

水質改善につながる 環境センシングの進歩

ロバート・V・キメンティ

世界中の当局が、より高い水質基準を推進している。UV LEDを利用するシステムの技術的進歩が、その基準の達成を支えている。

フォトニクス技術、特に分光法は、環境センシングにおいて広く利用されている。過去10年間に本誌に掲載された環境センシングに関する記事のほとんどが、差分吸収分光法(Differential Optical Absorption Spectroscopy: DOAS)や差分吸収ライダー(differential absorption lidar: DIAL)の大気汚染測定への適用など、現場とは離れた場所での検出手法に関する議論に終始していた。それらの手法は、技術的観点において興味深く、大気汚染を減らす大きな可能性を示しているが、フォトニクスが環境センシング分野に与える効果全体のほんの小さな割合を占めるものにすぎない。実際、この四半世紀の間に、紫外(UV)分光法

による現場での水質検査が、環境センシングにもたらした効果は、その他すべてのフォトニックアプリケーションを合わせた効果よりもはるかに大きいという見解もある⁽¹⁾。

その期間の大半において、現場用のUV水質センサは、固定の連続フロー監視ステーションに設置するには、限界があった。サイズや消費電力の他、従来型のUV光源の寿命が比較的短いことが、その主な要因である。幸いにもUV-C LEDが成熟し、今では1000時間を超える連続動作寿命が標準となっている。さらに重要な点は、オン/オフサイクルを繰り返しても、従来の照射ランプと違って、ほとんどあるいはまったく劣化しないため、一般的な動

作条件下で何年もの耐用年数が得られることである。多くの水質監視システムが非常に低いデューティサイクルで稼働するため、これは標準的なUV-C LEDが、通常の動作条件下で5~10年は優に持つ可能性があることを意味する。

Laser Focus World誌の姉妹誌であるLEDs Magazine誌の2020年9月号には、水質検査に対するUV-C LEDのメリットを詳しく紹介する記事が掲載されている⁽²⁾(日本版は2020年12月号P14)。この記事の中で著者のハリ・ヴェヌゴパラン氏(Hari Venugopalan)は、水質解析における、重水素ランプやキセノンランプなどの従来の広帯域のUV光源からUV-C LEDへの移行の背景にある論理的根拠を、専門的に解説している。同氏は、LED技術によって「光学設計が簡素化され、ミラー、フォトダイオードアレイ、シャッターが不要となり、安価なフォトダイオードが使用可能となる」と記していた。また、硝酸塩やPAH(多環芳香族炭化水素)など、さまざまな水質汚染物質に対してどのLED波長を選択するべきかについても論じている(表参照)。しかしこの記事は、さまざまな水質汚染物質の本質的なUVスペクトル特性にしか触れていない。実際にはそれは、現場でのUV水質検査能力を表面的になぞっただけにすぎない。

市販のUV-C LEDの進歩と並行して、マイクロ流体デバイスと超小型クロマトグラフィも大きく進歩し、UV水質解析のためのポータブルな「湿式

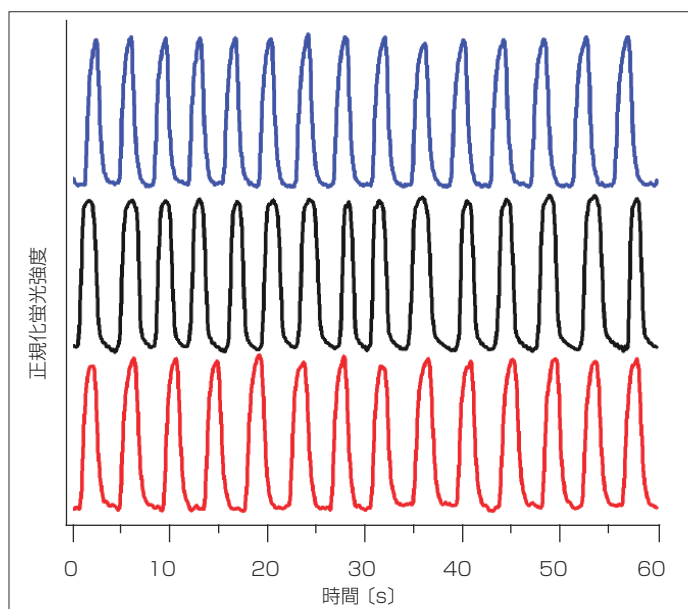


図1 液滴形成レートと信号強度を、各フロー生成手法を使用した3つの速度で500nmのレゾルフィン溶液を対象に、落射蛍光顕微鏡で測定し、比較した。シリジポンプ(赤線)、ぜん動ポンプ(黒線)、ベンチュリーポンプ(青線)の液滴ストリームが示されている。

