

富岩運河等におけるダイオキシン類の汚染原因について

1. 統計解析手法による汚染原因の解明

239

CMB

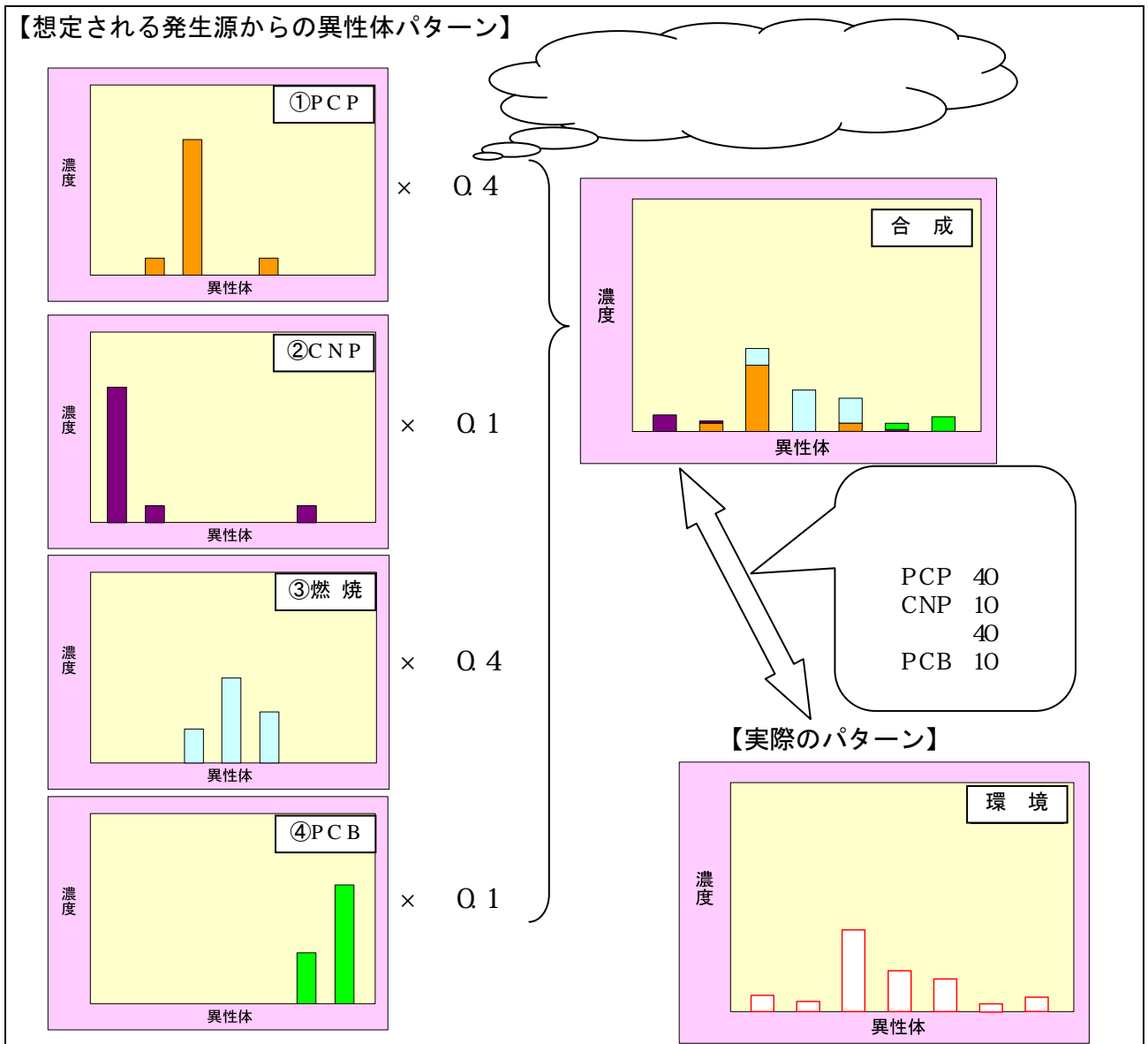


図1 統計解析手法による寄与割合算出のイメージ

1-1 発生源の設定に関する検討

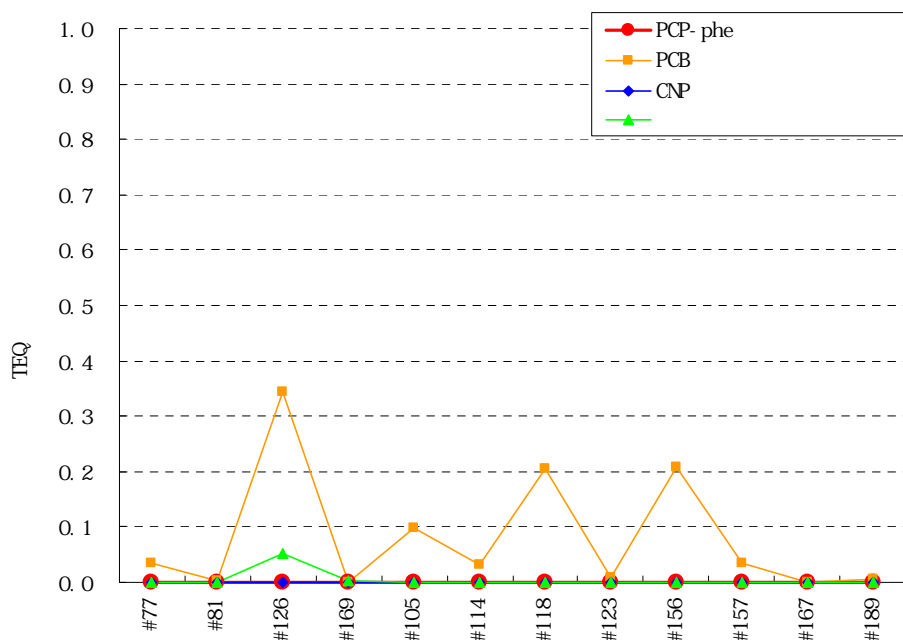
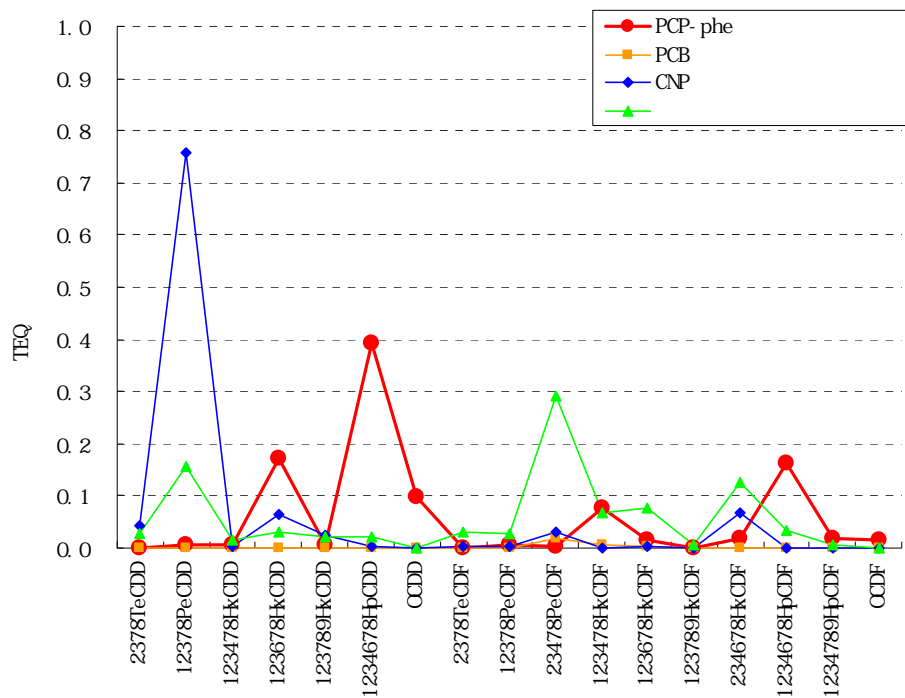
1-1-1 発生源の設定

(1) 水域区分等の設定

C

(2) 成分分析の結果

TEQ



, 26(1), 1-9, 2000

, 13(1), 117-131, 2003

PCB PCBs , 14(3), 501-518, 2004

図2. 主要発生源のダイオキシン類異性体組成 (TEQ 換算値)

ア 中島閘門上流部

PCB PCP Co-PCBs PCDD PCDF

表 1. 固有値及び因子負荷量 (中島閘門上流部、TEQ 換算値)

