

水質事故検出技術の開発に関する
共同研究報告書
～臭いセンサ等の開発～

平成12年5月

建設省土木研究所
日本電信電話株式会社

Copyright © (2000) by P.W.R.I.

All rights reserved. No part of this book may be reproduced by any means, nor transmitted, nor translated into a machine language without the written permission of the Director General of P.W.R.I.

この報告書は、土木研究所長の承認を得て刊行したものである。したがって、本報告書の全部又は一部の転載、複製は、土木研究所長の文書による承認を得ずしてこれを行ってはならない。

水質事故検出技術の開発に関する共同研究報告書 ～臭いセンサ等の開発～

建設省土木研究所下水道部

日本電信電話（株）

水質研究室	室長	田中 宏明	第三部門	環境推進室	担当部長	桑野 博喜
	主任研究員	南山 瑞彦*		生活環境研究所	主幹研究員	加藤 忠
	主任研究員	白崎 亮			主任研究員	小川 茂樹
	研究員	横田 敏宏**			主幹研究員	杉本 岩雄
	研究員	高橋 明宏			主任研究員	水沼 守
	研究員	岡安 祐司				
	研究員	豊田 忠宏***				

要旨

水質事故発生時には、流出初期の迅速な対応が必要であるが、現状では事故発見に時間を要する場合がある。このような状況を改善するため、pH や電気伝導率等を対象にした水質センサ及び水の臭いを高感度に検出できるシステムについて、ラボ実験、フィールド実験などを行い、水質事故を迅速に検知できる連続的計測システムの開発を行った。

キーワード：水質事故、連続監視、センサ、臭い

(* 現、汚泥研究室主任研究員)

(** 現、環境庁水質保全局水質管理課課長補佐)

(*** 現、下水道研究室研究員)

目 次

1	はじめに	1
2	研究目的	1
3	水質センサの開発	2
3. 1	構成と機能	2
3. 2	河川でのフィールド実験	2
4	成果と課題	6
4. 1	得られた成果	6
4. 2	今後の課題	16
5	臭いセンサの開発	17
5. 1	原理と構成	17
5. 2	ラボ実験	21
5. 3	環流水路を用いた実験	24
6	成果と課題	33
6. 1	得られた成果	33
6. 2	今後の課題	33
7	まとめ	35

1. はじめに

平成 10 年の 1 級河川における水質事故発生件数は、油の流出をはじめとして 516 件となっており、平成 9 年と比較して 21 % 増加するなど、年々増加の傾向を示している。また、このうち上水道の取水停止に至った水質事故は 32 件となっており、平成 9 年の 14 件と比して大幅に増加している。

水質事故の発生時には、流出初期の迅速な対応が、被害の拡大を防止し、効果的な対策を採るために必要であるが、現状では事故発見に多大な時間を要する場合も多い。このため、理化学的方法などにより水質を連続的に監視し、水質事故を速やかに検出できる信頼性のあるモニターの開発を目的として、平成 8 年度から 3 カ年の官民共同研究として民間企業を公募した。共同研究では、土木研究所の還流水路での実験、千葉県の大津川でのフィールド実験などを実施した。本報告書はその成果をとりまとめたものである。

2. 研究目的

河川等の公共用水域で発生する水質事故の原因は、重油、軽油などをはじめとして多種多様である。そこで、本共同研究では、pH や電気伝導率をはじめとする 7 項目の水質測定が可能なセンサ及び河川水の異常臭を検知する臭いセンサについて、感度、信頼性、維持管理性などについて検討、改良を行い、現場に設置可能な自動検出モニターの開発を目標とした。

3. 水質センサの開発

3. 1 構成と機能

水質センサモジュールの構造と主な仕様を、それぞれ図-3.1 と表-3.1 に示す。本モジュールは、図-3.1 に示すように、pHやDOセンサなど7つの水質センサとその周辺回路（アンプ、A/D変換器など）、通信インターフェース回路、これらを制御するためのCPU、および測定したデータを蓄積するためのメモリを、直径 105mm ×長さ 595mm の円筒形の防水容器中にコンパクトに実装したものであり、専用の防水ケーブルを介して、アナログ電話回線および電源（DC12V）に接続される。また、各センサの校正や保守を行ったり、オフラインモードで測定・蓄積された水質データを読み出すため、これとは別にPC接続用のRS232Cインターフェースを備えている。

各センサの測定範囲、測定原理は、表-3.1 に示す通りである。塩分濃度は、電気伝導度から塩化物イオンへの換算によって求めている。pH、電気伝導度、DOは温度の影響を受けるため自動温度補償を行っている。また、DOは温度以外に塩分にも影響されるため、自動温度補償に加え自動塩分補償も行っている。これらのセンサの内pH、ORP、DOの測定原理は、いわゆる電極法と呼ばれるものであり、河川水に直接浸漬した場合は、濁流等により電極部が破損する危険がある。このため、図-3.1 に示すように、通水用の微小な穴を開けたキャップで電極部を保護した。

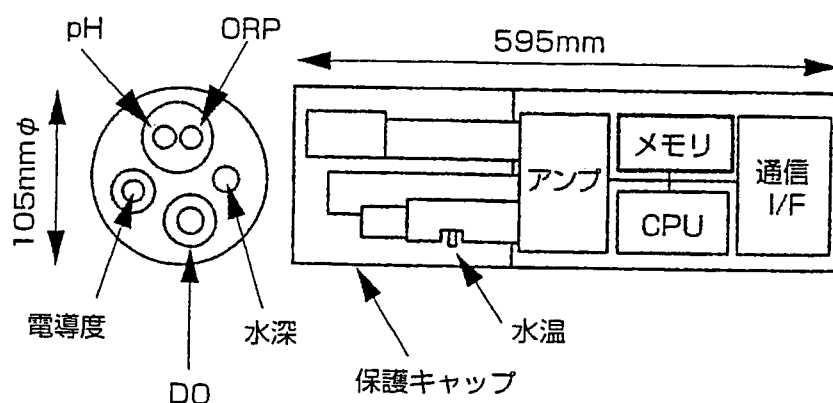
本モジュールは、センタWSまたはPCから、ネットワークまたはRS232Cインターフェースを介して送られる各種コマンドによって制御される。動作モードとしては、ネットワークを介して一定間隔毎に水質を測定・伝送するオンラインモードと、あらかじめ設定した測定間隔・測定期間で自律的に水質を測定し、その結果を内蔵メモリに蓄積するオフラインモードがある。通常は、オンラインモードに設定され、センタからの測定・送信要求コマンドにより、一定時間間隔で測定データを送信する。通信回線や商用電源のインフラが未整備な観測点においては、水質センサモジュールをオフラインモードに設定してバッテリーないしは太陽電池で駆動し、一定期間測定後にメモリに蓄積された測定データをPCに吸い上げる。内蔵したデータ蓄積用メモリの容量は約 260KB であり、これは1時間間隔で全項目を測定した場合で約1年間のデータ量に相当する。

3. 2 河川でのフィールド実験

実験に用いた水質センサモジュールによる測定項目は、前述したようにpH、溶存酸素、電導度、酸化還元電位、水温、塩分濃度、水深の7項目である。従って、pHや電導度の急激な変化を検出することによって、酸・アルカリによる水質事故の早期検出が主な対象となる。

本水質センサモジュールは河川水中に設置するため、上記の機能を発揮する上で最も問題となる点は、センサ部の汚れによる検出感度・データの信頼性の低下である。また、センサの定期的な保守も必要不可欠である。このため、都市河川でも最も汚染の激しい河川の一つである大津川（千葉県）に水質センサモジュールを設置し、測定データの信頼性の評価とセンサの保守頻度の目安を得ることを目的としたフィールド実験を行った。

水質センサモジュールを設置した大津川1号橋付近は、商用電源と有線公衆電話回線の確保が困難であっ



図－3．1 水質センサモジュールの構造

表－3．1 水質センサモジュールの仕様

測定項目	項目	測定範囲	測定原理
	水温	0.0～50.0℃	白金温度センサ法
	pH	0～14	ガラス電極法
	ORP	－999～999mV	白金電極法
	DO	0.0～20.0mg/L	隔膜形ガルバニ電池法
	電導度	0.0～10 00mS/m	4端子法
	水深	0.0～50.0m	圧力センサ法
	塩分濃度	0～1%	電導度換算法
サイズ		105mmφ, 595mmL	
重量		約2kg	
メモリ容量		約260KB (1時間間隔測定で約1年分)	
消費電力		約4W (DC12V)	

たため、図-3.2 に示すようなシステム構成により、太陽電池と鉛蓄電池を用いて給電し、センターからのセンサの制御、データの取得は携帯電話を用いて行った。また水質センサモジュールの設置は、図-3.3 に示すように、川岸に設置されていた L 字アングルに固定するという簡易な方法で行った。また水質センサモジュールは、センサ部の水深が約 50cm となるように固定した。

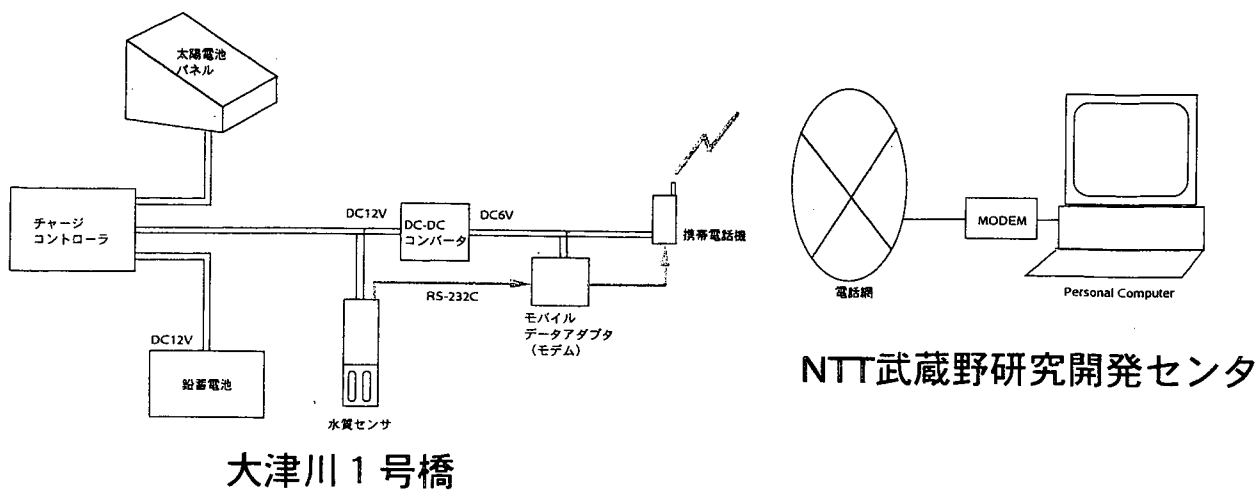


図-3. 2 水質センサと太陽電池・鉛蓄電池と携帯電話の接続方法

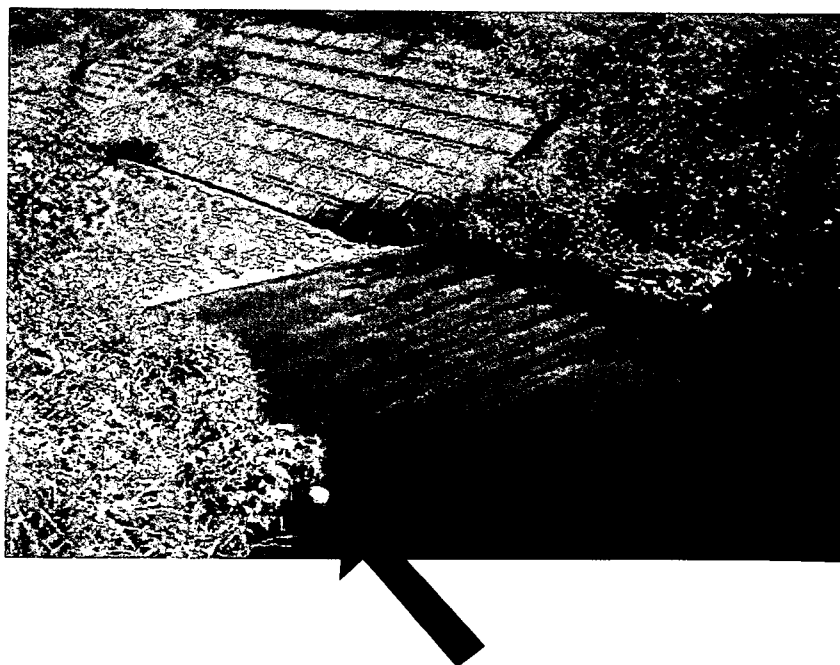


図-3. 3 水質センサモジュールの設置状況

4. 成果と課題

4. 1 得られた成果

4. 1. 1 水質センサモジュールの保守間隔、データの信頼性

まず、初めに水質センサモジュールの保守間隔を2ヶ月程度と想定して、2ヶ月間に渡り、大津川1号橋付近において本水質センサモジュールの指示値とJISで規定された測定法に従った採水分析による測定値による水質の比較実験を行った。その結果を図-4.1～図-4.3に示した。

これらの結果より、以下のことが言える。

(1) 水温

図-4.1のグラフから、水質センサの指示値と採水分析による測定値がかなり良く一致していることが分かる。

(2) pH

図-4.1のグラフから、水質センサの指示値と採水分析による測定値が比較的良く一致していると言える。

(3) 酸化還元電位

図-4.2のグラフより、水質センサの指示値と採水分析による測定値が全く異なっており、センサの汚れの影響が大きいと考えられる。

(4) 溶存酸素濃度

図-4.2のグラフより、採水分析での測定値も低いですが、水質センサの指示値は、ほぼ0となっており、センサの汚れの影響が大きいと考えられる。

(5) 電気伝導率

図-4.3のグラフから、11月25日のデータを除いて、水質センサの指示値と採水手分析による指示値が比較的良く一致していると言える。

(6) 水深

図-4.3のグラフでは、センサ指示値と現地での測定値との間に大きな差があるが、これは、センサによる測定場所と現地測定の場所が異なっているためであり、2つの測定値の差がほぼ一定であるため、測定値は比較的一致しているといえる。また、水質センサの指示値の方が変化が大きいですが、これは、センサの測定誤差が、±1%フルスケールと大きいことが影響していると考えられる。

以上述べたように、採水分析との比較結果からは、本水質センサが、水温、pH、電気伝導率、水深については、約2ヶ月間無保守で汚れの影響を受けずに実用可能であると考えられる。また、酸化還元電位と溶

