

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、

- (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”の評価指標となる。

※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} を大きく重みづけして平均することになり、平均値はそれに引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。

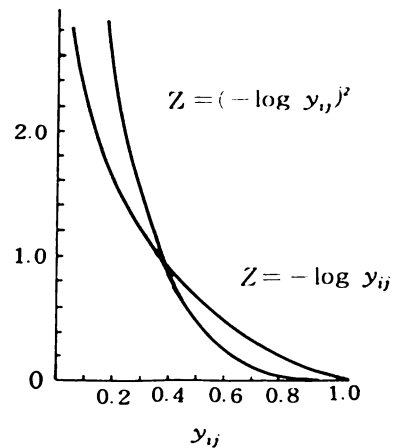


図1 $\log y_{ij}$ と $(\log y_{ij})^2$ の関係

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

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

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

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。

濃度比類似性による降水成分の解析

表1 各方法による類似性ランクの比較

No.	濃度相関マトリックス法		幾何平均法		西田らの方法	
	$z (M=1.5)$	$z (M=1.3)$	s	d		
1	0.933 (4-6)	0.800 (4-6)	0.838 (4-6)	0.208 (4-6)		(4-6)
2	0.933 (6-11)	0.800 (6-7)	0.829 (6-7)	0.225 (6-7)		(6-7)
3	0.867 (6-7)	0.667 (4-7)	0.814 (4-7)	0.251 (4-11)		(4-11)
4	0.867 (4-11)	0.667 (5-8)	0.802 (6-11)	0.261 (6-11)		(6-11)
5	0.867 (7-11)	0.667 (4-11)	0.780 (5-8)	0.291 (7-11)		(7-11)
6	0.733 (5-8)	0.600 (2-7)	0.774 (7-11)	0.327 (5-8)		(5-8)
7	0.667 (2-7)	0.600 (6-11)	0.763 (4-7)	0.349 (4-7)		(4-7)
8	0.667 (4-7)	0.600 (7-11)	0.709 (2-8)	0.406 (2-8)		(2-8)
9	0.667 (7-12)	0.467 (2-8)	0.696 (7-13)	0.448 (7-13)		(7-13)
10	0.667 (7-13)	0.467 (7-13)	0.663 (8-13)	0.489 (8-13)		(8-13)
11	0.600 (2-6)	0.400 (2-4)	0.650 (2-7)	0.510 (2-5)		(2-5)
12	0.600 (2-8)	0.400 (2-6)	0.648 (2-13)	0.517 (2-13)		(2-13)
13	0.600 (4-13)	0.400 (6-9)	0.642 (2-5)	0.583 (7-8)		(7-8)
14	0.600 (6-13)	0.400 (2-12)	0.618 (6-13)	0.609 (2-7)		(2-7)
15	0.533 (2-5)	0.400 (7-12)	0.607 (7-8)	0.627 (6-13)		(6-13)
16	0.533 (4-9)	0.400 (2-13)	0.599 (2-6)	0.680 (6-8)		(6-8)
17	0.533 (2-13)	0.400 (4-13)	0.588 (7-12)	0.694 (2-6)		(2-6)
18	0.533 (8-13)	0.400 (6-13)	0.567 (4-13)	0.698 (3-4)		(3-4)
19	0.467 (2-3)	0.400 (12-13)	0.566 (2-4)	0.719 (2-4)		(2-4)
20	0.467 (6-9)	0.333 (6-12)	0.554 (6-8)	0.725 (11-13)		(11-13)
21	0.467 (6-12)	0.333 (8-12)	0.547 (3-4)	0.727 (7-12)		(7-12)
22	0.467 (9-13)	0.333 (9-13)	0.544 (11-13)	0.747 (1-2)		(1-2)
23	0.467 (12-13)	0.267 (1-3)	0.544 (12-13)	0.749 (8-12)		(8-12)
24	0.400 (2-4)	0.267 (3-5)	0.541 (8-12)	0.751 (5-13)		(5-13)
25	0.400 (3-4)	0.267 (1-8)	0.537 (7-8)	0.753 (11-12)		(11-12)
26	0.400 (1-8)	0.267 (7-8)	0.531 (2-11)	0.761 (4-13)		(4-13)
27	0.400 (7-8)	0.267 (4-9)	0.528 (11-12)	0.763 (8-11)		(8-11)
28	0.400 (7-9)	0.267 (2-11)	0.527 (5-13)	0.775 (4-8)		(4-8)
29	0.400 (2-11)	0.267 (9-11)	0.516 (8-11)	0.789 (2-11)		(2-11)
30	0.400 (10-11)	0.267 (4-12)	0.512 (6-12)	0.806 (12-13)		(12-13)
31	0.400 (2-12)	0.267 (8-13)	0.509 (4-8)	0.851 (3-6)		(3-6)
32	0.400 (4-12)	0.200 (1-2)	0.481 (3-6)	0.863 (6-12)		(6-12)
33	0.400 (8-12)	0.200 (2-3)	0.480 (1-8)	0.867 (3-11)		(3-11)
