

# ダイオキシン類の発生源推定に関する研究 (市販表計算ソフトを活用した統計処理による県内ダイオキシン類分布の解析)

## Study on Estimation of Dioxin Sources (Analysis of the Dioxin Distribution with spreadsheet software)

加藤 謙一 佐々木 多栄子 中村 朋之  
鈴木 滋 齋藤 善則

Kenichi KATO, Taeko SASAKI, Tomoyuki NAKAMURA  
Shigeru SUZUKI, Yoshinori SAITO

宮城県内でこれまで測定されてきたダイオキシン類に係るデータについてその特性を探り、ダイオキシン類の由来を推定する手法について検討を行ったところ、クラスター分析により明瞭な分類が可能となり、その分類に従いCMB法を適用したところ県内のダイオキシン類の汚染状況が明確に把握された。

キーワード：ダイオキシン；発生源；統計解析；CMB法；クラスター分析

**Keyword**：Dioxin；Source；Statistics Analysis；CMB；Cluster

### 1 はじめに

宮城県内のダイオキシン類の測定結果において、現在までに公共用水域で6例（6地点）の環境基準超過が認められた。また、大気中では1例ではあるが環境基準値に近い値が検出されている。当初われわれはダイオキシン類同族体のパターン解析により大まかな発生源の推定を行ってきた。しかしながらパターン解析では視覚的な差を求めるにとどまり詳細な結果は期待できない。そこで本研究では県内のダイオキシン類のデータを蓄積し、その異性体データを統計的に解析することにより県内の汚染状況を把握し、さらにダイオキシン類の発生源を推定することを目的とした。統計処理に市販表計算ソフトによる早狩、花石らの手法を用いて検討したので報告する。

### 2 方法

#### 2.1 解析対象

降下ばいじん；市街部1地点、水田地帯1地点  
公共用水域水質；海域を除く平成14年度委託調査結果（34地点）  
排ガス；平成14年度産業廃棄物焼却炉測定結果（12施設）  
土壌；水路底質5地点  
農業；益永、中西らのデータ<sup>1)</sup>を用いた  
農業中のCo-PCBについては三井化学㈱のデータ<sup>2)</sup>を用いた

PCB；高菅ら<sup>3)</sup>及び脇本ら<sup>4)</sup>のデータを用いた

#### 2.2 統計解析

パソコン上で多変量統計処理を行うためにフリーウェアとして公開されているExcelアドイン工房「早狩」<sup>5)</sup>からExcelアドイン（主成分分析、クラスター分析）およびExcelマクロ（CMB 8 J）を用いた。使用したCPU環境はOS；Windows XP Home Edition、アプリケーション；Excel2002である。

使用したデータは表1に示した異性体によるものである。

表1 解析に用いた異性体一覧

同族体	異性体名称	ID	同族体	異性体名称	ID
4DDs	1, 3, 6, 8-TeCDD	dd 1	4DFs	2, 4, 6, 8-TeCDF	df 1
	1, 3, 7, 9-TeCDD	dd 2		1, 2, 7, 8-TeCDF	df 2
	1, 2, 3, 8-TeCDD	dd 3		その他のTeCDFs	df 3
5DDs	その他のTeCDDs	dd 4	5DFs	1, 2, 4, 6, 8-PeCDF	df 4
	その他のPeCDDs	dd 5		その他のPeCDFs	df 5
6DDs	1, 2, 3, 6, 8-PeCDD	dd 6	6DFs	1, 2, 4, 6, 8, 9-HxCDF	df 6
	その他のPeCDDs	dd 7		その他のHxCDF	df 7
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	dd 8		その他のHxCDF	df 7
7DDs	その他のHxCDDs	dd 9	7DFs	1, 2, 3, 4, 6, 8, 9-HpCDF	df 8
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	dd 10		その他のHpCDFs	df 9
8DD	その他のHpCDDs	dd 11	8DF	OCDF	df 10
	OCDD	dd 11		PCB	totalCo-PCB

### 3 結 果

#### 3.1 解析手法の選択

最初に採用データ形式であるが、従来の報告では同族体の合計値を使ったものと、異性体値を使用したものがあるが、ここでは異性体情報を解析に使用することにより詳細な結果が得られるものと考え、異性体データを用いることとした。解析手法としてはまず主成分分析を適用し、データの特徴の把握と分類を試みたが、明瞭な結果は得られなかった。次にクラスター分析を使って分類を試みたところ異性体パターン毎にきれいに分類された。またデータは各々単位が異なるためダイオキシン類の合計(PCDDs/DFs+totalCo-PCB)を1とした比率データを採用し、データを規準化した。

