

結果と考察

1. 後方流跡線解析によるパターンの分類

雨水試料を採取した38週について、後方流跡線解析を行った。今回行った調査では雨水採集が週単位であるため、1週間内に複数回数の降雨が合った場合、降雨量の多い日の後方流跡線でその週の代表とした。図1に後方流跡線を5つのパターンに分け、カテゴリ1からカテゴリ5までを示した。カテゴリ1 (CAT-1) は東日本を含む日本北部からの移流、カテゴリ2 (CAT-2) は北方東アジアからの移流、カテゴリ3 (CAT-3) は韓国および北京等を含む中国北部からの移流、カテゴリ4 (CAT-4) は上海、広州等を含む中国南部および東南アジアからの移流、カテゴリ5 (CAT-5) は太平洋から移流である。

表1に後方流跡線解析による季節別のカテゴリ分類頻度数を示した。春季では黄砂の影響が大きい中国北部からの移流のCAT-3が最も多く、夏季では太平洋からの移流のCAT-5が最も多く、秋季では日本北部からの移流のCAT-1が最も多く、冬季では北方東アジアからの移流のCAT-2が最も多かった。

表1 後方流跡線解析による季節別のカテゴリ分類頻度数

カテゴリ	春季	夏季	秋季	冬季	通年
CAT-1	3	0	5	0	8
CAT-2	1	0	3	4	8
CAT-3	6	0	0	3	9
CAT-4	0	3	0	0	3
CAT-5	2	6	2	0	10
合計	12	9	10	7	38

春季：3月～5月 夏季：6月～8月 秋季：9月～11月
冬季：12月～2月

2. カテゴリ別の測定項目の平均値、最大値、最小値

表2にカテゴリ別の雨水の測定項目の平均値、最大値、最小値を示した。また、図2にカテゴリ別の雨水の測定項目の平均値を示した。カテゴリ別に平均値を見れば、降雨量はCAT-5が最も多く、CAT-3が最も少なかった。pHは中国南部および東南アジアからの移流のCAT-4が最も低く、汚染の少ない太平洋からの移流のCAT-5が最も高かった。カテゴリ別のpHでCAT-4が最も低いのは、経済発展が著しい上海、広州、香港等からの移流と黄砂等の影響が少ないことによると考えられる。一方、中国北部からの移流のCAT-3のpHが高いのは黄砂等によるものと考えられる。陰イオン成分濃度では、最も高かったのは SO_4^{2-} がCAT-3、 NO_3^- 、 Cl^- がCAT-2、一方、最も低かったのは SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- がCAT-5であった。陽イオン

成分濃度では、最も高かったのは NH_4^+ 、 K^+ がCAT-4、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ がCAT-2、一方、最も低かったのは NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ がCAT-5、 Mg^{2+} 、 Na^+ がCAT-4とCAT-5であった。

3. 多変量解析による評価

1) クラスタ分析

クラスタ分析は、測定されたデータをもとに親近性の程度によりグループ化を行う手法である。ここでは1年間に採取された雨水の測定項目にクラスタ分析を適用することにより、各測定項目の関係を試みた。各データを基準化後サンプル間の類似性の尺度として基準値のユークリッド距離を用い、クラスタ形成方法は広く用いられている最も明確なクラスタを作る(分類感度が高い)ウオード法を用いた。

図3にクラスタ分析の結果を示した。図3の樹状図(Dendrogram)にはグルーピング過程と類似性の強さ(ユークリッド距離)が示されている。今回得られた樹状図は大きく4つのクラスタ(グループ)に分けることができた。つまり、海塩や土壌に起因するグループの Cl^- 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、黄砂や産業活動に起因するグループの Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、生活活動に起因するグループの NH_4^+ 、 K^+ 、pHに起因する H^+ に分けることができ、これらの結果を次の主成分分析による解析を行う参考とした。

