

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2022

課題番号：17K06571

研究課題名（和文）分光光度計測に基づく河川水中の有機物と栄養塩の総合モニタリング手法の開発

研究課題名（英文）Development of Comprehensive Monitoring Method for Organic Matter and Nutrients in River Water based on UV-Vis Spectroscopy

研究代表者

木内 豪（Kinouchi, Tsuyoshi）

東京工業大学・環境・社会理工学院・教授

研究者番号：00355835

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、実河川で採取した試料に対して室内型の紫外可視吸光光度計で得られた吸光度スペクトルを用いて、COD、全リン、全窒素、硝酸態窒素及び浮遊物質の濃度を推定するモデルを構築し、これらのモデルに実河川で現場型紫外可視吸光光度計から得られたスペクトルを適用することで高い信頼性で水質が推定できることを示した。COD及び硝酸態窒素の推定モデルには全波長を使用した主成分回帰PCR及び選択された波長を使用した偏最小二乗回帰PLSRが各々適していた。また、総窒素を予測するモデルには全波長を用いたANNモデルが適していた。全リン及び浮遊物質では全波長を用いたPLSR及びPCRが各々効果的だった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現場型の紫外可視吸光光度計は、環境中の水の吸光度スペクトルをリアルタイムで分析して複数の水質項目を監視できる大きな潜在能力を持っているが、流量や水質の変動の大きい河川を対象に吸光度スペクトルから複数水質項目を効率的かつ高い信頼性で推定する手法は確立されていない。本研究では室内の紫外可視吸光光度計で計測される河川水の吸光度スペクトルを用いて構築される最適な水質推定モデルが現場型の吸光光度計で計測される吸光度スペクトルにも適用できることを示しており、モデル構築時に現地でのスペクトル測定を行わずに複数水質の同時モニタリングを可能とするもので、今後の水質モニタリングに新たな道を開くものである。

研究成果の概要（英文）：In this study, we examined models to accurately estimate the concentrations of nitrate nitrogen (NO<sub>3</sub>-N), total nitrogen (TN), chemical oxygen demand (COD), total phosphorus (TP), and suspended solids (SS) using the absorbance spectra obtained from an indoor UV-Vis spectrometer on samples collected from actual rivers. Partial least squares regression (PLSR) using selected wavelengths and principal component regression (PCR) using all wavelengths were found to be suitable for estimating NO<sub>3</sub>-N and COD, respectively. An ANN model utilizing all wavelengths was suitable for predicting TN. For TP and SS, PLSR and PCR using all wavelengths were effective, respectively. Moreover, we demonstrated the application of these models to the spectra obtained from an in-situ UV-Vis spectrometer in actual rivers, showing that water quality could be reliably estimated with high confidence. The results suggest an efficient approach for water quality monitoring utilizing an in-situ UV-Vis spectrometer.

研究分野：水環境、環境モニタリング

キーワード：紫外可視分光光度計 河川水質 栄養塩 有機物 吸光度スペクトル 統計回帰モデル ANNモデル

### 1. 研究開始当初の背景

河川等における有機物や栄養塩等の水質測定は水圏・地圏の物質動態に関わる科学分野から公共用水域の環境管理分野に至る幅広い場面で必要とされる基本的技術である。従来の水質測定には定期的採水等に基づく室内分析や現場設置型の自動分析装置が用いられてきたが、前者は多大な労力を要するにもかかわらず現象の動的変動特性が十分に把握できず、また、後者は装置の設置・維持に多大な費用がかかるとともに着目する水質項目ごとに異なるセンサーが必要になるため多項目の総合的・連続的な水質計測は設備面・費用面から大がかりにならざるを得なかった。一方、近年、分光測定技術に基づく小型で現場利用が可能な機器が開発されてきたことから、この技術を応用した河川水質の測定が期待されるが、国外の限られた環境条件での適用事例はあるものの、我が国のように流れや水質の変動が大きい河川に対する適用可能性は全く検討されていないことから、本研究では高時間解像度で精度よく河川水中の有機物、リン、窒素、浮遊物質濃度を自動モニタリングするための新たな水質計測・定量化手法の確立を目指すこととした。

