# はじめに

昭和53年に水質汚濁が著しい広域的な三閉鎖性海域（東京湾、伊勢湾、瀬戸内海）に対して、CODに係る水質総量規制制度が導入され、1日あたりの排水量が50m$^3$以上の事業場では汚濁負荷量の測定、記録が義務付けられた。400m$^3$以上の事業場では、CODに係る自動計測器（COD、UV、TOC、TOD自動計測器）を設置し、また400m$^3$未満の事業場においては簡易計測器を用いて汚濁負荷量を監視することになった。この規制内容は、5年ごとに見直され強化されてきた。

この規制により、CODの負荷量は大きく改善されたが、CODの規制だけでは、それ以上の大幅な水質改善は望めず、このため富栄養化の原因物質である窒素、りんを水質総量規制の対象に入れることが必要であると判断された。このため平成13年度からは従来のCOD規制に加え、窒素、りんの規制が導入された。さらに平成16年3月18日付で環境省告示が改正され、1日あたりの排水量が400m$^3$未満の事業場においてはTN、TPの計測に簡易な計測法が認められた。

当協会は、昭和54年設立以来、水質総量規制の普及に携わってきた。この経験をもとに、「水質自動計測器におけるサンプリングの手引き」、「水質総量規制制度における換算式修正マニュアル」、「総量規制用計測器維持管理のためのマニュアル」等のテキストを発刊し、汚濁負荷量測定の実務に携わる方々に役に立つ活動をしてきた。

また平成19年8月、環境省から「窒素・りん自動計測器による水質汚濁負荷量測定方法マニュアル」（改訂版）が発行されたことに伴い、当協会は「水質計測機器維持管理技術・マニュアル」にこの改訂内容を取り入れ、初心者の方にも活用いただける様、平易な手引書として取りまとめた。

COD水質自動測定器等を用いて汚濁負荷量を求める場合、COD値を算出のための換算式が適切に算出されていること、および換算式の見直しが円滑に行われることが重要となる。

本書は、このような背景から当協会が昭和61年2月初版発行した「水質総量規制制度における換算式修正マニュアル」を、初心者にも分かりやすい実務書としてリニューアル再発行するもので、「水質計測機器維持管理技術・マニュアル」と併せて活用されることを願いたい。

公益社団法人　日本環境技術協会

## ２．換算式とは

自動計測器や簡易な計測器により得られた計測値（原データ）は、そのままCODの値として用いることはできない。これらの計測値を、あらかじめ、それぞれの測定場所の特定排出水の指定計測法によるCOD値との関係について求められた換算式に代入して得られた値が、指定計測法によるCOD値として扱われる。

すなわち、換算式とは自動計測器や簡易な計測器の計測値を、指定計測法によるCODの値に換算するためのものであり、一般に、ｙ＝ａ＋ｂｘ（ｘ：自動計測器あるいは簡易な計測器の計測値、ｙ：換算値）の式で表わされる直線回帰式が用いられる。

換算式は、それぞれの特定排出水ごとに定められるものであり、ある特定排出水に定められた換算式を、同じ種類の他の特定排出水に普遍的に適用できるものではなく、個々の特定排出水に限定されたものである。また、使用する自動計測器との関係も限定される。例えば、同一機種でも型式が変れば、換算式も変ると考えなければならない。

一般に換算式というと、単位を変換する場合（ヤードをメートルに換算する場合のように）のように不変であることが多いが、ここでいう換算式は、自動計測器の計測値から指定計測法によるCODの値を推定するための式である。推定であるから、当然、推定値は点あるいは線ではなく、ある幅（範囲）をもつことになる。

この幅を信頼限界あるいは信頼区間といい、換算式を算出するために得たデータの回帰直線からのばらつきが大きいほど､幅は広くなる｡信頼限界の幅が広いほど、得られる推定値の精度は低くなる。信頼限界の幅が広いということは、もとのデータのばらつきが大きいということであり、したがって、換算式から得た推定値も同様にばらつきが大きくなるのは当然のことである。

