

札幌市における街路樹(ニセアカシア)の 重金属と地点のクラスター分析

Heavy Metal of Street Trees(Robinia pseudo Acacia)
and Cluster Analysis of their Situations in
Sapporo City

横田 秀幸 渡辺 準 藤原 照久
高田 敏夫 田坂 克明

Hideyuki Yokota Tadashi Watanabe
Teruhisa Fujiwara Toshio Takada
and katsuaki Tasaka

1. 目 的

札幌市内7地点の街路樹(ニセアカシア)の樹葉及びその附近土壌中の重金属の含有量を調査し、種々の統計的手法を用い、重金属の汚染による地域差を解析した。その他、土壌中の重金属と葉中の重金属との相関関係についても種々の検討を加えた。

2. 実験方法

調査期間と地点 調査期間は昭和49年7, 9, 10月の3ヶ月で、調査地点は市の中央部(№5, 6, 2), 比較的交通量の多い周辺部(№7, 1, 4)及び対照(№3)の7ヶ所である(図3, 表3)。

試料の採取と調整¹⁾: その地点を代表すると思われる街路樹4本から生葉2Kgを採取し、それらの樹木の近くから深さ0~10cmの土壌を採取した。採取した生葉は脱塩水で洗浄後80℃附近で乾燥し、磁製乳鉢で粉砕し、ポリビンに密封保存した。採取した土壌は常法により風乾細土に調整し、ポリビンに密封保存した。

分析操作: 分析対象項目はカドミウム, 鉛, 銅, 亜鉛, マンガン, 鉄である。分析操作は図1に示したように試料5gを王水過塩素酸により湿式灰化し、希硝酸で抽出した後、抽出液はpHを調節し、DDTC-クロロホルム抽出を行い、クロロホルム層は溶媒を揮散後、王水過塩素酸で加熱分解

し、0.1N塩酸溶液として原子吸光光度法により定量を行った。なお、使用した分析機器は日立208型である。

結果の表示: 分析の結果は樹葉については105℃, 9~10時間乾燥後の粉末試料量当りのppmに換算して表わした。土壌についてはあらかじめ風乾細土の水分含量を測定しておき(105℃, 7~8時間乾燥後)、細土当りのppmに換算して表わした。

3. 結果と考察

3.1 分析操作の検討

土壌の灰化抽出液のDDTC-クロロホルム抽出については、土壌中に含まれる各金属の濃度に大きな差がみられたので、抽出液を二つに分け、比較的濃度の高いマンガン, 鉄, 亜鉛の抽出については5mlの溶液に対しpHを8.4~8.5に調節して抽出を行った。又、比較的濃度の低いカドミウム, 銅, 鉛については95mlの溶液に対してpHを9.4~9.5に調節し、大量に含まれる鉄とDDTCとの反応を出来るだけ防止するようにして抽出を行った。なお、マンガン等の抽出のpHは8.4~8.5でカドミウム等の場合の9.4~9.5よりも低いが、これは抽出のpHが9.5~9.0の範囲ではマンガンの抽出が不完全(土壌濃度900~800ppmまで)となったためである。なお、亜鉛についてはpH9.5

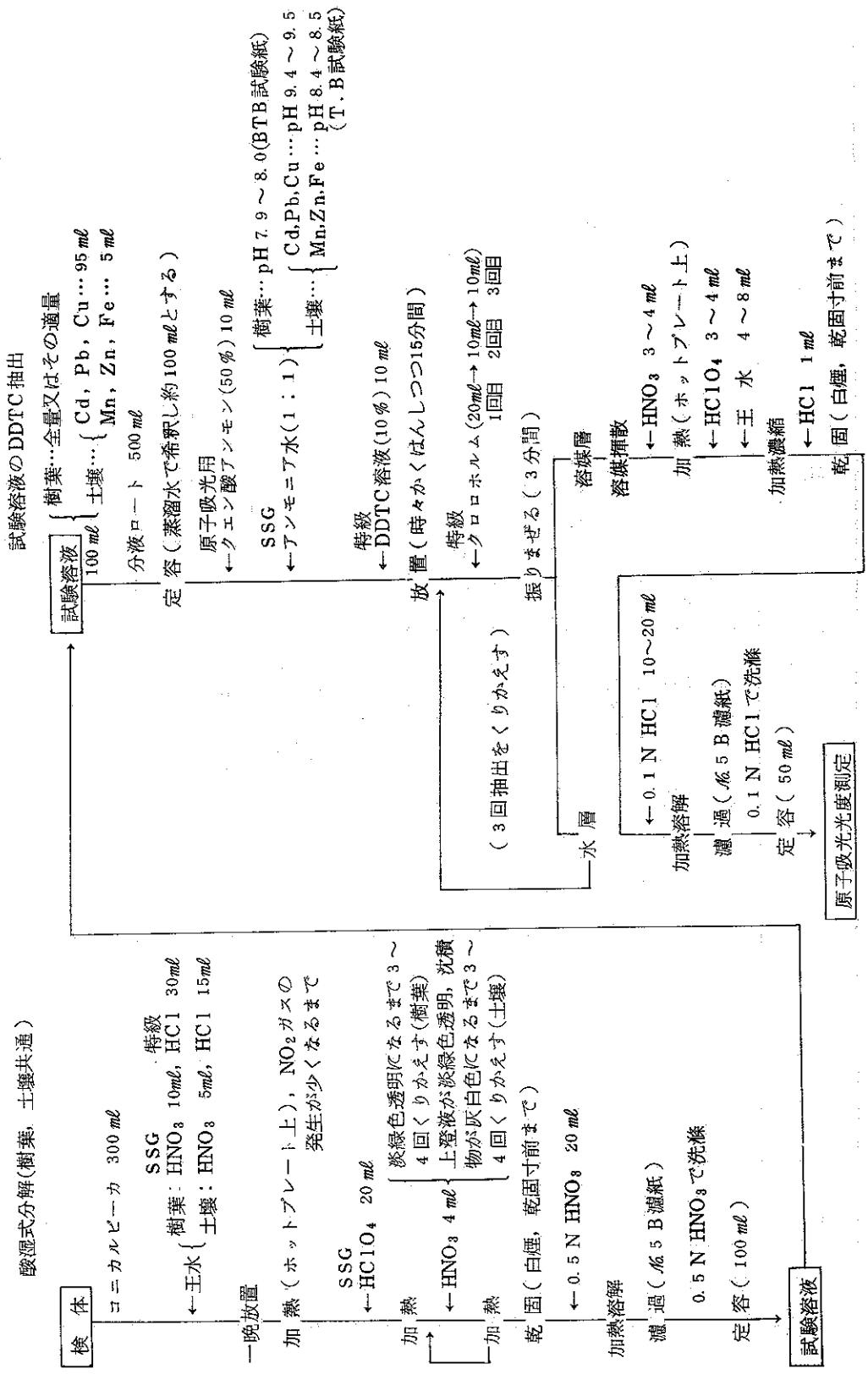


図1 樹葉および土壌の分析法

表1 樹葉分析の回収実験

試料 (1-6)	重金属添加の試料(I) (4.7210 gr)		対照試料(II) (4.7307 gr)		回収量 μg	回収率 $\frac{B-D}{A} \times 100$ %
	A 重金属 添加量 μg	B 添加後の 分析値 μg (ppm)	C 分析値 μg (ppm)	D (= $C \times \frac{4.7210}{4.7307}$) Cの(I)に対する 換算値 μg		
Cd	0.4	0.72 (0.15)	0.36 (0.08)	0.36	0.36	90.0
Pb	25	50.5 (10.7)	25.9 (5.5)	25.8	24.7	98.8
Cu	50	88.9 (18.8)	39.6 (8.4)	39.5	49.4	98.8
Mn	200	434.4 (92.0)	231.3 (48.9)	230.8	203.6	101.8
Zn	160	324.4 (68.7)	153.4 (32.4)	153.1	171.3	107.1
Fe	2,000	3,770.2 (798.6)	1,696.6 (358.6)	1,693.1	2,077.1	103.9