### 2. 研究の目的

近年、河川等において紫外域から可視域までの吸光度スペクトルを計測し、このスペクトル情報に基づき水質を推定する手法の検討が行われるようになってきた(例えば Etheridge ら(2014))が、既往研究は限られた水文・水質条件での検討に留まり、我が国のように洪水時に高濁度を呈する河川や懸濁成分が多く含まれる場合の吸光度スペクトルを用いた水質推定の研究はほとんど行われておらず、水質管理等に求められる多項目を洪水・平水を含む通年で同時・連続的に計測する手法は確立されていない。そこで、本研究では多様な条件下において紫外可視分光光度計により測定される吸光度スペクトルから有機物、リン、窒素、浮遊物質の水中濃度を定量化する手法を検討し、分光光学計測技術に基づいて河川の有機物・リン・窒素濃度の時間変動を詳細、高精度、低コストで定量化できる総合的な水質モニタリング手法を提案する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 概要

本研究の実施の概要は以下のとおりである。まず、研究対象域内の河川水のサンプルを収集し、デスクトップ及び現場型の紫外可視(UV-Vis)分光光度計で吸光度スペクトルを測定するとともに、各サンプルの水質を分析した。次いで、これらのデータを用いて対象とする水質項目と各波長帯の吸光度との相関を調べることで水質との相関性が高い波長を特定した。続いて、複数の水質推定モデル(回帰モデルと ANN モデル)について、異なる波長帯範囲(全波長または選定波長)と吸光度スペクトルの前処理方法(生値または差分値)を組み合わせることで入力データとしたときの各水質推定モデルの構築(training)と推定精度検証(validation)を行い、最も信頼性の高いモデルを選定した。水質推定モデルの構築では全サンプルの70%を割り当て、残りの30%を検証に使用した。このプロセスを30回繰り返し、決定係数( $R^2$ )と正規化平均二乗誤差(NRMSE)の平均値を求めた。最後に、選定されたモデルに対して現場型分光光度計を用いて現地で取得した吸光度スペクトルを入力として水質の推定性能を検証し、最終的なモデルを決定した。

#### (2) 研究対象域

本研究では富栄養湖沼に流入する汚濁物質(有機物、栄養塩)の濃度モニタリングへの応用を想定していることから、湖沼水質保全特別措置法に基づく指定湖沼の一つである霞ヶ浦(西浦および北浦)に流入する7河川を研究対象とした(図1)。これらの河川流域では水田・畑地が最も優占的な土地利用で、特に銚田川、巴川、園部川では約6~7割を占める。一方、恋瀬川、桜川では30~40%を森林が、また、清明川、小野川では1/4以上を建物等の市街地が占める点特徴的である(いずれも農地は43~44%)。よって、これらの流域の河川水中に含まれる有機物及び栄養塩の多くは、農地の他、都市地表面流出、森林、家庭・産業排水など様々な負荷源に由来していると考えられる。また、一部の流域では畜産業も盛んなため、畜産排水も含まれる。また、各河川水中に含まれる物質の濃度は、これら負荷源の具体的な状況の他、季節や水文条件によって大きく変動するものである。

