

N-9 エコセンサによる環境汚染物質のモニタリング ---VOCs、重金属、農薬類、環境ホルモンの測定---

株式会社東芝 研究開発センター ○石森義雄
清水建設株式会社 エンジニアリング事業本部 毛利光男
東芝 EI コントロールシステム株式会社 打田宏志
エイブル株式会社 石川陽一
北陸先端科学技術大学院大学 材料科学研究科 民谷栄一
富山県立大学 工学部機械システム工学科 石塚勝

1. はじめに

本プロジェクトでは、生産地域の周囲に設置した観測井戸にバイオセンサを備え付け、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、汚染の拡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(Advanced Environmental Monitoring System、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。バイオセンサが、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洩検知が可能となる。

本研究では、モノオレインなどの脂質液を用いて人間の細胞膜を模した特殊な脂質二分子膜（以下、エコセンサと称す）を作製し、この脂質二分子膜を用いて揮発性有機塩素化合物(VOCs)、重金属、農薬、及び環境ホルモンを環境基準未満の低濃度で検出することを目標とし、継続して検討してきた。今回は、脂質二分子膜（エコセンサ）の汚染物質別の感度と応答特性のデータベースを作成し、汚染物質推定の可能性について検討した結果について報告する。

なお本高度環境監視システム(AEMS)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洩検知などに幅広く活用可能である。また、将来的には空気中の汚染物質ガス濃度についても測定できるように改良し、作業環境モニタリングにも応用する予定である。

2. 地下水環境モニタリング

地下水汚染の調査・対策では、試料の採取と分析だけではなく、帯水層等の地質構造の理解が重要である。汚染物質は主に地下水の涵養に伴って地表から地下へ浸透し、順次深部へ拡がっていく。地下への浸透速度が小さいため、一般的には汚染源近傍の浅層部、すなわち宙水のある第1帯水層、または浅層被圧地下水のある第2帯水層、第3帯水層などでの汚染がほとんどである。

1970年～1980年代は、内陸部（台地や丘陵地）の工業団地開発が盛んであり、自動車産業やハイテク産業などの企業が多数誘致された。台地や丘陵地の地質環境は、地下水流動系の涵養域に該当する場合が多いため、内陸工業団地で有害物質が漏洩すると、必然的に地下水汚染が進行する。大量の地下水を揚水する生産地域では、強制的に涵養される地下水流れによって、地表部から深層部へ向かって汚染物質の移動が促進されやすい。また深刻な地下水汚染を防止するためには、地下水盆地(Groundwater Basin)全体の水質変化過程が把握できる監視機構を確立することが重要である。地下水環境モニタリングに必要なエコセンサの特性を以下に記す。

- ・ 瞬時の測定(Real time Monitoring)が可能
- ・ 環境基準未満の希薄濃度の測定が可能

- 多項目の汚染物質の測定が可能

3. エコセンサ

3.1 エコセンサの基本概念

AEMS では、物質の種類や数に関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。図 1 に、エコセンサの基本概念を模式的に示す。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、脂質二分子膜からな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バイオセンサを考案した。

エコセンサの検出原理は、脂質二分子膜などの人工生体膜に及ぼす各種化学物質の影響を主に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。実験室で使用しているエコセンサの構成例を図 2 に示す。

