

燃焼系発生源におけるダイオキシン類の同族体・異性体組成に関する研究

立命館大学 (正) 天野耕二, (学) 孝忠大輔

1. はじめに

ダイオキシン類には様々な発生源が存在する。そのため、環境中に存在するダイオキシン類は、複数の発生源からの影響を受けていると考えられる。それぞれ発生源が環境試料に対して、どの程度の影響を与えているかを定量的に評価することができれば、効率的なダイオキシン類対策を行っていくことができると考えられる。環境試料中におけるダイオキシン類の起源を推定する方法として、ダイオキシン類の組成情報に着目した研究が数多く行われている。このようなダイオキシン類の組成情報に着目して起源推定を行う場合、それぞれの発生源におけるダイオキシン類組成を詳細に調べ、その違いを把握しておくことが重要である。そこで、都市における燃焼系発生源の同族体組成、異性体組成を解析することによって、燃焼系発生源におけるダイオキシン類組成の特性について検討を行った。

2. 解析に使用したデータ

今回、解析に使用したデータを表1に示す。解析には、PCDD (Polychlorinated dibenzo-p-dioxins), PCDF (Polychlorinated dibenzo furans) の同族体濃度 (四～八塩素化物) 及び 2,3,7,8-置換異性体濃度を用いた。定量下限未満の数値 (N.D.) は0として扱った。同族体パターン及び異性体パターンは、濃度データを組成比率として評価した。統計解析は、統計ソフト SPSS 及びエクセル統計 2000 を用いて行った。

表1 解析に使用した燃焼系発生源データ			
発生源		施設数	データ数
一般廃棄物焼却炉	排ガス	10施設	40
	主灰	10施設	48
	飛灰	10施設	48
廃棄物焼却炉	排ガス	14施設	15
製鋼用電気炉	排ガス	5施設	5
汚泥焼却炉	排ガス	3施設	16
	主灰	3施設	6
	飛灰	1施設	1

同族体パターン：各同族体濃度を PCDD と PCDF の総濃度 (四～八塩素化物) で除することによって求めた。
異性体パターン：各 2,3,7,8-置換異性体濃度を 2,3,7,8-置換異性体の総濃度で除することによって求めた。

3. ダイオキシン類組成パターン解析

(1) 各発生源におけるダイオキシン類組成パターン特性の把握

統計解析を行うことによって、それぞれの発生源におけるダイオキシン類組成パターン特性の把握を行った。

クラスター分析

それぞれの発生源における同族体パターン、異性体パターンを調べた結果、同じ発生源においても、大きく異なったパターンを示す試料が存在した。そこで、各発生源における同族体パターン、異性体パターンを変数としてクラスター分析を行い、それぞれの発生源におけるダイオキシン類組成パターンをいくつかのパターンに分類した。その結果を表2に示す。クラスター分析は、平方ユークリッド距離、ウォード法を用いて行った。

表2 クラスター分析結果 [各発生源のクラスター数]			
発生源		クラスター数	
		同族体パターン	異性体パターン
一般廃棄物焼却炉	排ガス	5	4
	主灰	5	3
	飛灰	6	3
廃棄物焼却炉	排ガス	5	8
製鋼用電気炉	排ガス	3	3
汚泥焼却炉	排ガス	9	4
	主灰	4	1

主成分分析

次に、主成分分析を用いることによって、各発生源におけるダイオキシン類組成パターンの特性の把握を行った。各発生源の同族体パターン、異性体パターンに対して、相関行列を用いた主成分分析を行った。主成分は固有値が1以上のものを抽出し、バリマックス回転を施した。主成分分析の結果、抽出された主成分の数と累積寄与率を表3に示す。

表3 主成分分析結果 [抽出された主成分の数と累積寄与率]

発生源		同族体パターン		異性体パターン	
		抽出された主成分の数	累積寄与率 (%)	抽出された主成分の数	累積寄与率 (%)
一般廃棄物焼却炉	排ガス	2	81.9	4	85.0
	主灰	3	87.5	3	80.7
	飛灰	2	77.9	3	87.1
廃棄物焼却炉	排ガス	3	91.9	4	84.1
製鋼用電気炉	排ガス	2	92.6	3	94.9
汚泥焼却炉	排ガス	3	85.5	5	89.4
	主灰	2	86.7	3	99.9

[連絡先] 〒525-8577 滋賀県草津市野路東 1-1-1 立命館大学理工学研究科 環境システム研究室

孝忠大輔 Tel : 077-566-1111(8762) E-mail : rv003971@se.ritsumeai.ac.jp

解析結果 & 考察

クラスター分析，主成分分析を用いて，各発生源におけるダイオキシン類組成パターンを解析した結果，各発生源における組成パターンの特性を把握することができた。ここでは，一般廃棄物焼却施設における排ガスの同族体パターンに着目した場合の解析結果を示す。

