

# IoT 技術を利用した小型水質モニタリング装置 プロトタイプの開発

永禮 英明<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 岡山大学 学術研究院 環境生命自然科学学域, nagare-h@okayama-u.ac.jp

湖沼水質管理に必要な水質データを現在より多地点・高頻度で取得するために、小型で安価な装置を実現することを目指し、そのプロトタイプを開発することを目的とし研究を行った。システムを構成する採取部、前処理部、分離部、検出部のうち、検出部と分離部とに関し検討を行った。検出部については LED 光源と小型分光器を使い光強度の変化を検出できることを確認した。市販の受光センサー、CCD センサーの利用を検討したが、感度が十分ではなかった。分離部では 1 kV の電圧によるキャピラリー電気泳動での送液が可能であることを確認した。

キーワード：水質管理、湖沼、モニタリング装置、小型

## 1. はじめに

中国地方において、水質に係る環境問題の解決は重大な課題である。岡山県の児島湖、島根県の宍道湖・中海は、湖沼水質保全特別措置法の指定湖沼である。指定湖沼は「水質環境基準の確保が緊要な」湖沼とされているが、児島湖は昭和 60 年、宍道湖・中海は昭和 63 年の指定湖沼への指定以来、いずれも水質環境基準を満たしていない。指定湖沼は全国に 11 あるが、3 つの湖沼が指定されているのは関東地方と中国地方のみである。また、中国地方は水質問題が話題となりやすい瀬戸内海にも面する。全国的にみて、中国地方は多くの水質問題を抱えているといえる。

しかし、水質問題解決に必要な水質データは不足している。現状を把握し、解決策を検討するためには水質データが必要である。その取得は手作業に負うところが多く、時間と費用とがかかる。そのため、現状では時間的にも空間的にも十分なデータが得られていない。将来の人口減少を考慮すると、作業人員の不足と財政の悪化により、環境データが不足する状況は、今後ますます悪化すると予測される。

本研究では、多数地点において連続的に水質データを取得する安価な装置を実現することを目指し、そのプロトタイプを開発することを目的とする。IoT 技術普及により、小型のコンピューター、通信装置などを安価に入手できるようになった。これらの技術を活用し、水質データを自動で測定する装置を作成する。これを多数地点に配置することで、時間的・空間的に密な水質データが

得られるようにしたいと考えている。しかし、これを実現するためには多くの課題を克服する必要がある。本研究では、「このような装置を実現することができること、それにより社会が変わりうること」を実感できるような、プロトタイプを作成するところまでを目標とする。

本研究で実現しようとする装置の概要を下図に示す。メインとなるのはシングルボードコンピューターである。汎用 OS である Linux と制御用の OS とが共存し、インターネットに接続可能であるうえ、価格は 1 万円ほどである。これが水質分析に係る採取部・前処理部・分離部・検出部の制御と計測信号の取得を行う。

採取部は、ポンプにより湖沼等から水を採取する。前処理部では、夾雑物を取り除き、必要な薬品を添加する。水中には多種の成分が混在している。これを分離し必要な成分を検出できるようにするのが分離部である。最後に、検出部に置いて電気伝導率や光強度などにより分離後の成分濃度を検出し、結果をシングルボードコンピューターに送信・記録する。

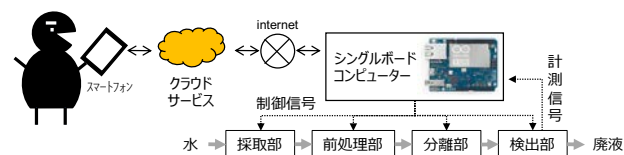


図-1 開発しようとするシステムの概要

課題は、前処理部～検出部の実現である。水質分析では、必ず廃液が発生する。分析において有害な薬品を使用した場合、この廃液を環境中に放出することは出来な

い。本システムでは、測定に使用する水量を極力減らすことで廃液量を抑制し貯留するか、もしくは薬品を使用しないシステムにしたいと考えている。そのため、分離部では成分の物性（分子の大きさ、電荷の強さなど）による分離を行い、分離後に検出を行う方法を基本とする。なお、本研究の段階では作業効率の観点から、シングルボードコンピューターの代わりにノート PC を使用した。

