

「マイクロ流体システムを応用したダイオキシン類の  
高速測定技術の研究開発」  
事後評価報告書

平成15年2月

新エネルギー・産業技術総合開発機構 技術評価委員会

白 紙

## 目 次

はじめに	1
分科会委員名簿	2
審議経過	3
評価概要	4
技術評価委員会におけるコメント	6
技術評価委員会委員名簿	7
第1章 評価の実施方法	1-1
第2章 プロジェクトの概要	2-1
第3章 評価	3-1
1．総論	3-1
2．各論	3-4
第4章 評点法による評価結果	4-1
参考資料1 プロジェクトの概要説明資料	参考資料 1-1
参考資料2 周辺動向調査	参考資料 2-1

白 紙

## はじめに

「マイクロ流体システムを応用したダイオキシン類の高速測定技術の研究開発」は、平成12年度より1年間の計画で開始された。本プロジェクトは、排ガス中のダイオキシン分析の前処理工程に、マイクロマシン技術の一分野であるマイクロ流体システム技術を適用し、工程の大幅な短縮による、分析期間の短縮とコストの低減を実現するためのマイクロ流体要素技術を設計・試作し、機能検証を行うことを目的としている。

平成14年度に、新エネルギー・産業技術総合開発機構 技術評価委員会「マイクロ流体システムを応用したダイオキシン類の高速測定技術の研究開発」分科会（分科会長：田畑 修 立命館大学 理工学部 教授）において、当該分野に係わる国内外の研究開発動向や社会情勢の変化も踏まえつつ、プロジェクトの目的・政策的位置付け、目標・計画内容、研究開発体制や運営状況、成果の意義、実用化可能性や波及効果、今後の展開等について事後評価を実施した。

本書は、これらの評価結果をとりまとめたものである。

平成15年2月  
新エネルギー・産業技術総合開発機構 技術評価委員会

マイクロ流体システムを応用したダイオキシン類の高速測定技術の研究開発」

事後評価分科会委員名簿

(平成14年9月30日現在)

	氏名	所属、役職
分科会長	田畑 修	立命館大学 理工学部 機械工学科 教授
分科会委員	伊永 隆史	東京都立大学大学院 理学研究科 教授
	松村 泰治	川鉄テクノリサーチ株式会社 営業企画部 品質保証室 室長
	脇田 慎一	独立行政法人産業技術総合研究所 ヒューマンストレスシグナル研究センター 研究チーム長

敬称略、五十音順

## 審議経過

- 第1回 分科会（平成14年9月30日）10:00～17:00  
公開セッション
  - 1．分科会の設置、公開について
  - 2．評価のあり方と評価の手順について
  - 3．評価報告書の構成について
  - 4．プロジェクトの概要説明
  - 5．周辺動向調査について
  - 6．プロジェクトの詳細説明
  - 7．コメント、質疑応答(全体について)
  
- 第7回技術評価委員会（平成15年2月10日）14:00～16:30
  - 1．評価報告書の審議／報告

白 紙



## 評価概要

白 紙

## 評価概要

### 1 . 総論

#### 1 ) 総合評価

排ガス中ダイオキシン類測定技術の高速化・簡便化を実現する測定技術の開発という社会的にニーズが高いテーマ設定は適当である。また、達成手段としてマイクロ流体システムに着目した点も、マイクロ流体システム技術の基幹技術としての今後の重要性と波及効果を考えると適切である。本プロジェクトの要素技術開発が国際的に高い水準で行われた点は評価できる。

その一方で、ダイキシン類の高速前処理システムを構築し事業化の見通しが得られたとは言いがたい。少なくとも個々の化学デバイス要素技術の有効性検証を、ダイオキシン類を含む実際の測定対象を用いて実施すべきであった。企画立案における研究開発体制と事業期間の設定に無理があったと考えられる。少なくとも3年の実施期間とユーザー企業を含めた研究開発体制の構築が必要であった。

#### 2 ) 今後の研究開発の方向性等に関する提言

策定時における、達成目標とプロジェクト期間との整合性を確保するための企画立案スキームについては改善を要する。本プロジェクトの達成目標は「高速測定技術の研究開発」であるが、「マイクロ流体システムの研究開発」に留まっている。短期事業であっても、当初の研究開発課題を十分達成される事業計画を策定すべきである。補正予算などの短期間プロジェクトでは、研究開発体制の中にエンドユーザに近い企業を参画させた産業応用フェーズに近い研究開発要素の設定が必要である。

### 2 . 各論

#### 1 ) 事業の目的・政策的位置付けについて

ダイオキシン類負荷量の低減は環境面から急務であり、国民ニーズはもとよりグローバルなニーズを有している。従って、ダイオキシン測定技術の高速化・簡便化は極めて重要な技術開発である。また21世紀のバイオテクノロジー、ナノテクノロジーの重要性が高まる中、国際的に日本のマイクロ流体システム技術の優位性を確保するためにも、国の政策的かつ積極的な支援が望まれており、本事業内容は概ね適切であった。

#### 2 ) 研究開発のマネジメントについて

各事業実施者における個々の要素技術の研究開発マネジメントは概ね適切に行われていた。

しかし、本事業のダイオキシン類の高速測定技術開発という達成目標に対する位置付けが明確でない要素技術があり、これらの要素技術を統合して目標を達成する研究計画が不明確であった。また、実際のダイオキシンを用いた実証試験までの研究計画を策定しなかった点が残念である。これらの理由によって、マイクロ流体システムの応用によってダイオキシン類の高速測定が可能になるとの結論を出すにはやや不十分な結果となってしまった。

研究開発体制の中にダイオキシン類の測定を行っているエンドユーザに近い企業を参画させることが必要であった。

### 3) 研究開発成果について

目標値を概ねクリアしており、目標達成度は高く、学術的および産業応用上の両方の観点において十分な研究成果が得られている。本プロジェクトにより今後の当該分野の市場創造につながる可能性を秘めたマイクロ流体システム要素技術の有用性が実証された。学会・国際会議での発表に値する成果が多く、特許出願も精力的に行われており、世界トップレベルの固有基盤技術が形成されたと考えられる。特に気-液抽出とその分離、シーフロー微細化及び濃縮のデバイスについては今後、多方面での応用が期待できる。

### 4) 実用化、事業化の見通しについて

個々の要素技術は、いずれも事業化の可能性を有する世界トップレベルのものである。いくつかの要素技術は具体的な事業化シナリオを有している。

しかしながら、ダイオキシン類の高速測定技術としてみた場合には、実用化の見通しについて判断できるところまで到達していない。事業計画段階での検討と、事業実施途中での実用化、事業化の見通しのシナリオを明確にするための検討が不十分であったことが問題であろう。

## 技術評価委員会におけるコメント

白 紙

## 技術評価委員会におけるコメント

第7回技術評価委員会(平成15年2月10日開催)に諮り、了承された。技術評価委員からのコメントは特になし。

## 技術評価委員会委員名簿

委員長	岸 輝雄	独立行政法人 物質・材料研究機構理事長
	稲田 紘	東京大学大学院工学系研究科教授
	大滝 義博	株式会社バイオフィロンティアパートナーズ代表取締役社長
	大西 匡	豊田工機株式会社取締役会長
	垣田 行雄	財団法人日本システム開発研究所専務理事
	小柳 光正	東北大学大学院工学研究科教授
	瀬田 重敏	旭化成株式会社特別顧問
	曾我 直弘	独立行政法人産業技術総合研究所理事
	高村 淑彦	東京電機大学工学部教授
	谷 辰夫	諏訪東京理科大学工学部システム工学部長
	富田 房男	北海道大学大学院農学研究科教授
	西村 吉雄	東京大学大学院工学研究科教授
	丹羽 清	東京大学大学院総合文化研究科教授
	畑村 洋太郎	工学院大学国際基礎工学科教授
	平澤 洽	政策研究大学院大学教授
	三浦 孝一	京都大学大学院工学研究科教授
	村上 路一	株式会社宇宙情報技術研究所代表取締役副社長

(合計 17名)

(敬称略、五十音順)



## 第 1 章 評価の実施方法

白 紙

## 第 1 章 評価の実施方法

本評価は、「技術評価実施要領」(平成 13 年 5 月制定)に基づいて技術評価を実施する。「技術評価実施要領」は、以下の 2 つのガイドラインに定めるところによって評価を実施することになっている。

- 総合科学技術会議にて取りまとめられた「国の研究開発評価に関する大綱的指針」(平成 13 年 11 月内閣総理大臣決定)
- 経済産業省にて取りまとめられた「経済産業省技術評価指針」(平成 14 年 4 月経済産業省告示)

NEDO における技術評価の手順は、以下のように被評価プロジェクト毎に分科会を設置し、同分科会にて技術評価を行い、評価報告書(案)を策定の上、技術評価委員会において確定している。

- 「技術評価委員会設置・運営要領」に基づき技術評価委員会を設置
- 技術評価委員会はその下に分科会を設置

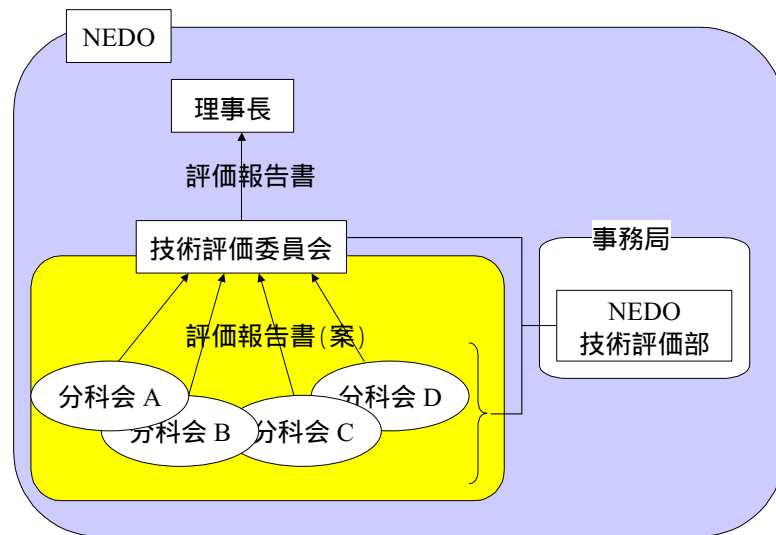


図 1 評価手順

## 1．評価の目的

実施要領において、評価の目的は、

- 評価をする者（評価者）と評価を受ける者（被評価者）が意見交換を通じ研究開発の意義、内容、達成状況、今後の方向性等について検討し、より効率的・効果的な研究開発を実施していくこと、
- 高度かつ専門的な内容を含む研究開発の意義や内容について、一般国民にわかりやすく開示していくこと、
- 限られた研究開発リソースの中で、国の政策や戦略に対応した重点分野・課題へのリソース配分をより効率的に実施していくこと、とされている。

本評価においては、この趣旨を踏まえ、本事業の意義、研究開発目標・計画の妥当性、計画と比較した達成度、成果の意義、成果の実用化の可能性等について検討・評価した。

## 2．評価者

実施要領においては、事業の目的や態様に即した外部の専門家、有識者からなる委員会方式により評価を行うこととされているとともに、分科会委員選定に当たっては以下の事項に配慮した選定を行うこととされている。

- 科学技術全般に知見のある専門家、有識者
- 当該研究開発の分野の知見を有する専門家
- 研究開発マネジメントの専門家、経済学、環境問題その他社会的ニーズ関連の専門家、有識者
- 産業界の専門家、有識者

また、評価に対する中立性確保の観点から事業の推進側関係者を選任対象から除外し、また、事前評価の妥当性を判断するとの側面にかんがみ、事前評価に関与していない者を主体とすることとしている。

これらに基づき、分科会委員名簿にある4名が選任された。

なお、本分科会の事務局については、新エネルギー・産業技術総合開発機構技術評価部評価業務課が担当した。

## 3．評価対象

平成12年度から1年間で実施された「マイクロ流体システムを応用したダイオキシン類の高速測定技術の研究開発」プロジェクトを評価対象とした。

なお、分科会においては、当該事業の推進部室である新エネルギー・産業技術総合開発機構 産業技術開発室、及び以下の研究実施者から提出された事業原簿、プロジ

エクトの内容、成果に関する資料をもって評価した。

研究実施者 財団法人マイクロマシンセンター  
株式会社日立製作所、オリンパス光学工業株式会社、  
三菱電機株式会社、住友電気工業株式会社、株式会社デンソー

#### 4．評価方法

分科会においては、当該事業の推進部室及び研究実施者からのヒアリングと、それを踏まえた分科会委員による評価コメント作成、評点法による評価及び実施者側等との議論等により評価作業を進めた。

なお、評価の透明性確保の観点から、知的財産保護の上で支障が生じると認められる場合等を除き、原則として分科会は公開とし、研究実施者と意見を交換する形で審議を行うこととした。

#### 5．評価項目、評価基準

分科会においては、次に掲げる「標準的評価項目・評価基準」(平成14年4月9日、第3回技術評価委員会)に準じて評価を行った。プロジェクト全体に係わる評価においては、主に事業の目的、計画、運営、達成度、成果の意義や実用化への見通し等について評価した。各個別技術に係る評価については、主にその目標に対する達成度等について評価した。

## 標準的評価項目・評価基準

### 1. 事業の目的・政策的位置付けについて

#### (1) NEDO（国）の事業としての妥当性

単独で立ち上げる事業については、以下の項目により評価することとする。なお、特定のプログラム制度（研究開発制度）の下で実施する事業の場合、以下の項目を参照しつつ当該制度の選定基準等への適合性を問うこととする。【注1】

- ・民間活動のみでは改善できないこと、公共性の高いことが説明されているか。
- ・他の類似事業や関連技術動向を踏まえ、NEDO（国）の関与がなかった場合（放置した場合）と比較して、NEDO（国）が関与することの優位性がより高いものであるか。
- ・当該政策目的の達成に当たって当該事業を実施することによりもたらされる政策効果が、投じた政策資源との比較において効率的・効果的であるか（費用対効果はどうか）。

#### (2) 事業目的・政策的位置付けの妥当性

- ・事業の目的は妥当で、政策的位置付けは明確か。
- ・政策課題（問題）の解決に十分資するものであるか。
- ・国としての国際競争力に資するものであるか。

### 2. 研究開発マネジメントについて

#### (1) 研究開発目標の妥当性

- ・目標達成のために、具体的かつ明確な開発目標、目標水準を設定しているか。
- ・目標達成度を測定・判断するための適切な指標が設定されているか。

#### (2) 研究開発計画の妥当性

- ・目標達成のために妥当なスケジュール、予算（各個別研究テーマ毎の配分を含む）となっているか。
- ・目標達成に必要な要素技術を過不足なく取り上げているか。
- ・研究開発フローにおける要素技術間の関係、順序は適切か。

#### (3) 研究開発実施者の事業体制の妥当性

- ・目標を達成する上で、事業体制は適切なものか。
- ・関係者間の連携／競争が十分行われるような体制となっているか。

#### (4) 研究開発実施者の運営の妥当性

- ・意思決定、進捗状況、計画見直し等の検討が適切に行われているか。
- ・プロジェクトリーダー（サブテーマのリーダーを含む）が有効に機能しているか。

#### (5) 情勢変化への対応の妥当性

- ・技術動向や社会・市場ニーズの変化等に対応して、計画を適切に見直したか。

### 3. 研究開発成果について

#### (1) 計画と比較した目標の達成度

- ・成果は目標値をクリアしているか。
- ・全体としての目標達成はどの程度か。

- ・事業は研究開発として成功したといえるか。

#### (2)要素技術から見た成果の意義

- ・世界最高水準、世界で初めて、又は国際水準から見て優れた成果があるか。
- ・新たな技術領域を開拓するような成果の独創性が認められるか。
- ・新たな市場創造につながるような新規性、先進性が認められるか。
- ・汎用性のある（応用分野の広い）技術が開発されているか。
- ・当初想定していなかったような成果（派生技術等）はあるか。

#### (3)成果の普及、広報

- ・論文の発表は、質・量ともに十分か。
- ・特許（国内外）は適切に取得されているか。
- ・必要に応じ、成果の規格化に向けた対応が取られているか。
- ・広報は一般向けを含め十分に行われているか。

### 4．実用化、事業化の見通しについて

#### (1)成果の実用化可能性

- ・産業技術としての見極め（適用可能性の明確化）ができているか。
- ・公共財としての需要が実際にあるか。見込みはあるか。
- ・公共性は実際にあるか。見込みはあるか。

#### (2)波及効果

- ・成果は関連分野へのインパクトを期待できるものか。
- ・当初想定していなかった波及的な成果はあるのか。
- ・プロジェクトの実施自体が当該分野の研究開発を促進するなどの波及効果を生じているか。

#### (3)事業化までのシナリオ

- ・コストダウン、導入普及、事業化までの期間、事業化とそれに伴う経済効果等の見通しは立っているか。

【注1】：「必要性」の観点からの評価は、政策効果からみて、対象とする政策に係る行政目的が国民や社会のニーズ又はより上位の行政目的に照らして妥当性を有しているか、行政関与の在り方からみて当該政策を行政が担う必要があるか等を明らかにすることにより行うものとする。（政策評価に関する基本方針（閣議決定平成13年12月）参照）

【全体注】：評価においては、プロジェクトに対する提言を含めて検討を実施するものとする。

#### IV. 評価事項

##### 1. 事前評価

##### (1) 施策・制度の必要性[どのような問題が存在するのか、なぜその問題を改善する上で行政の関与が必要なのか]

民間活動のみでは改善できない問題であって、かつ、行政が関与することにより改善できるものが存在することを論証しなければならない。

行政の関与の必要性については、「**市場の失敗**」と関連付けて説明すべきことを原則とする。「**市場の失敗**」については以下に概念を示すが、より詳しくは、行政改革委員会「行政関与の在り方に関する基準」(平成8年12月16日)の「行政関与の可否に関する基準」による。

行政関与の必要性の説明として、「**市場の失敗**」に該当しないものも許容するが、その場合には、上述した問題の存在することの説明や公共性が高いことの根拠はできる限り客観的に明らかにしなければならない。

##### < 市場の失敗 > ...行政改革委員会「行政関与の在り方に関する基準」(平成8年12月)による

- (a) 公共財的性格を持つ財・サービスの供給(経済安全保障、市場の整備、情報の生産、文化的価値を含む)  
複数の人が同時に消費できたり、対価の支払いなしに(まま)消費を制限することが困難である財・サービスのことをいう。  
例: 市場ルールの形成
- (b) 外部性  
ある個人・企業の活動が、市場を経ずに他の個人・企業の経営環境に影響することをいう。好ましいものを正の外部性、好ましくないものを負の外部性という。  
例: 負の外部性の例として地球環境問題(正の外部性については、解釈に幅があるとされる)
- (c) 市場の不完全性  
不確実性や情報の偏在(財や価格について取引の当事者間で情報量にばらつきがあること)などがあるために市場取引が成立しないこと。  
例: 技術開発(不確実性)、製品事故(情報の偏在)
- (d) 独占力  
独占力は、一般には、市場におけるマーケット・シェアやライバル企業と異なる品質の製品を提供することによって生まれる価格設定力である。市場参加者が大きな独占力を持っている場合には、行政の関与が許容される場合があるとされる。
- (e) 自然独占  
平均生産費が、市場で需要される産出量を超えても逡減するため、新規参入が利潤をもたらさず、また1社だけ存在することが効率的になるため生ずる独占のことをいう。
- (f) 公平の確保  
公平の確保を図るための施策については、機会の均等を図ることを第一とし、事後的な公平については、所得・資産の多寡を基準とした再分配に原則として限定し、それ以外の施策からは原則として撤退する、とされている。



## 第2章 プロジェクトの概要

当該事業の推進部室及び研究実施者から提出された事業原簿をもって、当該プロジェクトの概要を示す。

白 紙

# 目次

## 概要

1. N E D Oの関与の必要性・制度への適合性	2-1
1.1 N E D Oが関与することの意義	2-1
1.2 費用対効果	2-1
2. 事業の背景・目的・位置付け	2-2
2.1 事業の背景・目的・意義	2-2
2.2 事業の位置付け	2-3
3. 事業の目標	2-4
4. 事業の計画内容	2-5
4.1 事業全体、個別研究開発項目の計画内容	2-5
4.2 研究開発項目毎の内容の詳細	2-7
4.3 研究開発実施主体の体制	2-10
5. 実用化、事業化の見通し（政策目的達成時のイメージ）	2-12
5.1 実用化のイメージ	2-12
5.2 成果の実用化可能性	2-12
5.3 波及効果	2-12
6. 今後の展開（政策目的達成までのシナリオ）	2-13
6.1 実用化への課題	2-13
6.2 産業界での具体的利用	2-13
6.3 実用化までの実現可能性、見通し	2-13
7. 研究開発成果	2-14
7.1 事業全体の成果	2-14
7.2 研究開発項目毎の成果	2-17

白 紙

0. 概要

制度名	産業技術研究開発制度	事業名	マイクロ流体システムを応用したダイオキシン類の高速測定技術の研究開発
事業の概要	<p>ダイオキシン類対策特別措置法の体系においては、事業者及び行政機関等がダイオキシン類の濃度を測定する際の方法として日本工業標準に定められたものを用いるよう規定しているが、従来の分析手法では、これに要する期間・コストの面で、的確な対応が困難となりかねない。本事業では、マイクロ流体システムを応用することにより、分析試料の前処理工程を大幅に短縮し、分析に要する期間の短縮とコストの低減を実現すると同時に、日本工業標準に適合する分析手法を確立するための要素技術を開発することを目的とする。具体的には、マイクロ流体の特性とマイクロ流体中の分子挙動を利用して、排ガス中のダイオキシン類測定の所要時間短縮に最も効果的な前処理工程の飛躍的高効率化を実現するため以下の研究開発を実施する。</p> <p>マイクロ流体システムの仕様設定            マイクロ流体デバイスの個別仕様設定            マイクロ流体デバイス プロトタイプを試作・評価</p>		
1. NEDO の関与の必要性・制度への適合性	<p>ゴミ焼却等が原因となるダイオキシン類の発生状況を高速且つ正確に測定するために必要な基盤的技術の開発については公益性、緊急性及びその波及効果の大きさを考えると本質的に国がその責任において実施することが適当である。</p> <p>さらに、本事業における取り組みは、要素技術、共通基盤技術の開発であり、且つ一企業が単独で取り組むには事業化に向けた資金、事業リスク面での負担が大きく、市場原理にまかせておいたままでは、国民のニーズに即した早期の研究開発への取組が困難なものである。</p>		
2. 事業の背景・目的・位置付け	<p>ゴミの焼却等により発生するダイオキシンは、国民の安全を脅かす大きな環境問題となっている。しかしながら、現在ダイオキシン類の測定には1ヶ月程度を要しており、ダイオキシンの排出に対して企業及び行政の双方が迅速な対応をとることができないのが現状である。従って、焼却炉等から排出されるダイオキシンに対して早期に適切な対処をとるために、ダイオキシンの濃度等発生状況を高速・正確に測定する手法の確立と、ダイオキシンに係るモニタリングの充実が課題となっている。</p> <p>本事業では、マイクロ流体システムを応用することにより、分析試料の前処理工程を大幅に短縮し、分析に要する期間の短縮とコストの低減を実現するとともに、日本工業標準に適合する分析手法を確立するための要素技術を開発することを目的とする。</p>		
3. 事業の目標 (全体目標)	<p>本事業では、複雑多岐な分離抽出工程からなるダイオキシン前処理工程を、分離、抽出、濃縮などの要素工程に分解整理するとともに各工程をマイクロ流体デバイスに置き換え、これらを組み合わせて JIS に準拠したダイオキシン類測定の前処理工程の効率の飛躍的な向上を図り、その結果として測定時間の大幅な短縮、コスト削減を実現するマイクロ流体システムの仕様を設定する。また、想定したマイクロ流体システムに関して、システム仕様を満足する各要素工程を規定し、その実現に不可欠な要素技術、及び各工程に対応するマイクロ流体デバイスの個別仕様を設定する。さらに、前処理システムを構成する主要デバイスについて、デバイスごとに機能検証用プロトタイプモデルを試作し要素技術の有効性を検証することによりマイクロ流体技術によるダイオキシン分析の現状技術課題を解決できることを実証する。さらに、環境ホルモンなどへの適用拡大の検討、将来のさらなる測定時間の短縮化に向けて、JIS に準拠しつつもマイクロ化の効果を生かした工程統合・短縮化の可能性検討などを行う。</p>		

4. 事業の計画内容 (単位：百万円)	H12fy	H fy	H fy	H fy	H fy	総額 (1年間)
一般会計	498					498
特別会計(電多)						
特別会計(石油)						
特別会計(エネ高)						
総予算額(計)	498					498
研究開発体制	担当部室	NEDO 産業技術開発室				
	委託先	(財) マイクロマシンセンター				
	再委託先	(株) 日立製作所、オリンパス光学工業(株) 三菱電機(株)、住友電気工業(株)、(株)デンソー				
	推進委員会	「マイクロ流体システムを応用したダイオキシン類の高速測定技術の研究開発」研究推進委員会				
5. 研究開発成果	<p>JIS に準拠したダイオキシン類測定前処理用マイクロ流体システムの仕様と、システムを構成するマイクロ流体デバイスの個別仕様を設定した。これにより、前処理用システムを構成するデバイスに求められる機能、開発を要する技術課題を抽出した。</p> <p>また、主要なマイクロ流体要素デバイスについて、プロトタイプ設計、試作、評価を実施、前処理用マイクロ流体システム構成要素としての機能の有効性について検証を行い、全ての研究項目において概ね事業目標を達成した。</p> <p>特許出願数：6 査読論文数：0、口頭発表数：6、パネル発表数：2、新聞発表数：1</p> <p>この他、MicroTAS2002、電気学会、MEMS2003 における採択論文、投稿論文等の発表予定がある。</p>					
6. 実用化、事業化の見通し	<p>本事業にて、機能検証を行った主要なマイクロ流体要素デバイスについては、概ね実用化の可能性を検証した。尚、今回設定したシステム全体仕様を満たす前処理用マイクロ流体システム実用化のためには、更なる研究開発の継続が必要である。</p> <p>実用システムの開発後には、通常の民間企業の営業活動を通じて、ダイオキシン類の排出状況を管理・測定する必要性のある企業・受託分析業者や都道府県の公設試等への普及が見込まれる。</p>					
7. 今後の展開	<p>本事業終了後、マイクロ流体技術による水質検査装置等の開発を進めている本事業の参画企業により、ダイオキシンを含む環境測定装置への成果活用を図る。</p> <p>また、ダイオキシン類測定前処理を含むマイクロ流体デバイス・システムの実用化を図る企業に対して、マイクロ抽出デバイスやマイクロバルブ等、本研究開発で得られたマイクロ流体デバイスの設計技術、加工技術等の技術供与を図る。</p> <p>こうした関連事業での取り組みにより、ダイオキシン類測定のみならず、多様な化学プロセスに対するマイクロ流体技術の適用と、産業界への普及を図る。</p>					
8. 評価履歴	基本計画の変更	変更無し				
	変更内容	-				
	評価履歴	事前評価(H12.10)を実施				
作成日	平成14年9月2日					

## 1. NEDOの関与の必要性・制度への適合性

### 1.1 NEDOが関与することの意義

ゴミの焼却等により発生するダイオキシンは、国民の安全を脅かす大きな環境問題となっている。しかしながら、現在ダイオキシン類の測定には1ヶ月程度を要しており、ダイオキシンの排出に対して企業及び行政の双方がダイオキシンの発生源に対する迅速且つ適切な措置をとるための排出状況の管理が充分に行えていない。従って、焼却炉等から排出されるダイオキシンに対して、その濃度等の発生状況を高速・正確に測定する手法の確立と、ダイオキシンに係るモニタリングの充実が課題となっている。このために必要な基盤的技術の開発については公益性、緊急性及びその波及効果の大きさを考えると本質的に国がその責任において実施することが適当である。

さらに、今回の補正により研究開発するテーマは要素技術、共通基盤技術の開発であり、且つ一企業が単独で取り組むには事業化に向けた資金、事業リスク面での負担が大きく、市場原理にまかせておいたままでは、国民のニーズに即した早期の実用化への取組が困難なものである。

### 1.2 費用対効果

廃棄物焼却施設等から排出されるダイオキシン類による汚染が全国的に大きな問題となり、平成11年にダイオキシン類対策特別措置法が制定され、翌平成12年に施行された。同法において、大気基準適用施設や水質基準適用事業所は、年1回以上の回数で排出ガスおよび排出水のダイオキシン類による汚染状況の測定が義務づけられている。これに加えて、日常的な管理によるダイオキシン類の排出状況の監視に対する社会的需要がある。

ダイオキシン類の測定は、超微量の物質を多数の同族体・異性体に分離し同定しなければならず、極めて複雑な前処理と、高分解能の質量分析計等を利用する高度な技術が必要である。JIS K0311「排ガス中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法」に規定される測定方法は、環境省の認定を受けた施設で約1ヶ月の所要期間と高額な測定費用を必要とすることなどから、日常的な管理における排出状況の把握には使われていないのが現状で、短時間且つ低コストで安全性の高い分析法の開発が強く望まれている。

本事業が取り組んだダイオキシン類測定前処理工程のマイクロ流体システム化は、現状約1ヶ月を要する所要時間の飛躍的短縮だけではなく、試料や抽出用有機溶媒等の使用量低減と廃液排出量の低減、又は危険を伴う前処理作業の安全性向上に多大に寄与する技術でもあり、社会への対応と国民生活の安全確保に大きく寄与するものである。

また、JIS 準拠ではないが、ダイオキシン類測定技術に係わる研究開発のトレンドとして、抗原抗体反応を利用する方法や簡易型質量分析計の高感度化が挙げられるが、これらの測定においても前処理工程は不可欠であり、その効率化、安全性向上の需要は高く、本事業での研究開発成果の適用が期待できる。

## 2. 事業の背景・目的・位置づけ

### 2.1 事業の背景・目的・意義

ダイオキシン類対策特別措置法の体系においては、事業者及び行政機関等がダイオキシン類の濃度を測定する際の方法として日本工業標準に定められたものを用いるよう規定しているが、従来の分析手法では、これに要する期間・コストの面で、的確な対応が困難である。

例えば、現在の JIS に規定されているダイオキシン類の測定法は、排ガス中に含まれる微量なダイオキシン量を測定機器で検出可能な量にまで抽出する工程（前処理工程）に多くの時間を要しているため、測定に約 1 ヶ月を要しており、ダイオキシン発生を即座に検知・計測し発生源に対して適切な処理ができない状態である。従って、国民の安全な生活を守るべく、ダイオキシンを速く正確に測定する技術の確立が緊急の課題となっている。

また、ダイオキシン類測定の前処理には、有害な有機溶媒を多量に使用すると同時に有害な廃液も多量に発生する。そのため、有機溶媒使用量を抑制できる抽出方法の開発が望まれている。

一方近年、化学システムや化学プロセスを、マイクロチップに集積化する研究が活発化しており、ミクロな流体の特性とミクロな空間における分子挙動の特性を最大限に活用すると、従来の分離、抽出、濃縮といった化学プロセスが桁違いに高速なおかつ高効率に実現されることが判ってきた。この化学システムをマイクロチップに集積化する研究では、我が国の研究グループは世界をリードしている。しかし、まだ化学研究者により基本的な方法論が提案検証された段階であり、実用に供するマイクロ流体デバイスとしての研究はこれからである。

そこで、NEDO マイクロマシンプロジェクト（H3～H12）でこれまで開発してきたマイクロマシン技術の対応要素技術をマイクロ流体システムに展開することにより、ダイオキシンの前処理工程をマイクロ流体システム化できれば、数週間から 1 ヶ月を要する既存の前処理・分析手法に基づくダイオキシン類測定の所要時間の短縮や、有害な有機溶媒の使用量の抑制、廃液量の削減などの実現が期待できる。

本事業では、マイクロ流体システムを応用することにより、日本工業標準に準拠しつつ分析試料の前処理工程を大幅に短縮し、分析に要する期間の短縮とコストの低減を実現するために必要な要素技術を開発することを目的とする。



## 2.2 事業の位置付け

### (1) 産業技術戦略における政策的な位置付けなど

国民生活の安全性向上や、環境と調和した循環型経済社会の構築は、今日の最も重要な社会的課題であり、ダイオキシン等の有害物質による環境汚染を防止することが国民の安全性確保の観点から強く求められている。そのため、政府としても平成11年7月にダイオキシン類特別措置法を制定し、既存施設については、平成13年1月から本格的な規制が行われることとなった。

本事業で対象とする有害物質は、ゴミ焼却等によって発生する排ガス中のダイオキシン類である。ダイオキシン類対策特別措置法の体系においては、排ガス中のダイオキシン類の濃度を事業者及び行政機関等が測定する際の方法として日本工業標準に定められたものを用いるよう規定しているが、従来の分析手法では、特に前処理に要する期間・コストの面で、的確な対応が困難となりかねない。そこで、本事業での研究開発対象として、この特に所要時間を要する前処理工程を選定し、近年研究開発が活発化しつつあるマイクロ流体システム技術を、この前処理工程に適用する為の要素技術開発を目標とした。これにより、ダイオキシン類の測定所要時間が大幅に短縮されるばかりではなく、測定に要する薬品類の使用量の削減や、測定中に取り扱うダイオキシン類の量の低減、危険な廃液の排出量の削減等が実現し、測定の簡易化と安全性の向上をもたらすことになる。

したがって本事業は、直接的には環境中へのダイオキシン類の排出状況のモニタリングと発生源への迅速な処置に資するものであり、更に、非常に高精度を要する本技術の開発により他の環境汚染物質測定の簡易・迅速化をも視野とするものであり、環境調和型社会の実現に向けて大きく貢献するものである。

### (2) 関連する国内外の研究開発動向との比較など

日本では最近になってダイオキシン問題が社会的に注目され、また焼却炉から発生するダイオキシンの法的規制が始まったことから、ダイオキシン類の測定技術の研究が、分析機器メーカー、分析機関、研究者の間で活発化している。

現状のダイオキシン類測定に対しては簡易分析法の研究が活発に行われており、環境省では平成12年度から3年計画でミレニアムプロジェクトを進めている。

分析機器メーカーにおける技術開発のトレンドは、低コストの四重極型質量分析装置の高感度化だが、その感度はJIS準拠のダイオキシン類測定で用いられる二重収束型質量分析装置には及ばない。また、ダイオキシン類の測定時間短縮についても研究が行われているが、JIS規定の前処理の簡略化或いは省略による短時間化を図ったものがほぼ全てであって、JIS標準工程の高速化を狙ったものではない。

また、Lab-on-a-Chipや $\mu$ TASなどの呼称で注目度が高まっている化学用マイクロデバイスやシステムに関する研究も、その主流はDNA解析やポストゲノム解析を狙ったプロテオーム解析など、生化学関係に偏重している。また、TransducersやMEMSなどのMEMS、マイクロマシン分野の国際会議における化学センサやマイクロ分光デバイスなどの研究事例に排ガス中のNO<sub>x</sub>などの検出を目論んだ事例は存在するが、マイクロ流体デバイス・システムの想定アプリケーションを環境中の危険化学物質の測定に据えた本事業は当該技術分野においても特徴のある取り組みであると言える。

### 3. 事業の目標

以下に挙げる取り組みによって、社会的ニーズの高い、マイクロ流体システムの応用によるダイオキシン類の高速測定に資する前処理用システムの実現に必要な要素技術を開発し、その有効性を検証する。

本事業では、複雑多岐な分離抽出工程からなるダイオキシン前処理工程を、分離、抽出、濃縮などの要素工程に分解整理するとともに各工程をマイクロ流体デバイスに置き換え、これらを組み合わせて JIS に準拠したダイオキシン類測定の前処理工程の飛躍的な効率向上を図り、その結果として測定時間の大幅な短縮、コスト削減を実現するマイクロ流体システムの仕様を設定する。

また、想定したマイクロ流体システムに関して、システム仕様を満足する各要素工程を規定し、その実現に不可欠な要素技術、及び各工程に対応するマイクロ流体デバイスの個別仕様を設定する。

また、前処理システムを構成する主要デバイスについて、機能検証用プロトタイプモデルを試作し要素技術の有効性を検証することによりマイクロ流体技術によるダイオキシン分析の現状技術課題を解決できることを実証する。さらに、将来のさらなる測定時間の短縮化に向けて、JIS に準拠しつつもマイクロ化の効果を生かした工程統合・短縮化の可能性検討などを行う。

## 4. 事業の計画内容

### 4.1 事業全体、個別研究開発項目の計画内容

#### (1) ダイオキシン類測定前処理用マイクロ流体システムと構成デバイスに関する検討 マイクロ流体システムの仕様設定

日本工業規格（JIS K0311）に定められた排ガス中のダイオキシン類等の測定フローに記述される前処理工程（排ガスの採取～濃縮、精製等、分析計にかける前までの工程）について、その前処理フローに準拠し、前処理機能を維持しつつ、現行の方法に比して処理時間の大幅短縮、コスト削減等が可能なマイクロ流体システムの仕様を検討する。

