

エコセンサによる環境汚染物質のモニタリング - VOC, 重金属, 農薬, 環境ホルモンの測定

Advanced Monitoring of Environmental Pollutants Using Eco-sensor
- Measurement of VOCs, Heavy Metals, Pesticides, and Endocrine Disruptors

石森 義雄 川野 浩一郎

ISHIMORI Yoshio

KAWANO Koichiro

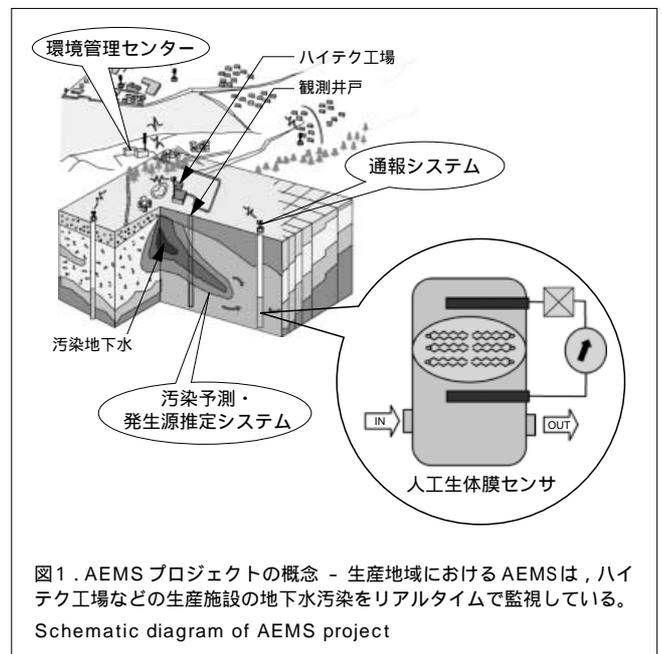
地下水中の環境汚染物質をリアルタイムで高感度に測定するため、細胞膜を模した脂質二分子膜を用いる独自のバイオセンサ(エコセンサ)を開発している。脂質二分子膜の厚さは、わずか10 nmしかないため、物理的な振動や電気ショックに対してたいへん弱く、実用性に乏しいと従来は思われてきた。東芝は、水中で脂質液を吐出する機構を開発し、壊れたらすぐに新しい膜を自動的に作るという斬新なアイデアにより、脂質二分子膜を使ったエコセンサを製品化しようとしている。これにより、地下水中の有害物質の常時監視による高度環境監視システム(AEMS: Advanced Environmental Monitoring System)の実現が可能となる。

An original biosensor (eco-sensor) based on a bilayer lipid membrane mimicking a cellular membrane has been developed by Toshiba for the real-time and highly sensitive measurement of various environmental pollutants in groundwater. The bilayer lipid membrane in water is only 10 nm in thickness and very fragile to physical or electric shock. Up to now, such membranes have not been considered suitable for practical application. Toshiba has developed a mechanism where a small volume of a lipid solution is ejected into water by a pumping system, and is working on the creation of a prototype eco-sensor system incorporating a bilayer lipid membrane based on the principle that a new membrane will be automatically formed when the membrane is broken. This will make it possible to develop an advanced environmental monitoring system (AEMS) based on real-time monitoring of various environmental pollutants in groundwater.

1 まえがき

清浄な地下水は、飲料水として重要なことはもちろん、医薬品、半導体、精密機械、食品などの生産施設においては、高品位の製品生産に不可欠な水資源である。大気や地表水(河川、湖沼)の場合は、汚染物質の移流・拡散速度が比較的速いため、汚染が顕在化しやすい。これに対して地下水の場合は、流れが非常に遅いため、汚染が起こってもなかなか顕在化しにくいという、汚染が希釈されるまでに非常に長い時間が必要となる。このため、地下水汚染の場合は、早期の汚染発見と対策が重要であり、遅れば遅れるほど汚染水塊量と対策費用は膨大なものとなる。

この研究では、生産地域の周囲に設置した観測井戸に独自のエコセンサを備え付け、地下水中の有害物質を常時監視することにより、生産施設からの有害物質の漏出を早期に検知するとともに、汚染の広がりや発生源を数値シミュレーションによって推定し、迅速な対策を可能とする高度環境監視システム(AEMS)の実現を目指している。汚染が拡大する前に対処できることから、環境浄化コストの低減と周辺環境の保全が可能となる⁽¹⁾。エコセンサが、より低い濃度で汚染物質を検出することができれば、その分だけ早期の汚染物質漏えい検知が可能となるわけである。AEMSプロジェクトの概念を図1に示す。