34	0.400 (11-13)	0.200 (3-4)	0.479 (5-7)	0.885 (5-7)		(5-7)
35	0.333 (1-2)	0.200 (2-5)	0.476 (3-11)	0.887 (1-8)		(1-8)
36	0.333 (1-3)	0.200 (1-7)	0.470 (5-12)	0.915 (1-7)		(1-7)
37	0.333 (5-7)	0.200 (3-7)	0.462 (2-3)	0.925 (1-11)		(1-11)
38	0.333 (4-8)	0.200 (5-7)	0.461 (1-11)	0.934 (5-12)		(5-12)
39	0.333 (6-8)	0.200 (6-8)	0.460 (4-12)	0.938 (1-13)		(1-13)
40	0.333 (3-11)	0.200 (1-9)	0.456 (1-7)	0.949 (1-5)		(1-5)
41	0.333 (9-11)	0.200 (2-9)	0.454 (2-12)	0.957 (4-12)		(4-12)
42	0.333 (5-12)	0.200 (7-9)	0.453 (1-13)	0.958 (1-4)		(1-4)
43	0.333 (9-12)	0.200 (1-11)	0.441 (5-6)	0.974 (1-6)		(1-6)
44	0.333 (1-13)	0.200 (3-11)	0.437 (10-11)	0.975 (5-6)		(5-6)
45	0.267 (3-5)	0.200 (8-11)	0.437 (1-5)	1.008 (3-7)		(3-7)
46	0.267 (3-6)	0.200 (10-11)	0.436 (1-4)	1.012 (3-9)		(3-9)
47	0.267 (5-6)	0.200 (1-12)	0.431 (3-7)	1.026 (2-12)		(2-12)
48	0.267 (1-7)	0.200 (5-12)	0.428 (1-6)	1.033 (4-5)		(4-5)
49	0.267 (3-7)	0.200 (9-12)	0.422 (3-9)	1.033 (5-11)		(5-11)
50	0.267 (3-8)	0.200 (11-13)	0.421 (5-11)	1.039 (2-3)		(2-3)
51	0.267 (2-9)	0.133 (1-4)	0.410 (1-3)	1.061 (10-11)		(10-11)
52	0.267 (3-9)	0.133 (1-6)	0.408 (4-5)	1.123 (4-10)		(4-10)
53	0.267 (4-10)	0.133 (3-6)	0.399 (4-10)	1.144 (7-10)		(7-10)
54	0.267 (5-11)	0.133 (3-8)	0.396 (3-8)	1.150 (1-3)		(1-3)
55	0.267 (11-12)	0.133 (8-9)	0.379 (6-10)	1.150 (3-8)		(3-8)
56	0.267 (5-13)	0.133 (6-10)	0.377 (7-10)	1.152 (1-12)		(1-12)
57	0.200 (1-4)	0.133 (7-10)	0.373 (4-9)	1.184 (6-10)		(6-10)
58	0.200 (1-5)	0.133 (5-11)	0.371 (1-12)	1.265 (3-5)		(3-5)
59	0.200 (4-5)	0.133 (10-12)	0.365 (3-5)	1.340 (3-13)		(3-13)
60	0.200 (1-6)	0.133 (11-12)	0.363 (6-9)	1.373 (4-9)		(4-9)
61	0.200 (1-9)	0.133 (1-13)	0.346 (3-13)	1.398 (10-13)		(10-13)
62	0.200 (8-9)	0.133 (3-13)	0.316 (9-11)	1.462 (3-12)		(3-12)
63	0.200 (6-10)	0.133 (5-13)	0.301 (7-9)	1.474 (10-12)		(10-12)
64	0.200 (7-10)	0.067 (1-5)	0.295 (10-13)	1.495 (6-9)		(6-9)
65	0.200 (1-11)	0.067 (4-5)	0.288 (10-12)	1.535 (9-11)		(9-11)
66	0.200 (8-11)	0.067 (5-6)	0.284 (3-12)	1.578 (2-10)		(2-10)
67	0.200 (1-12)	0.067 (4-8)	0.257 (2-10)	1.617 (3-10)		(3-10)
68	0.200 (10-12)	0.067 (3-9)	0.255 (3-10)	1.623 (1-10)		(1-10)
69	0.200 (3-13)	0.067 (5-9)	0.246 (9-13)	1.699 (7-9)		(7-9)
70	0.200 (10-13)	0.067 (1-10)	0.244 (1-10)	1.905 (8-10)		(8-10)
71	0.133 (5-9)	0.067 (2-10)	0.240 (2-9)	1.917 (2-9)		(2-9)
72	0.133 (9-10)	0.067 (3-10)	0.235 (8-10)	1.935 (5-10)		(5-10)
73	0.133 (3-12)	0.067 (4-10)	0.223 (8-9)	1.987 (8-9)		(8-9)
74	0.067 (1-10)	0.067 (5-10)	0.197 (9-10)	2.086 (9-13)		(9-13)
75	0.067 (2-10)	0.067 (8-10)	0.194 (1-9)	2.093 (1-9)		(1-9)
76	0.067 (3-10)	0.067 (9-10)	0.190 (9-12)	2.161 (5-9)		(5-9)
77	0.067 (5-10)	0.067 (3-12)	0.190 (5-10)	2.170 (9-12)		(9-12)
78	0.067 (8-10)	0.000 (10-13)	0.178 (5-9)			

