

長期利用による劣化を考慮した下水用 pH ソフトセンサー

京都大学大学院アジア・アフリカ地域研究研究科 准教授 原田 英典

1. 研究背景

Society5.0 型の社会に向けての変化が様々な分野で起こりつつある。下水処理分野でもその変化は見られるが、他分野とくらべて必ずしも変化が早いわけではない。多様な IoT デバイスが使われる分野と比べて下水道分野がそうした変化の障害となりうる要因の一つには、IoT デバイスとしてのオンライン水質センサーの長期安定運用が容易ではないことが挙げられる。下水に浸漬する各種水質センサーには、電極自体の経年劣化のみならず、有機物の付着、腐食、および電極表面でのバイオフィルムの形成などが同時進行的に起こる。選択透過性の膜を用いてセンサー電極と比較電極の電位差を測定し、これを濃度に換算するポテンシオメトリーにおいては、上記の電極表面での付着・腐食・バイオフィルム形成は、測定電位差、そして測定値に影響を与える。この影響は、浸漬している下水の性状、流況、時間など、様々な条件により異なるため、影響の出方は一定程度の共通の傾向は持ちつつも、ケース固有の部分も多いと考えられる。通常は、こうした対策としてセンサーを定期的に洗浄、校正、膜交換を行うなどして、測定値が真値に対して一定の精度となるように運用する。

ところで、下水に浸漬する水質センサーは、その絶対値が必ずしも重要なわけではない。プロセス制御においては、一定の測定値をトリガーとして、フィードバックがかけられることが多いが、たとえばアンモニアの硝化を制御する際には、pH の絶対値が分からなくとも、アンモニア消費過程では pH は下降し、全量硝化された時点で pH 降下は止まる（アンモニアの谷, Al-Ghusain *et al.*, 1994）。これは、センサーの相対的なシグナル変化だけでも十分制御に使える可能性を示している。制御工学の分野では、真値が分からなくとも測定値から得た推測値などを用いるセンサーをソフトセンサーと呼ぶが、相対的シグナル変化を活用したある種のソフトセンサーは、近年排水処理分野でも有効性が発表され始めている（Schneider *et al.*, 2019）。さらには、排水はある程度のパターンを持って質が変動することが予想されるが、センサーから得られる大量のシグナルデータをうまく解析すれば、劣化によって生じるシグナルと真値の変動によって生じるシグナルを分解できる可能性もある。大量の過去データから学習した真値推定のアルゴリズムをセンサーに持たせ、センサーデバイス自体で真値を推計することができれば、長期間の使用による劣化の影響を考慮し、値の相対的变化および真値推計が可能な新しいソフトセンサーになりうる。

本研究では pH を取り上げ、相対的シグナル変化の把握による対象水質の変動の検知を検証する。さらに、電極の洗浄と校正を十分に行わないセンサーのシグナルを用いて、pH の真値推計が可能な予測モデル開発を検討する。

2. 研究方法

2.1 実験方法

本研究では、連続式活性汚泥処理装置を設置し、装置の曝気槽内に各種水質センサーを設置して水質を連続計測した。連続式活性汚泥処理装置は、第1槽に曝気槽（17.6 L）、第2槽に沈殿槽（5.2 L）の2段で構成した。曝気槽に対し、表1の人工排水を208 mLずつ1時間間隔で注入した。水理的滞留時間（HRT）は4.5日と推定された。

表1 人工排水の組成

組成	濃度 (mg/L)
Glucose (C ₆ H ₁₂ O ₆)	240
Polypeptone	240
Urea (NH ₂ CONH ₂)	100
KH ₂ PO ₄	40
NaHCO ₃	900
MgCl ₂ *6H ₂ O	45.2
KCl	5.6
NaCl	5.6
CH ₃ COONa	200

2021年11月30日から2022年2月17日までの79日間、曝気槽にKClを内部液とするガラス電極式pH計（9615S-10D, F-73M, 共にHORIBA社製）を設置した。電極の洗浄および標準液を用いた内部換算式の校正は行わずに計測を実施した。以後、本pH計を非メンテナンスpH計と呼称する。

2022年2月18日に、同型のガラス電極式pH計（9615S-10D, HORIBA社製）を、曝気槽内に新たに設置した（図1）。さらに3.33 mol/L KClを内部液とするAg/AgClの比較電極を用いた酸化還元電位（ORP）計（9300-10D, F-73M, 共にHORIBA社製）および光学式溶存酸素（DO）計（300-D-2, WQ-330J, 共にHORIBA社製）を曝気槽内に設置した。これら新たに設置したpH計、ORP計およびDO計は、実験期間中2週間に1度の頻度で、蒸留水による電極の洗浄および標準液を用いた内部換算式の校正を実施した。以後、洗浄および校正を実施したpH計、ORP計、DO計を、それぞれメンテナンスpH計、メンテナンスORP計、メンテナンスDO計と呼称する。

2022年2月18日から4月8日までの期間、非メンテナンスpH計およびメンテナンスpH計により、ガラス電極と比較電極間の電位差 E をそれぞれ測定した。測定間隔は10秒とした。またメンテナンスORP計でORPを測定した。測定間隔は10秒とした。さらにメンテナンスDO計で溶存酸素濃度を測定した。測定間隔は5分とした。期間中、曝気槽

に表 1 の組成の人工排水を 60 分間隔で 208 mL ずつ注入した。また、1 週間に一度の頻度で沈殿槽中の 1,000 mL の汚泥を曝気槽に返送し、さらに沈殿槽中の 1,000 mL の汚泥を除去した。

