

特集 水環境を健全に保ち循環型社会の形成に貢献する分析・計測技術 2024 堀場雅夫賞







近年,地球環境の変化に伴い,各 産業における持続可能な発展へ の関心は高まっており,水の効 率的利用や再利用が重要視され ています。その測定要求事項は, 上水から有機物が浮遊する湖 沼,半導体向け超純水から工場 廃水まで千差万別です。本号で は,対象分野を「水環境を健全に 保ち循環型社会の形成に貢献す る分析・計測技術」とした堀場 雅夫賞の受賞内容とこの分野に おけるHORIBAの取り組みにつ いてご紹介いたします。



#### ■表紙写真

撮影: 写真家 松井秀雄氏 (二科会写真部 会員) 桜の花が散る頃に,山あいの清 流を訪れました。水の中で煌め く光と水面に浮かんだ花びらが ダンスを踊っている様な風情に, しばしの安息を感じました。

#### ■誌名について

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

### 特集 水環境を健全に保ち循環型社会の形成に貢献する 分析・計測技術 / 2024 堀場雅夫賞

#### 巻頭言

4 未来のために水と対話しよう 西方健太郎

#### 2024 堀場雅夫賞

6 受賞内容/審査講評 桑畑進

#### 2024 堀場雅夫賞 受賞者論文

- 8 超解像赤外顕微鏡および超高速赤外分光法の開発 井手口 拓郎
- **13** ラボから湖へ:励起発光マトリックスの理論から実践への航海 Chen QIAN
- 20 病原ウイルスの水道原水における存在実態及び浄水処理性の詳細把握 白崎伸隆
- 26 分光分析によるマイクロプラスチック連続モニタリングシステムの開発 高橋 朋子
- **31** 水環境や他の領域において主要分析対象を検出するためのホウ素ドープダイヤモンド電極の開発 Tania Louise READ

#### 総説

38 水循環型社会の形成に貢献する分析・計測技術 河野 忠司, 宮村 和宏

#### 特別寄稿

**44** わが国における小規模な水道システムの実態と技術ニーズ 伊藤 禎彦

#### 特集論文

- 51 吸光・透過補正3次元励起・蛍光マトリクス法(A-TEEM)分光法による 飲料水中への流出油,早期検出の標準化について Adam M. GILMORE
- 57 現場滞在時間を削減する自動水道水質測定装置 入江和大,小林一星
- **62** コンパクト水質計 LAQUAtwin シリーズの展開 注 皓平, 小松 佑一朗
- 67 排水処理プロセスにおける連続 pH 測定技術の革新 ~メンテナンス負荷低減:工業用セルフクリーニング pH 電極~ 西尾 友志, 高味 拓永

#### コラム

73 はかる技術を通じてプラスチックごみ問題への関心と子供たちに理科の楽しさを 三木 淳平

#### トピックス

- 79 令和6年度近畿地方発明表彰
- 82 文部科学大臣賞 受賞者紹介 西尾 友志, 江原 克信
- 84 HORIBA World-Wide Network



In recent years, with changes in the global environment, there has been growing interest in sustainable development in various industries, and the efficient use and reuse of water is being emphasized. The measurement requirements vary widely, from drinking water to lakes and marshes, where organic matter floats, and ultrapure water for semiconductors to factory wastewater. In this issue, we will introduce content relevant to the theme of the 2024 Masao Horiba Award, which was "Analytical and Measurement Technologies for a Clean Water Environment and Sustainable Society, highlighting HORIBA's initiatives in this field.



I visited a mountain stream when the cherry blossoms were falling. The light sparkling in the water and the petals floating on the surface looked like they were dancing, and I felt a sense of peace for a while.

-Photographer MATSUI Hideo-(Member of Nikakai Association of Photographers)

#### Name of this Journal

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

### Analytical and Measurement Technologies for a Clean Water Environment and Sustainable Society 2024 Masao Horiba Awards

4 Water Tells Us, We Talk With Them for Our Global Future NISHIKATA Kentaro

#### 2024 Masao Horiba Awards

6 Award Details

Screening Committee's Comments KUWABATA Susumu

- Feature Articles by 2024 Masao Horiba Awards Winners
- 8 Development of Super-Resolution Infrared Microscopy and Ultrafast Infrared Spectroscopy IDEGUCHI Takuro
- 13 Lab to Lake: Excitation-Emission Matrix's Voyage from Theory to Practice Chen QIAN
- 20 Investigating of the Occurrence of Pathogenic Viruses in Drinking Water Sources and Their Reduction Efficiencies in Drinking Water Treatment Processes SHIRASAKI Nobutaka
- 26 Development of in Situ Continuous In-Flow Microplastic Monitoring Techniques Using Spectroscopic Techniques TAKAHASHI Tomoko
- 31 Development of Boron-Doped Diamond Electrodes for Key Analytes in the Aqueous Environment and Beyond Tania Louise READ

#### Review

- 38 Analysis and Measurement Technologies that Contribute to the Formation of a Water Recycling Society
  - KAWANO Tadashi, MIYAMURA Kazuhiro

#### Guest Forum

44 Current Conditions of Small Water Supply System in Japan and Technical Needs ITOH Sadahiko

#### Feature Article

- 51 Standardizing Early Oil Spill Detection for Drinking Water with Absorbance-Transmittance Excitation Emission Matrix (A-TEEM) Spectroscopy Adam M. GILMORE
- 57 Modular Water Supply Quality Monitor that Reduces Time Spent on Site IRIE Kazuhiro, KOBAYASHI Issei
- 62 Development of the LAQUAtwin Series of Compact Water Quality Meters TSUJI Kohei, KOMATSU Yuichiro
- 67 Innovations in Continuous pH Measurement Technology for Wastewater Treatment Processes NISHIO Yuji, KOMI Takuhisa

#### Column

73 Joy and Fun for Future Scientists, Though Micro Plastic Detection Examination MIKI Jumpei

#### Topics

- 79 Kinki Region Invention Awards 2024
- 82 Introduction of the Minister of Education, Culture, Sports, Science and Technology Award winners NISHIO Yuji, EHARA Katsunobu
- 84 HORIBA World-Wide Network

# F oreword

# 未来のために水と対話しよう



### 西方健太郎 NISHIKATA Kentaro

株式会社堀場製作所 コーポレートオフィサー(執行役員) 株式会社堀場アドバンスドテクノ 代表取締役社長 博士(工学) Corporate Officer, HORIBA, Ltd. President, HORIBA Advanced Techno Co., Ltd. Ph. D.

西方健太郎

2024年版の国連世界水開発報告書<sup>[1]</sup>によれば,世界人口の約半分が年に1度は深刻な 水不足の影響を受けており,この状況は気候変動や人口増加,都市化によってさらに 深刻化すると予測されています。水資源の枯渇や水質汚染は,飲料水供給や農業, 産業活動,さらには生態系全体に深刻な影響を与えています。これらの課題に対処 するためには,水環境を科学的に理解し,持続可能な循環型社会を構築するための 具体的な行動が求められます。

半導体産業はその象徴的な一例です。半導体製造工程では、多量の超純水が必要で あり、1つの半導体工場で使用される水量は都市全体の消費量に匹敵することもあ ります。これらの工場では、浄化と再利用を徹底し、水資源を有効活用する取り組 みが進められています。一方、近年急成長しているデータセンターもまた、水の利用 が増加している分野です。高性能なサーバーを冷却するために、従来の空冷に加え、 効率的な水冷システムが導入される例が増えてきました。これによりエネルギー 効率は向上しますが、同時に地域ごとの水利用量への影響も考慮する必要があり ます。

こうした状況を踏まえ、循環型社会の実現に向けた取り組みでは、水の効率的利用や 再利用、汚染防止が重要視されています。例えば、欧州連合(EU)の「循環経済アク ションプラン」<sup>(2)</sup>や、北米、アジアで進む地下水保全・水質管理技術の導入では、正確 なデータに基づく水管理が鍵を握っています。これらの取り組みを支える分析・計測 技術は、水環境の状態を理解し、適切な管理と意思決定を可能にしています。

電気化学的センシング技術は,水質モニタリングにおいて重要な役割を果たしていま す。新しい電極材料の研究が進み,微量成分や汚染物質をより高精度に検出すること が可能になりました。この進化は,河川や湖沼の水質監視,浄水処理プロセスの効率 化,さらには廃水再利用の最適化に寄与しています。一方,分光分析技術は,水中の 化学成分や汚染物質の濃度を精密に解析し,リアルタイムで水質の変化を監視するた めの強力なツールです。これらの技術が電気化学的センシング技術やデータ解析技術

と組み合わさることで,水環境の変化を予測し,持続可能な管理手法を提案すること も可能にします。

HORIBAグループのミッションである「ほんまもん<sup>[3]</sup>と多様性を礎にソリューションで未来をつくる」は、本物を超え感動を生む技術力と、多様性を活かした チームの力によって社会に貢献するという使命を表しています。このミッション を実現するために、HORIBAグループの水・液体計測のヘッドクォーターである 堀場アドバンスドテクノでは、「未来のために水と対話しよう」をバリューとして掲 げています。これは、水環境に寄り添い、分析・計測を通じてその声に耳を傾ける ことで、持続可能な未来を築く決意を表明するものです。分析・計測技術によりソ リューションを生み出し、循環型社会や地球環境に貢献しながら未来を形づくって いくことが私たちの使命です。

本号が, 読者の皆さまとともに水環境の未来を考え, 具体的な行動につながるきっかけとなることを願っています。分析・計測の力を活用し,「おもしろおかしくを あらゆる生命へ」。

\*編集局注:本内容は特段の記載がない限り,本誌発行年時点での自社調査に基づいて記載しています。

#### 参考文献

- [1] UN World Water Development Report 2024 https://www.unwater.org/publications/un-world-water-development-report-2024
- [2] EU Circular economy action plan https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:9903b325-6388-11ea-b735-01aa75ed71a1.0017.02/ DOC\_1&format=PDF
- [3] HORIBA webサイト."ほんまもん"って、どういうこと?|HORIBA Our Future [オンライン]. 2024年 https://www.horiba.com/our-future/ja/honmamon/

## 2024 堀場雅夫賞 受賞内容

#### 堀場雅夫賞について

堀場雅夫賞は,国内外の大学または公的な試験研究機関において,分析・計測および その応用に関する科学技術分野で顕著な業績を挙げつつある研究者・技術者を奨励表彰 するものです。

#### 対象分野

水環境を健全に保ち循環型社会の形成に貢献する分析・計測技術

#### 審査講評

2024 堀場雅夫賞 審査委員長 大阪大学 名誉教授 **桑畑 進** 



堀場雅夫賞を受賞された皆様, 誠におめでとうございます。皆様は, 優秀な応募者の中から厳選な審査によって 選ばれた方々です。自信を持って, この度の受賞を誇らしく思っていただければと思います。本年の堀場雅夫賞 審査過程につきましてご報告いたします。応募総数は25件, そのうち日本国内からの応募は14件, 海外からの応 募は11件でした。海外からの応募が半数近くとなり, まさに本賞は国際的な賞であると言えます。

審査は二段階で行い,私を含めた国内外の7名の審査員によって厳正なる審査を実施しました。第一段階として は、本年度の募集テーマである「水環境を健全に保ち循環型社会の形成に貢献する分析・計測技術」に適した研究 であるかを評価し、さらに分析・計測技術としての学術的な新規性、独創性、将来的な有望性も評価基準として審 査しました。加えて、各応募研究への貢献度をもとに、応募者の将来的有望性も考慮しました。第二段階では対 面で審査委員会を開催し、各審査員からご意見をいただきながら丁寧に議論を重ねました。そして、持続可能な 水環境を作っていく上で将来的な展開が大いに期待できる研究として、堀場雅夫賞の受賞者3名と、特別賞2名を 選出いたしました。いずれの研究も、励起発光マトリックス分光法、三次元超高速赤外分光法、ホログラフィッ ク画像など、私が学生時代に習った分析法では出てこなかった最先端の微量物質検出法を巧みに駆使し、真空紫外 線やダイヤモンド電極などの最先端手法で処理するといった内容となっています。我々や全ての生物にとって不 可欠な水の安全を担保するための、素晴らしい研究であります。以上、簡単ではございますが、私からの審査講評と させていただきます。改めまして受賞者の皆様、この度は誠におめでとうございました。

#### 2024 堀場雅夫賞 審查委員会 委員 (敬称略, 順不同)

審査委員長:	桑畑 進	大阪大学 名誉教授
審査委員:	今井 章雄	埼玉県環境部環境科学国際センター 研究所長
	高井 まどか	東京大学大学院工学系研究科 バイオエンジニアリング専攻 教授
海外審査委員:	Paul K.WESTERHOFF	アリゾナ大学 教授
	Qinghui HUANG	同済大学 准教授
社内審査委員:	市成 祐一	株式会社堀場アドバンスドテクノ
		開発本部 先端技術開発部 副部長
	西尾 友志	株式会社堀場アドバンスドテクノ
		開発本部 先端技術開発部 シニアマイスター

#### 堀場雅夫賞受賞



国立大学法人東京大学大学院 理学系研究科附属 フォトンサイエンス研究機構 准教授

超解像赤外顕微鏡および超高速赤外分光法の開発

井手口 拓郎 氏

中国科学技術大学 環境科学工学部

【受賞研究題目】

准教授

Chen QIAN 氏

【受賞研究題目】 ラボから湖へ:励起発光マトリックスの理論から実践への航海



国立大学法人北海道大学大学院 工学研究院 環境工学部門 准教授 白崎 伸隆 氏 【受賞研究題目】 ウイルス定量法・濃縮法の新規開発に基づいた病原ウイルスの 水道原水における存在実態及び浄水処理性の詳細把握

#### 特別賞受賞

国立研究開発法人 海洋研究開発機構 地球環境部門 海洋生物環境影響研究センター 研究員

髙橋 朋子 氏



ウォーリック大学 化学科 助教授

【受賞研究題目】

Tania Louise READ 氏

【受賞研究題目】 水環境や他の領域において主要分析対象を検出するための ホウ素ドープダイヤモンド電極の開発

画像・分光分析技術を応用した、マイクロプラスチック連続モニタリングシステムの開発



授賞式 2024年10月17日(木) ホテルグランヴィア京都 竹取の間において

\*編集脚注:本内容は特段の記載がない限り、受賞時点での自社調査に基づいて記載しています。

# Feature Article Masao Horiba Awards

堀場雅夫賞 受賞者論文

## Development of Super-Resolution Infrared Microscopy and Ultrafast Infrared Spectroscopy

超解像赤外顕微鏡および超高速赤外分光法の開発

### IDEGUCHI Takuro <sup>井手口 拓郎</sup>

Infrared spectroscopy is a standard analytical method for identifying microplastics. However, conventional techniques, such as Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and FTIR microscopy, have inherent limitations. Traditional FTIR measurements are constrained to a throughput of up to approximately 100 spectra per second, rendering them unsuitable for high-throughput analysis. Furthermore, FTIR microscopy has a spatial resolution limited to several micrometers, making it challenging to analyze fine plastic particles. To address these limitations, we developed ultrafast infrared spectroscopy techniques and superresolution infrared microscopes, paving the way for large-scale microplastic analysis and the detection of nanoplastics.

赤外分光法はマイクロプラスチックの同定に利用される標準手法であるが, フーリエ変換赤外分光法(FTIR)や顕微FTIRといった従来の技術には, それぞれ 性能上の限界が存在する。従来のFTIRでは, 計測スループットが毎秒100スペ クトル程度に留まるため, 高スループット計測には適していない。また, 従来の 顕微FTIRでは空間分解能が数マイクロメートルに限られ, 微細なプラスチック の計測が困難である。我々は, 超高速赤外分光法および超解像赤外顕微鏡を開 発し, これらの技術的制約を克服することに成功した。これらの新技術は, マイ クロプラスチックの大規模計測やナノプラスチックの検出を可能にする新たな 道を切り拓くものである。

#### Introduction

Microplastics have infiltrated ecosystems through the food chain, raising serious concerns about their impact on human health. In response, governments and research institutions worldwide are advancing studies to develop reliable methods for assessing microplastics. Broadband vibrational spectroscopy in the mid-infrared region  $(2.5-25 \ \mu m)$  is considered one of the most promising identification techniques, offering unique molecular fingerprints for various polymers and enabling noncontact, non-destructive measurement and analysis of microplastics. Currently, commercial Fourier-transform infrared spectrometers (FTIR) and FTIR microscopes are commonly used to analyze particles. Although these conventional methods are widely recognized as effective for measuring microplastics, they are insufficient to address the challenges posed on a global scale. This research seeks to propose advancements from two critical perspectives.

Firstly, we examine the impact on human health. Nanoplastics smaller than 1  $\mu$ m pose a significant concern as they are difficult for the body to eliminate, leading to accumulation in organs such as the heart and brain via the bloodstream. This buildup can trigger inflammation, increasing the risk of conditions such as heart attacks and strokes. Traditional FTIR microscopes, with a spatial resolution limited to several micrometers, are incapable of detecting nanoplastics. As this limitation is dictated by the diffraction limit of mid-infrared light, there is an urgent need for new technologies that operate on alternative principles.

Secondly, we address the challenge of acquiring largescale data for statistical analysis. Microplastics are not only found in rivers and seas but also in drinking water and food, infiltrating agriculture, industry, and residential areas. Addressing this global issue requires extensive sampling from diverse locations and the accumulation of robust datasets. Flow particle measurement, capable of analyzing thousands of particles per second, is a promising method for generating such data. In cell biology and medical research, flow cytometry leverages high-speed fluorescence measurements to analyze cells. However, this technique is unsuitable for microplastics, which require molecular vibrational spectroscopy without the need for fluorescent staining. Conventional FTIR measurements, with a maximum throughput of approximately 100 spectra per second, remain inadequate for flow-based analyses. To date, high-throughput flow measurement using infrared spectroscopy has not been demonstrated, underscoring the urgent need for substantial advancements in measurement rates.

#### Super-resolution infrared microscopy

FTIR microscopes have been utilized as standard infrared microscopes for many years. Recently, infrared microscopes employing quantum cascade lasers—a type of semiconductor laser operating in the infrared range—have been developed, significantly improving the signal-to-noise ratio (SNR). However, the spatial resolution of these methods is constrained by the diffraction limit determined by the wavelength of infrared light, achieving only several micrometers of spatial resolution.

To enhance the spatial resolution of infrared microscopy, various techniques have been proposed. These include methods leveraging near-field effects using nanoscale probes and far-field imaging techniques that combine fluorescence imaging or utilize vibrational sum-frequency generation. While these methods successfully achieve super-resolution capabilities surpassing the diffraction limit of infrared light, they face certain limitations. The former requires physical contact between the probe and the sample, while the latter depends on fluorescence or second-order nonlinear optical effects, inherently restricting the range of measurable samples. Recently, advancements in mid-infrared photothermal microscopy have addressed these challenges.

The principle of mid-infrared photothermal microscopy is as follows: when monochromatic infrared light irradiates a sample, molecules with resonant vibrations absorb the infrared photons and start vibrating. The vibrational energy is rapidly dissipated, transferring to surrounding molecules and generating heat—a phenomenon known as the photothermal effect. This localized temperature increase causes a change in the refractive index of the material. By detecting and quantifying this refractive index change using visible light microscopy, the system achieves image contrast corresponding to infrared absorption, with spatial resolution defined by the wavelength of visible light. **Figure 1** illustrates the principle of mid-infrared photothermal (MIP) microscopy.



Figure 1 Principle of mid-infrared photothermal microscopy.

We have demonstrated wide-field mid-infrared photothermal (MIP) microscopy techniques. Initially, we utilized a commercially available phase-contrast microscope and successfully validated the proof-of-concept<sup>[1]</sup>. However, phasecontrast microscopy introduces image artifacts, such as halo and shade-off effects, which also affect MIP images. To address this, we replaced the phase-contrast microscope with a quantitative phase microscope, enabling the accurate measurement of phase shifts caused by refractive index changes without image artifacts<sup>[2]</sup>. Furthermore, we demonstrated three-dimensional imaging by applying the principle of optical diffraction tomography<sup>[3]</sup>. By incorporating a single-objective imaging configuration and aperture synthesis technology, we further enhanced spatial resolution, achieving 120 nm (Nyquist resolution) or 175 nm (full width at half maximum of the point spread function)<sup>[4]</sup>.

We have also prioritized improving the SNR in MIP microscopy. Initially, quantum cascade lasers were employed, and their low pulse energies limited the SNR. To overcome this, we developed a nanosecond optical parametric oscillator capable of delivering pulse energies two orders of magnitude higher. By pairing this with a high-full-well-capacity image sensor, we achieved more than two-orders-of-magnitude improvement in SNR, enabling the world's first video-rate measurements<sup>[5]</sup>. Furthermore, we expanded the dynamic range of MIP quantitative phase imaging through the application of wavefront control technologies<sup>[6]</sup>.



Figure 2 Comparison of cellular MIP images captured with a conventional FTIR microscope and MIP microscopes. (Left) Cellular images acquired using a conventional FTIR microscope with a spatial resolution of 3 μm<sup>[7]</sup>. (Right) MIP images of a mammalian cell with a resolution of 440 nm and bacteria with a resolution of 120 nm.

Figure 2 compares infrared microscopic images of cells obtained using a conventional FTIR microscope and our MIP microscope. The intracellular structures of cells are not visualized with FTIR microscopy but are clearly visible with MIP microscopy. The high spatial resolution allows the observation of finer structures inside bacteria. This novel technology enables the non-destructive imaging of detailed chemical information with unprecedentedly high spatial resolution, paving the way for new studies, such as investigating the interactions between nanoplastics and cells.

#### Ultrafast infrared spectroscopy

Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) has been the standard method for infrared spectroscopy for over half a century. This technique enables the acquisition of broadband vibrational spectra but requires a relatively long measurement time—typically one second per spectrum—making it best suited for static measurements. For capturing dynamic changes in vibrational spectra, rapidscan FTIR is often used. This approach enables highspeed measurements at approximately 100 spectra per second with commercially available instruments.

In recent years, we developed a faster FTIR technique, known as phase-controlled FTIR, capable of achieving measurement speeds of 10<sup>4</sup> to 10<sup>5</sup> spectra per second<sup>[8]</sup>. This breakthrough was enabled by the integration of a high-speed delay scanner utilizing an angle-scanning mirror and a spectral phase manipulation technique. Additionally, dual-comb spectroscopy—employing two optical frequency combs with slightly detuned repetition rates—provides a mechanical-scanner-free, high-speed FTIR technology<sup>[9]</sup>. This approach achieves the maximum measurement rate of approximately 10<sup>6</sup> spectra per second, allowing for time resolutions of 1 microsecond. Applications of these advanced techniques include studies of protein structural changes and combustion dynamics. The measurement speed of dual-comb spectroscopy is fundamentally limited by the signal-to-noise ratio (SNR), posing challenges for further acceleration. Frequencyswept spectroscopy (FSS), however, offers higher SNR than Fourier-transform spectroscopy (FTS), including dual-comb spectroscopy, under equivalent conditions of measurement time, sampling rate, and detected light power. The SNR of FSS increases proportionally to the square root of the number of spectral components. Figures 3(a) and 3(b) show the SNR versus the number of spectral elements and measurement time under typical conditions. For example, with 1,000 spectral elements, the SNR for FTS is approximately 1 for a measurement time of 1 µs. In contrast, for FSS, the same SNR is achieved with a measurement time of about 1 ns, corresponding to a measurement rate of approximately 1 GHz. This highlights the potential of FSS for even faster measurements.



Figure 3 SNR comparison between FSS and FTS as a function of (a) the number of spectral elements and (b) the measurement time under typical conditions.

Time-stretch spectroscopy is a high-speed FSS technique that continuously measures the spectrum of each pulse from a high-repetition-rate ultrashort pulsed laser. The pulses are temporally stretched to generate chirped pulses with significant wavelength dispersion. When secondorder dispersion dominates, the temporal intensity waveform directly corresponds to the spectral shape of the pulse. By recording this waveform with a high-speed photodetector and an oscilloscope, the spectrum of each pulse can be measured. However, this method had been limited to the near-infrared region, particularly within telecommunications wavelengths. Implementing time-stretch spectroscopy requires substantial dispersion, typically achieved using optical fibers typically 10 km in length. While ultra-low-loss optical fibers are readily available for telecommunications wavelengths, those suitable for the mid-infrared region suffer from high losses and are impractical. Furthermore, high-speed photodetectors with ~10 GHz bandwidth are commercially available for telecommunications wavelengths, but mid-infrared photodetectors are restricted to ~1 GHz bandwidth. These limitations had thus precluded the application of timestretch spectroscopy in the mid-infrared region.

We pioneered time-stretch spectroscopy in the mid-infrared region by utilizing a free-space time stretcher and a high-speed quantum cascade detector<sup>[10]</sup>. Figure 4(a) illustrates the experimental setup. Femtosecond pulses from a mid-infrared pulsed laser (a femtosecond optical parametric oscillator) with an 80 MHz repetition rate were temporally stretched using a free-space angularchirp-enhanced delay (FACED) system. This free-space time-stretcher enabled time-stretch spectroscopy in the mid-infrared region. The stretched pulses passed through the sample were captured by a quantum cascade detector with ~5 GHz bandwidth and then digitized using a 16 GHz oscilloscope. Figure 4(b) presents the time-stretched spectra of phenylacetylene, showing approximately 30 spectral components with a resolution of 15 nm  $(7.7 \text{ cm}^{-1})$ . Continuous spectral measurements at 80 MHz, governed by the laser repetition rate, were successfully demonstrated.

Although this method enabled time-stretch infrared spectroscopy, challenges such as losses from multiple mirror reflections in the free-space time-stretcher limited the number of spectral elements and resolution. Since timestretch spectroscopy achieves superior SNR compared to FTIR, particularly with a larger number of spectral elements, an improved approach was demanded. To overcome these limitations, we employed a nonlinear wavelength conversion (upconversion) technique to map mid-infrared spectra into the near-infrared region<sup>[11]</sup>. This allowed for low-loss time stretching using telecommunications optical fibers. Furthermore, the use of high-speed,



Figure 4 (a) Schematic diagram of time-stretch infrared spectroscopy utilizing a free-space time stretcher. (b) Timestretched spectra of phenylacetylene.



Figure 5 Methane gas spectra measured using upconversion timestretch infrared spectroscopy.

high-sensitivity photodetectors in the telecommunications range significantly enhanced both spectral resolution and SNR. Figure 5 illustrates methane gas spectra measured using upconversion time-stretch infrared spectroscopy, employing a 60-km dispersion-compensating fiber. This setup achieved a measurement rate of 10 MHz, a spectral resolution of 0.017 cm<sup>-1</sup>, and captured 1,000 spectral elements. Fiber-based time stretching improved resolution by more than two orders of magnitude, enabling high-speed infrared spectroscopy for gas molecules.

#### Conclusion

The super-resolution infrared microscope and ultrafast infrared spectroscopy developed in this research have thus far been primarily demonstrated through proof-ofconcept measurements of cells and liquid or gaseous molecular samples. Looking ahead, these technologies are envisioned to be applied to the measurement of nano- and microplastics. In super-resolution microscopy, it will become possible to analyze nanoplastics absorbed by cells, advancing research into the effects of nanoplastics on biological functions-a field that has been challenging to study until now. For ultrafast infrared spectroscopy, its application can be extended to large-scale flow measurements in combination with microfluidic channels. Highspeed infrared spectroscopy for flow particle analysis will enable high-throughput measurements of water samples from various sources, facilitating the identification of regions potentially at risk from microplastic contamination.

#### References

- [1] K. Toda et al., Sci. Rep. 9, 9957 (2019).
- [2] M. Tamamitsu et al., Opt. Lett. 44, 3729-3732 (2019).
- [3] M. Tamamitsu et al., Optica 7, 359–366 (2020).
- [4] M. Tamamitsu et al., Nat. Photonics 18, 738–743 (2024).
- [5] G. Ishigane et al., Light Sci. Appl. 12, 174 (2023).
- [6] K. Toda et al., Light Sci. Appl. 10, 1 (2021).
- [7] N. Jamin et al., *PNAS 95*, 4837-4840 (1998).
- [8] K. Hashimoto et al., Nat. Commun. 9, 4448 (2018).
- [9] T. Ideguchi, Opt. Photonics News 28, 32-39 (2017).
- [10] A. Kawai et al., Commun. Phys. 3, 152 (2020).
- [11] K. Hashimoto et al., *Light Sci. Appl.* 12, 48 (2023).



#### Dr. IDEGUCHI Takuro 井手口 拓郎

Associate Professor, Institute for Photon Science and Technology, Graduate School of Science, The University of Tokyo

# Feature Article Masao Horiba Awards

堀場雅夫賞 受賞者論文

# Lab to Lake: Excitation-Emission Matrix's Voyage from Theory to Practice

ラボから湖へ:励起発光マトリックスの理論から実践への航海

### Chen QIAN

Dissolved organic matters (DOMs) significantly impact water quality and contaminant behavior, making their monitoring essential for water treatment. Excitationemission matrix (EEM) fluorescence spectroscopy is a powerful tool for this purpose but faces challenges such as complex fluorescence property of DOM, turbidity interference, and limitations in field applications. To address these challenges, we developed an advanced algorithm based on the charge transfer model for accurate DOM decomposition and a new method to reduce scattering interference, improving EEM accuracy. Additionally, we introduced a sparse EEM reconstruction algorithm, leading to a miniaturized, portable device for real-time, in-situ monitoring. This innovation enhances the feasibility of EEM spectroscopy in field monitoring, contributing to efficient, precise water quality assessments and supporting sustainable water management practices.

溶存有機物(DOM)は水質と汚染物質の挙動に大きな影響を与えるため、水処理 にはその監視が不可欠である。励起発光マトリックス(EEM)蛍光分光法は、こ の目的のための強力なツールであるが、DOMの複雑な蛍光特性、濁度干渉、現場 での適用における制限などの課題に直面している。これらの課題に対処するため に、正確なDOM分解のための電荷移動モデルに基づく高度なアルゴリズムと、 散乱干渉を低減してEEMの精度を向上させる新しい方法を開発した。さらに、 スパースEEM再構成アルゴリズムを導入し、リアルタイムの現場監視のための 小型でポータブルなデバイスを実現した。この革新により、現場監視における EEM分光法の実現可能性が高まり、効率的で正確な水質評価に貢献し、持続可 能な水管理の実践につなげていく。

#### Introduction

Dissolved organic matter (DOM), a heterogeneous mixture of polysaccharides, proteins, peptides, humic substances, and lipids, is pervasively present in waters and serves as a key environmental indicator<sup>[1],[2]</sup>. Containing various aromatic chromophoric groups such as phenols, quinones, and indoles, DOM significantly alters the water's hue, engaging as both reactants and mediators in hydrochemical processes<sup>[3],[4]</sup>. The diverse functional groups enable the DOM-pollutants interactions, thus influencing their properties, transportation, transformation, and ultimate fate<sup>[5],[6]</sup>. Due to the pivotal roles of DOMs in the migration and transformation of pollutants and the formation of disinfection by-products, an efficient monitoring of their contents and composition is of vital importance for better comprehension of aquatic environments and improving the water treatment process<sup>[7],[8]</sup>.

Ultraviolet-visible (UV-Vis) and fluorescence spectroscopies are particularly adept at characterizing DOM's aromatic groups, which are linked to molecular weight distribution, hydrophilicity and hydrophobicity, reactivity, and concentration quantification<sup>[9],[10]</sup>. These techniques, sensitive to the absorption or emission of electromagnetic radiation, are thereby unveiling DOM's intrinsic properties in diverse chemical environments<sup>[11],[12]</sup>. Compared to UV-Vis spectra, fluorescence spectra can identify more nuanced changes in DOM's structure or composition by detecting peaks located at different excitation or emission wavelengths<sup>[13],[14]</sup>.

With advancements in fluorescence spectrometry, it's now possible to generate excitation-emission matrix (EEM) fluorescence spectra that offer richer information by collecting emission spectra at a series of excitation wavelengths. EEM heralded for its rapidity, precision, selectivity, and depth of insight, has been instrumental in delineating the migration dynamics and transformation mechanisms of DOM<sup>[15],[16]</sup>. However, it is very challenging to adapt such technologies from controlled laboratory settings to the monitoring of complicated natural waters, because the intricate fluorescence behaviors of DOM impede the accurate interpretation of EEM spectra. Moreover, the presence of turbidity in water samples substantially hampers precise spectral analysis. Additionally, the prohibitive costs and rigorous operational prerequisites of conventional EEM spectrometers further confine their usage predominantly to laboratory investigations. These drawbacks have severely restricted a broader application of the EEM spectroscopy in environmental surveillance.

To address these challenges, we have investigated into the intricate fluorescence mechanisms of DOM, and based on which optimized the EEM analytical algorithms for enhanced speed and accuracy and enabling miniaturization of EEM spectrometers. Initially, we developed an algorithm for the precise decomposition of the EEM of DOM, based on the charge transfer model. Subsequently, we established a model to deduce the absorption spectrum from Rayleigh scattering, grounded in the principles of light scattering. Leveraging these spectral analysis enhancements, we engineered a compact EEM pollution traceability device. This innovation provides essential technological and instrumental support for implementing EEM spectroscopy in the real-time surveillance and identification of pollutants within aquatic environments.