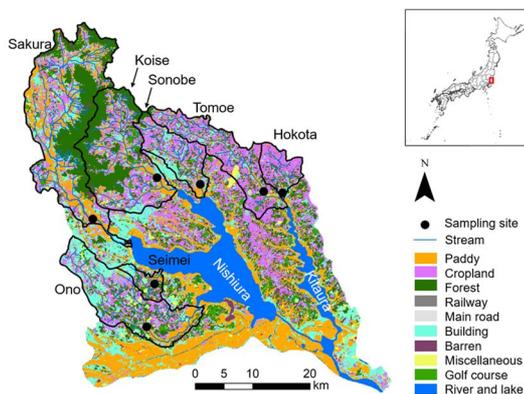


図1 研究対象域

#### (3) 河川水試料と水質・吸光度スペクトルデータの取得

試料・データは図1に示す7地点で2016年から2019年にかけて実施して得られた。採取し

た河川水の水質として化学的酸素要求量 COD、総窒素 TN、全リン TP、浮遊物質 SS、硝酸態窒素 NO<sub>3</sub>-N、アンモニア態窒素 NH<sub>4</sub>-N、溶存態全リン DTP 等を実験室で分析した。これらの水質分析は日本工業規格 (JIS) または環境庁告示に従った。各試料の吸光度スペクトルは実験室でデスクトップ型の紫外可視分光光度計 (日立 U2910、光路長 10mm、分光範囲 200 ~ 750 nm、解像度 1 nm) で 112 サンプルを計測するとともに、現地では携帯型の UV-Vis 分光光度計 (spectro::lyser、光路長 5mm、分光範囲 220 ~ 735 nm、解像度 2.5 nm) を用いて 22 サンプルを計測した。

#### (4) 水質推定モデルの検討

吸光度スペクトルから各水質項目を推定するモデルとして、主成分回帰 (PCR)、偏最小二乗回帰 (PLSR) 及び ANN モデルを検討した。PCR と PLSR に使用する主成分の数は leave-one-out 交差検証により決定した。ANN モデルは入力層、隠れ層 (1 層)、および出力層で構成されており、入力層のニューロン数は波長の数、隠れ層のニューロン数は 15、伝達関数には relu 関数を採用した。各モデルの予測性能は実測値と推定値に基づき算出される決定係数 R<sup>2</sup> 及び正規化平均二乗誤差 NRMSE によって評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) 水質測定結果の概要

本研究で用いた全試料の水質分析結果を表 1、図 2 にまとめた。流域の土地利用の特性を反映して、COD, TN, TP のいずれも高い最大値を示すとともに、一部河川ではアンモニア態窒素濃度も高い。また、出水時の SS 濃度がかかなり高いデータも複数含まれている。いくつかの水質項目間には高い相関がみられる。本研究により、より汎用性の高い水質推定モデルの検討に資する幅広い濃度範囲のデータが得られた。

#### (2) 吸光度スペクトルと水質との関係

各水質項目の濃度とデスクトップ型分光光度計で取得した波長帯別吸光度の間の R<sup>2</sup> と NRMSE を用いて影響度の大きい波長を調べた。その結果、NO<sub>3</sub>-N と TN では影響範囲は UV 波長帯 (<235 nm) に限られるとともに、最大の R<sup>2</sup> 値と最小の NRMSE 値は 220 nm で観察された。COD、TP 及び SS の場合、UV 波長帯の吸光度との相関は低い一方、波長が増大するにつれて R<sup>2</sup> 値は増大、NRMSE 値は減少し、最大波長帯 (735 nm) でそれぞれ最大と最小となった。ただし、両者の値は、COD では広い波長範囲で比較的一様であるのに対して、TP、SS では、徐々に変化する傾向を示すとともに、その程度は TP よりも SS で大きかった。以上の結果は、後述するモデルに入力するデータの波長帯の選定結果ともある程度整合している。

表 1 水質測定結果 (単位: mg/L)

	COD	TN	NO <sub>3</sub> -N	TP	SS	NH <sub>4</sub> -N	DTP
最大	38.8	26.4	9.90	1.01	767	16.8	0.19
最小	2.30	1.02	0.473	0.043	2.00	0.003	0.016
平均	14.5	3.84	2.56	0.339	110.7	0.641	0.062
標準偏差	8.89	3.45	2.26	0.225	140.5	2.347	0.035

