

濃度比類似性による降水成分の解析

Analysis of Rainwater Components
by Similarity of Concentration Ratio

水上 和子 竹内 庸夫

要 旨

成分間相互の濃度比を比較することにより試料間の関連性を検討する方法のひとつに濃度相関マトリックス法がある。Andersは判定基準(M)を設け、その基準の範囲内にある濃度比の比のみを重みづけして、地点間の類似性を評価している。Mの選択により相関数が変化し、類似性の順位が逆転することも起こりうる。著者らは Anders の方法の若干の改良を行い、濃度比の比の全体を評価し、その結果が連続量として求められる方法を検討した。そして、この方法により、関東地方の降水に関して、濃度比類似性の高い地点グループの特徴を明らかにした。

1 はじめに

環境試料の関連性や地点間の関連性を検討する方法としては、クラスター分析等種々の統計的方法がある。物質移動を推論する場合、ある目的成分1種の濃度のみに注目して、分析値の大小を比較することにより評価すると、物質移動の途中で希釈されたり濃縮されたりしている場合があるため、相互の関連性が得られないことがある。

そこで、2成分の濃度比を求め、成分間相互を比較することにより試料間の関連性を検討する方法が試みられている。この多成分比較法のひとつに濃度相関マトリックス法があり、Andersは短距離水路における堆積物の相互関係の検討にこの方法を適用した。また、木羽ら^{2,3)}は河川底泥、温泉水などの環境試料にこの方法を適用し、関口ら⁴⁾は降水試料に適用し、降水成分の長距離移動の解析を試みた。

Andersは“判定基準”を設け、その基準範囲内のものを“1”、範囲外のものを“0”と極端に重みづけして、地点間の濃度比類似性を評価している。したがって、判定基準の選択により類似性を示す相関数が変化し、類似性の順序が逆転することも起こり得る。

西田ら^{5,6)}は前述のことを指摘し、類似尺度の望ましい性質を述べ、判断基準を用いない、距離的要素を持った全体評価手法を提案している。この方法では類似データは0に近く、相違性が高くなるほど大きい値に

なり、上限はない。

著者らは、Andersの方法を若干改良し、判定基準を用いて重みづけするではなく、濃度比の全体を評価する方法を検討し、関東地方の降水成分に関する地点間の関連性について考察を試みたのでここに報告する。

2 濃度比類似性の算出方法

2・1 濃度相関マトリックス

Andersによる方法は次のとおりである。

A 地点と B 地点で n 成分の濃度 (A : $a_1, a_2, a_3, \dots, a_i, \dots, a_n$; B : $b_1, b_2, b_3, \dots, b_i, \dots, b_n$) が測定された場合、次のような手順で地点間の類似性の指標である相関数を求める。

A 地点の各成分濃度間の比をとり、成分濃度比マトリックス X_A を作る。

$$X_A = [a_{ij}] = \begin{bmatrix} a_1/a_1 & & & \\ a_2/a_1 & a_2/a_2 & & \\ a_3/a_1 & a_3/a_2 & a_3/a_3 & \\ \dots & \dots & \dots & a_i/a_j, \dots \\ \dots & \dots & \dots & a_n/a_n \end{bmatrix}_{i \geq j}$$

このマトリックス X_A と B 地点の成分濃度比マトリックス X_B との各要素の比をとり、地点間比濃度比マトリックス Y_{AB} を作成する。

$$\gamma_{AB} = [y_{ij}] = \frac{a_{ij}}{b_{ij}}$$

$$= \begin{bmatrix} \frac{a_1/a_1}{b_1/b_1} & & & \\ \frac{a_2/a_1}{b_2/b_1} \frac{a_2/a_2}{b_2/b_2} & & & \\ \frac{a_3/a_1}{b_3/b_1} \frac{a_3/a_2}{b_3/b_2} \frac{a_3/a_3}{b_3/b_3} & & & \\ \dots & \frac{a_i/a_j}{b_i/b_j} & \dots & \\ \dots & \frac{a_n/a_n}{b_n/b_n} & \dots & \end{bmatrix}_{i \geq j}$$

