

< 特集 >

水晶振動子式高感度油臭センサによる河川油汚染モニタリング

Water Monitoring System for Oil Contamination
Using Quartz Crystal Microbalance Chemical Sensor○ 上山智嗣¹, 土方健司²¹ 三菱電機株式会社 先端技術総合研究所*² 三菱電機株式会社 電力・社会システム事業所Satoshi Ueyama¹, Kenji Hijikata²¹Mitsubishi Electric Corp., Advanced Technology R&D Center²Mitsubishi Electric Corp., Energy & Public Infrastructure Systems Center

Abstract

A water monitoring system with a new chemical sensor for oil contamination was developed. The sensor had an organic polymer film on a quartz crystal microbalance. The organic film was a hydrocarbon polymer and had high affinities for the organic compounds of petroleum products such as gasoline, kerosene, diesel oil and fuel oil. The monitoring system was composed of a sampling part, a purging part, a sensor part and a signal processing part. The oil in water could be detected whose threshold odor number (TON) was less than three. The detecting time was less than 5 min depending on the oil kind. Moreover, the oil kind could be discriminated with only one sensor device by analyzing the desorption response curves obtained by flowing a clean air on the sensor instead of the purging air. The prototype model was tested using natural river water for one month and it could detect the accidentally contaminated 2-TON diesel oil. Some commercial systems have been operated for more than 6 months without any troubles.

Key Words : Water plant, Chemical sensor, Odor sensor, Petroleum, Water pollution

1 はじめに

近年、河川や湖において油の流出や投棄による突発汚染事故が多数報告されている^{1)~3)}。これらの表層水を水源としている浄水場では活性炭投入などの対応に多くのコストが必要となっているだけでなく、生態系への影響も懸念されている。そのため、油事故を迅速、簡便かつ連続的に検知できる監視装置の開発が望まれている。油の連続監視装置の性能としては、高感度（人の鼻と同程度の感度）、高速（5分以内の警報）、高い選択性（原水中の揮発成分に影響を受けない）、再使用性、安定性（優れたメンテナンス性）が求められる。さらには、汚染源究明を目的とした油種識別が望まれる。一般的に油とよばれる物質は、炭化水素（鉱物油）や脂肪酸エステル（食

用油）からなり、水に難溶で見た目に悪い油膜を形成する。また多くの場合揮発性成分により異臭を放つ。そこで水環境に漏れ出た油の検出には、人の鼻や目の機能と同様に、油臭を化学的に検出するもの⁴⁾と油膜を光学的に検出するもの⁵⁾が報告されている。これらの方式にはそれぞれ長所と短所がある。本論文では、この2方式を簡単に比較した後、我々が開発した水晶振動子を用いた高感度油臭センサについて紹介するとともにその実際の運用状況についても少し述べる。

2 化学式と光学式油検出の比較

一般に油のイメージは、水に溶けず、水中に放出されればざらざらした油膜となるというものであろう。しかしながら油は多くの物質の混合物であり、いずれも多かれ少なかれ水に溶解するものである。とりわけ、環境中

*〒 661-8661 尼崎市塚口本町 8-1-1

TEL:06-6497-7586 FAX:06-6497-7609

E-mail:Ueyama.Satoshi@wrc.melco.co.jp

Tab.1 油臭と油膜の比較

項目	対象	
	油臭	油膜
油の存在状態	溶解, 微小滴	膜
除去法	活性炭に吸着 パブリング	オイルフェンス 吸着材に吸着
市民への影響	水道に混入し着臭, 飲めなくなる	見た目の不快感, 水道には混入しない
生態系への影響	毒性が懸念される	酸素溶解への影響, 生物や環境への付着
検出法	化学式(化学吸着を利用)	光学式(反射率の違いを利用)
識別法	吸着・脱着特性の違いを利用	なし
備考	揮発しない油(潤滑油, 食用油)は化学式センサでは検出できない.	微量な油は完全に溶解するので, 油臭があっても油膜があるとは限らない. また波長以下の厚さの油膜は光を反射しない. よって光学式で検出できない場合がある.