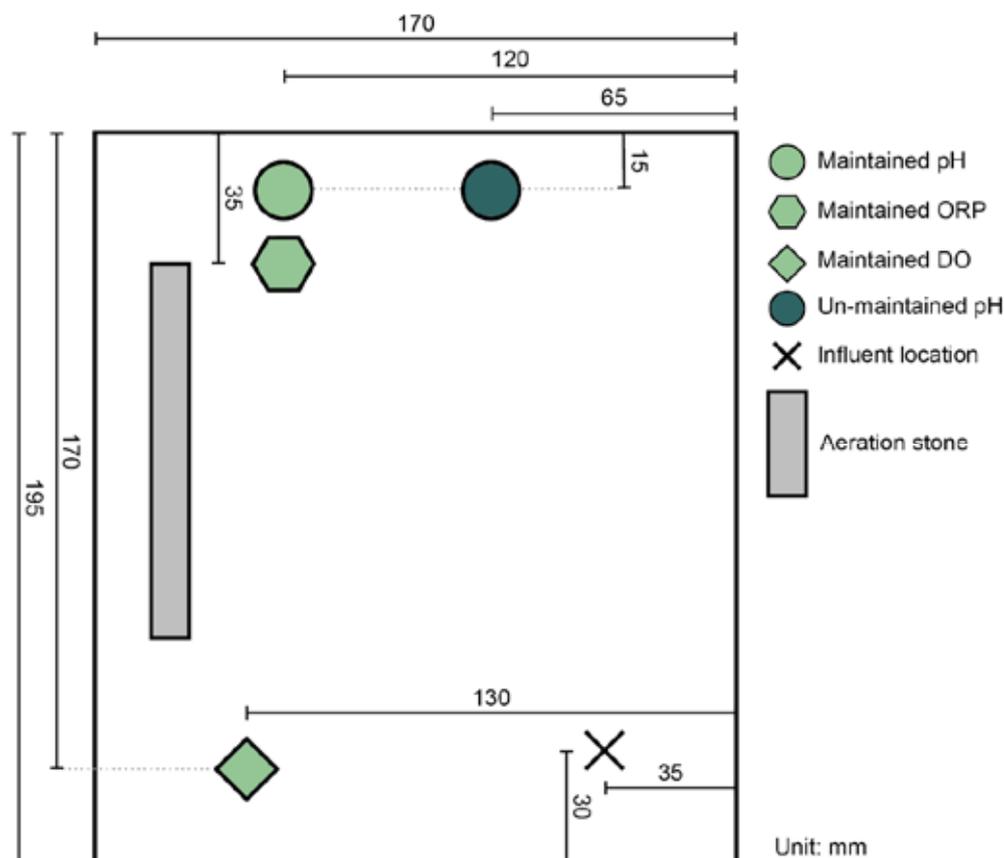


図 1 2 個の pH 計、ORP 計、DO 計を設置した曝気槽の上面図

2.2 非メンテナンス pH 計で測定した電位差 E の相対的変動の解析方法

メンテナンス pH 計および非メンテナンス pH 計でそれぞれ計測した電位差 (E) に対し、曝気槽内の水質変動の検知可能性について解析した。まず 60 分ごとの人工排水の流入に対応してメンテナンス pH 計の E が変動した時刻を、人工排水流入による槽内水質の変化点とした。この時刻に対し、非メンテナンス pH 計の E が応答する時間の遅れを計測した。ここで、実験開始前に行った馴致期間中の槽内水質の pH 測定において槽内の pH は 8~9 程度だったのに対し、実験期間中に毎時注入した人工排水の pH は 7 程度であることから、人工排水が流入するとメンテナンス pH 計、非メンテナンス pH 計ともに pH が低下する、すなわち E が上昇すると予想される。そのため、メンテナンス pH 計および非メンテナンス pH 計それぞれの E が極小値をとった時点を上述の E が変動した時刻と定めた。

次に、人工排水流入以外の要因による槽内水質の変動の検出可能性について検討した。本実験では 60 分ごとに人工排水を流入させたことから、メンテナンス pH 計および非メ

メンテナンス pH 計の E には 60 分ごとの変動パターンが形成されることが予想された。そのためそれぞれの E を 60 分の単純移動平均値に変換することで 60 分ごとの変動パターンを除去し、人工排水流入以外の要因による E の変動について検討した。本研究では pH 計は 10 秒間隔で測定したため、60 分のうちに 360 個のデータが格納される。よって 60 分間移動平均値 E_{60} を式(1)に従って算出した。

$$E_{60,i} = \frac{\sum_{j=1}^{360} E_{raw,i-j}}{360} \quad (1)$$

ここで、実験期間中に測定した値の第 i 項目に対する 60 分間移動平均値を $E_{60,i}$ 、測定した生データの第 ij 項目の値を $E_{raw,ij}$ とした。また、60 分間移動平均 $E_{60,i}$ の 1 階微分値 $dE_{60,i}/dt$ を式 2 に従って近似的に算出した。

$$\frac{dE_{60,i}}{dt} \approx \frac{E_{60,i} - E_{60,i-1}}{10} \quad (2)$$

2.3 pH の真値を推定するソフトセンサーの開発方法

特定の時刻の非メンテナンス pH 計、メンテナンス ORP 計およびメンテナンス DO 計それぞれの測定値を入力し、同時刻の pH の真値を出力するモデルを構築した。ここで、メンテナンス pH 計の電位差 E を真値とした。また、各データの測定時刻を同一にするため、測定間隔が最長だった DO (5 分間隔) の測定時刻に対応する E および ORP を抽出し、5 分間隔のデータセットとした。2022 年 2 月 21 日から 4 月 7 日にかけて測定した非メンテナンス pH 計の E 、メンテナンス ORP 計の ORP、メンテナンス DO 計の DO およびメンテナンス pH 計の E のうち、2 月 24 日 0 時 0 分から 2 月 25 日 23 時 59 分までをモデルの検証用データ、残りをモデルの学習用データとして分割した。

