

10. 三次元励起蛍光マトリクス法と PARAFAC 解析を用いた油種の簡易分析

春田 知昭
外山 義隆
北本 靖子

1. はじめに

本市の水源である淀川水系においては、年間 10～30 件程度の水源水質事故の発生が報告されており、油流出によるものがその半数以上を占めている。これらの流出事故発生時には、一刻も早くその種類を同定するとともに影響の有無を評価する必要がある。蛍光測定は油類に含まれる芳香族炭化水素を簡便かつ高感度に検出することが可能であり、また三次元励起蛍光マトリクス法（以下 EEM）を用いると、蛍光物質を原因とする水質異常を視覚的に判断することが可能となる。一方で、原水には有機物を由来とする蛍光物質が常在しており、近傍の蛍光ピークはその影響を受ける。また、複数ピークを含む試料中では、蛍光物質のピーク位置が近い場合、その強度は重なり合い、物質本来の影響の有無を判断することが難しい場合がある。そこで本調査では、油成分を含む試料水の蛍光ピークに対し、多変量解析の一種である Parallel Factor Analysis（以下 PARAFAC）を適用し、統計的手法により蛍光成分を分離して、油類を迅速に同定するとともに、簡易的な定量方法についても検討を行ったので報告する。

2. 調査方法

2. 1 試薬

油類及びその成分の試料の調製には 3 種の石油製品（A 重油、軽油、灯油）を使用した。原水は柴島浄水場原水を、精製水は Milli-Q Integral10（メルクミリポア製）を用いて水道水を精製したものを使用した。

2. 2 装置と測定条件

油成分を含む水試料の測定は、日本分光製 FP-8300 を使用し、スキャン速度 5000nm/min、波長範囲 Ex210～550nm（バンド幅 5nm）、Em230～600nm（バンド幅 5nm）の EEM 法により行った。

2. 3 試料の調製方法

ポリエチレンテレフタレート製容器に 1 L の精製水を採り、10mg/L となるよう 3 種類の油を添加した。これを振とう器を用いて 15 分 200rpm の条件で攪拌した後、2 時間静置したものから油膜の影響がないように容器底部から試料を採取した。さらにこれを精製水で表-1 の添加濃度となるように希釈し、EEM 測定を行った。これに次項に示す前処理操作を行ったデータ群を PARAFAC モデル（以下モデル）として使用した。また、精製水の代わりに、原水を用いて上記と同様に操作したデータ群をサンプルとした。A 重油、軽油及び灯油の濃度は、密度をそれぞれ 0.88、0.82、0.79g/cm³ として換算した。

2. 4 PARAFAC 解析

2. 3 で調製した試料について EEM 測定を行い、得られたデータに対して、散乱光のマスキング、ブランク試料の減算を行った。また、通常インナーフィルター効果（以下 IFE）の補正を行うが、本調査では低濃度油試料を使用しており、段階的に希釈した油試料の濃度と最大ピークでの蛍光強度値との相関係数が 0.99 以上であったため、IFE の影響はわずかなものであるとみなして補正を行わないものとした。上記の前処理を経た EEM データを、多変量解析ソフト EV-Solo（Eigenvector Research 社）を用いて PARAFAC 解析を行った。

3. 結果と考察

3. 1 EEM 測定と PARAFAC 解析結果

精製水添加試料について EEM 測定及び PARAFAC 解析を行った結果、油種の蛍光成分を 3 成分に分離するモデルを作成することができた。(図-1)。この時のモデルの Core Consistency (成分数の妥当性を表す指標。100 に近い程良い¹⁾) は 96、Split Half Analysis (データが統計的に一意であることを評価する指標¹⁾) は 89.4% であった。得られたモデルを用いてサンプル(原水添加試料)について PARAFAC 解析を行った結果、A 重油には相対的にナフタレン様の成分 1 及び成分 3 (不明)の得点が多く、アルキルベンゼン様の成分 2 の得点は少なかった。これに対して、灯油の成分得点は相対的に成分 2 の得点が多く、成分 1 及び 3 の得点が少なかった。軽油は成分 1、2、3 の順に得点が多かった。(表-1)