		15.2	8.9	2.0
PCDD	2,3,7,8-TeCDD	0.780	0.191	-0.210
	1,2,3,7,8-PeCDD	0.854	0.055	-0.164
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.966	0.133	-0.034
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.974	0.133	-0.033
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.966	0.133	-0.068
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.980	0.122	-0.047
	OxCDD	0.975	-0.011	-0.004
PCDF	2,3,7,8-TeCDF	0.954	0.089	-0.063
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.878	0.211	0.291
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.893	0.219	0.311
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.981	0.148	0.066
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.943	0.196	-0.153
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.912	0.250	0.260
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.499	0.373	0.699
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.975	0.149	-0.019
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.975	0.125	-0.070
	OCDF	0.982	0.110	-0.042
Co-PCBs	3,3',4,4'-TeCB(#77)	0.463	0.774	-0.235
	3,4,4',5-TeCB(#81)	0.226	0.836	0.047
	3,3',4,4',5-PeCB(#126)	-0.254	0.569	0.459
	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	-0.265	0.394	0.784
	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	0.001	0.938	0.258
	2,3,4,4',5-PeCB(#114)	0.208	0.889	0.189
	2,3',4,4',5-PeCB(#118)	0.419	0.792	-0.287
	2',3,4,4',5-PeCB(#123)	0.266	0.934	0.057
	2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)	-0.083	0.947	0.115
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	0.060	0.943	0.201
	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	0.071	0.947	0.159
	2,3,3',4,4',5,5'-HxCB(#189)	0.396	0.836	0.107

0.9

PCDD
PCDF
Co-PCBs

PCB

イ 中島閘門下流部

PCP
PCB

PCDD PCDF
Co-PCBs

表 2. 固有値及び因子負荷量 (中島閘門下流部)

		13.8	8.8	2.4
PCDD	2, 3, 7, 8-TeCDD	0.783	-0.015	-0.072
	1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	0.691	0.151	0.398
	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	0.977	0.086	-0.008
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	0.966	0.172	0.116
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	0.970	0.135	0.036
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	0.981	0.137	0.064
	OoCDD	0.876	0.077	0.156
PCDF	2, 3, 7, 8-TeCDF	0.736	0.223	0.161
	1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	0.873	0.185	0.073
	2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	0.770	0.267	0.183
	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	0.966	0.183	0.112
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	0.973	0.085	-0.011
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	0.863	0.195	0.132
	2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	0.445	0.453	0.623
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	0.976	0.137	0.047
	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	0.981	0.123	0.027
	OoCDF	0.980	0.112	0.068
Co-PCBs	3, 3', 4, 4' - TeCB(#77)	0.508	0.604	0.518
	3, 4, 4', 5- TeCB(#81)	0.209	0.515	0.688
	3, 3', 4, 4', 5- PeCB(#126)	0.227	0.740	0.389
	3, 3', 4, 4', 5, 5' - HxCB(#169)	-0.072	0.125	0.815
	2, 3, 3', 4, 4' - PeCB(#105)	0.129	0.967	0.120
	2, 3, 4, 4', 5- PeCB(#114)	0.180	0.932	0.190
	2, 3', 4, 4', 5- PeCB(#118)	0.261	0.925	-0.044
	2', 3, 4, 4', 5- PeCB(#123)	0.194	0.932	0.203
	2, 3, 3', 4, 4', 5- HxCB(#156)	0.065	0.977	0.043
	2, 3, 3', 4, 4', 5' - HxCB(#157)	0.125	0.965	0.037
	2, 3', 4, 4', 5, 5' - HxCB(#167)	0.098	0.975	0.067
	2, 3, 3', 4, 4', 5, 5' - HxCB(#189)	-0.011	0.812	0.235

(3) 主成分分析結果による発生源の考察

PCP

CNP

PCB

PCP CNP

PCB

19[12] 4-11 (1999)

PCP CNP

表 4. 主成分分析結果まとめ

	PCP	PCB	
	PCP	PCB	
	CNP	PCB	PCP

1-1-2 発生源の概要

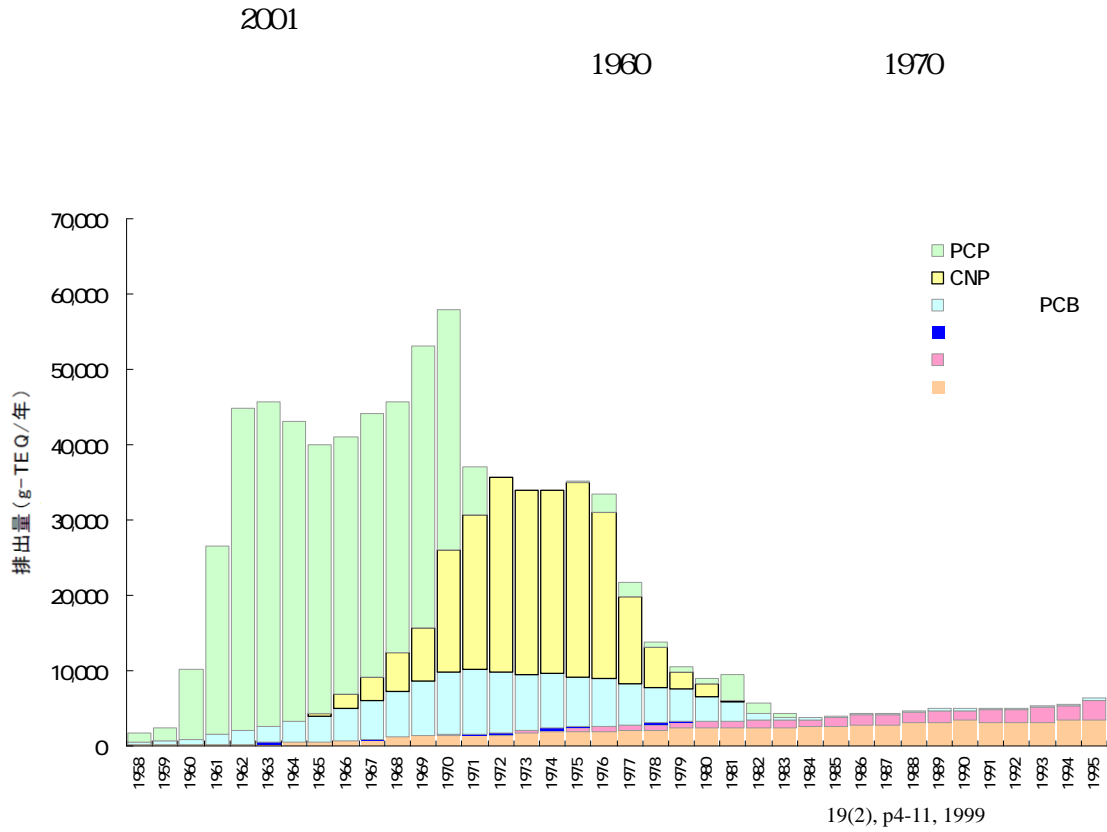
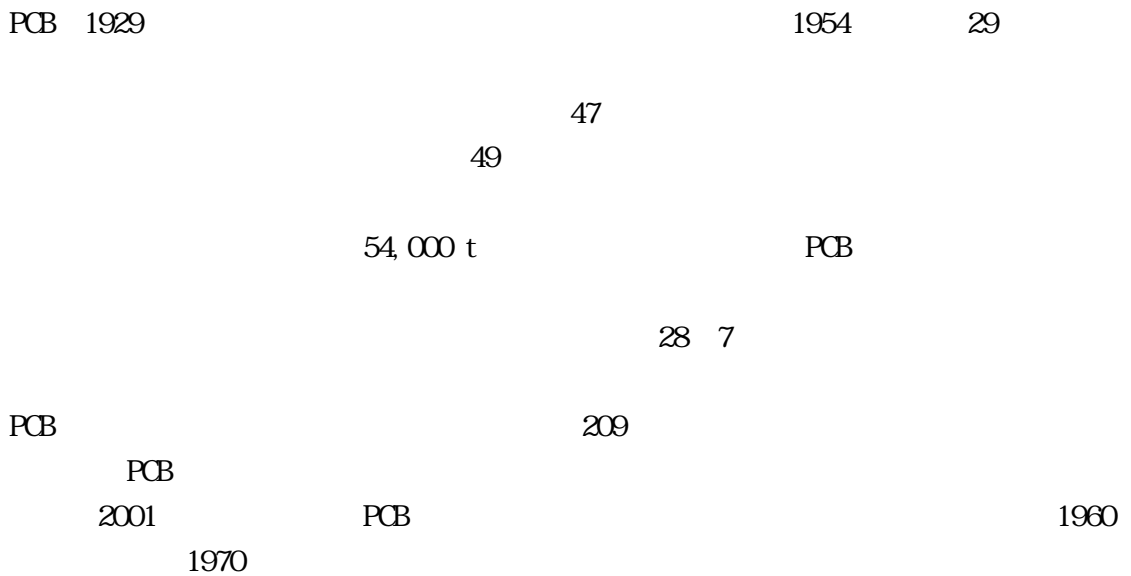


