発表番号 17

近赤外分光法による原料海水及び濃縮海水の無機成分組成のオンラインモニタリング手法の開発に関する基礎研究

陳 介余 (秋田県立大学生物資源科学部)

塩作りはいろいろの方法がある。例えば、天日製塩法、イオン交換膜電気透析法等。天日製塩法は 太陽熱と風力を利用して天日濃縮し、直接塩を収穫する方法であり、イオン交換膜電気透析法はイオ ン交換膜により海水を濃縮し、濃縮した海水(かん水)を蒸発缶で更に濃縮させ、塩結晶を析出させる 方法である。いずれの方法においても、かん水の成分組成は析出された塩の品質に直接に関わる。安 定的な品質の塩を製造するため、かん水の無機成分組成のモニタリングが必要である。

近赤外分光法は食品成分分析を中心に利用されてきた技術であり、その有用性が認められるにつ れ、最近では、電子機器性能の向上およびコストの低下により、オンライン計測技術の一つとして、化 学工業、繊維工業、医薬品工業等のさまざまな分野でも利用が進められている。もし、近赤外スペクト ルからかん水の無機イオン成分組成を予測できれば、かん水の無機成分のオンラインモニタリングの一 つの方法として、近赤外分光法の利用が期待される。

本研究では、近赤外分光法によるかん水の無機イオン成分のオンラインモニタリング手法の開発を 最終目的とし、基礎研究として、かんすいの近赤外スペクトルと無機イオン成分の関係を調べながら、 近赤外スペクトルからかんすいの無機イオン成分の予測可能性を探った。

先ず、標準塩類試薬水溶液を用いて、各塩類の近赤外スペクトルの特徴を調べた。その結果、 1100-1850nmの波長範囲において、純水に比べてNaCl水溶液の原スペクトルは水の吸収ピークが下 がったと同時に短波長側にシフトした。Na₂SO₄水溶液は水の吸収ピークが下がったがピークのシフトは 観察されなかった。CaCl₂水溶液は水のピークが下がりながら、ピークもわずかに長波長側にシフトした。 MgCl₂水溶液は、水の吸収ピークが下がると同時に大きく長波長側にシフトした。さらに水の吸収の弱 い波長領域(1600-1750nm)には、純水より吸光度が高かった。このような違いが純水のスペクトルから 引いた差スペクトルからもはっきり観察され、塩種類による水溶液のスペクトルの差異が明らかとなっ た。

次に調製したかん水試料(検量線作成用のキャリブレーションセット)に対して、近赤外スペクトルと 無機イオン成分を用い、PLS回帰分析を行った結果、いずれのイオン成分の場合、相関係数は0.93以 上となり、近赤外スペクトルと無機イオン成分との間に強い相関を示した。また、別のかん水試料(バリ デーションセット)を用いて検量線の予測精度を確かめたところ、SEP(検量線評価時の誤差の標準偏 差)の値は、Clイオンで0.295%、SO4イオンで0.110%、Kイオンで0.018%、Caイオンで0.026%、Naイ オンで0.163%、Mgイオンで0.032%となり、いずれのイオンにおいても相対的に良い精度の検量線が 得られ、近赤外スペクトルからかん水の無機イオン成分の予測可能性を示した。

8

助成番号 0408

近赤外分光法による原料海水及び濃縮海水の無機成分組成 のオンラインモニタリング手法の開発に関する基礎研究

陳 介余(秋田県立大学生物資源科学部)

1.緒 論

塩作りはいろいろの方法¹⁾がある。例えば、天日製塩法、イオン交換膜電気透析法等。 天日製塩法は太陽熱と風力を利用して天日濃縮し、直接塩を収穫する方法であり、イオン 交換膜電気透析法はイオン交換膜により海水を濃縮し、濃縮した海水(かん水)を蒸発缶 で更に濃縮させ、塩結晶を析出させる方法である。いずれの方法においても、かん水の成 分組成は析出された塩の品質に直接に関わる²⁾。安定的な品質の塩を製造するため、かん 水の無機成分組成のモニタリングが必要である。