学習用データ、検証用データそれぞれの E 、ORP および DO のデータセットに対し、最小値を 0、最大値を 1 に変換し正規化した。さらに、再帰構造によりデータの時系列性を表現可能な再帰型ニューラルネットワーク (RNN) の 1 種である Long short-term memory (LSTM) によるモデル構築を実施した。LSTM では k 番目の入力データについて、過去に n 項遡ってまとめて入力することが可能であり、遡る項数 n を window と呼称する。本研究では、60 分間に相当する 12 項分を window として設定した。LSTM によるモデル構築、学習および推論は Python 3.8.10, tensorflow 2.9.2 および keras (Chollet *et al.*, 2015) を使用した。モデル構造は 50 層の LSTM 層および 1 層の Dense 層とし、損失関数は平均二乗誤差、最適化アルゴリズムは Adam (Kingma *et al.*, 2014) とした。学習において、バッチ数は 1、エポック数は 50 とした。

3. 結果と考察

3.1 実験結果の概観

まず 2 月 18 日のセンサー比較実験開始時の非メンテナンス pH 計およびメンテナンス pH 計の外観を示す (図 2)。非メンテナンス pH 計では、メンテナンス pH 計と比較して電極表面に茶褐色の生物膜が形成されており、水中から引き上げた後も電極表面に張り付いたままだった。実験開始前の 79 日間の曝気槽中での浸漬の影響により、ガラス電極表面に生物膜が形成されたことが確認された。



図 2 非メンテナンス pH 計 (写真右), メンテナンス pH 計 (写真左), メンテナンス ORP 計 (写真中央)

図 3 に 2022 年 2 月 24 日から 25 日にかけて、非メンテナンス pH 計およびメンテナンス pH 計で測定した電位差 E と pH を示す。また図 4 に同期間にメンテナンス ORP 計およびメンテナンス DO 計で測定した ORP および DO 濃度を示す。両図に共通して、60 分間隔で値が上昇と下降を繰り返していた。これは 60 分

ごとに曝気槽へ注入される人工排水による槽内水質の変動に対応している。また、2 月 25 日 15 時 00 分の前後で比較して、非メンテナンス pH 計の E は -100 mV 付近から -90 mV 付近へ、メンテナンス pH 計の E は -95 mV 付近から -85 mV 付近へそれぞれ上昇していた

(図 3)。同じく 2 月 25 日 15 時 00 分の前後で比較して、DO 濃度の上昇・下降パターン下限値が 10 mg/L 程度から 6 mg/L 以下まで変化し、ORP の上昇・下降パターン下限値が、200 mV 程度で一定だった状態から、次第に減少する状態に変化した (図 4)。2 月 25 日 15 時 00 分には沈殿槽から曝気槽への返送汚泥操作を行っており、槽内水質のフェーズが変化した時点で、各センサーの値も対応して変化したことが確認された。また、非メンテナンス pH 計の E とメンテナンス pH 計の E を比較すると、同じ時刻において非メンテナンス pH 計の E は 5 mV から 10 mV 程度低い値を示していた。長期間にわたり曝気槽中に浸漬した影響で、ガラス電極の内部液の性状が変化し、ガラス電極と比較電極間の電位差に影響を与えている可能性が考えられる。

