

## 6. 塩素処理によるダイオキシン類の生成に関する調査

### 6.1 研究目的

本研究ではまず調査対象とされた平成 11 年度の報告書“水道水におけるダイオキシン類の除去機構などに関する調査”を基にして調査を行った。45 浄水場 90 サンプルの原水、浄水中に存在するダイオキシン類異性体の測定結果を基に解析した結果から、ダイオキシン類異性体は浄水処理により概ね良好に除去されていたものの、TeCDFs はある特定の浄水場において浄水処理過程で増加が確認され特異な傾向を示すことが明らかとなった。TeCDFs はパルプの漂白工程で特異的に検出されていること、特定の地点においてのみ TeCDFs の増加が確認されている点などを考慮して、TeCDFs の増加は水中に存在するパルプの主成分であるリグニン類と塩素との反応によるものであると仮定し、パルプやパルプに類似した試料等を準備し塩素添加試験を行い、一部の浄水場で確認された TeCDFs の増加が水中に存在するリグニンをはじめとする前駆物質と塩素との反応であることを裏付けると共に、そのプロセスを解明することを本研究の目的とした。

### 6.2 実験

#### 6.2.1 塩素添加試験

##### 1) 前駆物質について

###### 【リグニン】

木材中にセルロースに伴って 20~30%存在する、高分子のヒドロキシフェニルプロパンを基本単位とする重合化合物。細胞膜と細胞膜の間の中間層を構成し、一部は細胞膜にも存在する。植物体の木化の原因となる。リグニンを植物体から分離するには種々の方法が知られているが、植物体中の他の成分を分解除去してリグニンを不溶性残留物として残す方法(例えば 0℃で飽和した濃塩酸を木材の碎片に常温で作用させて残る部分からリグニンを分離する方法)と、リグニンを可溶性にして溶出させる方法(例えば水酸化ナトリウムと亜硫酸ナトリウムとで溶かした部分からリグニンを分離する方法)との 2 つに大別される。いずれの場合も植物体中に存在するリグニンをそのままの形で取り出すことは困難である。リグニンは針葉樹、広葉樹、イネ科植物などにより、その構成単位である置換芳香族物質の種類と組成を異にする。

###### 【フミン】

土壌や石炭などに含まれる動植物が分解してできた黒褐色の有機質を腐植(humus)といい、そのうち、溶剤によって浸出されずに残留する部分をフミンという。

##### 2) 試薬

###### そのまま使用可能な試薬類

- ・ 2N 塩酸(Wako 社製)
- ・ 次亜塩素酸ナトリウム(Wako 社製)
- ・ DPD パウダーピロー(HACH 社製)

#### 調整が必要な試薬

- ・ 2N 水酸化ナトリウム(Wako 社製)  
調製方法(クロロフェノール測定時は不要)  
水酸化ナトリウムを分液漏斗に入れ、n-ヘキサンを 1/5 量分液漏斗に加え振とうする。振とう後 n-ヘキサン層を捨て、この操作を再度繰り返す。
- ・ 全有機炭素標準液(0.1mgC/ml)  
調整方法  
フタル酸水素カリウム(Wako 社製)0.213g をメスフラスコ 1l に採り、超純水を加えて 1l とする。
- ・ フミン標準溶液  
調整方法  
フミン(Wako 社製)適量を 2N 水酸化ナトリウム 5ml に溶解後、メスフラスコ 1l に採り、超純水を加えて 1l とする。
- ・ リグニン標準溶液  
調整方法  
リグニン(関東化学社製)適量を 2N 水酸化ナトリウム 5ml に溶解後、メスフラスコ 1l に採り、超純水を加えて 1l とする。
- ・ クロロフェノール標準溶液  
前駆物質として用いた標準品
 

4-chlorophenol	2,6-dichlorophenol
2,3-dichlorophenol	3,5-dichlorophenol
3,4-dichlorophenol	2,5-dichlorophenol
2,4-dichlorophenol	2,4,6-trichlorophenol
2,3,6-trichlorophenol	pentachlorophenol

  
 調整方法  
 クロロフェノール標準品をそれぞれ適量採り、混合したものをジクロロメタンを用いて 50ml にメスアップする。
- ・ ジベンゾフラン標準溶液  
調整方法  
ジベンゾフラン標準品を適量採り、ジクロロメタンを用いて 50ml にメス

アップする。

・ピフェニル標準溶液

調整方法

ジベンゾフラン標準品を適量採り、ジクロロメタンを用いて 50ml にメスアップする。

### 3) 試験方法

各試料を褐色瓶に取り、pH が 7 となるように塩酸・水酸化ナトリウムを、残留塩素量が 1ppm となるように次亜塩素酸ナトリウムをそれぞれ添加した。同様に次亜塩素酸ナトリウムを添加しない試料も作成し、それぞれ 24 時間放置した。24 時間後の塩素添加試料中の測定対象物質濃度から塩素未添加試料中の測定対象物質濃度を差し引いたものを試料 1L あたりの生成量とした。図 6-1 にフローシートを示す。

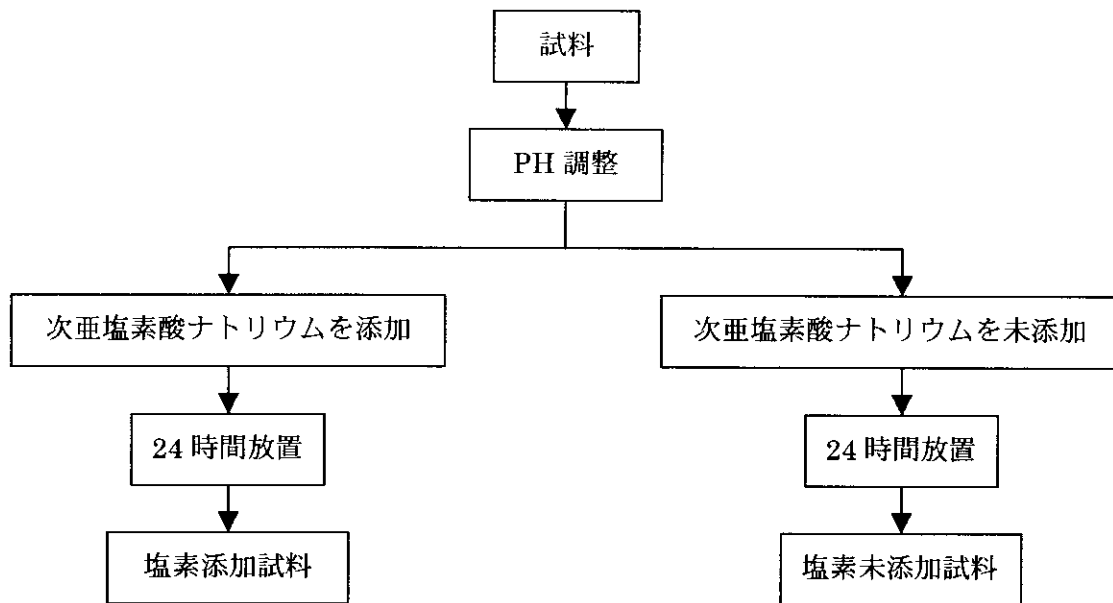


図 6-1 塩素添加フローシート

### 4) 実験条件

実験条件を表 6-1、2 に示す。

表 6-1 実験条件(試薬、環境試料)