近赤外分光法は食品成分分析を中心に利用されてきた技術であり、その有用性が認めら れるにつれ、最近では、電子機器性能の向上およびコストの低下により、オンライン計測 技術の一つとして、化学工業、繊維工業、医薬品工業等のさまざまな分野でも利用が進め られている。もし、近赤外スペクトルから濃縮海水(かん水)の無機イオン成分組成を予 測できれば、かん水の無機成分のオンラインモニタリングの一つの方法として、近赤外分 光法の利用が期待される。

筆者は、これまで濃縮海水試料を用い、近赤外スペクトルと塩化物(濃縮海水の濃度) との関係を調べてきた。その結果、濃縮海水の近赤外スペクトルと塩化物との関連性を示 し、近赤外スペクトルから濃縮海水の塩化物含量の測定の可能性を示した³⁾。

そこで本報告では、近赤外分光法によるかん水の無機イオン成分のオンラインモニタリ ング手法の開発を最終目的とし、基礎研究として、かん水の近赤外スペクトルと無機イオ ン成分の関係を調べながら、近赤外スペクトルからかん水の無機イオン成分の予測可能性 を探った。

2. 実験方法

2.1 試料海水およびかん水の調製

2.1.1 海水試料の採取

秋田県男鹿半島の近隣水域の異なる4地点のほか、男鹿半島入道崎西沖合120 kmの沖合 定点、および大分県鶴御崎間越海岸の地点から、毎月採取した表層水を実験用試料として 採取した。 水族館地点(男鹿水族館付近の、岩礁で潮通しが良い地点)、戸賀湾外地点(戸賀湾湾 口部に位置する堤防の外側で、外海水の影響が強い水域)、戸賀湾内地点(戸賀湾内のい かだの並ぶ波静かな水域)、センター地点(県水産振興センター付近の磯からポンプでく み上げ、砂ろ過を行った海水、この磯は春に雄物川からの流れがぶつかる地点)、沖合定点 (男鹿半島入道崎西沖合120 kmの、陸水の直接影響がない水域)、および、大分地点(大 分県鶴御崎間越の地崎海水、黒潮分流の影響が強い地点、実際にこの海水を用い製塩が行 われている)。

2.1.2 濃縮海水試料の調製

原料海水から、異なる塩類濃度(6%、9%、12%、15%、18%前後)の濃縮海水を恒温器 で精製した。

2.1.3 製塩およびかん水の調製

恒温器を用いて、平釜方式で原料海水試料から塩を精製した。各原料海水試料から無機 イオン組成の異なる2つの塩を採取した。その1つは塩化ナトリウムを析出初期段階で採 取し、もう1つは残留にがりを排出した後採取した。

精製した塩を乾燥減量法で水分を測定し、それから水分に基づいて乾物含量の異なる (3%、6%、9%、12%、15%、18%、21%前後)のかん水を調製した。

2.2 無機成分の分析

海水、濃縮海水およびかん水の主要無機成分(Na、Ca、K、Mg、S0₄、C1)をキャピラ リー電気泳動法により分析した。キャビラリー電気泳動装置は、大塚電子製 CAPI - 3300 を用いた。分離用のキヤピラリーは、全長 800 mm、内径 75 μm、有効長 675 mmの合成 シリカ製管である。分析用泳動液として、大塚電子株式会社から提供したイオン測定用泳 動液の調製法に基づいて、陰イオン測定の場合、1.5 mmol/lジエチルトリアミンを含む2 mmol/lモリブデン酸 - トリ

ス緩衝液 (pH 8.5)を、陽イ オン測定の場合、10 mmol/l イミダソール、5 mmol/l 2-ヒ ドロキシソ酪酸、2 mmol/l 18-クラウン-6-エーテルおよ び 0.2 w%酢酸の混合液を用 いた。検出法はインダイレタ トUV検出法を採用した。

海水の場合、イオン交換水 を用いて200倍希釈した溶液 を 0.45 μmメンブランフィ ルターでろ過して、キャビラ



Fig.1 Near infrared spectra of distilled-water and concenntrated-seawater.