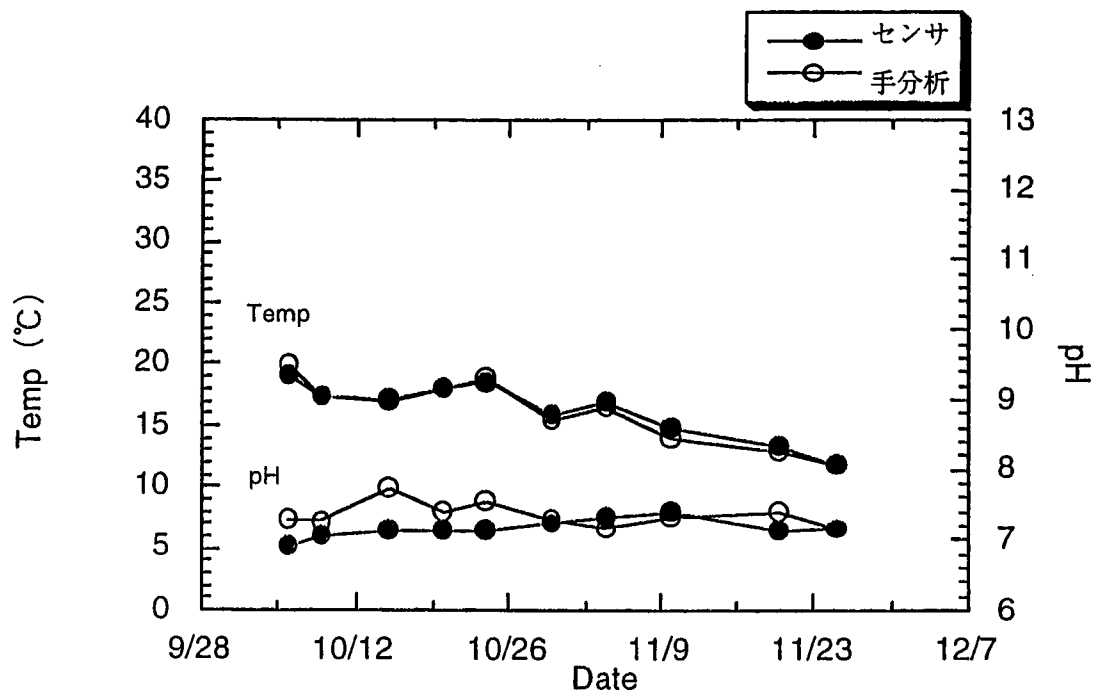


図-4. 1 水質センサ指示値と採水手分析値の比較（水温、pH）

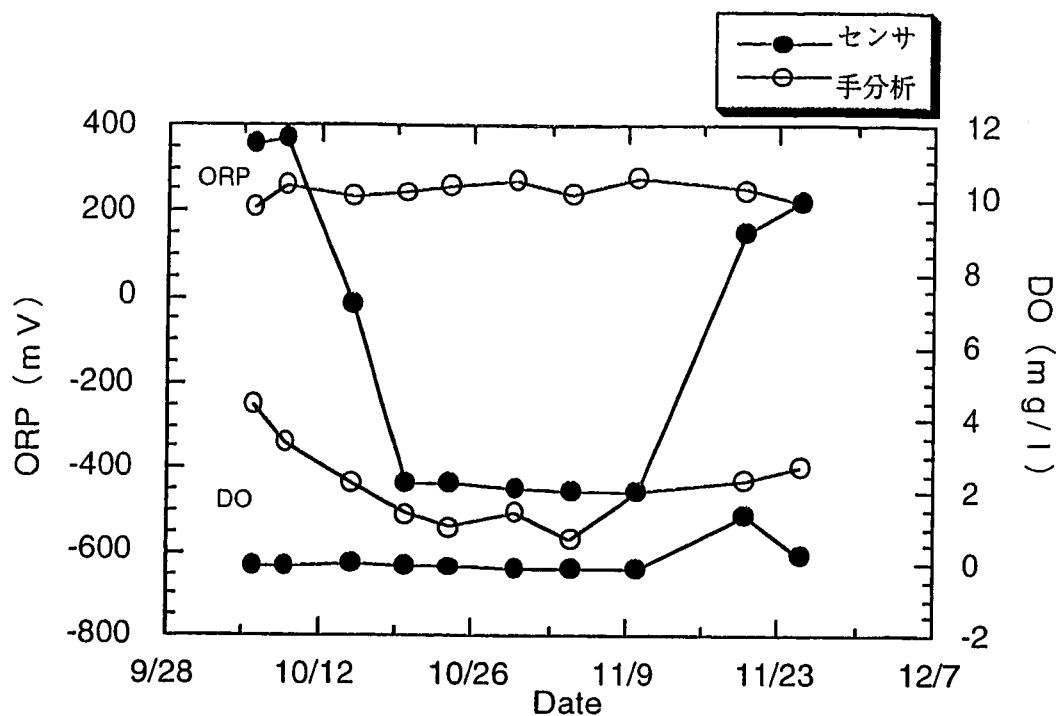


図-4. 2 水質センサ指示値と採水手分析値の比較（酸化還元電位、溶存酸素濃度）

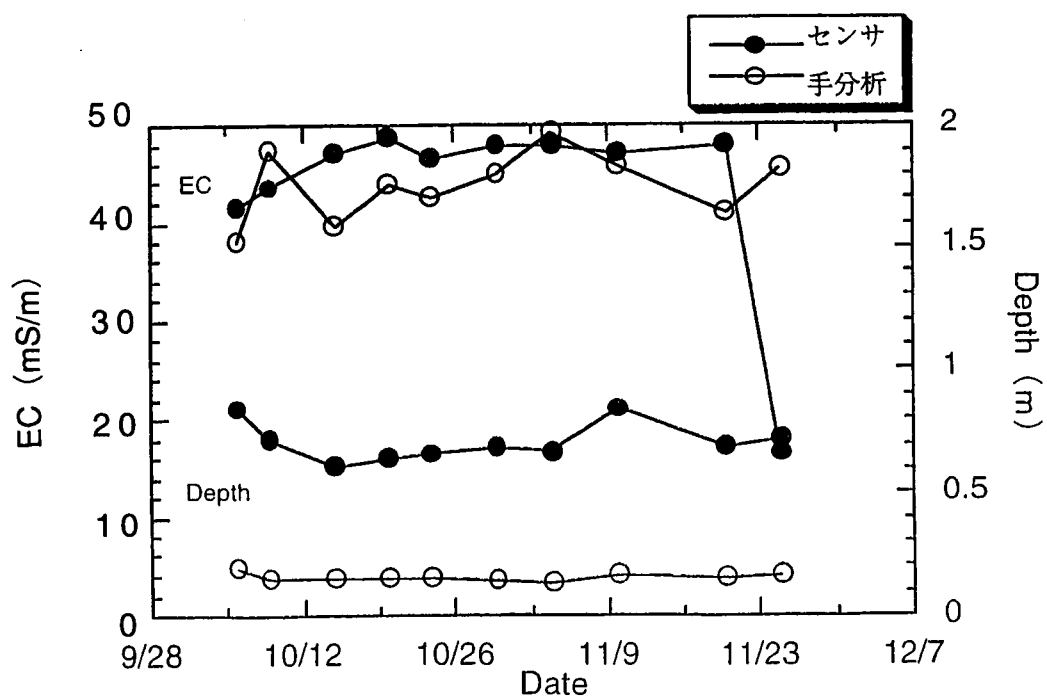


図-4. 3 水質センサ指示値と採水手分析値の比較（電気伝導率、水深）

溶存酸素濃度については、汚れの影響が大きく、このままでは実用に耐えないことが分かった。

実河川では、模擬的にでも水質事故を起こすことは困難である。そこで、次に、上記の実験（約2ヶ月間大津川に設置）を行い、汚れが付いた水質センサを引き上げてきて、模擬的に水質事故が起こった状況を想定して、以下に示すような実験を行った。すなわち、pH、酸化還元電位、溶存酸素、電気伝導率が大きく変化した場合を想定して、これらの値を変化させた溶液中に、汚れが付いた水質センサを漬け、指示値を記録した。比較のため、校正直後の水質センサも同時に浸して、その指示値を記録し、両者の相関をとった。その結果を図-4.4～図-4.7に示した。

これらの結果より、以下のことが言える。

（1）pH

pHの値を変化させた溶液に漬けた水質センサの指示値は、校正直後の水質センサの指示値と相関が良く、実用可能であると考えられる。

（2）酸化還元電位

校正直後の水質センサの指示値が、変化させた酸化還元電位に追従しているのに対して、汚れが付いた状態の水質センサの指示値は、ほとんど変化が無く、汚れの影響が大きいと考えられる。

（3）溶存酸素濃度

溶存酸素濃度を変化させた溶液に漬けた水質センサの指示値は、校正直後の水質センサの指示値と、相関係数は1に近いが、傾きが約0.7となっている。溶存酸素濃度の測定については、先行したpHや酸化還元電位の測定により隔膜が洗浄された可能性もあることや、前述の採水分析との比較実験の結果では汚れの影響が見られていることから、汚れの影響によって感度が鈍くなり、傾きが約0.7となつてと考えられる。

（4）電気伝導率

電気伝導率の値を変化させた溶液に漬けた水質センサの指示値は、校正直後の水質センサの指示値と相関が良く、実用可能であると考えられる。

以上述べたように、約2ヶ月間の汚れが付いたセンサと校正直後のセンサの相関を見る実験の結果は、pH、電気伝導率については問題が無く、酸化還元電位、溶存酸素濃度については、汚れの影響が出ることがわかった。

4. 1. 2 センサの汚れ対策の検討

上述したフィールド実験結果より、特に、酸化還元電位センサと溶存酸素濃度センサについては、センサ部の汚れ対策が不可欠と考えられる。このため、空気圧入方式（非測定中は実効的にセンサを空中に引き上げて汚染を防ぐ方式）と気泡洗浄方式（非測定中に気泡をセンサ部に当てて洗浄する方式）による酸化還元

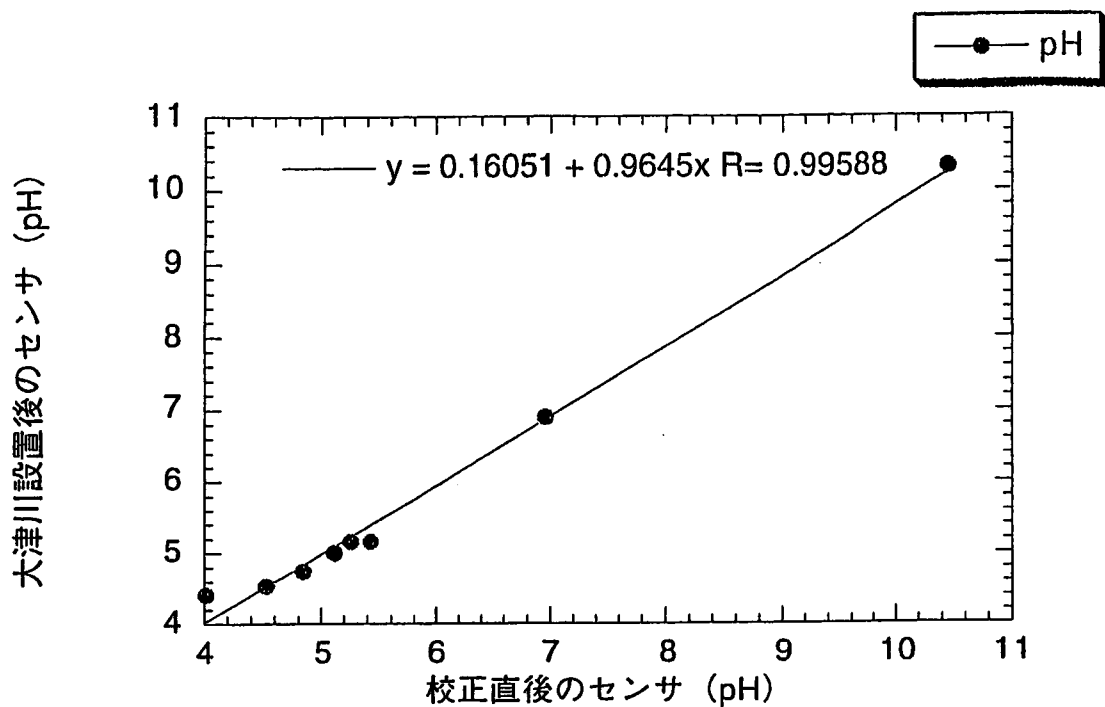


図-4. 4 2ヶ月間設置後のセンサと校正直後のセンサの指示値の相関関係 (pH)