化学センサ」が技術的に実現可能になっている。水質解析に関しては特に(すべてのサンプルが濡れた状態にあるため)、その名称は直観に反するが、この文脈においてその用語は、マイクロ流体チャネルを通して水サンプルに試薬を添加して、UV活性派生物質を発生させることを意味する。また、UVセンサの機能は、それらの反応に基づく他の一般的な汚染物質、特に亜硝酸塩レベルの定量化を行うように拡張される。

さまざまな種類の細菌がアンモニアを亜硝酸塩に変換し、亜硝酸塩を硝酸塩に変換するものもあるため、水質センサは、水中の合計窒素含有量だけでなく、亜硝酸塩と硝酸塩の個々の濃度を正確に定量化することが重要である。経済連携協定(EPA)のガイドラインでは、水中の硝酸塩の最大汚染度は10mg/Lと定められている。一方、亜硝酸塩はたった1mg/Lと規定されているため、硝酸塩や合計窒素量のみが検出可能なシステムでは、実際には許容できない亜硝酸塩レベルで汚染されている水を、安全であると認定してしまう恐れがある。

その結果、学術界と民間企業の両方で、ポータブルでハンドヘルドのUV水質検査装置の開発に対する関心がこれまで以上に高まっている。次世代のポータブルUV水質センサを十分に理解するには、UV-C LEDと光検出器が、最新のマイクロ流体デバイスとクロマトグラフィの技術進歩とともにどのように適用されているかを、より包括的に理解する必要がある。

ポータブルUV水質センサの中のマイクロ流体デバイス

マイクロ流体デバイスの最も一般的な定義は、直径1mm未満の1つ以上

表 さまざまな水質汚染物質を検出するための分光法⁽²⁾

| 化合物/パラメータ | LED波長 | 分光法 |
|---------------------------|-------|-----|
| 硝酸塩 | 235 | 吸収 |
| PAH(多環芳香族炭化水素) | 255 | 蛍光 |
| UVT/UV 254/SAC(スペクトル吸収係数) | 255 | 吸収 |
| COD(化学的酸素要求量) | 255 | 吸収 |
| TOC(全有機炭素) | 275 | 吸収 |
| BOD(生物化学的酸素要求量) | 280 | 蛍光 |
| 水中油 | 280 | 蛍光 |

のチャネルを液体が流れるデバイスである。マイクロ流体チャネル内の具体的な動力学に関する厳密な物理的解説は、本稿の範囲外である。ただし、チャネルが細いほどフローは層流状になることを理解しておくことが重要である。乱流にも、混合に適しているなど、いくつかのメリットはあるが、乱流によってサンプル体積内は時空間的に不均質になり、測定が不確かになる場合が多い。それとは対照的に、一様な液滴の層流を生成するマイクロ流体チャネルには、複数のメリットがある。例えば、必要なサンプル量が少なく、試薬の消費量が減り、検出限界が低く、光出力要件が低く、エアギャップやオイルギャップの液滴形成が可能である。

チャネルが細長く総体積が小さいマイクロ流体デバイスは、優れた光学的性質を備えるが、フローを生成するための能動的なポンプが必要である。最も一般的な種類のポンプは、電気浸透流ポンプ(electroosmotic pumping)

というもので、チャネルに印加された電圧を使い、チャネル壁面近傍のイオンを利用してフローを生成する。残念ながら、この方法には通常、やや大きな電圧とコストの高い材料が必要で、ポータブル装置に対しては理想的な方法ではない。一方、ぜん動ポンプやベンチュリーポンプは、サイズとコストが年々低下しており、今ではポータブルデバイスに十分に搭載できるレベルに達している。

これらのデバイスの有効性を実証するために、米ローワン大(Rowan University)のジェームズ・グリニアス氏(James Grinias)が率いる研究チームは最近、3Dプリントで製作したぜん動ポンプ(約80ドル)と低価格の商用ベンチュリーポンプ(約100ドル)で、「1~7mL/minの範囲にわたる安定したフロー(2%RSD以内)と、約0.25Hzの液滴生成レート(3%RSD以内)における信号強度の高い再現性が得られ、その性能は、標準的なシリンジポンプに対する同様の測定値に匹敵する」こ