図3 国内におけるダイオキシン類発生量の推移

(1) PCB (ポリ塩化ビフェニル)

ア 国内の状況



イ 富岩運河流域の状況

16 17

PCB

PCB

PCB

17

PCB

PCB

PCB

ウ 異性体組成比の設定

PCB

PCB

300 400 500 600 1000

PCB

PCB

PCB

PCB

PCP

(2) 燃焼

ア 国内の状況

300 500

2001

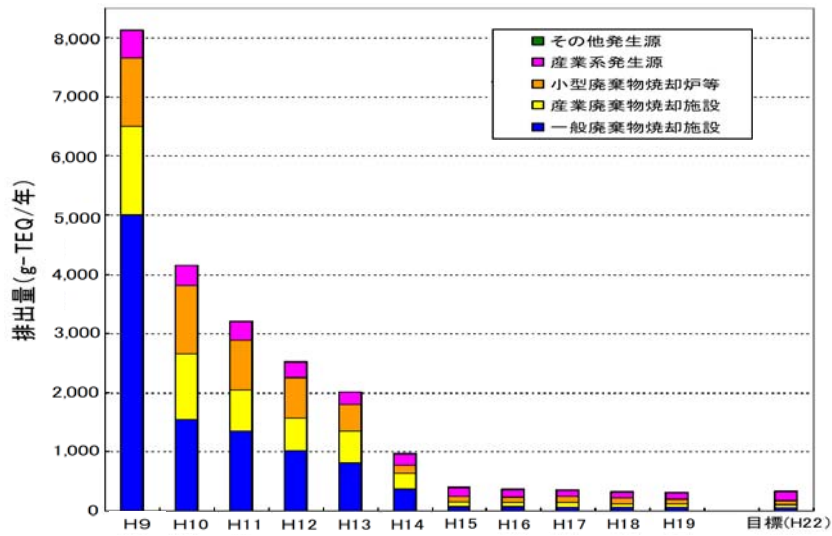
1950

1990

12 1

7,000 g-TEQ

19 200g-TEQ



20 12

図4 ダイオキシン類の排出総量の推移

イ 富岩運河流域の状況

62

ウ 異性体組成比の設定

10

(3) CNP (クロロニトロフェン)

ア 国内の状況

CNP 1965

1994

1996

CNP

1999

2002

CNP

78,000t

1981

3,600ng-TEQ/g

1982

22ng-TEQ/g

CNP

210kg-TEQ

2001
1965

CNP
1970

1980

イ 富岩運河流域の状況

CNP

1966

1970

1995

CNP

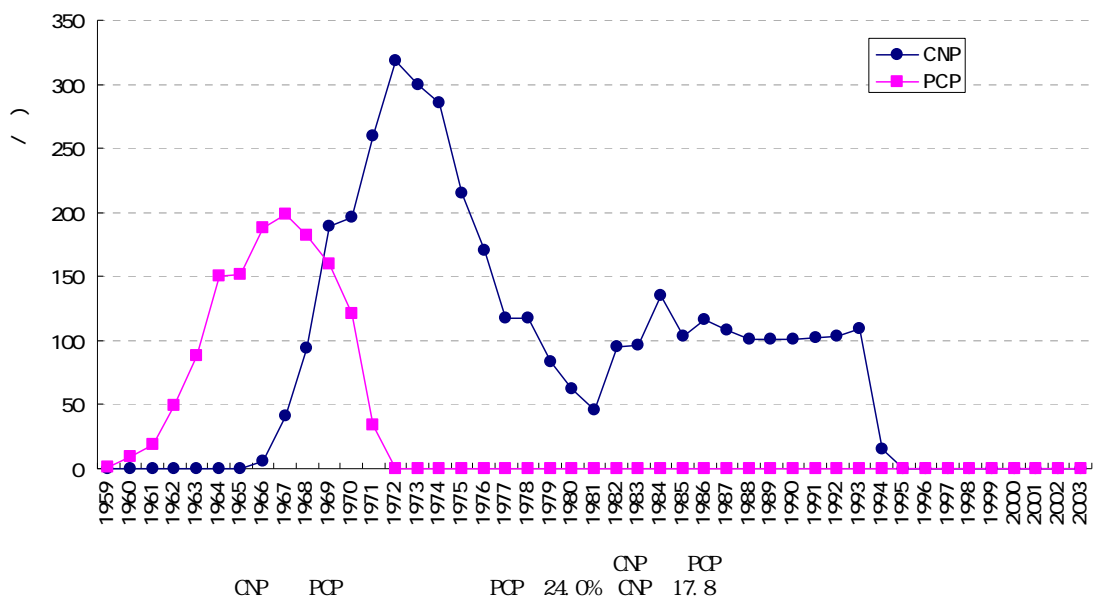


図5 県内におけるCNP及びPCPの散布量

ウ 異性体組成比の設定

CNP

CNP

1982

CNP

1981

CNP

1981

(4) PCP (ペンタクロロフェノール)

ア 国内の状況

PCP 1955 1956 1971 1986 1990 2002 PCP
PCP 2002 PCP 164,000
t 250kg-TEQ 1,500ng-TEQ/g PCP
2001 PCP 1960
1970

イ 富岩運河流域の状況

PCP CNP 1960 1960
1972 PCP
PCP
PCP PCP
PCP 2

ウ 異性体組成比の設定
農業PCP (使用由来)

PCP PCP PCP
PCP PCP PCP
PCP PCP PCP

農薬PCP（製造由来）
 PCP
 PCP

1-1-3 多重共線性の検定

2 PCP PCP

TEQ

(1) 相関係数による検定

0.5

0.7

PCP PCP

PCP

表5 発生源データ間の相関係数（上段：実濃度、下段：TEQ換算値）

	PCB		CNP	PCP	PCP
PCB	1.000 1.000				
	0.213 0.004	1.000 1.000			
CNP	0.006 0.004	0.018 0.315	1.000 1.000		
PCP	0.005 0.015	0.138 0.002	0.003 0.004	1.000 1.000	
PCP	0.001 0.006	0.169 0.001	0.003 0.005	0.989 0.839	1.000 1.000

(2) 分散拡大要因 (VIF) による検定

MF Variance Inflation Factor

MF 10

MF	1	
	1	1

MF
2

PCP 2

MF

表6 発生源データ間のVIF (上段: 実濃度、下段: TEQ換算値)

	MF	
	実濃度	TEQ換算値
PCB	0.65	1.5
	0.96	1.0
	0.54	1.9
	0.67	1.5
CNP	0.93	1.1
	0.67	1.5
PCP	0.01	119.6
	0.16	6.3
PCP	0.01	122.3
	0.16	6.3

MF

PCP

PCP

PCP

PCP

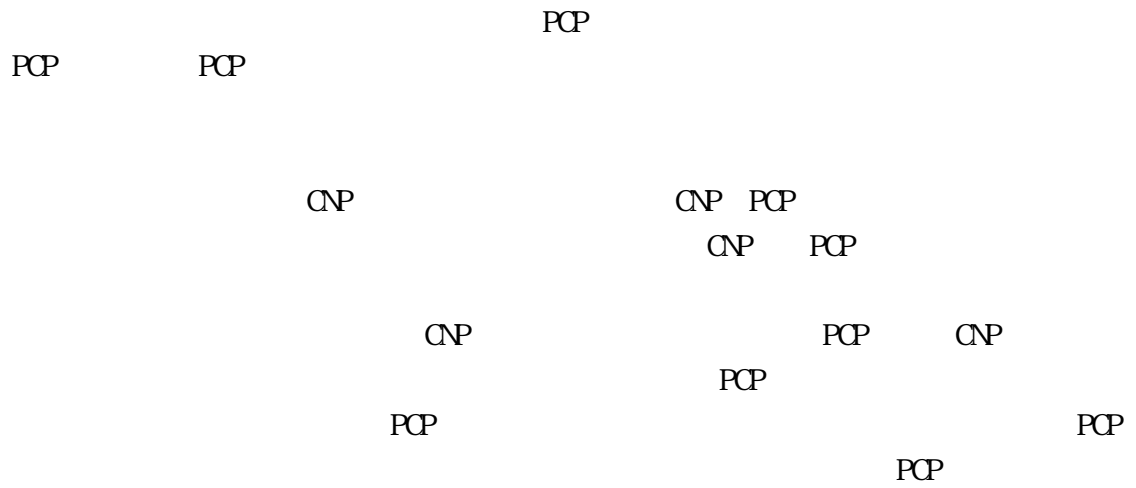
50pg-TEQ/g

12,000pg-TEQ

PCP

PCP

1-1-4 PCP（使用）とPCP（製造）との区分



PCP		A
	CNP	×
		PCP /CNP
PCP		
	PCP	A

PCP/CNP

4 9

表7 ダイオキシン類の発生源の概要及び異性体組成比 (TEQ換算値及び実濃度)