このうち、対角要素の値は1となり、他の要素も濃度比が類似していれば1に近い値をとる。

この地点間比濃度比マトリックス γ_{AB} において、判定基準をMとし、Mと1/Mの範囲内にある数値の数を数える。この数をマトリックスの対角要素を除いた数値全体の数で割ったものを相関数という。 $i > j$ のうち判定基準を満足するものの数をmとすれば、相関数 Z_{AB} は

$$Z_{AB} = \frac{m}{n(n-1)/2} \quad \dots \quad (1)$$

となる。相関数は0と1の間の値をとり、1に近い組み合わせほど地点間の関連性が高い。この相関数を各地点(A, B, C, D……)で求め、濃度相関マトリックスを作成する。

$$Z = \begin{bmatrix} Z_{AA} & & & \\ Z_{AB} & Z_{BB} & & \\ Z_{CA} & Z_{CB} & Z_{CC} & \\ Z_{DA} & Z_{DB} & Z_{DC} & Z_{DD} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}$$

なお、Mのとり方によって相関数が変わる。すなわち、M~1/Mの範囲が小さいとその範囲に入る比マトリックスの要素の数が少なくなり、統計的解析の意味が減じ、範囲が広すぎると要素の数は多くなり、類似性がかえって不明瞭になる。Mを選ぶ方針としては求めた全相関数の約10%が0.33以上の値をとりえるようなMを選ぶことを提案しており、一般的には、1.5や1.3がよく用いられている。

しかし、この方法は西田らが指摘しているように、Mを変えることにより相関数は変化し、 y_{ij} の分布によっては、類似性順位の逆転も起こりうる。そのため、類似性評価が異なることも考えられる。また、

相関数は式(1)で示されるように整数の除算により求めたものなので不連続な値をとり、類似性の判断材料としては狭められたものになる。

2・2 西田らの提案している方法⁵

西田らは、比構造の類似性をはかる尺度を構成するときの条件と一つの尺度を提案している。

この方法は、Andersの方法と同様にA・B地点間の比マトリックス $\gamma_{AB} = [y_{ij}]$ を作成し、これを対数変換後、平方して、その平均を求め、類似尺度dとする。

$$d = \sqrt{\frac{\sum_{i>j} (\log y_{ij})^2}{n(n-1)/2}} \quad \dots \quad (2)$$

ただし $y_{ij} = a_{ij}/b_{ij}$ であり、dは $\log [X_A]$ と $\log [X_B]$ のn(n-1)/2次元座標上のユークリッド距離を表わしている。

判定基準を用いない全体評価の方法であり、dは距離的要素を持っており、類似データは0に近く、相違性が高くなるほど大きくなり、上限はない。

2・3 幾何平均法

類似性評価の算出途中に判定基準を設け、重みづけして評価するのではなく、 $[y_{ij}]$ の全要素を評価し、その結果が連続量として求められる方法として、著者らは下記の方法を提案する。

Andersの方法と同様にA、B地点間の比濃度比マトリックス $\gamma_{AB} = [y_{ij}] = [a_{ij}/b_{ij}]$ を求める。この時、各要素の類似性をみる場合、分子と分母を変えて等価になる。指標としては範囲をもった方がわかり易いので a_{ij}/b_{ij} のうち、1以下のものはそのまま、1以上のものはその逆数をとり、すべて“0~1”的に変換して、 γ'_{AB} を得る。

$$\gamma'_{AB} = [y'_{ij}] = \begin{cases} = [a_{ij}/b_{ij}] & \dots \quad a_{ij} \leq b_{ij} \text{ の時} \\ = [b_{ij}/a_{ij}] & \dots \quad a_{ij} \geq b_{ij} \text{ の時} \end{cases}$$

そして、A、B地点間の濃度比類似度としては、 y'_{ij} の幾何平均値Sを用いる。

$$S = \left(\prod_{i>j} y'_{ij} \right)^{\frac{1}{n(n-1)/2}}$$

$$= n(n-1)/2 \sqrt{y'_{21} \times y'_{31} \times \dots \times y'_{ij} \times \dots \times y'_{nn-1}}$$

なお、このようにして求めたSの値の範囲は $0 < S \leq 1$ となり、値が大きいほど類似性が高いことを意味する。

以上の手順で各地点間のSを求め、地点間の濃度比類似度マトリックスを作成する。

西田らは類似尺度の望ましい性質として、⁶⁾

(1)成分の測定単位に無関係である。

(2)成分の順序に依存しない。

(3)上に有界である。 ($0 < S \leq 1$)