試料 (1-8)	重金属添加の試料(I) (4.9377 gr)		対照試料(II) (4.4977 gr)		回収量 μg	回収率 $\frac{B-D}{A} \times 100$ %
	A 重金属 添加量 μg	B 添加後の 分析値 μg (ppm)	C 分析値 μg (ppm)	D (= $C \times \frac{4.9377}{4.4977}$) Cの(I)に対する 換算値 μg		
Cd	0.5	0.91 (0.18)	0.44 (0.10)	0.48	0.43	86.0
Pb						
Cu	50	103.0 (20.9)	52.2 (11.6)	57.3	45.7	91.4
Mn	400	839.7 (170.1)	393.2 (87.4)	431.7	408.0	102.0
Zn	320	687.5 (139.2)	312.8 (69.5)	343.4	344.1	107.5
Fe	4,000	8,617.8 (1,745.3)	3,958.4 (880.1)	4,345.6	4,272.2	106.8

原子吸光分析における各金属の使用波長 A (土壌の場合も同じ)

Cd(2281), Pb(2827), Cu(3245), Mn(2789), Zn(2143), Fe(2487)

表2 土壌分析の回収実験

試料 (2-2)	重金属添加の試料(I) (4.2726 gr)		対照試料(II) (4.5472 gr)		回収量 μg	回収率 $\frac{B-D}{A} \times 100$ %
	A 重金属 添加量 μg	B 添加後の 分析値 μg (ppm)	C 分析値 μg (ppm)	D (= $C \times \frac{4.2726}{4.5472}$) Cの(I)に対する 換算値 μg		
Cd	2.5	5.16 (1.21)	2.85 (0.63)	2.68	2.48	99.2
Pb	175	336.8 (78.8)	161.4 (35.5)	151.7	185.1	105.8
Cu	175	315.8 (73.9)	152.1 (33.4)	142.9	172.9	98.8
Zn	600	1,092.1 (255.6)	579.2 (127.4)	544.2	547.9	91.3
Mn	4,000	7,865.2 (1,840.8)	3,969.1 (872.9)	3,729.4	4,135.8	103.4

試料 (2-6)	重金属添加の試料(I) (4.9057 gr)		対照試料(II) (4.6732 gr)		回収量 μg	回収率 $\frac{B-D}{A} \times 100$ %
	A 重金属 添加量 μg	B 添加後の 分析値 μg (ppm)	C 分析値 μg (ppm)	D (= $C \times \frac{4.9057}{4.6732}$) Cの(I)に対する 換算値 μg		
Cd	2.5	5.67 (1.16)	2.95 (0.63)	3.10	2.57	102.8
Pb	125	216.7 (44.2)	110.0 (23.5)	115.5	101.2	81.0
Cu	175	374.7 (76.4)	137.2 (29.4)	144.0	230.7	131.8
Zn	600	1,080.7 (220.3)	548.2 (117.3)	575.5	505.2	84.2
Mn	4,000	8,868.1 (1,807.7)	4,442.9 (950.7)	4,663.9	4,204.2	105.1

表3 調査7地点の樹葉、土壌の月別の重金属分析値

(ppm)

地点	月	樹葉 (洗淨)							土壌						
		Cd	Pb	Cu	Mn	Fe	Zn		Cd	Pb	Cu	Mn	Fe(mg/g)	Zn	
① 麻生	7	0.12	3.7	10.4	236.2	416	43.9		0.46	40.4	24.8	662.3	34.73	171.5	
	9	0.08	3.6	8.1	296.8	326	41.7		0.58	83.4	29.6	562.9	36.44	131.5	
	10	0.08	3.2	7.6	344.0	342	44.9		0.42	70.1	24.6	585.2	36.16	157.0	
	平均	(0.093)	(3.50)	(8.70)	(292.3)	(361)	(43.5)		(0.487)	(64.6)	(26.3)	(603.5)	(35.78)	(153.3)	
② 東8	7	0.06	6.1	8.4	65.6	463	47.2		0.48	36.9	33.2	815.8	34.94	130.9	
	9	0.08	6.8	7.2	111.1	567	45.9		0.63	35.5	33.5	872.9	36.18	127.4	
	10	0.10	7.4	7.4	115.7	591	53.7		0.42	27.1	29.1	833.7	34.05	104.4	
	平均	(0.080)	(6.77)	(7.67)	(97.5)	(540)	(48.9)		(0.510)	(33.2)	(31.9)	(840.8)	(35.06)	(120.9)	
③ 動物	7	0.04	3.3	6.6	60.1	262	29.1		0.40	19.0	16.7	945.9	42.40	112.7	
	9	0.03	2.6	6.5	65.8	156	28.0		0.48	17.3	16.9	855.3	38.98	115.1	
	10	0.03	2.8	5.6	67.0	149	21.3		0.40	16.3	17.7	889.0	38.93	98.2	
	平均	(0.033)	(2.90)	(6.23)	(64.3)	(189)	(26.1)		(0.427)	(17.5)	(17.1)	(896.7)	(40.10)	(108.7)	
④ 真駒	7	0.02	8.1	7.6	53.7	228	27.1		0.53	58.4	48.0	449.3	34.05	119.1	
	9	0.06	8.2	7.2	41.2	419	39.3		0.40	44.6	24.6	487.0	32.41	106.9	
	10	0.05	4.2	9.2	134.9	304	27.5		0.69	48.3	30.5	488.6	32.86	138.5	
	平均	(0.043)	(6.83)	(8.00)	(76.6)	(317)	(31.3)		(0.540)	(50.4)	(34.4)	(475.0)	(33.11)	(121.5)	
⑤ 病院	7	0.06	5.8	7.8	36.9	490	58.8		0.54	43.2	22.9	446.6	30.60	165.7	
	9	0.10	9.8	6.7	61.2	524	53.1		0.63	56.5	27.4	424.9	31.62	97.8	
	10	0.12	9.1	5.9	72.9	701	57.9		0.80	57.9	25.2	448.4	30.23	134.9	
	平均	(0.093)	(8.23)	(6.80)	(57.0)	(572)	(56.6)		(0.657)	(52.5)	(25.2)	(440.1)	(30.82)	(132.8)	
⑥ 駅前	7	0.08	5.5	8.4	48.9	359	32.4		0.62	22.8	28.4	970.7	34.56	135.1	
	9	0.04	8.6	6.7	45.4	408	39.0		0.65	23.5	29.4	950.7	35.71	117.3	
	10	0.07	8.2	6.4	47.8	515	35.8		0.58	36.4	35.5	788.1	34.00	152.1	
	平均	(0.063)	(7.43)	(7.17)	(47.4)	(427)	(35.7)		(0.617)	(27.6)	(31.1)	(903.2)	(34.76)	(134.8)	
⑦ 南郷	7	0.04	4.2	10.4	52.1	431	40.5		0.59	63.5	26.5	592.6	32.75	130.3	
	9	0.03	7.3	10.3	72.2	493	41.4		0.61	34.1	17.8	602.5	33.04	122.6	
	10	0.07	8.3	7.8	49.9	391	39.7		0.72	74.4	30.5	541.4	34.27	151.5	
	平均	(0.047)	(6.60)	(9.50)	(58.1)	(438)	(40.5)		(0.640)	(57.3)	(24.9)	(578.8)	(33.35)	(134.8)	