#### Non-trilinear independence nature of DOM's EEM

The Parallel Factor Analysis (PARAFAC) is one of the most popular methods for DOM characterization. it decomposes the original dataset composed of a series of EEMs into several linear independent components (Figure 1A)<sup>[17],[18]</sup>.

Due to the rapidity and plentiful information obtained from PARAFAC, it has become the most popular approaches and widely be applied in analyzing EEMs with complex unidentified components, such as DOM from various sources. However, PARAFAC decomposes the EEMs mathematically and cannot provide a physical interpretation for each component. Thus, the number of factors and their explanations are usually further clarified through methods like peak-picking and fluorescence regional integration. This problem occurred because PARAFAC assumed that the complex EEM of DOM are a linear superposition of fluorescence signals from independent fluorescent groups. However, environmental monitoring data have revealed that DOM, especially its major components like humic and fulvic acids, do not conform to this assumption, resulting in spectral distortion and errors in quantitative results. This limitation arises from the fact that PARAFAC is only applicable when the excitation and emission spectra are independent, making it unsuitable for scenarios involving charge transfer processes.

The charge transfer model is a fluorescence mechanism model that describes the transfer of electrons from donor molecules to acceptor molecules. This model emphasizes the importance of the electron transfer process in the fluorescence behavior of dissolved organic matter, especially in complex molecules containing both electron donors and acceptors. Compared to the basic principles of the traditional fluorescence model, the charge transfer model exhibits significant differences. Traditional fluorescence models focus on electron transitions within the molecule, assuming that fluorescence emission is solely related to changes in the molecule's excited state energy levels, typically applicable to simple organic molecules. In contrast, the charge transfer model posits that electrons not only transition within the molecule but can also undergo intermolecular charge transfer, a process that significantly impacts fluorescence intensity and wavelength.



Figure 1 Workflow of (A) Parallel Factor Analysis (PARAFAC), (B) Parallel Factor Framework with Cluster Analysis (PFFCA) and (C) Prior Linear Decomposition (PLD).

Due to these mechanistic differences, the charge transfer model is particularly applicable to molecules with complex structures and electron donor-acceptor functionalities, such as dissolved organic matter like humic acid and fulvic acid<sup>[19]</sup>. Traditional fluorescence models fail to adequately describe the fluorescence emission of such substances, particularly in complex environments, where the fluorescence behavior of dissolved organic matter is significantly influenced by environmental factors and the charge transfer process. Therefore, the peak attribution results from the analysis method based on traditional fluorescence model can sometimes vary, potentially causing confusion or misleading the accurate identification of DOM components.

## Analyze the EEM of DOM with a charge transfer model

The charge transfer model provides a more complex framework for a deeper understanding of the fluorescence characteristics of these dissolved organic compounds in real-world environments. Therefore, it should have important applications in environmental science fields such as water quality monitoring and pollutant tracking. However, traditional fluorescence analysis methods are based on the traditional fluorescence model, lacking consideration of the charge transfer process. This limitation can lead to inaccurate or constrained analysis when dealing with DOM.

Therefore, we simulated the EEM of DOM under conditions of charge transfer, and developed a novel method integrating the parallel factor framework with cluster analysis (PFFCA)<sup>[20]</sup>. The PFFCA method principally assumes that all of the components are independent and that the dataset is decomposed into many factors without considering charge transfer model. Afterwards, the factors whose scores are highly correlated was combined into one component because they may individually represent only a proportion of the component due to the charge transfer (Figure 1B). Therefore, in the first step, EEM dataset was decomposed into a set of trilinear terms and a residual array using the PARAFAC model. The factor number was determined when the residual was not decreased with the increasing of the factor number. This process is based on the idea that if the increase in factor number cannot reduce the residual, the increase is no longer necessary.

For the second step, PFFCA clusters these factors into several practical DOM components by calculating the coefficient of the scores from different components. If the scores of several factors correlate consistently with each other, they are likely derived from the same DOM component due to the charge transfer. Consequently, both trillinear and non-trillinear DOM fractions can be accurately identified. This approach, by decoupling the data decomposition and analysis processes, eliminates the impact of non-linear superposition of fluorescent groups on the analysis. PFFCA achieves stable and interpretable information on DOM components by clustering the variation patterns of different factors with disturbances.

This work represents a breakthrough from the traditional understanding of linear superposition assumed by PARAFAC, reversing the common practice of introducing errors from non-trilinear components in quantitative analysis. Compared to traditional methods, PFFCA can more accurately reflect the composition of DOM in water (with a reduction in the sum of squared residuals of the spectra by at least an order of magnitude), providing a reliable method for analysis of the DOM components. For the quantification applications, the scores from standard solution samples can also be linearly fitted with concentration vectors to determine their contributions. Then, the unknown concentration samples' scores are calculated with the EEMs of each component, followed by concentration calculations via linear regression<sup>[21]</sup>.

Despite that the new method partially overcome the obstacles of PARAFAC, the analysis procedures are relatively time-consuming, due to the reserve of PARAFAC framework and the subsequent cluster analysis or multiple regression fitting. Therefore, we optimized the PFFCA by reevaluating the independence of data, thereby refining the linear iterative approach<sup>[22]</sup>. This prior linear decomposition (PLD) method firstly involves linear regression of sample EEMs with the standard solution, followed by residual analysis via a backpropagation artificial neural network. If there are still additional peaks in the residual, the factor number will be increased by one until a residual EEM with random noise is obtained (Figure 1C). The final concentrations of the target and the EEMs of the additional factors will be simultaneously estimated, allowing PLD to quantify the DOM and diagnose potential fluorescent interfering substances. By incorporating known EEMs as prior knowledge, the optimization process transcended the limitations of the linear superposition model. Furthermore, integrating machine learning enabled rapid alerts for abnormal fluorescence peaks without human intervention, significantly reducing analysis time from PFFCA's 30 minutes to less than 40 seconds. Our method revolutionizes the traditional regression-based "needle in a haystack" workflow for estimating unknown pollutants, providing a new approach for faster, more interference-resistant EEM analysis. Leveraging these innovative algorithms, we developed an EEM-based method for detection of non-fluorescent saccharides<sup>[21]</sup>, enabling simultaneous quantification of aldoses and ketoses, and optimized the selection of protein standards, thereby expanding the scope of EEM's application in environmental monitoring.

## Eliminates scattering interference in turbid water samples

Spectral analysis methods typically require samples to be clear, true solutions. However, the presence of particles in actual water environments is inevitable and can cause turbidity, posing challenges to practical environmental monitoring application. Conventional spectral testing often necessitates preprocessing steps like centrifugation or membrane filtration to remove particulate interference. However, these processes not only significantly restrict the development of in-situ water environment spectral monitoring techniques but also risk omitting crucial environmental information since these particles themselves could be pollutants. Therefore, a thorough understanding of the light scattering behavior of particles in the environment is crucial for accurately interpreting the environmental spectral data.

EEM spectroscopy naturally includes Rayleigh scattering signals, where the excitation wavelength equals the emission wavelength. However, traditional analysis methods often cannot resolve complex scattering signals and thus typically set these scattering signals to zero to avoid interference with EEM analysis. Based on the deep understanding of light scattering and EEM, we develop our estimation method based on the following two hypotheses:

obedience to Beer's law  $(I=I_0e^{-\alpha_{ext}h})$ , and the far smaller illuminated area than the cuvette cross-section. By applying Beer's law, the strength of the Rayleigh scattering signal was given as (Figure 2A):

$$S(\lambda) = I_0 \int_{x_1}^{x_2} \alpha_{sca}(\lambda) e^{-(\alpha_{sca}(\lambda) + \alpha_{abs}(\lambda))x} dx \cdot k_{\frac{\pi}{2}}(\lambda) \int_{y_1}^{y_2} e^{-(\alpha_{sca}(\lambda) + \alpha_{abs}(\lambda))y} dy$$
(1)

where  $I_0$  refers to the incident light intensity while  $\alpha_{sca}(\lambda)$ and  $\alpha_{abs}(\lambda)$  represent the coefficients of Rayleigh scattering and absorption<sup>[23]</sup> with the unit of cm<sup>-1</sup>, their sum is the attenuation coefficient  $\alpha_{ext}$  in Beer's Law. Meanwhile,  $k\frac{\pi}{2}(\lambda)$  is the proportion of Rayleigh scattered photons detected by the right-angle observation<sup>[24]</sup> sensor to all Rayleigh scattered photons in the region of integration.

For the second hypothesis when the illuminated area is far smaller than the cuvette cross-section, the approximation of eq. 1 can be given as:<sup>[25],[26]</sup>

$$S(\lambda) = \alpha_{sca}(\lambda) k_{\frac{\pi}{2}}(\lambda) I_0(x_2 - x_1)(y_2 - y_1) e^{-(\alpha_{sca}(\lambda) + \alpha_{abs}(\lambda))(C_{ex} + C_{em})}$$
(2)

where  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $y_1$  and  $y_2$ , expressed in two-dimensional Cartesian coordinates, define the boarder of illuminated area in the top view of a cuvette. Moreover,  $C_{ex}$  and  $C_{em}$ , representing midpoint coordinates of the optical path in cuvette along the x and y axis in an ordinary circumstance<sup>[26]</sup>. As a result, eq. 2 could be rewritten as:

$$S(\lambda) = \gamma(\lambda) \alpha_{sca}(\lambda) e^{-(\alpha_{sca}(\lambda) + \alpha_{abs}(\lambda))}$$
(3)

where  $\gamma(\lambda)$  is the multiplication of  $k_{\frac{\pi}{2}}(\lambda)$ ,  $I_0, x_2 - x_1$ , and  $y_2 - y_1$  in eq. 2 that can be seen as a constant. With the blank control of the sample written as  $S_{blank}(\lambda) = \gamma(\lambda)$   $\alpha_{sca}(\lambda) e^{-\alpha_{sca}(\lambda)}$ , a deduction can be made to estimate the absorbance of the sample by introducing a relationship of  $\alpha_{abs}(\lambda) = ln(10) \cdot A(\lambda)$  for any cuvette with 1 cm light path:

$$A(\lambda) = \log_{10} (S_{blank} (\lambda)) - \log_{10} (S_{sample} (\lambda))$$
(4)

where  $A(\lambda)$  is the absorbance of sample in wavelength  $\lambda$ ,  $S_{sample}$  and  $S_{blank}$  are Rayleigh scattering signal strength for sample and blank control detected under the same configuration of measurement (Figure 2B). Therefore, the estimated absorbance can be used to calibrate the inner filter effects in EEM measurement, overcoming the bottleneck that EEM requires additional light sources or detectors for accurate quantification. Our method provides a theoretical basis for the optimization of fluorescence spectroscopy instrument optical paths and offers methodological support for the structural optimization of EEM monitoring instruments in actual water environments<sup>[27]</sup>.



Figure 2 (A) The geometry of infinitesimal analysis in the model. (B) Workflow of the absorbance estimation with the Rayleigh scattering.

In aquatic environments, the adsorption and distribution of DOM on particles largely affect the migration and transformation of both DOM and pollutants. However, such processes can result in organic matter concentrations exceeding the linear range of the Beer-Lambert law. Thus, traditional analysis methods based on radiative transfer theory, which decouple scattering and absorption spectra, often lead to spectral distortions and fail to quantitatively resolve the distribution process. Leveraging a new understanding of the scattering model, we established a distribution model for the adsorption process of environmental particles. This model corrected for the nonlinear changes in adsorption spectra with concentration, and analyzed the distribution process, proportion, and rate of pollutants in water and on particle surfaces. Using this method in conjunction with infrared spectroscopy, we elucidated how the DOM interacts through  $\pi$ - $\pi$  conjugation with polystyrene microplastics containing benzene rings and large condensed domains, providing essential support for analyzing the migration behaviors of pollutants carried by microplastics in actual environments<sup>[28]</sup>.

## Development of miniaturized EEM monitoring device

Although we have deciphered the EEM of DOM in actual environmental water samples, transitioning the EEM spectrometer from laboratory analysis to in-situ monitoring in the field introduces new challenges such as harsh and variable environments, the need for low power consumption, and the requirement for long-term stability with minimal maintenance. Therefore, due to the short lifespan of mercury/xenon lamps and the high sensitivity of monochromator to temperature and vibrations, the traditional EEM spectrometers struggles to cope with the complex and harsh conditions of actual monitoring scenarios. Although light-emitting diodes (LEDs) offer longer lifespans and stable performance, their poor monochromaticity and discontinuous spectra make obtaining comprehensive spectral information challenging due to spectral sparsity.

To address this issue, we introduced the manifold embedding hypothesis, theoretically proving that, under appropriate wavelength selection, sparse spectra collected with LEDs contain equivalent information to continuous spectra. Based on this, we developed a deep learning network with an encoder-decoder architecture, creating a method for the continuous reconstruction of sparse spectra. This approach allows the use of LED light sources in EEM spectrometers, breaking free from the constraints of traditional mercury/xenon lamp-monochromator structures and providing methodological support for the miniaturization of EEM spectrometers.

Building on the innovations in analytical algorithms, we developed a portable water quality monitoring and traceability device based on EEM spectroscopy. Compared to existing EEM spectrometers that are mainly confined to lab use, this device not only maintains the quality and quantitative accuracy of EEM but also offers advantages such as interference resistance, compact size, extended lifespan, and rapid testing. Therefore, we integrated this device onto autonomous surface vehicle (ASV) for highdensity navigational monitoring of the Chao Lake, China's third-largest freshwater lake (Figure 3). It enabled monitoring changes in water quality as tributaries merge, and identifying potential sources of wastewater discharge or leaks through the abnormal fluctuations in EEM components. With the new method powered EEM spectrometer, we have provided technical support for the management and regulation of the Chao Lake.

In addition, EEMs with high spatial and temporal density can also provide sufficient data support for big data analysis of the water environment. For example, only with dense spatiotemporal data can we unveil whether environmental variables show gradual or abrupt changes over time and space. Therefore, we conduct a field tests covered 8.3 km of the Nanfei River in Hefei, China provided 132 samples with the spatial resolution less than 63 m. With these data, we could use the noise color<sup>[29]-[31]</sup> to explore the structure of spatial autocorrelation of fluorescent noise along the Nanfei



Figure 3 Homemade compact EEM spectrometers

River, which is impossible for the manual EEM data collection. Noise color, informed by power spectrum density<sup>[29]</sup>, reflects the frequency variation of a variable. This allowed us to distinguish between fluorescence components that exhibit low-frequency, spatially continuous changes, and those with high-frequency variations linked to specific geographical locations.

Predominantly, white noise represented about 83% of the EEM spectral area, indicating random variation in fluorescence, particularly in the coordinates of humic-like substance (Figure 4). However, pink noise was primarily associated with the T peak of protein-like substance, indicating a smoother variation of protein-like substances along the river. These findings imply that humic-like substance exhibits relative local heterogeneity, while proteinlike substance demonstrates a more uniform distribution within the river, indicating that the differing origins of humic-like and protein-like substances play a crucial role. Thus, the miniaturized EEM monitoring device has the potential to enrich our comprehension of water variations.



ASV sampling points.

#### Conclusion

By addressing the intricate challenges of accurate DOM analysis in natural waters, we made advancements in EEM analytical algorithms and instrumental innovation, enabling EEM spectroscopy applied to actual environmental monitoring. The development of the algorithm based on the charge transfer model for precise DOM decomposition, and spectral analysis method to eliminate scattering interference, fundamentally enhances the accuracy and practical applicability of EEM spectroscopy. Furthermore, we successfully miniaturized the EEM spectrometer, culminating in a compact, portable device for real-time environmental surveillance, representing a significant leap towards practical, field-deployable solution. This work not only bridges the gap between sophisticated laboratory analyses and the exigencies of insitu environmental monitoring, but also opens new avenues to assist the enforcement of sustainable water management practices. By enabling more precise, efficient, and accessible monitoring of water quality, these works offer profound implications for environmental science, water treatment technologies, and policy-making, aligning with the global imperatives of environmental conservation and public health.

#### References

- Croué, J. A. L. J.-P., Peer Reviewed: Characterizing Aquatic Dissolved Organic Matter. *Environmental Science & Technology* 2003, *37*, (1), 18A-26A.
- [2] Nebbioso, A.; Piccolo, A., Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): a critical review. *Anal. Bioanal. Chem.* 2013, 405, (1), 109-124.
- [3] Shah Walter, S. R.; Jaekel, U.; Osterholz, H.; Fisher, A. T.; Huber, J. A.; Pearson, A.; Dittmar, T.; Girguis, P. R., Microbial decomposition of marine dissolved organic matter in cool oceanic crust. *Nature Geoscience* 2018, 11, (5), 334-339.
- [4] Connolly, C. T.; Cardenas, M. B.; Burkart, G. A.; Spencer, R. G. M.; McClelland, J. W., Groundwater as a major source of dissolved organic matter to Arctic coastal waters. *Nat Commun* **2020**, *11*, (1), 1479.
- [5] Aiken, G. R.; Hsu-Kim, H.; Ryan, J. N., Influence of dissolved organic matter on the environmental fate of metals, nanoparticles, and colloids. *Environmental Science & Technology* 2011, 45, (8), 3196-3201.
- [6] Philippe, A.; Schaumann, G. E., Interactions of Dissolved Organic Matter with Natural and Engineered Inorganic Colloids: A Review. *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48, (16), 8946-8962.
- [7] Tang, W. W.; Zeng, G. M.; Gong, J. L.; Liang, J.; Xu, P.; Zhang, C.; Huang, B. B., Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: a review. *Sci. Total Environ.* 2014, 468-469, 1014-1027.
- [8] Yang, X.; Rosario-Ortiz, F. L.; Lei, Y.; Pan, Y.; Lei, X.; Westerhoff, P., Multiple Roles of Dissolved Organic Matter in Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science & Technology* 2022, 56, (16), 11111-11131.
- [9] Hansen, A. M.; Kraus, T. E. C.; Pellerin, B. A.; Fleck, J. A.; Downing, B. D.; Bergamaschi, B. A., Optical properties of dissolved organic matter (DOM): Effects of biological and photolytic degradation. *Limnol. Oceanogr.* 2016, 61, (3), 1015-1032.
- [10] Li, P.; Hur, J., Utilization of UV-Vis spectroscopy and related data analyses for dissolved organic matter (DOM) studies: A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2017, 47, (3), 131-154.
- [11] Fellman, J. B.; Hood, E.; Spencer, R. G. M., Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review. *Limnology and Oceanography* 2010, *55*, (6), 2452-2462.
- [12] Chen, W.; Yu, H. Q., Advances in the characterization and monitoring of natural organic matter using spectroscopic approaches. *Water Research* 2021, 190, 116759.
- [13] Lakowicz, J. R., Instrumentation for Fluorescence Spectroscopy. In Principles of Fluorescence Spectroscopy, Lakowicz, J. R., Ed. Springer US: Boston, MA, 2006; pp 27-61.
- [14] Lakowicz, J. R.; Masters, B. R., Principles of Fluorescence Spectroscopy, Third Edition. *Journal of Biomedical Optics* 2008, 13, 029901.
- [15] Yu, J. L.; Xiao, K.; Xue, W. C.; Shen, Y. X.; Tan, J. H.; Liang, S.; Wang, Y. F.; Huang, X., Excitation-emission matrix (EEM) fluorescence spectroscopy for characterization of organic matter in membrane bioreactors: Principles, methods and applications. *Frontiers of Environmental Science & Engineering* **2020**, *14*, (2), 31.
- [16] Li, L.; Wang, Y.; Zhang, W. J.; Yu, S. L.; Wang, X. Y.; Gao, N. Y., New advances in fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy for the characterization of dissolved organic matter in drinking water treatment: A review. *Chemical Engineering Journal* 2020, 381, 122676.
- [17] Stedmon, C. A.; Markager, S.; Bro, R., Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry* 2003, 82, (3), 239-254.
- [18] Stedmon, C. A.; Bro, R., Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial. *Limnology and Oceanography: Methods* 2008, 6, (11), 572-579.

- [19] Baker, A., Fluorescence excitation- emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers. *Environ. Sci. Technol.* 2001, *35*, (5), 948-953.
- [20] Qian, C.; Wang, L. F.; Chen, W.; Wang, Y. S.; Liu, X. Y.; Jiang, H.; Yu, H. Q., Fluorescence Approach for the Determination of Fluorescent Dissolved Organic Matter. *Anal. Chem.* 2017, *89*, (7), 4264-4271.
- [21] Qian, C.; Chen, W.; Gong, B.; Yu, H. Q., Determination of Saccharides in Environments Using a Sulfuric Acid-Fluorescence Approach. *Environ Sci Technol* 2020, 54, (11), 6632-6638.
- [22] Qian, C.; Chen, W.; Gong, B.; Wang, L. F.; Yu, H. Q., Diagnosis of the unexpected fluorescent contaminants in quantifying dissolved organic matter using excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy. *Water Research* 2019, *163*, 114873.
- [23] Bohren, C. F.; Huffman, D. R., Absorption and scattering of light by small particles. John Wiley & Sons: 2008.
- [24] Lakowicz, J. R., Principles of fluorescence spectroscopy. Springer: 2006.
- [25] Kubista, M.; Sjoback, R.; Eriksson, S.; Albinsson, B., Experimental Correction for the Inner-Filter Effect in Fluorescence-Spectra. *Analyst* 1994, 119, (3), 417-419.
- [26] MacDonald, B. C.; Lvin, S. J.; Patterson, H., Correction of fluorescence inner filter effects and the partitioning of pyrene to dissolved organic carbon. *Anal. Chim. Acta* 1997, *338*, (1-2), 155-162.
- [27] Du, M.; Chen, W.; Qian, C.; Chen, Z.; Chen, G. L.; Yu, H. Q., Using Rayleigh Scattering to Correct the Inner Filter Effect of the Fluorescence Excitation-Emission Matrix. *Anal. Chem.* 2023, 95, (33), 12273-12283.
- [28] Yang, X. D.; Gong, B.; Chen, W.; Qian, C.; Du, M.; Yu, H. Q., In-situ quantitative monitoring the organic contaminants uptake onto suspended microplastics in aquatic environments. *Water Res.* 2022, 215.
- [29] Tu, T. B.; Comte, L.; Ruhi, A., The color of environmental noise in river networks. *Nat Commun* **2023**, *14*, (1).
- [30] Vasseur, D. A.; Yodzis, P., The color of environmental noise. *Ecology* 2004, 85, (4), 1146-1152.
- [31] Yang, Q.; Fowler, M. S.; Jackson, A. L.; Donohue, I., The predictability of ecological stability in a noisy world. Nat Ecol Evol 2019, *3*, (2), 251-259.



#### Dr. Chen QIAN

Associate Professor, Department of Environmental Science and Engineering, University of Science and Technology of China

# Feature Article Masao Horiba Awards

堀場雅夫賞 受賞者論文

Investigating of the Occurrence of Pathogenic Viruses in Drinking Water Sources and Their Reduction Efficiencies in Drinking Water Treatment Processes

病原ウイルスの水道原水における存在実態及び浄水処理性の詳細把握

### SHIRASAKI Nobutaka <sup>白崎 伸隆</sup>

To control waterborne diseases and to ensure a stable supply of safe drinking water, it is essential to understand the occurrence of pathogenic viruses in drinking water sources and their reduction efficiencies in drinking water treatment processes. Here, we improved and optimized a method that combines a photoreactive intercalating dye with a PCR assay for virus quantification, and developed a novel virus concentration method using two membranes, making it possible to investigate the occurrence of pathogenic viruses and to discuss the presence or absence of infectious viruses in drinking water sources. By applying the developed virus concentration method to water samples collected at actual drinking water treatment plants, we successfully evaluated the virus treatment properties in full-scale drinking water treatment processes. Furthermore, we prepared virus-like particles (VLPs) of human norovirus, which is difficult to culture, and developed a method to quantify them in high sensitivity, and then successfully evaluated the removal efficiencies of human norovirus particles in drinking water treatment processes. In addition, we established a method for producing purified solutions of human sapovirus at high concentrations, and a method for evaluating its infectivity, and then successfully evaluated the removal and inactivation efficiencies of human sapovirus in drinking water treatment processes.

病原ウイルスによる水系感染症を制御し,安全な水道水を安定的に供給する ためには,水道原水における病原ウイルスの存在実態,並びに浄水処理工程に おけるウイルスの処理性を把握することが必要不可欠である。本研究では,光 反応性色素とPCR法を組み合わせた手法をウイルス定量用に改良・最適化す ると共に,2種類の膜を組み合わせた新たなウイルス濃縮法を開発し,水道原水 における病原ウイルスの存在実態の把握と感染力有無の議論を可能とした。 また,開発した濃縮法を実際の浄水場に適用することで,ウイルスの浄水処理 性の把握にも成功した。更に,培養が困難なノロウイルスのウイルス様粒子を 作製し,高感度定量法を開発することにより,浄水処理工程におけるノロウイ ルスの除去特性を把握することに成功した。加えて,サポウイルスの高濃度 精製溶液の調製法及び感染力評価法を確立し,浄水処理工程におけるサポウイ ルスの除去・不活化特性の把握にも成功した。

#### Introduction

Water supply is a key infrastructure indispensable for people to lead healthy and cultured lives, and at the same time, it plays an important role in the control of infectious diseases. On the other hand, climate change is expected to bring about problems that threaten the safety and security of people's lives in the future in terms of both the quality and quantity of water, such as the increased risk of drought and floods and deterioration of water quality in rivers and lakes, which are the raw water for drinking water, due to frequent extreme low and high rainfall events. In particular, waterborne infectious diseases caused by viral contamination of water are an international water problem that still occurs not only in developing countries but also in developed countries including Japan, where sanitary conditions have improved due to advances in medical and pharmaceutical sciences and the

spread of water supply and sewage systems. Control of this problem is an essential issue for the use/reuse of lowquality water with high levels of pathogenic viral contamination, which is expected to increase in the future. In Japan, unintentional reuse of wastewater for drinking is widely practiced, in which surface water including treated wastewater with high virus concentrations discharged upstream is used as raw water for drinking water downstream (commonly referred to as de facto reuse), a situation that cannot be avoided in the future. Under these circumstances, to ensure a stable supply of safe and reliable drinking water in the future, it is essential to understand the occurrence of pathogenic viruses, especially infectious viruses, in drinking water sources, and their removal and inactivation efficiencies in the drinking water treatment processes. Based on these findings, it is extremely important to apply effective and efficient drinking water treatment to reduce the risk of waterborne infection by pathogenic viruses to an acceptable level.

Pathogenic viruses that cause waterborne diseases are more infectious than pathogenic bacteria, and infection can be established at doses as low as 1 to 100 virus particles, therefore the World Health Organization (WHO) estimates an acceptable concentration of 1 virus particle/90,000 L (approximately 10<sup>-5</sup> virus particles/L) in drinking water<sup>[1]</sup>. Although it is ideal to evaluate the reduction efficiencies of pathogenic viruses in actual drinking water treatment plants, it is virtually impossible to evaluate the efficacy of drinking water treatment processes to reduce pathogenic viruses based on direct quantification of those because the concentrations of pathogenic viruses in treated water after drinking water treatment are extremely low and are usually below the quantification limit of PCR assay even when >1,000 L of water are concentrated to several milliliters. Therefore, it is realistic to estimate the concentration of pathogenic viruses in treated water including drinking water using the concentration of pathogenic viruses in drinking water sources obtained from investigation of the occurrence of pathogenic viruses in drinking water sources and the removal and inactivation efficiencies of pathogenic viruses in drinking water treatment processes evaluated through lab-scale drinking water treatment experiments using artificially propagated virus-spiked water. However, although the PCR assay is widely used to investigate the presence of viruses in the water environment including drinking water sources, since it is fast, highly sensitive, and highly specific, the PCR assay detects and quantifies the viral DNA/RNA of both infectious and inactivated viruses, and does not discriminate the presence or absence of infectious viruses, which is important for accurately assessing the risk of infection in the water environment. In addition, for some of the pathogenic viruses such as human noroviruses, it is difficult to propagate a large number of virus

particles enough to conduct lab-scale virus-spiking experiments because of the lack of an effective *in vitro* cell-culture system. Therefore, little is known about the behaviors of difficult-to-culture pathogenic viruses including human norovirus during the drinking water treatment processes.

Against this background, we focused on the viability PCR, which combines the photoreactive intercalating dye such as propidium monoazide (PMA) and DNA/RNA quantification by PCR assay, used to determine whether bacteria are alive or dead, and tried to improve and optimize it as a method to determine viral infectivity. Also, we attempted to develop a novel virus concentration method that can effectively concentrate a wide variety of viruses from large volumes of water samples, and combine with the improved and optimized assay to investigate the occurrence of infectious pathogenic viruses in drinking water sources. In addition, we focused on pepper mild mottle virus, a plant virus that is present at high concentrations in drinking water sources, and investigated its effectiveness as a potential surrogate for pathogenic viruses in physical and physicochemical drinking water treatment processes, and then attempted to investigate the reduction efficiencies of the indigenous pepper mild mottle virus in actual drinking water treatment plants by applying the developed virus concentration method. Furthermore, we focused on virus-like particles (VLPs), which can be produced in a large number of particles without relying on a cell-culture system (i.e., without waiting for the establishment of an effective in vitro cell-culture system) and are morphologically and antigenically the same as native virus particles, and tried to prepare VLPs of human norovirus that is difficult to culture. Also, we attempted to develop a novel virus quantification method that can quantify VLPs with high sensitivity, and combine with VLPs to investigate the reduction efficiencies of human norovirus particles in drinking water treatment processes through labscale virus-spiking experiments. In addition, we tried to prepare the purified solution of human sapovirus, which belongs to the same family as human norovirus, by applying an in vitro cell-culture system for human sapovirus. Also, we attempted to develop a virus quantification method that can quantify the infectivity of human sapovirus, and combine it with the purified solution of human sapovirus to investigate the reduction efficiencies of human sapovirus in drinking water treatment processes through lab-scale virusspiking experiments.

## Occurrence of pathogenic viruses in drinking water sources

We focused on the integrity of the viral capsid, which is one of the main factors that determine whether the virus is infectious or not, and customized the viability PCR to determine whether the viral capsid is damaged. The



Figure 1 Schematic diagram of a novel virus concentration method using a combination of an electropositive filter and an ultrafiltration membrane.

PMAxx-Enhancer-PCR, which combines PMAxx, a newly improved version of PMA, and PMA Enhancer for Gram Negative Bacteria, was used and optimized the type and concentration of photoreactive intercalating dyes, reaction time, and duration of visible light irradiation, to improve the ability of the viability PCR to discriminate between infectious and inactivated viruses. In addition, to effectively concentrate a wide variety of viruses from large volumes of water samples, we developed a novel virus concentration method (a method combining an electropositive filter and a tangential-flow ultrafiltration membrane; Figure 1). By combining PMAxx-Enhancer-PCR and the developed virus concentration method, we were able to investigate the occurrence of pathogenic viruses (i.e., adenoviruses, astroviruses, noroviruses, sapoviruses, enteroviruses, parechoviruses, hepatitis A virus, hepatitis E virus, and rotaviruses: all nine viruses listed in the WHO Guidelines for Drinking-water Quality as pathogenic viruses transmitted through drinking water<sup>[1]</sup>) in drinking water sources all over Japan, and discuss the presence or absence of infectious viruses based on the integrity of the viral capsid. Indeed, adenovirus, human noroviruses GI, and rotavirus present in drinking water sources tended to have damaged capsids and to be inactivated by damaging the viral capsid. In contrast, astrovirus, human norovirus GII, and enteroviruses present in drinking water sources tended to have intact capsids and to be potentially infectious. We also found that pepper mild mottle virus was  $\geq 100$  times more abundant than pathogenic viruses (Figure 2a), and that pepper mild mottle virus is highly likely to present in an infectious without damage to its viral capsid, making it the usefulness of pepper mild mottle as a target virus to

determine the virus reduction efficiencies in actual drinking water treatment plants.

# Investigation of virus reduction efficiencies in actual drinking water treatment plants

We focused on pepper mild mottle virus and demonstrated that pepper mild mottle virus appears to be a potential surrogate for pathogenic viruses such as adenovirus, norovirus, sapovirus, and enteroviruses in the conventional drinking water treatment processes, coagulationsedimentation-rapid sand filtration processes, and in nextgeneration water purification technologies, coagulationmicrofiltration processes, through lab-scale virus-spiking experiments<sup>[2]-[4]</sup>. In addition, we found that the developed virus concentration method using a combination of an electropositive filter and a tangential-flow ultrafiltration membrane can effectively concentrate pepper mild mottle virus from water samples of ≥1,000 L. By focusing on pepper mild mottle virus and applying the developed virus concentration method, we were able to investigate the reduction efficiencies of indigenous pepper mild mottle virus in multiple actual drinking water treatment plants with different treatment processes. Indeed, the concentrations of indigenous pepper mild mottle virus in raw and treated water samples were always above the quantification limit of the PCR assay. We therefore were able to determine the reduction ratios of pepper mild mottle virus: 0.9-2.7-log<sub>10</sub> in full-scale coagulation-sedimentation-rapid sand filtration processes and 0.7-2.9-log<sub>10</sub> in full-scale coagulation-microfiltration processes (the reduction ratios at Plant A and B were  $1.0 \pm 0.3$ -log<sub>10</sub> and 2.2  $\pm$  0.6-log<sub>10</sub>, respectively; Figure 2b, c)<sup>[5]</sup>.