同システムは、複雑多岐な捕集・抽出・精製工程からなるダイオキシン前処理工程を、分離、抽出、濃縮などの要素工程に分解整理すると共に各工程をマイクロ流体デバイスに置き換えられたものである。

ここでは、マイクロ流体デバイスをマイクロ流路でつないでシステムを構成することにより、ダイオキシン類測定の高効率化に資する前処理工程用のマイクロ流体システムを実現するためのシステム仕様検討、及びシステム化に必要な技術課題の抽出を行う。また、要素工程を連結して多機能化学プロセスとしてシステム全体を効率的に機能させることを検討する。

#### マイクロ流体デバイスの個別仕様設定

上記の前提にて仕様が設定されたマイクロ流体システムに関して、各要素工程において必要な機能・性能を検討し、システムの構成要素である吸収・抽出・濃縮など全てのマイクロ流体デバイスに求められる仕様を検討する。

また、その要求仕様に適うマイクロ流体デバイスの実現、及びシステム化に必要なマイクロ流体システム要素技術（マイクロ加工技術、マイクロ計測技術、等）を抽出する。

#### (2) マイクロ流体デバイスの試作・評価

マイクロ流体デバイスの設計、加工技術などの要素技術の研究開発、及び機能検証用モデルの試作を通じて、機能の有効性を検討することによりマイクロ流体技術によるダイオキシン類測定に課せられた技術課題解決の可能性を検証する。このために下記について、プロトタイプ的设计、試作、評価を行う。

実施項目は下記の5項目である。

マイクロ吸収・液液抽出・濃縮デバイスの研究開発

マイクロ抽出デバイスの研究開発

ダイオキシン液体捕集部冷却デバイスの研究開発

温度分布測定デバイスの研究開発

流路加工技術の研究開発

また、以上三項目の実施事項の推進にあたって、実施者間で共有すべき知見を得るために、現状調査と技術開発動向調査を実施する。内容としては、ダイオキシン類及びコプラナーPCBに関する基礎的情報や国内法規制の現状、JIS K0311 規定の測定方法、国内外の技術動向などの項目に関する調査研究である。

図1 実施計画日程

研究実施事項	平成13年										平成14年		
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	
(1)ダイオキシン類測定前処理用マイクロ流体システムと構成デバイスに関する検討													
(1-1)マイクロ流体システムの仕様設定	→			→							→		
(1-1)マイクロ流体デバイス個別仕様設定	→			→							→		
	システム、デバイス仕様設定(一次)			システム、デバイス仕様設定(二次) 下記デバイス・プロト開発状況等のフィードバック							システム、デバイス仕様設定(最終) 下記デバイス・プロトの評価結果等反映		
(2)マイクロ流体デバイスの試作・評価													
(2-1)マイクロ吸収・液液抽出・濃縮デバイスの研究開発	→												
(2-2)マイクロ抽出デバイスの研究開発	→												
(2-3)ダイオキシン液体捕集部冷却デバイスの研究開発	→												
(2-4)温度分布測定デバイスの研究開発	→												
(2-5)流路加工技術の研究開発	→												

## 4.2 研究開発項目毎の内容の詳細

### (1) ダイオキシソ類測定前処理用マイクロ流体システムと構成デバイスに関する検討

「マイクロ流体システムの仕様設定」では下記の検討に取り組む。

マイクロ流体デバイスをマイクロ流路で接続して構成した、ダイオキシソ類測定前処理工程用のマイクロ流体システムについて、抽出、分離、濃縮などの要素工程における化学処理を連結した多機能化学プロセスとしてシステム全体を効率的に機能させることを化学的な視点も踏まえて検討し、システム仕様を提示する。

「マイクロ流体デバイスの個別仕様設定」では下記の検討に取り組む。

( ) 上記のシステム検討で想定したマイクロ流体システムに関して、各要素工程において必要な機能・性能を検討し、システムの構成要素である吸収・抽出・濃縮など全てのマイクロ流体デバイスが具備すべき要件を明らかにする共に、それらの機能仕様を提示する。

( ) システムの要求に適うマイクロ流体デバイスの実現に必要な要素技術（マイクロ加工技術、マイクロ計測技術等）を明らかにする。

### (2) マイクロ流体デバイスの試作・評価

「マイクロ流体デバイスの試作・評価」では、ダイオキシソ類測定前処理システムを構成するマイクロ流体デバイスの設計、加工技術などの要素技術の研究開発、及び機能検証用モデルの試作を下記の5項目について実施する。

JIS規定の前処理フロー中でダイオキシソの回収効率の向上等、マイクロ流体デバイス化による効果が期待できる要素工程に着目し、マイクロ吸収デバイス、マイクロ液液抽出デバイス、マイクロ濃縮デバイス、マイクロ抽出デバイス（ソックスレー、脱水）を開発対象として選択した。

また、ダイオキシソを含む高温排ガスの冷却が不可欠であることからダイオキシソ液体捕集部冷却デバイスを選定し、マイクロ流体デバイスのモニタリングの必要性から温度分布測定デバイスを選定した。

さらに、微量流体を扱うマイクロ流体デバイスの稠密な微細構造を獲得するための要素技術として流路加工技術を選定した。

#### マイクロ吸収・液液抽出・濃縮デバイスの研究開発

##### ( ) マイクロ吸収デバイス化技術

排ガスに含まれるダイオキシソの高効率吸収のために、微小気泡あるいは微小液膜等を形成させるためのマイクロ流体デバイスについて設計技術及び微細加工技術の研究開発を行い、機能検証のためプロトタイプモデルの試作・評価を行う。

( ) マイクロ液液抽出デバイス化技術

溶媒中のダイオキシンを溶媒中に取り出す液液抽出工程において、アレイ状のシースフローを形成させるためのマイクロ流体デバイスについて設計技術及び微細加工技術の研究開発を行い、機能検証のためプロトタイプモデルの試作・評価を行う。

( ) マイクロ濃縮デバイス化技術

溶媒中のダイオキシンの濃縮工程において、溶媒の気化を促進させるためのマイクロ流体デバイスについて設計技術及び微細加工技術の研究開発を行い、機能検証のためプロトタイプモデルの試作・評価を行う。

( ) 簡易評価技術

上記の各デバイスで抽出された試料中のダイオキシン類を簡易的且つ高速に評価することを目的としてダイオキシンを大気圧化学イオン化質量分析技術を応用して評価できる装置を開発する。

マイクロ抽出デバイスの研究開発

( ) ダイオキシン前処理工程中の個液抽出用デバイスであるソックスレー抽出装置及び脱水装置のマイクロ化の検討を行い、デバイスの実現に不可欠な要素技術の研究開発を行う。

( ) 上記デバイスの機能検証用プロトタイプモデルを試作し要素技術の有効性を検証することによりマイクロ流体技術によるダイオキシン分析の現状技術課題を解決できることを実証する。

ダイオキシン液体捕集部冷却デバイスの研究開発

( ) 高効率能動的熱輸送技術の研究

マイクロで高効率な熱輸送を実現するために、可動部がなく、小型で新規なサーマルポンプシステムの研究を行う。また、試作したサーマルポンプシステムの特性の評価を行う。

( ) マイクロ冷却デバイスの開発

ダイオキシン液体捕集工程において、排ガスからダイオキシンを高効率に捕集する際に高温の排ガスの冷却のために、サーマルポンプシステムを利用したマイクロ冷却デバイスの開発を行う。マイクロ冷却デバイスの設計、試作を通じ、高効率な能動的熱輸送を実現した高性能冷却技術の特性評価を行う

#### 温度分布測定デバイスの研究開発

- ( ) ダイオキシン類測定前処理用マイクロ流体システムにおいて必要な温度分布測定手段として、光を用いた温度測定技術を開発し、評価を行う。
  
- ( ) 上記技術で温度分布を測定するために光スイッチを用いた多点測定技術を開発し、機能の有効性を評価する。

#### 流路加工技術の研究開発

- ( ) 流路加工の要素技術研究
  - 高精度な分析を行うマイクロ流体デバイスの実現に不可欠な高い形状精度及び表面精度を持った流路を加工する技術として、従来の加工技術での高アスペクト比の溝形状加工時の幅広がりや、溝形状の矩形からのずれ低減が可能な技術の研究開発を行う。
  
- ( ) システム・デバイス化技術の検討
  - ・高精度微細加工技術を活かしたコネクタ等の可能性の検討を行う。
    - 高精度な加工技術による流路間のデッドボリュームの低減、及び嵌め合いのがたつきの防止の検討を行う。また、接合面の表面処理による漏れの無い嵌め合い形状及び接合に関する検討も行う。
  
  - ・流路表面でのダイオキシンの分離・濃縮の可能性検討。
    - 将来のマイクロ流路表面でのダイオキシンと溶媒との分離・濃縮を想定し、流路表面に形成したシリカ多孔質の機能性薄膜による、ダイオキシンの選択吸着の可能性について検討する。

#### 4.3 研究開発実施主体の体制

図2に示すように、財団法人マイクロマシンセンターの研究室の下にダイオキシン類測定システム化研究プロジェクト室を組織し、ダイオキシン類測定前処理工程用のマイクロ流体システムのシステム仕様検討と、全工程に対応するマイクロ流体デバイスの個別仕様を検討した。

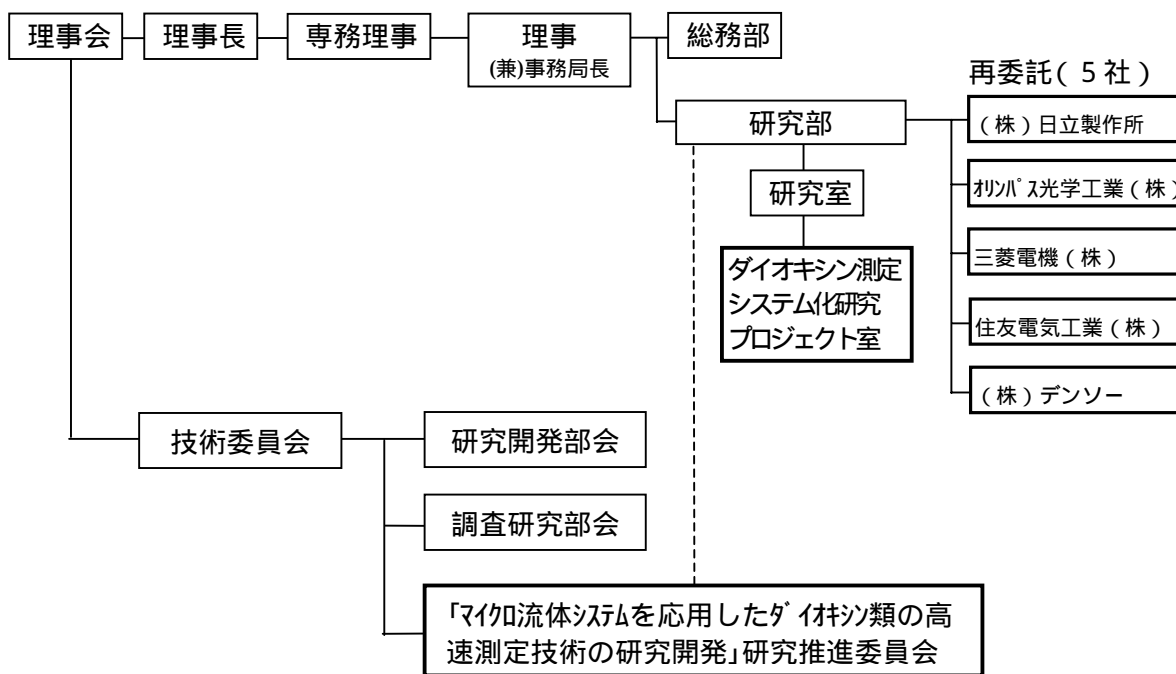


図2 研究開発体制と推進体制

研究開発の推進に当たっては、図2に示すように、財団法人マイクロマシンセンターの技術委員会の下に本研究開発事業の研究推進委員会を設置した。同委員会の委員名簿を表1に示す。

同委員会は本事業年度内に3回開催され、アドバイザリーボードの大学・産総研の研究者の協力・指導の下に、各研究項目に関する日程進捗、研究開発過程における技術的問題点の方向付け、得られた知見の交換、機能検証用プロトタイプの評価方法の検討等を実施した。



表1 研究推進委員会委員名簿

区分	氏名	所属・役職
委員長	庄子 習一	早稲田大学理工学部電子・情報通信学科 教授
委員	北森 武彦	東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻 教授
委員	藤井 輝夫	東京大学生産技術研究所海中工学研究センター 助教授
委員	前田龍太郎	産業技術総合研究所 機械システム部門 集積機械グループ グループ長
委員	田尾 博明	産業技術総合研究所 環境管理研究部門 計測技術グループ グループ長
委員	河野 顕臣	(株)日立製作所機械研究所 加工技術開発センター センター長
委員	太田 亮	オリンパス光学工業(株) 研究開発センター 先進技術研究所 基礎技術部 グループリーダー
委員	武田 宗久	先端技術総合研究所 センサ技術部 マイクロ実装グループ・グループマネージャー
委員	平田 嘉裕	住友電気工業(株)播磨研究所 主査
委員	竹内 幸裕	(株)デンソー基礎研究所 第4研究室 主任部員
オブザーバ	日野 俊喜	NEDO 産業技術開発室 主査
事務局	矢田 恒二	(財)マイクロマシンセンター研究部 部長
事務局	笹谷 卓也	同上 第1研究開発課長
事務局	福島 徳近	同上 第2研究開発課長

委員入れ替え：安藤浩 竹内幸裕 平成 13 年 7 月 1 日

## 5. 実用化、事業化の見通し（政策目的達成時のイメージ）

### 5.1 実用化のイメージ

前処理工程が自動化されたマイクロ流体システムに置き換えられることによって、現状約1ヶ月を要するダイオキシン類測定の所要時間が例えば1/10オーダーに短縮される可能性がある。また、測定時に取り扱うダイオキシン類を含む排ガスや抽出中の固形物や液体の量、及び測定終了後の廃液量の低減によって測定作業の安全性が向上する。

さらに、分析機器メーカー等の技術開発によって、測定側のGC-MS装置の小型化が達成されれば、ダイオキシン用測定装置の小型化や操作の簡便化によって、測定のオンサイト化や測定ポイントの増加が可能になり、ダイオキシンの発生源と排出状況のモニタリング精度が向上し、迅速且つ的確な処置を取ることが容易になる。

### 5.2 成果の実用化可能性

ダイオキシン類測定の前処理工程を構成する抽出、濃縮等の要素工程用試作マイクロ流体デバイスの評価において、気体から液体への物質の抽出を行うための微小気泡の連続形成、液体から液体への抽出のための微小シースフローの形成、既存スケールの装置に比した抽出効率の向上等、主要なマイクロ流体デバイス機能を検証でき、マイクロ流体技術によるダイオキシン類測定用前処理工程という化学プロセスの実用化の可能性は大いに期待が持てると思われる。尚、今回設定したシステム全体仕様を満たす前処理用マイクロ流体システム実用化のためには、今回開発したプロトタイプのパフォーマンス向上や、排ガスからの固形成分を分離・ハンドリングする技術等の更なる研究開発の継続が必要である。

### 5.3 波及効果

全ての化学プロセスは、「複数の物質を混合・反応させ、必要なものを取り出す」作業であり、混合、反応、濃縮、抽出、分離などの単位化学操作の組み合わせによって構成されている。従って本事業で開発された、マイクロ吸収デバイス（気-液抽出）、マイクロ液液抽出デバイス、ソックスレー抽出用マイクロ抽出デバイスなどの試作マイクロ流体デバイスは、その用途をダイオキシン類測定の前処理に限ることなく、多様なマイクロ化学プロセスへの応用が可能であるため、これらの技術は、新規な化学装置産業や分析測定サービス創造の波及効果が期待できる。

また、ダイオキシン液体捕集部冷却デバイスの冷媒循環機構はダイヤフラムや弁などの機械的作動部を持たない高信頼度のマイクロポンプとしての応用の可能性があり、光スイッチによる温度分布測定はフローセンサなどのマイクロ流体用計測デバイスや通信用デバイスへの応用が見込まれる。

流路加工技術として取り組んだ高アスペクト比加工やコネクタを想定した高精度の嵌め合い加工は、ろ過用フィルタや精製用カラムなどの稠密な微細構造を持つマイクロ流体デバイスの加工技術としての応用が期待される。

## 6. 今後の展開（政策目的達成までのシナリオ）

### 6.1 実用化への課題

本事業では、ダイオキシン類測定の前処理工程のマイクロ流体システム化という具体的アプリケーションを想定したシステムの仕様設定とシステムを構成するマイクロ流体デバイスの個別仕様の検討、要素工程用マイクロ流体デバイスの試作を通じた要素技術の研究開発を実施した。これらの成果によって JIS 準拠のダイオキシン類測定前処理工程を構成する要素工程がマイクロ流体デバイスに置き換え可能であり、且つ抽出等の効率向上が可能であることを検証した。

本事業は単年度の取り組みでもあり、前処理に必要な全要素デバイスの試作・検証や前処理システム機能の全体検証までには及ばなかった。マイクロ流体システムとして構築されたダイオキシン類測定前処理システムの実現には、各デバイスの完成度の向上や今回試作に取り組まなかったデバイスの研究開発が必要である。また、各デバイスを接続して全体をシステムとして稼働させるために必要なポンプなどの流体制御用マイクロデバイスや温度計測以外のセンサー、デバイス間及び前処理後の計測機器とのインターフェースなど、試作システムとしての完成を見るまでには尚数年の研究開発が必要である。

### 6.2 産業界での具体的利用

本事業で開発した要素工程用マイクロ流体デバイスは、気 - 液、液 - 液、固 - 液の抽出や抽出液の濃縮などを行うものであるため、複雑なダイオキシン類測定前処理用システムの完成を見る以前の段階から、ダイオキシンを含む各種環境化学物質測定の前処理工程の一部に利用されたり、各種化学プロセス用の単位化学操作用デバイスとして、比較的簡便なマイクロ化学チップなどに利用される。

また、冷却用デバイスや温度分布測定デバイスについても、ダイオキシン類測定前処理だけでなく、電子機器の冷却や通信用途などへの応用が進む。

流路加工技術として取り組んだ高アスペクト比加工やコネクタを想定した高精度の嵌め合い加工は、ろ過用フィルタや精製用カラムなどの緻密な微細構造を持つマイクロ流体デバイスの加工技術としての応用や、ポリマー系或いはセラミックス系材料による微細成形用の型加工技術としての応用が進む。

### 6.3 実用化までの実現可能性、見通し

本事業終了後、マイクロ流体技術による水質検査装置等の開発を進めている本事業の参画企業により、ダイオキシンを含む環境測定装置への成果活用を図る。

また、ダイオキシン類測定前処理を含むマイクロ流体デバイス・システムの実用化を図る企業に対して、マイクロ抽出デバイスやマイクロバルブ等、本研究開発で得られたマイクロ流体デバイスの設計技術、加工技術等の技術供与を図る。

こうした関連事業での取り組みにより、ダイオキシン類測定のみならず、多様な化学プロセスに対するマイクロ流体技術の適用と、産業界への普及を図る。

## 7. 研究開発成果

### 7.1 事業全体の成果（表2）

#### (1) ダイオキシン類測定前処理用マイクロ流体システムと構成デバイスに関する検討

##### ダイオキシン類測定前処理用マイクロ流体システムの仕様設定

日本工業規格（JIS K0311）に定められた排ガス中のダイオキシン類の測定フローに記述される前処理工程について、その前処理フローに準拠し、且つ現行の方法に比して処理時間の大幅短縮等が可能なマイクロ流体システムの仕様を設定し、目標を達成した。

##### マイクロ流体デバイスの個別仕様設定

上述のマイクロ流体システムに関して、各要素工程において必要な機能・性能を検討し、システムの構成要素である吸収・抽出・濃縮など全てのマイクロ流体デバイス毎に機能仕様を設定した。また、システム中で前処理を構成する要素工程を実施可能なデバイスの成立に必要な技術課題の抽出を実施し、目標を達成した。

#### (2) マイクロ流体デバイスの試作・評価

設計、加工技術などの基盤的技術の研究開発、及び機能検証用モデルの試作からそれぞれの研究開発要素の機能について有効性を検討し、全ての研究項目において事業開始時に設定した個別目標を概ね達成すると共に、マイクロ流体技術によるダイオキシン類測定に課せられた技術課題解決の可能性が検証された。

以上の研究成果は、現状のJISに準拠した排ガス中のダイオキシン類の測定所要時間を大幅に短縮し、且つサンプルや試薬等の取り扱う流体の量を低減し、抽出効率の飛躍的な向上、ひいては測定コストの低減までが実現可能な前処理用マイクロ流体システムとその構成デバイスの共通基盤技術として適用が可能である。さらに、排ガス中のダイオキシン類測定以外にも、分析・合成を行う多様なマイクロ化学プロセスを実行するためのシステムとデバイスの研究開発等、今後のマイクロ流体技術の利用分野に関する共通基盤技術としての応用が可能である。

表2 事業全体の成果（要約）

事業内容	研究目標	成果	達成度
事業全体	「ダイオキシン類前処理用マイクロ流体システムと構成デバイスに関する検討（システムの仕様設定、及びマイクロ流体デバイスの個別仕様設定）」、「マイクロ流体デバイスの試作・評価」における取り組みによって、マイクロ流体システムの応用による、ダイオキシン類の高速測定に資する前処理用システムの実現に必要な要素技術を開発し、その有効性を検証する。	マイクロ流体デバイスで構成した前処理用システムの仕様と各デバイス毎に機能仕様を設定し、技術課題の抽出を実施した。 また、主要なマイクロ流体要素デバイスのプロトタイプ設計、試作、評価を実施し、前処理用マイクロ流体システム構成要素としての機能の有効性を確認した。	全ての項目で概ね達成
1.ダイオキシン類測定前処理用マイクロ流体システムと構成デバイスに関する検討	・ダイオキシン類測定の高効率化に資する前処理工程用のマイクロ流体システムのシステム仕様検討を行う。 ・システムの構成要素である吸収・抽出・濃縮など全てのマイクロ流体デバイスの個別仕様を検討し、必要なマイクロ流体システム要素技術（マイクロ加工技術、マイクロ計測技術、等）を抽出する。	・JISに準拠したダイオキシン類測定前処理用マイクロ流体システムの仕様と、システムを構成する全てのマイクロ流体デバイスの機能仕様を設定した。 ・前処理用システムを構成するデバイスに求められる機能、開発を要する技術課題を抽出した。	達成
2.マイクロ流体デバイスの試作・評価	下記のプロトタイプの設計、試作、評価を行い、マイクロ流体技術によるダイオキシン類測定に課せられた技術課題解決の可能性を検証する。 1. マイクロ吸収・液液抽出・濃縮デバイスの研究開発 2. マイクロ抽出デバイスの研究開発 3. ダイオキシン液体捕集部冷却デバイスの研究開発 4. 温度分布測定デバイスの研究開発 5. 流路加工技術の研究開発	・主要なマイクロ流体要素デバイスについて、プロトタイプ設計、試作、評価を実施し、全ての研究項目において概ね事業目標を達成した。 ・特にマイクロ吸収デバイス、マイクロ濃縮デバイスでは、大幅な効率向上の可能性を確認した。	全ての項目で概ね達成  （自主目標についても達成項目有り）

表3 研究開発項目毎の成果（要約）

研究項目	研究目標	成果	達成度
ダイオキシン類測定前処理用マイクロ流体システムと構成デバイスに関する検討 ・マイクロマシセンター	ダイオキシン類測定前処理工程用のマイクロ流体システムのシステム仕様提示。 全てのマイクロ流体デバイスの個別仕様提示。  システム要求を満たすマイクロ流体デバイスの実現に必要な要素技術の明確化。	3種類のマイクロ流体システム構成を考案し、システム仕様を設定。  各要素工程で必要な機能・性能を検討し、吸収・抽出・濃縮など全てのマイクロ流体デバイスの機能仕様を設定。デバイスの成立に必要な微細構造体加工技術や吸着ビーズのハンドリング技術等の技術課題の抽出を実施。	達成  達成  達成
マイクロ吸収・液液抽出・濃縮デバイスの研究開発 ・日立製作所	マイクロ吸収デバイス開発(微細穴構造製作技術、数10 $\mu\text{m}$ 以下の気泡生成) マイクロ液液抽出デバイス開発(シースフローアレイ流路製作技術、幅10 $\mu\text{m}$ 以下のシースフロー形成) マイクロ濃縮デバイス開発(微細流路構造製作技術、厚さ100 $\mu\text{m}$ オーダーの液膜化)  簡易評価技術開発(大気圧化学イオン化分析技術による簡易評価技術開発)	直径40 $\mu\text{m}$ の微小気泡の連続生成を確認。既存器具に対して7倍の吸収効率を確認。 数値解析を活用した試作により幅8 $\mu\text{m}$ のシースフローを形成。  液膜厚さ100 $\mu\text{m}$ オーダーの濃縮デバイスを開発。400 $\mu\text{m}$ の流路で現行30分強3分の濃縮時間短縮が可能なことを確認。 イオントラップへの導入部の改良により、検出下限値が13倍向上。	達成  達成  達成  達成
マイクロ抽出デバイスの研究開発 ・オリンパス光学工業	ソックスレー抽出と脱水デバイスを想定した温度制御機構付・抽出・環流デバイス(サイズ数10mm $\times$ 数10mm)の開発  抽出反応を加速する超音波攪拌機構と流体制御用マイクロバルブの開発	試作デバイスによる抽出溶媒(純水とトルエン)の環流動作を確認することで、微小デバイスによる抽出動作が可能なことを原理的に確認。(サイズ22 $\times$ 45 $\times$ 0.8mmの模型デバイス) 直径1mmの振動子による音響流発生の確認と音場強度分布等の基礎データを取得。 幅200 $\mu\text{m}$ $\times$ 深さ20 $\mu\text{m}$ の流路に対応する空圧駆動型マイクロバルブの動作を確認。	達成  達成
ダイオキシン液体捕集部冷却デバイスの研究開発 ・三菱電機	高温排ガス冷却のための高効率能動的熱輸送技術開発(サーマルポンプシステム) マイクロ冷却デバイス開発(冷却5以下、厚さ1mm以下)	機械的可動部の無い高効率なサーマルポンプを試作し、冷媒循環の特性評価等を実施し、要素技術を確立。 複数流路にサーマルポンプを配した冷却デバイスで、冷却温度5以下を確認。銅基板同士の封止技術を確立し、厚さ0.75mmを達成。	達成  達成
温度分布測定デバイスの研究開発 ・住友電気工業	光による温度測定技術開発(測定スポットサイズ100 $\mu\text{m}$ 以下) 高速・多点測定用光スイッチ開発(幅1mm以下、スイッチング速度5ms以下)	蛍光体を利用し、スポットサイズ120 $\times$ 150 $\mu\text{m}$ (楕円)の温度測定を達成。 幅0.8mm、スイッチング速度1.3ms、且つ低電圧駆動(14V)、低反射ロスミラー(1.9dB)の性能を達成。	概ね達成  達成
流路加工技術の研究開発 ・デンソー	流路加工の要素技術開発(溝幅数 $\mu\text{m}$ ~100 $\mu\text{m}$ 、深さ50~150 $\mu\text{m}$ の溝形で幅+0.2 $\mu\text{m}$ 〔溝幅10 $\mu\text{m}$ で誤差2%〕以下の精度) コネクタのデッドボリューム低減、嵌め合いがたつき防止方法の検討  シリカ多孔質薄膜によるダイオキシン吸着の可能性検討	幅10 $\mu\text{m}$ 、深さ50 $\mu\text{m}$ の高アスペクト比のICP流路加工において、溝幅の拡大をほぼ0にできた。  流量への影響(デッドvol.)が無く、嵌め合わせ作業が可能なクリアランス(嵌め合いガタ)5%であることを確認した。 吸着性評価実験の結果、既存吸着剤に対してダイオキシンの吸着性能が劣ることを明らかにした。	達成  確認  確認

## 7.2 研究開発項目毎の成果（表3）

### (1) ダイオキシン類測定前処理用マイクロ流体システムと構成デバイスに関する検討

（別表1，2）

#### ダイオキシン類測定前処理用マイクロ流体システムの仕様設定

前処理フローを構成する要素工程を処理するマイクロ流体デバイスを接続し(図3)、各要素工程で所要のスループットを得るために単体デバイスを並列化したシステムを想定して、以下の検討を実施した(図4)。

日本工業規格(JIS K0311)に定められた排ガス中のダイオキシン類の測定フローに記述される前処理工程について、その前処理フローに基づいて、現行の方法に比して処理時間の大幅短縮等が可能な、マイクロ流体システムの仕様を設定した(図5)。さらに図5のシステムから、例えばマイクロフィルタによる気固分離と固形分のハンドリングなど、そのままではマイクロ流体デバイス化が困難な工程をデバイス機能の多機能化によって解決するシステム構成を考案した。さらにJIS規定の要素工程中でダイオキシンの回収率が高い工程に着目したシステム1種類の仕様を設定し、目標を達成した(図6)。

#### マイクロ流体デバイスの個別仕様設定(別表1，2)

各要素工程に必要な機能・性能を検討し、システムの構成要素である吸収・抽出・濃縮など全てのマイクロ流体デバイスの機能仕様を設定した。この中で、マイクロ吸収デバイス、マイクロ液液抽出デバイス、マイクロ濃縮デバイス等では、それぞれのデバイスが実行する化学処理の効率化について、現状工程との比較からマイクロ化にあたっての数値目標を導き、試作デバイスの設計仕様に反映を図った。

さらに、システムのモニタリングに必要な計測デバイスやシステム中の流体の操作に必要なマイクロポンプ、マイクロバルブ、マイクロコネクタに対する仕様と技術的課題を抽出し、マイクロ流体システム・デバイスに関する標準化についても検討を行った。また、それぞれのデバイスの成立に必要な技術課題の抽出を実施し、目標を達成した。

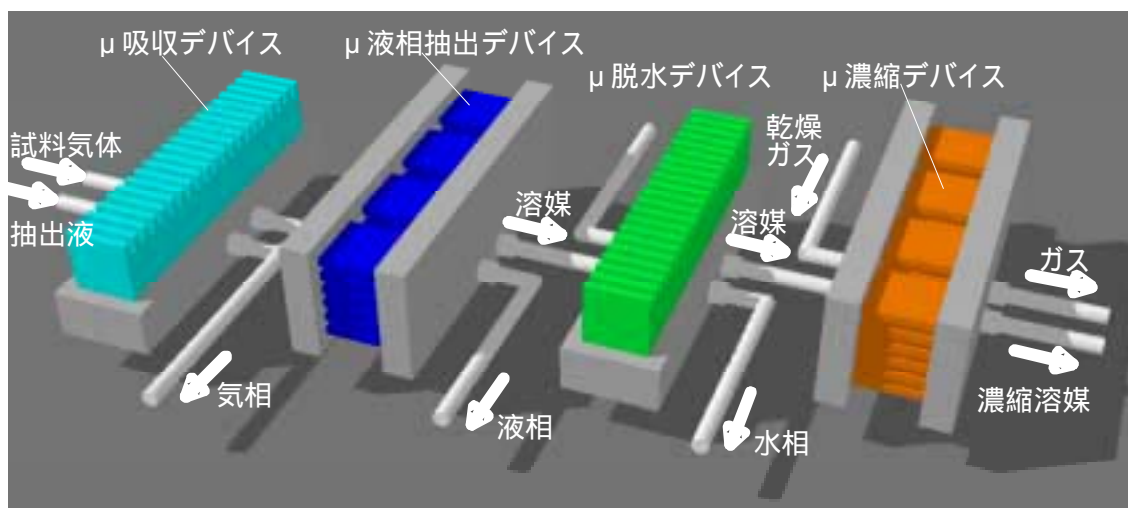


図3 複数のマイクロ流体デバイスを接続した化学用マイクロ流体システムのイメージ

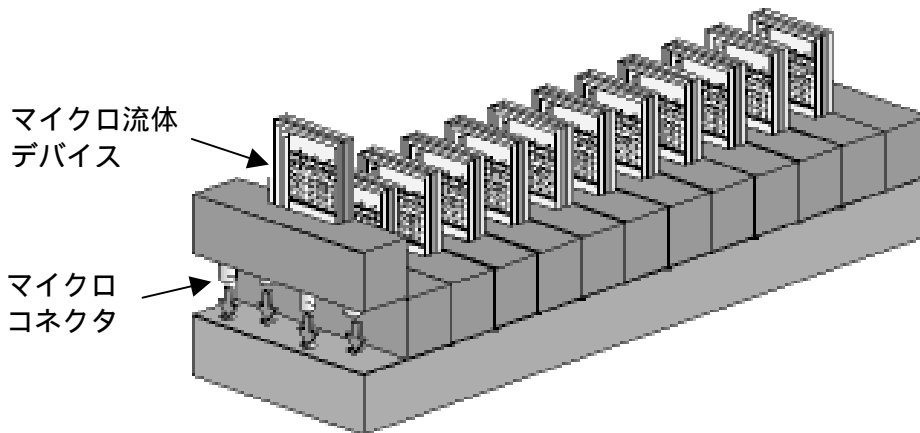


図4 高スループット化のために並列化したマイクロ流体デバイスのイメージ

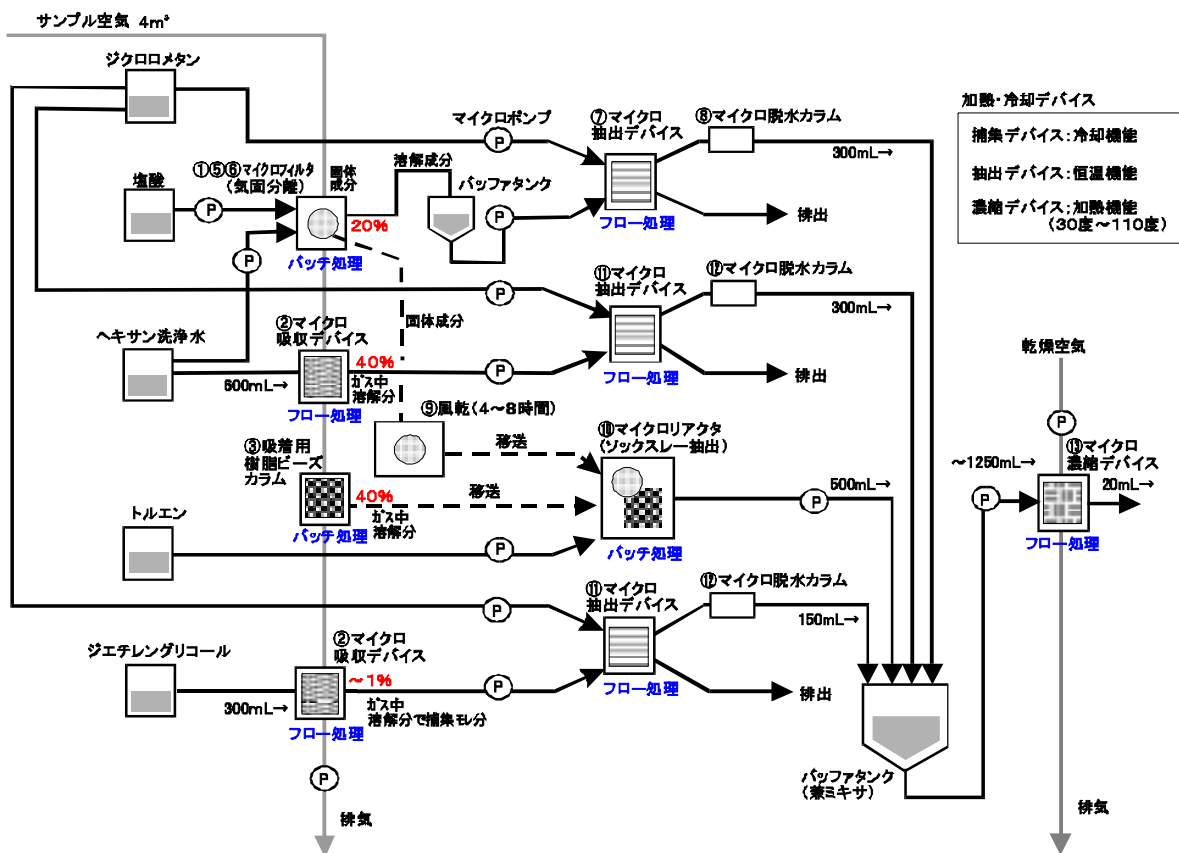


図5 マイクロ流体システム化した前処理工程例  
(固形物等の非流体的処理部分も含めた JIS 工程を全て網羅したシステム)