試料名	試薬試料			環境水	
	フミン	リグニン	KP リグニン	パルプ排水	下水放流水
試料量	20L	20L	20L	15L	15L
前駆物質濃度(TOC 換算)	5ppm	5ppm	5ppm		
反応時間	24 時間	24 時間	24 時間	24 時間	24 時間
残留塩素量(遊離)	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm

表 6-2 実験条件(クロロフェノール、ジベンゾフラン、ビフェニル)

試料名	クロロフェノール	ジベンゾフラン	ビフェニル
試料量	1L	1L	1L
前駆物質濃度	5ppm	50ppb	50ppb
反応時間	24 時間	24,168 時間	24,168 時間
残留塩素量(遊離)	1ppm	1ppm	1ppm

### 6.2.2 ダイオキシン類の測定及び前処理

ダイオキシン類の測定は 3.2.3 の測定分析方法による。前処理は液液抽出で行い、その条件は以下のものである。ただ、それ以外の分析は 3.2.3 の方法で行う。

#### 液・液抽出・

試料を 3L 容量の分液漏斗に入れ、試料液量 1L に対して 100mL の割合でジクロロメタンを添加後、振とう機で 10 分間振とうする。振とう後、ジクロロメタン層を脱水漏斗(図 2-2)を通過させて脱水し、三角フラスコにとる。水層にジクロロメタンを同量添加して操作を繰り返し、ジクロロメタン層を合わせる。空になった試料瓶にジクロロメタン約 50mL を添加し、蓋を締め十分振とうし、同様に脱水後抽出を行ったジクロロメタンと合わせる。この操作を 2 回繰り返す。内部標準溶液を 20 $\mu$ L ずつ添加後、約 2mL にまで濃縮する。

### 6.2.3 クロロフェノール類の測定

#### 1) クロロフェノール類の物理化学的特性

今回測定対象としたクロロフェノール類の物理化学的特性を表 6-3 に示す。

表 6-3 クロロフェノール類の物理化学的特性

物質名	分子量	沸点 ( $^{\circ}$ C)	融点 ( $^{\circ}$ C)	水溶性	オクタノール/ 水分配係数
2-chlorophenol	128.6	175.0	9.0	28.5g/l(20 $^{\circ}$ C)	2.15
2,4-dichlorophenol	163.0	210.0	45.0	5g/l(20 $^{\circ}$ C)	3.06
2,4,6-trichlorophenol	197.5	246.0	69.5	不溶	3.87
pentachlorophenol	266.4	309.0	191.0	0.01g/l(20 $^{\circ}$ C)	5.01

#### 2) 実験器具、試薬

##### そのまま使用可能な試薬類

- ・ジクロロメタン(関東化学社製残留農薬試験用)
- ・1N 塩酸(Wako 社製)

### 調整が必要な試薬類

- ・硫酸ナトリウム(関東化学社製残留農薬試験用硫酸ナトリウム(無水))

#### 調整方法

硫酸ナトリウムをステンレスバットに入れ、450℃の乾燥機で4時間加熱処理する。加熱処理後、乾燥器内で放冷したものを使用する。

### 測定に用いる標準物質

- ・EPA 552.2 Esters Calibration Mix(SUPELCO 社製)

### 3) 前処理

試料 1L を分液漏斗に採り、1mol/l 塩酸を用いて pH を 2 以下とする。次に、ジクロロメタン 100ml を加えて 5 分間振り混ぜた後静置する。ジクロロメタン層を他の容器に移し、水層に再びジクロロメタン 100ml を加えて 5 分間

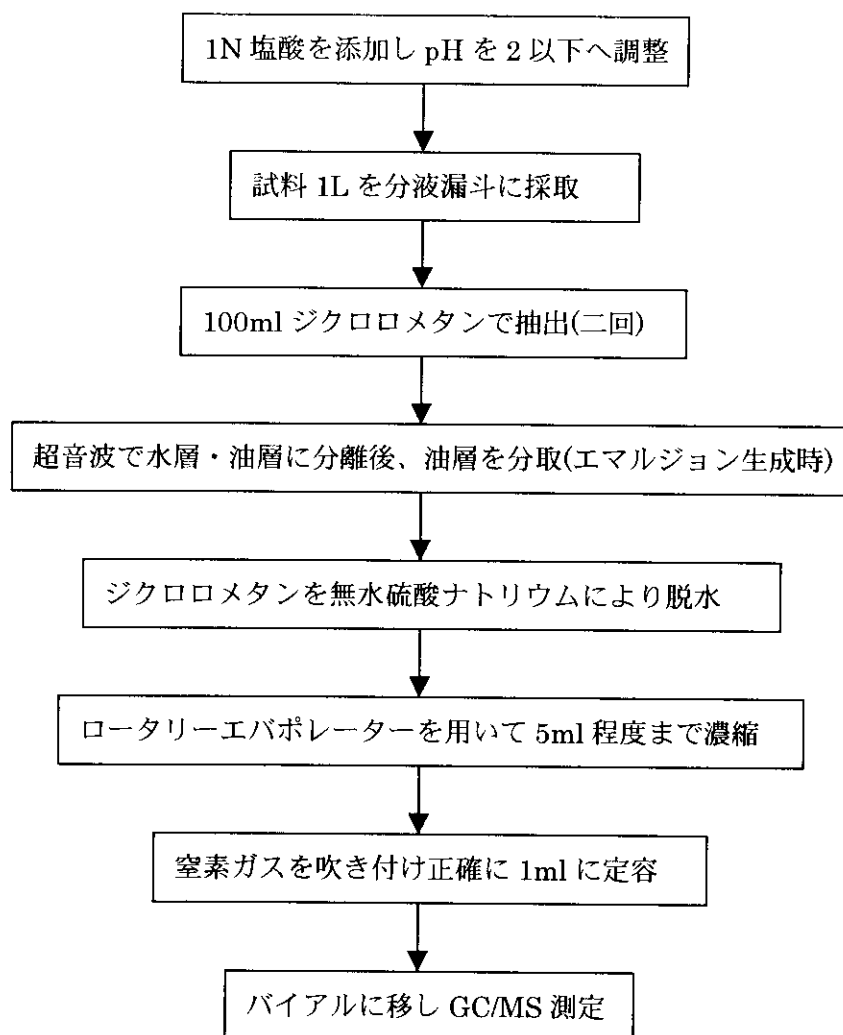


図 6-2 クロロフェノール類測定フローシート

振り混ぜた後静置する。分離したジクロロメタン層を一回目のジクロロメタン抽出液にあわせる。エマルジョンが生成した場合には、超音波により水層、ジクロロメタン層とに分離する。ジクロロメタン抽出液を脱水漏斗を用いて脱水する。脱水後のジクロロメタン抽出液を、ロータリーエバポレーターを用いて 5ml 程度に濃縮する。この濃縮液に窒素ガスを吹き付け正確に 1ml に定容する。この抽出液をバイアルにとり検液とする。図 6-2 にフローシートを示す。

