

多変量解析を用いた地下水質の解析について

安部暢哉 宮城雅彦 大瀧 勝

Characterization of underground water quality by multivariate analyses

Nobuya ABE, Masahiko MIYAGI, Masaru OOTAKI

The underground water polluted by fluoride ion or nitrate nitrogen and nitrous nitrogen have been researched. The statistical methods currently used in this report are multivariate analyses, particularly correlation matrix, discriminant analysis, principal component analysis, and factor analysis. Since it is influenced by the crust of the earth, the underground water ions are correlative each other. Polluted wells and unpolluted them can be distinguish by discriminant analysis. Tow components, particularly the components of pollution and the components of water quality have been extracted by principal component analysis. Tow factors, particularly the factors of pollution and the factors of water quality have been decided by factor analysis.

Keywords : underground water , crust of the earth, multivariate analyses, correlation matrix, discriminant analysis, principal component analysis, factor analysis

はじめに

本県では、平成12年度から地下水の環境基準に係る項目のうち硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素(以下「硝酸性窒素等」という。)とフッ素について調査を行っている。

硝酸性窒素等は、汚染地下水の長期継続摂取によるメトヘモグロビン血症等ヒトの健康被害が懸念されている。

また、フッ素は、中枢神経被害が懸念されている。

硝酸性窒素等による地下水汚染は、施肥、生活排水、家畜排泄物等汚染原因が多岐にわたり、また、汚染が広範囲に及ぶことが多い。フッ素の汚染は、工場排水の流出のほか、地殻による天然由来のものがある。

今回の報告では、平成18年度に調査を行ったフッ素及び硝酸性窒素等による汚染のみられるI市O町について、多変量解析を行い、若干の知見を得たので報告する。

調査時期:平成18年11月

調査地区:I市O町Y地区

調査項目及び分析方法

地下水は、一般の飲用に供する井戸より採水を行った。

pH, $\text{NO}_3\text{-N}+\text{NO}_2\text{-N}$, F^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{NH}_4\text{-N}$, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , EC(電気伝導度)を分析項目とした。

pHはガラス電極法, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} は原子吸光度法, $\text{NO}_3\text{-N}+\text{NO}_2\text{-N}$, F^- , $\text{NH}_4\text{-N}$, NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} は吸光光度法, Cl^- , SO_4^{2-} はイオンクロマトグラフ法, HCO_3^- は中和滴定法, ECは導電率計で分析を行った。

実施機関および調査時期

機関名 :愛媛県立衛生環境研究所環境研究課

愛媛県立衛生環境研究所 松山市三番町8丁目234番地

結果及び考察

今回、調査を行った地区は山間部に位置し、周辺は畑作が行われている。周囲にフッ素及び硝酸性窒素等の発

生源となる工場・事業場はない。

今回、調査した井戸の各分析項目の最大、最小、平均、標準偏差を表1に示す。

解析は、多変量解析の中の線形判別関数、主成分分析、因子分析を用いて、汚染地下水と非汚染地下水の違い等を統計的に解析した。

地下水環境基準を超えた井戸を汚染井戸、超えていない井戸を非汚染井戸とした。地下水環境基準は、硝酸性窒素等については10mg/l以下、フッ素については0.8mg/l以下と定められている。

また、定量下限値未満の項目は測定値を0とした。今回は、 PO_4^{3-} は全て定量下限値未満であり、解析から除外した。(フッ素による汚染の解析)

Y地区は、I市O町の山間部の山之内川周辺に分布する集落で、汚染地区は、山之内川に沿って分布しており、地下水脈に沿って存在していると考えられる。今回の調査では、17地点を調査した(図1)。

(1) 濃度相関行列

表2に濃度相関行列を示す。pHとフッ素は有意水準

表1 調査井戸の水質の最大、最小、平均、標準偏差

	pH	$\text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N}$ (mg/L)	F (mg/L)	Na^+ (mg/L)	K^+ (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	Cl^- (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	HCO_3^- (mg/L)	NO_2^- (mg/L)	EC (mS/m)
最大	7.1	16.4	1.05	25.9	3.1	41.7	7.8	13.2	69.2	54.4	156.2	0.165	38.3
最小	6.1	0.2	0.17	9.6	0.3	9.3	2.6	5.5	0.7	17.3	30.6	0.072	13.6
平均	6.6	5.5	0.51	16.9	1.2	27.4	5.5	8.4	23.7	33.6	71.4	0.108	25.9
標準偏差	0.2	4.2	0.25	5.0	0.9	7.8	1.2	1.9	17.4	11.0	33.1	0.021	6.2