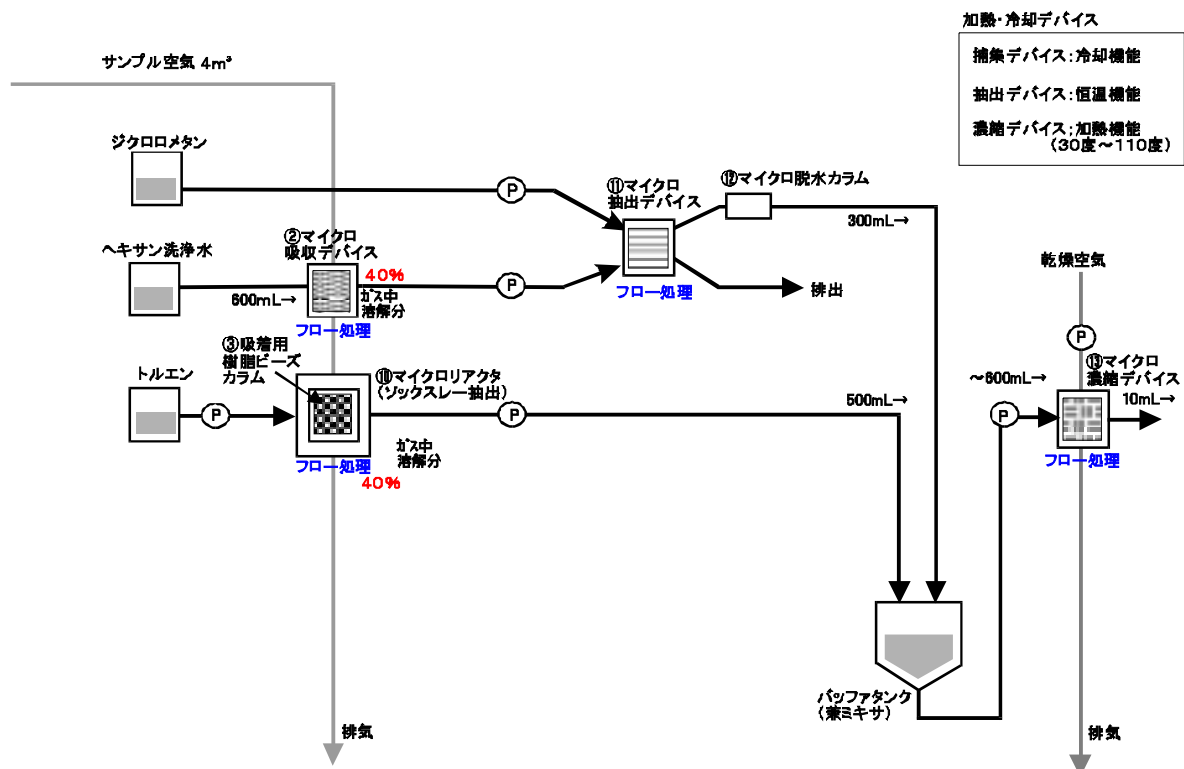


図6 JIS工程の内最も回収率の高い工程のみを抜き出した自動化システム

(2) マイクロ吸収・液液抽出・濃縮デバイスの研究開発

マイクロ吸収デバイス化技術(別表3, 4)

マイクロ吸収デバイスが取り扱う液体捕集工程では、図7の“液体捕集部I”に示すように既存サイズの機器を使用する場合、80 程度の排ガスをインピンジャー内のヘキサン洗浄水(5 ~6 )に小さな気泡(~1.5mm)にして通すことで冷却しつつ、その中に含まれるダイオキシン類を捕集する(図8)。

この工程の時間短縮を図るべく実施したマイクロデバイス化技術の適用効果は；  
第一に排ガスとヘキサン洗浄水がダイオキシン類をやり取りする界面の面積増大による反応時間の短縮である。これは、体積が代表寸法の3 乗に比例するのに対して、気液界面の面積が2 乗に比例するためである。

第二の効果は、ダイオキシン類がヘキサン洗浄水との界面に辿り着くまでの時間短縮である。一般に、微粒子の拡散時間は代表寸法の2 乗に比例するため、界面までの距離が1/10 になれば、界面に辿り着くまでに掛る時間は1/100になる。

そこで、デバイスに導入される排ガスの気泡サイズが数十μm 以下になるように設計すれば、現状の液体捕集部(図8)での排ガスの気泡サイズであるミリオーダーに対して二桁小さな代表寸法となり、その処理速度の大幅な改善が期待できる。

今回のマイクロ吸収デバイスでは気液混合時の気泡の微小化に取り組み、直径数十  $\mu\text{m}$  以下の気泡の生成を目標とした。試作したマイクロ吸収デバイスでは、T字型流路で気液を混合することで直径  $40\ \mu\text{m}$  の気泡を連続生成できることを確認しており、目標を達成した。さらに、気液の吸収効率についても検証実験を行ない、吸収効率が約7倍となっていることを確認した(図9)。

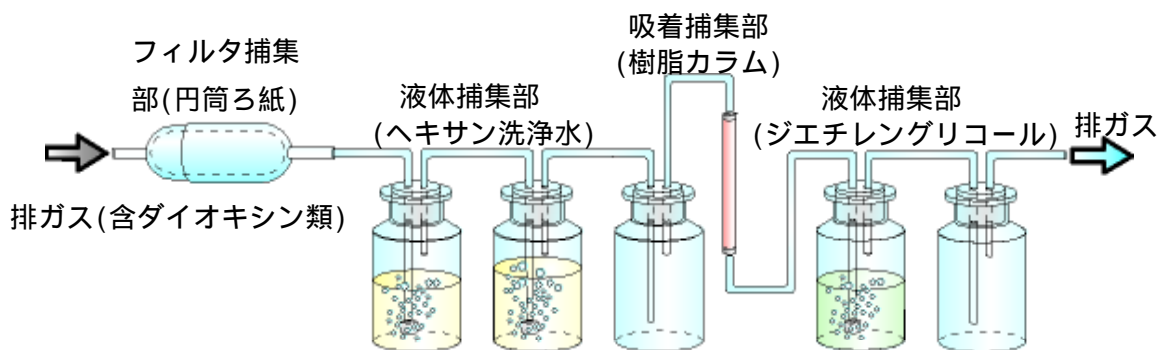


図7 既存化学機器による、排ガス中からのダイオキシン捕集装置の例

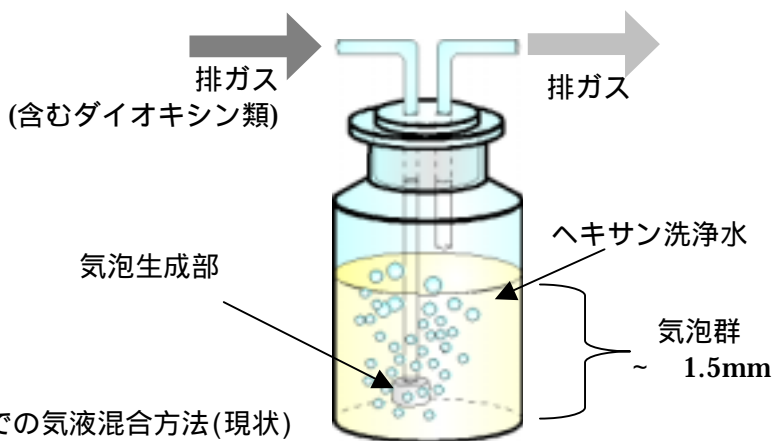


図8 インピンジャー内での気液混合方法(現状)

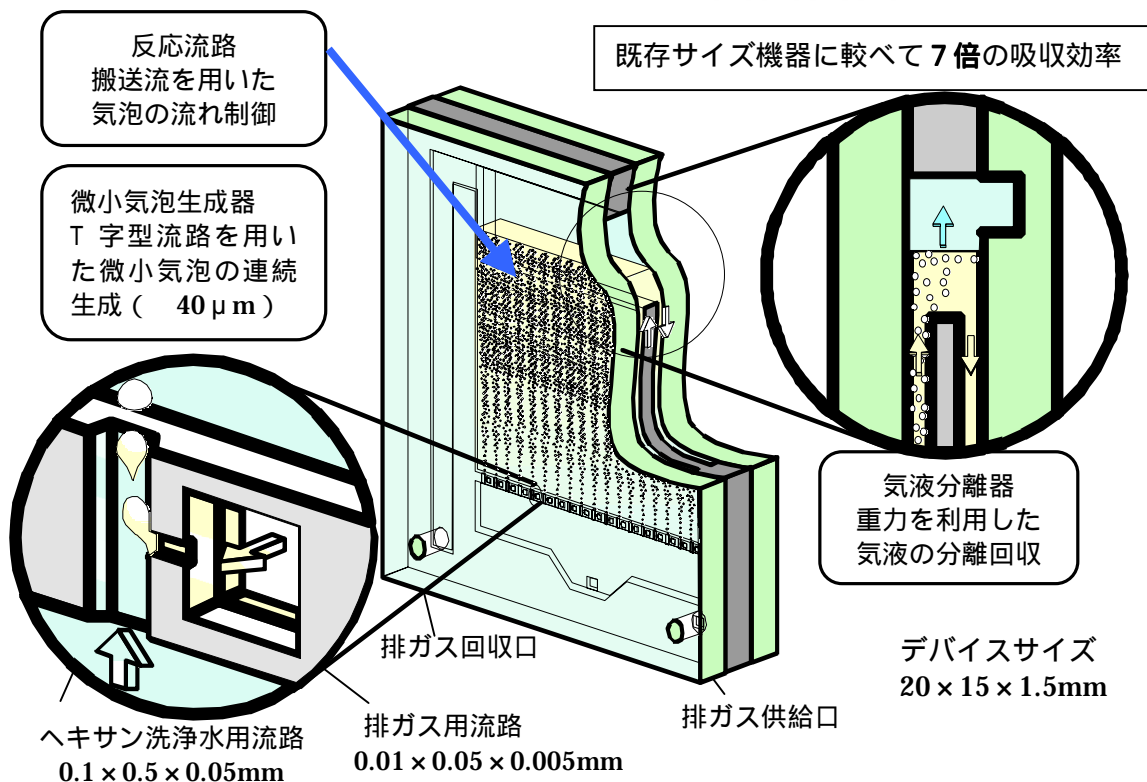


図9 マイクロ吸収デバイスの構成 2-20

### マイクロ液液抽出デバイス化技術（別表5，6）

マイクロ液液抽出デバイスが置換しようとする、現状のヘキサン洗浄水-ジクロロメタン間におけるダイオキシン抽出プロセスは、（図7の“液体捕集部 II”）500ml 程度のフラスコに各液を封入し、1Hz 程度で上下に振動させることで攪拌するという方法をとっており、ヘキサン洗浄水中に分散しているダイオキシンをジクロロメタンと接触させることでジクロロメタン側にダイオキシンが移動し抽出できるという操作である。従来の構成で処理時間が長くなる要因の一つとして、水とジクロロメタンの接触割合があり、ヘキサン洗浄水とジクロロメタンとの界面の比表面積（表面積/体積）が重要になる。

今回のマイクロ液液抽出デバイスではシースフロー（図10）の微細化によって比表面積を向上させる技術と、マイクロ液液抽出デバイス内でヘキサン洗浄水とジクロロメタンを分離する技術（図11）の開発に取り組み、試作デバイス自身の開発目標としては幅10  $\mu\text{m}$  以下のシースフローの生成を目標とした。

試作したマイクロ液液抽出デバイス（図12）では、ICP-RIE 装置を用いた微細なノズル列と縮流路を用いる構造とした。また、併せて開発したマイクロデバイス評価装置（図13）等を利用し、幅10  $\mu\text{m}$  以下のシースフローの形成を確認し、目標を達成した。

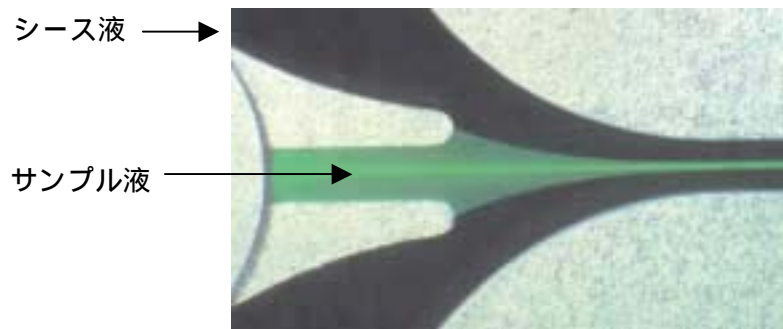


図10 シースフロー

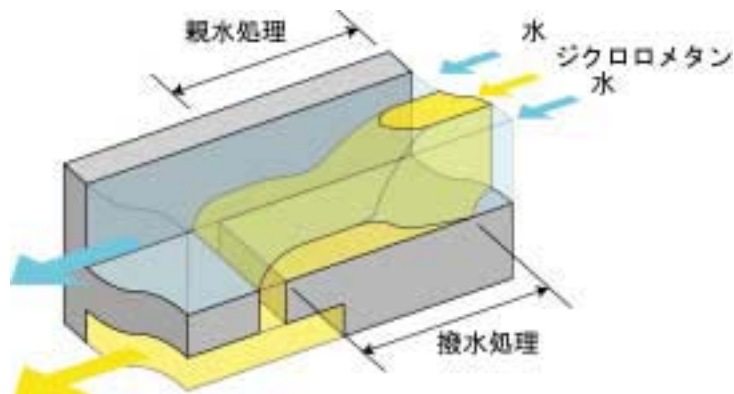


図11 シースフロー終端部での2液分離のイメージ図

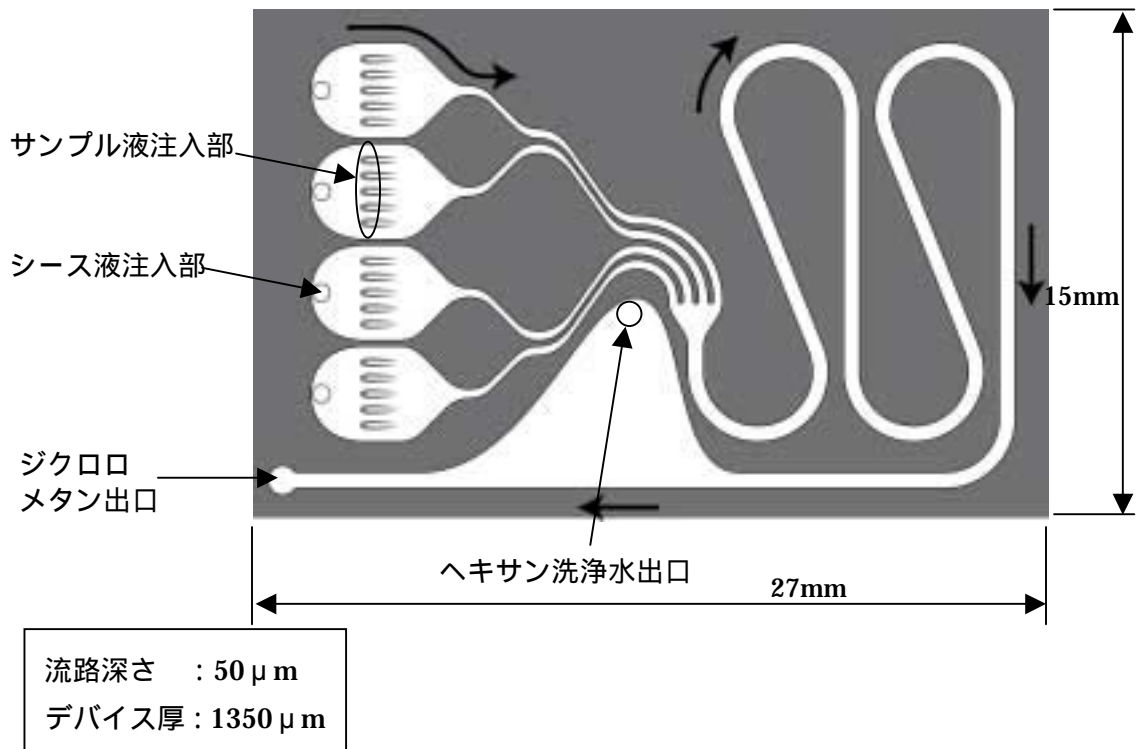


図 1 2 試作マイクロ液液抽出デバイス



図 1 3 マイクロデバイス評価装置

## マイクロ濃縮デバイス化技術（別表7，8）

マイクロ濃縮デバイスでは、図14の如きエバポレータ（蒸発器）を用いる現行の濃縮工程が蒸発効率向上のために行っている、(i) 沸点近傍での揮発制御、( ) 揮発面上からの蒸気の除去、( ) 揮発面増幅、3つの機能を有するマイクロデバイスの開発が求められる。

今回の試作デバイスでは、溶媒の薄膜化によって気液界面面積率を大きくとることによる蒸発速度の高速化を目指し（図15）、送液時の溶媒厚さを100  $\mu\text{m}$  とすることを目標とした。

評価実験の結果、試作したデバイスは気液分離メッシュ（図16）を用いることで溶媒を100  $\mu\text{m}$  以下の厚さで安定送液できることを確認した。また、純水を用いた濃縮実験では10Wの熱量供給で0.11 mL/minの蒸発（処理）能力があり、液膜厚さ400  $\mu\text{m}$  の試作デバイス100枚の並列処理によって、現状30分を超える濃縮時間を3分に短縮が可能であることを確認し、目標を達成した。

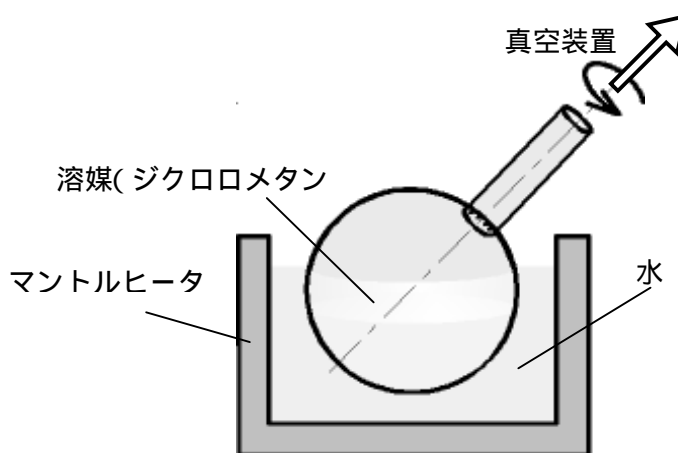


図14 エバポレータを用いた従来の濃縮工程

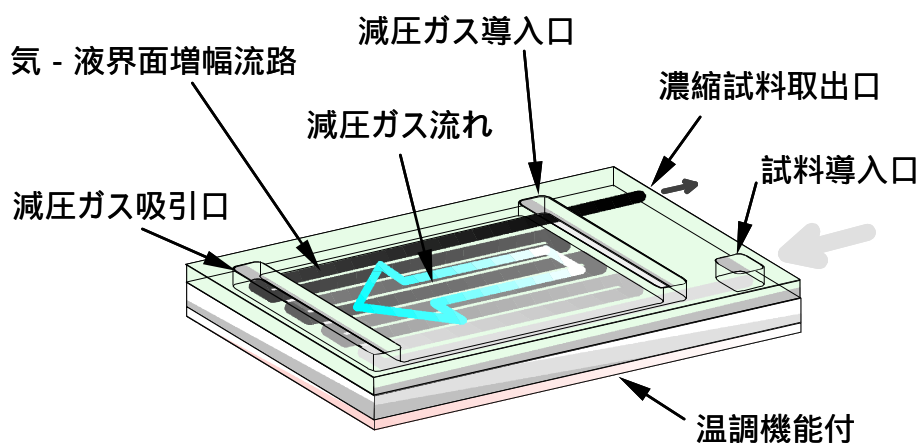


図15 マイクロ濃縮デバイスのイメージ図

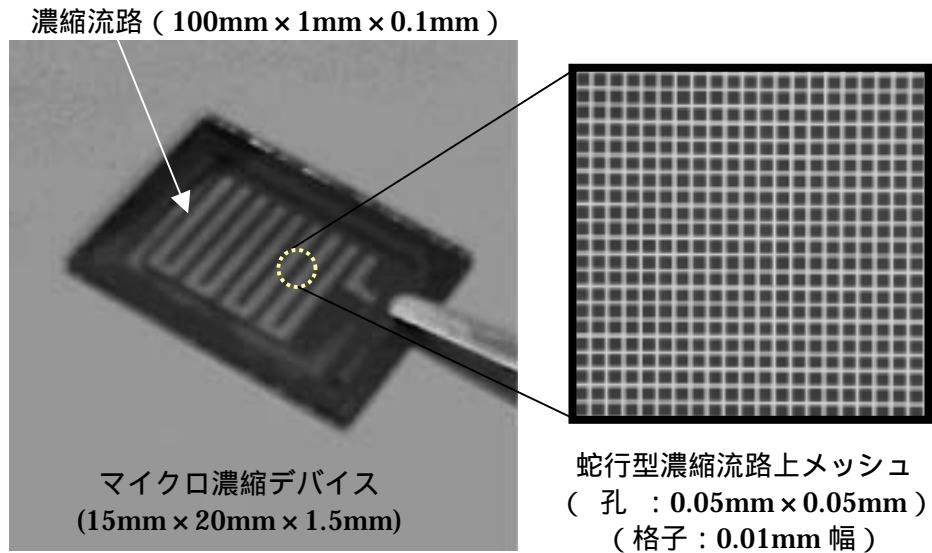


図 1 6 試作マイクロ濃縮デバイスと気液分離メッシュ

簡易評価技術 (別表 9 , 1 0 )

ダイオキシンの高速測定用マイクロデバイスの評価を迅速に行うための簡易測定技術を開発した。既存の高感度 GC/MS 装置が 1 日かかる測定を数分程度の高速測定に加えて高感度を目指した改良を行った結果、検出下限値が 13 倍向上した。高感度化を行ったことで、マイクロデバイスで扱われる極微量を希釈して分析することも可能になり、マイクロデバイスの開発に有効な評価技術を構築し、目標を達成した。

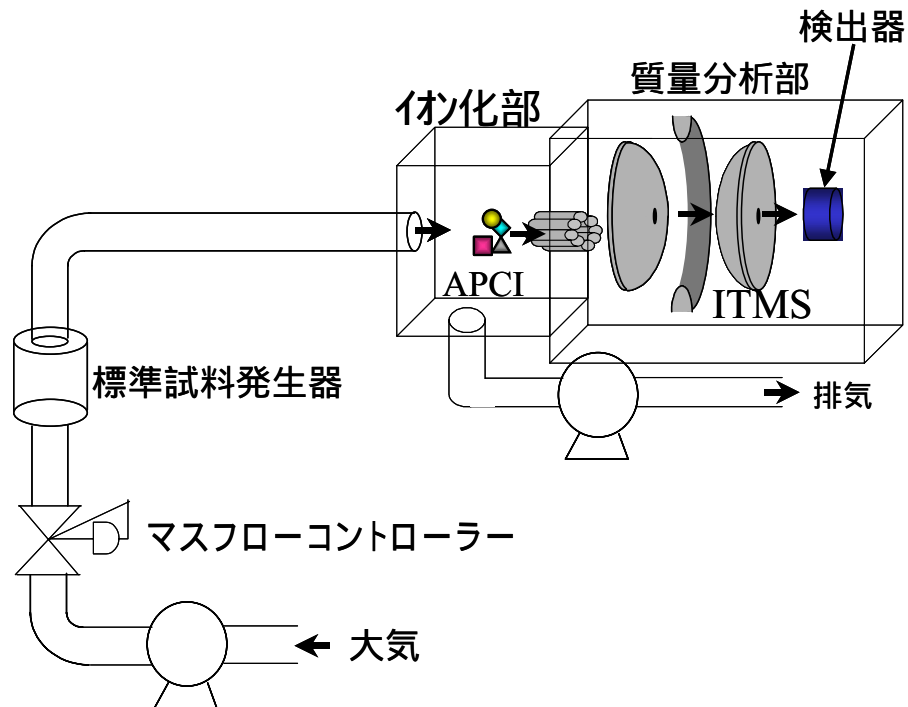


図 1 7 ダイオキシン簡易測定装置実験系の構成

(3) マイクロ抽出デバイスの研究開発（別表 1 1 , 1 2 ）

ダイオキシン分離抽出濃縮工程中の固体-液体間抽出を行う、ソックスレー抽出と脱水工程のマイクロ流体デバイス化の検討を行い、マイクロ抽出デバイスの試作・評価を実施するとともに、将来のシステム実現に必要な攪拌機構の検討、及びマイクロバルブの開発を行った。

現状のJIS K0311では、固体吸着剤に吸着されたダイオキシンは、ソックスレー抽出器によってトルエン溶媒中に16時間かけて抽出される。ソックスレー抽出器は、揮発性物質を溶媒中に抽出する装置であり、最上部の還流冷却器、中間の固体吸着剤などを配置する抽出管、最下部には溶剤を入れるフラスコ部から構成される。（図 1 8 ）

マイクロ抽出デバイスは、既存ソックスレー抽出器による処理の高速化を目指し、吸着物質付きのマイクロビーズから被吸着物質を抽出するための抽出容器と抽出された被吸着物質を蓄積するための溶媒容器をマイクロスリットで接続した構造とし、2つの反応容器の接続構成を縦型（図 2 0 (a)、デバイス寸法23mm×25mm×1.7mm）と横型（図 2 0 (b)、デバイス寸法22mm×45mm×0.8mm）とした2種類のマイクロ抽出デバイスの試作・評価、環流動作を確認し、原理的に抽出処理が可能であることを確認し、目標を達成した。

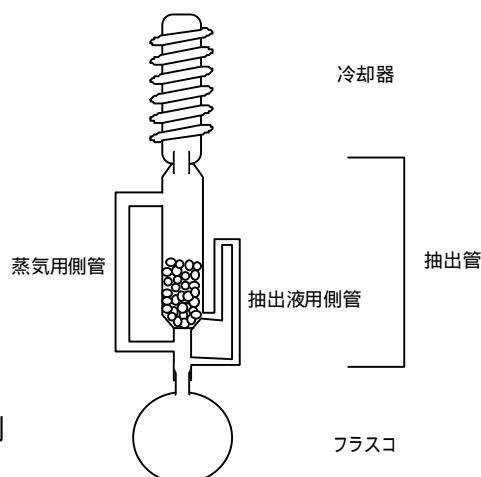
尚、脱水デバイスに関しては、ソックスレー抽出デバイスの検討によって、溶液を蒸発させて還流するマイクロ抽出デバイスが実現できれば、その構成を流用することができるので、その実現性の検証はソックスレー抽出デバイス（図 1 9 ）を対象に実施した。

攪拌機構の検討においては、音響流を攪拌の駆動力に用いることを想定し、最小 1mm の振動子による音響流の発生の確認と音場強度分布等の基礎データを取得するとともに、マイクロ化に向けた課題を抽出し、目標を達成した（図 2 1 ）。

マイクロバルブにおいては、メンブレンにシリコーンゴムを用い、最小流路幅 200 μm、流路深さ20 μmに対応した空圧駆動型のマイクロバルブの試作・評価により、メンブレンへの加圧量と流量との関係を把握し、バルブのON-OFF動作を確認して目標を達成した（図 2 2 ）。



図 1 8 ソックスレー抽出器の例



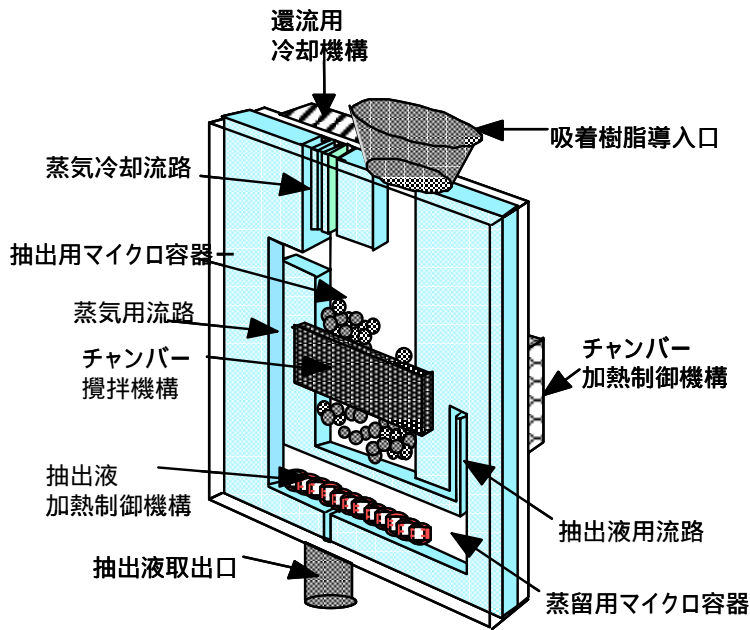
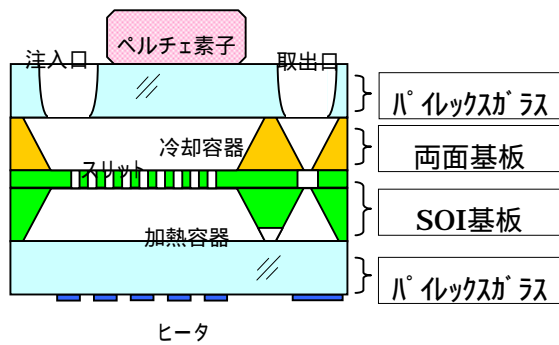


図 19 マイクロソックスレー抽出デバイスのイメージ図



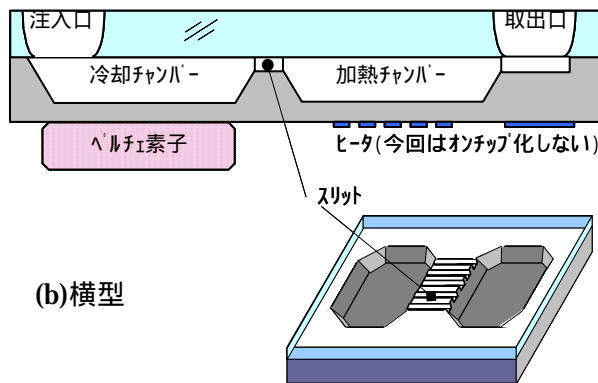
(a)縦型



抽出容器側



抽出溶媒容器側



(b)横型

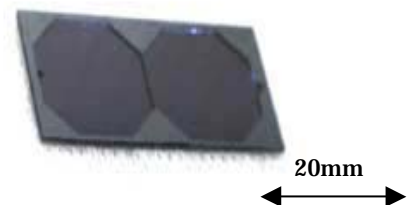


図 20 マイクロ抽出デバイスの構造図と試作品



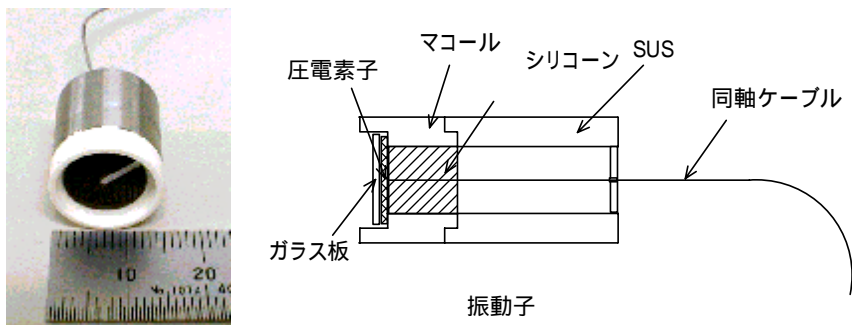
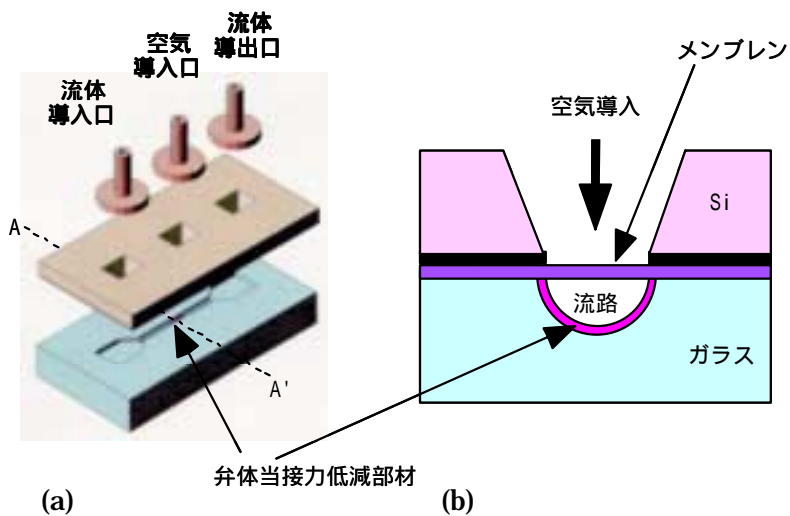
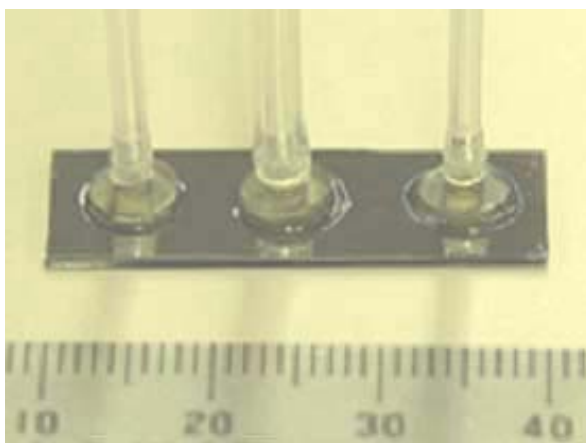


図 2 1 音響流発生用振動子



(a)

(b)



(c)

図 2 2 マイクロバルブ構成(a)、(b)及び試作品(c)

#### (4) ダイオキシン液体捕集部冷却デバイスの研究開発

ダイオキシン液体捕集部冷却デバイスは、ダイオキシン液体捕集工程（図 8、9）における排ガスからのダイオキシン捕集時の高温排ガス冷却を用途とする（図 2 3）。ここでは、ダイオキシンの小型液体捕集装置（マイクロ吸収デバイス）の高性能化を達成するために必須な冷却デバイスの試作を通じ、高効率な能動的熱輸送を実現する高性能冷却技術の確立を図るべく、下記項目の研究開発に取り組んだ。

高効率能動的熱輸送技術の研究としては、マイクロで高効率な能動的熱輸送技術を開発するために、薄型で高効率なループ型マイクロ流路を持つサーマルポンプシステムの研究を行った。可動部が不要で、液循環の駆動力に作動流体の蒸気圧の時間変化を利用し、その変動をマイクロ流路上に設けた駆動ヒータの加熱で与えるサーマルポンプシステムの熱輸送量の増大を図り、マイクロポンプの既存事例と比較しても、最大流量 / 駆動部体積比の大きな高効率なポンプを開発した（図 2 4）。

内部観察が容易なガラス基板上に形成したヒータと、銅基板上に形成したマイクロ流路（幅 600  $\mu\text{m}$ 、深さ 120  $\mu\text{m}$ 、流路長 130mm）内に電気めっきで形成した弁を持つサーマルポンプに冷媒を封止した試作デバイスを使用して、弁及びヒータの形状、熱輸送の効率化等を研究し、気泡の発生状態及び流路内の冷媒循環の特性評価を行うなど、要素技術を確立し、目標を達成した。

マイクロ冷却デバイスの開発では、サーマルポンプシステムを利用したマイクロ冷却デバイスを試作した（図 2 5）。

熱輸送の高性能化を図るために、蛇行流路方式の複数流路にサーマルポンプを配したマイクロ冷却デバイスを試作し、気泡の発生状態及び流路内の冷媒循環、及び冷却特性の評価を行った。また、銅基板による封止の研究では、はんだの自己流動性を利用した方法がマイクロ冷却デバイスに適用可能なことを実証した。

デバイス性能の評価では、目標の冷却温度 5 度以下を実証した。また、銅基板による封止の研究によって熱輸送路の厚さが 1mm 以下の冷却デバイスが作製可能なことを実証し、目標を達成した。

