

## 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。

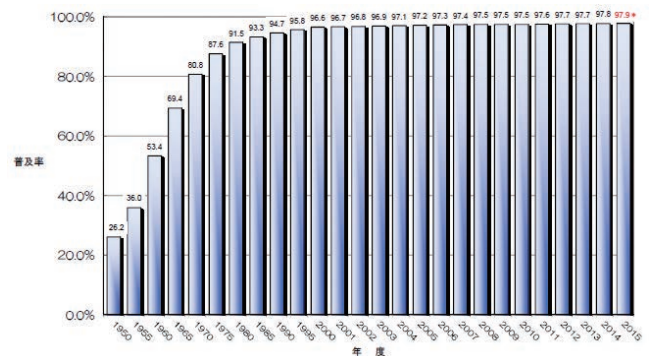


Figure 1 平成27年度水道の基本統計「水道普及率の推移」厚生労働省 Homepageより (<http://www.mhlw.go.jp/>) (2017年7月現在)

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      | ●<br>(有機物) | ●<br>(有機物) | ●<br>(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

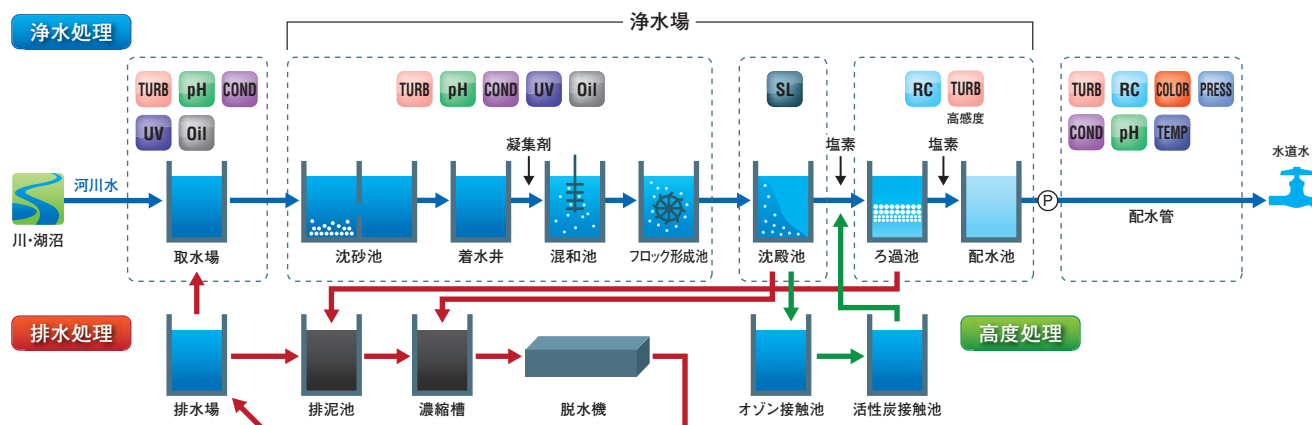


Figure 2 一般的な上水処理プロセス

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

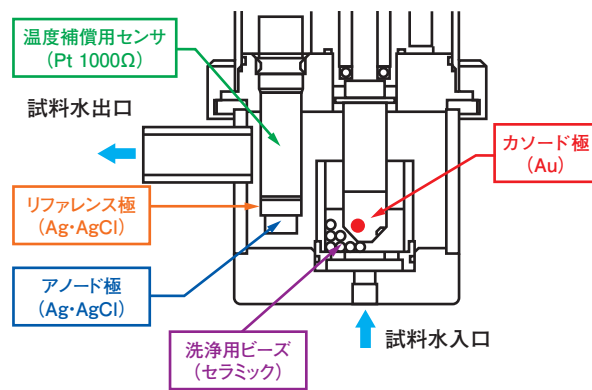


Figure 3 残留塩素計センサ構造図

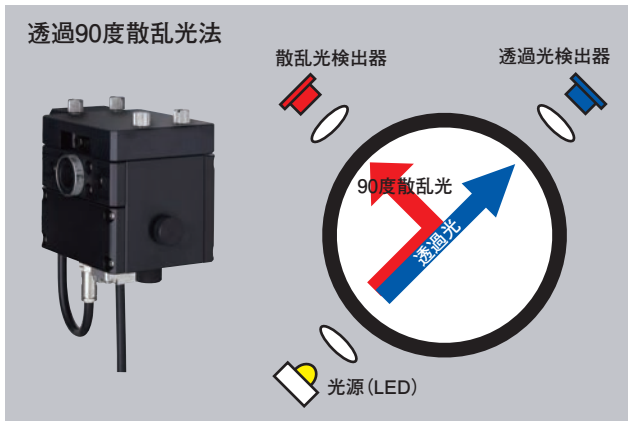


Figure 4 濁度計 測定原理

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ように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ことができる。