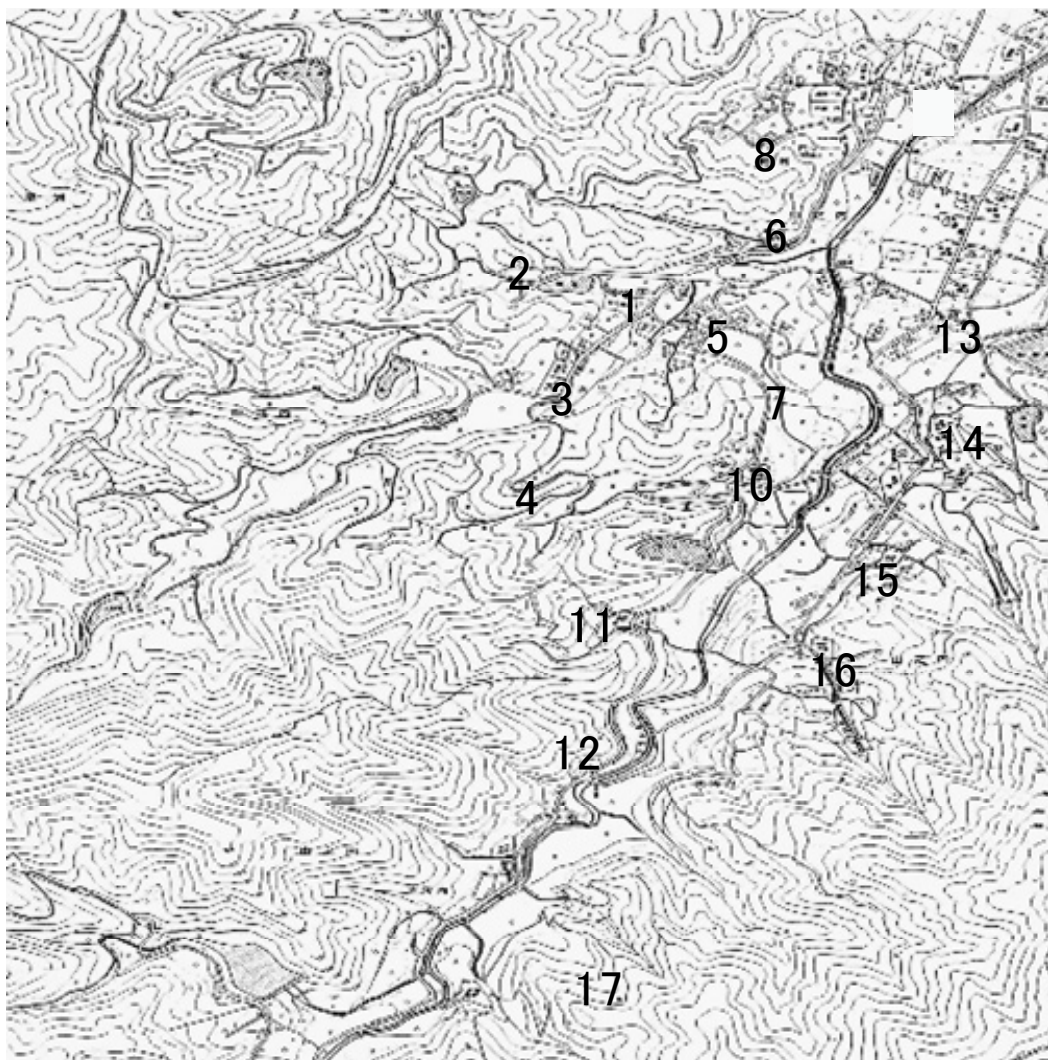


図1 調査井戸の分布

1%で有意である。これは、地層からフッ素の溶出の可能性を示している³⁾。Ca²⁺とMg²⁺は有意水準1%で有意である。これは、アルカリ土類元素は、似た挙動を示すためと考えられる。また、陽イオンと陰イオンで相関の高い成分は、対を成すイオン形であると考えられる。