(4)三角不等式を満足する。

をあげており、西田らの方法は(3)を満たしていないのに対し、この幾何平均値Sは(1)、(2)、(3)を満たしているが(4)を満足するとは限らない。

また、Sの対数をとると、

$$\begin{aligned}\log S &= \log(\prod y_{ij})^{\frac{1}{n(n-1)/2}} \\ &= \frac{1}{n(n-1)/2} \sum_{i>j} \log y_{ij}\end{aligned}$$

となる。但し、 $S \leq 1$ なので $\log S \leq 0$ である。前述したdの値は、

$$d = \sqrt{\frac{\sum_{i>j} (\log y_{ij})^2}{n(n-1)/2}}$$

であり、Sは対数変換した y_{ij} の“平均”、dは“平方平均”的評価指標となる。

※脚注

次に、Sとdの大小関係をみると、平均 $\leq \sqrt{\text{平方平均}}$ により、 $-\log S \leq d$ となり、dをexp変換して比べると $S \geq \exp(-d)$ となる。

そして、 y_{ij} が密集しているものと、広がった分布をするものとでは、方法により順位の逆転が起こり得る。図1で示されるように、dは0や∞に近い y_{ij} を大きく重みづけて平均することになり、平均値はそれに引っ張られることになる。dは非類似サンプルを強調しており、非類似サンプルの抽出には適した方法であると考えられる。

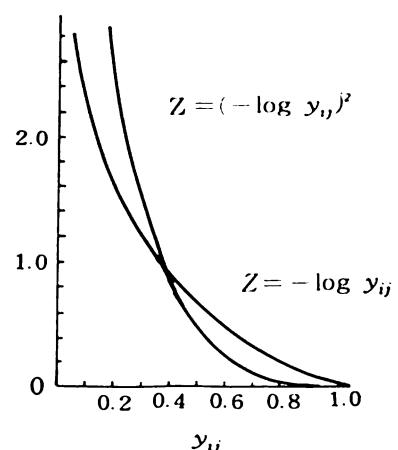


図1 $\log y_{ij}$ と $(\log y_{ij})^2$ の関係

2・4 各方法による比較

昭和58年6月23日の初期降水を例にとり、濃度相関マトリックス ($M=1.5$ 、 $M=1.3$) と幾何平均法及び西田らの方法による類似性の順位を比較したものを表1に示す。なお、計算に使用したデータを表2に示す。

どの方法も上位のものは順位が似ていたが、中位以下で変化していた。このサンプルにおいては、Sとdとの順位の変動はあまり大きくなかったが、ZとS、dの順位の変動やZ ($M=1.5$) とZ ($M=1.3$) との順位の変動も大きかった。

順位が $S > d$ の例として、No.4とNo.13の地点における y_{ij} の分布を、 $S < d$ の例としてNo.6とNo.8の地点における y_{ij} の分布を図2に示す。

これらの順位の変動は、前述したように y_{ij} の分布状況に依存し、Z ($M=1.5$) とZ ($M=1.3$) とでは、両判定基準の間にある y_{ij} の数が原因となり、S及びdでは y_{ij} の広がりが原因となる。

しかし、濃度比類似性の非常に高い地点間を抽出する限り、逆転はあまり起こらなく、どの方法でも支障ないと思われる。

※脚注

$\sqrt{\Sigma X^2 / N}$ と $\Sigma X / N$ を比べる時、両者を2乗したものとの差をみると、

$$\frac{\Sigma X^2}{N} - \frac{(\Sigma X)^2}{N^2} = \frac{\Sigma X^2 - (\Sigma X)^2 / N}{N} = \frac{\Sigma (X - \bar{X})^2}{N}$$