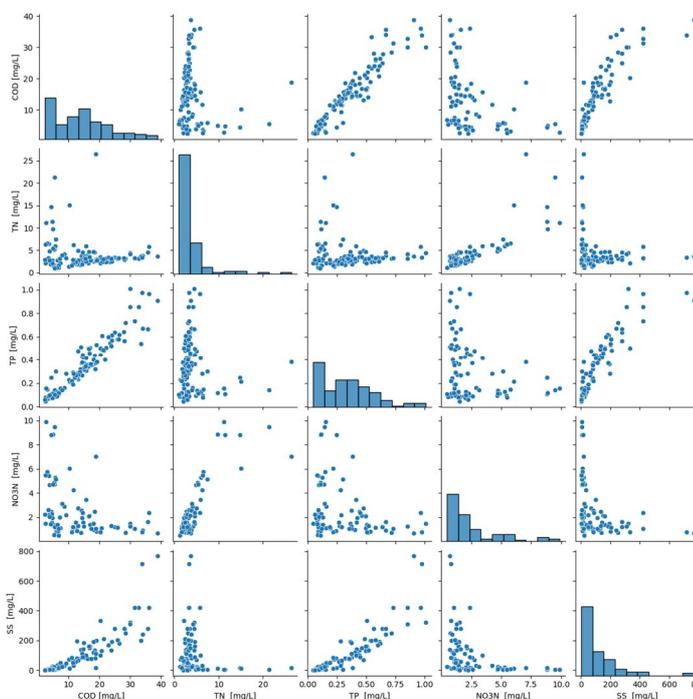


図 2 主な水質項目の濃度分布と項目間の相関プロット

#### (3) 水質推定モデルの検討結果

PCR, PLSR, ANN の各モデルに対して、入力する吸光度データ (デスクトップ型分光光度計での計測値) として全波長帯と (2) の検討で選択された波長帯の 2 通り、生値と差分値 (隣り合う波長帯の吸光度の差) の 2 通り、計 4 通りを用いたときの R<sup>2</sup> と NRMSE の結果に基づきモデルを選定した (表 2)。NO<sub>3</sub>-N については PCR と PLSR のいずれに対しても波長帯を限定した差分値を利用した場合が最も相関性が高く、誤差も小さかった (PLSR でより誤差が小さい)。一方、ANN モデルでも選択波長・差分値で最も良い結果だったが PCR や PLSR には及ばなかった。差分処理は懸濁物質によって主に引き起こされるスペクトルのベースラインの上昇を取り除くことから、その効果が NO<sub>3</sub>-N で顕著に得られたものである。TN では、全波長帯の吸光度生値を用いた ANN モ

デルが他のいずれのモデル・入力条件よりも相関が高く、誤差が小さい結果となった。TN には溶存態だけでなく、様々な懸濁態（有機物、無機物）も含まれており、そのため全波長でベースライン補正の無い生値を用いることで良好な結果になったものと考えられる。

COD と TP の場合は、全波長帯・生値を使用した場合にいずれのモデルでも良好な検証結果をもたらしているが、特に PCR モデルと PLSR モデルを用いた場合に、相関性が高く、誤差も小さい結果となった。TP では、PCR と PLSR の両方で同じ NRMSE 値を示していることから、両モデルを更なる検証の候補とした。SS の場合は波長限定・生値を用いる PCR と全波長・生値を用いる PLSR が他の入力条件・モデルの組み合わせに比べ優れていることから、これらを更なる検討の対象とした。以上の検討結果を表 2 に整理する。

#### (4) 水質推定結果の比較

デスクトップ型を用いて実験室で得られた全計測データを用いて改めて選定されたモデルのキャリブレーションを行うとともに、現地計測データを入力とした推定を行い、各モデルの適用性を検証した。NO<sub>3</sub>-N、TN および COD の推定精度を検証した結果を図 3a~c に示す。図の中で、lab とはデスクトップ型分光光度計で得られた吸光度スペクトルデータを用いてキャリブレーションした結果で、in situ とはそのモデルに対して現地で計測された吸光度スペクトルを入力