Figure 2 Relationship between the concentrations of indigenous pepper mild mottle virus and pathogenic viruses in drinking water sources (a), and concentrations of indigenous pepper mild mottle virus in raw and treated water at Plants A (b) and B (c). Virus concentrations were determined by PCR.

#### Investigation of reduction efficiencies of human norovirus in drinking water treatment processes

For human noroviruses, which are difficult to culture, we successfully evaluated the removal efficiencies of human norovirus particles in the coagulation-sedimentation–rapid sand filtration processes, by applying recombinant human norovirus VLPs, which were prepared using the genome sequence of human norovirus and a baculovirus-silkworm protein expression system (Figure 3). Approximately 3-log<sub>10</sub> removals were observed for human norovirus VLPs in the coagulation-sedimentation–rapid sand filtration processes<sup>[6]</sup>. In addition, to increase the sensitivity of VLP quantification, we developed an immuno-PCR (a method combining antigen-antibody reaction and DNA tag quantification by PCR assay; Figure 3) that is 1,000 times more sensitive than the

conventional enzyme-linked immunosorbent assay. By combining VLPs and the developed immuno-PCR, we were able to evaluate the removal efficiencies of human norovirus particles in membrane filtration processes. Whereas microfiltration processes with a nominal pore size of 0.1 µm could not remove human norovirus VLPs, approximately 4-log<sub>10</sub> removals were obtained by ultrafiltration processes with a molecular weight cutoff of 1 kDa. In addition, >4-log<sub>10</sub> removals of human norovirus VLPs were achieved by a combination of coagulation and microfiltration, i.e., coagulation-microfiltration processes<sup>[7]</sup>. To the best of our knowledge, this is the first study assessing the efficacy of drinking water treatment processes for the removal of human norovirus particles through lab-scale experiments by applying VLPs without waiting for the establishment of an effective in vitro cell-culture system for human norovirus.



Figure 3 Schematic diagrams of preparation of human norovirus VLPs and VLP quantification by an immuno-PCR.

C eature Article Investigating of the Occurrence of Pathogenic Viruses in Drinking Water Sources and Their Reduction Efficiencies in Drinking Water Treatment Processes



Figure 4 Schematic diagrams of preparation of purified human sapovirus solution and human sapovirus quantification by an integrated cell culture-PCR.

#### Investigation of reduction efficiencies of human sapovirus in drinking water treatment processes

For human sapoviruses, which were difficult to culture and belong to the same Caliciviridae family as human noroviruses, an in vitro cell-culture system using commercially available cell lines and bile acid was discovered in 2020. We prepared the purified solution of human sapovirus (Figure 4) containing virus concentration high enough to conduct lab-scale virus-spiking experiments, and developed an integrated cell culture-PCR (a method combining cell culture and DNA/RNA quantification by PCR assay; Figure 4) that can quantify the infectivity of human sapoviruses, by applying an in vitro cell-culture system. By combining the purified solution of human sapovirus and the developed integrated cell culture-PCR, we were able to evaluate the removal efficiencies of human sapovirus in coagulation-sedimentation-rapid sand filtration processes and membrane filtration processes as well as the inactivation efficiencies of human sapovirus in free-chlorine disinfection processes. In the coagulation-sedimentation-rapid sand filtration processes and the coagulation-microfiltration processes, human sapovirus removals of approximately 2-3-log<sub>10</sub> and >4-log<sub>10</sub>, respectively, were observed<sup>[4]</sup>. When the efficacy of chlorine treatment was examined by using the developed integrated cell culture-PCR, approximately 4-log<sub>10</sub> inactivation of human sapovirus was observed at a CT value (free-chlorine concentration [C] multiplied by contact time [T]) of 0.02 mg-Cl<sub>2</sub>·min/L<sup>[4]</sup>. To the best of our knowledge, this is the first study assessing the efficacy of drinking water treatment processes for the removal and inactivation of human sapovirus through lab-scale experiments by applying an in vitro cell-culture system for human sapovirus.

#### Conclusions

We investigated the occurrence of pathogenic viruses in drinking water sources and their reduction efficiencies in drinking water treatment processes by applying novel virus quantification and concentration methods developed in the present study.

The improved and optimized viability PCR, i.e., the PMAxx-Enhancer-PCR, can determine the presence or absence of viral infectivity quickly and easily (in a few hours), without the use of cell culture. The novel virus concentration method, which can effectively concentrate a wide variety of viruses from a large volume of water samples, can be applied to various types and volumes of water samples, including environmental water and treated drinking water. Therefore, the evaluation method for the presence of infectious pathogenic viruses in environmental water using the PMAxx-Enhancer-PCR and the novel virus concentration method has the potential to be widely used as a method that does not depend on cell-culture methods.

By focusing on pepper mild mottle virus and applying the novel virus concentration method, it is possible to evaluate virus treatability in various actual drinking water treatment plants with different raw water quality, treatment processes, treatment capacity, etc., thereby providing evidence for the safety of drinking water against pathogenic viruses. This approach has the potential to contribute to the establishment of a framework for risk management and control of pathogenic viruses in sustainable drinking water use and the water cycle.

VLPs do not require virus culture using host cells and can be produced in large amounts based on the viral genome sequence, making them applicable to viruses for which an effective in vitro cell-culture system has not yet been established as long as the genome sequence data is available. With the rapid development of genome analysis technology, the metagenomic analysis of viruses in water environments will accelerate in the future, and the prevalence of a wide variety of pathogenic viruses in various water environments around the world will become clear, and their genome sequence data will be accumulated in databases. VLPs are morphologically and antigenically the same as native virus particles, but do not have any genes. Therefore, by applying the new method that combines VLPs and the immuno-PCR, it is possible not only to clarify the treatability of difficult-to-culture pathogenic viruses in drinking water treatment processes, but also to produce VLPs of various virus species, genotypes, and strains, which will provide many findings, such as the differences in behaviors of viruses during drinking water treatment processes among genotypes and strains, and the elucidation of genetic factors (e.g., differences in the amino acids that make up proteins) that affect the differences in behaviors of viruses. The combined use of VLPs and the immuno-PCR has the potential to be used not only for drinking water treatment, but also for understanding the treatability of difficult-to-culture pathogenic viruses in wastewater treatment and water reclamation treatment, clarifying the treatment mechanism, and clarifying the behaviors of difficult-to-culture pathogenic viruses in environmental water.

By applying the purified solution of human sapovirus and the integrated cell culture-PCR, it is possible not only to clarify the treatability of human sapoviruses in various water treatment processes, but also to isolate new strains of human sapoviruses from water samples, develop new, rapid, and easy methods for the quantification of human sapoviruses, the identification of infection receptors, and the development of new disinfectants, vaccines, and infection inhibitors. Therefore, it has cross-disciplinary development potential not only in the field of water environment, but also in the fields of medicine and pharmacology.

#### References

- [1] WHO (World Health Organization), Guidelines for Drinking-water Quality, fourth ed., incorporating the first addendum. World Health Organization, Geneva, Switzerland, 2017.
- [2] Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y. and Murai, K. Assessment of the efficacy of membrane filtration processes to remove human enteric viruses and the suitability of bacteriophages and a plant virus as surrogates for those viruses. *Water Research* 115: 29-39, 2017.
- [3] Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y. and Yamashita, R. Evaluation of the suitability of a plant virus, pepper mild mottle virus, as a surrogate of human enteric viruses for assessment of the efficacy of coagulation-rapid sand filtration to remove those viruses. *Water Research* 129: 460-469, 2018.
- [4] Shirakawa, D., Shirasaki, N., Hu, Q., Matsushita, T., Matsui, Y., Takagi, H. and Oka, T. Investigation of removal and inactivation efficiencies of human sapovirus in drinking water treatment processes by applying an *in vitro* cell-culture system. *Water Research* 236: 119951, 2023.
- [5] Shirakawa, D., Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Yamashita, R., Matsumura, T. and Koriki, S. Evaluation of reduction efficiencies of pepper mild mottle virus and human enteric viruses in full-scale drinking water treatment plants employing coagulation-sedimentation-rapid sand filtration or coagulation-microfiltration. *Water Research* 213: 118160, 2022.
- [6] Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Oshiba, A. and Ohno, K. Estimation of norovirus removal performance in a coagulation-rapid sand filtration process by using recombinant norovirus VLPs. *Water Research* 44(5): 1307-1316, 2010.
- [7] Matsushita, T., Shirasaki, N., Tatsuki, Y. and Matsui, Y. Investigating norovirus removal by microfiltration, ultrafiltration, and precoagulation-microfiltration processes using recombinant norovirus virus-like particles and real-time immuno-PCR. *Water Research* 47(15): 5819-5827, 2013.



#### Dr. SHIRASAKI Nobutaka 白崎 伸隆

Associate Professor, Division of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University

# Feature Article Masao Horiba Awards

堀場雅夫賞 特別賞受賞者論文

## Development of in Situ Continuous In-Flow Microplastic Monitoring Techniques Using Spectroscopic Techniques

分光分析によるマイクロプラスチック連続モニタリングシステムの開発

### TAKAHASHI Tomoko <sup>高橋 朋子</sup>

Microplastics are serious pollutants in marine environments, and it is essential to know the distribution and composition of microplastics on local and global scales, as well as the temporal dynamic change, for a better understanding of pollution. However, very little data in deep waters is currently available due to the difficulty in accessibility. In addition, distributions/amounts of small plastics with a size of <100µm are not well known due to the limitation of measurement techniques. Aiming to monitor microplastics in water continuously, we have developed a novel in situ deep-sea analyser of marine particles by integrating holography and Raman spectroscopy. In addition, using coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS), the classification of in-flow microplastics and other natural particles with a size of <100µm has been successfully demonstrated. The methods being developed in this research will enable continuous measurements of microplastics at much higher spatial and temporal scales than what is possible with the current methods and so allow for tracking dynamic variations of microplastics in terms of types, number densities and distributions.

世界規模の環境問題であるマイクロプラスチックについて,詳細な空間・時間 スケールでの分布・変化の把握が急務である。しかし,現行のサンプリング調 査では,アクセスや測定の困難さから深海や100µm以下の微小粒子の情報が 乏しい。そこで,我々は,分光分析などを応用した水中粒子の連続モニタリング 技術の開発を行っている。本研究によりサンプリング調査では難しかった詳細 モニタリングが実現でき,汚染把握への貢献が期待できる。本論文では,ラマン 分光分析とホログラフィ画像を統合した,海中現場型の計測装置の開発と,コ ヒーレント反ストークスラマン散乱法(CARS)を応用した,100µm以下の粒子 の流路内連続測定手法について述べる。

#### Introduction

In recent years, pollution of marine environments by microplastics has become a global environmental issue and has come to the attention not only of researchers but also the wider public. Microplastic particles are transported all over the oceans like natural particles and are becoming a serious threat to various marine organisms<sup>[1]</sup>. As the density of plastic debris in the ocean has been selected as an indicator of the Sustainable Development Goals set by the United Nations for the year 2030<sup>[2]</sup>, it is a global urgent task to understand dynamic temporal and spatial distributions of microplastics for a long-term scale.

Typically, the surveys of microplastics in the ocean are

conducted by manually collecting and analysing samples in the laboratory. Microplastics on the sea surface are often collected using nets deployed from ships. The net mesh size of ~100  $\mu$ m is typically used to collect samples as otherwise the nets are easily clogged. However, smaller microplastics can cause more serious impacts on marine animals<sup>[3]</sup>, and measurement techniques for these smaller particles are required. Plastic surveys in deeper water layers are also a challenging task. Particles in the water column are typically collected by filtering sampled water in situ or on board or using sediment traps, as it is difficult to tow a net at a constant depth in the water column. Still, little is known about the distribution of microplastics in deep waters compared to the sea surface, as the sampling chances in deep waters are limited due to difficulty in accessibility. In situ underwater measurement techniques have a large potential to increase survey efficiency. Conventional in situ techniques for marine particles use imaging for zooplankton and fluorescence analysis for phytoplankton detection. While the morphological or specific chemical (e.g. chlorophyll) information can be obtained in a non-contact manner using these devices, there are currently few methods that can directly measure the general chemical compositions to identify microplastics in water among other particles. Therefore, while it is crucial to survey the dynamic spatial and temporal changes of microplastics to understand the current situation of the pollution, methods for the surveys, particularly of the particles in the deep water column and with a size of <100  $\mu$ m have not been established.

In our work, continuous non-contact, label-free and realtime monitoring methods of microplastics in water are developed by applying Raman spectroscopic-based and imaging techniques. The research consists of two topics:

1. Development of the in situ deep-sea marine particle analyser

2. Classification of microplastics by applying coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS)

## Development of the in situ deep-sea marine particle analyser

Digital in-line holography is a volumetric imaging technique that can take monochrome images of suspended particles by analysing interference patterns created by the collimated laser beam and scattered light at a suspended particle. While this has been widely applied to the imaging of underwater planktonic animals, it has been reported that 30 - 70 % of marine particles are not able to be identified only by morphological characteristic<sup>[4]</sup>. In our work, Raman spectroscopy, a molecular analytical technique that also observes scattered light directed at an object with shifted wavelengths due to molecular vibration/rotation/stretching modes, has been efficiently combined with holography to enable fast particle identification with both morphological and chemical information in a single, large-volume channel using a compact setup<sup>[5]</sup>.

The laboratory setup is shown in Figure 1 (a). The measurement process is the following: a 20 cm measurement cell where the water flows using a pump is constantly illuminated using a collimated laser beam. Using the beam, holographic images are captured at a high frame rate (several tens of Hz) to detect a particle. When a particle is detected, the pump stops to trap the particle and a Raman measurement is initiated using a laser beam at the same beam path as holography. After the Raman measurement, which typically takes several to several tens of seconds, the pump and holographic imaging start again to wait for the next particle. The advantages of this measurement method are that both image and chemical information of particles can be taken in a large volume of water; the whole process can be fully automated; and the system is compact and simple without a filter or mesh to collect particles, which does not require frequent maintenance and is ideal for a long-term in situ deployment. Using a laboratory setup, different plastic pellets and representative marine particles (i.e. polypropylene (PP) pellet, polyethylene (PE) pellet, PE fragment collected from the sea, zooplankton, foraminifera), were measured, as shown in Figure 1 (b). Both holographic images and Raman spectra were successfully obtained for each particle.

The 3000 m depth-rated in situ device, called "RamaCam", as shown in Figure 2 was developed and deployed at a water depth of 1000-2000 m during the research cruise of KM24-03 conducted by the research vessel (R/V) Kaimei, and KS-24-11 conducted by the R/V Shinseimaru, in 2024. While the detailed data analysis obtained during the cruises is ongoing, automatic holography and Raman measurements of marine particles in the deep water were successfully performed for the first time using the device.



Figure 1 (a) Experimental setup of the integrated system of holography and Raman spectroscopy and (b) the data obtained for typical marine particles using the setup. BP: bandpass filter; LPD: long-pass dichroic filter; LP: longpass filter; AF: attenuation filter.

Pressure hull 1 (laser) Pressure hull 2 (Spectrometer, camera, CPU)

Outlet

Figure 2 Deep-sea in situ marine particle analyser.

## Particle classification method using images and spectra

For the interpretation of multimodal data obtained from the setup of the integrated holography-Raman spectroscopic analyser, a data fusion analysis of images and spectra was developed<sup>[6]</sup>. While data fusion applications have been expanded to a wide range of multi-sensory data analysis<sup>[7]</sup>, the previous methods have not been applied to the identification of marine particle types/ materials due to the limitation of multiple sensory applications to analyse particles. We investigated autoencoderbased unsupervised feature learning approaches to group the different particle types. Autoencoders are a generic type of unsupervised feature learner that has been wellestablished for analysing imagery, including holographic images<sup>[8]</sup>. They consist of an encoder network, which reduces the input data down to smaller latent representations, and a decoder network that attempts to reconstruct the original data from the compressed latent representation. The latent representations, through optimising both networks to minimise the difference between the original inputs and their reconstructions, can be used as features for clustering and classification tasks<sup>[9]</sup>. A key advantage is that they are unsupervised and can flexibly manage different sizes and dimensionality of data inputs as well as the size of the latent feature space representations they output, without significant modification of their underlying form, which is suitable for multimodal data<sup>[7]</sup>. Figure 3 illustrates the proposed multimodal holographic image and Raman spectrum feature learning. For holographic images with a large data size  $(227 \times 227 \text{ pixels})$ , downsized from the original image size prior to the feature learning to reduce the computational time), a convolutional autoencoder, which can handle a complex dataset was used to extract features.



Figure 3 Classification algorithms using features extracted from holographic images and Raman spectra and the t-SNE visualisation of features extracted from holography (left), blended features (middle), and extracted from Raman spectra (right).

For Raman spectra with a small data size  $(309 \times 1 \text{ pixels})$  compared to images, a simple single-layer autoencoder was used. The extracted latent representations from each image and spectra were blended using the t-distributed stochastic neighbour embedding (t-SNE), a method to non-linearly reduce the dimensions of the data to two.

The classification was performed for the data of six typical marine particles (three different individuals per type) taken using the laboratory setup introduced in the previous section. As seen in **Figure 3**, only two main clusters were formed when only holographic images were used, while too many clusters were formed when only Raman spectra were used for classification. This might be because some types of particles are morphologically too similar to distinguish each other, while the features of Raman spectra pick the difference between individuals. When the combined features were used, the classification accuracy was enhanced by 44 % compared to the accuracy obtained through the analysis only of holographic images or Raman spectra.

## Classification of microplastics by applying CARS

Although the device introduced in the previous section is a novel and powerful tool to identify marine particles in situ in the ocean, the measurable size is limited to >1 mm due to the weak Raman scattering light. The diameter of the collimated beam is ~1 cm to scan a large volume of water without filtering, while this can be a disadvantage for Raman spectroscopy as the laser power density at a target is weak, which linearly affects the intensity of the Raman scattering light. To monitor smaller particles, particularly with a size of <100 µm, we applied CARS to the measurement of flowing particles as a proof of concept<sup>[10]</sup>. CARS is an advanced Raman spectroscopic-based method where a specific Raman scattering is enhanced by two laser beams with a wavelength difference equal to the wavelength of the scattering light. In the field of biomedical science, CARS is known as a technique for non-destructive and high-speed analysis of living cells, including inflow measurements in microfluidic devices<sup>[11]</sup>. While CARS is promising for measuring suspended particles in water, few studies using CARS to aim at continuous monitoring of microplastics in natural environments have been reported, possibly because of strict flow control to align a wide size range of particles in a microfluidic device. We demonstrated the detection of in-flow microplastics with wide size ranges in a relatively large channel (500 µm depth) to avoid clogging by proposing reconstruction analysis of two-dimensional CARS line scanning with a wide view (0.5 mm width, 1.6 times wider than typically used views for CARS images). Selective detection of polystyrene (PS), Poly(methyl methacrylate) (PMMA), and low-density polyethene (LDPE) beads with the size of several tens to hundreds of µm flowing and with the speed of 4 mm/s was successfully performed when the CARS signals of the corresponding frequencies (3050 cm<sup>-1</sup> for PS, 2940 cm<sup>-1</sup> for PMMA, and 2840 cm<sup>-1</sup> for LDPE) was detected as shown in Figure 4 (a) and (b). With this method, the number density and diameters of flowing particles can be calculated. We also demonstrated the classification of flowing microplastics (PMMA) and bio-organic particles (algae) by taking CARS and two-photon excited autofluorescence (TPEAF) signals simultaneously.



Figure 4 (a) Example of CARS images of PS beads in flow. (b) Zoomed CARS images of different microplastics detected with the corresponding frequencies. The scale bars indicate 100 μm. (c) CARS (red) and TPEAF (green) signals for PMMA and alga particles in flow. The scale bar indicates 50 μm. The scan speed and direction are indicated in (a) and (c). Adapted with permission from Ref [10]. © 2021 American Chemical Society.

The average intensity of both PMMA and alga particles in the CARS signals at the frequency for C-H bonds (2940 cm<sup>-1</sup>) was higher than the background level, while only algae emit TPEAF signals because of the existence of chlorophyll. Classification of PMMA and alga particles in flow has been successfully performed by simultaneous detection of CARS and TPEAF signals, as shown in Figure 4 (c).

#### Conclusions

In this paper, we first reported the development of the integrated device of Raman spectroscopy and holography for in situ deep-sea particle measurements. Different marine particles, including plastic pellets with a size of ~1 mm, were successfully identified using the laboratory setup. The classification algorithm of marine particle types using both holographic images and Raman spectra was also proposed. In 2024, the in situ device was developed and deployed in the sea, and fully automated in situ measurements of marine particles were successfully performed at the water depth of 1000-2000 m. Secondly, for measurements of smaller microplastics with a size of <100 µm, a method based on CARS was reported. In-flow microplastics and bio-organic particles (algae) were successfully detected and classified by simultaneous detection of CARS and TPEAF signals.

This research opens new possibilities for monitoring of microplastics. Measurements that are currently made manually by sampling will be performed in situ and continuously. With the method being developed in this research, the efficiency of surveys of microplastics in the ocean can significantly be increased, which will be gamechanging for future surveys. Acquisition of global-scale chemical data on microplastics with high spatial and temporal resolution will be possible, which will lead to the accurate estimation of microplastic pollution. It is hoped that this will also feed back into the public awareness for the protection of our oceans and the establishment of government policies.

#### References

- Andrady, A. L. "Microplastics in the marine environment." *Marine pollution bulletin* 62, pp. 1596-1605, 2017.
- [2] United Nations General Assembly, "Work of the Statistical Commission Pertaining to the 2030 Agenda for Sustainable Development, "A/RES/71/313 (United Nations, 2017).
- [3] Ašmonaitė, G and Almroth, B. C. "Effects of Microplastics on Organisms and Impacts on the Environment." *Goteborgs Universitet* pp. 1-70, 2018.
- [4] Silva, N. L., Marcolin, C. R. and Schwamborn, R. "Using image analysis to assess the contributions of plankton and particles to tropical coastal ecosystems." *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 219, pp. 252-261, 2019.
- [5] Takahashi, T., Liu, Z., Thangavel, T., et al. "Identification of microplastics in a large water volume by integrated holography and Raman spectroscopy", *Applied Optics* 59, pp. 5073-5078, 2020.
- [6] Takahashi, T., Liu, Z., Thangavel, T., et al. "Multimodal image and spectral feature learning for efficient analysis of water-suspended particles", *Optics Express* 31, pp. 7492-7504, 2023.
- [7] Bayoudh, K., Knani, R., Hamdaoui, F. and Mtibaa, A. "A survey on deep multimodal learning for computer vision: advances, trends, applications, and datasets", *The Visual Computer*, pp. 1–32, 2021.
- [8] Zeng, T., Zhu, Y. and Lam, E. Y. "Deep learning for digital holography: a review," *Optics Express* 29, pp. 40572–40593, 2021.
- [9] Bank, D., Koenigstein, N. and Giryes, R. "Autoencoders," arXiv, arXiv:2003.05991, 2020.
- [10] Takahashi, T., Herdzik, K. P., Bourdakos, K. N., et al. "Selective imaging of microplastic and organic particles in flow by multimodal coherent anti-stokes Raman scattering and two-photon excited autofluorescence analysis", *Analytical Chemistry* 93, pp. 5234-5240, 2021.
- [11] Hiramatsu, K., Ideguchi, T., Yonamine, Y., et al. "High-throughput label-free molecular fingerprinting flow cytometry." *Science Advances* 5, eaau0241, 2019.



#### Dr. TAKAHASHI Tomoko 髙橋 朋子

Researcher, Marine Biodiversity and Environmental Assessment Research Center, Research Institute for Global Change, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

# Feature Article Masao Horiba Awards

堀場雅夫賞 特別賞受賞者論文

## Development of Boron-Doped Diamond Electrodes for Key Analytes in the Aqueous Environment and Beyond 水環境や他の領域において主要分析対象を検出するためのホウ素ドープダイヤモンド電極の開発

### Tania Louise READ

Dissolved oxygen and pH are two of the most important factors in analytical science, affecting processes in the environment and beyond. Given their impact their importance is twofold, firstly their measurement is key to understanding the condition of a given environment, and secondly their control aids in managing the health and quality of those environments for example, the toxicity of potential pollutants such as heavy metals with pH dependent availability. Electrochemistry offers a relatively simple, cheap, and clean analytical method however, conventional electrode materials often struggle with long-term in situ measurements due to fouling, chemical, or physical degradation. Herein, we exploit the robust properties of Boron Doped Diamond electrode materials to explore methods of analysis and in situ control of key environmental analytes such as oxygen, pH, and heavy metals. Negating the need to remove and chemically alter samples before analysis.

溶存酸素とpHは,分析科学において最も重要な要素の一つであり,環境をはじ めとするさまざまなプロセスに影響を及ぼす。これらの重要性は二つの側面を 持つ。一つ目は,これらの測定が特定の環境の状態を把握する上で不可欠であ る点である。二つ目は,これらを制御することが,例えば pH に依存する重金属 などの潜在的汚染物質の毒性など、環境保全のために管理する上で有効な点で ある。電気化学測定は,比較的簡便で低コストかつクリーンな分析手法である が,従来の電極材料は,汚れの蓄積や化学的・物理的な劣化により,長期的な 現場測定において課題を抱えることが多い。本研究では,ホウ素ドープダイヤ モンド電極材料の堅牢な特性を活用し,溶存酸素,pH,重金属といった重要な 環境分析対象の測定および制御方法を検討する。特に,重金属測定では,測定 前のサンプル前処理の必要ない分析方法を検討した。

#### Introduction

Although in the modern analytical science world we are able to measure countless aqueous species via an array of techniques, each important in its own way to a given field of interest, dissolved oxygen and pH are perhaps two of the most widely important analytes of interest. Dissolved oxygen is unequivocally key to the existence of life on our planet, and thus it can be of no surprise that its quantitation is vital in fields from the aqueous environment, to healthcare, and from agriculture all the way through the chain to the food and drinks industry<sup>[1],[2]</sup>. Furthermore, life and the environment exist in a finely balanced homeostasis of which pH forms a key pillar that when disturbed can have devastating results<sup>[3]</sup>. Not only is the pH value itself important, but its influence on the speciation and complexation of other key analytes (e.g. heavy metals) can change their bioavailability and thus impact the toxicity of a system<sup>[4]</sup>. Whilst technologies exist to measure each of these analytes, the sheer breadth of conditions and matrices under which measurement is necessary and range of relevant concentrations necessitates continued development and innovation. For many applications existing technologies suffer drawbacks such as long-term measurement stability, fragility, corrosion, size, and (bio)fouling. Under potentially changeable environmental conditions subtle changes in e.g. pH may cause release of, and therefore increased toxicity of heavy metals<sup>[5]</sup>, it is therefore important to measure both their available and total concentrations; normally achieved by removal and acidification of samples thus prohibiting in situ and continuous monitoring<sup>[6]</sup>. One of the most commonly used analytical

tools in this field is electrochemistry, appealing due to its potential for sensitive, selective, low cost, and easy to use sensing. The body of research highlighted herein aims to combat some of these drawbacks through exploring the use of high-quality Boron Doped Diamond (BDD) for electrochemical control of pH and for the measurement of key environmental analytes<sup>[7]-[9]</sup>. The superior electrode qualities of BDD have generated much interest in the electrochemistry field over the past few decades, such as chemical and thermal stability, low biofouling, ability to in situ electrochemically clean, low background currents etc<sup>[10]-[13]</sup>. These same qualities are what give the BDD sensors much potential for solving some of the issues experienced by those interested in measuring dissolved oxygen, pH and pH dependent systems, such as heavy metals. Firstly, this work takes advantage of the robustness of BDD at extreme potentials to explore the ability to control the local pH environment of the measurement electrode<sup>[7],[8]</sup>: For traditional electrode materials such as gold, or sp<sup>2</sup> carbon (e.g. glassy carbon, screen printed carbon) it is not possible to work at these extremes of potential without causing damage (corrosion) to the electrode surface over time. The resistance to corrosion afforded by the sp<sup>3</sup> bonded structure of BDD offers considerable advantage; in the research highlighted here we demonstrate the use of electrochemical water splitting to produce and control proton concentration at a generator electrode, in turn influencing the pH environment local to a sensing electrode, where the speciation, and concentration of heavy metals of environmental importance can be assessed. This sensor technology is applied to the detection of heavy metals (here Hg<sup>[7]</sup> and Cu<sup>[8]</sup>) in aqueous solutions where the pH is non-ideal for the measurement of interest. The sp<sup>3</sup> bonded nature of BDD which produces these excellent qualities also results in a lack of surface sites required for inner sphere reactions, such as the oxygen reduction reaction (ORR), and is not sensitive to pH. Previous research has demonstrated that through surface engineering via laser machining, controlled incorporation of very robust (corrosion stable) forms of  $sp^2$  carbon into the BDD surface is possible. The quinone surface terminations (BDD-Q) introduced with the  $sp^2$  carbon have been demonstrated in previous work to undergo proton-coupled electron transfer, resulting in a Nernstian (~59 mV/pH unit) shift in the voltammetric peak with changing pH<sup>[14],[15]</sup>. The work discussed herein expands on this, exploring the use of selective incorporation of these  $sp^2$  carbon regions into BDD to enable the simultaneous detection of both pH and dissolved oxygen in aqueous systems on a single electrode (taking  $\sim 4 \text{ s})^{[9]}$ . The possibility of negating reference electrode (RE) drift by implementing an internal-referencing mechanism based on the relationship between the two analytical signals is also explored.

## BDD Sensor Design For Electrochemical pH Control

An individually addressable ring-disk electrode system is designed; Ring and disk shaped electrodes are each laser machined out of a wafer of freestanding BDD and placed concentrically, separated and encapsulated by electricallyinsulating material such that the electrode faces are coplanar but not touching. The electrochemistry at each electrode is separately controlled via copper wires connected to the BDD through Ohmic sputtered Ti-Au contacts. This arrangement enables the control of local pH through water electrolysis on the ring electrode upon the application of a sufficiently large current, whilst analytical voltammetric measurements of a species of interest can be conducted independently on the disk. The relationship between applied ring-current and resultant local pH at the disk surface were characterised through use of an electrodeposited pH sensitive IrOx film for both applications. Figure 1 illustrates (a) the ring-disk format and (b)



Figure 1 (a) Illustration of the BDD ring-disk design for pH control and simultaneous electrochemical heavy metal analysis.
(b) Comparing simulated (dashed line) and experimental (solid line) data for the pH change generated at different applied ring currents. Inset shows 2D axisymmetric simulation of the pH profile extending into bulk solution.
Figure adapted from [7] copyright 2014 American Chemical Society.

experimental data for the pH change associated with different applied ring-currents compared with data produced using finite element methods<sup>[7]</sup>.

## Electrochemical Measurement of Hg with simultaneous pH Control

Stripping voltammetry measurements conducted in Hg containing solutions at different bulk pH values, Figure 2(a), demonstrate the effect of pH on the analytical signal. At low pH values, where Hg is completely in the Hg2+ form, a single sharp stripping peak is observed. However, as the pH increases the peak is seen to shift on the potential axis, broadening and decreasing in current magnitude as the Hg speciation changes to less electroactive forms. In Figure 2(b) measurements conducted in bulk pH 6.40 and pH 2.0 solutions are compared to the resulting data when a current is applied to the ring electrode during measurement in bulk pH 6.40 solution. Application of a 50 µA current is expected to result in a pH change to ~pH 2.0 as found in Figure 1(b), here we see the stripping peak transformed from a broad peak at  $\sim 0.2$  V in bulk pH 6.4 solution to a much sharper peak at ~0.5 V, which is similar to that recorded in bulk pH 2.0 solution. Some shoulder peaks are observable, indicating that the local pH may not have completely reached pH 2.0 at the point of measurement however, this data demonstrates the power of such electrodes for in situ analysis of heavy metals such as Hg in solutions of non-ideal pH without the need for manual acidification.

## Controlling Cu speciation and detection with simultaneous pH Control

Copper is another common contaminant in natural water, which can cause issues such as Wilsons Disease when it accumulates in the body<sup>[16]</sup>. The binding of copper by ligands in water systems or therapeutics can be used to remove it – but this process is also pH dependent. In this work the same ring disk pH control sensor format is applied to measurement and manipulation of the speciation of copper by common therapeutic ligand triethylenetetramine (TETA). The effect of Cu-ligand binding is demonstrated using UV-Vis Spectroscopy in combination with speciation simulations in Figure 3(a), here demonstrating good agreement and a move from free copper to bound systems as pH increases. Electrochemical measurements using the disk electrode to measure in solutions at



Figure 2 (a) Comparing Hg stripping peaks from cyclic voltammetry at different bulk solution pH values. inset shows full CV and direction of scan. (b) Comparing stripping peaks for Hg in bulk pH 2 and pH 6.4 solutions with that in bulk pH 6.4 solution with 50 µA simultaneously applied to the ring electrode. Figure adapted from [7] *copyright* 2014 American Chemical Society.