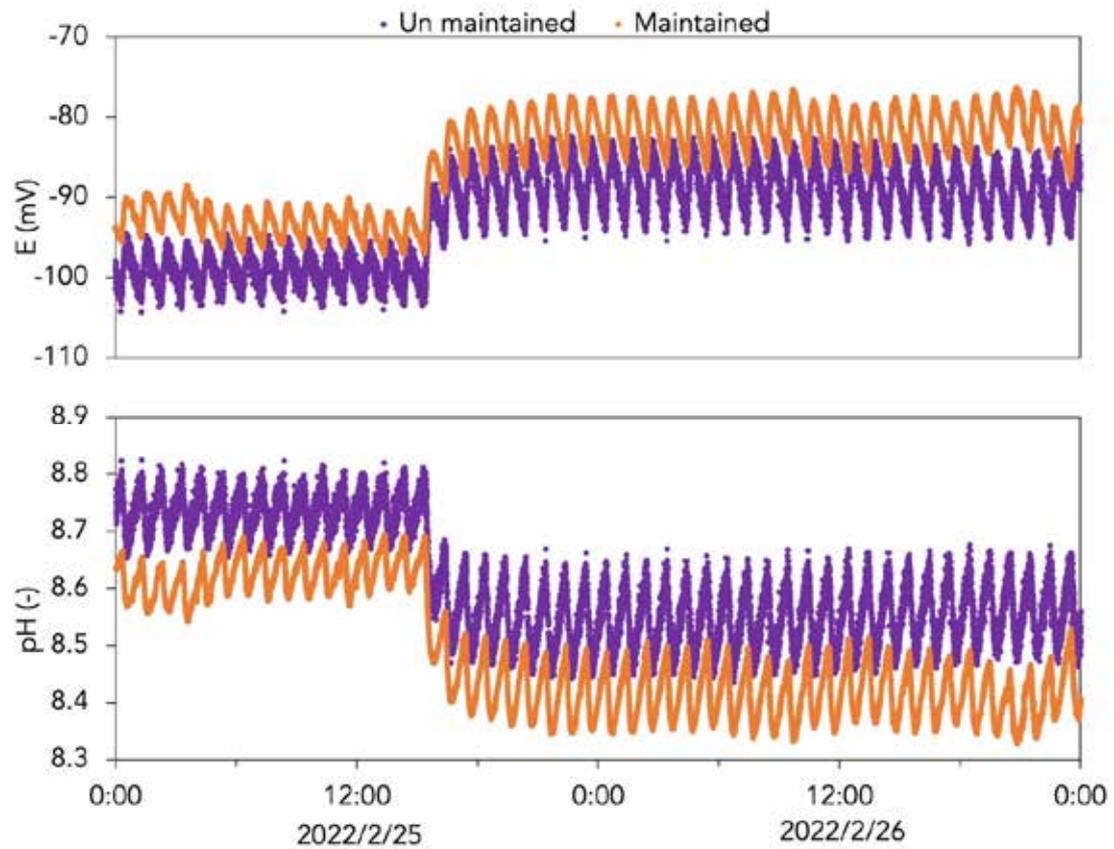


図3 非メンテナンス pH 計およびメンテナンス pH 計で測定した電位差 E と pH

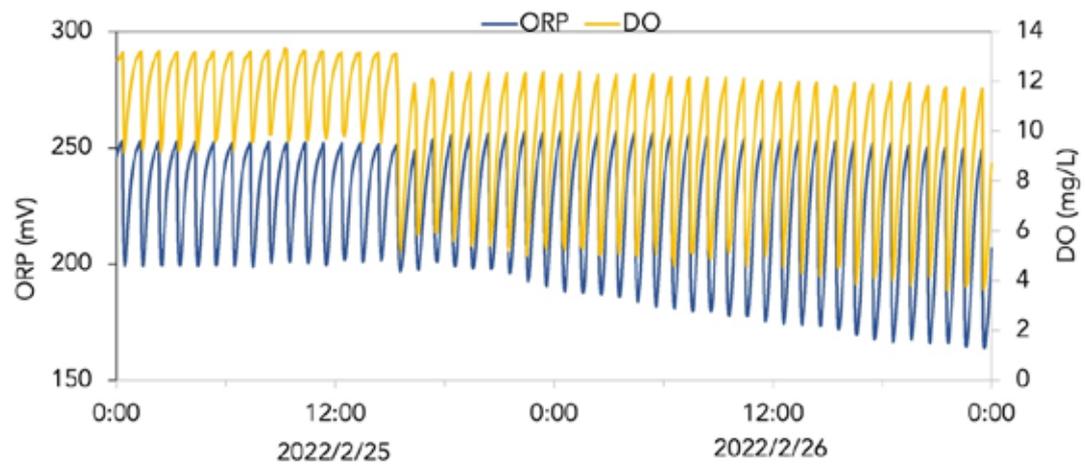


図4 メンテナンス ORP 計およびメンテナンス DO 計で測定した ORP および DO 濃度

3.2 非メンテナンス pH 計による定期的な水質変動の検知

本節では、電極洗浄および校正を実施せずに使用した非メンテナンス pH 計を用いた槽内水質の定期的な変動の検知可能性について述べる。図 5 に 2022 年 2 月 24 日 00 時 00 分から同 23 時 59 分にかけて非メンテナンス pH 計およびメンテナンス pH 計で測定した電位差 E を示す。