の水は天然または人工の界面活性剤を含むため, 水は何でも溶かしてしまう. その結果, 重油などの鉱物油は水に混入すると一部は水に溶けて残りが油膜を形成する. 河川や地下水などの水道原水に溶けた鉱物油は, 浄水場では多くの場合浄化できず, 万が一家庭等に配水されると異臭騒ぎが起こってしまう. 一方, 油膜は見た目にも悪くまた水中への酸素溶解を妨害するため生態系に悪影響を及ぼす懸念がある. そこで油臭と油膜の特性と検知方法等について Tab.1 にまとめた.

水中に溶けた油は極微量かつ多種類の物質が含まれるため, ガスクロマトグラフィーなどを用いても迅速な検出が難しい. そこで, 溶解した油を迅速に検出するためには, 油の疎水性および揮発性を利用して水中から追い出したのち, 油分子に対して大まかな特異性を持つ, すなわちある程度広範囲の物質に同時に応答する化学センサが用いられる. 残念ながら, 植物油や潤滑油は揮発しないためこの方式では原理的に検出できない. 一方, 油膜の光学的検出には, 油膜のない水面と反射率が異なることを利用する. よって, 植物油などにも対応できるが, 膜厚が光の波長以下の油膜は検出できないし, また木の葉などの浮遊物が誤検出の原因となりうる. ただしこれらの欠点を克服するための開発が行なわれている⁵⁾. このように油臭検出法と油膜検出法はそれぞれ一長一短があり, 目的に応じて使い分けるのが望ましい. その中でも化学式油臭検出法は開発されて間もないが高感度であり設定次第では検出しきい値を変えられるのでより汎用的であると言えるだろう.

3 高感度油臭センサ

3.1 油臭センサの概要

われわれが開発した油臭センサの浄水場での設置状況を Fig.1 に示す.



Fig.1 高感度油臭センサの設置状況

監視装置はサンプリング部, 油臭追い出し部, センシング部およびデータ処理部からなる (Fig.2).

油臭追い出しのための空気供給用に小型のコンプレッサーが付属している. 油臭追い出し部に導入された油を含む水から油成分が空气中に追い出される. この油成分を含む空気はセンシング部に導かれる. センシング部には独自

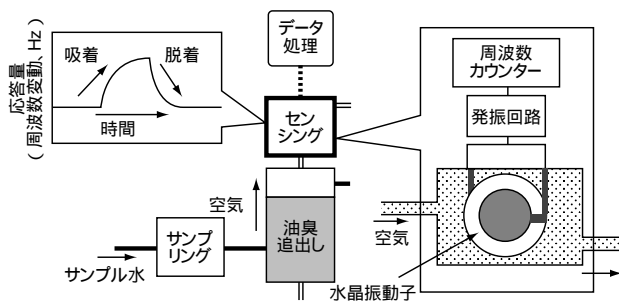


Fig.2 油臭センサの構成

の感応膜を被覆した水晶振動子式油臭センサ素子が装着されており、これにより水中の油臭を人と同程度の高感度で検出できるようになった。また、検出から10分以内に油種の識別も可能である。大きさはD500×W380×H1800のコンパクトサイズである。

3.2 高感度油臭検出の原理

油臭センサ素子は水晶振動子と感応膜からなる (Fig.3)。

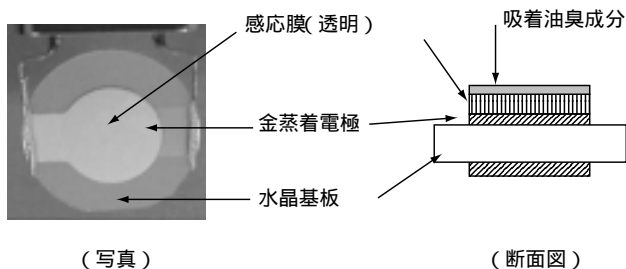


Fig.3 油臭センサー素子

水晶振動子は、水晶結晶片の両面に金電極を蒸着したものである。両電極間に電圧を印加すると水晶はゆがむ性質（圧電効果またはピエゾ効果とよばれる）がある。この性質を利用することにより水晶振動子の共鳴周波数で発振する高精度の発振回路を構成することができる。今回用いた振動子の共鳴周波数は約9MHzである。ところで、この電極上に物質が吸着すると非常に敏感に共鳴周波数が減少する。Sauerbreyによると、今回用いた振動子の場合、1ng（10億分の1g）の吸着で約1Hz減少する⁶⁾。この特性を利用して発振周波数の変動値から吸着物質を高感度に評価するのが、水晶振動子式化学センサの原理である⁷⁾。

