

河川水の紫外吸収と水質汚濁指標との関係

Relationship between Ultra-violet Absorbance and Criterion of Pollution in River Waters

公害検査課 横田 秀幸
佐藤 泰昌
田坂 克明

天然水はその中に含まれる紫外吸収物質の種類、量により様々な紫外吸収スペクトルを示すことが知られている。河川水中の水質汚濁指標として有機物指標の生物化学的酸素要量（BOD）、化学的酸素要求量（COD）等との相関々係についても多くの検討がなされている。その他に、特に紫外部に強い吸収をもつ硝酸イオンの定量に関するものも多い。

本研究では札幌市内の29検体の河川水について測定した紫外部300、250、240、230、220、210nmの各波長における吸光度と、BOD、COD、懸濁物質、硝酸態窒素（NO₃-N）の濃度について重回帰分析等の種々の検討を加えた。

実験方法

BOD：工場排水試験法（JIS K0102）による。（河川を対象としているので前処理、植種はしなかった。）

COD：直火5分加熱、 $\frac{1}{40}$ N KMnO₄ 酸性法により酸素消費量を求めた。“濾液COD”は原液を東洋濾紙GA-200で濾過した液により、原液と同時に測定した。

懸濁物質（SS）：工場排水試験法のグラスファイバーフィルターペーパー法（GFPP法）による。

濾紙は東洋濾紙GA-200を使用した。

硝酸態窒素：上水試験法（ブルシノースルファニル酸法）により日立分光光度計101型で吸光度を測定した。試料は原液のまま使用した。

UVA（紫外吸光度）：124型日立ダブルビーム分光光度計により紫外部（300nm～200nm）の測定を行った。

結果と考察

河川水の原液及び濾液について300、250、240、230、220、210nmの各波長における吸光度およびCOD、濾液COD、BOD、NO₃-NとSSの計17項目について相関係数を計算し、その結果を表1に示した。以下この表1にもとづいて種々の検討を行った。

表1 紫外外部吸収と水質汚濁指標の相関係数

(例数n=29)

検査項目		吸光度												原液	濾液	原液			平均値	標準偏差	変化係数	
		原液						濾液								COD	COD	BOD				NO ₃ -N
		波長 (nm)	300	250	240	230	220	210	300	250	240	230	220	210	13				14	15	16	
吸 光 液	原	300	1	1																0.1339	0.1331	0.9940
		250	2	0.9975	1															0.1773	0.1765	0.9955
		240	3	0.9960	0.9997	1														0.1952	0.1958	1.0031
		230	4	0.9857	0.9922	0.9946	1													0.2686	0.2497	0.9296
		220	5	0.9275	0.9346	0.9404	0.9685	1												0.4536	0.3565	0.7859
		210	6	0.8547	0.8609	0.8686	0.9107	0.9843	1											0.7011	0.5045	0.7196
	濾	300	7	0.9309	0.9467	0.9498	0.9492	0.8862	0.8116	1										0.0759	0.0772	1.0171
		250	8	0.9409	0.9578	0.9609	0.9600	0.8953	0.8182	0.9973	1									0.1110	0.1147	1.0333
		240	9	0.9420	0.9593	0.9630	0.9646	0.9053	0.8313	0.9959	0.9994	1								0.1262	0.1310	1.0380
		230	10	0.9411	0.9583	0.9636	0.9770	0.9477	0.8928	0.9817	0.9867	0.9911	1							0.1955	0.1813	0.9274
		220	11	0.8767	0.8911	0.8996	0.9383	0.9861	0.9835	0.8874	0.8923	0.9032	0.9504	1						0.3783	0.2853	0.7542
		210	12	0.7963	0.8074	0.8172	0.8689	0.9616	0.9918	0.7866	0.7905	0.8048	0.8729	0.9812	1					0.6263	0.4405	0.7033
原液	COD	13	0.9357	0.9501	0.9513	0.9408	0.8475	0.7502	0.9490	0.9614	0.9632	0.9455	0.8217	0.7045	1				4.5600	5.4881	1.2035	
濾液	COD	14	0.8932	0.9149	0.9186	0.9166	0.8332	0.7405	0.9393	0.9529	0.9562	0.9421	0.8232	0.7073	0.9886	1			3.6286	4.4783	1.2342	
原液	BOD	15	0.8838	0.8913	0.8923	0.8822	0.7857	0.6896	0.8690	0.8830	0.8876	0.8766	0.7525	0.6395	0.9560	0.9486	1		3.5207	3.5741	1.0152	
	NO ₃ -N	16	0.4042	0.4002	0.4111	0.4847	0.6785	0.7929	0.3233	0.3223	0.3431	0.4534	0.7008	0.8218	0.2108	0.2038	0.1740	1	0.6390	0.4492	0.7030	
	SS	17	0.7381	0.7063	0.6980	0.6710	0.6132	0.5558	0.4817	0.5095	0.5168	0.5341	0.5038	0.4652	0.6194	0.5399	0.6771	0.2836	1	9.5517	12.0344	1.2599
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15	15	16	17			

相関係数の有意水準 $\alpha = 0.05$ 0.3673 *
 (自由度27) 0.01 0.4706 **
 0.001 0.5790 ***

表2 水質汚濁指標間の相関関係

(例数 n = 29)

	重相関係数	BOD	COD	NO ₃ -N	SS
BOD	0.9634 ^{***}	1	0.9313	0.1861	0.3978 [*]
COD	0.9584 ^{***}	0.9560 ^{***}	1	0.1901	-0.1710
NO ₃ -N	0.3380	0.1740	0.2108	1	0.2538
SS	0.7084 ^{***}	0.6771 ^{***}	0.6194 ^{***}	0.2836	1

偏相関係数

単相関係数 *** 有意水準 0.1%
 ** " 1%
 * " 5%

1 汚濁指標 (BOD, COD, NO₃-N, SS) 相互の相関

河川水の紫外部吸収との関係を検討する前に汚濁指標間の濃度の相関々係を検討した。その結果を表2に示す。BODとCODとの相関係数は0.956で非常に高いが、その偏相関係数も又高度に有意なのでBODとCODの関係は他の指標の影響の少ない正味の相関であるといえる。次にSSはBOD, CODのいずれに対しても高度の相関を示したが、偏相関係数はBODに対してのみ有意であった。このことは、SSとBODの関係が化学的なものではないことが予想される。又生物学的な関係も考えられる。今後検討したい。NO₃-NについてはBOD, CODのいずれに対しても相関がなかった。

