

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.

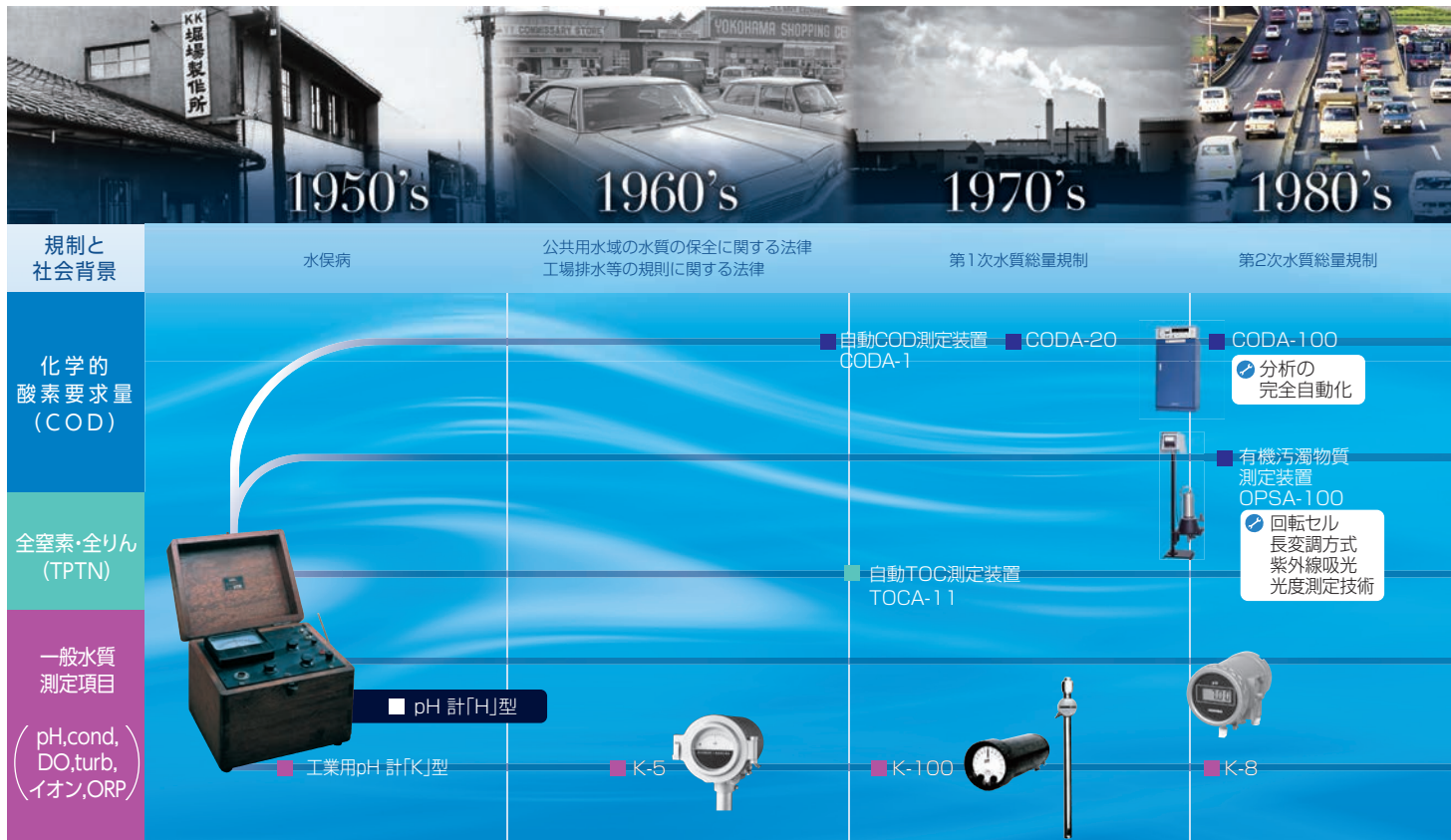


Figure 1 HORIBAの水質計の歴史

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(Chemical 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