となり、Xの分散と等しくなる。したがって $-\log S$ と d の差は y_{ij} の分散の程度の尺度となる。

表1 各方法による類似性ランクの比較

	濃度相関マトリックス法	幾何平均法	s	d
NO.	$z (M = 1.5)$	$z (M = 1.3)$		
1	0.933 (4 - 6)	-0.800 (4 - 6)	0.838 (4 - 6)	0.208 (4 - 6)
2	0.933 (6 - 11)	-0.800 (6 - 7)	0.829 (6 - 7)	0.225 (6 - 7)
3	0.867 (6 - 7)	-0.667 (4 - 7)	0.814 (4 - 11)	0.251 (4 - 11)
4	0.867 (4 - 11)	-0.667 (5 - 8)	0.802 (6 - 11)	0.261 (6 - 11)
5	0.867 (7 - 11)	-0.667 (4 - 11)	0.780 (5 - 8)	0.291 (7 - 11)
6	0.733 (5 - 8)	-0.600 (2 - 7)	0.774 (7 - 11)	0.327 (5 - 8)
7	0.667 (2 - 7)	-0.600 (6 - 11)	0.763 (4 - 7)	0.349 (4 - 7)
8	0.667 (4 - 7)	-0.600 (7 - 11)	0.709 (2 - 8)	0.406 (2 - 8)
9	0.667 (7 - 12)	-0.467 (7 - 13)	0.696 (7 - 13)	0.448 (7 - 13)
10	0.667 (7 - 13)	-0.467 (2 - 4)	0.663 (8 - 13)	0.489 (8 - 13)
11	0.600 (2 - 6)	-0.400 (2 - 6)	0.650 (2 - 7)	0.510 (2 - 5)
12	0.600 (2 - 8)	-0.400 (6 - 9)	0.648 (2 - 13)	0.517 (2 - 13)
13	0.600 (4 - 13)	-0.400 (2 - 12)	0.642 (2 - 5)	0.583 (7 - 8)
14	0.600 (6 - 13)	-0.400 (7 - 12)	0.618 (6 - 13)	0.609 (2 - 7)
15	0.533 (2 - 5)	-0.400 (2 - 13)	0.607 (7 - 8)	0.627 (6 - 13)
16	0.533 (4 - 9)	-0.400 (2 - 13)	0.599 (2 - 6)	0.680 (6 - 8)
17	0.533 (2 - 13)	-0.400 (4 - 13)	0.588 (7 - 12)	0.614 (2 - 6)
18	0.533 (8 - 13)	-0.400 (6 - 13)	0.567 (4 - 13)	0.698 (3 - 4)
19	0.467 (2 - 3)	-0.400 (12 - 13)	0.566 (2 - 4)	0.719 (2 - 4)
20	0.467 (6 - 9)	-0.333 (6 - 12)	0.554 (6 - 8)	0.725 (11 - 13)
21	0.467 (6 - 12)	-0.333 (8 - 12)	0.547 (3 - 4)	0.727 (7 - 12)
22	0.467 (9 - 13)	-0.333 (9 - 13)	0.544 (11 - 13)	0.747 (1 - 2)
23	0.467 (12 - 13)	-0.267 (1 - 3)	0.544 (12 - 13)	0.749 (8 - 12)
24	0.400 (2 - 4)	-0.267 (3 - 5)	0.541 (8 - 12)	0.751 (5 - 13)
25	0.400 (3 - 4)	-0.267 (1 - 8)	0.517 (1 - 2)	0.753 (11 - 12)
26	0.400 (1 - 8)	-0.267 (7 - 8)	0.501 (2 - 11)	0.761 (4 - 13)
27	0.400 (7 - 8)	-0.267 (4 - 9)	0.528 (11 - 12)	0.763 (8 - 11)
28	0.400 (7 - 9)	-0.267 (2 - 11)	0.527 (5 - 13)	0.775 (4 - 8)
29	0.400 (2 - 11)	-0.267 (9 - 11)	0.516 (8 - 11)	0.789 (2 - 11)
30	0.400 (10 - 12)	-0.267 (4 - 12)	0.512 (6 - 12)	0.806 (12 - 13)
31	0.400 (2 - 12)	-0.267 (8 - 13)	0.509 (4 - 8)	0.851 (3 - 6)
32	0.400 (4 - 12)	-0.200 (1 - 3)	0.481 (3 - 6)	0.863 (6 - 12)
33	0.400 (8 - 12)	-0.200 (2 - 3)	0.480 (1 - 8)	0.867 (3 - 11)
34	0.400 (11 - 13)	-0.200 (3 - 4)	0.479 (5 - 7)	0.885 (5 - 7)
35	0.333 (1 - 2)	-0.200 (2 - 5)	0.476 (3 - 11)	0.897 (1 - 8)
36	0.333 (1 - 3)	-0.200 (1 - 7)	0.470 (5 - 12)	0.915 (1 - 7)
37	0.333 (5 - 7)	-0.200 (3 - 7)	0.462 (2 - 3)	0.925 (1 - 11)
38	0.333 (4 - 8)	-0.200 (5 - 7)	0.461 (1 - 11)	0.934 (5 - 12)
