

COD自動計測器換算式の検証方法の検討

Investigation on Inspected Method of Correction Factor for COD Auto Analyzer

西原 幸一 藤田 淳二 三好 健治
 Kouichi NISHIHARA Junji FUJITA Kenji MIYOSHI

事業場排水のCOD汚濁負荷量を把握するために、CODをUV計やCOD計等の自動計測器を用いて測定している。自動計測器の読み取り値からCODを算出するには、換算式を作り用いている。換算式の妥当性の検証方法(A法:換算式と回帰式の等分散と差の検定, B法:換算式値の±30%に対するデータのかいり, C法:換算式値の95%信頼区間に対するデータのかいり)を検討した結果、いずれの方法も多少の問題点はあるが、COD汚濁負荷量を正しく算出するための検証法は、B法が最適であることが判った。

はじめに

昭和56年7月より、水質総量規制監視事業で、総量規制基準の監視と、この負荷量を自動測定している自動計測器の換算式の妥当性を検証してきた。昭和59年3月までに47事業場に於いて実施した。JIS法でCODを分析していた1事業場を除く46事業場では、自動計測器(UV計・COD計・TOC計)により測定を行っていた。自動計測器は、その読み取り値から、換算式を用いてCODを算出しており、より正しいCODを求めるためには、換算式の妥当性の検証が重要である。換算式を3方法で検証し、検証が可能な43事業場の資料をもとにどの検証方法が最適かについて検討した結果について報告する。

検討方法

1. 資料の作成

1) 調査期間

昭和56年7月~昭和59年3月に調査・検証したものを、取りまとめ資料とした。

2) 資料数 43

3) 調査方法

ア) COD値測定(1時間毎24検体通日採水)

イ) 自動計測器の読み取り値調査

ウ) 使用中の換算式及び換算式を作成したデータの調査

エ) 相関関係等の調査(上記ア)イ)より)

○有意性の検定(危険率5%)

○変動係数の検討(15%以上か否か)

4) 検証方法

上記の調査結果をもとに、3方法を用いて換算式を検証した。

○A法²⁾ 換算式と回帰式の分散Vの等分散検定(危険率2.5%)及び切片a、回帰係数bの差の検定(危険率5%)

○B法³⁾ 換算式値の±30%の範囲内に、調査データの95%以上が入るかの検証

○C法⁴⁾ 換算式値の、95%信頼区間内に、調査データの95%以上が入るかの検証

2. 検討方法

1) 資料を相関性と変動係数の値により表1のごとく分類し、L、M、Nグループとした。

表1 相関性と変動係数による分類

変動係数	相関性	有	無
15%以上	L		M
15%未満			N

2) 各グループについて、A、B、C法を用いて判定しこの結果をもとに総合的に検討した。

検討結果及び考察

1. 相関性について

データ中より、相関性があるLグループは27例(63%)、又相関性が有ると言えないものは、16例(37%)であった。この16例中、変動係数が十分であるか否かを、変動係

表2 相関性と変動係数による資料の分類

変動係数	相関性	有	無
15%以上		Lグループ 27例 U V計20例 COD計7例 資料番号-No. 3・5・7・8・9 No. 11・12・13・16・17 No. 18・19・20・21・25 No. 26・29・31・32・33 No. 34・35・37・40・42	Mグループ 4例 U V計3例 COD計1例 資料番号-No. 15・36・38・39
		1.5%未満	Nグループ 12例 U V計9例 COD計3例 資料番号-No. 1・4・6・10・14 No. 22・23・28・30・41 No. 43・46

数15%を用いて分け、Mグループとして4例、Nグループとして12例に分類し、その結果を表2に示した。Nグループは、変動係数が小さく団子状となったもので、相関性が認められなくても止むをえないものも多い。Mグループについては、自動計測器の保守管理面か、又は機種を選定(測定原理)に問題があるものと考えられる。これらのことより、Mグループの4例については、換算式の検証方法の検討に用いるのは不適当であるので、このグループを除いた39例について検討を加えた。

2. 換算式の検証方法の検討

Lグループ及びNグループの換算式の検証結果を表3及び表4に示した。このように検証方法の違いによってかなり異なった結果が出る事がわかった。そこでCOD汚濁負荷量をより正しく算出するための換算式の検証であるという目的を考えながら、良好となったものについては、良好として問題はないか、また不良となったもの