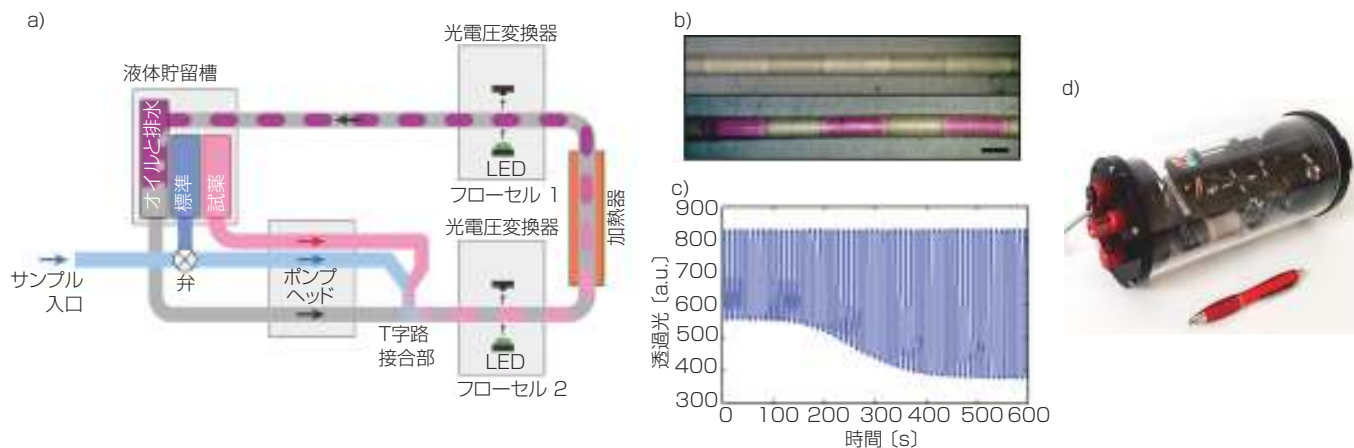


図2 (a)は、センサの流体デバイスと動作モードを示した構成図。(b)は、加熱器を通過する直前(上)と直後(下)のPTFE管の中の試薬と2000 μ Mの硝酸塩の液滴の様子。(c)は、フローセルからの未加工データの例。(d)は、流体デバイス、加熱器、フローセル、制御電子部品で構成される最終センサ。

とを示した⁽³⁾。グリニアス氏らは同じ論文の中で、どちらの低価格ポンプも、蛍光顕微鏡やキセノンランプとともに実験用のマイクロ流体デバイスで使用される、より従来型のシリンジポンプと同等の性能を示すことも検証した(図1)。

英サウサンプトン大(University of Southampton)と英サウスウェストセンサ社(SouthWestSensor Ltd.)のシゼ・ニウ氏(Xize Niu)とそのチームは、類似の自作のぜん動ポンプを使って、直径102mm、長さ226mmの防水シリンダに収まる、現場に設置可能なマイクロ流体UV水質センサを開発した⁽⁴⁾。そのデバイスは、1つのポンプと3つのチャンネルで構成されている。デバイスの中で、ポンプで送り込まれた水サンプルは、T字形接合部で試薬と混合され、液滴形成のためのオイルを含む3つめのチャンネルに導かれる。水中の亜硝酸塩と硝酸塩に対する試薬の反応速度が異なるため、2つの異なるUV LED吸収セルが設けられている。1つめのセルは、すばやく吸収率を測定して、亜硝酸塩濃度を検出する。続いて加熱器を使用して硝酸塩との反応を促

進してから、2つめの吸収セルによる合計濃度の測定が行われる(図2)。

Environmental Science & Technology誌で発表された同氏らの研究論文には、感潮河川における3週間にわたる現場設置で、非常に高い精度(誤差6%)が得られたことが示されている。このセンサは、干満差や雨などの環境因子が、硝酸塩/亜硝酸塩濃度に与える影響を示す。研究者らによると、「液滴マイクロ流体デバイスに基づくこのセンサは、河川、湖、沿岸水、産業排水など、幅広い用途に適している」という。

クロマトグラフィに基づくUV水質センサ

クロマトグラフィは、接着剤ベースの化学物質の分離を含む広義語である。典型的な例としては、紙が濡れると黒色インクがその構成色素に分離する現象が挙げられる。多くのシステムで、分析用に特別に設計されたカラム(管状容器)が使用されており、さまざまな種類の液相や気相の化学物質がその中を流れるにつれて分離される。測定の観点からは、これによって吸収ま

