

Readout

HORIBA Technical Reports

August 2017 No. **48**

特集 水・液体計測エキスパート

- 巻頭言 ・ 持続可能な水循環社会に向けて
特別寄稿 ・ 社会経済の変化と安全な飲料水の供給
・ 水の計測とオープンイノベーションへの期待

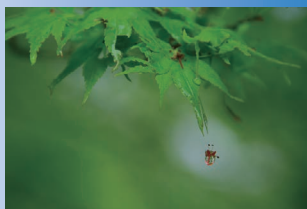


HORIBA

<http://www.horiba.com/jp/publications/readout/>



生命をつかさどる“水”。それは人の暮らし、それを支える産業や自然環境においてなくてはならない存在です。しかし、さまざまな姿で存在する“水”を把握し、最適な状態に制御することはとても難しいことです。今号は、水計測技術の特集します。



■表紙写真

撮影：松井秀雄氏

(二科会写真部 会友)

初夏の雨の日に山麓をドライブしていた時、鮮やかな新緑の木立が目飛び込んできました。車を降りてしばらく眺めていると、赤いものが葉っぱからぶら下がっており、まるでリボンを掛けたプレゼントが天国から届いた様に見えました。何だか心が軽くなった一日でした。

■誌名について

誌名 Readout (リードアウト) には、「当社が創造・育成した製品・技術を広く世にお知らせし、多くの皆様に読み取っていただきたい」という願いが込められています。

特集 水・液体計測エキスパート

巻頭言

- 4 持続可能な水循環社会に向けて
東野 敏也

総説

- 6 水・液体計測のコア技術とアプリケーション
山内 進

特別寄稿

- 10 社会経済の変化と安全な飲料水の供給
滝沢 智
- 15 水の計測とオープンイノベーションへの期待
鳥村 政基

特集論文 水・液体計測エキスパート

- 20 工場排水規制と水質計の歴史
大串 和史
- 27 水インフラストラクチャー市場に貢献する水質計の歴史と今後の展望
河野 忠司, 浅井 孝央
- 34 製薬・食品プロセスにおける用水の計測技術と製品の展開
田中 敦志, 中井 陽子, 森田 敏夫, 田中 耕平
- 41 半導体ウェットプロセスに求められる計測技術と応用事例
井上 健太郎, 鈴木 理一郎
- 49 再生医療分野における pH 測定の要望と今後の展開
宮村 和宏, 市成 祐一

一般論文

- 55 水中溶存有機物蛍光測定装置 Aqualog[®]を用いた米国環境保護庁 (EPA) 規制に基づく水道水中消毒副生成物モニタリングについて
Adam M. GILMORE

コラム

- 62 犬も歩けば棒にあたる
—技術開発の醍醐味—
石倉 理有

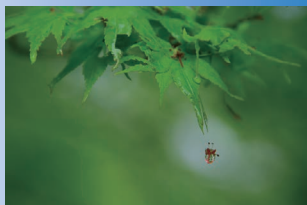
施設紹介

- 64 分析技術センター “HORIBA はかる LAB” の紹介
光成 京子

トピックス

- 69 第 6 回 HORIBA Group IP World Cup Gold Award 受賞案件の紹介
- 71 HORIBA World-Wide Network

The life is controlled by "water". That's indispensable existence for the human life, the industry and the natural environment. But it's a very difficult thing to grasp the "water" which exists by the various form and control in the most suitable state. This special edition focuses on water measurement technology.



While I was driving along the foothills on a rainy summer day, the trees, fresh with green leaves beckoned me to feast my eyes upon the view. I stopped and got out of my car to enjoy the scenery, when I spotted a red thing dangling from a leaf. It seemed like a gift from heaven wrapped with a ribbon. It was the day my heart was uplifted.
-Photographer Hideo MATSUI-
(Member of NIKA Association of Photographers)

Name of the book

This book is named "Readout" in the hope that "the products and technology we have created and developed will be read out and so become widely known".

Water Measurement Experts

Foreword

- 4** Towards Sustainable Society for Life Cycle of Water
Toshiya HIGASHINO

Review

- 6** Core Technologies of Water Measurement and Their Applications
Susumu YAMAUCHI

Guest Forum

- 10** Supply of Safe Drinking Water under Changing Socio-economy
Satoshi TAKIZAWA
- 15** Water Measurement and Expectation for it's Open Innovation
Masaki TORIMURA

Feature Article Water Measurement Experts

- 20** The History of Water Quality Measuring Instruments Related to Industrial Wastewater Regulations
Yoshifumi OGUSHI
- 27** The History of Water Quality Measuring Instruments to Contribute to the Water Infrastructure Market and Future Development
Tadashi KAWANO, Takao ASAI
- 34** Measurement Technology and Product Development for Pharmaceutical Water in Manufacturing Processes of the Pharmaceutical and Food Industry
Atsushi TANAKA, Yoko NAKAI, Toshio MORITA, Kohei TANAKA
- 41** Measuring Technology and Applications for Demands from Wet Process
Kentarō INOUE, Riichiro SUZUKI
- 49** Request for pH Measurement in Regenerative Medicine Field and Future Development
Kazuhiro MIYAMURA, Yuichi ICHINARI

Selected Article

- 55** USEPA Stage 2 Disinfection By-product Rule Compliance Monitoring with the Aqualog® from HORIBA
Adam M. GILMORE

Column

- 62** The Dog that Trots about Finds a Bone
—Joy & Fun of Technology Development—
Masatomo ISHIKURA

Facilities Introduction

- 64** Introduction of HORIBA Analytical Laboratory
Kyoko MITSUNARI
-
- 71** HORIBA World-Wide Network

持続可能な水循環社会に向けて



東野 敏也

Toshiya HIGASHINO

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
代表取締役社長

東野敏也

「水」は、人間をはじめとする生物が生きていくうえで、欠かせないものです。地球上には豊富に水が存在するものの、そのほとんどは海水で、私たちが利用しやすい地表の淡水はごく一部です。しかし、このわずかな淡水資源は、実は自然界における水の循環プロセス(水蒸気・雨・地表水・海水…)中の一形態であり、結局は地球上のすべての水とつながっています。また、日々の暮らしや産業活動の中で、人は、海や川などの自然環境から水を採取し、上水道などで運んで使用し、最後には環境に戻しています。ここにも、人の営みに伴うもう一つの水の循環が存在すると言えます。

このように互いにクロスする水の循環(Life cycle of water)の輪を最適に保つためには、さまざまな場面・目的での水・液体の計測が必要となります。HORIBAグループは、「堀場製作所」が1950年、創業製品として国産初のガラス電極式pH計を上市して以来、“はかる”技術を追及してきました。現在では、環境水・飲料水だけでなく、食品・製薬・半導体・自動車などあらゆる産業の生産プロセスにおいて、直接的または間接的に水・液体を計測する技術を提供しています。

HORIBAの水・液体の計測技術は、上述した水の循環における計測ニーズやアプリケーションの変化にあわせて進歩してきました。さらに近年、情報通信技術の急速な発展を背景に、ICTやクラウドシステムによるビッグデータの活用により、計測技術に新たな価値を付加する可能性が生まれています。そして、資源と環境の両面で持続可能な循環型社会を、これまでの“はかる”から一歩進んで、より積極的にサポートすることが期待されていると感じています。この流れの中で計測機器に要求されるのは、簡単・迅速・リアルタイムな計測、さらには自動化・リモート操作の実現です。創業後70年間で培った水・液体のセンシング技術を基盤に、計測と製品機能の最新ニーズを的確に把握し、環境の保全・改善に対するソリューションを

グローバルに提供していくことこそ、HORIBAグループの使命と考えます。計測を通じて「水」と対話をしてきた長年の実績を生かし、信頼されるパートナーとして、「環境」「健康」「社会」に貢献していきたいと願っています。

2017年1月、HORIBAグループは、水・液体計測に関わるグループ内の知識・経験とノウハウを融合し最大限に活かすべく、関連する研究開発・設計・セールス・ものづくりのエキスパートを堀場アドバンステクノに結集しました。“HORIBA Water Experts”の誕生です。HORIBA Water Expertsは、水・液体計測技術を通して、水に関する各種問題の解決や水処理プロセスの生産性向上に貢献することを目指します。そして、水・液体計測の専門家として、HORIBAグループだけが実現できる価値を迅速かつ効果的に創出してゆく所存です。

ロゴ“Beyond Water with You”に込めた思い

打ち寄せる波は、研究室・環境・産業などの多様な水・液体関連分野を表し、水玉は、そこから生み出される新たな製品や事業をイメージしています。また同時に、開発・生産・営業が一つになって社内に波をおこし、新たな技術・製品を生み出すというプロセスも表しています。

“Beyond Water with You”- 私たちは、水の未来を皆様とともに創造し、持続可能な水循環社会、さらには産業の発展に貢献するパートナーであり続けたいと願っています。

●HORIBA Water Expertsブランドメッセージ

生命をつかさどる“水”。
それは人の暮らし、それを支える産業や
自然環境においてなくてはならない存在です。
しかし、さまざまな姿で存在する“水”を把握し、
最適な状態に制御することはとても難しいことです。

“水”を活かすことは未来を創ること。
未来に向けて“水”の難しさやおもしろさを皆様と共に追求していきたい。

皆様が直面する水・液体の課題に対して、分析技術でその答えを見出すために
私たちは“水”のエキスパート集団であり続けます。

“Beyond Water with You”

●ロゴイメージ



Beyond Water with You

水・液体計測のコア技術とアプリケーション

Core Technologies of Water Measurement and Their Applications

山内 進

Susumu YAMAUCHI

はじめに

ご存知の方もおいでかと思いますが、HORIBAの計測技術の歴史は国産初のガラス電極式pHメータから始まりました。HORIBA創業者の堀場雅夫は、当時、電解コンデンサのベンチャー企業を立ち上げるべく、電解液の品質管理用に米国製のpHメータを輸入して使用していました。しかし、その米国製pHメータは、日本の高温多湿環境下では絶縁低下による不具合が起こり、正確に測定できませんでした。そこで、日本の環境に合わせたpHメータを独自に開発したのですが、結局、電解コンデンサではなく、このpHメータの方がHORIBAの創業製品となりました。ガラス電極式のpH計は信号源インピーダンスが非常に高いため、高絶縁形増幅器が必要となります。現在では半導体技術の進歩により、高絶縁形のオペアンプを簡単に入手することができます。しかし、当時はまだ真空管を用いた電気回路の時代であり、高絶縁形増幅器の製作には数多くの技術的困難があったものと想像できます。

本稿では、pHメータを原点とするHORIBAの水・液体計測技術の歩みと今後の展開についてご紹介します。

水・液体計測のコア技術

HORIBAは「液体、気体、固体の分析・計測を通じて、地球環境保全や人と自然の共生を図る」ことを企業理念として、人の健康・安全や産業・科学技術の発展に貢献すべく、それぞれの時代の社会的・産業的ニーズに応じて技術開発と事業展開を図ってきました。

HORIBAの水・液体計測のコア技術(技術の樹)をFigure 1に示します。pHガラス電極をルーツとして、各種イオン電極やガルバニ・ポーラログラフ式電極による電気化学的計測技術、さらに電気伝導率や光の吸収・透過・散乱を利用した物理的計測技術を主なコア技術としています。また、測定試料への試薬添加や紫外線照射による酸化分解等の前処理技術を組み合わせることで、環境規制や工場用水・排水プロセス分野、半導体製造分野、食品・医薬品製造分野など、様々なアプリケーションに向けた製品を展開してきました。

例えばpH電極では、欧州の有害物質規制であるRoHS指令にいち早く対応し、世界に先駆けて鉛フリーのガラス電極を製品化しました。また、創業以来70年間の歴史の中で、小型のペン型pHメータ(LAQUA Twin)、サンプル量50 μ Lから測定可能な世界最微量のマイクロpH電極、センサ部をフラット形状にしたISFET電極、自動洗浄・校正機能付きpH計など、pH電極だけでも数十種類を

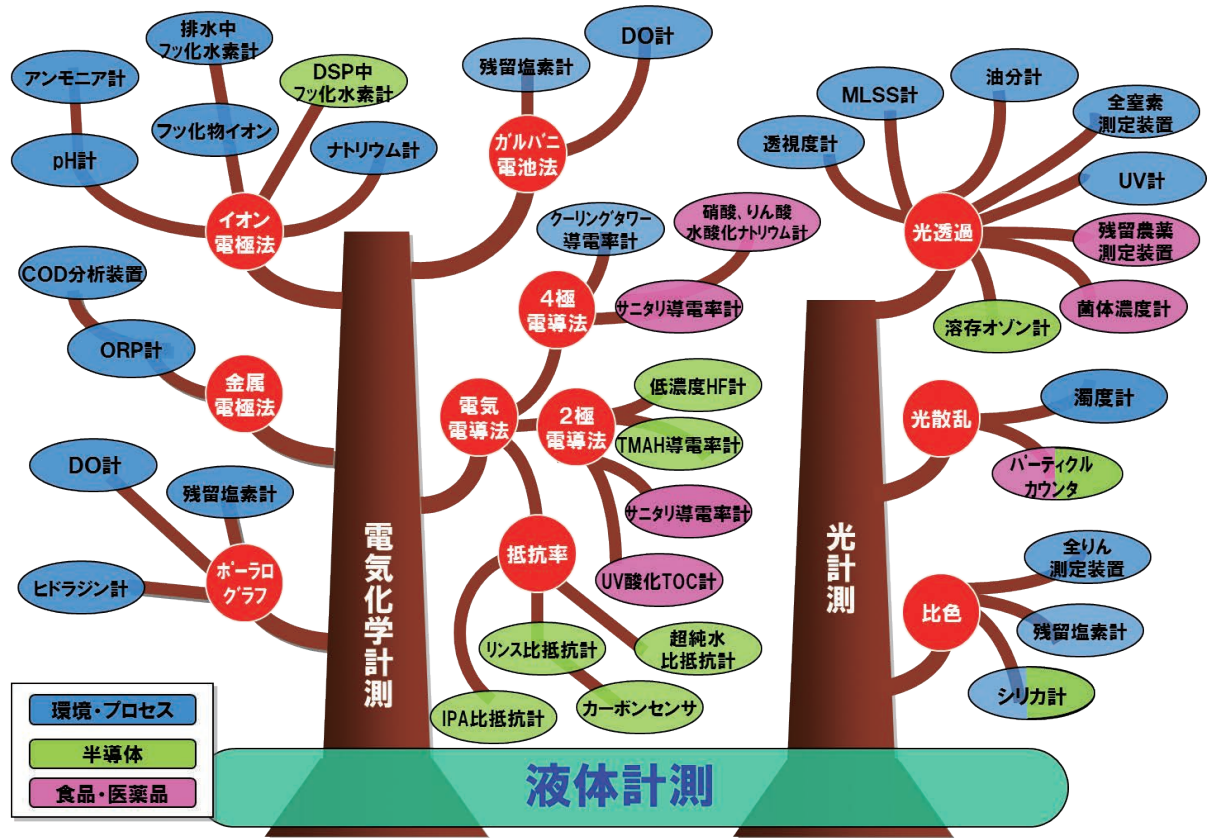


Figure 1 HORIBA水・液体計測のコア技術(技術の樹)

ラインアップし、実験室(ラボ)での計測から現場のオンライン計測まで幅広く対応しています。

日本社会の経済発展とHORIBAの水・液体計測事業

HORIBAの水・液体計測事業は、日本の経済発展を背景に、それぞれの時代のニーズに対応しながら歩んできました。たとえば、戦後の高度成長期には、急速な産業の発展に伴い、工場排水による水環境汚染問題が大気汚染と共に顕在化してきました。1979年には第1次水質総量規制が施行され、東京湾、伊勢湾、瀬戸内海などの閉鎖性海域流域の事業所の一部に対して排水のCOD(化学的酸素要求量)の測定義務が課されました。規制にあった排水管理を運用するためには、当然モニタリングが必要になります。HORIBAは、適切な排水管理が普及するためには、JIS法に準拠した過マンガン酸カリウムを用いる計測器だけでなく、もっと安価で維持管理が楽な計測機器が必要であると考えました。そこで、JIS法準拠の自動COD計に加え、代替手法として、有機物の紫外線吸収量からCOD値を換算する技術(UV計)を新たに開発しました。

その後、2004年に施行された第5次水質総量規制では新たにTN(全窒素)、TP(全りん)の測定義務が追加されました。HORIBAは、維持管理コストがかかるJIS法(120℃分解法)の代替手法として、紫外線分解法を採用したTN、TP計を開発しました。その際、試薬消費量を従来器の1/10以下に低減し、計測器の維持管理コストの低減と、試薬使用・電力消費による環境負荷影響の低減に貢献しま

した。「環境負荷に優しい環境計測器をつくる」というHORIBAのチャレンジングマインドは、先人から現在まで脈々と受け継がれています。

プロセス分野への展開

大阪で万国博覧会が開催された1970年代には、電力需要の急増に伴い火力発電所や原子力発電所の建設ラッシュが訪れました。発電機のタービンを回すには大量のボイラー水が必要となり、ボイラー水用の自動水質計の需要が高まりました。HORIBAは、純水用pH計、電気伝導率計、シリカイオン計、高感度溶存酸素計、ヒドラジン計、微量ナトリウムイオン計を製品化しました。これらはいずれも、発電所のボイラー水プロセス管理に応用されています。さらに、特定イオンへの選択性を向上したイオン電極技術、呈色反応による光計測技術、ガルバニ法・ポーラログラフ法による電気化学計測技術、自動サンプリング技術など、HORIBAのコア技術の応用展開が急速に進んだのもこの頃です。また、プロセス管理用の計測器であることから、“はかる”機能に加えて、自己診断機能や故障時のフェールセーフ機能を充実させるなど、安全設計の思想が醸成された時期でした。

1990年代に入ると、半導体やFPD（フラットパネルディスプレイ）の電子産業の急成長時代を迎えます。半導体製造では、不純物のない超純水供給プロセス、シリコンウェハのエッチング、薬液洗浄プロセスが重要なプロセスになります。HORIBAでは、超純水用のパーティクルカウンタ、電気伝導率計、電気抵抗率計、エッチング・洗浄プロセス用のフッ酸や過酸化水素水などの各種薬液濃度計を製品化しました。当時は、集積回路の集積度が1.5年で2倍となるような急成長が続き、水質計測器の高感度化、高精度化への要求が加速的に高まり、新たな計測ニーズがどんどん生まれた時代でした。また、厳しいユーザーニーズに応え続けられたものだけが生き残れる時代でした。HORIBAの薬液濃度計は、多波長または単波長の光吸収特性を応用した測定技術と、金属溶出のない電磁誘導式および独自のガラスカーボンを採用した電気伝導率センサとをコア技術として、高感度化、高精度化、測定時間の高速化への要求に応じてきました。

2000年代に入ってから、サンタリー式電気伝導率センサ、紫外線酸化式TOC（全有機炭素）計、殺菌プロセス用の過酢酸計などを開発し、医薬用水や食品プロセス分野にも展開しています。



Figure 2 HORIBA水・液体計測の事業分野

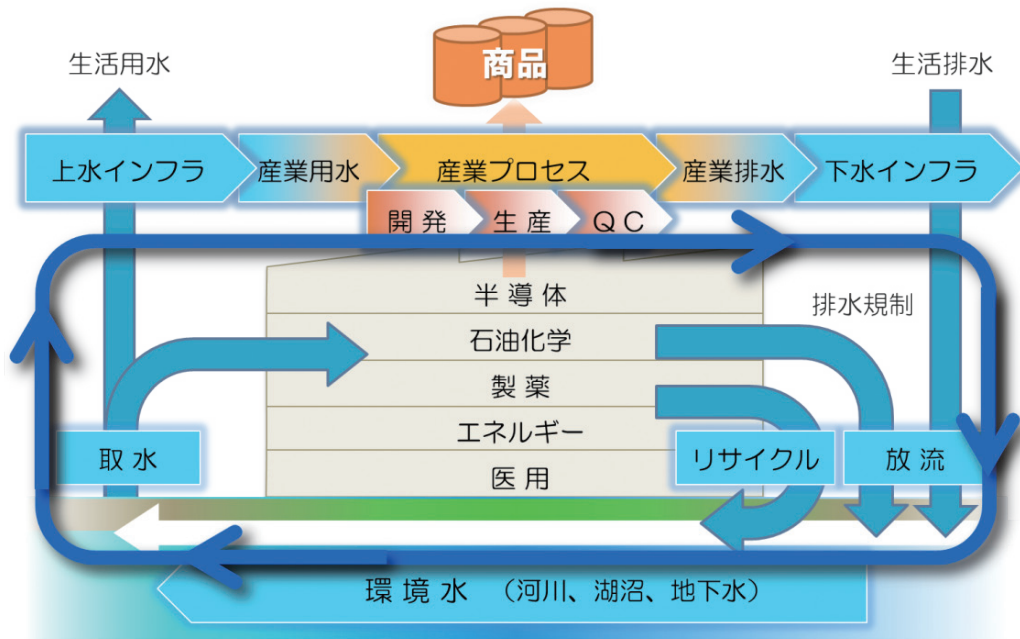


Figure 3 水・液体事業の循環

おわりに

Figure 3に示すように、水・液体事業は、人の生活から産業まで、すべてが循環して繋がっています。例えば研究開発用に試作・開発したものは、後の生産プロセスへ必ず繋がります。また、ラボ計器をそのまま純水や排水などのファシリティ部門へ横展開することも可能になってきます。ここに連続性・連携性を持たすことにより、川上から川下までをカバーする、統合された製品開発・営業・サービスが提供できます。先人たちのDNAを確実に引き継ぐと共に、新しいDNAを融合させ、「豊かな未来に向かって限りなく成長する」というHORIBAグループの経営理念のもと、人の生活を豊かにする水・液体計測技術の発展に貢献していきたいと思ひます。



山内 進

Susumu YAMAUCHI

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
製品企画室 室長
General Manager
Product Planning Office
HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.

社会経済の変化と 安全な飲料水の供給

Supply of Safe Drinking Water under
Changing Socio-economy



滝沢 智

Satoshi TAKIZAWA

東京大学大学院工学系研究科
都市工学専攻 教授
Professor, The University of Tokyo
Department of Urban Engineering
Graduate School of Engineering

先進国では20世紀後半に水道の普及が進み、水系感染症を克服し豊かな社会を作り上げた。開発途上国においても、21世紀にはいってMDGs^{*1}やSDGs^{*2}などの目標を設定し、世界の国々が努力することにより、安全な飲料水へのアクセスを得る人が増加している。水道は安全な飲料水の供給に大きな役割を果たしているが、水道サービスの質的な向上や公平性、事業経営の持続性など新たな課題も生じている。これらを克服するためには、経営と技術が一体となった水道システムを構築する必要がある。

*1: MDGs (Millennium Development Goals): ミレニアム開発目標。2000年に採択された「国連ミレニアム宣言」にもなっており、まとめられた2015年までの開発目標。

*2: SDGs (Sustainable Development Goals): 持続可能な開発目標。2015年「持続可能な開発サミット」で採択された「持続可能な開発のための2030アジェンダ」に含まれる一連の目標。

The world's developed countries have achieved universal access to piped water in the last half of the 20th century, which enabled eradication of water-related illness and construction of affluent society. In developing countries, access to safe drinking water has risen thanks to the efforts made by governments under the goals of MDGs and SDGs. Piped water supply plays pivotal role in supply of safe drinking water, but new challenges have emerged such as improving the service quality, egalitarian supply, and sustainable water supply business management. To overcome these challenges, it is indispensable that we build new water systems that consolidate water-related technologies and business management.

はじめに

地球は、水の惑星と言われていました。宇宙から見た地球の姿は、まさに水の惑星を象徴しています。水は、地球の気候を安定化するだけでなく、多様な生物の成長を可能にし、水産資源を育み、農業や工業、舟運を盛んにし、人間の健康な生活を支えるなど、多くの恩恵をもたらしています。しかし、これほど水が豊かな地球で水不足が起きるのはなぜでしょうか。地球上の水資源の分布には偏りがあるだけでなく、20世紀以降の急激な人口の増加や、より多くの水資源を求めるといった人間の行動にも問題があるかもしれません。また、過去の開発行為が、水資源の枯渇をもたらした事例もあるでしょう。一方で、我々人類は、水を利用する技術を開発し、水を有効に利用する手段も手に入ってきました。

国連の予測によると、21世紀中には、世界の人口が100億人に達し、歴史的にも世界の人口が最大になると予想されています。このような中で、自然環境を守りながら、水資源を有効に活用し、公平に配分することがますます重要となっています。本稿では、水をめぐる世界の状況や課題とともに、日本の社会経済の変化が水利用に及ぼす影響と、

それを克服するための技術やマネジメントについて説明します。

世界の水資源と安全な飲料水の供給

人間が利用する水は塩分を含まない淡水ですが、地球上の水の多くは海水や塩分濃度が高い地下水として存在します。我々が利用可能な淡水は、河川や湖沼などの地表水と、海水などの影響を受けていない地下水など、地球上の水のごく一部に限られます。地表水や地下水などの水資源は雨や雪によってもたらされますが、地域によって雨や雪が降る量は大きく異なっています。例えば、アフリカのサブサハラ地域や、中東などでは年間の降水量が300 mm以下の地域もありますが、インドネシアのように年間2,000 mm以上の降水がある地域もあります。また、大きな湖に蓄えられる地表水は長い時間そこにとどまるのに比べて、河川水は比較的短い期間で流出します。そのため、年間を通じて河川水を利用するためには、水を蓄えるためのダムが必要となります。地下水は降水が地下に浸透して地層の間に蓄えられたものですが、数万年ものあいだ地下に滞留している化石地下水から、数10日程度で河川に流出する浅い地下水まで、様々な地下水があります。我々は、これらの水

資源を、地域の特性や用途に応じて利用しています。

これまで降水量には地域による偏りや、経年的な変動がありました。将来の気候変動はこれらの偏りをさらに大きくする可能性があります。現在の予測技術では、将来の降水量や水資源の量を正確に予測することまではできませんが、複数の予測を組み合わせて、それらの平均をとることで、将来の気候と降水量変化の傾向をつかむことはできます。降水量の変動幅が大きくなると、洪水と渇水の両方に備えなければならなくなります。これまでのようにダムを建設して河川の流れを制御することは、今後はますます難しくなるでしょう。その場合、将来の水資源の変化に積極的に適応するため、水利用の方法を変えたり、利用量を削減することが必要となります。また、地震や洪水などの災害時の水供給も大きな課題です。日本は、毎年のように地震や洪水、渇水などの自然災害が発生しており、これまでの経験から応急給水などの対応力を高めてきました。今後は、IT技術などを組み合わせて、水を必要とする被災者によりはやく水が届くような情報を共有する仕組みを構築する必要があります。これには、SNSやクラウド技術などが役立つかもしれませんが、一方で、情報の信頼性やセキュリティを高めることも忘れてはいけません。

水資源の用途については、開発途上国では、農業が80%以上を占めるのに対して、先進国では、農業、工業、都市用水がほぼ同じくらいの割合を占めています。このため、水資源に乏しい国では、都市用水や工業用水の需要が高まるにつれて、水利用の用途間での水争いも深刻化しています。たとえば、地下水を農業用の灌漑と都市用水の両方に利用している南アジアでは、地下水の過剰利用により、地下水の水位が低下したり、地下水が汚染されたりする事例も多く報告されています。しかし、他に水源が無いため、地下水の水位低下と汚染が拡大しつつあります。また、人為的な汚染以外に、地下水中にはヒ素やフッ素が含まれているために飲用には適さない場合があります。これらの汚染された地下水を利用したために、世界で多くの人が健康被害にあっていますが、代わりとなる良好な水質の水源はなく、また、水処理技術も普及していないため、汚染された水を飲み続けています。ヒ素やフッ素により汚染された地下水を引用して健康被害を受けている人々は、世界で数億人とみられていますが、正確な人数は把握されていません。

このように安全な飲料水へのアクセスが得られない人口を削減するため、国連ミレニアム開発目標(MDGs)では、安全な飲料水へのアクセスが得られない人口を、1900年時点と比べて、2015年までに半減するという目標を掲げました。この目標は、世界的には2015年よりも早く達成されましたが、目標が未達成である国や地域があることや、安全な飲料水の代替指標である「改善された水源」が必ずしも安全ではないことなどの問題が残されています。中でも、2015年までのMDGsの取組期間に安全な飲料水へのアクセスを得たとされる26億人のうち、19億人が水道水の供給を受けることによってアクセスを得たと推定されていることから、水道の普及はMDGsの達成に大きな役割を果たしました。しかし、開発途上国の水道は日本の水道とは大きく異なり、水源の不足や機械の故障、停電などにより、しばしば給水停止になることや、水質の安全性が確保されていないなどの問題があります。例えば、ネパールの首都のカトマンズ市では、市内の半数の家庭への水道の給水は、1週間当たり3回以下、給水時間は6時間以下にまで低下しています。また、水道水の50%から大腸菌が検出されるなど、水質基準を満たしていませんでした^[2]。さらに、1週間当たりの給水時間は、給水区域や家庭により大きな違いがあり、このことが市民の水道に対する信頼を損ねる大きな原因となっています。

MDGsの後継である持続可能な開発目標(SDGs)では、このような水道サービスの水準を向上し、間欠給水をなくすることが目標となっていますが、これは大きなチャレンジです。なぜなら、多くの開発途上国では、農村から都市への人口の流入が起きており、都市人口の増加率は、都市用水のための水源の開発量の増加率や、水道の普及率を上回っているからです。このため、水源開発のみに頼るのではなく、漏水や水利用量の削減を含めた水利用の大幅な効率化が必要です。日本の水に関する技術には、水道の漏水を検知し削減する技術や、耐久性が高く漏水しにくい水道管など、水不足に直面する世界の都市で活用できる技術があります。また、節水器具も多く作られており、福岡市をはじめとして、節水に成功した事例があります。これらの技術やノウハウは、人口増加に悩む開発途上国の水道にとって、必要性が高い技術です。

Table 1 飲料水水源の分類(WHO/UNICEF共同モニタリングプログラム)^[1]

MDGs (~2015)		SDGs (~2030)		
改善された水源	宅内水道接続	個人の住宅や敷地への水道接続	安全に管理された水源	宅内水道接続
	その他の改善された水源	公共水栓、深井戸、保護された井戸や泉、雨水利用	基礎的な水源 制限された水源	水汲み時間30分以下 水汲み時間30分以上
改善されていない水源	改善されていない水源	保護されていない井戸や泉、タンカーやドラム缶による販売、ボトル水	改善されていない水源	保護されていない浅井戸や泉
	地表水	河川や湖などからの直接利用	水供給なし	地表水を直接利用

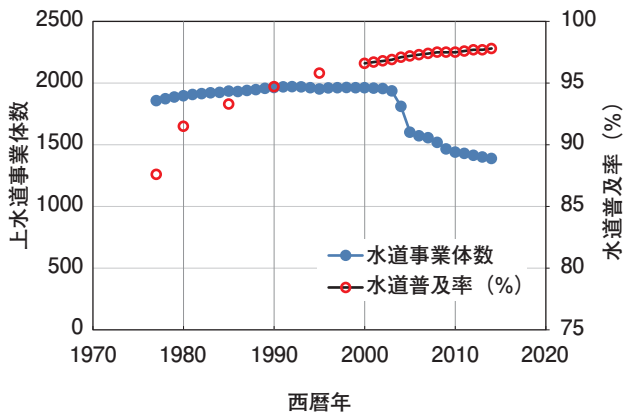


Figure 1 水道普及率と水道事業者数の変化 (出典：日本水道協会, 水道統計)

日本の水資源と水道の普及

日本は、年間平均1,500 mm程度の降水があり、比較的降水量が多い国です。しかし、年間の降水の多くが台風などによってもたらされるために季節的な偏りがあり、雨を伴った台風が来るかどうかで年間の総降水量が大きく変動します。また、島国であるために河川の流域が小さく、降った雨を蓄えることが困難です。琵琶湖や霞ヶ浦などの湖沼は自然の大きな「水がめ」ですが、このような湖沼が無い地域では、地上に降った雨は、ダムなどにより蓄えなければ、そのまま海に流出してしまいます。しかし、ダムの建設に適した土地が少ないばかりでなく、流域が小さいために蓄えられる量も大きくはありません。このようなダムや河川などの地表水とは別に、地層に蓄えられた地下水を利用することもあります。富士山や阿蘇山などの火山は地下水の涵養に適した地層である場合が多く、これらの山の山裾に位置する地域では豊富で良好な地下水に恵まれています。しかし、東京や大阪などの大都市では、かつて地下水の過剰なくみ上げにより地盤沈下を引き起こした経験があります。このため、地下水は、地域や都市の大きさによって利用可能であるものの、大規模な都市での利用は難しいとい

えるでしょう。

日本の水道は、規模の拡大とともに地下水から地表水へと水源を転換してきました。戦後の高度経済成長期には、東京、大阪などの大都市に人口が集中し、水需要が急激に高まったため、水源の開発と水道施設の拡張を進めました。その結果、1960年から2000年の40年間で、水道普及率は53.4%から97.5%と上昇し、2016年度末現在では、全国の水道普及率は97.8%と世界でもまれに見る高い普及率を達成しています。その間に、水道事業者の数も増え続け、1992年には1971事業者と最大となりました。しかし、その後は、市町村合併が進んだことにより2014年末には1388事業者まで統合が進みました。

水道の普及が進んだ1960年～2000年の間には、水質汚染の問題から異臭味被害が拡大し、粉末活性炭の添加やオゾン・粒状活性炭を利用した高度浄水処理が普及しました。粉末活性炭の添加は、京都市や横浜市で行っているほか、オゾン・活性炭による処理は、大阪市、東京都、千葉県などの大都市で行われています。しかし、オゾン・活性炭処理は、ジェオスミンなどの臭気物質の分解・除去に有効である一方で、臭化物イオンを含む原水をオゾン処理することにより、臭素酸という副生成物が作られることが明らかとなりました。このため、海水の影響や臭化物イオンを含む排水が流入する水源では、オゾンの添加率を抑制しなければなりません。その一方で、水源の水質が変化しつつあり、これまで異臭味の問題がなかった寒冷地の水源でも、異臭味の問題が発生するようになってきました。これらの問題に対処するためには、水源水質の変化の原因を探り、新たな浄水処理技術を開発する必要性が高まっているといえるでしょう。

社会の変化と水道事業の課題

このような状況の中で、将来も安心して安全な水を使い続けられるようにするためには、どのようにすれば良いので

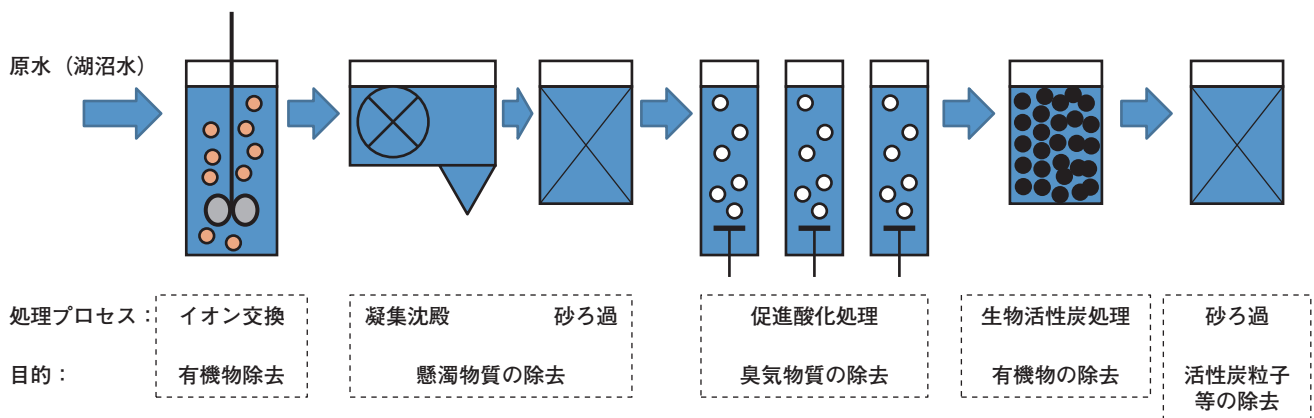


Figure 2 新しい浄水プロセスの検討例^[3]

しょうか？日本を含む先進国では、20世紀後半に水道の普及を進め、全国の隅々まで安全な水道水の利用を可能としました。しかし、建設から50年を経過した水道施設は、更新の時期に差し掛かっています。例えば、アメリカでは、アメリカ水道協会の推定によると今後20年間で100兆円規模の更新投資が必要だと推定しています。これは年間5兆円もの投資になりますが、アメリカの人口当たりに換算すると年間約1万6千円になります。日本では、年間約1兆円の投資が必要であると試算されていますが、国民一人当たりでは年間約8千円になります。アメリカは国土が広く、人口密度が日本よりも低いので一人当たりの水道管路の延長が長くなる傾向がありますが、そのようなことも今後の更新費用に影響しているかもしれません。一方で、アメリカでは依然として人口が増加しているのに対して、日本の人口は既に減少を始めています。このまま人口減少が進むと、一人当たりの負担額は増加する可能性が高くなります。

このような背景のもとで、厚生労働省は、2013年3月に「新水道ビジョン」を公表し、「地域とともに、信頼を未来につなぐ日本の水道」を標語として、水道事業の経営基盤の安定化への取り組みを始めました^[4]。さらに、平成29年中には、水道法を改正し、水道事業の広域化や官民連携などの取り組みを加速する予定です。水道事業の経営は、これまでの市町村による経営原則を維持しつつも、都道府県により市町村の水道広域化の議論をリードする役割や、さらに国がそれを後押しすることが期待されています。水道の経営基盤を強化するためには、これまで市町村ごとに経営してきた水道事業を、より広い視点で地域全体をみなおして、事業の効率を高めることが必要となっています。さらには、民間企業の持つノウハウも水道事業経営に取り入れて、公民連携を進める取り組みが始まっています。これらの取り組みを支えるため、水道施設のエネルギー効率を高める技術や資産管理(アセットマネジメント)を支援するようなツールの開発にも期待が寄せられています。