表 2 最終選定したモデル・入力条件とキャリブレーション結果

水質項目	モデル	波長範囲	処理方法	R <sup>2</sup>	NRMSE
NO <sub>3</sub> -N	PLSR	220-231 nm	差分値	0.949	0.158
TN	ANN	全波長帯	生値	0.747	0.401
COD	PCR	全波長帯	生値	0.868	0.220
TP	PCR	全波長帯	生値	0.813	0.274
	PLSR	全波長帯	生値	0.810	0.274
SS	PCR	724-735 nm	生値	0.805	0.477
	PLSR	全波長帯	生値	0.808	0.495

としたときの結果を意味する。NO<sub>3</sub>-N と COD のキャリブレーション結果は高い R<sup>2</sup> 値と非常に小さい誤差を示しており、実験室でのデータを用いた検証では本モデルの優れた性能が確認された。また、現地のスペクトルデータに基づく推定においても比較的信頼性が高いことが確認された。これらの結果は、実験室で計測された吸光度スペクトルを用いてキャリブレーションされたモデルを現場型機器に適用しても高い精度が得られることを示している。

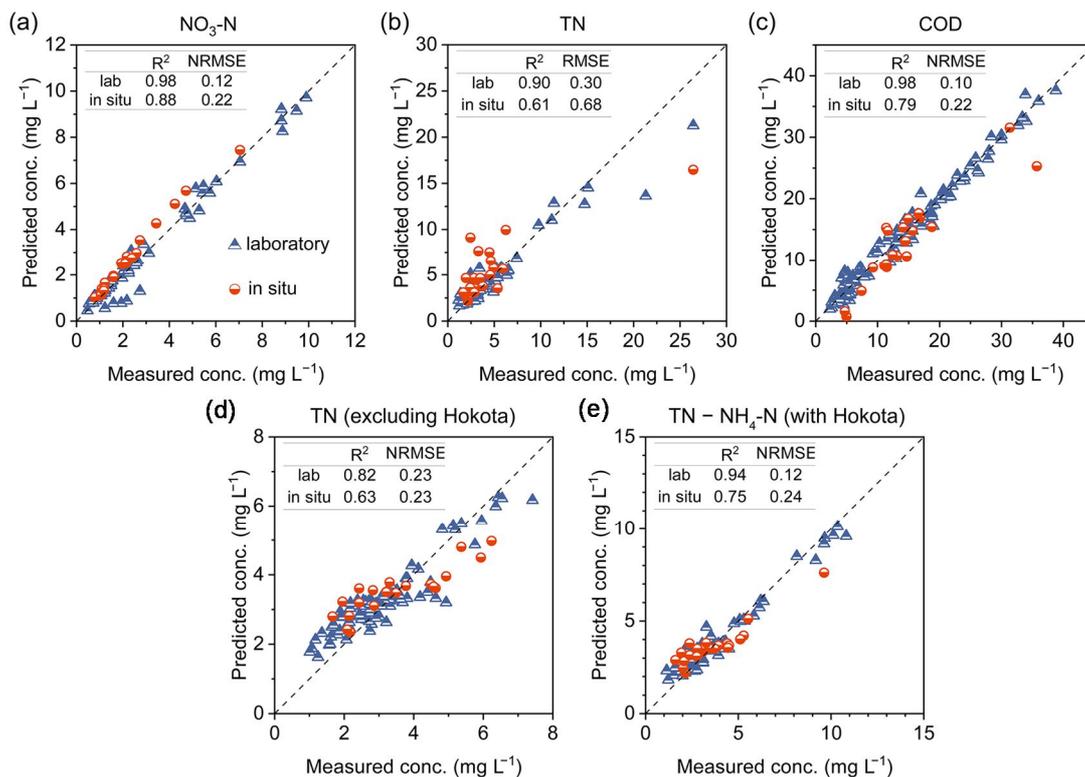


図 3 選定モデルに対するキャリブレーションと検証の結果 (a: NO<sub>3</sub>-N, b: TN, c: COD, d: TN(銚田川  
データを除外), e: TN-NH<sub>4</sub>-N)

Lab: デスクトップ型分光光度計で得られた全ての吸光度スペクトルデータを用いてキャリブレーションした結果、in situ: そのモデルに対して現地で携帯型の分光光度計で計測された吸光度スペクトルを入力としたときの結果