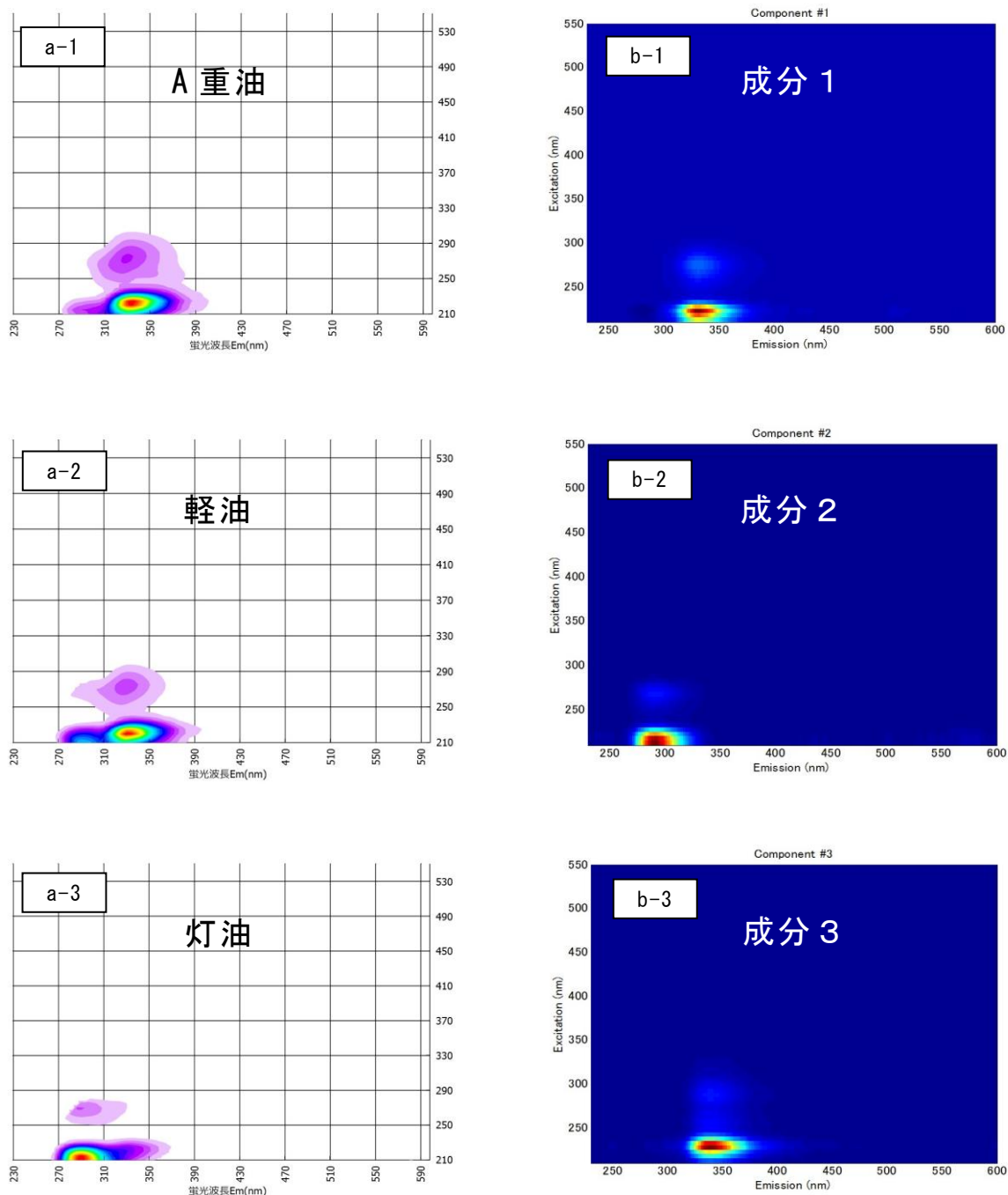


図-1 油類の EEM 及び PARAFAC 解析により分離された成分
a-1~3 : 油類の EEM 測定結果 b-1~3 : 分離された成分

表-1 油類添加濃度及び成分得点

	モデル添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)	成分1 得点	成分2 得点	成分3 得点	サンプル添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)	成分1 得点	成分2 得点	成分3 得点
A重油	25	2443	753	2757	50	1379	370	1643
	50	5624	1740	5148	100	2980	443	2231
	100	11089	2736	10045	200	4459	1856	5690
	150	16178	3698	14052	300	7440	2068	6479
	200	23149	5594	21020	400	10554	3491	10312
	250	26613	6645	24990	500	12417	4126	12119
軽油	100	3661	2398	1364	100	1938	995	1155
	200	7682	4286	3201	200	4293	2438	1882
	300	11110	6110	3828	300	6730	3165	2740
	400	15397	8228	5915	400	9070	4452	3833
	500	19089	10553	7320	500	10775	5469	4499
	1000	38284	20395	17191				
灯油	200	1023	6547	724	100	1220	2192	-127
	400	2037	13481	1125	200	582	4108	359
	600	3056	20160	1829	600	1976	11977	1916