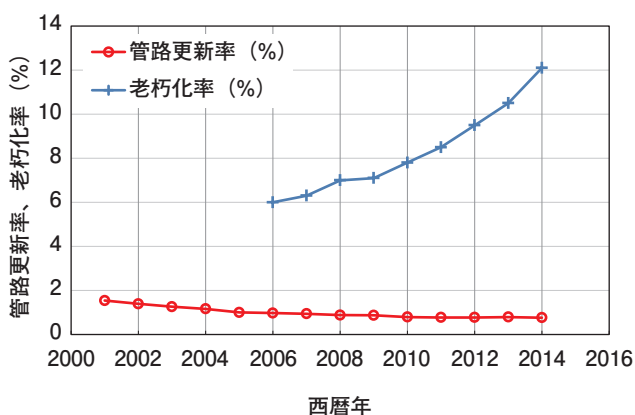


Figure 3 水道管路の更新率と老朽化率(出典：日本水道協会, 水道統計)

将来の水利用技術

このように水利用をとりまく自然環境や社会の状況が変化の中で、我々はこれからどのような技術を開発すればいいのでしょうか？ 喝が続いたオーストラリアでは、多くの主要都市で海水淡水化施設を稼働させました。海水淡水化には多くのエネルギーを必要とするため、同時に、再生可能エネルギーの利用も義務づけています。その結果、水利用の安定性を高めた一方で、造水コストが上昇し、水道料金にも影響を与えています。また、アメリカ西部のカリフォルニア州では、長年続いた渇水のため、海水淡水化に加えて、下水の再利用を加速する方向で技術の開発が進められています。これまでは、下水の再生水を地層に注入し、地層において浄化した後に利用していたものが、そのような地層による処理を得ずに、直接的に飲用水としての利用を可能にしようという動きです。当然のことですが、下水中には多くの汚染物質が含まれているために、飲料水として利用することには多くの反対意見もあり、あらゆる汚染物質を除去するような技術の開発と、高度な水質モニタリングの技術が求められています。

日本でも沖縄県の離島や、小笠原諸島では、時折深刻な渇水に見舞われています。このため、小規模な海水淡水化施設を建設するとともに、移動式の海水淡水化施設を利用しています。しかし、小笠原諸島では、今年も長期にわたる渇水に見舞われ、深刻な状況となっています。このことから、これらの離島の水供給の不安定な状況を解消するためには、小規模な海水淡水化の技術は今後さらに必要となるでしょう。一方、利根川流域など、大規模な流域では、平成6年及び8年以降は大規模な渇水は発生していませんが、小規模な水不足には遭遇しています。そのような場合に、汚染物質の流出などの水質事故が発生すると、大規模な断水につながる恐れがあります。実際、平成24年には、利根川流域では工場排水中に含まれる物質により浄水場の塩素消毒でホルムアルデヒドが生成し、下流の浄水場が給水を停止しました^[5]。このような水質事故をいち早く検知し、対応策を講じるためには、水源監視のシステムをより高める必要があります。また、水需要の変化により、水道の配水管網内の滞留時間が変化することが考えられます。配水管内部での滞留時間が長くなると、消毒副生物の濃度が増加したり、残留塩素濃度が低下したりします。これらの状況をリアルタイムで監視し、水運用に反映させることが必要となります。配水管が老朽化すると、漏水や汚れた水の浸入の危険性が高まります。このようなリスクを回避あるいは低減するためには、管路内の水圧の異常検知や、水温・水質の急激な変化を検知することも必要でしょう。現在利用可能な装置でもこれらは測定できますが、これからはより小型で安価な装置が求められます。

水道でもスマートメータの利用が施行されています。ス

スマートメータの活用により、検診が不要になるだけでなく、毎日の水使用状況が把握できるため、節水や水需要の予測に活用することができます。しかし、電機やガスに比べて水道のスマートメータの普及は進んでいません。これは、スマートメータの価格が通常の水道メータに比べて高く、電気やガスに比べて家庭での料金が安い水道では採用しにくいことが大きな要因です。さらに、地面の下にある水道メータは雨などでぬれやすく、構造的にもより耐久性が高いものが求められています。しかし、今後は、定期的な検診が困難な地域や、使用料が多い商業用などをはじめとして、スマートメータが普及する可能性があります。そのためには、水道用のスマートメータのコストを引き下げるだけでなく、付加的な用途を考えることも重要です。

一方で、都市部における水道は、施設の維持管理や更新を加速する必要があります。施設の維持管理では、これまで紙の帳票で整理してきた情報を、クラウド技術を含めた電子的な情報に置き換える必要があるでしょう。施設の運転情報も、現場での表示から電子的に収集し、集中的に表示・管理ができる仕組みへと転換する必要があります。これは、SCADA^{*3}システムで実現している水道事業者もありますが、今後、運転管理に要する人員が減少することを考えると、水道管路網の水圧、流速、水質などの情報と、浄水場の運転管理情報を集中的に管理するシステムを、従来よりも安価で使いやすい形で構築する必要があります。

***3**：SCADA(Supervisory Control And Data Acquisition)：産業制御システムの一つ。コンピュータによるシステム監視とプロセス制御を行う。

おわりに

2015年を目標年としたMDGsの達成により、開発途上国においては、安全な飲料水へのアクセスが無い人口を半減することができました。このような経験をもとに、より高い目標であるSDGsの達成に向けて、日本を含む先進国と途上国とが力を合わせて取り組むことが重要です。先進国では、20世紀の後半に、水系感染症を克服し、安全な飲料水を確保することができました。しかし、水源環境の変化による異臭味の問題や、新規微量汚染物質の問題など、新たに取り組むべき課題が増加しています。さらに、人口減少と一人当たりの水利用量の減少により、水道事業者の料金収入は今後さらに減少すると予想されています。このようななかで、老朽化した施設の更新を行うためには、新しい技術の開発とマネジメントの刷新が求められています。これを実現するためには、水道の利用者である市民や企業、政策決定者の幅広い理解を醸成してゆく必要があります。

参考文献

- [1] UNICEF/WHO, Safely Managed Drinking Water, 2017. https://www.wssinfo.org/fileadmin/user_upload/resources/JMP-SMDW-TR-1-March-2017.pdf
- [2] Guragai B., Takizawa S., Hashimoto T., Oguma K., "Effects of inequality of supply hours of consumers' coping strategy and perceptions of intermittent water supply in Kathmandu Valley, Nepal", *Science of The Total Environment*, **599-600**, 431-441, 2017.
- [3] 茨城県企業局資料 [http://www.pref.ibaraki.jp/kigyou/qcms/news/20161226/files/symposium\(20161114\).pdf](http://www.pref.ibaraki.jp/kigyou/qcms/news/20161226/files/symposium(20161114).pdf)
- [4] 厚生労働省水道課, 新水道ビジョン <http://www.mhlw.go.jp/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/newvision/newvision/newvision-all.pdf>
- [5] 厚生労働省水道課 <http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/2r9852000002gthr-att/2r9852000002gtmb.pdf>

水の計測とオープン イノベーションへの期待

Water Measurement and Expectation for
it's Open Innovation



鳥村 政基

Masaki TORIMURA

国立研究開発法人
産業技術総合研究所
National Institute of
Advanced Industrial Science
and Technology (AIST)

水の計測分野の技術は大幅に進歩した技術がある一方で、あまり進歩が芳しくなくまだまだ挑戦的な開発を進めて行く必要がある技術が残されている。特に水の総合診断技術や微生物やウイルスの迅速検出技術はまだまだ多くの課題が残されており、今後の技術開発に大きな期待がなされている。今後、こうした未達の水計測分野で技術革新を起こすためにも、ICTやAIの利用方法について考え、オープンイノベーションの可能性を検討していくことが重要だと考える。

While technologies in the water measurement field have greatly advanced technologies, there are some technologies (not very good progress) that need to go ahead with still more challenging development. Comprehensive diagnostic technology for water and rapid detection technology for microorganisms and viruses still have many problems left. From now on, in order to bring about technological innovation in such unachieved fields, it is important to consider deeply about the method of using ICT and AI itself and the possibility of open innovation.

はじめに

水の計測技術に関しては、引き続き社会の関心は強い。市場創出に関する技術分野、国の政策として推進すべき技術分野を中心に、今後の進展が予想される技術テーマとして平成28年度に「水処理」が選定され、特許庁で特許出願技術動向調査が実施された。この調査では、特許情報にもとづき、日本の産業が優位にある分野、あるいは日本が劣位にある分野等について分析が行われており、水質の評価技術に関する調査も含まれている^[1]。また、科学技術振興機構の研究開発戦略センターから研究開発の俯瞰報告書「環境分野(2017年)」として公開されたレポート^[2]の3.4.1では、水循環をテーマに技術課題の抽出が行われており、ここでも水計測の重要性を再認識することができる。

水質を目的の品質に管理するために評価が必要となる項目は、用いられる水の役割によって大きく異なる場合もあるが、例えば飲み水の場合は安全あるいは安心を担保できる項目となるべきである。また、水管理の観点からは、ただ単に「計測できる」というだけでなく、「どのような頻度でどのようなスピードで計測結果が得られるか」も水質の適性管理には大変重要な要素となる。例えば、米国では4時間毎の濁度モニタリングが課せられているように^[3]、新しい迅速簡便な評価・計測技術が必要となってくる場合もある。更に、「その測定が現場で可能なのか、あるいは実験室や計測所へ持ち帰って来ないと測れないのか」も求められる計測技術レベルが大きく異なる。もちろん、項目だけでなく、その管理レベルにより計測感度の課題も掲げられ、水計測

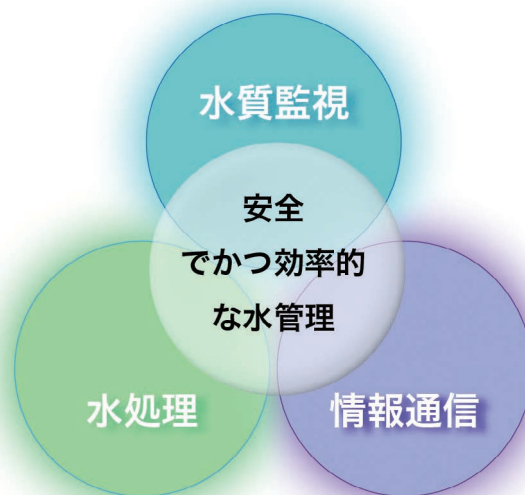


Figure 1 効率的な水管理を実現するための水質計測技術の概念図

に期待される技術レベルは課題に満たされている。

これまでの水計測技術の発展はめざましいものがあるが、一方でまだまだ不十分な技術対象分野も多く、今後はますます水質評価技術と水処理技術とを情報技術によって融合した、安全でかつ効率的な水管理技術の開発が期待される(Figure 1)。

水質評価技術の進展

水質評価技術の向上にかかる期待は大きいですが、このような

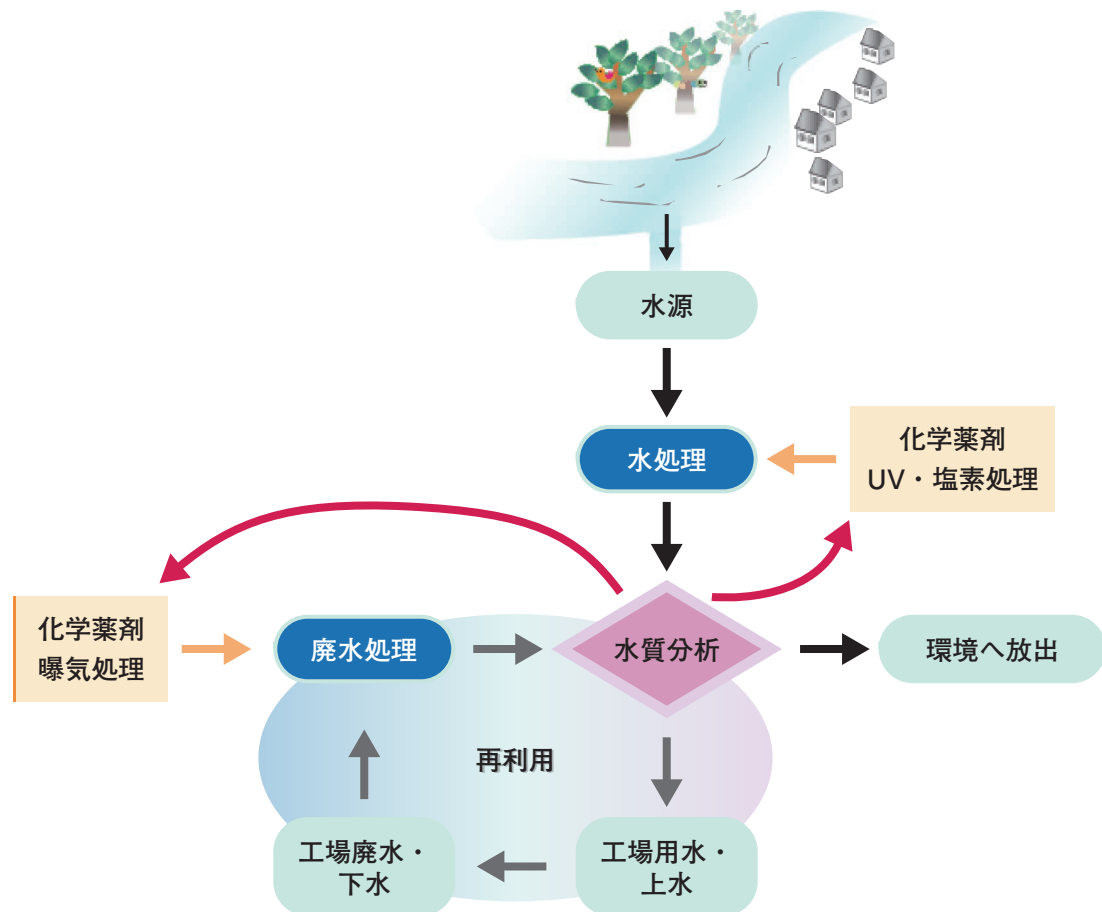


Figure 2 水の常時管理による処理エネルギー・薬剤の削減

状況に対応するためには、これまでの技術を改善・改良する技術開発も必要であるが、これまでの原理原則とは大きく異なるイノベティブな計測技術開発を強化することも必要である。産業技術総合研究所(産総研)でも、こうした水技術の現状を鑑み2012年に水プロジェクトを立ち上げ、水質モニタリング技術についても重点的な開発を進めている。水質の計測だけでなくその結果をリアルタイムに処理プロセスにフィードバックすることにより、従来大過剰にあるいは最適化されずに処理プロセスに投入していた試薬やエネルギーを削減することが可能になる(Figure 2)。

本プロジェクトで進めている各種水質評価技術の一部では、水の現場でオンライン評価できる手法を開発している。水質管理において水質汚濁指標となる全有機体炭素(Total Organic Carbon: TOC)の連続監視は有用であるが、既存手法では高価・有害な試薬を用いた煩雑な処理を必要とする場合があった。今回開発している技術は、これら試薬・触媒の代わりに光反応を利用した前処理技術^[4]を応用した。この方法は被測定対象の水を紫外線ランプ内に貫通させた反応管に導入することで水分子から水酸化ラジカルを発生させ、このラジカルを利用して短時間に溶存有機物を無機炭素にまで分解する仕組みであり、試薬を用いることなく水のTOC量を追跡することが可能になる。本手法は短

時間に測定を繰り返し行うことが可能になるだけでなく、装置のメンテナンスの必要性が低い条件で、水質の連続監視が期待できる。

環境水や飲料水の安全性の指標として重金属イオン濃度についても現場での簡易測定が期待されている。重金属の簡易分析においては、その携帯性やコストの観点で電気的手法であるストリッピング・ボルタンメトリー法が注目されている。従来この手法で用いられていた水銀電極は重金属への応答性能が高いのが特徴であったが、材料としての利用が環境汚染の問題とリンクして難しくなってきた。水銀の持つ重金属への応答性能に匹敵するような材料の電極開発を目的に、高感度かつ耐久性に優れた新規カーボン材料を重金属イオン計測用の電極として開発した^[5]。この電極は、特にカドミウムや鉛に対する応答性能に優れている。これら新電極材料の応用として、ヒ素検出への適用も検討している^[6]。

飲料水中へのヒ素混入の確認も現場確認できる技術への期待が大きい。目視でヒ素濃度を確認できる比色法を用いた簡易ヒ素検出法の開発にも着手した。ヒ素の発色分析法として従来から用いられているモリブデンブルー法はリン酸やケイ酸の共存時に妨害反応が起きることが知られていた

が、この方法はヒ素を選択的に測定することが可能となり、水道水基準として定められている10 ppbレベルの低濃度ヒ素でも目視で確認が可能となった^[7]。

測れなかったものを測る技術

飲料水や環境水の中に含まれる微生物やウイルス、さらには近年注目を集めている医薬品および日用品等由来化学物質(Pharmaceuticals and Personal Care Products: PPCPs)等、微量化学物質については、種類によっては人に重大な健康被害をもたらすため、早期の検出が求められている。一方、これらの対象の計測手法は未だ現場のニーズを満たす完全な方法の開発に至っていない。近年、工場排水の毒性評価に生物応答を利用する全排水毒性(Whole Effluent Toxicity: WET)試験法が導入されている国もあるが、課題も多い。

産総研水プロジェクトでは、簡便かつ低コストな微生物検査法として光ディスクのスキャン技術を検討してきた。この手法は、微生物等の微粒子が含まれる水を光ディスク表面に塗布し、ディスク上の微生物を光ディスクのピットに見立てて測定を行うもので、高速(既存の顕微鏡観察技術に比べて100倍程度)でディスク上の微生物の形状像を取得することができる。検査対象となる水には、金属酸化物、ガスケット、ポンプなどの可動部から生じる樹脂等の微生物以外の様々な粒子が共存する可能性があり、さらにその一部は蛍光を発するため、微生物とそれ以外の粒子を光学的に識別する必要があるが、本技術では光学的工夫とソフトウェアによる精度向上によりそれらの識別能力を高めている^[8]。近年、レーザー散乱と蛍光を駆使した培養を必要としない微生物の検出技術がいくつか登場しているが、本光ディスク法も含めこれらの新たな技術が培養法を補完あるいは将来的には代替できる技術に発展することが望まれる。特に水の検査コストは重要な技術課題であり、本光ディスク法の進展にかかる期待も大きい。

水の健康被害の観点からはウイルスの監視技術も強く求められているが、現場で用いることができる迅速測定技術の開発に対する技術的ハードルは高い。産総研では極めてわずかな個数のウイルスを簡便に検出する基盤技術を開発した^[9]。微生物もウイルスも次の課題は水の汚染物の高効率濃縮技術である。

全ての懸念される項目について、リアルタイムに対象水の水質評価を行うことは時間的にもコスト的にも不可能である。こうした中、工場排水の分野で水の安全性をより分かりやすく総体的に管理する目標の下WET試験法が1995年に米国で導入された。工場排水を一つ一つの化学物質濃度ではなく、藻類、ミジンコ、魚類などの生物への毒性影響を通して評価する手法であるが、簡便かつ再現性の高い総

体的水質監視技術の構築にはまだまだ課題も多い。

光合成微生物を用いたセンサは、光合成微生物が本来持ち合わせている光合成能力を電極反応に共役させることで光照射の際に得られる光応答電流を利用した技術となる。光合成微生物がいくつかの毒物に暴露されると、この光応答電子移動に影響が生じる場合があるため、その変化を電気信号として追跡することで対象となる水の毒性を評価できる。さらに、この方法は光合成微生物の細胞そのものを使うだけでなく、細胞内部から取り出したクロマトフォアと呼ばれるタンパク質複合体を使っても達成される^[10]。一般に細胞や生体素子をセンサ材料として用いる場合、その安定性を制御・管理することは極めて大きな課題となるが、長期的な保管も含めて安定的なセンサ材料として期待できる。

ホルモン様化学物質も環境水中に多種類の存在が確認されており、その網羅的な計測技術が求められている。これまで、こうした化学物質は抗体を用いた抗原・抗体反応に基づくイムノアッセイ法が主流であったが、本法はこれらホルモン様化学物質を総体的に捉えることが受容体タンパク質とその受容体が化学物質を認識した際に発光する発光プローブの開発により網羅的な計測の可能性を見いだした^[11]。本法では測定水とプローブ溶液を混合するだけで発光の観察が可能となるため、測定手順が極めて簡便である。今後、PPCPs測定への適用性や測定感度の課題を克服ができれば、現場の自動水質測定への応用が期待できる。

ここまで、網羅的な水安全性評価の新しいバイオアッセイ技術の開発を紹介してきたが、ヒトへの影響評価を定量的に行える簡易水質評価技術の確立は大きな目標である。生き物の種類により化学物質に対する応答性が異なることは知られているが、近年急速に利用期待が高まっているヒトiPS細胞等を用いてヒトへの影響評価を実現できないか、検討を開始している^[12]。種々の検討初期データから、様々な化学物質に対してヒトiPS細胞内部のDNAやRNA量変化が観察されており、生きたままの細胞内遺伝子発現の可視化技術の開発により、水質の迅速評価技術を構築したい。

水質管理におけるICTやAIへの期待

情報通信技術(Information and Communication Technology: ICT)を活用したスマートな水管理システムの開発は水の分野でも広く期待されている^[13]。水質管理における計測技術の重要性は言うまでもないが、これを有効に活用した水利用システムを構築できるような知見や情報の体系立てが求められている。水の分野に限らず、こうした情報の見える化は、これまでの水の管理運営における監視のハードルを下げるだけでなく、今まで経験や勘に頼っ

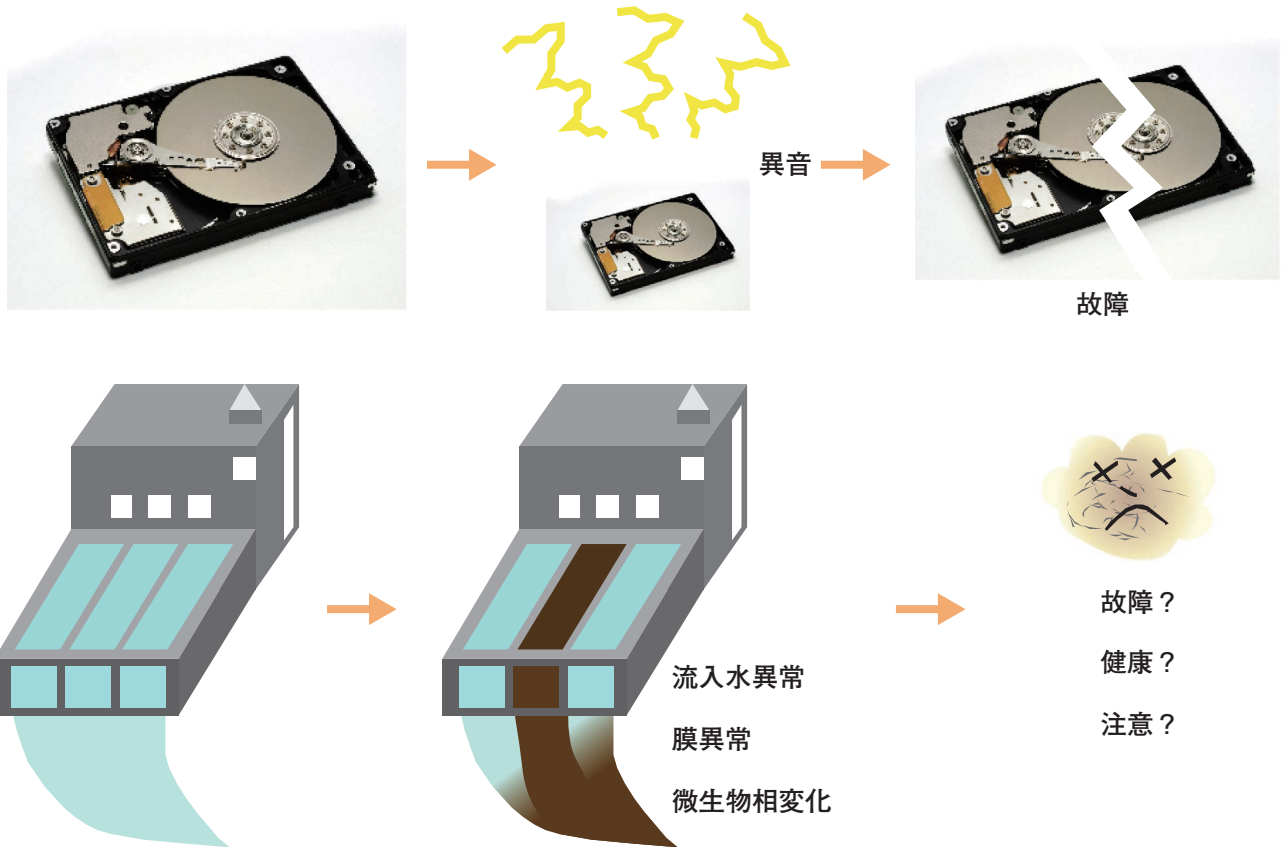


Figure 3 ICTやAIを利用した次世代水管理技術への期待

ていた管理運営の方法を大きく変える可能性がある (Figure 3)。例えば、ハードディスクドライブの早期異常を検知するための異音の検出はよく知られた方法であるが、水の現場では様々なモジュールが複雑に組み合わさったシステムとして運用されている場合が多く、こうした場合には一つの計測情報だけから、水処理システムの健全性や不健康な状態を判断することは難しい。水分野におけるICT (Information and Communication Technology) や人工知能 (Artificial Intelligence: AI) の利用可能性について議論することは水計測技術の発展にも極めて有意義である。上述した経験や勘に頼った水管理技術をICTやAIで補完するために、我々はどの場所にどのようなタイプの計測技術が必要になるのかを改めて問われることになる。

さらに、水質評価手法を組み込んだ既存の水処理技術の組合せの対応においては、水を移動するためのエネルギーやコストまで考慮して総合評価する手法の構築が求められることになる。近年、水質の計測データをクラウドでコントロールすることはそんなに難しい技術では無くなり水質情報の見える化が一般的になって行く中で、新たなプレイヤーが参入可能となることは、水分野のイノベーションにも大きな影響を与えるであろう。

特に、水の処理に関しては、今後はエネルギーと食糧問題

を一体とした持続可能なシステムの構築を考えて行く必要がある。そこではこれまでの水計測データだけでなくシステム評価のための新たな評価技術が必要になってくる。水処理の課題を食糧問題およびエネルギー問題と包括的に解決する考えが米国を中心にFood-Energy-Water Nexusという概念で提唱されている。この技術革新で特に分離精製技術 (水処理、エネルギー回収、栄養分回収など多くの用途に使用される膜技術や吸着剤) や微生物制御技術を中心に分析技術が重要な役割を果たすと考えられる。ウイルスや細菌の迅速検出、分析対象物を限定しないnon-target analysis、細胞応答を利用したバイオアッセイなどの計測技術の発展と、それらをICTやAIを用いてリスク評価やシステム制御に展開することが重要である。また、微生物制御技術における計測技術の重要性も高まってくると予想され、バイオガス (メタン、水素等) 生成だけでなく有価物への変換のプロセスモニタリング技術、膜技術の障害となるバイオフィウリング*1の解析・制御等に繋がる新計測技術に期待がかかるところである。

*1: バイオフィウリング: 菌体由来物質が、水処理などに用いられる膜を目詰まりさせる現象

オープンイノベーションへの期待

上述したように今後の水処理・水管理においては、水計測技術は水処理システムの総合評価として機能することが求められており、計測技術の専門家だけでは打開できない内容も含まれてくる。また、下水の再利用技術を例に挙げると、環境衛生やヒトへの甚大な被害を及ぼす可能性が懸念される新たな処理技術や社会変化で発生する新規有害物質や新種ウイルス・微生物への懸念に対する適切なリスク評価法が無い中、その生体影響評価の構築には社会科学的な視点も必要になる。さらに、今後の少子化等の対応で世界的にも分散型水処理システムが推進されていくと予測されているが、水の安全性や性状を把握するための評価技術には、より簡便かつ安価な技術が期待される。膜を多用する水処理技術においては膜破断や閉塞をリアルタイムに検知する新たなセンシング技術の開発も求められるが、ここでも異分野融合のコンセプトは成功の秘訣になろう。廃水処理を従来の水プラントの概念から、新たにエネルギー製造プラント、栄養分製造プラント、水製造プラントとして捉え直す方向性においても、同様のコンセプトは求められる。この観点のもと、その技術革新を求める手法としてオープンイノベーションの果たす役割はますます高まっていると言える。

近年、国内外を問わず技術を広く取り込むことがますます重要となっており、オープンイノベーションに対する期待が高まっている。世界の製造業がいち早く「自前主義・抱え込み主義」を脱したのに対して、日本は「オープンイノベーション」はなかなか進展していないように見受けられる。今後、水の水計測分野はオープンイノベーションを進める上で有利な立場にあるのではないかと思う。外部資源を巧く活用してイノベーションを主導するためにはコーディネータと言われる人材の役割もますます重要になってくる。

おわりに

今後の世界の水関連技術について俯瞰してみると、環境負荷低減や慢性的水不足対策の技術だけでなく、創エネルギー的な視点の技術開発の重要性が見えてくる。新たな水技術の開発に伴い、今後取り組むべき課題として、水の水計測に関する領域だけでも多くのテーマがあり、これらに関わる技術は多分野にわたることから、オープンイノベーションを取り入れた開発に期待がかかることである。

繰り返しになるが、ICTやAIにより最適化された(水のビッグデータを適切な水管理にフィードバックするための技術開発)分散型水利用システムの構築、毒性物質やウイルス／微生物の水質リスク評価手法の開発、PPCPs等、微量化学物質の処理系内での挙動解明や迅速生体影響試験法の研

究開発、など多くの課題が水計測分野には残されている。

参考文献

- [1] 平成28年度特許出願技術動向調査報告書(概要)水処理, https://www.jpo.go.jp/shiryoku/pdf/gidou-houkoku/h28/28_11.pdf
- [2] <http://www.jst.go.jp/crds/report/report02/CRDS-FY2016-FR-03.html>
- [3] 米国環境保護局(EPA), Comprehensive Surface Water Treatment Rules Quick Reference Guide: Systems Using Conventional or Direct Filtration. <https://www.epa.gov/dwreginfo/surface-water-treatment-rules>
- [4] 特許第3268447号(2002/1/18), 米国特許第6299844号(2001/10/9)
- [5] H. Yanagisawaら: Effect of sp2/sp3 ratio in a hybrid nanocarbon thin film electrode for anodic stripping voltammetry fabricated by unbalanced magnetron sputtering equipment. *Anal. Sci.*, **31**/7(2015), 635-641.
- [6] D. Katoら: Au nanoparticle-embedded carbon films for electrochemical As³⁺ detection with high sensitivity and stability. *Anal. Chem.*, **88**/5(2016), 2944-2951.
- [7] Y. Wakuiら: Solvent extraction of arsenic(V) with dispersed ultrafine magnetite particles. *Anal. Sci.*, **18**/7(2002), 793-798.
- [8] 特開2005-65535「微生物の特異的検出、同定及び/又は定量方法」
- [9] 産総研プレス発表, 極めて低濃度のウイルスを簡便に検出できるバイオセンサーを開発, http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2016/pr20161220/pr20161220.html
- [10] M. Kasunoら: An Evaluation of Sensor Performance for Harmful Compounds by Using Photo-Induced Electron Transfer from Photosynthetic Membranes to Electrodes. *Sensors* **16**/4(2016)438.
- [11] PCT/JP2013/075202「人工生物発光酵素」
- [12] 産総研プレス発表, 迅速に多くの検体を処理できる化学物質の有害性評価手法を開発, http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2016/pr20161226_2/pr20161226_2.html
- [13] 内閣府, 科学技術基本計画 <http://www8.cao.go.jp/cstp/kihonkeikaku/index5.html>

工場排水規制と水質計の歴史

The History of Water Quality Measuring Instruments Related to Industrial Wastewater Regulations

大串 和史

Yoshifumi OGUSHI

工場では、食品・飲料・機械・衣類など多種多様なものが生産され、人々の生活を支えている。その生産プロセスのなかで水が使われ、使われた水は工場から排出される。工場排水は河川・湖沼・海洋等の水環境に大きな影響を与えるため、適切に管理されることが重要である。これまで日本は様々な水質汚濁問題を経験し、そのたびに排水規制を強化することで水環境の保全に取り組んできた。当社は排水規制における規制物質を計測可能な水質計をいち早く開発し、顧客に提供してきた。そこで、本記事では排水規制の歴史とともに工場排水の分野で使用されてきたHORIBAグループの水質計を紹介する。

In factories, foods, beverages, machines, clothes and so on are produced to support people's lives. Water is used in the production process and then it is discharged from the factory as wastewater. Since factory wastewater has a negative influence on the water environment such as rivers, lakes and oceans, it is important to be properly managed. Japan has experienced various water pollution problems so far and has been working on conservation of the water environment by strengthening wastewater regulation. HORIBA has been developing water quality measuring instruments that can measure regulated substances. Therefore, this article introduces the history of wastewater regulations and HORIBA water quality measuring instruments used for monitoring factory wastewater.