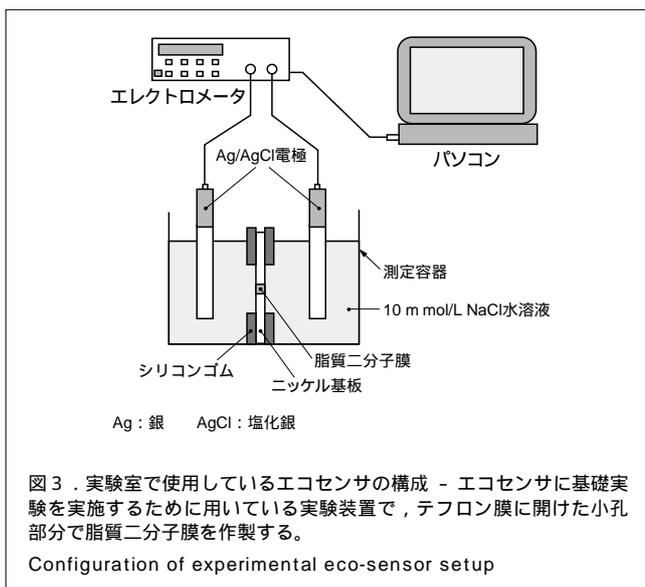
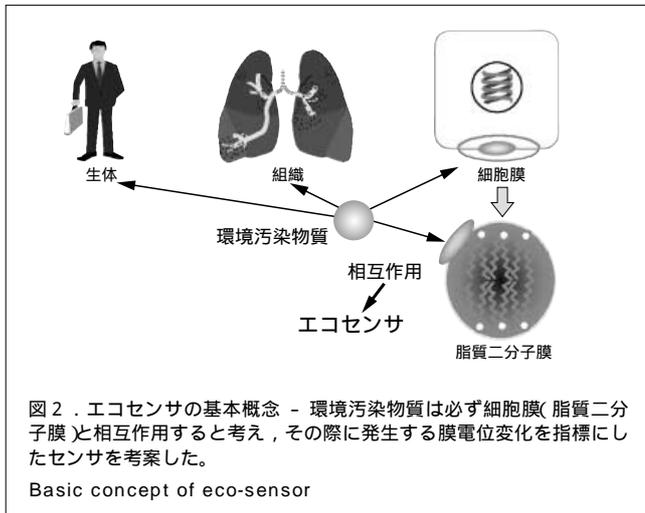
なお、このシステムは、生産施設の化学物質の漏出モニタリングだけではなく、土壌・地下水修復現場における汚染物質の現場測定や産業廃棄物処分場の汚染物質の漏えい検知、工場廃水管理、河川・水道原水管理などへの幅広い活用が期待できる。

2 エコセンサ

2.1 エコセンサの基本概念⁽²⁾

この研究では、物質の種類や数にかかわらず汚染化学物質の毒性が評価できる手段として、生体機能を模倣した新しいタイプのエコセンサを開発している。エコセンサの基本概念を図2に模式的に示す。生体に影響を及ぼす環境汚染物質は組織や細胞レベルでも影響を及ぼし、究極的には個々の細胞に影響を及ぼしていると考えられる。更に、細胞への影響を微視的に見ると、脂質二分子膜から成る細胞膜との相互作用が必ず発生すると想定した。そこで、脂質二分子膜自体を検出素子とする独自のバイオセンサを考案した。

エコセンサの検出原理は、人工生体膜に及ぼす各種汚染物質の影響を電気化学的に検出し、複数のセンサの出力解析から、その物質の同定・定量及び毒性評価を行うものである。実験に使用しているエコセンサの構成例を図3に示す。



2.2 エコセンサシステムの概要

図3に示す実験装置を用い、エコセンサの基礎実験を実施した。容器内に適当量の食塩水(NaCl)を入れ、装置中央に配した薄膜の中心に開けられた直径0.1～0.6 mmの孔には、はけあるいはマイクロシリンジを使って数μLの脂質液(有機溶剤)を充てんする。静置状態で15分程度たつと、脂質二分子膜が自然に形成される。これに伴い膜電位が発生する。容器の片側に環境汚染物質を添加すると、吸着された汚染物質により膜電位が変化する。この膜電位変化量は、脂質膜及び汚染物質の種類と濃度に依存することが予備実験の結果明らかになり、エコセンサの原理が確認できた。