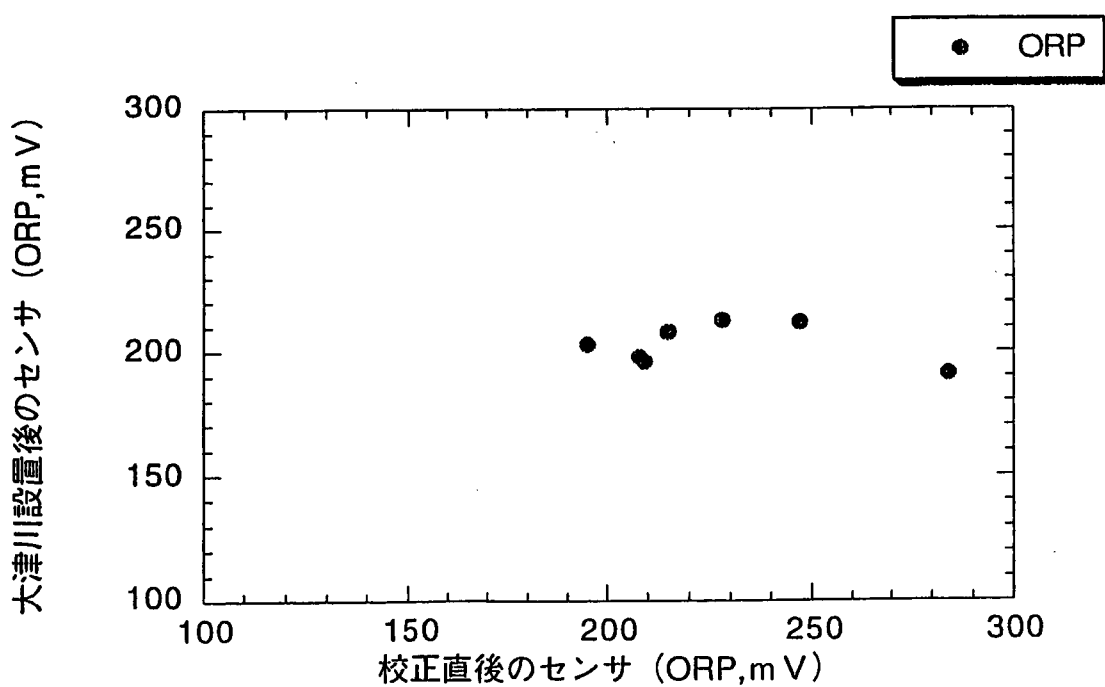
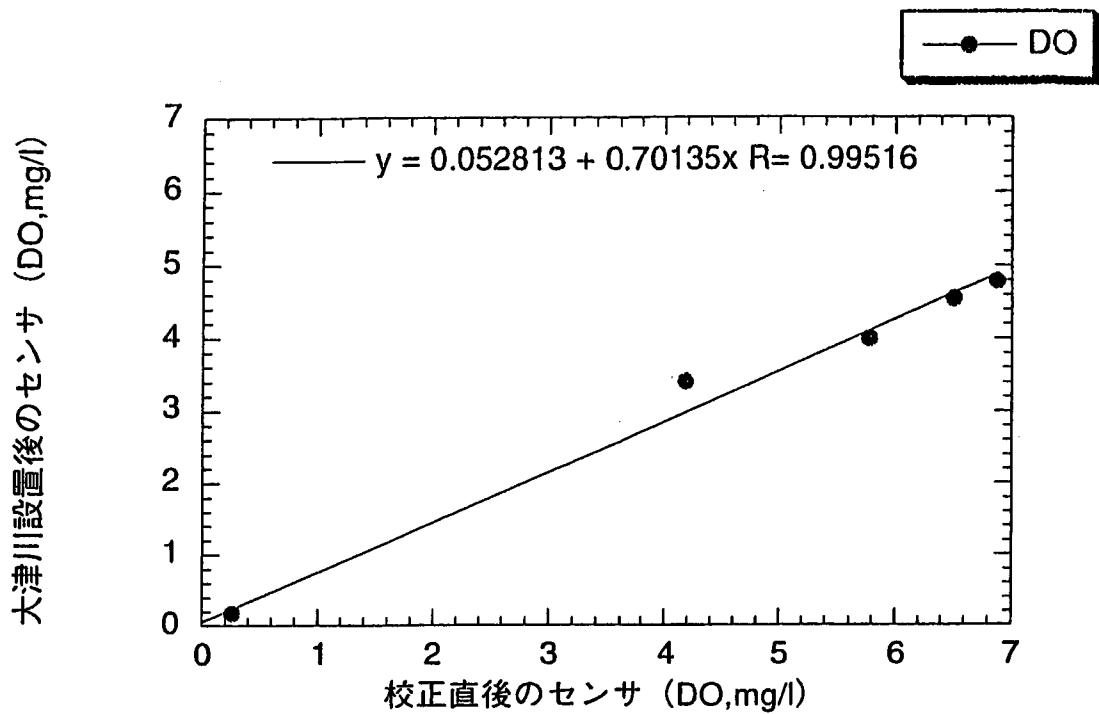
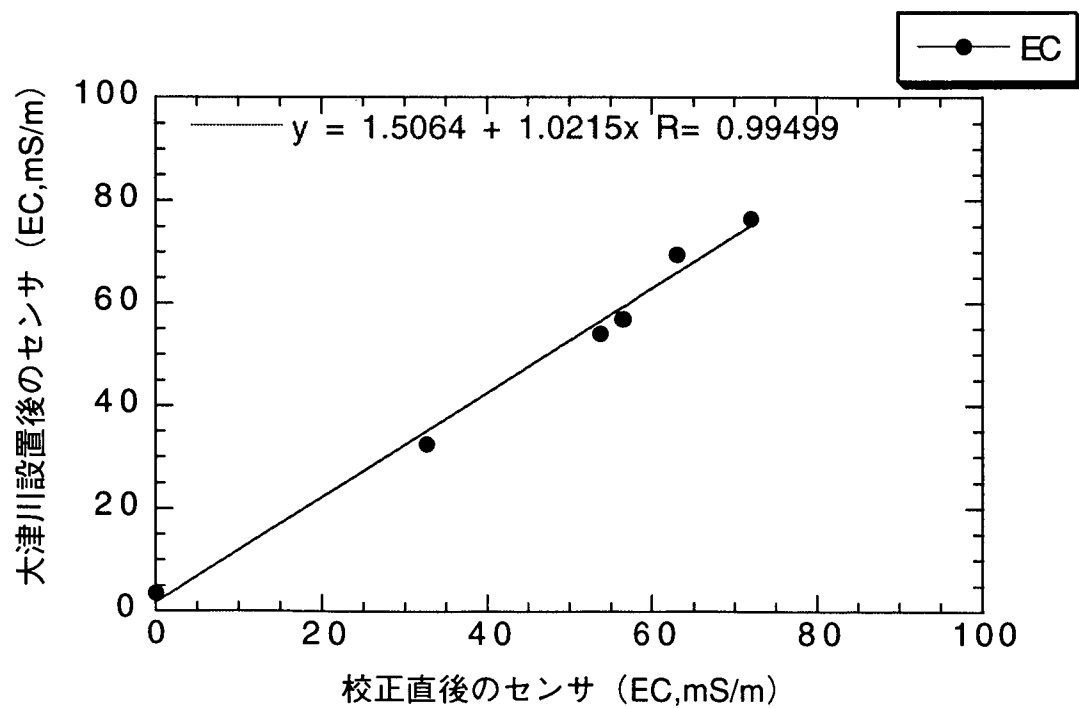


図-4. 5 2ヶ月間設置後のセンサと校正直後のセンサの指示値の相関関係 (酸化還元電位)



図－4. 6 2ヶ月間設置後のセンサと校正直後のセンサの指示値の相関関係（溶存酸素濃度）



図－4. 7 2ヶ月間設置後のセンサと校正直後のセンサの指示値の相関関係（電気伝導率）

電位／溶存酸素センサの汚れ対策の効果について検討を行った。

4. 1. 2 (1) 空気圧入方式

空気圧入方式は、図-4.8 に示すような構成になる。すなわち、密閉用のセンサカバーの底面に穴を開け、水の出入り口を作り、側面には、ポンプ用の穴を開ける。ここにチューブを固定し、ポンプと接続する。このチューブの途中に小さい穴を開け、空気の出口を作る。ポンプは、1時間作動させ、センサカバー内を空気で満たす。その後、30分ポンプを停止させ、センサカバー内を水で満たす。これを繰り返す方法である。このようにすることにより、非測定中は実効的にセンサを空中に引き上げることになり、汚染を防ぐことができると思われる。

このような方式による実験を行い、前節で問題になった酸化還元電位と溶存酸素濃度に着目した実験の結果を、図-4.10～図-4.11 に示した。

これらの結果より、以下のことが言える。

(1) 酸化還元電位

図-4.10 の酸化還元電位では、グラフの大きい値の方の点が、センサが空気中にある時の値であり、グラフの小さい値の方の点が、センサが水中にある時の値であり、センサカバー内の水が増減している最中には、指示値はこれらの中間になる。

採水分析による酸化還元電位は、図-4.2 に示すように約 200mV で大きな変化がないことから考えると、本方式でも約2週間で汚れの影響によりデータの信頼性が低下する可能性が高い。

(2) 溶存酸素濃度

図-4.11 の溶存酸素濃度では、グラフの大きい値の方の点が、センサが空気中にある時の値であり、グラフの小さい値の方の点が、センサが水中にある時の値であり、センサカバー内の水が増減している最中には、指示値はこれらの中間に来る。

図-4.11 から溶存酸素濃度の値は、約3日で0を示すようになった。これは、センサをそのまま設置した時とほとんど変わらない。このことから、空気圧入方式では、センサが汚れるのを長期間防ぐのには、効果がなかったと言える。また、図-4.11 から溶存酸素センサの空気中の値が、経時的に小さくなることから溶存酸素センサがかなり汚れていることがわかる。

4. 1. 2 (2) 気泡洗浄方式

気泡洗浄方式は、図-4.9 に示すような構成になる。すなわち、図-4.9 に示されるようにポンプからの気泡を溶存酸素センサに直接当て洗浄する方式である。ポンプは、1時間動作、30分停止を繰り返す。比較のため、オフラインでセンサをもう一台設置し、気泡洗浄方式との比較を行う。