次に、BOD及びCODについて重回帰分析を行なった。その結果を表3に示す。BODおよびCODの重回帰式について各偏回帰係数 (b_i) の有意性の検定を行った。偏回帰係数の検定にはF値 ($= \frac{b_i^2}{S^2 V_e}$) を用いる。F値は自由度 (1, n-r-1) のF分布をするので、F検定によって判定することが出来る。(ここで、r:説明変数の数, V_e:回帰式の誤差分散, S²:r個の変数の偏差平方和行列の逆行列の要素を表わす。)

表3に示したようにBODの推定式はb₁とb₂は有意性がみとめられ、CODの推定式はb₁にのみ有意であった。これは表2の各汚濁指標間の相関係数の有意性と一致している。

以上の結果からBOD又はCODの関係式について最も有効な変数の組み合わせを変数増減法^{1) 2)}によって求めた。その結果、BOD推定の回帰式 \hat{y} (BOD)は変数としてCOD, SSが選ばれ、CODの回帰式 \hat{y}' (COD)はBODのみとなった。両回帰式はその寄与率R² (重相関係数の二乗でyの全変動S_{yy}の内、回帰による変動S_Rの占める割合)が変数をへらさない元の回帰式 \hat{y} (BOD), \hat{y}' (COD)の寄与率と比較してほとんど減少していないので、BOD及びCOD推定に最も適した回帰式であるといえる。

表3 水質汚濁指標の重回帰分析

(列数 n = 29)

重回帰式 ($y = b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_0$) と偏回帰係数					分散分析と区間推定
目的変数 y	説明変数 X _i	偏回帰係数 b _i	b _i の分散 V(b _i)	F値 $\frac{b_i^2}{V(b_i)}$	
y (COD)	X ₁ (BOD)	b ₁ : 1.525	0.01422	163.5***	回帰分散 V _R : 258.2 自由度 φ _R : 3 残差分散 V _e : 275.2 φ _e : 25 分散比 F: 93.8***
	X ₂ (NO ₃ -N)	b ₂ : 0.7407	0.5300	0.94	
	X ₃ (SS)	b ₃ : -0.03155	1322 × 10 ⁻³	0.75	
		b ₀ : 定数 -0.956	重相関係数 R: 0.9583	寄与率 R: 0.9183	
y' (COD)	X ₁ (BOD)	b ₁ : 1.456	7864 × 10 ⁻³	269.5***	V _R : 386.2 φ _R : 2 V _e : 272.7 φ _e : 26 F: 141.6***
	X ₂ (NO ₃ -N)	b ₂ : 0.5602	0.4979	0.63	
		b ₀ : -0.923	R: 0.9571	R ² : 0.9160	
y'' (COD)	X (BOD)	b: 1.468	7521 × 10 ⁻³	286.5***	VR: 770.7 φ _R : 1 Ve: 269.0 φ _e : 27 F: 286.5*** D1: 0.63~2.05, D2: 342~394
		b ₀ : -0.608	R: 0.9560	R ² : 0.9139	
y (BOD)	X ₁ (COD)	b ₁ : 0.5690	1.980 × 10 ⁻³	163.5***	VR: 110.6 φ _R : 3 Ve: 102.7 φ _e : 25 F: 107.8***
	X ₂ (NO ₃ -N)	b ₂ : -0.4216	0.1981	0.90	
	X ₃ (SS)	b ₃ : 0.0448	4.279 × 10 ⁻⁴	47.0*	
		b ₀ : 0.7674	R: 0.9634	R ² : 0.9281	
y' (BOD)	X ₁ (COD)	b ₁ : 0.5669	1.968 × 10 ⁻³	163.3***	VR: 165.5 φ _R : 2 Ve: 102.3 φ _e : 26 F: 161.8*** D1: 0.39~1.69 D2: 21.2~2.68
	X ₂ (SS)	b ₂ : 0.04095	4.092 × 10 ⁻⁴	40.9*	
		b ₀ : 0.544	R: 0.9621	R ² : 0.9256	
y'' (BOD)	X (COD)	b: 0.6226	1.353 × 10 ⁻³	286.5***	VR: 326.9 φ _R : 1 Ve: 114.1 φ _e : 27 F: 286.5***
		b ₀ : 0.682	R: 0.9560	R ² : 0.9139	

註)

$V(b_i) = S^2 V_e$

D1: 母回帰式 \hat{y}_0 の95%信頼区間 ($\hat{y}_0 \pm D1$) の幅

D2: 測定値 y_0 の予測の95%信頼区間

($\hat{y}_0 \pm D2$) の幅

(単位 ppm)

*** 有位水準 0.1%

** " 1%

* " 5%

2 紫外吸収の波長間の相関

波長間の相関係数は表1に示したように原液、濾液共0.999~0.786の範囲にあったが、波長相互間の相関を各波長について比較すると300nmから230nmの範囲と220nmから210nmの範囲との間に明らかな違いがみとめられる。又これは、相関係数間の比較検定からも、その間に高い有意差がみとめられた。

3 水質汚濁指標の濃度と紫外吸収との相関

汚濁指標と各波長との相関は原液、濾液のいずれの場合も高度に有意であったが、波長の違いにより相関係数に有意差が生ずるかどうかについて二つの相関係数の比較検定を各々行った。即ち、n(=29)組の各サンプルの相関係数 r_1 、 r_2 をZ変換し、次式によって u_0 値を求め、正規分布検定により r_1 、 r_2 が同一母相関係数に属するかどうかを判定した。

$$u_0 = \left| Z_1 - Z_2 \right| \sqrt{\frac{n-3}{2}}$$

但し $Z_1 = 11513 \{ \log(1+r_1) - \log(1-r_1) \}$
 $Z_2 = 11513 \{ \log(1+r_2) - \log(1-r_2) \}$

図1に各汚濁指標における波長間の相関係数の比較検定の結果を示す。全般的にみて、2で述べたように、紫外部の各波長間の相関々係とほぼ類似の関係が得られた。すなわち

- (1) 300nm~220nmの波長の範囲では汚濁指標と波長との相関に差がなかった。但し、CODについては300nm~230nmの範囲に差がみとめられなかった。
- (2) 300nm~230nmの範囲と210nmとの間では、相関に明らかな差がみとめられた。但し、SSについては差がなかった。
- (3) 220nmと210nmとの間に相関に差がなかった。

以上の結果から、SSの場合を除き300nm~220nmの領域と220nm~210nmの領域の間で汚濁指標と紫外吸収の相互関係になんらかの変化が生じていたものと予想される。