相関係数は、回帰直線からのデータのばらつき（散布）の度合を表わす数値であり、一般的には１に近いほどばらつきが小さくなる。すなわち、信頼限界の幅が狭くなる傾向にある。換算式は、この相関係数の大小に関係なく算出される。したがって､相関関係がない場合でも､計算上はｙ＝ａ＋ｂｘとして求めることができる。そのため、換算式については、散布図、信頼限界および相関係数、さらには回帰分析などの他の統計解析の手法を用いるなどして、総合的に評価、運用しなければならない。

換算式は､それぞれの測定場所の特定排出水において20対以上のデータを集め、「4. 換算式を求める方法と修正の方法」で述べる方法より作成される。「標本の数が多いほど作られた数字は信頼できる」というのは統計の鉄則であるが、換算式による指定計測法のCOD値の推定の場合にもあてはまる。このようにして作成した換算式が、その特定排出水に対し適合し続ければ問題ないわけであるが、短期間の

### ⑵ データの整理

水質計測器によって計測した値をｘとし、指定計測法によって計測した値をｙとしてそれぞれ同一試料の値を対にして、表 4-1 のようなデータシートに整理する。

表 4-1　データシートの記入例

| データ No. | x | y | $x^2$ | $y^2$ | xy |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 20.0 | 19.0 | 400.00 | 361.00 | 380.00 |
| 2 | 22.5 | 22.5 | 506.25 | 506.25 | 506.25 |
| 3 | 25.0 | 22.0 | 625.00 | 484.00 | 550.00 |
| 4 | 30.5 | 26.5 | 930.25 | 702.25 | 808.25 |
| 5 | 30.5 | 28.0 | 930.25 | 784.00 | 854.00 |
| 6 | 24.5 | 27.5 | 600.25 | 756.25 | 673.75 |
| 7 | 23.0 | 22.0 | 529.00 | 484.00 | 506.00 |
| 8 | 23.0 | 21.5 | 529.00 | 462.25 | 494.50 |
| 9 | 21.5 | 21.0 | 462.25 | 441.00 | 451.50 |
| 10 | 25.0 | 23.5 | 625.00 | 552.25 | 587.50 |
| 11 | 16.0 | 16.5 | 256.00 | 272.25 | 264.00 |
| 12 | 18.5 | 18.0 | 342.25 | 324.00 | 333.00 |
| 13 | 12.5 | 14.0 | 156.25 | 196.00 | 175.00 |
| 14 | 14.5 | 14.0 | 210.25 | 196.00 | 203.00 |
| 15 | 12.5 | 12.5 | 156.25 | 156.25 | 156.25 |
| 16 | 17.0 | 15.5 | 289.00 | 240.25 | 263.50 |
| 17 | 8.5 | 11.0 | 72.25 | 121.00 | 93.50 |
| 18 | 14.0 | 13.5 | 196.00 | 182.25 | 189.00 |
| 19 | 12.0 | 14.0 | 144.00 | 196.00 | 168.00 |
| 20 | 16.0 | 15.5 | 256.00 | 240.25 | 248.00 |
| 計 | 387.0 | 378.0 | 8215.50 | 7657.50 | 7905.00 |
| 平均 | 19.35 | 18.90 | — | — | — |

### ⑶ 散布図の作成と異常値の検討

データシートに記入されたｘの値を横軸に、ｙの値を縦軸に記入（プロット）（○印や×印など）して散布図を作成する。そして、ｘとｙについてとび離れたデータが出ているかどうかを検討する。

ｘ、ｙについてとび離れたデータが出ている場合には

① 計測した試料が同一性状であったのかどうか、試料の採取保存方法等に問題がなかったのかどうか

② ｘ、ｙの計測操作が誤りなく行われたのかどうか

③ 自動計測器に問題がなかったかどうか

等についてチェックする。

(4) 換算式（直線回帰式）の計算

一般的な場合についての計算手順等の例を、表 4-1 のデータを用いて示す。また、他の計算例もこのデータを用いることとする。

なお、計算値は有効数字の取り方によって若干異なる場合がある。

＜計算手順＞

$\boxed{手順１}$　平均値（$\overline{x}$、$\overline{y}$）を求める。

$$\overline{x}=\frac{\sum_{i=1}^{n}x_i}{n} \qquad \overline{x}=\frac{387.0}{20}=19.35$$

$$\overline{y}=\frac{\sum_{i=1}^{n}y_i}{n} \qquad \overline{y}=\frac{378.0}{20}=18.90$$