については、不良として問題はないか、負荷量の誤差(表5)を参考に、個々の資料について検討した。なお、NグループのA法による検証は不都合であるので、B法とC法について検討した。

1) Lグループの資料について

ア) Aの検証方法

良好1例、不良18例であった。ただ1例良好となったNo.3の資料は、図1のようになっていた。差の検定で、 α もも範囲内ではあるが、一方側(両方とも今回が小さい)となっていた。そのために、負荷量は35%も多く算出されることになり、良好とするのは問題があると考えられる。

つぎに、不良となった18例について、どの検定で不良となったかを表6にまとめた。等分散検定で良好であった3例では、No.25は換算式 $y = 0.64x + 1.00$ 、今回の回帰式 $y = 2.15x + 2.26$ であり、明らかに異なっており、不良として問題はない。しかしNo.7とNo.44は、図2及び

表3 Lグループの27例についての換算式の検証結果

判定 検証方法	良 好	不 良	不明 (換算式を作成したデータ不明)
A	1例 資料番号-No.3	18例 資料番号-No.7・8・9・11 No.12・16・18・20 No.21・25・26・32 No.34・35・40・42 No.44・47	8例 資料番号-No.5・13・17・19 No.29・31・33・37
B	10例 資料番号-No.5・8・9・17 No.19・21・29・31 No.37・44	17例 資料番号-No.3・7・11・12 No.13・16・18・20 No.25・26・32・33 No.34・35・40・42 No.47	
C	2例 資料番号-No.21・34	17例 資料番号-No.3・7・8・9 No.11・12・16・18 No.20・25・26・32 No.35・40・42・44 No.47	8例 資料番号-No.5・13・17・19 No.29・31・33・37

表4 Nグループの12例についての換算式の検証結果

判定 検証方法	良	好	不	良	不明(元データ不明による)
B	5例 資料番号-No.4・10・22・28 No.30		7例 資料番号-No.1・6・14・23 No.41・43・46		
C	5例 資料番号-No.1・22・28・30 No.41		6例 資料番号-No.4・6・10・23 No.43・46		1例 資料番号-No.14

表5 負荷量の誤差百分率(すべての資料) (計算式 $\frac{\text{自動測定値}-\text{実測値}}{\text{実測値}} \times 100$)

資料	誤差百分率	分類	判定 A B C	資料	誤差百分率	分類	判定 A B C	資料	誤差百分率	分類	判定 A B C	資料	誤差百分率	分類	判定 A B C
No.1	+35%	N	○×	No.13	-50%	L	×	No.25	-65%	L	×××	No.37	-0%	L	○
No.3	+35%	L	○××	No.14	-23%	N	×	No.26	+35%	L	×××	No.38	-8%	M	××
No.4	-16%	N	○×	No.15	-64%	M	×	No.28	+2%	N	○○	No.39	-100%	M	×
No.5	+10%	L	○	No.16	-45%	L	××	No.29	+8%	L	○	No.40	-38%	L	××
No.6	-28%	N	××	No.17	-5%	L	○	No.30	-5%	N	○○	No.41	-13%	N	×○
No.7	-15%	L	××	No.18	-16%	L	××	No.31	+13%	L	○	No.42	-72%	L	××
No.8	-16%	L	×○×	No.19	+15%	L	○	No.32	+10%	L	××	No.43	-39%	N	×
No.9	+5%	L	×○×	No.20	+56%	L	××	No.33	-50%	L	×	No.44	-15%	L	×○×
No.10	-2%	N	○×	No.21	+16%	L	×○○	No.34	-47%	L	××	No.46	-71%	N	×
No.11	-52%	L	××	No.22	-7%	N	○○	No.35	-57%	L	××	No.47	-60%	L	××
No.12	+346%	L	××	No.23	+113%	N	×	No.36	+104%	M	×				