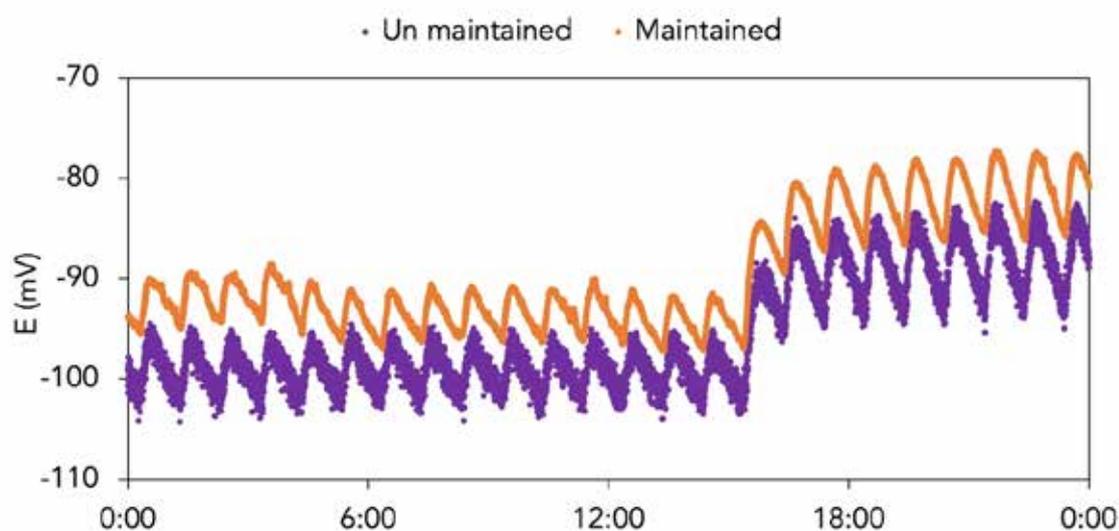


図 5 非メンテナンス pH 計およびメンテナンス pH 計で測定した電位差 E

非メンテナンス pH 計およびメンテナンス pH 計ともに、人工排水の流入に対応して E が変動し、60 分間隔の上昇・下降パターンを形成していた。非メンテナンス pH 計の E が上昇トレンドにある時は比較的線形に上昇トレンドを示した。メンテナンス pH 計でも同様の傾向が見られた。一方で、非メンテナンス pH 計の E が下降トレンドにある時、 E は比較的分散した値を示した。 E が上昇トレンドとなるのは pH が 7 程度である人工排水の流入によって槽内の pH が急激に下降 (すなわち E が急激に上昇) するためである。他方、曝気槽内の活性汚泥による生物反応が進行するフェーズにおいては、排水の流入と比べて比較的緩やかに水質が変化する。非メンテナンス pH 計は、水質が急激に変動する場合は比較的安定した測定精度で E を測定できるが、水質が緩やかに変動する場合は E の測定精度が不安定になる可能性が示唆される。緩やかな水質変動に対する非メンテナンス pH 計の精度が不安定となる原因として、水質が緩やかに変動するフェーズでは、水質変動に起因するガラス薄膜に生じる起電力の経時的変化が小さく、表面の生物膜による阻害の効果が大きくなっている可能性が考えられる。

ここで人工排水注入による水質変動への非メンテナンス pH 計の応答時間の遅れを検討する。図 6 にメンテナンス pH 計の E が極小値になった時刻に対する非メンテナンス pH 計の E が極小値になった時刻の遅れの分布を示す。中央値は 20 秒、75 パーセンタイル値

は 50 秒，最大値は 100 秒だった。水質が比較的急激に変動する人工排水の流入フェーズであっても，メンテナンス pH 計の応答時間に比べて非メンテナンス pH 計の応答時間は一定程度長かった。非メンテナンス pH 計の電極表面の生物膜が影響して，応答時間が遅れている可能性が考えられた。ただし，図 1 に示すように人工排水の注入場所，メンテナンス pH 計の設置場所，非メンテナンス pH 計の設置場所の間には一定の距離がある。距離差による設置場所の水質変化時刻の差が生じている影響についても考慮する必要がある。

以上より，非メンテナンス pH 計は，メンテナンス pH 計と比べて水質変化が緩やかな場合は測定結果にばらつきが生じうること，応答時間に遅れうることを示されたが，定期的に発生する人工排水の流入による槽内水質の変動の発生を一定程度検出できていたといえる。ただし非メンテナンス pH 計の E はメンテナンス pH 計の E に比べて一定程度差がある。これより，電極の洗浄や校正が不十分な pH 計は，pH の絶対値をそのまま測定するには適さないが，回分式排水処理における排水流入や処理工程の変化など，定期的に発生し急激に水質が変化するイベントの検知が可能である可能性が示唆された。

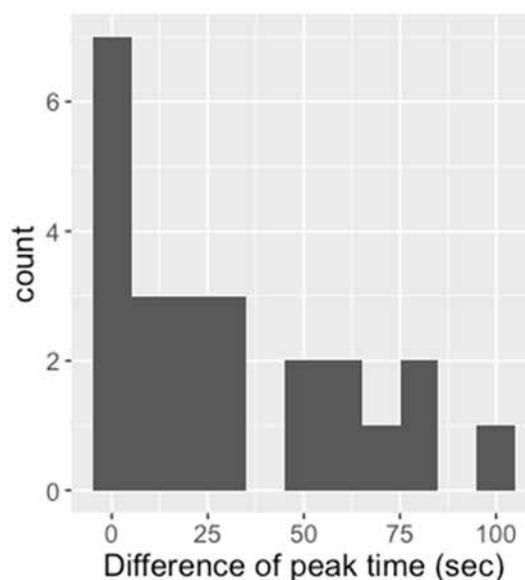


図 6 非メンテナンス pH 計の E が極小値になった時刻の遅れの分布

3.3 非メンテナンス pH 計による突発的な水質変動の検知

本節では，非メンテナンス pH 計による槽内の突発的な水質変動の検知可能性について述べる。図 7 に 2 月 25 日 00 時 00 分から 26 日 23 時 59 分にかけて非メンテナンス pH 計およびメンテナンス pH 計で測定した電位差の 60 分間移動平均 E_{60} ，および 60 分間移動平均 E_{60} の 1 階微分値 dE_{60}/dt の差の絶対値の累積を示す。図 3 などと比較すると，60 分間移動平均値では 60 分間隔の人工排水流入による変動が平滑化された。本期間，25 日 15 時 00 分に返送汚泥の操作を行い，60 分間隔で人工排水を流入させた他には，実験系に対して系外部から操作を行っていない。図 7 (a) に注目すると，メンテナンス pH 計の E_{60} は，25 日 00 時から 15 時にかけて -90 mV から -95 mV 付近の間を推移し，同 15 時に -80 mV 程度に上昇，その後， -78 mV から -83 mV 付近の間を推移した。一方，非メンテナンス pH 計の E_{60} は，25 日 00 時から 15 時にかけて -99 mV 付近で比較の変動せずに推移し，同 15 時に -90 mV 付近まで上昇，その後も -90 mV 付近を比較の変動せずに推移した。非メンテナンス pH 計の E_{60} は 25 日 15 時の返送汚泥による水質変化に対応して変化