$\boxed{手順２}$　平方和 {S（x x）、S（x y）} を求める。

$$S(xx)=\sum_{i=1}^{n}x_i x_i-\frac{\left(\sum_{i=1}^{n}x_i\right)^2}{n} \qquad S(xx)=8215.50-\frac{(387.0)^2}{20}=727.05$$

$$S(xy)=\sum_{i=1}^{n}x_i y_i-\frac{\sum_{i=1}^{n}x_i\sum_{i=1}^{n}y_i}{n} \qquad S(xy)=7905.00-\frac{387.0\times378.0}{20}=590.70$$

$\boxed{手順３}$　回帰係数 b と切片 a を求める。

$$b=\frac{S(xy)}{S(xx)} \qquad b=\frac{590.70}{727.05}=0.812$$

$$a=\overline{y}-b\overline{x} \qquad a=18.90-(0.812\times19.35)=3.188$$

手順９　異常値の検討

① 確率 95%の信頼限界の線（平行線に近い双曲線）から外側へとび出しているかどうかを検討する。

特に飛び離れている点がある場合には、その原因をチェックして、必要に応じてその点のデータを除外して再計算を行う。

⑪ 上記の信頼限界の線から点の数が対のデータ数のおおむね５％を越えてとび出している場合には、手順１～８の計算に間違いがないかどうか検討する。

この図 4-12 から見て確率 95%の信頼限界の線からとび出している点が１つあるので、その原因をチェックするとともに、計算間違いがないかどうかを検討する。

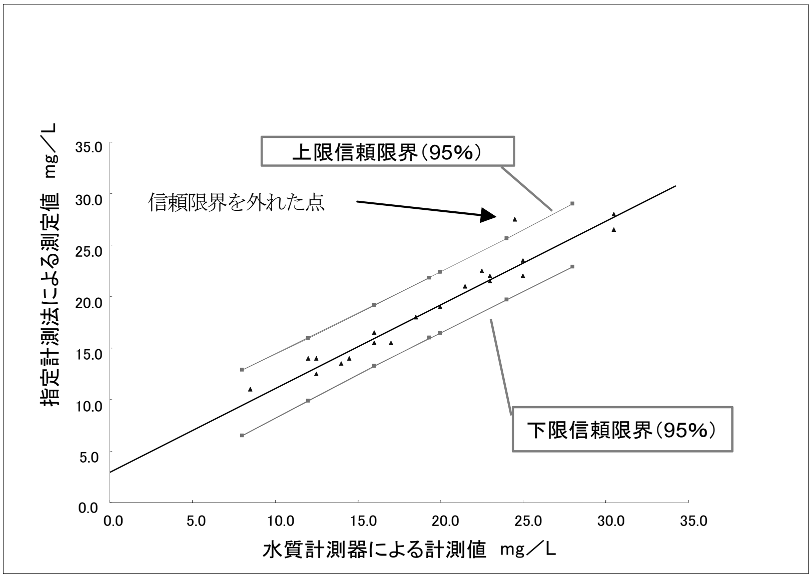


図 4-12　信頼限界

手順 10　相対誤差等の検討

x がある値 xi をとった時 y が回帰式で推定される値の上下の確率 95%でとり得る範囲（推定誤差）は、x が $\bar{x}$ のときに一番小さい。x が $\bar{x}$ のとき、y の 95%信頼限界値（手順１で求めている。）と回帰式上の $\bar{y}$ との差（A）を $\bar{y}$ で除したものを $\bar{x}$ における相対誤差とする。このとき A は、$\bar{x}$ における推定値の 95%信頼区間である。