Figure 3 (a) Simulated speciation curves for copper in TETA containing solutions at different pH compared to experimental UV-Vis data (black squares), (b) Copper speciation simulation compared with peak currents (black dots) for electrochemical stripping peaks of Cu in solutions at different pH. Figure adapted from [8].

chemically adjusted pH values showed good agreement to simulated speciation curves, confirming that the change in binding was observable via electrochemical measurement, Figure 3(b).

Finally, the ring electrode was used to influence the local pH enabling in situ local control over the binding of the copper with simultaneous electroanalysis. The current density applied to the ring is compared to the resultant Cu detection peak current measured on the ring as a percentage of the maximum recorded current (representing complete availability of all copper species) in Table 1; Used in combination with the electrochemical speciation curve in Figure 3(b) it is therefore possible to calculate the local pH generated at each current density. This study further highlights potential of BDD electrodes for control of metal ligand binding and therefore measurement of free and total metal concentrations in complex aqueous systems.

## BDD Sensor Design for Electrochemical pH and Oxygen Measurement

The ability to measure pH using BDD based electrode materials with robust laser-induced sp<sup>2</sup> carbon regions (BDD-sp<sup>2</sup>) has been demonstrated by researchers in the Macpherson group<sup>[14],[15]</sup>. Sp<sup>2</sup> carbon also catalyses reactions which require surface interaction and are therefore not measurable by high quality sp<sup>3</sup> diamond carbon surfaces, such as the key environmental analyte dissolved oxygen. This study aimed to assess the use of such sensors for simultaneous pH and oxygen measurement. In order to achieve this it was first necessary to optimize the pattern of sp<sup>2</sup> regions to achieve clear and sensitive electrochemical signals for both analytes (not just pH). Figure 4 presents the three patterns assessed: (a) a microspot array of pits with overlapping diffusional fields akin to a microelectrode array, (b) a single pit of equivalent total machined area to (a), and (c) a microspot array of smaller, diffusionally isolated spots. Cyclic voltammetry was used to assess the electrochemical performance of each, and the resultant

Table 1 Comparing data for the applied current at the ring electrode with electroanalytical response on the disk electrode for Cu detection and the effective local pH change. Table from [8].

Applied Current Density (mA cm <sup>-2</sup> )	% Maximum LSV Peak Current	Generated pH from Speciation Curve
0.10	0	5.01 ≤
0.20	34.98	3.76
0.395	78.92	3.35
1.98	100	≤ 2.50



Figure 4 Optical images and cyclic voltammograms comparing BDD electrodes with (a) a microarray of machined spots with diffusional overlap, (b) a single spot of equivalent machined area to (a), and (c) a microspot array with no diffusional overlap and decreased machining area. Cyclic voltammograms show pH signatures (purple highlighted region) and oxygen signatures (blue highlighted region labelled (i)) under ambient and degassed conditions. Figure adapted from [9] *copyright 2019 American Chemical Society.* 

data is also presented. For each electrode a clear signal at ~0.1 V associated with the proton coupled electron transfer reaction at quinone surface terminations is observed (purple highlighted regions) as expected based on previous work. It is notable that the signature for (C) whilst present is significantly smaller, which is expected as the lower machined area results in a lower surface coverage of quinone species. For (a) and (b) a signal associated with the reduction of oxygen can also be observed at ~-1.0 V (blue highlighted region, labelled (i)), however this is not present in (c) and is likely masked by the onset of solvent reduction. As the signal for oxygen reduction was found to be larger and more clearly distinguishable from solvent reduction in (a) and no significant difference in pH response was observed this pattern was used for further studies.

## Rapid Simultaneous Measurement of Oxygen and pH

For full characterization of simultaneous oxygen and pH response on BDD-sp<sup>2</sup> electrodes, square wave voltammetry was applied as it enables reduction of background currents increasing signal-to-noise and is significantly faster than other voltammetric techniques. Calibration curves were collected for both analytes simultaneously, where the concentration of oxygen in a series of solutions at different pH values was varied using mass flow controllers to change the ratio of oxygen to balance gas (argon). **Figure 5** presents an example measurement (centre) with the resultant aggregate mean data from measurements conducted at 5 different pH values in the range 4.00-10.20, with 5 different oxygen values over 0.1-8 mgL<sup>-1</sup> in each. For both oxygen (blue, left) and pH (purple, right) a clear

signature is observed, and calibration plots for each (left and right respectively) are produced demonstrating linear behaviour ( $R^2 = 0.999$  for oxygen and 0.998 for pH). The slope of the pH calibration plot, 60 mV pH<sup>-1</sup>, is also found to be close to that predicted by the Nernst equation, 59 mV pH<sup>-1</sup>. Each measurement conducted to produce the calibration plots was obtained in ~4 s, clearly demonstrating the potential of these BDD-sp<sup>2</sup> electrodes for the rapid simultaneous measurement of oxygen and pH in aqueous media.

#### Potential to Correct for Reference Electrode Drift

As a linear relationship is observed between the aggregate mean oxygen peak current and the mean dissolved oxygen concentration (measured independently via commercial optical dissolved oxygen probe) across the whole pH range assessed, the assumption can be made that the magnitude of the oxygen current response is unaffected by pH over the pH range 4-10. One of the most significant issues for real-world analysis is the necessity for a long-term stable reference electrode, to which the potential at the sensing electrode is compared. However, in real-world systems these reference electrodes often suffer drift due to fouling or other influences thus impacting the accuracy of the measurement and impeding continuous or longterm in situ measurements, particularly when they rely on peak potential as with the proton coupled electron transfer reaction signals used to measure pH here. As the two analytical signals (oxygen and pH) are seemingly independent, the relationship between them has potential to act as an internal referencing mechanism where any reference electrode drift would impact both equally and thus be

Equation 1 
$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$$
  $pH = 7$   $E^0 = 0.456 V vs SCE$ 



Figure 5 Example measurement of both oxygen (blue) and pH (purple), centre, compared with (left) aggregate mean oxygen calibration data and (right) aggregate mean pH calibration data conducted in solutions at a range of pH and dissolved oxygen concentrations. Figure adapted from [9] *copyright 2019 American Chemical Society.*  negated, a concept first proposed by Wrighton et al.<sup>[17]</sup>. Although the equation for two electron reduction of oxygen on  $sp^2$  C, Equation 1, indicates the involvement of protons in the reaction, as there are no proton transfer reactions occurring before or in the rate-determining step, the peak position for electron transfer should not be affected<sup>[18]-[21]</sup>.

This is assessed in Figure 6, where the relationship between the pH and oxygen signatures is explored in more detail. The peak potential for oxygen reduction from Figure 5 was analyzed for a statistically significant dependence using a Kruskal–Wallis analysis of variance (ANOVA) and a One-Way ANOVA at a 5 % significance level, with the Bonferroni correction for multiple comparisons. No statistical dependence of the oxygen reduction peak potential was observed for either dissolved oxygen concentration or pH, Figure 6(a) and (b), respectively. Figure 6(c) shows the separation between the pH and oxygen peaks in one measurement,  $\Delta E_p$ , as a function of dissolved oxygen concentration, at set pH values.  $\Delta E_p$ can thus be used to inform on solution pH, as shown in Figure 6(d), where a gradient of 57 mV is observed, close to that predicted by Nernst, for a plot of mean  $\Delta E_p$  for all oxygen concentrations as a function of pH. This highlights the potential for using the ORR signal as an internal reference for voltammetric pH measurements, negating any reference electrode fouling when applied in real world systems.



Figure 6 Comparison of oxygen and pH peak parameters to assess the potential for internal referencing. Figure from [9] copyright 2019 American Chemical Society.
## Conclusion

This manuscript highlights the use of BDD electrodes to improve measurement and local-control of key environmental analytes. We present the first published examples of the use of electrochemical pH control in aqueous systems, and its application to heavy metal detection and speciation control. Firstly, the method is used to electrochemically measure Hg concentrations in solutions of non-ideal measurement pH without manual adjustment of the bulk pH. This technique is subsequently used to control the local speciation of Cu ions in the presence of binding ligands, thus providing a route to assess total and bound concentrations of heavy metals using a single in situ sensor. This work has since inspired further work by unrelated international research groups (see work by e.g. O'Riordan et al on interdigitated electrodes for agricultural, chlorination applications). The ability to control the local pH environment, and therefore speciation of analytes, in a system of interest could offer new approaches to in situ analyses in fields ranging from waste-water treatment and environmental analysis to medicine (e.g. chelation based cancer therapeutics) and human function (e.g. oxygen and hemoglobin interactions). Proof of concept work on the use of high quality laser-modified BDD electrodes for dissolved oxygen and pH measurements is also described; The ability to simultaneously measure both species on a single electrode (as opposed to separate sensing electrodes within a device) offers a route to the reduction of material usage and manufacturing steps, and therefore a potential decrease in the environmental impact of production. Whilst the work described herein proves the initial concept, going forwards assessments of sensor function in a wider range of environmentally relevant conditions and matrices will be conducted.

Whilst BDD may initially be considered both monetarily and resource expensive, the ability to grow it in the laboratory in a free-standing form at the wafer scale (~6" diameter) and the fact that the sensors demonstrated here are  $\leq 1$ mm in diameter (with potential to go smaller limited only by the current laboratory manual electrode fabrication and handling methods) means a huge quantity of sensors could be produced from a single wafer. Furthermore, the robustness of BDD as a material implies a significant longevity over other electrode materials and other existing methods (e.g. optical) of measuring dissolved oxygen and pH and counters these initial costs. The material qualities of BDD, such as hardness and resistance to fouling, could offer solutions for dissolved oxygen and pH measurement over long periods in challenging or hazardous to access aqueous environments, improving not only sensor longevity and measurement frequency but also personnel safety.

### References

- [1] Abele, D.; Vasques-Medina, J.P.; Zenteno Savin, T. Oxidative Stress in Aquatic Ecosystems; John Wiley & Sons, 2011
- [2] Maltepe, E.; Saugstad, O.D., Pediatr. Res. 2009, 65 (3), 261-268
- [3] Hoogenboom, R. et al., Angew. Chem., Int. Ed., 2015, 54, 10879 10883
- [4] Tessier, A.; Turner, D.R., Metal speciation and bioavailability in aquatic systems, J. Wiley, 1995
- [5] Simpson, S.L. et al., Appl. Geochem., 2015, 59, 1-10
- [6] Aragay, G.; Pons, J.; Merkoçi, A., Chem. Rev., 2011, 111, 3433-3458
- [7] Read, T.L., et al., Anal. Chem., 2014, 86, 367-371
- [8] Read, T.L. et al., Chem. Commun., 2016, 52, 1863-1866
- [9] Read, T.L. et al., ACS Sens., 2019, 4, 756-763
- [10] Luong, J. H. T.; Male, K. B.; Glennon, J. D., Analyst, 2009,134, 1965–1979.
- [11] Swain, G. M.; Ramesham, R., Anal. Chem., 1993,65, 345–351
- [12] Compton, R. G.; Foord, J. S.; Marken, F., *Electroanalysis*, 2003,15, 1349–1363
- [13] McGaw, E. A.; Swain, G. M., Anal. Chim., Acta 2006, 575, 180-189
- [14] Macpherson, J.V., et al, Anal. Chem., 2016, 88, 974-980
- [15] Macpherson, J.V. et al, Electrochem. Commun., 2016, 72, 59-63
- [16] Walshe, J.M., Lancet, 1982, 319, 643-647
- [17] Wrighton, M.S., et al., Science, 1991, 252, 688-691
- [18] Morcos, I.; Yeager, E. Electrochim. Acta., 1970, 15, 953–975
- [19] Yeager, E., Electrochim. Acta, 1984, 29 (11), 1527–1537
- [20] Taylor, R. J.; Humffray, A. A., J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 1975, 64(1), 63–84
- [21] Taylor, R. J.; Humffray, A. A., J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 1975,64, 85–94



### Dr. Tania Louise READ

Assistant Professor Department of Chemistry University of Warwick

# Review

総説

# 水循環型社会の形成に貢献する分析・計測技術

Analysis and Measurement Technologies that Contribute to the Formation of a Water Recycling Society

河野 忠司

KAWANO Tadashi

**宮村 和宏** MIYAMURA Kazuhiro 近年,水資源の様式が大きく変化している。人口増加に伴う生活水の確保,産業の 発展に伴う工業用水の確保は大きな社会課題となっている。一方で,人々が利用し やすい河川,湖沼に存在する水は,地球上に存在する水の約0.01%であり,限られた 水資源を浄化,循環させることで再利用している。本稿では,水資源の変化や課題 を述べると共に,水循環型社会に貢献する分析・計測技術について述べる。

In recent years, the pattern of water resources has changed significantly. Securing water for daily life as the population increases and for industrial use as industry develops have become major social issues. However, the water that exists in rivers, lakes and ponds that are easily accessible to people accounts for only about 0.01% of the water on Earth, and this limited water resource is reused by purifying and circulating it. This paper describes the changes and issues in water resources, and the measurement technologies that contribute to a water-recycling society.

# はじめに

地球の約2/3は水で覆われているが、人々が自由に使える水は地球上に存在する水 の約0.01%である。この限られた資源を水循環の中で飲料水や工業用水、灌漑用水に 活用している。しかし、「人口増加」、「気候変動」が原因となり、水資源の供給に偏り が起こっている。

国際連合 世界人口予測1960→2060 2015年改訂版によれば,世界の人口は2015年時 点で約73億5,000万人とされており,2050年には約97億3,000万人になると予測され ている。経済協力開発機構(OECD)の「OECD Environmental Outlook to 2050 (2012)」によると,水需要は2000年から2050年の間に,主に製造業の工業用水(+ 400%),発電(+140%),生活用水(+30%)の増加により,全体で55%の増加が見込 まれている。2050年には,深刻な水不足に見舞われる河川流域の人口は,39億人(世 界人口の40%以上)となる可能性もあると予想されている。(**Figure 1**)

水資源として利用可能な水の量は、降水量の変動によっても絶えず変化している。 このため、大雨や干ばつなどの異常気象を引き起こしているとされる地球温暖化に よる気候変動は、水の利用可能量に大きな影響を及ぼしている。災害疫学研究セン ター (CRED: Centre for Research on the Epidemiology of Disasters)によれば、 洪水や干ばつは、世界各地で多発しており、2015年には、国家レベルの洪水、干ばつ がそれぞれ152件、32件発生し、影響を受けた人は洪水が約3千万人、干ばつが約5千万 人に上ると報告されている。



Figure 1 OECD's 2012 graph of projected global water demand to 2050

# 水循環社会で活躍する計測技術

人々は、限られた水資源を飲用水や工業用水、灌漑用水に活用し、 浄化した後に河 川,海洋に排出し,水循環を形成している。使用目的に応じた水を作り出すために は、原水の水質を正確に計測し、適切な処理行う必要がある。例えば、半導体生産プ ロセスで使用される超純水を作り出すためには、原水のpHや硬度、電気伝導度、濁 度等を連続的にモニタリングしている。 ユースポイントにおいては、電気抵抗率が、 理論純水の抵抗値18.24MΩ・cmに対して、18.20MΩ・cm以上の水質が常に求められ るため、電気抵抗率を連続モニタリングすることで水質が保証されている。また、 半導体技術の進歩により、超純水に求められる水質基準も年々高い精度が求められ ており、 例えばパーティクルの粒径も半導体の微細化に伴い、より一層の微小粒径 の測定が必要となっている。半導体生産プロセスの排水は無機系廃水ラインにおい ては、フッ酸を含む場合があり、そのまま河川に放流すると自然浄化できず、環境 汚染を引き起こし水循環が停滞する。フッ酸の濃度を下げるためには、カルシウム 薬剤を投入するが、その処理を適切に行うためには、排水中のフッ化物イオン濃度 を測定し、カルシウム薬剤投入量を決めている。また、カルシウム濃度を測定する ことで、薬剤の過剰投入を抑えることもできる。その後は生物処理が行われ、自然 浄化できる水質まで改善されたのちに,河川や海洋へ排出される。

上記のような水質管理において, 堀場アドバンスドテクノ製の現場形工業用水質計 H-1シリーズ等が用いられている(Figure 2)。本計測装置は水質の総合的な計測・管 理のために必要な測定項目をトータルに測定可能な現場設置形の水質計であり, 半 導体関連のみならず,上下水道の水質管理等にも使用されている。また,設置が難 しい現場や河川などの水質管理用途として,ポータブル型のpH・水質分析計WQ-300シリーズ等も活用されている(Figure 3)。本分析装置は現場で即座に測定が可能 であり,あらゆる現場の水質管理が可能である。

このように水循環のあらゆる箇所で水質計測は必要とされており,世界の水循環を 支えている。一方で食の安全安心や食料確保に貢献する計測技術も求められている。 次の項では,食品プロセスの衛生管理に必要な測定技術を紹介する。



Figure 2 現場形工業用水質計 H-1シリーズ https://www.horiba.com/jpn/ water-liquid/products/series/ h-1-series-field-installation-type/



Figure 3 pH・水質分析計 WQ-300シリーズ https://www.horiba.com/jpn/ water-quality/handheld-meters/

eview

総説

### ダイヤモンド電極を用いた残留塩素濃度モニター UP-400CL

### 残留塩素濃度モニター開発の狙いと現場ニーズ

食品加工工場などの食品の衛生管理は、国際的な制度であるHACCP(Hazard Analysis and Critical Control Point)<sup>1</sup>をもとに、より厳密な管理が要求されている。 例えばカット野菜洗浄時の工程管理において、野菜の種類、量や洗浄液の温度、pH, 残留塩素濃度等の記録を行う。その中でも残留塩素は洗浄中に濃度が低下するため、 頻繁に洗浄液を汲み取り比色法や試験紙を用いて測定・記録を行い、必要に応じて 濃度調整を行う必要がある。これは多大な労力を要し、加えて作業者による測定誤 差や測定忘れ、記入ミスなどが懸念される。また、急速に普及している工程管理の IoT化には、現状の手作業は不向きである。これらの課題を打開する手段として、測 定作業を自動化でき、データ通信も可能な残留塩素濃度モニター(UP-400CL)を開 発した。この装置により、現場環境の改善はもとより、食中毒の防止、食品の食味向 上など、食の安全と安心に貢献できると考えている。残留塩素濃度モニターの写真 と構成をFigure 4に示す。

本装置はダイヤモンド電極を用いた野菜洗浄中も測定可能な世界初<sup>2</sup>の残留塩素濃 度モニターである。本体のサイズは幅125 mm × 奥行125 mm × 高さ100 mmと小 型かつ防水であり、ポンプが内蔵されているため、本装置を洗浄槽近傍に設置する だけで測定可能である。また、装置の画面により残留塩素濃度変化をリアルタイム に確認することが可能である。加えてSDカードへのデータ保存や外部へのデータ通 信も可能である。

\*1 厚生労働省HP参照

https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou\_iryou/shokuhin/haccp/index.html

\*2 2022年8月当社調べ

### 食品洗浄中でも測定可能にしたコアテクノロジー

残留塩素の連続測定には、従来白金もしくは金の電極を用いたポーラログラフィー 法が用いられている。しかしながら、野菜を洗浄中の残留塩素濃度値は、正確に測 定できない。理由は野菜から溶出する有機物の影響により、電極表面の反応を阻害 され、急速に指示値が低下するためである。そこで、我々は慶應義塾大学の栄長先 生が開発したホウ素をドープしたダイヤモンド電極 (BDD; Boron-Doped Diamond)<sup>[1]</sup>を採用し、有機物の影響を受けにくくする独自の測定シーケンス<sup>[2]</sup>を開 発した。



Figure 4 Photo and device configuration of residual chlorine concentration monitor.



Figure 5 Example of residual chlorine concentration monitor operation at a vegetable processing factory.

BDDは従来の電極材料に比べ,電位窓が広く,ノイズが少なく,耐久性が高い特長 を持つ。この特性を生かし,強力な電解洗浄による電極の有機物等の汚れの除去や 次亜塩素酸と次亜塩素酸イオン双方を測定するpH影響を受けにくい測定方法など 新たな技術を開発した。また,測定直前にマイナスに電圧を印加することで,マイ ナスに電荷をもったアニオン性有機物を電極表面から引き離し,直後に次亜塩素酸 イオン濃度を計測することで,有機物の影響を低減する独自の測定シーケンスを開 発した(本技術は特許出願済み)。

これらの測定方法と,装置に内蔵するポンプの流量制御により,本製品の機能を実現している。

#### カット野菜洗浄での運用例

カット野菜洗浄ラインへの運用例<sup>3</sup>を**Figure 5**に示す。洗浄ライン横に装置を設置し, 野菜残渣が入らないようにステンレスフィルターを介して洗浄液を自動サンプリング している。これにより洗浄中の残留塩素濃度をリアルタイムに確認可能である。また, 必要に応じてpHや液温を同時に測定し,別途設置したゲートウェイよりデータをクラ ウドへ保存することで,現場や遠隔地でタブレットやPC等にてデータ確認できる。

野菜洗浄中の濃度測定と管理のイメージをFigure 6に示す。運用限界や許容限界を 入力しておけば、その値を下回る前にアラートを出すので、適切な工程管理が可能 になる。もちろん、万一許容限界を下回った際にはパトランプやメール通知で知ら せることが可能である。

\*3 https://www.horiba.com/jpn/water-liquid/products/detail/action/show/Product/up-400cl-5075/



Figure 6 Image of concentration measurement and control during vegetable washing

#### 今後の課題と展望

本装置の測定項目は遊離残留塩素であり,従来の測定法である比色法の測定項目は 遊離残留塩素と結合残留塩素を合わした全残留塩素であることから,比色法から本 装置へ置き換える際には管理値が一致しない場合があり注意が必要である。しかし ながら,本来の指標であるべき殺菌力の点では,結合残留塩素は遊離残留塩素の数 十分の1以下と言われており,結合残留塩素が増えた状態で比色法の数値を信用す ると,思わぬ殺菌力低下の懸念がある。この懸念は,今まで野菜洗浄中に遊離塩素 を連続測定する分析方法が存在しなかったためであり,本装置の出現により今後管 理が変わる可能性もある。

本装置は野菜洗浄中の洗浄槽や洗浄液供給タンクなどに容易に取り付け可能であ り、SDカードへの保存や通信なども可能であるため、今後衛生管理のIoT化や現場 環境の改善に役立つと考えられる。また、今回はカット野菜の洗浄を中心に記載し ているが、洗卵や魚類の洗浄にも利用が可能な技術である。今後、リアルタイムで 計測でき自動的に記録も残ることからも、残留塩素濃度の計測をCCP(Critical Control Point)のモニタリング項目として選定することも可能と考える。我々は、 ユーザーニーズに更なる技術開発でこたえることで、食の安全安心に一層貢献した く思う。

### おわりに

限られた水資源を効率的,効果的に使用するためには,適切な水処理が必要となる。 そのためには,正確に安定的に水質を測定する必要がある。しかし,正確な測定を 維持するためには,センサの保守メンテナンスが必要であるが,ユーザーにとって は大きな負担となっている。センサの保守メンテナンス負荷を低減するためにも, 汚れの影響を受けないものや耐久性の高いもの,あるいはそもそも液体に触れない 非接触での測定は今後の重要な技術となる。また,従来の測定法では測定が困難で あった測定試料や測定環境下においても,多点測定や複数成分測定から多変量解析 を用いて測定する手法も課題解決に重要な技術となる。液体計測技術を通して,水 循環社会に貢献し,人類の豊かな生活を支え,産業の発展に貢献する事を期待する。

\*編集局注:本内容は特段の記載がない限り,本誌発行年時点での自社調査に基づい て記載しています。

### 参考文献

- [1] M. Murata, T. A. Ivandini, M. Shibata, S. Nomura, A. Fujishima, Y. Einaga, J. Electroanal. Chem., 612, 29 (2008).
- [2] 宮村和宏, 亀子雄大, ダイヤモンド電極を用いた残留塩素濃度モニター, 「センサ・マイクロマシン と応用システム」電気学会センサ・マイクロマシン部門39 3p-, 2022-11.



# 河野 忠司

KAWANO Tadashi

株式会社堀場アドバンスドテクノ 開発本部 本部長 General Manager Research & Development Division HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.



# 宮村 和宏

MIYAMURA Kazuhiro

株式会社堀場アドバンスドテクノ 開発本部 先端技術開発部 Advanced Technology R&D Department Research & Development Division HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.

# **Guest Forum**

# わが国における小規模な水道システムの実態と技術ニーズ

Current Conditions of Small Water Supply System in Japan and Technical Needs

伊藤 禎彦
 ITOH Sadahiko
 京都大学大学院 工学研究科都市環境工学専攻 教授
 博士(工学)
 Professor,
 Department of Environmental Engineering, Graduate School of Engineering,
 Kyoto University
 Doctor of Engineering



わが国各地で人口減少が進むなか、人口規模が小さいあるいは人口密度が低い地域に目を向ける重要性が高 まっている。本稿は、その象徴として、小規模な集落において地元住民の手によって維持管理されているような 水供給システムをとりあげ、水供給形態のあり方や浄水処理装置のニーズについて、その動向を紹介した。その 上で、小規模水供給システムを支えるために必要な技術上のニーズについて論じた。

キーワード:水道,飲料水,浄水処理,人口減少

Since the population has been decreasing in Japan, it is important to focus on the area with small population or low population density. In this article, small water supply systems managed mainly by residents in small residence area were described. Various water supply methodologies and the needs of water treatment facility installed were shown. Based on the reality of waterworks, technical needs for supporting small water supply systems were discussed.

Keywords : Water supply system, drinking water, water treatment, depopulation

# はじめに

わが国の上水道は成熟した社会インフラであるが,現在, 重要かつ喫緊な課題をいくつも抱えている。以下に主な事 項をリストアップする<sup>[1]</sup>。

### ①人口減少と水需要の減少

生活用水原単位の減少と人口減少により,水需要の減少が 続いている。

### ②施設の更新需要の急増と投資額の減少

これまでに整備された水道資産の更新時期が到来してい る。にもかかわらず,近年投資額が減少しており,水道施 設の老朽化が進行している。

### ③管路の老朽化の進行

水道資産の7割を占める管路の老朽化が進んでいるが,管路更新率は年率0.64%(2021年度末)にすぎず,これは全ての管路を更新するのに156年かかることを意味する。

### ④耐震化の遅れ

耐震化率は,基幹管路で42.3%, 浄水施設で43.4%, 配水池で 63.5%(いずれも2022年度末)といまだに十分とはいえない。

### ⑤事業経営と水道料金の設定水準上の問題

水道事業は独立採算が原則であるが,赤字基調となってい る事業体は数多い。料金設定は,アセットマネジメントに 基づき将来の更新需要を組み込んで設定されるべきだが, 実行されていない場合も多い。

### ⑥職員数減少と技術継承の困難さ

水道事業体の職員の減少と高齢化が進んでいる。この結果, 技術継承が困難,事業経営自体が困難などの事態を招いて いる。こうした中,水道法が2019年に改正<sup>[2]</sup>された。本改正 のもっとも重要な点は,法律の目的を水道の「計画的な整 備」から「基盤強化」に変更したことである。すなわち,上述 した深刻な課題を抱え,特に中小規模の水道事業体にあっ ては,上記課題を克服するのが困難であるばかりか,将来 にわたる事業継続自体が困難なケースも出つつあるのであ る。法律の目的自体を変更したことから,この改正は大改 正であるともいわれる。

本稿は、わが国の水道が抱える問題の象徴として、小規模 な水供給システムをとりあげ、水供給形態のあり方や浄水 処理装置のニーズについて、その動向を紹介する。その上 で、小規模水供給システムを支えるために必要な技術上の ニーズについて論じることとする。

### 小規模な水供給システムの存在

給水人口が5001人以上であるものを上水道,101人以上 5000人以下であるものを簡易水道という。これらが,法律 上,「水道」として扱われる主なものである。(その他,専用 水道などいくつかの種類がある。)これらに属する「水道」の 普及率は98.1%(2020年)に達している。しかし,これをもっ て国民皆水道が実現しつつあるとみるのは早計である。い まだに水道普及率が50%台,60%台という自治体も存在す るのであって,それらでは今後普及率が速やかに高まって いく状況にはない。また,普及率が98%台であるといって も,残りの2%弱は未普及であることを意味し,その人口は 200万人以上ということになる。

わが国には,給水人口が100人以下であり水道法の適用を 受けない小規模水供給システムが多数存在する。それらは, 飲用井戸や飲料水供給施設,小規模な集落水道である。水 道法の適用外であるということは,例えば,水道水質基準 を遵守する義務もないし,水質検査を行う義務もないとい うことである。「水道」ではないことから,本稿ではそれら を「小規模水供給システム」とよぶことにする。

それらの多くは地元住民に手によって管理されているもっ とも小さな施設であるが,飲用水としての安全性確保,高 齢化による維持管理負担の増大,震災等の災害に対する耐 力などに関する課題を抱えている。

わが国の各地で人口減少が進みつつあり,ここでいう小規 模水供給システムを含めて,小規模化が進む水道に焦点を 当てる必要性が高まっている。著者らはこのような観点か ら2024年「小規模な水供給システム~安全な飲料水の持続 可能な供給へ向けて~」<sup>[3]</sup>を上梓した。本書は小規模水供 給システムを包括的に取り上げたわが国初の成書である。 その実態を直視しつつ,わが国の水道全体が向かうべき方 向についても整理し,さまざまな観点からの提言を行って いる。

### 小規模な水道システムの実態と動向

小規模水供給システムの中には,住民による管理が困難ま たは限界に達している事例や,逆に持続可能な形で成立し ている好例もある。また,社会ニーズにマッチした新技術 を創出することに成功した事例などもみられる。ここでは, 水供給形態と浄水処理施設の2つの側面をとりあげ,現在 の動向と将来の方向性について述べることとする。

### 水供給形態の選択

浄水場と配水管網を有した,いわゆる集中型の水道システ ムを維持することが困難な地域が存在し,「管路維持困難地 域」ともよばれる。また,未普及地域を既存の集中型上水道 システムに接続する従来法では非効率または現実的でない という場合も少なくない。今後は,分散型システムや運搬 送水など,地域の実情に合った水供給システムを選択する ことが求められる。

分散型システムとは、原水の取水一浄水処理一配水を当該 地域内で完結させるものである。このとき導入する浄水処 理施設としては、ユニット化された可搬型装置も選択肢と なる。Photo 1は、浜松市川上飲料水供給施設(給水人口50 人程度)における整備例である。写真左側にみえるのが浄 水処理装置であり、凝集剤注入一沈殿一急速ろ過一消毒の フローを備えている。写真右側は配水池である。

分散型システムは,明らかにイニシャルコストは上水道接 続よりも安価になるが,この場合,施設の管理責任,維持 管理主体,必要となる水質検査,消防水利の確保方法など の懸念事項を整理する必要も生じる。



Photo 1 Water supply facility installed in Hamamatsu City, Shizuoka Prefecture

さらに現在,集中型浄水処理ではなく,水を利用する場近 くで分散的に処理する方式の導入が現実的な選択肢となり つつある。小型浄水処理装置を利用し,建物の入口に設置 して処理を行い宅内に浄水を給水するPoint-of-Entry (POE)型装置や,さらに小さな規模で給水栓ごとに処理を 行うPoint-of-Use (POU)型装置があげられる。

埼玉県東秩父村では,既存の浄水場を廃止して,上述の浜 松市のような小規模浄水処理装置を導入する選択肢に加え て,各世帯に小型浄水処理装置を設置する案も提示されて いる。そのイメージ図をFigure1に示す。浄水場を全面更 新するとその後の給水人口の減少に対応することが難しい が,本装置であれば,各世帯で浄水処理するため,人口減 少に対応できるという利点がある。東秩父村としては,今 後,この装置を試行的に導入し,水質検査等を行いつつ検 証していく予定である。

また,長崎県佐世保市の離島である黒島では,島内の未普及 地域に対してPOEを導入する提案がなされ実現しつつある。

このような水供給方法は,長大な管路網を必要とせず,比較 的安価で,さらに大掛かりな設置工事を必要としないため, 短期間のうちに導入が可能である。ただ,この場合も,上述 の懸念事項への対応策について整理しておく必要がある。 ところで,法律上,「水道」とは管によって水を供給する施 設と定義されており,水を運搬して配水することは想定さ れていない。しかしながら,これまでに造られてきた集中 型の水道システムを維持することが困難(管路維持困難地 域)である事例も増えていることから,運搬給水に関する ニーズは各地にある。例えば,愛知県設楽町(したらちょ う)では,かつて運搬給水案を提示したが,愛知県から,そ れは水道ではなくなってしまうとの指摘を受け断念した経 緯がある。

こうした中,厚生労働省は2023年「運搬送水に係る留意事 項」<sup>(4)</sup>を発出し,運搬送水を水道事業の中で実施可能である ことを打ち出してくれた。イメージをFigure 2に示す。水 道システムの中の送水部分であることから,運搬給水では なく「運搬送水」という言葉を用いている。送水部分で水を 運搬するので,その部分はなお水道ではない。しかし,配 水池以降は水道とみなせるとして,水道事業として実施可 能とした。法改正など大掛かりな制度変更を伴うことなく, フレキシブルに対応してくれた事例といえる。これによっ て,これまで水を運搬して届ける方法を見送ってきた多く の水道事業体も,その導入を検討できるようになった。 Photo 2は,宮崎市の実施例で,給水タンク車から配水池へ 水を補給している様子である。



Figure 1 A scheme of installing point of entry type water treatment facility.