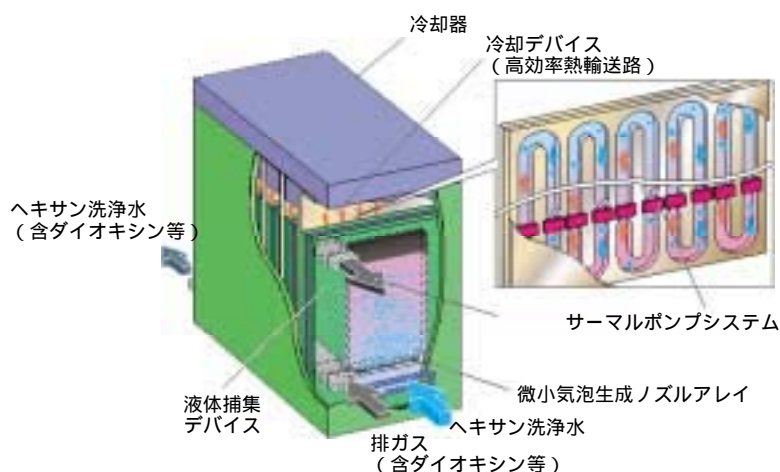


図 2 3 ダイオキシン液体捕集部冷却デバイスイメージ図

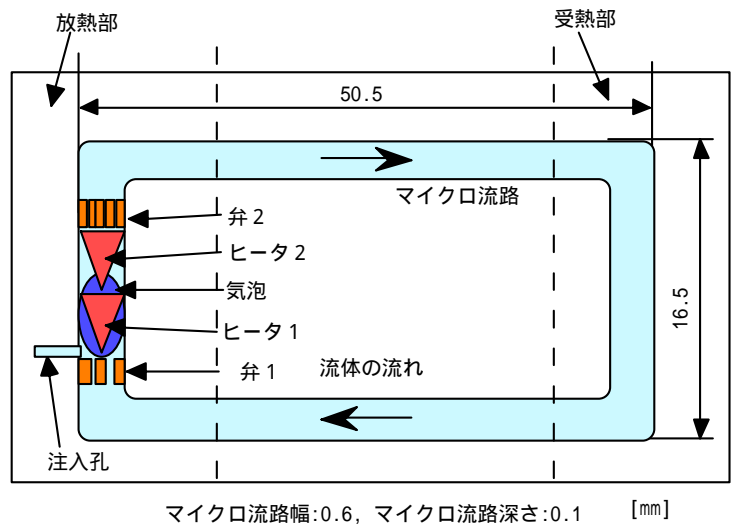


図 2 4 サーマルポンプシステムの構成

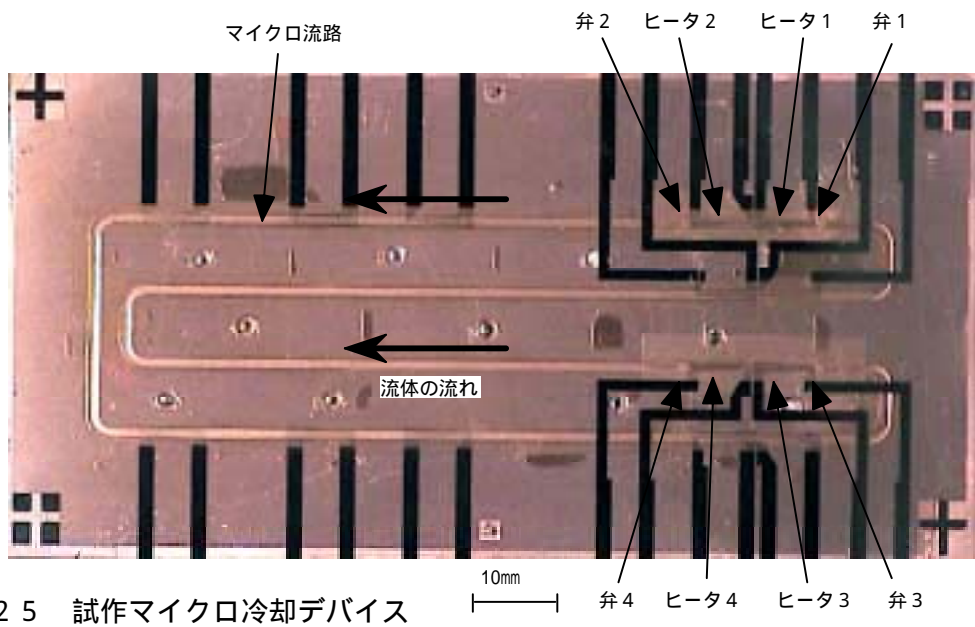


図 2 5 試作マイクロ冷却デバイス

(5) 温度分布測定デバイスの研究開発 (別表 15, 16)

ダイオキシン類測定前処理工程用マイクロ流体システムのモニタリングに必要な温度分布測定デバイスの研究開発を行うと共に、その機能の有効性を検証した。

温度測定方法として非接触式の蛍光式温度計の応用を図り、(図 26)測定精度の確保とスポット径 0.1mm 以下(目標値)を満足する光学設計を行った。温度測定としての精度は評価実験において、目標の 0 ~ 80 の範囲で $\pm 2$  以内、スポット径は  $120 \times 150 \mu\text{m}$  の楕円形を得ており、概ね目標を達成した(図 27)。

多点温度測定用(図 26)として開発した光スイッチは、めっきで製作したリボン状の片持ち梁アクチュエータ上に X 線リソグラフィとめっきで製作したミラーを載せた新規構造のデバイスを開発した。(図 28)光による測定技術からの要求に合わせ、大きなストロークを実現するとともに、低反射ロスの実現した。性能面では、14V という低い駆動電圧で約  $140 \mu\text{m}$  のストロークを得ることができ、目標の 5ms 以下のスイッチングとスイッチ単体の幅 0.8mm を実現し、目標を達成した。

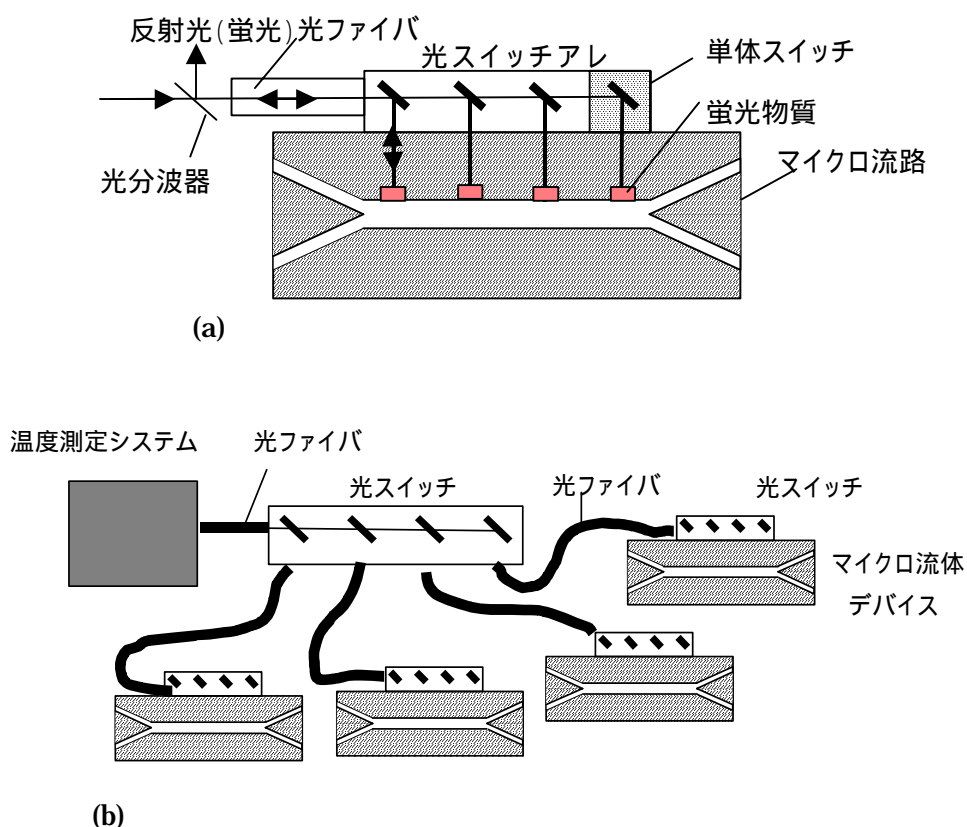


図 26 温度測定デバイスによる多点測定イメージ図(a)と、複数のマイクロ流体デバイスに対する測定イメージ図(b)



図 2 7 試作温度分布測定デバイス

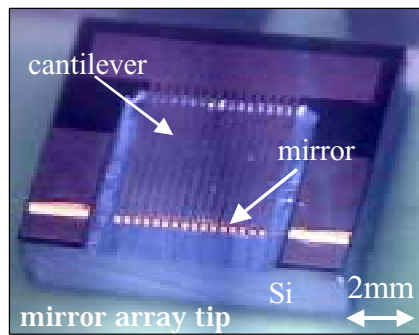
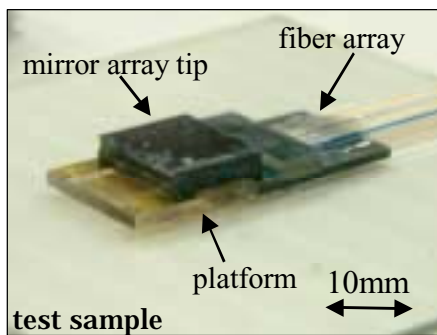
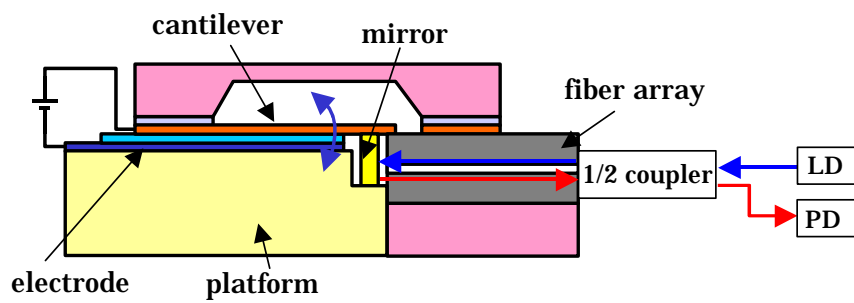
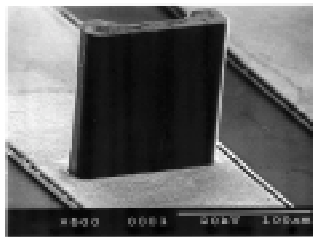


図 2 8 試作した光スイッチ

(6) 流路加工技術の研究開発（別表 17，18）

流路加工技術の研究開発では、稠密な構造を持つマイクロ流体デバイスの製造に有効な加工技術として高精度高アスペクト比の流路加工技術に取り組んだ。また、この加工技術の応用の一例として、マイクロコネクタの嵌め合い部分の要素技術検討も併せて実施した。さらに、高アスペクト比の稠密な加工体の応用例として、微細孔構造を表面に形成することによる吸着機能を流路に付与するための予備的な検討として、多孔性物質として選択したシリカ・メソ多孔体によるダイオキシンの吸着性能の実験も実施した。

流路加工技術の要素技術研究では、高精度な分析を行うマイクロ流体デバイスの実現に不可欠な高い形状精度および表面精度（加工表面の粗さ）を持った流路を加工する技術の研究開発を行った。

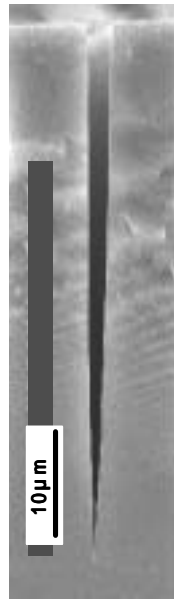
ICP（Inductively Coupled Plasma:誘導結合型プラズマ）エッチャーを用いたシリコン基板上にアスペクト比 46 という深溝の加工において、目標値である溝幅誤差 2% 以下という高精度な溝を形成し、目標を達成した。さらに水素アニールによる溝側壁の平滑化を検討し、Ra にして 10nm 以下の平滑度を得た（図 29）。

マイクロコネクタの要素技術研究では、高精度加工による嵌め合い可能なクリアランスの検討とクリアランスが流路特性に及ぼす影響を検討した。

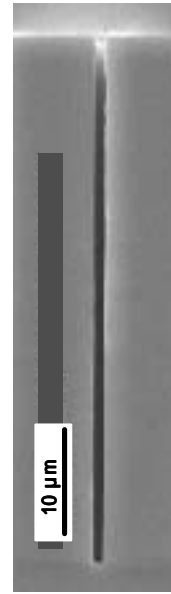
前述の ICP エッチャーを用いて製作した嵌め合い試験片により実施した実験結果から、嵌め合い可能なクリアランスは、作業性を考慮すると 1mm のコネクタにおいて 5%クリアランスまでであることを確認し、目標を達成した（図 30）。

また、別途実施した実験によって、嵌め合いにより接合可能で流量の変動に影響を与えないクリアランスがあることを確認した。さらに、水素アニールの利用によって、嵌め合い時のエッジの欠けを防ぐ方法を提示した。

流路表面でのダイオキシンの分離・濃縮の可能性検討では、マイクロ流路表面への多孔質材料の成膜によるダイオキシン類の吸着を目論んで、細孔径 2nm のシリカメソ多孔体粉末のダイオキシン吸着性能の評価を実施した。既存吸着剤（シリカゲル）途の比較では吸着性能が劣っていることを確認し、原因の推定と今後の技術課題を明らかにした（図 31）。



従来プロセス		新規プロセス
51.2	深さ (μm)	50.6
2.21	開口幅 (μm)	1.10
23	アスペクト比	46
89.4	角度 (deg)	89.8



(a) 従来プロセス

(b) 新規プロセス

図 2 9 ICP エッチャーによる、高精度高アスペクト比加工

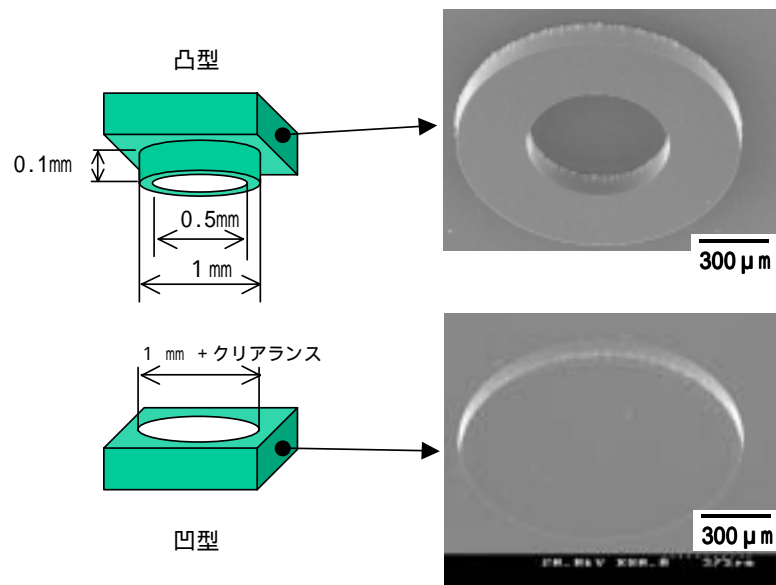


図 3 0 コネクタの嵌め合い精度の検討



図3 1 シリカ・メソ多孔体のダイオキシン吸着実験



別表1 目標設定と達成状況 財団法人マイクロマシンセンター

研究項目	研究目標	目標の設定根拠	成果と目標に対する達成度、
<p>ダイオキシン測定前処理用マイクロ流体システムと構成デバイスに関する検討</p> <p>「マイクロ流体システムの仕様設定」 「マイクロ流体デバイスの個別仕様設定」</p>	<p>マイクロ流体デバイスをマイクロ流体路で接続して構成した、ダイオキシン類測定前処理工程用のマイクロ流体システムについて、システム仕様を提示する。</p> <p>上記のシステム検討で想定したマイクロ流体システムに関して、各要素工程において必要な機能・性能を検討し、システムの構成要素である吸収・抽出・濃縮など全てのマイクロ流体デバイスが具備すべき要件を明らかにする共に、それらの仕様を提示する。</p> <p>システムの要求に適うマイクロ流体デバイスの実現に必要な要素技術（マイクロ加工技術、マイクロ計測技術等）を明らかにする。</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ ダイオキシン類測定前処理工程のマイクロ流体システム化に対して、処理時間の短縮等のマイクロ化による効果が得られるシステムを考案する必要がある。</li> <li>・ 前例の無いシステムのマイクロ化にあたって、既存の分析機器での処理による JIS 規定のフローを構成する個々の要素工程をマイクロ流体デバイスに置き換えた際に、マイクロ流体デバイスが有効に機能し得る処理内容を考案する必要がある。</li> <li>・ JIS 規定のフローを規範にしながらも、マイクロ化したシステムが高効率且つ安定的に稼働し得るシステムを考案する必要がある。</li> <li>・ 前処理フロー中の要素工程での処理が高効率な実行を可能とするために、個々のマイクロ流体デバイスで行われる抽出・濃縮等の処理内容とデバイスが具備すべき機能、及びそれを実現するために必要な微細加工等の要素技術を明らかにする必要がある。</li> <li>・ システム要求を満たすデバイスの個別仕様は本事業で試作・評価するプロトタイプ設計や機能評価のための情報として必要である。</li> <li>・ 本事業の試作・評価の対象外のデバイスに関しても、システムの成立要件として、機能と仕様を明らかにする必要がある。</li> </ul>	<p>JIS に定められた前処理工程のフローに基づいて、現行の方法に比して処理時間の大幅短縮等が可能な2種類のマイクロ流体システムの仕様を設定し、目標を達成した。</p> <p>上記において、JIS の前処理フローにある円筒ろ紙による気固分離と固形分のハンドリング等、そのままではマイクロ流体デバイス化が困難な工程をデバイス機能の多機能化によって解決可能しようとするシステム構成を考案した。</p> <p>さらに JIS 規定の要素工程中でダイオキシンの回収率が高い工程に着目したシステム1種類の仕様を設定した。</p> <p>各要素工程で必要な機能・性能を検討し、システムの構成要素である吸収・抽出・濃縮など全てのマイクロ流体デバイス毎に具備すべき要件を明らかにすると共に、それらの機能的仕様を設定した。さらに、システムのモニタリングに必要な計測デバイスやシステム中の流体の操作に必要なマイクロポンプ、マイクロバルブ、マイクロコネクタに対する要求と技術的課題を抽出し、目標を達成した。</p> <p>デバイスの成立に必要な微細構造体加工技術や吸着ビーズのハンドリング技術などの技術課題の抽出を実施し、目標を達成した。</p> <p>さらに、マイクロ流体システム・デバイスに関する標準化についても検討を加えた。</p>

別添2 成果と実用化の見通し 財団法人マイクロマシンセンター

研究項目	利用される技術成果の概要	実用化への課題	応用製品 / 分野と導入効果、実用化時期
<p>ダイオキシン測定前処理用マイクロ流体システムと構成デバイスに関する検討</p> <p>「マイクロ流体システムの仕様設定」</p> <p>「マイクロ流体デバイスの個別仕様設定」</p>	<p>JIS 標準工程のフローに準拠した、世界に前例の無いマイクロ流体デバイスで構成された、高速・高効率で安全性の高い前処理用システムと構成デバイスの仕様</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 今回試作したプロトタイプの完成度の向上</li> <li>2. 今回試作に取り組まなかったデバイスの研究開発</li> <li>3. システム化に必要なポンプなどの流体制御用マイクロデバイスや温度計測以外のセンサー、デバイス間及び前処理後の計測機器とのインターフェースの研究開発が必要である。</li> </ol>	<p>ダイオキシン類測定前処理用マイクロ流体システム</p>

別表3 目標設定と達成状況 株式会社日立製作所

研究項目	研究目標	目標の設定根拠	成果と目標に対する達成度
<p>マイクロ吸収デバイス化技術</p>	<p>1. 微細ノズルアレイ加工 (ノズルサイズ: 10 μm 以下)</p> <p>2. サンプルガスの微小気泡化 (気泡サイズ: 直径数 10 μm 以下)</p>	<p>1. サンプルガス中のダイオキシン類をヘキサン洗浄水に効率良く吸収させるには、サンプルガスを微小気泡化してヘキサン洗浄水との接触面積を増大させることが必須。微小気泡を安定して生成するためには、その生成方法とともに、微小気泡生成部の高精度な加工方法を確立することが重要。ノズルから吐出される微小気泡のサイズは、ノズルサイズより大きくなるため、そのサイズは 10 μm 以下が望ましい。</p> <p>2. インピンジャーを用いた現行吸収システムでの気泡サイズは mm オーダーであることから、気液の界面面積率を二桁向上させるには、数 10 μm 以下とする必要がある。</p>	<p>1) マイクロ吸収デバイスに関し、サンプルガス内のダイオキシン類を効率よく吸収する方式について、気液界面面積率を大きくすることで吸収効率の向上を目指した、「サンプルガスを微小気泡化させる方式」、「ヘキサン洗浄水を微小液滴とする方式」、「サンプルガス・ヘキサン洗浄水ともに薄いシート状とする方式」の3方式の基礎検討を行なった。</p> <p>2) 上記結果を基に、「サンプルガスを微小気泡化する方式」と「サンプルガス・ヘキサン洗浄水とともに薄いシート状にする方式」について、その第一次試作デバイスの構造・プロセス設計を行い、日立が独自に開発した多段異方性エッチング技術を用いて試作・評価した。</p> <p>3) 第一次試作デバイスの評価結果を基に、「サンプルガスを微小気泡化させる方式」に絞り込み、第二次試作デバイス(15×20×1.5mm)の設計・試作を行なった。試作デバイスでは、微小気泡を安定して生成するため、T字型流路(ヘキサン洗浄水流路: 0.1mm×0.5mm×0.05 mm, サンプルガ水流路: 0.01mm×0.05mm×0.005mm)を採用し、0.5mmピッチで18個を10mm幅の流路内に並べて、その気泡生成特性を観察した。</p> <p>4) 上記T字型流路を作成にするにあたり、評価パラメータとしてT字型流路を構成する2つの流路の深さを変化させるため、日立が独自に開発したTwin-Bath法(異なるエッチング特性を有するエッチング液を組み合わせることで加工形状を制御する手法)を適用した。</p> <p>(以下次ページ)</p>

( 続き ) 別表 3 目標設定と達成状況 株式会社日立製作所

研究項目	研究目標	目標の設定根拠	成果と目標に対する達成度
			<p>5) 上記評価に当たり、デバイス単体及び並列処理できる評価系を構築した。評価系では、高速度カメラによりノズルから吐出される気泡の様子を観察することができ、40 μm の微小な気泡が連続して生成可能であることが確認された。</p> <p>6) 追加評価として、水酸化ナトリウムと塩酸の中和反応における当量点近傍の pH の急激な変化を利用して、当量点至るまでの気液の混合比を計測した。その結果、一般に用いられているインピンジャーを用いて行なった中和反応に対して、開発したマイクロ吸収デバイスを用いると、0.1[mol/L]の塩酸への水酸化ナトリウム蒸気の吸収効率が約7倍となることを確認した。</p>

別表4 成果と実用化の見通し 株式会社日立製作所

研究項目	利用される技術成果の概要	実用化への課題	応用製品 / 分野と導入効果、実用化時期
マイクロ吸収デバイス化技術	<p>・本デバイスの開発に当たり、得られた技術成果は以下の通り。</p> <p>1．気体中に含まれる微量成分を抽出する手段として、液体中に取込む手法を採用し、その実現手段として、抽出液中への気体の微小気泡分散化技術を開発した。</p> <p>2．前記気液混合流体を分離回収するため、撥水膜を用いた気液分離技術を開発した。</p>	<p>・本技術を実用化するには、まず、本デバイスに気体を導入する前段階として、数<math>\mu\text{m}</math>以上のサイズを持つ固形物を除去するフィルター機能が必要となる。また、デバイス内にサンプルガスや抽出液を導入するシステムや、そのシステムとデバイスとを繋ぐ微小な継手等、実装技術が必要となる。</p>	<p>・本開発技術は、ダイオキシン等有害化学物質の分析におけるダイオキシンの捕集工程へ適用予定（H16年頃）。</p> <p>・ダイオキシン以外にも分析装置では測定出来ないほどの微量しか含まれていない気体中の含有成分を濃縮する工程へ適用が考えられ、携帯型環境計測装置の開発に役立つ。</p> <p>・医療等において、大気中を漂う細菌等の捕集への適用も可能である（院内感染対策等）（H17年頃）。</p> <p>・分析の前処理以外としては、マイクロリアクタ等を用いた合成・分析装置内で発生する有害蒸気の除外装置として用いることが可能である。</p>

別表5 目標設定と達成状況 株式会社日立製作所

研究項目	研究目標	目標の設定根拠	成果と目標に対する達成度
<p>マイクロ液液抽出デバイス</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・高効率抽出のためのシースフローアレイ流路設計技術の開発。</li> <li>・シース幅 10<math>\mu\text{m}</math> 以下のマイクロシースフローアレイの製作技術の開発。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・流れの中で液液抽出を行うためには、2液の接触界面を増大させた状態を保ったまま流す必要がある。そのために微小なシースフローにより2液の界面を形成させる。一組のシースフローでは1デバイス当たりの処理量が低くなり易いため、シースフローをアレイ状に形成することで、処理量の増大を狙う。抽出効率向上にはシースフローアレイのフロー幅の均一化が重要であるが、技術的課題がある。</li> <li>・シースフローのフロー幅の減少は抽出効率に顕著に現れる。また、抽出反応は実質的に1秒以下で終了させることが望ましい。この時間内にマイクロデバイス内で十分に抽出を遂行できる時間を確保するには、シースフローを用いた抽出について推算すると、シース幅を10<math>\mu\text{m}</math>以下にする必要があることとなる。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・考案したアイデアに対して、流体数値解析を行い妥当性を確認しながら試作を繰り返すことで、シースフローアレイを実現できた（達成率100%）。</li> <li>・流路幅100<math>\mu\text{m}</math>のU字形ノズルからサンプル液を導き、サンプル液との流量比を小さくし、さらにシース液と共にサンプル液をマルチ縮流路に通すことで、フロー幅8<math>\mu\text{m}</math>を達成した（達成率100%）。</li> <li>・目標には掲げていないが、抽出後の分離を高速で行う方法について検討した。             <ul style="list-style-type: none"> <li>-撥水膜や親水膜などの表面処理を行うことにより、対象物質を強制的に分離する方法について調査した結果、撥水面と親水面との間隔の使用流体に対する最適化が課題であることを確認した。</li> <li>-シリコン面上に超微細な多孔膜を形成し、用いる液体との親和性を利用して、対象物を分離方法について調査した結果、多孔膜上の穴径と不純物を含む使用流体の粘度との関係の把握が課題であることを確認した。</li> <li>-形成したシースフローを破壊して、液滴を成長させ、比重差を利用して各液体を分離する方法について検討した結果、液滴の重量、不純物を含む使用流体の粘度、液滴の成長性との関係の把握が課題であることを確認した。</li> </ul> </li> <li>以上の3方法、いずれの場合においても、原理的には実現できると予想できるため、上記課題を解決するために、現在パラメータサーベイを行い最適値を探索および高効率な分離方法の開発を進行中。</li> </ul>

別表6 成果と実用化の見通し 株式会社日立製作所

研究項目	利用される技術成果の概要	実用化への課題	応用製品 / 分野と導入効果、実用化時期
マイクロ液液抽出デバイス	<ul style="list-style-type: none"> <li>本研究により得られたサンプル液幅 8 μm という値は世界最高水準の値であり、サンプル液中に含まれる物質は多くとも 4 μm 移動するとシース液と出会うことができる。このため、2液間で行う化学反応にこのデバイスを適用すると、これまでにない速さで化学反応を終結させることができるようになる。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>強力な溶解力を持つ有機溶媒を使用することが想定されるが、製品としての品質に耐えうる薬剤耐性について確認。</li> <li>本デバイスを並列もしくは直列に接続する場合に、各デバイスの性能を發揮したまま接続するための液体の制御技術の確立。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ダイオキシン等有毒化学物質含有ヘキサン洗浄水からジクロロメタンを利用することでダイオキシンを抽出する分析よう前処理システム。本デバイスの導入により、高速・高効率で前処理を進めることができる。(H16年頃)</li> <li>ダイオキシン以外であっても、大気や土壌、水中等の環境に含まれる分析装置では検出できないほどの微量な成分を検出するための抽出行程への適用</li> <li>化学合成等での生産物の製造・精製工程への適用。</li> </ul>

別表7 目標設定と達成状況 株式会社日立製作所

研究項目	研究目標	目標の設定根拠	成果と目標に対する達成度
<p>マイクロ濃縮デバイス化技術</p>	<p>1. サンプルの液膜化 (液膜厚: 100 μm オーダー)</p>	<p>1. 気化速度は、単位体積あたりの気化表面積と加熱面積に依存する。従って、気化面積と加熱面積を両立させる液膜にすることが有効である。また、その厚みとして、msec オーダーでの加熱が可能となるサブミリオーダーまで薄膜化する。</p>	<p>1) マイクロ濃縮デバイスに関し、効率よく濃縮する方式について、気液界面面積率を大きくすることで濃縮効率の向上を目指した、「試料の微小液滴化」、「試料の液膜化」、「試料中への微小気泡の混入」の3方式について基礎検討を行なった。</p> <p>2) 検討結果を基に、「試料の液膜化」、「試料中への微小気泡の混入」について、その第一次試作デバイスの構造・プロセス設計を行い、試作・評価した。</p> <p>3) 第一次試作デバイスの評価結果を基に、「試料の液膜化」に絞り込み、第二次試作デバイス(15×20×1.5mm)の設計・試作を行なった。試料の液膜化のため、薄いシート状の流路内を厚み方向に気体流路と液体流路に分離する気液分離メッシュ(0.05mm×0.05mm角の孔を0.06mmピッチで41500個)を考案し、その加工技術として日立が独自に開発した多段異方性エッチング技術を適用した。また、気液の分離性を確保するため、気液分離メッシュ部のみを選択的に撥水膜をコーティングした。</p> <p>4) 第二次試作デバイスに純水を通水し、気液分離メッシュにより気体と液体が分離できることを確認した。</p> <p>5) 第二次試作デバイスの濃縮性能を評価するため、マイクロ濃縮デバイスに0.17[mL/min]の純水と340[mL/min]の乾燥空気を供給しながら10[W]の熱量を供給する実験を行なった。流路の液膜の厚さは400 μmである。その結果、マイクロ濃縮デバイスの蒸発能力は、0.11[mL/min]であることが確認できた。この性能がジクロロメタンの蒸発でも発揮されれば、200[mL]を100[μL]に濃縮するために要する時間は、現状は30分を超えるが、100チップの並列処理により3分弱となり、濃縮工程時間の短縮が可能となる。</p>



別表8 成果と実用化の見通し 株式会社日立製作所

研究項目	利用される技術成果の概要	実用化への課題	応用製品 / 分野と導入効果、実用化時期
マイクロ濃縮デバイス化技術	<p>・本デバイスの開発に当たり、得られた技術成果は以下の通り。</p> <p>1. 液体を濃縮する手段として、ヒータ、サンプル液、乾燥気体、を3層の薄いシート状として、気化速度を上げる世界初のマイクロチップを用いた液体高速濃縮技術を開発した。</p>	<p>・本技術を実用化するには、サンプル液の温度を高精度に制御するための加熱システムや温度計測システムの開発が必要となる。また、デバイス内にサンプルガスや抽出液を導入するシステムや、そのシステムとデバイスとを繋ぐ微小な継手等、実装技術が必要となる。</p>	<p>・本開発技術は、液体中に抽出されたダイオキシン等有害物質の濃度を上げる濃縮工程に適用予定（H16年頃）。</p> <p>・ダイオキシン以外であっても大気や土壌、海、湖、河川等の環境に含まれる分析装置では検出できないほどの微量な成分を検出するための濃縮工程への適用が考えられる。</p> <p>・化学合成等での生産物の精製工程等の後に、行なう濃縮工程への適用も考えられる（H17年頃）。</p> <p>・化学合成では、濃縮だけでなく固形化（結晶等の析出）への適用も考えられる。</p>

別表9 目標設定と達成状況 株式会社日立製作所

研究項目	研究目標	目標の設定根拠	成果と目標に対する達成度
簡易評価技術の設計・製作	マイクロデバイスで抽出された資料中のダイオキシン類を簡易的に高速に評価するために大気圧化学イオン化質量分析技術を応用した簡易評価技術を開発する。	各マイクロデバイスを統合システム化する段階において、各マイクロデバイスのアレイ数や流量等のシステムパラメータを最適化していく必要がある。そのためには実際のサンプルを利用した繰り返しの評価実験が必須となるが、JISで定められている方法を利用すると上記評価実験を行った場合、膨大な時間と労力を要する。そこでダイオキシンに準じた、入手・取り扱いのしやすい物質を対象とした簡易評価系が必要となる。	既存の高感度GC/MS装置が1日かかる測定を数分程度の高速測定に加えて高感度を目指して改良を行った結果、検出下限値が1.3倍向上した。高感度化を行ったことで、マイクロデバイスで扱われる極微量を濃縮度を一桁程度落とした状態で、分析することも可能になり、マイクロデバイスの開発に有効な評価技術が構築された。

別表10 成果と実用化の見通し 株式会社日立製作所

研究項目	利用される技術成果の概要	実用化への課題	応用製品/分野と導入効果、実用化時期
簡易評価技術の設計・製作	<ul style="list-style-type: none"> <li>本デバイスの開発に当たり、得られた技術成果は以下の通り。</li> <li>マイクロデバイスで抽出された資料中のダイオキシン類を簡易的に高速に評価するために大気圧化学イオン化質量分析技術を応用した簡易評価技術を開発した。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>本技術を実用化するには、GC/MSを用いたシステムに試料を導入するためのサンプリング技術を開発する必要がある。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>本開発技術は、マイクロデバイスを用いたダイオキシン分析の前処理システムの開発のためのツール技術として供せられる（H16年頃）。</li> <li>ダイオキシン以外であっても大気や土壌、海、湖、河川等の環境に含まれる分析装置では検出できないほどの微量な成分を検出するための前処理システムの開発ツール技術としての適用も考えられる（H16年頃）。</li> <li>その他、ガス内の物質を濃縮させたい用途、マイクロ化学プラント等の開発ツール技術としても適用可能である（H16年頃）。</li> </ul>

別表 1 1 目標設定と達成状況 オリンパス光学工業株式会社

研究項目	研究目標	目標の設定根拠	成果と目標に対する達成度
<p>マイクロ抽出デバイスの試作・評価</p>	<p>微小流体還流機構を伴うマイクロ流体デバイスの試作・評価を実施し、流体還流動作の検証を行う。</p> <p>・デバイスのサイズ： 数 10mm × 数 10mm</p>	<p>ダイオキシン類測定前処理において処理時間短縮上のネック工程となっているソックスレー抽出、及び脱水工程について、マイクロ流体デバイス化による抽出効率向上が原理的に可能なことを確認するためには、基本的な物理的機能である還流機能を検証する必要がある。そこで、実際のデバイスを試作し、還流動作を検証することを目標とした。</p> <p>また、デバイスの目標サイズは、ソックスレー抽出で処理速度を1桁以上向上させることを目論んで、直径 100 μm オーダーの微小ビーズに対応したデバイスサイズとして、左記の数値目標を設定した。</p>	<p>抽出容器と蓄積容器の接続構成を縦型とした抽出デバイスの試作・評価を実施した。縦型デバイス（サイズ 23 × 25 × 1.7mm）は抽出容器のエッジ部に溶液が滞留し蓄積容器への液体輸送に影響を与えることが判明した。そこで還流効率は低下するが上記問題を構造的に解決した2つの容器の接続構成を横型（サイズ 22 × 45 × 0.8mm）とする抽出デバイスの試作・評価を実施した。加熱・冷却機構として市販のフィルム状ヒータ、Al板を使用し、横型デバイスを評価した結果、0.15ccの純水、及びトルエンによる還流動作を確認した。この動作時間は2分強と高速であるとともに、ヒータを ON-OFF することで繰り返し還流動作が行えることも確認した。</p> <p>以上の間流動作の確認により、抽出処理が可能なが原理的に検証でき、目標を達成した。</p>
<p>微小リアクタ、流路の設計・製作技術の開発</p>	<p>微小流体還流機構を伴うマイクロ流体の物理現象をシミュレートするマイクロ流体シミュレーション技術を検討しマイクロリアクタの設計を行うとともに、それを実現するための加工技術を開発する。</p>	<p>微小流体還流機構を伴うマイクロ流体デバイスは研究開発例が殆どなく、それらを設計・加工する技術は全く確立されていない。</p> <p>そこで、このようなデバイスを実現するための基盤技術として、デバイス設計のためのシミュレーション技術の検討、デバイス設計、及びそれを実現するための加工技術の開発を目標とし、上記の「マイクロ抽出デバイスの試作・評価」に先だって実施した。</p>	<p>マイクロ抽出デバイスは、吸着物質付きの微粒子から被吸着物質を抽出するための抽出容器と抽出された被吸着物質を蓄積するための溶媒容器をマイクロスリットで接続した構造とした。2つの容器間の溶媒輸送機構は、マイクロスリットを通してサイフォンの原理で行う。</p> <p>シミュレーション技術の検討 マイクロスリットを通して2つのマイクロ容器間の液体輸送を行う際、マイクロスリット内に発生する圧力損失によって液体輸送に影響するため、流体シミュレーションを用いてマイクロスリットに関する検討を行った。その結果、マイクロスリットを微細化すると、表面力や粘性の影響により圧力損失が無視できなくなり、液体輸送速度の低下が生じることが判明し、マイクロスリットに関する設計指針を得た。 (以下次ページ)</p>