一般廃棄物焼却施設における排ガスの同族体パターンを変数としてクラスター分析を行うことにより，同族体パターンを5つのパターンに分類した。その結果を図1に示す。図1より，一般廃棄物焼却施設における排ガスの同族体パターンは，TetraCDFs，PentaCDFs の比率の高い試料が多いことがわかった（A,B,C パターン）。しかし，D,E パターンのように TetraCDFs，PentaCDFs の比率が高くない試料もあることがわかった。

次に，一般廃棄物焼却施設における排ガスの同族体パターンを変数として主成分分析を行うことにより，組成パターンの特性の把握と，各焼却施設における組成パターンの傾向について検討を行った。主成分分析を行った結果，2つの主成分が抽出され，累積寄与率は81.9%であった。抽出された主成分の主成分負荷量を図2に示す。図2より，第1主成分は，七，八塩素化の PCDD の比率が高いパターンほど正の値を取り，四，五塩素化の PCDF の比率が高いパターンほど負の値を取ることがわかる。同様に，第2主成分は四，五，六塩素化の PCDD の比率が高いパターンほど正の値を取り，六，七，八塩素化の PCDF の比率が高いパターンほど負の値を取ることがわかる。このような主成分軸上に，各焼却施設における主成分得点をプロットしたものを図3に示す。図3より，それぞれの焼却施設における組成パターンの傾向を把握することができた。

発生する組成パターンが似ていた施設：A,E,F,G,H 施設，I,J 施設
他の焼却施設とは異なった組成パターンを示した施設：B,C 施設
発生する組成パターンが一定ではなかった施設：D 施設

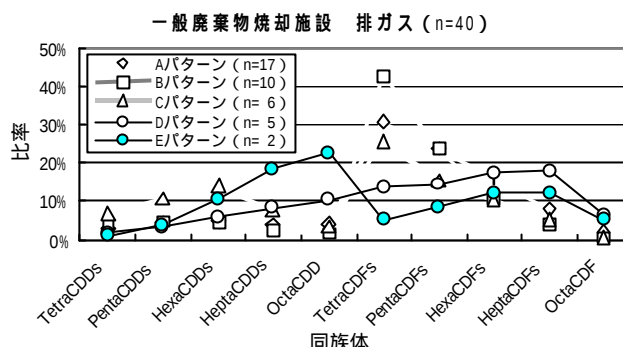


図1 クラスター分析結果「同族体パターン」

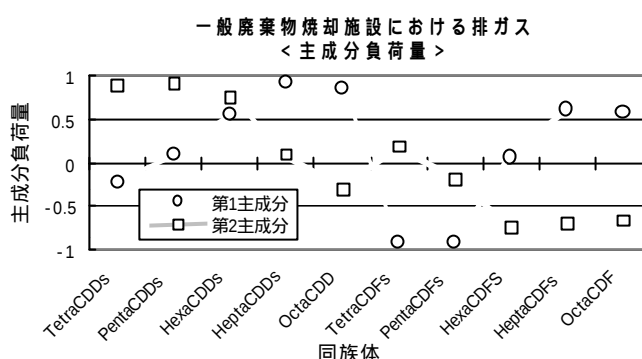


図2 主成分分析結果「主成分負荷量」

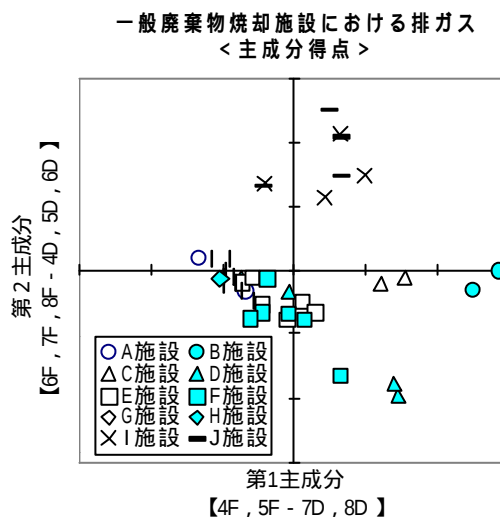


図3 主成分分析結果「主成分得点」

同様に，それぞれの発生源における同族体パターン，異性体パターンを用いて解析を行った結果，次のようなことがわかった。

- 1) 各発生源におけるダイオキシン類組成は多様なパターンを示す。
- 2) 焼却施設によってダイオキシン類組成パターンが異なる。
- 3) 同じ焼却施設から発生したダイオキシン類でもパターンが異なる場合がある。

このことから，起源推定を行う際に用いる発生源のダイオキシン類組成パターンは，その環境試料に最も影響を与えていると考えられる焼却施設のパターンを用いる必要があると考えられた。