Photo 2 An example of water transmission by transportation in Miyazaki City.



Figure 2 Illustration of water transmission by transportation.

Figure 3は,以上のような給水形態の優位性を評価した例<sup>6</sup> である。対象地域は奈良県内の簡易水道エリアである。横 軸:給水人口,縦軸:送配水管路延長という2次元平面に おいて,通常給水を継続できる領域,運搬給水に移行する 方が有利となる領域,さらには,非飲用水だけを給水し飲 用水は別に届ける方式が望ましい領域を示している。重要 な点は,現場条件から各戸への運搬が可能な場合には,運 搬手法の導入が有効となるケースがあることを明らかにし たことにある。今後,このような検討が活発に行われ,地 域の実情に合った現実的あるいは賢い選択をしていくのが 望ましい。

### 浄水処理装置に関するニーズ

京都府福知山市において, 浄水処理装置をもたない地区で は将来不安がないのに対して, 浄水処理装置が導入されて いる地区では維持管理を継続することへの不安が表明され ているという皮肉な事例がある。

静岡市では,住民の代表的な困りごとにもとづいて,安定 水源の確保,メンテナンスフリーの取水・浄水処理装置の 設置,確実な消毒の実施などによって,将来にわたる持続 可能な水道施設を目指す施策が進められている。

さらに,小規模浄水装置といっても浄水能力50 m<sup>3</sup>/日程度の ものが多いが,さらに極小規模の装置が必要になっている。 このように各地の小規模集落に求められる浄水処理装置と は,極小規模,メンテナンスが容易,低コストの装置であ る。このニーズに応えられる装置や新技術が創出されるこ とが望まれる。

一方,上水道施設に限らず,人口減少社会における社会イ ンフラ整備の考え方が提示されてきている<sup>[6].[7]</sup>。従来,各種 インフラは,長寿命化,恒久化といった固い(長期利用可能 な)整備が推進されてきたといえる。水道施設・設備も,こ れまでは頑健で長持ちするものをつくることに尽力してき たと考えることができる。これに対して,縮小局面では, インフラをモジュール化することによって,寿命そのもの を短命化(もしくは長寿命化と短命化の組み合わせ)すると いうコンセプトが必要となるだろう。"短命化"という言葉 は、また,"計画使用年数"と言い換えることもできる。そう することで,当該地域における将来の需要変化や,場合に よっては撤退にも対応可能とするのである。今後は、とり あえず10年程度もてば良い施設・設備を設計したり導入し ても良いというコンセプトも必要になるものと考える。一 部の企業が始めているリース契約も選択肢になるだろう。

実は,以上のような社会ニーズにマッチした新技術を創出 することに成功した事例が高知県に存在する。

高知県内の中山間地域には,生活用水を住民自らが確保し 管理する給水施設が多く存在する。それらに対して,高知 県は「高知県版生活用水モデル開発事業」を立ち上げ,2014 年度に委託業務を実施した。



Figure 3 An example of evaluating water supply methodologies.



Figure 4 Slow sand filtration facility newly developed for small residence area.

当該事業により,小規模集落対応型の簡易緩速ろ過装置(二 槽式緩速ろ過装置)が新規に開発された。構造と装置表面 の様子をFigure 4に示す。装置内は二槽からなり,砂利層 と砂層を分離している点が大きな特徴である。砂利層は上 向流であり粗ろ過が行われる。処理水は次の砂層に送られ, 下降流によってろ過される。このように各ろ過層を単純化 したことで,主なメンテナンス作業である洗浄操作を容易 にすることに成功している。なお,電源は不要である。

当該装置は極小規模であることも特徴であり, 浄水能は 3~6 m<sup>3</sup>/日(ろ速4~8 m/日に対応)である。これは, 数人~ 十数人の給水人口に適している。さらに, 装置本体は1基 130万円と安価である。

本事例の特筆すべき点は,高知県が中山間地域における ニーズを把握したうえで,求められる施設・装置の姿を示 し,開発されるべき技術を具体的に提示したことがあげら れる。これにより,企業は装置開発のターゲットを明確に 定め,県内各所でビジネス展開が可能という見通しを得る ことができた。実際に,受託者(企業)は,このような県に よる事業がなければ,施設・装置を新規開発することはな かったという。

このように, 高知県が推進した本事業は, 社会ニーズに マッチした新技術を創出することに成功しているとみるが できる。県が果たした役割はきわめて大きい。そして, 生 み出された二槽式緩速ろ過装置は, 極小規模, メンテナン スが容易, 低コストといった, 各地の小規模集落のニーズ<sup>(7)</sup> に対応できる新技術となった。県を超えて国内各所で広く 普及することに期待したい。

# 小規模水供給システムを支える 技術上のニーズ

以上,水供給形態と浄水処理施設の2つの側面をとりあげ, その動向などを紹介した。同時に,それらの水供給システ ムを支える技術を創出する大きな社会的ニーズが存在す る。ここでは,開発が進む各種技術の概要を述べるととも に,小規模水供給システムが抱える課題を軽減するのに有 効な技術とは何かについて論じてみたい。

# データ管理・監視技術の導入意義と動向

小規模水供給システムでは,運転・維持管理ノウハウの継 承やデータの管理を住民の自助努力に依存しており,多く の場合はアナログ形式,すなわち口頭伝承や手書きメモに より行われている。人口減少と高齢化が進む中,この体制 はますます困難になってきている。

これに対しては,投資負担が軽く,操作等の容易な情報通 信技術により劇的に緩和できる可能性がある。情報通信技 術によれば,無人測定可能なデータは記録(ログ)を残すこ とができ,そのデータを送信し遠隔地で監視することが可 能となる。通信環境が整えば,数値データだけでなく現場 のリアルタイム画像データを送信することも可能であり, 現場の様子を目視で確認することができる。ただし,その ような遠隔監視技術は一般に高額なため,従来は水道事業 体が公共浄水場に整備する事例がほとんどで,小規模水供 給システムに実装された事例は限られる。

これまでには、CPS (Cyber-Physical System)やIoT (Internet of Things)などの先端技術の活用により事業の効率化や付加 価値の高い水道サービスの実現を図るため、国土交通省が「水 道事業におけるIoT 活用推進モデル事業」(生活基盤施設耐震 化等交付金)を実施してきている<sup>[8]</sup>。また、国土交通省,経済 産業省,NEDO(国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総 合開発機構)が連携して水道情報活用システムの標準プラッ トフォームを構築し、サービス提供した事業<sup>99</sup>などもある。

小規模水供給システムに適する技術という観点では、低廉 性と操作性の良さが肝要である。そのため、標準設計・一 括生産によるコストダウンを図ることが必要であり、水道 以外の用途への展開も念頭に置きつつ「量産できるサービ ス」としての技術開発を図ることが重要である。

### 開発・導入状況と今後への期待

ここでは、これまで開発された技術について、小規模水供 給システムへの導入の可能性について概観する。なお、こ こに紹介する新技術の一部は小規模水供給に関する情報サ イト<sup>[10]</sup>に整理されている。

### ・水質管理およびモニタリング手法の開発

小規模水供給システムにあっては、多くの施設が水質検査 を実施しておらず、検査している施設では水質試験コスト が大きな負担になっている。わが国の水道水質基準で指定 されている項目数は51である。これを環境省における登録 検査機関に依頼して検査を行うと平均約21万円を要する。 年1回行うこの全項目検査に加えて、水道法では定期的な 検査を求めており,四半期検査3回,毎月検査8回を行う義 務がある。これらを実施すると、検査費用は年間約57万円 が必要になる。給水人口が少ない小規模な集落では,この 水質検査費用は大きな負担となっている。実際,この高額 な水質検査費用を軽減できることを主な理由として, 簡易 水道を飲料水供給施設に格下げする事例もみられるのであ る。飲料水供給施設であれば水道法が適用されないため、 上記の水質検査実施義務を免れることができるというわけ である。実際、福島県西郷(にしごう)村では、従来、年間74 万円要していたものが、格下げによって年間5万9千円と大 幅に軽減できたという事例がある。このような現況を背景 として,著者は,その地域に真に必要な検査項目の選択, および検査頻度の設定という、いわば「カスタムメイド水 質基準」のコンセプトを導入することを提唱している<sup>[3]</sup>。

この水質の監視を含めて、水道施設の運転状況を「安価に」 監視できるシステムがあれば維持管理上大きなメリットを 生む。近年,通信技術や端末の高性能化と普及が進んでお り、それらの活用を考えたいところである。すでに、水道 関連の民間企業において通信インフラを利用した様々な サービスが展開されている。

例えば,秋田県由利本荘市では,浄水場,配水池,送水場な ど計 16 施設について,テレメータやクラウド遠隔監視制 御システムを活用し,水質や水位,配水量などのデータを 一括管理している。

### ・維持管理負担の軽い処理および運転法の開発

小規模水供給システムでは、平時には問題ないものの、降 雨後の高濁や流芥物の除去が大きな課題になる事例が多 い。このような施設では、安価でメンテナンス容易な浄水 処理システムを導入するのが好都合である。また、災害時 等の利用を想定した浄水装置を含む可搬型浄水装置56種に ついて、処理水量、装置構成、除去対象、積載可能車両、運 転方式等が整理されている<sup>[11]</sup>。

Photo 1には, 浜松市で導入された沢水専用小型浄水装置 を紹介した。このような施設におけるIoTの活用例として は, クラウド型遠隔監視システム等を導入した事業体があ る<sup>[8].[12]</sup>。また, 研究途上の技術であるが, 安価なLPWA(Low Power Wide Area)通信を山間の集落水道に導入し, 住民に よる配水池の水位監視に伴う負担を緩和した事例がある<sup>[13]</sup>。

#### ・可搬性があり補充不要な消毒法の開発事例

小規模水供給システムにおける維持管理上の負担の一つ に,塩素消毒剤の補充がある。可搬性があり,薬剤補充が 不要で頻繁な維持管理を要しない消毒方法が望まれ,その ような技術は複数の製品が開発・提案されている。

#### ・漏水検知や仮設復旧の容易な管路技術

小規模水供給システムは管路も脆弱であり,災害時や管路 破損事故時の負担が軽い管路システムの導入が求められ る。IoTなどを用いた新技術の開発が進められており,石 川県輪島市の事例<sup>[8]</sup>などがある。

#### ・ロボットによる点検や薬品補充

自動運転やドローン等の技術導入が実現すれば,維持管理 の負担軽減や技術職員数減少に起因する課題の解決につな がると期待できる。現在,水道分野のロボット技術の導入 は,人が入り込めない管内やタンク内の観察などに限定さ れている。今後は,ロボットによる水道施設全般の維持管 理や薬品補充の自動運転化など,より幅広い用途での利用 が期待される。

### おわりに

わが国の水道は今後,格差が拡大していく趨勢にある。そ れは,大・中・小規模水道間だけではなく,簡易水道,さ らには飲料水供給施設等の小規模水供給システム等も含め てである。水道料金にしても,従来,約8倍の差があるとさ れてきたが,将来は20倍程度に拡大していくとも推算され ている<sup>[14]</sup>。この状況下にあって将来を展望すると,多様な 水道システム,あるいは多様な水道社会が形成されていく 必要があると強く感じる。

冒頭に記した困難な課題をいくつも抱えるわが国の水道に 対して,現在,水道事業の基盤強化,あるいはそれ以前の 持続可能性を高めるために,創意工夫,アイデア,および 提案が数多くなされている最中である。それらの価値ある アイデアや提案は社会実装されていく必要があるが,まず は,それを支える技術が創出されていく必要がある。本稿 を参考にしていただき,各方面で多様な技術が生み出され ていくことを期待したい。

一方,水道界としては,多様な水道システム・多様な水道 社会が形成されていくのを妨げない制度,しくみの整備, あるいはそれらの柔軟な運用も是非必要とされるところで ある。

### 参考文献

- [1] 水道事業基盤強化方策検討会:水道事業の基盤強化方策に盛り 込むべき事項 (2016).
- 【2】 水道法制研究会監修:水道法ガイドブック-令和元年度-,水道産業新聞社,197p. (2020).
- [3] 伊藤禎彦, 浅見真理, 牛島健, 小熊久美子, 木村昌弘, 増田貴則, 山口岳夫:小規模な水供給システム~安全な飲料水の持続可能 な供給へ向けて~,水道産業新聞社, 236p. (2024).
- [4] 厚生労働省医薬・生活衛生局水道課:運搬送水に係る留意事項, 令和5年7月(2023).
- [5] 木村昌弘, 浅見真理, 伊藤禎彦:小規模水道における給水形態に 関する系統的評価と簡便汎用モデルの適用,水道協会雑誌,93(9), 22-32 (2024).
- [6] 字都正哲植村哲士北詰恵一,浅見泰司:人口減少下のインフラ整備, 東京大学出版社 (2013).
- [7] 伊藤禎彦:人口減少下における浄水処理装置・施設に関する課題 とニーズ.環境衛生工学研究, 33(2), 3-10 (2019).
- [8] 国土交通省:水道事業におけるIoT・新技術活用推進モデル事業
- [9] 国土交通省:令和3年度全国水道関係担当者会議資料(2022).
- [10] 水道技術経営パートナーズ株式会社:小規模水供給に関する情報サイト https://www.waterpartners.jp/smallscalewatersupply/0\_ format/newpage3-4.html (最終閲覧2024年12月)
- [11] 水道技術研究センター:緊急用浄水器・可搬型浄水装置. https://www.jwrc-net.or.jp/info/emergency/equipment.html (最終閲覧2024年12月)
- [12] 西原健志,福田健吾,一番ヶ瀬宏之,須崎岐嗣,矢野正人,平尾 嘉一,沼島夏彦,花本一将:小規模事業体におけるクラウド型遠 隔監視システムの導入事例,平成30年度全国会議(全国水道研究 発表会)講演集,704-705 (2018).
- [13] 渡邊真也,小熊久美子:省電力長距離通信を利用した簡易無線モジュールによる小規模水供給施設の遠隔監視.水環境学会誌,46(1), 11-19 (2023).
- [14] EY Japan水の安全保障戦略機構事務局:人口減少時代の水道料金 はどうなるのか? (2024年版) (2024).

# Feature Article

特集論文

# Standardizing Early Oil Spill Detection for Drinking Water with Absorbance-Transmittance Excitation Emission Matrix (A-TEEM) Spectroscopy

吸光・透過補正3次元励起・蛍光マトリクス法(A-TEEM)分光法による飲料水中への流出油, 早期検出の標準化について

# Adam M. GILMORE

Oil spills into fresh water sources used for drinking water treatment present serious potential damage to the treatment plant infrastructure, the environment and consumer health. While the major fraction of most fuel and oil spill components are insoluble in water, smaller component molecules including Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene (BTEX) and other Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are both soluble and fluorescent. These dissolved components, which can diffuse rapidly in the water body and are detectable in the  $\mu$ g/L range, can serve as early warning sentinels to prevent spill uptake using HORIBA's patented A-TEEM technology. Importantly, the A-TEEM facilitates spectral identification and linear quantification of these compounds in the presence of mg/L levels of natural and manmade Dissolved Organic Matter (DOM) by virtue of Inner-Filter Effect (IFE) correction of the fluorescence data. The A-TEEM detection limits are significant as exemplified by the carcinogen Benzene which is regulated in finished drinking water at 10 and 5 µg/L, respectively, by the World Health Organization (WHO) and United States Environmental Protection Agency (USEPA). Here we summarize the background and methodology associated with the recently published standard test method, D8431-22<sup>[1]</sup>, with the American Society of Testing Materials (ASTM).

### Keywords

BTEX, Extreme Gradient Boosting, Inner-Filter Effect, Naphthalene, Parallel Factor Analysis, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

飲料水処理に利用される淡水源への油流出は、処理施設や環境、そして消費者の健康 に深刻な影響を与える可能性がある。多くの燃料や油流出成分の大部分は水には溶 けないが、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン(BTEX)や多環芳香族炭化水 素(PAHs)の中でも一部の低分子量成分は、水に溶けて素早く広がる。これらの成分は 蛍光を発する性質を持っており、HORIBAの特許技術であるA-TEEM技術を用いるこ とで、μg/Lレベルの検出が可能となり、油拡散が起こる前に警告を発し早期に対処す ることができる。水中に天然や人工の有機物(DOM)がmg/Lレベルで存在していても、 A-TEEM測定で試料に吸収された蛍光に内部フィルター効果(IFE)補正を行うことに より、これらの化学物質を高い精度で識別し正確に測定することができる。A-TEEM での検出限界性能は、発がん性物質であるベンゼンが、世界保健機関およびアメリカ の環境保護庁によって、それぞれ10μg/Lおよび5μg/L以下に規制されている例から もわかるように有益である。本稿では、アメリカ材料試験協会(ASTM)が新たに公開し た標準試験方法D8431-22<sup>[1]</sup>に関する背景と分析法についてまとめている。

キーワード BTEX, 勾配ブースティング, 内部フィルター効果, ナフタレン, 並列因子分析, 多環芳香族炭化水素



Figure 1 Chemical structures for Benzene, Toluene, Ethylbenzene (BTE), ortho-, meta- and para-Xylene (X's) and Naphthalene.

### Introduction

The global demand of fuel oils conflicts directly with safe drinking water treatment with respect to the fact that both shipping and storage of oil can expose drinking water sources to spilled and leaked materials. Oil spills are dangerous to consumer health primarily as sources of carcinogens, including Benzene, that are regulated by the WHO and USEPA in the low  $\mu$ g/L concentration ranges. Oil spills can also significantly damage the environment, including natural flora and fauna, as well as damage the infrastructure of many types of drinking water treatment facilities. Thus, it is of direct benefit to be able to detect oil spills prior to uptake into a treatment facility as a primary means to protect the plant infrastructure and, most importantly, consumer health.

In most cases the majority of the mass of fuel oil spill components are insoluble in water and depending on their density may float or sink in fresh water. However, most fuel oils also contain a significant fraction of water soluble components in the form of BTEX and certain PAHs with relatively low molecular weight<sup>[2],[3]</sup>. Figure 1 shows the molecular structures for the BTEX and naphthalene compounds. These water-soluble components can diffuse and travel faster than the bulk of the insoluble oil in some streams and water sources. They are also highly fluorescent making them detectable as early warning spill indicators with HORIBA's patented A-TEEM technology <sup>[4],[5]</sup>.

In this article we first describe the basic operation of the A-TEEM method with a special focus on how it facilitates rapid optical identification and quantification of BTEX and other components in the presence of an essentially ubiquitous background of naturally occurring DOM; DOM is usually present in the mg/L range in most fresh drinking water sources and finished water. Key aspects of the standard method development included evaluation of the method Ruggedness and Design of Experiment (DOE) which are discussed with a focus on the major potentially interfering signals from DOM and turbidity



Patented Optical Bench Diagram for the HORIBA Aqualog<sup>®</sup> Figure 2 A-TEEM Spectrometer. (A). 150 W vertically mounted ozonebearing exciting light source (200-1000 nm), (B). Doublesubtractive monochromator (fixed 5 nm bandpass) with highstray light rejecting holographic deep UV (250 nm) blazed gratings, (C). Order-sorted excitation optical path for absorbance and fluorescence excitation, (D). Geometrically matched all reflective excitation and emission sampling optics to eliminate color-dependent (chromatic) effects and ensure optical focus on the sample at all wavelengths, (E). A spectrally corrected reference diode detector (200-1000 nm) to account for changes in the light source intensity as a function of time and wavelength for signal stability, (F). A sample compartment with temperature, dry-gas, stirring and flow-cell compatibility, (G). A diode-based transmission detector capable of measuring from 200-1000 nm, and (H). A thermoelectrically cooled, aberration-corrected CCDspectrograph (250-800 nm) with adjustable binning and gain to maximize the signal to noise with integration times ranging from 5 ms to 65 s.

(suspended particulates). The analytical methods including machine learning algorithms, and how these calibrations and validations are documented, are also discussed. The article concludes with a discussion of how this method can be applied with improved sensitivity to contemporary and future applications as well as a brief comparison to conventional, time consuming and expensive chromatographic methods.

# Basic Theory and Operation of A-TEEM Spectroscopy

The patented A-TEEM technology<sup>[6]</sup>, is exemplified in Figure 2 by the HORIBA Aqualog<sup>®</sup> (see caption for details). The optical bench consists of a powerful broadband (UV to NIR) white light source that is monochromated by a subtractive double monochromator followed by an automated order sorting filter wheel. The first order light is monitored immediately before the sample with a reference detector and then used for both the absorbance and fluorescence excitation source. The sample compartment uses all-reflective optics to geometrically and kinetically match the absorbance and the fluorescence excitation and emission paths. Fluorescence emission is measured

with a thermoelectrically cooled CCD-spectrograph. Operation involves scanning the absorbance and excitation wavelengths from red to ultraviolet (to minimize exposure to ionizing UV); at each abs/ex wavelength a complete emission spectrum is collected until a complete Excitation-Emission Matrix and matching absorbance spectrum is obtained. The signal processing is explained in detail elsewhere<sup>[6]</sup> noting the most significant feature of the A-TEEM analytical capacity is the coordinated correction of the primary and secondary inner-filter effects which would otherwise distort the EEM data with respect to Beer-Lambert linearity<sup>[6]-[9]</sup>. IFE correction is critical for the oil-spill detection method because the overlapping absorbance of the background DOM components, with concentrations that are both variable and usually much higher than BTEX, would lead to distorted, nonlinear estimates.

# A-TEEM Signals for Naturally Occurring DOM and BTEX Components

As mentioned above naturally occurring DOM is normally present in all fresh drinking water sources and even in most finished drinking water since complete removal is not normally achieved with conventional treatments. The natural molecular composition of fluorescent DOM includes three major classes of compounds including humic acid-like, fulvic acid-like and aromatic amino acid like compounds. Combined these normally add up to at least 1 mg/L of total dissolved organic carbon but can vary widely to >10 mg/L or more in certain sources depending on weather and other conditions<sup>[6],[7]</sup>. Importantly, all three DOM component classes absorb light (excite) in the UV range from 240 nm. Their PARAFAC loadings also each exhibit distinct emission peak wavelengths with the humic acid like being the most redshifted (peak >450 nm) followed by the fulvic acid-like (peak around 415 nm) then aromatic amino acid-like (peak around 330-350 nm), itself being deepest DOM component in the UV range. Conventional wisdom explains that the relative red-shift for the higher molecular weight fluorophores is structurally

associated with the higher extent of aromaticity (ring conjugation) with the single ring aromatic amino acid fluorophores showing the deepest UV emission for natural DOM.

The spectral signatures of the natural DOM A-TEEM signals described above contrast significantly with those from the BTEX and Naphthalene components as shown in Figure 3. Figure 3 compares raw surface water A-TEEM contour plots before (A: Control) and after (B: Spiked) spiking with 100 µg/L each of naphthalene and total BTEX. Naphthalene, which exhibits a very high fluorescence yield is most prominent with the excitation peaking around 275 nm and emitting around 325 nm. While this overlaps with the aromatic amino acid contours the absorbance (not shown) and emission contours are significantly different. BTEX in Panel 3B excites at a lower wavelength peak <270 nm and emits deeper in the UV peaking around 285 nm. Overall, it is clear both of these additions yield well distinguished spectral contours at the 100  $\mu$ g/L concentration range. This is further exemplified in Figure 4 (adapted from reference<sup>[4]</sup>) which shows the PARAFAC loadings for raw fresh water samples from the same spiking experiments as Figure 3. The model yields four distinct components for the selected excitation-emission wavelength range; noting the humic acid like region is excluded (masked) for clarity. The 4 components in Figure 4 represent the A (Naphthalene), B (BTEX), C (Fulvic acid-like) and D (Aromatic amino acid-like) components. The component numbers (top of each panel) were assigned based on the score contribution(s) of each component to the overall model; the split-half validation matching for the model was 94.8%. Clearly, the most important distinguishing factor centers on the peak emission wavelengths for the BTEX compounds being considerably below 300 nm (peak for BTEX mixture spike is around 285 nm). This serves well to facilitate BTEX resolution since their emission is below that of any of the naturally occurring DOM components including the amino acid-like components. It is however important to consider that for most drinking water sources and finished water samples the amino acid-like signal intensity is the lowest



Figure 3 A-TEEM contour plots for a raw surface water control sample (A) with 1.86 mg/L dissolved organic carbon and a matching sample (B) spiked with 100 µg/L of Naphthalene and 100 µg/L of BTEX (25 µg/L of each compound). Signal contour areas associated with humic acid-like, fulvic acid-like and aromatic amino acid-like DOM components are labeled in Panel A. The signal contour areas associated with Naphthalene and BTEX are labeled in Panel B.



Excitation (nm)

Figure 4 PARAFAC component loading plots for a 4 component model of the Raw water sample shown in Figure 3 spiked with varying levels from 0-100 μg/L of Naphthalene and 0-100 μg/L of BTEX. The component numbers 1 and 2 correspond to the assignments made based on linear regression correlations of the component scores for Naphthalene and BTEX (see ref.<sup>[4]</sup>); components 3 and 4 for fulvic acid-like and aromatic amino acid-like compounds were assigned based on earlier models from measured samples of Raw and Finished water from the same treatment plant.

of the three major DOM components. It however is more important to consider the BTEX absorbance/excitation and emission spectra overlap strongly with the UV absorbance for all three DOM components dictating that IFE correction is imperative for accurate BTEX and naphthalene quantification.

# Experimental Design, Calibration and Validation for ASTM D8431-22

Having established the basis for BTEX and naphthalene detection above here we explain how this information was used to develop and publish ASTM D8431-22 for the purpose of early warning detection of these oil spill components. The method development began with a Design of Experiment (DOE) protocol for a Ruggedness test (see ASTM Practice E1169<sup>[10]</sup>) where all essential variables were varied to gauge their influence on the method calibration. Key variables tested included filtration (0.45 µm), turbidity from 0 to 20 Nephelometric Turbidity units, DOM concentration (0-15 mg/L), temperature and stirring. The use of 0.45 µm filters both mitigated the effects of turbidity and was needed to obtain the 'dissolved organic fraction' of which the water soluble BTEX and naphthalene are key constituents. It was determined the method was stable up to 15 mg/L DOM whereas beyond this nonlinear IFE effects due to Beer-Lambert linear deviation were observed; dilution could be applied to compensate for DOM concentrations >15 mg/L. Temperature was determined to be best stabilized at 20°C and stirring was insignificant for the dissolved components. Importantly, there was no significant

evidence of loss by volatilization for the BTEX or naphthalene components using the method noting best performance includes rapid sampling and analysis and use of Teflon stoppered 4 ml quartz fluorescence cuvettes.

The Ruggedness test set the stage for the final method conditions for the sample preparation and instrument settings, see D8431-22<sup>[1]</sup> for details, noting accessing this controlled document requires a fee to ASTM. The basic outline of the method includes first standardizing the instrument response as a function of the integration time and CCD camera settings including the gain and binning. This is accomplished using a sealed Type I water Raman Scattering Unit (RSU) sample. The acquired RSU value acts as an external reference standard to account for changes in sample concentration independent of the aforementioned instrument settings. Samples are simply filtered (0.45 µm) through a nylon or glass fiber filter to avoid extractable compounds that may absorb in the UV range as an interference. The scan range was adjusted to include the BTEXN components with the excitation range from 240-325 nm with a 4 nm increment and the emission range from 250-800 nm with a 5 nm binning/interpolation. The default integration time was 1 s and Medium Gain with the sample compartment at 20°C. A blank file was acquired using these conditions with a sample of Type I water and a clean cuvette. The method cites ASTM guidelines for cuvette and glassware cleaning instructions for water-borne oil samples. Subsequent samples were evaluated against the blank sample and the time-date-stamped data files exported for multivariate model calibration and validation/application.

Analyte	Low Range	Detection Limit (µg/L)	Quantification Limit (µg/L)	High Range	Detection Limit (µg/L)	Quantification Limit (µg/L)
Benzene		2.52	7.62		6.45	19.55
Toluene		0.45	1.35		5.69	17.23
Ethylbenzene		0.45	1.35		5.69	17.23
Xylenes		0.45	1.35		5.69	17.23
Naphthalene		0.7	2.12		3.98	12.05

Table 1 Limits of Detection and Quantification\* (low and high range) for BTEXN based on the Single Lab Study.

\*Based on ASTM Practice E2617<sup>[11]</sup>, the Limits of Detection and Quantification were calculated using the respective formulae: LOD = 3.3 s/S and LOQ = 10 s/S, where s is the standard deviation of the Y-intercept and S is the slope of the linear relationship between the regression model predicted and the target concentration values.

Calibration of the Extreme Gradient Boost (XGB) machine learning algorithms for regression (quantification) and discrimination (qualification model for Pass/Fail contaminant threshold testing) were made using the Eigenvector Inc. Solo software. Implementation of the regression and discrimination models used the HORIBA Multi-Model Predictor (HMMP) tool which is a commercial add-in application for Eigenvector Inc.'s Solo and Partial Least Squares toolboxes; the HMMP tool facilitates concurrent batch analysis of samples with either multiple regression models (possibly including multiple algorithms) simultaneously or a single discrimination model including multiple class assignments.

The machine learning algorithms for the method were calibrated and validated according to the ASTM guidelines defined in (E2617<sup>[11]</sup> and E2691<sup>[12]</sup>) which respectively deal with multivariate model calibration for empirical models and specifics for pharmaceutical and manufacturing applications. A specific experimental calibration design was applied for the standard preparations of the BTEX and naphthalene compounds to avoid to minimize issues with collinearity effects of the standards. Calibration curves were measured to determine the repeatability, recovery and the limits of detection and quantification for each individual compound and the sum of BTEXN. It was found that use of both high- (>50  $\mu$ g/L) and low-range (<50  $\mu$ g/L) calibrations for BTEX and (>20 and <20  $\mu$ g/L) for naphthalene was useful to insure accurate detection across the wide working range of the method; noting naphthalene exhibited a significantly higher fluorescence yield per weight than any of the BTEX or natural DOM components. The single-lab calibration published in D8431-22 was all measured by spiking the raw source water before filtration to yield detection and quantification limits for the BTEXN compounds.

For the single lab calibration, the coefficient of determination ( $\mathbb{R}^2$ ) for the predicted values was >0.998 for all compound models in both the low and high range calibrations with the exception of Benzene which was 0.988 for the low range calibration. The recovery (%) values for all compounds in both the high and low range calibrations ranged from 99.4 % to 102.7 % except for Benzene in the low range calibration which yielded 21 % at 5  $\mu$ g/L, which was the lowest concentration tested. Table 1 summarizes the limits of detection for all compounds including the sum of BTEXN for both the low and high range calibrations. Benzene yielded an LOD of 2.52 µg/L in the low range and 6.45 µg/L in the high range calibration. Benzene also yielded the highest detection and quantification limits for both the high and low range calibrations. This indicates Benzene, compared to the other compounds, has the lowest fluorescence yield and or it is associated with higher relative levels of background interference. This subject will be addressed in the scheduled full interlaboratory study. Possible improvements could include increasing the integration time to maximize signals in the Benzene region when signals fall below a threshold level; this would require adjusting the RSU factor to account for the concentration.

With respect to current WHO guidelines and USEPA maximum contamination limits (MCL) Table 2 lists the values for each BTEX compound. The LOD levels for all compounds in the low range calibration (Table 1) fall below both the guidelines and MCL values listed noting for Benzene the LOQ was above the USEPA MCL. It is important to note the WHO and USEPA MCL values represent the finished (distributed to customer) water values. This is especially relevant to the scope of D8431-22 which pertains only to raw untreated source water. Conventional water treatment processes may include treatment with activated carbon, polymers, coagulants for hydrophobic materials and filtration all of which would be expected to reduce soluble BTEX compound levels significantly via adsorption; noting volatilization would be another expected source of loss for BTEX during treatment and distribution.

Table2 Comparison of the WHO Guidelines and USEPA Maximum Contamination Limit (MCL) for the BTEX compounds in finished distributed to consumer) drinking water.

Compound (µg/L)	WHO Guidelines	USEPA MCL
Benzene	10	5
Toluene	700	1000
Ethylbenzene	300	700
Xylenes	500	10000

## Conclusion

This article introduces and describes a new A-TEEM standard method for rapidly detecting water soluble oil spill components, primarily BTEX, in raw source water for early warning purposes to prevent uptake of potentially harmful materials by a drinking water treatment plant. The D8431-22 method was recently published by the ASTM D19.06 organics subcommittee on water quality based on a single-lab calibration study and is pending a full interlaboratory study due in 2027. The method is advantageous being rapid (<5 min per sample) and requiring minimal sample preparation (only filtration). The A-TEEM method is comparable in sensitivity requirements to the conventional Solid Phase Microextraction Gas-Chromatography Flame Ionization detection which can require up to 25 min run time among other time-consuming preparative steps. The D8431-22 method thus shows promise for rapid, accurate detection of BTEX in a wide variety of freshwater sources further noting it can be conceptually adapted to other types of water production as shown by Madhav and Gilmore<sup>[13]</sup> for hydroelectric dams and fuel oil spills during oil-assisted generator startup procedures.