においても回収率は良好であった。鉄については(標準液の場合)土壤濃度に換算して40,000ppmの濃度まで抽出可能であった。当試料(樹葉, 土壤)中の重金属の抽出については, ほぼ満足した結果が得られた。回収実験の結果の一部を表1と表2に示した。

3.2.1 分散分析法による樹葉及び土壤の地域差と採集月別差の有無

各地点の調査の分析値は表3に示した。分散分析は地点をA因子として7水準, 月別をB因子として3水準の繰返しなしの二元配置法(2因子とも母数模型)による。各金属についてのF検定の結果は表4と図3内に示したように, 樹葉ではA因子は全ての金属について有意となり, 地域差のあることが認められた。土壤ではA因子が有意となったのは鉛, マンガン, 鉄についてだけで, B因子については有意とならなかった。

3.2.2 Scheffe'の方法による地点間の類似性の検定

分散分析法のF検定は総括的な検定であるのでF値が有意となっても水準のどの部分に有意差があるのかわからない。即ち, このように, 各水準の平均値間の有意差検定を行う場合や, 又これらの平均値の中で近いもの同志をまとめて群分けし, それらの群間の有意差検定を行う場合にはScheffe'又はTukeyの方法がよく用いられる。本報では各地点の類似性, 関連性の検討にあるので, 類似な水準同志をまとめて群分けをし, 各群の平均値の差の検定を行うためScheffe'の方法を用いた。なお, 地点の群分けについてはクラスタ分析による方法を用いた。

Scheffe'の検定の手順はまず各金属について求めた分散分析の各水準の平均値 $\bar{X}_1, \bar{X}_2, \dots, \bar{X}_k$ について, これらの平均値間の対比 θ の推定値 $\hat{\theta}$ を

$$\hat{\theta} = C_1 \bar{X}_1 + C_2 \bar{X}_2 + \dots + C_k \bar{X}_k, \quad \left(\sum_{j=1}^k C_j = 0 \right)$$

とし, $\hat{\theta}$ の標準偏差 $\hat{D}(\hat{\theta})$ を

$$\hat{D}(\hat{\theta}) = \sqrt{\frac{k}{\sum_{i=1}^k C_i^2} V_E/n}$$

とすれば, (ただし, V_E/n はそれぞれの平均値の分散の推定値), Scheffe'のSは

$$S = \sqrt{(k-1) F_{\phi E}^{k-1}(\alpha)}, \quad (\alpha = \text{危険率})$$

であるから, これより $S \cdot \hat{D}(\hat{\theta})$ を計算し, $\hat{\theta}$ について

$$|\hat{\theta}| \geq S \cdot \hat{D}(\hat{\theta})$$

ならば有意差ありと判定する。

ゆえに, 分散分析表のA因子(地点)については $k=7, n=3, \phi E=12$ であるから, Scheffe'のSは

$$S = 4.24, \quad (\alpha = 0.5\%)$$

$$S = 5.38, \quad (\alpha = 0.1\%)$$

$\hat{\theta}$ および $\hat{D}(\hat{\theta})$ は2水準間の比較の場合, (\bar{X}_i, \bar{X}_j)では

$$\hat{\theta} = \bar{X}_i - \bar{X}_j, \quad \hat{D}(\hat{\theta}) = \sqrt{2 \times \frac{V_E}{3}}$$

となり, 2群間の比較の場合, ($\bar{X}_{i1}, \bar{X}_{i2}, \dots, \bar{X}_{i11}, (\bar{X}_{j1}, \bar{X}_{j2}, \dots, \bar{X}_{jm})$)では

$$\hat{\theta} = (\bar{X}_{i1} + \bar{X}_{i2} + \dots + \bar{X}_{i11}) \times \frac{1}{l} - (\bar{X}_{j1} + \bar{X}_{j2} + \dots + \bar{X}_{jm}) \times \frac{1}{m}$$

$$\hat{D}(\hat{\theta}) = \sqrt{\left(\frac{1}{l} + \frac{1}{m} \right) \times \frac{V_E}{3}}$$

となる。これより, $S \cdot \hat{D}(\hat{\theta})$ を求め, $\hat{\theta}$ と比較し検定を行った。

3.2.3 地点の2水準間の有意差検定と地点の群分け

地点の2水準間の検定結果及びそれを集合論的な見方で群分けしたものを表4に示した。

群分けの方法は各地点について相互に有意差が認められなかった地点を同じ円内に囲み, これを地点間に差のない均一集団(A)とする。次に他の

表4 Scheffe'の方法による地点の2水準間の
有意差検定と群分け(樹葉)

	Scheffe'の方法による地点間の検定		群分け	分散分析のF検定	
				地点 F _{12A} ⁶	月別 F _{12B} ²
カドミウム	地点の順序系列 平均値 地点間の差	$A_1 \geq A_5 > A_2 > A_6 > A_7 > A_4 > A_3$ 0.093 0.093 0.080 0.063 0.047 0.043 0.033 $S\hat{D}(\hat{\theta}) = 0.074 (\alpha = 0.05)$ 有意差なし		4.0*	1.1
鉛	地点の順序系列 平均値 地点間の差	$A_5 > A_6 > A_4 > A_2 > A_7 > A_1 > A_3$ 8.23 7.43 6.83 6.77 6.60 3.50 2.90 $S\hat{D}(\hat{\theta}) = 5.29 (\alpha = 0.05)$ $A_5 \text{と} A_3 \cdot \hat{\theta} = 8.23 - 2.90 = 5.33^*$ その他は有意差なし		5.3**	1.6
銅	地点の順序系列 平均値 地点間の差	$A_7 > A_1 > A_4 > A_2 > A_6 > A_5 > A_3$ 9.50 8.70 8.00 7.67 7.17 6.80 6.23 $S\hat{D}(\hat{\theta}) = 3.08 (\alpha = 0.05)$ $A_7 \text{と} A_3 \cdot \hat{\theta} = 9.50 - 6.23 = 3.27^*$ その他は有意差なし		4.8*	4.5*
亜鉛	地点の順序系列 平均値 地点間の差	$A_5 > A_2 > A_1 > A_7 > A_6 > A_4 > A_3$ 56.60 48.93 43.50 40.53 35.73 31.30 26.13 $S\hat{D}(\hat{\theta}) = 14.38 (\alpha = 0.05), S\hat{D}(\hat{\theta}) = 18.24 (\alpha = 0.01)$ $A_1 \text{と} A_3 \cdot \hat{\theta} = 43.50 - 26.13 = 17.37^*$ $A_2 \text{と} A_3 \cdot \hat{\theta} = 48.93 - 26.13 = 22.80^{**}$ $A_2 \text{と} A_4 \cdot \hat{\theta} = 48.93 - 31.30 = 17.63^*$ $A_3 \text{と} A_5 \cdot \hat{\theta} = 26.13 - 56.60 = 30.47^{**}$ $A_3 \text{と} A_7 \cdot \hat{\theta} = 26.13 - 40.53 = 14.40^*$ $A_4 \text{と} A_5 \cdot \hat{\theta} = 31.30 - 56.60 = 25.30^{**}$ $A_5 \text{と} A_6 \cdot \hat{\theta} = 56.60 - 35.73 = 20.87^{**}$ $A_5 \text{と} A_7 \cdot \hat{\theta} = 56.60 - 40.53 = 16.07^*$ その他は有意差なし		18.9***	0.2
マンガン	地点の順序系列 平均値 地点間の差	$A_1 > A_2 > A_4 > A_3 > A_7 > A_5 > A_6$ 292.33 97.47 76.60 64.30 58.07 57.00 47.37 $S\hat{D}(\hat{\theta}) = 113.51 (\alpha = 0.01)$ $A_1 \text{と} A_2 \cdot \hat{\theta} = 292.33 - 97.47 = 194.86^{**}$ $A_1 \text{と} A_3 \cdot \hat{\theta} = 292.33 - 64.30 = 228.03^{**}$ $A_1 \text{と} A_4 \cdot \hat{\theta} = 292.33 - 76.60 = 215.73^{**}$ $A_1 \text{と} A_5 \cdot \hat{\theta} = 292.33 - 57.00 = 235.33^{**}$ $A_1 \text{と} A_6 \cdot \hat{\theta} = 292.33 - 47.37 = 244.96^{**}$ $A_1 \text{と} A_7 \cdot \hat{\theta} = 292.33 - 58.07 = 234.26^{**}$ その他は有意差なし		33.8***	4.2*
鉄	地点の順序系列 平均値 地点間の差	$A_5 > A_2 > A_7 > A_6 > A_1 > A_4 > A_3$ 571.7 540.3 438.3 427.3 361.3 317.0 189.0 $S\hat{D}(\hat{\theta}) = 347.54 (\alpha = 0.01)$ $A_2 \text{と} A_3 \cdot \hat{\theta} = 540.3 - 189.0 = 351.3^{**}$ $A_5 \text{と} A_3 \cdot \hat{\theta} = 571.7 - 189.0 = 382.7^{**}$		8.3**	0.7