このような実験を行い、前節で問題になった酸化還元電位と溶存酸素濃度に着目した結果を、図-4.12、図-4.13 に示した。

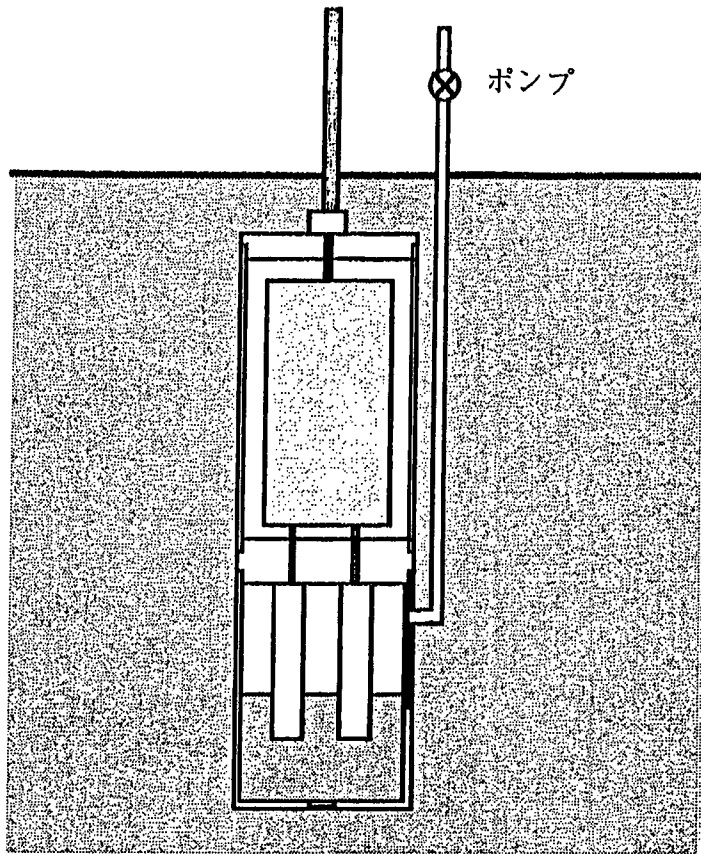


図-4. 8 空気圧入方式

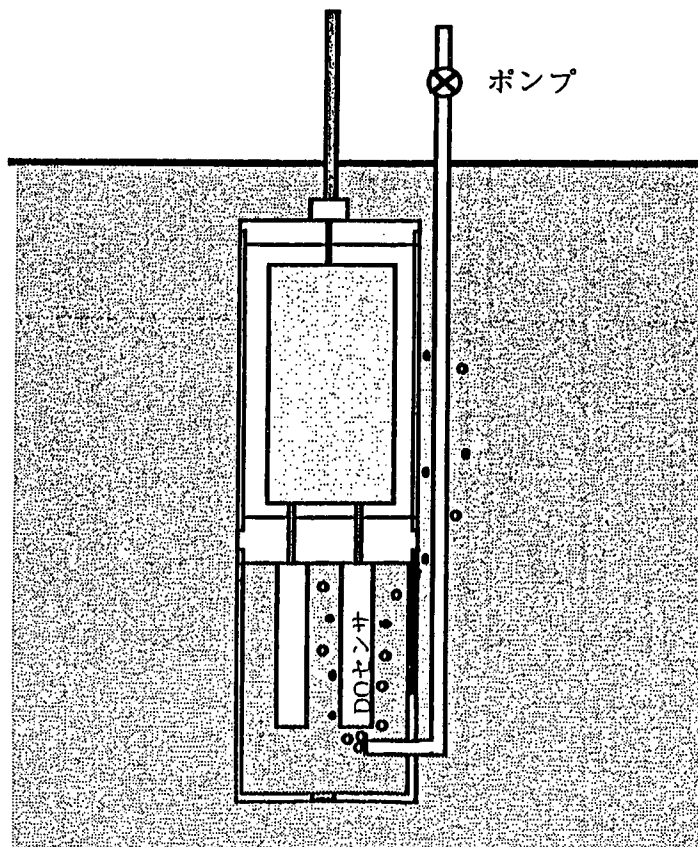


図-4. 9 気泡洗浄方式

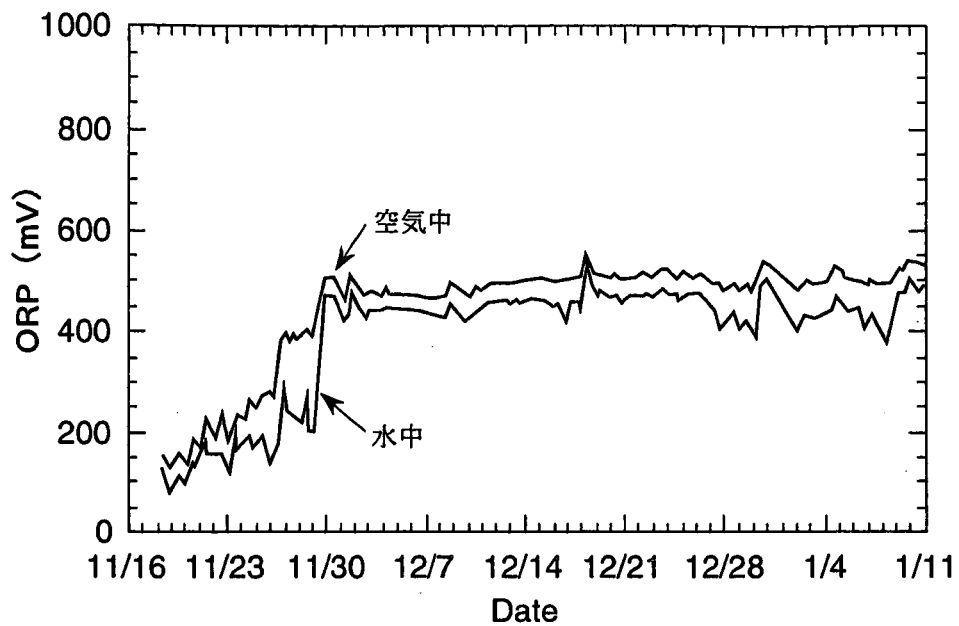


図-4. 10 空気圧入方式による実験結果（酸化還元電位）

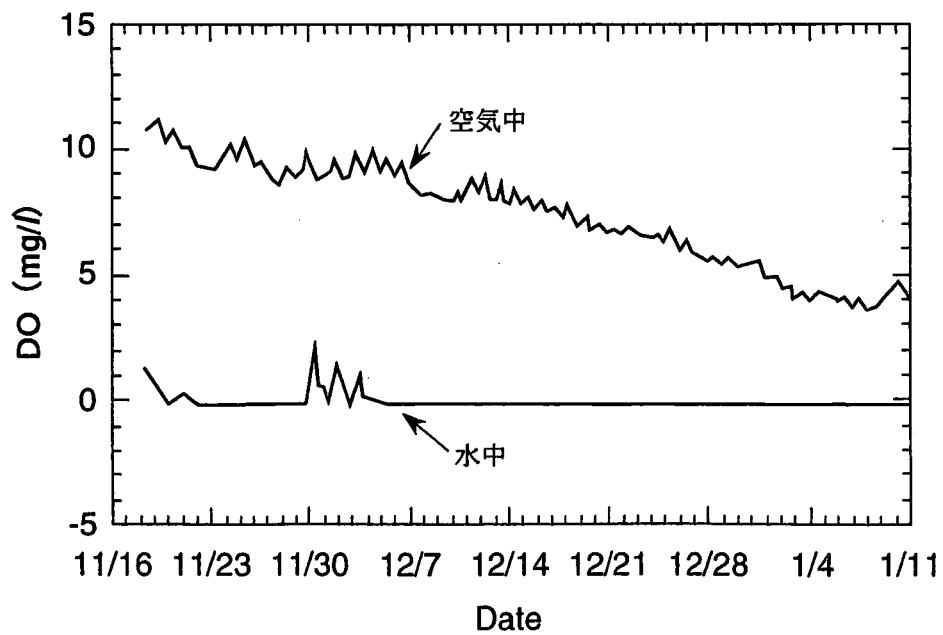


図-4. 11 空気圧入方式による実験結果（溶存酸素濃度）

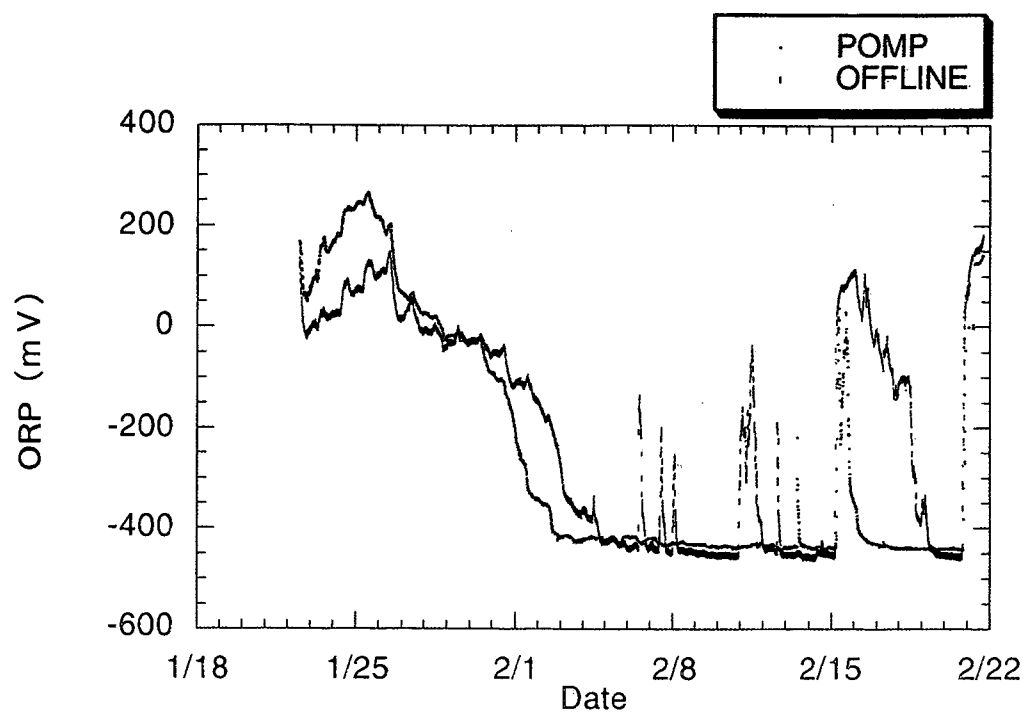


図-4. 1 2 気泡洗浄方式による実験結果（酸化還元電位）

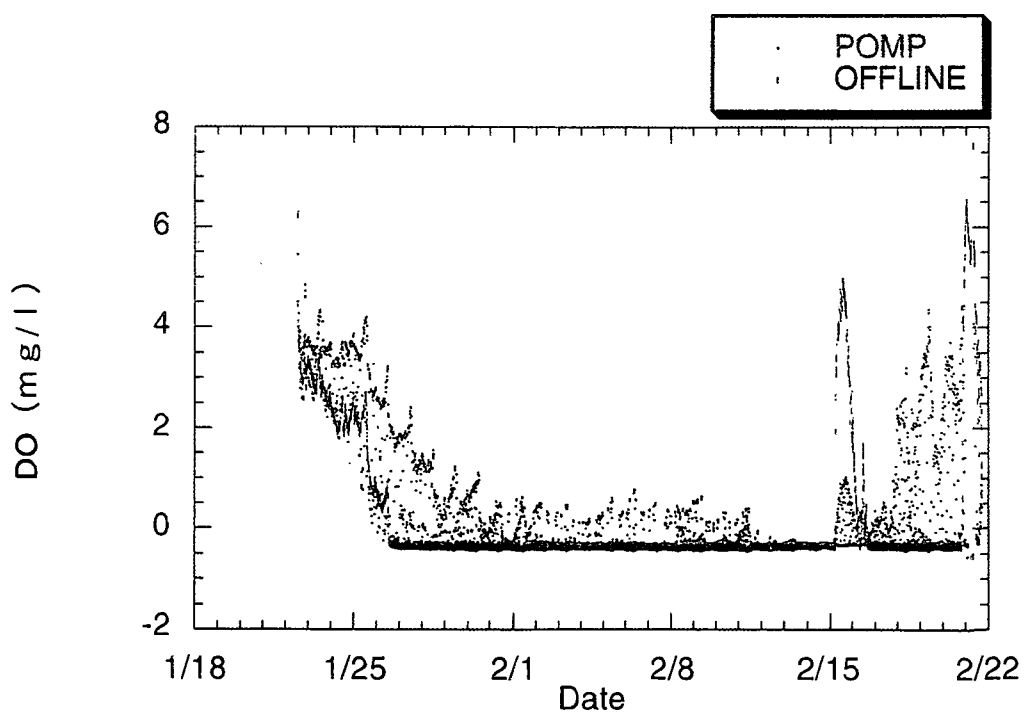


図-4. 1 3 気泡洗浄方式による実験結果（溶存酸素濃度）

これらの結果より、以下のことが言える。

(1) 酸化還元電位

図-4.12 の結果からは、気泡洗浄方式がセンサの汚れに対して効果があるとは言い難い。

(2) 溶存酸素濃度

図-4.13 の溶存酸素濃度は、気泡洗浄方式のグラフがばらついているが、これは気泡がセンサに直接当たっている時と、ポンプが停止して気泡が出ていない時があるためである。

これまで、溶存酸素濃度は、約2～3日で0になっていた。図-4.13 のDOを見ると、約4日後に値が0になっている。これは、気泡洗浄方式の効果と思われたが、オフラインでのセンサもほぼ同じ変化をしていることから気泡洗浄方式の効果は、あまり無かったと考えられる。

以上、実験の結果についてまとめると、以下のようになる。

(1) 採水分析値との比較結果からは、本水質センサが、水温、pH、電気伝導率、水深については、約2ヶ月間無保守で汚れの影響を受けずに実用可能であると考えられる。また、酸化還元電位と溶存酸素濃度については、汚れの影響が大きく、このままでは実用に耐えないことが分かった。

(2) 大津川に約2ヶ月間設置した後の水質センサと校正直後の水質センサを校正液によって、比較、相関関係を見る実験を行った結果は、大津川に2ヶ月間設置した水質センサでも、pH、電気伝導率で相関が良く、汚れによるセンサの劣化が少ないことが確認された。

(3) センサの汚れ対策としておこなった空気圧入方式、気泡洗浄方式による実験結果は、共に顕著な効果は見られなかった。

4. 2 今後の課題

前記「得られた成果」の中で述べたように、本センサモジュールは、特に溶存酸素と酸化還元電位センサについて河川の汚れの影響を強く受ける。そして、今回の実験の中では、有効な洗浄方法を見出し得なかった。今後は、河川の汚れの影響を除くべく有効な洗浄方法の開発が課題となる。

5. 臭いセンサの開発

5. 1 原理と構成

5. 1. 1 臭いセンサの原理

本研究で用いた臭いセンサは、図-5.1 に示すように、センサ素子として、複数個の水晶振動子（A T-カット、直径 8.5mm、厚さ 0.1mm、共振周波数：9 MHz）を用いている。これらの水晶振動子の両面には、感応膜として、プラズマ有機薄膜^{注1)}が約 0.5 μ m の膜厚で被覆され、また各水晶振動子は、発振回路、各水晶振動子の出力を切り替えるマルチプレクサ^{注2)}、および周波数カウンタが内蔵されている L S I に接続されている。

プラズマ有機薄膜は、高周波スパッタ法^{注3)}により作製し、原料にはポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体膜等を用いた。これらの特性の異なるセンサ素子を複数個配列して、臭いセンサを構成する。

次に臭い検出の原理を説明する。ニオイ分子が感応膜に吸着、または脱着すると水晶振動子の質量が増減するため、それにともなって共振周波数も変化する。従って、この周波数の変化を検出することによって、ニオイ分子の吸着量を計測することができる。Sauerbrey の式¹⁾を使うと、共振周波数の減少に対する質量の増加の割合を計算することができ、本研究で用いた振動子では、1.05 ng / Hz である。本臭いセンサでは、共振周波数の変化が 0.1Hz オーダで測定できるから、ニオイ分子の吸着量を ng 以下の分解能で検出できる。

$$\Delta m = -C \frac{A}{f_0^2} \Delta f$$

Sauerbrey の式

Δm : 吸着した分子の質量、 Δf : 周波数変化
 f_0 : 基準周波数 A : 電極面積、 C : 比例定数

なお、本研究で用いた水晶振動子では、 $C=443000$ (g·Hz/cm²)、 $A=0.192$ (cm²)、 $f_0=9M$ (Hz) である。

注1) 中性気体に電気や熱等によりエネルギーを加え、イオン、電子、ラジカル等の活性種を含んだ電氣的に中性状態の電離気体を発生させることができる。この励起された状態の気体をプラズマガスと称し、プラズマ中の活性種が有機物質に作用して生成した薄膜。

注2) 多くのデータ入力がある場合に、それらの入力を整理して必要なものだけを内部の処理回路へ送り込む切り替えスイッチの役割を果たすもの。

注3) 高周波領域の周波数(13.56MHz)の電力により発生させたプラズマガス中のイオンを陰極上に設置したターゲット材料にクーロン力により誘導して衝突させ、ターゲット材料を弾き飛ばして空間中に放出させる現象により加工や薄膜作製を行う方法。

5. 1. 2 システム構成

油流出等の水質事故を早期に検知するために、河川等から発生する水の異常臭を連続的にモニタするシステムを前記臭いセンサを用いて構成した。

図-5.2 に本モニタシステムの構成を、また表-5.1 に本モニタシステムの主な仕様を示す。河川から引き込まれたサンプル水は、土砂除去用のフィルタを通過したあと、液体ポンプで恒温水槽に導かれる。サンプル水はここで蒸発しやすい温度にまで温められた後、サンプル水ケースに送られる。サンプル水ケースでは、温められたサンプル水の表面から蒸発したニオイ分子を含むサンプル空気が真空ポンプで吸い上げられ、湿度調節器に送られる。その後、恒温ブロックバスの中に形成されているセンサセル内に送りこまれ、臭いの検出が行われる。それぞれのセンサ素子で測定されたデータは、パソコンに送られて保存される。また、これらのデータは、パソコンを公衆網に接続することによって、遠隔でモニタすることができる。

5. 1. 3 温湿度制御方法

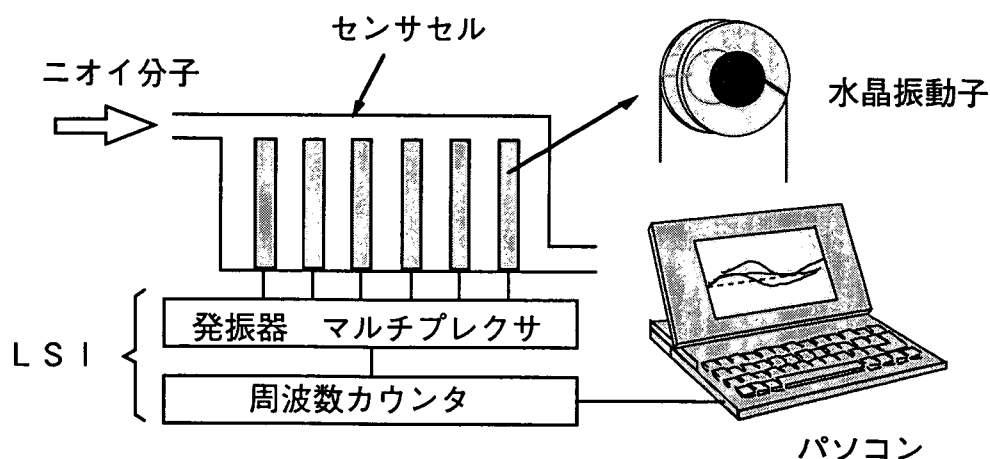
水晶振動子式臭いセンサは、温度や湿度の変動に対して極めて敏感に反応するため、これらの変動は測定値の誤差要因となる。このため、自然環境において測定する場合は、サンプル空気の温湿度を一定に保つことが不可欠である。