( 続き ) 別表 1 1 目標設定と達成状況 オリンパス光学工業株式会社

研究項目	研究目標	目標の設定根拠	成果と目標に対する達成度
( 続き )			<p>( 続き )</p> <p>デバイス設計</p> <p>上記のシミュレーション結果を基に、サイフオンの原理を利用せず、流体デバイスのマイクロ化効果を利用した新たな抽出デバイスを設計した。蓄積容器内の溶媒を気化させることでマイクロスリットを通して溶媒を抽出容器に輸送し再び液化することで溶媒の粘性を利用して容器内に溶媒を保持するとともに、2つの容器間圧力差によりマイクロスリットを通して溶媒を再び蓄積容器に輸送するものである。</p> <p>加工技術</p> <p>上記デバイスを実現するためには、多層異種基板接合技術、及びマイクロスリット形成技術を確立する必要がある。そこで、熱接合技術や陽極接合技術を使用した多層異種基板接合技術、および ICP-RIE を使用したマイクロスリット形成技術を開発した。</p> <p>以上のように目標を達成した。</p>
<p>微小リアクタ内での微粒子攪拌等のハンドリング技術の開発</p> <p>( 抽出反応を加速する超音波攪拌機構と制御用マイクロバルブの開発 )</p>	<p>微小リアクタ内での抽出反応を加速するための超音波を用いた微粒子攪拌機能の可能性を検証する。</p> <p>( 以下次ページ )</p>	<p>超音波攪拌機構</p> <p>超音波を用いた固液抽出反応速度の加速現象は、僅かながら、マクロな抽出装置を用いた研究例があるが、定量的な研究例が無い全く新規な研究である。また、微小領域中の微粒子の攪拌現象は未知数な部分が多く、超音波の波長によっては、不必要なキャピテーションを生じたり、微粒子の破壊を生じることがある。そこで、このような現象を生じない超音波攪拌機能の検証を目標とした。</p> <p>( 以下次ページ )</p>	<p>超音波攪拌機構</p> <p>音響流現象を攪拌の駆動力に用いることを想定し音響流に関する検討を実施した。その結果、最小 1mm の振動子による音響流の発生を確認するとともに、音場強度分布、音響流速の駆動周波数依存性などの基礎データを取得し、マイクロ化に向けた課題を抽出した。</p> <p>以上のように目標を達成した。</p> <p>( 以下次ページ )</p>

( 続き ) 別表 1 1 目標設定と達成状況 オリンパス光学工業株式会社

研究項目	研究目標	目標の設定根拠	成果と目標に対する達成度
( 続き )	<p>微小流体をハンドリングするためのマイクロバルブの設計を行うとともに、それを実現するための加工技術を開発する。</p>	<p>マイクロバルブ                      微量な流体や微粒子のマイクロリアクタへの導入には、これを制御するためのバルブの小型化が必要である。そこで、小型なバルブを実現するための加工技術開発を目標とした。</p>	<p>マイクロバルブ                      微粒子と溶媒を扱うことから滞留部が無く、電氣的、熱的影響が少ないことが必要である。このため、その駆動方式を空圧駆動型とし、主に、流路の開閉を行うためのメンブレンと流路とメンブレンの付着力を低減するための当接力低減部材より構成されている。この構成を実現するために、メンブレンの薄膜化形成技術、当接力低減部材の選択的薄膜化形成技術などの加工技術を開発した。また、最小流路幅 200 μm、流路深さ 20 μm に対応した空圧駆動型マイクロバルブの試作・評価を実施し、メンブレンへの加圧量と流量との関係を把握し、ON-OFF 動作を確認した。                      以上のように目標を達成した。</p>

別表 1 2 成果と実用化の見通し

研究項目	利用される技術成果の概要	実用化への課題	応用製品 / 分野と導入効果、実用化時期
マイクロ抽出デバイスの試作・評価	世界で初めて試作に成功した、ソックスレー抽出や脱水工程に適用可能なマイクロ抽出デバイスに係わる要素技術	<ul style="list-style-type: none"> <li>・マイクロバルブや攪拌機構などの機能デバイスの一体化</li> <li>・超音波攪拌機構の効果も合わせた定量的な抽出効果の検討</li> <li>・微量な液体や微粒子のハンドリング技術</li> <li>・抽出液の滞留がない縦型デバイスの構造検討</li> <li>・重力効果を見捨てるような横型デバイス構造の検討</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ダイオキシン前処理用の固液抽出、脱水デバイスへの応用</li> <li>・生化学分析における前処理用リアクターへの応用（実用化時期：H19年頃）</li> </ul>
微小リアクタ、流路の設計・製作技術の開発	<p>マイクロスリットを介してマイクロ化効果を併せた新規な気液熱平衡反応デバイスの設計に係わる高度なマイクロ流体シミュレーション技術</p> <p>上記デバイス実現のために開発した、ICP-RIE を駆使したマイクロスリット形成技術や多層異種基板接合技術等の加工技術</p>	<p>実デバイスデータでの定量的な確認によるシミュレーション技術の向上</p> <p>マイクロバルブや攪拌機構などの機能デバイスを一体化形成するための高度な複合化加工技術の開発</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・複雑な機能を有するマイクロ流体デバイスの設計、加工への応用</li> </ul>
<p>微小リアクタ内の微粒子攪拌等のハンドリング技術の開発</p> <p>（抽出反応を加速する超音波攪拌機構と制御用マイクロバルブの開発）</p>	<p>超音波攪拌機構</p> <p>マイクロ抽出デバイスの抽出効率向上を狙った、微小振動子による縦振動を利用した音響流の発生に係わる要素技術。</p> <p>マイクロバルブ</p> <p>最小流路幅 200 μm、流路深さ 20 μm マイクロ流路に対応した高精度な空圧型マイクロバルブ実現のためのメンブレンの薄膜化形成技術や当接力低減部材の選択的薄膜化形成技術</p>	<p>超音波攪拌機構</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・微小領域内で音響流を発生させるためのデバイス構造の検討</li> <li>・微小な振動子を形成するための新たな加工技術の開発</li> <li>・微小振動子とマイクロ流路を一体化形成するための高度な加工技術の開発</li> </ul> <p>マイクロバルブ</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・使用目的、使用環境に適応した空圧型マイクロバルブの構造検討、およびそれを実現するための設計、加工技術の開発</li> <li>・空圧を制御するための駆動空圧制御用マイクロバルブの開発</li> </ul>	<p>超音波攪拌機構</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ダイオキシン前処理用の固液抽出、脱水デバイスへの応用</li> <li>・マイクロ流体デバイスにおけるマイクロビーズ搬送機構</li> </ul> <p>マイクロバルブ</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・複雑な機能を有するマイクロ流体システムへの応用（実用化時期：H17年頃）</li> </ul>

別表 1 3 目標設定と達成状況 三菱電機株式会社

研究項目	研究目標	目標の設定根拠	成果と目標に対する達成度
高効率能動的熱輸送技術の研究	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ マイクロで高効率な熱輸送が可能な能動的熱輸送技術の開発</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 液体捕集部をマイクロ化し、フロー型にする場合には、多数のフロー部を冷却する必要が生じる。その際に個別に冷却器を備えるのではなく、各フロー部から熱輸送をし、まとめて冷却する方が効率がよい。なお、マイクロ流路を用いた熱輸送では、薄型化に伴う熱輸送量の低下及び流路抵抗の増大を補うため、強制的な熱輸送が必要である。強制的な熱輸送を行うためには、何らかのポンプシステムが必要になるが、従来の機械式ポンプは大きく、また、可動部が存在するため、信頼性が低下するという問題があった。このような問題を解決するためには、可動部がなく、微小流路で高効率な熱輸送が可能な新たなサーマルポンプシステムによる能動的熱輸送技術が必要になることに基づく。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 薄型で高効率なループ型マイクロ流路を持つサーマルポンプシステムの研究を行い、可動部が不要で、液循環の駆動力に作動流体の蒸気圧の時間変化を利用し、その変動をマイクロ流路上に設けた駆動ヒータの加熱で与えるサーマルポンプシステムの研究を行い、気泡の発生状態及び流路内の冷媒循環の特性評価を通じて、高効率能動的熱輸送の要素技術を確立したので、目標を達成した。</li> </ul>
マイクロ冷却デバイスの開発	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 冷却温度 5 度以下、熱輸送路の厚み 1mm 以下のマイクロ冷却デバイスの形成</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ ダイオキシンの液体捕集部では、温度を 5 ~ 6 に冷却する必要がある。また、ダイオキシンを検出するためには試料ガスと捕集するための液体との接触面積を大きくすることが必要であるため、広い面積の液体捕集部が必要となる。液体捕集部を小型化、可搬化し、オンライン計測を実現するためには、冷媒流路の厚みを薄くして、積層化する必要がある。このため、1 mm 以下の薄さの冷媒流路が必要であることに基づく。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 熱輸送の高性能化を図るために、複数流路にサーマルポンプを配したマイクロ冷却デバイスを試作し、気泡の発生状態及び流路内の冷媒循環、及び冷却特性の評価を行い、目標の冷却温度 5 度以下を実証したので、目標を達成した。</li> <li>・ はんだの自己流動性を利用した銅基板同士の封止が可能なことを実証し、熱輸送路の厚み 1mm 以下にできることを実証したので、目標を達成した。</li> </ul>

別表 1 4 成果と実用化の見通し 三菱電機株式会社

研究項目	利用される技術成果の概要	実用化への課題	応用製品 / 分野と導入効果, 実用化時期
高効率能動的熱輸送技術の研究	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 可動部がなく, 微小流路で高効率な熱輸送が可能な新たなサーマルポンプシステム</li> <li>・ サーマルポンプシステムは, 他のマイクロポンプの既存事例と比較しても, 最大流量 / 駆動部体積比が大きい.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 液体輸送用のポンプに使用するための, ヒータの材質・形状, 弁の形状の検討</li> <li>・ サーマルポンプシステムのさらなる高効率化</li> <li>・ 低コスト量産化技術の開発</li> <li>・ 信頼性の向上</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ ダイオキシン液体捕集部</li> <li>・ マイクロ冷却デバイスの冷媒循環用マイクロポンプ</li> <li>・ マイクロ流体システムや生化学用システムの液体輸送用のマイクロポンプ</li> </ul>
マイクロ冷却デバイスの開発	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 熱輸送路の厚み 1mm 以下のマイクロ冷却デバイス.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ マイクロ冷却デバイスにおけるマイクロ流路の密度向上.</li> <li>・ サーマルポンプシステムのさらなる高効率化</li> <li>・ 低コスト量産化技術の開発</li> <li>・ 信頼性の向上</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ ダイオキシン液体捕集部</li> <li>・ マイクロ流体システムや生化学用システムの冷却デバイス</li> <li>・ 発熱密度の高い I C の冷却</li> <li>・ 宇宙用機器の冷却</li> </ul>



別表15 目標設定と達成状況 住友電気工業株式会社

研究項目	研究目標	目標の設定根拠	成果と目標に対する達成度
光による温度測定技術の開発	光を用いた温度測定技術を開発し、評価を行う。 ・測定スポットサイズ 100 μm 以下	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ マイクロ化の効果を最大限活かすには、システムの制御が必要になる。そのため、流路の温度分布をモニタリングできるデバイスが必要。</li> <li>・ 温度測定方法としては抵抗温度計を用いる方法もあるが、液体を加熱し影響を与えるため不適切。外乱を与えない光による測定方法を選んだ。</li> <li>・ 測定スポットサイズは、本プロジェクトで製作されるマイクロ流路の代表的サイズを想定し設定。</li> </ul>	光を用いた温度測定法として、非接触式の蛍光式温度計を応用し、適切な光学系を構築して、マイクロ流体システムに適用可能な微小スポットでの温度測定を実現した。 実現した仕様は、下記の通りで測定スポットサイズは、初期目標をほぼ満足した。 <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 測定スポットサイズ：120 × 150 μm</li> <li>・ 測定範囲：0 ~ 80</li> <li>・ 精度：2</li> <li>・ 応答速度：250 ms</li> </ul>
多点測定技術の開発	上記技術で温度分布を測定するために光スイッチを用いた多点測定技術を開発し、機能の有効性を評価する。 ・幅 1mm 以下 ・スイッチング速度 5ms 以下	光による温度測定方法で分布を測定するには、光を照射する位置を、高速で切り替える必要があるため、光スイッチの開発が必要となった。 <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 測定する位置分解能として、十分な狭ピッチとした。</li> <li>・ 温度測定デバイスの時定数を考え、できるだけ早いスイッチング速度を目標とした。</li> </ul>	温度計測の精度を高めるためには十分な光量が必要で、太い光ファイバに適用可能とする必要がある。そこで、大きなミラーを大きなストロークで動かす必要があり、新規な光スイッチを開発した。具体的には、下記の仕様を満たす光スイッチを実現し、目標を達成した。 <ul style="list-style-type: none"> <li>・ スイッチ単体の寸法：幅 0.8 mm</li> <li>・ スwitching速度：1.3 ms</li> <li>・ ミラーでの反射ロス：1.9 dB</li> </ul>

別表16 成果と実用化の見通し 住友電気工業株式会社

研究項目	利用される技術成果の概要	実用化への課題	応用製品 / 分野と導入効果、実用化時期
光による温度測定技術の開発	<p>マイクロ集光光学系の設計・製作技術</p> <p>5 mm以下の寸法内に、複数の集光点を有する集光光学系を構築した。このような光学系は例がない。</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ マイクロな光学部品の形状精度向上</li> <li>・ マイクロな光学部品のアセンブリ精度向上</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ ダイオキシン前処理用システムで用いる温度分布測定デバイス、流速測定デバイス（制御用、モニタリング用）</li> <li>・ その他のマイクロ流体システムで用いる温度分布測定デバイス、流速測定デバイス（制御用、モニタリング用）</li> </ul>
多点測定技術の開発	<p>マイクロ光スイッチ技術</p> <p>低電圧で大ストロークを発生させるアクチュエータ（14 Vで140 μm）と、X線リソグラフィによる反射口の低いミラー（1.9 dB@ = 650 nm）を組み合わせた、新規な光スイッチを実現した。250 μm以下の狭ピッチ化を世界で初めて実現。またアクチュエータをめっきで製作することで、温度特性を向上。</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ プロセス安定性の向上</li> <li>・ アクチュエータの特性安定化</li> <li>・ 耐久性試験</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 各種光計測システムの、測定位置セクタ（H16年頃）</li> <li>・ 通信用光スイッチ（H16年頃）</li> </ul>

別表17 目標設定と結果達成状況 株式会社デンソー

研究項目	研究目標	目標の設定根拠	成果と目標に対する達成度
流路加工の要素技術研究	<ul style="list-style-type: none"> <li>溝幅数 <math>\mu\text{m}</math> ~ 100 <math>\mu\text{m}</math>、深さ 50 ~ 150 <math>\mu\text{m}</math> の溝形で幅方向の誤差 +0.2 <math>\mu\text{m}</math> 以下(幅 10 <math>\mu\text{m}</math> の流路で誤差 +2%以内を達成する)</li> <li>平滑な加工表面を実現する</li> </ul>	<p>従来技術の 1/10 の向上を狙う</p> <p>均一で乱れのない流れを実現する</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>幅 10 <math>\mu\text{m}</math>、深さ 50 <math>\mu\text{m}</math> の ICP 流路加工において、従来 2.6 <math>\mu\text{m}</math> (26%相当)の溝幅の拡がりがあったが、「Dual sidewall protection layer process」によりほぼ「ゼロ」とし、目標を満足した。</li> </ul> <p>本成果は電気学会 E 準部門総合研究会(H14.11)で発表予定</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>流路加工時に生じる側壁の荒れが従来は Ra にして 21 ~ 87nm あったが、水素アニールの最適化により Ra で 2.6 ~ 6.5nm と従来比約 10 倍の平滑な面を実現し目標を満足した。</li> </ul>
システム・デバイス化技術の検討	<ul style="list-style-type: none"> <li>流路間のデッドボリウムの低減、及び嵌め合いのがたつき防止の検討を行う</li> <li>接合面の表面処理(酸化膜形成など)による漏れのない無嵌め合い形状及び接合に関する検討も行う。</li> <li>シリカ多孔質の機能性薄膜による、ダイオキシンの選択吸着の可能性について検討する。</li> </ul>	<p>接続部のずれによる流体の移送乱れを低減する</p> <p>異物の噛み込みなどでの漏れを防止する</p> <p>将来のマイクロ流路表面でのダイオキシンと溶媒との分離・濃縮を想定する</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>1mm のコネクタを作製し嵌め合わせを行うとともに、流量影響評価チップを試作し、嵌め合わせ可能で流量に影響を与えないクリアランスが 5%であることを明らかにした。</li> <li>嵌め合わせ時の欠けを防ぐため、水素アニールによりコネクタエッジをラウンドさせる方法を提案し、ラウンド化を確認した。</li> </ul> <p>コネクタ形成に必要な要件を検討し目標を満足した。この結果をコネクタのトータル設計、工程に反映させることが次ステップとなる。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>孔径 2nm シリカメソ多孔体のダイオキシン吸着実験を実施し、シリカゲルに比べ吸着性は低いことを明らかにした。</li> </ul> <p>今後として孔径の最適化、気相での吸着性を検討することが有効と考える。</p>

別表 1 8 成果と実用化の見通し 株式会社デンソー

研究項目	利用される技術成果の概要	実用化への課題	応用製品 / 分野と導入効果、実用化時期
流路加工の要素技術研究	<ul style="list-style-type: none"> <li>・世界最高水準の狭ギャップ高アスペクト比加工技術 (幅 1.05 μm、深さ 62.6 μm)</li> <li>・世界初の ICP 加工側壁の平滑化技術</li> </ul>	<p>今回の加工材料はシリコンで行った。シリコンがダメージを受ける流体を取り扱う場合は流路の表面保護が必要になると考えられる。</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・発熱デバイス冷却用のマイクロ流体チップ効果 ; 小型化、低コスト化、高効率化</li> <li>・半導体センサ、アクチュエータ全般効果 ; 小型化、低コスト化、高精度化</li> </ul>
システム・デバイス化技術の検討	<p>他に先駆けて明らかにしたマイクロコネクタ部の実用的なクリアランス ( 5 % )</p>	<p>信頼性の高い接合技術の開発 コネクタの嵌め合わせ時の位置合わせ技術</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・発熱デバイス冷却用のマイクロ流体チップ効果 ; 小型化、低コスト化</li> </ul>

白 紙

## 第 3 章 評価

白 紙

## 第3章 評価

### 1. 総論

#### 1) 総合評価

排ガス中ダイオキシン類測定技術の高速化・簡便化を実現する測定技術の開発という社会的にニーズが高いテーマ設定は適当である。また、達成手段としてマイクロ流体システムに着目した点も、マイクロ流体システム技術の基幹技術としての今後の重要性と波及効果を考えると適切である。本プロジェクトの要素技術開発が国際的に高い水準で行われた点は評価できる。

その一方で、ダイキシン類の高速前処理システムを構築し事業化の見通しが得られたとは言い難い。少なくとも個々の化学デバイス要素技術の有効性検証を、ダイオキシン類を含む実際の測定対象を用いて実施すべきであった。企画立案における研究開発体制と事業期間の設定に無理があったと考えられる。少なくとも3年の実施期間とユーザー企業を含めた研究開発体制の構築が必要であった。

#### 【肯定的意見】

- 社会的なニーズの高さと目標とする達成技術水準の高さに鑑み、本プロジェクトの目的および政策的な位置付けは概ね適当であると考えられる。個々の要素技術の選定と目標設定は適切に行われており、1年間というプロジェクト期間としては十分な研究成果が得られている。本プロジェクトの研究成果の実用化には継続的な研究開発が必要であるが、産業界への波及効果は大きいと期待される。
- マイクロ流体システムに関するMEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 基盤技術については、世界最高水準の研究開発が行われたと判断する。
- 排ガス中ダイオキシン類の迅速測定という国民のニーズ及びマイクロプロセス技術の国際的優位性確保に対応した事業である。研究開発においては、必ずしも検証が十分とは言えないが主要な要素技術の大部分を確立しており、今後の性能アップと応用拡大が期待できる。
- 短期間のプロジェクト期間を勘案すると、個々の再委託先の要素技術開発の成果は、国際的に見て高い水準にある。補正予算ではなく、実用化プロジェクトとして位置づけ、再構築された研究開発体制で、後2年間の研究開発期間があれば、世界に誇れるダイキシン類の高速前処理システムの開発が期待できたと思われる。

#### 【問題点・改善すべき点】

- 実際のダイオキシン測定への適用可能性を実証するには研究期間が不十分であった点は否めない。
- ダイオキシン類の高速測定技術については、研究期間が1年不足しかなかったためにか、各MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 要素技術によりダイオキシン類を使用して直接性能評価するまでに至らなかったが、本来は1年不足の研究期間であってもダイオキシン類の基礎反応挙動の把握まで進めるような研究計画として採択されているはずである。



- ダイオキシン類の前処理操作の高速化をめざす場合には、接続する大型質量分析装置の試料導入必要量との量的バランスが不可欠であるが、本研究開発ではその視点を欠いているため、実用化、事業化の見通しについては現時点では判断できない。
- 解決すべき課題が多く、単年度事業の対象としては無理があったのではないかとと思われる。
- 分析機器メーカーの参画が少ない、対象とした分析技術そのものの把握が十分でない等に不満が残る。
- 実用化、事業化のシナリオが再委託先に一任されており、プロジェクト全体の事業化の見通しの検討が上手く機能していないように思われた。補正予算等のプロジェクトでは、特に必要であると考える。

## 2) 今後に対する提言

策定時における、達成目標とプロジェクト期間との整合性を確保するための企画立案スキームについては改善を要する。本プロジェクトの達成目標は「高速測定技術の研究開発」であるが、「マイクロ流体システムの研究開発」に留まっている。短期事業であっても、当初の研究開発課題を十分達成される事業計画を策定すべきである。補正予算などの短期間プロジェクトでは、研究開発体制の中にエンドユーザに近い企業を参画させた産業応用フェーズに近い研究開発要素の設定が必要である。

### 【今後に対する提言】

- 事業計画の策定時における、達成目標とプロジェクト期間との整合性を確保するための企画立案スキームについては改善の余地がある。
- 本プロジェクトの研究成果を実用化するためには、後継プロジェクトの発足が必要であると考えられる。
- マイクロ流体システムを応用したダイオキシン類の高速測定技術は、我が国のダイオキシン類負荷を全国的に低減するため、測定技術の高速化は極めて重要な技術開発で、本研究開発成果によりマイクロ流体システムはその可能性を秘めていることが明らかになった。
- 本研究開発成果は、現在市販の大型質量分析装置に必要な試料導入量とのマッチングの事前検討が不十分であったため、前処理技術のマイクロ流体システムにより処理できる試料量が極微量であるのに対し、公定法で分子量約300のダイオキシン類測定で分解能10000 amu以上を持つと定められた高分解能質量分析装置のマイクロ化・超高感度化技術を同時達成しなければ、マイクロ流体システムを応用したダイオキシン類の高速測定技術としては研究開発課題を満足したとは言えないと考えられる。
- 単年度事業であっても効果的に運営するためには、非公式な意見交換でもよいが中間チェックの場を設定して運営すべきである。
- 本事業の成果が「高効率マイクロ化学プロセス技術」開発プロジェクトに反映されることを期待する。
- 特に補正予算などの短期間プロジェクトでは、産業技術に近い研究開発要素の設定が可能となる、ユーザー企業を実施体制時に参画させることが必要である。

## 2. 各論

### 1) 事業の目的・政策的位置付けについて

ダイオキシン類負荷量の低減は環境面から急務であり、国民ニーズはもとよりグローバルなニーズを有している。従って、ダイオキシン測定技術の高速化・簡便化は極めて重要な技術開発である。また21世紀のバイオテクノロジー、ナノテクノロジーの重要性が高まる中、国際的に日本のマイクロ流体システム技術の優位性を確保するためにも、国の政策的かつ積極的な支援が望まれており、本事業内容は概ね適切であった。

#### 【肯定的意見】

- 社会的なニーズの高さと目標とする達成技術水準の高さに鑑み、本プロジェクトの目的および政策的な位置付けは概ね適切であると考えられる。
- 日本のダイオキシン類負荷量を全国的に低減するため、測定技術の高速化・簡便化はきわめて重要な技術開発である。質量分析装置はバイオのみならず、ナノ材料、生態環境、医療等の最先端科学技術開発で必須となる分析機器で、我が国は、島津製作所・田中耕一氏の2002年度ノーベル化学賞受賞にもかかわらず、研究開発費が多額となるため欧米に比べて世界シェア、総合技術水準、特許取得等で大きく遅れをとっている。なかでも、最近発展が著しい高分解能飛行時間型質量分析装置のマイクロ化・超高感度化技術を政策的に推進する必要がある。
- 排ガス中のダイオキシン類を高速かつ正確に測定することは環境面での国民のニーズに即したもので事業の公益性、緊急性は適正である。また、マイクロプロセス技術の国際的な優位性確保、開発の事業リスク等の面から国の責任で実施するのが適切である。
- 補正予算の柔軟性を活かしたマイクロ流体システムのプロジェクトである。n-plan21等の経済界からの要請もあり、事業の目的・政策的位置づけの方向性は高く評価される。また、ダイオキシン測定の迅速化は高い社会ニーズがある。この分野の専門家の意見を伺った際に、早い時期にプロジェクト名を改訂する必要があり、例えば、「ダイオキシン類の高速測定技術のためのマイクロ流体システムの研究開発」とすれば、プロジェクト名と研究内容との乖離がなく、国民に対する高い期待に応えることができたと考える。

【問題点・改善すべき点】 なし

## 2) 研究開発マネジメントについて

各事業実施者における個々の要素技術の研究開発マネジメントは概ね適切に行われていた。

しかし、本事業のダイオキシン類の高速測定技術開発という達成目標に対する位置付けが明確でない要素技術があり、これらの要素技術を統合して目標を達成する研究計画が不明確であった。また、実際のダイオキシンを用いた実証試験までの研究計画を策定しなかった点が残念である。これらの理由によって、マイクロ流体システムの応用によってダイオキシン類の高速測定が可能になるとの結論を出すにはやや不十分な結果となってしまった。

研究開発体制の中にダイオキシン類の測定を行っているエンドユーザに近い企業を参画させることが必要であった。

### 【肯定的意見】

○ 個々の要素技術の選定と目標設定は概ね適切に行われている。

### 【問題点・改善すべき点】

- マイクロ流体システムのMEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 研究開発マネジメントとしては申し分ないが、課題のうち、ダイオキシン類の高速測定技術への応用可能性の視点が不明であったため、研究開発マネジメントの総合評価として十分とは言えない。
- 本事業における流路加工・温度分布測定技術開発の位置付けが明確でない、研究推進委員会の意見を反映した結果が見え難い等、再委託先の選定を含めて运营管理が万全であったとは言い難い。
- 目標達成のためのスケジュールが極短期間であり、そもそも妥当ではない。研究開発体制も適当ではないと考えられる。具体的には、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 研究開発のみからのいわゆる同業他社の横の体制ではなく、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 研究開発、環境分析機器、環境分析事業のような同一系列の企業群の体制を組めば、各社得意とする研究開発に集中でき、連携も上手く図られ、もっと良い成果が得られ、具体的な実用化や事業化のシナリオが描けたと考える。
- 再委託企業間の連携の場となる推進委員会等に、現場でダイオキシン類の分析を行っているユーザー企業を入れるべきである。現場サイドの実態を踏まえた辛口委員の存在がないと、使える技術開発から乖離することが多い。

### 3) 研究開発成果について

目標値を概ねクリアしており、目標達成度は高く、学術的および産業応用上の両方の観点において十分な研究成果が得られている。本プロジェクトにより今後の当該分野の市場創造につながる可能性を秘めたマイクロ流体システム要素技術の有用性が実証された。学会・国際会議での発表に値する成果が多く、特許出願も精力的に行われており、世界トップレベルの固有基盤技術が形成されたと考えられる。特に気-液抽出とその分離、シースフロー微細化及び濃縮のデバイスについては今後、多方面での応用が期待できる。

#### 【肯定的意見】

- 目標値を概ねクリアしており、目標達成度は高く十分な研究成果が得られている。
- 今後の当該分野の市場創造につながる有用な要素技術の有用性が実証された。
- 学会での成果発表・特許出願も精力的に行われている。
- マイクロ吸収・抽出・濃縮デバイスを担当した2社については、ダイオキシン類の前処理技術として直接応用可能な高度なマイクロ流体システム技術であると判断され、実用化の可能性を秘めたMEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 要素技術として今後の展開が期待される。
- 捕集冷却デバイス、温度分布測定デバイス、流路加工技術のいずれのMEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術も世界トップレベルの固有基盤技術として十分評価に値する。
- 短期間に相当の成果を挙げられた関係者の努力に敬意を表する。
- 特に気-液抽出とその分離、シースフロー微細化及び濃縮のデバイスは今後多方面での応用が期待できる技術である。
- 個々の再委託先で行っている基盤研究の技術開発レベルの高さは世界でトップクラスである。研究開発体制の再構築を行った上で、もう2年間プロジェクトが継続されれば、世界に誇れるマイクロ流体デバイスが実証できたと考える。

#### 【問題点・改善すべき点】

- 個々の要素技術において実際のダイオキシンを用いた実証試験を出来なかった点は残念であるが、開発期間を考慮するとやむを得ない。
- 捕集冷却デバイス、温度分布測定デバイス、流路加工技術を担当した3社については、ダイオキシン前処理技術として直ちに事業化に役立つものばかりとの評価を現時点では下せない。
- デバイス性能の検証実験は類似の代替特性を有する水、溶媒を用いて実施されているが、ダイオキシン類に特有の物性があるので時間的な制約はあったものの該当する試薬でその有効性を検証すべきであった。またソックスレー抽出では対象物の制約も大きいですが、抽出性能が確認できていないのが惜まれる。
- 再委託企業間の連携が上手く図られておらず、委託先企業のシース技術の高度化が進められた上で得られた成果であるとも受け取れる。

#### 4) 実用化、事業化の見通しについて

個々の要素技術は、いずれも事業化の可能性を有する世界トップレベルのものである。いくつかの要素技術は具体的な事業化シナリオを有している。

しかしながら、ダイオキシン類の高速測定技術としてみた場合には、実用化の見通しについて判断できるところまで到達していない。事業計画段階での検討と、事業実施途中での実用化、事業化の見通しのシナリオを明確にするための検討が不十分であったことが問題であろう。

##### 【肯定的意見】

- 本プロジェクトの研究成果の実用化には継続的な研究開発が必要であるが、産業界への波及効果は大きいと期待される。
- MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) の個別技術については、事業化の見通しを有する世界レベルのものである。
- 要素技術の開発であり、システム化されていないので直ちにマイクロ流体システムとしての実用化・事業化に結びつくものではないが、各デバイスは今後開発されるであろう各種のマイクロ化学プロセスの中で性能アップされ、実用化される技術である。
- 再委託先の企業独自の判断で明快なシナリオを提示した企業があった。

##### 【問題点・改善すべき点】

- 本プロジェクトの研究成果を実用化するためには、後継プロジェクトの発足が必要であると考えられる。
- ダイオキシン類の高速測定技術としてみた場合には、実用化の見通しについて判断できるところまで到達していない。
- 大量かつ高速処理のためには多数のマイクロチップをパイルアップしたシステムが必要であり、その開発にはマイクロポンプ、マイクロバルブをはじめ各デバイスの性能アップとともに液体の分流・合流のデバイス及び制御システムの開発が必須であるにも係わらず、研究されていない。
- 組織的な実用化、事業化のシナリオの検討が欠落している。

白 紙

## 第4章 評点法による評価結果



白 紙

## 第4章 評点法による評点結果

### 1. 経緯

#### (1) 評点法の試行

通商産業省(当時)において、平成11年度に実施されたプロジェクトの評価(39件)を対象に、評点法を試行的に実施した。その結果を産業技術審議会評価部会に諮ったところ、以下の判断がなされた。

- 数値の提示は評価結果の全体的傾向の把握に有効
- 評価者が異なってもプロジェクト間の相対的評価がある程度可能

#### (2) 評点法の実施

平成12年5月の通商産業省技術評価指針改訂にて「必要に応じ、評点法の活用による評価の定量化を行うこととする」旨規定された。

以降、プロジェクトの中間・事後評価において、定性的な評価に加え各評価委員の概括的な判断に基づく評点法が実施されており、NEDOにおいても平成13年度のプロジェクト評価開始以来、評点法を実施してきた。(当初は1,3,5の3段階評価)

### 2. 評点法の目的

- 評価結果を分かりやすく提示すること
- プロジェクト間の相対評価がある程度可能となるようにすること

### 3. 評点の利用

- 評価報告書を取りまとめる際の議論の参考
- 評価報告書を補足する資料
- 分野別評価、制度評価の実施において活用

### 4. 評点方法

#### (1) の付け方

- 各評価項目について4段階(A、B、C、D)で評価する。

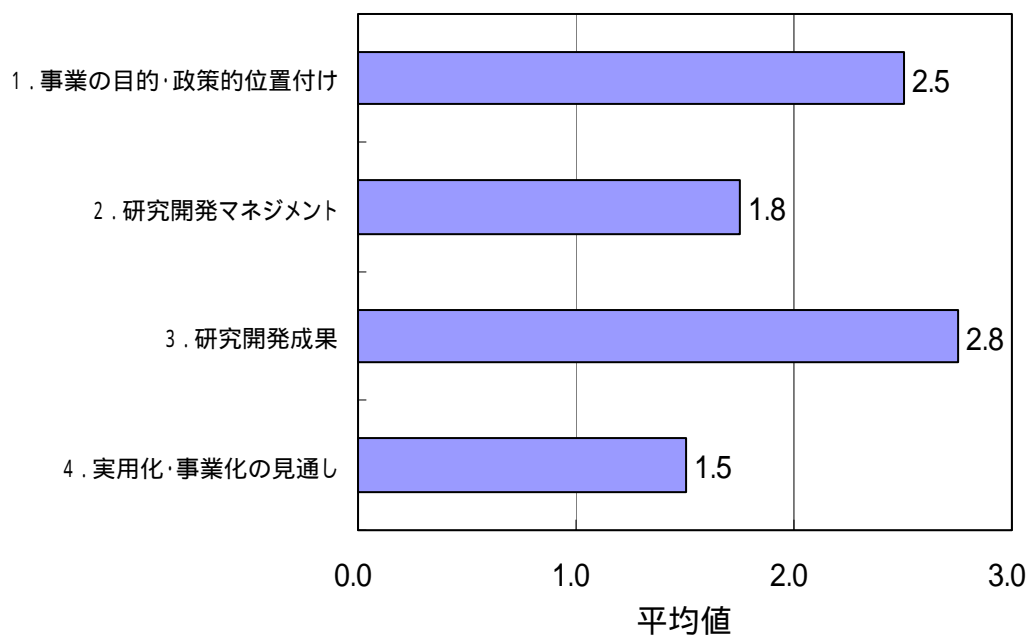
#### (2) 点法実施のタイミング

- 第1回分科会において、各委員へ評価コメント票とともに上記(1)の点数の記入を依頼する。
- 評価報告書(案)を審議する前に、評点結果を委員に提示、議論の際の参考に供する。
- 上記審議を行った分科会終了後、当該分科会での議論等を踏まえた評点の修正を依頼する。
- 評価報告書(案)の確定に合わせて、評点の確定を行う。

(3) 評点結果の開示

- 評点法による評点結果を開示するが、個々の委員記入の結果(素点)については、「参考」として公表(匿名)する。
- 評点法による評価結果の開示については、あくまでも補助的な評価であることを踏まえ、評点のみが一人歩きすることのないように慎重に対応する。
- 具体的には、図表による結果の掲示等、評価の全体的な傾向がわかるような形式をとることとする。

## 5 . 評点結果



評価項目	平均値	素点（注）			
		B	B	A	A
1 . 事業の目的・政策的位置付けについて	2.5	B	B	A	A
2 . 研究開発マネジメントについて	1.8	B	B	C	B
3 . 研究開発成果について	2.8	A	A	B	A
4 . 実用化・事業化の見通しについて	1.5	B	B	C	C

（注）A = 3 , B = 2 , C = 1 , D = 0として事務局が数値に換算。

評点法による評価シート

【記入方法、結果取扱いについて】

- ・各委員からは、各項目について、A、B、C、Dのいずれかを記入してください。
- ・各委員記入の結果（素点）は、「参考」として公表（匿名）いたします。

(1)事業の目的・政策的位置付けについて

<判定基準>

- ・非常に重要 A
- ・重要 B
- ・概ね妥当 C
- ・妥当性がない又は失われた D

A B C D

(2)研究開発マネジメントについて

<判定基準>

- ・非常によい A
- ・よい B
- ・概ね適切 C
- ・適切とはいえない D

A B C D

(3)研究開発成果について

<判定基準>

- ・非常によい A
- ・よい B
- ・概ね妥当 C
- ・妥当とはいえない D

A B C D

(4)実用化、事業化の見通しについて

<判定基準>

- ・明確に実現可能なプランあり A
- ・実現可能なプランあり B
- ・概ね実現可能なプランあり C
- ・見通しが不明 D

A B C D

## 参考資料 1 プロジェクトの概要説明資料

本資料は、第1回「マイクロ流体システムを応用したダイオキシン類の高速測定技術の研究開発」(事後評価)分科会において、プロジェクト実施者がプロジェクトの概要を説明する際に使用したものである。