\* Editorial note: This content is based on HORIBA's investigation at the year of issue unless otherwise stated.

#### References

- [1] ASTM D8431-22. Standard Test Method for Detection of Water-soluble Petroleum
- Oils by A-TEEM Optical Spectroscopy and Multivariate Analysis.[2] Bobra, M., "Solubility behaviour of petroleum oils in water,"
- Environment Canada Report, (1992).
- [3] Guard, H.E., NG, J. and Laughlin, R.B., "Characterization of gasolines, diesel fuels and their water soluble fractions," *Naval Biosciences Laboratory Report*, (1993).
- [4] Adam M. Gilmore, Linxi Chen, "Water Soluble Fraction (WSF) contaminant detection using machine-learning Absorbance-Transmission Excitation Emission Matrix (A-TEEM) spectroscopy," *Proc. SPIE 11233*, Optical Fibers and Sensors for Medical Diagnostics and Treatment Applications XX, 112330H (20 February 2020); doi: 10.1117/12.2556434.
- [5] Adam M. Gilmore, Linxi Chen, "Optical early warning detection of aromatic hydrocarbons in drinking water sources with absorbance, transmission and fluorescence excitation-emission mapping (A-TEEM) instrument technology," *Proc. SPIE 10983*, Next-Generation Spectroscopic Technologies XII, 109830E (13 May 2019); doi: 10.1117/12.2522498.
- [6] Gilmore, A., Tong, M. System and Method for Fluorescence and Absorbance Analysis, U.S. Patent 10,168,310 B2, 2019, Issued January 1, 2019.
- [7] Gilmore, A. Determination of water treatment parameters based on absorbance and fluorescence. US 11874226B2. Issued January 16, 2024.
- [8] Gilmore, A., Tomioka, Y. Determination of water treatment parameters based on absorbance and fluorescence. US 10184892. Issued January 22, 2019.
- [9] Gilmore AM. How to collect National institute of standards and Technology (NIST) traceable fluorescence excitation and emission spectra. *Methods in Molecular Biology*. 2014;1076:3-27.
- [10] ASTM E1169-21. Standard Practice for Conducting Ruggedness Tests.
- [11] ASTM E2617–17R24. Standard Practice for Validation of Empirically Derived Multivariate Calibrations.
- [12] ASTM E2891-20. Standard Guide for Multivariate Data Analysis in Pharmaceutical Development and Manufacturing Applications.
- [13] Madhav, H., Gilmore, A.M. (2024) Identification of oil contamination in process water using fluorescence excitation emission matrix (FEEM) and parallel factor analysis (PARAFAC). *Water Sci Technol* (2024) 90 (3): 908–919.



### Adam M. GILMORE

Fluorescence Product Manager Fluorescence Division HORIBA Instruments Incorporated, Ph.D.

# Feature Article

# 現場滞在時間を削減する自動水道水質測定装置

Modular Water Supply Quality Monitor that Reduces Time Spent on Site

入江 和大 IRIE Kazuhiro

小林 一星 KOBAYASHI Issei 安心で安全な水道水を供給するうえで、水道給水管末の水質モニタリング は必要不可欠となっている。近年、東南アジアの首都圏において水質モニ タリングシステムの導入が加速しており、これまでにマレーシアやタイ 等で自動水道水質測定装置TWシリーズ(以下、弊社製品)の導入実績があ る。装置の安定稼働にはメンテナンスが不可欠であるが、高温環境下での 作業は効率性の向上や作業者の安全確保の観点で現場作業を極力短縮し たいという根強いニーズがある。このたび、前述の市場課題にこたえる自 動水道水質測定装置GX-100を開発したので、その特徴について述べる。

キーワード モジュールセンサー, 自動水道水質測定装置, 作業時間削減, スマートフォン, Bluetooth<sup>®</sup>通信, USB通信

Monitoring the water quality at the end of water supply pipes is essential to supplying safe and secure tap water. In recent years, the introduction of systems has accelerated in capital cities in Southeast Asia, and the TW series of automatic tap water quality analyzers have been introduced in Malaysia and Thailand. Maintenance is essential for stable operation of the equipment, but there is a strong need to shorten on-site work as much as possible in terms of improving efficiency and ensuring the safety of workers working under high-temperature environments. We have recently developed the GX-100 modular water supply quality monitor to meet the aforementioned market challenges, and we would like to describe its features.

#### Keywords

module sensor, modular water supply quality monitor, reduced work time, smartphone, Bluetooth<sup>®</sup> communication, USB communication.

# はじめに

日本において水道水質基準は水道法により定められてお り、浄水場の出口や配水池、給水している配水管の末端で ある水道給水管末で測定が行われており、その測定方法 は厚生労働省により定められている。手分析等による水 質チェックは時間を要することから、多くの自治体にお いて水道水質測定装置が導入されている。正しく測定す るためには一定の頻度で水質測定装置のメンテナンスが 必要になるが、少子化を背景にした人手不足や技術を有 したエンジニアの定年退職により、メンテナンスの方法 を簡単かつ時間を最小にしたいというニーズがある。 海外においても各国の水道水質基準が定められており, 水道給水管末の水質モニタリングシステムの導入が進み 始めている。東南アジアは高温,スコールなど天候により 厳しい環境下での作業であることに加え,測定装置が点在 しているため移動に時間がかかるだけでなく,測定装置の メンテナンスにも長時間技術者が拘束されるためメンテナ ンス会社にとって大きなストレスになっている。また,長 時間のメンテナンスにより発生するデータの欠測は,水 道水の品質確保の上でリスクとなる。

弊社製品は複数成分のセンサをコンパクトにパッケージ ングしていることから省スペース化を図ることができる 一方,課題としてメンテナンスに時間がかかるという点

がある。これはセンサーユニットを取り外すために複数 の部品を取り外す必要がある。さらに校正は現場でしか 行うことができず、すべてのセンサを校正すると約1時間 かかる。GX-100では校正データをセンサモジュール側に 保存しているため、オフィスやラボで校正済みのセンサ に入れ替えるだけで良いため約15分で現場作業を完了さ せることができる。

# GX-100とは

GX-100(Figure 1)は現場作業時間の短縮というコンセプト を実現するためにモジュール化を採用した。各モジュール の説明は下記となる。

Interface Module(IM): GX-100と外部との通信を行うモ ジュール。スマートフォンとはBluetooth<sup>®</sup>通信にて行い, パソコンとはUSBにて接続する。

Pre-Processing Module(PPM): 濁度, 色度, 残留塩素 校正用のゼロ水\*生成のためのフィルタを搭載しており. 通常測定時とゼロ校正時は自動でラインを切り替える。 また圧力と温度,流量の測定を行っている。

Sensor Module(SM): サンプル測定を行うモジュール が3種類存在し、濁度・色度SM、遊離残留塩素SM、導電 率・pH SMとなる。このSMは工具を用いることなく着脱 が可能である。

Flow Cell(FC): サンプルの流路とSMへの電気接点を持つ。

GX-100は以上4種類のモジュールで構成されている。測定 値の確認や水質計の設定変更などは専用アプリがインス トールされたモバイル端末やパソコンにより行うことが できる。

Pre-Processing Sensor Module Module Interface Module

\*ゼロ水とは、濁度、色度、遊離残留塩素濃度が0の水

濁度 色度 0.00 0.4 测定值上限警報值(mg/L) 7.50 測定值下限警報値(mg/L) -1.00 遊離残留塩素 道雷塞 機器異常上限(mg/L) 7.50 0.25 131 機器異常下限(mg/L) -1.00 水圧 pH 補正係数a (y=a+bx) 0.00 7.34 0.211 補正係数b (v=a+bx) 1.000 移動平均秒数設定(秒) 20 水温 流量 アラート 判定時間(分) 10 76.1 23.9 レンジカット 

2 2

8:30

2010/07/07 10:10

..... 2

12:16

GX

Figure 2 Measurement display of GX-100 application.

弊社製品と比較して画面が大きく視認性に優れているので、 複数測定成分を一度に確認することができる(Figure 2)。

GX-100はこのモジュール化や専用アプリにより,現場滞 在時間を短縮し、かつ簡単に行うことができるメンテナ ンス(Easy maintenance)を実現した。

さらに、物理的な連続洗浄機能によるメンテナンス周期 の長期化(Reduce maintenance)を実現した。

### Easy maintenance

連続水質計を用いて、安定かつ正確な測定値を得るために は、定期的な機器のメンテナンス作業が必要である。弊社 製品は現場での作業が強いられるうえに天候の影響により 現場での作業を中断または中止せざるを得ない場合もあ る。このようなストレスを解消するためにGX-100はSMの メンテナンスを現場だけではなく, 事務所やラボに持ち帰 り、メンテナンス作業を行うことができる。事務所での作 業は現場とは異なり、メンテナンスに必要な工具や試薬な どの環境が整っている場所で行うことにより、メンテナン スに関するストレスを低減できると考えている。

また、校正時に使用する専用のキットも準備しており、こ のキットを用いて校正することで校正時間と校正試薬量 の削減を実現している。

コンパクト設計の弊社製品は複数のセルを直結しており. 容易に分解できないことから、1つの測定成分のセンサを 校正する際に、すべての測定セルに校正試薬を流し込み、 セル内を満たす必要があるため試薬量が多くなる。GX-100は各SMを校正キット(Figure 3)に取り付け, 対象の校

Figure 1 GX-100.





Figure 3 GX-100 calibration kit.

正試薬だけを流し込めば校正が可能となる。

この校正キットを用いる際は, GX-100専用アプリがイン ストールされたパソコンとSMをUSB接続するだけで校正 を行うことができる。

この専用アプリを用いることで,現在の測定値,過去の校 正履歴や校正値を1画面で確認することができるため,意 図しない値での校正を防ぐことができる(Figure 4)。

さらに校正試薬をSMへ流し込むためにポンプなどの動力 を必要としないので容易に持ち運びができ,場所を選ば ずに校正が可能となった。

### **Reduce maintenance**

メンテナンスが簡単であったとしても頻度が高くなると 水質計運用に対するストレスは高いままである。メンテ ナンスが必要となる要因は汚れ,気泡,流量による影響が 大きい。GX-100ではメンテナンス頻度を下げるための対 策を施している。



Figure 4 Calibration mode of app.

その1つとして、濁度・色度SMの連続洗浄機構がある。弊 社の濁度計シリーズにも洗浄機能を搭載しているが、測 定原理に光学測定を用いているがゆえに洗浄中は洗浄機 構により光路が塞がれ、測定データの欠測を招くことと なる。汚れを多く含むサンプルの場合、洗浄頻度が高くな り測定データの欠測回数も同様に高くなることで、水質 のトレンドデータを継ぎ目なく取得するという目的が十 分に果たせない可能性がある。GX-100では、このデータ 欠測を無くすために洗浄機構を見直すことで、連続洗浄 と連続測定を実現した。

弊社製品の洗浄方法としては,固定されたガラスセル内 部をワイパーが動くことで洗浄する機構が一般的である。 GX-100は洗浄用ワイパーを固定し,ガラスセルを回転さ せることで光路を塞ぐことなく連続洗浄,連続測定を可 能とした。この連続洗浄を行うことにより,ガラスセル表 面に付着する汚れや気泡を除去することでメンテナンス 頻度の低減を実現している。

またワイパーを固定しているワイパーユニット(Figure 5) は3つの役割がある。

1つ目は洗浄用ワイパーの固定である。このワイパーは ユーザーでも交換ができるように特別な工具やスキルを 必要としないように設計されている。

2つ目は迷光を防ぐことである。GX-100の濁度計は90度 散乱方式を採用している。この方式は光源から放射され た光が懸濁物質により散乱した光を光源から90度の位置 で受光するものである。90度方向の散乱光のみを検出す ることが理想ではあるが,実際には純粋な散乱光以外の 光も測定セル内には存在しており,それらを迷光と呼ぶ。

その迷光の1つとして光源の光を直接受光素子で検出する ものがある。この迷光は検出部を構成する複数の部材のば らつきや使用環境温度により変化することで測定誤差を生 み出す要因となっている。GX-100では光源から90度に位置



Figure 5 Wiper unit.

する受光部の間にワイパーユニットを配置することで迷光 を防ぐことができ,測定誤差の低減を実現している。

3つ目は測定セル内部に滞在する気泡除去である。サンプ ル水の通水開始時やサンプル水の圧力または温度変化に よりサンプル水中に気泡が発生することがある。これら の気泡がセル内上部に溜まると迷光の要因となり,測定 誤差を生み出す。そのためワイパーユニット上部にドレ イン用の流路を確保することでセル内の気泡の滞留を防 ぎ,測定誤差の低減を実現した。以上の3つの役割により, 濁度と色度の安定的な測定を可能にした。

メンテナンス低減の2つ目の対策は遊離残留塩素測定に必 要な安定流量確保のための逆洗浄である。

遊離残留塩素計は流量変化の影響により測定値のふらつ きが生じるため、常に一定流量で新たなサンプルが供給 される必要がある。遊離塩素電極はカソード極表面にお いて遊離塩素の還元反応による電流を測定している。そ のため、流量変化が発生するとカソード極表面の遊離塩 素濃度が安定しないためである。そのため、流量が低下す ると遊離塩素の供給速度が低下するため、残留塩素の測 定値も低下することとなる。

この流量変化を引き起こす要因としては配管やフィルタ に汚れが付着することであり、この付着物を除去するた めに水質計の分解や洗浄などのメンテナンスが必要で あった。GX-100では水質計内のサンプルを逆流し排水す ることで配管やフィルタに付着している微少な汚れを取 り除く自動洗浄を行うことで、分解が必要となるメンテ ンナス頻度の低減を実現している。

以上の対策により,水道水の重要な水質指標である濁度, 色度,遊離残留塩素を安定的かつ低頻度のメンテナンス で測定を実現している。

## モジュール化による水質計運用の変化

安定的に水質を測定するには水質計のメンテナンスが不可欠となるため、日々エンジニアにより水質計のメンテ ナンスが行われている。今まで述べてきたGX-100の特徴 により、水質計の運用方法が変化すると考えている。

まず,GX-100はモジュール式であるので,現場作業はSMの 交換のみとなる。今までの水質計は設置されている現場での 複雑な作業が必要であったため,エンジニアが現地で対応す る必要があった。さらに各現場間の距離が遠く離れており, 1日にメンテナンス可能な現場数も限られているため,全現 場の水質計をメンテナンスするために多くの期間を要して いた。GX-100のSM交換に工具は不要であるため作業者の技 術レベルを問わないため,現場作業者がエンジニアである必 要が無くなる。昨今,エンジニアのリソース不足が社会課 題となっているが,GX-100がその課題解決の一躍を担うと 考えている。

さらにSMは設備環境が整った事務所やラボなどで行える ことから、今までのように現場へ複数の工具や校正試薬 などを持ち込む必要は無くなり、交換用のSMとGX-100 専用アプリがインストールされたモバイル端末のみを持 ち込むだけで現場作業は完了となる。(Figure 6)

SMの校正時間についても弊社製品よりも短くなっており, 校正試薬に関しても使用量を大幅に削減することで、メン テナンスに要するランニングコストの低減を実現している。 (Table 1)



Figure 6 Operational method of GX-100.

メンテナンス項目	GX-100(min)	弊社製品(min)	削減率
濁度, 色度, 遊離残留塩素共通ゼロ校正	10min	10min	
濁度スパン校正	3min	10min	
色度スパン校正	3min	10min	
pH校正	8min	20min	
校正時間合計	22min	50min	56%
校正に必要な最大試薬量(1成分)*	300mL	800mL	63%

Table 1 Comparison of calibration time and reagent volume between GX-100 and TW series.

※pHは1点校正に必要な試薬量

# おわりに

水質計を運用するにあたり現場作業の低減は今や必要不 可欠と言えるが、それを可能とするGX-100の特徴と運用 方法について述べてきた。世界に目を向ければ、今後人口 は増加するとともに高い品質の水道水へのニーズも高く なることが予想される。人々の生活に必要な水の品質を 確保するために、いかに効率よく水質計を運用・メンテ ナンスすることが今後より一層重要になってくるため、 GX-100であれば、この課題解決ができると考えている。

また,各国特有の測定成分が存在することと,今後水の品 質を確保するために測定が必要な項目は増加すると予想 される。これらの要望に応えるために,SMのモジュール 化というGX-100の特徴を活かして,今後も世界の水道水 の品質を確保するために水質の安定測定に加え,メンテ ナンス低減に努力し,各国のニーズを反映した水質計の 開発を進めていきたい。

\*編集局注:本内容は特段の記載がない限り,本誌発行年 時点での自社調査に基づいて記載しています。



### 入江 和大 IRIE Kazuhiro

株式会社堀場アドバンスドテクノ 開発本部 ウォーターソリューションズ開発部 チームリーダー Water Solutions R&D Dept., Development Division, HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.



# 小林 一星

KOBAYASHI Issei 株式会社堀場アドバンスドテクノ 開発本部 半導体プロセスソリューションズ開発 Semiconductor Process Solutions R&D Dept., Development Division, HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.

# Feature Article

# コンパクト水質計LAQUAtwinシリーズの展開

Development of the LAQUAtwin Series of Compact Water Quality Meters

**辻 皓平** TSUJI Kohei

小松 佑一朗 KOMATSU Yuichiro いつでも、だれでも、どこでも水質をチェックしたいという要望に応える ため、HORIBAではコンパクト水質計LAQUAtwinシリーズを展開してい る。これまでの測定項目ラインナップとしてpH,電気伝導率、塩分および ナトリウム、カリウム、硝酸、カルシウムの各イオンと計7種類を有してい たが、多様化する測定ニーズに応えるため、新たにコンパクトなフッ化物 イオン計、酸化還元電位計を新製品としてラインナップに追加した。本稿 ではHORIBAの特徴的な水質計であるLAQUAtwinシリーズについて振り 返るとともに、新たに登場した2機種について述べる。

HORIBA has developed the LAQUAtwin series of compact water quality meters to meet the demand for checking water quality anywhere, anytime, by anyone. The lineup of measurement items so far includes pH, electrical conductivity, salinity, and sodium, potassium, nitrate, and calcium ions, for a total of seven types, but to meet diversifying measurement needs, a fluoride ion meter and an oxidation-reduction potential meter have been newly added to the compact product lineup. In this paper, we review HORIBA's characteristic water quality meters, LAQUAtwin series, and describe the two newly introduced models.

## はじめに

わたしたちが住む地球の2/3は水に覆われており、また人 間の体は約60%が水でできている。河川や湖、土壌から食 べもの・飲料水まで、私たちの毎日の暮らしを取り巻くあ らゆるシーンにあたりまえのように「水」が存在している。 人間や動植物が生きるうえで欠かせないさまざまな水の 性質を見える化することは有用であり、もし煩雑な操作が 必要なく,簡単にしかも瞬時に水の成分を測定できれば, 私たちの生活に今以上の安心を与え, さらには新たな発見 と驚き、感動をもたらす可能性をもつ。ただし、実際はサ ンプルを測定するためにガラスビーカーなどの容器を準 備し、水質測定のための装置やセンサの前準備が必要とな る。水質測定の一例における水溶液中のイオン成分測定 ではプロフェッショナルが用いるような原子吸光法 (AA), 高周波プラズマ発光法(ICP)やイオンクロマト法 (IC)が一般的であり、100万円以上の初期費用が必要と なってしまう。また安価なものでは呈色試薬の発色を利 用した比色法があるが,目視による官能判定もしくは色差 計により定量する方法であり,目視による官能判定では測 定値を数値化することができない。代表的なイオン成分 のサンプルはおおよそ100ppmから10,000ppm程度まで広 く分布しているが、上述したような分析手法は主に低濃度

域で用いられ, 測定に際しては試料の希釈が不可欠となっ てしまう。また, これらの装置は高価でプロフェッショナ ルが分析するものであるとの思いがあり, 実験室で行う難 しいイメージが先行するため, 必要に駆られない限り測定 までに至らないのが現実である。そのようなユーザーの 思いを一気に解決しようと1980年代にCARDY<sup>[1]</sup>が開発 され, その後継機として防水仕様にて測定項目拡充のため 開発されたのが, コンパクト水質計「LAQUAtwin」 (**Figure 1**)であった。

シリーズ販売開始時には, pH, 電気伝導率, イオン(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>), 塩分(NaCl濃度)と用途に合わせて7種類の水 質成分測定装置をラインナップし, イオン成分の測定には イオン電極法を採用した。イオン計の希望販売価格は数万 円と安価であり, ランニングコストおよび測定時間の面か らも利点がある。更に測定レンジが数ppmから9,900ppm までの広範囲であることから, 多くの場合, 試料を希釈せず とも測定できる。

2024年にはLAQUAtwinシリーズに新たにイオン計のF<sup>-</sup>と, 酸化還元電位(Oxidation-Reduction Potential:以後はORP と表記)計を測定項目としてラインナップに追加し販売を開 始した。本稿では、コンパクト水質計LAQUAtwinの特徴や 測定方法について改めて紹介するとともに,新製品となる2 センサ(F<sup>-</sup>, ORP)について述べる。

### 装置の構造

代表的な測定装置の構成例をFigure 2に示す。電気化学センサを用いたイオン測定には、電位差計①にイオン電極またはpH電極②と比較電極③を接続し、サンプル溶液⑨中に 浸し、マグネチックスターラ⑤と回転子⑥を用いてサンプ ルを攪拌しながら測定する方法が一般的である。また電気 化学センサを用いたイオン測定では温度影響が生じないよ うに、恒温槽などを用いてサンプル温度を安定して測定す る必要があるため、温度計④を用いて温度の管理を実施し ている。 一方、コンパクト水質計は②の電極と③の比較電極および ④の温度計をFigure 3に示すように薄さわずか約0.8 mm に集積した平面シートを開発し採用している。小さなス プーン状の容器の底面に配置することで、平面シートにわ ずか100 µL(イオン測定では300 µL)からの微量試料を滴 下するだけで測定が可能であり、かつ計器自体が容器の役 割を担うので、河川などの大量の試料からそのまますくい 取って抽出する測定法も可能にした。また、①のデジタル 表示付電位差計と一体化し、IP67準拠の防水・防塵構造と なっているため、ビーカー不要で場所を選ばず、実験室と同 じ信頼性の高いデータを簡単に取得することができる。こ の仕様においては新たに追加したF<sup>-</sup>, ORPについても同様 となるように設計している(Figure 4)。



Figure 1 Overview of the LAQUAtwin series



Figure 2 Ion measurement diagram with an ion selective electrode

さらに, 平面シートでは, イオン電極またはpH電極と比較 電極部が同平面上に配置され, 両箇所に試料を接触させれ ば測定できる性質から, 水溶液に限らず, 食品などの水分が ある固形物および粉末, 紙, 布などのシート状の物に純水を 滴下した試料などを測定シーンやサンプルに応じて, 最適 な測定方法を選ぶことができる(Figure 5)。

このことからLAQUAtwinは独自の平面シートにより,他の類似機種とは一線を画す信頼性の高い測定や測定シーンに応じた多彩な測定方法を実現している。

# フッ化物イオン計の特徴と測定シーン

ここでは新規に開発したフッ化物イオン計について紹介す る。従来のLAQUAtwinイオンセンサのように平面シート 状にゲル化した内部液を静置し、その上からフッ化ランタ ン応答膜<sup>[2]</sup>を重ね、内部液ゲルごと接着にてシールするこ とで平面センサが構築されている。接着技術としては弊社 で販売している複合型フッ化物イオン電極の組み立てノウ ハウを参考とし、本センサはLAQUAtwinイオン計として 初めて固体膜を搭載したセンサとなった。



Figure 3 Diagram of Flat sensors



Figure 4 Flat sensor surface for Fluoride ion and ORP measurement

フッ化物イオンは環境水には0.1~数十ppm程度の濃度範 囲で存在し、多量の摂取によって健康被害がもたらされる リスクが高まるイオンである。アジア・アフリカなどの上 下水が整備されていない地域では、いまだ井戸水や地下水 が飲用されているが、これらには岩石や地質から溶出した フッ化物イオンがWHOの水質基準を超えて含まれる場合 もある。このような現場で簡易に水質チェックができるこ とは安全・安心な飲み水の確保に寄与するものである。

また国内を含めた半導体産業に関連する工場ではフッ化物 イオンを含む廃水の処理が行われている。持ち運びが簡単 なLAQUAtwinシリーズでのフッ化物イオン計の登場に よって、工場内の各廃水ラインにて多点でのフッ化物イオ ン濃度測定が可能となり、最終ラインに既設の現場型水質 計と組み合わせてモニタリングも行われるようになった。

精密分析が必要なラボにおいても、イオンクロマト法など で分析を行う際に、あらかじめサンプルのフッ化物イオン 濃度を把握していることで希釈操作等を短時間で済ますこ とができる。このように、高価で複雑な分析手法の前処理 ツールとしても活躍する製品となっている。

# ORP計の特徴と測定シーン

ここでは新規に開発したORP計について紹介する。作用極 には白金板を使用し、これを平面シート上に導電性接着剤 を用いて固定・導通確保した。本センサは電位差測定を原 理とするLAQUAtwinセンサでは初めての作用極に内部液 を有さないセンサとなっている。また、従来のORP電極で は白金作用極の固定にはガラス封じが用いられてきたが, 本センサでは接着プロセスによる一体化を採用し, コンパ クト水質計として必要な性能を低価格で実現した。標準液 はASTM規格<sup>[3]</sup>としてグローバルに使用されているフェリ シアン系標準液(Zobell's solution)を新たに採用した。こ れまで、特に国内ではORP計のチェックに主にキンヒドロ ン溶液が用いられてきたが、キンヒドロン溶液は変質しや すいために保管ができず,使用の都度粉末からの調製が必 要であるなど手間のかかるものとなっていた。一方, フェ リシアン系標準液は溶液状態の保管でも品質が劣化しにく く,有害性も低い標準液であり,LAQUAtwinのコンセプト である、簡単にどこでも測定ができる点を満たすことが可 能となった。本ORP標準液は温度変化により電位が変化す るものであるが、標準液の温度をセンサ搭載の温度計で読 み取り、測定温度に応じた電位<sup>[4], [5]</sup>に自動でキャリブレー ションすることで測定精度向上を可能とした。

ORP測定はサンプル水中に酸化性の物質が多いか, 還元性 の物質が多いかを知ることができるものであり, pHと並ん で基本的な水質状態を示す指標の1つとなっている。環境 水や排水処理においては溶存酸素量と合わせてORPを測定 することで, 嫌気性の度合いから微生物の活動や処理状況 を詳細に評価できるほか, 還元水など機能水の品質確認に もORPは使用される。ORPは特定の成分のみを示す指標で はないが, サンプル水中に含まれる各物質を加味して全体



Figure 5 Several measurement ways with a planer electrode.

としてどのような状態となっているかを示すものであり, 世界中で他の測定項目と組み合わせて頻繁に測定されて いる。LAQUAtwinシリーズとしてラインナップにORP が加わることで既存の製品との相乗効果が期待されるも のである。

## 環境負荷低減を目指した梱包材の削減

LAQUAtwinシリーズは販売開始当時, 持ち運べる実験室 と謳い, 梱包資材もそれに見合うようなデザイン性の高い 化粧箱となっていた。しかしながら昨今の世界的な環境負 荷低減の風潮の中, デザイン性追求のために梱包材料とし ての紙資源消費を軽視すべきではなく, 梱包形態の見直し も行われた。LAQUAtwinシリーズは販売台数が年間約3 万台にのぼり, わずかな削減でもその寄与は非常に大きい ものとなる。新デザインの梱包箱は従来品より紙重量とし て60%, 年間で約1.6 tの紙使用量の削減を達成した。今後 も製品開発に際して, 環境負荷低減への貢献もクリアすべ き課題となるが, 水質計にてその先駆けとなる取り組みと なった。

# おわりに

本稿ではHORIBAの特徴的な水質計であるLAQUAtwin シリーズについて振り返るとともに、新たに登場した2機種 (F<sup>-</sup>, ORP)についてその概要を述べてきた。今回紹介した コンパクト水質計LAQUAtwinシリーズは私たちを取り巻 く環境や、生活に関する水質測定を従来よりも簡便にでき ることはもちろんのこと、派生製品も含めて新たな水質測 定分野でのアプリケーションを切り開いてきた。今後もさ らなるLAQUAtwinシリーズの拡充をはじめ、水質測定装 置の開発を通して、私たちの生活に関わる環境問題の解決 や水質管理等に貢献していきたい。

\*編集局注:本内容は特段の記載がない限り,本誌発行年 時点での自社調査に基づいて記載しています。

### 参考文献

- [1] K. Tomita, H. Okawa, J. Kojima, *Readout*, 1990, No.1, p.24-32
- [2] M. S. Frant and J. W. Ross Jr., Science, 1966, Vol.154, p.1553-1555
- [3] ASTM D1498-14(2022)e1, approved December 7, 2022.
- [4] D. K. Nordstrom, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 1977, Vol. 41, No. 12, p.1835-1841
- [5] Bates, R.G., Determination of pH, theory and practice (2d ed.)
  : New York, John Wiley & Sons, 1973, p.333-336



### 辻 皓平 TSUJI Kohei

株式会社堀場アドバンスドテクノ 開発本部 先端技術開発部 Core Sensingチーム Advanced Technology Development Department, Development Division HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.

# 小松 佑一朗

#### KOMATSU Yuichiro 株式会社堀場アドバンスドテクノ 品質保証部 品質管理チーム Quality Control Team, Quality Assurance Department HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.



# Feature Article

特集論文

# 排水処理プロセスにおける連続pH測定技術の革新 ~メンテナンス負荷低減:工業用セルフクリーニングpH電極~

Innovations in Continuous pH Measurement Technology for Wastewater Treatment Processes ~Reduction of Maintenance Load: Industrial Self-Cleaning pH Electrode~

西尾 友志 NISHIO Yuji

高味 拓永 KOMI Takuhisa 排水処理プロセスにおけるpH測定では,連続して測定がなされるため, さまざまな有機化合物や微生物によるpH応答ガラスへの汚れの付着や, 比較電極液絡部の目詰まりが問題となっている。したがって,安定した 正確な測定を行うためには,定期的な洗浄と校正が必要であり,作業者 への負荷や安全上のリスクが大きいという問題がある。それらの問題を 解決するために,著者らは自己防汚機能を有するセルフクリーニングpH 電極を製品化した。その電極はpH電極ガラス部へ二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)を コーティングし,内蔵したUV-LEDからそのTiO<sub>2</sub>の光触媒へ照射する構 造を有する。セルフクリーニングpH電極の基本性能は,従来のpH電極と 遜色なく,また微生物処理槽の実装試験では,現行電極は1カ月ごとに手 によるふき取り洗浄が必要であったのに対し,セルフクリーニングpH電 極は16カ月以上清浄で95%以上の感度を維持した。有機物汚れでメンテ ナンス負荷の大きな現場での実装試験において一定期間ノーメンテナン スを実現した。

キーワード pH, ガラス電極, セルフクリーニング, メンテナンスフリー, TiO<sub>2</sub>, 防汚

In the pH measurement of industrial wastewater, contamination of the pH response glass by various organic compounds and microorganisms and clogging of the liquid junction of the reference electrode are problems because measurements are made continuously. Therefore, periodic cleaning and calibration are necessary to ensure stable and accurate measurements, which poses a significant burden on operators and a safety risk. To solve these problems, the authors commercialized a self-cleaning pH electrode with a self-cleaning function. The electrode consists of a glass pH electrode coated with titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), which is irradiated from a built-in UV-LED to the TiO<sub>2</sub> photocatalyst. The basic performance of the self-cleaning pH electrode is comparable to that of conventional pH electrodes, and in an implementation test in a microbial treatment tank, the self-cleaning pH electrode maintained sensitivity of more than 95% after more than 16 months of cleaning, while the current electrode required manual cleaning every month. In mounting tests at sites with large maintenance loads due to organic contamination, the selfcleaning pH electrode remained clean for a certain period of time, achieving no maintenance.