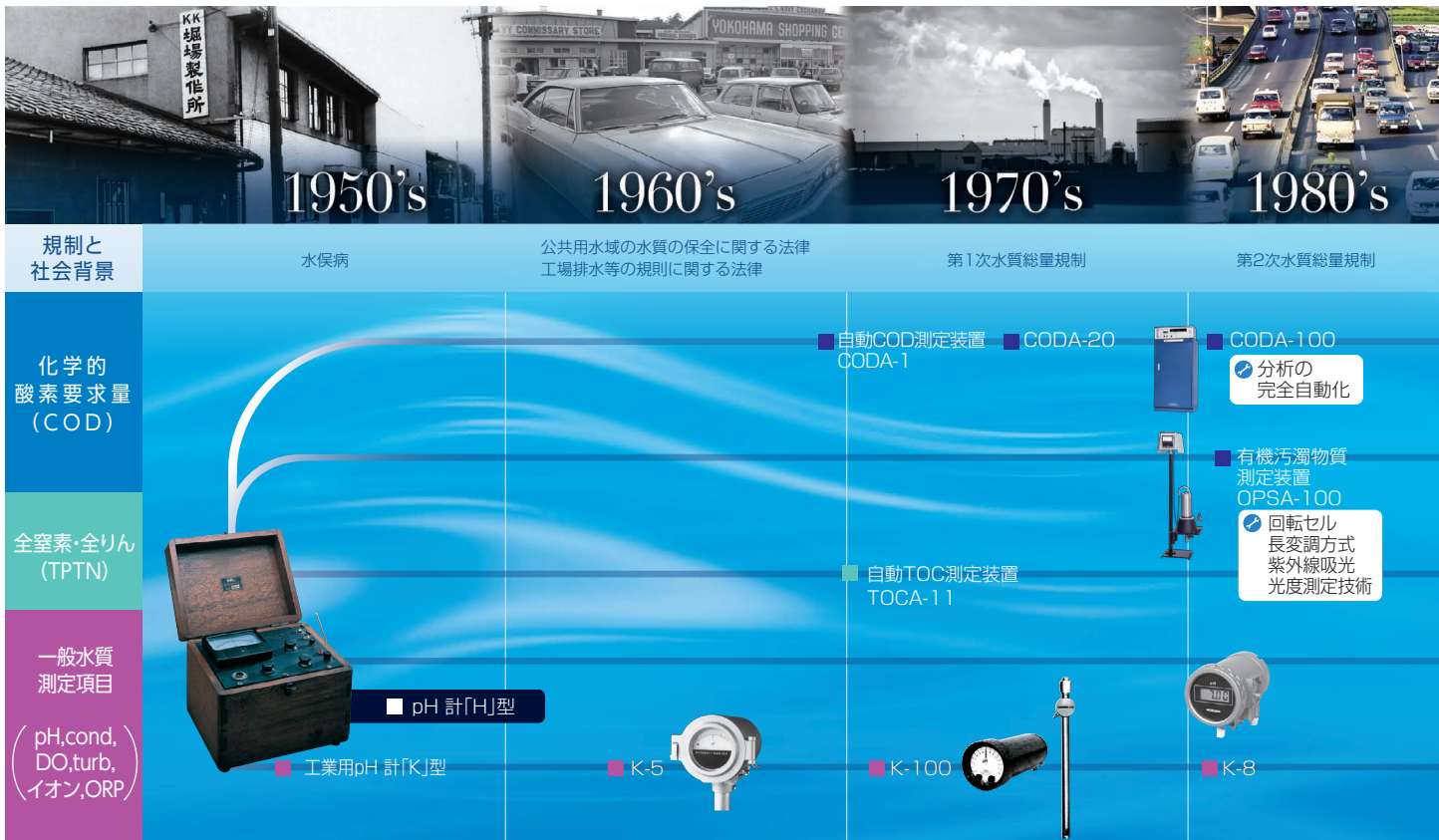


Figure 1 HORIBAの水質計の歴史

はじめに

HORIBAの創業者である堀場雅夫が、電解コンデンサの安定生産のために開発したpH計が、当社の最初の製品となった。その後、当社は、pH計で培った技術や市場をベースに、他の液体計測の分野へも積極的に進出していった。その中でも工場排水測定において、当社は規制物質を計測できる水質計をいち早く開発し、顧客に提供してきた。これまでのHORIBA水質計測製品の歴史をFigure 1に示す。日本では1960年代後半の高度経済成長以降、特に海域や湖沼などの閉鎖性水域で、水質汚濁の問題が発生していた^[1]。1970年には水質保全のために、水質汚濁防止法が制定された^[2]。1978年に有機性汚濁物質の排出量削減のため水質総量規制が制定され、排水処理プロセスの監視が行われてきた。Figure 2に排水処理プロセスにおける水質計の使用例を示す。工場排水プロセスではこのように複数の測定項目があり、当社はそれらを連続測定できる水質計をラインナップしている。

水質改善の取り組みの一つである水質総量規制は1978年に第1次が始まり、2017年現在では第7次まで進んでいる。第1次総量規制では、赤潮や青潮を引き起こす水域の富栄養化の防止のために化学的酸素要求量(Cheical Oxygen demand：以下CODと表記)を指標とする有機性汚濁物質が測定対象となった。CODとは水中の有機物や還元性物質を酸化する際に消費される酸素量を示す。有機性汚濁物質

を連続測定する装置にはCOD計、UV計、TOC計等があり、当社ではCOD計はCODAシリーズが、UV計はOPSAシリーズが連続測定を担う装置となった。

第1次から第4次のCODの総量規制の取り組みにより、水質は改善していった。しかし、湖沼や東京湾、大阪湾、伊勢湾などの閉鎖性水域では、窒素、りん富栄養化による赤潮、青潮の影響で水質改善が達成できていなかった。そのため、2004年に施行された第5次総量規制ではこれまでの規制対象であるCODに加え、全窒素・全りん(Total Nitrogen・Total Phosphorus：以下TN/TPと表記)が新たな規制対象となった。TN/TPの測定においては当社のTPNAシリーズが連続測定を担う装置となった。本稿では主に総量規制対象のCOD、窒素、りんを測定する水質計を紹介する。

工場排水プロセス用HORIBA水質計の歴史

COD測定装置 CODAシリーズ

CODAシリーズは河川・湖沼・閉鎖性海域の有機汚濁の指標であるCODを自動測定する装置である。CODの測定法はJIS-K0102に規定されている過マンガン酸カリウム(KMnO₄)法である。過マンガン酸カリウム法には酸性法とアルカリ性法の2種類があり、酸性法では、硫酸酸性条件下でKMnO₄によって試料中の有機物を酸化し、酸化に使われなかったKMnO₄をしゅう酸ナトリウム(Na₂C₂O₄)で分解する。その後、余剰分のNa₂C₂O₄をKMnO₄で滴定し、その滴



※…Creating Shared Value ※…Corporate Social Responsibility

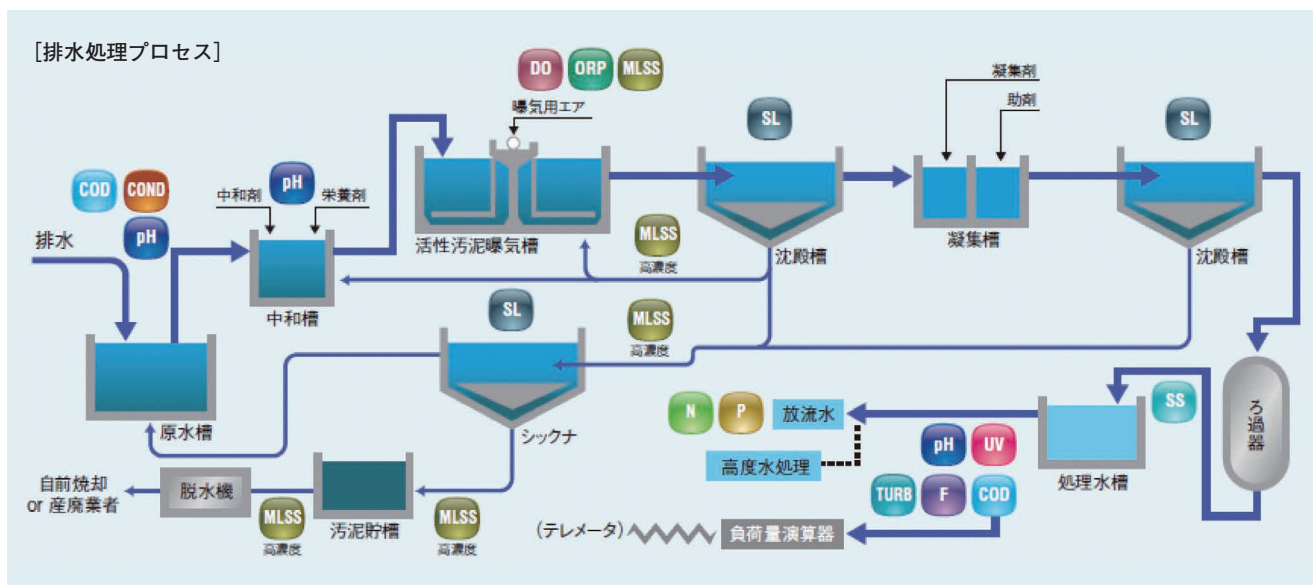


Figure 2 排水処理プロセスにおける測定成分
(DO: 溶存酸素濃度, ORP: 酸化還元電位, MLSS: 浮遊物質濃度, SL: 汚泥界面, SS: 浮遊物質, COD: 化学的酸素要求量, COND: 導電率, N: 窒素, P: リン)

定量から有機物の酸化分解に必要な酸素量すなわちCOD値[mg/L]を算出する^[2]。アルカリ性法では、試料に水酸化ナトリウム水溶液を加えることで、アルカリ性条件下で反応を進める。従来、COD測定は手作業で行われていたが、CODAシリーズではこれを自動化し、測定の作業負荷を低減した。本節では、CODAシリーズの代表的な製品を紹介する。Figure 3にCODAシリーズの実機写真を示す。

CODA-100

当社は、量産可能な生産方式とコストダウンを図ったCODA-100を1979年にリリースした。試薬の計量方式においては、弁としてピンチバルブを一カ所使用するのみのサイフォン方式を採用した。この方式は懸濁物質等による詰まりに強いという利点を持ち、CODA-100による測定はサンプル状態に左右されにくくなった。

CODA-200

1992年には定期作業省力化と海水などの塩化物イオンを含む試料への対応という市場のニーズに応え、CODA-200をリリースした。CODA-200では自動校正機能の搭載により、

測定値の信頼性向上と校正作業の軽減を実現した。また、酸性法では塩化物イオンが妨害イオンとして働くため、塩化物イオン濃度によっては正確なCOD値を得ることが難しかったが、アルカリ性法を採用することで、塩化物イオンを含む試料においても安定した測定を実現した。

CODA-500

2011年にはCODA-500をリリースした。COD計はお客様にとっては規制によって設置が義務付けられているものであり、直接の収益を生み出すとは考えにくい。そのため、製品購入から、メンテナンス、廃棄までのトータルの費用(Life cycle cost: 以下LCCと表記)が抑えられることがお客様の潜在的なニーズであった。そこで、CODA-500ではLCC低減のため、従来の測定精度を保ちながら試薬量を従来の1/10に低減した。これにより装置内の試薬容器は18リットルから1リットルに少量化され、試薬使用量および廃棄量が大きく低減された。また、手間のかかる試薬の調合も、試薬デリバリーサービスによって不要となった。その結果、試薬交換時の手間を低減するとともにランニングコストも当社従来比の約1/2に低減することに成功した。

UV法COD計 OPSAシリーズ

1978年の第1次総量規制ではCODを指標とする有機性汚濁物質が測定対象となりCOD計の導入が必要となった。しかし、従来のCOD計は製品価格と試薬代等の維持費が必要であり、COD計の設置義務を課せられる企業にはコスト面での負担が大きいと予測されていた。そのため、従来よりコストを抑えたCOD計が望まれた。当時、有機性汚濁物質の濃度を測定する方法として前節のCOD計に採用されている過マンガン酸カリウム法以外に紫外線吸収法(UV法)があった。UV法では多くの有機化合物が紫外線を吸収することを利用し、253.7 nm付近の吸光度とCOD値の相関を取



Figure 3 CODAシリーズ(左からCODA-100, 200, 500)



Figure 4 OPSAシリーズ(左からOPSA-100, 120, 150)

ることによって吸光度からCOD値を得ることができる。UV法COD計のメリットは従来のCOD計と同じ連続測定でありながら、試薬を必要としない点である。ただし、当該波長付近での吸光度がCOD値と高い相関を持つ場合のみ、UV法COD計が使用できる。本節では、OPSAシリーズの代表的な製品を紹介する。Figure 4にOPSAシリーズの実機写真を示す。

OPSA-100

総量規制の実施に伴いCOD計測にはUV法が広く採用されることが予想されたため、初代UV計UVOC-1の欠点であった受光セル汚れの問題を解決したUV計OPSA-100を開発

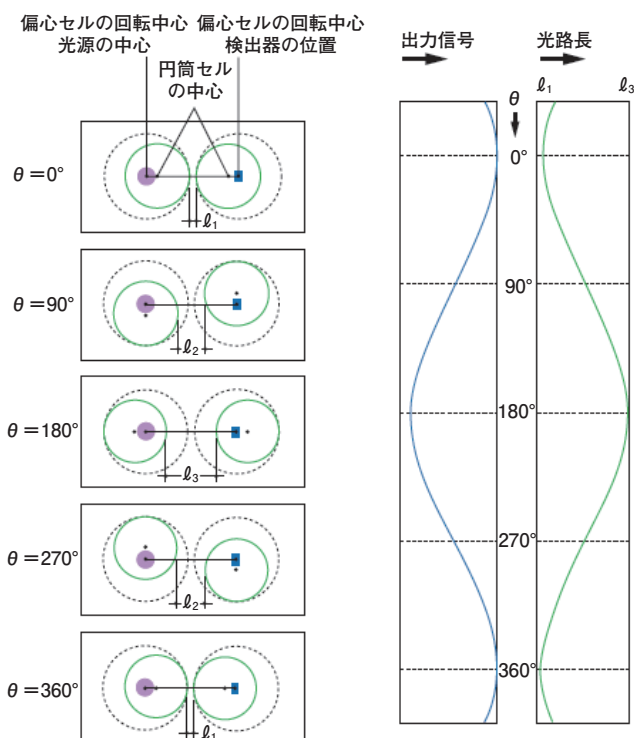


Figure 5 偏心回転による光路長の変化と出力信号の関係

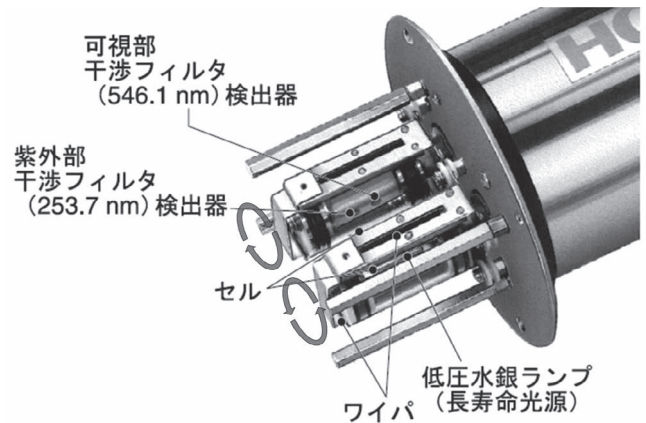


Figure 6 回転セルとワイパー洗浄

した。OPSA-100の特徴は「回転セル変調」であり、投光セルと受光セルを偏心回転させることで、セル間の光路長が一定周期で変化する構造となっている。Figure 5に偏心回転による光路長の変化と出力信号の関係を示す。光路長が最短のときと最長のときとの光量比から誤差要因の影響を抑えることができる。またFigure 6のように、各セルが常に回転していることを利用してセル表面を常時ワイパー洗浄しており、セル汚れによる測定誤差を抑えている。以上のような工夫により、汚れが付着しやすい排水中であっても長期にわたり安定した測定が可能となった。

OPSA-120

OPSA-120でも引き続き回転セル変調方式を採用した。OPSA-120では、駆動部の故障率を低減させるため、セル回転軸の耐久性を向上させた^[3]。

OPSA-150

OPSA-150ではセル回転モーターにステッピングモーターを採用することで、セルの位置情報が連続的に得られるようになり、吸光度の連続測定が可能となった。その結果、従来と同じ構造を維持したまま、測定レンジを0~0.1 Absの低濃度から0~5.0 Absの高濃度まで広げることが成功した^[4]。これにより、前機種に比べ対応できる水質の幅が広がった。

TN/TP測定装置 TPNAシリーズ

TPNAシリーズは河川・湖沼・閉鎖性海域等のTN/TP濃度を高精度で連続測定する装置である。本節では、TPNAシリーズの代表的な製品を紹介する。Figure 7にTPNAシリーズの実機写真を示す。

TONA-200, TOPA-200

1980年代から琵琶湖など一部の閉鎖性水域でのみTN/TPの連続測定が行われていたが、当時TN/TPはまだ手作業による測定が主流であったため、自動測定器のニーズは少なかった。1990年代後半に入ると、排水処理施設における窒素、りんの高濃度処理技術の普及とともに工場や発電所



Figure 7 TPNAシリーズ(左からTONA-100, TPNA-200, 300, 500)

で、TN/TP自動測定装置が採用されはじめ、ニーズが増加してきた。そこで、当社は独自の紫外線分解法を開発し、TONA-200, TOPA-200を製品化した。紫外線分解法を用いたTN/TPの測定フローをFigure 8に示す。高温・高圧での前処理が必要なオートクレーブ法や、配管中で高温分解するフローインジェクション方式に比べ、紫外線酸化分解法は低温(100℃以下)・常圧での前処理が可能であるため、部品の消耗が少なくなり、メンテナンス頻度を低減した。

TPNA-200

従来は窒素(TONA)とりん(TOPA)の2種類の測定装置が必要であった。そこで省スペース化のためTP/TNの2成分を1台で同時に測定可能なTPNA-200を開発し、1996年に製品化した。

TPNA-300

当社では第5次総量規制に先行して、2002年にTPNA-300

の発売を開始した。従来の紫外線酸化分解法をさらに改良し、測定に使用するサンプル量を1 mLへと低減することで、試薬消費量を従来の1/10に低減した^[6]。その結果、ランニングコストの大幅低減を実現した。

TPNA-500

前機種種のTPNA-300は、その高い信頼性と環境負荷の小ささから広く市場に受け入れられていた。2013年に発売されたTPNA-500ではこの強みを維持しつつ、誤検知の少ない計量方式や試薬交換周期の延長を実現した。また、配管径の拡大による配管の詰まり防止と自動洗浄機能の追加により、前機種と比べて配管の洗浄などの保守時間を1/6以下(当社算出)に削減した^[7]。それらの結果、TPNA-500は前機種種に比べ、LCCを30%削減させることに成功した。

その他の工業用水質計

工場排水プロセスで使用されるHORIBAグループの水質計はCODA, OPSA, TPNA, 以外にも数多くあるが、ここでは代表的な製品2機種を紹介する。

工業用pH計HP-48/96シリーズ

工業用pH計HP-48/96シリーズは、環境配慮形設計として、指示変換器部のプリント基板を鉛フリーはんだ化し、pH電極ボディ部に鉛フリーのガラス材料を採用した。その結果、RoHS指令への適合を業界で初めて実現した。また、pH応答ガラス膜の組成を改良することで膜厚を従来の0.1 mmから1 mmにし、耐久性と物理的強度を向上させた。これにより、過酷なプロセスにおいても電極の交換頻度を低減することに成功した^[6]。

工業用水質計H-1シリーズ

工業用水質計H-1シリーズは、水質指標の基本項目(pH/溶存酸素/酸化還元電位/フッ化物イオン濃度/電気伝導率/電気抵抗率/MLSS/濁度/色度/遊離残留塩素/アン

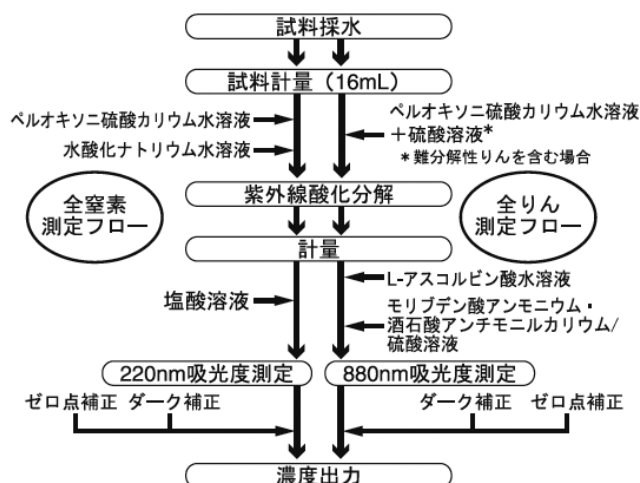


Figure 8 紫外線分解法を用いたTN/TPの測定フロー

モニタリング素)の測定に対応している。ケースには防塵防滴の保護等級IP65を満足する堅牢なアルミダイカストを採用した。電磁波ノイズ妨害影響性能はIEC規格に適合しており、有害物質に関するRoHS指令にも対応した環境配慮形設計になっている。各センサの自己診断機能を充実させ、pH変換器では標準液の自動識別機能、ワンタッチ自動校正機能、校正履歴呼び出し機能、pH制御出力機能などを実現し、利便性を向上させている^[9]。

今後の展望

さらなる顧客満足度の向上

さらなる顧客満足度向上のための安定性、メンテナンス、コストにおける今後の展望を紹介する。

①安定性

水質計は設置環境が過酷な現場であっても、安定して正しく測定できることが重要となる。水質計は製品が現場に導入されて初めて課題が明らかになることも多々ある。これはサンプル中成分などの現場特有の不特定な因子が、測定値に影響を与えるためである。当社はこれまで顧客とともに歩んできた経験を活かし、現場要因からの影響を最小限に留め、正確かつ迅速な分析が可能な水質計を提供していく。

②メンテナンス

消耗品交換やセンサー洗浄等のメンテナンスは水質計を正しく使っていただくうえで必要であるが、顧客の大きな負担になっている。そこで当社はメンテナンス負荷を低減できる次世代電極を開発中である。

③コスト

工場排水の水質計は性能、メンテナンス性はもちろんのこと、コストをいかに下げていくかも重要となっている。そこで当社は水質計単体のコストダウンはもちろんのこと、製品購入から管理、廃棄までの総費用(LCC)の削減にも引き続き取り組んでいく。

新たな顧客サポートシステム

HORIBA AQUA LINKAGE

HORIBA AQUA LINKAGE(以下、HAL)はワイヤレス通信を使用し、現場の状況をリアルタイムに共有することで、顧客が現場で抱える問題を解決に導くことを目的としたシステムである。従来はユーザーが対処できないような問題発生時には顧客販売代理店もしくは当社の技術者が現場へ赴き、対応を行ってきた。しかし、現場が遠方である場合などには対応に時間がかかる。そこで、HALを活用することで、リアルタイムで測定値をモニターし、問題発生時には適切な対処方法を顧客に提示することが可能となる。また、現場からのデータを解析することでメンテナンスを最

適な周期で通知することも可能となる。今後はHALを通して、問題発生時のソリューション提案や維持管理におけるメンテナンス周期などの最適化を行っていく。

海外展開

工場排水に対する規制が整備されていない国では、工場排水を測る習慣そのものが定着していない。そのため、まずは測ることの前に、なぜ計るのかを知ってもらう必要がある。これまで日本は様々な公害を経験し、そのたびに排水規制を強化してきた。排水規制が進んでいる日本だからこそ、日本企業は率先して諸外国に排水規制の重要性を広めてきた。例えば、HORIBAグループではミャンマーにおいて他社と共同で水質汚濁の調査と水質改善に取り組んでいる。ミャンマーでは、具体的な工場排水に対する国家基準、規制、罰則等が定まっていないため、排水処理設備が無い工場がほとんどである。例えば、民族衣装(ロンジー)の染色に欠かせない染色工場の多くは排水処理設備を有さないため、付近の河川で排水による水質汚濁が深刻化している。また排水処理設備がないことに付随して、排水処理および水質モニタリングについて知識・技術を有した技術者の不足という問題も起こっている。このような状況から、HORIBAは日立造船株式会社と共同で、日本の環境省の支援を受けて、ミャンマーにおける染色工場付近の水質汚濁調査、および染色排水浄化システムの実証試験を実施した。現在は水質汚濁の改善および排水処理の運転・維持管理の指導も行っている。

今後はますます諸外国の排水規制が強化されていくと考えられる。HORIBAはこれまで現場で培った豊富なノウハウと最先端の水質計を用い、各国が抱える課題にいち早く対応し、海外の環境保全に貢献していく。

おわりに

HORIBAグループではCOD計をはじめとして、UV計やTN/TP計などの工場排水プロセスに対応した多種多様な水質計を開発してきた。環境問題の深刻化に伴い、工場排水測定的重要性は今後も高まるものと考えられる。当社では今後もさらに使いやすく環境に配慮した水質計を開発し、地球の限りある水資源の保護に貢献していきたい。

Table 1 Readout関連記事(工場排水)

標題	著者	号	頁	発表年	
汎用水質計の変換器と検出器 α-900シリーズ	山内 進 鈴木 理一郎	4	66	1992	
工業計器へのイオン電極の応用—イオンではかる—	足利 一彦	8	40	1993	
紫外線酸化分解法を用いた全窒素、全りん測定装置	福嶋 良助 平田 秀一	10	33	1995	
自動全窒素・全りん測定装置 TPNA-200—第5次水質総量規制実施に向けて—	北野 康史 山内 進	22	66	2001	<p>紫外線酸化分解法</p> <p>低温・常温分解</p> <p>↓</p> <p>消費電力の削減 試薬の少量化 部品の長寿命化</p>
コストの基盤技術と製品展開	佐々木 一訓 鈴木 理一郎 内村 幸治	26	48	2003	
自動全窒素・全りん測定装置 TPNA-300	製品紹介	27	64	2003	
環境配慮形の工業用pH計 HP-48/96シリーズ	岩本 恵和 吉岡 伸樹	31	46	2005	 <p>伝導ケーブル キャップ(シリコンゴム製) 内部導線出口 電極ボディ 防イオントラップ内層 防ガス電極内層 防フッ素ガスボディ 深層部(多孔性セラミック) 測定素子(ボジスター) 自浄作用による 専用アダプター pH伝導部(ラフ電極)</p>
有機性汚濁物質測定装置 OPSA-120	藤井 洋 小林 剛士	31	52	2005	 <p>塵芥カバー 操作型 分析部 測定槽 測定用ボウル オーバーフロー</p>

標題	著者	号	頁	発表年	
環境に配慮した自動全窒素・全りん測定装置 TPNA-300	山内 進	31	56	2005	
工業用水質計H-1シリーズの特長	山内 進	37	88	2010	
自動全窒素・全りん測定装置 TPNA-500—試薬組成および計量方式の改良による保守負荷の低減—	石井 章夫 河野 忠司	42	125	2014	
維持管理アプリケーション「H-1Link」とクラウド活用の展望	神田 博史	43	29	2014	

参考文献

- [1] 莊村多加志, “水質汚濁防止法の解説”, pp.8-9(1991)
- [2] 矢部禎昭, “水の常時監視と測定法”, pp.11-14(1974)
- [3] 江原克信, “欠くことのできない水資源とHORIBAグループの水計測技術の歩み”, *Readout*, 堀場雅夫賞増刊号, pp.26-31(2013)
- [4] 藤井洋, 小林剛士, “有機性汚濁物質測定装置OPSA-120”, *Readout*, **31**, pp.52-55(2005)
- [5] H. Fujii, T. Kobayashi, “Organic Pollutant Monitor OPSA-150”, *Readout English Edition*, **10**, pp.52-55(2006)
- [6] 山内進, “環境に配慮した自動全窒素全りん測定装置TPNA-300”, *Readout*, **31**, pp.56-61(2005)
- [7] 石井章夫, 河野忠司, “自動全窒素・全りん測定装置TPNA-500”, *Readout*, **42**, pp.125-130(2014)
- [8] 岩本恵和, 吉岡伸樹, “環境配慮型の工業用pH計 HP-48/96シリーズ”, *Readout*, **31**, pp.46-51(2010)
- [9] 山内進, “工業用水質計H-1シリーズの特徴”, *Readout*, **37**, pp.88-95(2010)



大串 和史

Yoshifumi OGUSHI

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発本部 アプリケーション開発部
Application & Development Department
HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.

水インフラストラクチャー市場に貢献する水質計の歴史と今後の展望

The History of Water Quality Measuring Instruments to Contribute to the Water Infrastructure Market and Future Development

河野 忠司

Tadashi KAWANO

浅井 孝央

Takao ASAI

地球上で人類が活用できる水資源は水全体のうち0.01%と限られている。私たちにとって水は必要不可欠で、産業活動や一般生活の中で使用した水は排出され、自然環境の中で私たちも介在しながらリサイクルし、再使用するという循環の中にある。その中で私たちにとってなくてはならない社会インフラストラクチャーに上水処理、下水処理がある。水処理を適切に行うためには水質を正確に把握することが重要となる。ここでは水インフラストラクチャー市場におけるHORIBA製品の歴史と今後の展望について記述する。

The water resource available for human activity is limited to 0.01% of all the water on the earth. Waste water from industrial facilities or life work is treated to keep water resource in natural state or reusable state. Purification and treatment of water are the artificial recirculation of water to keep natural resources. Sewage treatment plant and purification plant are the representative of the water infrastructures. Water quality should be grasped for proper treatment. This paper describes the history of the HORIBA products and the future plans for the market of the water infrastructures.

はじめに

地球上で人類が活用できる水資源は水全体のうち0.01%と限られている。私たちにとって水は必要不可欠で、産業活動や一般生活の中で使用した水は排出され、自然環境の中で私たちも介在しながらリサイクルし、再使用するという循環の中にある。その中で私たちにとってなくてはならない社会インフラストラクチャーに上水処理、下水処理がある。

上下水処理が適切に行われることで水の循環が維持されている。適切な処理を行うためには水質を正確に把握することが重要となる。ここでは水インフラストラクチャー市場におけるHORIBAの歴史と今後の展望について記述する。

上水処理と水質計

日本においては蛇口から出てくる水をそのまま飲用として使用できるが、発展途上国においては汚れた水をそのまま使用している事も珍しくはない。不衛生な水が原因として亡くなる人は年間数百万人とされ、世界での大きな問題となっている。日本の上水処理整備については1880年代に近代水道の敷設が始まり、大戦中の停滞後、高度経済成長を期に2015年現在で97.9%となっている。

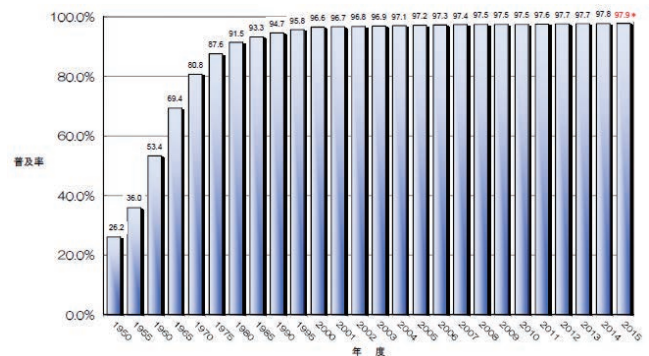


Figure 1 平成27年度水道の基本統計「水道普及率の推移」厚生労働省 Homepageより (<http://www.mhlw.go.jp/>) (2017年7月現在)

上水処理においては水道法で定められた水質基準51項目と水質管理目標設定26項目を満たした水道水の供給が必要となる。特に上水処理の効率・水質に影響があるpH、濁度、色度、残留塩素については浄水場内にて連続的に計測器で測定をしている。HORIBAは2010年に製品ラインアップを拡充し対応計測器を揃えた。

日本国内の上水処理における規制値は、各家庭へ配水される時に残留塩素0.1 mg/L以上、色度5度以下、濁度2度以下が必要となる。それらを実現する為に、一般的な上水プロセス (Figure 2) には原水管理、プロセス管理、上水管理、配

Table 1 HORIBA上水処理プロセス対応水質測定器

		取水場	浄水場			配水場	配水管
		取水	着水井	混和水沈殿水	ろ過水膜処理水配水	配水池	配水管末
pH計	HP-200	●	●	●	●	●	
残留塩素計	HR-200RT			●	●	●	
	HR-200			●	●	●	
浸漬型濁度計	HU-200TB-IM	●	●				
濁度計	HU-200TB-W	●	●	●			
濁度計(レーザ)	HU-200LT				●	●	
濁度計(微粒子カウント付)	HU-200LP				●	●	
色度計	HU-200CL				●	●	
導電率計	HU-200C				●	●	
	HU-200H	●	●				
油膜検知器	LO-300	●	●				
UV計	CW-150	● (有機物)	● (有機物)	● (塩素要求量*)			
自動水質測定装置	TW-100						●
界面計	SL-200B			●			

※条件によります

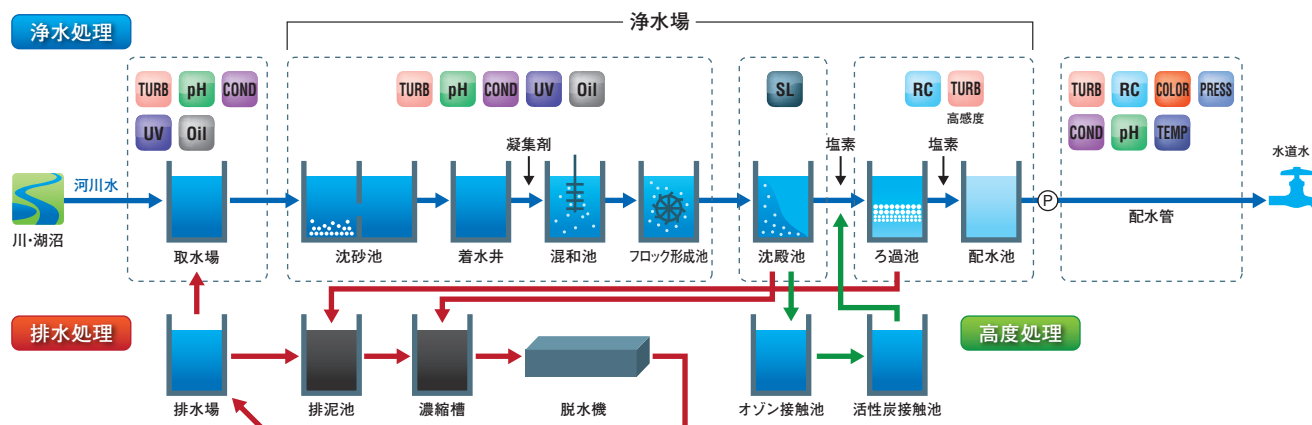


Figure 2 一般的な上水処理プロセス

水管理用途として計測器が設置されているが、計測器には「安定性」と「省メンテナンス性」が求められる。このような市場のニーズに応えるため、HORIBA独自の技術が開発され、様々な特長をもつ計測器が開発された。

上水処理の各工程で活躍する水質計について説明する。

残留塩素計 (HR-200RT)

従来、残留塩素計はサンプルの流速を利用してカソード極をビーズ洗浄する方式がとられてきたが、サンプル流速が変動すると測定値が影響を受ける弱点があった。そこでHORIBAは回転電極式を採用し、カソード極が回転しサンプルに対して相対的な流速を得る事で500 mL/min以下という少流量での測定を可能とした。また、大気開放型セル構造にする事で、メンテナンスのしやすさを確保した。回

転電極式は回転が止まると、原理上、実際の濃度より低い値を示し、塩素の過剰注入が起こる可能性がある。その為、回転が停止した場合に自動検知し、再起動を行う機能を備

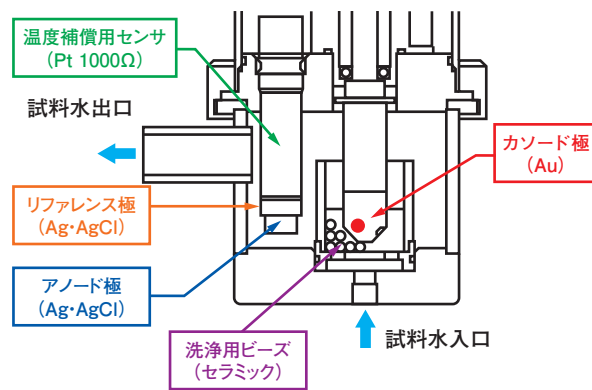


Figure 3 残留塩素計センサ構造図

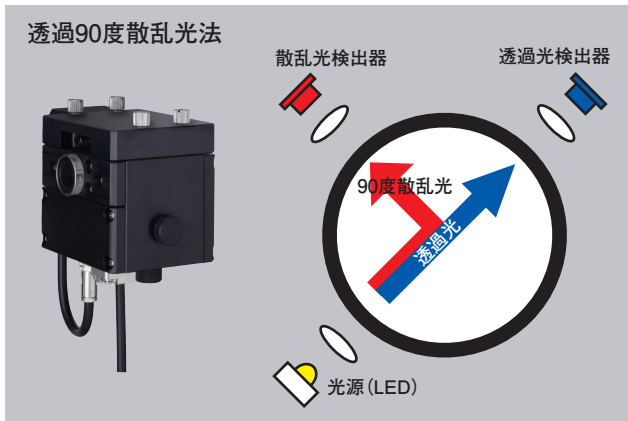


Figure 4 濁度計 測定原理

え、現場の異常発生へと対応ができる点を特長としている。

濁度計(HU-200TBシリーズ)

光源は長寿命のLEDを使用し、低濁度を低ドリフトで測定できる透過90度散乱方式を採用した(Figure 4)。また、幅の広い測定レンジに対応できる様に3種類(原水用、処理水用、膜ろ過用)の同じ構造を持った濁度セルを用意した。それぞれ同じ電動式ワイパーを装着する事で、ノーメンテナンスで長期間の安定測定を可能にしている。また、メンテナンス用の部品と方法の共通化ができ、測定原理を統一する事で、測定値のトレンド安定化を図る事ができる。

色度計(HU-200CL)

光源にはワンチップで390 nmと660 nmを発光する二波長LEDを採用し、装置の小型化を実現した。センサの構造には100 mm長の円筒ガラス管を採用した事で、ワイドレンジで測定ができる様になり、内部には自動洗浄用ワイパーを搭載した事で長期の安定化を実現した(Figure 5)。季節変動によるセル内結露についても乾燥剤の二重化にて対応し、セル全面に透明窓を採用する事で、目視で汚れ状態を確認する事ができる様にしている。また、透明窓を取り外し、ワイパー交換や内部を隅々まで清掃する事ができる構造を採用したことによりメンテナンス性に優れた製品となった。

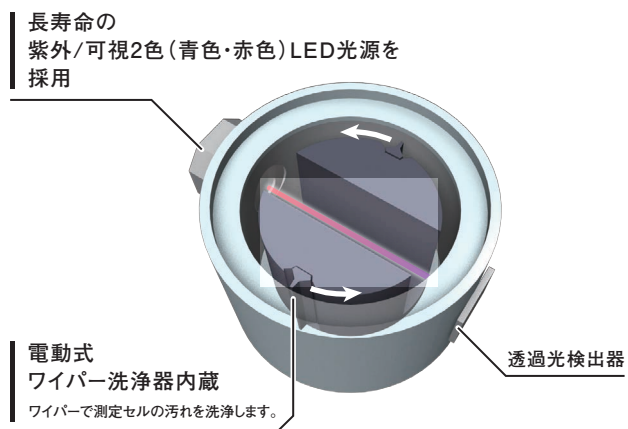


Figure 5 色度計の構造



Figure 6 多項目水質計TW-100のセル

多項目水質計(TW-100)

各家庭の蛇口手前である給水管末で残留塩素、濁度、色度、水圧、pH、導電率、水温を一体型計測器で管理し、省スペースでありながら、高いメンテナンス性を確保するという非常に難易度の高い製品であった(Figure 6)。構造としては一つのセルフロックに各種センサを取り付け、自動洗浄機能や、装置の稼働時間積算機能等を盛り込み、メンテナンス・運用がより簡単になるように工夫した。また、有事の為の異常水採水機能を備え、顧客のニーズに合致した優れた製品として市場へと受け入れられてきた。

今後の上水処理における計測器

これまでの計測器は「安定的に水処理を進める」「水道水質の管理用途」に使用されていたが、今後は「多様化した原水水質への対応」が必要となってくると考えている。近年、産業排水処理の発展に伴い、閉鎖性海域の水質は改善傾向にあるが、湖沼においては有機物の増加傾向が見られる地域もある。膜処理等の活用により上水処理設備の高度化が進み、効率的な処理が進められているが、処理時間の増加と共にろ過性能の低下が見られたり、気候変動などによる原水水質の変化に対応すべく、薬液注入率のより繊細な制御が必要になったりしている。これらのニーズに応えるべく、原水水質用計測器のラインアップ拡充を行っていく必要がある。その1つとして蛍光分光分析計Aqualog(Figure 7)を活用し、水中有機物の挙動分析を行い、水処理制御に活用する研究が進んでいる。