本モニタシステムに適用した湿度制御方法を図-5.3 に示す。制御原理を以下に説明する。サンプル水の表面から蒸発したニオイ分子と水蒸気を含む高湿度のサンプル空気を二つの真空ポンプA、Bで吸い上げる。真空ポンプAで吸い上げられたサンプル空気は除湿用フィルタに送られる。除湿用フィルタは二重のチューブ構造になっており、外側のチューブはテフロン、内側のチューブはイオン交換膜でできている。高湿度のサンプル空気が内側のチューブを通過すると、水蒸気だけが外側のチューブに追い出され、除湿される。なお、外側のチューブから水蒸気をパージするために、外部からの乾燥空気が使われる。この低湿度になったサンプル空気は、真空ポンプBで吸い上げられた高湿度のサンプル空気と混合され、センサセルに送られる。センサセル内では、湿度センサにより、混合空気の湿度が計測され、このデータが湿度制御回路に送られて、低湿度のサンプル空気と高湿度のサンプル空気の混合比を制御し、センサセル内の湿度を一定に保つ。

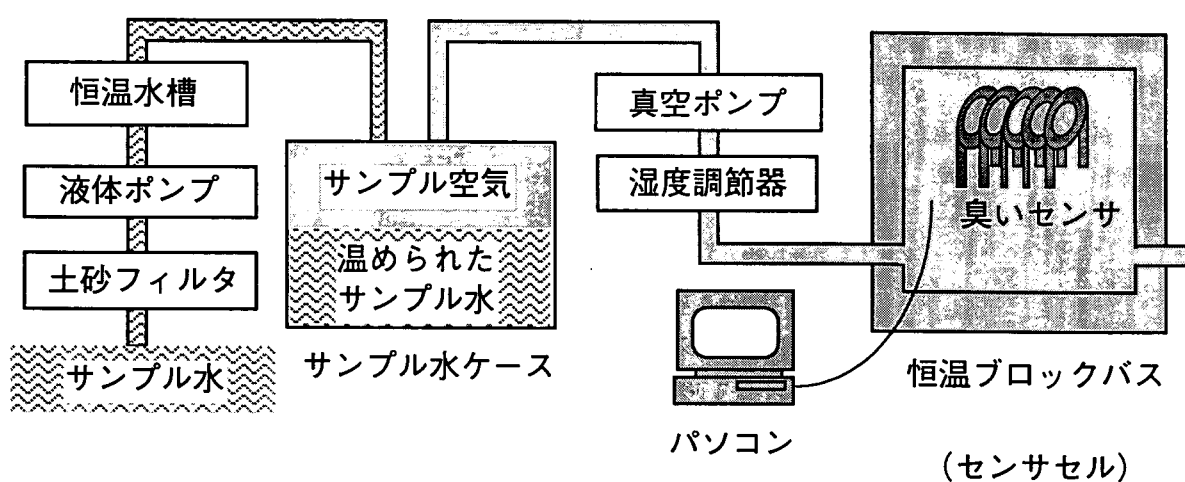
湿度制御回路は、差動増幅器、P I D制御器、電力増幅器から構成される。湿度の目標値と測定値の偏差がP I D制御器に送られ、ここで生成される偏差に応じた操作量が電力増幅器に入力されて、ポンプA、およびポンプBに電力を供給する。ここで、差動増幅器を用いて、ポンプAとポンプBの駆動電圧の和が一定となるように構成しているから、混合空気の流量は常に一定に保たれる。

次に制御動作は以下のように行われる。測定値が目標値よりも大きい場合、すなわち混合空気の湿度が高すぎる場合は、差動増幅器Aが正となり、積分要素を含むP I D制御器の出力は増加し、ポンプAの駆動電圧も増加して、低湿度のサンプル空気が増え、測定値が目標値に近づく。両者が一致すると、積分は停止し、駆動電圧が一定となって、現状を維持する。また、測定値が目標値よりも小さい場合は、ポンプBの駆動電圧が増加して、混合空気の湿度を高める。

一方、臭いセンサが設置されるセンサセル内の温度制御は、恒温ブロックバスを用いて行う。恒温ブロックバスは、冷却にペルチェ素子、加熱にヒータを用いており、デジタルP I D制御により、アルミブロック



図－５．１ 臭いセンサ



図－５．２ モニタシステムの構成

表－５．１ モニタシステムの主な仕様

	構成品	仕様等
サンプル水吸入部	土砂フィルタ 液体ポンプ 恒温水槽	サンプル水流量：0～500ml/min 水温設定範囲：現在温度～40℃ 水温制御精度：±1℃
温湿度制御部	恒温ブロックバス 湿度調節器 真空ポンプ	温度制御精度：±0.2℃以下 湿度制御精度：±0.1%以下 サンプル空気流量：300～500ml/min
臭いセンサ部	臭いセンサセル 臭いセンサ用処理回路基板 パソコン	センサ素子数：7個×2ch
筐体		サイズ：W580×L670×H1250mm

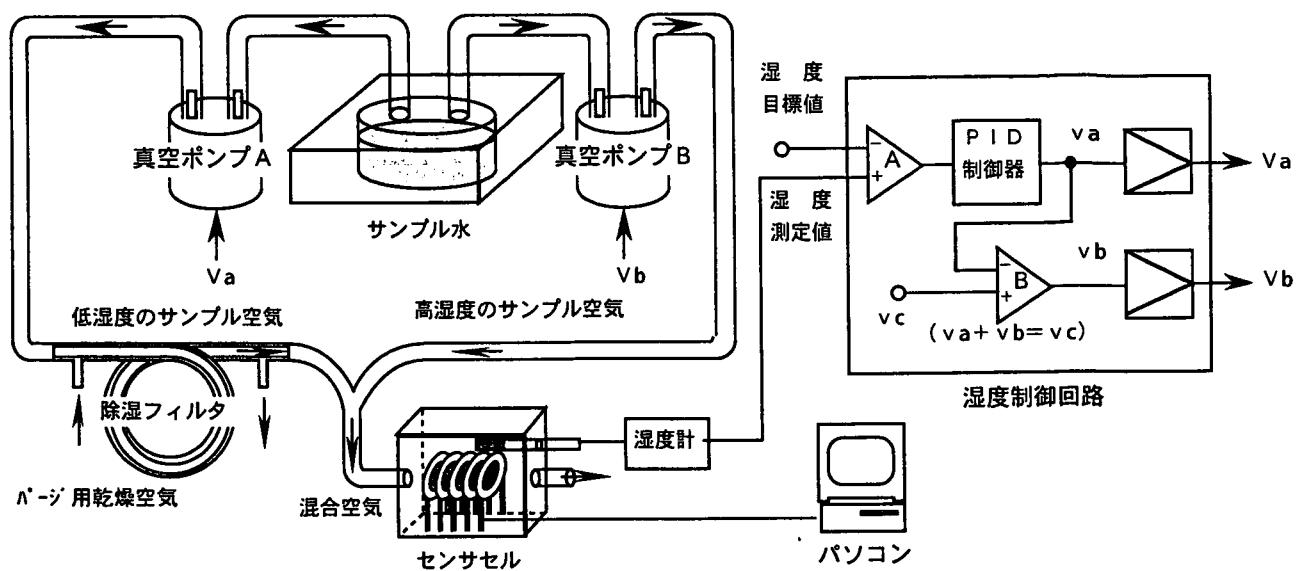


図-5.3 湿度制御系

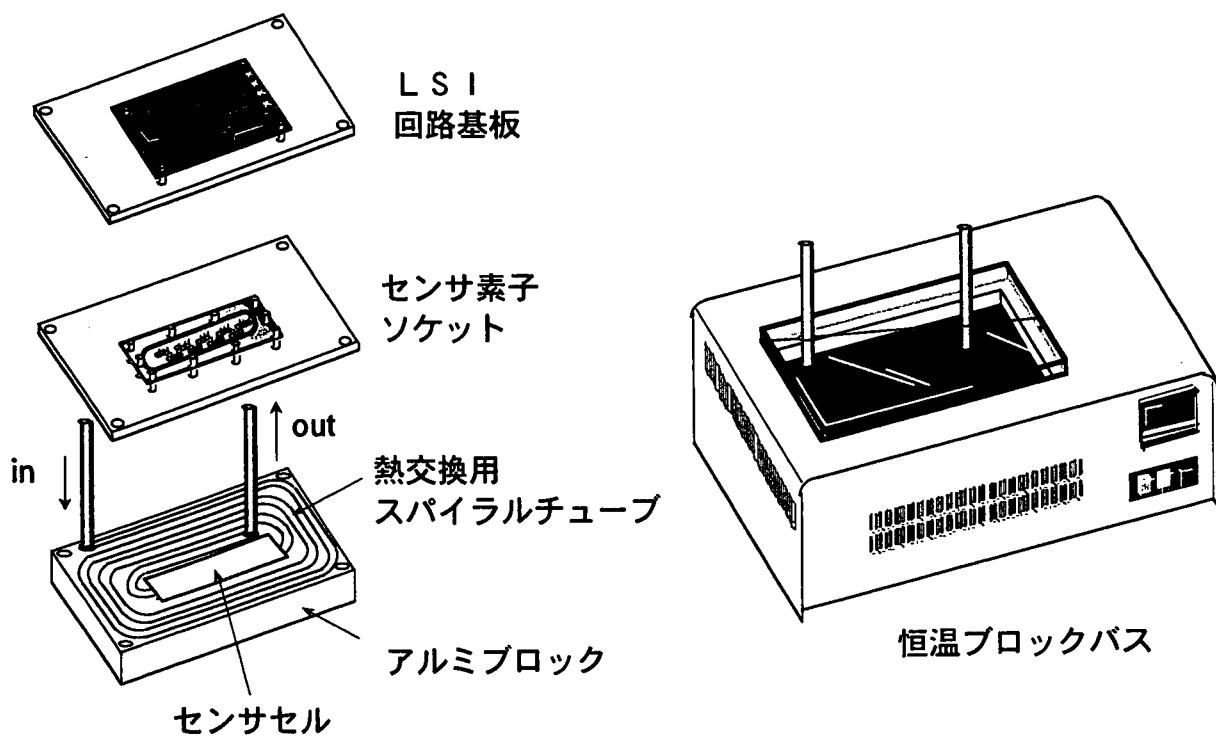


図-5.4 温度制御系

内の温度を制御する。アルミブロック内には、熱交換用スパイラルチューブとセンサセルが形成されている。
(図-5.4 参照)

図-5.5 には、温湿度制御の効果を示す。これはサンプル水表面、外気、およびセンサセル内の温湿度の変化を一日間、測定したものである。外気変動しても、センサセル内の温湿度は常に一定に保たれていることがわかる。なお、湿度の変動幅は、 $\pm 0.1\%$ 以内、温度の変動幅は、 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 以内であった。

5. 1. 4 採水装置

揮発性を有し、水質事故原因の大部分を占める油類は河川の表面を流れるため、油類を検知するためには、河川の表面の水だけを効率よく採水することが必要である。このため、一定の間隔で穴を開けた塩化ビニルのパイプ（導水管）をフロートで浮かせて、穴の位置を水面ぎりぎりに保持し、液体ポンプを用いて、この穴（吸水穴）から水面付近の水を吸い取る装置を試作した。採水装置の構造を図-5.6 に示す。

導水管は長さ 1 m のものを数本、接続して必要な長さを確保する構造とした。（現在は、最長 4 m） また、本機構を流れに対して直角に保持するために、ワイヤを用いて河川の両岸に固定する。吸水穴を水面ぎりぎりにするために、水面調節棒でフロートの位置を調節する。

5. 2 ラボ実験

5. 2. 1 環境条件に対するセンサの応答特性

水晶振動子式臭いセンサの感度は、センサセル内の温度、湿度、サンプル水の温度、同一の振動子を使つての測定回数などに影響される。そこで、適正な環境条件を設定するために、これらの条件を変えて、センサ応答を測定した。試料としては、灯油 5 ml を水 10 l に混合させたものを使用し、測定開始 30 分後に試料をサンプル水に混入した。センサ素子の感応膜としては、以下の 4 種類を用いた。

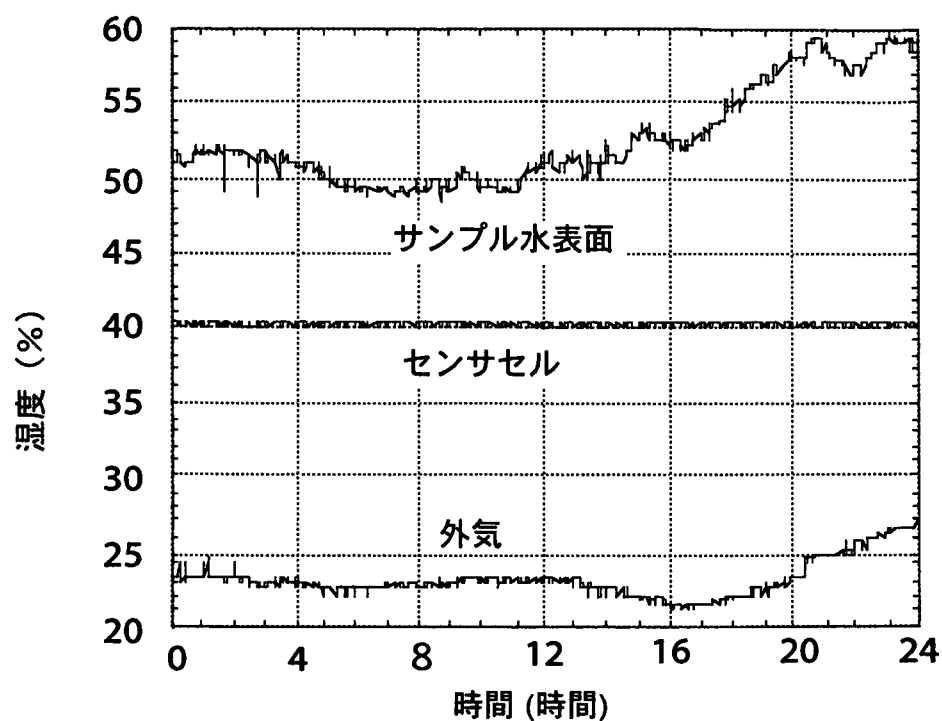
- A … 紫外光励起によるエチレン・酢酸ビニル共重合体膜
- B … 紫外光励起によるポリエチレン膜
- C … ポリエチレン膜
- D … ポリプロピレン膜