#### 4) GC/MS 設定条件

以下のような設定条件で高分解能 GC/MS を用いてダイオキシン類の測定を行った。ガスクロマトグラフは Hewlett Packard 社製で、質量分析計も Hewlett Packard 社製である。

表 6-4 GC 設定

注入口温度	150℃
試料注入法	スプリットレス
分離カラム	HP-5MS(YOKOGAWA 社製)
オープン温度	50℃(2min) ↓ 210℃ (10℃/min)

表 6-5 MS 設定条件

セパレータ(四重極)温度	150℃
イオン源温度	230℃

### 6.3 塩素添加試験

#### 6.3.1 環境試料

調査結果から、TeCDFs の増加が確認されたことは先に記した。すでにパルプの漂白等で TeCDFs の検出例があることから、本実験ではパルプ排水、及びその主成分である KP リグニン、リグニン、また塩素反応により消毒副生成物の生成が確認されているフミン及び比較対照として下水放流水を試料として用いた。図 6-3 は塩素処理した結果生成した PCDDs/Fs の各試料 1L あたりの生成量を示したものである。下水放流水からは塩素添加によりダイオキシン類の生成は確認されなかった。下水放流水の塩素未添加試料中の PCDDs/Fs の濃度は共に 1.2pg/l であった。フミンについても、一部同族体に

については生成が認められたもののその生成量は微小であった。リグニン・KP リグニン・パルプ排水からはダイオキシン類の生成が確認され、生成量は PCDFs が PCDDs に比べ高い傾向が見られた。また、浄水中では原水中に比べ PCDFs の存在割合が増加しており、このことから塩素添加により PCDFs の生成の可能性が考えられる。

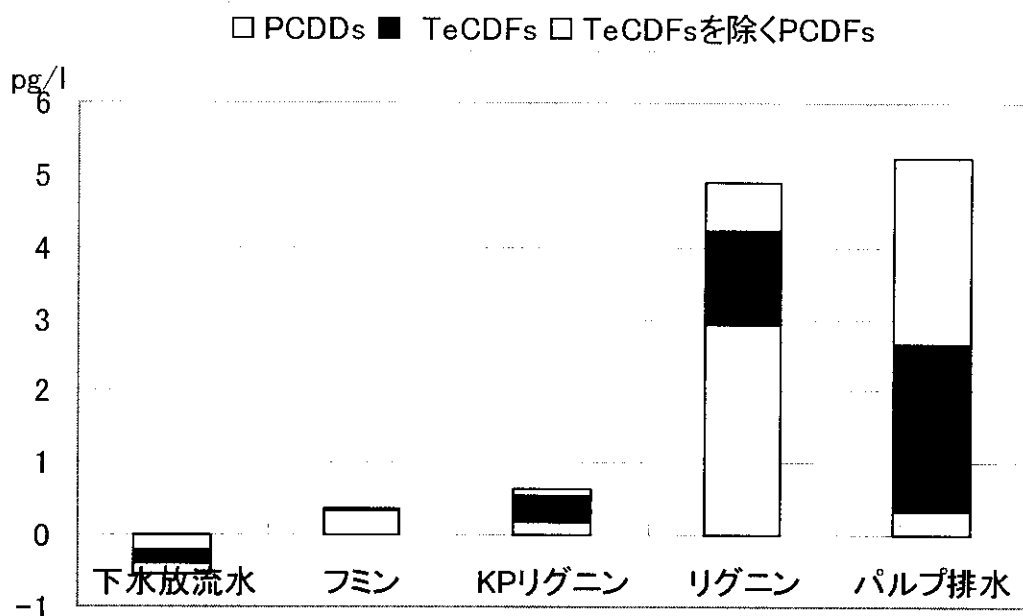


図 6-3 塩素添加実験結果 (ダイオキシン類)

図 6-4 は各試料の総ダイオキシン類に占める各異性体の割合を計算後、クラスター分析を行った結果である。横軸の結合距離は各異性体の分布の類似性を表す指標であり、この距離が短いほど各試料中に存在する異性体の分布が類似していることを示している。図 6-4 から、原水 A、B 間の結合距離が短いのに対し、原水、浄水間の結合距離が長い。また、パルプ排水の主成分が KP リグニンであることから、この結果は妥当であるといえる。さらに浄水 A、B は原水 A、B に比べリグニン・KP リグニン・パルプ排水との結合距離が近く、特に浄水 B についてはよりその傾向が強いことが明らかとなった。図 6-5 に原水 A、浄水 A、浄水 B、リグニン、KP リグニン、パルプ排水の同族体分布を示す。図 6-5 から、リグニン、KP リグニン、パルプ排水ではいずれも TeCDFs の存在割合が最も高く、他の同族体についても PCDFs が主成分であった。浄水 A では TeCDDs の割合が最も高かったものの TeCDFs の割合も高く、リグニン、KP リグニン、パルプ排水と同様の傾向が確認された。さらに、浄水 B ではその傾向は強くなった。これらの結果から、浄水処理過程における TeCDFs の生成が原水中に存在するリグニンと塩素との反応によることが示唆された。