ダイオキシン類の発生源の概要	発生源の異性体組成比 (TEQ換算値)	発生源の異性体組成比 (実濃度)
<p>OPCB (ポリ塩化ビフェニル)</p> <p style="text-align: center;">PCB</p> <p>PCB</p> <p>PCB</p> <p>KC-300 n=6 KC-400 n=7 KC-500 n=6 KC-600 n=6 KC-1000 n=2</p>	<p>このグラフは、OPCBの異性体組成比を示しています。縦軸は0から0.8までのTEQ換算値を示し、横軸は2,3,7,8-TCDDから2,3,4,7,8-HCDDまでの各異性体を示しています。最も高いピークは2,3,7,8-TCDFで、約0.7の値を示しています。</p>	<p>このグラフは、OPCBの実濃度の組成比を示しています。縦軸は0.00から0.80までの実濃度を示し、横軸は1,3,6,8-TeCDDから2,3,4,4',5,5'-HxCBまでの各異性体を示しています。主要なピークは2,3,4,4',5,5'-HxCBで、約0.4の値を示しています。</p>
<p>○ 燃烧 (降下ばいじん等)</p> <p style="text-align: center;">10</p> <p>n=16</p>	<p>このグラフは、燃烧源の異性体組成比を示しています。縦軸は0から0.25までのTEQ換算値を示し、横軸は2,3,7,8-TCDDから2,3,4,7,8-HCDDまでの各異性体を示しています。複数のピークがあり、2,3,7,8-TCDFが最も高い値を示しています。</p>	<p>このグラフは、燃烧源の実濃度の組成比を示しています。縦軸は0.00から0.80までの実濃度を示し、横軸は1,3,6,8-TeCDDから2,3,4,4',5,5'-HxCBまでの各異性体を示しています。主要なピークは2,3,4,4',5,5'-HxCBで、約0.15の値を示しています。</p>
<p>○ CNP (クロロニトロフェン)</p> <p style="text-align: center;">CNP</p> <p>CNP</p> <p>1972 81 n=11</p>	<p>このグラフは、CNPの異性体組成比を示しています。縦軸は0から0.8までのTEQ換算値を示し、横軸は2,3,7,8-TCDDから2,3,4,7,8-HCDDまでの各異性体を示しています。最も高いピークは2,3,7,8-TCDDで、約0.75の値を示しています。</p>	<p>このグラフは、CNPの実濃度の組成比を示しています。縦軸は0.00から0.80までの実濃度を示し、横軸は1,3,6,8-TeCDDから2,3,4,4',5,5'-HxCBまでの各異性体を示しています。主要なピークは1,3,6,8-TeCDDで、約0.5の値を示しています。</p>
<p>OPCP (ペンタクロロフェノール)</p> <p style="text-align: center;">PCP</p> <p>PCP</p> <p>PCP</p> <p>n=15</p>	<p>このグラフは、OPCPの異性体組成比を示しています。縦軸は0から0.35までのTEQ換算値を示し、横軸は2,3,7,8-TCDDから2,3,4,7,8-HCDDまでの各異性体を示しています。最も高いピークは2,3,4,7,8-HCDDで、約0.3の値を示しています。</p>	<p>このグラフは、OPCPの実濃度の組成比を示しています。縦軸は0.00から0.80までの実濃度を示し、横軸は1,3,6,8-TeCDDから2,3,4,4',5,5'-HxCBまでの各異性体を示しています。主要なピークは2,3,4,4',5,5'-HxCBで、約0.7の値を示しています。</p>

表8 PCP（使用）とPCP（製造）を区分するための係数の設定

係数の設定方法		ダイオキシン類 [g-TEQ]		係数 (PCP/CNP)		備考
		PCP由来	CNP由来			
	PCP CNP	250,000	210,000	1.2		PCP/CNP PCP CNP
	CNP PCP	1,500	5,700	0.26		CNP PCP
		150	35.9	4.2	4.9	
		81.0	14.8	5.5		

1-1 統計解析手法の概要、検討事項（条件）

1-1-1 統計解析に用いる異性体組成比情報の検討

TEF

29

TEQ

TEQ

表9 統計解析に用いる異性体組成比情報の概要

異性体組成比情報	概要
TEQ	
	1, 3, 6, 8-TeCDD 1, 3, 7, 9-TeCDD CNP CNP

1-1-2 計算モデルの検討

10

表10 (1) 統計解析手法の概要

手法	概要及び問題点
<p>重回帰分析 (最小二乗法)</p> <ul style="list-style-type: none"> 濃度の高い異性体に重点をおいて、誤差を最小にする組合せを求める方法である。 不明分の割合が小さくなる。 低濃度の異性体の状況が反映されない。 	<p>Microsoft_Excel</p> $\sum_{i=1}^n (x_{ji} - \sum_{q=1}^p b_q \cdot C_{qi})^2$ <p style="text-align: center;"> $\begin{matrix} j & & i \\ C_{qi} & & \end{matrix}$ </p> <p style="text-align: center;">4 PCP CNP PCB</p> <p>Co-PCB</p> <p style="text-align: right;">TEQ</p>

表10 (2) 統計解析手法の概要

手法	概要及び問題点
<p>加重重回帰分析 (重み付き最小二乗法)</p> <ul style="list-style-type: none"> どの異性体も平均的に誤差を最小にする組合せを求める方法である。 全ての異性体の状況を解析に反映できる。 低濃度の異性体の誤差を小さくすると、高濃度の異性体の誤差が大きくなる場合があり、不明分が大きくなる。 	<p>TEQ</p> $\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{x_{ji}} (x_{ji} - \sum_{q=1}^p b_q \cdot C_{qi}) \right)^2$ <p style="text-align: center;"> $\begin{matrix} j & & i \\ C_{qi} & & i \end{matrix}$ </p> <p style="text-align: center;">Co-PCB</p>
<p>CMB-EV法(有効分散最小二乗法)</p> <ul style="list-style-type: none"> データのばらつきの小さい異性体に重点をおいて、誤差を最小にする組合せを求める方法である。 数学的な信頼性を向上させることができる。 解析に有用な異性体まで不当に無視される場合があり、データの質が問題になる。 	<p style="text-align: center;">CMB8</p> <p>CMB8J Excel</p> $\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{\left(C_i - \sum_{j=1}^p a_{ij} S_j \right)^2}{\sigma_{ci}^2 + \sum_{j=1}^p \sigma_{aj}^2 S_j^2}$ <p> C_i : 環境試料における成分 i の濃度 a_{ij} : 発生源 j の成分 i の濃度 S_j : 発生源 j の寄与率 n : 成分の数 p : 発生源の数 σ : 標準偏差 </p>