白 紙

平成12年度

マイクロ流体システムを応用した  
ダイオキシン類の高速測定技術の研究開発

技術評価委員会  
評価分科会 OHP資料

平成14年9月30日

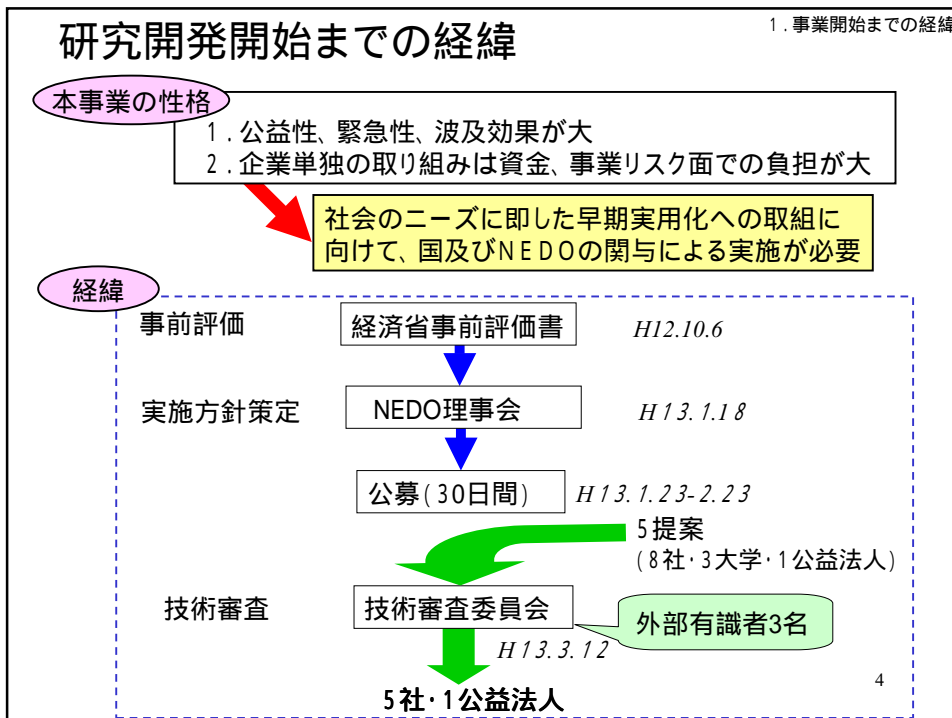
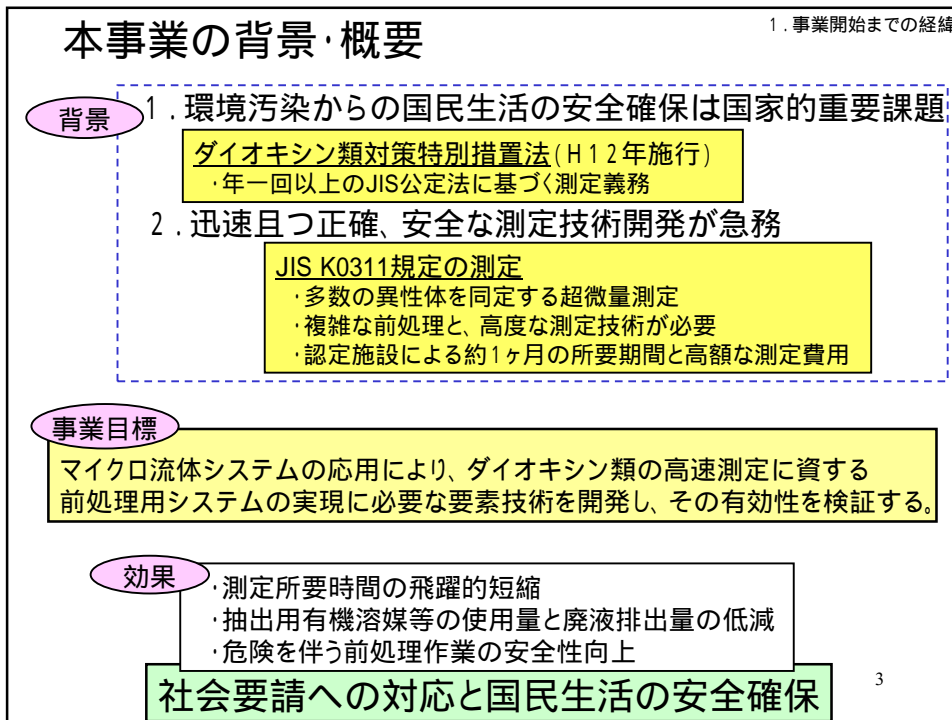
1

## 内容

1. 事業開始までの経緯
2. 事業の目的・位置付け
3. 事業の目標
4. 事業の計画内容
5. 研究開発成果
6. 実用化への見通し、今後の展開

2





## 本事業の目的

### JIS K0311規定の測定

- ・複雑な前処理 + 高度な測定技術
- ・有機溶媒、廃液量削減の需要
- ・認定施設による約1ヶ月の所要期間と高額な測定費用

ニーズ

シーズ

### マイクロ流体技術

- ・世界的に高まる注目度
- ・DNA解析やプロテオーム解析などの生化学関係が主流
- ・ダイオキシン測定前処理システムの先行例無し
- ・実用化を視野に入れた研究はこれから

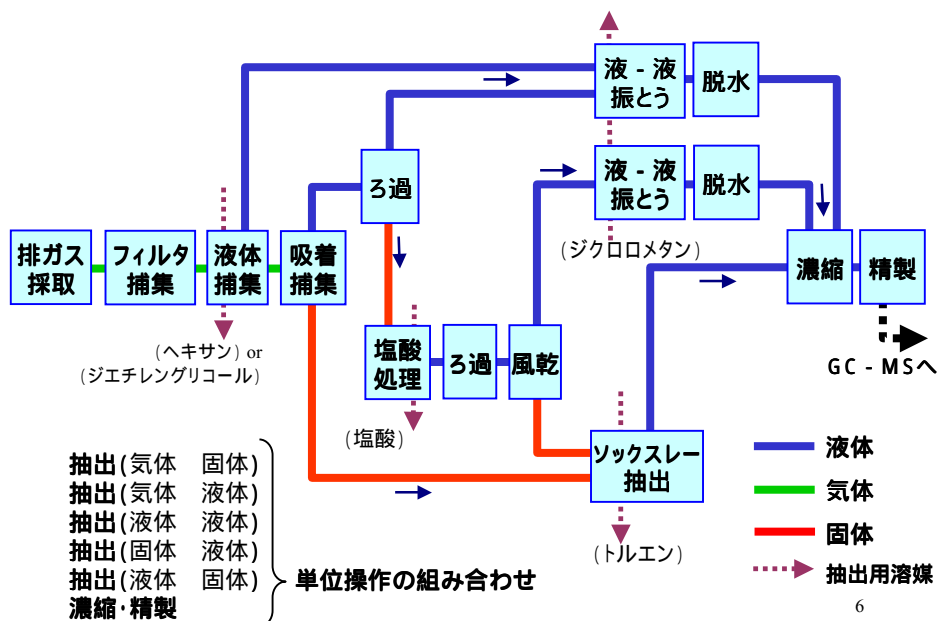
外部の動向

- ・ダイオキシン類測定技術研究: 分析機器メーカー等
- ・時間短縮: 前処理の簡略化或いは省略
- ・低コスト化: 簡易型質量分析計の高感度化
- ・ミレニアムプロジェクト(環境省、H12年度から3年計画)

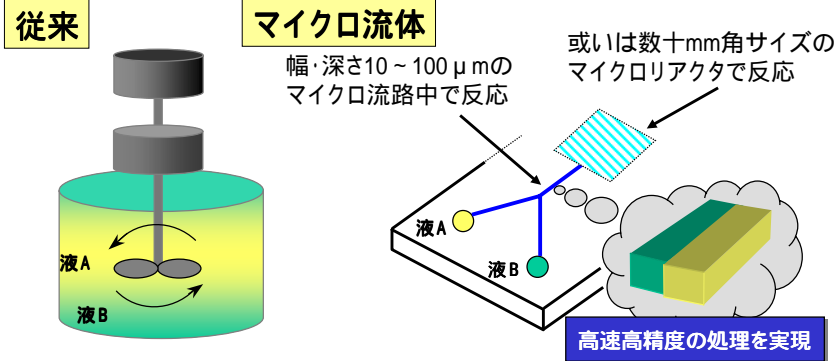
目的

マイクロ流体システムによるJIS準拠の前処理時間の大幅短縮、コスト低減の実現に必要な要素技術開発

## 排ガス中のダイオキシン測定の前処理工程フロー (JIS K0311)



## マイクロ流体システムとその効果

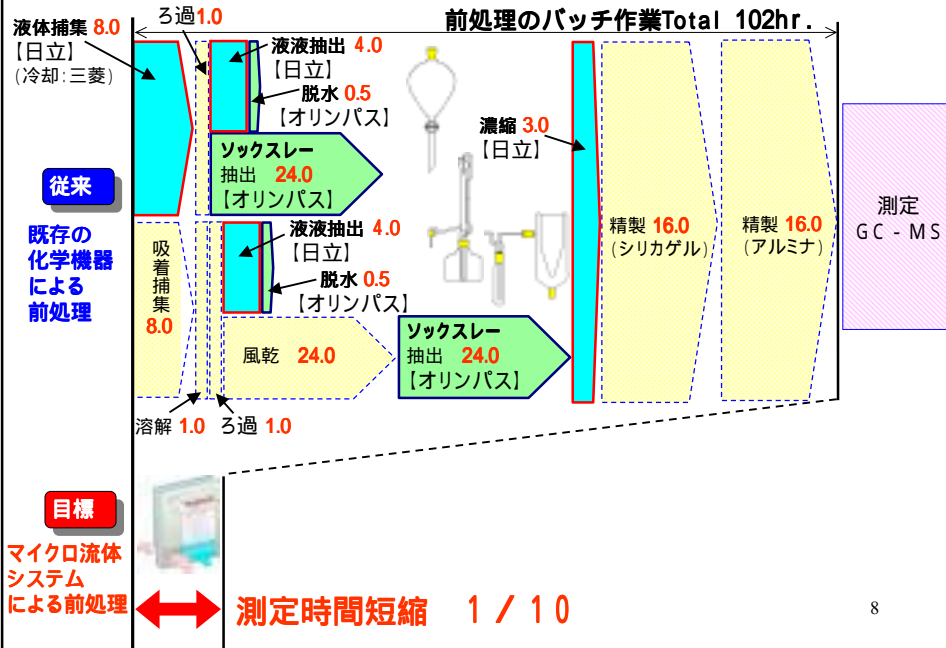


### 反応空間の微小化による化学反応の高効率化

流路等のサイズ1/100化で...

**比表面積は10,000倍に増大**、混合・反応の効率が飛躍的に向上  
 分子拡散時間が(流路幅)<sup>2</sup>に比例、混合時間は**1/10,000**に短縮  
 低熱容量のマイクロ流体、温度制御の高精度化、応答の高速化  
 流体ハンドリング時の無駄がなく有害な液体やガスの採取量が減少(ex.1/1,000,000)  
 発生する廃液の量も削減可能

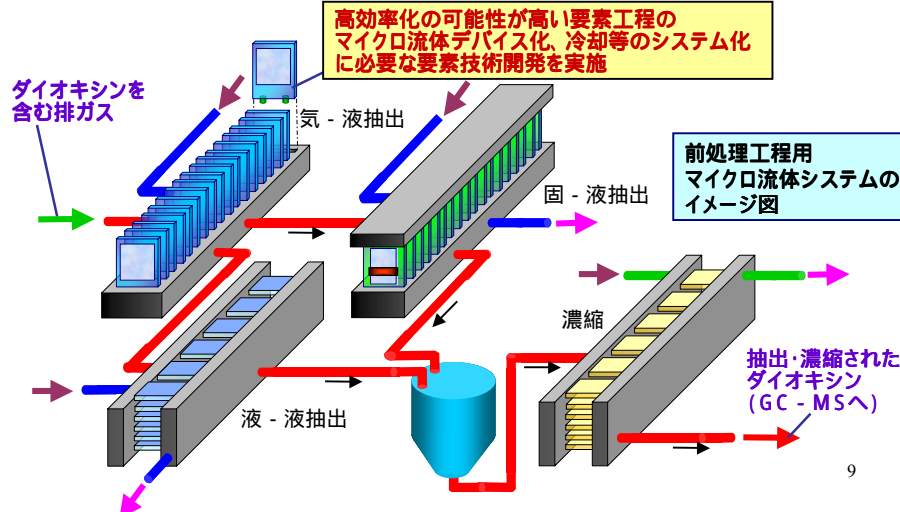
## マイクロ流体システム化による前処理工程の高速化



## 事業の目標

3. 事業の目標

マイクロ流体システムの応用により、ダイオキシン類の高速測定に資する前処理用システムの実現に必要な要素技術を開発し、その有効性を検証する。



4. 事業の計画内容

## 研究開発項目の計画内容

### 1. ダイオキシン類測定前処理用マイクロ流体システムと構成デバイスに関する検討 (マイクロマシンセンター)

マイクロ流体システムの仕様設定

マイクロ流体デバイスの個別仕様設定

### 2. マイクロ流体デバイスの試作・評価

マイクロ吸収・液液抽出・濃縮デバイスの研究開発 (日立製作所)

マイクロ抽出デバイスの研究開発 (オリンパス光学工業)

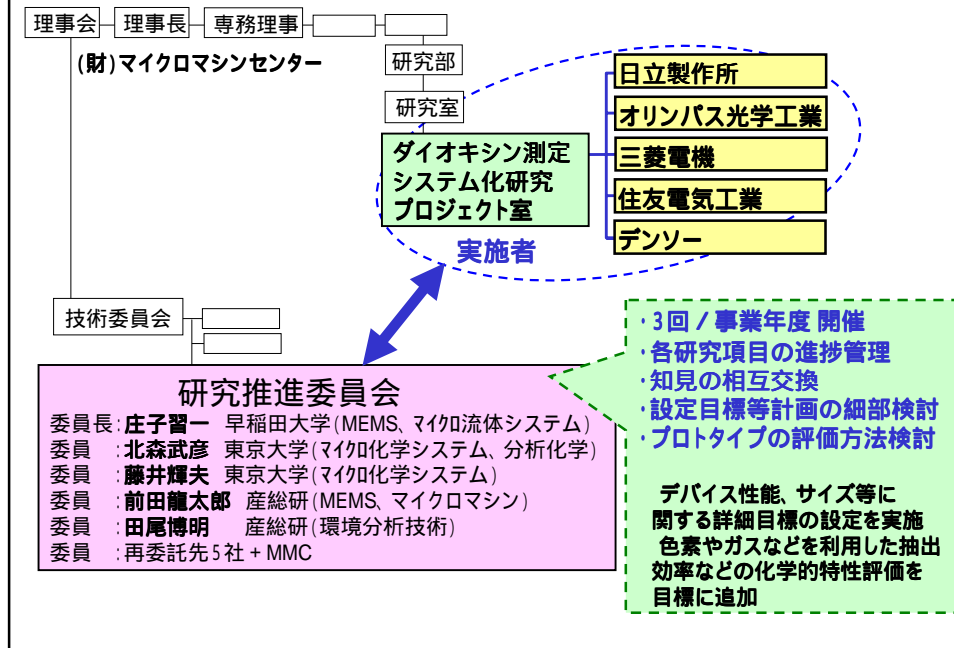
ダイオキシン液体捕集部冷却デバイスの研究開発 (三菱電機)

温度分布測定デバイスの研究開発 (住友電気工業)

流路加工技術の研究開発 (デンソー)

10

## 研究開発の体制と運営



## 成果概要

事業内容	研究目標	成果
事業全体	前処理用システムの実現に必要な要素技術の開発と、有効性の検証	1. システム仕様、及び、デバイス毎の機能仕様を設定。具備要件を抽出した。 2. 試作・評価した主要なデバイスのプロトタイプ機能の有効性を確認した。 ・全ての研究項目について概ね事業目標を達成した。
1.ダイオキシン類測定用前処理システムと構成デバイスに関する検討	・前処理用システムの仕様検討の提示 ・全てのデバイスの機能仕様の提示、および要素技術の抽出	・前処理用システムと、システムを構成する全てのマイクロ流体デバイスの <b>機能仕様を設定した</b> 。 ・前処理用システムを構成するデバイスの <b>具備要件を抽出した</b> 。
2.マイクロ流体デバイスの試作・評価	プロトタイプ設計・試作・評価による、技術課題解決の可能性検証 再委託先5社によりテーマ実施	・ <b>全ての研究項目で概ね目標を達成した</b> 。 ・特にマイクロ吸収デバイス、マイクロ濃縮デバイスではマイクロ化による <b>大幅な効率向上の可能性を確認した</b> 。

## 特許、論文・発表等

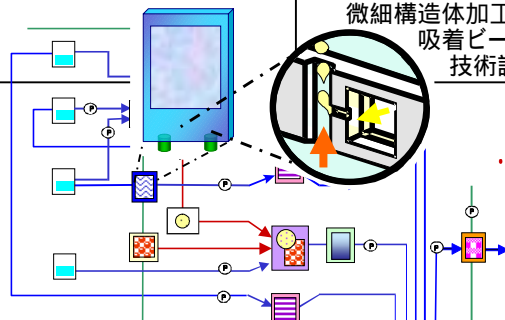
- ・特許出願 :6
- ・口頭発表 :6
- ・パネル発表:2
- ・新聞発表 :1

今後MicroTAS2002、電気学会、MEMS2003に発表の予定

13

### ダイオキシン類測定前処理用マイクロ流体システムと構成デバイスに関する検討 (マイクロマシンセンター)

研究目標	成果	達成度
前処理工程用マイクロ流体システムのシステム仕様提示	各要素工程デバイスが実行する化学処理の効率向上を検討し、3種類のシステム構成を考案し、システム仕様を設定	達成
全てのマイクロ流体デバイスの個別仕様提示		達成
デバイスの実現に必要な要素技術の明確化	各要素工程で必要な機能・性能の検討から、全てのマイクロ流体デバイスの具備要件とマイクロ化の数値目標を含む機能仕様を設定	達成
	微細構造体加工技術や、吸着ビーズのハンドリング等の技術課題の抽出を実施	



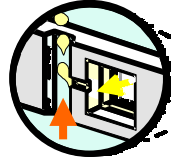
・設定した仕様は試作デバイスの仕様へ反映

14

マイクロ吸収・液液抽出・濃縮デバイスの研究開発(日立製作所)

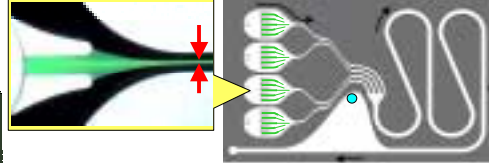
研究目標	成果	達成度
マイクロ吸収デバイス開発 (微細穴構造、数十μm以下の気泡生成)	40μmの微小気泡を連続生成 既存機器に対して <b>7倍の吸収効率</b> を確認(排ガス ヘキサンの気-液抽出)	達成
マイクロ液液抽出デバイス開発 (シーフローアレイ、数十μm以下のシーフロー形成)	幅8μmのシーフローを形成 (ヘキサン ジクロロメタンの液-液抽出)	達成
マイクロ濃縮デバイス開発 (微細流路構造、厚さ100μmオーダーの液膜化)	液膜厚さ400μmのデバイスで、 現行30分 <b>3分の濃縮時間短縮</b> が可能であることを確認	達成
簡易評価技術開発 (大気圧化学イオン化分析技術の応用)	ダイオキシン類の検出下限値が <b>13倍向上</b>	達成

マイクロ吸収デバイス



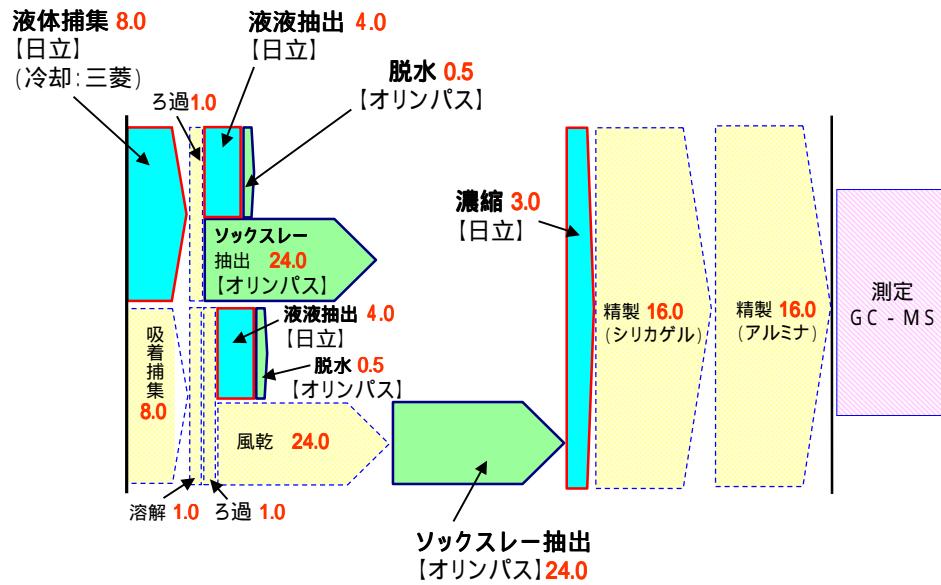
サイズ:20×15×1.5mm

マイクロ液液抽出デバイス



サイズ:27×15×1.35mm

5. 研究開発成果



マイクロ抽出デバイスの研究開発(オリンパス光学工業)		
研究目標	成果	達成度
ソックスレー抽出と脱水デバイスを想定した温度制御機構付・抽出・環流デバイスの開発(サイズ数十mm角)	試作デバイスで抽出溶媒の環流動作を確認し、 <b>抽出動作が可能なることを原理的に確認</b> (サイズ22×45×0.8mm)	達成
抽出反応を加速する超音波攪拌機構、流体制御用マイクロバルブの開発	直径1mmの振動子による <b>音響流発生を確認、基礎データを取得</b>  幅200μm×深さ20μmの流路に対応する空圧駆動型 <b>マイクロバルブの動作を確認</b>	達成

ソックスレー抽出デバイス

音響流による吸着ビーズの攪拌機構

加熱・冷却による抽出液の乾留機構

マイクロバルブ

マイクロバルブ

・吸着ビーズ径の微小化(100μm)による抽出効率向上 **数十mm角サイズのデバイス化**  
・**ビーズ攪拌**による反応の促進

ダイオキシン液体捕集部冷却デバイスの研究開発 (三菱電機)		
研究目標	成果	達成度
高温排ガス冷却のための高効率熱輸送技術開発(サーマルポンプシステム)	機械的可動部の無い、高効率なサーマルポンプを試作、冷媒循環の特性評価等を実施し、 <b>要素技術を確立</b>	達成
マイクロ冷却デバイス開発(冷却5℃以下、厚さ1mm以下)	複数流路にサーマルポンプを配した冷却デバイスで、 <b>冷却温度5℃以下</b> を達成、銅基板同士の封止技術を確立( <b>厚さ0.75mm</b> )	達成

冷却器

マイクロ吸収デバイス(気-液)

冷却デバイス

排ガス

サーマルポンプシステム

試作冷却デバイス

試体の流れ



温度測定デバイスの研究開発 (住友電気工業)		
研究目標	成果	達成度
光による温度測定技術開発 (測定スポットサイズ100 μm以下)	蛍光体を利用し、 <b>スポットサイズ 120 × 150 μm</b> の温度測定を達成	概ね達成
高速・多点測定用光スイッチ 開発 (幅1mm以下、 スイッチング速度5ms以下)	<b>幅0.8mm、スイッチング速度1.3ms、 且つ低電圧駆動(14V)、低反射ロス ミラー(0.9dB)</b> の性能を達成	達成

単体スイッチ

試作光スイッチ

試作温度分布測定デバイス

光ファイバを介した  
多点測定イメージ図

流路加工技術の研究開発 (デンソー)		
研究目標	成果	達成度
流路加工の要素技術開発 溝幅 数 μm ~ 100 μm、 深さ50 ~ 150 μmの溝形で、 幅 + 0.2 μm (溝幅10 μmで誤差 + 2%以下)	幅10 μm、深さ50 μmの高アスペクト 比のICP流路加工において、 <b>溝幅の 拡大をほぼ0</b> にできた。	達成
コネクタのデッドボリューム低減 嵌め合いがたつき防止の検討	流量への影響(デッドvol.)が無く、 嵌め合わせ可能なクリアランス5%を 確認	確認
シリカ多孔質薄膜による ダイオキシン吸着の可能性検討	既存吸着剤に対して吸着性能が 劣っていることを確認 (シリカメソ多孔体の吸着性評価を実施)	確認

従来プロセス

新規プロセス

マイクロコネクタ嵌合部実験

## 実用化への課題

### 達成事項

- ・JIS準拠のダイオキシン類測定前処理を構成する要素工程がマイクロ流体デバイスに置き換え可能
  - ・抽出等の効率向上が可能
- 以上を確認した。

### 課題

- ・各要素工程デバイスの完成度の向上
- ・今回取り組み外の要素工程デバイスの研究開発
- ・ポンプなどの流体制御用マイクロデバイスの研究開発
- ・温度計測以外のセンサーの研究開発
- ・デバイス間、後段の計測機器とのインターフェースの研究開発.etc

実用化までにはさらなる研究開発が必要

21

## 実用化までの見通し

マイクロ流体技術による水質検査装置等の開発(参画企業)

ダイオキシンを含む環境測定装置への成果活用

参画企業

マイクロ流体デバイスの設計技術、  
加工技術等の技術供与(特許等)

マイクロ流体デバイス・システムの実用化を図る企業に対して

ダイオキシン類測定 + 多様な化学プロセスに対する  
マイクロ流体技術の適用と、産業界への普及

22

## 産業界での実用化、波及効果

試作マイクロ流体デバイス  
(吸収、液液抽出、濃縮、ソックスレー)

- ・ダイオキシンを含む有害物質分析測定の前処理工程への応用
- ・ダイオキシン測定を含む分析・合成などの多様なマイクロ化学プロセスへの応用

・新規な化学装置産業創出  
・分析測定サービス創造

冷却デバイス

- ・マイクロ流体デバイスの冷却・温度調節
- ・マイクロ流体搬送用マイクロポンプ
- ・マイクロ流体システム以外への応用  
(ex. 電子機器冷却)

温度分布測定デバイス

- ・マイクロ流体システムの温度計測
- ・フローセンサへの応用
- ・流体システム以外への応用 (ex. 通信用スイッチ)

流路加工技術

- ・稠密な微細構造を持つ $\mu$ 流体デバイス  
(ex. ろ過用フィルタや精製用カラム)
- ・マイクロ流体デバイス部品の高精度加工  
(ex. 3Dネクタ)
- ・非Si微細部品の成形用型加工技術

## 参考資料 2

本資料は、第 1 回「マイクロ流体システムを応用したダイオキシン類の高速測定技術の研究開発」(事後評価)分科会において、評価の事務局である新エネルギー・産業技術総合開発機構技術評価部から、株式会社日鉄技術情報センターへ関連技術の周辺動向調査を依頼したものである。

白 紙

## 目 次

1 . はじめに	---	1
2 . ダイオキシン問題の歴史	---	1
3 . ダイオキシンの構造と性質	---	1
3 . 1   ダイオキシンの構造	---	1
3 . 2   ダイオキシンの物理的性質	---	2
3 . 3   ダイオキシンの毒性	---	3
3 . 4   毒性当量	---	3
4 . ダイオキシンの発生と法令	---	5
4 . 1   発生源	---	5
4 . 2   法基準の整備	---	5
5 . ダイオキシン類の測定	---	9
5 . 1   測定法の概要	---	9
5 . 2   公定法に基づく排ガス中の測定	---	9
5 . 3   現状の問題点	---	13
6 . 簡単で安価な分析法の検討	---	14
6 . 1   サンプリングの簡素化	---	14
6 . 2   抽出処理、精製処理など前処理の簡素化	---	16
6 . 3   安価な分析機器の検討	---	18
6 . 4   分析の総合化	---	20
6 . 5   従来と異なる原理による分析法	---	22

白 紙

## 1. はじめに

ダイオキシン汚染が社会の注目を集めるようになって久しい。平成 11 年には「ダイオキシン類対策特別措置法」が制定され、また平成 12 年 12 月から、焼却炉排ガス「0.1ng-TEQ/Nm<sup>3</sup>」以下という厳しい基準が適用されることになっており、ダイオキシン問題は、一見、解決されつつ状況にある。

しかし、ダイオキシンの分析には 2~4 週間の時間を要しているのが現状である。健康や環境の問題を解決するためには、リアルタイム計測が必須の要件である。現在のダイオキシン測定技術は、リアルタイム計測とは程遠い状況にある。ダイオキシン測定の技術動向を探る。

## 2. ダイオキシン問題の歴史

ダイオキシンが注目を集めるようになったのはベトナム戦争が始めである。ベトナム戦争は 1960 年代初頭に始まり 1975 年 4 月のサイゴン陥落をもって終結した。戦局厳しい時には、ゲリラに手を焼やく米軍はジャングルに枯葉剤を大量に散布するなど、強攻策を展開した。散布した米軍に健康異常を訴える兵士が続出したと云われているし、枯葉剤に被爆したベトナム人からは、戦後、先天性奇形児が次々に生まれてきた。枯葉剤にはダイオキシンすなわち 2,3,7,8-テトラクロロパラダイオキシンが含まれていたのがあった。

次いで、1976 年、イタリアのセベソという町で起きた農薬工場の爆発事故でダイオキシンが周囲に飛び散った。2,4,5-トリクロロフェノール製造のための反応が制御不能に陥り、2,4,5-トリクロロフェノール 2 分子が結合して、2,3,7,8-テトラクロロパラダイオキシンが生成されたのである。このとき、ダイオキシンが非意図的に生成され、環境に非意図的に撒き散らされることもあるということが判明したのである。

翌 1977 年、オランダの環境科学者であるオリー博士が都市ごみ焼却炉からダイオキシンを検出したと報告した。この発見がダイオキシン汚染の新しい問題提起となり、各国で調査が始まった。日本では 1983 年に愛媛大のグループが西日本の数カ所の都市ごみ焼却炉の飛灰と残灰の分析結果を公表したのを契機に、社会的問題としてクローズアップされるようになった。

以降、ダイオキシン類防止に関し委員会や検討会が設置された。1990 年、厚生省は都市ごみ焼却炉に対するガイドライン (0.5ng/m<sup>3</sup>) を作成し、行政面からの指導に着手する。しかし効果薄く、1996 年の都市ごみ焼却炉全国一斉調査では、ガイドライン値を超えている焼却炉が 97%と云う実態が明らかにされ、社会的な大問題となった。

これを契機に、1996 年 6 月には耐容一日摂取量 (10pg/kg/日)、1997 年 1 月には焼却炉に対する新ガイドライン (新設炉は 0.1ng/m<sup>3</sup>) など一層厳しい基準が設定された。さらに 2000 年 1 月にはダイオキシン対策特別措置法が制定され、耐容一日摂取量が見直しされる (4pg/kg/日) と同時に、焼却炉の排ガスなどについて、基準値内にあることを測定証明することが求められるようになった。このような状況を背景に、ダイオキシン類の迅速測定が喫緊の課題となってきている。

[参考]ゴミ処理に係わるダイオキシン類の発生防止技術 P10 株式会社 エヌ・ティー・エス

## 3. ダイオキシンの構造と性質

### 3.1 ダイオキシンの構造

ダイオキシンの正式名称は ポリクロロジベンゾパラダイオキシン (polychlorodibenzo-p-dioxin) である。骨格構造を図 1 に示す。Polychloro とは「たくさんの塩素」という意味で、1 個から 8 個まで塩素が入ることができ、異性体を含め 75 種類が存在する。中でも、4 個の

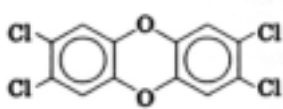


塩素が2,3,7,8の位置に入ったものは2,3,7,8-テトラクロロジベンゾパラダイオキシン PCDDs (2,3,7,8-TeCDD 図1(a))と呼ばれ、極めて毒性の強い物質である。通常、ダイオキシンといえばこの化合物を指す。

一方、ダイオキシンと似た毒性を示す塩素化合物として、かつて水道水から検出されたことのあるポリクロロジベンゾフラン PCDFs (polychlorodibenzofuran: 図1(b))やカネミ油症を起こしたポリクロロビフェニル PCBs (polychlorobiphenyl: 図1(c))の中に含まれている強毒性のコプラナーPCBがある。コプラナーとは「2つのベンゼン環が同一平面上にある」という意味で、ビフェニルのオルト位(2,6,2',6'の位置)に塩素がなく、メタ位(3,5,3',5'位置)やパラ位(4,4'位置)に塩素が入った PCB のことであり、3,3',4,4'-テトラクロロビフェニルなどが強毒性として知られている。一般に、図1(a), 図1(b), 図1(c)の骨格を持った化合物を「ダイオキシン類」と呼ぶ。

ダイオキシン類の構造で特徴的なことは、異性体の数が非常に多いということである。PCDDs で75種類、PCDFs で135種類、PCBs では209種類の異性体が存在する。これらの異性体には毒性を示すものも多い。このように毒性を示す多数の異性体が存在するということが、ダイオキシン類の測定を困難なものとしている要因でもある。

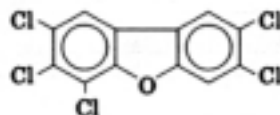
ポリクロロジベンゾパラジオキシン  
異性体数 75



2,3,7,8-TeCDD

(a)

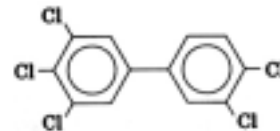
ポリクロロジベンゾフラン  
異性体数 135



2,3,4,7,8-PeCDF

(b)

コプラナー・ポリクロロビフェニル  
異性体数 209



3,3',4,4',5-PeCB

(c)

図1 ダイオキシンの構造

### 3.2 ダイオキシンの物理的性質

最も毒性の強い2,3,7,8-TeCDDと塩素が8個入ったオクタクロロジベンゾパラダイオキシン(OCDD)の物理的性質を表1に示す。どちらも室温では無色の結晶性固体で、紫外線で青白く光る。その構造からクロロホルムやアセトンなどの有機溶媒に溶けそうだが、実際はほとんどの有機溶媒にあまり溶けず、もちろん水にもほとんど溶けない。また、分解するには700以上の温度が必要で、非常に安定な化合物である。

表1 ダイオキシンの物性

物性	2,3,7,8-TeCDD	OCDD
分子量	322	459.8
融点 °C	305	130
分解点 °C	700以上	700以上
溶解度 ppm		
o-ジクロロベンゼン	1400	1830
クロロホルム	370	560
ベンゼン	570	
アセトン	110	380
水	0.072ppb	
化学的安定性		
通常の酸	安定	安定
アルカリ	安定	条件により分解
光	分解	分解

### 3.3 ダイオキシンの毒性

通常、毒物が示す毒性には、一般毒性（急性毒性・慢性毒性）、発ガン性（発ガン性・変異原性・遺伝毒性）、生殖毒性（生殖毒性・催奇形性・妊娠影響・精子減少）、免疫毒性等があるが、ダイオキシン類は、一般毒性、発ガン性、生殖毒性、免疫毒性すべてを持っているとされる。これらのことから、ダイオキシンは人工的に作り出された「史上最強の毒」と呼ばれることもある。

表2は毒物の急性毒性を半致死量 LD<sub>50</sub> (lethal dose50:被検動物の半数が死ぬ薬物の量)を示したものであるが、2,3,7,8-TeCDDの急性毒性の強さは際立っており、シアン化ナトリウムやサリンをはるかに上回る。これより強い毒は生物毒だけである。ただし、2,3,7,8-TeCDDを経口投与した場合の半致死量は、同じネズミの仲間であっても、モルモット (LD<sub>50</sub> = 0.6 ~ 2.0 μg/kg) とハムスター (LD<sub>50</sub> = 約 5000 μg/kg) など大きく異なっており、その原因は明らかになっていない。

