

河川水中ダイオキシン類の測定値による発生源の 異性体組成推計方法の検討

○加藤 陽一(神奈川県環境科学センター)

環境測定値から、発生源が排出している化学物質の寄与率を明らかにする手法の一つとして、レセプターモデルと呼ばれる手法がある。新規レセプターモデルである PMF 法と既存の手法である CMB 法について、ダイオキシン類の環境測定値を用いて解析した結果を比較することにより、新規レセプターモデルによる発生源推計の可能性について検討を行った。

1 はじめに

化学物質の発生源が環境に与える影響の評価は、環境リスクを考える上で重要な課題の 1 つである。この問題を解決する上で発生源からの拡散モデルに基づくシミュレーション等のソース(発生源)モデルが用いられている。しかし、この手法を適用するためには、主要な発生源の位置と強度(排出量、排出濃度等)が特定されていることが必要である。しかし、実際には発生源が不明であることが多く、環境測定により汚染が確認されたとしてもその汚染源までたどりつけない場合が多い。この問題を解決するため、環境鑑識学の 1 手法として提案されているのが、環境測定結果から発生源寄与推定を行う手法であるレセプターモデルである。特にケミカルマスバランス(CMB)法は、定量的な発生源の寄与率が得られることから広く用いられているが、発生源から排出される化学物質組成が必須であることから、未知の発生源組成に対しては適用できない。そのため、「汚染源における化学物質組成情報を必要としない新規レセプターモデル」の確立が期待されている。

汚染源における化合物組成情報を必要としない新規レセプターモデルの 1 つにポジティブマトリックスファクター(PMF)法がある。CMB 法が、既知の発生源組成および環境測定データから、環境測定地点における発生源の寄与率を推計するのに対し、PMF 法は多数の環境測定データから、発生源組成および環境測定地点における発生源の寄与率を推計する手法である。そこで、過去に測定したダイオキシン類のデータを PMF 法で解析するとともに、同じデータを CMB 法で解析した結果と比較することにより、新規レセプターモデルの有効性について検討した。

2 調査方法

2.1 河川水測定データ

河川水測定データは環境 GIS(国立環境研究所, <http://www-gis.nies.go.jp/>)から、2005 年度に神奈川県内(海域を含む。)において測定されたデータ(90 地点、

105 データ)を用いた。測定値が検出下限値以下の場合は、その 1/2 の値を用いて解析を行った。

2.2 データ解析

2.2.1 主成分分析によるデータ解析および CMB 法解析

統計解析用ソフト Statistica(StatSoft, Inc.)および Microsoft Excel2003 (Microsoft 社製)を用いて行った。CMB 法による解析に用いた発生源組成データとして、廃棄物焼却由来は当所で 2001 年～2006 年に測定した延べ 54 施設の排ガス中ダイオキシン類の平均値を用いた。農薬(PCP および CNP)由来および PCB 由来は、文献値を用いた。また、解析にあたり環境中でのダイオキシン類の分解については考慮しなかった。

2.2.2 PMF法によるデータ解析

PMF法は環境測定結果から、想定される発生源組成及びその寄与率を推定する手法である。この手法を用いることにより、環境測定データのみから、推定された因子成分(発生源組成)およびその寄与率が得られる。PMF法は米国環境保護局より無償配布されているプログラムEPA PMF(ver. 1. 1, US EPA2005)を用いた。

3 環境測定データの解析結果

3.1 PMF法における因子数の推計

PMF法解析において明確な因子数(発生源数)の選定基準は、現在のところ確立していない。そのため主成分分析等の統計手法を用いて推計することになる。主成分分析の結果、因子数 $p=4\sim 8$ と推計された。また、はじめの2成分の寄与率はそれぞれ51%、10%であわせて全体の約60%の変動を表した。図-1に主成分分析による負荷量プロットを示す。