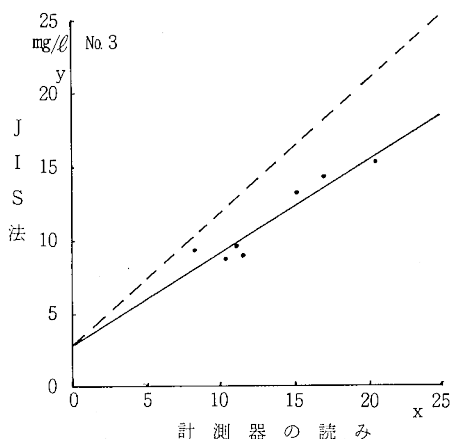


図1 No.3の散布図

破線…使用中の換算式

$$y = 0.87x + 3.15$$

実線…今回の回帰式

$$y = 0.62x + 2.86$$

$$r = 0.95$$

等分散検定 $2.79 < 5.41$ 良

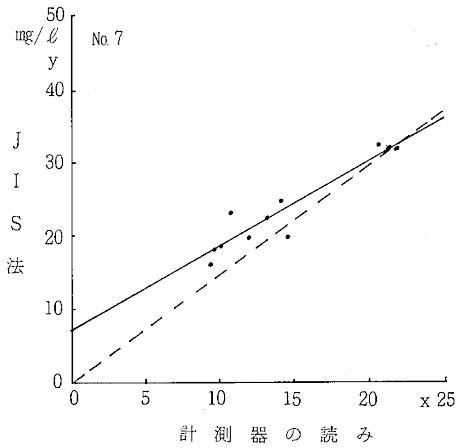
差の検定 $a \ 0.12 < 2.11$ 良

$b \ 1.75 < 2.11$ 良

図3のとおりで、差は少なく負荷量の誤差は両方とも-15%で大きくはない。この両者は、判定がむづかしい程度の誤差である。等分散検定で不良となった15例では、 a と b とも良好であったNo.9(図4・誤差+5%)やNo.21(図5・誤差+16%)、 a 不良で b 良好となっていた

表6 Aの検証方法で不良となった資料の検定内容

等分散検定 差の検定	良	好	不	良
a 良好 b 良好			6例 資料番号-No.9・11・21・26・34・40	
a 良好 b 不良	0例		4例 資料番号-No.12・16・42・47	
a 不良 b 良好	2例 資料番号-No.7・44		3例 資料番号-No.8・20・35	
a 不良 b 不良	1例 資料番号-No.25		2例 資料番号-No.18・32	



破線…使用中の換算式

$$y = 1.48x - 0.38$$

実線…今回の回帰式

$$y = 1.16x + 7.08$$

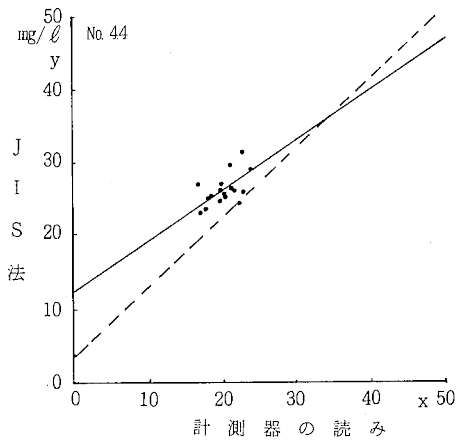
$$r = 0.94$$

等分散検定 $1.17 < 2.93$ 良

差の検定 $\alpha 2.60 > 2.05$ 否

$\beta 1.95 < 2.05$ 良

図2 No 7の散布図



破線…使用中の換算式

$$y = 0.97x + 3.3$$

実線…今回の回帰式

$$y = 0.70x + 12.4$$

$$r = 0.64$$

等分散検定 $1.14 < 2.55$ 良

差の検定 $\alpha 2.48 > 2.02$ 否

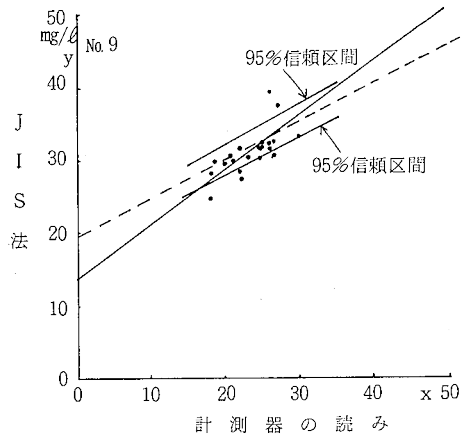
$\beta 1.45 < 2.02$ 良

図3 No 44の散布図

No 8 (図6・誤差-16%)のように、良く合ったものや判定がむつかしい程度の誤差のものもある。また α と β 両方とも不良となったNo18とNo32も誤差はそれぞれ-16と+10%で少ない。No32(図7)は判定しにくい程度の誤差であるが、No18(図8)は誤差は大きくないものの、 α と β はまったく異なっており、不良として問題はないと考えられる。その他のものは不良の判定で問題はないと考えられる。