39	0.333 (6 - 8)	-0.200 (6 - 8)	0.460 (4 - 12)	0.938 (1 - 13)
40	0.333 (3 - 11)	-0.200 (1 - 9)	0.456 (1 - 7)	0.949 (1 - 15)
41	0.333 (9 - 11)	-0.200 (2 - 9)	0.454 (2 - 12)	0.957 (4 - 12)
42	0.333 (5 - 12)	-0.200 (7 - 9)	0.453 (1 - 13)	0.958 (1 - 4)
43	0.333 (9 - 12)	-0.200 (1 - 11)	0.441 (5 - 6)	0.974 (1 - 6)
44	0.333 (1 - 13)	-0.200 (3 - 11)	0.437 (10 - 11)	0.975 (5 - 6)
45	0.267 (3 - 5)	-0.200 (8 - 11)	0.437 (1 - 5)	1.008 (3 - 7)
46	0.267 (3 - 6)	-0.200 (10 - 11)	0.436 (1 - 4)	1.012 (3 - 9)
47	0.267 (5 - 6)	-0.200 (1 - 12)	0.431 (3 - 7)	1.026 (2 - 12)
48	0.267 (1 - 7)	-0.200 (5 - 12)	0.420 (1 - 6)	1.033 (4 - 5)
49	0.267 (3 - 7)	-0.200 (9 - 12)	0.422 (3 - 9)	1.033 (5 - 11)
50	0.267 (3 - 8)	-0.200 (11 - 13)	0.421 (5 - 11)	1.039 (2 - 3)
51	0.267 (2 - 9)	-0.133 (1 - 4)	0.410 (1 - 3)	1.061 (10 - 11)
52	0.267 (3 - 9)	-0.133 (1 - 6)	0.408 (4 - 5)	1.123 (4 - 10)
53	0.267 (4 - 10)	-0.133 (3 - 6)	0.399 (4 - 10)	1.144 (7 - 10)
54	0.267 (5 - 11)	-0.133 (3 - 8)	0.396 (3 - 8)	1.150 (1 - 3)
55	0.267 (11 - 12)	-0.133 (8 - 9)	0.379 (6 - 10)	1.150 (3 - 8)
56	0.267 (5 - 13)	-0.133 (6 - 10)	0.377 (7 - 10)	1.152 (1 - 12)
57	0.200 (1 - 4)	-0.133 (7 - 10)	0.373 (4 - 9)	1.184 (6 - 10)
58	0.200 (1 - 5)	-0.133 (5 - 11)	0.371 (1 - 12)	1.265 (3 - 5)
59	0.200 (4 - 5)	-0.133 (10 - 12)	0.365 (3 - 5)	1.340 (3 - 13)
60	0.200 (1 - 6)	-0.133 (11 - 12)	0.363 (6 - 9)	1.373 (4 - 9)
61	0.200 (1 - 9)	-0.133 (1 - 13)	0.346 (3 - 13)	1.398 (10 - 13)
62	0.200 (8 - 9)	-0.133 (3 - 13)	0.316 (9 - 11)	1.462 (3 - 12)
63	0.200 (6 - 10)	-0.133 (5 - 13)	0.301 (7 - 9)	1.474 (10 - 12)
64	0.200 (7 - 10)	-0.067 (1 - 5)	0.295 (10 - 13)	1.495 (6 - 9)
65	0.200 (1 - 11)	-0.067 (4 - 5)	0.288 (10 - 12)	1.535 (9 - 11)
66	0.200 (8 - 11)	-0.067 (5 - 6)	0.284 (3 - 12)	1.578 (2 - 10)
67	0.200 (1 - 12)	-0.067 (4 - 8)	0.257 (2 - 10)	1.617 (3 - 10)
68	0.200 (10 - 12)	-0.067 (3 - 9)	0.255 (3 - 10)	1.623 (1 - 10)
69	0.200 (3 - 13)	-0.067 (5 - 9)	0.246 (9 - 13)	1.682 (8 - 10)
70	0.200 (10 - 13)	-0.067 (1 - 10)	0.244 (1 - 10)	1.699 (7 - 9)
71	0.133 (5 - 9)	-0.067 (2 - 10)	0.240 (2 - 9)	1.905 (9 - 10)
72	0.133 (9 - 10)	-0.067 (3 - 10)	0.235 (8 - 10)	1.917 (2 - 9)
73	0.133 (3 - 12)	-0.067 (4 - 10)	0.223 (8 - 9)	1.935 (5 - 10)
74	0.067 (1 - 10)	-0.067 (5 - 10)	0.197 (9 - 10)	1.987 (8 - 9)
75	0.067 (2 - 10)	-0.067 (8 - 10)	0.194 (1 - 9)	2.086 (9 - 13)
76	0.067 (3 - 10)	-0.067 (9 - 10)	0.190 (9 - 12)	2.093 (1 - 9)
77	0.067 (5 - 10)	-0.067 (3 - 12)	0.178 (5 - 10)	2.161 (5 - 9)
78	0.067 (8 - 10)	0.000 (10 - 13)		2.170 (9 - 12)