### 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。

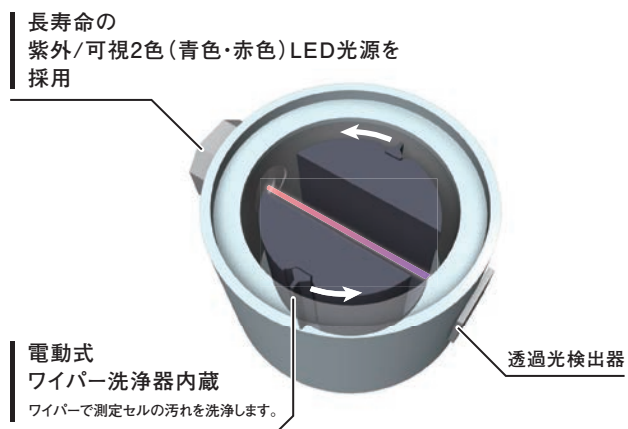


Figure 5 色度計の構造



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

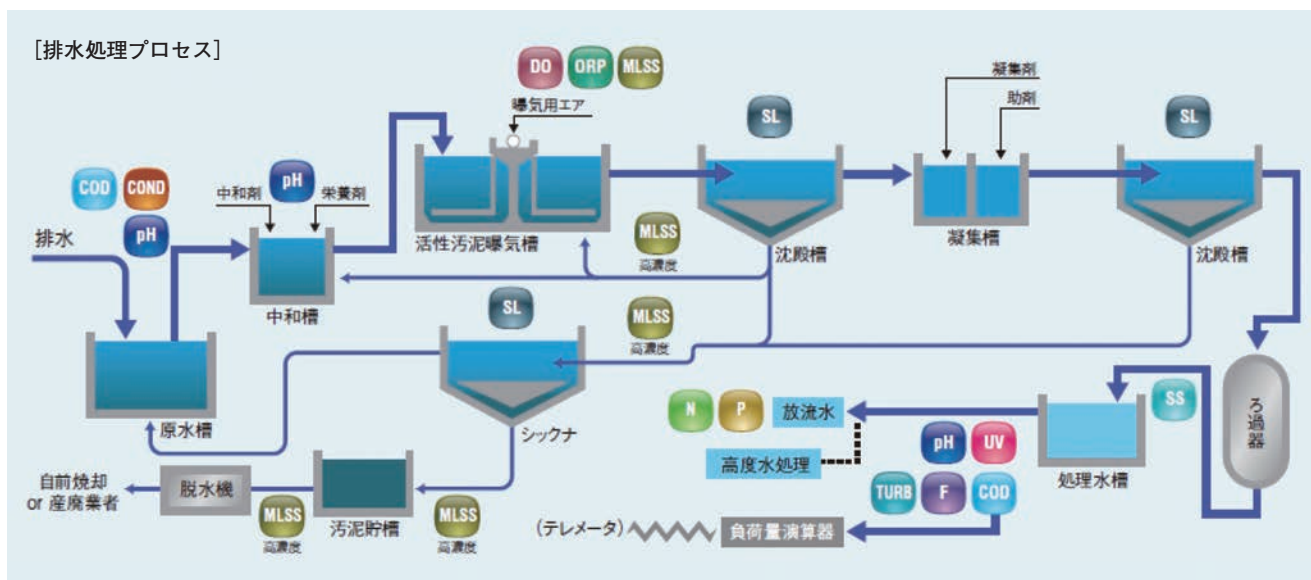


Figure 8 排水処理プロセス

## 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

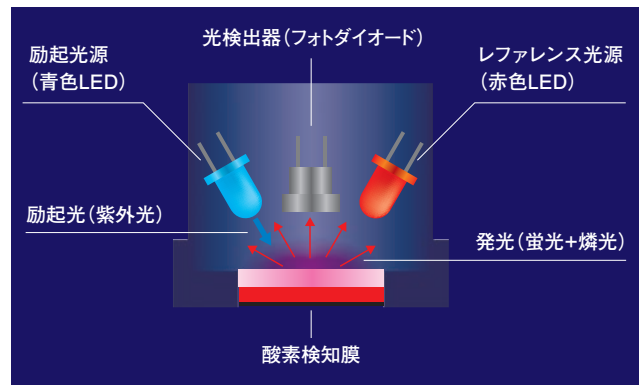


Figure 11 溶存酸素計原理図

(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<br>UCF-3X1         | (水, エア-)<br>JCH-1x1<br>JCF-3X1 | BCH-1X1     | ジェット<br>BCH-1X1J     | CCH-1X1     | CBCH-1X1    |    |       |
|       |                                       | 新バースト<br>発振方式による<br>洗浄効果改良 | タイマユニット<br>改良                  | ブラシ<br>形状改良 | ブラシと<br>ジェットの<br>複合型 | 小型化<br>機能改良 | 小型化<br>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<br>中和処理装置(CaCO <sub>3</sub> など) | △                          | △                              | △           | △                    | ○           | ○           |    |       |

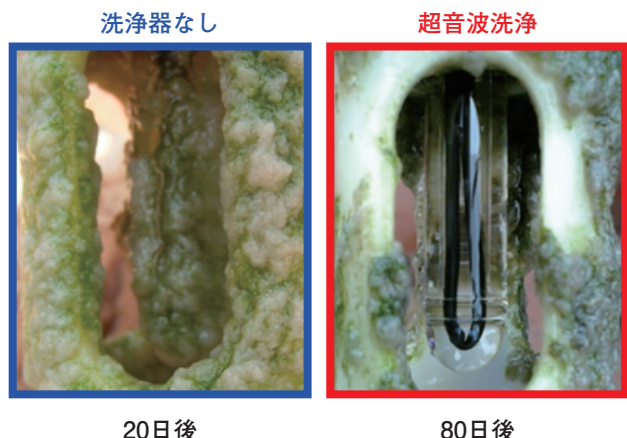


Figure 12 pH電極超音波洗浄の効果