しており、3.2節と同様に、槽内水質の急激な変化点を検知できていると考えられた。

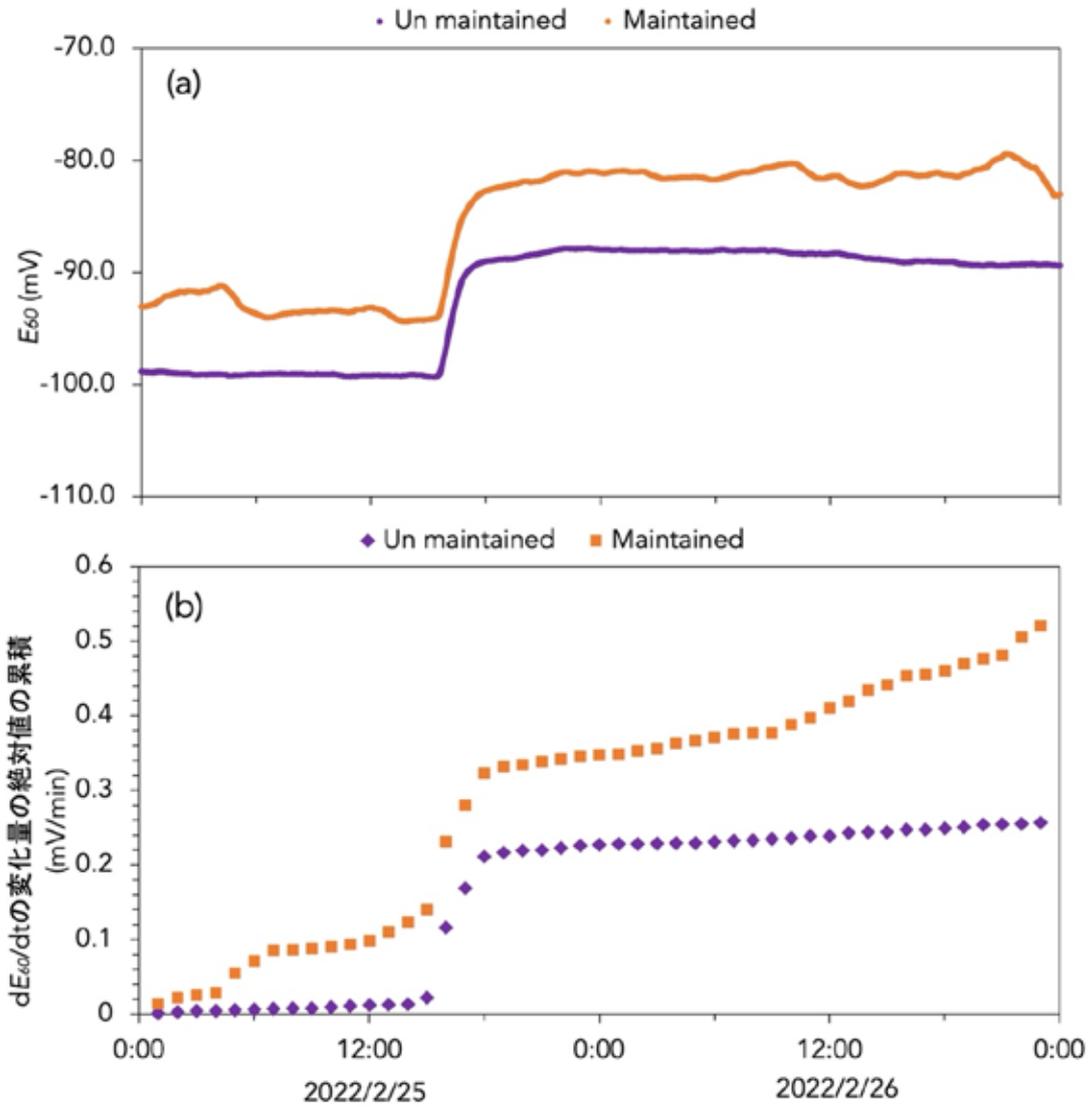


図7 (a)非メンテナンス pH 計およびメンテナンス pH 計で測定した電位差の 60 分間移動平均, (b) 60 分間移動平均 E_{60} の 1 階微分値 dE_{60}/dt の差の絶対値の累積

連続する 2 項の dE_{60}/dt の差の絶対値を累積した図 7 (b)においても、25 日 15 時には、非メンテナンス pH 計はメンテナンス pH 計と同様に累積値が増加していた。一方で、返送汚泥を行った時点以外に注目すると、メンテナンス pH 計で捕捉できていた水質の比較的小さな変動を、非メンテナンス pH 計は捕捉できていなかった。図 7 (b)において、メンテナンス pH 計では累積値が次第に上昇したのに対し非メンテナンス pH 計では返送汚泥時以外ほとんど累積値が上昇しなかった。メンテナンス pH 計の E_{60} で示されるこれらの小規模かつ緩やかな水質変動、すなわち数 mV 程度の変動は、実際には人工排水に起因するより規模の大きい水質変動、すなわち 5 mV 以上の変動と同時に起きている。このこと

から、非メンテナンス pH 計では規模の大きい水質変動に対してはある程度応答可能だったが、それら規模の大きい変動に上乗せされて変動する規模の小さい水質変動には応答できていなかったと考えられる。非メンテナンス pH 計は、急激に発生し水質の変動規模の大きなイベントに対しては、 E の相対的変動からイベントの発生を検知できる可能性があるが、数時間かけて徐々に変化するような水質の変動は検知できない可能性が示唆された。