## 2. 検出部の検討



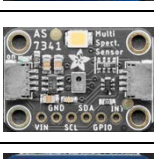
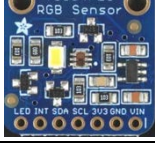
水質を分析するためには、水の中に混在する成分を分離し、その後に個々の成分を検出・定量する必要がある。そこで、まず検出部の検討を行った。

検出の基本原理は吸光度法を採用した。この方法では、測定対象の成分を含む溶液に光を照射し、溶液中の透過に伴う光強度を測定する。光が溶液中を透過する際、測定対象成分が含まれると光の一部が吸収される。溶液透過前後の光強度をそれぞれ  $I_0$ ,  $I$  とすると、 $-\log_{10}(I/I_0)$  で定義される量を吸光度という。吸光度は測定対象成分濃度と比例するため、吸光度から濃度を求めることができる。

### (1) 受光センサーの検討

光を感知する受光センサーには種々のものが市販されている。本研究では可能な限り安価な市販製品を利用してシステムを構築することを目指していることから、以下の 4 種類のセンサーを検討した。価格は 1 枚あたり 1,600~4,600 円、3~10 波長の光強度を測定できるものである。

表-1 使用した受光センサーの基本情報

No.	名称	外観
1	SparkFun AS7262 Spectral Sensor Breakout-Visible [検出波長] 450, 500, 550, 570, 600, 650 nm	
2	Adafruit AS7262 6-channel Visible Light/Color Sensor Breakout [検出波長] 450, 500, 550, 570, 600, 650 nm	
3	Adafruit AS7341 10-channel Light/Color Sensor Breakout [検出波長] 415, 445, 480, 515, 555, 590, 630, 680 nm	
4	Adafruit TCS34725 RGB Color Sensor [検出波長] 465, 525, 615	

使用するセンサーを選定するため、4 つの受光用スペクトルセンサーの性能比較実験を行った。白色 LED を 6 時間連続で照射しセンサー出力を測定、感度、安定性、S/N 比を計算した。光源の白色 LED と受光センサーとを暗箱（縦 10 cm×横 8 cm×高 8.5 cm）に入れ、実験を行った。感度とは、ある対象に与えた刺激とそれに対する応答の関係を示す。より小さな変化を記録できるためには感度が高いセンサーが望ましい。センサー値の平均値を感度の指標とした。安定性とは、時間の経過に伴う偏りの変化を示す。水質分析装置は最低 2 週間以上自動で運用できる装置を想定しているため、時間経過による信号の変化が小さいセンサーが望ましい。センサー値の標準偏差を安定性の指標とした。S/N 比は信号と雑音の比を意味し、S/N 比が高ければ雑音の影響が少ないといえる。S/N 比は次式より算出した。

$$S/N \text{ 比} = 10 \log_{10}(m^2 / \sigma^2) \quad (1)$$

ここで、 $m$  はセンサー値の平均値、 $\sigma$  はセンサー値の標準偏差。

測定の結果、時間によって継続した上昇/下降傾向があったり、ノイズのような変化があったりするものが見られた。これらの結果から、受光部にはセンサー #1 (SparkFun AS7262 Spectral Sensor Breakout-Visible) を使用することとした。

### (2) 検出装置の動作確認

選定した受光センサーを使い、ガラス製細管（キャピラリー管、内径 75  $\mu\text{m}$ ）を流れる液の吸光度変化を測定しうるのか、図-1 の検出部の動作確認を行った。検出部の動作イメージを図-2 に示す。光源（白色 LED）ならびに受光センサーを暗箱に入れ、ここにキャピラリー管を通し測定することとした。

この段階では、検出部のみの動作確認が目的であるため、図-1 の採取部～分離部までを模擬する装置を用意した（図-3 を参照）。この装置は高速液体クロマトグラフ（HPLC）と呼ばれる水質分析に用いられる装置で、一定流量で溶液を流すポンプ、ある時点で一定量の試料を導入するサンプリング装置、ならびに吸光度を高感度で測定する検出器が接続されている。この装置を使い一定流量で蒸留水を流しながら、ある時点で特定の吸光を示す色素溶液 40  $\mu\text{L}$  を流し、これを自作の検出部に送り込む。蒸留水から色素、そして再び蒸留水へと検出部分を通過する液が変化の際に吸光度の変化を検出できるかどうかを確認することが目的である。なお、確かに色素が流れているかどうかを確認するため HPLC の検出器でも測定を行った。色素にはブリリアントブルー-FCF を使用した。この色素は青色を呈し、500~700 nm の波長（緑～赤）の光をよく吸収する。