クラスター分析による分類に従い分類毎の平均値を用いてCMB 8 Jによる発生源の推定を試みた。ここで現段階でのCMB 8 Jは変数の数が30までの制限があり、分析した全異性体(PCDDs; 11, PCDFs; 15, Co-PCBs; 14)は使用できない。そのため由来が知られている異性体を中心に採用し、顕著な変化の見えない2, 3, 7, 8- 体の中か

らは1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD (PCP, CNP由来)と1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD (PCP由来)を使用した。その他の異性体は各同族体ごとに採用した異性体の値を除いた合計値を採用することにより評価することとした。Co-PCBsは合計値のみを採用した。

#### 3.2 クラスター分析による分類及びCMB 8 Jによる寄与率の推定

使用したクラスター分析は非類似度計算法やクラスター結合法は選択できるようになっている。前者はユークリッド平方距離を用い、後者は一通り計算を実施した後にデータの分類手段として適当と認められたウォード法を採用した。計算結果例を図1に示す。

クラスターの区分(グルーピング)数も計算の途中で設定できるが、取りあえず既定の値‘3’で区分し、各区分ごとに異性体パターンをグラフ化してそのパターンの類似度を確認した。異なるパターンのグラフが混在しパターン的一致が見られない場合には区分数を多くし、再度計算し直してグラフ化する作業を繰り返した。類似パターンに分けられたデータ群ごとに平均値と標準偏差