4 汚濁指標と紫外部吸収の相関におよぼす濾過処理の影響

4.1 各波長における原液と濾液との相関

300nmから210nmの各波長については、原液と濾液との相関係数は原液又は濾液相互の相関係数(=1)よりも低くなるが、その低下の程度は長波長に近づくほど大となる傾向を示した。これは相関係数の比較検定からその有意性がみとめられた。

4.2 波長間の相関に対する影響

ある波長と他の波長との相関係数を原液又は濾液相互で求める場合と、原液と濾液との間で求める場合を比較すると、後者は前者よりも常に低い値となるが、その低下の程度は長波長に近づくほど著しい。これは相関係数の比較検定で300nm~230nmの範囲に有意差がみとめられた。

4.3 汚濁指標と波長との相関に対する影響

汚濁指標と波長との相関を原液と濾液とで比較したところ差はみられなかった。SSについて

汚 液

原 液

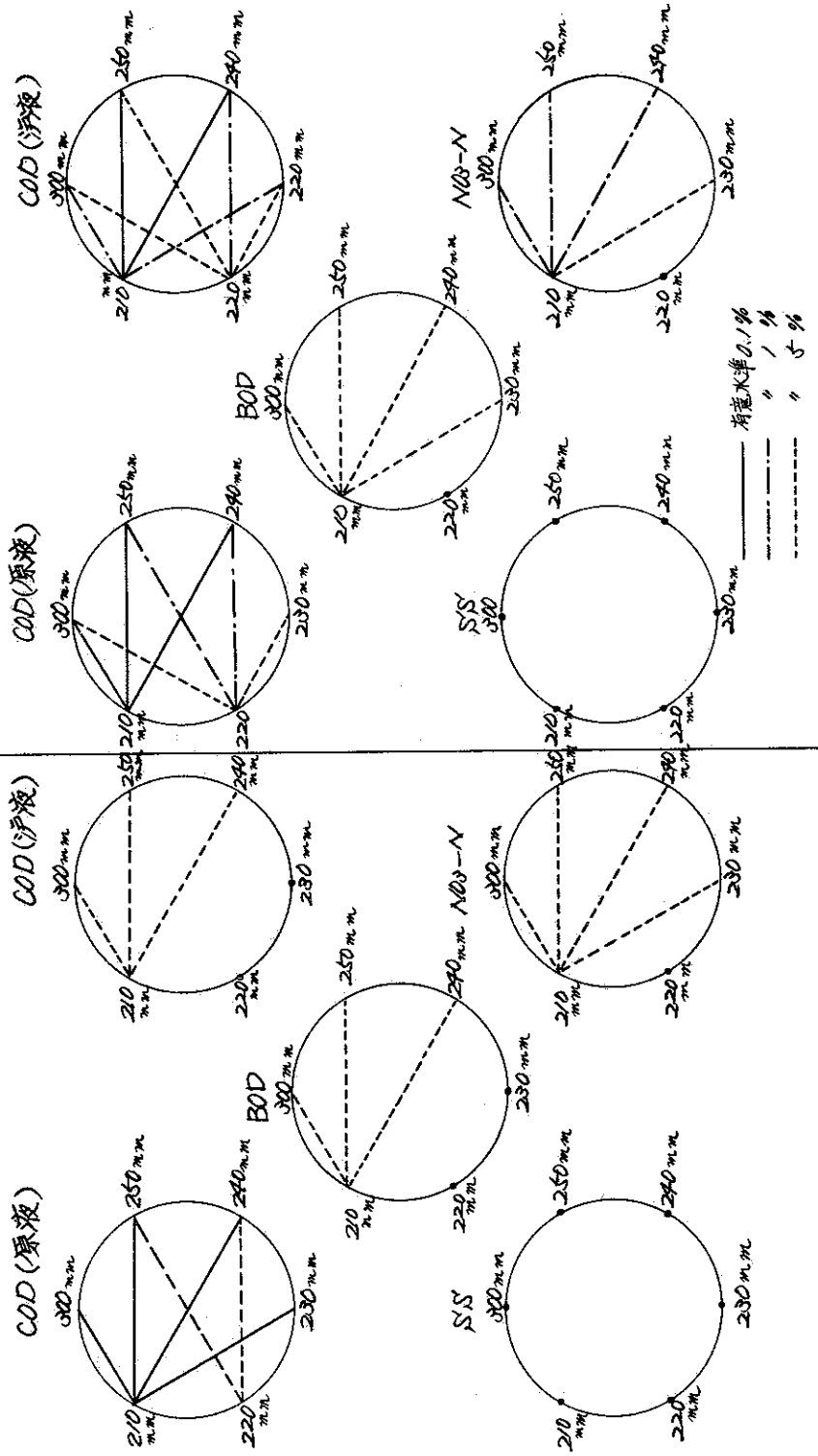


図1 水質汚濁指標における紫外外部吸収の各波長間の相関係数の有意差検定

は原液の場合、相関係数は長波長に近づくほど増加したが（波長による差は有意）、濾液については波長による有意差はなく原液と濾液との比較では有意水準12～13%の差であった。その他の汚濁指標についてはCODの場合を除き、原液の方が濾液よりも高めの傾向を示した。これは、懸濁物質と汚濁指標との直接的又は間接的な相互関係の強さによるものと考えられ、今後の検討を要する問題である。

懸濁物質が紫外吸光において光の散乱にのみ関係し水質汚濁との相互関係が無視出来るのであれば、原液の方が濾液よりも相関が低下するのではないかと推定される。それについて次のような関係式を導びいて説明を試みた。

ある波長の濾液の吸光度を X_2 とし、懸濁物質に由来する吸光度を X_3 とすれば、原液の吸光度 X_1 は $X_2 + X_3$ で表わされる。今、ある汚濁指標の濃度を Y として原液の吸光度 X_1 との相関係数 r_{yx_1} ($=r_{y(x_2+x_3)}$)は次の(1)式で表わすことが出来る。但し、 S_{yy} , $S_{x_1x_1}$, $S_{x_2x_2}$, $S_{x_3x_3}$ は偏差平方和、 S_{yx_1} , S_{yx_2} , $S_{x_2x_3}$ は積和を表すものとする。

$$\begin{aligned}
 r_{yx_1} &= \frac{S_{yx_1}}{\sqrt{S_{yy} \cdot S_{x_1x_1}}} = \frac{S_y(x_2+x_3)}{\sqrt{S_{xy} \cdot S(x_2+x_3)(x_2+x_3)}} \\
 &= \frac{\sum Y(x_2+x_3) - \frac{\sum Y \cdot \sum(x_2+x_3)}{n}}{\sqrt{S_{yy}[\sum(x_2+x_3)^2 - \frac{\{\sum(x_2+x_3)\}^2}{n}]}} \\
 &= \frac{S_{yx_2} + S_{yx_3}}{\sqrt{S_{yy}(S_{x_2x_2} + S_{x_3x_3} + 2S_{x_2x_3})}} \\
 &= \frac{r_{yx_2} + r_{yx_3} \sqrt{\frac{S_{x_3x_3}}{S_{x_2x_2}}}}{\sqrt{1 + \frac{S_{x_3x_3}}{S_{x_2x_2}} + 2r_{x_2x_3} \sqrt{\frac{S_{x_3x_3}}{S_{x_2x_2}}}}} \dots\dots\dots (1)
 \end{aligned}$$