(a) センサセル内の温度の影響

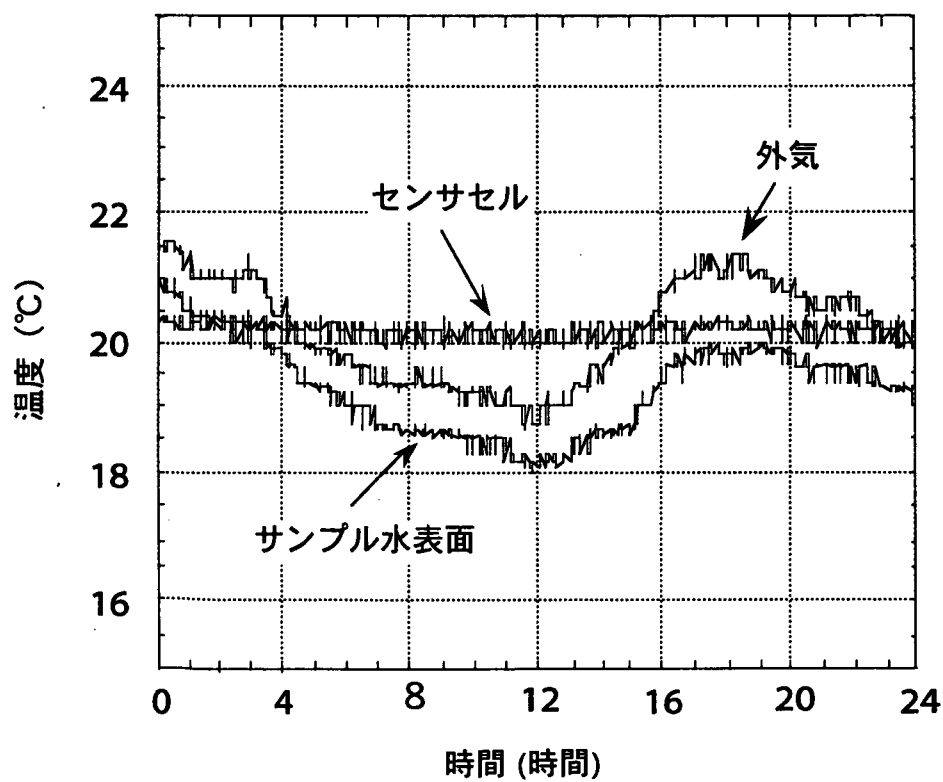
図-5.7 (a) は、センサセル内の温度を 23°C 、図-5.7 (b) は、 28°C に設定したときのセンサ応答を示す（他の条件は同じ）。これらの比較から、センサセル内の温度は、高い方が出力レベルが低くなることがわかる。これは、温度が高くなると、ニオイ分子の運動が活発になるため、感応膜に捕捉されにくくなるためと考えられる。

(b) センサセル内の湿度の影響

図-5.7 (a) は、センサセル内の湿度を 30% 、図-5.7 (c) は、 50% に設定したときのセンサ応答を示す（他の条件は同じ）。これらの比較から、センサセル内の湿度は、高い方が出力レベルが若干低下する。湿度が高くなると、ベースライン（ニオイ分子がなくても、水蒸気に対して徐々に出力が増加する傾向）の増加も



(a) 湿度変動



(b) 温度変動

図- 5. 5 温湿度制御の効果

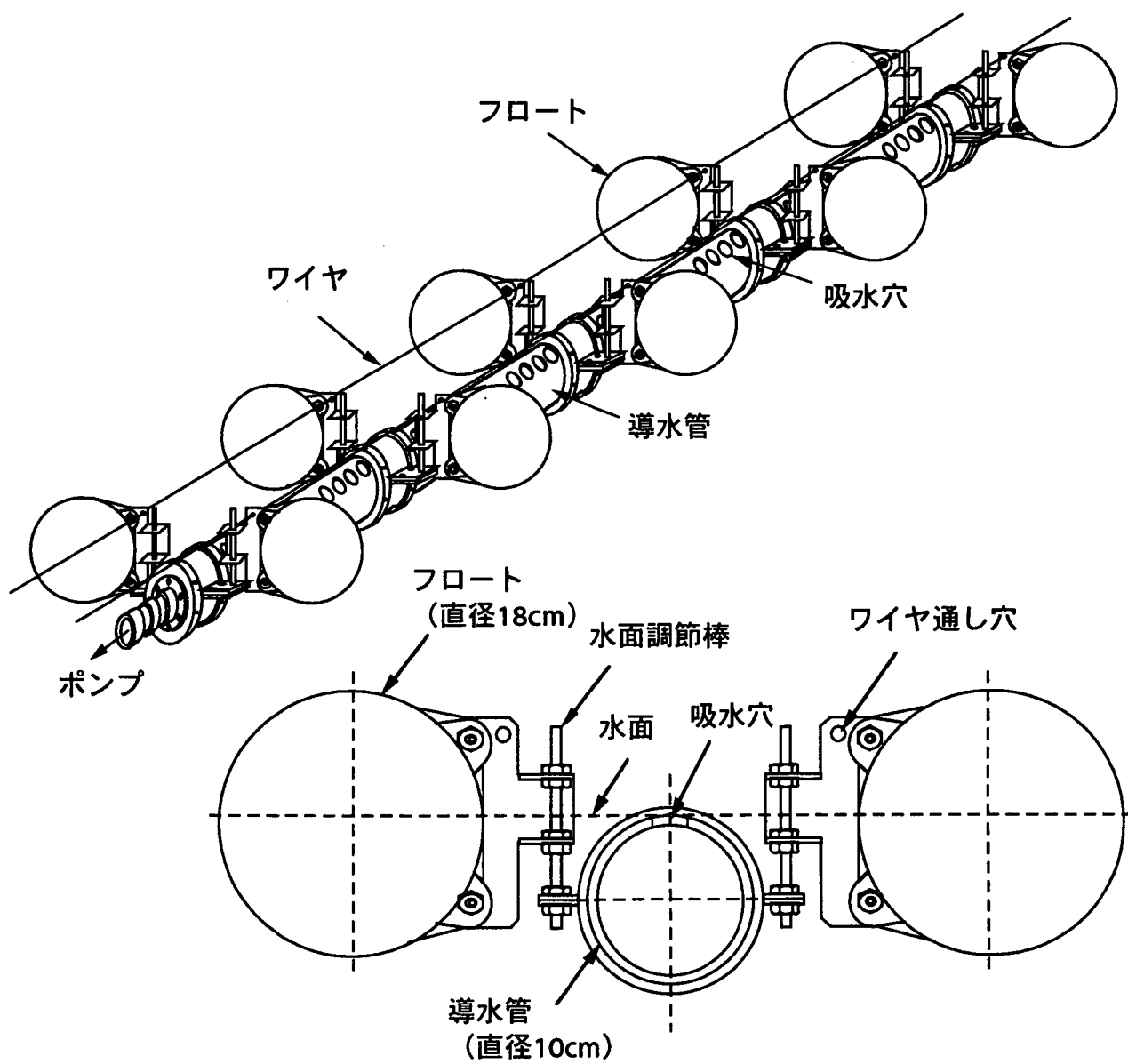


図-5.6 採水機構

大きくなるので、実質的な出力レベルが低下することになる。

(c) サンプル水の温度の影響

図-5.7 (a) は、サンプル水の温度を 30℃、図-5.7 (d) は、15℃に設定したときのセンサ応答を示す（他の条件は同じ）。これらの比較から、サンプル水の温度は、高い方が出力レベルが高くなる。これは、サンプル水の温度が高いほど、ニオイ分子の蒸発が盛んになるためと考えられる。

(d) 測定回数

同一の振動子に対する測定回数の影響については、ニオイ分子が油類の場合は、回数が増えるに連れて、出力レベルが低下した。これは、一度、油の分子が感応膜に付着すると、完全には離脱するのが難しいためと考えられる。ニオイ分子が、油以外の場合は、測定回数による感度の低下は非常に少なかった。

5. 2. 2 油類に対するセンサ応答

油類に対するセンサ応答の一例として、図-5.8 に灯油とガソリンをサンプル水に混入した時のセンサ応答を示す。混入した灯油とガソリンの濃度はそれぞれについて、500 ppm と 100 ppm の 2 種類である。このとき、サンプル水の表面から蒸発したニオイ分子の濃度は、それぞれの混入物質の濃度に対してオクタン校正值（高級炭化水素用ガス検知管で測定）で 100 ppm と 20 ppm 程度であった（表-5.2 参照）。センサ素子に使用した感応膜は、前述の通りである。

灯油とガソリンのセンサ応答を比較すると、A と B のレベルが入れ替わっているなど、明らかな違いが見られる。従って、動的なセンサ応答のパターン認識を利用すれば、混入物質の識別も可能と考えられる。これについての詳細な検討は、今後の課題とする。

5. 3 還流水路を用いた実験

5. 3. 1 採水装置の機能確認実験

(1) 目的：

河川に流出した油類等を早期に検出するためには、これらが浮遊する水面付近のサンプル水を効率的に採取することが必要である。このために試作した河川用採水装置について、その基本的な採水動作の確認実験を行った。

(2) 場所： 建設省土木研究所 還流水路

(3) 日時： 平成10年6月29、30日

(4) 実験内容：

1) 採水機構の浮上実験

採水機構の導水管を 1～4 本連結した状態で、吸水穴を水面スレスレに保持できるようにフロートの高さを調節し、その状態を安定に維持できるかの確認を行った。

2) 採水機構の吸水実験

吸水ポンプを動作させ、各吸水穴から一様に表面の水を吸い込むことができるかの確認を行った。具体的な実験方法としては、油の代わりに、発砲スチロールの小片を水面に浮かべておき、吸水の状況をビデオカ

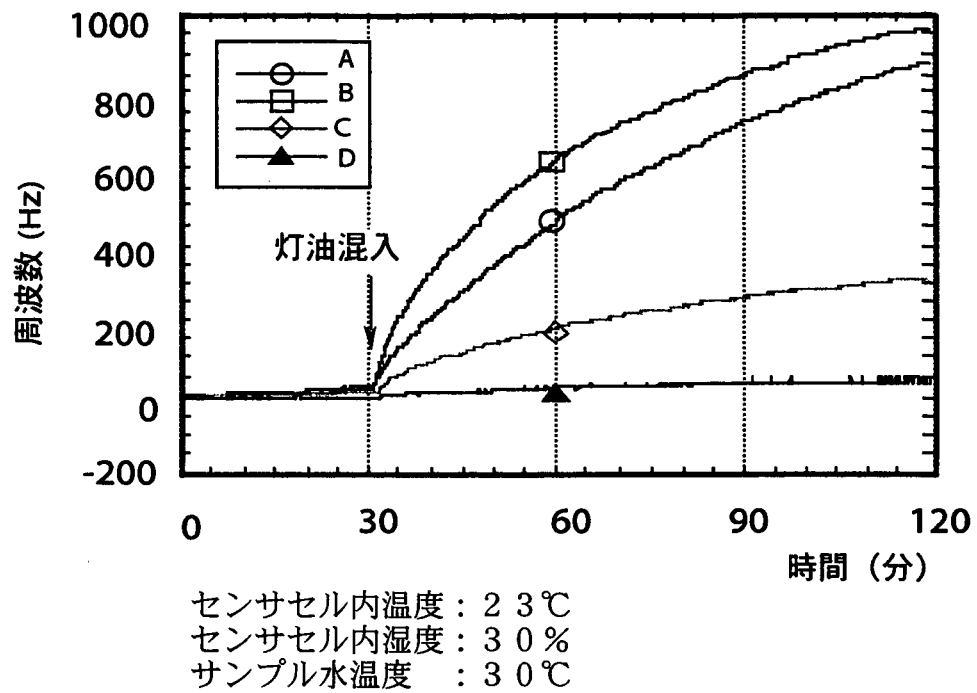


図-5.7 (a) センサの応答 (I)

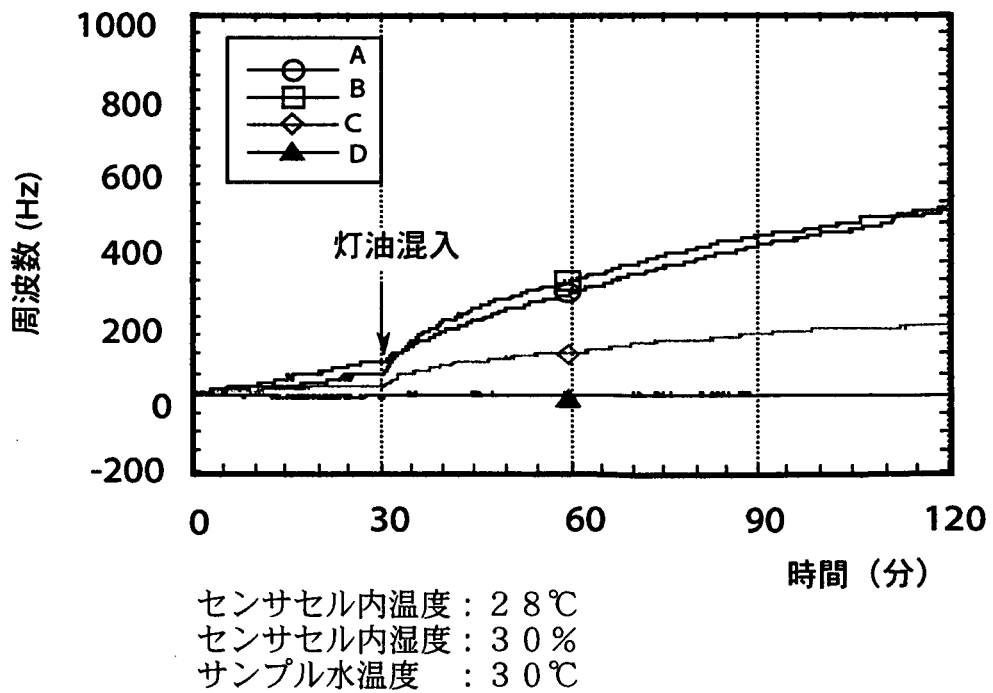


図-5.7 (b) センサの応答 (II)