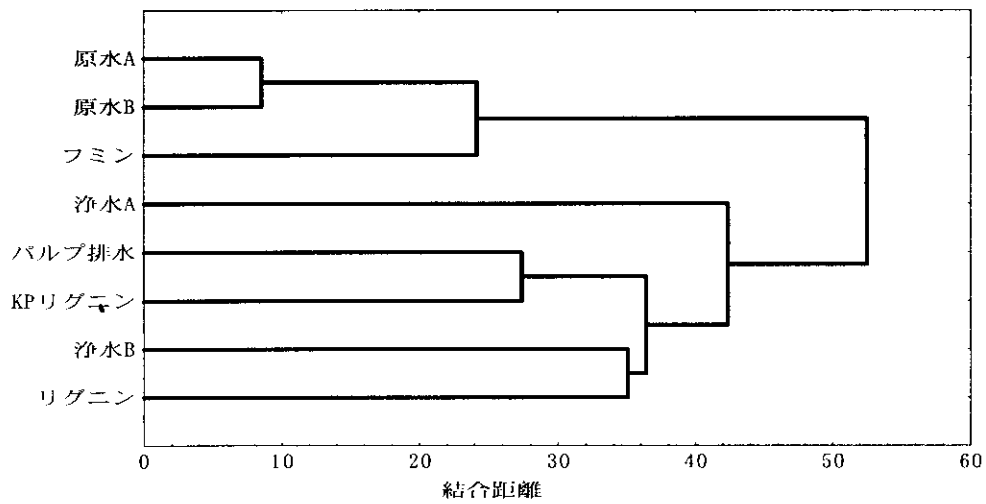


図 6-4 クラスタ分析結果

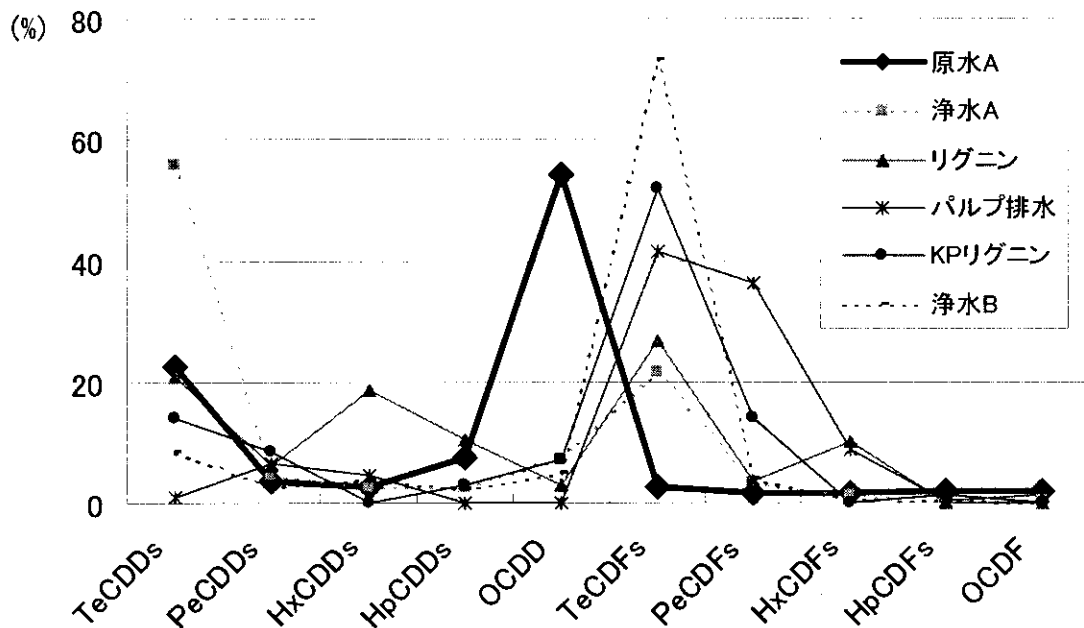


図 6-5 リグニン、KP リグニン、パルプ排水から生成したダイオキシン類同族体分布

### 6.3.2 クロロフェノール類

図 6-6 はフミン、リグニン、KP リグニンを塩素処理した結果生成したクロロフェノール類の生成量を示したものである。クロロフェノール類は酵素を介しての結果であるが、ダイオキシン類を生成するとの報告もあり、フミン・リグニン等の前駆物質を含む試料を塩素添加の際にも生成する可能性が考えられるため、今回検討を行った。

図 6-6 から KP リグニン、リグニンについては 2,4,6-trichlorophenol のみ生成が確認



されたが、他の異性体の生成は確認されなかった。フミンについては今回測定を行った4種すべて生成は確認されなかった。前述した環境試料の実験結果でも、PCDFs はリグニン・KPリグニン中では検出されたもののフミン中では検出されておらず、同様の傾向が確認された。

図 6-7 はクロロフェノール類（10 種）の混合物を塩素処理した結果生成したダイオキシン類の生成結果である。生成量に比べブランクの値が大きかったものの、クロロフェノール類からダイオキシン類が生成され、その中で TeCDFs の占める割合が大半を占めていたことから前述した環境試料と同様の傾向が確認された。