(1)式について、懸濁物質と汚濁指標との相関(r_{yx_3})及び濾液と汚濁指標との相関($r_{x_2x_3}$)が無視出来るのであれば r_{yx_3} 及び $r_{x_2x_3}$ は0とおくことが出来る。したがって次の(2)式が得られる。

$$r_{yx_1} = \frac{r_{yx_2}}{\sqrt{1 + \frac{S_{x_3x_3}}{S_{x_2x_2}}}} \dots\dots\dots (2)$$

(2)式の $\frac{S_{x_3x_3}}{S_{x_2x_2}}$ は一般に ≥ 0 であるから、これより $r_{yx_1} \leq r_{yx_2}$ の関係が示される。ゆえに、汚濁指標と原液の紫外吸光との相関は濾液との相関よりも低下することになる。なお、懸濁物質による吸光度の分散が濾液の吸光度の分散に比して極めて小さければ(1)式、(2)式共、原液と濾液の相関のない結果が得られる。

以上の検討より懸濁物質の原液の吸光に対する影響は相関を低下させることから、長波長側に近づくほど大きい。なお、懸濁物質の吸光を $x_3 = x_1 - x_2$ から算出し、SSとの相関を求めたと

ころ、0.91~0.85の範囲にあり、長波長側に高い相関を示した。

表4 紫外吸光(原液)に対する水質汚濁指標の重回帰分析

(例数 n = 29)

重回帰式 ($y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_0$) と偏回帰係数					xiについての yの単相関係 数(寄与率)	分散分析と区間推定
目的変数 y	説明変数 xi	偏回帰係数 bi	biの分散 V(bi)	F値 $\frac{b^2i}{V(bi)}$		
y(COD)	$x_1(220nm)$	$b_1: 53.99$	15.99	1822***	0.8475 (0.7183)	VR: 3987 Ve: 1771 F: 2251*** D1: 0.54~1.41 D2: 2.79~3.08
	$x_2(210nm)$	$b_2: -2.939$	7988	108.2***	0.7502 (0.5628)	
	定数	$b_0: 0.682$				
y(BOD)	$x_1(220nm)$	$b_1: 3.545$	1953	60.8***	0.7857 (0.6173)	VR: 1507 Ve: 2162 F: 697*** D1: 0.59~1.70 D2: 3.08~3.47
	$x_2(210nm)$	$b_2: -1.908$	9752	37.3***	0.6896 (0.4755)	
		$b_0: 1.272$				
y(NO ₃ -N)	$x_1(220nm)$	$b_1: -4132$	0.07202	2370	0.6785 (0.4604)	VR: 2721 Ve: 0.007974 F: 3412 D1: 0.036~0.104 D2: 0.187~0.211
	$x_2(210nm)$	$b_2: 3.580$	0.03597	3564	0.7929 (0.6287)	
		$b_0: 0.0029$				
y(COD)	$x_1(240nm)$	$b_1: 3.421$	8793	133.1***	0.9513 (0.9050)	VR: 3915 Ve: 2317 F: 1690 D1: 0.60~1.89 D2: 3.19~3.65
	$x_2(210nm)$	$b_2: -3.372$	1325	85.6**		
		$b_0: 0.246$				
y(BOD)	$x_1(240nm)$	$b_1: 218.0$	9085	523	0.8923 (0.7962)	VR: 1477 Ve: 2394 F: 617 D1: 0.61~1.92 D2: 3.24~3.72
	$x_2(210nm)$	$b_2: -2.466$	1369	44.4		
		$b_0: 0.992$				
y(NO ₃ -N)	$x_1(240nm)$	$b_1: -2.593$	0.04734	142.1***	0.4111 (0.1690)	VR: 2662 Ve: 0.01025 F: 2134*** D1: 0.044~0.138 D2: 0.234~0.268
	$x_2(210nm)$	$b_2: 1.580$	0.007133	350.1***		
		$b_0: 0.0373$				

註) (自由度) (単位 ppm)

$V(bi) = S^{2i} V_e$, VR: 回帰分散, $\phi_R=2$, D1: 母回帰式70の95%信頼区間($\hat{y}_0 \pm D1$)の幅

Ve: 残差分散, $\phi_e=26$, D2: 測定値 y₀の予測の95%信頼区間($\hat{y}_0 \pm D2$)の幅

F: 分散比,

*** 有意水準 0.1%

** 1%

* 5%

表5 紫外吸光(濾液)に対する水質汚濁指標の重回帰分析

(例数 n = 29)