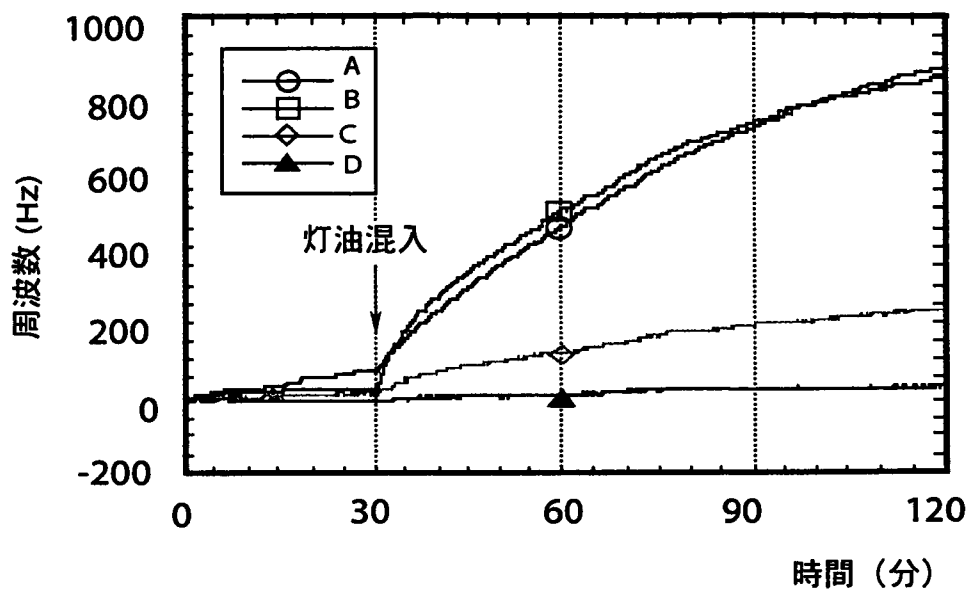


図-5. 7 (c) センサの応答 (Ⅲ)

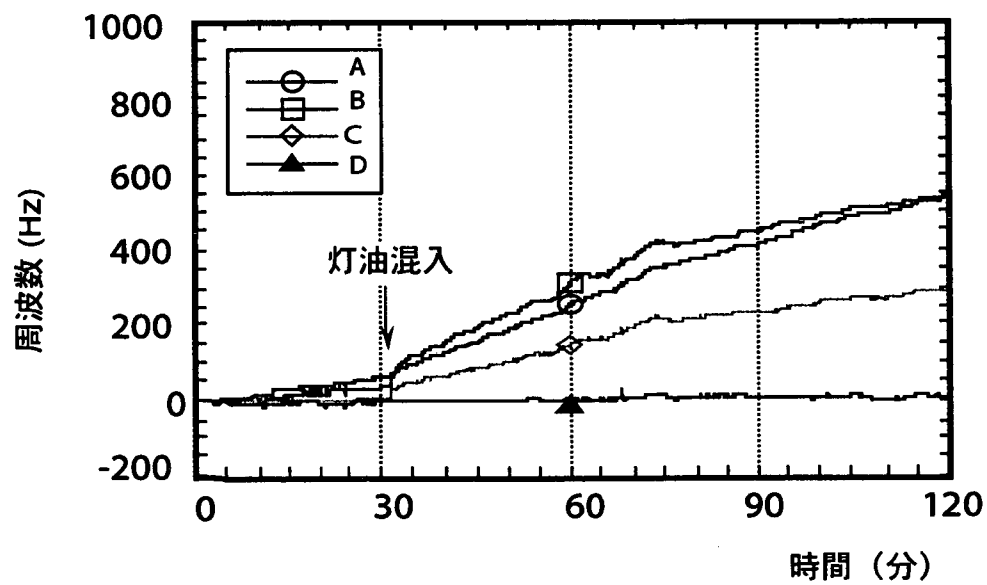


図-5. 7 (d) センサの応答 (Ⅳ)

表－ 5. 2 混入物質の濃度

混入物質	サンプル水の濃度	サンプルガスの濃度 (オクタン構成)	図番
灯油	500ppm (水10 l : 灯油 5ml)	100ppm	図 5.8 (a)
	100ppm (水10 l : 灯油 1ml)	20ppm	図 5.8 (c)
ガソリン	500ppm (水10 l : ガソリン 5ml)	100ppm	図 5.8 (b)
	100ppm (水10 l : ガソリン 1ml)	20ppm	図 5.8 (d)

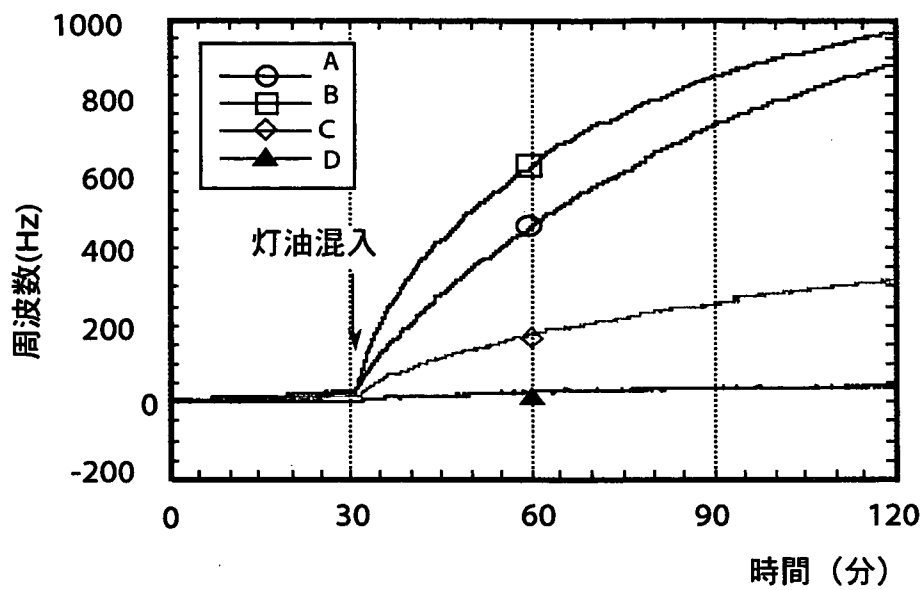


図-5. 8 (a) センサの応答 (灯油500ppm)

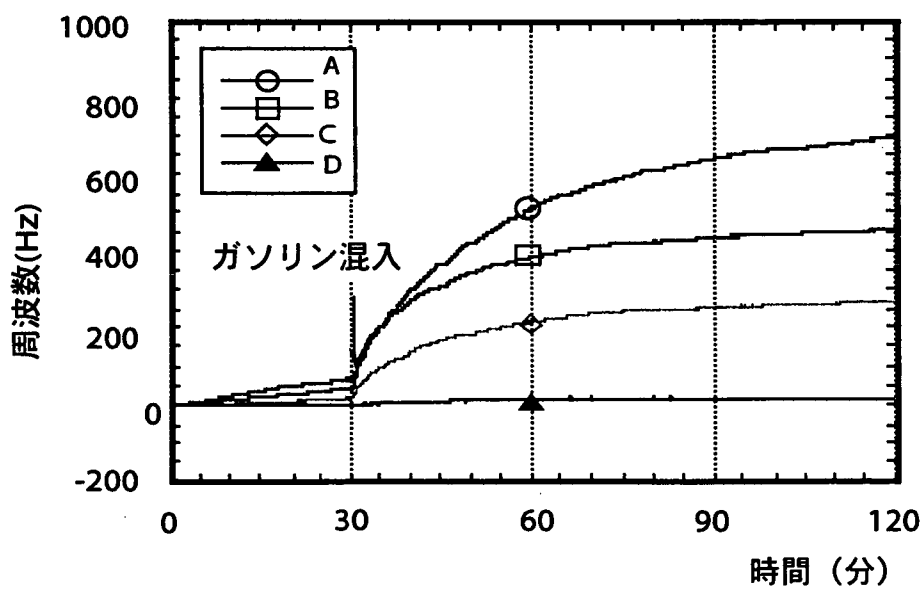


図-5. 8 (b) センサの応答 (ガソリン500ppm)

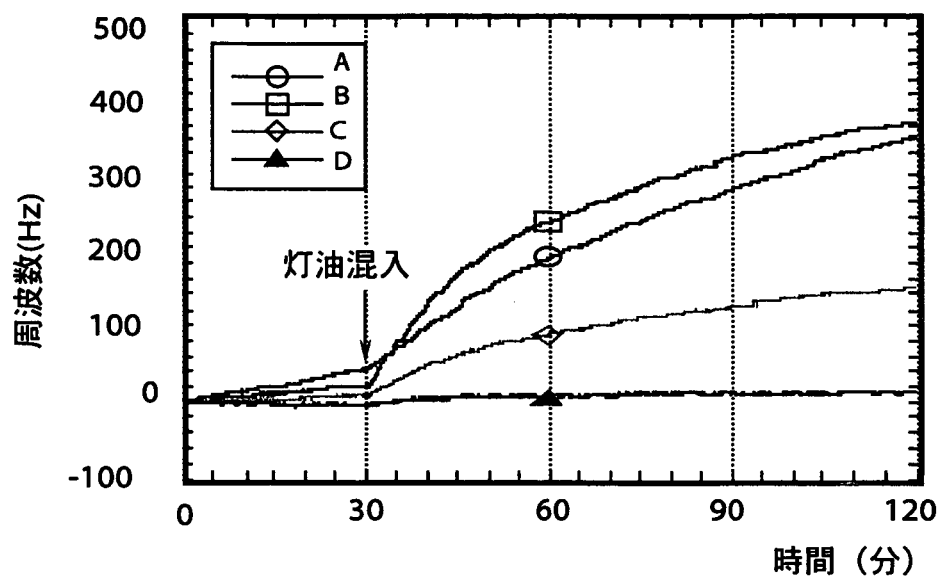


図- 5. 8 (c) センサの応答 (灯油100ppm)

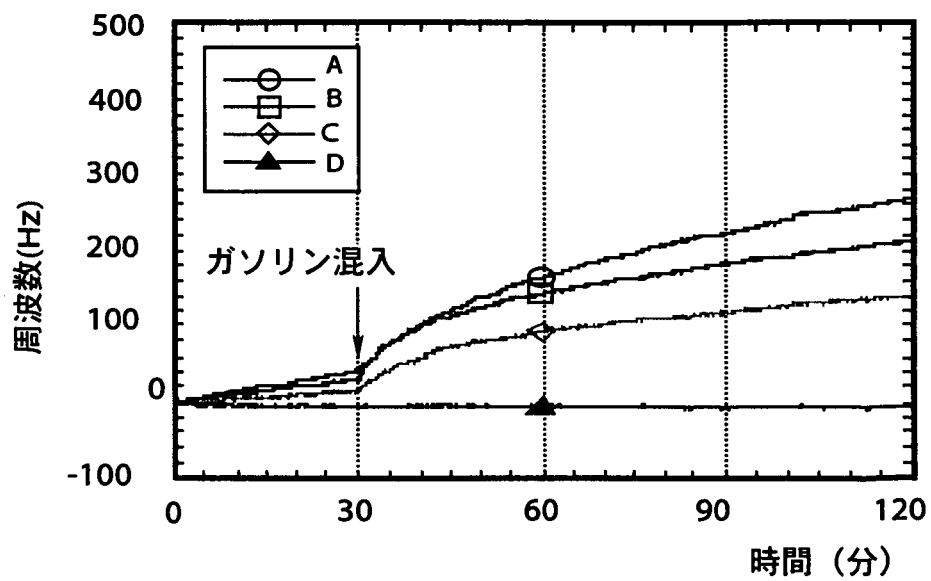


図- 5. 8 (d) センサの応答 (ガソリン100ppm)

メラで撮影した。

(5) 実験系： 図-5.9 参照

(6) 実験結果

1) 採水装置の浮上実験

4本の導水管を連結した状態で安定に浮上し、吸水穴を水面ギリギリに保持できることを確認した。

2) 採水装置の吸水実験

導水管に設けた吸水穴の径が大きすぎたため、ポンプ側に近い1本目の導水管はよく吸水するが、他の導水管はほとんど吸水しなかった。そこで、ポンプ側に近い1本目の導水管の吸水穴を3/4、2本目のそれを2/3、3本目のそれを1/2程度テープで覆ったところ、4本目までの給水が確認できた。この結果、吸水穴の径をポンプ側に近い方を小さく、遠い方を大きくすることにより、ほぼ平均的に吸水することが可能と考えられる。

なお、油の代わりに、発砲スチロールの小片を用いたが、浮力が大きすぎて吸水穴からあまり吸い込まれなかった。そこで、水面に浮かんでいる微小なごみの動きを観察して、表面の水の吸水状況を把握した。

5. 3. 2 油流出事故模擬実験

(1) 目的：

本モニタシステムを用いて、油の流出事故を検出できるかをどうかを検証するため、還流水路に灯油を流し、採水装置を用いて、本システムに引き込んで検出する。

(2) 場所： 建設省土木研究所 還流水路

(3) 日時： 平成11年3月29日、30日

(4) 実験内容：

幅1.5 mの還流水路の上流から、灯油約300mlを流速約50 cm/分で流し、採水装置で引き込んだサンプル水を油分溜め用容器に入れ、油分を表面に溜めてから、モニタシステムに引き込む。油分を取り込む前後にわたりセンサ応答をパソコンに記録する。

(5) 実験系： 図-5.10 参照

(6) 実験結果

測定結果の一例を図-5.11に示す。最初の測定では、油分の採集効率が悪く、センサ応答の変化が極めて少なかった。この原因は、採水機構の採水穴と水面の間隔が大きかった(1 cm程度)ためである。そこで、上記の間隔をできるだけ小さくした結果(5 mm以下)、油分の採集効率が上がり、図に示すように、センサ応答に急激な変化がみられ、灯油の検出が確認された。油類を検出するためには、油分を効率的に採集することが必要なことが確認された。