1-1-3 計算モデルによる試算結果

CMB-EV

TEQ

60-62cm

表11 ダイオキシン類の異性体組成比の比較

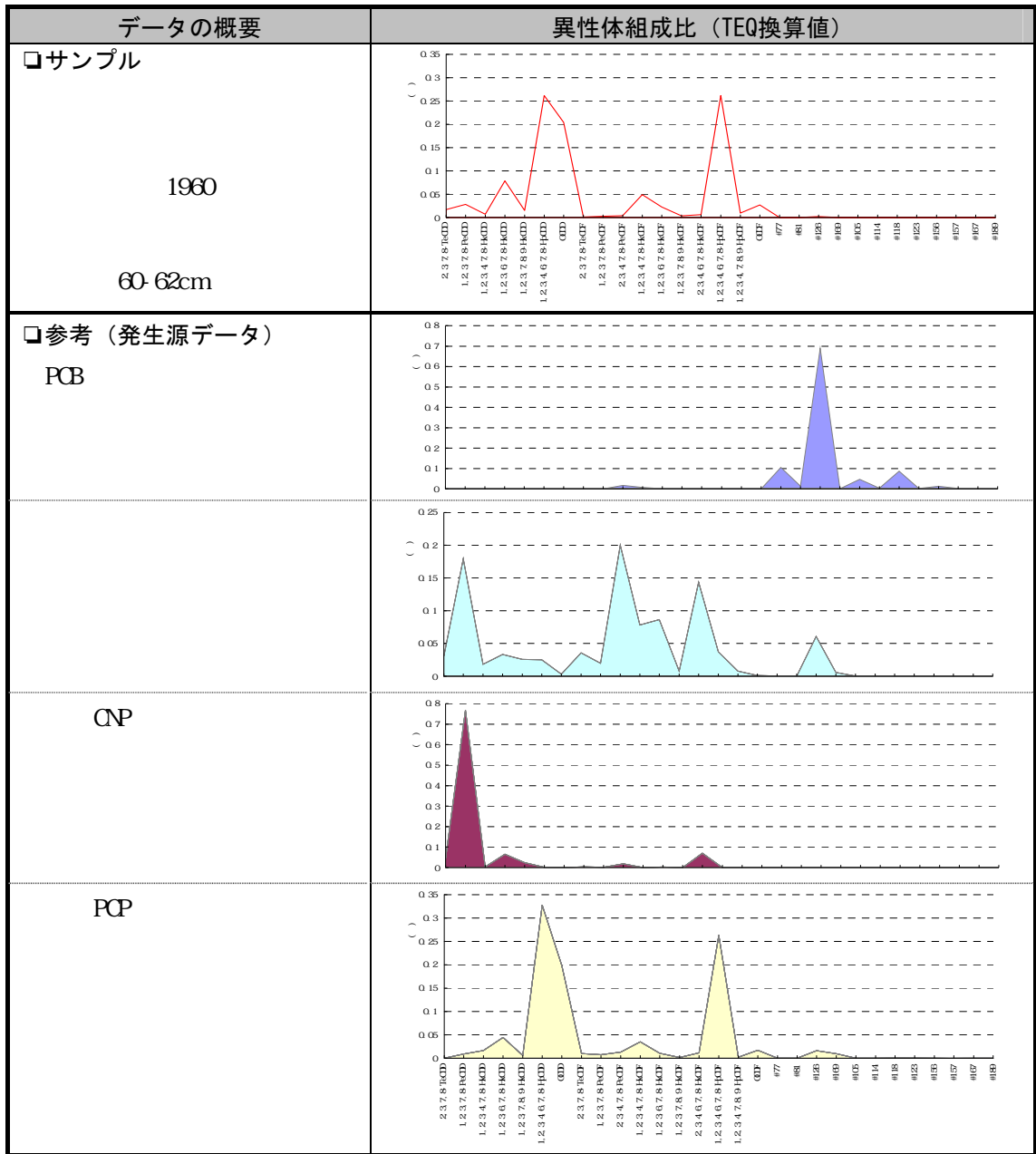


表12 手法ごとの統計解析の試算結果

解析手法	解析結果（寄与割合）							
	PCB	燃烧	CNP	PCP			残差	決定係数 r^2
				全体	使用由来	製造由来		
①重回帰分析	0%	0%	3.0%	91.0%	14.8%	76.3%	6.0%	0.97
②加重重回帰分析	12.8%	13.1%	7.2%	24.4%	24.4%	0%	42.5%	0.58
③CMB-EV法	0%	5.1%	1.3%	77.3%	6.6%	70.7%	16.3%	0.79