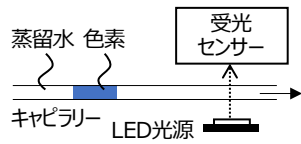


図-2 検出部の動作イメージ

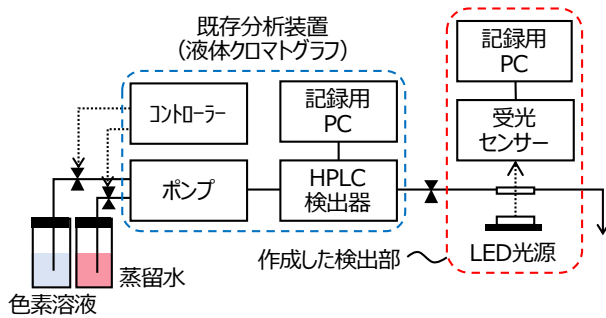


図-3 分析装置動作確認実験のシステム構成

試験の結果、今回の評価に用いたセンサーによる変化はごく僅かで、はっきりとした変化を捉えられているとは言えないものであった。

### (3) 検出装置の改良

先の動作確認では期待した程度に変化を捉えることはできなかった。そこで、検出装置を改良することとした。変化を捉えられなかった原因は2つある。1つは溶液中を光が通過する距離が短く、溶液による光の吸収量が小さいこと、もう1つは微弱な変化を検出できるほど受光センサーの感度が低いことである。

そこで、①溶液が流れるチューブを太くし光の通過距離を長くする、②光の検出方法をより感度が高いものに変更することとした。①については、内径  $75\ \mu\text{m}$  ( $=0.075\ \text{mm}$ ) のガラス製キャピラリー管から内径  $0.75\ \text{mm}$  の透明 PFA チューブに変更した。また、②については、顕微鏡用対物レンズにて受光した光を CCD センサーで測定する方法と小型分光器を使用する方法を検討した。

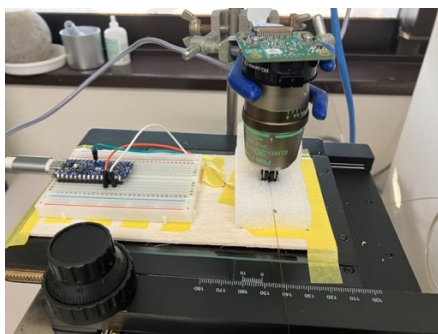


図-4 キャピラリー管+CCDでの検討状況

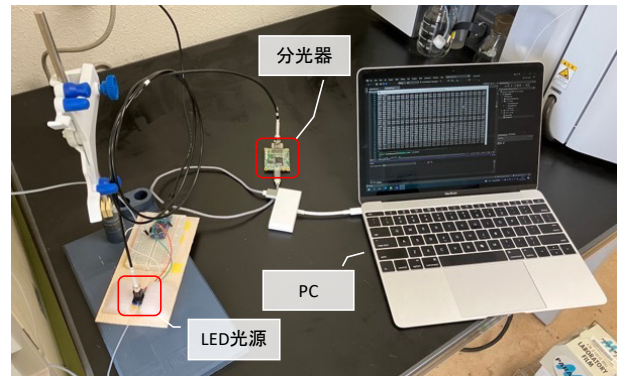


図-5 PFA チューブ+分光器での検討状況

検討した構成の例を図-4、図-5 に示す。図-4 は内径  $75\ \mu\text{m}$  のキャピラリー管を使いつつ検出に顕微鏡用対物レンズと CCD センサーを用いた場合、図-5 は PFA チューブと小型分光器を用いた場合である。

キャピラリー管+CCD センサーの場合の観察の様子を図-6に示す。図中、緑・赤・青に見えるのが白色LEDに搭載された小型LEDである。これらの3色が同時に照射されることで白色に見える。また、同図中左右に伸びる2本の黒い線はキャピラリー管であり、2本の線の内側を液が流れる。ここでの色の強度の変化を測定した結果を図-7に示す。横軸は時間を、縦軸は青色強度を基準にした時の緑色強度、赤色強度の変化を表している。ここでも青色色素を流していることから、緑色強度に比べ赤色強度が低下するものと予想したが、期待したような変化は観察できなかった。また、キャピラリー管を直径10倍の  $0.75\ \text{mm}$  PFA チューブに変更した場合でも十分な結果は得られなかった。