1) 嶋津 克明、原子一層分の質量変化を測定する、現代化学、No6、pp14-49、1998

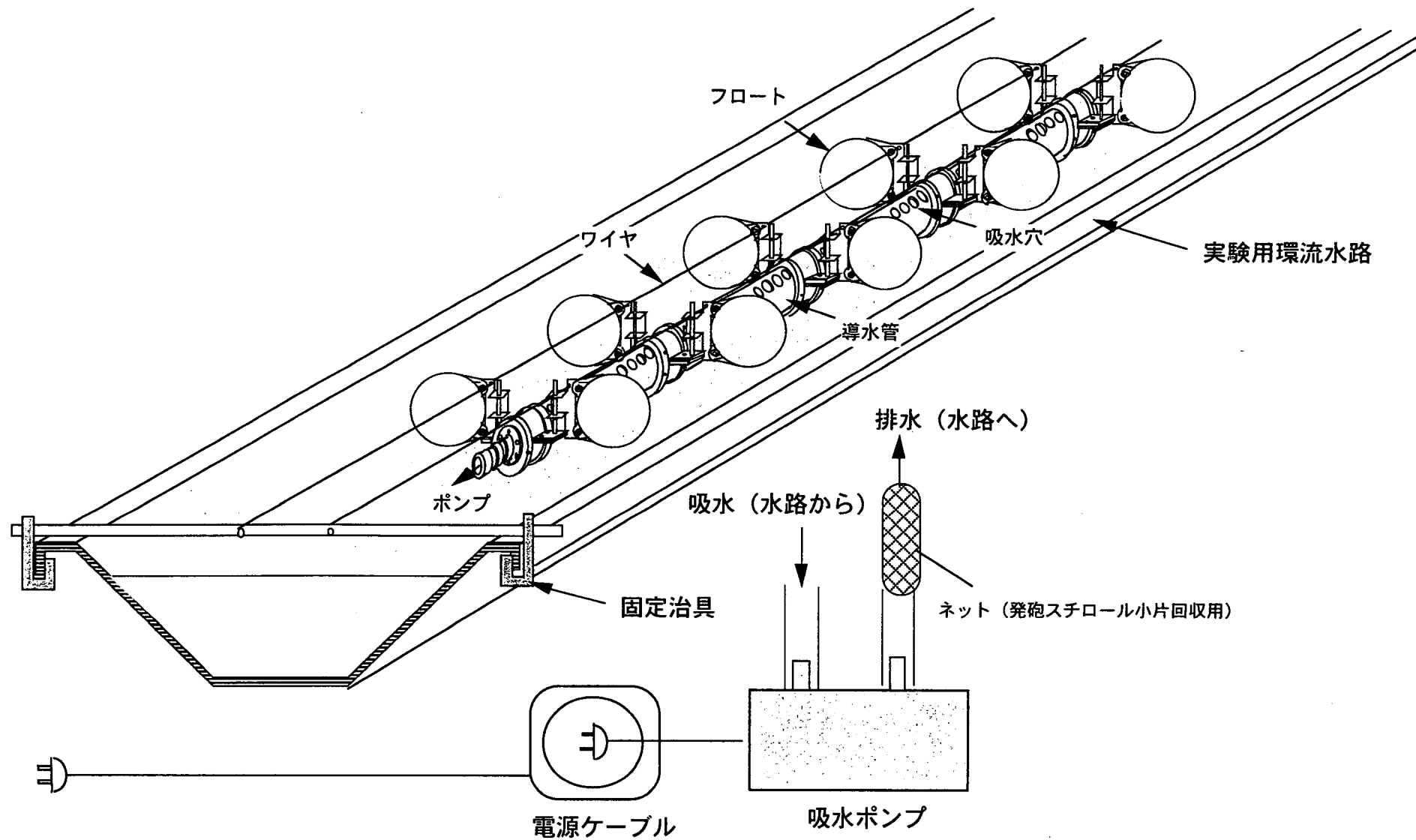


図-5. 9 実験系概略図

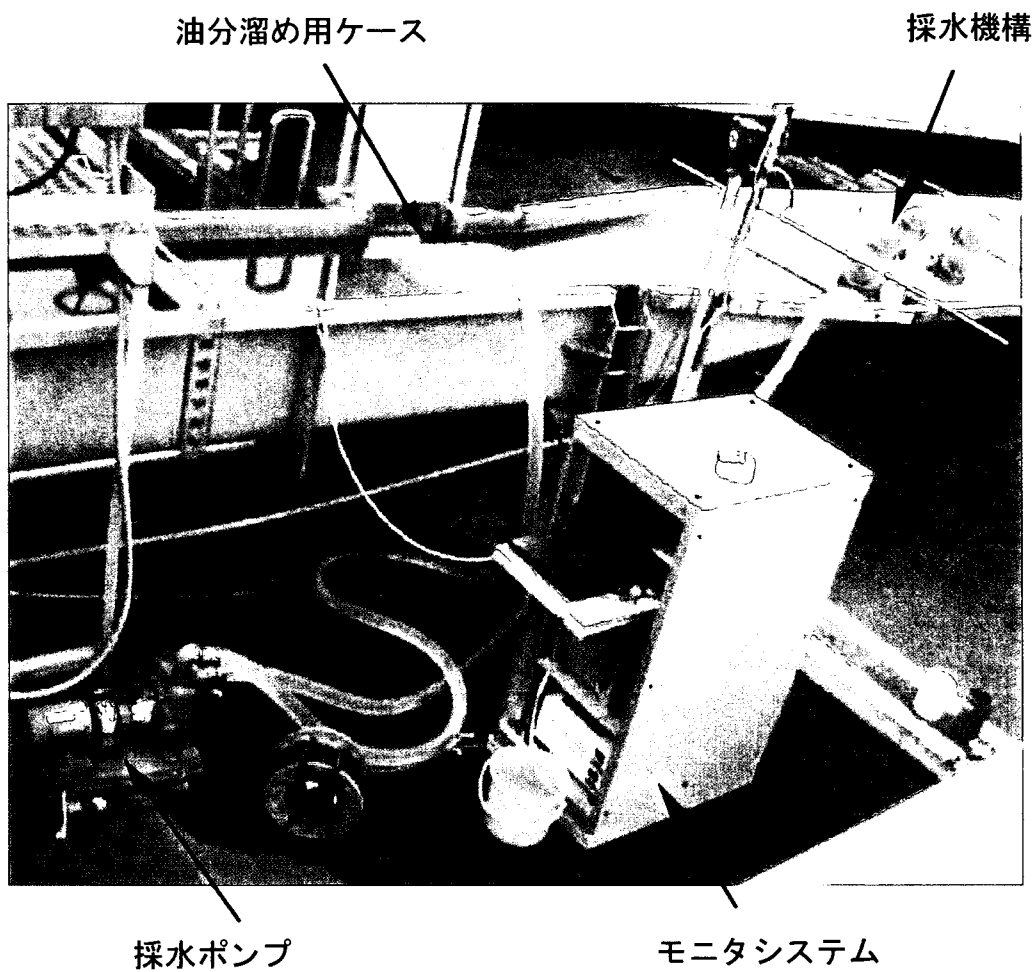


図-5. 10 実験系

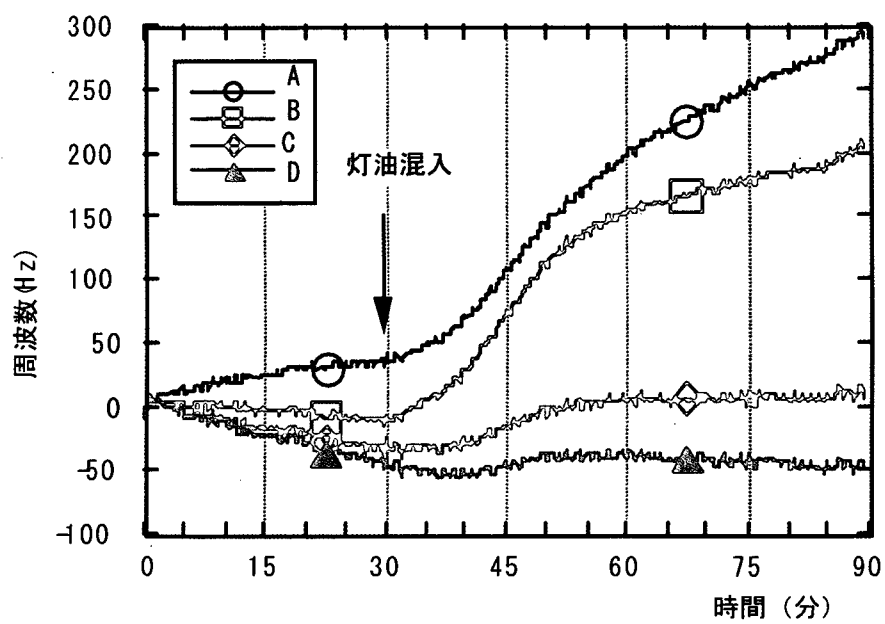


図-5. 11 油流出模擬実験におけるセンサ応答

6. 成果と課題

6. 1 得られた成果

(1) 河川等から発生する水の異常臭を臭いセンサを用いて連続的にモニタするシステムを試作した(図-6.1参照)。

(2) 自然環境において測定する場合に不可欠な高精度な温湿度制御を本システムに適用し、温度精度 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 、湿度精度 $\pm 0.1\%$ 以下を実現した。

(3) 河川の表面からサンプル水を採取するための採水装置を試作した。

(4) ラボ実験により、臭いセンサの検出感度に影響する外部環境条件(センサセル内の温湿度、サンプル水の温度、測定回数)をパラメータとして、センサ応答を測定し、本システムに対し、適切な条件を設定した。

(5) ラボ実験により、灯油、ガソリンを混入したサンプル水に対するセンサ応答を、混入物質の濃度をパラメータとして測定した。この結果、 100 ppm 程度の油の混入でも、検出が可能であることを確認した。また、油の種類によるセンサ応答の違いから、種類の判別の可能性が示唆された。

(6) 還流水路実験により、採水機構の基本的機能を確認した。

(7) 灯油の流出事故を模擬した還流水路実験により、限られた条件下ではあるが、油類の早期検出が可能であることを確認した。

6. 2 今後の課題

(1) 検出可能範囲の把握

臭いセンサで検出可能な油類などの濃度範囲を把握する必要がある。

(2) 各種臭いのデータベースの作成

これまでは、主に油類で汚染されたサンプル水を対象として、データを測定してきたが、河川での水の異常臭としては、この他にかび臭や、草蒸れ臭なども発生しやすい。このため、河川で発生する悪臭に関するデータベースを作成する必要がある。

(3) 異常臭の種類の判別機能の検討

水質を監視する場合には、異常臭の発生の有無だけではなく、その異常臭の原因が必要な場合がある。このため、センサ応答の動的特性を活用した主成分分析などの手法を用いて、異常臭の種類の判別が可能かどうかの検討も必要である。

(4) 採水装置の改善

現在の採水装置は、基本的な機能を有してはいるが、形状が複雑で、消費電力も大きい。このため、よりコンパクトで効率の高い採水装置の実用化を図る必要がある。

(5) 実河川でのフィールド実験

これまでに還流水路での実験を行ったところであるが、実用に供するためには、実河川でのフィールド実験を行い、耐環境性を含めた信頼性試験が不可欠である。

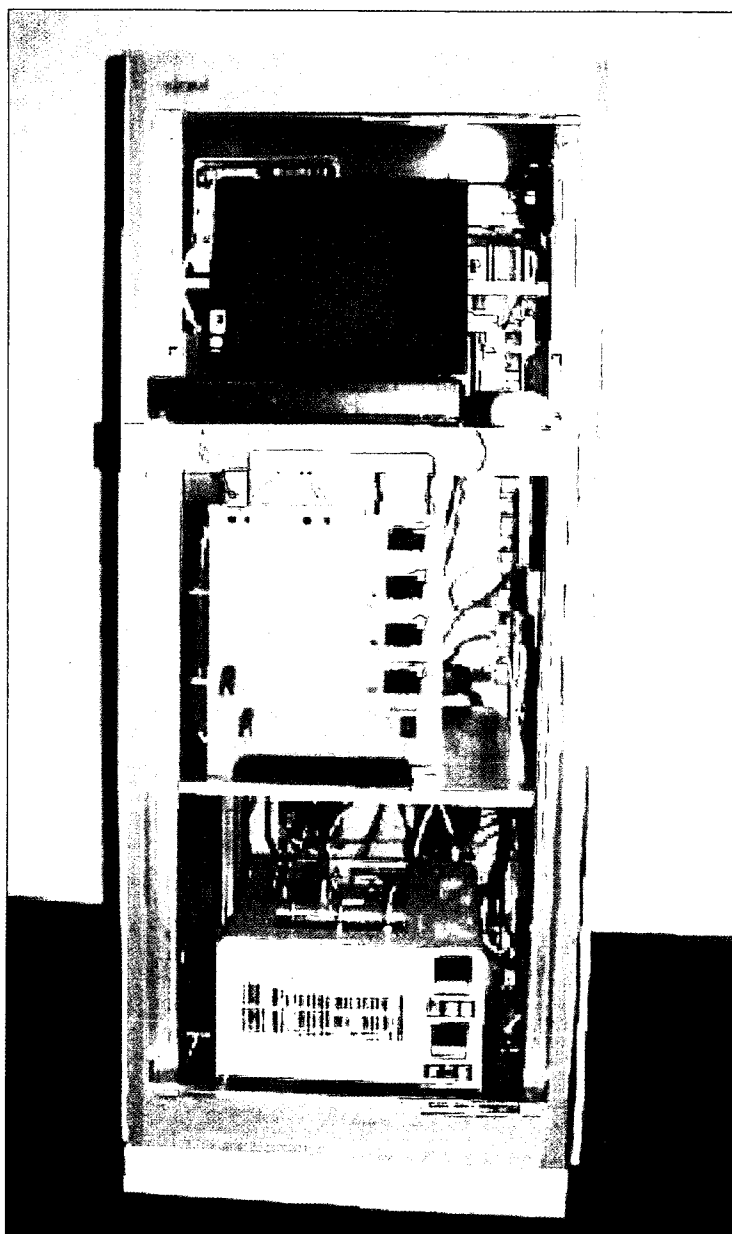


図-6. 1 試作したモニタシステム外観

7. まとめ

水質センサの開発については、大津川でのフィールド実験の結果より、pH、電気伝導率などの水質項目は約2ヶ月間無保守で測定が可能であり、汚れによる影響を受けなかった。しかし、酸化還元電位、溶存酸素濃度は汚れによる影響が大きかったため、空気圧入や気泡による洗浄方法を検討したが効果が確認できず、今後の課題となった。

臭いセンサの開発については、室内実験等で、油等の揮発性の高い物質の測定が可能なことを確認するとともに、温度、湿度の変動に対する適切な制御方式を検討し、高精度な温湿度制御を実現した。さらに、水表面の油を効率よく採取するための採水器の試作を行い、基本的な性能を確認した。しかし、検出可能な濃度範囲の把握や現地でのフィールド実験などは実施できず、様々な条件下での検知性能、耐環境性、維持管理性などの確認は今後の課題となった。

(外部公表論文)

小川 他：水晶振動子式ニオイセンサによる水の異常臭検出、電気学会化学センサシステム研究会資料、C
S-99-32、pp23-28、1999