そこでLグループの資料のA法の検証結果についてまとめると、良好となった1例は、良好と判定するには誤差が大きすぎ、不良となったもののうち6例は比較的誤差が少なく、この7例の判定は、問題がある。他の12例は、不良との判定で問題はないと考えられる。

以上のように、この方法はこのままでは負荷量を正しく把握するための、換算式の検証には使いにくい。換算式の前データと異なったり、 α や β が異なっても、使用される部分で良く合っていれば問題は少ない。そこでこ



破線…使用中の換算式

$$y = 0.53x + 19.5$$

実線…今回の回帰式

$$y = 0.75x + 13.6$$

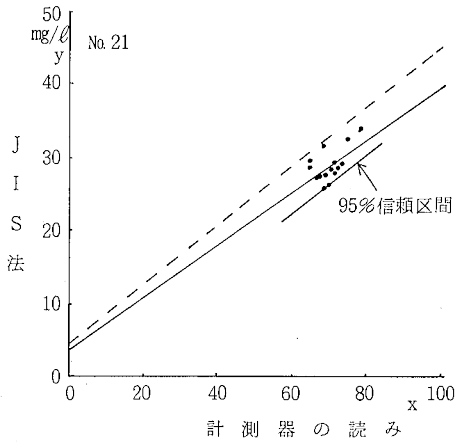
$$r = 0.72$$

等分散検定 $5.56 > 2.39$ 否

差の検定 $\alpha 1.51 < 2.02$ 良

$\beta 1.39 < 2.02$ 良

図4 No 9の散布図



破線…使用中の換算式

$$y = 0.40x + 4.74$$

実線…今回の回帰式

$$y = 0.36x + 3.55$$

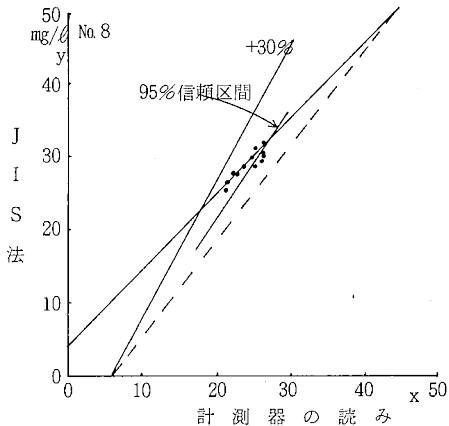
$$r = 0.61$$

等分散検定 3.72 > 2.22 否

差の検定 a 0.10 < 2.00 良

b 0.26 < 2.00 良

図5 No.21の散布図



破線…使用中の換算式

$$y = 1.29x - 7.61$$

実線…今回の回帰式

$$y = 1.03x + 4.24$$

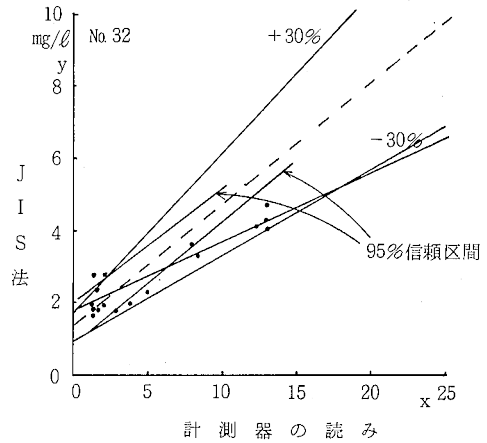
$$r = 0.93$$

等分散検定 3.98 > 2.38 否

差の検定 a 2.88 > 2.02 否

b 1.42 < 2.02 良

図6 No.8の散布図



破線…使用中の換算式

$$y = 0.33x + 1.4$$

実線…今回の回帰式

$$y = 0.19x + 1.8$$

$$r = 0.91$$

等分散検定 3.79 > 2.36 否

差の検定 a 2.05 > 2.02 否

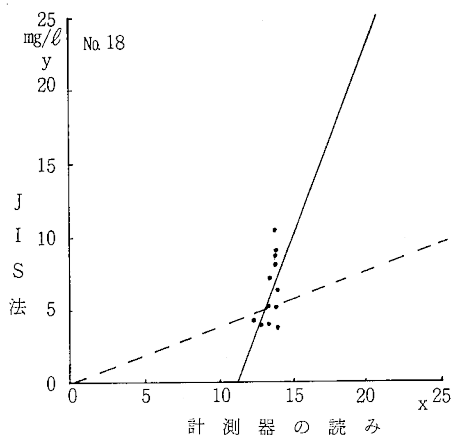
b 5.18 > 2.02 否

図7 No.32の散布図

の方法を使うとすれば、等分散の検定による良否判定をせずに、 a と b をセットにして判定するような方法が必要であると考えられる。

1) Bの検証方法