Figure 7 水中溶存有機物蛍光測定装置Aqualog

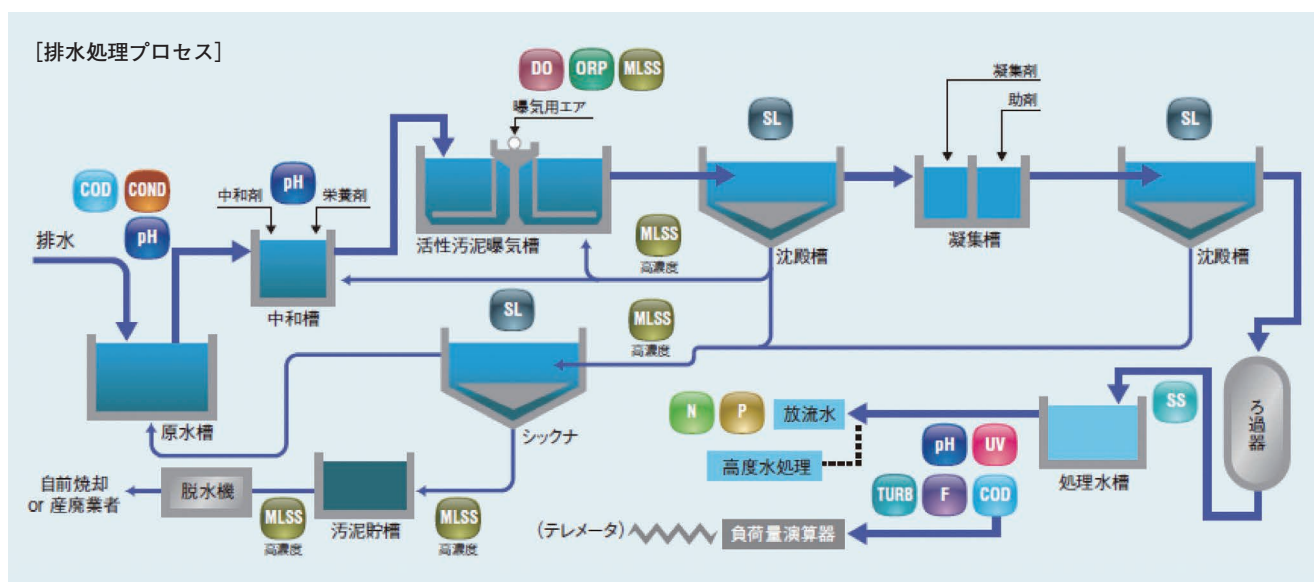


Figure 8 排水処理プロセス

下水処理における水質計器

高度経済成長と共に都市部における工場排水の水質汚染が著しく増大したことにより、河川や海洋汚染による公害が社会問題となった。これに伴い、昭和45年に下水道法が改訂され水質汚濁防止が制定された。これにより、工場や下水処理場は河川や湖沼に排水する際は、水質汚濁防止法で定められた数値を満たした状態で河川への放流が必要となる。下水処理は一般的に活性汚泥処理法が採用されており、適正な処理を行うために曝気槽の水質監視は特に重要となる (Figure 8)。特に、pH、酸化還元電位(ORP)、溶存酸素(DO)、懸濁物質(MLSS)は排水処理能力を決める重要な項目であり、下水処理施設において連続的に計測器で測定をしている。これらのニーズに応えるべく、HORIBAは下水排水処理向けの水質計を製品化してきた。水質計には「長期的に安定した測定」、「省メンテナンス性」が求められる。HORIBAは古くから下水処理向けの水質計を開発してきた経験から、センサの形状や洗浄器との組み合わせにより汚れの付着を最小限に抑え、省メンテナンス性を実現し他社との差別化を図ってきた。

pH計

HORIBAは創業以来、pH電極の開発を行い技術的な進歩を遂げてきた。1970年代に開発されたEDセンサー (Figure 9)は工業用pH計K-7シリーズに搭載された複合型pH電極である。それ以前の工業用pH計は、一人でメンテナンスすることが大変なほど重厚な金属製の電極保持部を有し、またその部分にpHガラス電極、比較電極と温度補償電極からなるガラス製個別電極3本が装着されていた。一方、K-7シリーズはプラスチックを多用して軽量化された電極保持部を有し、またその部分にカートリッジ式pHガラ



Figure 9 工業用pH計 K-7シリーズとEDセンサー (ED-1111)

ス電極、フッ素樹脂製比較電極部と液絡部、そして一部材にチタンを使用したコネクター脱着式複合型pH電極であるEDセンサーが装着されていた。EDセンサーはほぼ同形状のまま、現在でも販売されていることから、当時いかに先進的なものであったかが分かる。

その後、1990年代にTou pH(タフ)電極が開発され、現在も生産され続けているpH電極であり、pH計を扱うユーザが抱えてきたpH電極は割れるという常識を覆した。これは肉厚管状のpH応答ガラスを搭載したpH電極であり、30 cm程度の高さから大理石の上にpH電極を落としても割れず、またビーカの底にpH応答ガラス部を誤って衝突させてもビーカが割れる程の強度を有する。

2010年に発売された工業用pH計H-1シリーズのpH電極



Figure 10 pH電極TouPH(タフ)(一体型複合電極 6108-50B)

(Figure 10)では、銀イオントラップ剤を改良し、銀イオントラップ効果は維持しつつ抵抗を下げることに成功した。この効果によってノイズ等が発生しやすい現場でも、より安定した測定が可能となった。また、環境負荷低減の観点から鉛フリーガラスを採用した。鉛フリーガラスを用いることにより加工性が悪くなり、特に耐久性の低下を引き起こす可能性があったが、科学分析等の結果による定量的な加工条件の設定により、市場要求を満たす耐久性を確保した。また、従来pH応答ガラスに用いられてこなかった希土類元素を用い、ガラス組成を制御することによって、酸、アルカリ、油に対する耐久性を向上させた。

溶存酸素計(DO計)

従来の溶存酸素計は隔膜式が一般的であったが、隔膜が25μmのFEP膜であることから、破れることがあり、また原理的に流速影響を受けるなどの弱点があった。そこで2010年のラインアップ拡充に伴い、従来の隔膜方式に加え光学式DO計をラインアップした。光学式DO計では、隔膜の代わりに溶存酸素に反応する酸素検知膜がある。ここに励起光

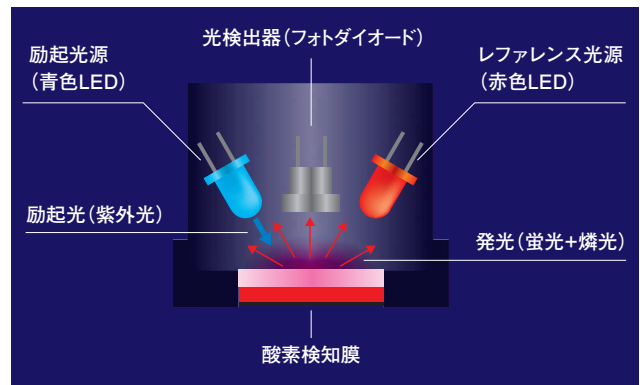


Figure 11 溶存酸素計原理図

(nm)を照射すると、溶存酸素量分だけ消光反応が起こる。この原理を利用して溶存酸素量を測定している。酸素検知膜は従来の隔膜よりも強靱であり破れる心配がなく、測定原理上、流速影響も受けない。検知膜の寿命も約2年間の使用が可能である。超音波洗浄器と組み合わせることで長期的に安定した測定が可能であり、メンテナンス頻度を大きく低減することができる。

水質計の洗浄器

水質計を長期間に渡り安定的に使用するためには、センサのメンテナンスが必要不可欠である。特に、センサの応答部に汚れが付着すると正確な測定ができなくなることから、定期的に洗浄や校正を行う必要がある。これはユーザーにとっては大きな負担であることから、HORIBAでは汚れの性状に合わせた洗浄器をラインアップしてきた。(Table 2)

特に超音波洗浄器は、2010年のリニューアル時に改良を加え、従来の超音波洗浄器の弱点であった定在波による電極の破損を防ぐためにバースト発振方式を採用した。これに

Table 2 HORIBAセンサ洗浄機ラインアップ

汚れの種類		洗浄器の種類		超音波	ジェット	ブラシ	ブラシ	薬液	薬液ブラシ
		UCH-1X1 UCF-3X1	(水, エア-) JCH-1x1 JCF-3X1	BCH-1X1	ジェット BCH-1X1J	CCH-1X1	CBCH-1X1		
		新バースト 発振方式による 洗浄効果改良	タイマユニット 改良	ブラシ 形状改良	ブラシと ジェットの 複合型	小型化 機能改良	小型化 機能改良		
スライム	食品, 紙, パルプ	△	○	○	○	△	△		
微生物	藻類, バクテリア(活性汚泥)のろ	○	○	○	△	△	△		
油性	タール, 重油	×	×	×	△	△	△		
	軽油	○	△	△	△	○	○		
	脂肪酸, アミン	×	△	△	△	○	○		
懸濁物	土砂	○	△	×	×	△	△		
	金属粉末	△	△	×	×	△	△		
	粘土, 石灰質	△	△	×	×	△	△		
スケール	凝集沈殿物 中和処理装置(CaCO ₃ など)	△	△	△	△	○	○		

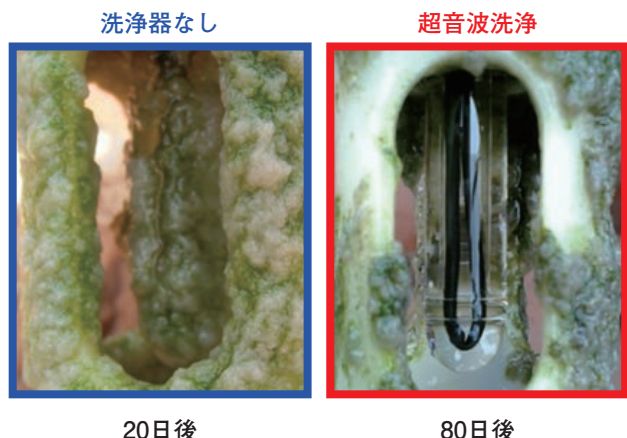


Figure 12 pH電極超音波洗浄の効果

より、より高い強度での洗浄が可能となり、洗浄能力が大きく向上したことで、ユーザの洗浄周期が延長され水質計に費やしていた工数が削減された。

ある現場での事例を挙げる。凝集沈殿反応槽に設置されたpH電極が約20日間でSiO₂系の激しいコーティングが電極全体を覆い正常な測定ができなくなった。そこで超音波洗浄器を設置したところ、電極の応答部に汚れが付着することなく、正常な測定が維持されることがわかった。(Figure 12)これにより、従来は電極の洗浄や校正などに1か月間で約700分を費やしていたが、超音波洗浄器設置後は約80分(90%DOWN)に短縮された。汚れの性状に合わせて適切な洗浄器を選定することで、ユーザの負担が大きく軽減され、HORIBAの経験が生きた事例である。

下水処理の省エネルギー化に貢献する水質計

下水処理には多くのエネルギーが消費されている。特に生物反応槽では曝気処理のために必要な送風機が多くのエネルギーを必要としており、その結果として温室効果ガスが排出される。排水処理の品質低下を起こさず、消費エネルギーを削減することは下水処理の重要な課題の1つである。反応槽では水中の有機物を微生物によって分解除去しており、生物反応を活性化するために送風機から空気(酸素)を供給する。送風機からの風量が負荷量よりも過大であれば効率が悪く、逆に過小であれば処理能力の低下を招く。処理状況と溶存酸素濃度には連動性があることから、溶存酸素濃度による送風量制御が行われているが、放流水質を保つために溶存酸素濃度の目標値を高く保たざるを得ないため、改善の余地があると考えられている。近年、様々な企業、自治体で研究、実用化されているのがアンモニア態窒素濃度を指標とした制御である。反応槽がアンモニア態窒素の分解除去を目的としていることから、直接的な指標で反応槽の状態を測定し送風量制御を行う方が効率がよく、省エネルギー化が期待できると言われている。このような

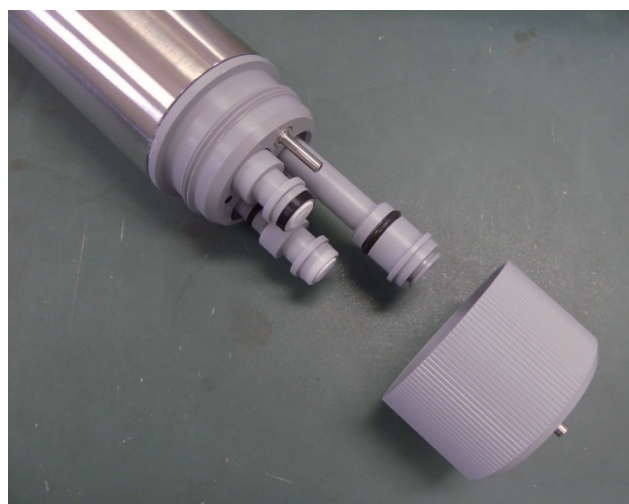


Figure 13 反応槽向けアンモニア態窒素濃度計HC-200NH(センサ部)

ニーズに応えるために、HORIBAでは反応槽向けアンモニア態窒素濃度計HC-200NHを2016年に開発した。(Figure 13)

連続測定が可能であり、試薬を必要としないイオン電極法を採用しており、センサにはアンモニウムイオンチップ、カリウムイオンチップ、比較チップを取り付ける。アンモニウムイオンチップは特性上、カリウムイオンにも応答するため、カリウムイオンチップを用いて補正を行う。それぞれのチップは交換式となっており、個別のチップが劣化しても、全体を交換するのではなく、個別交換が可能なのでランニングコストを抑えることができる。またセンサキャップを閉めるだけで3つのチップを一度に専用工具を用いることなく取り付けることが可能であり、チップ交換に必要な手間を短縮できる。

従来のイオン電極法は電極寿命が短い、指示変動が大きいなど連続測定用途として使用するには課題があった。本製品の開発過程にて、主たる原因がイオン電極内部液の希釈影響によるものであり、内部液の浸透圧を調整することで安定した測定が可能であることを見出した(特許登録済み)。

水質計の未来

水循環を維持し、限られた水資源を再利用していくために、水処理施設の役割は重要であるが、一方で処理施設の老朽化や人員不足、作業員の経験不足は深刻な問題であり解決しなければならない課題である。その中で、水質計に求められる機能もより高度化していくものと思われ、HORIBAはそのニーズに応えていく必要がある。

水質計にとって一番の課題は電極の校正と定期的な洗浄である。測定原理上、試料水と電極応答部が直接接触する必要があり、そのために電極応答部が汚れ劣化する。そのため

にユーザにて保守作業を実施してもらっているが、これが大きな負担となっている。例えば、画像解析を用いた非接触での測定や劣化しない電極の開発、汚れを自己診断し自動で洗浄と校正を実施できる装置の開発などが必要と考える。これにより、メンテナンス工数や費用が削減され人員不足に貢献することができる。

また、測定結果をユーザに伝えるだけではなく、機器の状態や水処理の状態を伝えることも必要であろう。ユーザの真のニーズは水質を知ることではなく、水処理を適切に行うことである。従来は先人の知恵や経験で水質変動に対して適切な処理を行えるように調整してきたが、次の世代に経験や知恵が引き継がれず、流入水の水質変動に対して適切な処理を行うことができなくなっている。HORIBAの水質計を通して、水処理が正常な状態に維持され、流入水の水質変動に対しても適切なアドバイスを提供することが必要と考える。これにより、現場での経験不足を補う事ができ、蓄積されるHORIBAならではのノウハウを適切な水処理に役立てることができる。

今後もユーザのニーズに対して真摯に向き合い、解決していきたい。真のニーズを把握し、ユーザの想像を超える提案をしていくことが我々の使命である。

Table 3 Readout関連記事(半導体薬液)

標題	著者	号 頁	発表年	
汎用水質計の変換器と検出器 α-900シリーズ	山内 進 鈴木 理一郎	4 66	1992	
活性汚泥槽用溶存酸素計(WAXA-100)―溶存酸素ではかる―	秋山 重之 松本 博夫	8 47	1993	
自動水質測定装置 TW-100と遠方監視システムによる水道水の連続監視	小椋 克昭 山口 真矢 塚田 徳昭	31 36	2005	
回転式残留塩素計 HR-200RT RA-30	田中 耕平 入江 和大	41 67	2013	
アンモニア態窒素計 HC-200NH	石井 章夫 伊東 裕一 村上 裕昭	43 33	2014	
3次元蛍光分析法とPARAFAC解析法を用いたプロセス水中有機物の挙動分析	川口 佳彦 小島 礼慈	43 38	2014	
浄水場における色度の測定と色度計の特長 HU-200CL CI-20	木崎 寛子	46 72	2016	



河野 忠司

Tadashi KAWANO

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発本部 新製品開発部 マネジャー
Manager
Product Development Department
HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.



浅井 孝央

Takao ASAI

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
営業本部 Process & Environmental 営業部
Process & Environmental Sales Department
HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.

製薬・食品プロセスにおける用水の計測技術と製品の展開

Measurement Technology and Product Development for Pharmaceutical Water in Manufacturing Processes of the Pharmaceutical and Food Industry

田中 敦志

Atsushi TANAKA

中井 陽子

Yoko NAKAI

森田 敏夫

Toshio MORITA

田中 耕平

Kohei TANAKA

製薬用水は人体に直接投与されるものであるため、各国のレギュレーションに応じて様々な方法で規制されてきた。近年、世界的に製薬・食品プロセスにおける品質管理が非常に重要視されるようになり、グローバル化の流れを受けて、製薬用水の各国基準に関する国際調和や計測項目の見直しの動きが広がっている。本稿ではこのような動きに対して、製薬・食品プロセスにおける計測技術の動向及びHORIBA製品の紹介を行う。

In recent years, quality control in the pharmaceutical and food processes has become very important globally. Pharmaceutical water is directly administered to the human body, and its regulation method varied according to the regulation of each country. However, along with recent trends in globalization, international harmonization on standards of each country and movement to revise measurement items in pharmaceutical water are expanding. In this paper, we will introduce trends of measurement technology in pharmaceutical and food processes and HORIBA products against such movements

はじめに

製薬・食品プロセスの品質管理は、安定した製品提供のために極めて重要な要素である。特に製薬用水は人体に直接投与されるものであり、「ノーパーティクル」「パイロジェンフリー」の要求に応じて、各種洗浄・滅菌を含めた水の高度浄化処理が採用されている。製薬用水においては、人体に直接投与されるものであることから、各国のレギュレーションに応じて様々な方法で規制されてきた。しかし、グローバル化の流れを受けて、製薬用水の基準を定

義した米国薬局方(United States Pharmacopeia: 以下USPと略す)^[1]、欧州薬局方^[2](European Pharmacopoeia: 以下EPと略す)、日本薬局方^[3](Japanese Pharmacopoeia: 以下JPと略す)の内容統一化、規制方法における国際調和の動きが広がっている。それに伴い、水の清浄度・安全度を計測する指標として電気伝導率(以下導電率と略す)や全有機炭素(Total Organic Carbon: 以下TOCと略す)、生菌数をはじめとして様々な計器が実プロセスに設置され、リアルタイムモニタリングによる水質管理を実施している。そのため計器には高感度かつ安定した計測結果が要求

Table 1 日米欧三極薬局方におけるバルク注射用水の規格値(2016年6月現在)

	日本 JP17	米国 USP39	欧州 Ph.Eur.9.2
名称	注射用水	Water for injection Pure Stream	Water for Injection in bulk
製造方法	蒸留法または超濾過法	蒸留法または蒸留法と同等以上の方法	蒸留法
TOC	≤0.50 mg/L	≤0.50 mg/L	≤0.50 mg/L
導電率	≤2.1 μS/cm (25°C) (オフラインによる測定)	Stage1: ≤1.3 μS/cm (25°C) ^{*1} Stage2: ≤2.1 μS/cm Stage3: ≤pHとの関係確認	Stage1: ≤1.3 μS/cm (25°C) ^{*1} Stage2: ≤2.1 μS/cm Stage3: ≤pHとの関係確認
エンドトキシン	<0.25 EU/mL	<0.25 EU/mL	<0.25 IU/mL
微生物モニタリング(処置基準値)	(≤10 cfu/100 mL) ^{**2}	(≤10 cfu/10 0mL) ^{**2}	≤10 cfu/100 mL
硝酸態窒素	—	—	≤0.2 ppm
アルミニウム	—	—	≤10 ppb ^{**3}

※1: USP, Ph.Eur.の導電率Stage1については、温度範囲ごとに限度値が設定されている。また、オンラインでの測定を原則としている。

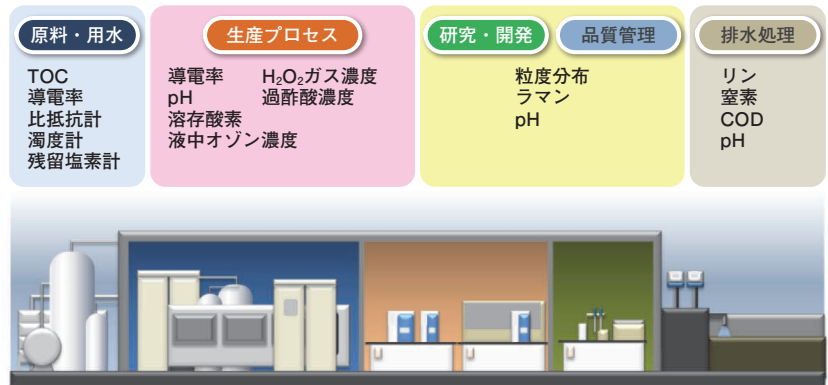
※2: 各条、モノグラフでは規定されていないが、参考情報で要件の記載がなされている。

※3: Ph.Eur.において、透析用途の注射用水についてはアルミニウム(≤10 ppb)に関する規格値が別途設定されている。

される。

また医薬品の製造工程の品質管理の基準として、GMP（適正製造基準 Good Manufacturing Practice：以下GMPと略す）方式が採用されている。GMPは優れた品質の医薬品を製造するために必要な、製造設備及び製造管理あるいは品質管理に関して、製造者が守るべき要件を定めたものである。また、飲料を始めとする食品用水においては、1995年に食品衛生法が改正され、HACCP（Hazard Analysis Critical Control Point：以下HACCPと略す）方式に基づいた食品衛生管理手法が取り入れられている。HACCPは食品の原材料生産から、加工・流通・販売・消費に至るまでのすべての過程について危害分析（Hazard Analysis：以下HAと略す）を行い、危害を防止する重要管理点（Critical Control Point：以下CCPと略す）を定め、CCPの管理基準（Critical Limit：以下CLと略す）を一定頻度で継続監視する事により、危害の発生を未然に防ぐものである^[4]。

HORIBAはGMPやHACCPに対応する製品としてpHや導電率をはじめとする多数の計測器を提案してきた。例えばオンラインリアルタイムプロセス管理が日常的に求められる製薬・食品プロセスにおいては特にその傾向が顕著である。以下では製薬・食品プロセスにおけるこのような要求に対して、計測技術のニーズ動向や使用されている製品の紹介を行う。



※TOC：全有機炭素，H₂O₂：過酸化水素，COD：化学的酸素要求量

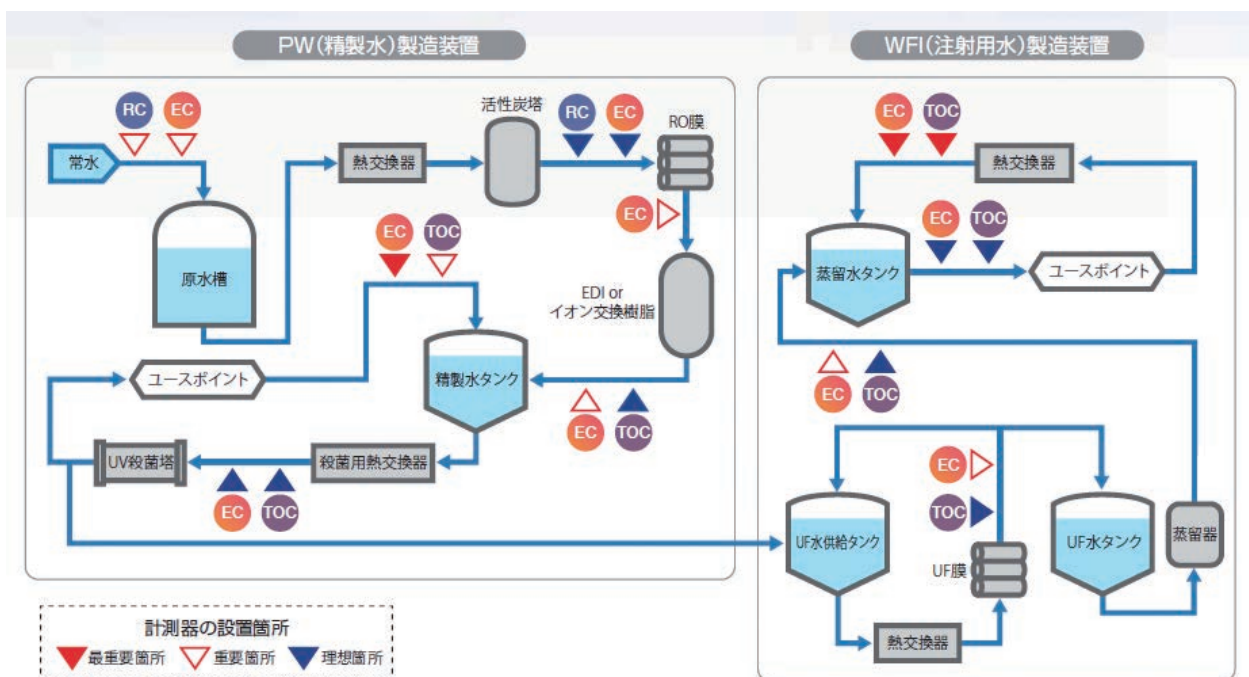
Figure 1 製薬プロセス例

製薬プロセスへの展開

製薬プロセスにおいては、様々な形で水が使用される。原薬の原料、注射剤や点滴に用いる輸液、また製造装置等の洗浄用水など使われ方は幅広く、求められる清浄度も工程によって様々である。その中でHORIBAは、「生産プロセスでは高品質・高効率な生産をサポートするためのオンライン計測」、「研究開発・品質管理部門ではラボ評価」、「使用済みの水を安心して排出するまでのモニタリング用途」として水精製工程における品質監視に、文字通り上流から下流まで計測技術を提供している。

プロセス用水製造に使用されるHORIBA技術

製薬用水における製造システム（Figure 2）は、前処理・脱イオン・無菌化の3種類の工程に分類され、工程ごとに計測器に求められる機能は異なる。



※RC：残留塩素，EC：導電率，TOC：全有機炭素

Figure 2 製薬用水製造システム例

前処理工程においては、「季節変動などで変わる原水の水質変動抑制のための計測」や「後段階の製造装置の機器トラブル防止のための監視目的の計測」が重視されている。また、脱イオン・無菌化工程では「製造した用水の純度を担保するための計測」が重視される。

製品の原料、用水となる水を製造する設備において、用水の確実な適否判定には、適切なバリデーション（製造所の構造設備並びに手順、工程その他の製造管理及び品質管理の方法が、期待される結果を与えることを立証し、これを成文化すること）と、恒常的・日常的な水質管理が重要である。

①前処理工程における製品使用例

残留塩素計

製薬用水では、雑菌繁殖を抑制するため、遊離塩素やオゾン、あるいは紫外線による殺菌が一般的である。また、原水においては、遊離塩素が適切な量を添加され、結果残留塩素(Residual Chlorine : RC)としてどの程度残留しているかの確認を行うために、残留塩素計が用いられる。

HORIBAでは原理として3電極ポーラログラフ式を採用し、水流を用いて極を洗浄する残留塩素計や、回転電極式ビーズ洗浄によるドリフトのない安定測定を実現した残留塩素計HR-200シリーズをラインナップしている。

②脱イオン・無菌化工程における製品使用例

製薬用水の品質を恒常的に確保するためには、日常的な水質管理が重要である。日常的な管理項目として、導電率及びTOCによる品質管理が有用とされている。これは製薬用水が、季節変動や装置の稼働状況により随時変化しているためである。オフライン測定のみで管理していた場合、これらの指示変動を把握する事が困難であり、品質管理上問題となる可能性がある。ゆえに製薬用水製造システムのプロセス制御に、オンライン測定可能な導電率・TOCでの管理を実施することが、恒常的・日常的な品質管理及び要求を満たした品質の水が連続的に製造されていることの証明となる。



Figure 3 残留塩素計HRシリーズ

製薬用水の製造設備を分解せずに洗浄・滅菌する方法として、定置洗浄(Cleaning in Place : 以下CIPと略す)と蒸気滅菌(Sterilizing in place : 以下SIPと略す)がある。CIPは配管に熱水、酸やアルカリ等の薬品を直接流して自動洗浄する洗浄方法、SIPは配管に高温の蒸気を一定時間流すことで滅菌する滅菌方法である。

CIP、SIPともに製薬プロセス配管内の衛生管理方法として非常に重要な手法である。またUSP、EPにおいては導電率及びTOCを用水の適否判定項目としており、またJPにおいても理化学的モニタリングの指標として導電率及びTOCが指定されている。

導電率計

脱イオン工程において導電率(Electric Conductivity : EC)を指標として用いる理由は、用水中に存在する無機塩類の総量を計測するためである。この値は、水の純度管理の指標となり、Table 1の条件を満たしていることが求め



Figure 4 導電率計HEシリーズ



Figure 5 フロースルー型導電率計FS-01シリーズ

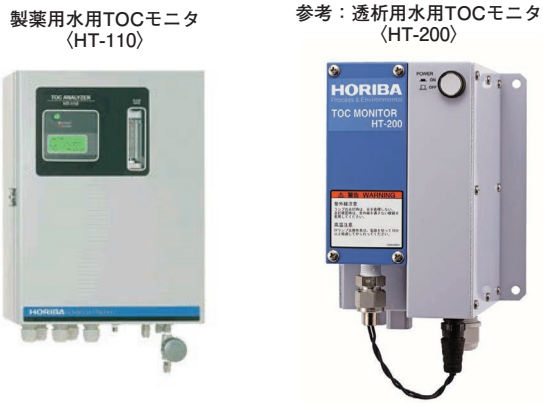


Figure 6 全有機炭素モニタTOC計 HTシリーズ

られる。そして、HORIBAではオンライン導電率計として、変換器HEシリーズとセンサとしてFS-01シリーズをラインナップしている。

測定範囲として0~2000 μS/cmまでの広範囲を1本のセンサで計測可能である。さらに、2,000 μS/cmレンジを選択すれば、超高純度の水質測定にも対応できる。また、接液材質としてSUS316Lを採用し、高度な表面処理(電解研磨)を施している。さらに、140℃の蒸気滅菌にも耐える高耐久性を実現した。そして、最大の特長として、一般的な挿入型センサとは異なり、センサ構造を配管と同一形状としたことで、より高度なコンタミフリーを達成している。

本製品は、後述する滅菌分野や食品プロセスにおける使用にも適しており、高度な衛生管理工程におけるサニタリー性の要求を十分満足している。

TOC計

有機物を構成する炭素の量、すなわちTOC(Total Organic Carbon：全有機炭素)が、製薬用水の水質を管理する指標として広く採用されている。TOCが残留すると、製薬用水中に細菌を発生させる要因になり得る。TOCをモニタリングすることにより、導電率計や比抵抗計で検知できない有機物の総量を高精度で計測することができ、導電率同様に高純度な水質管理にとって重要な指標となる。

HORIBAでは連続紫外線酸化導電率差分法を用いたオンラインTOC計HTシリーズをランナップしている。このモニタは試薬不要であり、低ランニングコストでリアルタイムでのTOC計測が可能である。本製品も接液部材質としてSUS316Lを採用し、耐熱性の確保及びコンタミフリーを実現している。

滅菌・殺菌分野への応用

製薬や食品製造・パッケージのプロセスにおいて、滅菌・殺菌工程は製品の品質・安全性を担保する上で重要な技術である。「滅菌」とは原材料や空間、容器などに存在する微

Table 2 一般的な滅菌方法

ガス	過酸化水素ガス, エチレンオキシドガス, オゾン
薬品	過酢酸, 次塩素酸ナトリウム
電磁波	ガンマ線, 紫外線,
熱処理	高温蒸気, 煮沸

生物を完全に除去、殺滅することであり、「殺菌」とは、文字通り微生物を殺すことである(滅菌の方が衛生上で高度な管理となる)。そして、熱エネルギーや、酸化還元反応などの化学エネルギー、紫外光やガンマ線といった電磁エネルギーなど様々なエネルギーを利用して微生物の細胞を破壊し滅菌や殺菌が行われている。本章では代表的な滅菌・殺菌方法と、そこに応用されるHORIBA製品の紹介を行う。

過酸化水素ガス発生装置及びガス濃度計

過酸化水素ガスは酸化力が高く、分解すると無害な水と酸素となる安全性に優れた滅菌方法の1つである。主に製造現場や無菌室などの空間滅菌に使用される。HORIBAでは過酸化水素ガスの発生からモニタリングまでのソリューションを各種ラインナップしている。

過酸化水素ガス発生装置としては、半導体分野で培った高精度のガス制御技術を応用したLEシリーズがある。これは最大100 g/minという大容量でのガス発生が可能であり、室内など広い空間での滅菌に適していると考えられる。また過酸化水素ガス濃度計としては、NDIR方式を用いた配管へ直接取り付け可能なIR-400シリーズがある。



Figure 7 過酸化水素ガス発生装置LEシリーズ



Figure 8 NDIR方式過酸化水素ガス濃度計IR-400シリーズ

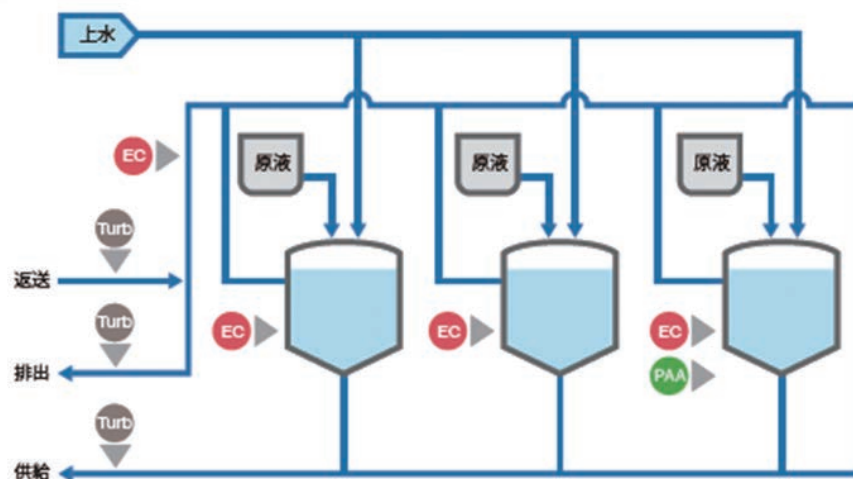


Figure 9 食品プロセスシステム例 ※EC：導電率, PAA:過酢酸, Turb：濁度

食品プロセスへの展開

食品プロセスにおける導電率計の採用実績は、従来CIP装置の薬品濃度管理の用途が主であったが、近年は生産工程管理や品質管理用途でのpHや導電率の計測需要も増加している。

乳酸菌業界への応用

健康やヘルスケアの意識が高まり、発酵食品が見直されている。発酵食品には乳酸菌が多く含まれており、代表的な食品にヨーグルトがある。乳業メーカー各社は独自の乳酸菌が含まれたヨーグルトを販売しており、様々な種類のヨーグルトが市場を賑わしている。乳業メーカーは乳酸菌のライブラリーを自社で持っており、最適な効果の得られる乳酸菌を培養してヨーグルトを製造している。発酵食品の製造過程で欠かせない管理指標にpHがある。

一般に発酵工程では乳酸菌や酵母の働きによりpHが中性付近から酸性に変化する。乳酸菌は有機化合物を消費し、その代謝として乳酸を産出するが、乳酸が産出されることでpHが酸性側に変化し、他の雑菌類が繁殖しにくい環境を有する食品となる。そのためにpHを計測する事は、製品の生産効率向上や品質確保のために重要な指標となっている。

飲料水業界への応用

①ビール業界における製品使用例

発酵を利用した食品は数多くあり、醤油や味噌では麹を、納豆は納豆菌を、パンは酵母を利用しており、ビールも酵母の発酵を利用した食品である。ビールは酵母の働きにより麦汁に含まれる糖分をアルコールと炭酸ガスに分解することで製造される。ビールの製造工程でも様々な計測器が使用されており、発酵工程でのpH計や炭酸ガスの管理に溶

存二酸化炭素計や溶存酸素計を使用する。また、ビールの製造プロセスでは導電率計を多く使用する事で、各製造工程の管理を行っている。

導電率計

製薬や食品製造ラインでの定期メンテナンスの場合、前述のように計測機器も含めたラインの滅菌・殺菌が実施される。

このような製造装置の配管に取り付ける導電率計としては、変換器にHEシリーズ、センサにはサンタリー式導電率計FS-01シリーズやFES-310シリーズとの組み合わせが適している。これらは140℃の高温蒸気滅菌にも対応している。またセンサの内径を、FS-01シリーズでは15A、1.0S~2.5Sヘルール、FES-310シリーズでは、1.5S~4.5Sヘルールと多彩なサイズをラインナップしている。これらセンサの内部構造は、突起物のないフロースルー型になっており、一般的な挿入タイプの電極と比較して洗浄性や衛生面において大きく優れる特長を有している。さらに、この構造によって流体の流れを阻害することが少ないため、サンプルの凝集や滞留による物性の変化の懸念もなく、配管内での攪拌による酸化で品質が低下するサンプル(ビールなど)にも適している。導電率は応答速度が速く、配管内のサンプルの切り替わりにおいて迅速な管理が可能となる為、生産プロセスにおいては、工程管理の最適化にも貢献する。(前述 Figure 5フロースルー型導電率計FS-01シリーズ参照のこと)

②飲料水工程における製品使用例

飲料水業界においても厳しい水質管理が実施されている。ここでは飲料水プロセスの配管洗浄で実施される、過酢酸洗浄に対応した製品を紹介する。



Figure 10 過酢酸計PM-960/PM-100

過酢酸計

過酢酸(Peracetic acid : PAA)は酢酸、過酸化水素および水の平衡混合物であり^[5]、化学式では CH_3COOOH とあらわされる。分解後は酢酸と過酸化水素に分解し、かつ過酸化水素は水と酸素に分解するため、殺菌用薬液として塩素系薬剤のように有害物質が残留しない利点がある。HORIBAではこの過酢酸の濃度計測として隔膜式電気化学法を用いた過酢酸計PMシリーズをラインナップしている。このモニタは試薬不要のためランニングコストも低く抑えられ、100-4000 ppmの過酢酸濃度をリアルタイムで計測する事ができる。また、隔膜内の内部液には中性塩を使用しており、万一サンプルに漏れ出てもプロセスに影響がない安心設計となっている。

その他プロセスへの展開

低分子医薬品業界に使用される

HORIBA水計測技術

医薬品は化学合成された低分子医薬品とバイオ医薬品という大きなカテゴリーに分けることができる。低分子医薬品の製造工程では注射用水を医薬品の材料として使用し、洗浄時にも精製水や注射用水を多量に使用する。前述の通り精製水や注射用水の管理には導電率計やTOC計が使用されている。(前述 プロセス用水製造に使用されるHORIBA技術の製品説明部分を参照のこと)

バイオ医薬品業界

バイオ医薬品の有効成分は成長ホルモンや抗体など生物由来の物質で、細胞や細菌、酵母から産出される。バイオ医薬品の製造プロセスは低分子医薬品とは大きく異なり、水の使用量は少ない。しかし成分原価は非常に高価であり、微量測定や無菌環境下での測定など、特有の計測アプリケーションを要求される。またpH計測は、培養工程では、各細胞に合わせた環境や酸・アルカリの供給、 CO_2 濃度などの管理、抽出工程においては、カラム内の平衡状態管理で非常に重要となる。



Figure 11 微量サンプリングpH計 UP-100

微量サンプリングpH計 UP-100

医薬品の製造時には最終製品のpH計測は重要な工程であるが、医薬品のなかには高価な医薬品も多い。pHを計測する場合、計測原理上、系内に内部液である塩化カリウム(KCl)が流出するのは避けられない。そのため、高価な薬品の場合でも一定量をサンプリングし、計測後廃棄せざるをえず、微量サンプリング式の測定技術が計器に要求される。

微小サンプリングpH計 UP-100は内部にポンプを内蔵しており、サンプルを吸引し計測後廃棄する。1回の計測におけるサンプル使用量は0.5 mLと極めて微量であるため、廃棄量の削減に貢献可能である。また、UP-100は自動的に校正する機能も備えており、pHの計測にかかる人件費の削減にも効果を発揮する。

ISFET型 pHセンサ

バイオ医薬品の製造工程では細胞や細菌を培養して医薬品を製造するが、培養時に雑菌類の混入を防ぐために、あらかじめ γ 線で滅菌されたプラスチック製の容器を使用して培養を行う。培養後は容器を廃棄し、次の培養時には新しい容器を使用する。このように工程ごとに使い捨てることをシングルユースと呼称し、培養後の精製工程で使用するバッファの調整もシングルユースのバッグで行われることが多い。



Figure 12 ISFET型pHセンサ

培養工程時においては、pHの微量な変動が細胞培養の効率に大きく影響を及ぼす。そのためCO₂濃度を一定濃度に保ち、最適なpHに調整する必要がある。また精製工程においては、精製したい物質によってバッファ液の種類とpHを変更する必要がある。このようなpHの調整をシングルユースのバッグで行う場合には、バッグに内蔵されたpH電極やγ線滅菌を行ったpH電極を挿入して使用する。センサはバッグと同様に使い捨てとなるため、安価で大量な製造を行う必要がある。安価で大量にセンサを製造する方法の一つに、センシング部分に半導体素子を使用する方法がある。

HORIBAは社内で半導体製造設備を導入しており、自社開発したイオン感応性電界効果トランジスタ (Ion Sensitive Field Effect Transistor: 以下ISFETと略す)を使用したpHセンサを内作している。これらはすでに実用化されており、ラボ用pH計であるLAQUAの電極にも使用している。また、ISFETセンサは割れにくいので、生産設備に組み込


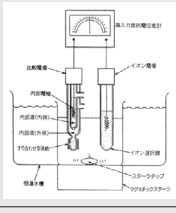


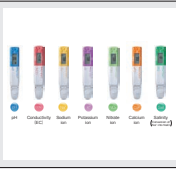

みやすい。これらの技術の実用化が進めば、これまでpH計測が困難であったアプリケーションに対応する事が可能となる。

おわりに

現在、製薬プロセスや食品プロセスにおける水質の安定性及び安全性の向上はますます重要性を増している。またグローバルな視点で考えると、中後進国のみならず、先進国の非常時における水質管理においても、水質の安定性及び安全性は、今後更に重要性を増すと予想される。

HORIBAは製薬用水・食品プロセスのみならず、環境、半導体、医用等様々な分野に製品を展開しており、それら計測技術の組み合わせやカスタマイズによる新たな提案を進めることで、社会に貢献していく所存である。

Table 3 Readout関連記事(半導体薬液)

標題	著者	号 頁	発表年	
センサー開発と血液分析	青海 隆	3 19	1991	
工業計器へのイオン電極の応用—イオンではかる—	足利 一彦	8 40	1993	
サニタリ導電率計と今後の製薬用水管理について	富岡 紀一郎	31 40	2005	
Ca ²⁺ イオン電極を用いた食品試料中のカルシウムイオンの簡易測定 (LAQUAtwin) Ca ²⁺ イオンメーターを用いた測定例	山内 悠	40 18	2013	
コンパクト水質計 (LAQUAtwin) による土壌の簡易分析—土壌中の交換性カルシウムイオンおよびカリウムイオンの測定—	桑本 恵子	41 50	2013	
純水用TOCモニタ HT-200	中務 忠 森田 敏夫	46 77	2016	

参考文献

- [1] USP40 NF35 (U.S. Pharmacopeia National Formulary) 2017
- [2] European Pharmacopoeia 9th Ed.
- [3] 第17改正 日本薬局方
- [4] 「新GMP工場のレイアウト図と設備バリデーション」, 技術情報協会, 2013年12月3日
- [5] サラヤ株式会社アセサイド6%消毒液製品情報



田中 敦志

Atsushi TANAKA

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発本部 アプリケーション開発部 マネージャー
Manager
Application Development Department
HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.



