

ニューラルネットワークと重回帰分析を用いた紫外分光スペクトル解析による下水水質の分析

井上公平* 大戸時喜雄* 上野健郎**

* (株)富士電機総合研究所 水処理・バイオ研究所 横須賀市長坂 2-2-1
** 富士電機(株) 公共システム事業部 日野市富士町 1

概要

下水水質を迅速かつ簡便に測定することは非常に難しいのが現状である。そこで、筆者らは、懸濁成分を含む下水試料の紫外分光スペクトルを、ニューラルネットワークと重回帰分析を使って解析し、水質項目を簡便に測定できる方法を検討した。いずれの解析法も検量線の作成には、分光測定で得られた190~360 nm間の複数の波長の吸光度を説明変数に、全有機炭素(TOC)・全窒素(T-N)・アンモニア性窒素(NH₄-N)・全リン(T-P)の4項目の実測値を目的変数に用いた。その結果、未知試料について本解析法による前述4項目の解析値と実測値との間に高い相関を示した。

キーワード

下水 有機物 窒素 リン 紫外分光スペクトル 吸光度
多変量解析 ニューラルネットワーク 重回帰分析

1 はじめに

近年、下水放流水の水質保全や処理水の再利用の観点から、有機物量、窒素、リンなどを指標とした下水処理の高度化が必要とされている。しかし、これら水質項目を、直接かつ連続的に測定できる計測器は殆ど存在せず、手分析に頼っているのが実状である。これは、今後、下水の高度処理制御を行う上で、大きな課題となることは言うまでもない。

そこで、筆者らは、下水試料の紫外分光スペクトルを測定し、得られた結果をニューラルネットワーク(以下、NNと略す)や多変量解析に優れた重回帰分析を用いて解析することで、下水の流入水および放流水中のTOC、T-N、NH₄-N、T-Pなどを、前処理無しで簡便かつ複合的に定量できる方法について検討した。ここでは、紫外吸光度を用いたニューラルネットワークと多変量解析による結果を手分析値と比較し、解析方法についての基礎的な検討を行った。

2 実験

2-1 下水試料および測定方法

下水試料は、人工下水原水(し尿、食堂排水、石鹼水、砂糖、酢酸ナトリウム、水道水等を混合して調製したもの)、また、この人工下水を嫌気好気活性汚泥法(2槽式間欠曝気法¹⁾)により処理したものを処理水として使用した。

分光スペクトル測定には、分光器(日本分光製 V-570)を用い、試料(原水および処理水)を濁質除

去などの前処理することなく、波長 190~400nm 間のスペクトルを測定した。また、TOC、T-N、T-P の実測値は、下水試験法に準じて定量し、NH₄-N はイオンクロマトグラフ法により求めた。

2-2 ニューラルネットワーク (NN)

NN は 3 層のバックプロパゲーションモデルを用いた。図 1 に示すような入力層、中間層、出力層からなる 3 層構造で、紫外分光スペクトル測定で得られた 8 波長の吸光度 (但し、0~1 に正規化したもの) を入力して、TOC、T-N、NH₄-N、T-P の 4 項目の正規化 (0~1) された濃度を出力するように構成した。入力層の 8 波長の決定は、同じ波長での光強度が大きく異なる 12 種の分光スペクトルデータをもとに、図 2 に示すような波長対波長の吸光度相関マトリクスを作成し、比較的相関の低い (独立した) 波長を選択した。また、この 12 種のデータを教師データとして、1000 回学習を行わせ、次に、50 個の未知試料データを、構築した NN へ入力し、出力結果を実測値と比較した。NN は、ニューロターボ (マイテック製) をパソコンに組み込み用いた。

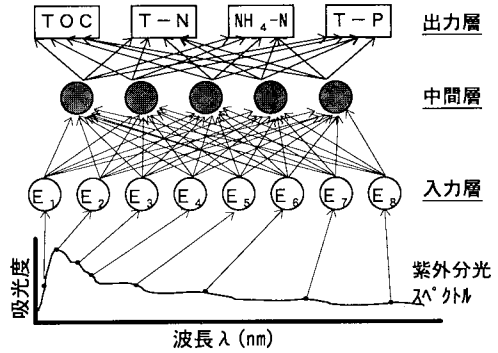


図 1. ネットワークの構成図

波長	λ_1	λ_2	...	λ_1	...	λ_n
λ_1	1	0.9		0.4		0.9
λ_2	0.9	1		0.2		0.8
⋮						
λ_1	0.4	0.2		1		0.1
⋮						
λ_n	0.9	0.8		0.1		1