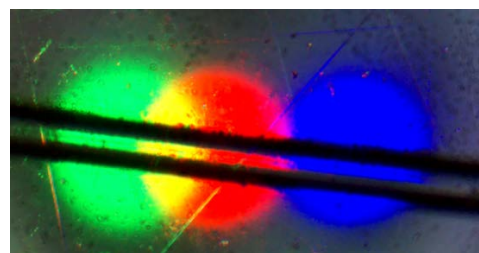


図-6 CCDで捉えたキャピラリー管

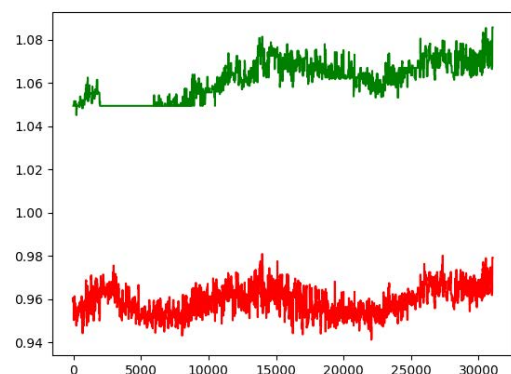


図-7 CCDでの測定結果

次に、検出器を小型分光器に変え検討を行った。分光器には浜松ホトニクス社C12880MA-10を使用した。この分光器は340-850 nmの範囲を288に分割し、波長ごとに光強度を測定可能である。この装置を使い約0.15秒ごとに連続測定できるようプログラムを作成して使用した。この試験では、図-3と同じくHPLCの装置を使用した。色素溶液の濃度を4段階に変化させ吸光度の変化を60分間測定した。

今回作成した検出装置での測定結果を図-8に示す。今回作成した装置では、ノイズは大きいものの濃度変化を捉えることができていた。

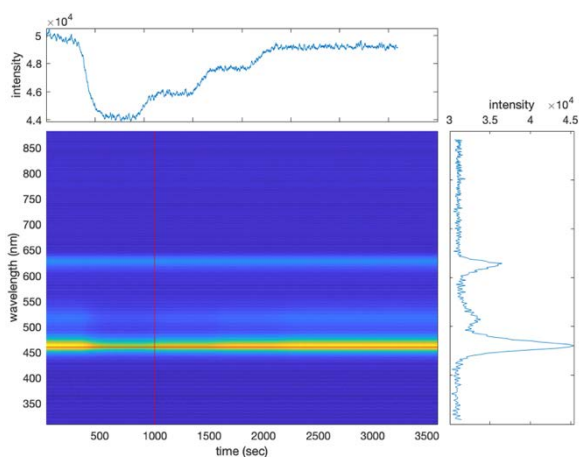


図-8 分光器での測定結果。右図は、測定開始後1,000秒での吸光スペクトル、上図は波長460nmでの光強度の時間変化を表す。

### 3. 分離部の検討

本研究開始当初、開発するプロトタイプではイオンを測定対象とし、イオンを分離する樹脂を詰めた小さな流路(目標:幅<1mm)に、小型ポンプにて水を流し込みイオンを分離する方法を想定していた。ただし、より小型で稼働部が少ない装置にすべきとの考えから、小型ポンプを使わず電気的な機構により水流を起こし分離する「キャピラリー電気泳動」の方式を採用することとし検討を行った。

キャピラリー電気泳動の仕組みを図-9で説明する。細管(通常はガラス製キャピラリー管)の両端が泳動液と呼ばれる溶液に浸漬されている。また、泳動液には高圧電源から電圧が印加されるようになっている。2つの泳動液には電位差が生じ、これが駆動力となり細管内に水流が生じる。細管内の一部に分析対象となる試料を封じ込めておくと、試料が細管内を移動する過程で中に含まれる成分が電荷、分子の大きさによって分離され、成分ごとに異なる時間で検出部に到達する。これにより成分ごとの定量測定が可能となる。ここでは高圧電源を含む