重回帰式 ($y = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_0$) と偏回帰係数					xiについて のyの単相関 係数(寄与率)	分散分析 と区間推定
目的変数 y	説明変数 x_i	偏回帰係数 b_i	b_i の分散 $V(b_i)$	F値 $\frac{b_i^2}{V(b_i)}$		
y (COD)	x_1 (220nm)	b_1 : 6.738	1780	25.51***	0.8217 (0.6752)	VR: 4.020 Ve: 1511 F: 266.0*** D ₁ : 0.49~1.51 D ₂ : 2.57~2.94
	x_2 (210nm)	b_2 : -34.04	7465	15.53***	0.7045 (0.4963)	
		b_0 : 定数 0.393	重相関係数 R: 0.9763	寄与率 R ² : 0.9532		
y (BOD)	x_1 (220nm)	b_1 : 4.205	2776	63.7***	0.7525 (0.5663)	VR: 148.2 Ve: 2357 F: 62.9*** D ₁ : 0.61~1.88 D ₂ : 3.21~3.67
	x_2 (210nm)	b_2 : -2.153	1164	39.8***	0.6395 (0.4090)	
		b_0 : 11.01	R: 0.9103	R ² : 0.8286		
y (NO ₃ -N)	x_1 (220nm)	b_1 : -44.64	0.06427	3100***	0.7008 (0.4911)	VR: 275.4 Ve: 5.457×10^{-3} F: 50.46*** D ₁ : 0.036~0.110 D ₂ : 0.189~0.216
	x_2 (210nm)	b_2 : 3.674	0.02696	500.8***	0.8218 (0.6754)	
		b_0 : 0.0261	R: 0.9872	R ² : 0.9746		
y (COD)	x_1 (240nm)	b_1 : 4.713	1113	19.95***	0.9632 (0.9278)	VR: 39.72 Ve: 188.3 F: 210.9*** D ₁ : 0.54~1.73 D ₂ : 2.87~3.31
	x_2 (210nm)	b_2 : -2.500	0.9800	6.35*		
		b_0 : 0.178	R: 0.9705	R ² : 0.9419		
y (BOD)	x_1 (240nm)	b_1 : 2.889	1.595	52.29***	0.8876 (0.7878)	VR: 143.7 Ve: 2700 F: 53.2*** D ₁ : 0.64~2.07 D ₂ : 3.44~3.96
	x_2 (210nm)	b_2 : -1.724	1.410	2.106		
		b_0 : 0.954	R: 0.8965	R ² : 0.8037		
y (NO ₃ -N)	x_1 (240nm)	b_1 : -3.098	0.0476	201.6***	0.3431 (0.1177)	VR: 27.20 Ve: 8.058×10^{-3} F: 337.5*** D ₁ : 0.035~0.113 D ₂ : 0.188~0.216
	x_2 (210nm)	b_2 : 1.579	0.00426	592.5***		
		b_0 : 0.0409	R: 0.9813	R ² : 0.9629		

(単位 ppm)

5 紫外外部吸収による汚濁指標の推定

以上の結果から紫外吸収と汚濁指標との相関がいずれも高いことが示されたが(表1)、重回帰分析によって汚濁指標の濃度の推定がどの程度まで可能かどうかを次に検討した。

5.1 説明変数の選択と多重共線性の問題

紫外吸収の波長間の相関々係は2で述べたごとく、300nm~200nmの範囲Aと220nm~210nmの範囲Bの二つに分けることが出来たが、この両範囲の間では波長の組み合わせの相関が0.78~0.91であるのに対して、各範囲内では0.99~0.97と非常に高い相関を示した。一般に説明変数間に高い相関関係のある場合にはしばしば多重共線性の問題が起ることが知られている⁹⁾。そのような場合にはそれらの説明変数の効果を分離して測定することが出来ない。又、その回帰分析によって求めた回帰係数は不安定な値を示し、その数値は意味のないものとなる。多重共線性をチェックする方法として最もよく利用されている方法は回帰係数の推定値の分散である。これは、重相関係数が非常に高い場合にすべての回帰係数の推定値の分散が係数の値に比して異常に高い値を示すときに多重共線性が生じていると判定する。この判定の方法を用い、波長間の範囲AとBについて二波長の吸光度を説明変数の X_1 , X_2 とし、BOD, COD, $\text{NO}_3\text{-N}$ の回帰分析の多重共線性のチェックを行った。

- (1) 範囲Aではほぼ多重共線性を示した。この場合、一変数の場合の相関係数と比較して相関係数の増加はほとんどなかった。なお、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の場合について多重共線性を示したのは300nmから240nmの範囲であった。
- (2) 範囲Bでは220nmと210nmとの相関係数が高い値(0.98)を示すにもかかわらず多重共線性はみとめられなかった。
- (3) 範囲AとBの間では多重共線性はみられなかった。

以上の結果から説明変数として取り上げることができる波長は範囲Bの220nmと210nm又は範囲Aのある波長の一つと範囲Bの波長の組み合わせの二通りに限定されるようである。

5.2 推定式と推定誤差

5.1より波長の範囲Aの240nmと範囲Bの210nmを変数として選んだ。240nmはBOD及びCODとの相関が最も高く、又210nmは $\text{NO}_3\text{-N}$ と相関が最も高い。その他に、範囲Bの220nmと210nmも変数として用いた。重回帰分析の結果は表4, 5に示す。

- (1) 変数として240nmと210nmを用いた場合と220nmと210nmを用いた場合とは重相関係数に差はほとんどなかったが、後者は前者よりもやや高めの値となった。又、原液と濾液の間についても差はなかったが、BODの場合を除き濾液の方がやや高めの値を示した。
- (2) 表4, 5の重回帰式の有用性を調べるために、汚濁指標と最も相関の高い波長の(単)相関係数(BOD及びCODについては240nm, $\text{NO}_3\text{-N}$ は210nm)を比較したところ、COD及びBODについては大きな差はみとめられなかった。 $\text{NO}_3\text{-N}$ については単相関係数の0.79~0.98へ大幅な増加がみとめられた。これを寄与率から判断すると63~68%より96~97%に増加したことになる。これは、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の全変動の96~97%までこれらの二波長(220nmと210nm)で説明できることを意味している。

(3) 上述の各重回帰式より説明変数が特定の値 (x_{10}, x_{20}, \dots) をとるときの回帰推定値 \hat{y}_0 を用いて母回帰式の区間推定及び測定値 y_0 を予測するときの y_0 の区間推定を行ないその範囲を求めた。

母回帰式 η_0 の 95% の信頼区間は

$$\eta_0: \hat{y}_0 \pm t(n-p-1; 0.05) \sqrt{\left(\frac{1}{n} + \frac{D_0^2}{n-1}\right) V_e}$$

によって与えられ、測定値 y_0 の 95% 信頼区間は

$$y_0: \hat{y}_0 \pm t(n-p-1; 0.05) \sqrt{\left(1 + \frac{1}{n} + \frac{D_0^2}{n-1}\right) V_e}$$

によって与えられる。但し、 p は説明変数の数、 V_e は回帰からの誤差分散の推定値、 D_0^2 はマハラノビス平方距離である。

表 6 の各測定値にもとづいて表 4, 5 に η_0, y_0 についての信頼区間の幅を示した。図 3 には説明変数として 240 nm と 210 nm の波長を用いた場合 (COD, BOD) と 220 nm と 210 nm を用いた場合 ($\text{NO}_3\text{-N}$) について計算した残差 e_d (測定値 y_0 と回帰推定値 \hat{y}_d との差) をグラフに示した。いずれの場合も y_d が 95% 信頼区間の幅内にはばおさまることがわかる。なお、図 3 の中で \times 印のついているピーク (残差) は異常値を表している。これは、 y_d について規準化した残差を求め、正規検定により判定したものである。²⁾