表2 急性毒性、半致死量 LD<sub>50</sub> の比較

毒物	由来	LD <sub>50</sub> μg/kg	投与先
バリトキシシン	スナギンチャクの毒素	0.15	マウス
2,3,7,8-TeCDD	合成毒物	0.6	モルモット (経口)
テトロドキシシン	フグの毒素	8	マウス
サリン	合成毒性	17	ウサギ
アナトキシシン a(a)	アオコの毒素	20	マウスの腹腔
ミクロシスチン-LR	アオコの毒素	50	マウスの腹腔
シアン化ナトリウム	合成毒物	2200	ウサギ

急性毒性の病状としては塩素による皮膚炎、多発性神経症 (Wasting Syndrom)、肝機能不全などであるが、即死するといった激性のものではなく、食物を受け付けなくなり、そのうち痩せこけて死亡するといった病状を示すことが多いようである。

一方、急性毒性が現れない低い濃度のダイオキシンでも長時間摂取すると晩発性皮膚ポルフィリン症などの慢性的な病状が現れてくる (慢性毒性)。また、胎児に奇形が起きやすい (催奇形性)、肺や舌に上皮ガンができやすい (発ガン性)、特定の発ガン物質に対してガンの発生を促進する (助ガン作用) などが知られている。また最近では、アトピー症、子宮内膜症、精子減少などのホルモン様作用と考えられる病状も注目されている。

表3はダイオキシンの代表的な異性体とそれらの急性毒性をまとめたものであるが、2,3,7,8-TeCDDの毒性がけた違いに高く、特に注意すべき化合物であることがわかる。このことから、ダイオキシン類の毒性は2,3,7,8-TeCDDの毒性を基準に論じることが多い。

### 3.4 毒性当量

ダイオキシン類の毒性は、毒性当量 TEQ (Toxicity equivalency Quantity) という形で表現される。これは、2,3,7,8-TeCDD 以外の各異性体の毒性を 2,3,7,8-TeCDD の毒性として力価換算したものである。この力価を 2,3,7,8-TeCDD を 1 とする相対的な係数として与えたものが TEF (Toxicity equivalency Factor: 毒性等価係数) である。TEF の値については今まで色々なものが提案されてきたが、現在では、1997年にWHO/IPCSが提案した値が採用されている。それらを表4に掲載する。

表3 異性体の急性毒性比較

塩素の置換位置	LD <sub>50</sub> (モルモット) μg/kg
なし	毒性ほとんどなし
2,8	毒性ほとんどなし
2,3,7	30
2,3,7,8	0.6
1,2,3,7,8	3.1
1,2,4,7,8	1125
1,2,3,4,7,8	73
1,2,3,6,7,8	70
1,2,3,7,8,9	60
1,2,3,4,6,7,8	毒性ほとんどなし
1,2,3,4,6,7,8,9	毒性ほとんどなし

表4 毒性等価係数 (TEF)

異性体		TEF(1988)**	TEF(1997)**
<b>ジベンゾパラダイオキシン類</b>			
四塩素化物	2,3,7,8	1	1
五塩素化物	1,2,3,7,8	0.5	1
六塩素化物	1,2,3,4,7,8	0.1	0.1
	1,2,3,6,7,8	0.1	0.1
	1,2,3,7,8,9	0.1	0.1
七塩素化物	1,2,3,4,6,7,8	0.01	0.01
八塩素化物	1,2,3,4,6,7,8,9	0.001	0.001
その他		0	0
<b>ジベンゾフラン類</b>			
四塩素化物	2,3,7,8	0.1	0.1
五塩素化物	1,2,3,7,8	0.05	0.05
	2,3,4,7,8	0.5	0.5
六塩素化物	1,2,3,4,7,8	0.1	0.1
	1,2,3,6,7,8	0.1	0.1
	1,2,3,7,8,9	0.1	0.1
	2,3,4,6,7,8	0.1	0.1
七塩素化物	1,2,3,4,6,7,8	0.01	0.01
	1,2,3,4,7,8,9	0.01	0.01
八塩素化物	1,2,3,4,6,7,8,9	0.001	0.001
その他		0	0

\*1 1988年に WHO が提案 \*2 1997年に WHO が提案

また、測定したダイオキシン類の毒性当量は、測定した濃度に TEF をかけて各異性体の毒性当量を算出し、それを合計することで求められる。

$$\text{ダイオキシン類の毒性当量 TEQ} = \sum X_i \times \text{TEF}_i$$

X<sub>i</sub> : 各異性体の測定濃度、TEF<sub>i</sub> : 各異性体の毒性等価係数

[参考]日石三菱レビュー 第43巻 第2号(2002年5月) P56 ダイオキシンとその分析法

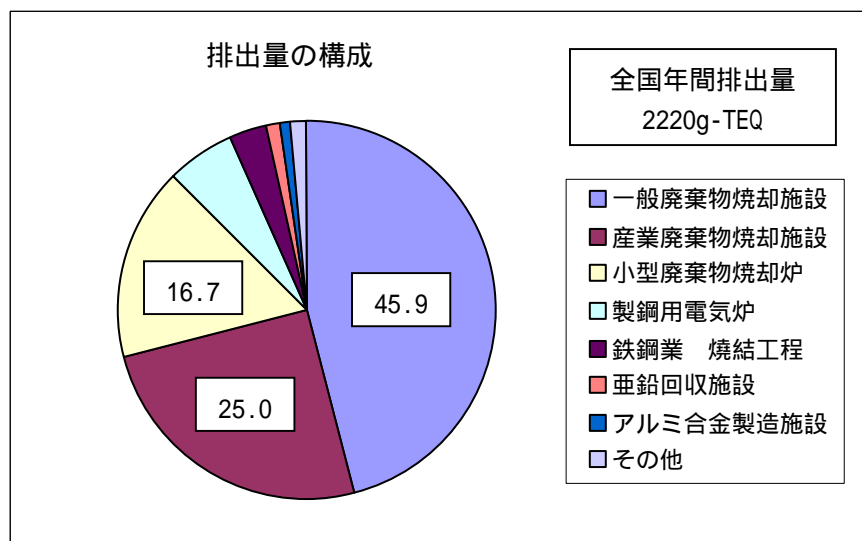
[参考]汚染技報 Vol9, No2 (2001) P41 ダイオキシン類の分析方法

## 4. ダイオキシンの発生と法令

### 4.1 発生源

表5は、H13年12月、環境省がまとめた「ダイオキシン類の排出量推計データ」である。表6に示す全国の一般廃棄物焼却施設を中心に調査した結果である。わが国では約2.2kg/年のダイオキシン類が排出されており、そのうちの45%が一般廃棄物焼却施設（都市ゴミ焼却炉）から排出されている。産業廃棄物焼却炉、小型廃棄物焼却炉を加えると86%に達する。

表5 ダイオキシン類の排出量推計データ（環境省：H13.12.18）



発生源	全国 (g-TEQ)	構成比 (%)
一般廃棄物焼却施設	1019	45.90%
産業廃棄物焼却施設	555	25.00%
小型廃棄物焼却炉	353-370	16.70%
製鋼用電気炉	131	5.90%
鉄鋼業 焼結工程	70	3.10%
亜鉛回収施設	27	1.20%
アルミ合金製造施設	17	0.75%
その他	31	1.45%
合計	2198-2218	100.00%

表6 全国の一般廃棄物焼却施設（一般廃棄物焼却施設の休・廃止・新規稼動状況）

焼却炉の数				
H11.12.1現在	H11.12.2～H12.11.30			H12.12.1現在
稼動中	新規稼動	廃止	休止	稼動中
2,902	61	50	87	2,826

塩素源と有機物を不完全燃焼させると、ダイオキシン類は簡単に発生するが、塩素源として塩化ビニル/塩化ビニリデン、食塩を含む生ゴミ、家電製品の筐体、防蟻材を塗布した木材などのゴミ・廃棄物が集積する廃棄物焼却施設が「主たる発生源」であるというのは当然であろう。

廃棄物焼却施設のなかでも、一般廃棄物焼却施設からの排出量は比較的良好に補足されているといわれているが、民間での施設や医療廃棄物処理施設が含まれる産業廃棄物焼却炉、小型廃棄物焼却炉での排出管理は立ち遅れている。これらの施設での排出量補足が進めば、我が国での総排出量が大きく変化するばかりでなく、ターゲットとすべき「発生源」もシフトする可能性もあるといわれている。実際、アメリカでは医療廃棄物焼却によるダイオキシン類の発生量が都市ゴミ焼却炉からの排出量と同等もしくはそれ以上と推計した報告もあり、社会問題化した時期もあった。

ダイオキシン類の排出量については「と云われている」とか「推計される」といった修飾語がつくことが多い。これは「正確な排出量の把握」が未だ充分でないことの裏返しであり、適切な対策を取るためにも「ダイオキシン類の迅速で正確な測定」が喫緊の課題となっている。

#### 4.2 法基準の整備

現在、わが国でのダイオキシン類対策は、平成11年3月にダイオキシン類対策関係閣僚会議により策定された「ダイオキシン対策推進基本指針」と平成11年7月に議員立法により成立した「ダイオキシン類対策特別措置法」の二つの柱を中心に進められている。「推進基本指針」は推進すべき事項並びに方向性を示したものであり、「特別措置法」は環境基準や排出基準を規定したものである。検査体制の整備が謳われ、排ガス、排出水の測定が義務付けられるようになった。以下、その内容を簡単に掲載する。また「ダイオキシン類対策特別措置法」の内容を表7にまとめた。

【ダイオキシン対策推進基本指針】平成11年3月30日策定、同年9月28日改定

##### 1. 削減目標

平成15年3月（4年以内）までにダイオキシン類の総排出量を平成9年に比べ、約90%削減

##### 2. 推進すべき施策

- ・耐用1日摂取量（TDI）などの各種基準作り
- ・ダイオキシン類の排出削減対策の推進
- ・ダイオキシン類に関する検査体制の整備
- ・健康及び環境への影響の実態把握
- ・調査研究及び技術開発の推進
- ・廃棄物処理及び技術開発の推進
- ・国民への的確な情報提供と情報公開
- ・国際貢献

【ダイオキシン類対策特別措置法】平成11年7月12日策定、平成12年1月15日施行

1. 環境基準などの設定
  - ・ 耐容一日摂取量(TDI)：4pg - TEQ/体重 kg/日  
\*現在の日本人の平均的な摂取量は 2pg - TEQ/体重 kg/日程度
  - ・ 大気環境基準：0.6pg - TEQ/m<sup>3</sup>以下（年平均値）
  - ・ 水質：1pg - TEQ/m<sup>3</sup>以下（年平均値）
  - ・ 底質：150pg - TEQ/g 以下
  - ・ 土壌：1000pg - TEQ/g 以下
2. 排出ガス及び排出水に関する規制
  - ・ 規制の対象となる特定施設を政令で指定
  - ・ 排出ガス（大気） 排出水（水質）に係わる排出基準の設定
  - ・ 都道府県知事は、国が設定する環境基準達成が困難な地域について、総量規制基準を設定し、総量削減計画を作成
  - ・ 排出基準、総量規制基準の遵守義務。知事は改善命令が可能。
3. 廃棄物焼却炉に係わるばいじん・焼却灰の処理
  - ・ ばいじん・焼却灰中の濃度基準及び廃棄物の最終処分場の維持管理基準を設定
4. 汚染状況の調査・測定義務
  - ・ 知事は大気、水質、土壌の汚染状況を常時監視、環境大臣に報告
  - ・ 国・地方公共団体は汚染状況を測定し、調査結果は知事が公表
  - ・ 事業者は排ガス、排出水の測定義務。測定結果は知事に報告され、公表。
5. 汚染土壌に係わる措置
  - ・ 知事は、土壌環境基準を満たさない地域のうち、特に対策が必要な地域を指定し、対策計画を策定。

表7 ダイオキシン類対策特別措置法の概要

規制対象		基準値		備考
排ガス (ng-TEQ/Nm <sup>3</sup> )		新設炉	既設炉	
廃棄物焼却炉	4 t/H 以上	0.1	1	新設炉は 2000.1.15 から適用 既設炉は 2002.12.1 から適用 それ以前も段階的に強化*
	2～4 t/H	1	5	
	2 t/H 未満	5	10	
もえがら・ばいじん (ng-TEQ/g)		3		2002.12.1 から
BKP/BSP 工場排水 (pg-TEQ/L)		10		2001.1.15 から
廃棄物焼却施設からの排水 (pg-TEQ/L)	排ガス洗浄施設 湿式集じん施設 灰などの貯留槽	10 (50)		( ) 内の基準値は 2003.1.14 まで

\*2001.1.14 まで既設炉は旧基準値 80 ng/Nm<sup>3</sup> (PCB 含まず, 200 kg/H 以上の炉に適用)  
2001.1.15 から既設炉は新基準値 80 ng/Nm<sup>3</sup> (PCB 含む, 50 kg/H 以上の炉に適用)  
2002.12.1 から新基準値 1～10 ng/Nm<sup>3</sup> (PCB 含む, 50 kg/H 以上の炉に適用)

【参考】ゴミ処理に係わるダイオキシン類の発生防止技術 P55 株式会社エヌ・ティー・エス

## 5 . ダイオキシン類の測定

### 5 . 1 測定法の概要

測定方法についてもその方式や手順が順次整備されてきている。平成 11 年 9 月には、「排ガス(JIS K 311)や工業排水(JIS K 0312)中のダイオキシン類測定方法」が JIS で定められた。以降、これに準拠して、「水道水、食品、土壌、底質、血液、母乳、大気環境などの中でのダイオキシン類測定方法」が整備され、厚生省および環境省より測定マニュアルとして公表・制定された。

これらの JIS 公定法や測定マニュアルは、いずれも、高精度ガスクロマトグラフ質量分析計による測定を前提としており、図 2 (a) (b)に示すような

試料採取 試料からの抽出 クリーンアップ GC/MS による標準液の測定  
GC/MS による実試料の測定

などの各プロセスでの手順や方法を規定している。図 3 (a),(b),(c)に示すように、排ガス、大気、土壌など対象とするものによってサンプリングの方法は異なるが、それ以降の手順や方法は対象に係わらずほぼ同じ内容である。

以下、排ガスでのダイオキシン類測定法について、JIS に定められて公定法について説明する。

### 5 . 2 公定法に基づく排ガス中の測定

#### ( 1 ) サンプリング

排ガスの採取装置は、採取管部、フィルタ捕集部、液体捕集部、吸引ポンプ及び流量測定部からなる。模式図を図 3 (a)に示す。

採取管は排ガス温度が 400 以上の場合には石英ガラス、それ未満の場合は、硼ケイ酸ガラス製の採取管が用いられる。また、フィルタ捕集部の温度が 120 以下に保てない場合は、水冷プローブを使用する。120 を超えた状態で採取すると、ろ紙上に捕集されたダストでダイオキシン類が合成されるといわれているからである。

液体捕集部は、直列に並べられた 5 本の吸収ビンより構成されている。ヘキサン洗浄水を入れた液体捕集部 とジエチレングリコールを入れた液体捕集部 よりなる。液体捕集部は、排ガスの採取中、各吸収瓶を 6 以下に保てるように、氷浴に入れる。

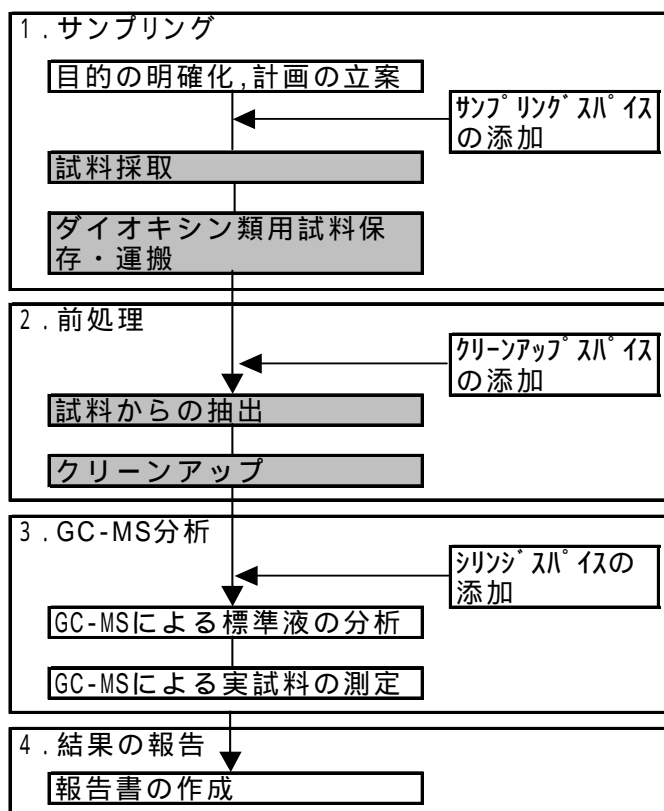
吸着捕集部は、乾燥した吸着剤(XAD-2)を充填したカラムである。液体捕集部 と液体捕集部の間に縦型に連結する。

吸引ガス量は通常 15L~20L/min で、既成炉では約 3m<sup>3</sup>、新設炉では基準値が低いため 4~6 m<sup>3</sup>の排ガスを採取する。また、採取時間は、炉が安定した時点から最低 1 時間以上経過した後、4 時間平均を基準として採取する。

#### ( 2 ) 抽出

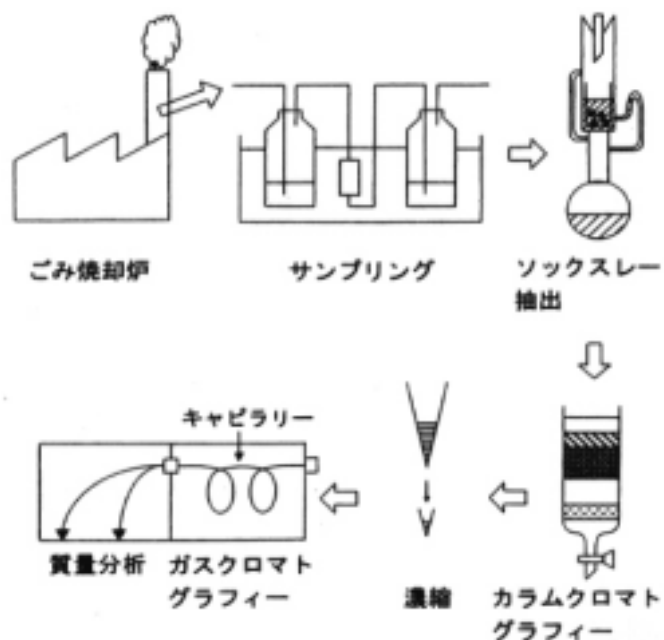
基本的には、ジクロロメタンやトルエン溶液に抽出して濃縮する。

排ガス試料の場合には、採取時の形態(ろ紙、樹脂、吸収液)ごとに別々に抽出し、それらの抽出液を合わせてから、カラムクロマトグラフによるクリーンアップ操作に入る。排ガスの場合には、ろ紙に捕集された微小固形分、捕集ビンの各種洗液に捕集された成分をすべて集めて分析するため、抽出操作は煩雑である。通常、固形試料の抽出にはソックスレー抽出が適用されるが、ソックスレー抽出では正味 16 時間以上、準備時間も含めると操作に 2~3 日を要する。前処理における煩雑性の一要因になっている。



出典：ダイオキシン類の分析方法/タマ技報 Vol19, No2, 2001

(a)作業フロー



(b)作業工程略図

図2 ダイオキシン測定作業フローと工程





既存化学機器による、排ガス中からのダイオキシン捕集装置の例

(a)排ガス中からのダイオキシン捕集

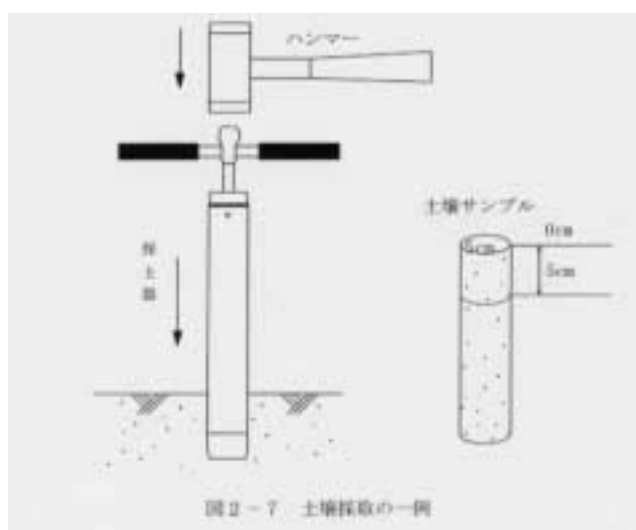


図2-7 土壌採取の一例

(b)土壌からの試料採取

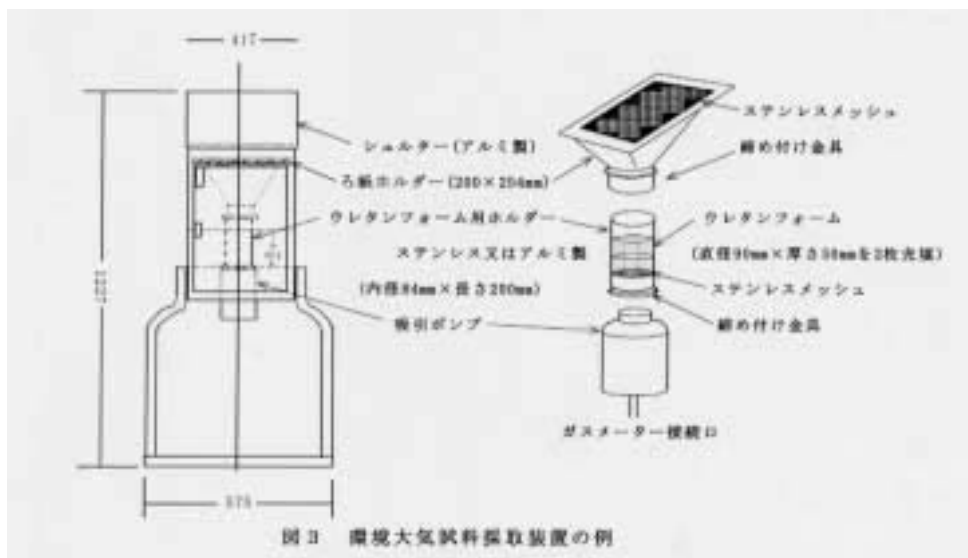


図3 環境大気試料採取装置の例

(c)大気試料採取

図3 ダイオキシンのサンプリング

### (3) クリーンアップ

抽出液をそのまま GC/MS で分析したのでは妨害物質の影響なしに正確に定量することは難しい。高分解能質量分析計で検出するにしても、妨害成分の影響を防ぐことはできないので、抽出液をクリーンアップすることが必要である。

ダイオキシン類は化学的には安定なので、分析する試料の状態に応じて様々なクリーンアップ操作が行われている。図4に、現在一般に行われているクリーンアップ操作を示す。

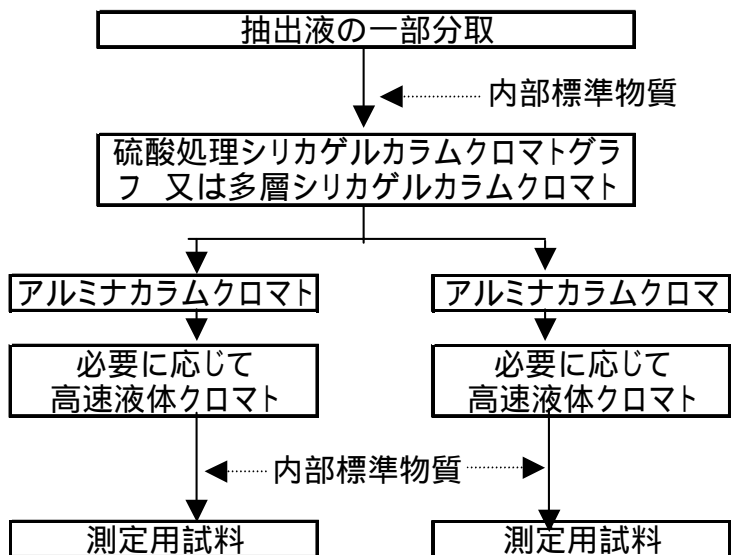


図4 クリーンアップ操作のフロー

JIS 公定法では、硫酸処理とシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、ダイオキシン類と極性物質等の妨害成分との分離を行い、その後、アルミナカラムクロマトグラフィーにより精製することが規定されている。図5に多層シリカゲルカラムクロマトグラフを示す。

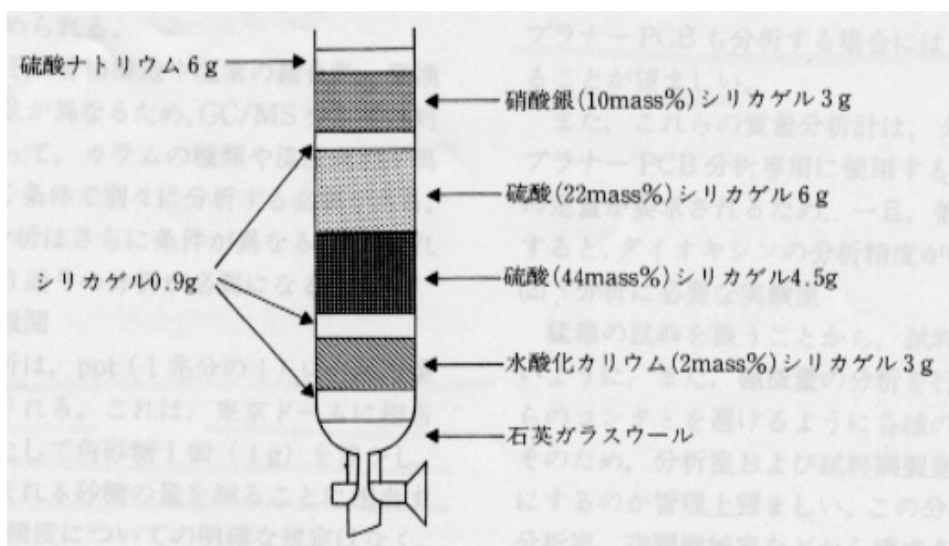


図5 多層シリカゲルカラムクロマトグラフ

以上のようなクリーンアップ処理を行うと抽出液は無色透明の液体になる。最終的な試料液量は 25 ~ 50  $\mu$  l である。

(4) GC-MS 分析

装置は GC (ガスクロマトグラフ) と MS (質量分析計) からなっている。濃縮試料はまず GC に 1 ~ 数  $\mu$ l 注入される。試料成分は加熱されガス化して長さ数十 m のキャピラリーカラムに導かれる。ダイオキシン類はカラムの中で溶媒や不純物から分離され MS に入る。

図 6 に高分解能 GC-MS の模式図を示す。

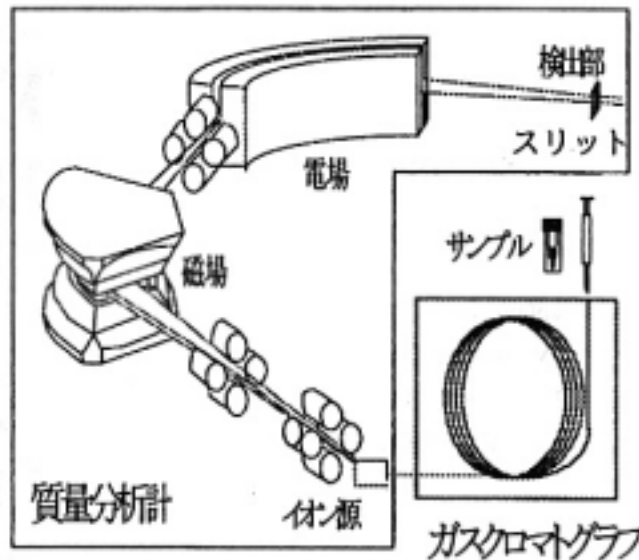


図 6 高分解能 GC-MS

ダイオキシン類の分析においては、通常、毒性があるといわれている PCDDs (ポリクロロジベンゾパラジオキシン), PCDFs (ポリクロロジベンゾフラン) の 2,3,7,8-位塩素置換異性体 17 物質とコプラナー PCB の 12 物質の合計 29 物質を他の異性体と分離して分析されなければならない。同じ分子式の化合物同士は質量分析計では分離できないので、ガスクロマトグラフによって分離する。ガスクロマトグラフにはキャピラリーカラムが使われる。キャピラリーカラムは内径 0.3mm 程度、長さ 30 ~ 60m の中空熔融シリカ管で、内部に分離剤がコーティングされている。

現状では、上記 29 物質を同一のキャピラリーカラムで完全に分離するのは難しいので、通常、極性の異なる数種類のキャピラリーカラムによって分離している。試料を表 8 に示すように 4 回に分け、極性の異なるキャピラリーカラムを使って対象とするダイオキシン類を分析している。

表 8 キャピラリーカラム

分析対象ダイオキシン類	カラム	長さ	分析所要時間/試料
4・5 塩素化ダイオキシン類	SP-2331	60 m	1 時間
5・6 塩素化ダイオキシン類	SP-2331	60 m	1 時間
7・8 塩素化ダイオキシン類	DB-5 MS	60 m	45 分
コプラナー PCB	DB-5 MS	60 m	1 時間

JIS 公定法では、MS には二重収束型質量分析計と呼ばれる高分解能質量分析装置が使われる

ことが指定されている。MSに入ったダイオキシン類はまず電子シャワーを浴びてイオン化する。イオン化したダイオキシン類だけが電氣的に加速され、電場や磁場を通して検出器に入る。検出器に入ったダイオキシンのイオンは増幅され、ピークとして出力される。

JIS 公定法では分解能 10,000 以上の MS が要求される。このような高分解能 MS では、検出部のスリットを通るイオンは、設定した分子量値に対して 10,000 分の 1 (分子量で 0.03~0.05) 以内のものだけに絞り込まれる。

### 5.3 現状の問題点

ダイオキシン類の測定については

- ・ごみ焼却炉などの発生源での自動的なモニタリングと排出の制御
- ・汚染現場での直接測定
- ・臭化ダイオキシン類等の類縁物質の同時測定も可能にするより選択的な測定技術

など、そのニーズは極めて高い。

しかし、現状のダイオキシン分析には下記のような問題があり、ニーズを実現するにはほど遠い状況にある。

- ・ダイオキシン分析料金が高額である。
- ・ダイオキシンの分析に時間がかかりすぎる。試料の前処理とデータ処理に時間とコストがかかる。
- ・高分解能質量分析法を用いているため、高額な装置を持つ機関しか分析できない。
- ・高度な分析技術が必要で、分析技術者の育成に時間がかかる。

分析料金が高いというのは、「測定に時間がかかり測定装置が高額である」ということの結果である。JIS 公定法による分析を行うと 2~4 週間かかるとされている。まずサンプリングであるが、採取時間は正味 4 時間程度であるが、機器の現場への搬入・撤収まで考えると 2~3 日が必要である。ソックスレー抽出での所要時間は正味 16 時間程度であるが、前後の段取りも含めると 1~3 日必要である。試料が準備できて GC/MS での測定になっても時間がかかる。試料あたりの分析所要時間は 1 時間程度であるが、異性体を正確に測定するためには一つの試料を 4 回程度に分けて GC/MS 測定を行う必要がある。また、その都度キャピラリーカラムを取替える必要もある。

JIS 公定法では分解能 10000 以上が定められており、この測定精度が実現できる質量分析計は 8000 万円もする高額装置である。

ニーズが高いが分析コストが高いということから、簡易で安価な分析方法が検討されている。以下のような視点から新しい方法が模索されている。

- ・サンプリングの簡素化
- ・前処理を簡素化する方法
- ・安価な分析装置を用いる方法
- ・代替指標を利用する方法
- ・生物の選択性を利用する分析法、分子ジェット分光分析法など、従来と異なる分析方法

[参考] 資源環境対策 Vol.37 No.9(2001) P40 ダイオキシン類簡易測定の導入

[参考] 日本エネルギー学会誌 Vol180 No6 (2001) P444 ダイオキシン類の計測と実務

[参考] 日石三菱レビュー Vol143 No2 (2001年5月) P56 ダイオキシンとその分析法 P60

[参考] 紙パ技協誌 Vol155, No10 P45 ダイオキシンの測定技術と測定値の評価

[参考] タクマ技報 Vol19 No2 (2001) P41 ダイオキシン類の分析方法

[参考] ダイオキシン類に係わる大気環境調査マニュアル 平成 12 年 1 月 環境庁

[参考] ダイオキシン類に係わる土壌調査測定マニュアル 平成 13 年 8 月 環境省

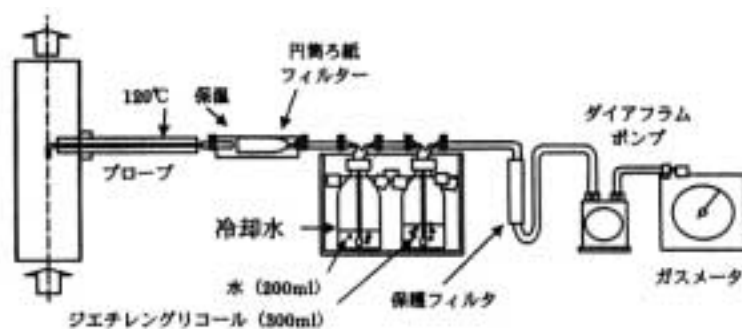
## 6. 簡単で安価な分析法の検討

### 6.1 サンプルングの簡素化

#### (1) サンプルングユニットの簡素化

JIS 公定法では円筒ろ紙フィルター、液体捕集ビン 5 本、樹脂吸着カラム 1 本の構成が指定されている。サンプルングは現場作業である。捕集ビンの数も少なく扱いが簡単であるほうが好ましい。このような点から、フィルター/コンデンサー方式、アルミナ/フィルター方式、冷却プルーフ/吸着方式など、いくつかの効率化サンプルング法が提案されている。

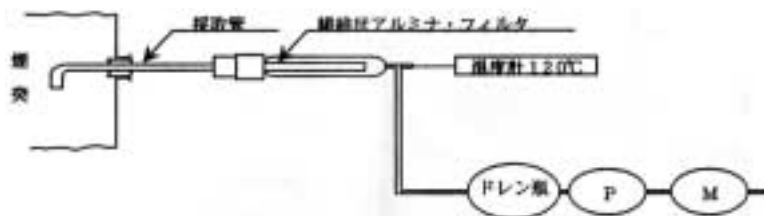
例えば、フィルター・コンデンサー方式は円筒ろ紙フィルターと捕集ビン 2 本の構成である。捕集ビンが 2 本になったぶん扱いが楽になるし、樹脂 (XAD-2 樹脂) 吸着を利用していないのでのソックスレー抽出が不要となり後工程の短縮をはかることができる。図 7 にサンプルングユニットの簡素化例を示す。



フィルター/コンデンサー方式 (横浜国立大学)



冷却プルーフ/吸着方式 (廃棄物研究財団)



アルミナ・フィルター方式 (三浦工業&大阪ガス)

図 7 サンプルングユニットの簡素化例

問題は排出されるダイオキシンの存在形状である。7～8 塩化物は主としてダスト状で存在し、ろ紙上に捕集される。4～5 塩化物はガス状で存在するため、ろ紙上を通過し、ポリウレタンフォームなどの樹脂に捕捉される。排出されるダイオキシンの状態を勘案しながら、サンプリングユニットの簡素化とその精度が検証されつつある。

(2) 高速吸引サンプリング

JIS 公定法に準拠すると、通常、既存炉では、「吸引速度 15L～20L/min、約 3m<sup>3</sup> N の排気ガスを吸引」するのが一般的である。所要時間は約 4 時間である。しかし最も厳しい評価基準値 0.1ng-TEQ/m<sup>3</sup>N を満足するには、現在の 2 倍 (3m<sup>3</sup> N) の採取量が必要であると見積もられている。そこで通常の採取時間内 (約 4 時間) で吸引速度を上げたサンプリングが可能かどうかを検討されている。

図 8 に吸引速度を通常の倍程度 (約 35L/分) にして採取した場合の分析結果を示す。

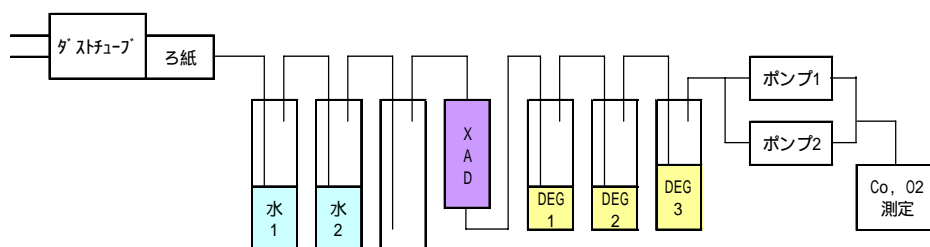
- ・ろ紙～樹脂 (XAD) までで約 99%捕集されている。
- ・高速吸引 (約 35L/分) した場合のダイオキシン濃度は 0.27ng-TEQ/m<sup>3</sup>N に対し、従来法 (約 15L/分) で並行測定した結果は 0.26ng-TEQ/m<sup>3</sup>N でその差は 3.8%であった。(二重測定した場合の基準許容差は 30%以下である。)