リー電気泳動測定溶液として用いた。濃縮海水およびかん水の場合も、海水測定際と同レ ベルまでイオン交換水で希釈した溶液を用いた。

2.3 近赤外スペクトルの測定

近赤外スペクトルの測定は、 近赤外分光光度計(NIRECO NIRS 6500)を使用した。試料セ ルとして 2 mm厚さの石英セル を使い、試料と環境温度がとも に 20°Cで、2 nm間隔で400~ 2,500 nm の透過吸収スペクトル を測定した。

図 1は、測定した蒸留水およ びかん水のスペクトル1例を示 す。近赤外領域(700-2,500 nm) は大まかに領域 (700-1,100 nm)、領域 (1,100-1,800 nm)、 領域 (1,800-2,500 nm) に分け ることができる。それぞれの領 域には、主に赤外領域に観測さ れる分子の基準振動の第2倍音 (領域),第1倍音(領域), 結合音(領域)によるバンド が観測される。各領域における モル吸収係数は大きな差がある ので、図 1に示すように3つの 領域を分けて表示した。領域 と領域 には、第2倍音と第1 倍音による水の吸収ピークはは っきり観測され、全体にわたり ノイズの少ない吸収スペクトル を示したが、領域 には、水の 吸収が強すぎるため、用いた測 定条件では結合音による水の吸 収ピークはぎざぎざな形を示し





た。実用の観点から考えると、短波長領域を利用したほうが望ましい。これは短波長を利

用することによってスペクトルの測定方法の選択幅が広いからである。例えば、厚い試料 でも透過法を利用することが可能である。このことから、本研究では、ぎざぎざな水の吸 収ピック(1,930 nm)を示した領域 を外し、領域 の 700-1,100 nmと領域 の 1,100-1,850 nmにおけるスペクトルを用いて、かん水の無機イオン成分組成とスペクトルとの関係を検 討した。

2.4 キャリブレーションセットとバリデーションセットの作成

主要無機イオン成分の予測可能性を検証するためには、検量線を作成するだけでなく、 その検量線を用いて未知試料の無機イオン成分を予測し、その精度を検証する必要がある。 そこで、本研究では、採取した原料海水と調製したかん水の実験用試料の半分を検量線作 成用のキャリブレーションセット、残りの半分を未知試料であるバリデーションセットと した。具体的には、各種類の試料セットを無機イオン成分順に並べ替え、A、Bの記号を繰 り返し付け2グループに分け、Aグループをキャリプレーションセット、Bグループをバリ デーションセットに指定した。また、キャリプレーションセット範囲はできるだけ広くす るため、各種類の試料セットのBグループの最後の試料もキャリブレーションセットに指 定した。

2.5 検量線の作成および精度の検証

検量線の作成には、PLSR法を用いた。検量線の良し悪しはクロスバリデーション (Cross-Validation)法を用いて検定した。すなわち、同一のサンプルをモデル(検量線) の推定と検定の両方に用いた。その計算方法として、サンプルの90%を検量線作成データ セットとして検量線作成を行い、次に除外しておいた10%のサンプルについて値を予測し、 予測残差を計算する。検量線作成データセットを10%ずつ変えてこのプロセスを10回繰り 返す。クロス検定の標準誤差(SECV)は10回の予測残差から計算することにより得られ る。

検量線精度の検証には、検量線作成とは別のサンプルを用いた。無機イオン成分の実測 値と予測値の残差の標準誤差であるSEP(Standard Error of Prediction)を求め、その精度 をSECと比べながら検討を行なった。

以上の処理は市販のソフトウエア(Camo社製、Unscrambler Ver7.6)を用いた。

3.結果および考察

3.1 標準塩類水溶液の近赤外スペクトル

NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂、MgSO₄、Na₂SO₄計6種類の標準塩類試薬を用いて塩水溶液 を調製した。各標準試薬において、濃度の異なる4水溶液を調製し、海水と同様な方法で近 赤外スペクトルを測定した。波長領域 (700 - 1,100 nm)におけるスペクトルは図 3に示 し、波長領域 (1,100-1,850 nm)におけるスペクトルは図 4に示す。いずれの波長領域に おいて、水の吸収ピークを示しながらも、塩濃度の増加に伴い水の吸収ピークが下がった。 これは塩濃度の増加によって、水の量が減り、結果的に水分子の吸収が減少したことと考 えられる。