水晶振動子だけでは、特異的なセンシングはできない。そこで、水晶振動子の電極表面に、目的とする物質を特

異的に吸着する感応膜を形成する。油臭センサは、揮発性鉱油物であるA重油、軽油、灯油、ガソリンを特異的に吸着する感応膜を特別に開発して利用している^{8),9)}。これらの油は、ドデカンなどの多種類の飽和炭化水素、トルエンなどの多種類の芳香族炭化水素が主成分である。よって感応膜の開発にあたって、特に炭化水素のみを吸着することを留意した。また、センサとして必要な特性の一つは脱着性（いったん表面に吸着した油成分が脱離する性質）である。吸着性能が高くても油が脱離しなければ、センサ素子を使い捨てにしなければならないからである。さらに長期間特性が変わらない安定性が求められる。多くの物質を試した結果、ある種の炭化水素共重合高分子が感応膜として適していることを見いだした。実際にはさらに複数種類の高分子をブレンドして用いている。これにより、膜中に油臭分子が潜り込む分子レベルの間隙が形成され、吸着面積が大きくなるので感度が高まったものと推定している。

炭化水素であるため、水との親和性が非常に小さく、油分を追い出したガス中の水蒸気の影響をほとんど受けないこともこの感応膜の大きな特長である。また、アルコール類や有機酸類など、環境水中に含まれる可能性のある親水性（水に溶けやすい）の物質にもほとんど反応しない。

3.3 油臭センサの特性

(1) 油汚染水への応答

各種油に対する応答評価および油種識別は以下のようにして行なった。ガソリン、灯油、軽油、A重油をイオン交換水に所定の濃度の10倍に溶解した原溶液を調製した。この液およびイオン交換水をそれぞれ10mL/min、90mL/minの流速で送り、両者を混合することにより、所定の濃度の油汚染試料を得た。この混合後の試料は50°Cに加熱したのちに浄化空気でバブリングした。こうして得られた試料水中の揮発成分を含んだ空気をセンサに送った。油汚染試料の送水時間は15分とし、その後、試料をイオン交換水のみで切り替えることにより、吸着および脱着の応答曲線を得た。なお、10倍濃厚試料は、3Lのガラスびんにイオン交換水を入れ、各種油の必要量をマイクロシリンジを用いてテフロン小片に付着しこれをびんに滴下し、びんを激しく振とうすることにより得た。目標臭気強度2TON（TONはThreshold Odor Numberの略で水の匂いの強さを表す単位。xTONとは、x倍に無臭水で希釈すると人の鼻で検出できなくなるときの強度）の試料水における各種油の濃度は、ガソリン、灯油、

軽油では 40ppb (1ppb=1 μ g/L) , A重油では 20ppb であった .

Fig.4 に応答曲線を示す .

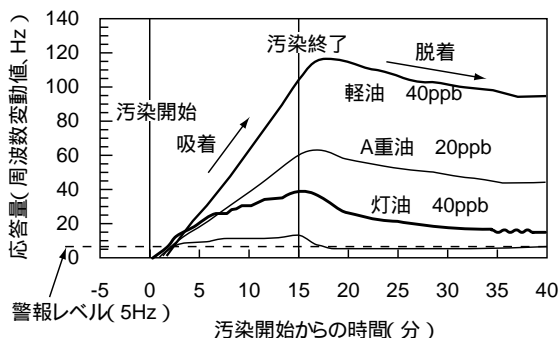


Fig.4 異なる油臭 (4 種類) の応答曲線

センサ温度は 25 $^{\circ}$ C である . 応答量・応答速度は , 油の揮発性 , 感応膜との親和性などの関数であり複雑である . 本実験の条件では , 応答量 , 応答速度が最も大きかったのはそれぞれ軽油 , 灯油であった . また , ノイズレベルを考慮し , 5Hz の減少を検出限界 (Fig.5 の破線) とした場合 , いずれの油種に対しても , 5 分以内の検出が可能であることがわかった .