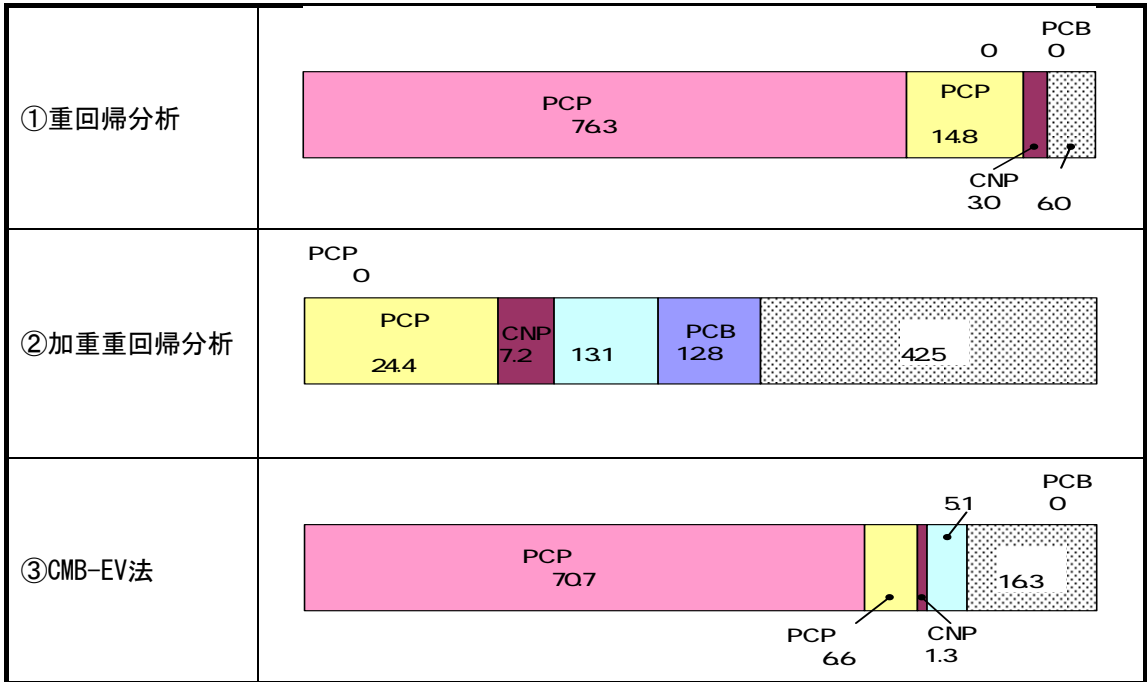


図6 手法ごとの統計解析の試算結果

1-1-4 各手法による解析結果の検討

PCP
CMB-EV

(1) 重回帰分析

1, 2, 3, 4, 7, 8, 9 H_{PCDF}

1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 H_{PCDD}

PCP

TEQ

CMB-EV

(2) 加重重回帰分析

PCB

PCP

0 %

(3) CMB-EV法

CMB-EV

CMB

CMB

TEQ

1, 3, 6, 8-TeCDD

1, 3, 7, 9-TeCDD

CNP

CNP

CNP

TEQ

CNP

13

TEQ

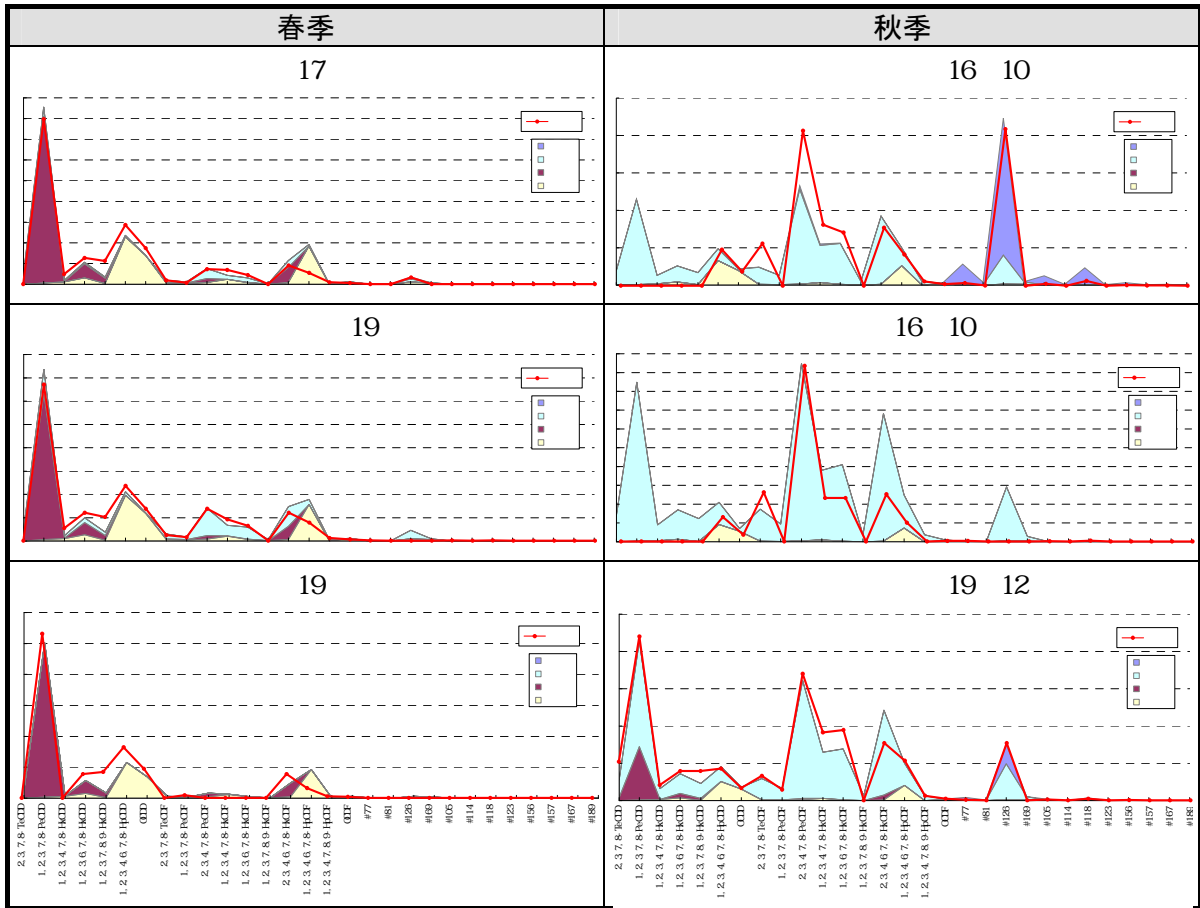
CNP

CNP

TEQ

CNP

表13 流入河川の解析結果 (TEQ換算値による重回帰分析)



1-1-5 富岩運河等における寄与割合の算定

14

15 16

359

表14 統計解析における条件及び手法

計算方法	TEQ		
発生源 データ	PCB	PCB	
	CNP	CNP	
	PCP	PCP	
	PCP	CNP × 4.9	
	PCP	PCP	PCP
底質試料		234	100
その他			25

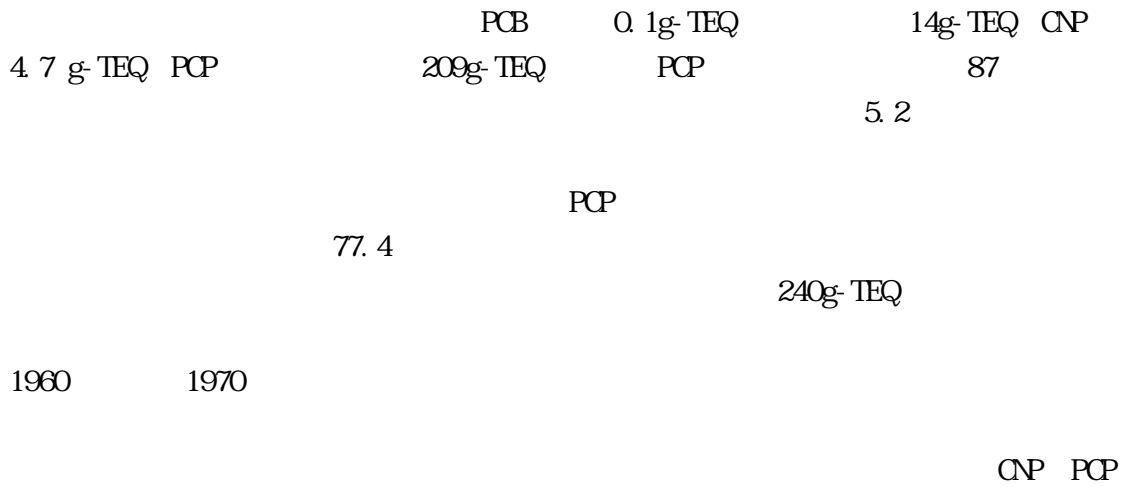


表15 重回帰分析による堆積量及び寄与割合の解析結果

水域の区分	ダイオキシン類堆積量 [g-TEQ]							合計
	PCB	燃焼	CNP	PCP			残差	
				全体	使用由来	製造由来		
富岩運河	0.04	7.3	4.0	185	20	166	11	208
住友運河	0.1	4.8	0.7	5.0	3.3	1.7	0.4	11
富山港	0	1.6	0.1	18	0.4	18	1.1	21
合計	0.1	14	4.7	209	23	186	13	240
寄与割合	0.04%	5.7%	2.0%	87.1%	9.7%	77.4%	5.2%	100%