純水のスペクトルと比較するため、純水スペクトルから各塩水溶液のスペクトルを引い て差スペクトルを計算した。その結果は図 5と図 6に示す。いずれの波長領域において、 塩類水溶液の濃度の増加に伴いその差が大きくなったが、差スペクトル自体の形状はあま り変わらなく、すなわち差スペクトルのピークの変動がなかった。また各塩類の差スペク トルを比較すると、NaClとKClは、類似の差スペクトルを示していたが、CaCl₂、MgCl₂、 MgSO₄、Na₂SO₄は、それぞれ違い差スペクトルを示し、特に水の吸収波長領域において顕 著な違いを示した。これは水溶液に存在する塩類イオンが水分子の酸素原子と水素原子に 関わる官能基に影響を与えたことを考えられる。



Fig.3 Near infrared spectra of six salt solution



Fig.4 Near infrared spectra of six salt solution



Fig.5 Near infrared difference spectra of six salt solution



Fig.6 Near infrared difference spectra of six salt solution

各塩類の差スペクトルの差異を容易に観察するため、各種類の塩水溶液のスペクトルを 重ね合わせて検討してみた。まず、波長領域 の1,100-1,850 nmにおいて、NaClとNa₂SO₄ の原スペクトルおよび差スペクトルを重ね合わせて、図 7のAとBに示す。図 7 Aに示すよ うに純水に比べてNaCl水溶液の原スペクトルは水の吸収ピークが下がったと同時に短波 長側にシフトした。Na₂SO₄水溶液は水の吸収ピークが下がったがピークのシフトは観察さ れなかった。この違いが差スペクトルからもはっきり観察された。図 7 Bに示すように、 NaCl水溶液は 2 つのマイナスピークを有する差スペクトルを示したことに対して、Na₂SO₄ 水溶液は大まかに 1 つのマイナスピークを示した。さらにNaCl水溶液の大きなマイナスピ ークは長波長側にあるに対して、Na₂SO₄水溶液のマイナスピークは短波長側にある。すな わち、NaCl水溶液の原スペクトルピークはNa₂SO₄水溶液に比較して短波長方向にシフトし たことを示した。



Fig.7 Near infrared spectra and difference spectra.

またNaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂の原スペクトルおよび差スペクトルを重ね合わせて、図 7 のCとDに示す。図 7 Cに示すように、純水に比べてKCl水溶液の原スペクトルはNaCl水溶 液と同様に水の吸収ピークが下がると同時にピークも短波長方向にシフトした。一方CaCl2 水溶液は水のピークが下がり、ピークのシフトは明白に観測されなかった。MgCl2水溶液 は、水の吸収ピークが下がると同時に大きく長波長側にシフトした。さらに水の吸収の弱 い波長領域(1,600-1,750 nm)には、純水より吸光度が高かった。このような違いが差スペ クトルからもはっきり観察される。図 7 Dに示すように、NaCl水溶液とKCl水溶液は微小 違いを示しながら非常に似ている差スペクトルを示した。CaCl2水溶液はNaClと同様に二つ のマイナスピークを有する差スペクトルを示したが、大きいマイナスピークは短波長側に あり、NaCl水溶液と違う差スペクトルを示した。さらにMgCl2水溶液の差スペクトルは、 マイナスピークがひとつしかなかったが、1,696 nm付近に幅広いプラスピークを示した。



Fig.8 Near infrared spectra and difference spectra.