2) 主成分分析

主成分分析は多くの変量の値をできるだけ情報の損失なしに、数個の総合指標で表す方法である。我々はこれまで大気や水質の環境評価に主成分分析法を適用してきた^{9, 10, 11, 12, 13)}。

表3に主成分分析による主成分 Z_1 から Z_5 までの固有値、寄与率および累積寄与率を示した。一般に、要約できる主成分数は累積寄与率が60%以上で固有値が1.0以上であるとされていることから、表3より Z_1+Z_2 の累積寄与率は87.0%また Z_1 および Z_2 の固有値が6.68と1.15であることより、 Z_1 と Z_2 で要約できると考えられる。また、図4(1)に各成分の固有値ベクトルの Z_1 、 Z_2 の分布を、また図4(2)に各カテゴリ別の主成分得点の Z_1 、 Z_2 の分布を示した。図4(1)より、第1主成分 Z_1 は全ての成分について正であることから、また主成分分析法の手法から Z_1 は大きさの因子(size factor)とされていることより、 Z_1 は雨水の汚染濃度(成分濃度の総和)を示す指標と考えることができ、このように Z_1 を汚染濃度の指標と示している例は多くある。第2主成分 Z_2 は海塩や土壌からの自然起因(自然発生源)からの寄与が考えられる Na^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の値が大きく、反対に産業活動や生活活

表2 カテゴリー別の雨水の測定項目の平均値, 最大値, 最小値

主カテゴリー	降雨量 mm	pH	EC μ S/cm	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	
				μ g/ml								
平均値	40.4	4.72	19.4	1.53	2.01	0.72	0.36	0.52	0.08	0.03	0.40	
最大値	CAT-1	101.0	5.06	43.0	5.69	5.09	2.77	1.39	1.74	0.24	0.13	1.54
最小値		6.4	4.20	4.7	0.26	0.28	0.08	0.04	0.03	0.00	0.00	0.03
平均値	25.8	4.90	21.6	1.84	2.05	1.64	0.30	0.75	0.13	0.05	0.79	
最大値	CAT-2	47.5	5.66	71.8	4.52	8.11	8.73	0.82	2.06	0.60	0.18	4.26
最小値		2.2	4.37	6.8	0.54	0.50	0.18	0.12	0.06	0.01	0.01	0.06
平均値	25.1	4.97	19.4	2.00	1.67	1.37	0.36	0.67	0.12	0.06	0.69	
最大値	CAT-3	47.1	6.19	58.1	5.57	4.88	6.78	1.08	2.01	0.47	0.23	3.31
最小値		9.6	4.55	5.2	0.39	0.29	0.16	0.11	0.16	0.02	0.02	0.05
平均値	46.2	4.71	17.7	1.24	1.96	0.28	0.54	0.27	0.02	0.14	0.08	
最大値	CAT-4	82.5	4.94	27.4	1.60	3.85	0.52	0.87	0.56	0.05	0.23	0.16
最小値		11.1	4.50	8.8	0.86	0.53	0.15	0.17	0.09	0.01	0.03	0.04
平均値	60.6	5.06	8.1	0.48	0.68	0.22	0.18	0.10	0.02	0.01	0.08	
最大値	CAT-5	142.7	5.61	23.1	0.95	2.79	0.41	0.49	0.25	0.03	0.03	0.19
最小値		16.6	4.43	3.9	0.26	0.18	0.09	0.03	0.04	0.01	0.00	0.03
平均値	39.5	4.90	16.8	1.41	1.58	0.90	0.32	0.47	0.08	0.05	0.44	
最大値	CAT1~5	142.7	6.19	71.8	5.69	8.11	8.73	1.39	2.06	0.60	0.23	4.26
最小値		2.2	4.20	3.9	0.26	0.18	0.08	0.03	0.03	0.00	0.00	0.03