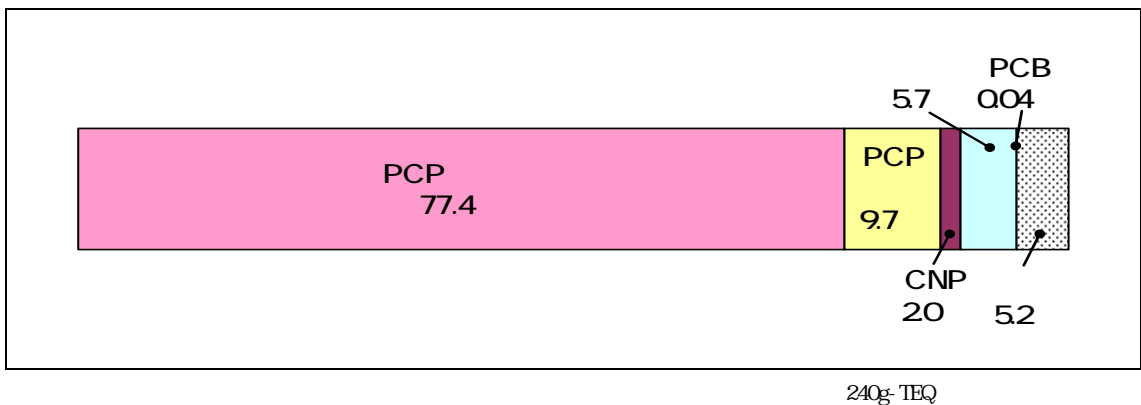


図7 重回帰分析による寄与割合の解析結果

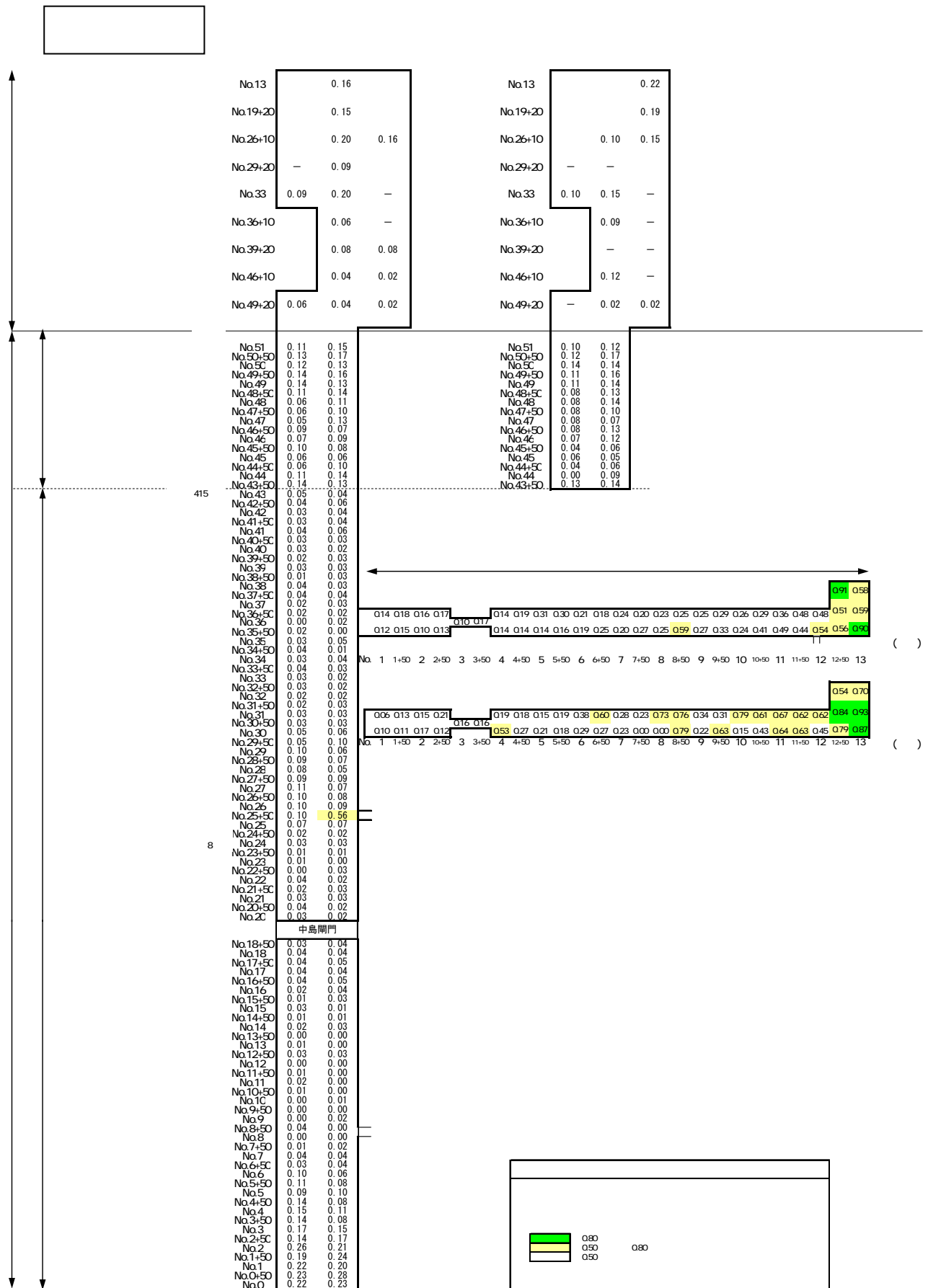


図8 (2) 燃烧由来の寄与割合の水平分布

CNP

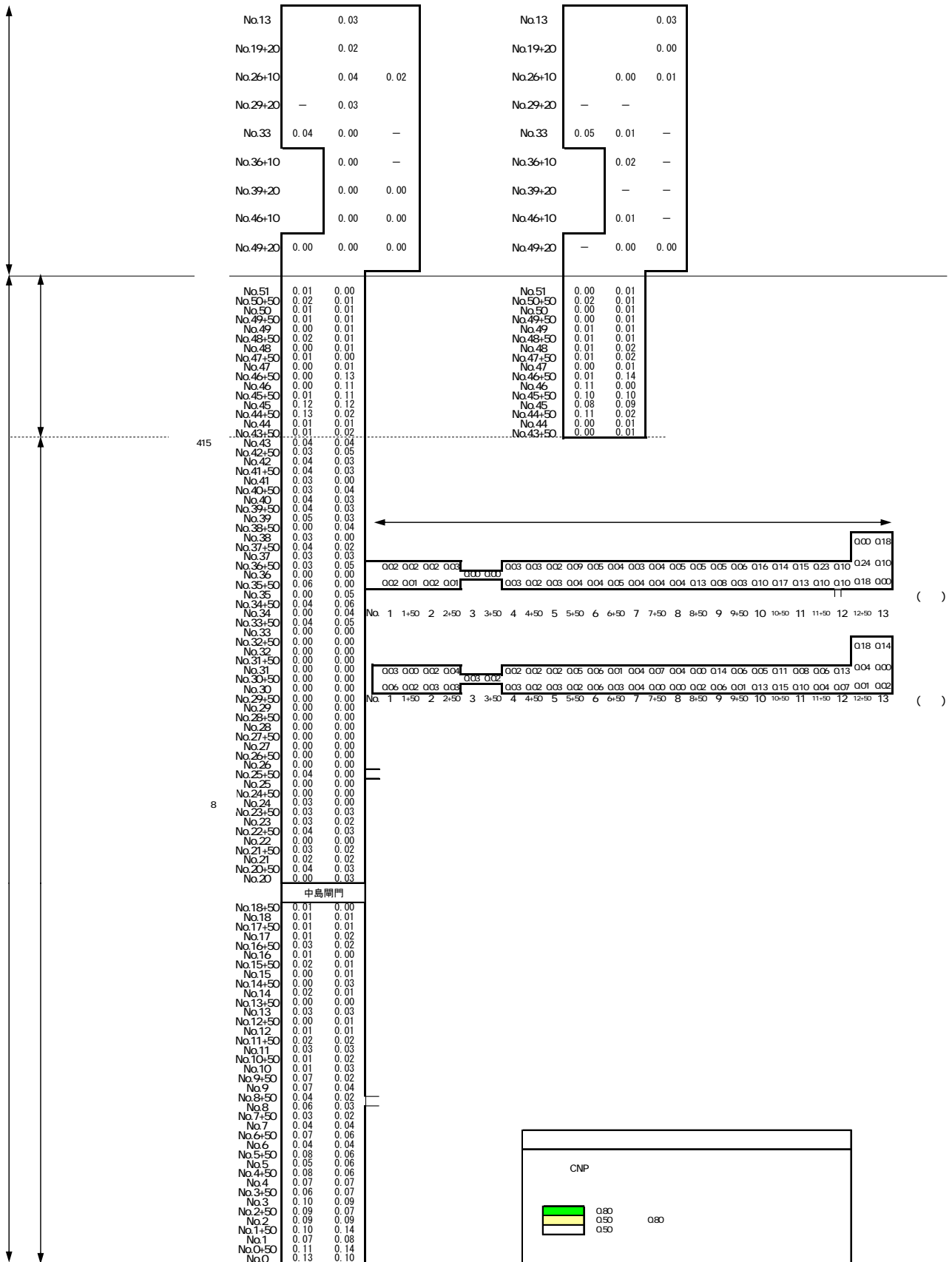


図 8 (3) CNP 由来の寄与割合の水平分布

PCP

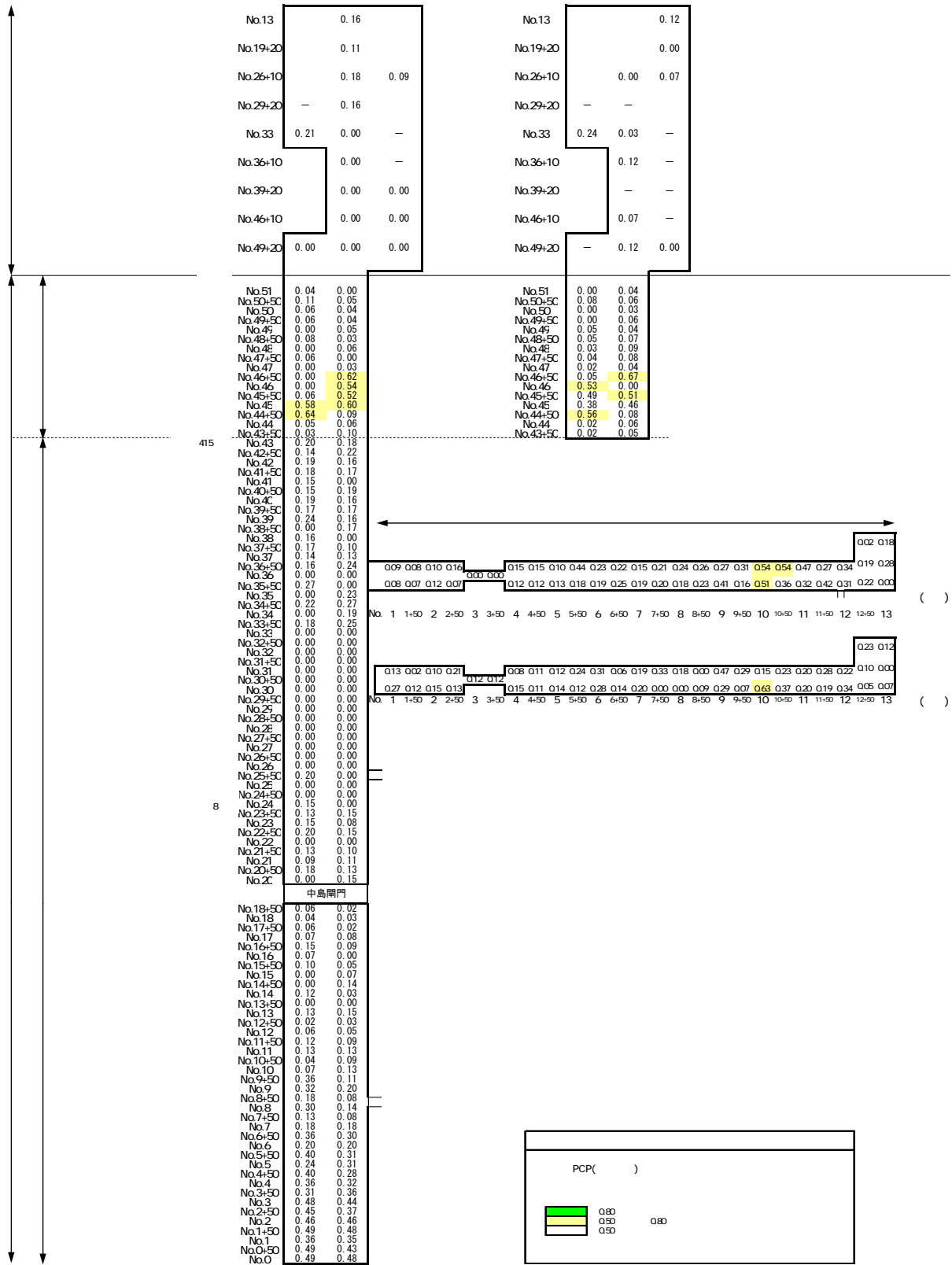


図 8 (5) PCP (使用由来) の寄与割合の水平分布

