内環境の各媒体について解析を実施してきた⁹⁾。その過程で、ダイオキシン類の場合、類似の組成を持つ発生源が多数存在するため、多重共線性の影響が想定以上に深刻であるのが判明した。そこで、問題点③への対処として、確率分布の平均値を用いることで多重共線性に対して頑健性を持つベイズ型重回帰モデルを提案した。なお、CMB8では、多重共線性の影響の有無を負の推定値の存在によってのみ判断している。しかし、多重共線性の影響が深刻でも正の推定値が得られる場合も多く、さらに誤差によって推定値が負になる場合がある。そのため、ダイオキシン類のような多重共線性の影響が強い発生源の寄与解析には、その影響を緩和できる方法を用いる必要がある。

残る問題点④は CMB 法にとって本質的な課題である。すなわち、式(1)が意味を持つのは、全ての発生源が既知で、その組成が測定されている場合に限られるからである。ところが、ダイオキシン類の場合、発生源は後述するように多種多様で、環境媒体間の移行、媒体内での移動、光、微生物による分解などにより組成が変化する可能性もある。さらに未知の発生源の存在も想定され、すべての発生源の把握は困難である。この問題点を緩和するため、未知発生源の寄与率並びに組成の双方を推定できるベイズ型半因子モデルを提案し、様々な媒体について解析を実施している⁷⁾。

3 発生源データ

ダイオキシン類の発生源として主なものは、燃焼、農薬等の工業製品の不純物(副生成物)、漂白などの塩素処理、PCB 製品が知られている。推計精度の向上には、解析に用いる CMB 法の改良に加え、発生源データの整備が重要である。解析には当該環境汚染に関与している可能性のある発生源データを用いる必要があるが、共通する発生源も多いことから国環研、他県と共同で測定・収集を進めてきた。

(1)燃焼

現在発生しているダイオキシン類としては、一般廃棄物、産業廃棄物等の焼却炉に代表される燃焼系からの汚染源が想定されている¹⁰⁾。図1には一般廃棄物焼却炉、産業廃棄物焼却炉の全異性体組成例を示した。燃焼由来のダイオキシン類は、全ての異性体が生成することが特徴である。また、その組成比は、同じ塩素数である各同族体の中での異性体は類似性が高いものの、燃焼物の違いで同族体組成が異なる例¹¹⁾も見られ、

さらに同じ炉と燃焼物であっても、改修で同族体組成が異なる例も観測されている⁹⁾。ダイオキシン類対策特別措置法の施行以降、燃焼条件並びに排ガス処理法も変わってきている。そのため、過去の組成だけでなく現状の組成の把握にも努めていく必要がある。

また、燃焼時には Co-PCB も排出されるが、製品由来の Co-PCB と大きく組成が異なり、毒性等価係数(TEF)が比較的高い#126、#169などの異性体の排出割合が大きいという特徴がある。そのため、実測濃度としては低いものの、毒性等量濃度(TEQ)への影響は大きく、その寄与率については注視していく必要がある。

(2)農薬等工業製品

ダイオキシン問題はベトナムで使われた除草剤 245T の不純物(副生成物)が契機となっており、塩素系農薬などの工業製品の製造時の非意図的な副生成物は大きな汚染原因のひとつとなっている。わが国では水田除草剤などとして広く使われたペンタクロロフェノール(PCP)、クロロニトロフェン(CNP)による汚染が広く水環境から検出されている。東京湾に流入するダイオキシン類の推移を明らかにするために実施した堆積物の柱状試料(底質コア)においても、使用時期を反映した PCP、CNP 由来の汚染が認められている¹²⁾。なお、同じ PCP、CNP であっても製造法の違いで含まれるダイオキシン類の量や組成に違いが報告されている^{13,14)}。さらに PCP、CNP に比べはるかに含有量は少ないが、図2に示すように他の塩素系農薬や工業製品にもダイオキシン類は含まれる。そのため、解析対象地域、媒体等を考慮し、発生源データとして活用していく必要がある。