3.4 非メンテナンス pH 計による長期的な水質変動の検知

図 8 に、3 月 12 日から 14 日の 3 日間にかけて非メンテナンス pH 計およびメンテナンス pH 計で測定した E と、 E の 60 分間移動平均を示す。3.2 節および 3.3 節で述べたように、非メンテナンス pH 計は 60 分間隔の人工排水の流入による水質変動を検知していたが (図 8 (a))、人工排水の流入による水質変動と同時に起きている、数時間かけて変動する小規模な水質変動には対応できていなかった (図 8 (b))。一方で、3 日間という比較的長期的に見ると、非メンテナンス pH 計とメンテナンス pH 計はともに緩やかな下降トレンド

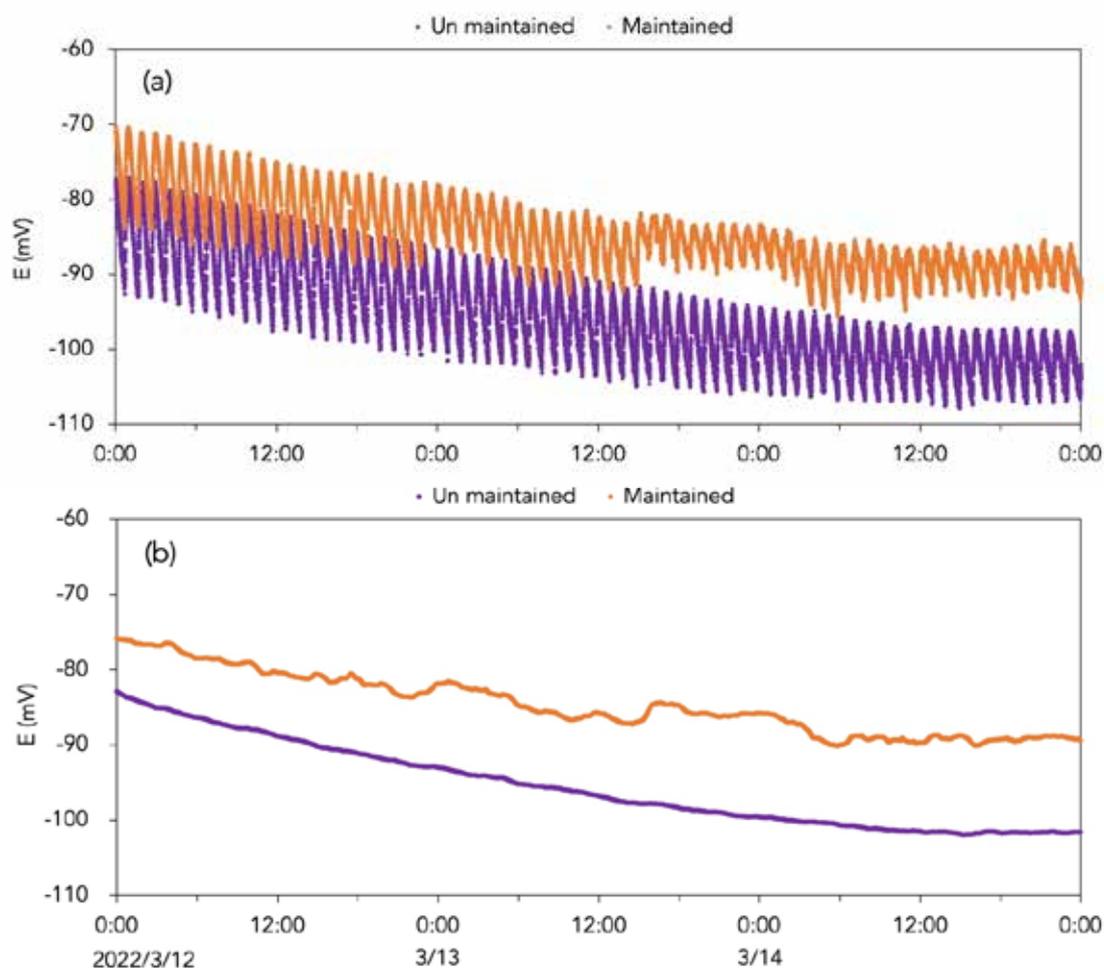


図 8 (a)非メンテナンス pH 計およびメンテナンス pH 計で測定した電位差 E ,
(b) 上記 E の 60 分間移動平均

ドを形成していた。メンテナンス pH 計の 60 分間移動平均は、12 日 0 時に -76 mV で、3 日後の 14 日 23 時 59 分には -89 mV まで減少していた。非メンテナンス pH 計の 60 分間移動平均は、12 日 0 時に -84 mV で、14 日 23 時 59 分に -102 mV まで減少しており、メンテナンス pH 計と減少幅の概ね同一な下降トレンドだった。

非メンテナンス pH 計は数時間かけて変動する小規模な水質変動には対応できなかったが、さらに長い時間をかけて徐々に上昇または下降するような長期的な水質の変動トレンドに対応しうることが示された。長期的な水質変動トレンドとして、たとえば活性汚泥処理槽における流入排水の慢性的な基質不足等による処理効率の低下など、緩やかに傾向を持って変化する事象を、電極の洗浄や校正が不十分な pH 計でも検知できる可能性が考えられた。