TN の場合は濃度が 15 (mgL<sup>-1</sup>) 以下では誤差が小さかったが、濃度が高い範囲では精度が低下

する結果となった(図 3b)。この要因として銚田川で採取した試料では UV-Vis 光励起に対してほとんど反応しない性質を持つ  $\text{NH}_4\text{-N}$  の濃度が高いことが挙げられた。銚田川のデータを除外することで、全体の誤差が著しく減少し、実験室データと現地データの NRMSE は共に 0.23 となった(図 3d)。また、 $\text{NH}_4\text{-N}$  を除いた TN に ANN モデルを適用した場合にはより良い精度でキャリブレーションモデルを作成できるとともに、良好な検証結果も確認できた(図 3e)。

TP については 2 つの候補モデル(表 2)を比較した(図 4)。PCR と PLSR は実験室データでは同じ  $R^2$  値と NRMSE 値を示したが、現地データからは PLSR が優れていることが示された(図 4a, b)。TP には吸光性を示さない  $\text{PO}_4\text{-P}$  が含まれているため他の水質パラメータよりも精度が低いと考えられるが、本研究では全波長を入力とする PLSR モデルで TP を適切に校正・予測することが可能であることがわかった。この要因としては懸濁態リン(PP)が TP に占める割合が比較的高い(約 0.3~0.9)ことや溶存態リンと懸濁態リンの間に一定の関係性があることが影響していると考えられる。また、TP と同じく PLSR を用いて PP のみを推定するモデルも作成し、現地データで検証を行ったところ、実験室及び現地データの両方において TP と類似の性能が確認された(図 4c)。

SS についても 2 つの候補モデルを比較したところ、全波長帯の生値を用いるの方が波長帯を限定するよりも相関性が高く誤差も少ない結果となった。ただし、各試料における推定誤差は SS 濃度が高いほど大きくなる傾向があり、NRMSE 値も他の水質項目より相対的に大きい。浮遊物質の物理的・光学的・化学的な性状は平常時と出水時の間でも、また、季節的にも変動すると考えられることから、浮遊物質の光学的な応答もその影響を受け、結果として、キャリブレーション及び現場データによる検証のいずれにおいても他の水質項目に比べ一定程度の精度低下が生じたものと考えられる。

以上のように、水質項目ごとに推定精度に違いがあるものの、本研究で検討したモデル構築手法では、多数の実験室データを用いてキャリブレーションしたモデルを現地にそのまま適用しても良好な水質推定精度が確保できることが示されており、多大な労力、コストを要する現地計測を最小限としながら水質ごとに適切なモデルを選定できるという点から実用性があり、また、それによって多様な水文条件下(低水から洪水)の幅広い水質濃度範囲に適用できることになるため、現場型の UV-Vis 吸光高度計を用いた河川水質モニタリングの実用化に向けた重要な成果が得られたと考えられる。