分離部について検討を行い、先に検討した検出部と合わせて動作確認を行った。

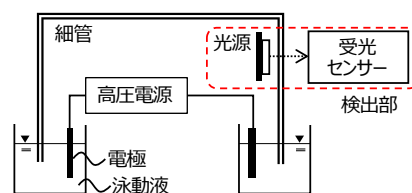


図-9 キャピラリー電気泳動装置の仕組み

#### (1) 高圧電源・泳動液

市販されるキャピラリー電気泳動装置(数百万円)では、10~30 kVの電圧で分離を行う。電圧が高いほど細管内の流速が大きくなり迅速な測定が可能となるため、このような高電圧が用いられる。しかし、このような高電圧を生み出すためには特殊な装置が必要となり、装置が大型化し高価となる。そこで、本研究では、まずは市販の電源装置を用い、3kVまでの範囲で検討を行うこととした。電源装置にはBiorad社PowerPac 3000を使用した。電極には市販キャピラリー電気泳動装置に用いられているものを採用した。

泳動液の組成は分析時間と成分の分離度に影響を与える。ここでは20mMPDC+0.5mMCTAH (pH 12.1)を用いた。

#### (2) 泳動実験

高圧電源、細管、泳動液、作成した検出装置を用意し、電圧を印加した際に電気泳動が生じ、それを検出できるかどうかを確認するための実験を実施した。装置を図-10に示す。泳動液は2本の15 mL遠沈管に入れ、そこに0.75 mm PFAチューブを挿入しチューブ内を泳動液で満たした。次に、一方の泳動液に青色色素を添加し、電圧を印加した。検出装置では連続的に吸光度の変化を測定し記録した。うまく泳動が生じていれば検出装置部分に次第に青色色素が到達し光の強度が低下するはずである。



図-10 電気泳動実験装置

最初、3kVの電圧を印加し試験を行ったところ、チューブ内に気泡が発生した。電気泳動によりチューブ内の泳動液が加熱され、沸騰に至るまでにはならないものの、

溶解していた気体成分が気化し気泡を生じたと考えられた。この現象は 2kV まで電圧を下げてでも生じた。そこで、以下の実験では電圧を 1kV とした。

測定結果を図-11 に示す。電圧を印加し始めてから徐々に光強度が弱まり一定になり、泳動によって青色色素が検出装置にまで到達していたことが確認できた。そこで、電圧を逆転させ、泳動方向を逆向きにした (300 秒付近)。これにより再び色素を含まない液が検出装置に到達することとなり、光強度は元の数値に戻っていた。この結果から、構築した装置において電気泳動を行えることが確認できた。

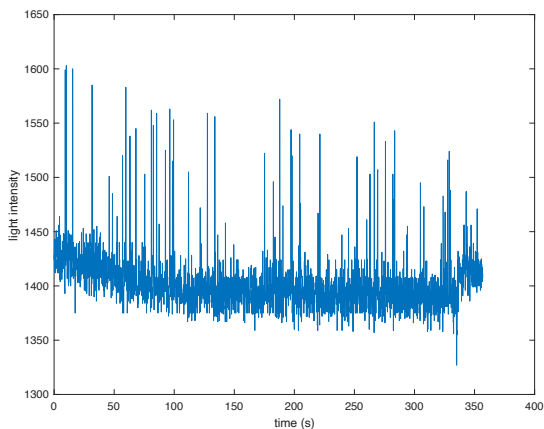


図-11 泳動実験の結果

#### 4. 成果のまとめと課題

本研究では多数地点において連続的に水質データを取得できるよう小型で安価な装置を実現することを目指し、そのプロトタイプを開発することを目的とし研究を行った。特に水中に混在する成分を分離する分離部、分離された成分を検出するための検出部について検討を行った。

分離部に関しては市販の電源装置を用い電気泳動のシステムを構築した。また、検出部については小型分光器と白色 LED を用い吸光度の変化を連続測定できる装置を開発した。また、これらの装置を組み合わせ水質成分の分離と検出のための基本動作を確認し、小型で安価な水質分析装置の基本的な仕組みを構築できた。

ただし、実現までに解決すべき課題も残されている。実際に複数成分を分離・検出できることを確認すること、分析精度を確認すること、装置をより小型なものにすること、安定して稼働することを確認することなどである。

#### 参考文献

- 1) Soga, T., Imaizumi, M., 2001. Capillary electrophoresis method for the analysis of inorganic anions, organic acids, amino acids, nucleotides, carbohydrates and other anionic compounds. *Electrophoresis*, 22 (16), 3418-3425.