図 2. 2 波長相関マトリクス

2-3 重回帰分析

分光スペクトルデータ (30 個) をもとに、選択波長の吸光度を説明変数、TOC 等の 4 項目実測値を目的変数とした、重回帰分析を行い、重回帰式 (検量線) を作成した。また、選択波長は、NN での 8 波長の全ての組み合わせについて回帰式を作成し、自由度二重調整済寄与率 (取入れた説明変数の数を考慮した寄与率) を評価基準として最適化を行った。次に、NN と同様、未知試料データ 30 個を重回帰式で入力し、演算結果を実測値と比較した。重回帰分析は、パソコン上で多次元統計解析ソフト (日本科学技術研究所製) を用いて行った。

3 実験結果

3-1 ニューラルネットワーク (NN)

3-1-1 NN の最適化

12 種の紫外分光データについて、波長対波長の吸光度相関分析を行った結果、 $\lambda_1 \sim \lambda_8 = 190, 194, 200, 211, 224, 232, 271, 353\text{nm}$ の 8 波長が他の波長と比較的相関が低いことがわかった。また、この 8 波長 ($\lambda_1 \sim \lambda_8$) の吸光度を入力層として、パラメータを変えながら学習させ NN 構造の最適化を行った結果、表 1 に示す条件が最適であった。

表 1. NN 構造の最適化条件

	中間層 ユニット数	最大トータル 誤差	学習回数
最適値	5 個	0.05	1000 回以下

3-1-2 NN による未知試料解析結果

図 3~6 は、未知試料分析における、NN 出力値と実測値との相関関係を示したものである。これら

の図から、いずれも相関係数 0.9 以上の良好な相関があることがわかる。特に、T-N や TOC は、実測値と高い相関性を示した。一方、リンについては、評価範囲全般でばらつきがみられ、実測値との相関係数も $r=0.903$ で最低であった。また、 $\text{NH}_4\text{-N}$ は、低濃度側の未知試料が濃度 0.5mg/L 以下(実測値)を数多く含んでいたため、低濃度域でのモデル評価は困難であった。

以上より、2 波長相関マトリクスを用いて選定した 8 波長と構築したニューラルネットワーク解析法の有効性が確認された。特に TOC や T-N 等を複合的に濃度推定することが概ね可能であることがわかった。

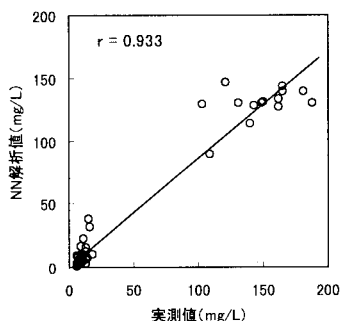


図3. TOC実測値との相関

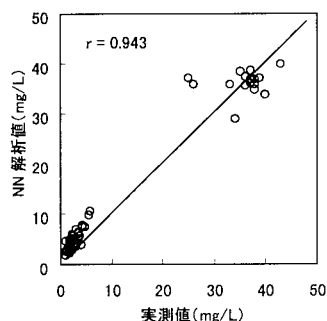


図4. T-N 実測値との相関

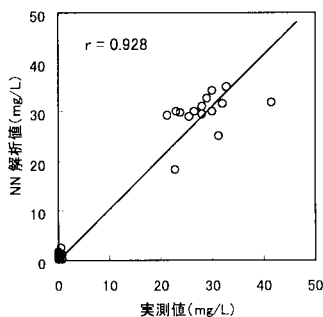


図5. $\text{NH}_4\text{-N}$ 実測値との相関

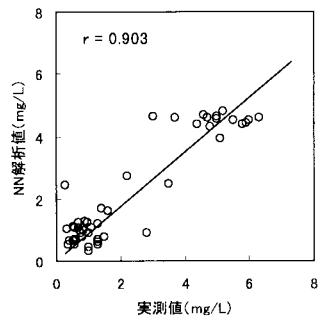


図6. T-P 実測値との相関

3-2 重回帰分析

3-2-1 説明変数の最適化

はじめに、複数波長の吸光度と成分濃度は線形性が推定できるために、多変量解析による数式化が可能であり、予測誤差の解析も容易になると考えた。そこで、NN で用いた 8 波長は、基本的に妥当な説明変数となり得ることが上述の結果より明らかなので、これらの波長を用いて説明変数の最適化を行った。表 2 は各々の説明変数の最適結果と統計的評価値を示したものである。この結果から、重回帰分析では、NN モデルよりも少ない入力変数で説明することが可能であることがわかった。