(2) 線形判別関数

フッ素が地下水環境基準値の0.8mg/lを超えている群と超えていない2つの群に分けた場合

$Z = -1.4954(\text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N}) - 26.7312\text{F}^- + 0.074\text{Na}^+ - 2.9827\text{K}^+ + 1.0144\text{Ca}^{2+} - 0.195\text{HCO}_3^- + 17.0769$ の線形判別式で分けることができる(表3)。判別率は、100%である(表4)。また、式の有意性を検定すると、F分布表から、 $fT=16$ $fB=6$ $F(0.05; 6, 10)=3.2172 < 3.5357$ より有意水準5%で有意である(表3)。なお、多重共線性の関係から、相関の高い項目の一方は省いた。

表2 地下水の各成分の濃度相関行列

	pH	NO ₃ -N + NO ₂ -N (mg/l)	F ⁻ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	NH ₄ -N (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	NO ₂ ⁻ (mg/l)	EC (mS/m)
pH	1.000	-0.435	0.699**	-0.183	0.017	0.097	0.068	-0.200	-0.437	-0.077	0.306	0.149	-0.064	0.365
NO ₃ -N + NO ₂ -N		1.000	-0.115	0.810**	-0.296	0.247	0.134	0.566*	0.999**	0.727**	-0.487	-0.264	0.573**	-0.078
F ⁻			1.000	0.053	0.109	0.165	0.082	-0.051	-0.132	0.177	0.153	0.442	0.169	0.666**
Na ⁺				1.000	-0.396	0.290	0.251	0.601*	0.808**	0.826**	-0.334	-0.312	0.668**	-0.048
K ⁺					1.000	-0.299	-0.179	0.066	-0.297	-0.489	0.049	-0.117	-0.457	0.416
Ca ²⁺						1.000	0.869**	0.302	0.246	0.309	0.672**	0.281	0.823**	-0.181
Mg ²⁺							1.000	0.271	0.138	0.182	0.716**	0.023	0.698**	-0.143
NH ₄ -N								1.000	0.568*	0.452	-0.018	-0.262	0.538**	-0.200
Cl ⁻									1.000	0.717**	-0.484	-0.288	0.570**	-0.082
NO ₃ ⁻										1.000	-0.399	0.018	0.658**	-0.053
SO ₄ ²⁻											1.000	0.291	0.289	-0.069
HCO ₃ ⁻												1.000	0.154	-0.007
NO ₂ ⁻													1.000	-0.138
EC														1.000

*: p<0.05 **: p<0.01

表3 地下水環境基準値による線形判別関数

		判別係数	偏F値	ラムダ'統計量	F値
変数1	NO ₃ -N + NO ₂ -N	-1.4954	1.7652	0.3204	3.5357
変数2	F ⁻	-26.7312	14.5404		
変数3	Na ⁺	0.074	0.0162		
変数4	K ⁺	-2.9827	1.9958		
変数5	Ca ²⁺	1.0144	2.544		
変数6	HCO ₃ ⁻	-0.195	1.4572		
定数項		17.0769			

表4 線形判別関数による判別結果

	実際の群	予測された群	誤判別	判別得点
地点1	1	1		6.6741
地点2	1	1		7.9656
地点3	1	1		6.3299
地点4	1	1		15.5811
地点5	1	1		13.2134
地点6	1	1		12.075
地点7	1	1		10.4913
地点8	1	1		6.6952
地点9	1	1		8.0765
地点10	2	2		-1.5785
地点11	1	1		7.8904
地点12	1	1		2.1377
地点13	1	1		8.895
地点14	1	1		12.3839
地点15	2	2		-16.4534
地点16	1	1		6.5623
地点17	1	1		10.2675

各群で1は非汚染井戸, 2は汚染井戸

表5 主成分分析の固有値, 寄与率, 累積寄与率

	固有値	寄与率	累積寄与率
主成分1	2.30744	0.3846	0.3846
主成分2	1.75706	0.2928	0.6774
主成分3	1.00437	0.1674	0.8448

表6 主成分分析の因子負荷量

	主成分1	主成分2	主成分3
NO ₃ -N+NO ₂ -N	0.92744	-0.00288	0.09327
F ⁻	-0.12625	0.34241	0.86825
Na ⁺	0.9099	0.15593	0.18261
K ⁺	-0.54922	-0.26128	0.41075
Ca ²⁺	0.19296	0.93763	-0.06992
HCO ₃ ⁻	0.51435	0.81736	-0.18673