(有意水準5%*, 1%**)

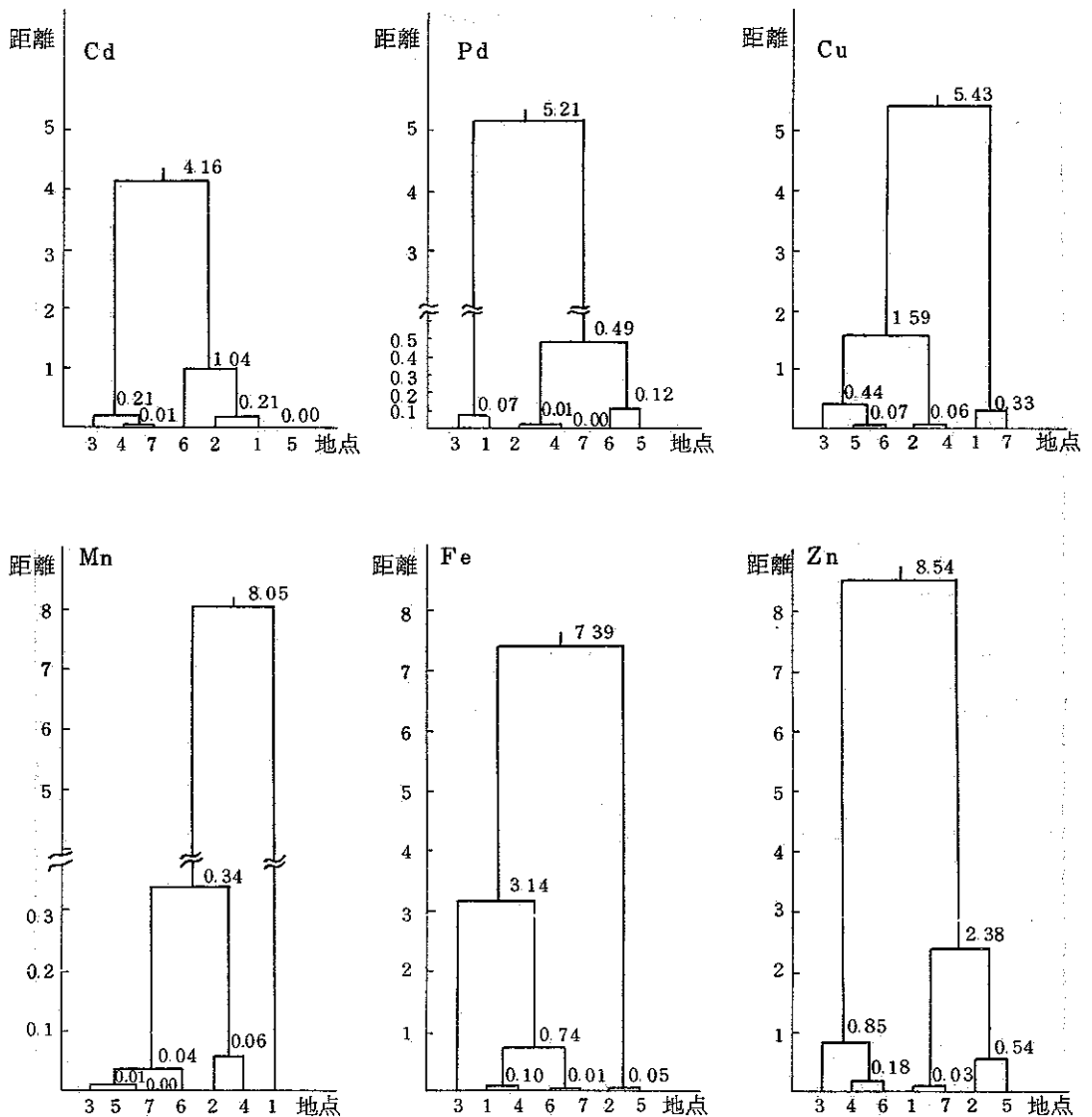


図2 金属ごと (P=1) の地点のクラスター分析の樹型図 (最長距離法)

集団(B)との関係については、(A)、(B)の重なり合う部分の地点は両集団に共通な均一集団(AB)とし、重ならない部分の地点の集団(A-AB)及び(B-AB)はその間に地点間の有意差が認められるものを表すとする。

これより、樹葉の場合はマンガンについて7地点が2群に分割された。その他の金属については

地点3, 5, 7について他の地点との間に有意差が認められる場合がみられたが、いずれもその他の地点との共通部分が多く、独立した群とはならなかった。なお、亜鉛については表4に示されるようにこの方法では完全に表わすことは出来なかった。ゆえに、この方法による地点の群分けについては満足な結果は得られなかった。

表5 金属ごと(P=1)の地点のクラスター分析とScheffe'の方法による群間の有意差検定(樹葉)

(群間差は有意差のあるもののみを示す)