しかし、脂質二分子膜の厚さは約10 nm程度であり、物理的あるいは静電的ショックに対して非常に弱く、簡単に破壊されてしまう。支持膜などで膜を補強すると測定感度が減少することもわかった。また、膜作製の再現性に乏しいことが大きな問題であった。そこで、薄膜に開けた小孔を目がけて、水中で一定量の脂質液を吐出する機構を考案した。開発したエコセンサデバイスを図4に示す。



図4右側のセンサ本体の下部にテフロン薄膜(厚さ: 20～25 μm)が装着されており、中心に直径0.1 mmの小孔が開けられている。この小孔を狙って、左側のノズルから脂質液が吐出される。実際に脂質膜が形成されたかどうかは、膜電位の発生で確認できる。実験結果を図5に示す。膜作製の再現性が大きく向上したことが示された。

そこで、エコセンサデバイスを恒温状態で動作させるためのシステムを構築した。エコセンサシステムの概観を図6に示す。このシステムでは、3種類の脂質二分子膜が同一測定容器内で自動的に作製できる。また、測定試料液は単体のエコセンサデバイスの外側を流れるようになっており、脂質二分子膜が破壊されると測定容器内を基準溶液(食塩水)で洗浄してから膜作製工程に入る。脂質二分子膜の破壊は、図5に示したように、膜電位の消失という形で自動認識できる⁽³⁾。

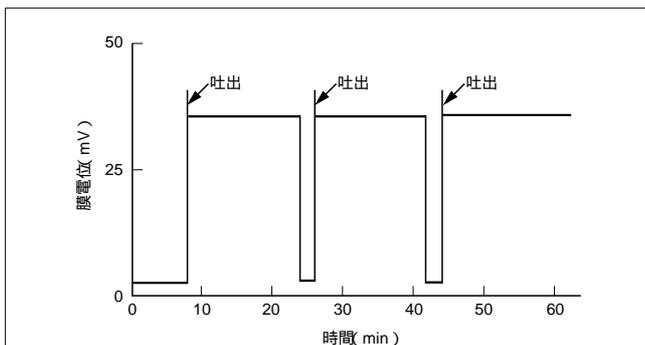


図5．繰返し吐出による膜電位応答の変化 - 脂質液の吐出に伴い、ほぼ一定の膜電位が観測され、このデバイスの脂質膜作製の再現性が高いことが示された。

Membrane potential changes based on repeated ejections

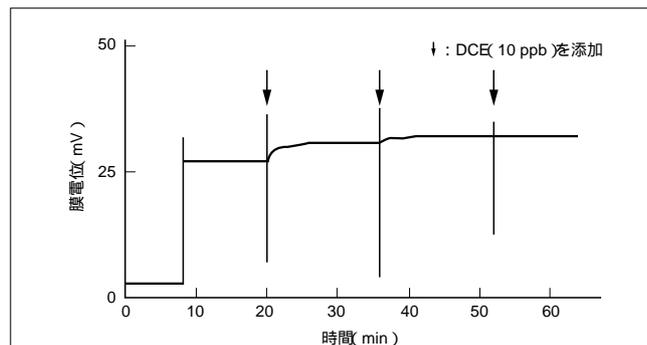


図7．DCEの測定データ例 - エコセンサデバイスを使用しても、DCE添加に伴い膜電位の上昇が認められた。

Measurement data for cis-1,2-dichloroethylene (DCE)