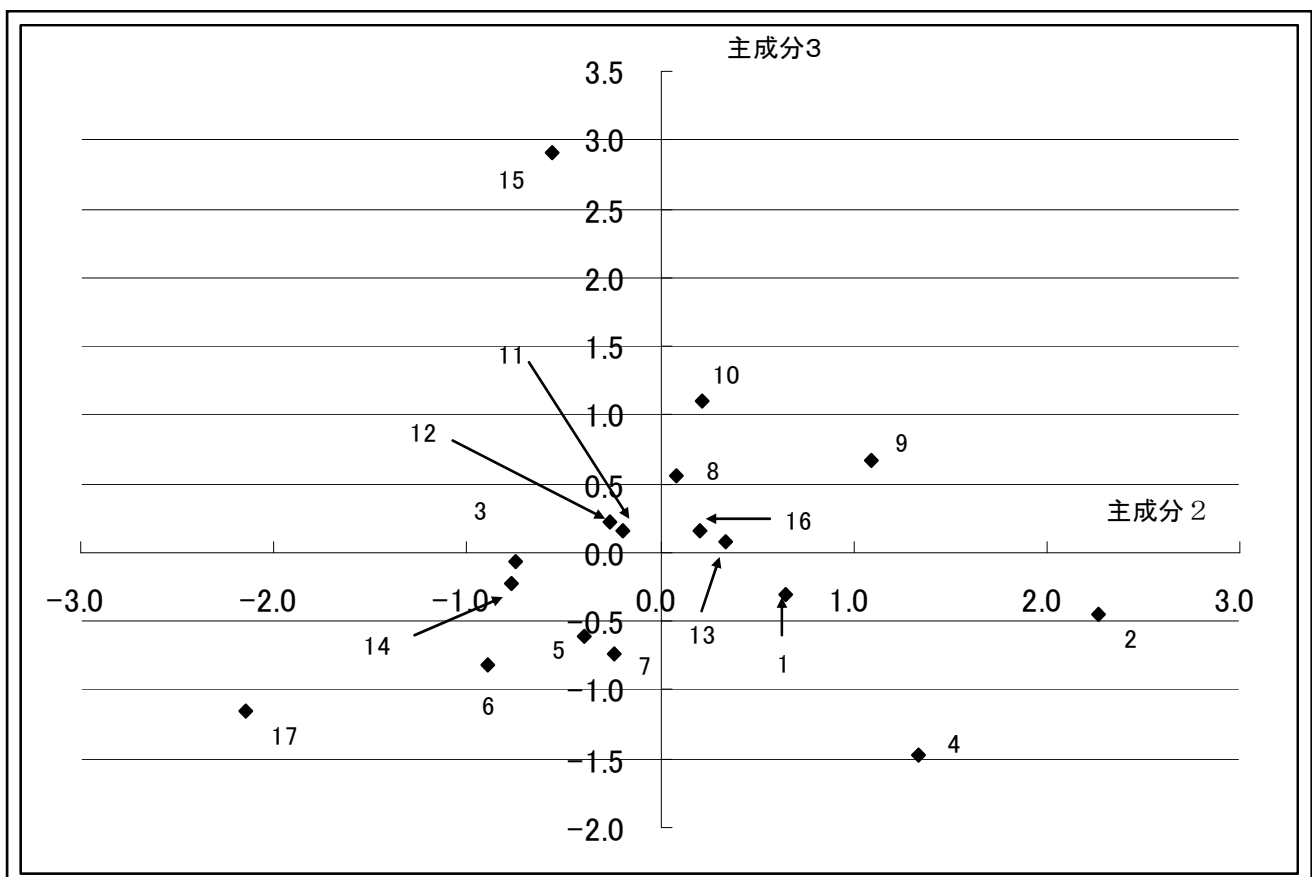


図2 主成分得点プロット

(3) 主成分分析

用いる変数は, 線形判別関数の場合と同じとした. 主成分分析により, 3つの主成分が抽出され, 84.48%の情報

集約ができ, ほぼ, 3つの主成分で情報の説明ができた (表5).