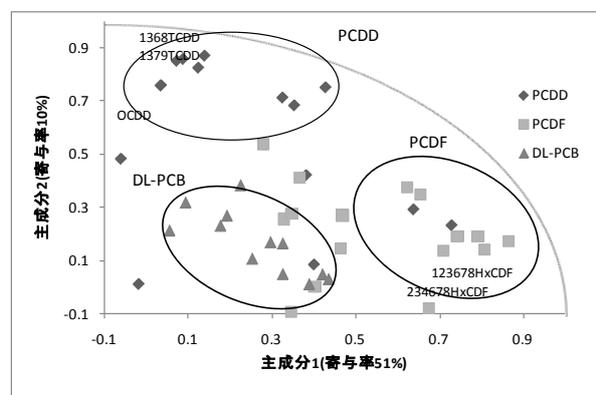


図-1 主成分1および主成分2の負荷量プロット

3.2 PMF法による解析

主成分分析の結果から、PMF法で解析する際の因子数の候補を因子数 $p=3\sim 9$ として、河川水測定データをPMF法により解析した。その結果、 $p=3$ 以上では収束せず結果が得られなかった。 $p=2$ での発生源組成を確認したところPCB由来と由来不明と推定される組成を示した。 $p=2$ における発生源寄与率の値について棄却検定をしたところ、PCB由来と推定される因子No. 1の1データと、由来不明である因子No. 2の1データが棄却された。そこで、この2データを異常値(特異データ)として除き、89地点103データにより再度PMF法による解析を行ったところ、解析結果が得られた。

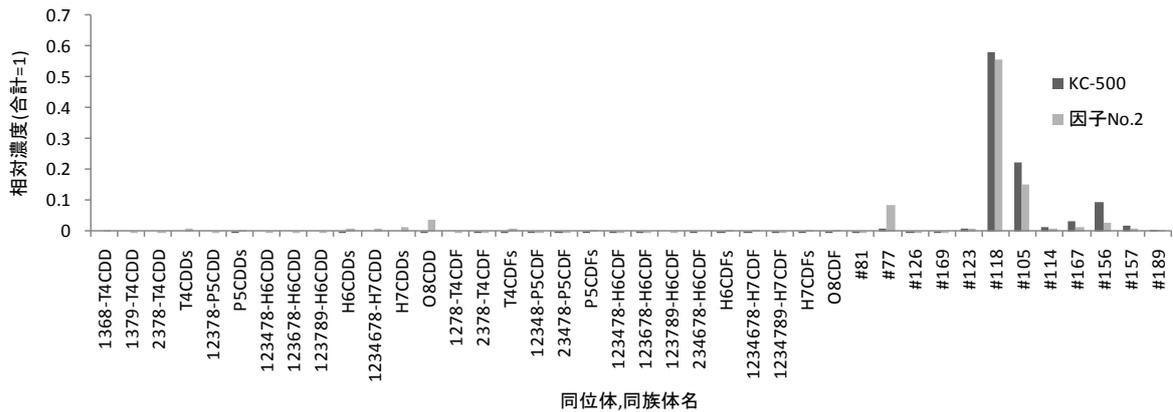


図-2 因子 No. 2 と PCB(カネクロール KC-500)の発生源組成

PMF 法による解析結果から、 $p=3$ で焼却由来、PCB 由来、農薬(CNP)由来の 3 成分が得られ、 $p=4$ で PCB 由来が 2 成分に、 $p=5$ でさらに農薬由来が CNP 由来と PCP 由来の 2 成分に分離した。 $p=6$ 以上で得られた結果を精査したところ、因子の分散が起こっていると考え $p=5$ を最適値と判断した。

発生源組成において、焼却由来と推定した因子 No. 1 は既知の発生源組成に比べ、PCDD の存在比が低く PCDF、特に 5~7 塩素化物が高く、あまり良い相関は得られなかった($R=0.319$)。これは、因子 No. 1 が今回焼却由来と想定した発生源組成と異なる非意図的発生源組成の可能性(例えば焼却対象物の差や、焼却以外の非意図的生成による発生源やその他の原因)を示すものかもしれないが、今回は焼却由来と仮定した。その他の発生源組成は、PCB 由来の第 2 成分の相関係数($R=0.565$)以外は良い相関($R=0.934\sim 0.988$)が得られた。例として、図-2 に因子 No. 2(PCB 由来の第 1 成分)と PCB(カネクロール KC-500)の組成を示す。