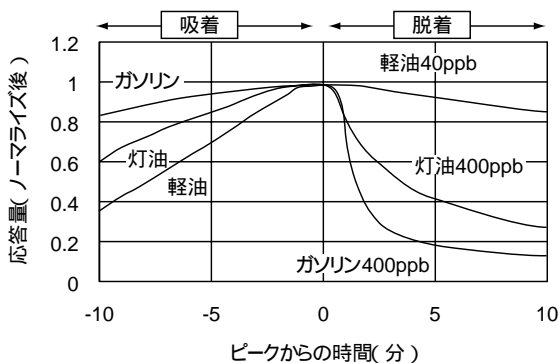


Fig.5 ノーマライズした応答曲線

(2) 油種識別機能

浄水場にとってまず油汚染を検知し迅速に対応することが最優先である . つぎに , 再発防止のために油汚染の原因を調べることが望まれる . 原因の特定は難しいが , 汚染油の油種識別ができればある程度の推測が可能となる . 前述したように , 吸着特性は油種によって異なる . しかしながら , 河川中の油には濃度変動があり , 一定濃度の油含有空気をセンサ素子に供給することができないので , 吸着応答曲線だけでは油種の識別が困難である . また , 複

数のセンサを用いるいわゆる “ においセンサ ” では複数のセンサ素子の感度を一定に維持することが難しい . そこで , 油汚染検知後に強制的に油臭分子を脱着させ , 得られた脱着曲線を解析することにより油種識別を可能とした .

実験は油汚染試料の送水後 , 試料をイオン交換水のみにより切り替えることにより行ない , 吸脱着応答曲線を得た . Fig.5 にガソリン , 灯油 , 軽油に対するの応答曲線をノーマライズ (最大応答量で規格化) して示す . このノーマライズした脱着曲線に指数関数をフィッティングして求めた時定数を比較すると , 図示した以外にも様々な条件で測定したにもかかわらず , 灯油 , ガソリン , 軽油でそれぞれほぼ一定となり , 時定数を用いてこれらの油を識別できることが分かった . 比較的急速に脱着させることができる高感度膜を用いていることで脱着曲線の解析による油種識別が可能となった . なお , 脱着曲線の簡易解析法として , ノーマライズ後に一定の値 (例えば 0.8 など) まで戻る時間を評価することでも , 油種の識別は可能である .

(3) 浄水場における油検出と油種識別

水道水原水である河川水には様々な物質が含まれており , これらは油臭検知を妨害する可能性がある . そこで実際の浄水場で油臭監視装置を試験する必要がある . そこで関西の実浄水場に本装置の試作機を設置し , オイルフェンスを経て沈砂池に流れ込んだ河川水をポンプによって油臭監視装置に導入した . この河川水の油臭を約 1ヶ月間評価した . 平常時は河川水に対するノイズ等の応答は見られず , 連続評価が可能であった . ところが 27 日目の夜 9 時頃から約 1 時間にわたって油汚染が検知された . このときの応答曲線を Fig.6 に示す .

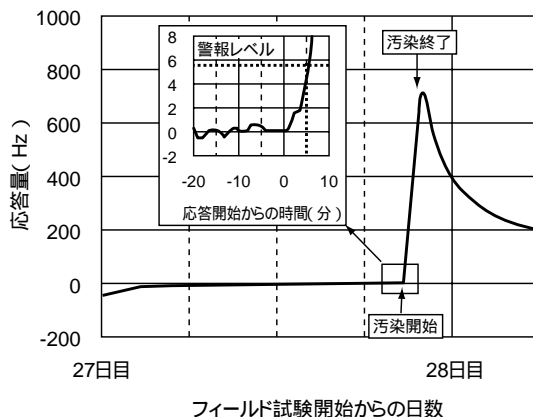


Fig.6 フィールド試験での異常検知応答

Tab.2 高感度油臭センサの機能と特長

検知物質	: ガソリン, 灯油, 軽油, A重油
検知濃度	: 20ppb 以上 (油種による)
検知油臭強度	: 2TON 以上 (ほとんどにおわないレベル)
検知時間	: 5分
他の機能および特長	<ul style="list-style-type: none"> ・油種の識別 (ガソリン, 灯油, 軽油) ・24時間連続油汚染自動監視 ・長寿命センサ素子 (1年) ・コンパクトなサイズ (D500×W380×H1800)