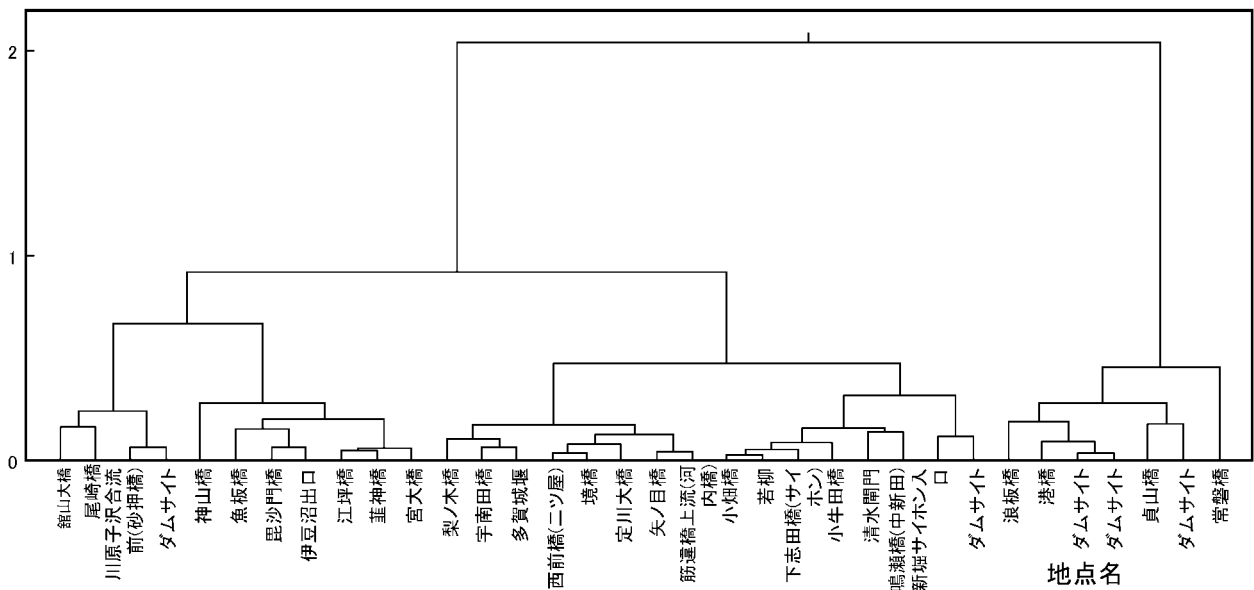


図1 公共用水域のクラスター分析樹形図

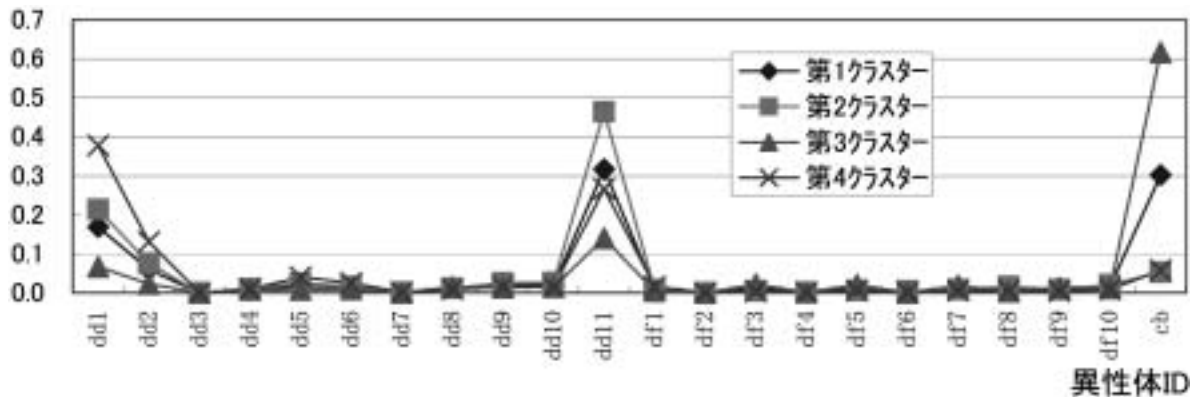


図2 公共用水域クラスター別異性体分布図

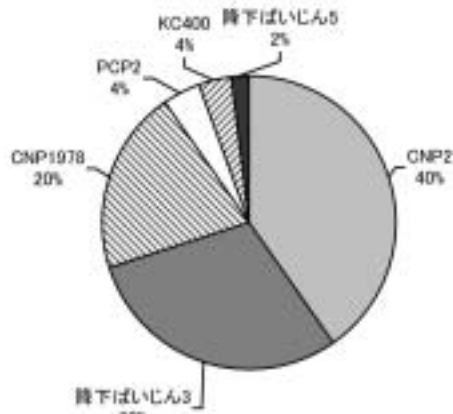


図3 発生源寄与率

を求め、CMB 8 Jに適用した。公共用水域の例を図2に示した。他の土壌、降下ばいじん、排ガス、CNP、PCPについても同様の処理を行った。

公共用水域は1, 3, 6, 8-TCDD, OCDD及びtotal Co-PCBsのバランスの違いから4グループに分類されるようである。これら4グループを個々に個別の環境データとして、土壌（1区分）、降下ばいじん（5区分）、排ガス（3区分）、CNP（2区分）、PCP（2区分）、PCB（4区分）を発生源データとしてCMB 8 Jに適用した。寄与率の計算結果の1例を図3に、図4には同様にして得られた各環境データの寄与率一覧表を示した。

## 4 考 察

### 4.1 手法の決定

本研究では濃度データを比率値に置き換えてクラスター分析による分類を行い、クラスターごとにCMB 8 Jを適用することでかなり明確な発生源の推定ができた。はじめに行った主成分分析ではデータ群を重み付けして区分するに止まり、明確な形で推定は行えなかったが、

クラスター分析を用いることで各データ間の特徴が明確になった。公共用水域の例を示すと、第1クラスターではOCDD, 1, 3, 6, 8-Te-CDDと共にCo-PCBが顕著に認められるが、いずれも上流に位置する地点が含まれている。降下ばいじんの比率も高い結果となっているが、比率データ採用により汚染レベルの低い地域的で大気などの環境中に過去の汚染が普遍的に存在しているものが相対的に高くなった結果と思われる。同じく第2クラスターではOCDD, 1, 3, 6, 8-TeCDDが目立っているパターンとなっていて伊豆沼のほかダム下流や河川下流域の地点が多く、PCPをも含む過去の堆積が影響しているものと考えられる。さらに第3クラスターではCo-PCBが圧倒的に高い比率(0.5~0.9)を占めている。ダムサイトの地点では低濃度地点での相対的な結果と考えられるが、そのほかの地点は河口付近であり過去に使用していた船底塗料などの影響と考えられる。第4クラスターでは1, 3, 6, 8あるいは1, 3, 7, 9-TeCDDの値が高く、CNPの寄与が大きいパターンであり多くの地点が属している。

### 4.2 データ値の採用方法

同族体データではデータ間の特徴が明確に現れず、異性体データを用いることで特徴が明確になり、解析結果に反映したものと思われた。ただし、全異性体情報を得ることは大事なことであるが、現実的には2, 3, 7, 8体の測定が最小要件になっているのみで、そのほかの異性体については特に加えて測定する必要がある。今回用いている異性体についても由来が限られたもので、その他のものについてはその他の異性体合計値で表したためどこまで現象を説明しきれるかは不明である。また、データは本県の一般環境データであり、本県の場合は農業が最もダイオキシン類の負荷量が大きいのと考えられ、パターンとしてはかなり単純なものと考えられるため、他の発生源の割合の高い地域ではどのような結果が得られるかさらなる検討が必要であろう。