3.3 CMB 法による解析

次に、CMB 法による解析を行った。その結果、東京湾内の 11 地点及び鶴見川臨港鶴見川橋で $R=0.319\sim 0.864$ であったが、その他の 91 データでは $R=0.9$ 以上を示した。海域周辺において相関係数が小さい原因は、PMF 解析結果において因子 No. 1 が焼却由来と想定した発生源組成と異なった原因と同じ問題(この地域の非意図的生成によるダイオキシン類汚染源の組成が焼却対象物の差や、焼却以外の非意図的生成による発生源やその他の原因により想定した発生源組成と異なる)によるかもしれないが、今回の結果だけでは判断できなかった。

3.4 CMB 法と PMF 法による解析結果の比較

CMB 法による発生源寄与率と PMF 法による発生源寄与率の比較について、PCB については合計を、農薬については合計及び PCP と CNP との相関について検討した。例として図-3 に CMB 法と PMF 法($p=5$)による PCB 由来と CNP 由来の寄与率の相関図を示す。各々の傾き(a)は $0.43\sim 0.76$ であった。傾きが 1 以下ということは、ある地点において、推計された PMF 法の発生源寄与率が CMB 法で推

計された寄与率よりも高いということを示している。これは、PMF法において推計された発生源組成とCMB法で用いた発生源組成の差異(焼却由来と想定した発生源組成の違い等)によるものと考えられる。

また、y切片(b)は、PCB以外は0.010~0.066、PCB由来は、0.32であった。PCB由来の推計結果においてy切片(b)が見られたのもCMB法とPMF法の発生源組成の違い、特に農薬由来とPCB由来と想定した発生源組成中のPCB割合の

差によるものと思われた。この差が、CMB法とPMF法の解析結果における発生源寄与率の差に現れるとともに、発生源寄与率の比較において傾き(a)が1から外れるとともに、PCB由来においてはy切片が現れたものと考えられた。しかし、相対的に見ると全ての発生源寄与率において良い相関が得られた($R=0.839\sim0.967;p=5$)ことと、発生源組成における相関も焼却由来($R=0.319;p=5$)と、PCB由来の第2成分($R=0.565;p=5$)以外の、PCB由来の第1成分、PCP由来、CNP由来の3因子では良い相関が得られた($R=0.934\sim0.988;p=5$)ことから、測定した環境地点に対して影響を与えている発生源組成および、その寄与率の推計の可能性が示唆された。主成分分析による解析から因子数5で79%の変動を説明していることも併せて考えると、PMF法による解析結果はCMB法による解析と同程度の結果が得られたと考えられる。このことは、発生源に関する情報が乏しい汚染地点において汚染源の情報を得る手段としては、強力な手法になり得る可能性があることを示唆している。今後、他のデータにおいても同様の手法を検討するとともに、未知の発生源組成についても対応が可能であるか検討していきたいと考えている。

4 おわりに

環境測定により汚染が確認された際の、発生源組成や寄与率を推定する1つの手法として新規レセプターモデル(PMF法)について検討を行っている。ダイオキシン類については主たる発生源について、その組成がある程度明確となっていることから、CMB法と比較することにより、PMF法が有効な手段となりうることを示唆された。未知の汚染源に対するPMF法の適用には、因子数の決定方法等様々な問題も残されており、今後さらなる検討も必要であるが、環境測定において確認された汚染地点や、他の化学物質に対しての適用の可能性について検討していきたいと考えている。

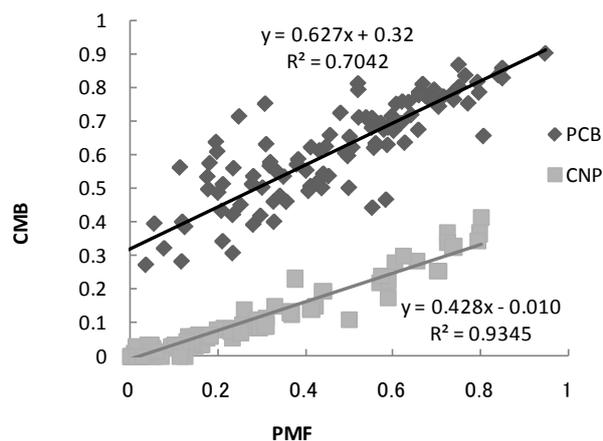


図-3 CMB法とPMF法によるPCBおよびCNP由来の寄与率の相関