表2 降水成分濃度

昭和58年6月23日初期降水)

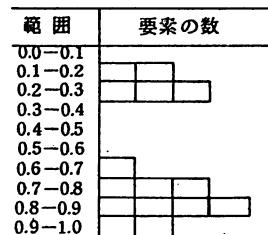
地点	項目	H ⁺	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃	C ¹	NH ₄ ⁺	(pH)
下館		1259	260	47.1	58.0	14.7	39.2	2.9
宇都宮		380	199.3	21.0	18.0	4.2	6.1	3.42
栃木		129	247	34.5	39.2	9.3	14.0	3.89
浦和		295	297.5	29.2	25.8	15.8	10.4	3.53
熊谷		912	470	25.8	60.1	6.5	10.4	3.04
川越		490	383	38.0	37.4	23.0	11.2	3.31
所沢		562	360.5	29.0	28.3	18.5	10.05	3.25
東松山		813	428	27.2	49.3	10.0	9.1	3.09
市川		8	65.4	11.4	7.8	4.5	2.1	5.09
千代田		74	81.0	5.3	1.4	8.7	3.8	4.13
多摩		479	390	29.0	35.0	25.0	15.0	3.32
青梅		1023	540	13.0	48.0	24.0	13.0	2.99
磯子		281	99.0	8.71	7.31	3.79	2.22	3.55

※単位 H⁺ μeq/l

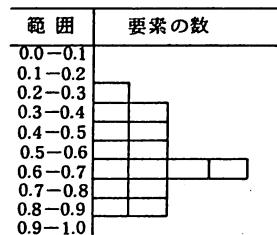
EC μs/cm

各成分 μg/ml

S > d の場合 (No.4-No.13)



S < d の場合 (No.6-No.8)

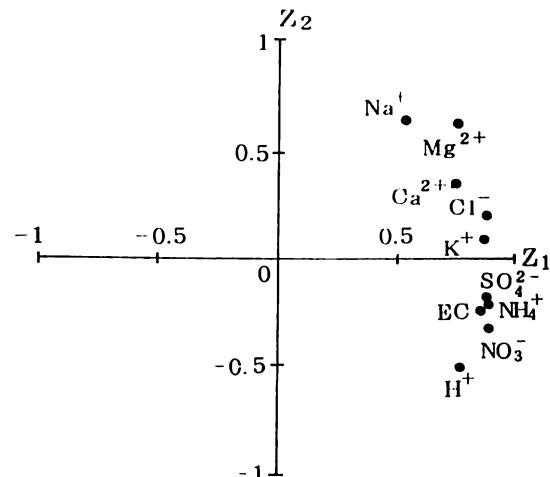
図2 y_{ij} の分布 (y_{ij}は1以下に換算)

3 降水試料への適用

関東地方における酸性雨の広域汚染の実態把握及び汚染機構の解明を目的として、関東地方公害対策推進本部大気汚染部会が中心になり、梅雨期の2週間、関東地方の広域で共同調査を毎年実施している。

そこで、低pH降水の多く出現した昭和58年6月22日から24日にかけて降った雨について、幾何平均法を用いて降水成分濃度比の類似性から地点間の関連性を検討し、汚染質移流の推定の基礎資料とした。

解析対象項目としては、ガス状物質に関する成分及び主成分分析の結果(図3参照)を考慮して、H⁺、EC、SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NH₄⁺の6成分を選んだ。

図3 第一主成分と第二主成分に対する因子負荷量
(初期降水)

調査期間中の気象状況、降水状況及び成分濃度等の詳細は、昭和58年度湿性大気汚染報告書に述べられているが、6月22日及び6月23日に降った弱い雨は、調査地点の大部分でpH 4以下を示し、特に下館、青梅、ではpH 3以下を示した。