図6．エコセンサシステムの概観 - 右側に見える丸い容器がエコセンサ本体である。

Eco-sensor system

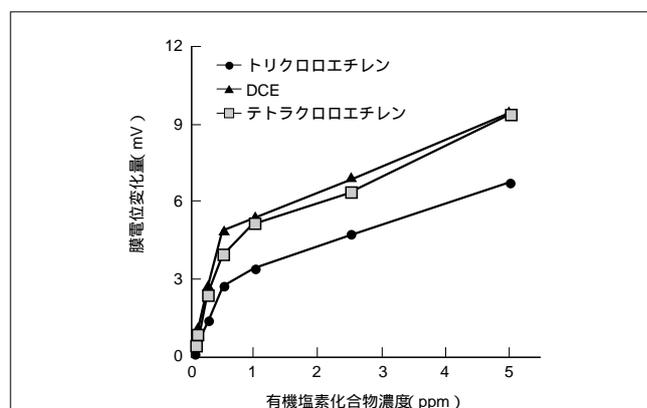


図8．VOCの測定 - 同一の脂質膜であっても、VOCの種類により応答が異なった。

Measurement data for various volatile organic compounds (VOCs)

3 各種環境汚染物質の測定

3.1 揮発性有機塩素化合物の測定(検出感度)

近年日本各地で、工場跡地におけるトリクロロエチレンなどの揮発性有機塩素化合物(VOC)による地下水汚染が問題になっている。また、製造工程で地下水を大量に使用する半導体製造工場などでは、ほかの地域からのVOC混入により製造効率が大きく低下すると考えられる。そこでまず、エコセンサの検出対象としてVOCを選択した。

図4のエコセンサデバイスを用い、最終濃度で10 ppbのcis-1,2-ジクロロエチレン(DCE)を測定容器に添加した際の応答データを図7に示す。脂質液は5%の模擬脂質(モノオレイン)を用い、テフロン膜には直径0.1 mmの小孔を開けたものを使用した。DCEの地下水環境基準値は40 ppbであり、エコセンサを使用して地下水環境基準未満(10 ppb)のDCE測定が可能であることが示された。

次に、各種VOCの濃度を变化させた場合の膜電位変化を測定した。広範囲のVOC濃度を測定するため、膜の小孔径は0.5 mmに設定した。脂質液は、前記実験と同様に5%

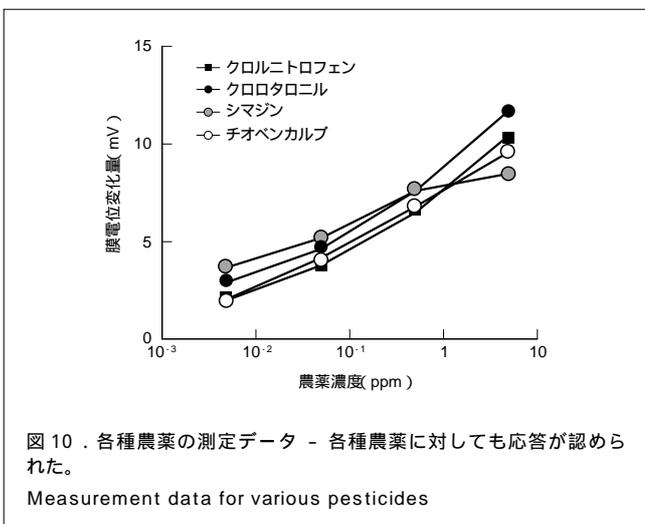
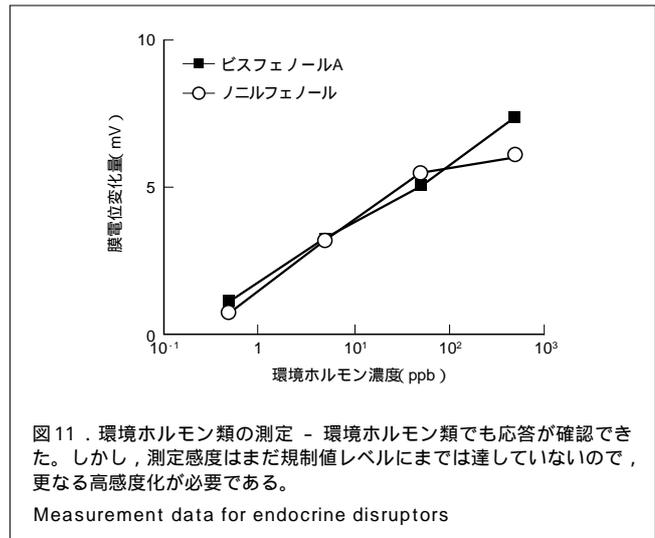
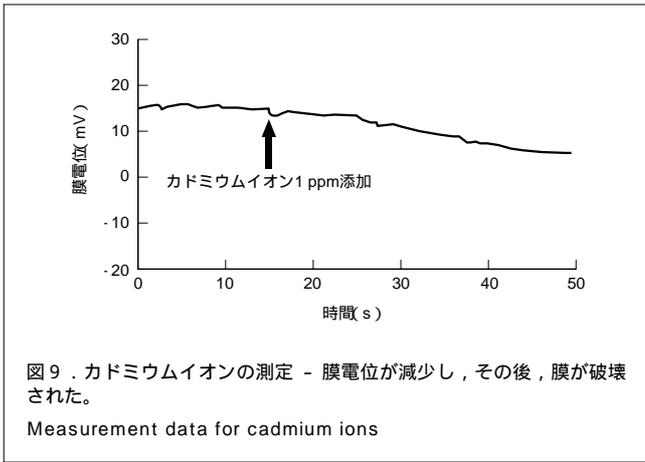
モノオレインを使用した。実験結果を図8に示す。VOCの濃度上昇に伴い、膜電位変化量も上昇していることがわかる。数10 ppbからppmレベルまで幅広く応答が見られた。また同一濃度でもVOCの種類が変わると膜電位変化量に差が出てくることも明らかになった。