表7 因子分析の固有値, 寄与率, 累積寄与率

	固有値	寄与率	累積寄与率
因子1	2.07048	0.5163	0.5163
因子2	1.60969	0.4014	0.9177

第一主成分は, $\text{NO}_3\text{-N}+\text{NO}_2\text{-N}$, Na^+ の因子負荷量が大きく, $\text{NO}_3\text{-N}+\text{NO}_2\text{-N}$ による汚染を示す指標であると考えられる. 第二主成分は, Ca^{2+} , HCO_3^- の因子負荷量が大きく, 水質を示す指標であると考えられる. 第三主成分は, フッ素による因子負荷量が大きく, フッ素による汚染を示すと考えられる^{1,2,3)} (表6).

主成分得点をグラフで示すと, 10と15は第三主成分が大きく, フッ素の値が大きい. Ca^{2+} の大きい2は第二主成分が大きく. フッ素の小さい4と17は第三主成分が小さい (図2). このことから, 主成分得点によって, 汚染順位を表すことができると考えられる.

(4) 因子分析

因子分析を行うと2つの因子が抽出され, 累積寄与率は91.77%で, ほぼ, 全ての情報が集約された(表7).

第一因子の硝酸性窒素等の因子負荷量は0.90048で, 第一因子は硝酸性窒素等による汚染を示す因子であると考えられる. 第二因子は Ca^{2+} や HCO_3^- と相関が高く, 水質を示す因子であると考えられる(表8). また, 第一因子と第二因子をX-Y平面にプロットすると, 硝酸性窒素等

表8 因子分析の共通性, 独自因子, 因子1, 因子2

	共通性	独自因子	因子1	因子2
$\text{NO}_3\text{-N}+\text{NO}_2\text{-N}$	0.85599	0.14401	0.90048	-0.21242
F^-	0.03166	0.96834	-0.02413	0.17628
Na^+	0.78439	0.21561	0.88200	-0.08045
K^+	0.16104	0.83896	-0.39662	-0.06113
Ca^{2+}	0.94534	0.05466	0.44355	0.86522
HCO_3^-	0.96162	0.03838	-0.30385	0.93236

で汚染されている7と9はX軸のプラス方向にプロットされた⁴⁾(図3).

(硝酸性窒素等による汚染の解析)

(1) 相関行列

フッ素と同じ

(2) 線形判別関数

硝酸性窒素等が地下水環境基準値の10mg/lを超えている群と超えていない群の2つの群に分けた場合

$$Z = -4.0796(\text{NO}_3\text{-N}+\text{NO}_2\text{-N}) + 0.5948\text{F}^- + 1.1403\text{Na}^+ - 0.3025\text{K}^+ - 0.0302\text{Ca}^{2+} - 0.109\text{HCO}_3^- + 23.771$$

の式で分けることができる(表9). 判別率は100%である(表10). また, 式の有意性を検定すると, F分布表から $fT=16$ $fB=6$ $F(0.01;6,10)=5.3858 < 6.0006$ より有意水準 1%で有意である(表10).