中井 陽子

Yoko NAKAI

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発本部 アプリケーション開発部
Application Development Department
HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.



森田 敏夫

Toshio MORITA

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発本部 アプリケーション開発部
Application Development Department
HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.



田中 耕平

Kohei TANAKA

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
営業本部 N-Process 営業部
N-Process Water Sales Department
HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.

半導体ウェットプロセスに求められる計測技術と 応用事例

Measuring Technology and Applications for Demands from Wet Process

井上 健太郎

Kentaro INOUE

鈴木 理一郎

Riichiro SUZUKI

半導体製造におけるウェットプロセスでは、用途に応じて種々の薬液や大量の超純水が使用されている。半導体デバイスの歩留り向上のためにはそれらの薬液や超純水の管理が重要である。半導体デバイスの微細化や複雑化に伴う新たな処理プロセスや薬液の登場により、求められる管理指標はその時々で変化してきた。HORIBAグループでは、1980年代後半より、電気化学技術、光学技術等の基礎技術を応用したプロセスモニタを展開投入してきた。本稿ではそれらのウェットプロセス向けのモニタリング技術と応用事例について紹介する。

Various kinds of chemicals and large amounts of ultra-pure water are used in semiconductor wet process. Management of those chemicals and ultra-pure water is important for improvement of process yields. Due to increasing complexity and miniaturization of semiconductor devices, new processes and chemicals are appearing, which can often require changes required process control levels. HORIBA has been providing various process monitors based on electrochemical or spectroscopic technologies for wet process since the late 1980s. This paper describes some of those techniques briefly and introduces several products for wet process and applications.

はじめに

HORIBAグループでは、1980年代後半より、電気化学技術、光学技術等の基礎技術を応用した半導体製造向けのプロセスモニタを市場に投入してきた。超純水管理用途の比抵抗計、パーティクルカウンタ、シリカ濃度計をはじめ、電気伝導率や、吸収分光法を利用した薬液濃度モニタなど、半導体製造プロセスにおいて欠かす事の出来ないウェットプロセスモニタが、多くの半導体工場に納入されてきた。現在では、それらの基盤となる製品と技術を活かし、さまざまな薬液種に対応するとともに、新たな薬液管理向けの計測ソリューションを提供している。本稿ではそれらのウェットプロセス向けの製品と応用事例について紹介する。

半導体ウェットプロセスについて




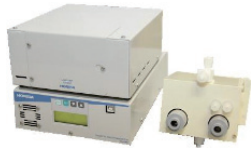
半導体製造プロセスでは、半導体ウエハの洗浄、ウェットエッチング、レジスト除去など、用途に応じて種々の薬液が使用されている。最先端プロセスでは、エッチングレートのわずかな変化や、極微小なパーティクル付着によってもデバイスの動作不良を引き起こす可能性があり、薬液の

管理は歩留り向上の面で非常に重要である。洗浄用途の薬液では、主に化学反応を利用して、基板表面に生成された薄膜や、表面に付着している微粒子、および金属不純物などを、薬液中に溶解させる、あるいは分解させることにより除去している。Table 1に代表的な除去対象物と使用される薬液種を示す。

Table 1 Contamination and Cleaning chemicals^[1]

除去対象物	使用薬液など	呼称
パーティクル	APM (NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O)	アンモニア／過酸化水素水
	H ₂ 水	水素水 (機能水)
金属	DHCl	希塩酸
	HPM (HCl/H ₂ O ₂ /H ₂ O)	塩酸／過酸化水素水
	SPM (H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ O)	硫酸／過酸化水素水
	DHF	希フッ酸
	FPM (HF/H ₂ O ₂ /H ₂ O)	フッ酸／過酸化水素水
	HF/O ₃	フッ酸／オゾン
有機物	SPM (H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ O)	硫酸／過酸化水素水
	APM (NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O)	アンモニア／過酸化水素水
	O ₃ 水	オゾン水 (機能水)
酸化膜	DHF	希フッ酸
	BHF (NH ₄ F/HF/H ₂ O)	バッファードフッ酸

Table 2 CS series line up^[2]

	測定セル内蔵型		測定セル分離型	
	CS-100シリーズ	CS-700シリーズ	CS-100F1シリーズ	CS-600Fシリーズ
外観				
特徴	基本シリーズ	多波長、高分解能	基本シリーズ	安定性向上
対象温度	20-30℃ (冷却器取付け可)	20-30℃	20-30℃	20-80℃

薬液槽に薬液を循環しながら使用する場合、調合した直後の薬液濃度は一定であっても、繰り返し使用している間に成分濃度が変化してしまう。このような濃度変化によりエッチング速度や洗浄効率に変化が生じることが、デバイスの歩留り悪化の一因となる。濃度が変化する要因としては以下のような現象が挙げられる。

- (1) 反応による副生成物生成や薬液成分の分解
- (2) 大気への揮発による成分濃度の低下、あるいは水の蒸発による成分の濃縮
- (3) 濡れたウエハを処理することによる水分の混入
- (4) 大気中の二酸化炭素との反応

このような濃度の変化を薬液濃度モニタで監視し、必要に応じて補給制御を行うことで、歩留り向上や薬液の経済的利用を実現できる。

ウェットプロセスに使用される測定手法

半導体製造プロセスで使用される多様な薬液種のうち、単成分の薬液は、電気伝導率や単波長吸光度と濃度との相関を見ることで測定することができる。2種類以上の混合薬液に対しては吸収分光法を採用し、複数成分の同時測定を可能としている。その他にも電気化学方式のセンサを使用して薬液のpHや薬液中の溶存酸素を測定することが可能である。

薬液濃度計CSシリーズ

CSシリーズ (Table 2) は吸収分光法を採用した混合薬液向けの濃度モニタである。薬液を濃度モニタ内に導入して測定するCS-100シリーズや、測定セルを洗浄装置内に設置して光ファイバーを利用することでインライン測定を可能としたCS-100F1シリーズ、およびその上位機種であるCS-600Fシリーズなど、ユーザーの要求に応じて最適なカスタマイズを施した製品を提供している。近年では半導体製造プロセスの複雑化に伴い、より複数成分の測定が可能なCS-700をラインナップした。

測定原理

CSシリーズでは、薬液濃度の測定法として、紫外・近赤外吸収分光分析法を用いている。この手法では、紫外域と近赤外域の透過光を測定し、得られた吸光度スペクトルが基本的にはLambert-Beer則に従うことを利用している。Lambert-Beer則によれば、吸光度 $A(\lambda)$ は以下のような関係式で表される。

$$A(\lambda) = \log_{10}[I_0(\lambda)/I(\lambda)] = a(\lambda)LC$$

$I_0(\lambda)$: 入射光強度 $I(\lambda)$: 透過光強度

λ : 波長 $a(\lambda)$: 吸光係数

L : 試料セル光路長 C : 試料濃度

半導体製造プロセスで使用される薬液はある波長領域に特異な吸収を持つことが多く、かつ測定に適した吸収係数を持つ場合が多いため、吸光度測定が最適な測定法である。ただし、近赤外領域においては官能基の高次振動や混成振動による吸収が複雑に重なり合い、吸光度が成分濃度に比例するような単純なLambert-Beer則に従うことは少ない。また、近赤外領域では水の温度変化による吸光度変化が大きいことが知られている。そこで、これらの複雑な吸光度情報から外乱影響を各種補正によって取り除き、さらに多変量解析を用いることで多成分薬液の濃度を各成分独立に測定している。

装置構成

大きく分けて一体型とファイバー型の2種類の製品をラインナップしており、いずれの製品も電気系、光学系、サンプリング系を有している。光学系においては、信頼性を向上させるためセル移動方式を採用し、分光器機構から駆動部を排除している。Figure 1にCS-100の光学系の構成を示す。薬液測定時には、光源からの光が測定セルを透過して分光器に入る。これがサンプル光量(透過光量)となる。また定期的に測定セルを移動させることで、光源からの光を、測定セルを通さず同じ光路で測定することができ、これをリファレンス光量(入射光量)として得ている。このリファ

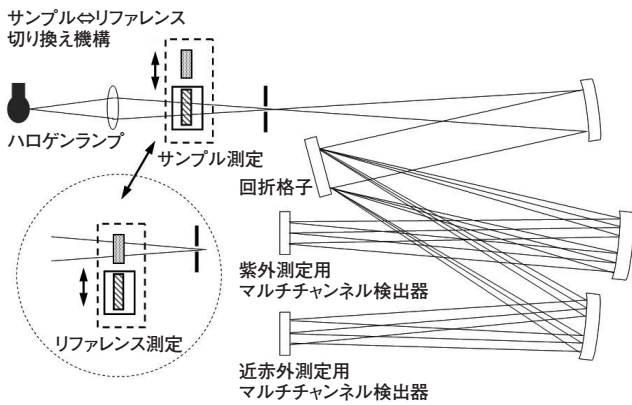


Figure 1 Optical system of CS-100

レンズ光量とサンプル光量の比を対数演算することで、前出の吸光度を算出し、濃度値の演算に用いている。

測定事例

3成分以上の混酸に、さらに副生成物が発生する場合について紹介する。一例としてSiウエハのエッチングで一般的に使われるフッ酸(HF)、硝酸(HNO₃)、Acid X、という3種の酸からなる液にエッチングによってSiが溶け込む場合のモニタリングを挙げる^[3]。一般的にエッチングが進行する

につれ、酸濃度が低下し、Siが反応してできる副生成物が発生する。

副生成物濃度が高い場合、吸収スペクトルに影響を与え、各酸の濃度測定結果の誤差要因となる。そこで、検量線作成時に、3種の酸と水にさらに、エッチングによる副生成物H₂SiF₆を成分の一つとして加え、5成分系として試料を調製し検量線を作成した。Figure 2に多波長高分解能のCS-700を用いた測定結果を示す。いずれの成分もH₂SiF₆の影響を受けずに良好な測定結果を示し、さらにH₂SiF₆の濃度も測定できる。

溶存オゾン濃度モニタ

CSモニタのような、複雑な分光器を用いることなく、単一波長の吸光度測定を利用して濃度を測定することも可能である。

半導体の洗浄やレジスト除去に環境負荷の少ないオゾン水が使われる場合がある。水中のオゾンは紫外光260 nm付近に吸収を持つため、254 nmに輝線を持つ水銀ランプを使用して、その吸光度からオゾン濃度を算出している。オゾン濃度モニタHZ-960ではオゾン濃度0~500 mg/Lまで測定可能である。

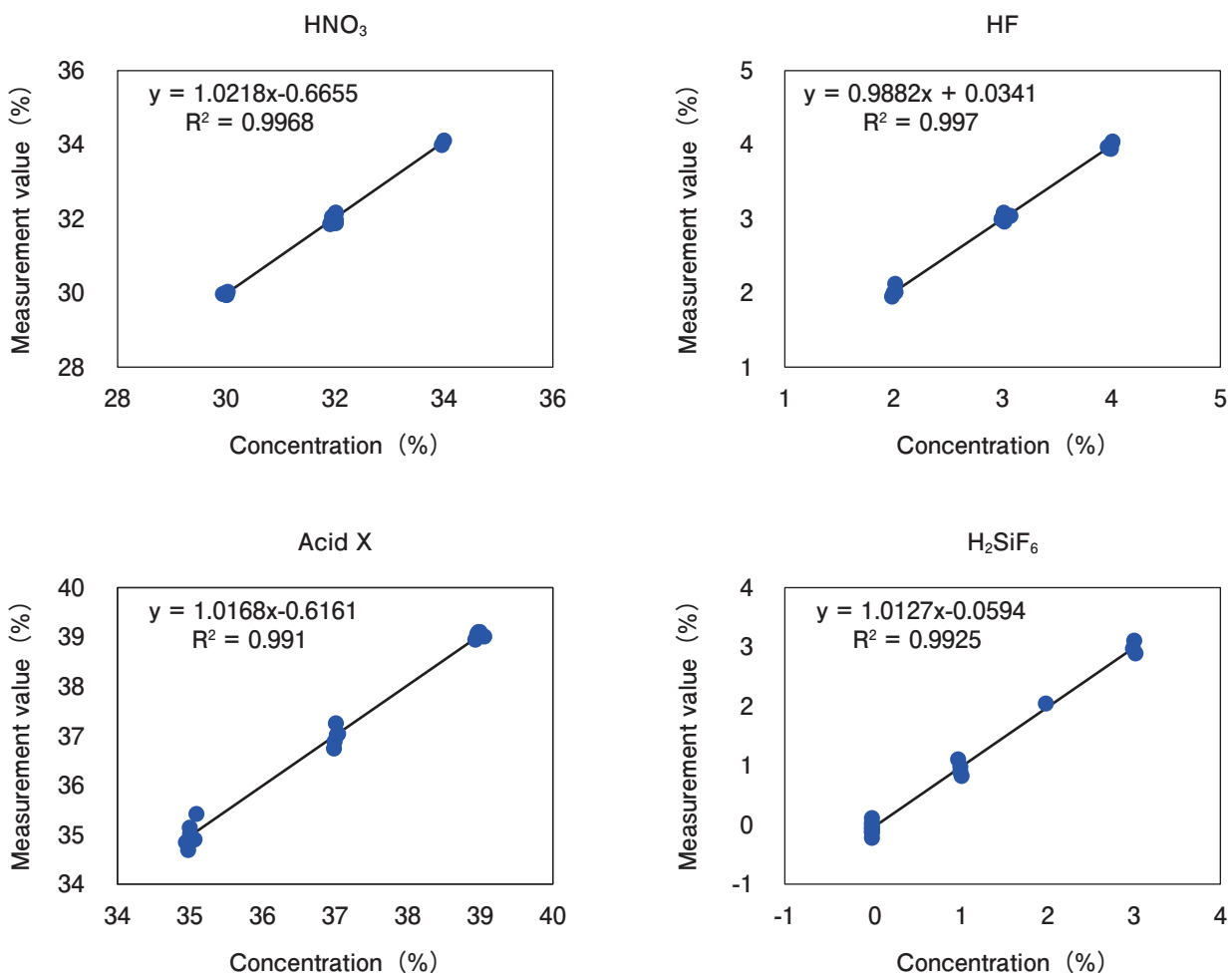


Figure 2 CS-700 measurement results of 5 components acid^[2]

シリカモニタ

超純水の精製にはイオン交換樹脂が用いられる。この樹脂が劣化するとシリカイオンがいち早く脱離するため、この濃度を監視することは半導体プロセスの安定化のためには重要である。

高感度シリカモニタSLIA-300は超純水中の極微量シリカイオンをモニタする装置であり、モリブデンブルー発色による比色法で測定している。シリカが含まれる超純水にモリブデン酸系の薬品を加え、還元反応によってできるモリブデンブルーと呼ばれる生成物に近赤外光を照射し、その吸光度からシリカ濃度を算出する。SLIA-300では長光路セルの採用により最小検出感度0.01 μg/Lでの測定が可能である。

長光路セル

新型の測定セルは、Figure 3に示すように、ステンレス管の中に光透過性と耐薬品性に優れたフッ素樹脂チューブを通した2重管構造となっている。サンプルはフッ素系樹脂チューブの内側を流れ、光の強度変化は管の長さ方向で測定する。管の片側から入ってきた光は、フッ素樹脂チューブと周りの空気との屈折率の差により、管内で反射を繰り返しながら反対側に到達する。(この光伝達のメカニズムは、光ファイバーのコアとクラッドとの関係をイメージすると理解しやすい。)このように測定セルをフレキシブルな2重管構造にすることにより、コンパクトな容器の中に1 mのセルを収納している。

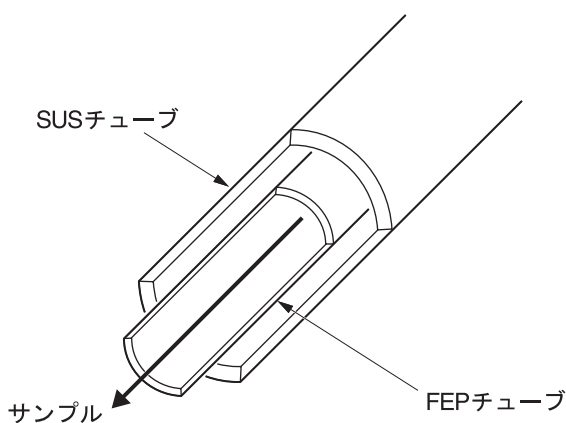


Figure 3 Measurement cell of SLIA-300^[4]

測定事例

2重管式の長光路測定セルは外乱光や温度変動の影響を受けやすくなる欠点はあるが、外乱光は測定セルに遮光構造を持たせることで、また温度変動は測定系を厳密に温調することによりクリアした。Figure 4にSLIA-300を超純水供給ラインに実装した時の連続試験結果を示す。0.2 μg/L付近の低濃度領域を十分にモニタできていることがわかる。

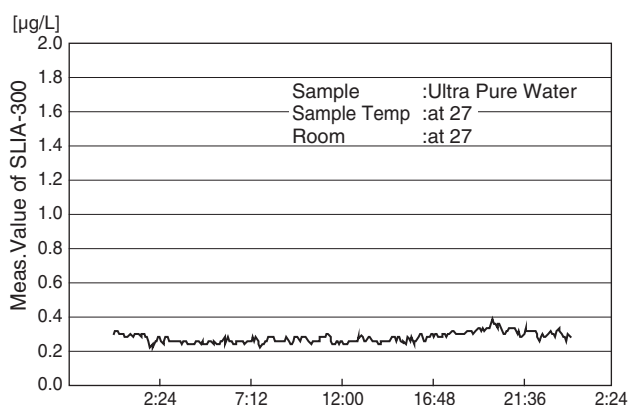


Figure 4 SLIA-300 measurement result of ultra-pure water^[4]

電気伝導率と比抵抗

比抵抗計

超純水は、洗浄、リンスなどの半導体プロセスに欠かせないユーティリティであり、その監視には比抵抗計が使用される。25℃の超純水の比抵抗(電気伝導率の逆数)は約18.2 MΩ cmである。一般的に、イオン性不純物が増加する、あるいは、水温が上昇すると比抵抗は低下する。不純物イオンによる電気伝導率の温度変化率に比べて、純水の電気伝導率の温度変化率が数倍高い。これは、水の電離平衡状態が、温度によって影響され、温度上昇に伴って、水素イオンと水酸化物イオンの濃度が上昇するためである。Table 3に純水の解離定数とイオンの濃度の関係を示す。

比抵抗計では、純水の温度と電気伝導率のデータベースと、不純物の電気伝導率の温度影響の両方の式から、独自の温度補償アルゴリズムを構築して、25℃の比抵抗を推定している。温純水では、50℃以上の超純水が用いられるので、温度補償は0-100℃の範囲で実用的な精度が要求されている。温度0.1℃の変化は比抵抗0.1 MΩ cmの変化に相当する。従って、温度補償用の温度計は、通常の温度計以上の精度が要求される。

Table 3 The water ionization constant and ion concentration^[5]

℃	-log Kw	Kw 解離定数	[H ⁺], [OH ⁻] mol/L	pH
5	14.733	1.85E-15	4.30E-08	7.37
15	14.346	4.51E-15	6.71E-08	7.17
25	13.996	1.01E-14	1.00E-07	7.00
35	13.680	2.09E-14	1.45E-07	6.84
45	13.396	4.02E-14	2.00E-07	6.70
55	13.136	7.31E-14	2.70E-07	6.57

電気伝導率計とその応用

洗浄やエッチングにフッ酸(HF)、Tetramethylammonium hydroxide (TMAH)、アンモニア(NH₃)の水溶液などを使用する場合、その原液を現場で希釈する方式が一般化して

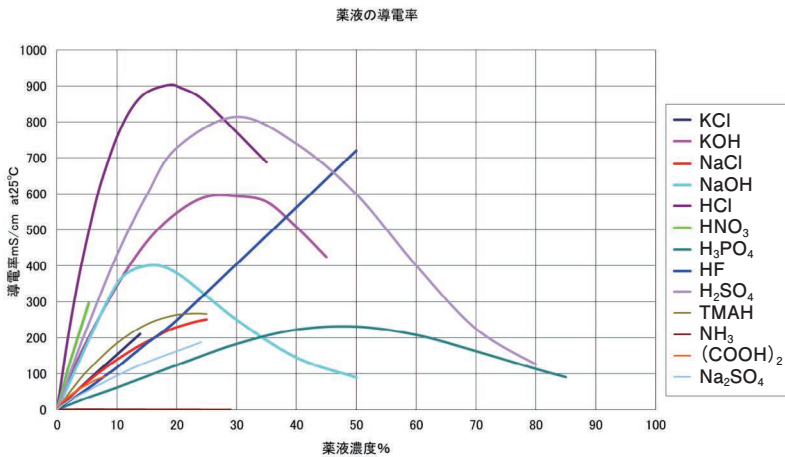


Figure 5 Conductivity characteristics of concerned chemical solution

Table 4 Practical concentration range converted from the conductivity for each chemical solution

成分	濃度範囲%	成分	濃度範囲%
HCl	0-15	NaOH	0-12
H ₂ SO ₄	0-20	TMAH	0-15
HF	0-50	NH ₃	0-2
HNO ₃	0-15	NaCl	0-23
(COOH) ₂	0-7	KCl	0-20
H ₃ PO ₄	0-30	K ₂ CO ₃	0-10
KOH	0-20	Na ₂ CO ₃	0-12

Table 5 Features of the conductivity measuring method

測定方法	2極法	4極法	電磁誘導法
センサの構造	電極2〜3個使用 構造が簡単	電極4〜6個使用 構造がやや複雑	電磁誘導方式のため、 コイルなど構造が複雑
測定範囲 (ラボ用機器を除く)	0-2 μS/cm〜 0-50 mS/cm	0-100 μS/cm〜 0-2000 mS/cm	0-100 μS/cm〜 0-2000 mS/cm
耐薬品性	電極とパッキンの耐薬品性で制限される	電極とパッキンの耐薬品性で制限される	ハウジング材の選定で耐薬品性の対応可能
電極の材質	SUS Ti Hastelloy, カーボンなど	SUS Ti Ni カーボンなど	使用しない
実用例	HF, HCl, NH ₃ , クエン酸	HF, HCl, TMAH, NaOH, KOH, シュウ酸, HNO ₃ , H ₃ PO ₄	HF, HCl, TMAH, H ₃ PO ₄
特長	低い電気伝導率の測定に適している。 高い電気伝導率では、電気二重層の飽和により、直線性が低下する。	高い電気伝導率でも直線性が得られる。 (電流/電圧は電気伝導率に比例する)	電気二重層の障害がなく、高い電気伝導率を測定できる。 低い電気伝導率の測定には限界がある。

おり、濃度調合のため、あるいは濃度確認のための濃度計は精度と信頼性が要求される。イオン性薬液の場合は、濃度を電気伝導率から変換することができる。ただし、濃度と電気伝導率が比例関係にあるとは限らないので、濃度変換できる範囲は限定されている。Figure 5に各種薬液の濃度と電気伝導率の関係を、Table 4に濃度変換可能な薬液の濃度範囲を示した。

電気伝導率測定方式

HORIBAでは3種類の電気伝導率測定方法の装置を提供しているが、その特質をTable 5にまとめた。

なお薬液濃度計として利用する場合は、薬液とウエハの反応で生じる副生成物による影響の可能性があること、また、アルカリ性溶液では、空気中の二酸化炭素の溶解込みによる影響を受けることがある点に注意が必要である。

薬液用溶存酸素(DO)計

ウェットプロセスで使用される薬液には通常数μg/L〜数mg/Lの酸素が溶解している。近年、この薬液中の溶存酸素がプロセスに影響を与えることが指摘されており、溶存酸素をモニタリングする必要性が高まってきた。測定は隔膜式ポーラログラフ方式の電極により可能である。

測定原理

Figure 6で示す構造のように、酸素に対して透過性が高い隔膜で極と内部液をサンプルから隔離し、電圧が印加されたカソード極表面にて、隔膜を透過してきた酸素が還元される。このとき電子がアノード極からカソード極に移動するので酸素ガスの還元反応に比例した還元電流が発生する。この還元電流を測定し、酸素ガス濃度に換算することで測定を行う。

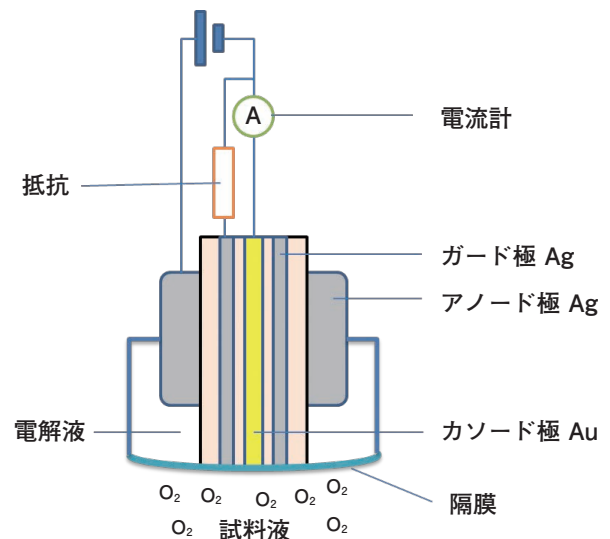
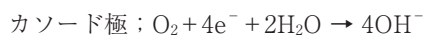


Figure 6 Membrane polarographic measurement principle^[6]

酸素ガスの還元に伴う化学反応を次に示す。



特徴

HD-960L (Figure 7) は薬液に特化した溶存酸素計である。センサは低濃度の応答を良くするためにガード極を設けた。内部電解液量の濃度の最適化と、ガード極への電流制限抵抗の配置により、高温薬液測定と内部電解液の長寿命化を実現した。評価試験の結果、飽和溶存酸素の信号は、低濃度での濃度変化に対する応答が十分速く、信号は濃度に対して直線的であることが確認された。センサを装着するフローチャンバは、スターラを装着し、低サンプル流量でも溶存酸素を安定に測定で可能である。



Figure 7 HD-960L (Left) / DO-100 (Right)

測定事例

薬液中の溶存酸素測定において、イオンは隔膜を通過できないので、基本的にはイオン成分は測定に影響しない。HFは水溶液中では100%電離せず、ほとんどが分子の状態が存在するが、低濃度ではHFの蒸気圧が低いため、実験的には影響を与えなかった。TMAHはほとんど電離しており、隔膜を通り抜けることができないので影響しない。純水を空気でバブリングしておき、HFおよびTMAHを添加しながら、飽和溶存酸素の信号の変化を確認したが、どちらも薬液の濃度を変えても影響を受けなかった。Figure 8と

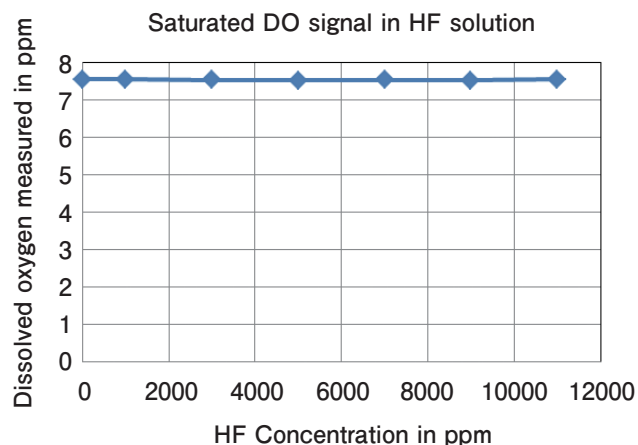


Figure 8 Measurement result of DO in HF solution

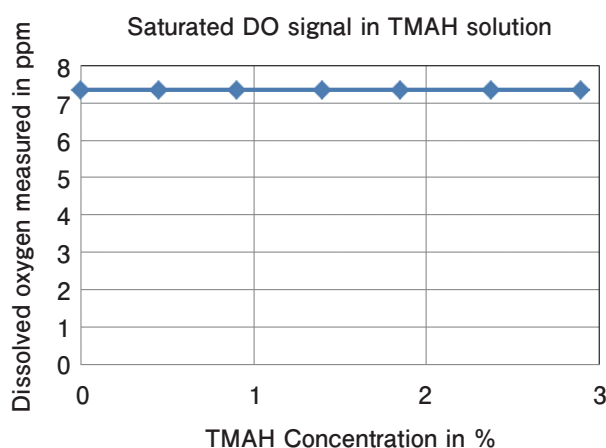


Figure 9 Measurement result of DO in TMAH solution

Figure 9にHFおよびTMAHの濃度を変えたときの空気飽和の状態の測定値を示す。

pH

pHはプロセス管理上重要なパラメータである一方、一般的なガラス電極では、サンプル中へのガラス成分や内部液の溶け出しによるサンプル汚染、校正や内部液の補充といったメンテナンスを要する点など、インラインへの導入は課題が多かった。

例えば、微量の塩化カリウム (KCl) の浸出が問題視される場合は、サンプルを一部取り出し、測定後に廃棄する必要があるが、サンプル液のロスによるコスト負荷や、廃液処理のコスト負荷が問題となる。また、定期的な校正や、電極へのKCl補充といったメンテナンスにおいても運転コスト、安全面でのデメリットがあった。

UP-100 (Figure 10) は自動校正、自動KCl補充機能を備えた、微量サンプリングpHモニタである。



Figure 10 UP-100

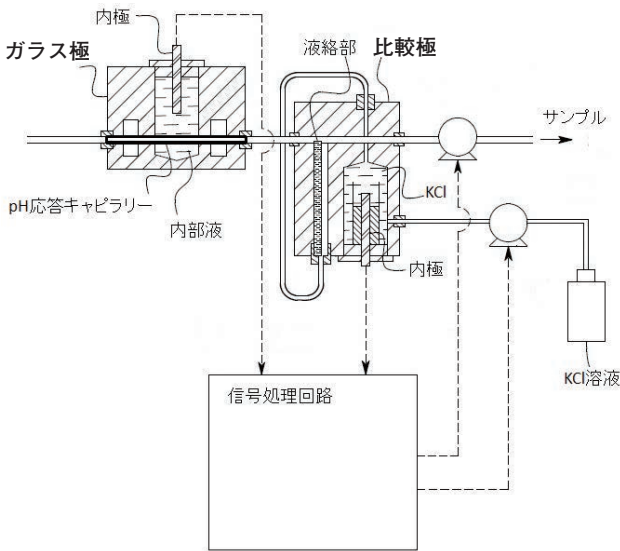


Figure 11 Capillary type pH electrode^[7]

特徴と構造

UP-100は1つのサンプルに、500 μLの極微量サンプル量で測定することができる。この微量サンプリングを実現した技術の要は電極部分(Figure 11)である。

一般的なpH電極はpH応答ガラスを介して外側にサンプル、内側に内部液があるロッド形状であるが、本装置では微量測定を実現するためにpH応答ガラスを内径0.6 mmのキャピラリー形状とした。このキャピラリー内部にサンプルを通し、外側に内部液がある構造となっている。また、比較電極は同じく流通型であり、高圧、高比重サンプルに耐えうる独自の構造を開発した。

測定事例

近年、半導体の洗浄プロセスでは数十 ppmというごく低濃度の薬液が使われることがある。pHは水素イオン濃度を対数で表しているため、中性付近ではごく微量の水素イオン濃度の変化を拡大して表すことができる。UP-100を用いて低濃度のアンモニア(NH₃)の測定を行った。

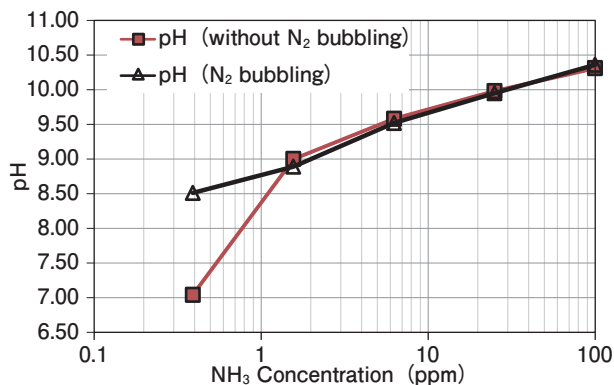


Figure 12 UP-100 Measurement result of NH₃

Figure 12にアンモニア濃度とpHの相関図を示す^[8]。測定時のサンプル液への空気中の二酸化炭素の溶解込みを考慮し、サンプルをN₂でバブリングした場合としない場合において測定をおこなった。N₂バブリングをおこなった場合は0.3 ppmから100 ppmの範囲においてpHとアンモニア濃度の対数は良好な線形性を示した。

イオン電極

イオン電極のプロセスモニタへの応用として、pH電極とフッ化物イオン電極を組み合わせた、硫酸、過酸化水素、微量HF混合液中のHF濃度測定の場合が挙げられる。

前処理として試料に強アルカリ性の中和液を加えてpHを中性付近に調整する。中性付近においてHFはフッ化物イオンと水素イオンとに乖離する。乖離したフッ化物イオン濃度をイオン電極で測定し、元のHF濃度に換算することが可能である。硫酸過水中の低濃度HF濃度計であるHF-700(Figure 13)は前処理としてpH電極を用いた自動中和装置を組み込んでおり、混酸中微量HFの連続測定が可能である。



Figure 13 HF-700

おわりに

半導体製造プロセスの微細化や複雑化、あるいは新たな処理プロセスや薬液の登場により、モニタへの要求はその時々で変化してきた。今後、さらにプロセスの複雑化が進むにつれ、より一層プロセスモニタリングの重要性が増し、モニタへの要求もまた変化すると予想される。液体計測のエキスパートとして、これまでの常識や計測原理にとらわれず、よりお客様の近くでベストソリューションを提供していきたい。そして、半導体業界ひいては人々の生活の利便性向上に少しでも寄与していきたいと考える。

Table 6 Readout関連記事(半導体薬液)

標題	著者	号	頁	発表年	
半導体製造プロセス用液体中微粒子計測装置(PLCAシリーズ)	鈴木 理一郎	2	37	1991	
薬液用微粒子カウンターPLCA-700	久保 良宏	4	37	1992	
半導体デバイス製造プロセス用フッ化水素酸濃度モニターCMシリーズ-電気伝導率ではかる-	福嶋 良助 隅田 晋一	8	35	1994	
近赤外線吸収法を用いた半導体洗浄プロセス用薬液濃度モニターCS-200シリーズ	井上 克 横山 一成	10	99	1995	
半導体プロセスにおける薬液濃度管理	廣藤 裕一 (松下電子工業株式会社) 大西 照人 (松下電器産業株式会社)	13	31	1997	半導体プロセスに使用されている薬液の濃度管理は、薬液の使用量を抑制することの他に、多元の混合液による機能洗浄液を開発するために不可欠な技術となりつつある。
半導体デバイスの生産歩留まりの向上に大きな威力を発揮する薬液/レジスト用インライン・パーティクルセンサ PLCA-800	製品紹介	17	40	1998	
安定した洗浄効率の確保とランニングコスト削減に威力を発揮する高精度薬液濃度モニターCS-340シリーズ	製品紹介	17	42	1998	
半導体洗浄プロセスにおけるIPAの純度管理に最適 IPA比抵抗計 IP-960	製品紹介	17	46	1998	
薬液用インラインパーティクルセンサ PLCA-800シリーズ	湯原 義公	21	35	2000	
薬液濃度モニターを通して見た韓国の半導体市場へのアプローチ	NAC-HYUNG SONG	25	33	2002	
SC-1モニター CS-131	製品紹介	25	38	2002	
コストの基盤技術と製品展開	佐々木 一訓 鈴木 理一郎 内村 幸治	26	48	2003	

標題	著者	号	頁	発表年	
太陽電池製造工程で用いられる薬液とその計測	中井 陽子 植田 恭弘	37	62	2010	
薬液濃度モニター CS-100Z	斧田 拓也	41	88	2013	
自動校正・KCI補充を実現した微量サンプリング pHモニター UP-100	中井 陽子 宮村 和宏	46	82	2016	
吸収分光法を用いた工業プロセス用多成分薬液濃度モニターとその応用事例	中井 陽子	47	47	2016	
カーボン電極を用いた電気伝導率計と濃度計への応用 実用的な濃度計とするための技法	鈴木 理一郎	47	52	2016	
半導体薬液用溶存酸素計(HD-960L) 低濃度・高温・低流量・耐薬品性を実現した、半導体薬液用の溶存酸素計の特性について	井上 健太郎	47	57	2016	

参考文献

- [1] 斧田拓也, *Readout*, 41, 88(2013)
- [2] 中井陽子, *Readout*, 47, 47(2016)
- [3] 大見忠弘 編著: “ウェットサイエンスが拓くプロダクトイノベーション”, Sipec(2001)
- [4] 佐々木一訓, 鈴木理一郎, 内村幸治, *Readout*, 26, 48(2003)
- [5] H. S. Harned, R. A. Robinson, *Trans. Faraday Soc.*, 36, 973(1940)
- [6] 井上健太郎, *Readout*, 47, 57(2016)
- [7] 中井陽子, 宮村和宏, *Readout*, 46, 82(2016)
- [8] Y. Nakai, K. Miyamura, Y. Mori, 228th ECS meeting(2015)



井上 健太郎

Kentaro INOUE

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発本部 アプリケーション開発部
Application Development Department
HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.