3.2 重金属イオンの測定

水銀やカドミウムなどの重金属による土壌・地下水汚染も頻繁に報告されている。エコセンサによるカドミウムイオンの測定結果を図9に示す。この実験は図3の実験室用装置で実施した。使用した脂質液は5%モノオレインである。一定の膜電位を確認後、1 ppmのカドミウムイオンを添加すると、1分以内に約10 mVの膜電位の減少が観測されたが、一定値にはならず、更に10分経過後には脂質膜が破壊するというカドミウムイオン特有の現象が観察された。

3.3 農薬の測定

農地やゴルフ場における広範囲な農薬散布に伴う土壌・地下水汚染が問題となっている地域も多い。代表的な4種類の農薬を選択し図3のエコセンサで測定した。脂質液は



質のVOC、重金属、農薬、及び環境ホルモンを低濃度で検出することを目標とする実験的検討を行った。

なお今後、地下水だけではなく河川水中の有害物質の検出や、空気中の汚染物質ガス濃度の測定などに、エコセンサシステムが幅広く応用できると期待している。

謝 辞

この研究は、IMS(Intelligent Manufacturing Systems)国際共同研究助成事業のAEMSプロジェクトの一環として行われた。清水建設(株)・東芝EIコントロールシステム(株)・エイブル(株)及び北陸先端科学技術大学院大学・富山県立大学の共同研究である。

文 献

- (1) 加瀬隆雄,ほか.生産地域における高度環境監視システムの研究.平成10年度IMS研究成果講演論文集.1995,p.115-118.
- (2) 地下水問題研究会編.地下水汚染論-その基礎と応用.東京,共立出版,1991,p.2-10.
- (3) Ishimori, Y., et al. "Development of an eco-sensor for the continuous monitoring of environmental volatile organic chlorinated compounds". Measurement Science and Technology, 13, 2002, p.1786-1792.

5%のモノオレインである。図10に測定結果を示す。4種類の農薬とも、ほぼ環境基準値まで測定できることが明らかになった。

3.4 環境ホルモンの測定

河川水汚染で近年問題となっている環境ホルモン類のエコセンサによる測定の可能性について検討した。図3に示す実験装置を使用し、膜に開けた小孔の径は0.1mmとした。脂質液は5%モノオレインである。ビスフェノールA及びノニルフェノールに対する実験結果を図11に示す。

両化合物とも1ppbまで測定できることが明らかになったが、環境ホルモン類の環境基準値は10ppt(ppt:10⁻¹²)レベルであるため、更なる感度の向上が求められる。



石森 義雄 ISHIMORI Yoshio

研究開発センター 環境技術ラボラトリー研究主幹。
医療・環境用のバイオセンサの開発に従事。日本化学会,日本生化学会,日本技術士会,農芸化学会,電気化学会などの会員。
Environmental Technology Lab.



川野 浩一郎 KAWANO Koichiro

研究開発センター 機械・システムラボラトリー研究主務。
電子電気機器の熱流体設計に従事。日本機械学会会員。
Mechanical Systems Lab.

4 あとがき

この研究では、モノオレインなどを用いて生体膜構造を模したエコセンサ及びセンサシステムを作製し、地下水汚染物