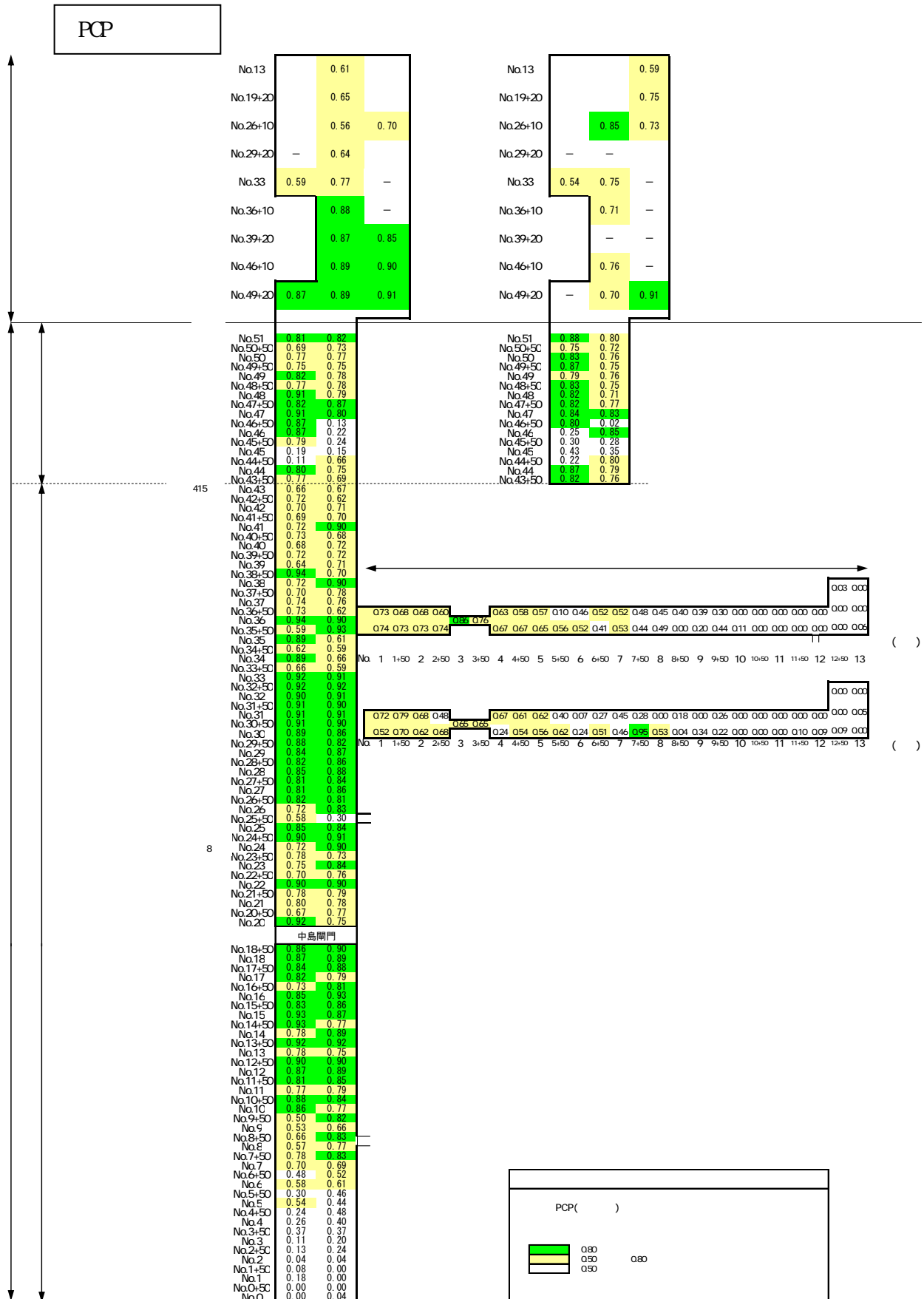


図 8 (6) PCP (製造由来) の寄与割合の水平分布

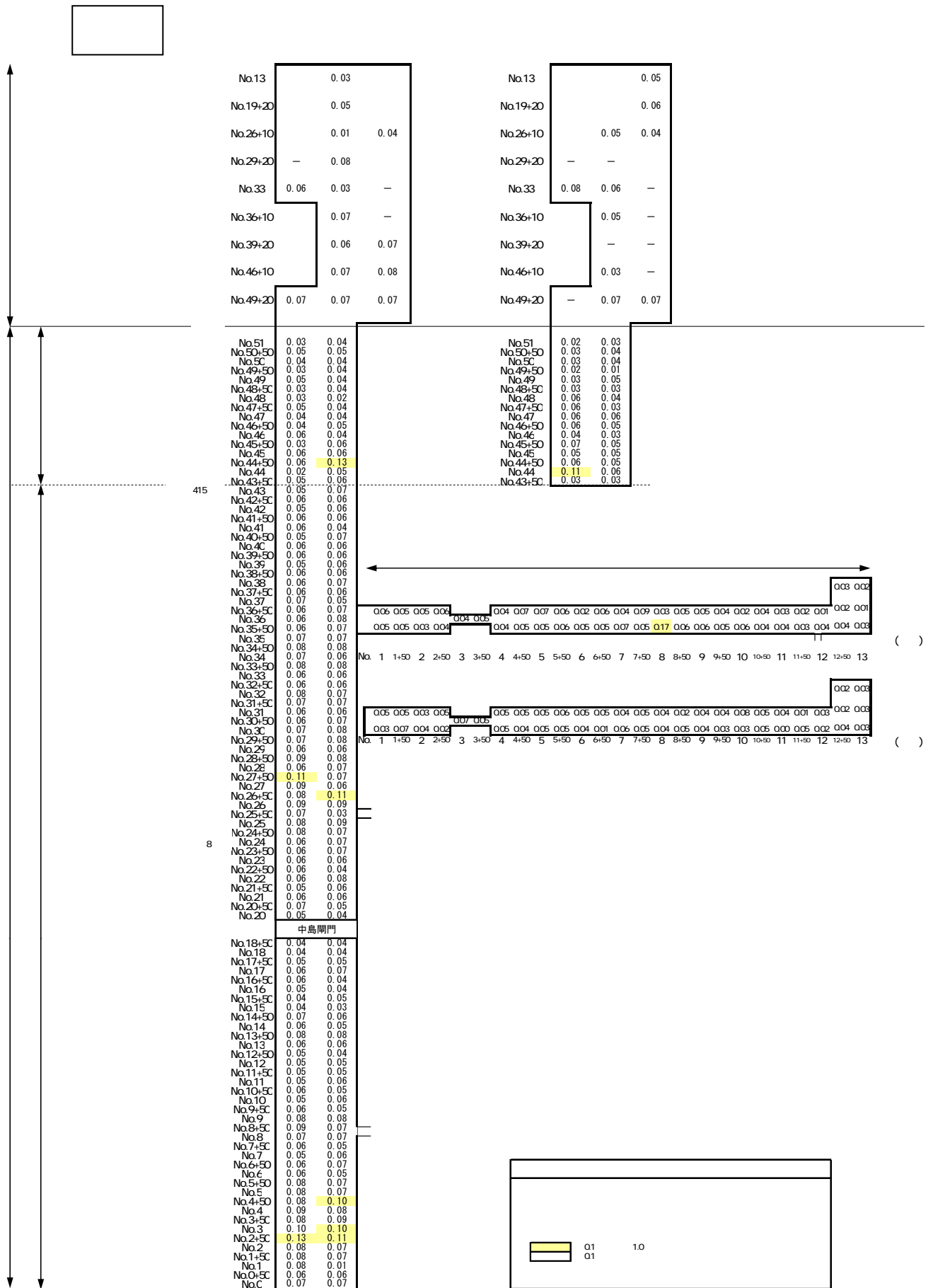


図 8 (7) 残差の寄与割合の水平分布

2. まとめ

16

表16 富岩運河等におけるダイオキシン類の汚染原因及び寄与割合

発生源	原因者	汚染原因	寄与割合
PCP		PCP PCP PCP PCP	77.4
PCP		PCP	9.7
CNP		CNP	2.0
			5.7
PCB		PCB PCB	0.04
			5.2
			100

240g-TEQ