表 2. 説明変数の最適化結果

水質項目	説明変数(波長/nm)	寄与率*	標準誤差
TOC	194, 211, 224, 232, 271, 353	0.990	3.08
T-N	190, 194, 200, 224, 232, 353	0.900	4.11
$\text{NH}_4\text{-N}$	271, 353	0.715	6.23
T-P	194, 200, 224, 232	0.917	0.50

寄与率*: 自由度二重調整済寄与率

3-2-2 重回帰分析による未知試料解析結果

図 7~10 に、未知試料についての重回帰式演算値と実測値との相関関係を示す。これらの図から、重回帰モデル式による演算結果も良好な相関を示すことがわかった。さらに、重回帰モデルは、前述のニューラルネットより精度が向上し、説明変数の絞り込みとモデル式の有用性が確認された。特に、TOC については広範な濃度域において、実測値との相関係数 $r=0.993$ と非常に高い相関性を示した。また、

窒素については、T-Nとしては比較的高い相関性を示したが、NH₄-Nは相関が低い結果となった。これは、T-Nには、紫外部に吸収を示す硝酸や亜硝酸性窒素が含まれ、一方、アンモニア態は分光学的に紫外部感度を持たないことによるものと類推される。表2中の寄与率からもこのことは予想され、NH₄-Nについては、他の成分の影響を多分に受けた回帰式の可能性がある。リンについては、低濃度域のみの評価にも関わらず、良好なモデルであった。

以上から、重回帰分析により、TOC、T-N、T-Pについては、複数の紫外吸光度から十分な精度で濃度推定できることがわかった。

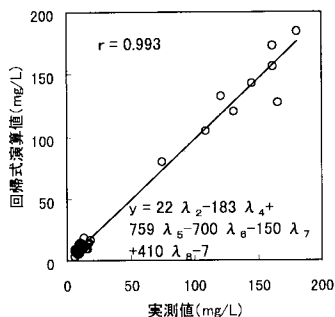


図7. TOC 実測値との相関

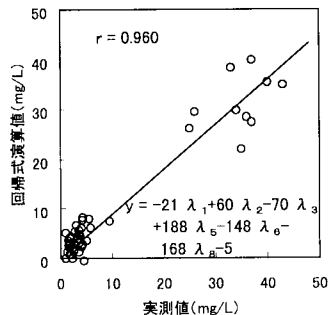


図8. T-N 実測値との相関

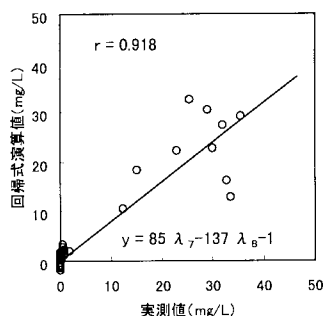


図9. NH4-N 実測値との相関

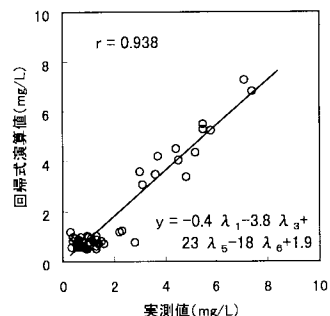


図10. T-P 実測値との相関

4. まとめ

以上のように、下水試料の紫外分光スペクトルを多変量解析することで、下水維持指標となり得る TOC などを、濁質除去等の前処理をすることなく、かつ、複合的に定量できる可能性が示唆された。本検討では、分光スペクトルのパターン認識によって複数の成分濃度を推定するニューラルネットワークと、複数波長の吸光度の線形結合から成分濃度を求める多変量分析の2手法を用いたが、いずれも良好なモデルが作成できた。また、重回帰分析による線形モデルの方が、説明変数（入力数）がより少なく、かつ、精度の良い推定結果を得た。特に、TOC については広範な濃度域において、実測値と極めて良好な相関性を確認した。これらのことから、多波長の分光データと TOC、T-N、T-P が線形な関係で表現できることが裏付けられた。

今後は、更なるデータの蓄積により本手法の精度向上を図る。

(参考文献)

- 1) 佐々木、山本、津村、大地 「窒素・リン同時除去を目的とした2槽間欠曝気活性汚泥法の原理と処理性能について」 下水道協会誌, Vol. 32, No. 385, pp49-58(1995)