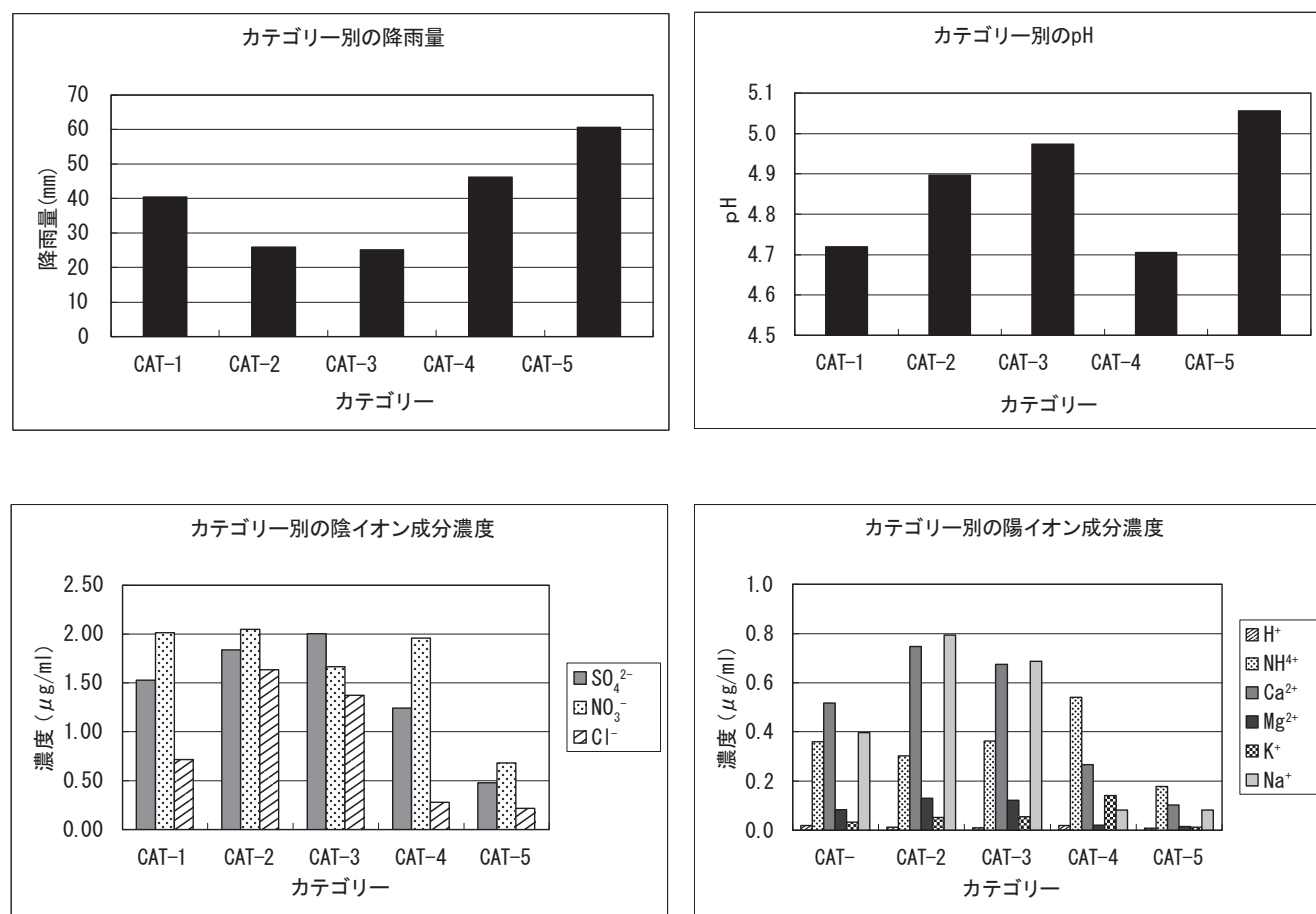


図2 カテゴリー別の降雨量, pH, 陰イオン成分および陽イオン成分濃度

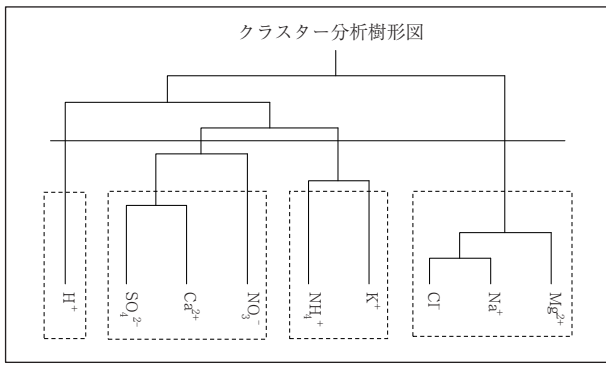


図3 クラスタ分析結果

動から的人為起因（人為発生源）からの寄与が考えられる NH_4^+ 、 K^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 H^+ の値が小さいことから、また主成分分析法の手法から Z_2 は形の因子（shape factor）とされていることより、主に発生源寄与を示す指標、つまり自然起因の寄与が大きければ Z_2 は大きく、反対に人為起因の寄与が大きければ小さいと考えられる。図4（1）に示した測定成分の固有値ベクトルの分布はクラスタ分析により得られた結果と同じグループ化ができた。次にカテゴリー別の特徴を明らかにするために、カテゴリー別に主成分得点の Z_1 、 Z_2 の平均値を求め、図4（2）に示した。図4（2）から各カテゴリーは次のように特徴づけることができる。つまり、CAT-2とCAT-3は雨水の汚染度が大きくかつ Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等による黄砂等の自然起因や産業活動の人為起因の両方に起因し、CAT-1はCAT-2やCAT-3に比べて汚染度が小さいものの SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等による産業活動の人為起因の寄与が大きかった。CAT-4については前者のCAT-1、CAT-2、CAT-3に比べて汚染度が小さいものの NH_4^+ や K^+ 等による生活活動の人為起因の影響が大きかった。一方、CAT-5については汚染度が小さかった。

3) 因子分析

因子分析とは上記の主成分分析と同様に多変量解析の一方法であり、主成分分析が多くのデータの特性を簡単な指標で示すのに対して、因子分析は多くのデータをグループ化できる最小の因子を見つけ出す手法であり、PMF法¹⁴⁾に代表されるレセプターモデルの発生源寄与率の推定に用いられている。

表4に因子分析による因子1から因子5までの因子負荷量（バリマックス法による回転後）を示した。因子は因子1から因子4までの4個の因子で93%を占め、ほぼこの4個の因子で説明できた。因子1は Na^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} の因子負荷量大きいことより海塩や土壌等による自然発生源と考えられ、寄与率で36%を占めている。因子2は SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} の因子負荷量大きい

表3 主成分分析結果

主成分	固有値	寄与率	累積寄与率
		%	
Z_1	6.68	74.2	74.2
Z_2	1.15	12.7	87.0
Z_3	0.59	6.5	93.5
Z_4	0.43	4.7	98.2
Z_5	0.09	1.0	99.3