(3)塩素処理

塩素処理によって生成するダイオキシン類は 1980 年代後期に Rappe らによって明らかとなった。その後、紙パルプ工業界などの対策が進み、現在はほとんど排出されていないと考えられている。そのため、発生源解析には燃焼、農薬、PCB 製品を用いる例が多い。しかし、都内では汚染の発生時期は不明であるが、小河川の底質から 1,2,7,8-TCDF と 2,3,7,8-TCDF が突出して高い漂白パターンと呼ばれるダイオキシン類が検出された。

過去に漂白に用いられた次亜塩素酸は、漂白に限らず滅菌など様々な用途、場所で用いられる。滅菌

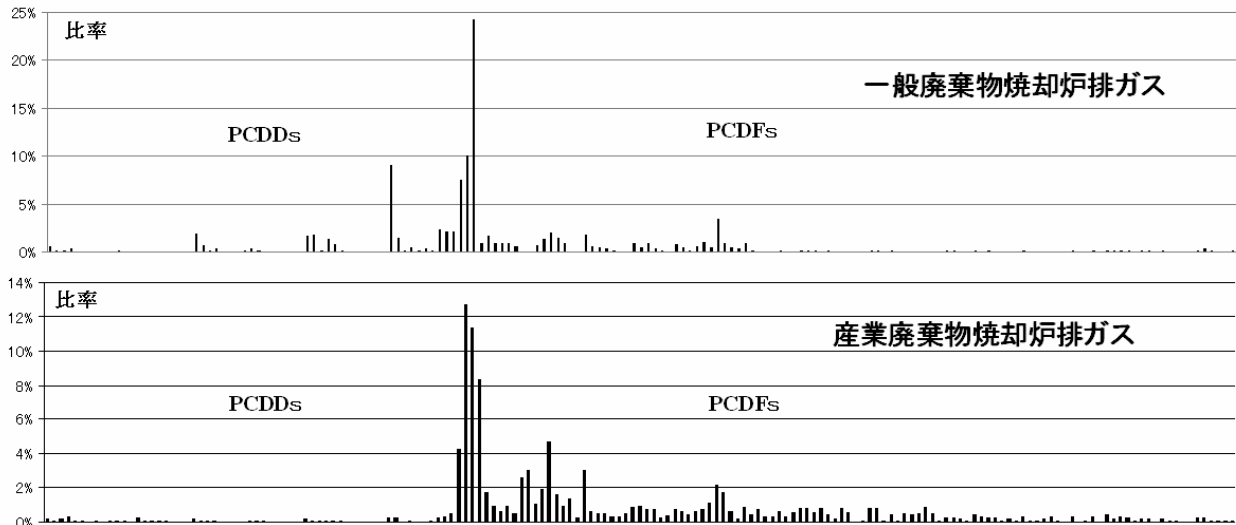


図1 焼却炉排ガス中のPCDDs/PCDFs全異性体の組成比
注) 1～8 塩素化物の全異性体。ただし、分離できないピークは合計で表示

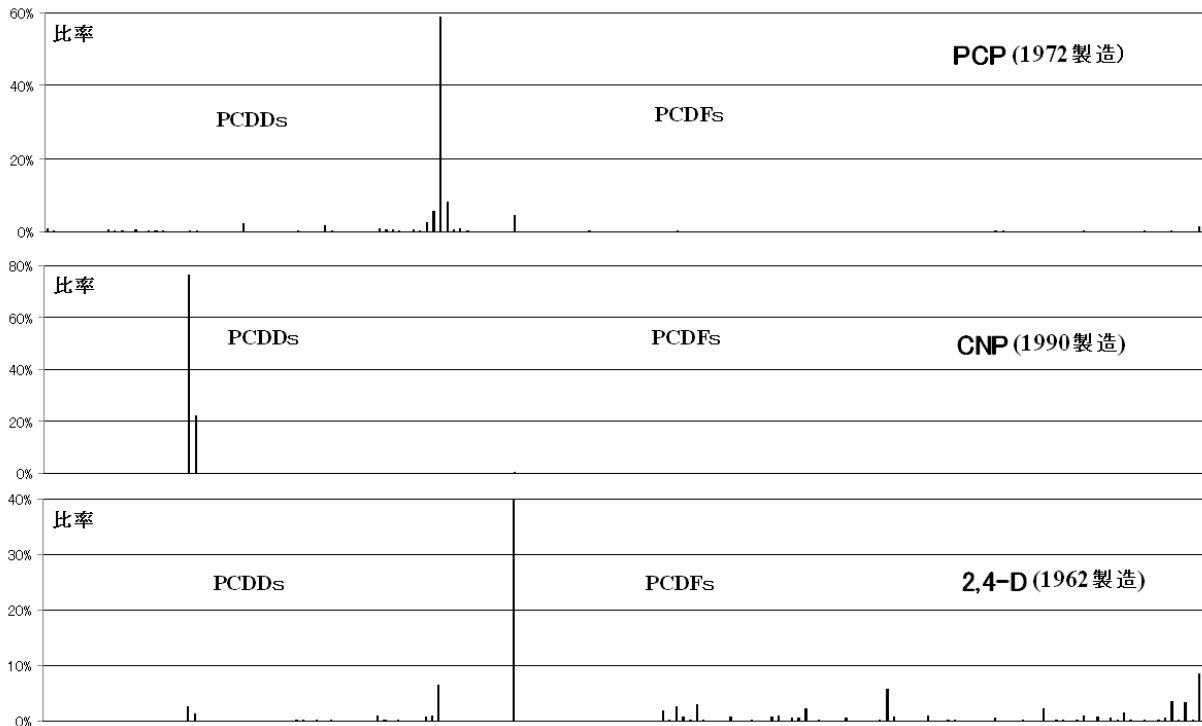


図2 農薬中に含まれるPCDDs/PCDFs全異性体の組成比
注) 1～8 塩素化物の全異性体。ただし、分離できないピークは合計で表示

のために底質に添加する例もあることから、底質に次亜塩素酸を添加してダイオキシン類の生成を検討した。その結果、1,2,7,8-TCDF と 2,3,7,8-TCDF の高い典型的な組成パターンの生成が確認された。ただし、pH が低いほど、添加量が多いほど、時間が経過するほど置換する塩素数が多くなり、同族体内の異性体組成は類似していても、反応の進行に伴い高塩素化がみられた。特に酸性条件で長時間経過した場合には、8 塩素化物

まで生成することが明らかとなった¹⁵⁾。そのため、CMB 解析に際しては、塩素化の進行度合の異なる複数の塩素処理の組成を使用する必要があることがわかった。

(4)PCB 製品