### Keywords

pH, Glass electrode, Self –Cleaning, Maintenance free, TiO<sub>2</sub>, Anti-fouling

## はじめに

世界の人口は80億人を超え、人類の活動による地球環境 への負荷は増大しつつある。人口が増加し続ける一方で, 人類が飲料水として利用できる水の割合は地球上の水の 1%以下であり、水環境の保全は今後一層重要となる<sup>[1]</sup>。 そのため人類が水資源を継続的に利用するためには、水 質を測定・管理することが重要である。日々の暮らしやあ らゆる産業活動によって排出される汚水は、川や海の水 環境を守るために廃水処理をしたうえで河川に戻される。 この汚水を浄化するプロセスを効率化するためには、pH の管理が必要不可欠である。そのために一般の工場の廃 水処理施設や下水処理場では、多くの場所でpH測定と制 御がなされている。それらの中でも廃水の原水槽や微生 物処理槽,最終放流槽では,油分や汚泥,微生物などの高 濃度の有機物が含まれる。そのため前述のサンプルへpH 電極が長期間浸漬されると、経時的に汚れが付着し、安定 した測定が困難となる。電極に付着した汚れに対する代 表的な対処法は、作業者の手によるふき取り洗浄であり、 作業者へのメンテナンス負荷や安全上のリスクが大きい という問題があった。

一方,近年の工業用pH電極では,世間一般的に完成され たものだと思われていることもあり, pH電極に関する研 究開発が少なく,課題が未解決のままになっている。そこ で著者らは、pH電極の汚れ問題に対し、光触媒効果(光誘 起親水性,光分解)を利用した自己洗浄機能を有するUV -LED内蔵型のpH電極を作製した。またその比較電極に は内部液にKCl顆粒を内包し,紫外線透過性が高い非水溶 性ゲルを採用した。また液絡には目詰まりを無くすため に貫通口(オープンジャンクション)を採用した。セルフ クリーニングpH電極の基本性能を評価した結果,酸化チ タン(TiO<sub>2</sub>)でコーティングされているにも関わらず,現 行製品とほぼ同等の性能を有した。さらにフィールド試 験を実施した結果,生活排水の微生物処理槽や原水槽,最 終放流槽での有機汚れを生じる現場において表面清浄と 電極性能を維持し、メンテナンス周期や校正周期を大幅 に延長できる結果が得られた。本稿ではこれらのメンテ ナンス負荷の課題解決に貢献できる自己洗浄型pH電極の 製品開発について述べる。

## 電極の作製と性能評価

Figure 1は、今回作製した光触媒効果(光誘起親水性、光 分解)を利用した自己洗浄機能を有するUV-LED内蔵型 の電極の写真である。具体的には、pH応答ガラス膜と液 絡周囲にTiO<sub>2</sub>をコーティングし、電極内部からUV光を照 射する構造である。本電極は、ゾル・ゲル法によりTiO<sub>2</sub>を pH応答ガラス及び液絡部を含む先端から約30 mmまでを コーティングした。酸化チタンは絶縁体であるため完全



Figure 1 Picture of self-cleaning electrode 6122SA.

にpH応答ガラスを覆ってしまうと応答しなくなってしま う。ゾル・ゲル法を用いた理由は、多孔性にできることや 膜厚のコントロールが容易なためである<sup>[2]+4]</sup>。表面のTiO<sub>2</sub> 確認にXRD (リガク製, Smart Lab)を用い、膜厚の測定 に分光エリプソメータ(堀場製作所製, UVISEL2)を用い た。比較電極の内部液は、UV吸収が少ない透明な非水溶 性のゲルを採用し、KCI溶液補充の手間を無くした<sup>[5]</sup>。ま た液絡部は、汚れの影響を受けにくいオープンジャンク ションとした<sup>[6]+11]</sup>。作製した電極の基本性能は、pH標準液 を用いて電位を測定し、不斉電位、感度、液間電位につい て評価した。

Figure 2に電極のセルフクリーニング機能の概略図を示 す。電極の機構は次のとおりである。pH応答ガラス膜の 表面は、多孔質TiO<sub>2</sub>でコーティングされている。UV光は、 pH応答性ガラス膜を通過し、TiO<sub>2</sub>を照射する。活性化さ れたTiO<sub>2</sub>は、それぞれ酸素(O<sub>2</sub>)および水(H<sub>2</sub>O)からスー パーオキシドラジカルアニオン(O<sub>2</sub><sup>--</sup>)およびヒドロキシ ルラジカル(OH<sup>-</sup>)を形成する。これらの活性種は、有機物 を分解する。ビルなどの外壁にも採用されているが、光触 媒の光誘起親水効果によって汚れを流し落とす効果もあ る。水素イオンは、TiO<sub>2</sub>の多孔質膜を通過し、pH応答ガ ラス膜に到達する。



Figure 2 Schematic diagram of self-cleaning (SC) function. The rights to this illustration belong to HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.

Figure 3は、今回のフィールド試験におけるpH計から電 極までの代表的な接続方法を示したものである。従来で は、変換機に電極ケーブルを接続するのみであったが、セ ルフクリーニングpH電極の場合は、UV-LEDを点灯させ なければならないため、定電流電源付き中継ボックスが 必要である。フィールド試験は、有機物汚れに悩む生活排 水の微生物処理槽と原水槽へ電極を連続浸漬させて、そ の防汚効果を確認した。

## 結果と考察

はじめに光触媒であるTiO<sub>2</sub>が目的どおりに形成されている かを確認した。市販のガラス板を用いてゾル・ゲル法に よってTiO<sub>2</sub>をコーティングした。その表面のXRD測定結 果を**Figure 4**に示す。ルチル型とアナタース型の回折パ ターンが観察された。アナタース型TiO<sub>2</sub>は,388 nmより



Figure 3 Schematic diagram of on-site installation (Immersion type). The rights to this illustration belong to HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.



Figure 4 XRD Pattern of TiO<sub>2</sub> Coated Glass. Reprinted with permission from Ref. [1]. Copyright 2018 EICA

も短い波長で光触媒として活性化することが報告されて おり,目的の光触媒が形成されていることが確認できた。 次に分光エリプソメータを用いて支持管のTiO<sub>2</sub>の膜厚測 定を行った。測定箇所は支持管の液絡部貫通口の反対側 とした。その結果を**Table 1**に示す。表のラフネス層とは, 表面の凹凸を含む層とする。これらの合計値での平均値 は27.48 nmであった。電極のTiO<sub>2</sub>コーティング部は,応 答性ガラス膜のSiO<sub>2</sub>成分が多いため,支持管内部から発 光した紫外線がpH応答ガラス膜を通り,外側のTiO<sub>2</sub>コー ティング膜へ照射される。紫外線照度計(ケニス製,YK-35UV)を用いて紫外線強度を測定したところ,紫外線照 度は,液絡部近傍で約2.0 mWcm<sup>-2</sup>を示した。

次にFigure 1の複合電極の状態まで電極を8本組み立て, 基本性能評価を行った<sup>[12]</sup>。その結果をTable 2に示す。 Table 2より,著者らが作製したセルフクリーニングpH 複合電極は,pH 4.01とpH 9.18間で約96%以上と理論感 度とほぼ同じ応答を示した。不斉電位の校正可能範囲が ±90 mVであることや,ゲルタイプの内部液は一般に液 間電位が生じやすいが,今回の電極の液間電位は約6 mV (pHで0.1相当)以内であった。これらの結果は,市販の製 品と差違なく,実用上問題ない範囲であった。

Table 1 Measurement of TiO<sub>2</sub> film thickness on stem tube using ellipsometer. Reprinted with permission from Ref. [9]. *Copyright* 2024 Bunseki Kagaku.

Sample number	1	2	3	average
Roughness layer (nm)	4.70	7.99	3.56	5.42
TiO2 layer (nm)	23.86	19.99	22.33	22.06
Total (nm)	28.56	27.98	25.89	27.48

Table 2	Standard property of the Self-Cleaning pH electrodes. (n=8)
	Reprinted with permission from Ref.[9]. Copyright 2024 Bunseki
	Kagaku.

	pH6.86 <sup>*1</sup>	-24.1±4.1	
Asymmetry Potential	pH4.01	144.3±4.3	
(	pH9.18	-155.9±4.6	
	рНб.86-4.01	99.9±0.5	
Sensitivity (%) <sup>*2</sup>	рНб.86-9.18	96.0±0.1	
	pH4.01-9.18	98.1±0.7	
T invit investiges	pH6.86	3.9±1.2	
potential $(mV)^{*3}$	pH4.01	2.0±0.7	
	pH9.18	1.5±0.7	

\*1 Asymmetry Potential

\*2 Sensitivity was calculated by the following formula.

Sensitivity (a - b) (%) =  $\frac{-100F(E_b - E_a)}{2.3026RT(pH_b - pH_a)}$ 

E<sub>a</sub>とE<sub>b</sub>は, 比較電極を基準として生じたそれぞれの測定液a, bの起電 力であり, Rは気体定数8.3145 J(K·mol)<sup>-1</sup>, Tは絶対温度(K), Fはファ ラデー定数 96485 Cmol<sup>-1</sup>である。

\*3 Liquid junction potential was calculated by the following formula. Liquid junction potential(mV)=(Potential in each standard solution / mV) - (Potential in 3.33 mol L<sup>-1</sup> KCl solution / mV)

これらの電極を用いてフィールド試験を20カ所以上行っ た。そのうち某生活排水の微生物処理槽(曝気槽)と某下 水処理場の流入特殊人孔, 無機材料製造工場の最終放流 槽での測定結果を報告する。これら現場は微生物や汚泥 などの有機汚れの付着が激しい現場であり、1カ月に1度 は手によるふき取り洗浄が必要な現場である。その現場 にて 16カ月間実装試験を行ったときの電極の状態を Figure 5に示す。UV-LEDへの電流量は,通常の100 mA の設定にて試験を行った。試験開始は12月であり、夏場の 7月~9月で若干の汚れの付着が見られた。その他の期間 ではセルフクリーニングpH電極は、ガラス膜及び液絡部 周辺に汚れの付着が見られず清浄を維持した。2~3カ月 毎に電極の性能確認を行った。その際のpH標準液による \*2式のネルンスト式より求めた感度の経時変化を Figure 6に示す。約6カ月から9カ月の夏場では、感度が 80%程度へ低下が見られたが、その他の期間では95%以上 を示した。これはFigure 5で示したとおり, 夏場に若干汚 れが付着したことが原因と考えられる。夏場の微生物の 活性が高い場合には、分解速度が汚れの速度に追い付い ていないことが考えられ, 電流量を増やすことが望まし いと思われる。

また,この16カ月の期間において各標準液における比較 電極の液間電位は,±3 mV以内を維持し,液絡部の詰ま りは生じなかった。KClの顆粒は徐々に減少したが,16カ 月後も顆粒が残っており,基準電位(3.33 mol/L KCl溶液



Figure 5 Photos of the change over time of the SC electrode in the microbial treatment tank : a) 5 months : b) 7 months : c) 9 months : d) 12 months : e) 14 months : f) 16 months. Reprinted with permission from Ref.[9]. *Copyright 2024 Bunseki Kagaku*.



Figure 6 Change in sensitivity of Self-Cleaning pH electrode over time in microbial treatment tank. Reprinted with permission from Ref.[9]. *Copyright 2024 Bunseki Kagaku.* 

における堀場アドバンスドテクノ製, #2565: Ag/AgCl 電極とセルフクリーニングpH電極の比較電極の電位差) は3 mV以下を維持した。これらの結果より,メンテナン ス周期や校正周期が延長できる可能性が示唆された。ま た比較電極の寿命や性能に関しても16カ月以上維持でき ることを確認できた。



Figure 7 Results of continuous immersion tests in raw domestic wastewater tanks (a: 1 month, b: 2 months, c: 3 months)

次に某生活排水の流入特殊人孔での連続測定結果につい て報告する。この現場は、微生物処理槽と同様に微生物や 汚泥の付着が激しい現場であり、2週間に1度は手による ふき取り洗浄が必要な現場である。Figure 7 に1カ月毎の セルフクリーニングpH電極の状態を示す。この現場にお いて、UV連続照射下でのセルフクリーニングpH電極は、 支持管の上部には汚れが付着しているのに対して、TiO<sub>2</sub> でコーティングされたpH応答ガラス膜及び液絡部周辺に は汚れの付着が見られず、清浄を維持した。Figure 8に3カ月 間での連続測定データを示す。特に異常は見られずpHが7 付近で安定して測定できた。この電極の性能は、pH 4.01 とpH 9.18間の感度が、3カ月後でも約98%を維持した。ま たpH 6.86標準液の測定値(不斉電位)は、pH 6.74を示し た。この現場では、従来の運用と比較して6倍以上の期間 でノーメンテンス化が可能であった。

最後に化学工場の放流槽で実装試験を行った結果を報告す る。その槽では電気伝導率が約600 µ S/cmで, 鯉が成育して いる現場であり, 電極への微生物汚れが多い現場である。メ ンテナンスは毎月手によるふき取り洗浄が行われている。 これまでと同様に浸漬ホルダーを用いて, セルフクリーニ ングpH電極を浸漬させて連続測定を実施した。UV-LEDへ の電流量は, 通常の100 mAの設定にて試験を行った。



Figure 8 Continuous measurement data for raw domestic wastewater (inflow special manhole) Reprinted with permission from Ref.[8]. *Copyright 2023 Japan Sewage Association.* 



Figure 9 Change in sensitivity of Self-Cleanig pH electrode over time in microbial treatment tank. Reprinted with permission from Ref.[2]. *Copyright 2018 EICA*.

Figure 9 に設置3カ月後の従来のpH電極とセルフクリーニ ングpH電極との比較写真を示す。セルフクリーニングpH 電極は、TiO<sub>2</sub>膜を3回コーティングしたものを用いた。この 現場において従来のpH電極は、有機物やバイオフィルムで 覆われた。一方、紫外線連続照射下でのセルフクリーニン グpH電極は、pH応答ガラス及び液絡部周辺に汚れの付着 が見られず、清浄を維持した<sup>[2]</sup>。

### おわりに

以上,本稿ではユーザーメンテナンス負荷低減を目的と したpH電極について述べてきた。TiO2の光触媒を利用し たセルフクリーニングpH電極は、TiO2光触媒がpHガラス 電極に適用可能であり,その基本性能は現行電極と比較 して遜色ない性能であった。また生活排水微生物処理槽 や返送汚泥槽といった、有機物汚れで連続測定が困難な 現場での実装試験では,防汚効果によって一定期間での メンテナンスフリー化を実現した。その中でも微生物処 理では、槽最大で約16倍の校正周期延長(1カ月に1回のメ ンテナンスが16カ月に1回のメンテナンス頻度)が可能で あった。これらの成果は、ユーザーのメンテナンス負荷を 大幅に低減する結果であり,工業界へ大きな貢献をする ものと思われる。ただし著者らが開発した電極は、有機汚 れの現場で適用できるものであり, 無機汚れの防汚など pH電極としての課題が多数残っている。一般にpH電極は 完成されたものと思われているが、著者らは、まだpH電 極の可能性を信じており、ユーザーに喜ばれるようなpH 電極の製品開発に挑戦していきたいと考えている。

# 謝辞

本研究の遂行にあたりご指導いただきました金子聡教授 (三重大学),橋本忠範教授(三重大学)をはじめとする諸先 生方,そして支援いただいた弊社関係者の皆様に厚く御礼 申し上げます。

\*編集局注:本内容は特段の記載がない限り,本誌発行年 時点での自社調査に基づいて記載しています。

#### 参考文献

- [1] L.A. Shiklomanov, John C. Rodda, World Water Resources at the Beginning of the Twenty-First Century, *Cambridge University Press*, 13 (2004)
- [2] 西尾友志,室賀樹興,橋本忠範,石原篤, EICA 環境システム計測 制御学会, 23, 2/3, 69 (2018)
- [3] Y. Nishio, T. Muroga, T. Hashimoto, A. Ishihara: ISA Analysis Division, 2-(2), (2018)
- [4] 西尾友志,分析化学, 69, 7/8, 385 (2020)
- [5] 木下隆将, 伊東裕一, 西尾友志, 室賀樹興, EICA 環境システム計測 制御学会, 25, 2/3, 59 (2020)
- [6] 西尾友志, 高味拓永, 橋本忠範, 石原篤, EICA 環境システム計測 制御学会, 26, 2/3, 107 (2021)
- [7] 西尾友志,橋本忠範,月刊「計装」,64,9(2021)
- [8] 西尾友志, 高味拓永, 橋本忠範, 石原篤, 日本下水道研究会, 8, 895 (2023)
- [9] 西尾友志, 高味拓永, 橋本忠範, 石原篤, 分析化学, 73, 4/5, 171 (2024)
- [10] 西尾友志, 高味拓永, e-Readout-014 Issued: June 4, 2024
- [11] 高味拓永, 西尾友志, 室賀樹興, 橋本忠範, 石原 篤, EICA環境 システム計測制御学会, 28, 2/3, 11 (2023)
- [12] JIS Z 8805: 2011 pH 測定用ガラス電極



### 西尾 友志 NISHIO Yuji

株式会社堀場アドバンスドテクノ 開発本部 先端技術開発部 博士(工学) Advanced Technology Development Dept., Development Division, HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd. Dr. Eng.

### 髙味 拓永

### KOMI Takuhisa



株式会社堀場アドバンスドテクノ 開発本部 ウォーターソリューションズ開発部 Water Solutions R&D Dept., Development Division, HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.
# Column

コラム

# はかる技術を通じてプラスチックごみ問題への関心と 子供たちに理科の楽しさを

Joy and Fun for Future Scientists, Though Micro Plastic Detection Examination

生産コストが安く,便利なプラスチックは私たちの生活に欠かせない素材として世界中で膨大な量が使用されています。しかしながら近年,廃 棄された多量の使用済みのプラスチックが海洋に流出して社会問題を 引き起こしています。2050年の海は,魚よりプラスチックごみの重量 の方が多くなるだろうという報告もでています<sup>[1]</sup>。

廃棄されたプラスチックの中でも、大きさが5mm以下のマイクロプラ スチック(以下, MPs)は、生態系に影響を及ぼす可能性もあり、深刻な 環境問題として、国や自治体・企業などでも、プラスチックごみ削減に 向けた様々な対策がとられ始めています。

我々は、将来を担う子供たちが、自分の身の回りで起きているプラス チックごみの問題について、分かりやすく学習できるよう簡易観察キッ トを開発しました。本稿ではマイクロプラスチックを簡易に観察できる キット及びこのキットを使用した体験学習活動について簡単に紹介し ます。

Plastic is used in vast quantities around the world as an inexpensive and convenient material that is indispensable to our daily lives. However, in recent years, large amounts of discarded used plastics have been released into the ocean, causing social problems; it has been reported that the oceans in 2050 will contain more plastic waste than fish <sup>[1]</sup>. Among discarded plastics, microplastics (MPs), which are smaller than 5 mm in size, have the potential to affect the ecosystem. We have developed a simple observation kit to help children, who will be responsible for the future, learn about the plastic waste problem that is happening around them in an easy-to-understand manner. This paper briefly introduces the kit for simple observation of microplastics and hands-on learning activities using the kit.

# はじめに

堀場テクノサービスでは、身近な環境においてMPsの存在を一般市民や子供たち でも調べることができるように、スマートフォンを利用して検出できるマイクロ プラスチック簡易観察キット『ぷらウォッチ<sup>®</sup>』を開発しました (Figure 1)。

観察に際しては,海岸や河川から採取した砂などの試料を洗浄した後,蛍光剤 「ナイルレッド」と有機溶剤の混合液(以下,蛍光染色液)を用いて染色します<sup>[2]</sup>。 この前処理により砂中に混入しているMPsが染色されます。



MIKI Jumpei



Figure 1 マイクロプラスチック簡易観察キット 「ぷらウォッチ®」





Figure 3 マイクロプラスチック簡易観察キットの模式図(横断面)

染色液に含まれるナイルレッドを緑色光で励起すると赤色の蛍光が発光する性 質を利用するため,染色した試料にLEDの緑色光を照射します。これにより砂 中に含まれるMPsのみが赤色に発光します(Figure 2)。ぷらウォッチは,励起光 である緑色光は不要なため,赤色フィルター(セロハン等)でカットして赤色の 蛍光だけを効率よく捉えることができる構造となっています(Figure 3)。

観察用の検出器としてスマートフォンやタブレット端末のカメラをぷらウォッ チ筐体の上に設置して使用します。カメラを使うことで誰でも簡単に観察がで き,撮影すれば画像として記録することもできます(Figure 4)。

プラスチックを極力使用しないというコンセプトのもと、ぷらウォッチの筐体の材料には紙(段ボール)を採用して環境への配慮を行いました。また、ものづくりの楽しさを知ってもらえるようにユーザー自身で組立てができるシンプルな 仕様にしました。





自然光画像 Figure 4 ぷらウォッチでの観察画像の比較

蛍光画像



Figure 5 海岸に打ち上げられた大量のプラスチックごみ(沖縄 離島の海岸)

ぷらウォッチの試作品を用いて,京都府(亀岡市)を初め,兵庫県(西宮市),神奈 川県(鎌倉市),沖縄(西表島)の河川や海岸から採取した砂の調査を行いました。

現地に赴くと河川や海岸にはプラスチックごみが大量に滞留, 漂着していると ころが多く(Figure 5), その周辺の表層の砂を採取して, 洗浄, 染色後にキットを 用いて観察したところ, 砂粒に混在したMPsの存在が確認できました。

また,これまでの活動を踏まえ2024年8月にHORIBAグループの社員の子女(小学 生)のための職場見学会を企画し,そのイベントにてぷらウォッチを用いたMPs 観察体験を実施しました。堀場テクノサービスの事業所のサービスエンジニア らの協力で,全国各地の海岸から採取した砂を集めました(Figure 6)。

参加した小学生たちにMPsが及ぼす環境影響について分かりやすく説明した後, 海岸の砂にどのぐらいMPsが混在しているかを観察する実験を行いました。

参加した子供たちは各々が気になる砂を選び、スタッフの指導の下,自ら蛍光試 薬で染色処理した後、ぷらウォッチとスマートフォンカメラで観察を行いまし た。海岸の砂の中から赤く光るMPsを見つけたときには驚いて親御さんに「入っ ているよ」と報告していました(Figure 7)。



Figure 7 イベントの様子



イベントで使用する砂を採取する 堀場テクノサービスのエンジニア(大阪の海岸)



各地の海岸から採取した砂 (11都道府県 12種類)

Figure 6 イベント準備の様子

子供たちが撮影した砂の画像を日本地図上に貼り付けて 「海の砂には何がか くれているかな?」MPsマップを完成させました(Figure 8)。観察結果から日本 全国どこの海岸の砂からもMPsが観察されており,海岸や河川の砂にMPsの混 在が各地に広がってきていることが分かりました。このような体験学習を通じ て子供たちが,将来,理科の実験や環境問題にもっと興味を持ってくれることを 期待しています。

## おわりに

2024年10月にこの簡易観察キットの販売をプレスリリースしたところ,反響が 大きかったため学生らの環境教育や課外活動などにご利用いただくために, さらなる取り組みを進めています。

「ぷらウォッチ」を用いた環境教育は、教育関係者や研究機関でも実施されてい ます。例えば、京都先端科学大学(京都府亀岡市)の高澤研究室と協力して亀岡市 内の河川でのMPsの調査を行っています。また琉球大学の岡本牧子教授は、 2024年に、ぷらウォッチを用いた「マイクロプラスチックの蛍光可視化を通じた 環境教育」を沖縄の西表島の小学生向けに実施されており、我々も現地の授業に 参加しました。



Figure 8 ぷらウォッチ観察画像のマッピング地図

また東京都立科学技術高校の鈴木教諭らは,鳥の糞にマイクロプラスチックが 含まれることを確かめるためる一つの手段として「ぷらウォッチ」による観察を 行っておられます<sup>[3]</sup>。このように今後の活用の場面がさらに増えることを期待 しています。

将来は「ぷらウォッチ」で撮影した画像を利用してMPsの世界分布マップを作れ るようにアプリの開発にも取り組んでいます。

\*編集局注:本内容は特段の記載がない限り,本誌発行年時点での自社調査に 基づいて記載しています。

## 参考文献

- [1] 公益財団法人 日本財団. "2050年の海は魚よりもごみが多くなる?今すぐできる2つのアクション". 2022.08.25, https://www.nippon-foundation.or.jp/journal/2019/20107/ocean\_pollution, (参照 2024-12-23).
- [2] Maes Thomas et.al., "A rapid-screening approach to detect and quantify microplastics based on fluorescent tagging with Nile Red", SCIENTIFIC REPORTS, 7(1), 1-10 (2017).
- [3] 東京都立科学技術高等学校 科学研究部生活科学班. "鳥フンの調査結果から見えるもの". 日本動物学会 第94回大会, 2023.09.09.



## 三木 淳平

MIKI Jumpei 株式会社堀場テクノサービス 分析技術本部 エンジニアリング部 Engineering Dept., Analytical & Technology Division, HORIBA Techno Service Co., Ltd.





# 令和6年度近畿地方発明表彰

Kinki Region Invention Awards 2024

## 文部科学大臣賞

## 有機汚れ抑制機能付き電極装置(特許第7014652号)

## 表彰の概要

本発明表彰は, 近畿地方における発明の奨励・育成を図り, 科学技術の向上と 地域産業の振興に寄与することを目的としており, 近畿地方において優秀な発 明, 考案, 又は意匠(以下「発明等」という。)を完成された方々, 発明等の実施化 に尽力された方々, 発明等の指導, 奨励, 育成に貢献された方々の功績を称え顕 彰するものである。この度, HORIBAの特許第7014652号(「有機汚れ抑制機能 付き電極装置」株式会社堀場アドバンスドテクノ 西尾 友志, 江原 克信)が最高 位の文部科学大臣賞を受賞し, 法人の代表者に贈られる実績功労賞を同社代表 取締役社長 西方 健太郎が受賞した。

## 表彰案件の概要

本発明は、生活排水や工業廃水のpHやイオン等の電気化学的性質を連続モニタ リングする水質測定装置の電極装置に用いられる発明考案である。本発明は、 無補充式セルフクリーニングpH電極 6122シリーズに採用されている(Figure 1)。

## 従来発明等の課題

日々の暮らしやあらゆる産業活動によって排出される生活排水・工業廃水は, 浄化プロセスを経て河川に戻される。その際, pHの測定と制御は環境汚染を防 止する上で必要不可欠である。一方, 浄化プロセスにおける原水槽や微生物処 理槽,返送汚泥槽では,油分や汚泥, 微生物などの高濃度の有機物が含まれてお り,電極装置が長期間浸漬されると,経時的に汚れが付着し,安定した測定が困 難となる。電極装置に付着した汚れに対する代表的な対処法は,作業者の手に よるふき取り洗浄であり,作業者へのメンテナンス負荷や安全上のリスクが大 きいという問題があった。電極装置用洗浄機を設置する場合は,工事や設置な ど初期投資が必要であるほか,設置場所の問題もあった。



Figure 1 受賞した技術を用いた製品 「6122シリーズ」



Figure 2 有機物の分解イメージの図

## 本発明等の特徴

本発明は、電極装置内部に紫外線光源を設置した。紫外線を照射する範囲は、 pHやイオン等が応答する応答ガラスの外表面や、サンプルと比較電極が連通す る液絡部分が挙げられる。電極装置内部に設置したことで、紫外線照射により 有機物汚れを分解することができ、かつ流動性のある排水・廃水中でも紫外線 光源の位置が安定して防汚機構を機能されることができた。他方、紫外線はpH やイオンに応答する金属製の内部電極を劣化させるため、本発明では、内部電 極を被覆材で覆い、紫外線を遮断又は吸収する仕組みをとることで内部電極の 劣化を抑制した。さらに、応答ガラスの外表面には二酸化チタンがコーティング されている。その結果、二酸化チタンの触媒機能によって発生するヒドロキシラ ジカルやスーパーオキシドラジカルにより、紫外線では分解できないより幅広 い有機物質を分解することができる(Figure 2)。このようにすることで、有機 汚れがある排水・廃水中にて長期間の浸漬を可能とし、メンテナンス期間を従 来と比較し、伸ばすことに成功した(Figure 3)。

本発明により, 電極の長寿命化を実現し, メンテナンス部品のコスト低減や, 設 置現場の設備コストの低減, さらに設置現場の作業者によるふき取り洗浄に係 る工数の削減, 肉体的負担の低減にも寄与した。そして, 設置現場のみならず, その地域の水質環境汚染防止に貢献できるようになった。



Figure 3 使用3カ月後の電極の外観比較の図



Figure 4 文部科学大臣賞 西尾 友志

\*関連文献をP67~に掲載しています。

# 文部科学大臣賞

受賞名	特許番号	発明の名称	発明者氏名
文部科学大臣賞	特許第7014652号	有機汚れ制御機能付き電極装置	西尾 友志, 江原 克信
実施功績賞			西方 健太郎



Figure 5 左から河野 忠司(西方 健太郎代理), 西尾 友志

# その他受賞案件

受賞名	特許番号	発明の名称	発明者氏名
発明奨励賞	特許第7090572号	半導体レーザ装置,及び 分析装置	松濱 誠, 粟根 悠介, 有本 公彦, 伊関 博臣, 桝田 真太郎
発明奨励賞	特許第6952055号	放射線検出装置	秋山 久, 上野 楠夫
発明奨励賞	特許第6234743号	熱式流量センサ	岡野 浩之



Figure 6 左から松濱 誠, 伊関 博臣, 秋山 久, 岡野 浩之

\*編集局注:本内容は特段の記載がない限り,受賞時点での自社調査に基づい て記載しています。



Figure 7 表彰盾

## 2025年近畿地方発明表彰: 文部科学大臣賞 受賞への想い

株式会社堀場アドバンスドテクノ 開発本部 先端技術開発部 西尾 友志 博士(工学)



私の開発したセルフクリーニング電極がこのように大きな賞をいただき大変光栄 に思います。私はHORIBAグループに入社し、間もなくpH電極用洗浄液を製品化 しました。その時に堀場製作所の創業者である堀場雅夫(2015年逝去)から「次は汚 れない電極を作ってくれ」と声をかけてもらいました。その言葉が心に響き、開発 のきっかけとなりました。この開発の道のりは長く、構想から17年間何度も挫折と 克服を繰り返して実現しました。pH性能を維持しつつ光触媒の二酸化チタン粉末 を付与する方法や紫外線の強度や照射方法、光源を内蔵しガラス越しに紫外線を有 機汚れへ照射させる方法などの多数の課題を克服して製品化に至りました。前報の 発明表彰報告の説明のとおり、その電極はUV-LEDを電極に内蔵し、紫外線を光触 媒へ照射して有機汚れを分解するというものです。さらに外側のガラス部には、多 孔質光触媒のコーティングがなされ、有機物汚れの分解効果を向上させる仕組みと なっています。本pH電極は、主に工場排水の原水槽、微生物処理槽などに採用さ れており、実装した現場で半年以上ノーメンテナンスを継続している例もでてき ました。

工場排水では連続して浸漬測定がなされるため,さまざまな有機化合物や微生物 によるpH電極への汚れの付着が問題となります。安定した正確な測定を行うため に作業者が毎日,手による拭き取り洗浄を行うことで対処しています。またこれら の現場は屋外や高所など過酷な環境である場合が多々あります。開発時に現場訪 問する中で,その作業の大変さが分かり、メンテナンス負荷や安全性の課題を解 決したいという思いがありました。

今回の受賞は、お客様やご指導いただいた先生、上司、同僚など「人」に恵まれた こと、ひとえに皆様の御指導ご助力のおかげです。実装試験をさせていただいた お客様から「感動しました」「洗浄機を付けても難しかったのに」など開発者冥利に 尽きるお言葉をいただきました。特に光触媒のコーティングなどでご指導いただ いた三重大学大学院工学研究科の橋本忠範教授には心より感謝申し上げます。こ のような貴重な経験をさせていただき大変幸せです。この場をお借りしまして、 改めて皆様に心より御礼申し上げます。

pHガラス電極は完成されたものだと世間一般に言われていますが,私はその可能 性を信じており,これからもよりお客様に喜んでいただけるような画期的な製品 を作っていきたいと思います。私のチャレンジに終わりはありません。

## その他表彰履歴

学会/協会	年度	受賞名	研究テーマ/発明の名称		
環境システム 計測制学会EICA	2019年	優秀論文賞	酸化チタンをコーティングしたセルフクリー ニングpH電極の開発とその光触媒活性		
日本分析化学会	2019年	奨励賞	新規pHガラス電極に関する研究		
日本分析化学会	2023年	先端分析技術賞 JAIMA機器開発賞	工業用無補充式セルフクリーニングpH電極の 製品開発およびその防汚技術		
京都発明協会	2024年	京都府発明功労者 表彰 入賞	電極装置		
日本分析化学会	2025年	産業技術論文賞	工業用無補充式セルフクリーニングpH電極の製品開発		

## コモディティ化したpH市場にイノベーションを

堀場アドバンスドテクノ・フランス社 江原 克信 博士 (農学)



pH(水素イオン濃度)を測定する装置は、堀場製作所の創業者である堀場雅夫 (2015年逝去)がHORIBAを創業する際に製造・販売開始した創業製品です。私に 限らず、水質測定関連のビジネスに従事したホリバリアン(HORIBAで働く従業 員の総称)は、創業者から受けた「ほんまもん」「No. 1, Only 1」という日々の激励の 言葉を常に忘れることなく、製品の開発・製造・販売に従事しています。

一方, pH測定自体は, 電気化学もしくは比色などの手法により容易に測定するこ とができます。言い換えると, 製品自体はもはや汎用化(コモディティ化)している といっても過言ではありません。したがって, 製品の差別化は容易ではありません。 本発明の主開発者の西尾氏は, pH測定原理において重要なpH電極と液体との界面 での反応を, 基礎から研究・推察していました。さらには, 酸化チタンが持つ光触 媒作用とUV-LED光源の小型化が進んできたことに着目し, 今回の発明を実現しま した。開発段階では様々な課題がありましたが, 着実にクリアし, 現在の自己洗浄 機能を有したpH電極を製品化しました。私もコモディティ化した市場に, 一筋のイ ノベーションを起こせる製品開発に協力できたことをとても嬉しく思っています。

この発明は、pH計を構成するセンサー部分に限った発明になります。実際にイノ ベーションを起こすためには、さらなるセンサー部分の開発は当然のこと、セン サーからの信号を演算・表示・発信する変換機(コントローラ)の開発も重要です。 幸運にも、2023年にHORIBAグループに加入したHORIBA Advanced Techno France社は、pHセンサー以外にも、酸化還元電位(ORP)、化学的酸素要求量 (CODuv)、濁度などの複数センサーを同時にコントロールできる変換機を有して います。複数センサーとセルフクリーニングpH電極を接続した例を示します (**Figure 8**)。セルフクリーニング電極の特徴を、多項目変換機にも活用でき、この ー台で多くの水質課題に貢献できる可能性を秘めています。

今後も、このようなイノベーションを重ね、世界中の水質関連の課題解決に貢献 していきたいと思います。セルフクリーニングpH計がデファクトスタンダードと なり、水質管理分野で普通に使用されることが当然になる事を目指します。



 
 Figure 8 多項目変換機に接続されたセルフクリーニング pH(左), ORP(左中), CODuv(右中), 濁度(右)

\*編集局注:本内容は特段の記載がない限り,記事執筆時点での自社調査に基 づいて記載しています。

# **HORIBA** World-Wide Network

#### JAPAN HORIBA, Ltd.

2 Miyanohigashi-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto, 601-8510, Japan

Phone: +(81)75-313-8121 Fax: +(81)75-321-8312 **Biwako Factory** 

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

Kanda Awaji-cho Nichome Building, 2-6 Kanda Awaji-cho, Chiyoda-ku, Tokyo, 101-0063, Japan Phone: +81-3-6206-4711 Fax: +81-3-6206-4720 Tokyo Sales Office

Kanda Awaji-cho Nichome Building, 2-6 Kanda Awaji-cho, Chiyoda-ku, Tokyo, 101-0063, Japan Phone : +81-3-6206-4721 Fax : +81-3-6206-4730 Hokkaido Sales Office

6F Park East Sapporo, 1-3 Minami Ichijo Higashi, Chuo-ku, Sapporo, Hokkaido, 060-0051, Japan Phone : +81-11-207-1800 Fax : +81-11-207-1802 Tohoku Sales Office

4-21-8 Izumichuo, Izumi-ku, Sendai, Miyagi, 981-3133, Japan

Phone: +81-22-776-8251 Fax: +81-22-772-6727 Tochigi Sales Office

1F Flora Building, 1-9-15 Higashishukugo,

Utsunomiya, Tochigi, 321-0953, Japan Phone : +81-28-634-7051 Fax : +81-28-634-6099 Yokohama Sales Office

1F Prime ShinYokohama Building, 2-3-19 Shinyokohama, Kohoku-ku, Yokohama, Kanagawa,

222-0033, Japan Phone : +81-45-478-7017 Fax : +81-45-478-7029 Nagoya Sales Office

4F BIZrium Nagoya, 3-1-17 Noritakeshinmachi, Nishi-ku, Nagoya, Aichi, 451-0051, Japan Phone: +81-52-433-3450 Fax: +81-52-433-3460

Toyota Sales Office 2-23 Tsukasa-cho, Toyota, Aichi, 471-0831, Japan Phone : +81-565-37-8510 Fax : +81-565-37-8511 Hamamatsu Sales Office

221-1 Sanjino-cho, Chuou-ku, Hamamatsu,

Shizuoka, 430-0816, Japan Phone: +81-53-468-7780 Fax: +81-53-468-7781 Osaka Sales Office

4F ShinOsaka UenoToyo Building, 7-4-17

Nishinakajima, Yodogawa-ku, Osaka, 532-0011,

Japan Phone: +81-6-6390-8011 Fax: +81-6-6390-8012

Shikoku Sales Office 9-9 Imazato-cho, Takamatsu, Kagawa, 760-0078,

Japan Phone: +81-87-867-4800 Fax: +81-87-867-4801

**Hiroshima Sales Office** 1F Furuta Building, 2-5-27 Miyanomachi, Fuchu-

cho, Aki-gun, Hiroshima, 735-0005, Japan Phone: +81-82-288-4433 Fax: +81-82-286-0761 Kyusyu Sales Office

1F Hakata Fukoku Seimei Building, 8-30 Tenyamachi, Hakata-ku, Fukuoka, 812-0025,

Japan Phone: +81-92-292-3593 Fax: +81-92-292-3594 HORIBA Advanced Technology Center

11-5 Hokotate-cho, Kamitoba, Minami-ku, Kyoto, 601-8116, Japan

Phone: +81-75-693-2300 Fax: +81-75-693-2350 Kutsuki Training Cente

335-10 Tochu, Kutsuki, Takashima, Shiga, 520-1425, Japan

Phone: +81-740-38-3127 Fax: +81-740-38-3126 HORIBA STEC, Co., Ltd.

