

ダイオキシン類のコンジェナー情報に基づいた汚染源解析手法

益永茂樹、小倉勇、中西準子 (横浜国大大学院環境情報研究院)
姚元 (科学技術振興事業団 CREST)、桜井健郎 (国立環境研究所)

はじめに

現在のダイオキシン類 (PCDD/DFs) の発生源は燃焼が大部分を占めると考えられている¹⁾。しかし、過去に他の汚染源の影響を受けた地域もあり、発見された汚染地では原因の究明が要請されることが多い。本報告では、組成情報から汚染原因を推定する場合、組成情報の詳細さが推定力にどの様な影響を与えるかを実例で検討すると共に、複数の汚染源が併存する場合に、寄与率を計算する方法について提案する。

ダイオキシン類の環境挙動

著者らは燃焼発生源、関東地方の大気・大気沈着物・土壌・堆積物中のダイオキシン類組成を測定し、同族体組成 (塩素数別の組成) の一致は見られないが、同一同族体に属する異性体の組成では、大気、大気沈着物、および、大気経路のみで汚染が負荷されたと見なせる土壌において非常に良い一致を示すことを明らかにした²⁾。さらに、燃焼発生源における異性体組成は大気中の組成に比較的近い場合が多く、大気中の異性体組成は多数の燃焼発生源が混合・均一化されたものであることが示唆された²⁾。以上により、環境におけるダイオキシン類の挙動は、物理的性質の似た異性体間では類似し、異性体組成が維持されつつ他の環境媒体に移行するのに対し、物理的性質に差のある同族体間ではそれらの組成は維持されないと結論できた。

コンジェナー情報による発生源解析結果の相違

著者らはダイオキシン類のコンジェナーをできるだけ個別に測定し、その組成情報を利用した汚染原因の解析を試み、成果を上げてきた^{3,4)}。しかし、一般には毒性等価係数が定められた 2,3,7,8-置換コンジェナーのみしか定量されていない。そこで、情報量が異なる場合の解析結果について、具体例で比較する。用いたデータは、東京湾の表層堆積物 7 地点と堆積物コア 1 本 (13 層) および、関東地域の 3 地点の土壌、合計 23 試料である^{3,5)}。まず、主成分分析を用いて解析するが、この分析法は変量群の中から群全体の特徴を表す典型的な指標、すなわち主成分、を見いだす統計手法である。ここでは環境汚染状況を支配する要因を抽出する目的で用いる。相関行列を用いて計算を行ったので、高濃度のコンジェナーが結果を支配することはない。計算には Statistica 2000, Rel. 5.5A (StatSoft, Inc.) を用いた。

(1) 全コンジェナー情報による主成分分析 全コンジェナー情報 (23 試料、82 コンジェナー群) を用いたときの主成分分析の結果を表 1 に示す。固有値が 1 を越える主成分が 5 つ抽出された。主要 3 主成分で累積寄与率は 93% であった。それらは、因子負荷量の大きいコンジェナーから、燃焼、ペンタクロロフェノール (PCP) および、クロロニトロフェン (CNP) 由来のダイオキシン類と解釈された。PCP と CNP は日本で大量に使用された水田除草剤である。小さい主成分は解釈できなかった。

(2) 2,3,7,8-コンジェナー情報による主成分分析 2,3,7,8-コンジェナーのみの情報を用いて解析した場合 (23 試料、17 コンジェナー) 固有値が 1 を越える主成分が 2 つ抽出された (表 1)。 (1) の解析において 2,3,7,8-コンジェナーの因子負荷量 (各主成分との相関の強さ) を見ると、PC1 と PC2 (燃焼と PCP) に対しては 0.8 を越えるコンジェナーが複数存在するが、PC3 (CNP) に対しては 0.5 を越えるものが 1 つしかなく、

Identification of dioxin sources on the basis of congener-specific information.

Shigeki MASUNAGA¹⁾, Isamu OGURA¹⁾, Junko NAKANISHI¹⁾, Yuan YAO²⁾ and Takeo SAKURAI³⁾

¹⁾ Yokohama National University, 79-7 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Tel 045-339-4352, Fax 045-339-4373, ²⁾ CREST, Japan Science and Technology Corporation, ³⁾ National Institute for Environmental Studies.