わが国で主に用いられた PCB の主要製品は、カネクロール(KC)300～600 であるが、KC-400 と KC-500 は 12 種の Co-PCB では構成異性体の組成に大きな違

いが見られない¹⁶⁾。このような多重共線性の課題に対し、精度良く寄与率を推定するため、ダイオキシン類に含まれないジオルソ体の#170、#180を測定し、14種のCo-PCBを用いることで検討を進めてきた。また、一層の情報を得るため、燃焼系の発生源を含めPCBの209種の全異性体測定も開始した。

4 大気中のCo-PCB汚染の解析事例

既報で報告しているとおり^{2) 18)}、これまで河川、内湾の底質、土壌や魚類などについてCMB法を用いた解析を実施してきた。これらの解析の結果から、PCBやPCP等の過去に使用された製品や塩素漂白工程による影響等の寄与割合が解明されてきた。しかし、こうした実試料での解析を進める中で、ダイオキシン類の解析を行うには多重共線性の影響を低下させる必要性が改めて明らかになった。

こうした経緯を踏まえ、多重共線性の影響を相当程度緩和させることが可能なベイズ型重回帰モデルを使用したCMB法を用いて、環境大気中の解析を行った。

先に述べたように、ダイオキシン類の発生源は種々存在するが、最大のインベントリが燃焼であり、現在においては90%以上が排ガス由来と推計され、排出実態を把握するためには大気中のモニタリングが有効と考

えられる。そこで、2000年4月から2006年3月までの毎月及び2006年4月からの偶数月においてローボリウムエアサンプラーによるモニタリング調査を実施しており、その結果を図3に示した。2000年においてダイオキシン類の総濃度が年平均で26.9pg/m³、Co-PCBでは7.17pg/m³であったものが、2006年度ではダイオキシン類で11.5pg/m³、Co-PCBでは6.06pg/m³に減少していた。