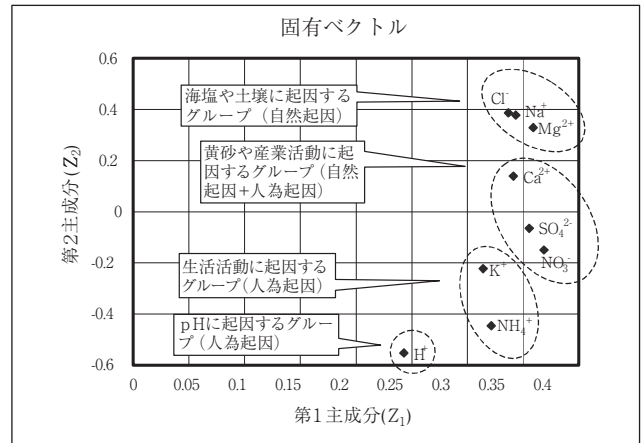


図4（1）主成分分析結果（成分の固有ベクトルの分布）

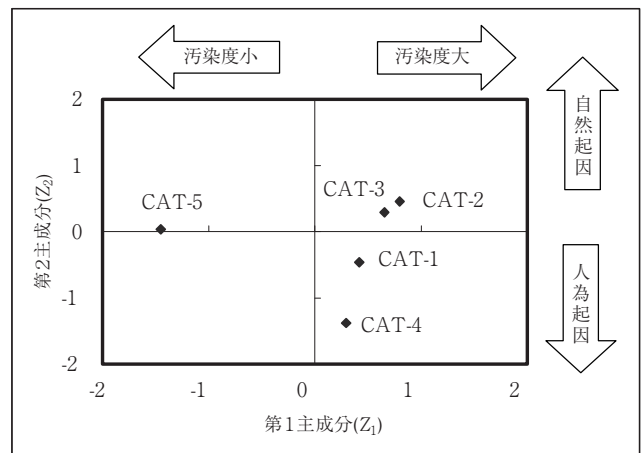


図4（2）主成分分析結果
（カテゴリー別の主成分得点の分布）
CAT-1～CAT-5：カテゴリー1～カテゴリー5

ことより黄砂等による自然発生源と考えられ、寄与率で21.8%を占めていた。因子3は H^+ 、 NO_3^- 、 NH_4^+ の因子負荷量大きいことより自動車等の燃焼系による人為発生源と考えられ、寄与率で18.8%を占めていた。因子4は K^+ 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} の因子負荷量大きいことより焼却場あるいはボイラー等の燃焼系による人為発生源と考えられる。因子5については全てのイオン成分の因子負荷量が小さかった。したがって、雨水のイオン成分の発生源としては4つの発生源が考えられ、自然発生源が58%、人為発生源が35%、その他不明が

7%であった。図5に因子分析による発生源寄与を示した。この結果より、大陸からの黄砂等の飛来による寄与率は約20%程度と考えられた。

表4 因子分析結果

	因子負荷量 (回転後/バリマックス法)				
	因子1	因子2	因子3	因子4	因子5
H ⁺	0.16	0.14	0.84	0.22	0.00
SO ₄ ²⁻	0.39	0.74	0.32	0.40	-0.01
NO ₃ ⁻	0.52	0.43	0.60	0.34	0.00
Cl ⁻	0.93	0.23	0.19	0.22	0.02
NH ₄ ⁺	0.18	0.44	0.54	0.62	-0.01
Ca ²⁺	0.49	0.79	0.18	0.23	0.01
Mg ²⁺	0.83	0.45	0.19	0.24	-0.01
K ⁺	0.36	0.26	0.30	0.76	0.00
Na ⁺	0.91	0.28	0.20	0.21	-0.02
寄与率 (%)	36.0	21.8	18.8	16.5	0.0
累積寄与率 (%)	36.0	57.8	76.6	93.1	93.1

太字は各因子の主要なイオン成分

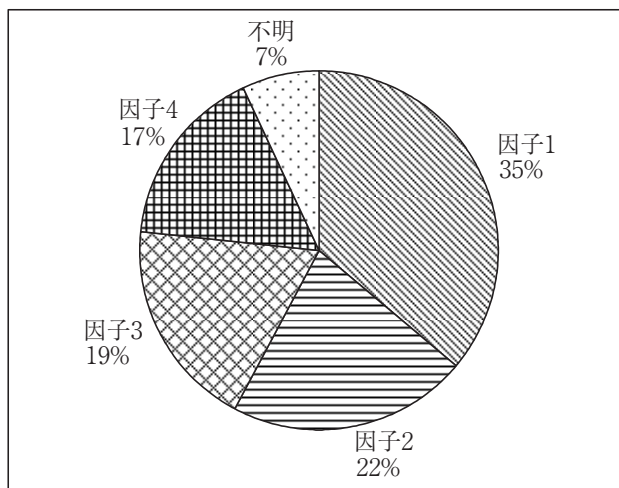


図5 因子分析による発生源寄与率の推定 (年平均値)
 因子1：海塩や土壌等による自然発生源
 因子2：黄砂等の自然発生源
 因子3：自動車等の燃焼系による人為発生源
 因子4：ボイラー等による燃焼系による人為発生源