6 紫外吸収の相関係数の一様性について

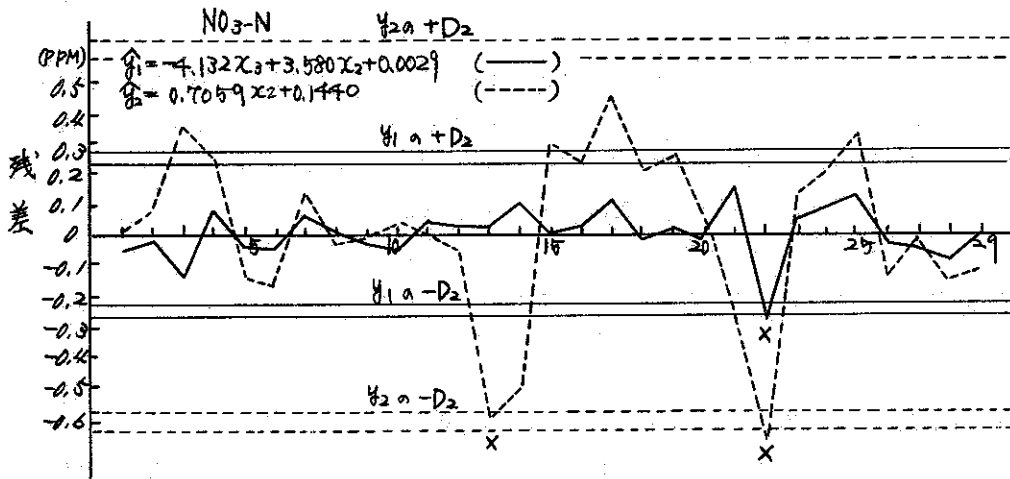
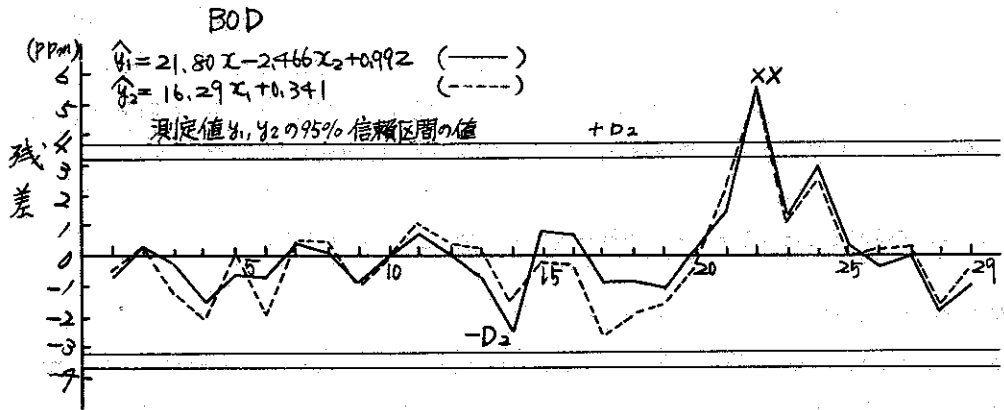
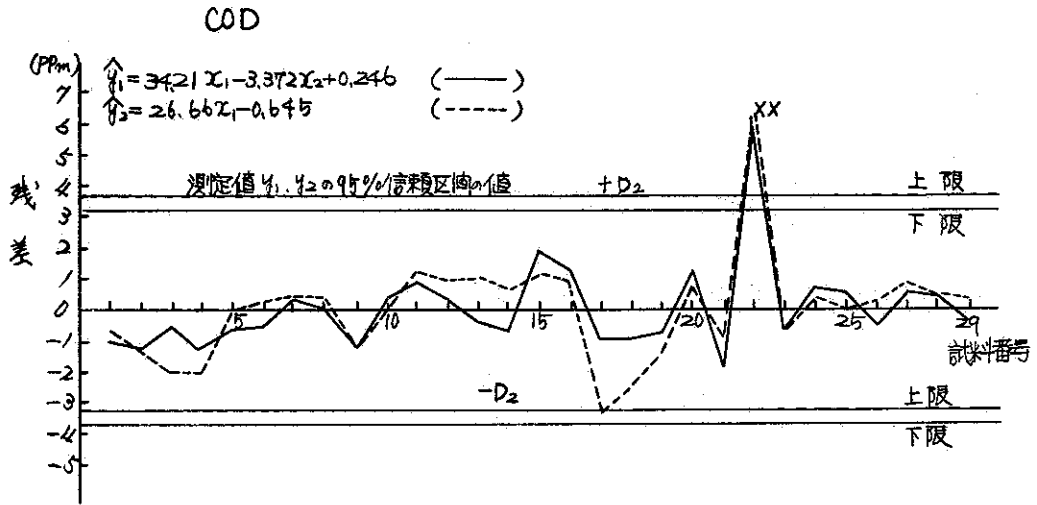
河川水には紫外吸収を示す物質が数多く知られているが、⁴⁾ 中には水質汚濁指標と関係の深いと考えられる物質も多い。本研究で取り上げた二三の汚濁指標も紫外吸収と非常に相関の高いものである。

河川水の紫外部の各波長における吸光の強さは河川水中に混在している種々の紫外吸収物質の示す固有の吸収スペクトルと濃度により決定されるものであるから、各成分のある波長における吸光度の強さが Lambert-Beer の法則に従う場合には吸光度の加成性により次式が成立する。

$$\begin{aligned} D_1 &= a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + \dots + a_{1j}X_j + \dots + a_{1n}X_n \\ D_2 &= a_{21}X_1 + a_{22}X_2 + \dots + a_{2j}X_j + \dots + a_{2n}X_n \\ &\dots \\ D_i &= a_{i1}X_1 + a_{i2}X_2 + \dots + a_{ij}X_j + \dots + a_{in}X_n \dots \dots \dots (3) \\ &\dots \\ D_m &= a_{m1}X_1 + a_{m2}X_2 + \dots + a_{mj}X_j + \dots + a_{mn}X_n \end{aligned}$$

但し、 D_i は波長 λ_i における試料の吸光度、 a_{ij} はそのときの吸光係数、 X_i は j 成分の濃度とする。ここで n は吸光に関与する全成分の総数を表すことになるが、とくに目的の波長の吸光に関係の深いとされている k 個の成分に限定して (3) 式にあてはめると次の (4) 式で表わされる。

$$D_i = a_{i1}X_1 + a_{i2}X_2 + \dots + a_{ij}X_j + \dots + a_{ik}X_k + a_{i0} \dots \dots \dots (4)$$