以上のように、各塩類の水溶液はそれぞれ特徴を有する近赤外スペクトルを示した。これは、無機イオンは水分子の酸素原子あるいは水素原子とくっついてO-Hの官能基を強弱 させ、倍音や結合音による近赤外領域の光の吸収に影響を与えたことが考えられる。また これらの塩類のスペクトルの違いは波長領域 にも観測された(図 8)。

3.2 かん水の無機イオン成分の測定

3.2.1 キャリブレーション(検量線の作成)

検量線作成用のキャリブレーションセット試料に対して、領域 (700-1,100 nm) およ び領域 (1,100 - 1,850 nm) における近赤外スペクトルと無機イオン成分を用い、PLS回 帰分析を行った。その結果は表 1と表 2の左側に示す。いずれの波長領域において、検量 線の相関係数は0.93以上となり、近赤外スペクトルと対照値との間に強い相関を示した。 表 2 に示すように、検量線の精度を表す標準誤差SECおよびSECV値は、Clイオンで0.286% 以下、SO4イオンで0.101%以下、Kイオンで0.017%以下、Caイオンで0.026%以下、Naイオ ンで0.191%以下、Mgイオンで0.034%以下となり、いずれのイオンにおいても相対的に高 精度の検量線が得られた。特に、SECV値はSEC値とほぼ同レベルの値を示したことから、 検量線に用いたキャリブレーションセット試料の妥当性を示した。

	Calibration			Validation			
	R _{cal}	SEC(%)	SECV(%)	R _{val}	SEP(%)	Bias(%)	
CI	0.98	0.534	0.570	0.98	0.615	-0.035	
SO4	0.96	0.099	0.103	0.92	0.135	-0.005	
К	0.95	0.017	0.017	0.93	0.019	-0.001	
Ca	0.94	0.023	0.024	0.90	0.029	0.002	
Na	0.99	0.194	0.200	0.99	0.196	0.011	
Mg	0.98	0.036	0.039	0.97	0.039	0.007	

Table 1 Calibration and validation results for inorganic	composition of
concentrated-seawater using the NIR spectra	of 700-1100nm.

R_{cal}, Correlation coefficient of calibration;

SEC, standard error of calibration;

SECV, standard error of cross validation;

R_{val}, Correlation coefficient of validation;

SEP, standard error of prediction;

Bias, difference between measured values and predicted ones;

3.2.2 バリデーション(予測精度)

各検量線を用いてバリデーションセットの無機イオンの予測を行った結果を表 1と表 2 の右側に示す。検量線による予測精度を表すSEP(検量線評価時の誤差の標準偏差)の値 は、Clイオンで0.295%、SO₄イオンで0.110%、Kイオンで0.018%、Caイオンで0.026%、Na イオンで0.163%、Mgイオンで0.032%となり、いずれのイオンにおいても相対的低い値を 示し、特に、SEC値とほぼ同レベルの値を示すだけではなく、Biasも非常に小さくなって いるので、検量線の妥当性および有用性示した。

	Calibration				Validation		
	R _{cal}	SEC(%)	SECV(%)	R _{val}	SEP(%)	Bias(%)	RPD
CI	0.99	0.282	0.286	0.99	0.295	-0.026	10.0
SO4	0.96	0.096	0.101	0.95	0.110	-0.006	3.1
К	0.95	0.016	0.017	0.94	0.018	0.000	2.8
Ca	0.93	0.025	0.026	0.91	0.026	0.000	2.5
Na	0.99	0.177	0.191	0.99	0.163	0.001	10.5
Mg	0.98	0.033	0.034	0.98	0.032	0.005	5.1

Table 2 Calibration and validation results for inorganic composition of concentrated seawater using the NIR spectra of 1100-1850nm.

R_{cal}, Correlation coefficient of calibration;

SEC, standard error of calibration;

SECV, standard error of cross validation;

R_{val}, Correlation coefficient of validation;

SEP, standard error of prediction;

Bias, difference between measured values and predicted ones;

RPD, ratio of standard deviation of reference data in prediction sample set to SEP

4.考察

一般、得られた検量線の測定精度の有用性を判断する指標として、目的成分の標準偏差 をSEPで除したRPD (ratio of standard deviation of reference data in prediction sample set to SEP)を用いる。一般的に、RPDが2.5~3.0の場合大雑把なスクリーニングに、RPDが3~5 では適正なスクリーニングに、そしてRPDが5以上では品質管理に適するとされている⁴⁾。 本研究では、そのRPD値を求め、表 2に示す。無機イオン成分のいずれの場合、そのRPD 値はすべて2.5以上であった。特に,Cl、NaとMgイオン成分では、RPD値はそれぞれ10.0、 10.5および5.1となり、同検量線は品質管理に適する精度を有すると判断された。