また図中囲みグラフから分かるように, 検出下限値の5Hzの応答が5分未満で得られたことから本装置によって迅速な検知が可能であることが実証された. さらに(3)で示したのと同様にこの応答曲線をノーマライズし, 灯油および軽油の応答曲線と比較したところ (Fig.7), 今回の汚染物質は軽油であると推定できた.

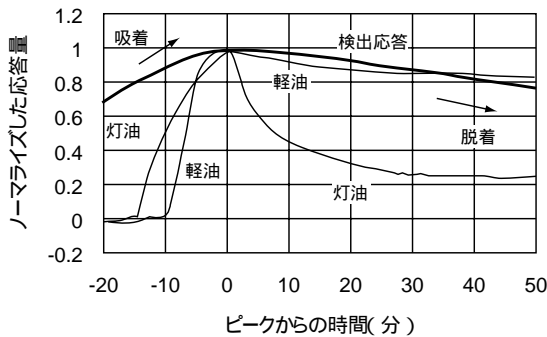


Fig.7 フィールド試験での異常検知応答

また, 汚染物質が軽油とすれば, 応答量からその臭気強度は2TON未達の極低濃度汚染であり, 浄水場に被害を与えるものではなかったところまで推定できた.

現在, 本装置の実用機は河川原水の取水部に設置され順調に稼働している. そのうちの1台の東京都における設置状況は既に写真で示したとおりである (Fig.1). 設置当初, 河川水中の微粒子の影響を受けたが, ろ過フィルターの設置後, 長期間安定に稼働している. なお, 設置以来, 浄水場運転に影響を与えるような油臭汚染は起こっていない.

4 おわりに

新たに開発したセンサ素子を用いた高感度型油臭監視装置を紹介した. この監視装置はきわめて臭気強度の低い油臭 (2TON: 通常の人ではほとんど検知できないレベル) の検出が可能であり5分以内の油臭の検出と

10分以内の軽油・A重油, ガソリン, 灯油の油種判別をも行うことができる. 油臭センサの機能と特長を Tab.2 にまとめる. 環境水や河川原水の水質汚染の早期検出装置として広範囲で利用されることを期待している.

[参考文献]

- 1) 鈴木克徳ほか: 溶存酸素欠乏をもたらした水源水質事故の原因調査事例報告, 水道協会雑誌, 第71巻, 第1号, 29-35 (2002).
- 2) 水道統計経年分析, 水道協会雑誌, 第69巻, 第8号, 79-117 (2000).
- 3) (社) 日本水道協会: 「突発水質汚染の監視対策に関する研究」 (1995).
- 4) 占部修司ほか: 電気学会産業応用部門全国大会講演論文集 [III], p.S149 (1998).
- 5) 金川直樹ほか: 油膜センサを用いた浄水場沈砂池における油流入の連続自動監視, EICA, Vol. 7, No.2, 187 (2002).
- 6) G. Sauerbrey: Use of a quartz vibrator from weighing thin films on a microbalance, Z. Phys., 155, 206 (1959).
- 7) 黒澤茂, 水晶振動子を用いた化学計測, 化学技術研究所報告, 87巻, 12号, p.483 (1992).
- 8) 上山智嗣ほか: 有機高分子感応膜を用いた水晶振動子式高感度油臭センサーの開発, EICA, Vol. 5, No.1, 187 (2000).
- 9) 上山智嗣ほか: 水道水原水の高感度油臭監視と油種識別, 第53回全国水道研究発表会要旨集, p.592 (2002).