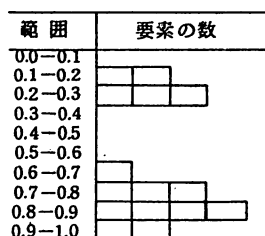
表2 降水成分濃度

昭和58年6月23日初期降水)

地点	項目	H ⁺	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃	Cl ⁻	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)

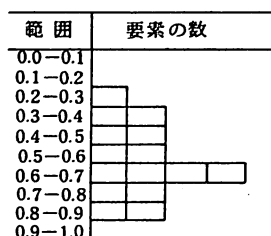


図2 y_{ij} の分布 (y_{ij}は1以下に換算)

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、ガス状物質に関係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。

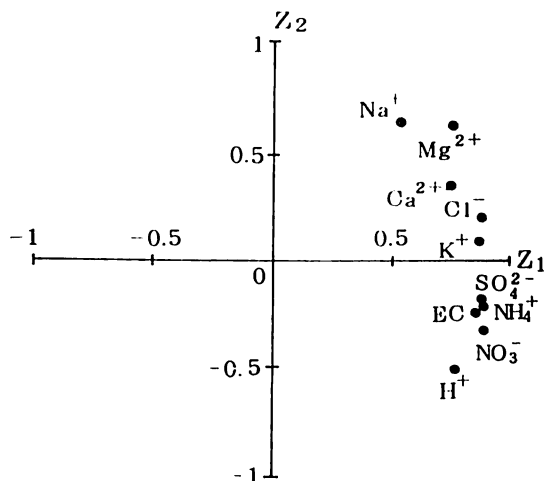


図3 第一主成分と第二主成分に対する因子負荷量 (初期降水)