以上のことから、リグニンを含む試料を塩素処理した結果生じる PCDFs とクロロフェノール類との関連が示唆された。

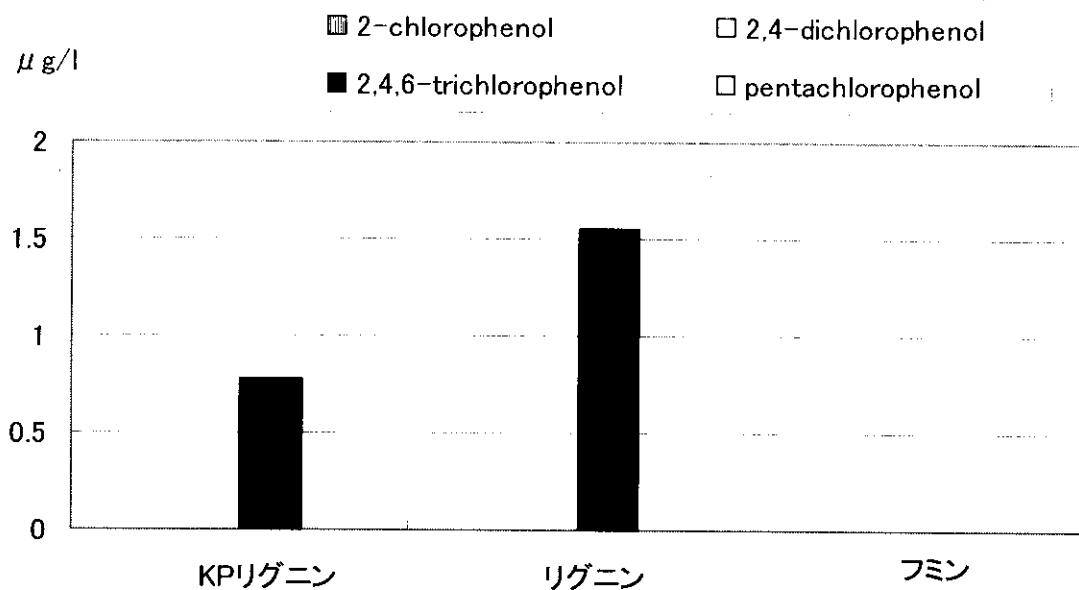


図 6-6 塩素添加実験結果（クロロフェノール類）

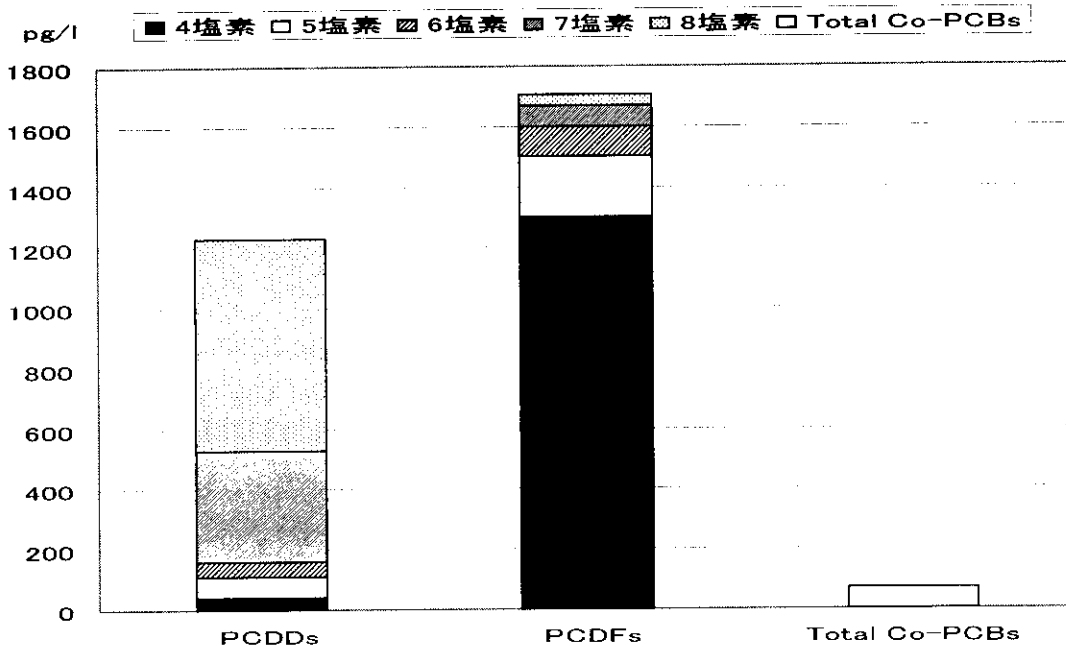


図 6-7 クロロフェノール類塩素処理結果

### 6.3.3 ジベンゾフラン、ビフェニル

PCDFs 及び PCBs の骨格を形成するジベンゾフラン及びビフェニルを用いて塩素処理を行い、塩素反応によりダイオキシン類の形態はどのように変化するかについて検討を行った。ジベンゾフラン、ビフェニルを塩素処理した結果生成されたダイオキシン類の 24、168 時間後の測定結果をそれぞれ図 6-8 に、また同様にビフェニルの 24、168 時間後の測定結果をそれぞれ図 6-9 に示す。いずれの 168 時間後の結果からもダイオキシン類の生成は確認されておらず塩素反応によるダイオキシン類異性体分布の変化の可能性は低いと考えられる。

しかし、この結果だけでは、塩素がどの位置に早く付くかの可能性を予測するのは不十分である。そのため、塩素との反応の進行に伴い、低塩素化有機物の生成等を含めた詳細な実験を行なう必要がある。

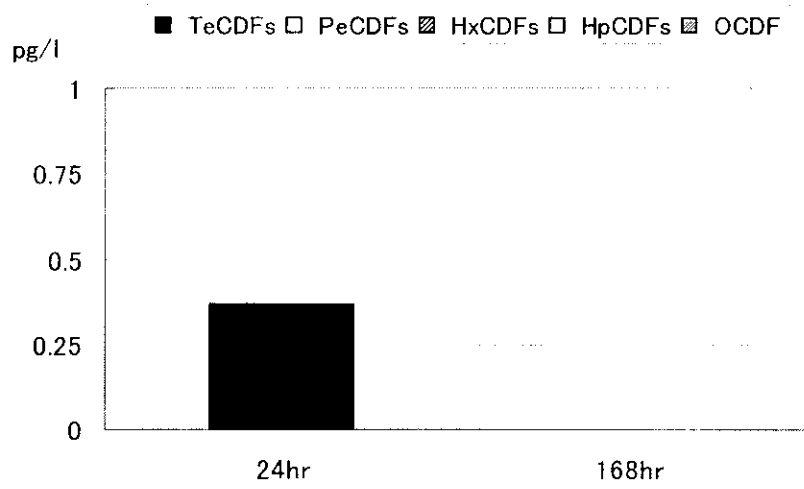


図 6-8 ジベンゾフラン塩素処理結果

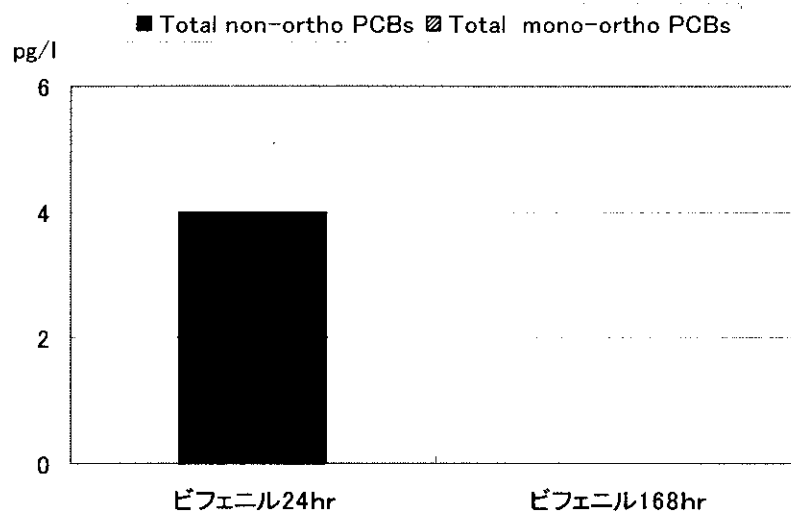


図 6-9 ビフェニル塩素処理結果

## 7. 水道におけるダイオキシン類の由来源調査

昨年(平成 11 年)度 90 サンプルのデータは同族体を基にして解析を行った結果、農薬由来と思われるダイオキシン類の占める割合が高いことが明らかになった。しかし、昨年同族体で行ったデータ解析方法は足りない部分があり、今年(平成 12 年)の試料 39 サンプルをまとめ(全体 129 サンプル)、全種類の異性体(Co-PCB 除く 71 異性体)に対して原水中のダイオキシンの由来源調査を行った。

調査方法は 129 地点に対してクラスター分析を行い、類似異性体別に地点をグループ分けをした。分かれたグループの特性を調査し、129 全地点及び分けたグループに対して主成分分析を行った。

### 7.1 汚染源物質の異性体分布特性

主成分分析によって由来源を求めるために PCP、CNP、大気の測定データ及び文献のデータを整理した結果は以下のようなものである。

この結果は相関係数が 0.7 以上の特徴的な異性体を中心としてまとめた結果である。

表 7.1 由来源の特別異性体

PCP	CNP	大気
OCDD	1368-TeCDD	TCDF/PeCDF/HxCDF の多く
124689-HxCDF	1379-TeCDD	
124678-HxCDF	1369-TeCDD	
1234678-HpCDD	1237/1238-TeCDD	
1234679-HpCDD	2468-TeCDF	
OCDF	12468/12479-PeCDD	
	12368-PeCDD	
	12379-PeCDD	