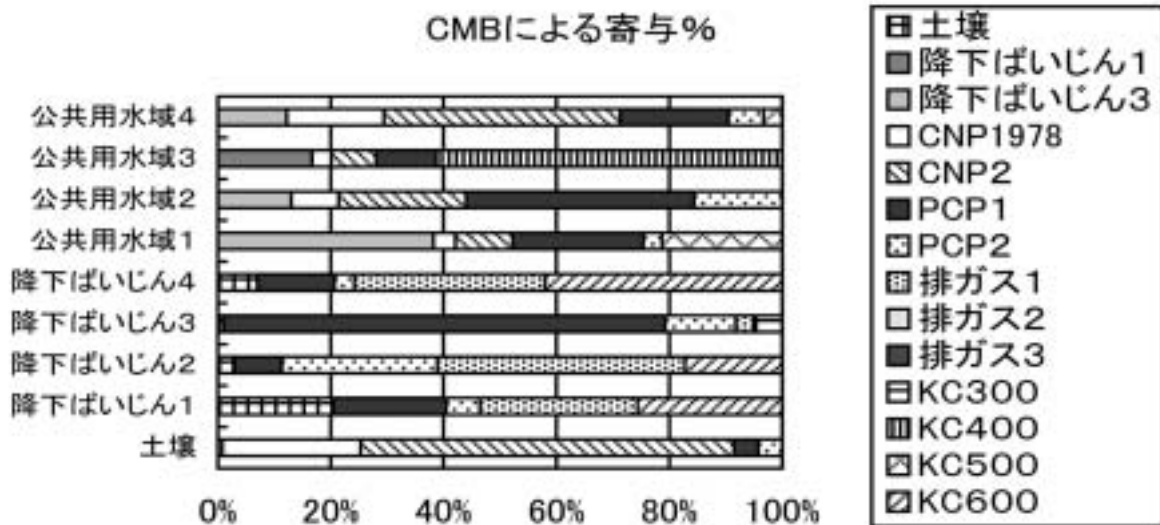


図4 各環境データの寄与率

また、Co-PCBについては解析過程で今ひとつ説明し切れていない感がある。これはPCBについてはダイオキシン類の挙動よりも工業製品由来の影響が強く、ダイオキシン類としてCo-PCBの合計値をひとつのデータとして扱うのは適当でないためと考えられる。つまり、Co-PCBについては独立にその異性体情報について解析すべきと考える。

降下ばいじん、土壌などのデータは、それ自体受容体ではあるが、公共用水域などに対しては発生源とも見なすことができるため、発生源データとしても使用している。しかしながらCMB法については類似データ間の多重共線性が問題になっており、これらのデータはその危険性を含んでいると考えられる。今回はこの点については深く検討していないが、クラスターによるグルーピングを行う際にはグループ間の相関を求めることで過剰なグルーピングによる類似データの設定を避けることができる。例えば、土壌とCNPデータ間では0.969の相関が見られているためデータとしてはCNPで代表される。これらの点については今後の解析に反映していきたい。

#### 4.3 TEQへの適用

ダイオキシン類の分析で最終結果として表示されるTEQ値についても実施したところ説明は可能であった。今まで述べた解析では濃度を基にした物質の発生源を推定できるが、TEQ値での解析の場合は、行政結果として表示されるTEQ値への寄与の高い発生源を端的に探ることができるものと考えられる。ただしTEQ値では2,3,7,8体のデータのみを使用し、2,3,7,8体は概して低濃度であるため、「N.D.」が多く解析できないケースがある。

## 5 ま と め

本研究は環境基準を超過するような事例あるいは事故に際してその汚染源を推定し、保全対策を効果的にする

ために進めているものである。したがって、通常では同一圏内に存在する発生源データと対応する環境データの間で検討すべきものと考えたが、ダイオキシン類分析では手軽に必要なデータ及び数をそろえることは至難の業である。そこで今回は県内全体をカバーするデータを用いてその手法の確立を試みたものである。言い換えれば県内の汚染の傾向を把握したもので、特定の発生源を推定するものではない。しかしながら複数の地点データを扱う場合でも、クラスター分析による分類で、そのデータ群の特徴を鮮明にし、CMB 8 Jによりそれらの汚染源の寄与を求められることが明らかになった。ただし、使用するデータの精度が結果にかなり影響するので注意を要する。またCMBについてはさらに精度の高い方法も提供されているので今後検討し、モデル地域のデータについて適用をしていく予定である。

## 6 謝 辞

本研究を進めるに当たり終始ご協力をいただいた青森県の花石氏、早狩氏に感謝いたします。

## 参 考 文 献

- 1) 益永茂樹, 高菅卓三, 中西準子: 横浜国大環境研紀要, 26, 1 (2000)
- 2) 三井化学株式会社. “CNP除草剤中のダイオキシン類分析結果について”  
<http://www.mitsui-chem.co.jp/whats/020412a.pdf>, (2003. 12. 1)
- 3) 高菅卓三, 井上毅, 大井悦雅: 環境化学, 5, 647 (1995)
- 4) T.Wakimoto, N.Kannan, M.Ono, R.Tatsukawa and Y.Masuda: *Chemosphere*, 17, 743 (1988)
- 5) 早狩進. “Excel アドイン工房”,  
<http://www.jomon.ne.jp/~hayakari>, (2003. 2. 4)