良例10例,不良17例であった。換算式の±30%で判定しているので、良好であれば負荷量の誤差は少ないと考えられる。しかしすべてのデータが一方側の30%範囲の境界付近に集まっているような場合は、問題がないことはない。例えばNo.8(図6)の場合は、すべての点が+30%の範囲に入っている。しかし負荷量の誤差は-16%であり、少なくはない。もうひとつの問題点は、CODの低いもの(良好な排水)程、±30%の範囲は狭く判定がきびしくなることである。例えばNo.32(図7)では、24点中4点がCODの低い所で、低めに算出される側にはずれている。この4点のCODの誤差は1mg/l程度と小さい。そして負荷量の誤差は逆に+10%となっている。



破線…使用中の換算式

$$y = 0.38x$$

実線…今回の回帰式

$$y = 2.62x - 29.5$$

$$r = 0.71$$

等分散検定 27.13 > 2.48 否

差の検定 a 5.19 > 2.02 否

b 5.22 > 2.02 否

図8 No.18の散布図

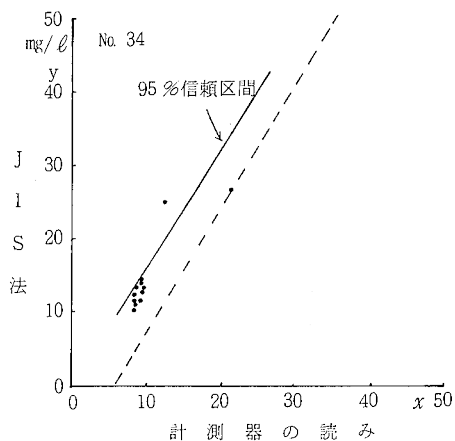
このように多少問題があるものもあるが、多くの場合よく検証できていると考えられる。

ウ) Cの検証方法

良好2例、不良17例であった。良好となったNo.21は図5のとおりで問題はないと考えられる。しかしNo.34は図9のようになっており、信頼区間が少し広すぎると考えられる。負荷量の誤差は-47%で、良好とするには問題があると考えられる。

つぎに不良となった17例では、No.9(図4)やNo.32(図7)のように、信頼区間の幅が狭いため不良となったと考えられるものがある。またNo.7(図2)・No.8(図6)・No.44(図3)も不良となっているが、誤差は少ない。他の不良となった12例は、この判定で良いと考えられる。

この方法の問題点は、換算式の前データによって、信頼区間の幅が変化することである。これは使用している換算式固有の信頼区間であるので、換算式の妥当性を検証するには適しているとも考えられるが、負荷量を正しく把握するために検証するという目的を考慮すると、良否の幅が変わるのは不都合であると考えられる。



破線…使用中の換算式

$$y = 1.66x - 9.3$$

図9 No.34の散布図

2) Nグループの資料について

ア) Bの検証方法

良好5例、不良7例であった。良好となった5例は、すべて問題ないと考えられる。不良となった7例のうち6例は問題ないと考えられ、No.41(図10)の1例のみがどちらとも言えない程度である。