3.5 pH の真値を推定するソフトセンサー

最後に、特定の時刻の非メンテナンス pH 計、メンテナンス ORP 計およびメンテナンス DO 計それぞれの測定値を入力し、同時刻のメンテナンス pH 計の E を出力するモデルについて述べる。図 9 に構築したモデルによる E の予測値と、同時刻のメンテナンス pH 計で計測した E を示す。ここで、2 月 24 日 0 時 0 分から 2 月 25 日 23 時 59 分までのデータはモデルの学習に用いておらず、同期間の E を予測している。予測値と実測値との二乗平均平方根誤差 (RMSE) は 0.066 だった。まず、60 分間隔の人工排水流入による上昇・下降トレンドに注目すると、予測値は実測値にほとんど対応して推移していた。特に上昇と下降の転換点も、実測値の転換点から遅れることもほとんどなかった。次に、25 日 15 時の返送汚泥時に発生する急激な E の上昇についても、モデルは概ね実測値と同じ値を予測していた。ただし、返送汚泥前のフェーズにおいて、予測値の極大値は実測値の極大値を上回っていた。また、24 日 12 時から 25 日 4 時ごろにかけて実測値は小規模な変動トレンドを形成したが、この時間において予測値の極小値および極大値は、実測値の極小値および極大値と異なることが確認された。非メンテナンス pH 計に加えてメンテナンス ORP 計およびメンテナンス DO 計を追加した入力データであったとしても、メンテナンス pH 計の小規模な変動の捕捉は容易ではないことが示唆された。総じて、一定程度の予測のずれは確認されたが、概ね正確に予測可能なモデルを開発できた。

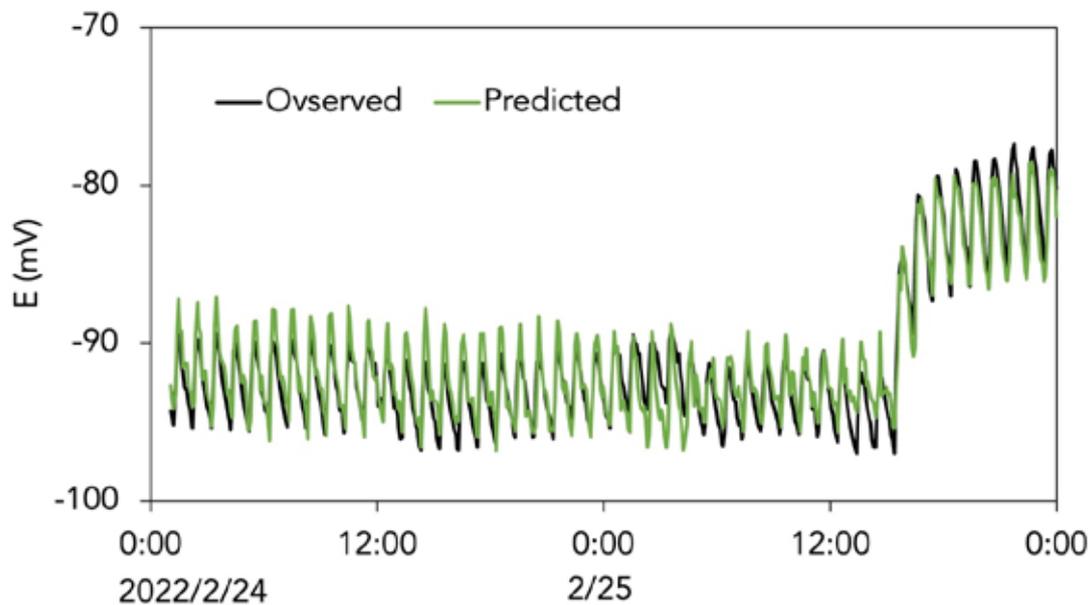


図9 非メンテナンス pH, メンテナンス ORP, メンテナンス DO から pH の真値を推定するモデルの予測値と pH 実測値との比較

4. まとめ

本研究では pH を取り上げ、相対的シグナル変化の把握による対象水質の変動の検知を検証し、さらに、電極の洗浄と校正を十分に行わないセンサーのシグナルを用いて、pH の真値推計が可能な予測モデル開発を検討した。本研究での成果を以下にまとめる。

1. 排水への長期浸漬により、非メンテナンス pH 計のシグナルはメンテナンス pH 計のシグナルから乖離することを確認した。
2. 非メンテナンス pH 計は、排水流入や返送汚泥による水質変動の変化点を検知可能であり、数日間に渡る緩やかな上昇・下降トレンドも反映していた。ただし、水質変動の中で比較的小規模な変動に対しては応答できない可能性が考えられた。
3. 特定の時刻の非メンテナンス pH, メンテナンス ORP およびメンテナンス DO を入力し、同時刻のメンテナンス pH 計の電位差 E を出力する LSTM による予測モデルを開発し、一定程度の精度を達成した。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人 JFE21 世紀財団より研究助成をいただいた。深甚なる謝意を表す。

参考文献

- Al-Ghusain, I. A., Hao, O. J., Chen, J. M., Lin, C. F., Kim, M. H., & Torrents, A. (1994). Biological fixed-film systems. *Water Environment Research*, 66(4), 336-342.
- Schneider, M. Y., Carbajal, J. P., Furrer, V., Sterkele, B., Maurer, M., & Villez, K. (2019). Beyond signal quality: the value of unmaintained pH, dissolved oxygen, and oxidation-reduction potential sensors for remote performance monitoring of on-site sequencing batch reactors. *Water Research*, 161, 639-651.
- Chollet, F. (2015). keras. <https://keras.io>Kingma, D. P., & Ba, J. (2014). Adam: A method for stochastic optimization. *arXiv preprint arXiv:1412.6980*.