### 7.2 クラスター分析

クラスター分析(cluster analysis)は、対象(個体)に関する複数個の計測値を基礎に「似たもの同士」をかたまり(クラスター)に集める手法である。クラスター分析は、対象とする個体についての観測値から分類の操作のための計算法が多数あるが、今回の解析で用いたウォード法についてはクラスターを融合する際の基準として、ある目的関数(評価関数)を設定し、それを最適にするように逐次クラスターを形成する方法である。

この方法で 129 地点に対してクラスター分析をした結果は図 7.1 であり、グループ分けを行った結果は表 7.2 である。

この結果を測定濃度の観点で見るとグループ 1 は平均濃度 240pg/l(最低 146 pg/l、最高 536pg/l)、グループ 2 は平均濃度 12pg/l(最低 0.6 pg/l、最高 37pg/l)、グループ 3 は平均濃度 71pg/l(最低 16 pg/l、最高 184pg/l) である。これはダイオキシン濃度によって汚染源のパターンの差が出る可能性を示唆される。



表 7.2 クラスター分析によるグループ分け

グループ 1 (10 地点)	グループ 2 (58 地点)			グループ 3 (61 地点)		
茨城1	愛知2	釧路1	三島3	愛知1	埼玉1	長野3
茨城2	旭川1	釧路2	三島4	茨城3	埼玉2	島根1
茨城4	旭川2	熊本1	神戸1	横浜1	埼玉3	島根2
新潟1	旭川3	熊本2	神戸2	横浜2	埼玉4	島根4
新潟2	旭川4	熊本3	石狩1	横浜3	秋田1	奈良県1
新潟3	宇都宮1	熊本4	石狩2	沖縄1	秋田2	奈良県2
新潟4	宇都宮2	高知1	仙台1	沖縄2	秋田3	奈良県3
福岡県1	横浜4	高知2	仙台2	沖縄3	秋田4	奈良県4
福岡県3	岡山1	黒部1	朝霞2	沖縄4	千葉1	奈良市1
北九州1	岡山2	黒部2	長野2	岩沼1	千葉2	奈良市2
-	岩沼2	札幌1	長野4	京都1	大阪市2	八戸1
-	岐阜1	札幌2	都城1	京都2	大阪市1	福岡県2
-	岐阜2	札幌3	都城2	金町2	大阪市3	福岡県4
-	桐生1	札幌4	島根3	金町3	大阪市4	福岡市1
-	桐生2	三鷹1	銅山川1	金町4	大阪府1	福岡市2
-	金沢1	三鷹2	銅山川2	広島1	朝霞1	福島1
-	金沢2	三島1	徳島1	広島2	長岡1	福島2
-	金町1	三島2	徳島2	広島3	長岡2	福島3
-	八戸2	徳島4	徳島3	広島4	長野1	福島4
-	名古屋2	-	-	名古屋3	名古屋1	北九州2
-	-	-	-	名古屋4	-	-

1; 平成 11 年夏、2; 平成 11 年冬 3; 平成 12 年夏、4; 平成 12 年冬測定

### 7.3 主成分分析

主成分分析法(Principal Component Analysis)とは、 $p$  個の特性値( $p$  変量) $x_1, x_2, \dots, x_p$  のもつ情報を、次の 2 つの条件を満足する  $m$  個( $m < p$ )の総合特性値  $z_1, z_2, \dots, z_m$ —これを第 1, 第 2,  $\dots$ , 第  $m$  主成分(principal components)とよぶ—に要約する手法である。

$$\left. \begin{aligned} z_1 &= l_{11}x_1 + l_{12}x_2 + \dots + l_{1p}x_p \\ z_2 &= l_{21}x_1 + l_{22}x_2 + \dots + l_{2p}x_p \\ z_3 &= l_{31}x_1 + l_{32}x_2 + \dots + l_{3p}x_p \\ &\vdots \\ z_k &= l_{k1}x_1 + l_{k2}x_2 + \dots + l_{kp}x_p \\ &\vdots \\ z_m &= l_{m1}x_1 + l_{m2}x_2 + \dots + l_{mp}x_p \end{aligned} \right\}$$

ただし

$$\sum_{i=1}^p l_{ki}^2 = 1$$

(k = 1, 2, ..., m)

条件

- 1)  $z_k$  と  $z_{k'}$  ( $k \neq k'$ ;  $k, k' = 1, 2, \dots, m$ ) の相関はすべて 0 である。
- 2)  $z_1$  の分散は、 $(x_1, x_2, \dots, x_p)$  のあらゆる 1 次式のもつ分散のうち最大である、 $z_2$  の分散は、 $z_1$  と無相関なあらゆる 1 次式の中で最大である。以下同様にして、 $z_m$  の分散は、 $z_1, z_2, \dots, z_{m-1}$  のすべてと無相関な 1 次式のなかで最大である。

この原理で解析した結果はそれぞれ表 7.3~7.6 のようである。表中の特徴的な異性体は相関係数が 0.7 以上のものである(表 7.7~7.10)。

### 7.3.1 全地点(129 地点)の主成分分析

全地点に対して原水の中にあるダイオキシン類の由来源は表 7.3 のように第 1 主成分が寄与率 61.1%として農薬、第 2 主成分及び第 3 主成分が大気由来と推定される。

第 1 主成分は寄与率 61%で農薬由来と推測される。その農薬は PCP 及び CNP であり、60 年代、70 年代主に使用された。60 年代に PCP からダイオキシン総量として毎年 100 トンくらい放出され、毒性値としては 100kg 近く出たと推定される。70 年代の CNP は 20 トンくらい放出され、毒性値としては 25kg くらい出たと推定される。その時期に放出されたダイオキシンが環境に蓄積され今でも水の中に流出されていると考えられる。第 2 主成分及び第 3 主成分は大部分が PCDFs として大気由来と推定されている。しかし、第 2 主成分と第 3 主成分を区分することはさらなるデータが必要である。

表 7.3 全地点(129 地点)の主成分分析の結果

主成分	寄与率	累積寄与率	特徴的な異性体	由来源
第 1 主成分	61.1	61.1	1368, 1379, 1369-TeCDD, 2468-TeCDF, 12368-PeCDD, 12379-PeCDD, 123478-HxCDD, 124689-HxCDF, OCDD, OCDF 1234679-HpCDDs	農薬
第 2 主成分	12.6	73.7	12369, 12467, 12489-PeCDDs some of PeCDFs, some of HxCDFs, 1234679-HpCDF	大気
第 3 主成分	6.8	80.5	most of TeCDFs, 12389-PeCDF	大気
第 4 主成分	4.3	84.8	無し	—