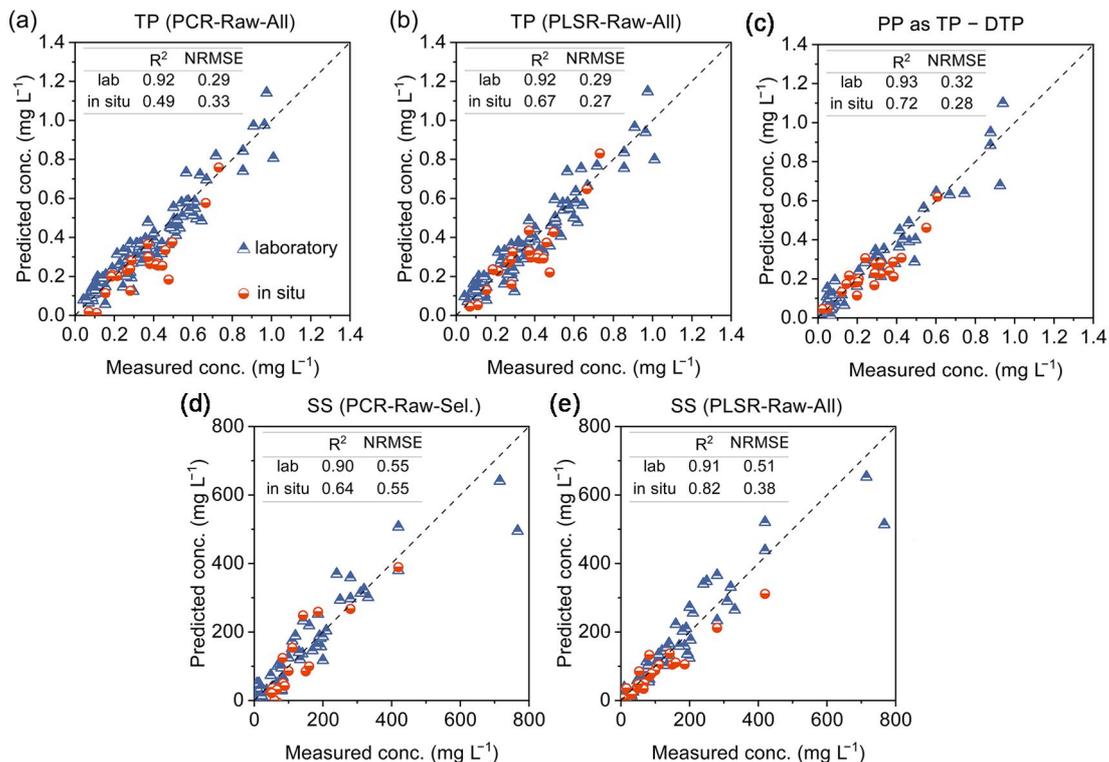


図 4 選定モデルに対するキャリブレーションと検証の結果 (a: TP(PCR 適用), b: TP (PLSR 適用), c: PP (PLSR 適用), d: SS (PCR・限定波長適用), e: SS (PLSR・全波長適用))  
 Lab: デスクトップ型分光光度計で得られた全ての吸光度スペクトルデータを用いてキャリブレーションした結果、in situ: そのモデルに対して現地で携帯型の分光光度計で計測された吸光度スペクトルを入力としたときの結果

#### 参考文献

Etheridge et al., 2014. Using in situ ultraviolet-visual spectroscopy to measure nitrogen, carbon, phosphorus, and suspended solids concentrations at a high frequency in a brackish tidal marsh. *Limnol. Oceanogr. Methods* 12, 10–22.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yanping Lyu and Tsuyoshi Kinouchi	4. 巻 74
2. 論文標題 Estimation of river water quality using differential ultraviolet-visible spectra based on partial least squares regression	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Japan Society of Civil Engineers, Ser. B1 (Hydraulic Engineering)	6. 最初と最後の頁 I_301-I_306
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2208/jscejhe.74.I_301	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Lyu Yanping, Kinouchi Tsuyoshi, Nagano Tadahiro, Tanaka Shigeo
2. 発表標題 Estimation of nitrogen, phosphorus, COD and suspended solids concentrations by in situ UV-Vis spectroscopy for rivers flowing into Lake Kasumigaura
3. 学会等名 5th International Conference on Water Resource and Environment（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Lyu Yanping and Kinouchi Tsuyoshi
2. 発表標題 Estimation of river water quality using in situ UV-Vis spectrometer based on partial least squares regression method
3. 学会等名 4th International Conference on Water Resource and Environment（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yanping Lyu
2. 発表標題 Estimation of river water quality using differential ultraviolet-visible spectra based on partial least squares regression
3. 学会等名 土木学会水工学講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	呂 艶萍 (Lyu Yanping)		
研究協力者	趙 文鵬 (Zhao Wenpeng)		
研究協力者	田仲 成男 (Tanaka Shigeo)		
研究協力者	永野 忠洋 (Nagano Tadahiro)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------