このようにダイオキシン類全体としては、焼却炉の改善効果を反映して、環境大気中の濃度が減少していることが確認できる一方で、Co-PCBについては、改善の傾向があまり見られていない。

図4に、2000年から2004年のモニタリング結果におけるCo-PCBについて、焼却排ガス及び各カネクロール製品による発生源の割合をCMB法により推定したものを示す。季節変動が見られるものの、大気中のCo-PCBについては、常に燃焼よりも過去に使用されたPCB製品による要因が大きいことが確認できる。また、2000年においては全Co-PCBの内、燃焼由来のものが1.4pg/m³、製品由来の濃度は5.8pg/m³であったのに対し、2004年度では、燃焼由来のものが0.7pg/m³と大きく減少したのに比較し、製品由来の濃度は4.4pg/m³であった。ともに改善傾

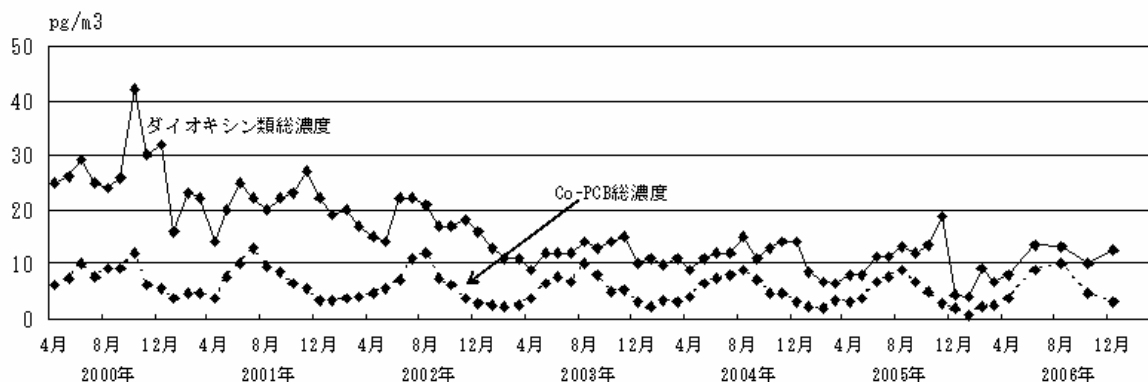


図3 2000年から2006年における環境大気中のダイオキシン類濃度推移

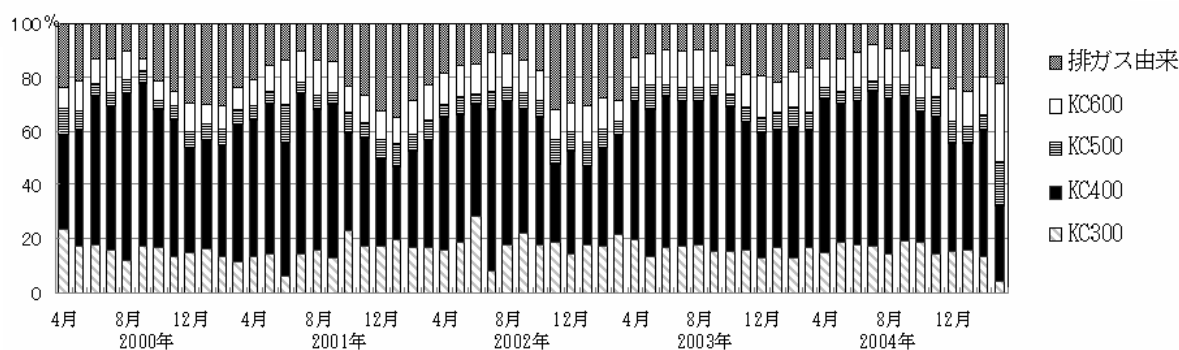


図4 2000年から2004年におけるCo-PCBの汚染原因の推定比

向はみられるものの、燃焼由来が50%に低下しているのに比べると、製品由来では75.9%と減少傾向は小さかった。この結果からも、Co-PCBについては過去に使用された製品による発生分についての対策が重要であることが確認できた。今後、「東京都PCB廃棄物処理計画」による処理が進む中で、徐々に環境中の濃度についても低減していくことが期待される。