## ４．３ 換算式の修正　（具体的な事例についての解説）

(1) 換算式の修正方法

水質自動計測器等を用いて長期間汚濁負荷量の測定を行っていると、「3 換算式修正の条件」の項で述べたように換算式の修正が必要となる場合が生ずる。

具体的には得られたデータから次のような方法等により換算式の修正を検討するとよい。

① 換算式の適合性の検討

水質計測器の保守・点検（校正の後が望ましい）の際に指定計測法による手分析が行われた場合は１対の新しいデータが得られる。得られた新しいデータはその都度、散布図にプロットし、その点が直線回帰式に適合しているか（信頼限界が記入されている散布図では、その点が信頼限界内に入っているかどうか）を確認し、換算式の管理を行う。

データが積み重ねられ、データが直線回帰式よりずれはじめると、水質性状や計測上に問題が発生した可能性があると考えられるので調査が必要となる。水質計測器に故障（ゼロ及びスパンのずれ等）がないかを調べ、もし問題がなければ、水質変化が生じているものと考えられるので、換算式の修正を検討する。

② 新しい換算式の作成

換算式を修正する際に必要とする対のデータは、いつの時期のものを用いるかを考えなければならない。次の考えは、絶対的なものではないものの１つの参考になるであろう。

ａ）長期間にわたって水質の特性が不規則かつ小規模に変わることが多い場合：換算式を求めて以降、ある程度のデータが集まったところで、その追加データを用いて前記「4.2 換算式の求め方」により新しい回帰直線を計算してみる。そして、それまでに用いてきた換算式との差をくらべてみて（２つの回帰直線の差の検定）差があれば、新しい追加データによる回帰直線を換算式とするか、または、これまでに得られた多くのデータをもとにして換算式を求める。

ｂ）長期的にみて少しずつ水質特性が変わっている場合：水質の性状が変化している傾向をつかめるような比較的新しい時期のデータを用いて前記「4.2 換算式の求め方」により回帰直線の計算を行う。

以下ａ）に準じて換算式を求める。

ｃ）工程の変更等により、ある時期を境として水質の性状が変わる場合：変更後の水質の特性がつかめる時期に新たに水質を計測して必要な数の対のデータを集め、これを用いて前記「4.2 換算式の求め方」により回帰直線の計算を行う。以下ａ）に準じて換算式を求める。

⑵ 二つの直線回帰式の差の検定方法

二つの直線回帰式（現式 $y=a_1+b_1x$、新式 $y=a_2+b_2x$）の間に有意な差があるかを知るために

① $V_1$、$V_2$ の等分散検定

ⅱ $a_1$、$a_2$ の差の検定

ⅲ $b_1$、$b_2$ の差の検定

を次の手順によって行う。

＜計算手順＞

手順１

$a_1$　$b_1$　$S(x_1x_1)$　$S(y_1y_1)$　$S(x_1y_1)$

$a_2$　$b_2$　$S(x_2x_2)$　$S(y_2y_2)$　$S(x_2y_2)$

を求める。

ただし、

$$S(xx)=\Sigma xi^2-\frac{(\Sigma xi)^2}{n}$$

$$S(yy)=\Sigma yi^2-\frac{(\Sigma yi)^2}{n}$$

$$S(xy)=\Sigma xiyi-\frac{\Sigma xi\ \ \Sigma yi}{n}$$

$$b=\frac{S(xy)}{S(xx)}$$

$$a=\overline{y}-b\overline{x}$$

現在用いている換算式(直線回帰式)を作成した原データを表 4-7 に、新たに集めたデータを表 4-8 に示す。

(前のデータ)　　(新たなデータ)

$a_1=0.73$　　$a_2=1.32$

$b_1=0.913$　　$b_2=0.885$

$S(x_1x_1)=705.51$　$S(x_2x_2)=721.64$

$S(y_1y_1)=760.24$　$S(y_2y_2)=747.14$

$S(x_1y_1)=643.88$　$S(x_2y_2)=638.36$

$y_1=a_1+b_1x_1$

$=0.73+0.913x_1$

$y_2=a_2+b_2x_2$

$=1.32+0.885x_2$

手順２　等分散の検定

①回帰から平方和（S）を求める。

$S_1=S(y_1y_1)-b_1S(x_1y_1)$

$S_2=S(y_2y_2)-b_2S(x_2y_2)$

①

$S_1=760.24-0.913\times643.88$

$=172.38$

$S_2=747.17-0.885\times638.36$

$=182.19$

ⅱ回帰からの分散を求める。