### 7.3.2 グループ1(10地点)の主成分分析

クラスター分析によって高濃度(平均240pg/l)の10地点に対して分析を行った結果は表7.4及び表7.8のようになった。グループ1は日本中で水田が一番多い地域であり、除草剤の使用量が多いという特徴がある。

第1主成分は寄与率45%として、除草剤の特徴が出るかと推測されたが、それよりも複合的な特徴だと考えられる。第2主成分は寄与率約30%としてCNP、第3主成分は寄与率12%として大気、第4主成分は寄与率8%としてPCP由来と考えられる。地域的な特徴を考えると1主成分の中で農薬も含まれていると推測ができる。

表7.4 グループ1(10地点)の主成分分析の結果

主成分	寄与率	累積寄与率	特徴的な異性体	由来源
第1主成分	45.3	45.3	12469-PeCDD, 12478-PeCDD, 12369, 12467, 12489-PeCDDs, 12678, 12379-PeCDFs, 124679, 124689-PeCDFs, 123469-HxCDD	複合
第2主成分	26.7	72.0	1368, 1379, 1369-TeCDD 2468-TeCDF, 12368-PeCDD 12379-PeCDD, 12479, 13469-PeCDFs 123478-HxCDF, 1234789-HpCDF	CNP
第3主成分	11.5	83.5	1267-TeCDD, some of TeCDFs, some of PeCDFs, some of HxCDFs, 1234679-HpCDF	大気
第4主成分	7.7	91.2	12378-PeCDD, some of HxCDDs, 124689-HxCDF, 1234679-HxCDF, 1234678-HxCDF, OCDD, OCDF	PCP

### 7.3.3 グループ2(58地点)の主成分分析

クラスター分析によって低濃度(平均12pg/l)の58地点に対して分析を行った結果は表7.5及び表7.9のようになった。この地域の特徴は日本中で環境がきれいなところである。第1主成分及び2主成分共に大気由来と推定されるが、それぞれの原因物質はどこからくるかは資料が十分ではない。しかし原水の濃度が低いので、信頼性は低いと思われる。第3主成分は農薬由来と推測される。



表 7.5 グループ 2(58 地点)の主成分分析の結果

主成分	寄与率	累積寄与率	特徴的な異性体	由来源
第 1 主成分	54.8	54.8	some of PeCDFs, 123467-HxCDD, some of HxCDFs, some of HpCDFs	大気 (複合)
第 2 主成分	14.4	69.3	most of TeCDFs 12389-PeCDF, 23478,12489,12679,12369, 23467-PeCDFs	大気
第 3 主成分	10.1	79.4	1368, 1379, 1369-TeCDD, 2468-TeCDF, 12368-PeCDD, 12379-PeCDD, 124689-HxCDF, OCDD, OCDF 1234679-HpCDD,1234678-HpCDD	農薬
第 4 主成分	5.0	84.4	2378-TeCDD, 1278-TeCDD, 12367-PeCDD	不明

### 7.3.4 グループ 3(61 地点)の主成分分析

クラスター分析によって低濃度(平均 71pg/l)の 61 地点に対して分析を行った結果は表 7.6 及び表 7.10 のようになった。この地域の特徴は大部分の地点が大都市として農薬の影響より大気の影響が強い。また、いつかの地域ではリグニンを含んでいるパルプ排水が流入されることもある。

第 1 主成分及び第 3 主成分共に大気由来と推定されるが、それぞれの原因物質はどこからくるかは資料が十分ではない。また、第 2 主成分は寄与率 14%で CNP、第 4 主成分は寄与率 5%で PCP の農薬由来と考えられる。いずれにしても、農薬の影響は低いことが示唆されている。

表 7.6 グループ 3(61 地点)の主成分分析の結果

主成分	寄与率	累積寄与率	特徴的な異性体	由来源
第 1 主成分	54.5	54.5	most of PeCDFs, 123467-HxCDD most of HxCDFs, most of HpCDFs	大気
第 2 主成分	14.2	68.7	1368, 1379, 1369-TeCDD 12468,12479-PeCDDs, 2468-TeCDF, 12368-PeCDD 12379-PeCDD,	CNP
第 3 主成分	7.2	75.9	1247,1248,1378,1469, 1249-TeCDDs, most of TeCDFs	大気
第 4 主成分	5.0	80.9	124679,124689-HxCDDs, 123679,123689-HxCDDs, 1234679_HpCDD, 1234678-HpCDD, OCDD	PCP

表 7.7 129 全地点の因子負加量(基準化バリマックス法)

	因子_1	因子_2	因子_3	因子_4
TeCDDs1368	0.90936	-0.02491	0.05534	0.030982
TeCDDs1379	0.9344	0.01074	0.049338	0.056548
TeCDDs1369	0.93148	0.0776	0.045254	0.067709
TeCDDs1247,1248,1378,1469,1246,1249	0.7031	0.27178	-0.020912	0.518398
TeCDDs1268	0.66722	0.35678	-0.026812	0.45593
TeCDDs1478	0.05156	0.79133	0.038455	0.199252
TeCDDs1279	0.64877	0.44017	-0.02626	0.422854
TeCDDs2378	0.31981	0.51394	0.03112	0.598919
TeCDDs1278	0.35027	0.63215	0.009333	0.468262
TeCDDs1267	-0.02907	-0.03261	0.018002	0.559907
TeCDDs1289	0.25088	0.38854	0.023182	0.665591
TeCDFs1368	0.22692	0.17315	0.060604	0.75925
TeCDFs1468	0.49444	0.47477	0.16156	0.586233
TeCDFs2468	0.92782	-0.00987	0.044733	0.072868
TeCDFs1247,1347,1378,1346,1246	0.30325	0.62653	0.179445	0.614344
TeCDFs1367,1348,1379,1248	0.141	0.27583	0.702524	0.577146
TeCDFs1268,1467,1478	0.18792	0.40011	0.383365	0.678819
TeCDFs1369,1237	0.15743	0.39618	0.047638	0.77664
TeCDFs2368,2467,1238,1236,1469,1678,1234	0.21427	0.62236	0.555136	0.350312
TeCDFs1278	-0.03192	-0.07351	0.975835	-0.049699
TeCDFs1349,1267	0.19768	0.67399	0.525457	0.242725
TeCDFs2348,2347,2346,1249,1279	0.16591	0.42623	0.70449	0.510396
TeCDFs2378	-0.03672	-0.08573	0.972043	-0.06308
TeCDFs2367,3467,1269	0.10599	0.54088	0.742779	0.33357
TeCDFs1239	0.11597	0.74513	0.050856	0.38393
TeCDFs1289	-0.04459	-0.10114	0.967712	-0.074725
PeCDDs12468,12479	0.77491	0.44809	0.008328	-0.035951
PeCDDs12469	0.41104	0.60295	-0.018963	-0.03277
PeCDDs12368	0.96677	0.04999	0.039791	0.039701
PeCDDs12478	0.60402	0.68942	0.007581	0.144541
PeCDDs12379	0.95547	0.12732	0.043989	0.038416
PeCDDs12369,12467,12489	0.53561	0.72684	0.008791	0.095431
PeCDDs12347,12346	0.66453	0.50173	-0.003639	0.430446
PeCDDs12378	0.78172	0.49206	0.023019	0.308857
PeCDDs12367	0.52807	0.67658	0.036408	0.173029
PeCDDs12389	0.70674	0.6099	0.04581	0.237341
PeCDFs12479,13469	0.76548	0.55761	0.085136	0.151922
PeCDFs23468,12469,12347,12346	0.23289	0.8257	0.107793	0.401473
PeCDFs12367	0.25583	0.85122	0.212643	0.323106
PeCDFs12678,12379	0.17998	0.90887	0.104408	-0.039578
PeCDFs23478,12489,12679,12369,23467	0.21507	0.66095	0.265356	0.491456
PeCDFs12349	0.1111	0.88631	0.080782	0.214885