群数	群分けと群間の有意差検定				群数	群分けと群間の有意差検定				
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄		D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	
カ ド	群分け	A ₁ A ₅	A ₂	A ₆	A ₇ A ₄ A ₃	群分け	A ₅ A ₂	A ₁ A ₇	A ₆ A ₄	A ₃
	平均値	0.093	0.080	0.063	0.041	平均値	52.8	42.0	33.5	26.1
	群間差	C ₁ とC ₄ : 0.093 - 0.041 = 0.052* > 0.048 SD($\hat{\theta}$)				群間差	D ₁ とD ₂ : 52.8 - 42.0 = 10.8* > 10.2 D ₁ とD ₃ : 52.8 - 33.5 = 19.3*** > 12.9 D ₁ とD ₄ : 52.8 - 26.1 = 26.7*** > 15.8 D ₂ とD ₄ : 42.0 - 26.1 = 15.9*** > 15.8			
ミ ウ ム	群分け	A ₁ A ₅ A ₂	A ₆	A ₇ A ₄ A ₃	群分け	A ₅ A ₂	A ₁ A ₇	A ₆ A ₄ A ₃		
	平均値	0.089	0.063	0.041	平均値	52.8	42.0	31.1		
	群間差	D ₁ とD ₃ : 0.089 - 0.041 = 0.048* > 0.043				群間差	F ₁ とF ₂ : 52.8 - 42.0 = 10.8* > 10.2 F ₁ とF ₃ : 52.8 - 31.1 = 21.7*** > 11.8 F ₂ とF ₃ : 42.0 - 31.1 = 10.9* > 9.3			
シ	群分け	A ₁ A ₅ A ₂ A ₆	A ₇ A ₄ A ₃		群分け	A ₅ A ₂ A ₁ A ₇	A ₆ A ₄ A ₃			
	平均値	0.082	0.041		平均値	47.4	31.1			
	群間差	E ₁ とE ₂ : 0.082 - 0.041 = 0.041* > 0.040				群間差	G ₁ とG ₂ : 47.4 - 31.1 = 16.1* > 9.9			
カ ガ シ	群分け	A ₅ A ₆	A ₄ A ₂ A ₇	A ₁ A ₃	群分け	A ₁ A ₂ A ₄	A ₃ A ₇ A ₅ A ₆			
	平均値	8.23	7.43	6.73	3.20	平均値	292.3	97.5	76.6	56.7
	群間差	C ₁ とC ₄ : 8.23 - 3.20 = 5.03* > 4.58 C ₂ とC ₄ : 7.43 - 3.20 = 3.52* > 3.41				群間差	C ₁ とC ₂ : 292.3 - 97.5 = 194.8*** > 113.5 C ₁ とC ₃ : 292.3 - 76.6 = 215.7*** > 113.5 C ₁ とC ₄ : 292.3 - 56.7 = 235.6*** > 89.7			
シ ガ シ	群分け	A ₅ A ₆	A ₄ A ₂ A ₇	A ₁ A ₃	群分け	A ₁ A ₂ A ₄	A ₃ A ₇ A ₅ A ₆			
	平均値	7.83	6.73	3.20	平均値	292.3	87.0	56.7		
	群間差	E ₁ とE ₃ : 7.83 - 3.20 = 4.63* > 3.74 E ₂ とE ₃ : 6.73 - 3.20 = 3.53* > 3.41				群間差	E ₁ とE ₂ : 292.3 - 87.0 = 205.3*** > 98.3 E ₁ とE ₃ : 292.3 - 56.7 = 235.6*** > 89.7			
シ	群分け	A ₅ A ₆ A ₄ A ₂ A ₇	A ₁ A ₃		群分け	A ₁ A ₂ A ₄ A ₃ A ₇ A ₅ A ₆				
	平均値	7.17	3.20		平均値	292.3	66.8			
	群間差	F ₁ とF ₂ : 7.17 - 3.20 = 3.97* > 3.97				群間差	F ₁ とF ₂ : 292.3 - 66.8 = 225.5*** > 86.7			
カ ガ シ	群分け	A ₇ A ₁	A ₄ A ₂	A ₆ A ₅ A ₃	群分け	A ₅ A ₂	A ₇ A ₆	A ₁ A ₄	A ₃	
	平均値	9.10	7.84	6.99	6.23	平均値	556	433	339	189
	群間差	D ₁ とD ₄ : 9.10 - 6.23 = 2.87* > 2.67				群間差	C ₁ とC ₃ : 556 - 339 = 217* > 194 C ₁ とC ₄ : 556 - 189 = 367*** > 301 C ₂ とC ₄ : 433 - 189 = 242* > 237			
カ ガ シ	群分け	A ₇ A ₁	A ₄ A ₂	A ₆ A ₅ A ₃	群分け	A ₅ A ₂	A ₇ A ₆ A ₁ A ₄	A ₃		
	平均値	9.10	7.84	6.73	平均値	556	386	189		
	群間差	F ₁ とF ₃ : 9.10 - 6.73 = 2.37* > 1.99				群間差	D ₁ とD ₂ : 556 - 386 = 170* > 167 D ₁ とD ₃ : 556 - 189 = 367*** > 301			
カ ガ シ	群分け	A ₇ A ₁	A ₄ A ₂ A ₅ A ₃		群分け	A ₅ A ₂	A ₇ A ₆ A ₁ A ₄ A ₃			
	平均値	9.10	7.17		平均値	556	346			
	群間差	H ₁ とH ₂ : 9.10 - 7.17 = 1.93* > 1.82				群間差	F ₁ とF ₂ : 556 - 347 = 209* > 206			

(有意水準5%*, 1%***)

(クラスター個数 $m=4, 3, 2$)

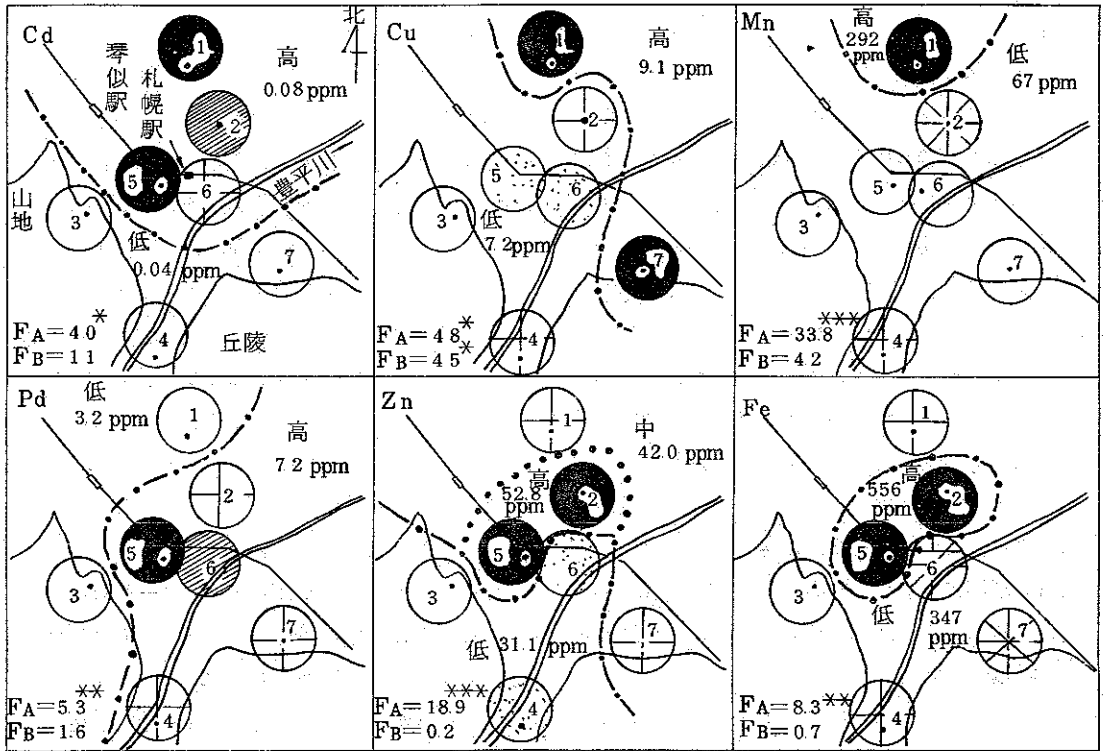


図3 金属ごと(P=1)の地点のクラスター分析(最長距離法)