そこでこの12例については、Bの検証方法は問題がないと考えられる。

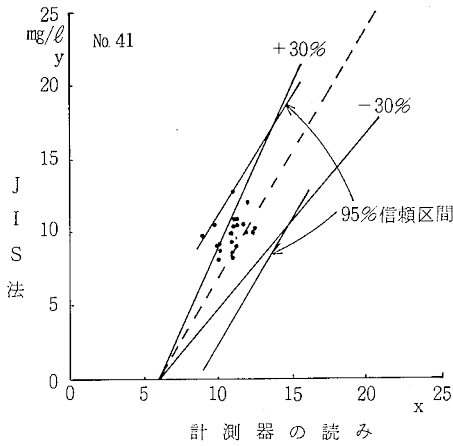
イ) Cの検証方法

良好5例、不良6例であった。良好となった5例のうち、No.1(図11)は良好とするには問題がある。No.41(図10)はどちらとも言えない程度であるが、他の3例は問題ない。つぎに不良となった6例では、No.4(図12)とNo.10(図13)を不良とするには、多少問題があると考えられる。他の4例は問題ないと考えられる。これは前にも述べたように、信頼限界の幅が変化することに問題があると考えられる。

3. 各検証方法の検討についてのまとめ

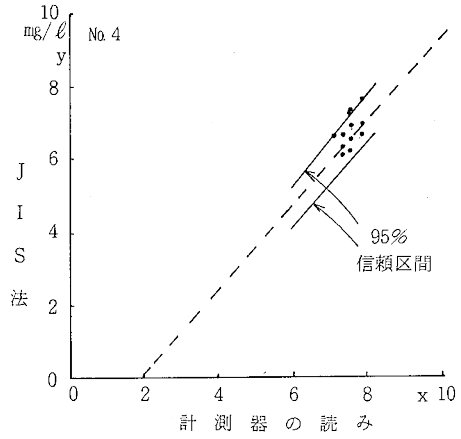
このように3方法で検証を行い、より正しいCOD汚濁負荷量を算出するための、換算式の検証方法の適否の検討を行ってきた。

A法では、良好な回帰式ができることが必要である。また分散Vの等分散検定で有意差がないことが必要である。Nグループのように、変動係数が小さく団子状になるのは、排水の水質が安定しているためであり、水処理



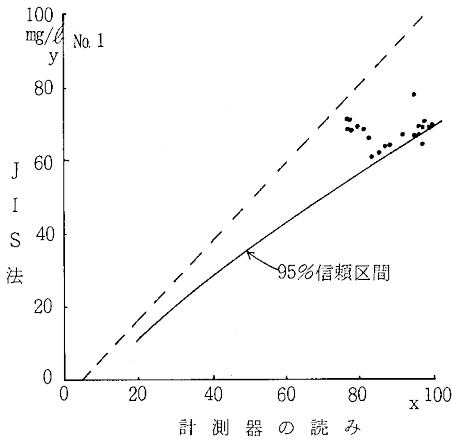
破線…使用中の換算式
 $y = 1.69x - 10.0$

図10 No.41の散布図



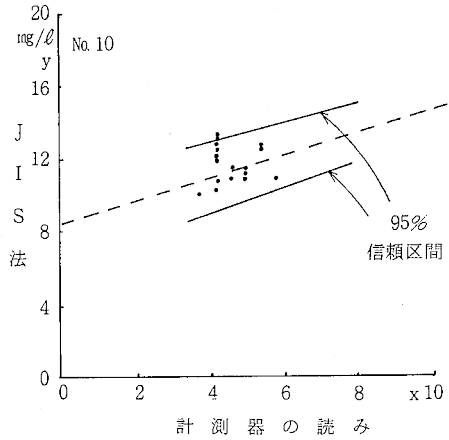
破線…使用中の換算式
 $y = 1.14x - 2.18$

図12 No.4の散布図



破線…使用中の換算式
 $y = 1.07x - 4.7$

図11 No.1の散布図



破線…使用中の換算式
 $y = 0.63x + 8.4$

図13 No.10の散布図

上は望ましいことである。このような場合に換算式の検証ができないことは、大きな欠点と考えられる。また今回の調査は、1日間で24検体をサンプリングしており、換算式を作成したデータの取り方とは異なっていることが多く、等分散検定を行うことは、無理があると考えられる。また a と b を別々に検定しており、検定で良好で