(2) 発生源間におけるダイオキシン類組成パターンの比較

各発生源のダイオキシン類組成パターンを比較することによって、発生源間における組成パターンの類似性について検討を行った。また、組成パターンが類似している発生源を、区別することができるかどうかについて検討を行った。

相関分析

各発生源における同族体パターン、異性体パターンの相関係数を計算することにより、発生源間のパターンの類似性について検討を行った。すべての発生源の組み合わせについて相関係数を計算した結果、相関係数が 0.95 以上となった組み合わせの比率を表 4 に示す。

表 4 相関分析結果 [相関係数 0.95 となった組み合わせの比率 (%)]

発生源		一般廃棄物焼却炉			廃棄物 製鋼用		汚泥焼却炉		
		排ガス	主灰	飛灰	焼却炉	電気炉	排ガス	主灰	飛灰
一般廃棄物焼却炉	排ガス		6.0	4.3	0.0	0.0	1.1	1.3	0.0
	主灰	16.0		25.2	0.1	0.0	0.9	6.3	0.0
	飛灰	1.1	1.3		0.0	0.0	0.0	23.3	0.0
廃棄物焼却炉	排ガス	5.5	5.8	0.0	0.0	0.0	2.5	0.0	0.0
	製鋼用電気炉	10.0	9.2	0.0			0.0	0.0	0.0
汚泥焼却炉	排ガス	3.0	1.6	0.3	7.5	13.8	0.0	0.0	0.0
	主灰	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
	飛灰	0.0	4.2	0.0	20.0	40.0			

下三角行列 同族体パターンに着目して相関係数を計算した場合
上三角行列 異性体パターンに着目して相関係数を計算した場合

判別分析

次に、判別分析を用いることにより、各発生源におけるダイオキシン類組成パターンを区別することができるかどうかについての検討を行った。ダイオキシン類組成パターンは多変量データであるため、多次元空間中の点として表される。多次元空間中に点として存在する各発生源の組成パターンを分割する判別関数を求めることができれば、各発生源における組成パターンを他の発生源のパターンと区別することができる。

そこで、発生源の種類を数値化したものを目的変数、各発生源における同族体パターン、異性体パターンを説明変数として判別分析を行った。その結果得られた判別関数の誤判別率を表 5 に示す。

表 5 判別分析結果 [誤判別率 (%)]

発生源		一般廃棄物焼却炉			廃棄物 製鋼用		汚泥焼却炉		
		排ガス	主灰	飛灰	焼却炉	電気炉	排ガス	主灰	飛灰
一般廃棄物焼却炉	排ガス		5.7	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0	4.2
	主灰	17.0		4.8	0.0	1.6	0.0	0.0	1.6
	飛灰	5.7	10.4		0.0	0.0	1.9	0.0	0.0
廃棄物焼却炉	排ガス	5.5	9.5	1.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	製鋼用電気炉	0.0	1.9	0.0			0.0	0.0	16.7
汚泥焼却炉	排ガス	3.6	1.6	1.6	12.9	0.0	4.5	5.9	28.6
	主灰	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
	飛灰	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			

下三角行列 同族体パターンに着目して判別分析を行った場合
上三角行列 異性体パターンに着目して判別分析を行った場合

解析結果 & 考察

相関分析、判別分析を行うことによって発生源間のダイオキシン類組成パターンの類似性について検討を行った結果、組成パターンの類似傾向は、同族体パターンに着目した場合と異性体パターンに着目した場合とで異なることがわかった。また、それぞれの発生源におけるダイオキシン類組成パターンを区別する際、どちらのパターンに着目した方が良いかは、発生源の組み合わせによって異なることがわかった。

4. まとめ

- 1) 燃焼系発生源におけるダイオキシン類組成は多様なパターンを示すことがわかった。
- 2) クラスタ分析、主成分分析を行うことにより、それぞれの発生源、焼却施設におけるダイオキシン類組成パターンの特性を把握することができた。
- 3) それぞれの発生源におけるダイオキシン類組成パターンを区別する場合には、同族体パターン、異性体パターンの両方に着目して検討を行う必要があることがわかった。

今後は、更に発生源におけるダイオキシン類組成パターンの解析を進めると共に、発生源における組成パターンの解析結果を利用して、環境中に存在するダイオキシン類の起源推定を行っていく予定である。

[参考文献]

- 1) 益永茂樹：日本におけるダイオキシン汚染の原因とその変遷 - 除草剤由来のダイオキシン類の寄与 - , 廃棄物学会論文誌, Vol.11, No.3, pp.173-181, 2000
- 2) 高橋俊和, 三上佳秀：横浜市におけるダイオキシン類の実体について, 第 10 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.772 - 774, 1999
- 3) 半野勝正, 堤克裕, 関桂子：ダイオキシン類分析結果から見た発生源の特定に関する研究 (), 第 11 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.1252 - 1254, 2000