3.2.4 クラスター分析による地点の群分け(最長距離法)

地点の群分けは最長距離法^{3), 4)}による階層的な手法によった。

① 個体(地点)の特性値: n個の個体の各々についてP種の特性が測られている場合, それらの個体の特性値を

$$(X_{\alpha i}), (\alpha=1, 2, \dots, n; i=1, 2, \dots, P)$$

で表すと, n個の個体は7個の地点を表し, P種の特性値は6種の金属の測定値(平均値)を表す。

② 個体間の距離: 標準ユークリッド距離を用いた。即ち, α 番目の個体と β 番目の個体との距離 $d_{\alpha\beta}$ は

$$d_{\alpha\beta}^2 = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^P (X_{\alpha i} - X_{\beta i})^2 / S_i^2$$

(S_i は標準偏差)

で与えられる。

③ クラスター間の距離: 最長距離を用いた。即ち, m個のクラスターを C_1, C_2, \dots, C_m で表せば, その中の C_f と C_g についてその間の距離 D_{fg} はそれぞれのクラスターに属する個体間の距離の内最大値をとる。

④ クラスター分析の手順: 階層的な手順によった。即ち, 始めに7個の個体(地点)を個体数1のクラスターとみなし, それらの間の距離を計算し, その中で最も近い2個のクラスターを選び, それらを融合して1個の新しいクラスター C_k を作る。次にこの C_k と残りのクラスターについて, 以下同様な手順をくりかえし, 7個の地点が2個のクラスターに群分けされるまで行った。7個の地点はこの手法により, クラスター内でのばらつきを出来るだけ小さく, クラスター間のばらつきを出来るだけ大きくなるように群分けされることになる。

3.2.5 地点の金属ごとのクラスター分析

樹葉について特性値の個数Pが1の場合のクラスター分析の結果を図2に示した。これより、クラスター個数mを4, 3及び2として地点の群分けと群間の有意差検定(Scheffe'の方法)を表5と図3に示した。クラスターの融合については群数mが4の場合は同一の円記号が同じ一つのクラスターに属することを表し、mが3では●●●, ⊕⊕⊕, ⊙⊙⊙の3群に統合され、mが2の場合は図内の線---で区画される2群となる。なお、クラスターの特性値の大きさの順は●●● > ⊕⊕⊕ > ⊙⊙⊙である。各金属について地点を2群に分けた場合、群間にすべて有意差が認められた。又、3群に分けた場合でも亜鉛については3群間に有意差が認められた(有意水準5%)。対照地点(№3)はどの群分けにおいても最低値の群に属していた。

次に各金属について群数mが2の場合の群分けの結果(群間に有意差を示すもの)をまとめると、

① カドミウム：市の中央とその北周辺部(№5, 6, 2, 1)は平均濃度0.08 ppmで南地域(№3, 4, 7)の0.04 ppmよりも高かった。

② 鉛：中央部を含む市街の大部分の地域(№2, 5, 6, 7, 4)は7.2 ppmで対照を含む北周辺部(№3, 1)の3.2 ppmよりも高かった。

③ 銅：北および南周辺部(№1, 7)が9.1 ppmで対照を含む他の大部分の地域(№3, 2, 5, 6, 4)の7.2 ppmよりも高かった。

④ 亜鉛：図3に点線で示したように3群間に有意差が認められた。中央部(№2, 5)が52.8 ppmと高く、北及び東周辺部(№1, 7)が42.0 ppmでそれに続き、対照を含む中央の一部と南周辺部(№3, 6, 4)が31.1 ppmと低かった。

⑤ マンガン：北周辺部(№1)は292 ppmで他の地域よりも非常に高かった。

⑥ 鉄：亜鉛と同様中央部(№2, 5)が566 ppmと高く、対照を含む他の地域(№3, 1, 6, 4,

7)は346 ppmであった。

3.2.6 市街地域の総合的な群分け

3.2.6.1 汚染率による地点のクラスター分析

個々の金属について地点を群分けした結果(図3)をさらに総合的に判定するために、各地点について汚染率なるものを求め、それらについてクラスター分析を行い(図4)、地点の群分けを行った(図5)。汚染率はクラスター個数mが4の場合に各金属について求めた4個の群の特性値(平均値)をその大きさの順に3, 2, 1, 0の整数値に変換し、各地点ごとに集計してその最大値(18 = 3 × 6)で割り、パーセントで表わしたものである(表6)。

図4より地点はほぼ3群に群分けされることが示された。即ち、図5よりクラスター個数mが2の場合、市街地域は図内の線---で非汚染地域(№3)と汚染地域(№1, 2, 4, 5, 6, 7)に大別されるが、mが3の場合はこの汚染地域はさらに線(-----)で示すように2群に分けられた。これより、67~72%の高度の汚染率を示した地域は市内の中央部とその北周部(№5, 2, 1)で、33%~44%の中度の汚染率を示した地域は中央の一部と南及び東周辺部(№6, 4, 7)であった。非汚染地域は対照地点(№3)となった。

3.2.6.2 6種の金属における地点のクラスター分析

特性値の個数Pが6、クラスターの個数mが4, 3及び2の場合のクラスター分析の結果を図4に示した。これより、地点はほぼ4群に分けられることがわかる。即ち、クラスター個数mが2の場合は市街地域は対照地点を含む市の中央の一部及び南部の地域I(№6, 3, 4, 7)と市の中央より北部の地域II(№2, 5, 1)の2群に分かれたが、mが3の場合は地域IIがさらに北周辺部IV'(№1)と中央部III'(№2, 5)に分けられた。mが4の場合は地域Iはさらに対照地域I'と中央の一部と南部の地域II'(№6, 7, 4)に分けられた。対

照地域 I' を低汚染地域とすれば、地域 II' 及び III' と地域 IV' は汚染の進んだ地域に相当するものと考えられる。地域 III' と地域 IV' との差については地点 6 のマンガンの異常に高い値によるものと推定される。

次に汚染率による群分けと比較すると全般的にはほぼ類似した結果を示したが、部分的には違いがみとめられる。即ち、図 5 で地点 6 が独立の群となっているのに対し、汚染率による場合は高汚染地域の中に含まれ独立の群ではない。これは 6 種の金属における分析 (P=6) の場合は各金属の地点間のユークリッド距離を累計したものに對

してクラスター分析を行ったため、地点 6 のマンガンの影響が大きく表れたものと考えられる。これに対し汚染率による場合は群の特性値が整数値に変換されるため、マンガンの影響が小さくなったものと考えられる。