(註) X_1 (240mm 吸光度) X_2 (210mm 吸光度) X_3 (220nm 吸光度、残差 $(y - \hat{y}_1, y - \hat{y}_2)$)

図3 水質汚濁指標の測定値と回帰推定値との差(残差)の分布

$$(i=1, \dots, m)$$

a_{10} は j 成分 ($j=1, \dots, k$) で説明出来ない吸光部分を示す。

著者等はすでに3において紫外吸収と汚濁指標の相関係数をその比較検定により、相関係数の一様な二つの範囲 (300 nm ~ 230 nm と 220 nm ~ 210 nm) に分けることが出来た。ここで相関係数の一様性について(4)式を適用させると次のようになる。

波長 λ_1 と λ_2 について、ある y に対する相関係数を r_{y1} , r_{y2} とおくと、この二つの相関係数が相等しいときには(4)式の D_1 及び D_2 について吸光係数 a_{1j} と a_{2j} の比が等しいことが必要となる。ゆえに、次の(5)式が成り立つ。

$$\frac{a_{11}}{a_{21}} = \frac{a_{12}}{a_{22}} = \dots = \frac{a_{1i}}{a_{2j}} = \dots = \frac{a_{1k}}{a_{2k}} = C \quad (5)$$

$\frac{a_{1j}}{a_{2j}}$ ($j=1, \dots, k$) は波長 λ_1, λ_2 で常に一定であるが、その値 C の取り得る範囲は相関係数の一様性に関連して定められるものである。又、(5)式が成り立つならば、波長 λ_1 における吸光度と λ_2 における吸光度との相関係数は1に等しくなるはずである。実際の例では0.99から0.98の非常に高い値を示した。

次に相関係数の不連続がみとめられた230 nm 又は220 nm の波長については河川水の硝酸態窒素の吸光によるものと予想される。すなわち、図2の硝酸態窒素の吸光はその濃度の測定値について別に標準品より得られた吸光度をあてはめたものであるが、これは230 nm 以下の短波長に強い吸収のあることを示しており、又全吸光に対してその吸光の占める割合が非常に大きいことから(5)式が一般に成り立たず、相関係数の波長による不連続性が生じたものと解釈される。

河川水に存在する紫外吸収物質の吸光は波長300 ~ 210 nm の範囲で一般に短波長に向けて連続的に増大する傾向のものが多くみられるが、これは紫外吸収と汚濁指標の相関係数の波長による一様性と関連が深いものと予想される。これらの点については今後さらに検討するつもりである。

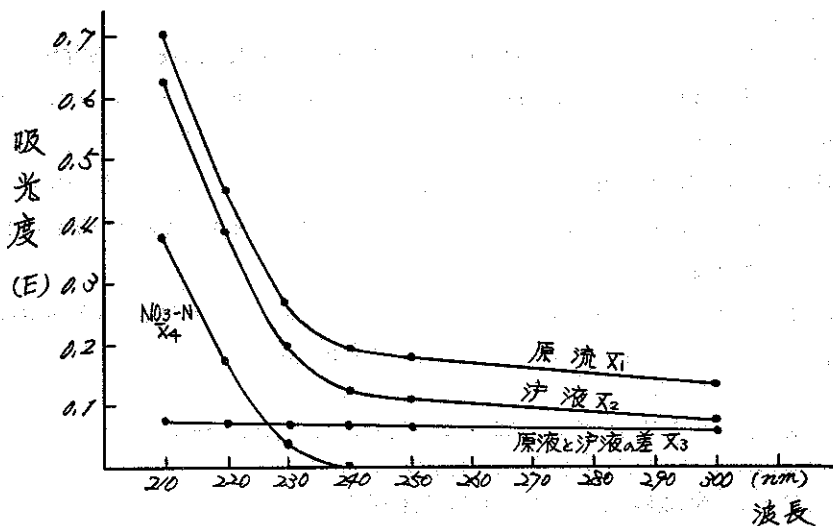


図2 河川水の原液及び濾液の吸光度の平均値

まとめ

札幌市内の河川水(29試料)について測定した紫外部六波長における吸光度(原液と濾液について)12項目と水質汚濁指標5項目の計17項目のデータを用いて相関係数を求め、次のような結果を得た。

- (1) 汚濁指標(COD, BOD, SS, $\text{NO}_3\text{-N}$)についての重回帰分析の結果COD, BOD, SSに有効性がみとめられた。COD及びBODの指定の最も有効な変数の回帰式は

$$\text{COD} : \hat{y} = 1.468X_1 - 0.608 \quad (X_1 : \text{BOD})$$

$$\text{BOD} : \hat{y} = 0.5669X_1 + 0.04095X_2 + 0.544 \quad (X_1 : \text{COD}, X_2 : \text{SS})$$

でその母回帰式の95%信頼区間の幅 D_1 及び測定値の予測の95%信頼区間の幅 D_2 の範囲は

$$\text{COD} : D_1 = 0.63 \sim 2.05, \quad D_2 = 3.4 \sim 3.9$$

$$\text{BOD} : D_1 = 0.39 \sim 1.69, \quad D_2 = 2.1 \sim 2.7 \quad (\text{ppm})$$

であった。

- (2) 紫外吸収の波長間の相関が非常に高いため、重回帰分析により紫外吸収から汚濁指標の濃度を推定する場合に、波長の選び方によって多重共線性の問題の起ることがみとめられた。これより、汚濁指標の推定式の最も有効な変数として240nmと210nmの組と220nmと210nmの組を選んだ。その回帰式は(原液について)、

$$\text{COD} : \hat{y} = 3.421X_1 - 3.72X_2 + 0.246 \quad (X_1 : 240\text{nm}, X_2 : 210\text{nm})$$

$$\text{BOD} : \hat{y} = 2.180X_2 - 2.466X_2 + 0.992 \quad (X_1 : 240\text{nm}, X_2 : 210\text{nm})$$

$$\text{NO}_3\text{-N} : \hat{y} = -4.132X_1 + 3.580X_2 + 0.0029 \quad (X_1 : 220\text{nm}, X_2 : 210\text{nm})$$

で、その母回帰式及び測定値の予測の95%信頼区間の幅の範囲は、

$$\text{COD} : D_1 = 0.60 \sim 1.89, \quad D_2 = 3.2 \sim 3.7$$

$$\text{BOD} : D_1 = 0.61 \sim 1.92, \quad D_2 = 3.2 \sim 3.7$$

$$\text{NO}_3\text{-N} : D_1 = 0.036 \sim 0.104, \quad D_2 = 0.19 \sim 0.21 \quad (\text{ppm})$$