PeCDFs12389	-0.1109	0.42222	0.752908	0.174122
HxCDDs124679,124689	0.55911	0.52111	-0.031017	-0.033033
HxCDDs123468	0.69997	0.63099	0.051037	0.242107
HxCDDs123679,123689	0.78758	0.4802	0.006716	0.111023
HxCDDs123469	0.68296	0.61127	0.011801	0.133004
HxCDDs123478	0.82253	0.38071	0.000296	0.215337
HxCDDs123678	0.83456	0.37266	0.007823	0.186147
HxCDDs123467	0.65032	0.67318	0.030571	0.246548
HxCDDs123789	0.85204	0.36475	-0.00653	0.184947
HxCDFs123468	0.71408	0.63655	0.050232	0.18167
HxCDFs134678,124678	0.59345	0.75283	0.063574	0.204423
HxCDFs134679	0.28627	0.86554	0.064685	0.235231
HxCDFs124679	0.30281	0.91441	0.073077	0.173718
HxCDFs124689	0.87857	0.27074	0.011921	0.170383
HxCDFs123467	0.26054	0.92324	0.090078	0.196798
HxCDFs123478	0.68918	0.47749	0.099746	0.133154
HxCDFs123678	0.40282	0.86795	0.068919	0.224576
HxCDFs123479	0.34088	0.65878	0.05537	0.519396
HxCDFs123469,123679	0.41135	0.80937	0.077228	0.207638
HxCDFs234678	0.36745	0.87812	0.073994	0.195101
HxCDFs123789(123489)	0.30513	0.90255	0.073132	0.169569
HpCDDs1234679	0.80346	0.37239	-0.018032	0.161486
HpCDDs1234678	0.83953	0.23307	-0.00914	0.192979
HpCDFs1234678	0.69358	0.64786	0.054665	0.205775
HpCDFs1234679	0.28615	0.89346	0.06569	0.184773
HpCDFs1234689	0.89479	0.27176	0.014959	0.16716
HpCDFs1234789	0.72122	0.50836	0.074675	0.088845
OCDD	0.8425	0.28376	-0.013199	0.212552
OCDF	0.84796	0.29657	0.019941	0.197325
説明済	23.69892	22.82782	5.99264	7.663133
寄与率	0.33379	0.32152	0.084403	0.107931

表 7.8 グループ 1 (10 地点)の因子負加量(基準化バリマックス法)

	因子_1	因子_2	因子_3	因子_4
TeCDDs1368	-0.1805	0.91803	-0.29772	0.10274
TeCDDs1379	-0.17816	0.9079	-0.30162	0.18391
TeCDDs1369	-0.01288	0.9103	-0.34056	0.17454
TeCDDs1247,1248,1378,1469,1246,1249	-0.03238	0.76821	-0.12585	0.488
TeCDDs1268	0.31465	0.73304	0.14686	0.24617
TeCDDs1478	0.6433	-0.36153	0.59179	-0.2388
TeCDDs1279	0.46793	0.54324	0.29268	0.29709
TeCDDs2378	0.02923	-0.06476	0.59168	0.75367
TeCDDs1278	0.30394	-0.31007	0.3886	0.61465
TeCDDs1267	-0.27375	-0.01075	0.79981	0.51112
TeCDDs1289	-0.24702	-0.08043	0.45058	0.7449
TeCDFs1368	-0.38882	-0.19996	-0.01766	0.60093
TeCDFs1468	0.17197	0.5635	0.50245	0.59187
TeCDFs2468	-0.18786	0.86371	-0.32313	0.32082
TeCDFs1247,1347,1378,1346,1246	0.17865	0.22853	0.90133	0.20862
TeCDFs1367,1348,1379,1248	0.08143	-0.08095	0.86752	0.34273
TeCDFs1268,1467,1478	-0.1183	-0.34568	0.7095	0.12821
TeCDFs1369,1237	-0.11627	-0.49308	0.4829	0.05401
TeCDFs2368,2467,1238,1236,1469,1678,1234	0.44654	0.23446	0.68685	-0.0013
TeCDFs1278	0.29083	-0.01871	0.93955	0.11155
TeCDFs1349,1267	0.53014	0.21435	0.61179	-0.0083
TeCDFs2348,2347,2346,1249,1279	-0.04637	-0.29657	0.84786	0.21963
TeCDFs2378	0.21156	0.02516	0.96189	0.03774
TeCDFs2367,3467,1269	0.53243	-0.08832	0.82844	-0.0967
TeCDFs1239	0.43777	-0.21377	0.78231	0.28159
TeCDFs1289	-0.3167	-0.08668	0.89291	0.2903
PeCDDs12468,12479	0.8957	0.34714	-0.11491	0.1621
PeCDDs12469	0.97397	-0.17089	0.03631	-0.0119
PeCDDs12368	-0.07309	0.88297	-0.2689	0.37317
PeCDDs12478	0.90265	0.07672	0.195	0.36682
PeCDDs12379	0.00331	0.91208	-0.29134	0.26975
PeCDDs12369,12467,12489	0.96152	-0.04892	0.18244	0.13885
PeCDDs12347,12346	0.08733	0.65312	0.24818	0.62839
PeCDDs12378	0.19465	0.39529	0.13005	0.88276
PeCDDs12367	0.61501	0.45916	0.35649	0.15057
PeCDDs12389	0.65565	0.53943	0.16776	0.47551
PeCDFs12479,13469	0.38362	0.80969	0.22354	0.31677
PeCDFs23468,12469,12347,12346	0.3903	0.07556	0.87947	0.03047
PeCDFs12367	0.39609	0.09715	0.89616	0.03035
PeCDFs12678,12379	0.74682	0.06657	0.44466	-0.1166
PeCDFs23478,12489,12679,12369,23467	0.15338	-0.28604	0.67764	0.03697
PeCDFs12349	0.4218	-0.13633	0.84932	0.16699