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。

ある現場での実例を挙げる。凝集沈殿反応槽に設置されたpH電極が約20日間でSiO<sub>2</sub>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

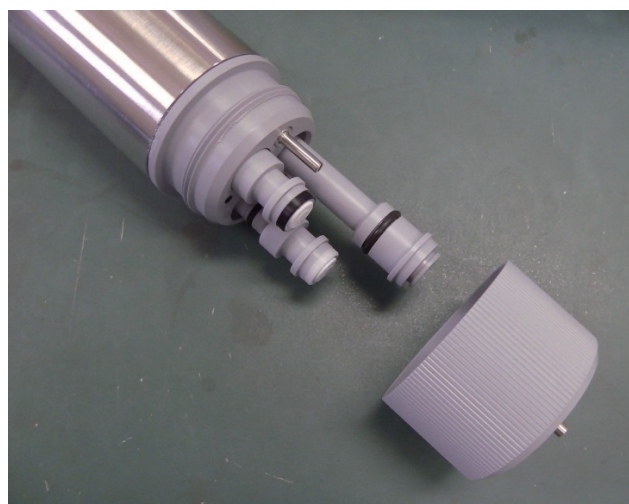


Figure 13 反応槽向けアンモニア態窒素濃度計HC-200NH(センサ部)

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、指示変動が大きいため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。




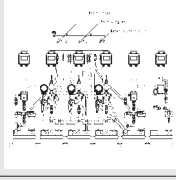

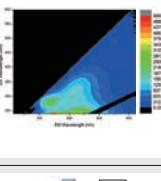

水質計にとって一番の課題は電極の校正と定期的な洗浄である。測定原理上、試料水と電極応答部が直接接触する必要があり、そのために電極応答部が汚れ劣化する。そのため

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きている。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<br>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<br>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<br>山口 真矢<br>塚田 徳昭 | 31 36 | 2005 |    |
| 回転式残留塩素計 HR-200RT RA-30               | 田中 耕平<br>入江 和大          | 41 67 | 2013 |   |
| アンモニア態窒素計 HC-200NH                    | 石井 章夫<br>伊東 裕一<br>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<br>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.