カテゴリー別に因子分析を行えば、カテゴリー別の発生源の寄与率を推定できることが可能と考えられるが、今回のデータではデータ不足のため出来なかった。

以上のように、後方流跡線解析を用いて、雨水試料を5個のカテゴリー別に分類することにより、中国・朝鮮等の東アジア地域からの気塊の移流時に雨水の汚染度が大きくなり、かつ黄砂や産業活動に起因することが分かった。また、雨水のイオン成分を多変量解析(クラスター分析, 主成分分析, 因子分析)することは、雨水の性状や発生源等を推察する上で有用な手法であると考えられる。今後、より多くのデータを集めて精度を上げる必要がある。

なお、現在、多変量解析の精度を上げるためにイオン成分以外に、微量多元素成分の測定についても検討中である。

文 献

- 1) 例えば, Z. Klimont, J.Cofala, W.Schopp, M.Amann, D.G.Streets, Y.Ichikawa, S.Fujita: Projections of SO₂, NO_x, NH₃ and VOC Emissions in East Asia up to 2030, Water Air and Soil Pollution, 130, 193-198 (2001)
- 2) 杉本伸夫: 大気汚染指標APIから見た中国の大気環境の変化, 大気環境学会誌, 43 (5), 295-300 (2008)
- 3) 国立環境研究所: 東アジアの広域大気汚染, 環境儀, No.12 (2004)
- 4) 村野健太郎: アジア大陸から日本への越境大気汚染と同位体比測定, 筑波大学陸域環境研究センター電子モノグラフ, 2, 60-68 (2006)
- 5) 井上雅路, 大原利真, 片山 学, 村野健太郎: 数値シミュレーションモデル RAMS/HYPACTによる東アジアにおける硫黄酸化物の年間ソース・リセプター解析, エアロゾル研究, 20, 333-334 (2005)
- 6) 環境庁大気規制課: 湿性沈着モニタリング手引き書 (1998)
- 7) 例えば, 奥野忠一, 久米 均, 芳賀敏郎, 吉澤 正: 多変量解析法 - 改訂版 -, 日科技連出版社 (1981)
- 8) NOAA: NOAA ARL HYSPLIT MODEL
<http://ready.arl.noaa.gov/hysplit-bin/trajtype.pl?runtype=archive>
- 9) 松本光弘, 板野龍光: 雨水成分の統計的解析, 大気汚染学会誌, 20, 12-22 (1985)
- 10) 松本光弘, 植田直隆, 板野龍光: 降下ばいじんの水溶性成分の降下量 - 主成分分析法による評価 -, 大気汚染学会誌, 20, 218-227 (1985)
- 11) 松本光弘, 山田康治郎, 殷 惠民, 全 浩: 薄膜標準試料を用いた蛍光X線分析法による有害大気汚染物質 (有害元素) の測定, 環境化学, 8, 267-274 (1998)
- 12) 松本光弘, 浅野勝佳, 氏家英司: 奈良県内の河川水のイオン成分の特性と多変量解析法による評価, 環境技術, 34 (2), 115-126 (2005)
- 13) 松本光弘, 兎本文昭: 大和川の水質の特性と多変量解析およびCMB法による評価, 環境技術, 37 (2), 126-133 (2008)
- 14) EPA: Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0
<http://www.epa.gov/head/products/pmf/pmf.html>