3.3 ばいじん及び土壌中の金属の葉中の金属に対する影響

3.3.1 ばいじん中の金属の影響

葉面上のばいじんの金属量を未洗葉と洗葉の分

表 6 樹葉についての地点のクラスター分析と汚染率

	金属ごとのクラスター分析 (m=4) と群の特性値の変換値						汚染率 %
	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe	
1.麻生	●	○	●	⊕	●	⊕	12 66.7
2.東 8	●	⊕	⊕	●	⊕	●	13 72.2
3.動物	○	○	○	○	○	○	0 0
4.真駒	○	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	6 33.3
5.市病	●	●	⊕	●	○	●	13 72.2
6.駅前	⊕	●	⊕	⊕	○	⊕	7 38.9
7.南郷	○	⊕	●	⊕	○	⊕	8 44.4

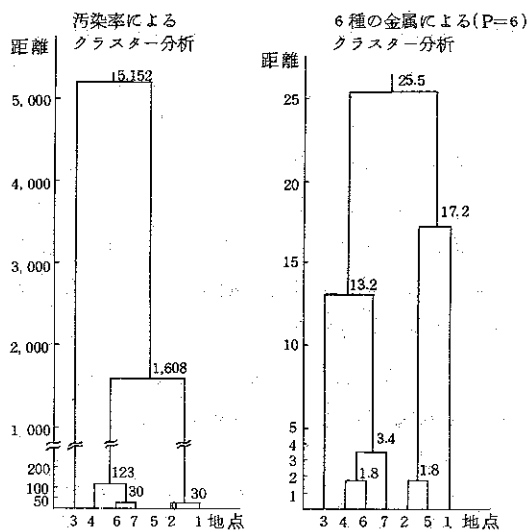


図 4 総合的な汚染状況のためのクラスター分析の樹型図 (最長距離法)

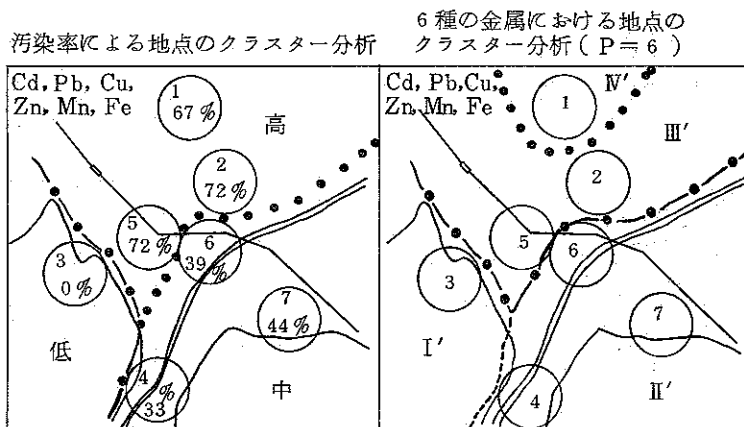


図 5 総合的な汚染状況のためのクラスター分析

析値の差で示されるとして(表3, 7), 洗浄処理の有無, 地点(麻1~3), 及び月別(3ヶ月)の3因子共母数模型の三元配置の分散分析を行ったところ, 洗浄処理の有無による違いが鉄についてのみ有意となり, ばいじん中の鉄の存在が認められた。しかしばいじん中の鉄と葉中の金属との相関係数(n=9)は0.582(Fe), 0.420(Cu), 0.596(Pb), 0.298(Mn), 0.218(Cd)となったが有意とならず(有意水準5%), 鉄の影響は認められなかった。

3.3.2 土壌中の金属の影響

土壌中の金属量と葉中の金属量との相関係数を表8に示した。これより土壌中の鉄と葉中の金属との間に-0.661(Fe), -0.617(Pb), -0.610(Zn)の相関があり, いづれも高度に有意となった。即ち, 土壌中の鉄分の多いところでは葉中の鉄, 鉛, 亜鉛が減少していることを意味している。次に個々の金属についてはなく, 6種の金属を考慮に入れた場合の土壌と樹葉との相関関係を検討するために正準相関分析^{3), 4), 5)}を行った。

これは土壌の特性値の基準変量(X₁, X₂, ..., X₆)と樹葉の特性値の予測変量(X₇, X₈, ..., X₁₂)と

表7 調査3地点の樹葉(未洗浄)の月別の重金属分析値 (ppm)

地点	月	樹葉(未洗浄)					
		Cd	Pb	Cu	Mn	Fe	Zn
①麻生	7	0.08	2.7	10.3	226	545	42.9
	9	0.06	3.0	8.5	286	404	42.6
	10	0.10	3.9	8.0	346	431	45.9
	平均	(0.080)	(3.20)	(8.93)	(286)	(460)	(43.8)
②東8	7	0.06	4.4	9.6	72	693	45.7
	9	0.09	7.9	7.1	119	696	51.3
	10	0.10	8.3	8.0	105	732	53.6
	平均	(0.083)	(6.87)	(8.23)	(98.7)	(707)	(50.2)
③動物	7	0.04	2.7	6.6	60	417	29.6
	9	0.03	* 2.6	7.0	71	244	30.3
	10	0.03	2.3	6.0	62	181	22.3
	平均	(0.033)	(2.53)	(6.53)	(64.3)	(281)	(27.4)

* 欠測のため, 三元配置の分散分析表から推定した。

表8 土壌の重金属および樹葉の重金属の間の相関係数 (n=21)

	(Cd)	(Pb)	(Cu)	(Mn)	(Fe)	(Zn)	(Cd)	(Pb)	(Cu)	(Mn)	(Fe)	(Zn)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
基準変量(土壌)	(Cd)	1.0000										
	(Pb)	0.3608	1.0000									
	(Cu)	0.2812	0.3683	1.0000								
	(Mn)	-0.3076	*** -0.7596	-0.1989	1.0000							
	(Fe)	* -0.5184	-0.4278	-0.3131	*** 0.6968	1.0000						
	(Zn)	0.2149	0.3619	0.1326	-0.2397	-0.2678	1.0000					
予測変量(樹葉)	(Cd)	0.2157	-0.2852	0.0622	-0.1809	-0.3725	0.3335	1.0000				
	(Pb)	* 0.4905	0.1466	* 0.4618	-0.2963	** -0.6165	-0.1663	0.2401	1.0000			
	(Cu)	0.0747	0.2522	0.0395	-0.2303	-0.2825	0.4176	-0.0053	0.2191	1.0000		
	(Mn)	-0.2049	* 0.4552	-0.0297	-0.1436	0.1718	0.3769	0.3918	* -0.4747	0.2437	1.0000	
	(Fe)	* 0.4352	0.1717	0.1545	-0.2229	** -0.6609	0.1762	** 0.6495	** 0.6522	0.0599	-0.1016	1.0000
	(Zn)	0.2392	0.3242	0.0139	-0.3669	** -0.6099	0.2626	*** 0.6751	* 0.4417	0.0674	0.1223	*** 0.8474

(有意水準(φ=19), 5%*, 1%**, 0.1%***)