6月23日日中から夜にかけての初期降水(1mm未満が多い)について、幾何平均法で求めた濃度比類似度マトリックスを表3に示す。各降水日別に同様に処理

表3 濃度比類似度マトリックス

(昭和58年6月23日初期降水)

AREA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	下館	宇都宮	栃木	浦和	熊谷	川越	所沢	東松山	市川	千代田	多摩	青梅	磯子
1													
2	0.54												
3	0.41	0.46											
4	0.44	0.57	0.55										
5	0.44	0.64	0.37	0.41									
6	0.43	0.60	0.48	0.84	0.44								
7	0.46	0.65	0.43	0.76	0.48	0.83							
8	0.48	0.71	0.40	0.51	0.78	0.55	0.61						
9	0.19	0.24	0.42	0.37	0.18	0.36	0.30	0.22					
10	0.24	0.26	0.26	0.40	0.19	0.38	0.38	0.24	0.20				
11	0.46	0.53	0.48	0.81	0.42	0.80	0.77	0.52	0.32	0.44			
12	0.37	0.45	0.28	0.46	0.47	0.51	0.59	0.54	0.19	0.29	0.53		
13	0.45	0.65	0.35	0.57	0.53	0.62	0.70	0.66	0.25	0.29	0.54	0.54	

※ 解析項目

H EC SO₄²⁻ NO₃⁻ Cl⁻ NH₄⁺

を行い、Sの大きい地点 ($S \geq 0.7$) を地図上に示したものが図4である。

6月22日夜から23日にかけて降った雨について、濃度比類似性の高い地点グループの成分濃度を図5に示す。

奥多摩グループ（市原、富津、一宮、多摩、奥多摩、一の瀬）は、SO₄²⁻ よりNO₃⁻ が高濃度であること、pHが低いこと、多摩が各成分とも非常に高濃度であること、市原が低濃度であることなどが特徴的であった。

非汚染地域にある一の瀬でもかなり高濃度であり、pHも3.97とやや低い値を示しており、これは汚染物質がかなり内陸部まで移送されていることがうかがえた。

関東の中央部を中心にごく弱い雨が降った6月23日において、濃度比類似性の高い地点グループの成分濃度を図6に示す。

所沢グループ（浦和、川越、所沢、多摩、磯子）では、磯子を除いた各地点ともSO₄²⁻、NO₃⁻ が25 μg/ml以上であるなど各成分濃度が非常に高く、かつ、pHは3.5以下と非常に低かった。

東松山グループ（東松山、熊谷、宇都宮）では熊谷、東松山のNO₃⁻ が49 μg/ml以上と非常に高濃度で、かつ、pHは3.09以下と非常に低かった。

以上の結果からも明らかのように、6月22日、23日の降水はかなりの範囲に成分組成比の似た酸性雨が出現しており、大都市地域及び沿岸工業地域から中距離にある地点において、非常に低pHで、かつ、非常に高濃度の降水がみられたことがわかった。

主成分分析の結果等を考慮して人為的発生源に関係

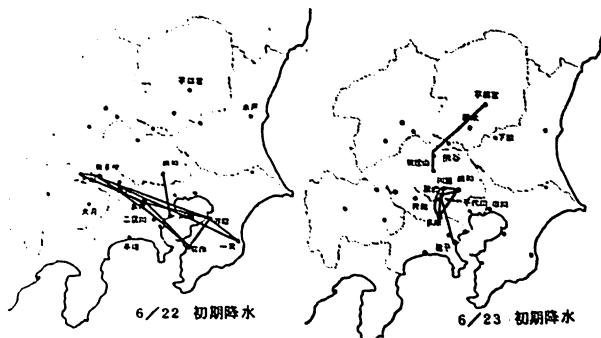
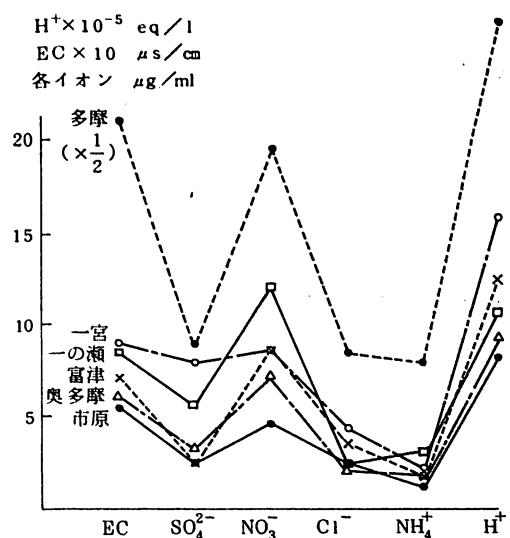