5. 結語および今後の課題

近赤外分光法によるかん水の無機イオン成分のオンラインモニタリング手法を開発す るため、標準塩類試薬(NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂、MgSO₄、Na₂SO₄)を用いた水溶液の 近赤外スペクトルの差異を調べた。その結果、NaClとKClの水溶液のスペクトルが似てい る以外は、各塩類水溶液はそれぞれ特徴を有する近赤外スペクトルを示し、特に水の吸収 バンド付近に大きな差異を示し、近赤外スペクトルから塩類の識別可能性を示した。これ は主に無機イオンが水分子の酸素原子あるいは水素原子とくっついてO-Hの官能基を強 弱させ、倍音や結合音による近赤外領域の光の吸収に影響を与えたことを考えられる。さ らに、海水およびかん水試料を用いて、PLS回帰分析法で主要無機イオン成分(CF、SO4²⁻、 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)の検量線を作成したところ、高い精度でこれらの主要無機イオン成 分を予測できた。海水およびかん水の無機イオン成分のモニタリングに近赤外分光法の利 用が可能と考えられる。

ただし、実際に近赤外分光法を利用する場合、どのようなスペクトルの測定方法を採用 するか?測定試料は静的であるか動的であるか?などの問題が残っている。これからは、 実用のスペクトル測定装置を組み立て、スペクトル測定方法や条件などを検討しながら研 究を引き続いて重ねていきたいと考えている。

参考論文

(1)橋本壽夫:日本食品科学工学会誌、49:437-446(2002)

- (2) 尾方 昇:そるえんす、63:7-11(2004)
- (3)陳 介余、松永隆司、石川匡子、張 函:日本海水学会誌、57:491-497(2003)

(4) Williams、P.: 日本第12回非破壊計測シンポジウム講演要旨集、1-15(1996)

Fundamental research about the development of monitoring technique of inorganic composition of concentrated-seawater by near infrared spectroscopy

Jie Yu Chen

Faculty of Bioresource Science, Akita Prefectural University

There are various methods for salt-manufacturing, for example, traditional method utilizing wind power and solar heat and ion-exchange membrane electro-dialysis method. Even if any method is adopted for salt-manufacturing, monitoring of inorganic composition of concentrated-seawater in real-time is an important and an indispensable to make good salt products.

Near infrared (NIR) spectroscopy is a simple technique. Because it is fast, nondestructive and it requires little or no sample preparation, many industries use it. If determining inorganic component using near infrared spectroscopy is possible, a superior contribution of NIR techniques to salt-manufacturing process can be anticipated.

In order to develop of monitoring technique of the inorganic composition of concentrated-seawater by near infrared spectroscopy, we first examined the relationship between the near infrared spectra and inorganic components, and then investigated the potential of near infrared spectroscopy to measure the main inorganic components of concentrated-seawater as a basic research.

First, the characteristics of the near infrared spectra of the aqueous solutions of various standard salt reagents were investigated. At 1,100-1,850 nm wavelength range, the perturbations of the water absorption band by NaCl were very clear. When the concentration of NaCl increased, the intensity (absorbance) of the water band decreased, the band became narrower and shifted to short wavelength. These changes are caused by decrease in water concentration in NaCl solutions and hydrations of ions. The different electrolytes perturb the water bands to form different patterns and to different degrees. KCl had spectra similar to that of NaCl, whereas Na₂SO₄, CaCl₂, MgCl₂ and MgSO₄ have significantly different spectra from that of NaCl. These difference **5** of near infrared spectra of the aqueous solution by different salt reagent could be also clarified from the difference spectrum.

Then the PLS regression analysis were performed based on the inorganic composition of concentrated-seawater and the original near infrared spectra (1,100-1,850 nm) of the calibration and validation sample sets. As results, the near infrared spectra could be related to the inorganic composition of concentrated-seawater, and could be used to predict the inorganic ion component composition of concentrated-seawater with good accuracy.