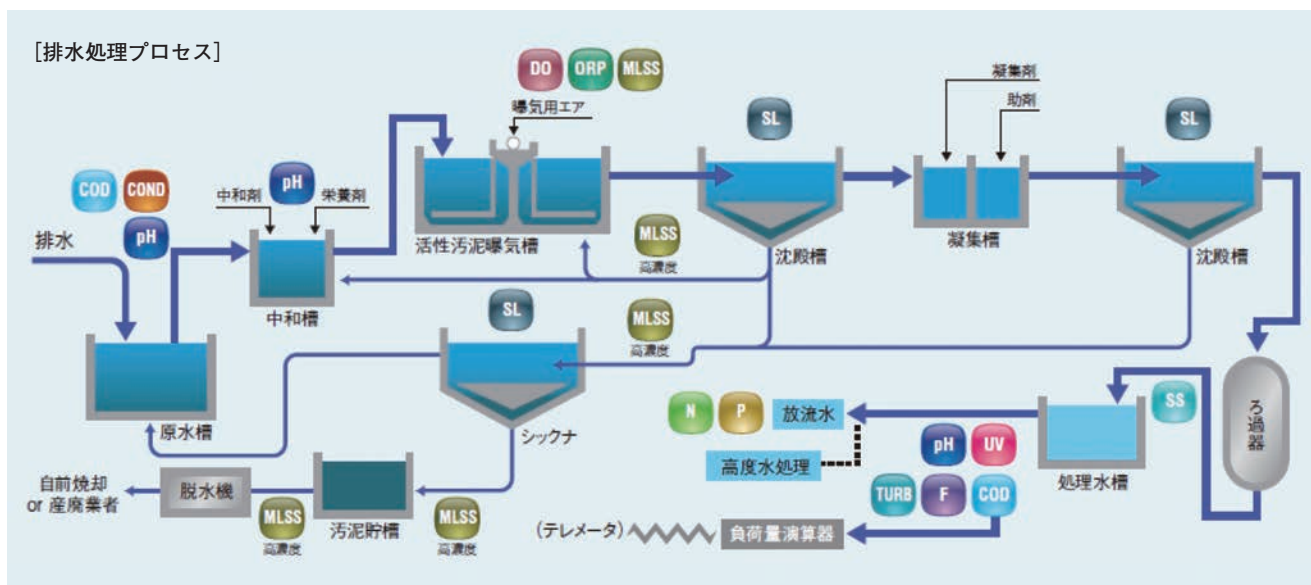


Figure 2 排水処理プロセスにおける測定成分
(DO: 溶存酸素濃度, ORP: 酸化還元電位, MLSS: 浮遊物質濃度, SL: 汚泥界面, SS: 浮遊物質, COD: 化学的酸素要求量, COND: 導電率, N: 窒素, P: リン)

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 OPESA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)

ることで吸光度から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

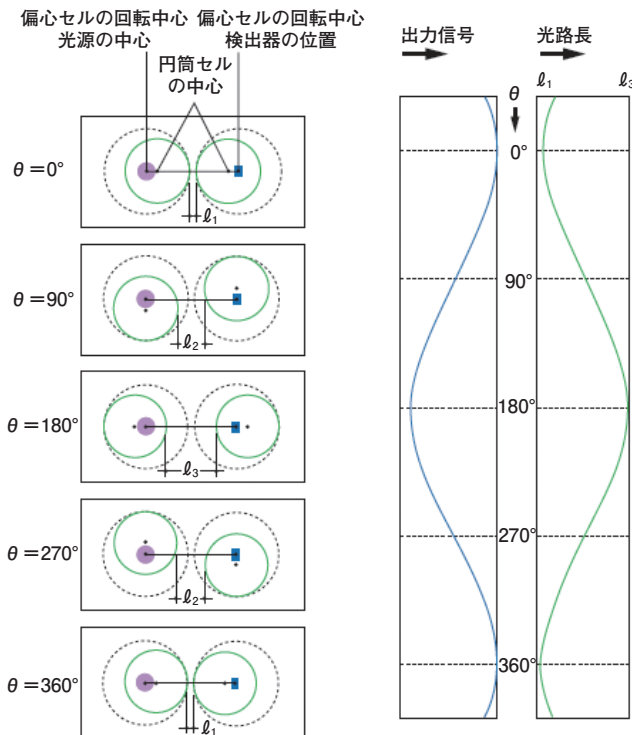


Figure 5 偏心回転による光路長の変化と出力信号の関係

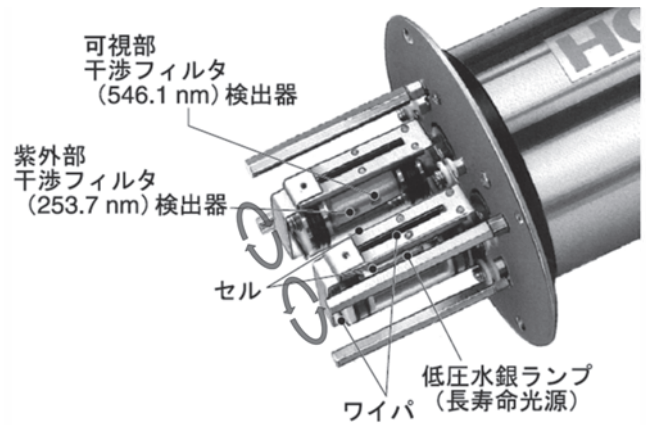


Figure 6 回転セルとワイパー洗浄

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の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

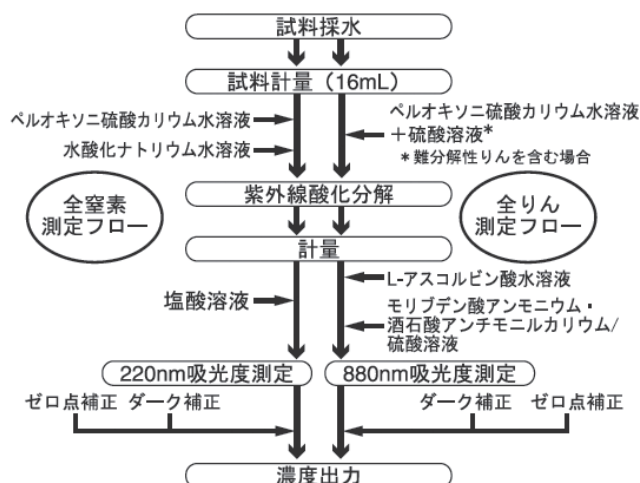


Figure 8 紫外線分解法を用いたTN/TPの測定フロー

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) 内部導線接続口 電極ボディ 酸イオントラップ内蔵 ガラス電極内蔵 酸フッ素ガラスボディ 深層膜(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電極部(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>塵埃カバー 操作型 分析部 分注台 測定機 取付用ボルト オーバーフロー用</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.