	800	4250	26662	2265	800	2274	16264	2120
	1000	5606	33347	2845	1000	3272	20850	2096

また、添加濃度の変化に対し成分得点比はほぼ一定であり、3次元で油種毎に一定の直線性を有することがわかった（図-2）。原水添加であるサンプルプロットは、モデルプロットに良くフィッティングしており、油による水源水質事故時における油種の迅速同定の可能性が示唆された。また、成分得点と油添加濃度には高い相関関係が見られた事から、これらの回帰式を用いて事故時に流入する油の簡易定量が可能であると考えられた。しかし、精製水添加と原水添加試料では同濃度の添加であっても、得られる成分得点に約 1.5～5 倍程度の差が確認されたため（精製水>原水）、事故時の簡易定量には、原水添加を行った試料の成分得点を用いた検量線をあらかじめ作成しておき、定量することが望ましいと考えられた。

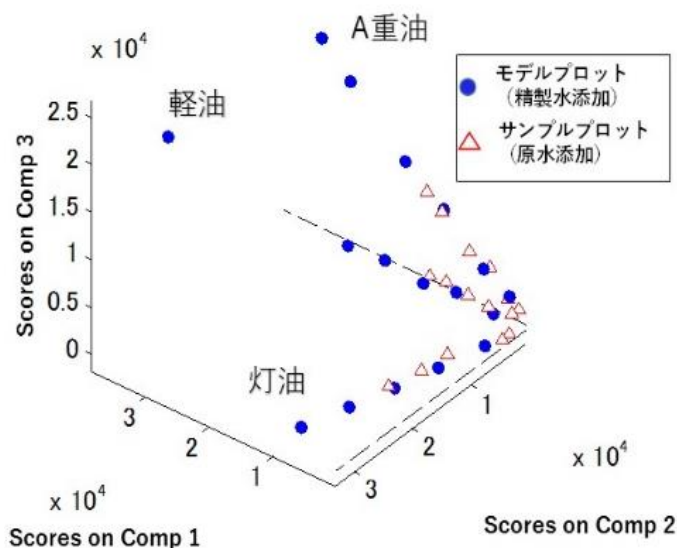


図-2 成分得点プロット

4. まとめ

(1) 淀川水系で最も事故件数の多い油類（A重油、軽油、灯油）について、EEM法及びPARAFAC解析を用いて迅速同定・簡易定量を試みたところ、これらの油類は3成分に分離することができ、その成分得点比によって迅速な同定が可能であると考えられた。

(2) 油の添加濃度と成分得点には高い相関関係が認められたが、PARAFACによる原水添加試料の成分得点は精製水添加試料と比べて1.5～5倍程度低いものであった。水質事故時における簡易定量を考慮すると、原水添加試料の成分得点を用いた検量線を作成しておき、定量する事が望ましいと考えられた。

5. 参考文献

- 1) 小島礼慈、川口佳彦：3次元蛍光分析法とPARAFAC解析を用いた水中残留油分分析法の検討、Readout（株式会社 堀場製作所 技術情報誌） No. 45 September 2015 pp50-54