あっても、換算式と回帰式の a と b が同じ側（例・図1・No.3）であれば誤差は大きくなり、不良となっても、 a と b が反対側（例・図3・No.44）であれば誤差は小さくなる。 a と b をセットにして考える必要があると考えられる。

B法では、個々のデータが換算式に合っているか否か

(±30%の範囲)を調べている。そこで誤差は少なくなると考えられるので、目的に良く合っている。しかし欠点は、CODの値が小さい(排水が良好)時には、少しきびしすぎる範囲となることと、±30%の境界近くにデータが片よっている場合に、誤差が少し大きくなることである。また、個々のデータを調べているだけで、データをまとめて回帰式を作っても、これについて検討しておらず、欠点と考えられる。このような欠点もあるがCOD汚濁負荷量の算出を、誤差なく行うための検証としては、良い方法と考えられる。

C法では、換算式の95%信頼区間に、個々のデータが入っているか否かを調べている。この信頼区間は、換算式を作成したデータにより決まり、各々異なる。そこで良く合っている、信頼区間が狭く不良となる場合や、その逆の場合が起こり、B法のように一定の基準で検証することができない。またB法と同様に、データで回帰式を作っても、これについて検討しておらず、欠点と考えられる。

以上の検討結果を総合すると、B法が最良と考えられる。そしてCODが低い場合、基準がきびしすぎる欠点を改善する方法としては、CODが低い所で数点の域外の点があっても、負荷量の誤差が10%^{注)}以内であれば、良好と考えるようにすればよいと考えられる。しかし、負荷量の誤差だけで判断すると、No.18(図8)やNo.38(図14)のように、換算式と回帰式が大きく異なったり、データがばらばらであっても、偶然合ったと考えられる場合もあるので、負荷量の誤差は補助的な判断材料とすればよいと考えられる。ま

た良好な回帰式ができている場合には、この回帰式と換算式の差も補助的な判断材料とすればよいと考える。

また検討中に、良否の判断をできない程度の誤差のものかなりあった。そこでB法及び改善した方法で検証をし、良好であれば良好とし、不良の場合は明らかに不良の場合と、良否の判断が困難な程度の誤差の場合に別け、前者は変更の必要あり、後者は検討の必要あり、という表現にすると良いと考えられる。

注) 平均値の標準偏差は $\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$ であり、6~7%以内となるが、負荷量の計算時に誤差を含むので10%とした。

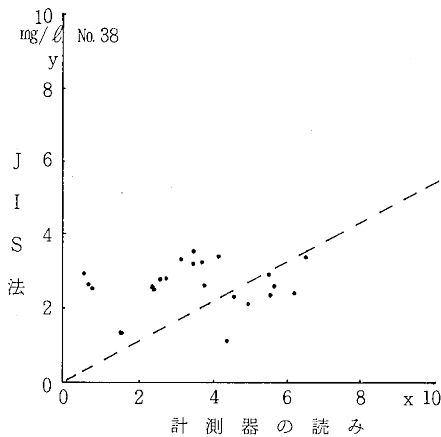
ま と め

昭和56年7月より昭和59年3月までの間、46事業場排水の実測値を用い、各COD自動計測器換算式の妥当性を検証した結果、次のことがわかった。

1. 各事業場の換算式の検証はB法(換算式値の±30%の範囲内にデータの95%が入るか否か)が最適と考えられた。ただし、B法の検証の際に、この欠点を補うため、負荷量の誤差の程度を利用すると、より好適であった。
2. A法(分散Vの等分散検定及び切片 a 、回帰係数 b の差の検定)は閉子状にならず回帰式ができることが必要になり、又等分散検定で良好となることも必要であるので検証には使えなかった。
3. C法(換算式値の95%信頼区間内に調査データの95%が入るか否か)は信頼区間の幅が変化し、一定の基準で判定できないので、検証には使いにくかった。
4. 判定は良否だけに分けずに、良好・検討の必要・変更の必要と3区分すると良いと考えられた。

文 献

- 1) 日本環境技術協会：水質汚濁負荷量の測定方法，P 38 (1980)
- 2) 日本環境技術協会：水質汚濁負荷量の測定方法，P 66 (1981)
- 3) 東京都公害局：水質自動計測器に係る技術指導指針，P 31 (1980)



破線…使用中の換算式

$$y = 0.54x$$

図14 No.38の散布図