11-5 Hokotate-cho, Kamitoba, Minami-ku, Kyoto, 601-8116, Japan

Phone : +(81)-75-693-2300 Fax : +(81)-75-693-2350 Aso Factory

Torikokogyodanchi, 358-11, Koumaibata, Toriko, Nishiharamura, Aso-gun, Kumamoto, 861-2401, Japan

Phone: +(81)-96-279-2921 Fax: +(81)-96-279-3364 Fukuchiyama Technology Center

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

Phone: +(81)-773-59-2070 Fax: +(81)-773-59-2074 Tokyo Sales Office

5F Kanda Awaji-cho Nichome Building, 2-6 Kanda Awaji-cho, Chiyoda-ku, Tokyo, 101-0063, Japan Phone: +81-3-6206-4731 Fax: +81-3-6206-4740

Readout No.59 March 2025

84

Tohoku Sales Office

4-21-8 Izumichuo, Izumi-ku, Sendai, Miyagi, 981-3133, Japan

Phone: +81-22-772-6717 Fax: +81-22-772-6727 Nagoya Sales Office

4F BIZrium Nagoya, 3-1-17 Noritakeshinmachi, Nishi-ku, Nagoya, Aichi, 451-0051, Japan

Phone: +81-52-433-3451 Fax: +81-52-433-3461 Kyushu Chuo Sales Office

Torikokogyodanchi, 358-11, Koumaibata, Toriko, Nishiharamura, Aso-gun, Kumamoto, 861-2401, Japan

Phone: +81-96-279-2922 Fax: +81-96-279-3364 HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.

2 Miyanohigashi-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto,

601-8551, Japan Phone : (81) 75-321-7184 Fax : (81) 75-321-7291 Factory

2 Miyanohigashi-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto, 601-8551, Japan

Phone: +81-75-321-1215 Fax: +81-75-321-1079 Tokyo Sales Office

Kanda Awaji-cho Nichome Building, 2-6 Kanda Awaji-cho, Chiyoda-ku, Tokyo, 101-0063, Japan

Phone: +81-3-6206-4751 Fax: +81-3-6206-4760

Tohoku Sales Office 4-21-8 Izumichuo, Izumi-ku, Sendai, Miyagi, 981-

3133, Japan Phone : +81-22-776-8253 Fax : +81-22-772-6727

Nagoya Sales Office 4F BIZrium Nagoya, 3-1-17 Noritakeshinmachi,

Nishi-ku, Nagoya, Aichi, 451-0051, Japan Phone : +81-52-433-3452 Fax : +81-52-433-3462 Osaka Sales Office

4F ShinOsaka UenoToyo Building, 7-4-17 Nishinakajima, Yodogawa-ku, Osaka, 532-0011,

Japan Phone : +81-6-6390-8211 Fax : +81-6-6390-8222

Shikoku Satellite Office 9-9 Imazato-cho, Takamatsu, Kagawa, 760-0078,

Japan Phone: +81-87-867-4841 Fax: +81-87-867-4842 Kyusyu Sales Office

1F Hakata Fukoku Seimei Building, 8-30 Tenyamachi, Hakata-ku, Fukuoka, 812-0025,

Japan Phone: +81-92-292-3595 Fax: +81-92-292-3596

Kyushu Chuo Sales Office

Torikokogyodanchi, 358-11, Koumaibata, Toriko, Nishiharamura, Aso-gun, Kumamoto, 861-2401, Japan

Phone: +81-96-234-8035 Fax: +81-75-321-7291 HORIBA TECHNO SERVICE Co., Ltd.

2 Miyanohigashi-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto, 601-8305, Japan

Phone : +81-75-313-8125 Fax : +(81)-75-321-5647 Tokyo Service Station

4F Kanda Awaji-cho Nichome Building, 2-6 Awajicho, Kanda, Chiyoda-ku, Tokyo, 101-0063, Japan Phone : +81-570-200-809 Fax : +81-3-6206-4742 Hokkaido Sevice Station

6F Park East Sapporo, 1-3 Minami Ichijo Higashi, Chuo-ku, Sapporo, Hokkaido, 060-0051, Japan Phone: +81-570-200-809 Fax: +81-11-207-1802 Tohoku Service Station

4-21-8 Izumichuo, Izumi-ku, Sendai, Miyagi, 981-3133, Japan

Phone: +81-570-200-809 Fax: +81-22-772-6727 Fukushima Service Station

101 Office Tatsumi, 5-13-17 Saikon, Koriyama,

Fukushima, 963-8862, Japan Phone : +81-570-200-809 Fax : +81-24-925-9312 Tochigi Service Station

1F Flora Building, 1-9-15 Higashishukugo,

Utsunomiya, Tochigi, 321-0953, Japan Phone : +81-570-200-809 Fax : +81-28-634-6099 Chiba Service Station

1-8-12 Goichuo-higashi, Ichihara, Chiba,

290-0054,Japan Phone: +81-570-200-809 Fax: +81-436-24-0642 Kashima Service Station

1-4-35 Kamisu, Kamisu, Ibaraki, 314-0143, Japan Phone : +81-570-200-809 Fax : +81-299-92-9561 Tsukuba Service Station

203 Tsukuba Cityia Moi Building, 5-20-2

Kenkyugakuen, Tsukuba, Ibaraki, 305-0817, Japan Phone: +81-570-200-809 Fax: +81-29-859-5221

#### Saitama Service Station

1F Higashikawaguchi Garden Plaza, 1-6-1 Totsukahigashi, Kawaguchi, Saitama, 333-0802, Japan

Phone: +81-570-200-809 Fax: +81-48-298-6880 Nishitokvo Service Station

1F The-Macrocosm. 3-37-34 Izumi, Kokubunii,

Tokyo, 185-0024, Japan Phone: +81-570-200-809 Fax: +81-42-322-3210 Yokohama Service Station

1F Prime ShinYokohama Building, 2-3-19

Shinyokohama, Kohoku-ku, Yokohama, Kanagawa, 222-0033, Japan

Phone : +81-570-200-809 Fax : +81-45-478-7029 Fuji Service Station

1F Suzuki Building, 4-7 Suzukawahigashi-cho, Fuji, Shizuoka, 417-0012, Japan Phone : +81-570-200-809 Fax : +81-545-33-3159

Hamamatsu Service Station

221-1 Sanjino-cho, Chuou-ku, Hamamatsu,

Shizuoka, 430-0816, Japan Phone: +81-570-200-809 Fax: +81-53-464-6528

Tokai Service Station 2-23 Tsukasa-cho, Toyota, Aichi, 471-0831, Japan Phone : +81-570-200-809 Fax : +81-565-37-3520

Nagoya Service Station

Wakahara Building, 5-207 Kamiyashiro, Meito-ku, Nagoya, Aichi, 465-0025, Japan

Phone: +81-570-200-809 Fax: +81-52-705-0710 Hokuriku Service Station

1F Ichigo Toyama Station West Building, 1-1-19,

Jinzuhonmachi, Toyama, 930-0008, Japan Phone: +81-570-200-809 Fax: +81-76-471-5493 Mie Service Station

1F Taiyo-Seimei Yokkaichi Building, 1-1-18

8305. Japan

Japan

Japan

Japan

Japan

Japan

Osaka Service Station

Hyogo Service Station

Shikoku Service Station

**Okayama Service Station** 

**Hiroshima Service Station** 

Yamaguchi, 745-0022, Japan

Kyusyu Service Station

**Oita Service Station** 

Kumamoto Service Station

0921, Japan

Unomori, Yokkaichi, Mie, 510-0074, Japan Phone: +81-570-200-809 Fax: +81-59-340-6063 Kvoto Service Station 2 Miyanohigashi, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto, 601-

Phone: +81-570-200-809 Fax: +81-75-321-5647

1-6-40, Hagoromo, Takaishi-shi, Osaka, 592-0002,

Phone: +81-570-200-809 Fax: +81-72-267-6655

1F Harima Building, 1215-1, Tsuchiyama, Hiraoka-

Phone: +81-570-200-809 Fax: +81-78-941-0123

9-9 Imazato-cho, Takamatsu, Kagawa, 760-0078.

Phone: +81-570-200-809 Fax: +81-87-867-4822

1-12-35 Tsurajima, Kurashiki, Okayama, 712-8012,

Phone: +81-570-200-809 Fax: +81-86-446-5637

Fuchucho, Aki-gun, Hiroshima, 735-0005, Japan Phone : +81-570-200-809 Fax : +81-82-286-0761 Yamaguchi Service Station

1F 3rd Hanada Building, 1-72 Hashimoto, Shunan,

Phone: +81-570-200-809 Fax: +81-834-34-8685

Phone: +81-570-200-809 Fax: +81-92-292-3598

1F Tsuruwa Building, 2-2-37 Hagiwara, Oita, 870-

Phone: +81-570-200-809 Fax: +81-97-551-3889

Toriko-kogyodanchi, 358-11, Koumaibata, Toriko,

Phone: +81-570-200-809 Fax: +81-96-279-2986

Nishiharamura, Aso-gun, Kumamoto, 861-2401,

1F Furuta Building, 2-5-27 Miyanomachi

1F Hakata Fukoku Seimei Building, 8-30

Tenyamachi, Hakata-ku, Fukuoka, 812-0025,

cho, Kakogawa-shi, Hyogo, 675-0104, Japan

# HORIBA World-Wide Network

#### BRAZIL

#### HORIBA Instruments Brasil, Ltda.

Rua Presbitero Plinio Alves de Souza, 645, Loteamento Multivias, Jardim Ermida II - Jundiai Sao Paulo - CEP 13.212-181 Brazil

#### Phone : +(55)-11-2923-5400 Fax : +(55)-11-2923-5490 TCA/HORIBA Sistemas de Testes Automotivos Ltda. Avenida Luigi Papaiz, 239 - Campanário, Diadema, São Paulo, ČEP: 09931-610, Brazil

Phone: +(55)-11-4224-0200 Fax: +(55)-11-4227-3133 CANADA

### HORIBA Canada, Inc.

Unit102, 5555 North Service Road Burlington,

Ontario, L7L 5H7, Canada

Phone : (1) 905-335-0234 Fax : (1)905-331-2362 HORIBA Canada, Inc., London Offic

347 Consortium Court, London, Ontario, N6E 2S8,

Canada Phone: (1) 519-668-6920 Fax: 1(1) 519-668-8437

#### U.S

HORIBA Americas Holding Incorporated 9755 Research Drive, Irvine, CA 92618, U.S.A. Phone: (1)949-250-4811

#### **HORIBA Instruments Incorporated**

9755 Research Drive, Irvine, CA 92618, U.S.A. Phone: +(1)-949-250-4811 Fax: +(1)-949-250-0924 Ann Arbor Office

5900 Hines Drive, Ann Arbor, MI 48108, U.S.A. Phone: +(1)-734-213-6555 Fax: +(1)-734-213-6525 Austin Office

9701 Dessau Road, Suite 605, Austin, TX 78754, U.S.A.

Phone: +(1)-512-836-9560 Fax: +(1)-512-836-8054 Canton Office

5449 Research Drive Canton, MI 48188, U.S.A. Phone: +(1)-800-445-9853 Fax: +(1)-734-483-1592 Fletcher Office

270 Rutledge Road, Unit D Fletcher, NC 28732, U.S.A.

Phone : +(1)-828-676-2801 Fax : +(1)-828-676-2805 Houston Offic

5390 Bay Oaks Drive, Pasadena, TX 77505 Phone: +1-281-482-4334 Fax: +1-281-674-6058 Novato Field Office

359 Bel Marin Keys Blvd, #18, Novato, CA 94949 Piscataway Office / HORIBA New Jersey Optical Spectroscopy Cente

20 Knightsbridge Rd, Piscataway, NJ 08854, U.S.A. Phone: +(1)-732-494-8660 Fax: +(1)-732-549-5125 Portland Office

7007 S.W. Cardinal Lane, Suite 185, Portland, OR 97224, U.S.A.

Phone : +(1)-503-624-9767 Fax : +(1)-503-968-3236 Reno Office / HORIBA Reno Technology Cente

3740 Barron way Reno, Nevada 89511, U.S.A Phone: +(1)-775-358-2332 Fax: +(1)-775-358-0434

Sunnyvale Office 430 Indio Way, Sunnyvale CA 94085, U.S.A.

Phone: +(1)-408-730-4772 Fax: +(1)-408-730-8975 Tempe Office

1515 West University Drive, Suite 101 Tempe, AZ 85281. U.S.A

Phone : +(1)-480-791-2203

Troy Office

2890 John R Road, Troy, MI 48083, U.S.A. Phone : +(1)-248-689-9000 Fax : +(1)-248-689-8578 Salt Lake City Office

630 Komas Drive, Suite 310, Salt Lake City, UT 84108, U.S.A

Phone: +(1)-801-322-1235 Fax: +(1)-801-322-5607 AUSTRIA

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

#### **HORIBA Czech Olomouc Factory**

Zeleznicni 512/7, 779 00 Olomouc, Czech Republic Phone : (420) 588 118 365 / (420) 588 118 393 **HORIBA Czech Prague Office** 

Prumyslova 1306/7, CZ-10200, Praha 10, Czech Republic

Phone : (420) 246 039 265

## FRANCE

**HORIBA Europe Holding SASU** 

14 Boulevard Thomas Gobert - CS 45002 - 91120, Palaiseau, France

#### HORIBA FRANCE SAS / HORIBA Europe Research Center

14 Boulevard Thomas Gobert - Passage Jobin Yvon CS 45002 - 91120, Palaiseau, France Phone : (33) 1-69-74-72-00 Fax : (33) 1-69-31-32-20 Lille Office

455 avenue Eugène Avinée - 59120 LOOS -France

Phone: +(33)-1-69-74-72-00 Fax: +(33)-3-20-59-18-08 Vénissieux Office

Montpellier Office

Parc Euromédecine Rue du Caducée 34790 Grabels, France

#### HORIBA Advanced Techno France SAS

100 B Allée Saint Exupéry 38330 Montbonnot-Saint-Martin

Phone : +33 (0)4 76 41 86 39 Fax : +33 (0)4 76 41 92 27 GERMANY

#### HORIBA Europe GmbH / Oberursel Office

Hans-Mess-Str.6, D-61440 Oberursel, Germany Phone : (49) 6172-1396-0 Fax : (49) 6172-1373-85 Darmstadt Office

Landwehrstrasse 55, D-64293, Darmstadt,

Germany Phone : (49)-6151-5000-0 Fax : (49)-6151-5000-3865 Dresden Office

Hugo-Junckers-Ring 1, 01109 Dresden, Germany Phone: (49) 351-8896807 Fax: (49) 351-8896808 Florsheim Office

Mariechen-Graulich-Straße 10-12a, 65439 Flörsheim, Germany

Phone : (49) 6145-37699-12

Hanover Office

Frankenring 14, D-30855 Langenhagen, Germany Phone : (49) 511-65523987 Fax : (49) 511-54571751 Korschenbroich Office

Friedrich-Ebert-Str. 9-11, D-41352 Korschenbroich, Germany

Phone : (49) 2161-47537-0

Leichlingen Office

Julius-Kronenberg-Str. 9, D-42799 Leichlingen, Germany

Phone : (49) 2175-8978-0 Fax : (49) 2175-897850 Munich Office

Waldmeisterstr. 72-74/Robinienstr. 66, D-80935 Munich, Germany

Phone : (49) 89-2444779-0 Fax : (49) 89-2444779-10 Potsdam Office

Dennis-Gabor-Str. 2, D-14469 Potsdam, Germany Phone : (49) 3316-4900-70 Fax : (49) 3316-4900-74 Stuttgart Office (Neuhausen)

Zabergaeustr. 3, D-73765 Neuhausen, Germany Phone : (49) 7158-933-800 Fax : (49) 7158-933-899

Wolfsburg Office Klauskamp, Heinenkap II 38444 Wolfsburg,

Germany

Phone : (49) 5361-38653-16 Fax : (49) 5361-38653-24 **HORIBA Jobin Yvon GmbH** 

Hans-Mess-Str. 6, 61440 Oberursel, Germany

Phone: 49(0)61-72-13-96500 HORIBA FuelCon GmbH

## Otto-von-Guericke-Allee 20, 39179 Barleben,

Germanv

Phone : (49) 39203-514-400 Fax : (49) 39203-514-409 BeXema GmbH

Otto-von-Guericke-Allee 20, 39179 Barleben, Germany

Phone : +49 39203 964 200

HORIBA Tocadero GmbH

Johann-Hittorf-Str. 8 12489 Berlin Germany Phone : +49 (0)30 6392 3150 Fax : +49 (0)30 6392 3151 ITALY

### HORIBA ITALIA Srl

Via Luca Gaurico 209 - 00143 ROMA

Phone: +(39)-6-51-59-22-1 Fax: +(39)-6-51-96-43-34 Torino Office

Via Feroggio, 30, 10151 Torino, Italy Phone: +(39)-1-19-04-06-01 Fax: +(39)-1-19-00-04-48

HORIBA ABX SAS, Italy Branch

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

HORIBA Europe GmbH, Netherlands Branch Science Park Eindhoven 5080 (Industrial park 'Ekkersrijt") 5692 EA, Son, Netherlands

Phone : (31) 40-2900240 Fax : (31) 40-2900624 POLAND

#### HORIBA ABX Sp. z o.o.

Aleja Niepodleglosci 1802-653 Warszawa (Warsaw), Poland.

Phone : (48) 22-673-2022 Fax : (48) 22-673-2026 PORTUGAL

ROMANI

HORIBA OOO

SPAIN

SWEDEN

Sweden

Istanbul, Turkey

TURKEY

Moscow, Russia

Zelenograd Office

Madrid, Spain

**HORIBA ABX SAS, Portugal Branch** Alfrapark - Estrada de Alfragide nº 67, Edificio F -Piso 0 Sul, 2610-008 Amadora, Portugal Phone : (351) 2-14-72-17-70 Fax : (351) 2-14-72-17-89

HORIBA (Austria) GmbH, Romania Branch

B-dul.Republicii, nr. 164, Etaj Parter, Birourile nr. 3 si 4, Pitesti, 110177, Judetul Arges, ROMANIA

Phone: +(40)-348-807117 Fax: +(40)-348-807118

Phone: +(7)-495-221-87-71 Fax: +(7)-495-221-87-68

Altufievskoe shosse, 13, building 5, 127106,

Office 106, 2nd West st., 1, build 1, 124460,

Calle Apolonio Morales. Num. 6 (Bajos), 28036

Calle Oficios, nave 22, 04620 Vera (Almería)

Phone : (34) 91-353-30-10 Fax : (34) 91-353-30-11

HORIBA Europe GmbH, Sweden Branch (Gothenburg)

Grimboasen 10 A, S-417 05 Gothenburg, Sweden

Phone : (46) 10-161-1500 Fax : (46) 10-161-1503

Sydhamnsvagen 55-57, SE- 15138, Sodertalje,

HORIBA Europe GmbH, Istanbul Office

HORIBA Europe GmbH, Sweden Branch (Sodertalje)

Phone : +(46)-8-550-80701 Fax : +(46)-8-550-80567

Veysel Karani Mahallesi, Colakoglu Sokak No: 10,

Phone : (90) 216-572-1166 Fax : (90) 216-572-1167

85

Readout No.59 March 2025

Rings Rezidans D:23, PK: 34885, Sancaktepe /

Zelenograd city, Moscow, Russia Phone : (+7)-499-995-09-54

HORIBA ABX SAS, Spain Branch

HORIBA MIRA SPAIN, S.L.

Phone: +(34)-950-39-11-53

# **HORIBA** World-Wide Network

#### UNITED KINGDOM **HORIBA UK Limited**

Kyoto Close Moulton Park Northampton NN3 6FL υĸ

#### Phone : +44 (0)1604 542500 Fax : +44 (0)1604 542699 **HORIBA UK Finance Limited**

Kyoto Close Moulton Park Northampton NN3 6FL υĸ

## Phone : +(44) 1604 542500

HORIBA Jobin Yvon IBH Ltd.

# 133 Finnieston St. Glasgow G3 8HB, UK Phone : +(44)-141-229-67-89 Fax : +(44)-141-229-67-90

**HORIBA Test Automation Limited** 

## Brook Court Whittington Hall Worcester WR5 2RX,

UK Phone: +(44)-1905-359359 Fax: +(44)-1905 359332

## **HORIBA MIRA Limited**

Watling Street, Nuneaton, Warwickshire, CV10 0TU, United Kingdom Phone: +(44)-24-7635-5000 Quatro Park Unit 1, Quatro Park, Paycocke Road, Basildon,

Essex, SS14 3GH, United Kingdom Phone: +(44)-1268-290100

#### HORIBA MIRA Certification Limited

Watling Street, Nuneaton, Warwickshire, CV10 0TU, United Kingdom Phone: +(44)-24-7635-5000

### MIRA Technology Park Limited

Watling Street, Nuneaton, Warwickshire, CV10 0TU, United Kingdom Phone : +(44)-24-7635-5000

## MIRA Technology Park Services Limited

Watling Street, Nuneaton, Warwickshire, England, CV10 OTU

Phone: +(44)-24-7635-5000 **IDV Robotics Ltd.** 

Suite 1.03, Technology Centre Nw05 Mira

Technology Park, Watling Street, Nuneaton, Warwickshire, United Kingdom, CV10 0TU

HORIBA INSTRUMENTS (SHANGHAI) CO., LTD No.99, Chunxiu Rd, Anting Town, Jiading District,

Shanghai, China 201804 Phone: +(86)-21-6952-2835 Fax: +(86)-21-6952-2823

### HORIBA Technology (Suzhou) Co., LTD.

No.1 building, Industry park, No.101 Chenmenjing Rd, Taicang, Jiangsu, China (215400) Phone: +(86)-0512-3306-6388

#### HORIBA (China) Co., Ltd.

No.99, Chunxiu Rd, Anting Town, Jiading District, Shanghai, China 201804 Phone : +(86)-21-6289-6060 Fax : +(86)-21-6289-5553

## HORIBA (China) Trading Co., Ltd.

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

12F, Metropolis Tower, No.2, Haidian Dong 3 Street, Beijing, 100080, China Phone : +(86)-10-8567-9966 Fax : +(86)-10-8567-9066

Guangzhou Branch Room 1611/1612, Goldlion Digital Network Center,

138 Tiyu Road East, Guangzhou 510620, China Phone: +(86)-20-3878-1883 Fax: +(86)-20-3878-1810

### HORIBA Precision Instruments (Beijing) Co., Ltd. Building1, No.3 yuan, Xixing Road, Houshayu

Town, Shunyi District, Beijing, 101318 China Phone: +86-10 8492 9402 Fax: +86-10 8492 7216 **MIRA China Ltd** 

Unit E, B1F, Building A, Synnex International Park, No. 1068 Tianshan West Road, Shanghai 200335 Phone : +(86)-21-6220-6377 Fax : +(86)-21-6220-6379 Xiangyang Branch

A27-1, Jiahai industrial park, High-tech District, Xiangyang, Hubei, 441004, China Phone: +(86)-710-2578-268

**HORIBA India Private Limited** 246, OKHLA INDUSTRIAL ESTATE, PHASE 3 NEW DELHI - 110020, India

Phone: +91-11-4646-5000 Fax: +91-11-4646-5020 **Bangalore Office** 

3rd, No.504, 22nd Cross HSR Club Road Sector-3, Bengaluru, Karnataka, 560102, INDIA Phone : +(91)-80-4127-3637

#### Chennai Office

No.9, 01 & 02 Floor, Ganapathy Colony, Thiru-Vi-Ka Industrial Estate, Guindy, Chennai ,600032 India Phone : +(91)-44-42077899 Haridwar Factory

Plot No. 26, Sector-7, IIE, SIDCUL, Haridwar, Uttarakhand - 249403, India Phone : +(91)-1334-239139 Kolkata Office

EK Tower/6th Floor/Office -4A, Action Area-II D, Newtown, Pin Code 700161, India Phone : +(91)-90073-63356

#### Nagpur Factory

Plot No B-3, C-32, MIDC Industrial Area, Butibori, Phase 2, Nagpur, Maharashtra, 441122, India Phone : +(91) 71-0328-0200

### Technical Cent

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

Phone : +(91) 21-3567-6000 Ahmedabad Office 810, ALTIMUS NEAR DINESH HALL, ASHRAM ROAD, Ahmedabad, 380009, INDIA Phone : +(91) 95601 99913

#### **PT HORIBA Indonesia**

Jl. Jalur Sutera Blok 20A, No. 16-17, Kel. Kunciran, Kec. Pinang Tangerang - 15144, Indonesia Phone : +62-21-3044 8525 Fax : +62-21-3044 8521

## HORIBA KOREA Ltd.

25, 94-Gil, Iljik-Ro, Manan-Gu, Anyang-Si,

#### Gyeonggi-Do, 13901, Korea

Phone : +(82)-31-296-7911 Fax : +(82)-31-296-7913 Ulsan Office

(44633)5F, 10, Bukbusunhwan-doro, Nam-gu, Ulsan, Korea

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

513-Ho, Digital Station, 160, Samsung 1-Ro,

Hwaseong-Si, Gyeonggi-Do, 18450, Korea

## Phone: +(82)70-4689-0647

HORIBA STEC KOREA, Ltd.

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

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

#### HORIBA Malaysia Sdn Bhd

73-3-1, Ideal@The One, Jalan Mahsuri, Bayan Lepas, 11950 Penang, Malaysia

#### PHILIPPIN

HORIBA Instruments (Singapore) Pte Ltd., Manila Office 27/F Tower 2, The Enterprise Center, 6766 Ayala Avenue corner Paseo de Roxas, Brgy. San Lorenzo, Makati City, Philippines, 1226

## Phone : +63 2 8885 8468

HORIBA Instruments (Singapore) Pte Ltd 3 Changi Business Park Vista #01-01, Singapore 486051

Phone: +(65)-6-745-8300 Fax: +(65)-6-745-8155 West Office

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

### Phone : +(65)-6-908-9660

#### HORIBA Taiwan, Inc.

8F.-8, No.38, Taiyuan St. Zhubei City, Hsinchu County 30265, Taiwan (R.O.C.)

Phone : +(886)-3-5600606 Fax : +(886)-3-5600550 Tainan Office

1F., No.90 Ziyou Rd., Shanhua Dist., Tainan City, 74158, Taiwan (R.O.C.)

Phone: +(886)6-581-1108 Fax: +(886)6-581-1560

HORIBA Holding (Thailand) Limited 46/8 Rungrojthanakul Bld., 1st , 2 nd Floor,

Ratchadapisek Road., Huai Khwang Bangkok, 10310, Thailand

Phone : (66) 2-861-5995 Fax : (66) 2-861-5200 **HORIBA (Thailand) Limited** 

46/8 Rungrojthanakul Bld., 1st , 2 nd Floor, Ratchadapisek Road., Huai Khwang Bangkok

10310 Phone : +66 (0) 2 861 5995 ext.123 Fax : +66 (0) 2 861 5200

### **HORIBA Vietnam Company Limited**

Lot 3 and 4, 16 Floor, Detech Tower II, No. 107 Nguyen Phong Sac Street, Dich Vong Hau Ward,

Cau Giay District, Hanoi, Vietnam Phone : +(84)-24-3795-8552 Fax : +(84)-24-3795-8553 Branch in Ho Chi Minh city

7th Floor, No 09 Dinh Tien Hoang Street, Da Kao Ward, District 1, Hochiminh City Phone : +84 2871095386

(2024年12月現在)

# Recicloul HORIBA Technical Reports March 2025 No.59

発行日 2025 年 3 月 31 日		<readoul 編集委員会=""></readoul>			
発行人	中村 博司		委員長	中村 博司	
発行元	株式会社堀場製	作所	副委員長	林奨	
	〒 601-8510		編集委員	浦上 知佳子,松田 哲也,濱上 郁子	
	京都市南区吉祥	院宮の東町 2		佐竹 博美,三角 明裕	
https://www.horiba.com/jp/publications/readout/			お問い合わせ先		
			株式会社堀場製作所		
			開発本部 R&D プランニングセンター		
		Elex bow	オープンイ	ノベーション推進室	
			TEL:075-	313-8121(代)	
DTP・製版・F	印刷・製本	株式会社 写真化学	E-mail : readout@horiba.co.jp		







この印刷物は、E3PAのシルバー基準に適合し 地球環境負荷に配慮した印刷方法にて作成されています E3PA:環境保護印刷推進協議会 http://www.e3pa.com