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pH4以下を示し、特に下館、青梅、ではpH3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 SO₄ NO₃ Cl NH₄

を行い、Sの大きい地点 (S ≧ 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25μg/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49μg/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なように、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

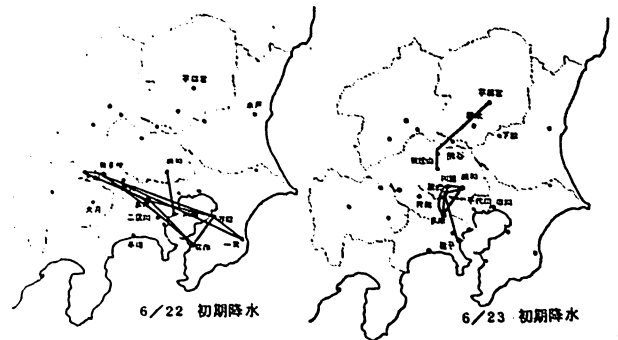


図4 濃度比類似度の高い地点

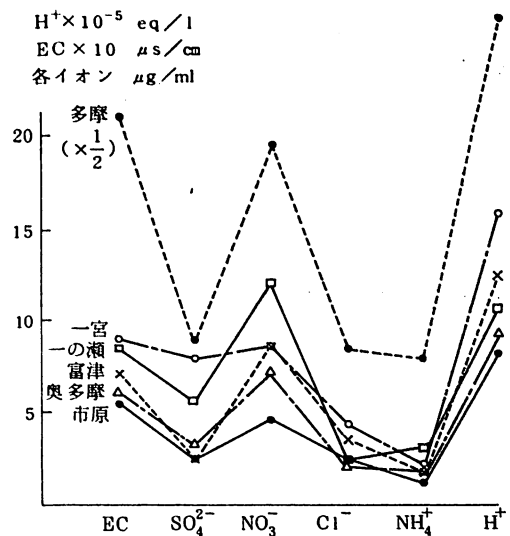


図5 濃度比類似性の高い地点の成分濃度 (昭和58年6月22日初期降水)

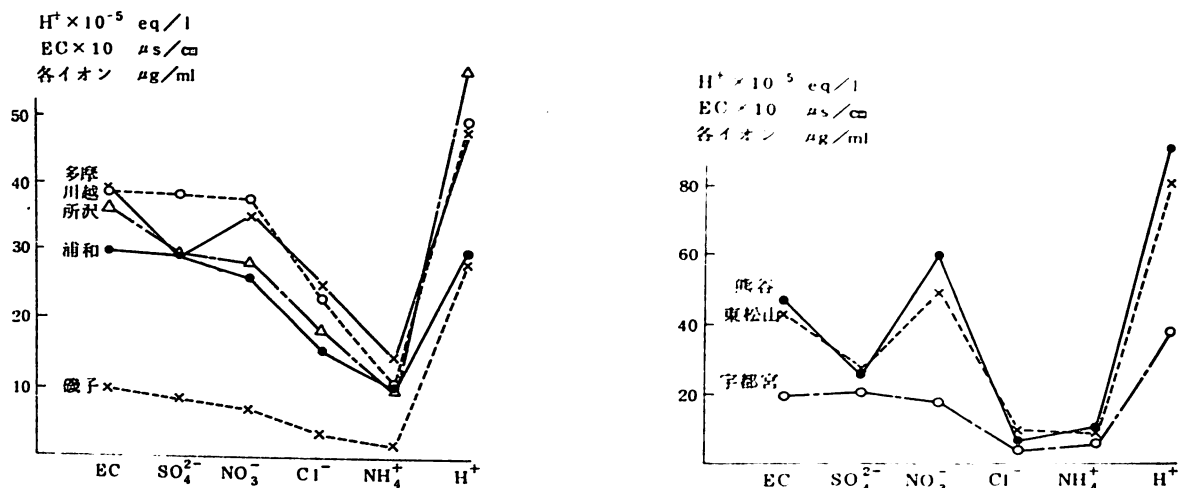


図6 濃度比類似性の高い地点の成分濃度
(昭和58年6月23日初期降水)

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)