図4 濃度比類似度の高い地点

図5 濃度比類似性の高い地点の成分濃度
(昭和58年6月22日初期降水)

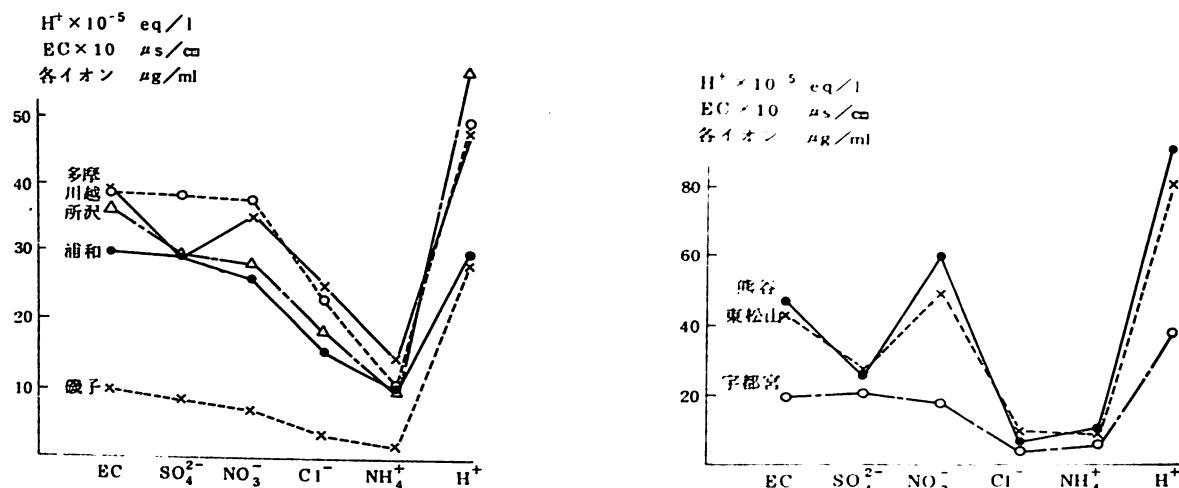


図6 濃度比類似性の高い地点の成分濃度
(昭和58年6月23日初期降水)

する成分を解析対象項目として、濃度比類似性の高い地点グループを選び出したが、これらの結果と、気象要因（上層風・地上風・大気安定度）、降水状況、地上の大気汚染物質（できれば上層の大気汚染データ）との関係を検討することにより、汚染物質の輸送過程を推定することができると考えられる。

4 さいごに

成分間相互の濃度比を比較することにより、試料間（地点間）の関連性を検討する方法のひとつである濃度相関マトリックスを、若干改良した下記の方法について検討した。

2地点間の地点間比濃度比を“0～1”に変換後その幾何平均値を求め、類似性の指標とするこの方法は、濃度比の全体を評価しており、類似性の指標として範囲（0～1）が決められているためわかり易く、算法自体が平易である。

また、試料の持つ性格を考慮して解析対象項目を選択し、濃度比類似性の高い地点グループを抽出し、その特徴を明らかにすることにより、物質移動推定の基礎資料として利用が可能である。

文 献

- 1) Anders, O, U : Ratio Matching—A Statistical Aid for Discovering Generic Relationships among Samples, Anal. Chem., 44 (12), 1930 (1972)
- 2) 木羽敏泰ら：濃度相関マトリックスによる河底でい試料の相関性の検討、分析化学, 24, 18, (1975)
- 3) 木羽敏泰・松本健：「水汚染の機構と解析」 pp.55-83, 産業図書(1978)
- 4) 関口恭一ら：濃度相関マトリックスによる降水に含まれる化学成分の長距離移動の解析、大気汚染研究, 12, 466 (1977)
- 5) Hideo Nishida et al : Dissimilarity Measure of Concentration Ratios, Anal. Chem., 53, (11), 1576, (1981)
- 6) 西田英郎ら：濃度比による類似尺度について(I), 25回大気汚染学会講演要旨集 458, (1984)
- 7) 昭和58年度湿性大気汚染調査報告書：関東地方公害対策推進本部大気汚染部会・一都三県公害防止協議会 (1985)