

# 河川底質中ダイオキシン類汚染の PMF 法による汚染源解析

益永・中井&松田研究室 竹田翔

## 1. 緒言

埼玉県内の河川調査から、約 1.3 km に渡る底質のダイオキシン類汚染が判明した。その河川底質濃度データを用いて、埼玉県は重回帰分析法による汚染源解析を試みているが、燃焼、農薬 2 種(CNP, PCP)および PCB 製品の 4 つの既知汚染源のダイオキシン組成情報を用いただけでは、十分には説明出来ていない。特に PCDFs について説明不足が目立ち、未知汚染源の存在が示唆されている。そこで本研究では、同じデータを用いて汚染源の組成と寄与率の両方を推定することができる PMF (Positive Matrix Factorization)法による汚染源解析を試みた。

## 2. 方法

### 2.1 解析に用いるデータ

平成 15 年度古綾瀬川汚染範囲確定調査では、綾瀬川合流点から上流に区間を 50 m ずつ区切り、27 地点より採取されたコアをスライスし、計 200 サンプルにしたものについてダイオキシン類測定が行われた。測定には、2,3,7,8-置換異性体に加えて、1,3,6,8-TeCDD・1,3,7,8-TeCDD・1,2,7,8-TeCDF と各同族体の濃度が測定された。

測定データから、2,3,7,8-置換異性体・1,3,6,8-TeCDD・1,3,7,8-TeCDD・1,2,7,8-TeCDF の 32 個とそれらを除いた同族体毎の濃度データの計 40 変数を PMF 解析に供した。

### 2.2 PMF 解析

レセプターモデルの一つである PMF 法は、重み付け最小二乗法を用いた非負因子分析であり、事前に汚染源情報を必要としない利点を有する一方、因子数決定の為に分析に係る測定誤差情報が必要となる。本解析では、USEPA の web サイトより落手できる EPA PMF1.1 を使用して解析を行った。以下に、基本式を示す。

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left( \left( x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} l_{kj} \right) / s_{ij} \right)^2$$

$x_{ij}$  : サンプル  $j$  における化学種  $i$  の濃度

$g_{ik}$  : 汚染源  $k$  から排出された化学種  $i$  の寄与度

$l_{kj}$  : サンプル  $j$  に寄与した汚染源  $k$  の濃度

PMF法は、ダイオキシン類の実測濃度( $x_{ij}$ )に対してMDL (Method Detection Limit)と測定誤差から算出される不確実性データ( $s_{ij}$ )、汚染源数( $p$ )を設定し、 $Q$ 値が最小になるように因子負荷量( $l_{kj}$ )と因子得点( $g_{ik}$ )について解くものである。本研究では、測定誤差に関する情報が不足した為、一律5%を設定することで $s_{ij}$ を導出した。その為、因子数は、カイザー基準・スクリープロット等の因子数決定の為に指標を用いた。

## 3. 結果

5 因子解を採用した PMF 解析から、因子負荷量と因子得点が算出された。因子負荷量を既知の汚染源組成情報と照合した結果、4 つの因子が、それぞれ燃焼、PCB 製品(KC-400)、PCP、および CNP 起源と推定された。残りの因子は PCB と低塩素化 PCDFs について高い

因子負荷量を有し、これまでには知られていない汚染源由来と見られた。汚染源寄与率を示す因子得点からは、汚染範囲上流において燃焼と PCP、中流において PCB 製品と未知汚染源、下流において CNP と PCP が主たる汚染原因となっていることが示された。

表 1 重回帰分析と PMF 解析における各因子による汚染地域への汚染寄与割合

推定された汚染源	重回帰分析法 (264 検体)	PMF 解析法 (200 検体)
燃焼	6.0%	3.4%
PCB 製品	56%	51%
CNP	10%	8.5%
未知発生源	—	21%
PCP	1.6%	12%
説明不足分	26%	7.2%

#### 4. 考察

説明できていなかった PCDFs について、PMF 解析では、燃焼と未知汚染源によって説明がなされた。未知汚染源とされた因子の因子負荷量は、PCB 製品 (KC-300) と類似した DL-PCBs の組成と低塩素化 PCDFs を含んでいた。また、汚染状況が PCB 製品 (KC-400) とされた因子と似ていたことから、この因子と同じ時期に汚染が生じ、また汚染範囲の中流に流れ込む水路の近傍に汚染源があったと推定された。

一方で、CNP と PCP と解釈された因子においても DL-PCB は高い因子負荷量を有しており、さらに重回帰分析法と比較すると、それらの寄与割合を高く見積る結果となった。しかし、現実的に CNP や PCP に DL-PCBs が高濃度に混入していたとは考えにくい。その為、このような組成情報が得られたのは、PCP や CNP ではない、PCDD と DL-PCBs を含む他の未知汚染源の存在を示唆したとも考えられる。あるいは、PMF を含むレセプターモデルは、類似した挙動や組成を持つ汚染源の複数個あった場合、別因子として抽出できないという限界を持つことによったとも考えられる。このことから、PCDDs や PCDFs と比較して非常に高濃度で存在している DL-PCBs について、他 3 因子の濃度を除いた濃度分は、CNP や PCP と類似した挙動を示した為、別因子として抽出できなかったと考えられた。

【参考文献】 1) Bzdusek et al. (2006) Environ. Sci. Technol. 40, 109–119. 2) 野馬幸生 他 (2004) 環境化学 14[3] 501-518. 3) Paatero. (1997) Chemom. Intell. Lab. Syst. 37, 23-35. 4) Pia Anttila et al. (1995) Atmospheric Environment 29, 1705-1718. 5) 産総研 CRM (2005) 化学物質リスクの評価と管理, 丸善株式会社。

本 PMF 解析から算出された寄与率は、燃焼、CNP、および PCB 製品に関しては、県の重回帰分析と類似した結果となり、PCP については PMF 解析で影響が強く見積もられた。また重回帰分析において、PCDFs の説明がなされていなかったが、PMF 解析ではこの部分が燃焼と未知汚染源により説明され、未説明分である残差は総濃度寄与割合換算で約 26% から約 7% に減少した。ただし、重回帰分析の結果は、本解析の対象以外の調査地点も含んでいる。

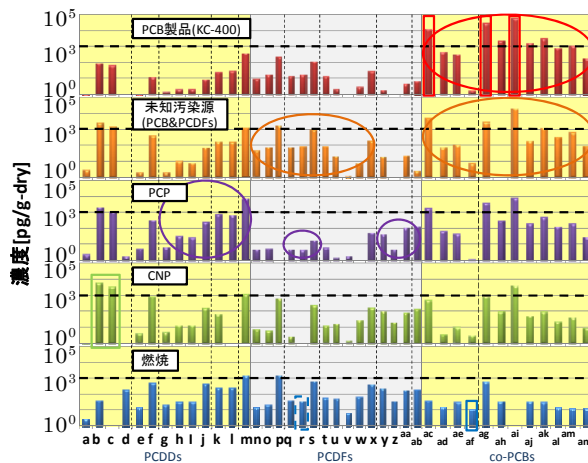


図 1 PMF 解析より得られた因子負荷量(組成情報)