表 9 土壌と樹葉の間の正準相関分析

		k	1	2	3	4	5	6	計 (二乗和)	
第 k 正準相関 ($r_{[k]}$)			0.8540	0.7914	0.6973	0.4245	0.2476	0.0086	2.0835	
基準 変 量 (土 壌)	構 造 a_{ki}	(Cd) a_{k1}	-0.6254	-0.0698	0.1021	0.3749	0.0370	0.6721	1.0000	
		(Pb) a_{k2}	-0.1273	0.5958	0.7122	0.1016	-0.0922	0.3204	1.0000	
		(Cu) a_{k3}	-0.3917	-0.1577	0.6952	0.4127	0.2651	-0.3129	1.0000	
		(Mn) a_{k4}	0.3300	-0.4302	-0.5741	0.4681	-0.1667	-0.3600	1.0000	
		(Fe) a_{k5}	0.8785	-0.3487	-0.1626	0.2340	-0.1328	-0.0886	1.0000	
		(Zn) a_{k6}	-0.0414	0.6628	-0.0795	0.3556	0.6400	0.1286	1.0001	
	寄与率 ($\sum_1^6 a_{ki}^2 / 6$)			0.2405	0.1885	0.2272	0.1202	0.0892	0.1344	1.0000
	標 準 重 み w_{ki}	(Cd) w_{k1}	-0.2134	-0.5566	-0.0686	0.3864	0.1347	1.0190		
		(Pb) w_{k2}	0.0688	1.0665	0.3256	0.6900	-1.4063	-0.1821		
		(Cu) w_{k3}	-0.1199	-0.5389	0.6681	0.2674	0.5752	-0.4499		
		(Mn) w_{k4}	-0.4404	0.7169	-0.6509	1.1915	-1.3477	-0.8269		
		(Fe) w_{k5}	1.1173	-0.7303	0.5273	0.0604	0.6976	0.8115		
		(Zn) w_{k6}	0.1891	0.4442	-0.2860	0.2891	0.9075	0.0543		
予 測 変 量 (樹 葉)	構 造 a_{kj}	(Cd) a_{k7}	-0.3599	0.5573	-0.0781	0.3655	-0.2005	0.6138	0.9967	
		(Pb) a_{k8}	-0.8662	-0.2547	0.3413	-0.0569	-0.2266	0.1170	0.9999	
		(Cu) a_{k9}	-0.1623	0.5469	-0.0217	0.1006	0.6882	-0.4348	0.9987	
		(Mn) a_{k10}	0.4743	0.7007	0.3136	0.4127	-0.1189	0.0353	1.0000	
		(Fe) a_{k11}	-0.8273	0.3269	-0.1786	0.1729	-0.3825	0.0256	1.0000	
		(Zn) a_{k12}	-0.5862	0.6370	-0.0852	-0.1843	-0.4378	0.1327	0.9999	
	寄与率 ($\sum_7^{12} a_{kj}^2 / 6$)			0.3598	0.2797	0.0434	0.0635	0.1529	0.0998	0.9992
	標 準 重 み w_{kj}	(Cd) w_{k7}	-0.1519	0.1182	-0.2561	0.2621	0.7674	1.4813		
		(Pb) w_{k8}	-0.5320	-0.2060	1.4906	-0.1211	0.2384	0.2127		
		(Cu) w_{k9}	-0.3388	0.3866	0.1207	-0.0651	0.9656	-0.1792		
		(Mn) w_{k10}	0.3204	0.3178	0.9551	0.6641	-0.6053	-0.5670		
		(Fe) w_{k11}	-0.3698	-0.3570	-1.0822	1.6987	-0.9366	-1.3354		
		(Zn) w_{k12}	0.0484	0.8858	0.2213	-1.8240	-0.2585	0.2518		

(固有値等の計算は反復法による)

X_{12}) から次式のような基準合成変量 u_k と予測合成変量 u_{k12} にまとめてから両合成変量の間の相関係数 (第 k 正準相関係数 r_k) が最大となるように基準変量と予測変量の2組の重み (w_{ki} , w_{kj}) を定めようとするものである。

$$u_k = w_{k1} X_1 + w_{k2} X_2 + \dots + w_{k6} X_6 \quad (\text{土壌})$$

$$v_k = w_{k7} X_7 + w_{k8} X_8 + \dots + w_{k12} X_{12} \quad (\text{樹葉})$$

($k = 1, 2, \dots, 6$)

なお、一つの合成変量とそれを構成している k 個の変量との相関係数はその合成変量の構造と言われる⁵⁾。

正準相関分析の結果を表 9 に示した。これより、第 1 正準相関の場合は土壌の基準合成変量 u_1 の構造 a_{1j} の内、高い値を示したのは鉄の 0.879 で、樹葉の予測合成変量 v_1 の構造 a_{1j} で高い値となったのは鉄の -0.827 と鉛の -0.866 であった。これは前述の土壌の鉄と樹葉の鉄、鉛及び亜鉛との単相関関係とはほぼ類似の結果であったが、これらの相関係数に対して第 1 正準相関係数 $r_{[1]}$ は 0.854 と高い値が得られた。しかしこの値については全ての正準相関 ($r_{[1]} \sim r_{[6]}$) がゼロである仮説の検定 (χ^2 -分布検定)^{3), 4)} では $\chi^2_1 = 43.46$ (自由度 36) で有意とならず (有意水準 5%), 仮説は保留され、土壌と葉中に対する金属の影響については有意な結果は得られなかった。この点については今後十分検討するつもりである。

4. まとめ

① 札幌市の中央部の 3 地点、比較的交通量の多い周辺部 3 地点、対照 1 地点の 7 地点について採集した街路樹 (ニセアカシア) の樹葉とその附近の土壌について王水・過塩素酸灰化法-DDTC・クロロホルム抽出-原子吸光光度法により 6 種の金属 (Cd, Pb, Cu, Mn, Fe, Zn) を定量した。

② 7 地点の樹葉の分析値について、二元配置分散分析の結果より、全ての金属について地点間

に有意差のあることが示された。これより、各地点の 2 水準間の有意差検定 (Scheffe' の方法) を行い、地点間の有意差の関係を集合論的な見方であらえ地点の群分けを試みた。その結果マンガンについてのみ 2 群に分けることが出来た。

③ 分散分析の結果より各地点 (水準) の値についてクラスター分析 (最長距離法) による群分けを行った。各金属ごとに群分けされた群について群間の有意差を Scheffe' の方法によって検定した。これより有意となった群分けはカドミウム、鉛、銅、マンガンについて 2 群で、亜鉛、鉄については 3 群であった。

④ 市街地域の総合的な群分けについては汚染率によるクラスター分析と 6 種の金属におけるクラスター分析を行った。これより、市街地域はその対照地点を低汚染地域として、市の中央の一部と東及び南周辺部を中度汚染地域、市の中央と北周辺部を高度汚染地域に分けることが出来た。

⑤ 葉面上のばいじん中の重金属については未洗葉と洗葉の分析値から三元配置の分散分析法により鉄の存在がみとめられたが、葉 (洗浄) 中の重金属との相関は有意とならず、ばいじんととの関係はみとめられなかった。

⑥ 土壌中の重金属と葉中の重金属との相関関係より土壌中の鉄分の多いところでは葉中の鉄、鉛、亜鉛が減少していることが示されたが、6 種の金属を考慮に入れた正準相関分析の結果からは有意な関係は得られなかった。

本報は財団法人・大同生命厚生事業団の第 3 回 (昭和 51 年度) 医学研究助成によって発表した報告集の中の "大気汚染 (特に重金属汚染) による市内街路樹の影響調査" の内容を詳述したものである。

文 献

- 1) 環境庁: 土壌汚染防止担当者研修テキスト, 土壌および作物体中の重金属の分析法, 環境庁,

昭和47年度

- 2) 品質管理誌編集委員会編：新しい統計手法集
〔A編〕，13，日科技連，東京（1968）
- 3) 奥野忠一他：多変量解析法，373，日科技連，
東京（1972）
- 4) 奥野忠一他：統多変量解析法，207，日科技
連，東京（1976）
- 5) 芝祐順：行動科学による相関分析法，東京大
学出版会，東京（1972）