表1 種々の組成情報における主成分分析結果（バリマックス回転後、固有値>1の主成分）

情報	主成分	寄与率	累積寄与率	特徴的コンジェナー [因子負荷量 > 0.7, * > 0.3]	解釈
全コンジェナー	PC1	0.50	0.50	TeCDFs & PeCDFs & HxCDFs の大部分、PeCDDs の多く、HxCDDs のいくつか。	燃焼
	PC2	0.25	0.75	HxCDDs & HpCDFs の大部分、HxCDFs のいくつか、HpCDDs、OCDD、OCDF。	PCP
	PC3	0.18	0.93	1368-/1379-TeCDDs & PeCDDs, 2468-TeCDF	CNP
	PC4	0.021	0.95	(12479-/12349-/12389-PeCDFs)*	不能
	PC5	0.016	0.98	(1289-TeCDF)*	不能
2,3,7,8- コンジェナー	PC1	0.50	0.50	HxCDDs、HpCDD、OCDD、2378-TeCDF、123478-HxCDF、HpCDF、OCDF。	不能
	PC2	0.46	0.96	2378-TeCDD、12378-PeCDD、PeCDFs、123678-/234678-/123789-HxCDFs。	不能
2,3,7,8-コンジェ ナー + 非2,3,7,8-同族体	PC1	0.45	0.45	OCDD、OCDF、HpCDDs、HpCDFs、HxCDDs と HxCDFs のいくつか。	PCP
	PC2	0.40	0.85	TeCDFs & PeCDFs & HxCDFs の大部分。	燃焼
	PC3	0.11	0.96	非2378-TeCDDs、非2378-PeCDDs。	CNP
2,3,7,8-コンジェ ナー + いくつか のコンジェナー + 非2,3,7,8-同族体	PC1	0.41	0.41	OCDD、OCDF、HpCDDs、HpCDFs、HxCDDs & HxCDFs のいくつか。	PCP
	PC2	0.38	0.79	TeCDFs & PeCDF & HxCDFs の大部分。	燃焼
	PC3	0.18	0.96	1368-/1379-TeCDDs、他-TeCDDs、他-PeCDDs。	CNP

2,3,7,8-コンジェナー情報のみではCNPの影響が抽出されにくいことが分かった。

(3) 2,3,7,8-コンジェナー + 同族体情報による主成分分析 同族体組成情報が加わった場合を検討した。各同族体濃度から2,3,7,8-コンジェナー濃度を差し引いた非2,3,7,8-同族体濃度を情報として加えて主成分分析を行った。変数は25である。結果は表1で、全コンジェナー情報による解析で得られた主要な3主成分に対応すると見られる主成分が抽出された。従って、燃焼、CNP、PCPの3つの発生源を考慮すればよい場合には、同族体情報を加えることは有効である。しかし、他の小さい主成分は抽出されず、他の要因の抽出力については疑問である。

(4) 2,3,7,8-コンジェナー + 1,3,6,8-TeCDD等のコンジェナー + 同族体情報による主成分分析 個別定量するコンジェナーをいくつか追加することが最近しばしば行われるようになった。そこで、1,3,6,8-、1,3,7,9-TeCDDsと1,3,6,8-、1,2,7,8-TeCDFsの4つを加えた(変数29)解析を行った。結果は(3)の場合とほとんど変わらなかった(表1)。

発生源寄与率の推定方法の提案

主成分分析では実際の汚染濃度に対応した寄与率を得ることはできない。そこで、重回帰分析により実際の寄与率の算定を試みた。独立変数として各発生源のダイオキシン類全コンジェナー組成を⁴⁾、従属変数として各環境試料における組成を入力した。この場合、全コンジェナーを一括して重回帰分析すると、発生源の組成情報に高い信頼性が要求される。しかし、発生源におけるダイオキシン組成の変動は大きく、その平均的な組成を得ることは難しい。特にPCPの場合、OCDD濃度が飛び抜けて高いため、これが解析結果を左右する。しかし、PCPにおいても異性体組成は比較的一定である。そこで、各同族体別に重回帰分析し、それらを集計することで寄与率の推定精度を上げられることを見つけた。この方法は、環境媒体間の移動により生じる同族体組成の変化の影響を避けられる利点も併せ持つ。今回の解析では、主要発生源(独立変数)が3つなので、重回帰分析には4つ以上のコンジェナー(ケース)が必要である。このような場合、PCDDsでは、HxCDDs、HpCDDsとOCDDを、PCDFsではHpCDFsとOCDFを合わせて計算することにより解析できる。

謝辞：本研究は文部科学省革新的技術開発研究推進補助金(No. 12323)および科学技術振興事業団CRESTの支援を受けて行いました。ここに謝意を表します。

参考文献：1) 環境庁，ダイオキシン類の放出量目録(2000)。2) Ogura et al., *Organohalogen Compounds* **41**, 443-446 (1999)。3) Yao et al., *Organohalogen Compounds* **46**, 491-494 (2000)。4) Masunaga et al., *Environ. Sci. Tech.* (2001, 印刷中) <http://dx.doi.org/10.1021/es001729a>, Supporting Informationとしてコンジェナー組成を掲載。5) Sakurai et al., *Chemosphere* **40**, 627-640 (2000)。