

[自主研究]

PARAFAC-EEM法による水質モニタリングに関する基礎的研究

池田和弘 柿本貴志 見島伊織 渡邊圭司

1 背景と目的

県内河川においては過去の甚大な水質汚濁は大幅に改善されたが、親水空間としての水環境の保全や水道水源としての水質管理など地域ごとの高度な要求に応える必要もある。このためには、多地点の水質監視が必要であり、また平常状態だけでなく急激な水質悪化の検出と対応が重要となっている。さらに、水質改善のための汚濁原因調査を効率化・迅速化する必要がある。多変量解析的手法を組み合わせた、最新の蛍光分析手法であるPARAFAC-EEM法は、水中の有機物成分を分離・検出・定量する能力が高い分析手法である。また、検出されるいくつかの成分は起源に特徴的なものと考えられている。蛍光分析は迅速性が高いため、これを用いた河川モニタリング手法の構築により、水質に影響を与える成分のリアルタイム検出が可能となり、また水質評価や汚濁起源推定が実現すると考える。

そこで本研究では、新しい水質モニタリング手法を構築することを目標とし、3年間で、①県内河川を対象としたPARAFAC-EEM法の適用手法の構築、②蛍光成分の挙動把握、③水質評価モデルの構築、④汚濁の由来を判断する手法開発を行う。初年度は、河川水および下水処理水の蛍光データの取得・蓄積、生活排水による負荷の指標物質であるカルバマゼピン定量を行うとともに、PARAFAC-EEM法の適用手法を構築したので、これについて報告を行う。

2 研究方法

PARAFAC-EEM法の適用手法構築のため、平成25年度に県内常時監視地点38カ所の河川水を1年間月1回測定した蛍光データを利用した。励起蛍光波長ともに220-550nmの範囲で、前者は3nm、後者は5nm間隔でスリット幅5nmの条件でスペクトル補正済みの蛍光分光光度計(日立製作所F-2500)により測定を行った。同時に島津製作所UV2700により吸光スペクトルを取得した。PARAFAC解析はMatlab2012b上でdrEEM and the N-way toolbox (Murphy K.R. *et al.*, 2013)を利用して行った。

3 研究成果

PARAFAC解析の手順は以下に示す多段であり、最終的な結果が得られるまで繰り返し解析条件を変更し、最適化を

行う。ここでは手順とともに確立した解析条件を記述する。

①蛍光、吸光データのインポート

②データの正規化: 分析の日変動を補正し、他研究者とデータ比較を可能とするための正規化を行う。ブランク測定で得られる励起波長350nmの水のラマン光で正規化を行った。吸光度が2を超えないことを確認し、吸光スペクトルを利用した内部遮蔽効果の補正も行った。またブランク補正を行った。

③データの再処理: 解析の妨害となる散乱光由来ピーク、波長範囲、異常値を除去する。レーリー散乱の一次光の範囲はNaNとし、レーリー散乱の二次光とラマン散乱の一次光は除去後、近隣のピークで補完処理することとした。また、励起波長450nm以上の範囲は解析から除くこととした。さらに全データ456個中2個を異常値として除外した。

④モデル化: 成分数を仮定し、PARAFAC解析を行う。抽出された成分および残渣スペクトルの検討などで最適化を行った。非負制約および試料の各蛍光強度を全蛍光強度で正規化処理する条件を導入することで、7成分モデルを作成することができた。

⑤モデルの検証: Split half analysisなどでモデルの安定性などの検証を行う。この結果、図1に示す7成分モデルが構築され、各成分濃度に対応するスコア値が得られた。Comp1と2は土壌由来の腐植物質、3は微生物活動に由来する腐植物質、4は微生物活動に由来するタンパク質、6はチロシン様物質、7はトリプトファン様物質と考えられる(眞家2009)。5は腐植物質と考えられるが不明である。Comp4、6、7間の相関性は低く、汚濁の起源推定への利用が大いに期待できる。

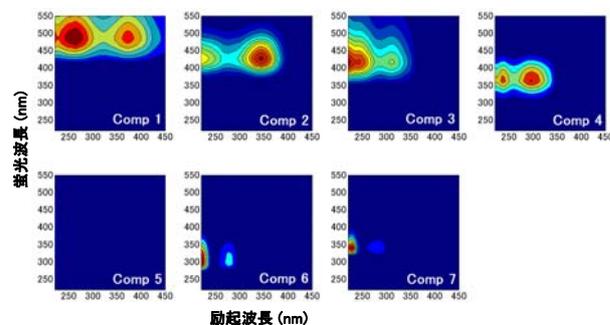


図1 分離された7つの蛍光成分