5 終わりに

ダイオキシン類は多くの異性体を有し、発生源により、ある程度優先的に発生する異性体の種類や比率が決まっているため、発生源解析の対象として適した化合物といえる。しかし、その一方で、大気や水質を介して環境に広がる際に、揮発性の差や塩素脱離による組成変化が起こるとともに、現在においても判明していない汚染源があることが正確な解析を困難なものとしている。

これまで発生源解析には、関係関数モデルの採用等の改善を行ってきたが、多数の異性体を持ち、未把握の発生源があるダイオキシン類やPCB類については多重共線性の問題が大きく、必ずしも十分な結果を得ることができなかった。しかし、ベイズ型のモデルを採用することでダイオキシン類についても多重共線性の影響を緩和した検証を行うことができた。

今後は、これらの解析方法を元に、ダイオキシン類の発生源解明を図るだけでなく、実際の現場で発現しているダイオキシン類以外のさまざまな化学物質による複合的な汚染事例の解析にも適用したい。多くの事例の検証を行うことで、より効果的な処理方法を提起できるような手法への発展を進めていく。

参考文献

- 1) 東京都: <http://www2.kankyo.metro.tokyo.jp/kansi/dioxin/dxn16/16hp.htm>
- 2) 飯村文成ら: 都内運河におけるダイオキシン類の堆積状況、東京都環境科学研究所年報、pp 105-112 (2002)
- 3) Watson, J. G., et al., The effective variance weighting for least squares calculations applied to the mass balance receptor model, *Atmospheric Environment*, **18**, pp 1347-1355 (1984)
- 4) 早狩進ら: 環境データ解析用表計算マクロの紹介と解析例-CMB法解析マクロ、大気環境学会誌、**36**、

- pp39-45 (2001)
- 5) 柏木宣久ら: 関数関係解析による Chemical Mass Balance, 応用統計学, **31**, 59-74 (2002)
 - 6) Kashiwagi N., Chemical mass balance when an unknown source exists, *Environmetrics*, **15**, pp777-796 (2004)
 - 7) 柏木宣久ら: 環境汚染に対する未確認発生源の寄与率の推定, 統計数理, **54**, pp 123-146 (2006)
 - 8) 赤池弘次: 統計的検定の新しい考え方、数理科学, **17**, pp51-57(1979)
 - 9) 佐々木啓行ら: 東京都内大気中のダイオキシン類濃度についての考察、東京都環境科学研究所年報、pp 108-114 (2005)
 - 10) 環境省: ダイオキシン類の排出量の目録(排出インベントリー)について (2006.12)
 - 11) 橋本俊次ら: ダイオキシン類による地域環境汚染の実態とその原因解明に関する研究、環境省環境保全研究成果集 (2004)
 - 12) 竹田宣人ら: 東京湾堆積物中のダイオキシン類及びポリ塩化ビフェニールの分布について、環境化学, **13**, pp397-407(2003)
 - 13) Masunaga, S., et al.,: Dioxin and Dioxin like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulation, *Chemosphere*, **44**, pp 873-885 (2001)
 - 14) 清家伸康ら: 水田土壤中ダイオキシン類の起源と推移, 環境化学, **13**, pp 117-131 (2003)
 - 15) 山本央ら: 底質への高濃度塩素処理添加におけるダイオキシン類の組成パターンについて (その2) 東京都環境科学研究所年報、pp65-70 (2006)
 - 16) Rappe C., et al.,: Level of PCDDs and PCDFs in products and effluent from the Swedish pulp and paper industry and chloralkali process, *Chemosphere*, **23**, pp1701 -1706 (1990)
 - 17) 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ール(PCBs)の全異性体詳細分析方法, 環境化学, **5**, pp 647-675 (1995)
 - 18) 佐々木啓行ら: 東京都内におけるダイオキシン類の組成について、東京都環境科学研究所年報、pp 117-123 (2004)