であった。

- (3) 河川水の懸濁物の有無による相関のちがいを波長間の吸光及び波長と汚濁指標との間で検討した。その結果、波長間では長波長側に近いほど相関を低める効果がみとめられた。汚濁指標との相関については差がみとめられなかった。
- (4) 紫外吸収と汚濁指標の相関係数を相関係数の比較検定により、相関係数の一様な二つの波長の範囲(300nm~230nmと220nm~210nm)に分けられたが、これは硝酸態窒素の測定値の波長による吸光度の変動とほぼ一致した。

紫外吸収の波長による相関係数の一様性については、河川水中の紫外吸収物質の吸光に加成性が成立するとして、吸光の強さの一般式により説明を試みた。

文 献

- (1) 奥野忠一, 芳賀敏郎, 久米均, 吉沢正: 多変量解析法, 日科技連, 1972
- (2) 奥野忠一ほか, 統多変量解析法, 日科技連, 1976
- (3) 中山伊知郎, 現代統計学大辞典, 東洋経済新報社
- (4) 小倉紀雄, 日化, 90, 601(1969)

表 6 河川水の各検査項目の測定値

検査項目 波長 nm 項目番号 検体番号	吸 光 度												水 質 汚 濁 指 標 (ppm)				
	原 液						濾 液						原 液	濾 液	原 液	原 液	SS
	300	250	240	230	220	210	300	250	240	230	220	210	COD	COD	BOD	NO ₃ -N	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
1	0.059	0.069	0.074	0.105	0.204	0.345	0.046	0.059	0.062	0.091	0.193	0.335	0.65	0.14	10	0.34	3
2	0.059	0.069	0.074	0.111	0.240	0.427	0.050	0.058	0.061	0.096	0.225	0.412	0.04	0.35	18	0.52	3
3	0.181	0.229	0.252	0.360	0.702	1.234	0.119	0.161	0.184	0.302	0.668	1.190	4.10	2.68	3.1	138	8
4	0.195	0.249	0.274	0.388	0.688	1.094	0.129	0.175	0.196	0.306	0.602	1.006	4.61	2.68	2.8	116	12
5	0.029	0.034	0.033	0.041	0.080	0.127	0.018	0.022	0.020	0.031	0.071	0.119	0.26	0.20	0.8	0.09	0
6	0.028	0.035	0.034	0.042	0.078	0.120	0.018	0.024	0.022	0.029	0.062	0.102	0.47	0.37	0.7	0.06	0
7	0.025	0.030	0.031	0.058	0.157	0.296	0.014	0.018	0.018	0.042	0.140	0.278	0.67	0.47	13	0.48	0
8	0.028	0.034	0.033	0.053	0.120	0.208	0.018	0.021	0.020	0.036	0.100	0.190	0.67	0.57	13	0.26	0
9	0.188	0.246	0.272	0.354	0.574	0.878	0.108	0.154	0.170	0.244	0.454	0.752	5.33	4.32	3.8	0.75	7
10	0.146	0.190	0.206	0.282	0.486	0.782	0.080	0.110	0.124	0.190	0.394	0.680	4.93	3.21	3.5	0.74	6
11	0.012	0.019	0.018	0.033	0.094	0.175	0.008	0.005	0.005	0.015	0.069	0.145	1.05	0.85	17	0.27	2
12	0.028	0.028	0.027	0.041	0.086	0.143	0.008	0.005	0.006	0.019	0.063	0.118	0.95	0.44	12	0.18	8
13	0.436	0.584	0.640	0.789	1.007	1.281	0.262	0.388	0.434	0.579	0.787	1.055	1.745	1.387	1.10	0.45	22
14	0.414	0.546	0.602	0.743	0.953	1.207	0.244	0.352	0.398	0.519	0.715	0.957	1.602	1.168	0.87	0.49	23
15	0.021	0.025	0.028	0.073	0.251	0.520	0.011	0.014	0.020	0.067	0.254	0.517	1.25	1.25	1.1	0.80	3
16	0.022	0.027	0.030	0.068	0.226	0.447	0.012	0.015	0.019	0.054	0.203	0.429	0.95	1.05	1.2	0.69	4
17	0.292	0.394	0.444	0.650	1.235	1.947	0.136	0.210	0.248	0.426	0.985	1.725	7.82	6.71	4.9	1.97	14
18	0.270	0.360	0.406	0.580	1.051	1.639	0.148	0.220	0.256	0.418	0.869	1.479	7.62	6.71	4.9	1.51	14
19	0.125	0.149	0.158	0.228	0.473	0.810	0.018	0.029	0.036	0.102	0.341	0.681	2.12	1.41	1.3	0.96	25
20	0.140	0.212	0.239	0.349	0.599	0.933	0.090	0.140	0.165	0.275	0.529	0.865	6.46	5.15	4.1	0.85	14
21	0.414	0.514	0.557	0.679	0.909	1.205	0.130	0.212	0.243	0.361	0.577	0.869	1.33	8.99	1.16	0.71	58
22	0.332	0.466	0.525	0.721	1.026	1.387	0.258	0.382	0.441	0.629	0.928	1.291	1.96	1.78	1.45	0.44	14
23	0.069	0.080	0.090	0.129	0.261	0.456	0.013	0.021	0.029	0.069	0.203	0.396	1.05	0.73	3.0	0.60	21
24	0.084	0.118	0.135	0.223	0.416	0.687	0.056	0.080	0.097	0.177	0.372	0.639	3.25	3.04	5.1	0.83	5
25	0.048	0.070	0.084	0.145	0.324	0.581	0.038	0.057	0.072	0.129	0.309	0.569	1.68	1.68	1.7	0.87	2
26	0.026	0.043	0.045	0.060	0.095	0.145	0.018	0.035	0.036	0.051	0.092	0.142	0.78	0.88	1.2	0.10	0
27	0.032	0.051	0.054	0.080	0.166	0.294	0.017	0.032	0.034	0.064	0.156	0.283	1.72	0.99	1.5	0.33	5
28	0.155	0.228	0.253	0.344	0.551	0.820	0.113	0.178	0.200	0.287	0.503	0.779	6.56	5.92	2.7	0.57	4
29	0.026	0.042	0.044	0.060	0.095	0.144	0.022	0.042	0.044	0.062	0.106	0.160	0.88	1.09	0.6	0.13	0