(3) 主成分分析

フッ素と同じ

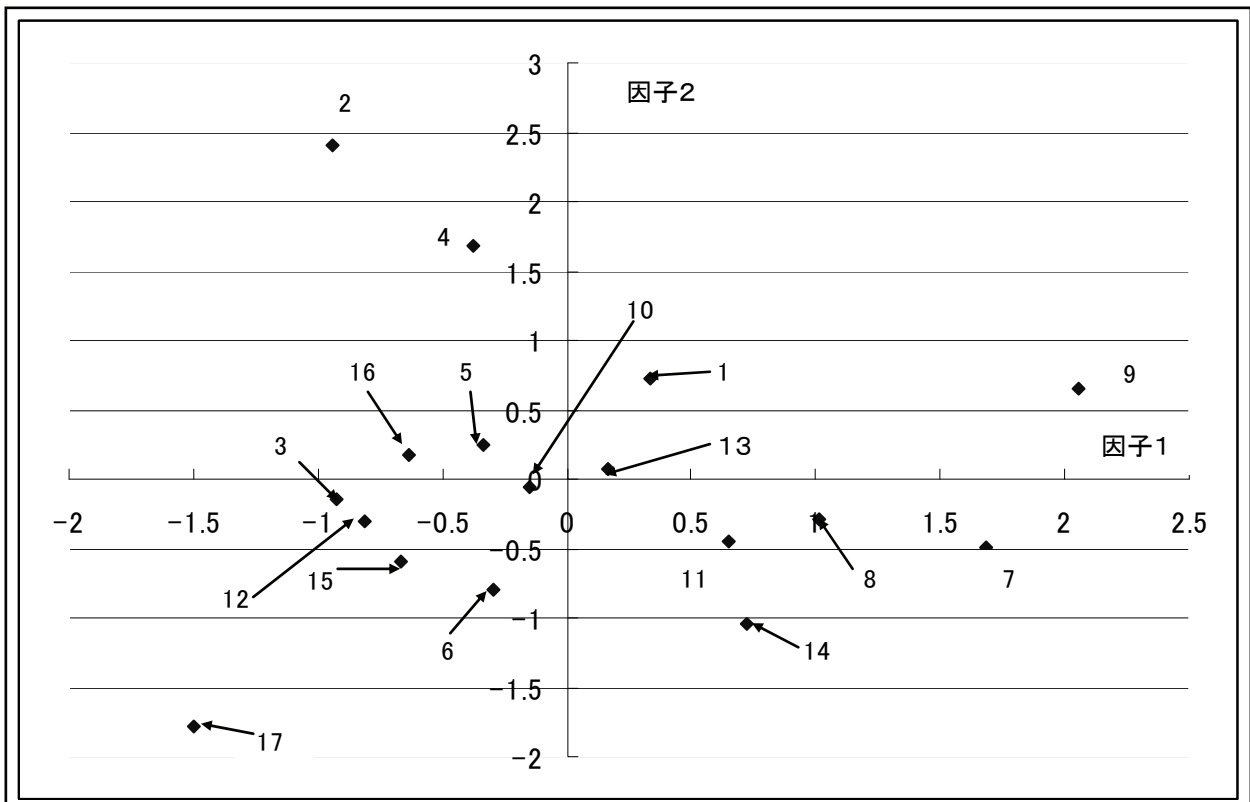


図3 因子得点プロット

表9 硝酸性窒素等の地下水評価基準の線形判別関数

		判別係数	偏 F値	ラムダ統計量	F値
変数1	NO ₃ -N+NO ₂ -N	-4.0796	8.9142	0.2174	6.0006
変数2	F ⁻	0.5948	0.0049		
変数3	Na ⁺	1.1403	2.6054		
変数4	K ⁺	-0.3025	0.0139		
変数5	Ca ²⁺	-0.0302	0.0015		
変数6	HCO ₃ ⁻	-0.1090	0.3089		
定数項		23.7710			

表10 硝酸性窒素等の線形判別関数による判別結果

	実際の群	予測された群	誤判別	判別得点
地点1	1	1		12.4532
地点2	1	1		15.7999
地点3	1	1		17.481
地点4	1	1		17.9345
地点5	1	1		10.2042
地点6	1	1		17.5651
地点7	2	2		-23.6425
地点8	1	1		7.9624
地点9	2	2		-6.9605
地点10	1	1		12.1025
地点11	1	1		6.7516
地点12	1	1		15.9307
地点13	1	1		14.5425
地点14	1	1		16.4393
地点15	1	1		18.3428
地点16	1	1		22.1989
地点17	1	1		23.8139

各群で1は非汚染井戸, 2は汚染井戸

まとめ

1 地下水の成分は、相互に相関があることが分かった。これは、地下水が岩盤により涵養されて水質が形成されているためと考えられる。

2 フッ素の汚染は、周囲に発生源となる工場・事業場がないこと、地下水の成分がそれぞれに相関があり、同一の水脈にあると考えられること等から、地殻による可能性が考えられた。

3 線形判別関数を適用すると、フッ素による汚染、硝酸性窒素等による汚染それぞれの地区を水質により分けることができた。

4 主成分分析を適用すると、フッ素による汚染、硝酸性窒素等による汚染、それぞれに汚染と水質の2つの指標を抽出することができた。

5 地下水質に対して、因子分析を適用すると、フッ素による汚染、硝酸性窒素等による汚染それぞれに汚染と水質の2つの因子を抽出することができた。

以上より、多変量解析は地下水質の解析に有効であると考えられる。

文献

- 1) 能登勇二:水処理技術,44,217-224(2003)
- 2) 土永恒彌ほか:環境技術,21,764-775(1992)
- 3) 坂井田稔ほか:愛知県環境センター所報,29,115-120(2001)
- 4) 森雅桂ほか:陸水学会雑誌,62,1,1-10(2001)