鈴木 理一郎

Riichiro SUZUKI

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発本部 要素開発部
Core Technology Development Department
HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.

再生医療分野におけるpH測定の要望と今後の展開

Request for pH Measurement in Regenerative Medicine Field and Future Development

宮村 和宏

Kazuhiro MIYAMURA

市成 祐一

Yuichi ICHINARI

再生医療は人体の組織を人工的に作り機能を回復する治療法として普及すべく、目まぐるしい研究開発が行われている。この再生医療を一般化するためには、iPS細胞などの幹細胞を大量に培養する必要がある。安定して大量培養するには培養液のpHモニタリングは必須項目である。この細胞培養用pHセンサーには「無菌環境の維持」、「溶出物の細胞への影響」、「測定の安定性」が必要である。細胞培養用シングルユースpH電極の一例として、細胞培養容器に接続可能なγ線滅菌済みのpH電極を紹介する。結果、本電極にて2週間以上の細胞培養を実施し、培養液の0.1 pH以内のpH制御を実現した。今後も、我々は再生医療分野からの新しい分析への要望に応え、再生医療の発展へ計測の断面から貢献する。

Regenerative medicine is undergoing rapid research and development in order to disseminate it as a therapeutic method that artificially creates human tissue and restores function. To generalize the regenerative medicine, it is necessary to cultivate a large amount of stem cells such as iPS cells. pH monitoring of culture solution is an indispensable item for mass culture. The pH sensor for cell culture are “maintenance of sterile environment”, “influence of eluted material on cells” and “stability of measurement” necessary. As an example of a single-use pH electrode for cell culture, we introduce γ-ray sterilized pH electrode connectable to cell culture vessel. As a result, the performance of this electrode, in cell culture for 2 weeks or more, was pH control within 0.1 pH of the culture solution. We will continue to respond to requests for new analyzes from the field of regenerative medicine and contribute with measurement technology to the development of regenerative medicine.

はじめに

再生医療とは、機能不全に陥ったり欠損した生体組織を、人工的に作り、機能を回復する治療法である。近年、生体組織を人工的に作製する方法として、胚性幹細胞(ES細胞)による皮膚や神経、血管などの再生や、人工多能性幹細胞(iPS細胞)を用いた網膜や幹細胞や心筋細胞の再生にも成功している。しかしながら、現状ではこれら再生医療を行うためには莫大な時間と経験、コストが必要であり、一般的な医療としてまだまだ普及していない。さらなる実用化を進めるにはプロセス工学のような工学的な考えや、産業界の製造技術や生産システムなどの「モノづくり」の考えが必要である^[1]。

医療として普及し、安心、安全な治療を行うためには、高品質な生体組織や細胞を安価に大量に培養しなければなら

ない。そのためには適切な培養環境の制御が重要である。たとえば、患者の状況や採取した細胞部位によって異なる特性を有しており、その条件に合わせた培養環境を整えることや、培養途中でのわずかな温度変化やpH変化によって、細胞の増殖および分化に大きく影響を与える可能性もある。原因となる培養環境の状態変化を防止するためには、温度、pH、溶存酸素、ガス流量、攪拌速度などをリアルタイムに計測する必要がある。Figure 1に細胞培養の流れと、Figure 2に未分化大量細胞培養の模式図を示す。

本稿では細胞培養時のpH測定に関して、要望と今後の展開について紹介する。

pHガラス電極の構造と原理

ガラス電極法は、Figure 3に示すようにガラス電極と比較電極の二つの電極間に発生した端子間電圧から、溶液中の

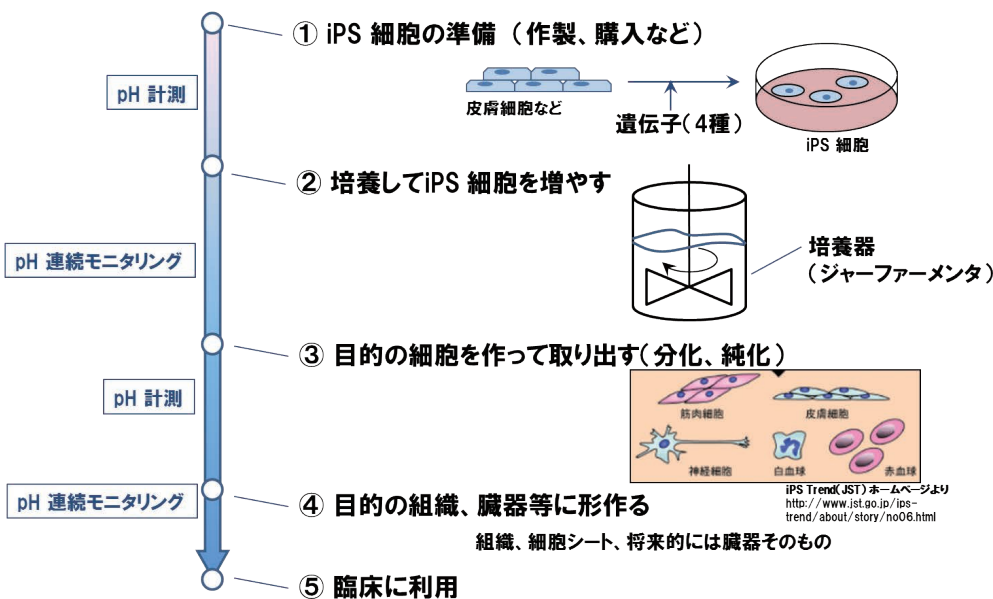


Figure 1 細胞培養の流れ

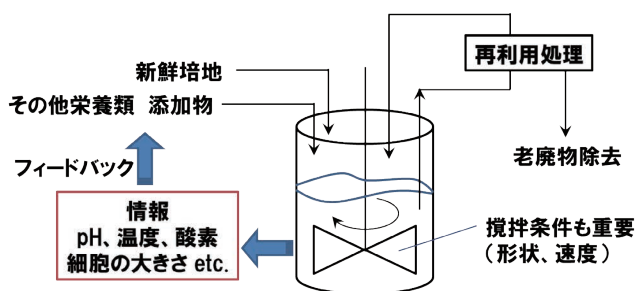


Figure 2 未分化大量細胞培養の模式図

pHを算出する^[2]。本稿では、ガラス電極と比較電極を一体に複合したものをpHガラス電極とする。

ガラス電極はpH応答性のガラス膜、それを支えている高絶縁の支持管、ガラス電極内部液、銀/塩化銀電極で構成される。このガラス膜が最も重要で、溶液のpHに応じた電位がガラス膜表面で発生する。さらに、このガラス膜には、酸やアルカリに侵されない化学的耐久性と衝撃への耐久性が要求される。現在も高機能なガラス膜開発のために、様々な組成のガラス膜が検討されている。

一方の比較電極は、溶液のpHと無関係に一定の電位を示す必要がある。比較電極はFigure 3で示すように、液絡部、補充口、支持管、比較電極内部液、銀/塩化銀電極で構成されている。比較電極内部液には、ほとんどの場合、高濃度の塩化カリウム溶液が使用される。所定量の内部液が液絡部に構成された微細孔から流出することで、内部液と資料液とが電氣的に接続する。銀/塩化銀電極表面では、内部液の塩化物イオン濃度に応じた電位が発生するため、塩化物イオン濃度が変化しない限り、比較電極電位は一定であ

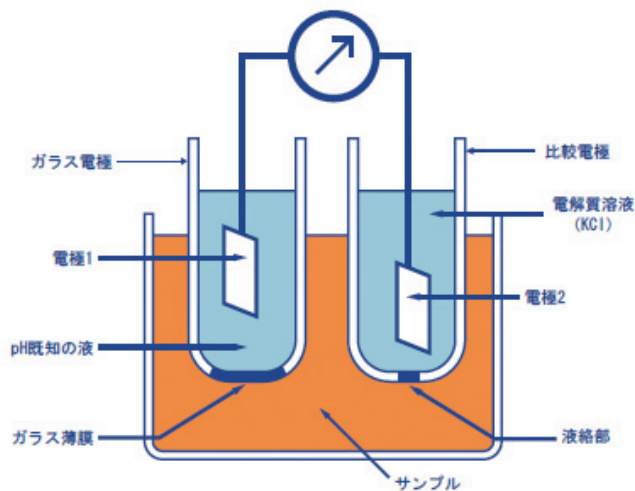


Figure 3 pHガラス電極の模式図

る。しかし、実際には液絡部で液間電位差が生じる。測定中にこの液間電位差が変動すると、比較電極電位も変動し、測定値が不正確になる。液間電位差の変動を低減させるには、液絡部におけるイオンの拡散を一定に制御しなければならない。一般的なpHガラス電極では、比較電極の補充口を開け、かつ内部液に水頭圧がかかる構造になっている。水頭圧によって、所定量の内部液が試料液側へ流出する。その結果、液絡部でのイオン拡散が制御でき、かつ液間電位差の変動が抑えられる。

培養液のpHモニタリングの注意点

pHガラス電極による細胞培養液のpHモニタリングには、一般的なpH計測とは異なる注意点がある。ここでは特に注意すべき項目を紹介する。

無菌環境の維持

細胞や組織の培養において無菌環境の維持は必須であり、すべての工程においてクロスコンタミネーションは許されない。使用する容器や試薬、センサーなども当然滅菌された状態を維持しながら使用される。滅菌の方法としては蒸気滅菌(オートクレーブ)、電子線滅菌、過水ガス滅菌、EOG(エチレンオキサイドガス)滅菌、 γ 線滅菌等がある。それぞれの方法には特徴があり、その部材、状況に合わせて選択される。操作ミスによるコンタミネーションを防ぐため、最近は滅菌済みのシングルユース製品が多く使用される傾向がある。多くのシングルユース製品は γ 線滅菌を採用している。 γ 線は透過性が高く、梱包状態であっても、複雑な形状であっても、製品を滅菌することが可能であり、滅菌の確実性が高い。

γ 線滅菌対応のpHガラス電極を実現するためには、 γ 線によるガラスや樹脂へのダメージを見極め、pH応答に γ 線の影響が無視できる材料選定と、 γ 線によって分解、溶出する物質が細胞培養への影響がない必要がある。

pHガラス電極からの溶出物質による細胞への阻害影響

培養に使用する設備、器具から溶出した物質が、細胞培養の阻害や細胞自体の変性による腫瘍形成などを発生しないか、十分考慮すべきである。現在、再生医療等製品製造におけるシングルユース製品について、科学的知見や水準に基づく安全性のガイドラインを検討中であり、近く明確になると思われる。本稿では日本薬局方^[3]を参考に、pHガラス電極による培養液pHモニタリングの注意点を述べる。

pHガラス電極の構成材料の中で培養液と接するものは、ガラス材料と比較電極の内部液、液絡部である。ガラス材料は、ケイ酸塩や種々の金属酸化物等を含む化合物であり、ガラス中に含まれるアルカリ金属などが極微量にサンプルへ溶解することが考えられる。同じく液絡部の材料も極微量の溶解の可能性がある。これら材料の溶出物は実際の培養条件と日本薬局方を参考に、溶出試験を行うことが望ましい。溶出物の量を把握し、一連の培養工程でどれだけの量の溶出物が残存するか把握できる。同様に比較電極内部液も培養液中への溶出量を把握すべきである。この内部液である塩化カリウム溶液が培養液中へ拡散する濃度を把握することができ、培養細胞への影響を推測できる。また、比較電極内部液にゲル化剤を使用している場合も同様に溶出量の把握が必要だが、 γ 線によりゲル化剤の高分子結合が切断され、別の材料に変質する可能性には特に注意が必要である。比較電極内極に使用している銀/塩化銀にも注意が必要である。通常と比較電極では銀イオンが培養液中に溶出することが考えられる。銀イオントラップ^[4]などの銀イオンを極力培養液へ溶出させない工夫が必要である。

これら溶出物を極力抑えたうえで、日本薬局方等で定められた細胞毒性試験や、実培養液を用いた溶出物質影響の確認を行うことで、培養細胞へのpHガラス電極の阻害影響を把握できる。

培養期間中のpHガラス電極の安定性

再生医療においては、患者疾患部の大きさや状態によって必要とされる細胞数が変わる。その必要量に応じた生産スケジュールが必要であり、長期の場合、多回の継代培養を含む数週間の培養が行われる。この長期培養を想定したpHガラス電極の安定性が必要になる。

pHガラス電極の安定性には、ガラス電極と比較電極の両方の電位が安定し続けなければならない。一般的な培養液は中性付近であり、通常安定であるが、培養液にはタンパクや細胞が含まれており、これらがガラスや液絡部に付着することで電位が不安定となる。タンパクが付着しにくいガラス組成や、浮遊物が堆積しにくい構造が必要である。一方、比較電極電位の安定性には、常に一定量の内部液が培養期間中に培養液へ流出し続ける必要がある。内部液流出量を常に制御するには、一般的には水頭圧を用いる方法であるが、細胞培養に用いる場合、開口部より菌等が入る恐れがあり、使用できない。そこで、密閉系で動作可能なように、バネ等の機械的な加圧機構や、内部液の高粘度化(ゲル化)等の工夫が必要である。

シングルユースpHガラス電極

細胞培養容器に搭載可能なpHガラス電極は各社で開発されている。本章では新規に開発中のシングルユースpHガラス電極(Figure 4)を紹介する。



Figure 4 シングルユースpHガラス電極

シングルユースpHガラス電極の特長

γ 線の影響の少ないpH応答ガラスを選択し、電極の先端にドーム状に形成している。比較電極は、はかまをはいた形状の摺合せ面を持つスリーブ型を用いた。スリーブ型の液絡部は、一般的なpHガラス電極に用いられるセラミックス型(ガラスに多孔質セラミックスを接合させた液絡部)よりも、内部液の流出量が多い。内部液には細胞への阻害影響を考慮し、ゲル化剤を含まない塩化カリウム溶液を用いた。また、コンタミネーションを避けるためと、単回使用のため、比較電極内部液を補充する補充口を無くし、密閉構造とした。pHガラス電極のガラス部の直径は6 mmであり、一般的な電極直径(12 mm程度)に対して約半分であり、浮遊攪拌培養下で培養液の対流によって細胞が受けるシェアストレス低減が期待できる。

シングルユースpHガラス電極の性能

新規シングルユースpHガラス電極のpH測定性能を、日本品質保証機構(JQA)の「第23章 ガラス電極式水素イオン濃度検出器」で定める器差検定^[5]に則って確認したところ、検定公差の規格3 mV以内を満足した。加えて、25 kGyのガンマ線照射後も、検定公差を満足しており、このpHガラス電極を使用することで、無菌環境を維持しながら正確なpH計測が可能である。

次に、37°Cの中性リン酸塩緩衝溶液中で、このpHガラス電極の比較電極電位を連続して計測した結果をFigure 5に示す。液絡部をスリーブ型にしたもの(○)とセラミックス型のもの(□)、2種類の比較電極を用意し評価した。図からわかるようにセラミック型の電位は、測定開始直後から顕著に正方向へ変動した。セラミックス型は液絡部での液の行き来が難しく、不安定であると考えられる。一方でスリーブ型の場合は、約3週間においても比較電極電位は安定しており、測定値の変動は2 mV(pH換算すると約0.03 pH)以内であった。スリーブ型の液絡部は、内部液の流出量を一定量に制御できるように最適化しており、その結果、長期培養期間内に置いても比較電極電位が安定した。

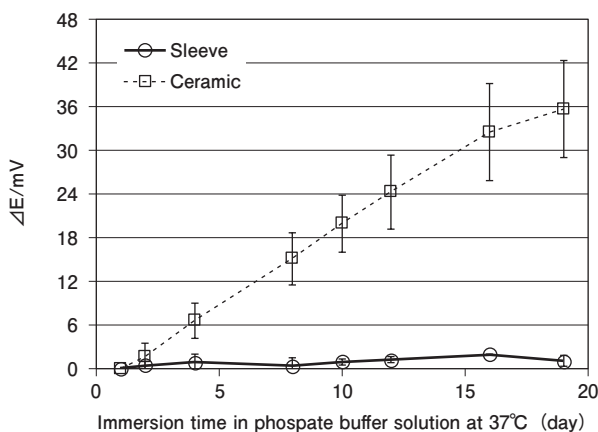


Figure 5 比較電極電位の安定性

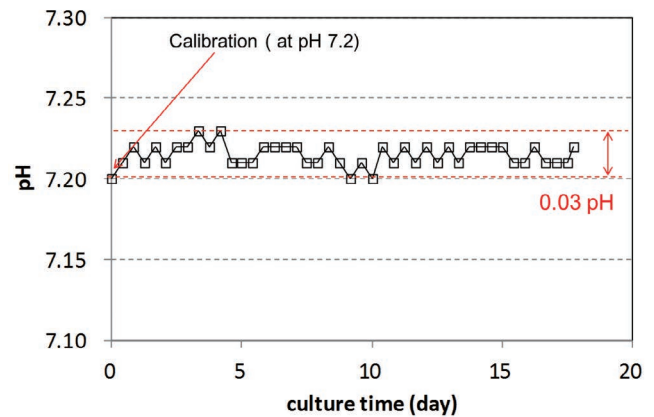


Figure 6 シングルユースpHガラス電極による培養液pHモニタリング

たとえばES細胞の細胞培養において、培養細胞の代謝物によって培養液のpHが0.1 pH程度酸性側へ変動すると、培養細胞の増殖に影響する^[6]。そのため培養液のpHを0.1 pH以内に制御する必要がある。本シングルユースpHガラス電極はこの要望に対応できる安定性を示した。

心筋分化誘導工程における培養液pHモニタリング

iPS細胞由来の心筋細胞培養工程で、培養液pHモニタリングを実施した結果について紹介する。培養液pHモニタリングの結果をFigure 6に示す。培養開始直前に、数日間中性リン酸塩緩衝液(pH 7.2)中で試運転およびゼロ点校正を実施した。横軸は培養液への浸漬時間、縦軸は培養液のpHを示す。図中のプロットは、10時間ごとに培養液を計測した値を示す。

複数回の継代培養期間内で、pHガラス電極の変動は、0.03 pH以内となり、細胞培養で必要とされる0.1 pH以内で培養液pHを制御できた。また、培養工程中に細胞の吸着、蓄積や雑菌混入によるコンタミネーションも発生しなかった。このシングルユースpHガラス電極は細胞培養に適した性能を示した。

おわりに

培養液pHモニタリングにおけるpHガラス電極の注意点と最新のpH電極の一例を紹介した。今回紹介したpHガラス電極はジャーファーメンターなどと呼ばれるフラスコ状の硬質容器に適した電極形状であるが、培養の方式として、培養バックを用いた袋状や、セルスタックと呼ばれるシャーレを積層した形状も細胞培養の用途によって使い分けられる。いずれの培養でもpH計測は基礎となる重要なパラメーターであり、それぞれの培養方式に合わせたpH計測法やpHガラス電極の形状が求められている。

今後、再生医療の研究が進み、一般的な治療の選択肢となると言われている。学术界はもちろんのこと、すでに産業

界の著しい参入が始まっている。治療にかかるコスト低減へ向けた、大量培養による生産性向上と高純度化による歩留り向上が進められるであろう。そのために必要な生産設備、試薬、分析装置の開発も自ずと要求されるであろう。半導体ビジネスと同じようであると筆者は思う。生産プロセスの自動化や、シリコンウエハの大口径化、高いクリーン度や薬液の開発など、全く違う分野でありながら共通項が多い。実際、半導体製造装置メーカーの参入も見受けられる。我々は今まで培った技術と新しい技術を融合しながら、これら新しい分析要求に応え続け、再生医療分野へ計測の断面から貢献する。

Table 1 Readout関連記事(ラボpH製品)





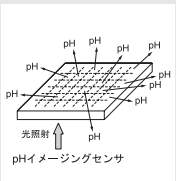


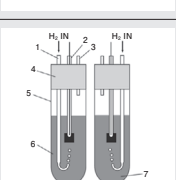

標題	著者	号 頁	発表年	
平面型電極を用いたコンパクトイオンメータとその応用	富田 勝彦 大川 浩美 小島 淳二	1 33	1990	
コードレスpHメータ F-20シリーズ—pHではかる—	森 健	8 28	1994	
防水形コンパクトpHメータ「ツイン・ウォータープルーフ (B-211, B-212)」	吉岡 伸樹 中島 嘉之	9 71	1994	
ハンディpHメータ D-20シリーズ	武市 伸二 岡田 厚朗 Jeffery Fisher	15 75	1997	
光走査型化学顕微鏡 SCHEM	高松 修司	22 60	2001	
pH計 50シリーズ	小林 剛士	30 78	2005	
イオン液体塩橋搭載ガラス複合電極を用いた低導電率試料のpH値の決定	芝田 学	40 24	2013	
イオン液体塩橋を用いたpHの正確な決定	芝田 学	40 59	2013	
LAQUAシリーズ第3弾！！ポータブル水質分析計	山内 悠 芝田 学	42 110	2014	

Table 2 Readout関連記事(pHアプリケーション)

標題	著者	号	頁	発表年
いまホットな注目を浴びる酸性雨草の根測定ネットHONEST	大石 正行	8	69	1993
微小領域のpH分布測定のための二次元pH測定技術	中尾 基 野村 聡 中西 剛 高松 修司 富田 勝彦	13	75	1996
微小領域の化学量のイメージング光走査型顕微鏡—イメージングにより広がる分析情報—	野村 聡	18	22	1999
唾液緩衝能測定装置 チェックバフ	野村 聡	29	74	2004
Ca ²⁺ イオン電極を用いた食品試料中のカルシウムイオンの簡易測定(LAQUAtwin)Ca ²⁺ イオンメーターを用いた測定例	山内 悠	40	18	2013
コンパクト水質計(LAQUAtwin)による土壌の簡易分析—土壌中の交換性カルシウムイオンおよびカリウムイオンの測定—	桑本 恵子	41	50	2013

Table 3 Readout関連記事(pH受賞報告)

標題	著者	号	頁	発表年
堀場雅夫最高顧問が“ピッツコン・ヘリテージ賞”を受賞、殿堂入り	報告	32	72	2006
イオンセンサの開発で文部科学大臣表彰科学技術賞を受賞!	報告	35	90	2009
pH計測の研究が認められ、日本分析化学会先端分析技術賞日本分析機器工業会(JAIMA)機器開発賞を受賞!	野村 聡	35	92	2009

Table 4 Readout関連記事(pH基礎)

標題	著者	号	頁	発表年
マイクロ電極を用いる高速掃引ボルタメトリーの分析	岡崎 敏 野村 聡	8	10	1994
堀場の電気化学分析装置	大川 浩美	8	20	1994
化学量(pH)をイメージングすると何がわかるか?—得られたこと、得られるであろうこと—	岩崎 博 野村 聡 青海 隆	22	51	2001
pH計測の新たな挑戦 ガラス電極の次に来るものは何か?	野村 聡	26	12	2003
50年前のpHメータ復元秘話	(コラム)	27	76	2003
堀場製作所の基礎技術 1 pH計、イオン計の検出部としてのガラス電極、各種イオン電極	青海 隆	40	90	2013
電気化学測定を応用した計測機器	石井 章夫 山内 悠	40	102	2013
pH計と導電率計の点検と校正	中村 ちひろ	41	55	2013
堀場製作所の基礎技術 2 pH電極	大川 浩美 西尾 友志	41	60	2013

Table 5 Readout関連記事(特別寄稿)

標題	著者*1	号	頁	発表年
pHの概念を確立したソーレンセン教授	清水 栄 京都大学名誉教授 理学博士 日本アイソトープ協会 副会長 京都市教育委員	3	60	1991
むし歯研究におけるイメージング分析の活用方法	北迫 勇一 田上 順次 平石 典子 奥田 真実子 二階堂 徹 東京医科歯科大学大学院	24	37	2002
新しい定義に基づくpH測定—国際的に認証されるpH値とするために—	中村 進 独立行政法人 産業技術総合研究所 計測標準研究部門無機分析科無機標準研究室	30	32	2005
電気化学テクノロジーの展開	逢坂 哲彌 早稲田大学理工学部応用化学科 教授	30	36	2005

*1 特別寄稿著者については、執筆当時のご所属を記載しています。

参考文献

- [1] 特集「再生医療におけるコトづくりと細胞製造性に基づくプロセス構築」, 紀ノ岡正博, 化学工学 第81巻第3号, pp28-31(2017)
- [2] 青海隆, 野村聡ほか, 「やさしいpH 水質の話」, 株式会社堀場製作所, p21(2013)
- [3] 第十六改正日本薬局方
- [4] 堀場製作所, 比較電極, 特開2014-115124
- [5] JIS Z 8802-2011: pH測定方法
- [6] Katsuhisa Matsuura, Masanori Wada, Kanako Konishi, et al, "Fabrication of Mouse Embryonic Stem Cell-Derived Culture System", *PLoS ONE*, e52176, pp1-11(2012)
- [7] Katsuhisa Matsuura, Masanori Wada, Tatsuya Shimizu, et al, "Creation of human cardiac cell sheets using pluripotent stem cells", *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 425, pp321-327(2012)
- [8] 山内悠, 松浦勝久, 「pHガラス電極を用いた培養液pHモニタリング」, 医機学, Vol. 85, No.4, pp412-418(2015)



宮村 和宏

Kazuhiro MIYAMURA

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発本部 要素開発部
Core Technology Development Department
HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.



市成 祐一

Yuichi ICHINARI

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発本部 要素開発部
Core Technology Development Department
HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.

水中溶存有機物蛍光測定装置Aqualog®を用いた米国環境保護庁（EPA）規制に基づく水道水中消毒副生成物モニタリングについて

USEPA Stage 2 Disinfection By-product Rule Compliance Monitoring with the Aqualog® from HORIBA

Adam M. GILMORE

本稿では、水道水の規制対象である水中溶存有機物*¹ (DOM)のモニタリング、および上水処理工程で生成する消毒副生成物の問題へのAqualogの適用例について述べる。AqualogはUV-VIS (紫外可視) 吸収スペクトルと3次元励起蛍光スペクトル*² (Fluorescence Excitation Emission Matrix: FEEM)を同時に測定できる装置であり、水中溶存有機物モニターとして使用できる。そのため、地表水を水源とする (Subpart H*³に規定された) 典型的な上水処理施設に適用される消毒副生成物に関するEPA*⁴ 規則 (DBPR2*⁵)^[1]に準拠したモニタリングに適している。本手法を用いることで、EPA規制の評価パラメータであるTOC*⁶、UVA*⁷、SUVA-TOC*⁸に加えて、SDS-THMFP*⁹をほぼリアルタイムでモニタリングすることが可能である。各パラメータは、遵守が求められるTOCの必要除去率 (アルカリ度の関数) およびトリハロメタンの上限値 (MCL) の予測に使用される。連続モニタリング方式およびグラブサンプリング方式のいずれにも適用可能な本手法は、分光光度計およびTOC計による測定、またはトリハロメタンの測定を別途行うことなく、飲用水の消毒処理性能の評価を迅速 (2~3分) かつ高精度で評価することができる。

*1: 水中溶存有機物: Dissolved Organic Matter (DOM)

*2: 3次元励起蛍光スペクトル: 本稿ではFEEM (Fluorescence Excitation Emission Matrix) と略す

*3: Subpart H: 40 CFR (the Code of Federal Regulations) part 141, subpart H, “濾過と消毒”に関する項目

*4: EPA (United States Environmental Protection Agency): 米国環境保護庁。USEPA または単にEPAと略す)

*5: DBPR2 (EPA Stage 2 Disinfection By-product Rule): EPA消毒副生成物規則 Stage 2

*6: TOC (Total Organic Carbon): 全有機炭素

*7: UVA: 254 nm (紫外線A波)における吸光度

*8: SUVA-TOC (Specific Ultraviolet Absorbance): 紫外線吸光特性 (DOC当たりのUVA)。測定に供したサンプルは孔径0.45 mmのフィルターでろ過されており、このTOC値はEPA Method 415.3に定義された溶存有機炭素 (DOC) 値に相当し、本稿では次式によって計算されている。

$$\text{SUVA} = 100 \times \text{UVA} (\text{cm}^{-1}) / \text{TOC} (\text{mg/L})$$

*9: SDS-THMFP (Simulated Distribution System Trihalomethane (THM) Formation Potential): 配水系トリハロメタン生成能予測値。配水系に水道水が長期滞留したときに最大限発生するトリハロメタンの予測値。

はじめに

アメリカでは、地表水を主に使用する (Subpart H*³に規定された) 上水処理施設には消毒副生成物に関するEPA規則

(DBPR2)による規制が課されている。これらの施設では一般に、降雨や雪どけなどによって原水へ散発的に溶存有機物が流入するため、全有機物炭素 (TOC) が大きく変動する。そのため、DBPR2ではTOC除去要求量が規定されてい

る。これは、水道水の配水システム内部において、溶存有機物の特定の成分が、塩素と反応して徐々に有害な消毒副生成物を生成するためである。規制対象となる消毒副生成物にはトリハロメタン (THM) やハロ酢酸 (HAA) などの発癌性の疑いがある物質が挙げられる。TOC量をどの程度低減すべきかは、凝集剤によるTOC除去能力に影響を及ぼすアルカリ度に応じて規定されている。従来水道水の処理工程におけるモニタリングでは通常TOC測定を行うが、これに254 nm (紫外線A波) における吸光度 (UVA) 測定を組み合わせて、EPA Method 415.3に基づく紫外線吸光特性 (SUVA-TOC) を算出する場合がある^[2]。SUVA-TOCはTOCにおける芳香族化合物含有量の指標として算出され、芳香族有機化合物の含有量と塩素に対する反応性との間には明らかな相関が認められている。これらの測定には、分光光度計とTOC計、またはトリハロメタン計を使用しなければならない。そのため、消毒副生成物の前駆物質や配水系トリハロメタン生成能予測値 (SDS-THMFP) は通常2~10日の測定期間を要し、迅速な測定を行うことが困難である。これらの理由により、TOCの急激な変動に対して、凝集処理などの各処理工程の調整を効果的に行うことは難しい。また、TOCおよびトリハロメタンをオンラインでモニタリングするには、測定装置のメンテナンスやキャリブレーションの手間がかかり、維持コストもかかるため、多くの上水処理施設では、測定装置の導入を躊躇する一因もなっている。

Aqualogを使った分析では、試薬を用いずに吸収スペクトルとFEEMを同時にかつ短時間で測定できる。これらのデータから、TOCの組成、とりわけTOC除去処理能 (treatability) に関する規制 (SUVA-TOC) や SDS-THMFP に関連する芳香族化合物の組成評価に必要な情報を得ることができる吸光度およびFEEMデータの解析にPARAFAC^[3]と呼ばれる多変量解析を適用し、さらに校正や結果の出力を自動化することでリアルタイムに近い解析を行う事ができる。また、データをモデリングすることで、原水中の成分変化、汚染の発生を検知することができる。サンプリング由来の誤差もPARAFACのモデルの適合度^{*10}と残差パターンにより評価することができる。

本稿では、FEEMの測定結果に対してPARAFACを適用し、正確なTOCおよびトリハロメタン生成能 (THMFP) の値を得る手法について述べる。また、EPAの定義する手法に基づいた測定値と比較した結果についても述べる。従来法ではTOCの除去要求率とTHMFPを分析するためにアルカリ度、塩素およびpHの測定を別途並行して行う必要があることに留意しなければならない。この比較検討の結果は、①Aqualogの測定に基づいたTOC除去処理能とTOC値が、従来のSUVA-TOC法よりも正確であること、②通常2~10日の期間を要し大がかりな試薬処理が必要なSDS-THMFPと比較して本手法は極めて短時間で行うことができること

を示している。

*10: 適合度 (goodness of fit): 統計解析においてモデルがどのくらいよく当てはまるかを示す。

方法

アルカリ度, UVA, pH, 塩素量, TOCおよび SDS-THMFPの測定

原水および処理水のアルカリ度, UVA, pH, 塩素量, TOCおよびSDS-THMFPの測定を、参考文献に記載されている以下の方法に基づいて毎日実施した^[4]。アルカリ度 (mg/L CaCO₃) の定量にはEPA Method 2320B準拠の滴定法を使用した。UVAについてはEPA Method 5910Bに基づき、光路長5 cmのセルを用いた吸光度測定を行った。pH値はEPA Method 4500-H*Bに従って測定した。残留塩素 (mg/L) に関してはEPA Method 4500-CI-Gの光度測定を実施した。TOC (mg/L) の測定には、EPA Method 5310Cに基づくUV過硫酸塩酸化法を使用した。SDS-THMFP (mg/L) の測定についてはEPA Method 5710-Cに従った。

AqualogによるFEEMおよび吸収スペクトルの測定

原水および処理水は毎日2サンプルを採取し、測定前に0.45 μmのフィルターでろ過した。すべてのサンプルは測定前にすべて室温 (25°C) に戻した。FEEMと吸収スペクトルの測定にはAqualog (HORIBA Instruments Inc.製) を使用した。励起波長は波長範囲250-600 nmで3 nm間隔、蛍光スペクトルは波長範囲250~600 nmで3.28 nm間隔で測定した。検出器のゲイン設定はMiddleを使用し、積算時間は2秒とした。得られたFEEMは、励起・蛍光スペクトル感度補正、検出器暗電流の減算、ブランクの減算および内部吸収効果の補正を行った。また1次光・2次光のレイリー散乱のマスク処理も行った。FEEMおよび吸光度測定のブランクサンプルにはTOC非含有水 (Starna 3Q-10, Starna Scientific社製・密封式) を使用した。測定にはサンプルを3.5 mL使用し、光路長10 mmの4面透過合成石英製の蛍光用セルを用いて測定した。FEEMの標準化 (normalize) には、0.1M過塩素酸に硫酸キニーネを溶解させた1 M NIST認証標準溶液 (Starna QS-RM-00, Starna Scientific社調製・密封式) を使用した。

PARAFAC解析

FEEMのデータ解析には、Solo (Eigenvector社製) のPARAFACアルゴリズムを使用した。解析条件として、すべてのLoadingにはNon-negative条件を適用し、濃度Loadingに対しては標準化 (Normarize) を行った。レイリー散乱のマスク処理は1次光に対して16 nm、2次光に対して32 nmに設定した。モデルのフィッティングにはSoloのPARAFACアルゴリズムの初期パラメータを使用した。モデルデータの検証には、Split-half validation routineを

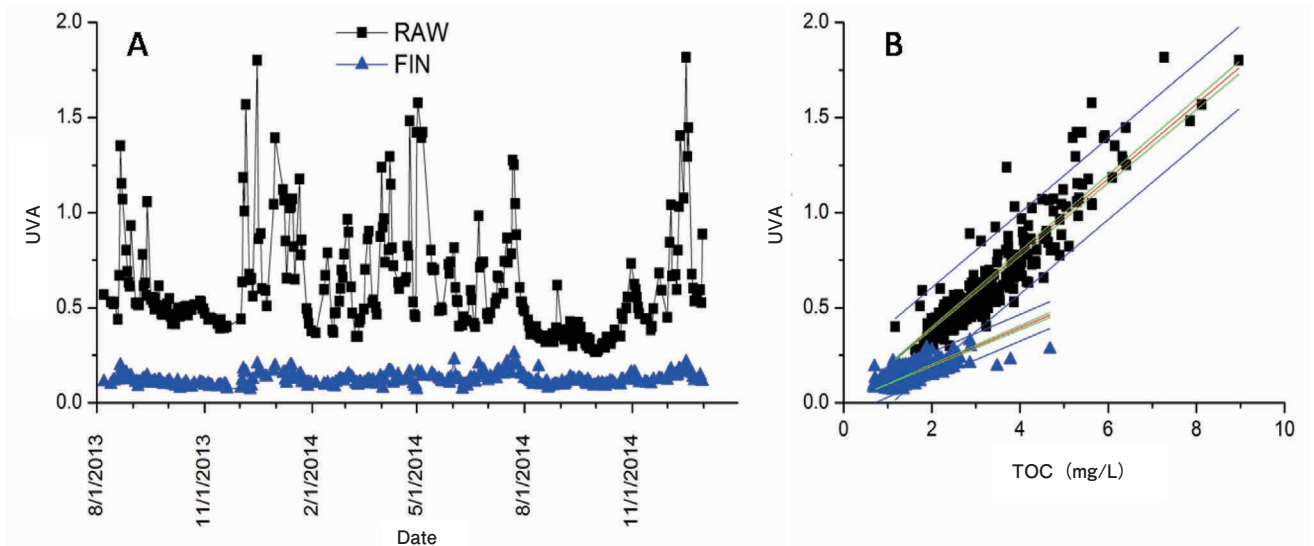


Figure 1 Daily measurements of UVA(A) and linear relationships between UVA and TOC(B) for corresponding raw(RAW) and finished(FIN) water samples. For panel B the linear equation for the RAW samples was $UVA = 0.196 \times (TOC)$, adjusted $r^2 = 0.975$ and for the FIN samples $UVA = 0.099 \times (TOC)$, adjusted $r^2 = 0.950$. The linear fit predictions (red lines) are shown compared the 95% confidence intervals (green) and prediction intervals (blue).