たは蛍光データの分析にもう1つの次元が追加される。しかし、測定装置の観点からは、フォトリックシステム全体の要件が、上述の液滴マイクロ流体デバイスと実質的に同一になる。従って、低コストのUV-C LEDやポンプの開発がそのまま、ポータブルでハンドヘルドのUVクロマトグラフィ装置の開発を促進していることも、さほど意外ではないはずだ。例えば、アイルランドのTEラボラトリーズ社(TE Laboratories Ltd.)、ダブリンシティ大(Dublin City University)、豪タスマニア大(University of Tasmania)の共同チームは、3Dプリントのポンプと235nmのUV-C LED検出システムを使用して、腐敗水、排水、河川水の中の亜硝酸塩と硝酸塩を検出する、ポータブルなイオンクロマトグラフィシステムを開発して設置した⁽⁵⁾。このポータブルシステムは重量わずか11kgで、亜硝酸塩で0.05~30mg/L、硝酸塩で0.10~75mg/Lという素晴らしい分析範囲が報告されている。

おそらくさらに興味深いのは、スペインのバレンシア大(University of Valencia)とホンジュラス国立自治大

(The National Autonomous University of Honduras)のチームが共同で開発した、「ハンドポータブル」なナノ液体クロマトグラフィ (nanoLC) 装置である。255nmのLEDが吸収測定に用いられている⁽⁶⁾。亜硝酸塩/硝酸塩の検出レベルが同チームによって報告されていないため、直接比較はできないが、水中のテオブロミン、テオフィリン、カフェインに対する、驚くほど低い検出限界レベル(単位: ng/mL)が示されており、環境センシング用の真にハンドヘルドのUVクロマトグラフィセンサの素晴らしい有望性を示すものとなっている。

世界中の政府機関やその他の組織によって、ますます高い水質基準が推進

され続ける中で、UV-C LEDが今後も重要な役割を担うことに疑いの余地はない。加えて、次世代のUVマイクロ流体水質検査装置には、複数の流体チャネルと複数の検出波長が用いられると考えて間違いないだろう。その結果、

LED光検出器、フィルタ技術、CMOSフォトダイオードアレイはポータブルな水質検査において、民生用電子機器における液晶ディスプレイ(LCD)、バックライト、ベイヤフィルタのように、重要なものになると考えられる。

参考文献

- (1) K. S. Johnson and L. J. Coletti, Deep-Sea Res. (2002); doi.org/10.1016/s0967-0637(02)00020-1.
- (2) H. Venugopalan, "UV-C LEDs enable new frontiers in water quality monitoring," LEDs Magazine, 126, 26-27, 31 (Sep. 2020); http://bit.ly/LEDsMagUVC.
- (3) J. J. Davis et al., Analytica Chimica Acta. (2021); doi.org/10.1016/j.aca.2021.338230.
- (4) A. M. Nightingale et al., Environ. Sci. Technol. (2019); doi.org/10.1021/acs.est.9b01032.
- (5) E. Murray et al., Talanta (2020); doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120955.
- (6) H. D. Ponce-Rodríguez et al., Sci. Total Environ. (2020); doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140966.

著者紹介

ロバート・V・キメンティ (Robert V. Chimenti) は、米RVCフォトリクス社 (RVC Photonics LLC) のディレクターで、米ローワン大 (Rowan University) 物理学/天文学部の講師も務めている。e-mail: robertc@rvcp Photonics.com

LFWJ

光産業技術マンスリーセミナー



Optoelectronics Industry and Technology Development Association

プログラム (12~1月)

| No. / 開催日 | 講演テーマ / 講師 |
|--------------------------------|--|
| 第463回 12月21日(火) 15:30-17:30 | 「車載イーサネット ～標準化動向と評価技術～」 講師: 各務学氏 (名古屋工業大学) |
| 第464回 1月11日(火) 15:30-17:30 | 「テラヘルツ波 パラメトリック発生検出システムの進化」 講師: 川瀬晃道氏 (名古屋工業大学) |

- 会場 オンライン開催
- 定員 90名 (定員になり次第締め切らせていただきます。)
- 参加料 光協会賛助会員: 1,500円 (消費税込み) / 一般参加: 3,000円 (消費税込み)
大学・公的機関: 無料 (学生・院生含む)
※銀行振込でお支払いください。

- 申込方法 事前申込みとなっております。お申込み、お問合せ方法は下記HPをご参照ください。
マンスリーセミナー HP >>> <http://www.oitda.or.jp/main/monthly-j.html>

問い合わせ先

一般財団法人光産業技術振興協会マンスリーセミナー担当 村谷・浅香
〒112-0014 東京都文京区関口1-20-10 住友江戸川橋駅前ビル7F TEL: 03-5225-6431 FAX: 03-5225-6435
E-mail: mly@oitda.or.jp URL: <http://www.oitda.or.jp/>