などから考え、吸引速度を 2 倍程度に上げてもさほど問題はないものと考えられている。

(a) 方法における変更点

等速吸引速度：通常約 2 倍 (35 L/分), ダストチューブ径を 30 から 60 DEG ピンを 2 個追加, 漏れ確認のため出口の酸素濃度を確認

(b) ユニット構成



(c) 分析結果

捕集部	検出量 (pg)	総検出量に対する割合 (%)	毒性等量 (pg-TEQ)	総毒性等量に対する割合 (%)
ろ紙 + 吸収液部分	28000	56.5	740	74.5
XAD樹脂部	21000	42.4	250	25.2
ジエチレングリコール1	70	0.1	0.0060	0
ジエチレングリコール2	80	0.2	0.0072	0
ジエチレングリコール3				
総検出量	49530	100	992.8	100

図 8 高速吸引サンプリング

[参考] 「廃棄物に係わるダイオキシン類等分析に関する研究」セミナー H14 年 1 月 18 日 廃棄物研究財団  
ダイオキシン類分析法の高感度化・高精度化に関する検討 P139 内外テクノス株式会社

[参考] 「廃棄物に係わるダイオキシン類等分析に関する研究」セミナー H14 年 1 月 18 日 廃棄物研究財団  
廃棄物処理に係わるダイオキシン類簡易測定法の検討 P107  
菱日エンジニアリング 株式会社

## 6.2 抽出処理、精製処理など前処理の簡素化

排ガス分析、土壌やアッシュの分析ではトルエンを溶媒にしたソックスレー抽出が基本の処理であるが、16時間以上の抽出時間が必要であるという難点がある。また、夾雑物を取り除くために行われるクリーンアップ処理（精製）も前準備などを含めると4日間程度必要とされている。抜本的な時間の短縮が検討されている。

### (1) 高速溶媒抽出（ASE）法

米国では EPA Method 3545 として採用されており、日本でもソックスレー法に変わる抽出法として注目されている。ASE法は高温・高圧の溶媒で抽出する方法であり、抽出時間も15～40分と非常に短い。使用する溶媒量もソックスレー抽出の約10分の1以下で、大幅な時間短縮と溶媒量の削減を行うことができる。抽出効率についても、ソックスレー抽出と同等もしくはそれ以上の結果が得られることが報告されている。

また、酸や銅粉、無水硫酸ナトリウム等を加えることにより、塩酸処理等の前処理の省略も可能であるという報告などもあり、今後ソックスレー抽出に代わる抽出法として最有力な方法である。



(a)高即溶媒抽出の構成

	ソックスレー法	ASE法*
サンプル量	4～10g	4～10g
溶媒	トルエン, 250mL	トルエン, 15mL
温度	<111℃	150℃
圧力	大気圧	13.8MPa(2000psi)
時間	18時間	オープン昇温時間: 7分 設定温圧保持時間: 5分
分析	GC-MS	GC-MS

(b)抽出条件

グループ合計	ソックスレー (n=1)	ASE*(n=2)
Total T <sub>7</sub> CDD	440	530
Total P <sub>7</sub> CDD	900	940
Total H <sub>8</sub> CDD	1800	2000
Total H <sub>7</sub> CDD	2000	2100
O <sub>9</sub> CDD	2900	2600
Total T <sub>7</sub> CDF	2300	2600
Total P <sub>7</sub> CDF	4100	4300
Total H <sub>8</sub> CDF	4700	4700
Total H <sub>7</sub> CDF	2800	2600
O <sub>9</sub> CDF	2000	2000
同族体	ソックスレー (n=1)	ASE*(n=2)

(c)抽出効率

図9 高速溶媒抽出法

### (2) 超臨界抽出（SFE）法

超臨界流体とした炭酸ガスで試料から抽出する方法で、ASE法同様に大幅な時間短縮が可能である。以前より、SFEは移動相の抽出条件を制御することにより、多環芳香族や農薬などの様々な物質の抽出に使われていた。ダイオキシンに関しては、液体クロマトグラフと連結して分離・精製する方法もある。試料中に炭素成分が多く含まれるとダイオキシンが吸着するため、高炭素含有飛灰など試料マトリックスからの抽出率は試料含有成分によって大きく左右されることもあるので注意する必要がある。

### (3) 超音波抽出法ソックスレー抽出工程の省略

サンプリングにおいて樹脂吸着が行われない場合にはソックスレー抽出が省略できる。効率化サンプリング法においてはろ紙フィルターに付着したダスト（ダイオキシン）だけとなるので、トルエン溶媒を加えて超音波洗浄機に 30 分程度かけることでフィルター中のダイオキシンをトルエン溶媒に溶かし出すことができる。

また、捕集ビン中の液はトルエンによる液 - 液抽出を行うことでトルエン溶媒にダイオキシンを移すことができる。

このように、効率化サンプリングと超音波抽出を組み合わせることで、ソックスレー抽出では 16 時間以上を要していたものが 1.5 時間程度にまで短縮できる。

#### （４）高速液体クロマトグラフ（HPLC）によるクリーンアップ作業の高速化

抽出液を GC/MS で精度よく分析するには、夾雑物（妨害元素）を取り除くことが重要である。硫酸による予備処理のあとシリカゲルカラム、アルミナカラム、活性炭カラムを使ったクロマトグラフィーが一般的に行われている。クリーンアップには、予備処理を含めると、4 日ほどかかるとされている。時間短縮が課題となっている。

時間短縮のために、高速液体クロマトグラフの採用を検討する分析サイトが増えており、ダイオキシン類の簡易測定法前処理として有効な手段であると考えられるようになってきた。シリカゲル、アルミナ、活性炭などを充填したコンベンショナルなカラムが市販されている。価格は五万円/本程度である。内径は 4.0～6.0mm、長さ 15～25 cm のカラムに 80kg/cm<sup>2</sup> 程度の高圧（max400kg/cm<sup>2</sup> 可能）をかけて抽出液を流す。このような条件のもとで 0.7 から 1.7 ml/min 程度の流速が得られる。GC-MC 分析に必要な試料は 25ml 程度であるから、正味時間 25 分程度でクリーンアップが完了する。事前処理を行い、シリカゲル、アルミナ、活性炭など複数のカラムでクリーンアップしたとしても、半日程度で作業が完了する。また、溶媒量も従来法のカラムクロマトグラフィーと比較して大幅に（従来法の約 1/5 程度）に削減できる。高速液体クロマトグラフの構成図を図 10 に示す。送液ポンプが装置の中核で、往復動形小プランジャポンプが用いられている。

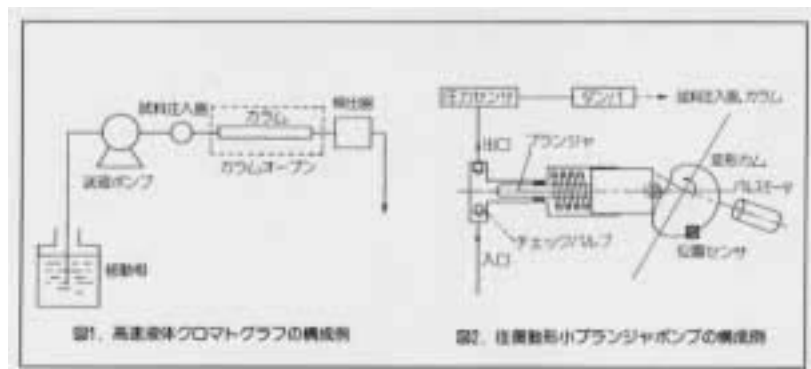


図 10 高速液体クロマトグラフの構成

[参考]高速クロマトグラフ（HPCL）法を用いたダイオキシン類の前処理方法

及び四重極質量分析計での簡易分析方法の検討 環境化学検討会予稿集 Vol.11 t h P384 (2002)

[参考]出光技報 Vol45 No1(2002) P46 最新の環境分析

[参考]超音波 TECHNO 2001.3 P39 超音波を利用したダイオキシン簡易測定

[参考]ダイオキシン類の分析方法 季刊化学総説 P108



## 6.2 安価な分析機器の検討

ダイオキシンの分析では二重収束型質量分析計による高分解能質量分析が基本となっている。この装置は検出限界が  $0.1\text{pg}$  と極めて高い分解能を有するが、価格も 8000 万円程度と高額である。安価で操作性の良い分析装置が求められている。

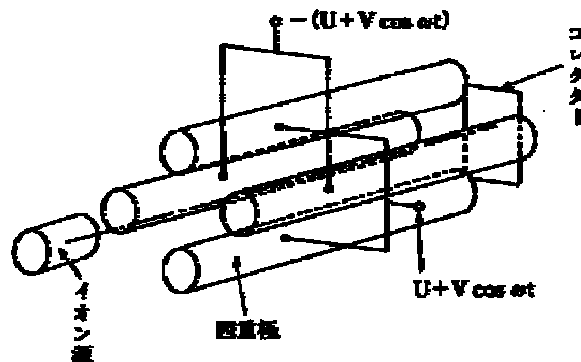
4重極型質量分析計、イオントラップ型質量分析計、気化が難しい物質の測定も可能である液体クロマトグラフ質量分析計などが注目されている。これらの分析装置は、価格が 1000~2000 万円と二重収束型質量分析計と比較して安価である。しかし、いずれの分析装置も、その検出限界は  $1\text{pg}$  以上で、二重収束型質量分析計と比較して感度が約 1桁劣り、選択性も劣っている。

### (1) 4重極型質量分析計 (QP)

4重極型質量分析計は4本の電極(金属ロッド)から構成される。相対する電極を対とする4本の電極に正負の直流電圧  $U$  と交流電圧  $V$  を重畳させ、 $U/V$  を一定にして  $U$  と  $V$  とを変化させると条件に合った  $m/Z$  (質量/電荷) のイオンだけが選別通過することを利用して質量分析が行われる。重い磁石も必要とせず真空度も  $10^{-4}\text{mmHg}$  程度で、小型軽量であるのだが、分解能が低いという難点がある。

4重極型ではこの問題を少しでも緩和するために PTV と呼ばれる大量注入法が併せて用いられる。PTV を用いることにより、スプリットレス注入と呼ばれる通常の方法では  $1\sim 2\mu\text{l}$  しか注入できなかったものが、 $30\sim 40\mu\text{l}$  注入できるようになる。ダイオキシン類の分析では PTV により通常注入の 10 倍以上の感度を稼ぐことができる。PTV を併せることで4重極型での検出限界は  $1\text{pg}$  程度とされている。

図 11 に4重極型質量分析計を、図 12 に PTV の概略図を示す。



四重極型質量分析計の概念図

図 11 4重極型質量分析計の構成

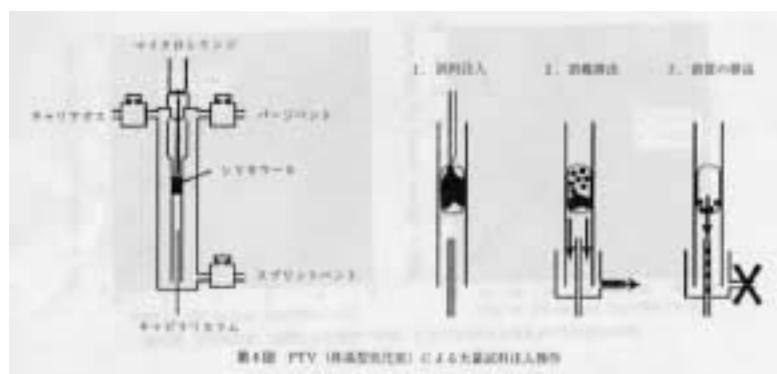


図 12 PTVによる大量試料注入

(2) イオントラップ型質量分析計 (ITMS)

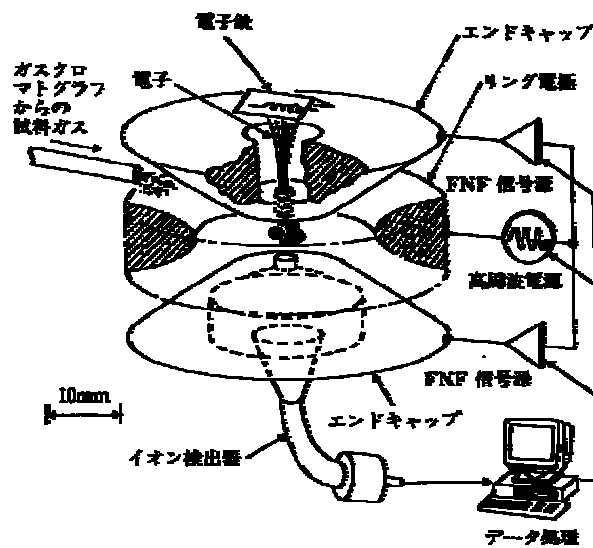
双曲面をした3つの電極 (リング電極) と2つのエンドキャップ電極で四重極と同様の電場を作る。この電場により、フィラメントの熱電子によりイオン化された分子を放物線状の空間に閉じ込めることができる。イオン化された分子はこの空間にトラップされ、rfの電圧を上げることで $m/z$  (質量/電荷) の小さいものから順に検出器に取り出していく。

また、親イオンを (ペアレントイオン) をトラップし、そこに衝突解離を起こさせて生じる娘イオン (プロダクトイオン) を測定する MS-MS 方式の構成をとることも可能である。

この方式には

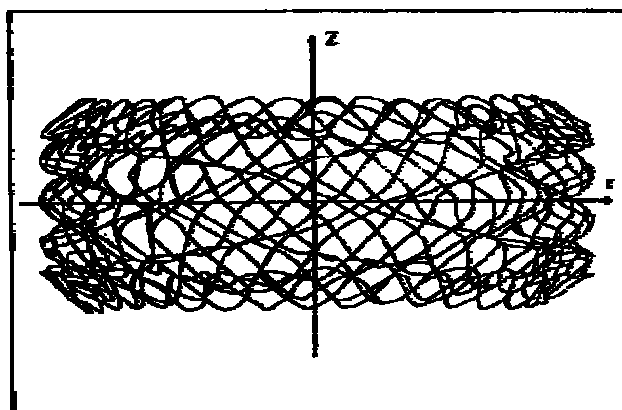
- ・イオン濃縮により高感度微量分析が可能となる
- ・妨害成分を空間内から追い出すことで高い S/N 比が得られる。

などの特徴があり、環境ホルモン類の分析などでは、ガスクロマトグラフと四重極型質量分析計やイオントラップ型質量を組み合わせ測定される。



注: 略語説明 FNF (Filtered Noise Field)

三次元四重極質量分析計の構造\*



四重極電界により、三次元四重極質量分析計内に閉じ込められたイオンの運動軌道\*

図13 イオントラップ型質量分析計の構成

### (3) 液体クロマトグラフ質量分析法 (LC-MS)

GC-MS は分離手段としてガスクロマトグラフィーを用いている点から、気化し易く熱的安定性を有する物質を対象とする。GC と MS とをつなぐインターフェースの開発が比較的容易であったことから、早くからその方法論が確立し、多くの分野で利用されてきた。

一方、LC-MS では、難揮発性、高極性、熱的不安定化合物を直接的に分析できることがわかってきたが、LC と MS をつなぐインターフェースの開発に困難が伴い、その具体的利用は遅れていた。しかし 1990 年代になって、大気圧イオン化法、高速電子衝撃法などイオン化法によるインターフェースが次々と開発され、ようやく実務レベルに適用できる分析方法になってきた。LC-MS の特徴として

- ・ 難揮発性、高極性、熱的不安定化合物を直接的に分析できる
- ・ MS-MS に比較して、より大きな分子量の物質の分析も可能である。
- ・ 分析法の簡素化や時間短縮が可能である。

などをあげることができる。

現在は、主として、環境ホルモン類の分析に適用されている。その特徴から考え、GC-MS と並立する汎用性の高い微量分析法として、環境分析の分野への全面的導入が期待されている。

[参考]環境省 LC/MS を用いた化学物質分析マニュアル P7,8,9

[参考]資源環境対策 Vol37 No.9 (2001) P25 ダイオキシン類の簡易測定技術とその開発状況

[参考]資源環境対策 Vol.37, No.9(2001) P41 GC/MS/MS によるダイオキシン類の簡易測定 p41

[参考]宮城県保健環境センター年報 Vol19(2001) P187 ダイオキシン類分析の課題

[参考]資源環境対策 Vol.37, No.9(2001) P29 四重極 GC/MS によるダイオキシン類の簡易測定

## 6.4 分析の総合化

サンプリング、前処理、分析機器についてその簡素化技術の動向を紹介した。これらの技術は、個々に、実務レベルで適用され始めている。また、これらの簡素化技術を組み合わせ、総合化することで、焼却設備の排ガス中のダイオキシン類分析が大幅に時間短縮されたという報告がなされている。

### (1) 簡易法適用による分析の迅速化

JIS 公定法に定めるダイオキシン類の分析では、サンプリングから分析結果獲得まで約 4 週間かかる。2~4 日で結果がだせないかと云うことを目標に、簡易化技術を組み合わせた測定方法が比較的高濃度の試料が多い小型焼却施設の排ガス分析に適用された。

この簡易測定法には以下のような簡易化技術が適用されている。

- ・ サンプリング法の簡素化  
円筒ろ紙、捕集ピン 2 本、XAD-2 樹脂の構成とした。
- ・ フィルターの乾燥時間の短縮  
JIS 公定法では風乾 (約 1 昼夜) が基本となっているが、水洗後、極性溶媒で脱水することで乾燥時間を短縮した。
- ・ 抽出法として超音波抽出法を採用  
30min × 3 回、抽出効率は 90%以上
- ・ コプラナー-PCB の分析は対象外  
コプラナー-PCB の寄与率は低く、5%以下と推定されている。
- ・ 2,3,7,8 置換 PCDD/DF の 17 異性体に限定して分析  
GC キャピラリーカラム 1 種類で分析可能
- ・ 4 重極型 MS (HRGC/LRMS) を採用

この簡易測定法は、相関係数  $R2 = 0.9799$  と、JIS 公定法に対しよい相関をもっている。比較的高濃度の小型焼却炉の排ガス分析では、簡易測定法であっても比較的好い相関が得られ、2~3 日間での分析が可能になるようである。

図 1 4 に簡易法でのサンプリングユニットの構成と公定法との相関を示す。

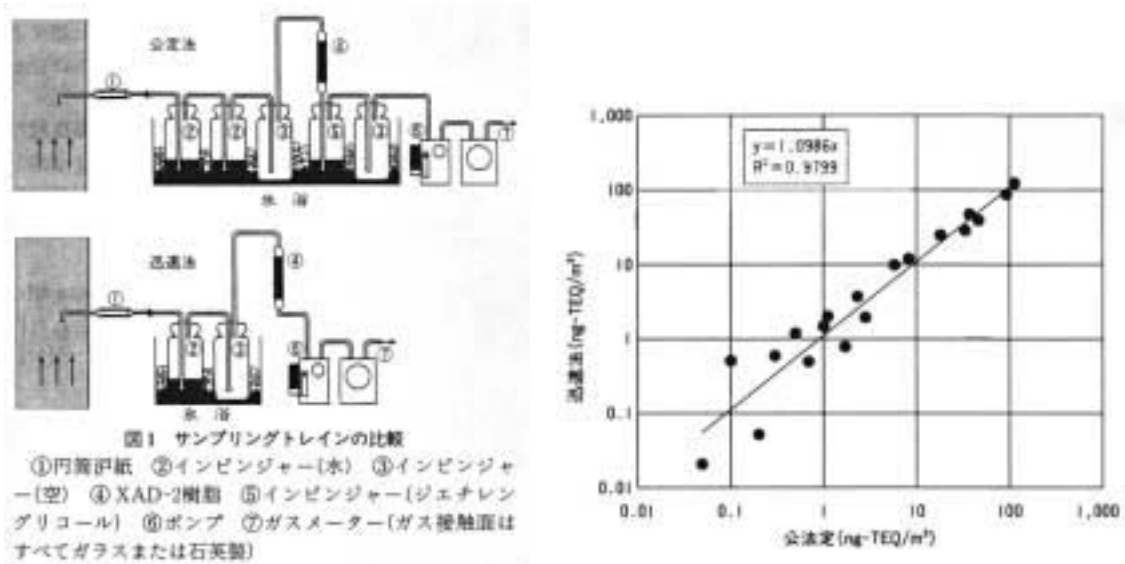


図 1 4 簡易法と公定法の測定比較

## (2) クロロフェノールを用いたダイオキシン類の連続測定

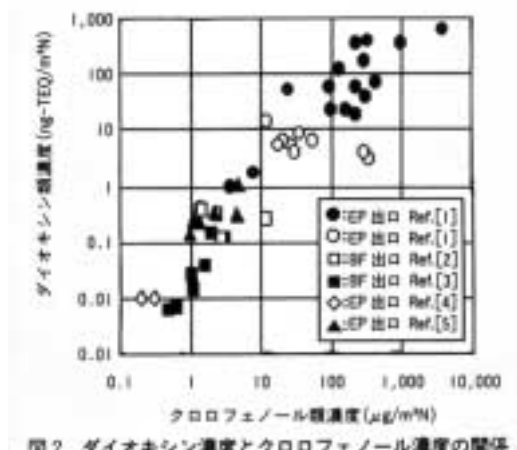
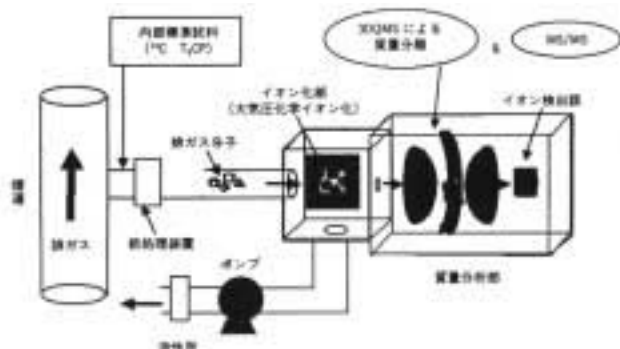
ゴミ焼却設備の煙道から排ガスを吸引して、オンラインで連続的にダイオキシンの前駆体であるクロロフェノールを計測するシステムも開発されている。

以前より、焼却炉の燃焼状態をモニタリングするために  $CO_2$  濃度の分析が行われてきたが、低濃度領域では  $CO_2$  濃度とダイオキシン類との相関は低く、これに代わる新しい指標が求められていた。クロロフェノールはダイオキシンの前駆体物質で、ダイオキシン濃度との相関は高い。また、排ガス中にはダイオキシン類の 1000 倍の比率で存在し、測定は比較的容易である。この様なクロロフェノールの特徴に注目して、オンラインリアルタイムに測定するダイオキシン前駆体モニターが開発されている。

図 1 5 (a) に装置の構成を示す。煙道からサンプリングされた排ガスは前処理でダストが取り除かれたあと、吸引ポンプでイオン源へ導入される。イオン源ではコロナ放電を用いた大気圧化学イオン化法により排ガス中のクロロフェノール類が選択的にイオン化される。イオン化されたクロロフェノールを含む排ガス成分は、真空に保持された質量分析部に導入される。質量分析部には 3 次元 4 重極質量分析計が用いられ、イオンの質量数分離が行われた後、クロロフェノールイオンがマススペクトルとして検出される。

この実験が行われた焼却設備は 150t/日のストーカ炉で、排ガス採取は電気集塵機出口である。1 ヶ月以上の連続測定が実施され、 $0.5 \mu g/m^3$  の微量測定並びに 1 分以内での測定が実現された。今後、ダイオキシン類とクロロフェノールとの相関を詳細にトレースしていく必要があるが、リアルタイム・オンラインの排ガス分析が行われるようになった意義は大きい。

図 1 5 (b) にクロロフェノールを利用したダイオキシン類の測定について、その装置の構成と公定法との相関を示す。



(a)装置の構成 (b)簡易法と公定法の測定比較  
 図15 クロロフェノールによるダイオキシンの測定

[参考]資源環境対策 Vol.37 No.9(2001) P56 クロロフェノールを用いたダイオキシン類の連続監視簡易測定  
 [参考]資源環境対策 Vol.37 No.9 (2001) P50 ダイオキシン類測定分析の迅速化・簡素化

6.5 従来とは異なる原理による分析法

ダイオキシン類の分析は高分解能ガスクロマトグラフ/質量分析(GC-MS法)が基本である。サンプリング、抽出、クリーンアップなどの前処理もこのGC-MS法を前提に構成されている。いくつかの簡易法も提案されているが、その内容はGC-MS法の原理から派生したものである。しかし、最近、GC-MS法とは異なる原理に基づく分析方法が注目を浴びている。バイオアッセイと呼ばれる生体反応を利用する方法や超音速分子ジェット分光法を利用する方法である。

(1) バイオアッセイなど生体反応を利用する測定

バイオアッセイは生体反応を利用した分析法で、JIS公定法を補完する環境分野における簡易法である。サンプル採取、前処理は従来法とほぼ同じであるが、分析が簡単に実施できるという利点がある。この生体反応を利用する分析方法には

- ・イノムアッセイ吸光光度法(酵素免疫判定法)
- ・P450HRGS法(Ahレポーター-ジーンアッセイ)

などのいくつかの方法が提案されており、JIS公定法との比較の上で、精度などの検討が行われている。表9に生体反応を利用した測定方法の概要を示す。

表9 生体反応を利用した測定方法の概要

試験法	イム/アッセイ 吸光光度法	イム/アッセイ時間分解 蛍光光度法	Ah-イム/アッセイ	F450iRGSG法
供給元	SDI社(米国製)	第一ファインケミカル/ハイアグアイム社	(株)ケボタ	
原理	(酵素免疫吸光光度法)ダイオキシンの特異的な抗体に酵素を標識した吸光光度法(競合法)	(時間分解蛍光免疫測定法) α- <sup>125</sup> Iを標識した抗体を利用した蛍光法	(Ah-レセプターに対する結合性物質を検出する酵素免疫法) Ah-受容体とそれに結合した物質の複合体に対する抗体を認識する抗体に酵素を標識した酵素免疫法	(Ah-レセプターに対する結合性物質を検出する細胞法) ヒト肝細胞HepG2から作られた生きた細胞を利用し、Ahレセプターと結合した物質の量に応じて作成されるルシファゼーを発光させて測定する細胞法
標準品	2,3,7-TricDD	2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8-TCDD またはα-ナフトアミン	2,3,7,8-TCDD
形態	抗体をコートしたチューブ	96穴マイクロテストプレート	96穴マイクロテストプレート	6ウェルプレート+96穴マイクロテストプレート
測定 必要時間	6時間	40分間	6時間	培養3日 測定6時間、16時間
検出下限	6. 25ppb (62. 5ppb/tube)	1ng/ml (10pg/well)	1pg	
測定波長	450nm	615nm(測定波長) 340nm(励起波長) half-bandwidth約 50nm	405nm	

1) イノムアッセイ吸光光度法(酵素免疫判定法)

ダイオキシンの2,3,7,8-TeCDDに特異的に結合する抗体に酵素を標識した吸光光度法である。複雑な前処理を必要とせず、分析時間も数時間と短く、コスト面でも高額な分析装置を必要としない。安価で迅速に測定できるという点では優れた測定法であるが、抗体酵素に過剰に反応する多環式芳香族などを十分に分離・除去しておく必要があるとか、また、JIS 公定法で分析された2,3,7,8-TeCDDとは高い相関を示すがTEQ値との相関は低いなど、今後検討しなければならない課題も残されている。

分析の操作は、図16に示すように、下記の手順で行われる。

化学物質と特異的に結合する抗体でコーティングされた試験管に分析試料を入れて、一定時間、成熟させる。

しばらくした後、中身を洗い流す

酵素の基質を加えると青色に発色

酵素反応停止液をいれて、黄色に発色させ、450nmの波長で吸光度を測定する。

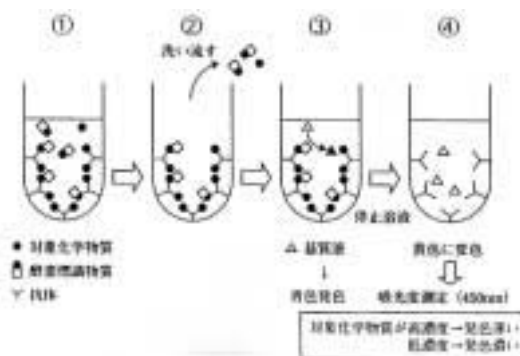


図16 イノムアッセイ吸光光度法の手順(出典:最新の環境分析/出光技報 Vol145, No 1 (2002))

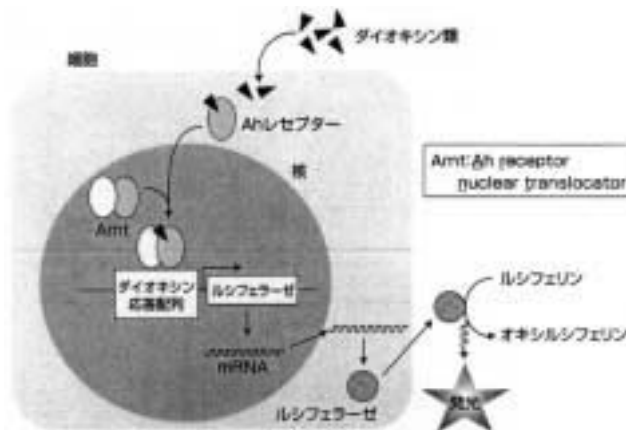
## 2) P450HRGS法 (Ah レポーター - ジーンアッセイ)

Ah レセプターは、多環式芳香族炭化水素化合物を動物に投与したとき、薬物の分解・解毒に関係する酸化酵素 (CYP1A1,A2) が誘導される現象にかかわる物質で、1992年に Ah レセプター遺伝子が解明され機能解明研究が進んだ。Ah レポーター - ジーンアッセイ法は Ah レセプターとダイオキシンとの結合反応を利用した測定方法である。ダイオキシン類測定の機構を図 17 に示す。

ダイオキシン類が細胞内に入り、細胞質で Ah レセプターに結合すると、レセプターは核内へと移行して、遺伝子上のダイオキシン応答配列 (DRE) と呼ばれる特定の部位に結合し、その下流のルシフェラーゼ遺伝子の転写が活性化される。ルシフェラーゼの触媒反応によって生じる発光を測定することで、ダイオキシン類の測定が可能になる。

Ah レポーター - ジーンアッセイ法での試料準備は、抽出・前処理法など、おおむね GC-MS 分析と類似しているが、内部標準 (スパイス) を加えない点、及びクリーンアップは多層カラムの 1 段階ですむ点など GC-MS 分析よりは簡単である。

また、測定結果については、比較的ダイオキシン濃度の高い試料では Ah レポーター - ジーンアッセイ法の法が若干高い値を示すが、GC-MS 分析法との相関は高いといわれている。



出典：ダイオキシン類の簡易測定技術とその開発状況/資源環境対策 Vol.37 No.9 (2001)

図 17 レポーター遺伝子アッセイのメカニズム

## (2) 超音速分子ジェット分光分析

超音速分子ジェット分光法は試料分子を気体状態で絶対零度付近に冷却して測定する方法である。絶対零度付近に冷却することにより、鋭い構造の励起スペクトル、あるいは多光子化スペクトルが得られる。更に、蛍光スペクトルあるいは光イオン化質量スペクトルを測定して、試料分子を同定することもできる。

超音速分子ジェット分光法はスペクトル選択性が極めて高い。また、この手法は原理的には単一分子を検出できる分析感度を有している。この分析手法は「選択性と感度」という点で、ダイオキシンなどの微量分析の切り札として、今、注目を集めている分析方法である。超音速分子ジェット分光法の原理を簡単に説明する。また、図 18 に超音速分子ジェット分光法の原理を示す。

- ・ノズルから試料を真空中に噴出

音速の数十倍の hydrodynamic flow をつくり、試料を気体状態で絶対零度付近まで冷却する。

- ・エネルギー順位と遷移

紫外線やレーザー光を照射し、分子を基底状態から励起状態に遷移させる。分子を絶対零

度付近に冷却すると、真の基底状態からの遷移が起こり、固有の振動数に基づく鋭いスペクトルが観察される。

- ・レーザー光を照射し分子をイオン化  
分子をイオン化し、飛行時間型質量分析計で質量スペクトルを測定することが可能である。極めて選択性の高い分析が行える。

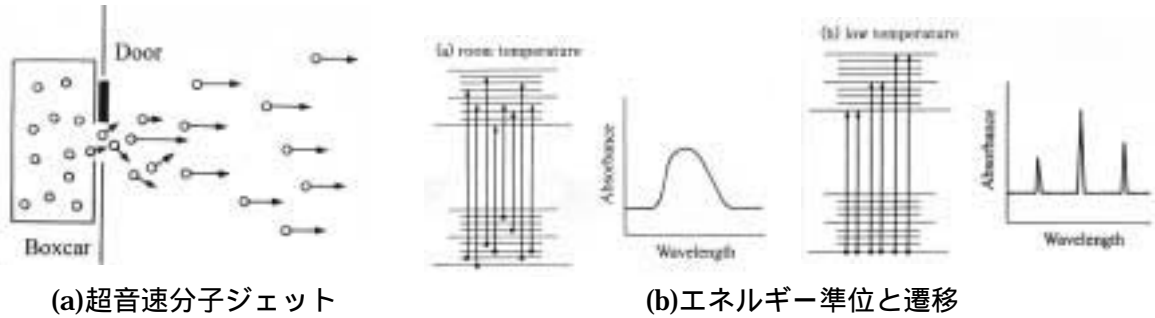


図 1 8 超音速分子ジェット分光法の原理

超音速分子ジェット分光法は、現在、下記の分析に適用されている。

- ・芳香族化合物：ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等誘導体の分析
- ・生化学：アミノ酸、ポリペプチド、核酸塩基の分析
- ・プラスチック熱分解生成物：ポリ塩化ビニルの熱分解生成物の分析

ポリ塩化ビニルに塩素をさらに付加した塩素化ポリ塩化ビニルを熱分解すると、ダイオキシンの前駆体であるジクロロベンゼンが出現する。

図 1 9 にジクロロベンゼン生成時のメカニズムがわかる分析結果の例を示す。

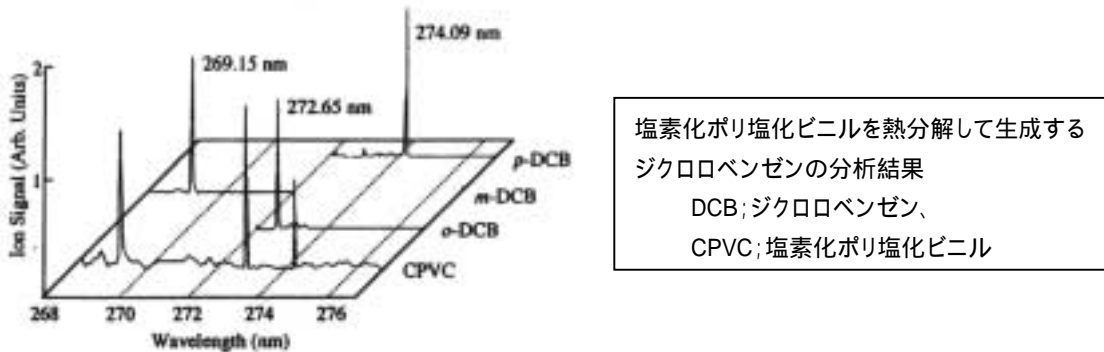


図 1 9 ダイオキシン前駆体ジクロロベンゼン生成メカニズムに関わる分析結果

超音速分子ジェット分光法は、原理的には、煩雑な前処理を必要とせず高い選択性と感度を具備する分析方法である。このような特徴に注目して、ドイツのDLRグループが超音速分子ジェット分光法を利用した焼却炉排ガスの分析にチャレンジしたことがあったが、ダイオキシン類を直接リアルタイム計測するには至っていない。これは焼却炉から排出されるダイオキシン濃度が  $0.1 \text{ ngTEQ/m}^3$  と極めて希薄で、排ガス中に共存する物質が多種雑多であるためである。イオン化方法の改善、感度の向上などダイオキシンのリアルタイム計測実現のための研究開発が続けられている。



[参考]廃棄物に関わるダイオキシン類等分析に関する研究セミナー - H14年1月18日 廃棄物研究財団  
イムノアッセイ等の適用に関する検討 P168

(株)クボタ 小林康

[参考]資源環境対策 Vol.37 No.9 (2001) Ah レセプターを利用したダイオキシン類の簡易測定

[参考]分析化学総説 Vol.50 (2001) P3 超音速分子ジェット分光分析

[参考]J.Vac.Soc.Jap Vol.44, No1(2001) P16 超音速分子ジェット/レーザ多光子イオン化質量分析法によるプラスチック熱分解生成物及びダイオキシン化合物の分析

[参考]地球環境 2001.12 .P82 多数検体を同時処理できるダイオキシン毒性検査技術

[参考]出光技報 45巻 1号(2002) P56 最新の環境分析