用いた。

結果と考察

UVAおよびTOCの日次測定結果

原水および処理水から採取したサンプルについて、Aqualogを用いたFEEM測定とは別に、UVAおよびTOCを測定した。測定結果をFigure 1に示す。すべてのサンプルは孔径0.45 μmのフィルターでろ過されており、このTOC値はEPA Method415.3に定義された溶存有機炭素(DOC)値に相当する^[2]。原水におけるUVAの測定値(光路長5 cm)の変化をFigure 1Aに示す。約18ヶ月の測定期間にわたって測定値が10倍近く変動していることが分かった。これは水源における有機物負荷が自然変動したことに起因するものと考えられる。処理水では、凝集沈殿およびろ過といった有機物の除去処理により、UVAの変動は小さく数値も低い。Figure 1Bに、Figure 1Aの原水および処理水のサンプルにそれぞれ対応するUVAとTOCの直線関係のプロットを示す。原水、処理水共に、UVAとTOCの間には明らかに有意な比例関係が存在している。処理水の回帰直線の傾きは原水と比べて約半分であった。最も大きな特徴は、原水および処理水の回帰直線はいずれも切片を0 mg/Lとしている点である。これは関連するTOCの大部分が254 nmを吸収する成分であることを示唆している。

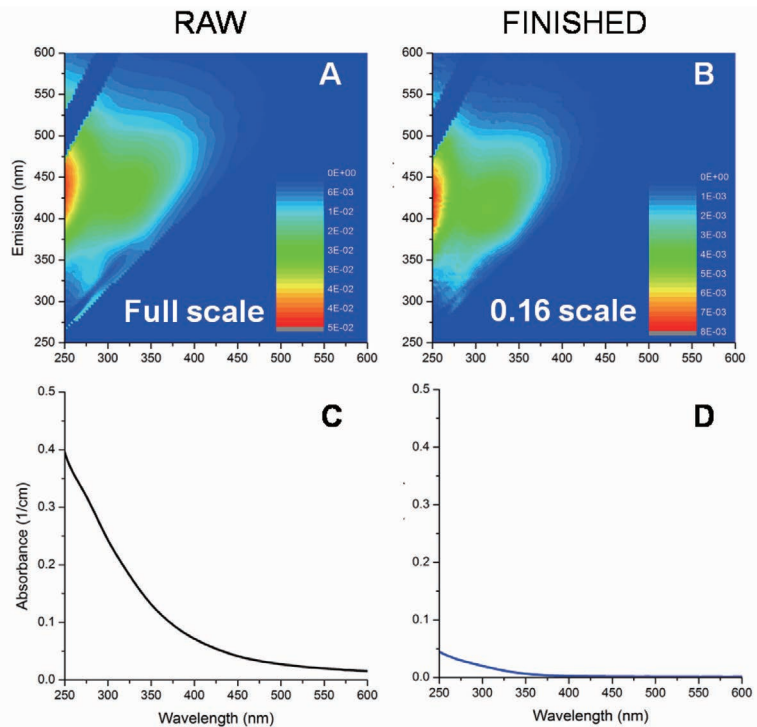


Figure 2 Comparison of typical Aqualog EEMs(top) and UV-VIS absorbance spectra(bottom) for corresponding raw (left) and finished (right) water samples measured on the same day.

AqualogによるFEEMおよび吸収スペクトルの日次測定結果

UVAおよびTOCの測定と並行して、同じサンプルをAqualogを用いてFEEMおよび吸収スペクトルを測定した。Figure 2に、同じ日に測定された原水と処理水の比較として、標準的なFEEMおよび吸収スペクトルの測定結果を示す。原水のFEEMは処理水のおよそ6.25倍の蛍光強度であった。FEEM中の主要成分の蛍光スペクトルはブロードであり、あきらかに長波長側にシフトしていることが分かった。吸収スペクトルでは、原水はその対応する処理水

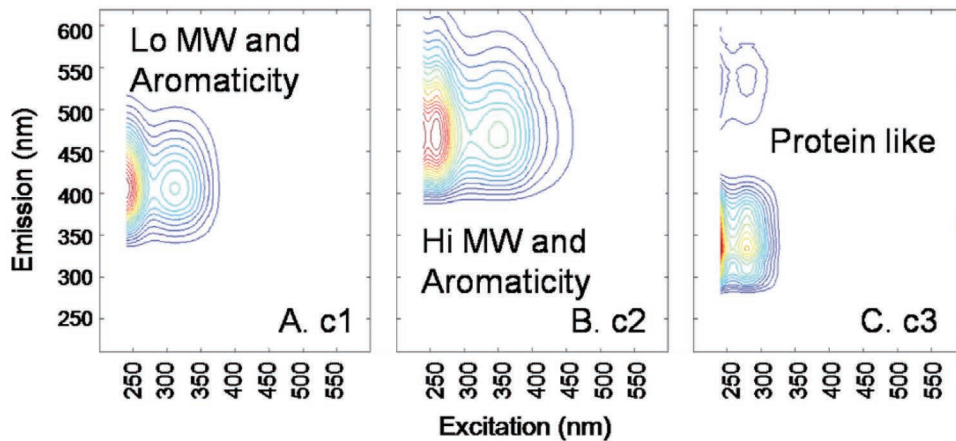


Figure 3 Excitation-emission contours for PARAFAC model components c1 (A), c2(B) and c3(C). The data set included $n=1484$ samples with duplicate daily measurements for each raw and finished sample. The model accounted for 97.3% of the variance, the split-half validation match was 98.6% and the core consistency was 94%.

よりも測定した全波長域にわたって高い吸光度を示した。

FEEMの量的変化を評価するため、すべての測定データに対してPARAFAC解析を行い、主要な蛍光成分の励起スペクトル、蛍光スペクトルおよび濃度のLoading(負荷量)の分離を行った。Figure 3に、分離された3つの成分スペクトルを示す。成分c1と成分c2はともにフミン酸/フルボ酸であり、成分c1は成分c2と比べると分子量および芳香族性が低いフミン酸/フルボ酸に対応する。成分c2は、成分c1と比較して明らかにブロードであり、長波長領域にシフトしている (Red-shift)。成分c3はタンパク様の成分であった。

Figure 4に、原水と処理水について3つの成分スペクトルを標準化したLoadingの日間変動を示す。原水中の主な成分は一貫して成分c2であったが、処理水においては常に成分c1が主な成分であった。成分c3の相対濃度には処理による大きな変化は見られなかった。処理水において成分c2の除去率が高かったことは、凝集沈殿処理は高分子量の有機物を低分子量の有機物と比較して効果的に除去できる効果と合致する。このことは、Figure 2に示した原水中の主要な蛍光スペクトルが処理水の蛍光スペクトルと比べてブロー

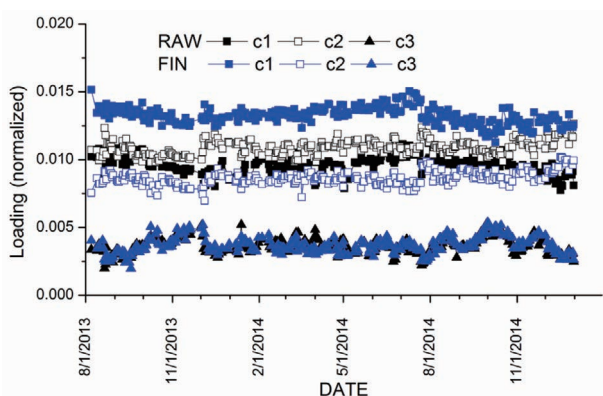


Figure 4 Normalized concentration PARAFAC loadings for c1-c3 for the daily raw (RAW) and finished (FIN) samples.

ドであり、かつ長波長側へシフトしていることと明らかな相関があった。

EPA Method415.3に基づくSUVA (SUVA-TOC) および処理能 (treatability) の評価

Figure 1のとおり、UVAとTOCとの直線関係は凝集沈殿処理の程度によって変化する。この変化は事実上、有機物の芳香族性の指標として、また、EPA Method 415.3に記載された塩素消毒剤による処理能の指標として報告されるSUVA (本稿ではSUVA-TOC) 計算値の有効性の根拠となっている^[1,2]。上記Figure 4に示したとおり、凝集沈殿処理に伴う芳香族性の変化は、PARAFACにおける成分c1と成分c2の比率として定量化できる。したがって、Figure 5

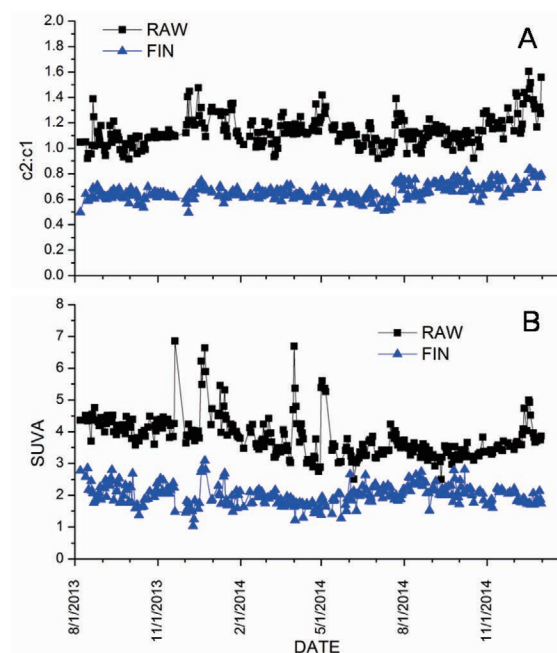


Figure 5 Comparison of the PARAFAC component concentration ratio c2 : c1 (A) to SUVA (B) for the daily raw (RAW) and finished (FIN) water samples. SUVA was calculated using the data in Figure 1 using the formula in EPA Method 415.3; $SUVA = 100 \times UVA (cm^{-1}) / TOC (mg/L)$.

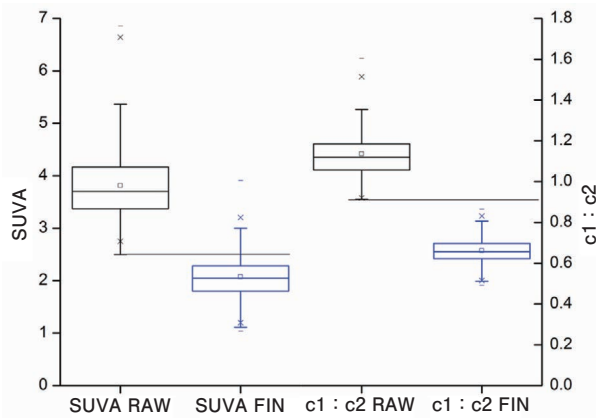


Figure 6 Box plot analysis of the means, maxima, minima and ranges for SUVA (left) and c2 : c1 (right) for the raw and finished water samples corresponding to the data in Figure 5.

では、対応する原水および処理水サンプルについて、PARAFACのc2 : c1比 (A)とSUVA値との比較を行った。B図におけるSUVAの場合と同じく、c2 : c1比は明らかに原水(RAW)より処理水(FIN)の方が低い結果となった。処理能に関するSUVAの閾値は一般に4未満とされ、処理水(FIN)は十分にこの閾値を下回った。

SUVA値の計算には吸光度およびTOCの測定データが別途必要である。しかし、この値は複雑な測定操作を必要とする測定法の誤差影響を受けることがある。処理能の指標としてのSUVA値とc2 : c1比の相対精度を評価するため、Figure 5のデータの平均値、範囲および偏差のボックスプロットをFigure 6に示す。SUVA計算値のプロットSUVA-RAW (原水)とSUVA-FIN (処理水)の範囲は大きく重なり合っていることが分かった。一方、c2 : c1の範囲には顕著な重複はみられず、Aqualogによる測定は芳香族性や処理能を、一つの機器で評価したことによって、より精度よく評価していることが明らかとなった。

Table 1 DBPR2 removal rules for TOC as a function of alkalinity in drinking water treatment systems defined by Subpart H that use conventional filtration.^[1]

Source Water TOC (mg/L)	Source Water Alaklinity (mg/L) as CaCO ₃		
	0-60	>60 to 120	>120
>2 to 4	0.35	0.25	0.15
>4 to 8	0.45	0.35	0.25
>8	0.50	0.40	0.30

EPA DBPR2に対応したTOCおよび必要除去率の評価

DBPR2のキーパート^[1]には、必要除去率と処理能に関連するTOC値を求めることが含まれている。Figure 7Aは、線形係数にUVAとc2 : c1比を用いることで、原水と処理水両方のサンプルについて、単一の検量線でTOC値を正確に推測できることを示している。切片が0 mg/Lのこの直線関係は、原水および処理水におけるUVAとTOCの直線関係の傾きの変化が、c2 : c1の濃度比によって求められることを示している。Figure 7Aが示す直線関係を使うことで、原水と処理水のTOC値を日次ベースで正確に測定することができる(Figure 7B)。

TOCに関する規制では、所定の割合でTOCを除去することが求められている。Table 1に示すように、その必要除去率はTOC (mg/L)とアルカリ度によって定められる。Figure 8Aのデータは、別途測定したアルカリ度と蛍光強度から算出したTOC値に基づいたTOC必要除去率を示している。Figure 8Bに蛍光強度から算出した原水のTOC値(RAW)、TOC除去率から計算されたTOC (RULE)の除去目標値および処理水のTOC値(FIN)の変化を示す。すべてのサンプルで処理水のTOC値(FIN)が目標値(RULE)を達成しており、DBPR2の規制に適合していることを示している。なお、同規則はTOCの必要除去率目標値を2 mg/L以上と定めているため、Figure 8Aの必要除去率のプロット

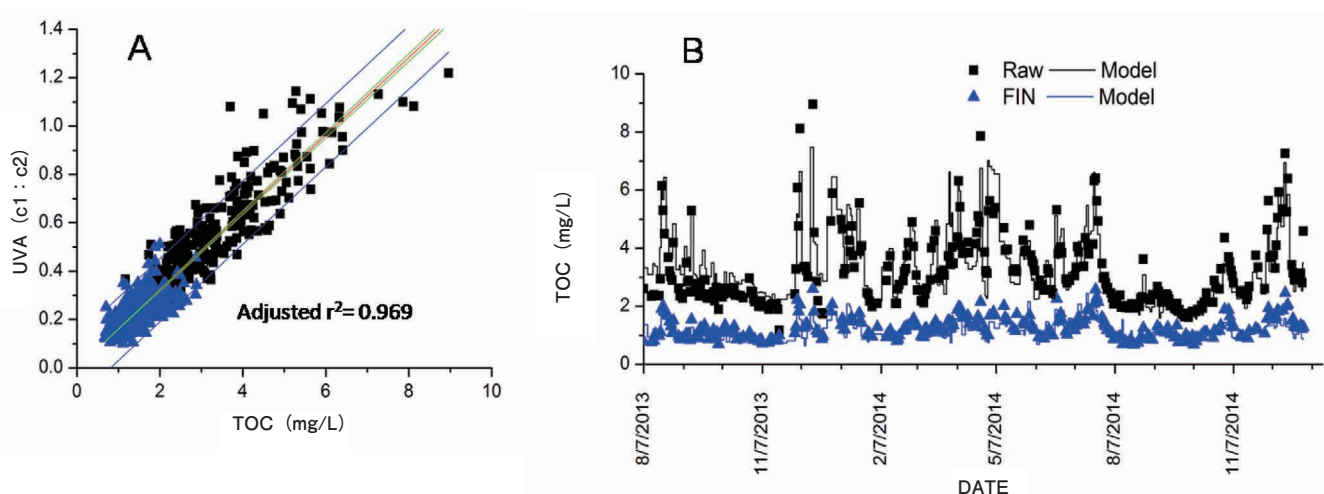


Figure 7 Model linear correlation of the TOC calculated using the SUVA and c2 : c1 concentration ratio (A) and the comparison of the model TOC calculations to actual daily TOC measurements for the raw (RAW) and finished (FIN) water samples (B). The linear relationship in panel A equates to $TOC = [UVA / (c2 : c1)] / Slope$, where the slope=0.160.

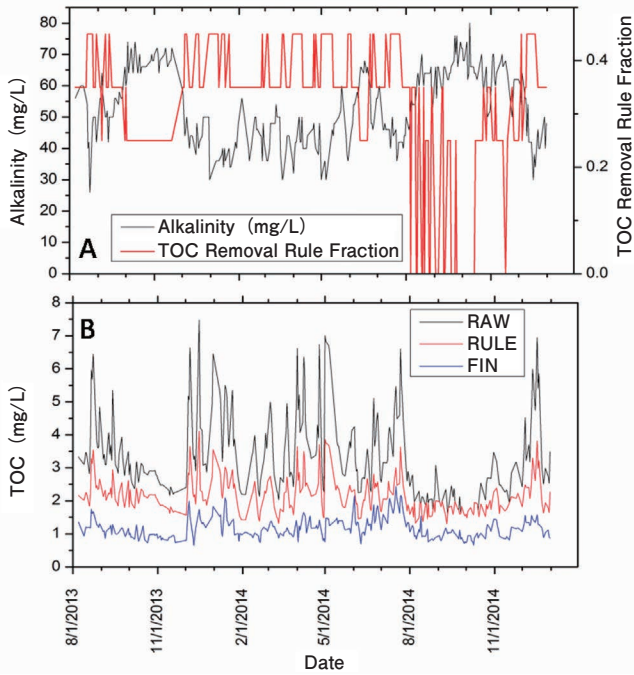


Figure 8 The daily alkalinity values for the raw water and calculated required removal fraction (A) and the Aqualog model TOC values for the raw water (RAW) and finished (FIN) and the calculated target removal (RULE) (B).

では、2014年後半のいくつかのサンプルでは実質ゼロになったケースがみられた。

DBPR2適合性予測のためのSDS-THMFP評価

DBPR2では、配水系におけるトリハロメタン (THM) の上限値 (MCL) を 80 mg/L と規定しているが、水道水の配水系には、年4回、決められたサンプリング地点でMCLの評価 (LRAA: Locational Running Annual Average: 地点別年平均値) を行う必要がある。このため、DBPR2への適合性予測を目的として、定期的にSDS-THMFP (配水系ト

リハロメタン生成能予測値) の測定を行うことが一般的となっている。10日間のSDS-THMFPは配水系にとって最も悪いケースの指標となるため、この評価を原水および処理水のサンプルに対して行った。この試験では通常、指定されたpHおよびアルカリ度にて塩素を添加、飽和させ、その後所定の温度下に一定期間置くことによってサンプル中のTHMを最大限生成させた状態で評価を行う。Figure 9Aに示すように、原水および処理水のSDS-THMFP実測値は、PARAFACモデルから算出したTOCおよびc2:c1比 (芳香族性の指標) を主要線形係数として含む多重線形回帰によって正確に予測することができた。この多重線形回帰には、別途測定した残留塩素量、pHおよびアルカリ度も重要な係数として含まれる。Figure 9Bのデータからは、処理水のSDS-THMFP (青三角/青線) が原水 (黒四角/黒線) と比べて低いこと、処理水の平均測定値が全THMの上限値 (TTHM MCL: 赤線) とよく合致することが分かった。緑色の点は総トリハロメタン (TTHM) 値の実測値を表す。実際の配水系におけるTTHM値がすべてMCLを十分に下回っており、規制値内に収まっていることが分かった。TTHMの実測値は、平均するとSDS-THMFPの60~80%未満で推移していることから、これらのデータは、SDS-THMFPが、配水系において最も悪いケースを表すための有用な指標であることがわかる。

結論

水中溶存有機物蛍光測定装置Aqualogを用いることで、試薬を用いず1台の分析計のみで、TOCおよびSUVAに基づく処理能 (SUVA) のモニタリング能力を高めることができた。さらに、pH、アルカリ度および塩素量を係数とすればSDS-THMFPを正確に予測することができる。高分子量と低分子量のフミン酸/フルボ酸を分離定量する本手法を用いれば、UVAとTOCの測定が必要な従来のSUVA測定よ

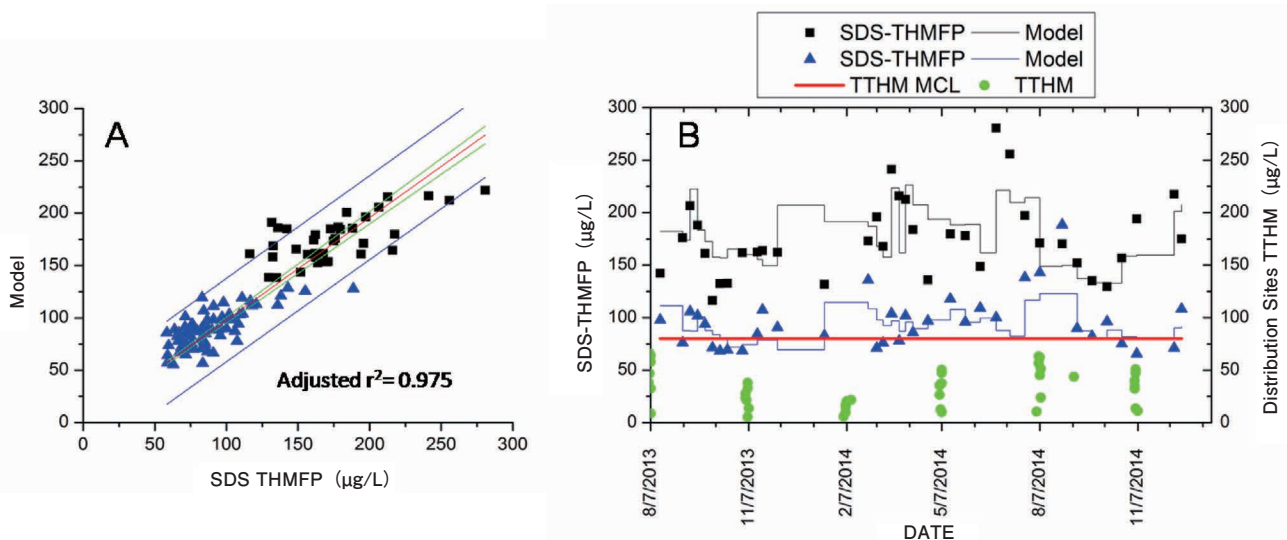


Figure 9 Multiple linear regression model of the SDS-THMFP for the raw and finished water samples (A) and comparison of the model and actual periodic SDS-THMFP measurements (B). The red line indicates the DBPR2 MCL for TTHM and the green symbols represent the actual distribution site values for TTHM.

りも迅速かつ正確に処理能の指標を得ることが可能である。Aqualogを使用することで、DBPR2へ適合するための試薬投入量やその他のモニタリングに関わるコストを最適なレベルに削減することができる。そのため、上水処理施設にとって、これらのパラメータがDBPR2に適合しているかを継続的に評価する手段として、Aqualogは非常に有効な装置である。

参考文献

- [1] OFFICE OF WATER (2010) Comprehensive Disinfectants and Disinfection Byproducts Rules (Stage 1 and Stage 2): Quick Reference Guide. USEPA; <http://water.epa.gov/drink> [Accessed 20 April 2009]
- [2] POTTER, B.B. and WIMSATT J.C. (2003) EPA method 415.3- Determination of total organic carbon and specific UV absorbance at 254 nm in source water and drinking water. Rev. 1. USEPA
- [3] MURPHY, K. R. et. al. (2013) Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC. Anal. Methods. 5: pp. 6557-6566.
- [4] CLESCERL, L. S. et. al. (Eds) (1999) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (20th Ed), American Public Health Assn.



Adam M. GILMORE, Ph.D.
HORIBA Instruments Inc.

犬も歩けば棒にあたる —技術開発の醍醐味—

The Dog that Trots about Finds a Bone
—Joy & Fun of Technology Development—

石倉 理有

Masatomo ISHIKURA

はじめに

近年、われわれの生活において自動車は必要不可欠なものとなっており、「人」の移動手段、「もの」の輸送手段として生活の一部となっている。そして、自動車の普及に伴って交通事故も増加してきたが、昭和40年台をピークに死亡者数は減少し、ここ数年は横ばい状態にある。死亡者数の減少には、さまざまな要因が考えられるが、デジタル式運行記録計や映像記録型ドライブレコーダーの普及によるところが大きい。これに加えて最近では、自動車の安全装置(自動ブレーキなど)よるところも多くなっている。

ドライブレコーダーが認知されるまで

HORIBAでは1983年に運行管理システムの提供を開始し、トラックの運行管理装置のデジタル化を推進してきた。そして、1999年にはデジタル式運行記録計(通称：デジタコ)の認証を取得した。

1983年当時では、まだ電子部品の集積技術も高くなくメモリカードやNANDFlashなども存在していなかった。そのため、記録媒体はSRAMを内蔵したオリジナル開発のメモリカートリッジを使用していた。記録容量は16 KB(原稿用紙20枚分程度)で0.5秒毎の速度データを1日分も記録できなかったために、速度オーバーなどのダイジェストや作業情報をイベント記録しているにすぎなかった。CPUも8 bitであったためにメモリー空間も64 KBしかなくROM32 KB(プログラム部)、内蔵SRAM16 KB(ワークRAM)、外付けSRAM16 KB(メモリカートリッジ)という内容であった。半導体メモリーに画像記録を行うなど夢にも思わなかった時代である。また、デジタコの認証開始当時のメモリーも決して多くなく1日用のメモリカードで128 KBだったため、速度記録をそのまま記録するのではなく、直線近似(圧縮記録の一種)を行った値で記録していた。

ところが、21世紀になってNANDFlashなどを搭載したメモリカードが普及し高容量化が進んだ結果、画像も記録できるようになり映像記録型ドライブレコーダーが開発・販売されることになった。2005年当時、毎秒30枚で記録できるドライブレコーダーはなく、詳細なフィールドの安全状況を記録し確認できるレベルではなかった。そのため、自動車の研究機関経由で量産タイプのドライブレコーダーの開発依頼を受けて新規に開発を行い、タクシー会社での社会実験が始まった。その結果、ドライブレコーダーの搭載効果が認められ、交通安全に貢献できる装置であることが認知された。



カメラ部 (Gセンサ含む)



本体部 (記録媒体はCFカード)

Figure 1 ドライブレコーダーの量産試作機
[0号機]

自動運転への展開

社会実験を行ったうちの一部は、自動車技術会で継続的にデータ収集が行われてきた。この収集されたヒヤリハットデータがデータベース化されて多くの自動車メーカーや自動車部品メーカー、学術関係者の中で活用されてきた。当初は、交通状況の実態把握に多く活用され、従来交通弱者と言われていた自転車が第2当事者*1ではなく第1当事者*1である可能性があり、過失割合の算定基準も変わってきた。最近では、自動運転を視野に入れた新たな安全運転支援システムの構築に向けた基礎データとして活用されることが多くなってきた。まさにHORIBAのドライブレコーダー技術がこれまでの交通安全研究を牽引し、今日の自動運転技術を支えてきたと自負している。

このように運転を定量的に測るために、1980年台当初からトラックの速度情報などをデジタルで記録する運行管理装置を開発し、後にデジタル式運行記録計につながってきた。加えて、ドライブレコーダーを開発し、社会実験を行うことで今日の交通安全につながってきたのであるが、ここに、HORIBAの計測技術が常に活かされてきたのである。

今まで述べてきたように、自動運転へと技術が進んでくると事故にかかわる要因が、2種類*1の当事者だけではなく自動車そのものの動作も事故の要因になってくる。そうになると、なおさら運転記録の必要性が増すことになる。装置は、現状のドライブレコーダーよりは取得データは多くなり、フライトレコーダーのようなものとなる可能性が高い。余談になるが、航空機にはフライトレコーダーが装着されているのはよく知られているが、船舶や電車などにも装備されており、この点では自動車は遅れていると言わざるを得ない。(もちろんバスやトラックにはデジタコの装着義務は存在するが、それ以外の車両には義務はない。)

*1：当事者とは次の2種類を指す。

第1当事者：過失(違反)がより重いか又は同程度の場合に過失(違反)がより重いか又は同程度の場合にあつては、被害がより小さい方の当事者をいう。

第2当事者：過失(違反)がより軽いか又は同程度の場合に過失(違反)がより軽いか又は同程度の場合にあつては、被害がより大きい方の当事者をいう。

犬も歩けば棒にあたる

技術開発の醍醐味は、長く継続することにより思いもよらないところで社会に貢献できることであり、配送現場のOA化で始まった技術が、30年以上の時を経て最先端技術の底支えになっていることを考えると継続することの意義を感じずにはいられない。



石倉 理有

Masatomo ISHIKURA

株式会社 堀場製作所 産学官連携推進室
Industry-Academia-Government Relations Office
HORIBA, Ltd.



Figure 2 製品版量産型ドライブレコーダー「どら猫」

Facilities Introduction

施設紹介

分析技術センター “HORIBAはかるLAB” の紹介

Introduction of HORIBA Analytical Laboratory

光成 京子

Kyoko MITSUNARI

分析技術センターは堀場製作所から堀場テクノサービスへの分析センター機能の移管に伴い、従来の分析センター機能だけでなく、分析を含むトータルソリューションを提案していくことを目的に2016年1月に新設されました。

分析技術センター

分析技術センターは次の4つのチームから構成されています。

①Analytical Laboratory KYOTOチーム／

②Analytical Laboratory TOKYOチーム

従来の堀場製作所の分析センターのチームが移管されたもので、HORIBA製品のご購入検討時にお客様のサンプルを用いて分析を行い、操作方法などをご覧いただくデモンストレーションやHORIBAグループ内外からの受託分析を行っています。また、お客様のニーズに合わせた、最適な条件で分析をしていただくための検討、分析方法、装置原理説明などを含む分析トレーニング、展示会や学会などでHORIBAの最新分析技術の発表を行っています。

③Calibration Laboratoryチーム

点検設備や顧客所有の排ガス測定装置の校正、トレーサビリティ証明書の発行、pH計の修理などを行っています。

④Field Measuringチーム

全りん全窒素自動測定装置の環境省試験や化学的酸素要求量測定装置の相関試験などを行っています。

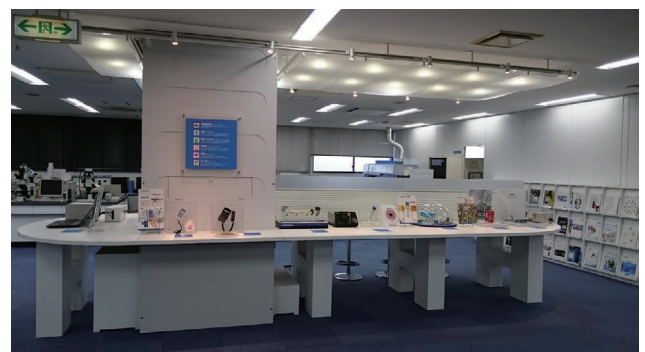
HORIBAはかるLAB

分析ラボ京都のリニューアルに伴い、新たに「HORIBA はかるLAB」という愛称がつけられました。ブルー：HORIBA、ピンク：お客様、黄：ソリューションをイメージし、HORIBAとお客様が向き合うデザインになっています。この愛称、ロゴマークを通じてお客様に愛着を持っていただくと共に、はかる技術をベースとした“HORIBAとお客様の交流の場”として利用していただき、分析の現場で行われるコンサルティングから新たなビジネスにつなげることを目指しています。

「HORIBAはかるLAB」はFigure 1(中央展示台)に示すようにHORIBA製品を展示するショールームとしての機能を持ち、HORIBAグループの製品や初期のpHメータ(Figure 2)を展示しています。また、実際に分析を行うラボとして、構造解析、表面分析、元素分析、粒子解析、環境分析といった分析目的に応じたブース配置にしています(Figure 3)。分析に使用している主な装置をTable 1に示します。HORIBA製品の他にも分析に必要な装置や前処理機器を設置しています。



「HORIBA はかるLAB」ロゴマーク



中央展示台

Figure 1 HORIBA はかるLAB(分析ラボ 京都)



Figure 2 ガラス電極式pH計 H型(1951年製)

Table 1 分析ラボ 京都の分析装置

構造解析
ラマン顕微鏡 AFMラマン装置 蛍光分光光度計 蛍光寿命光度計 水中溶存有機物測定装置
表面分析
走査型電子顕微鏡 エネルギー分散型/波長分散型 X線分析装置 電子線後方散乱回折分析装置 カソードルミネセンス測定システム 蒸着機 光学顕微鏡
元素分析
炭素・硫黄分析装置 酸素・窒素・水素分析装置 X線分析顕微鏡 蛍光X線元素分析装置 高周波誘導結合プラズマ発光分析装置 フーリエ変換赤外分光光度計
粒子解析
レーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置 ナノ粒子解析装置 卓上型走査型電子顕微鏡 ホモジナイザー
環境分析
油分濃度計 全窒素全りん自動測定装置 化学的酸素要求量(COD)測定装置 分光光度計 イオンクロマトグラフ

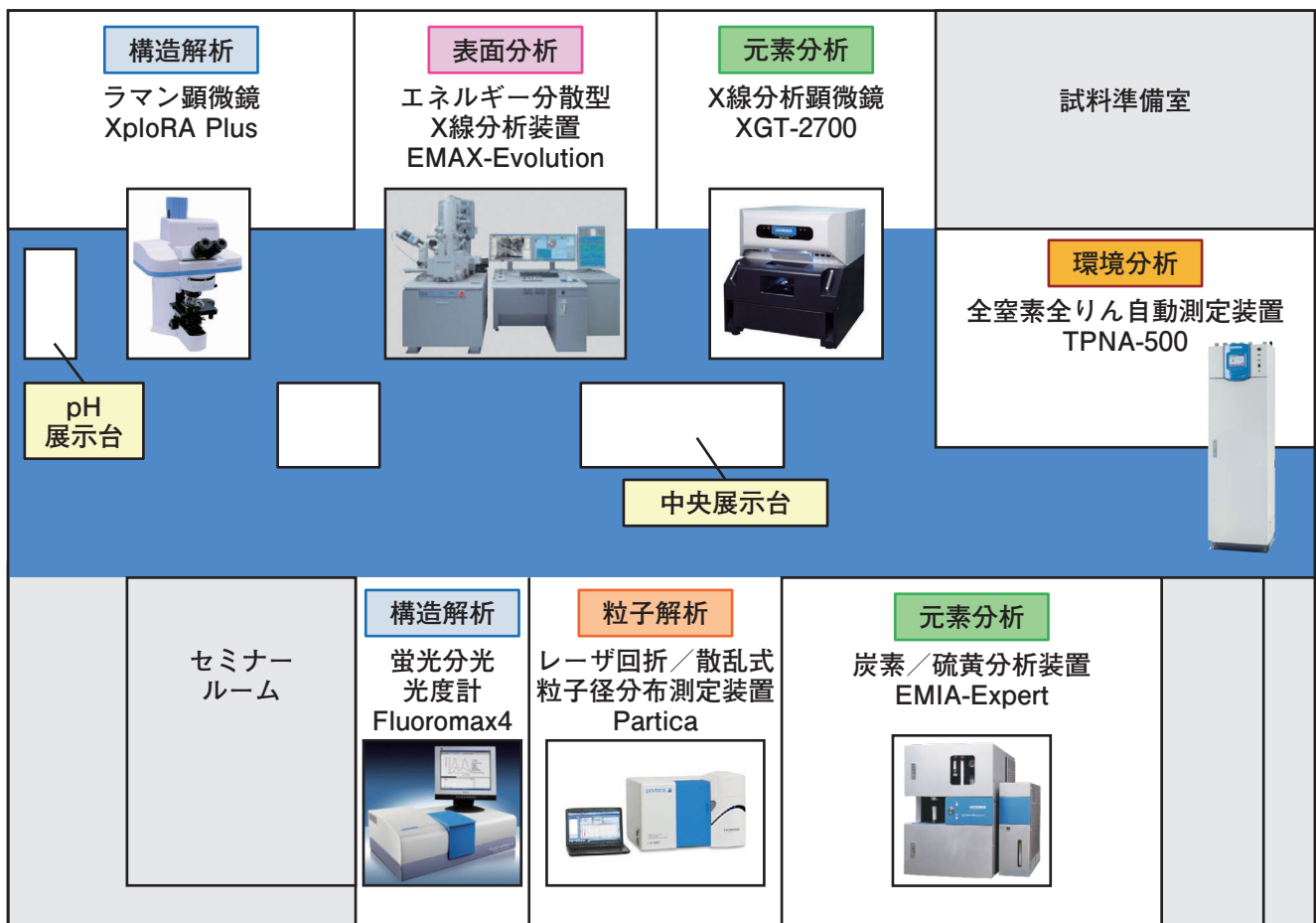


Figure 3 分析ブース・レイアウト



Figure 4 ジャコウアゲハ

学術活動

分析技術センターにおける学術活動の例として、東京理科大学 入江 美代子先生との共同研究が掲載された自然科学と臨床科学を対象とした*Nature*の学際的電子ジャーナル “*Scientific Reports*” の報告^[1]を紹介します。

入江先生は生物学者で、カエルや昆虫など変態する動物の研究をされています。従来は、試料を薄片化し電子顕微鏡を使って観察されていましたが、本研究では、試料を破壊することなく大気環境下で試料全体を測定できる堀場製作所のX線分析顕微鏡に着目され、生体内の元素の分布状態を観察するために使用されました。

本報告では、生態学的に注目を集める鱗翅目のジャコウアゲハ (Figure 4) を実験対象に選びました。ジャコウアゲハは、食草であるウマノスズクサ類が含有するアリストロキア酸を体内に蓄積して、天敵の食害から身を守ることで知られています。化学的に安定で生物への影響が少ないと言われている二酸化チタン (TiO_2) のナノ粒子水溶液を使って、ウマノスズクサを水耕栽培し、このウマノスズクサ、および、そのウマノスズクサを食べたジャコウアゲハ幼虫とその糞をX線分析顕微鏡で測定しました。得られた元素マッピングの結果から、食物連鎖における TiO_2 の移動の様子が明らかになりました。今まで生体内のTiの動きを視覚的に観察した報告はなく、今回、観察データを3次元で表現した画像を掲載して目に見える形にしたことが評価されました。葉脈に多く含まれるカリウム (K) の3次元元素マップの例をFigure 5に示します。

このように、X線分析顕微鏡は、材料分析のみならず、古生物学、海洋生物学、植物分類学、法医学等の研究者からも注目されており、弊社との共同研究による学会報告を精力的に行っています。大気中で昆虫をそのまま測定した分析例として、吸血した蚊の測定例をFigure 6に示します。血液に含まれる鉄 (Fe) に加え亜鉛 (Zn) が集積している様子

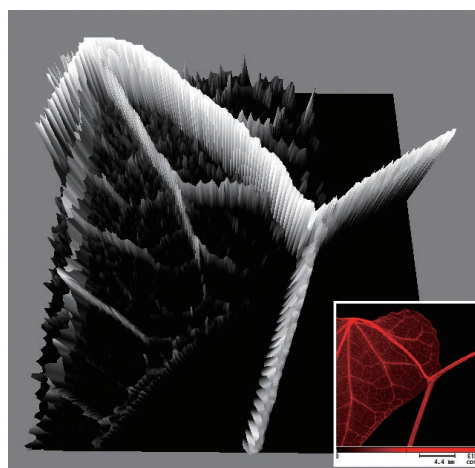
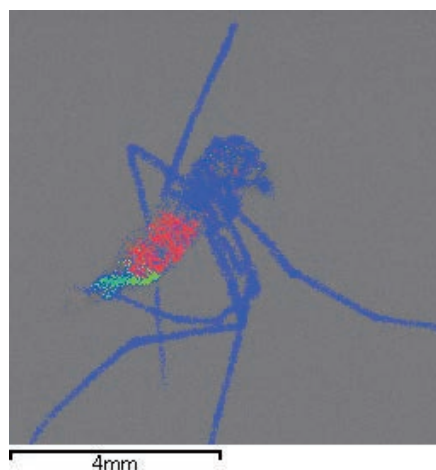


Figure 5 3次元元素マップ例*

*：早稲田大学 教授 入江 克先生のプログラムを使用しています。

が観察されました。類似研究としては「陸上に生息する節足動物の大アゴ先端部の亜鉛蓄積の測定^[3]」などがあります。

分析技術センターは、HORIBAグループ内外からの受託分析を行うと共に、学会活動や論文発表を積極的に行い、分析という切り口でHORIBAブランドの発信に努めていきます。



赤：Fe, 緑：Zn, 青：Ca

Figure 6 吸血した蚊の光学観察像(上)と元素マッピング(下)

文書発表		期間 2016年1月～2017年6月		
標 題	氏 名	所 属	発表書誌名等	
[1] The transfer of titanium dioxide nanoparticles from the host plant to butterfly larvae through a food chain	M. Yokoyama M. Kubo-Irie * et.al.	HORIBA Techno Service Co., Ltd. *Tokyo University of Science	Sci Rep. 6, p.23819, 2016 (オープンアクセスジャーナル: Web上で直接内容を閲覧できます。)	
[2] X線分析顕微鏡元素分布測定によるペルム紀珪化泥炭中の脊椎動物化石の発見	中野ひとみ 西田治文 * 他	堀場テクノサービス * 中央大学	X線分析の進歩48, pp.375-385, 2017	
[3] 陸上に生息する節足動物の大アゴ先端部の亜鉛蓄積の測定	中村ちひろ 他	堀場テクノサービス	X線分析の進歩48, pp.365-374, 2017	
[4] X線顕微鏡	駒谷慎太郎	堀場テクノサービス	蛍光X線分析の実際(第2版), 9章, 朝倉書店(2017)	

口頭発表		期間 2016年1月～2017年6月			
標 題	氏 名	所 属	発表機関/場所	発表時期	
[5] 分光エリブソメトリーによる薄膜の評価と測定事例	和才容子	堀場テクノサービス	岡山県工業技術センター PVDコーティング技術講習会	2016/2/5	
[6] レーザー光を用いた粒子計測技術の基礎と原材料の評価	光成京子	堀場テクノサービス	滋賀県工業技術総合センターモノづくり技術講習会	2016/2/5	
[7] 光を利用した粒子径分布測定の基礎～レーザー回折散乱法, 動的散乱法	田中 悟	堀場テクノサービス	(財)岡山セラミックス技術振興財団 第1回セラミックス分析技術セミナー	2016/2/19	
[8] 蛇紋岩植物シュンジュギクの土壌適応	横山政昭	堀場テクノサービス	日本植物分類学会	2016/3/6	
[9] 分光エリブソメトリーの基礎と応用	森山 匠	堀場テクノサービス	第123回分析技術研究会 研究発表会	2016/3/9	
[10] rf-GD-OESによる亜鉛ダイカスト上の三価クロム化成処理皮膜の生成条件の検討	藤本明良 笠原暢順 * 他	堀場テクノサービス * 笠原技術士事務所	表面技術協会 第133回講演大会	2016/3/22-23	
[11] こけら葺屋根に用いた銅板の防腐効果ついて一屋根の高さ方向及びこけら板厚さ方向における銅元素分布一	中野ひとみ 村上奈央 * 他	堀場テクノサービス * 京都大学	第66回日本木材学会大会(名古屋)	2016/3/27-29	
[12] キク科蛇紋岩植物のトランスクリプトーム解析	横山政昭	堀場テクノサービス	日本生態学会	2016/3/24	
[13] X線分析顕微鏡—X線をどうやって集光するか, どのような試料の何がわかるのか—	駒谷慎太郎	堀場テクノサービス	第20回X線分析講習会 蛍光X線分析の実際	2016/7/12	
[14] X線分析顕微鏡(蛍光X線分析装置)の特徴(微小部測定, マッピングなど)の使い方	中野ひとみ	堀場テクノサービス	滋賀県工業技術総合センター	2016/7/20	
[15] 分析装置を上手に使うコツ—失敗に学ぶEDXRF分析—	田中 悟	堀場テクノサービス	プラズマ分光分析研究会 つくばセミナー	2016/9/6	
[16] Quantitative Analysis of Active Pharmaceutical Ingredients by Transmission Raman Spectroscopy	磯 瑛司	堀場テクノサービス	RSC Tokyo International Conference 2016	2016/9/9	
[17] Holistic Analysis of Mammalian Cell Proliferation using Fluorescence Spectroscopy	北川雄一 他	堀場テクノサービス	RSC Tokyo International Conference 2016	2016/9/9	
[18] 分光エリブソメトリーを用いたDLC膜の光学特性評価	和才容子 他	堀場テクノサービス	第77回応用物理学会秋季学術講演会	2016/9/14	
[19] 励起蛍光分光法と多変量解析を用いた動物細胞の培養に伴う発光特性の経時変化	森山 匠 他	堀場テクノサービス	日本分析化学会第65年会	2016/9/16	
[20] In-situ copper measurements of the traditional wooden buildings with a hand-held X-ray fluorescence analyzer	中野ひとみ 藤井義久 * 他	堀場テクノサービス * 京都大学	WoodSciCraft 2016 国際シンポジウム	2016/9/20-23	
[21] ラマン分光分析	沼田朋子	堀場テクノサービス	表面技術協会 2016年度初心者のための分析セミナー	2016/10/6	
[22] グロー放電分光分析	藤本明良	堀場テクノサービス	表面技術協会 2016年度初心者のための分析セミナー	2016/10/6	
[23] 表面分析技術	藤本明良	堀場テクノサービス	山形県産業技術更新機構 平成28年度山形県製造技術者研修事業	2016/10/17-18	
[24] グロー放電発光分析装置による材料分析	藤本明良	堀場テクノサービス	栃木県産業技術センター 平成28年度分析技術講習会	2016/10/25	
[25] X線分析顕微鏡元素分布測定によるペルム紀珪化泥炭中の脊椎動物化石の発見	中村ちひろ 西田治文 * 他	堀場テクノサービス * 中央大学	第52回X線分析討論会	2016/10/26-28	
[26] 陸上節足動物大アゴ先端部の亜鉛分布の測定	中野ひとみ 他	堀場テクノサービス	第52回X線分析討論会	2016/10/26-28	
[27] Principles and Application of Spectroscopic Ellipsometry	森山 匠 他	堀場テクノサービス	International Symposium on Optomechatronic Technology (ISOT 2016 Itabashi Tokyo)	2016/11/9	

口頭発表		期間 2016年1月～2017年6月		
標 題	氏 名	所 属	発表機関/場所	発表時期
[28] 分光エリプソメトリーによるナノマテリアルのアプリケーション	森山 匠 他	堀場テクノサービス *堀場製作所	第13回偏光計測研究会	2016/12/9
[29] Correlation between optical properties and biocompatibility of DLC films	森山 匠 村山雄太* 他	堀場テクノサービス *東京電機大学	2016 Hong Kong International Conference on Engineering and Applied Sciences	2016/12/15
[30] ICP発光分光分析装置トレーニング	石原聡子	堀場テクノサービス	微量, 微小領域の異物の特定技術研修	2017/1/28
[31] 昆虫の大アゴ先端部の亜鉛(Zn)蓄積—トナボの大アゴにもZn—	横山政昭 他	堀場テクノサービス	日本蜻蛉学会関東支部第35回大会	2017/2/12
[32] Parallel factor analysisによる蛍光成分分離法—細胞培養液分析への応用—	北川雄一 他	堀場テクノサービス	第126回分析技術研究会	2017/3/15
[33] ミヤマヨメナにおける矮性型の進化と土壌適応に関する遺伝子発現解析	横山政昭	堀場テクノサービス	日本生態学会	2017/3/18
[34] X線分析顕微鏡(XGT)を用いた陸上節足動物の大アゴの元素マッピング測定	横山政昭 他	堀場テクノサービス	日本動物学会関東支部大会	2017/3/20
[35] 昆虫の大アゴに蓄積するZn分布の測定	中村ちひろ 岡田泰和*	堀場テクノサービス *東京大学	日本応用動物昆虫学会	2017/3/27
[36] 励起・蛍光マトリクスを用いた食品や環境水に含まれる複数蛍光成分の解析	森山 匠 他	堀場テクノサービス	第77回分析化学討論会	2017/5/27
[37] 励起・蛍光マトリクスを用いた日本酒の自家蛍光成分の解析	北川雄一	堀場テクノサービス	第77回分析化学討論会	2017/5/28

※1：著者名は連名順序に関係なく、堀場テクノサービス研究者を1名記載しています。

※2：堀場グループ以外の共同研究者名は1名のみ掲載しています。

(*印は堀場グループ以外の共同研究者です。)



光成 京子

Kyoko MITSUNARI

株式会社 堀場テクノサービス
分析技術センター
HORIBA TECHNO SERVICE Co., Ltd.
Analytical Technology Center

第6回HORIBA Group IP World Cup Gold Award受賞案件の紹介



HORIBAグループで生まれた数々の独創的な技術や知的財産が事業の推進力となってきた。技術開発とその成果たる知的財産がHORIBAブランドの本質的な要素であり、HORIBA Group IP World Cup(Figure 1)は、HORIBA Group is One Companyの精神のもと、事業を牽引する技術・知的財産をグループ全体で賞賛し、次なる成長の起爆剤となる技術・知的財産の創出をさらに奨励していくことを趣旨として創設された。

第6回HORIBA Group IP World Cup*1では、海外を含むHORIBAグループの開発拠点から19件の応募があった。2016年3月24日に第6回HORIBA Group IP World Cupの授賞式が行われ、ホリバMIRA社とホリバ・UK社の「Twin Pitot Tube Exhaust Flow Meter (ツインピトー管排ガス流量計)」がGold Awardを受賞した(Figure 2)。HORIBAグループを代表する技術として以下に紹介する。

*1：第6回では、2015年7月1日から2016年6月30日の間に創作、出願、論文発表、特許登録、または外部表彰を受賞したなどの知的財産を対象としている。



Figure 1 HORIBA Group IP World Cup

ツインピトー管排ガス流量計

Gold Award受賞案件の概要

2016 HORIBA IP World Cup Awardを受賞した知的財産(IP)は、ピトー管流量計の精度及びレンジの改善に関するものである。このIPについては英国、欧州、米国、日本、インド、中国で特許出願を完了させている。

近年、欧州においてRDE (Real Driving Emissions)試験が導入され、HORIBAのOBS-ONEが、高性能車を含む様々な車両の試験に使われている。ある車両では、エンジンが全負荷からアイドル状態の間で、70：1に至るような大きな排ガス流量比を有する。この結果、低負荷時には、ピトー管内の排ガスの流速が低下し差圧信号が小さくなるので、測定の不確かさが生じる。法規においては、試験車両の排ガス流量計の選択について複数の基準が規定されており、例えば、排ガス流量計の最大スケールを超えない範囲で、最大の排ガス流量を正確に測定することなどが要求されている。これらの要求に従えば、幅広い排ガスレンジを測定する必要があるRDE試験においては、低速度領域において選択した流量計が大き過ぎる結果となることがある。

バルブと閉ループ制御システムを用いて、サイズの異なる2つのピトー管を組み合わせ1つの排ガス流量計に関する新しいIPを生み出した(Figure 3)。排ガス流量が低いときバルブは閉じられ、第2の流量管は封鎖され、全ての排ガス流量は小さい方の第1の流量管に導入される。車両が加速する期間などの排ガス流量が閾値以上に増加するときバルブは速やかに開かれ、排ガス流量は両方の流量



Figure 2 Gold Award受賞者(右)

管に導入される。排ガス流量が連続的に下がった際にはバルブは閉じられ、排ガス流量は、第1の流量管に導入される。このシステムは、幅広いレンジに渡って排ガス流量を極めて正確に測定すると共に、車両のテールパイプに与える背圧影響を最小に抑えることができる。

このIPは英国で特許を取得済みであり、2つの新製品である、ラボでの排ガス流量計測に用いられるPTFM twin tube (Figure 4)と、オンロードで使われるOBS twin tube (Figure 5)とに採用予定である。

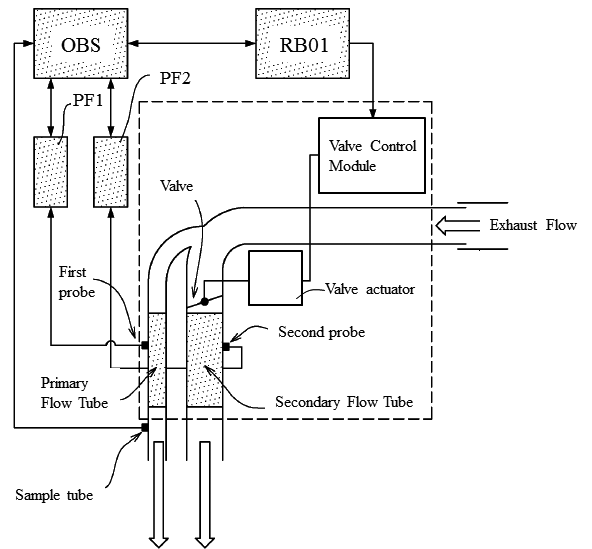


Figure 3 ツインピトー管排ガス流量計の概要



Figure 4 PTFM Twin Tube



Figure 5 OBS Twin Tube

第6回HORIBA Group IP World Cup受賞者



【Gold Award】

【受賞課題】

ツインピトー管排ガス流量計
HORIBA UK Limited
受賞者 Kevin Tully

【Silver Award】

【受賞課題】

マルチファンクション自動血液分析装置
HORIBA ABX SAS
受賞者 Florent Beauducel, Philippe Benezeth,
Lionel Ocard

【Bronze Award】

【受賞課題】

マイクロポジションギャップセンサ構造体
HORIBA Instruments Incorporated
受賞者 Patrick Lowery, John Dick

HORIBA World-Wide Network

JAPAN

HORIBA, Ltd.

2, Miyanohigashi, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8510
Phone : (81)75-313-8121 Fax : (81)75-321-8312

Biwako Factory

1-15-1, Noka, Otsu, Shiga 520-0102
Phone : (81) 77-548-6130 Fax : (81) 77-548-6193

HORIBA Advanced Techno Co., Ltd.

31, Miyanonishi Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8306
Phone : (81)75-321-7184 Fax : (81)75-321-7291

HORIBA STEC, Co., Ltd.

11-5, Kamitoba Hokodate, Minami-ku, Kyoto 601-8116
Phone : (81)75-693-2300 Fax : (81)75-693-2350

Aso Factory

Torikokogyodanchi, 358-11, Koumaibata, Toriko, Nishihara-mura, Aso-gun, Kumamoto, 861-2401
Phone : (81)96-279-2921 Fax : (81)96-279-3364

Kyoto Fukuchiyama Technology Center

11-1 Miwa-cho Miwa, Fukuchiyama, Kyoto, 620-1445

Phone : (81) 773-59-2070 Fax : (81) 773-59-2074

HORIBA TECHN SERVICE Co., Ltd.

2, Miyanohigashi, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8305
Phone : (81)75-313-8125 Fax : (81)75-321-5647

BRAZIL

HORIBA Instruments Brasil, Ltda.

Rua: Presbitero Plinio Alves de Souza, 645, Loteamento Polo Multivias Barro Medeiros, Jundiá, Sao Paulo CEP : 13212-181
Phone : (55)11-2923-5400 Fax : (55)11-2923-5490

MIRA do Brasil Serviços de Engenharia Ltda.

Parque Tecnológico São José dos Campos, Centro Empresarial II—Sala 2104, Avenida Doutor Altino Bondensan, No. 500—Distrito de Eugênio de Melo, CEP: 12247-016—São José dos Campos/SP
Phone : (55)11-96990-6475

TCA/HORIBA Sistemas de Testes Automotivos Ltda.

Rua Goiás 191 Vila Oriental, Diadema, Sao Paulo, CEP : 09941-690
Phone : (55)11-4224-0200 Fax : (55)11-4227-3133

CANADA

HORIBA Canada, Inc.

Unit102, 5555 North Service Road Burlington, Ontario, L7L 5H7
Phone : (1)905-335-0234 Fax : (1)905-331-2362

London Office

347 Consortium Court, London, Ontario, N6E 2S8
Phone : (1)519-668-6920 Fax : (1)519-668-8437

U.S.A.

HORIBA International Corporation

9755 Research Drive, Irvine, CA 92618
Phone : (1)949-250-4811 Fax : (1)949-250-0924

HORIBA Instruments Incorporated

9755 Research Drive, Irvine, CA 92618
Phone : (1)949-250-4811 Fax : (1)949-250-0924

Albany Office

Suite 104, 58 Clifton Country Road, Clifton Park, NY 12065
Phone : (1)-518-331-1371

Austin Office

9701 Dessau Road, Suite 605, Austin, TX 78754
Phone : (1)512-836-9560 Fax : (1)512-836-8054

Chicago Office

1725 Roosevelt Road #115, West Chicago, IL 90185
Phone : (1)630-562-2298 Fax : (1)630-562-2324

Edison Office

3880 Park Avenue, Edison, NJ 08820
Phone : (1)732-494-8660 Fax : (1)732-549-5125

Houston Office

5390 Bay Oaks Drive, Pasadena, TX 77505
Phone : (1)281-482-4334 Fax : (1)281-674-6058

Portland Office

10110 South West Nimbus Avenue, Suite B-11, Portland, OR 97223
Phone : (1)503-624-9767 Fax : (1)503-968-3236

Reno Office

605 Spice Island Drive, #5, Sparks, NV 89431
Phone : (1)775-358-2332 Fax : (1)775-358-0434

Sunnyvale

430 Indio Way, Sunnyvale, CA 94085
Phone : (1)408-730-4772 Fax : (1)408-730-8975

Ann Arbor Facility

5900 Hines Drive, Ann Arbor, MI 48108
Phone : (1)734-213-6555 Fax : (1)734-213-6525

Troy Facility

2890 John R Road, Troy, MI 48083
Phone : (1)248-689-9000 Fax : (1)248-689-8578

MIRA North America Inc.

1400 North Woodward Avenue, Suites 250, Bloomfield Hills, MI 48304

AUSTRIA

HORIBA (Austria) GmbH

Kaplanstrasse 5, A-3430 Tulln
Phone : (43)2272-65225 Fax : (43)2272-65225-45

BELGIUM

HORIBA Europe GmbH

Antwerp Office
Duwijkstraat 17, 2500 Lier
Phone : (32)3-281-57-92 Fax : (32)3-230-06-95

CZECH REPUBLIC

HORIBA Czech

Prague Office
Prumyslova 1306/7, 10200, Praha 10
Phone : (420)246-039-265
Olomouc Factory
Zeleznicni 512/7, 772 00 Olomouc
Phone : (420)588-118-365 Fax : (420)585-310-725

FRANCE

HORIBA ABX SAS

Parc Euromédecine, rue du Caduce, BP7290, 34184 Montpellier Cedex 4
Phone : 33(0)4-67-14-15-16 Fax : 33(0)4-67-14-15-17

HORIBA FRANCE SAS

16-18, rue du Canal, 91165 Longjumeau Cedex
Phone : (33)1-69-74-72-00 Fax : (33)1-69-09-07-21

Les Ulis Office

12, Av des Tropiques Hightec Sud, F-91955 Les Ulis
Phone : (33)1-69-29-96-23 Fax : (33)1-69-29-95-77

Paris Saclay Office / external: HORIBA Europe Research Center

Avenue de la Vauve - Passage Jobin Yvon CS 45002 - 91120 Palaiseau
Phone : (33)1-69-74-72-00 Fax : (33)1-69-31-32-20

Villeneuve d'Ascq Office

231 rue de Lille, 59650 Villeneuve d'Ascq
Phone : (33)3-20-59-18-00 Fax : (33)3-20-59-18-08

GERMANY

HORIBA Europe Automation Division GmbH

Zabergaeu Strasse 3, 73765 Neuhausen
Phone : (49)7158-933-300 Fax : (49)7158-933-399

HORIBA Europe GmbH

Hans Mess Strasse 6, D-61440 Oberursel
Phone : (49)6172-1396-0 Fax : (49)6172-1373-85

Darmstadt Office

Landwehr Strasse 55, D-64293, Darmstadt
Phone : (49)6151-5000-0 Fax : (49)6151-5000-3865

Dresden Office

Hugo-Junkers-Ring 1, 01109 Dresden
Phone : (49) 351-8896807 Fax : (49)-351-8896808

Hanover Office

Bayern Strasse 29, D-30855 Langenhagen
Phone : (49)511-7410-95 Fax : (49)511-7410-53

Korschenbroich Office

Friedrich Ebert Strasse 9-11, D-41352 Korschenbroich
Phone : (49)2161-47537-0

Leichlingen Office

Julius Kronenberg Strasse 9, D-42799 Leichlingen
Phone : (49)2175-8978-0 Fax : (49)2175-897850

Munich Office

Schleißheimer strasse 253, D-80809 Munich
Phone : (49)89-2444-779-0 Fax : (49)89-2444-779-10

Potsdam Office

Dennis Gabor Strasse 2, D-14469 Potsdam
Phone : (49)3316-4900-70 Fax : (49)3316-4900-74

Stuttgart Office (Boeblingen)

Hans Klemm Strasse 56, D-71034 Boeblingen
Phone : (49)7031-677-9440 Fax : (49)7031-677-9450

Stuttgart Office (Neuhausen)

Zabergaeu Strasse 2, D-73765 Neuhausen
Phone : (49)7158-933-800 Fax : (49)7158-933-899

Wolfsburg Office

Klauskamp, Heinenkap II 38444 Wolfsburg
Phone : (49)5361-38653-16 Fax : (49)5361-38653-24

HORIBA Jobin Yvon GmbH

Neuhof strasse 9, D. 64625, Bensheim
Phone : (49)89-62-51-84-750 Fax : (49)89-62-51-84-7520

ITALY

HORIBA ITALIA Srl

Via Luca Gaurico 209, 00143 Roma
Phone : (39)6-51-59-22-1 Fax : (39)6-51-96-43-34

Milano Office

Via Cesare Pavese, 19 20090 Opera Milano
Phone : (39)2-57-60-30-50 Fax : (39)2-57-30-08-76

Torino Office

Via Ferroggio, 30, 10151, Torino
Phone : (39)11-904-0601 Fax : (39)11-900-0448

HORIBA ABX SAS

Italy Office

Via Le Luca Gaurico 209/211, 00143 Roma
Phone : (39)6-51-59-22-1 Fax : (39)6-51-96-43-34

MAURITIUS

MIRA Engineering Service Mauritius Ltd.

9th Floor, Orange Tower, Cybercity, Ebene

NETHERLANDS

HORIBA Europe GmbH

Netherlands Office
Science Park Eindhoven, 5080 (Industrial park "Ekkersrijf") 5692 EA Son
Phone : (31)40-2900240 Fax : (31)40-2900624

POLAND

HORIBA ABX Sp. z o. o.

ul. Putawska 182 02-670 Warszawa
Phone : (48)22-673-2022 Fax : (48)22-673-2026

PORTUGAL

HORIBA ABX SAS

Portugal Branch
Alfrapark Estrada de Alfragide 67, Edificio F - Piso 0 Sul, 2610-008 Amadora
Phone : (35)12-14-72-17-70 Fax : (35)12-14-72-17-89

ROMANIA

HORIBA (Austria) GmbH

Romania Branch
B-dul.Republicii, nr. 164, Etaj Parter, Birourile nr. 3 si 4, Pitesti, 110177, Judetul Arges,
Phone : (40)348-807117 Fax : (40)348-807118

RUSSIA

HORIBA OOO

Altufievskoe shosse, 13, building 5, 127106, Moscow
Phone : (7)495-221-87-71 Fax : (7)495-221-87-68

SPAIN

HORIBA MIRA SPAIN, S.L.

Calle Oficios, nave 22, 04620 Vera (Almeria)

HORIBA ABX SAS

Spain Office
Avenida Caidos de la Division Azul 16, 28016 Madrid
Phone : (34)91-353-30-10 Fax : (34)91-353-30-11

SWEDEN

HORIBA Europe GmbH

Sweden Branch (Goteborg)
Grimboasen 10 A, S-417 49 Gothenburg
Phone : (46)10-161 1500 Fax : (46)10-161 1503
Sweden Branch (Sodertalje)
Sydhamsnagen 55-57, SE- 15138 Sodertalje
Phone : (46)8-550-80701 Fax : (46)8-550-80567

TURKEY

HORIBA Europe GmbH

Istanbul Office
Küçükbakkalköy Mah. Kayışdağı Cad., Flora Residence No:3/2504, 34750 Ataşehir/Istanbul
Phone : (90)216-572-1166 Fax : (90)216-572-1167

U.K.

HORIBA UK Ltd.

2 Dalston Gardens, Stanmore, Middx HA7 1BQ
Phone : (44)208-204-8142 Fax : (44)208-204-6142
Northampton Office
Kyoto Close, Moulton Park, Northampton, NN3 6FL
Phone : 44(0)1604 542500 Fax : 44(0)1604 542699

HORIBA Jobin Yvon IBH Ltd.

133 Finnieston Street, Glasgow G3 8HB
Phone : (44)141-229-67-89 Fax : (44)141-229-67-90

HORIBA Test Automation Ltd.

Teme House, Whittington Hall, Whittington Road Worcester, WR5 2RY
Phone : (44)1905-359359 Fax : (44)1905-359332

HORIBA MIRA Limited

MIRA 2014 Limited

MIRA Int'l Limited

MIRA Land Limited

MIRA Service Limited

Watling Street, Nuneaton, Warwickshire, CV10 0TU
phone : (44)24-7635-5000
Quatro Park

Unit 1, Quatro Park, Paycocke Road, Basildon, Essex, SS14 3GH
Phone : (44) 1268-290100

HORIBA World-Wide Network

CHINA

Beijing HORIBA METRON Instruments Co., Ltd.

Chaoyang District, Bei Yuan Road 40, Beijing, 100012
Phone : (86)10-8492-9402 Fax : (86)10-8492-7216

HORIBA INSTRUMENTS (SHANGHAI) Co., Ltd.

No.200, Taitao Road, Anting Town, Jiading District, Shanghai, 201814
Phone : (86)21-6952-2835 Fax : (86)21-6952-2823

HORIBA (China) Trading Co., Ltd.

Unit D, 1 Floor, Building A, Synnex International Park, 1068 West Tianshan Road, Shanghai, 200335
Phone : (86)21-6289-6060 Fax : (86)21-6289-5553

Beijing Branch

12F, Metropolis Tower, No. 2, Haidian Dong 3 street Beijing 100080

Phone : (86)10-8567-9966 Fax : (86)10-8567-9066

Guangzhou Branch

Room 1611/1612, Goldlion Digital Network Center, 138 Tiyu Road East, Guangzhou 510620
Phone : (86)20-3878-1883 Fax : (86)20-3878-1810

Shanghai Service Center

Room 303, No.84, Lane887, Zu-Chong-Zhi Road, Zhangjiang Hi-tech Park, Shanghai, 201203

Phone : (86)21-5131-7150 Fax : (86)21-5131-7660

Shanghai Technical Center

No.200, Taitao Road, Anting Town, Jiading District, Shanghai, 201814

Phone : (86)-21-6289-6060 Fax : (86)-21-6289-5553

MIRA China Ltd.

Jingan Zhonghua Plaza, No.1701, Beijing West Road, Shanghai, 200040

Phone : 86-(0)21-5157-2236 Fax : 86-(0)21-5157-2238

INDIA

HORIBA India Private Ltd.

246, Okhla Industrial Estate, Phase 3, New Delhi, 110020

Phone : (91)11-4669-5001/(91)11-4646-5000

Fax : (91)11-4669-5010/(91)11-4646-5020

Bangalore Office

No.55, 12th Main, Behind BDA Complex, 6th sector, HSR Layout, Bangalore South, Bangalore-560102
Phone: (91) 80-4127-3637

CHENNAI OFFICE

The ground floor New No. 41, Old No. 15/3, Velachery Road, Little Mount, Saidapet, Chennai - 600015
Phone : +(91)-44-42077899

Haridwar Factory

Plot No. 26, Sector-7, IIE, SIDCUL, Haridwar, Uttarakhand - 249403

Phone : (91)-1334-239139

Technical Center

D-225, Chakan MIDC Phase-II, Bhamboli Village, Pune-410501

Phone : (91)-02135-676000

INDONESIA

PT HORIBA Indonesia

JL. Jalur Sutera Blok 20A, No. 16-17, Kel. Kunciran, Kec. Pinang Tangerang 15144

Phone : (62)21-3044-8525 Fax : (62)21-3044-8521

KOREA

HORIBA KOREA Ltd.

202-501, Bucheon Techno Park, 388, Songnae-Daero, Wonmi-Gu, Bucheon-Si Gyeonggi-Do, 14502
Phone : (82)32-621-0100 Fax : (82)32-621-0105

Seoul Branch

10, Dogok-Ro 6-Gil, Gangnam-Gu, Seoul-Si, 06259
Phone : (82)2-753-7911 Fax : (82)2-756-4972

Suwon Office

D2f Hae Sung Building 107-5 Yuljeon-Ro, Jangan-Gu, Suwon-Si Gyeonggi-Do, 16361

Phone : (82)31-296-7911 Fax : (82)31-296-7913

Ulsan Office

601, Kaya Bldg, 93, Wolpyeong-Ro, Nam-Gu, Ulsan-Si, 44684

Phone : (82)52-275-0122 Fax : (82)52-276-0136

HORIBA STEC KOREA, Ltd.

98, Digital valley-ro Suji-gu, Yongin-si Gyeonggi-do 16878

Phone : (82)-31-8025-6500 Fax : (82)-31-8025-6599

SINGAPORE

HORIBA Instruments (Singapore) Pte. Ltd.

3 Changi Business Park Vista #01-01 Akzonobel House, Singapore, 486051

Phone : (65)6-745-8300 Fax : (65)6-745-8155

West Office

83 Science Park Drive #02-02A, The Curie Singapore 118258

Phone : (65)6-908-9660

TAIWAN

HORIBA Taiwan, Inc.

8F.-8, No.38, Taiyuan St. Zhubei City, Hsinchu County 30265

Phone : (886)-3-5600606 Fax : (886)-3-5600550

Tainan Office

1 Floor, No.117, Chenggong Road, Shanhua, Township Tainan country 741

Phone : (886)6-583-4592 Fax : (886)6-583-2409

THAILAND

HORIBA (Thailand) Ltd.

393, 395, 397, 399, 401, 403 Latya Road, Somdetchaopraya, Klongsan, Bangkok 10600

Phone : (66)(0) 2 861 5995 ext.123 Fax : (66)(0) 2 861 5200

East office

850/7 Soi Lat Krabang 30/5, Lat Krabang Road, Lat Krabang, Bangkok 10520

Phone : (66)(0) 2 734 4434 Fax : (66)(0) 2 734 4438

VIETNAM

HORIBA Vietnam Company Ltd.

Hanoi Office

Unit 6, 10 Floor, CMC Tower, Duy Tan Street, Dich Vong Hau Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

Phone : (84)-24-3795-8552 Fax : (84)-24-3795-8553

Readout HORIBA Technical Reports August 2017 No.48

発行日 2017年8月31日
発行人 足立 正之
発行元 株式会社 堀場製作所
〒601-8510 京都市南区吉祥院宮の東町2番地

<http://www.horiba.com/jp/publications/readout/>



DTP・製版・印刷・製本

株式会社 写真化学

<Readout編集委員会>

委員長 足立 正之
副委員長 野村 聡
編集委員 森 良弘, 山内 進, 藤井 洋,
高木 想, 織田 香織
編集局 中田 靖

お問い合わせ先

株式会社 堀場製作所 開発本部 開発企画センター

Tel:075-313-8121 (代)

e-mail:readout@horiba.co.jp

HORIBA

Explore the future



この印刷物は、EPAのシムルバー基準に適合し、
地球環境に配慮した印刷方法にて作成されています。
EPA：環境保護印刷推進協議会
<http://www.e3pa.com>