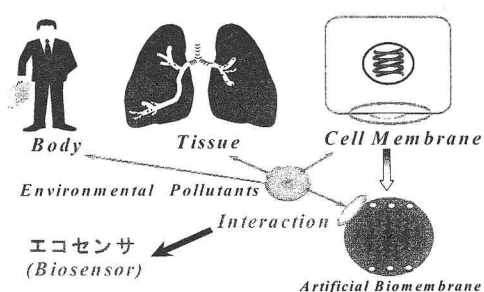


図 1 エコセンサの基本概念

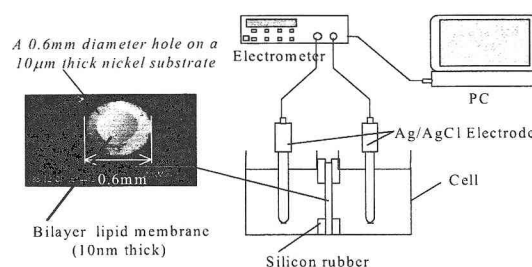


図 2 実験室で使用しているエコセンサの構成

3.2 エコセンサシステムの概要

図 2 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ところ、写真に示すような脂質二分子膜が自然に形成され、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、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・濃度に依存してい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 10nm 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脆弱で、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分かった。また、膜作成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掛けて、水中で一定量の脂質液を吐出する機構を考案した。図 3 に開発したエコセンサデバイス例の写真を示す。

写真右側のセンサ本体部分の下部にテフロン薄膜（厚さ：20～25µm）が装着されており、中心に 0.1mm 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。ところで脂質膜の性状は、温度により大きく変化することが知られている。正確な測定を実施するために、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。

図 4 にエコセンサシステムの概観写真を示す。このシステムでは、3 種類の脂質二分子膜が同一測定用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

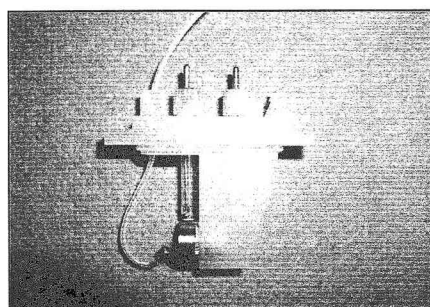


図 3 エコセンサデバイス

分子膜の破壊は、膜電位の消失という形で自動認識できる。

このような脂質二分子膜を使用したエコセンサシステムは AEMS プロジェクトで開発した独自技術であり、世界で初めて地下水環境基準を測定できる実用的なセンサが実現できた。

4. 実験結果

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（VOCs）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、他地域からの VOCs 混入により製造効率が大きく低減すると考えられる。そこでまず、VOCs をエコセンサの検出対象として選択した。

図 3 のエコセンサデバイスを用い、最終濃度で 10ppb 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 5 に示す。脂質は 5% のモノオレインを用い、テフロン膜には直径 0.1mm の小孔を開けたものを使用した。ポンプから脂質液が吐出されると、瞬時に 30mV 程度の膜電位が発生する。一定の電位であることを確認した後、DCE を添加すると（最初の矢印）、徐々に膜電位が上昇し、5 分後には一定電位（約 5mV の電位上昇）となった。DCE の地下水環境基準値は 40ppb であり、エコセンサを使用して地下水環境基準未滿（10ppb）の DCE 測定が可能であることが示された。次に、各種脂質を用いて DCE 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 VOCs 濃度を測定するため、膜の小孔径は 0.5mm に設定した。実験結果を表 1 に示す。各脂質膜での応答が DCE 濃度により変化することが分かる。同様に、重金属や農薬・環境ホルモンなど幅広い環境汚染物質に対してエコセンサが感度を有することが明らかになった。今後は、更に高感度化を目指すと同時に、表 1 のような膜電位測定データベースを構築して汚染物質の推定を行い、実地下水での評価による実証試験を実施する予定である。

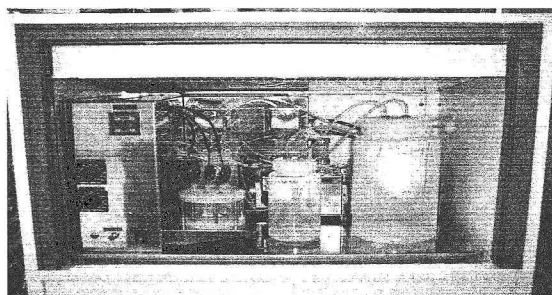


図 4 エコセンサシステムの概観

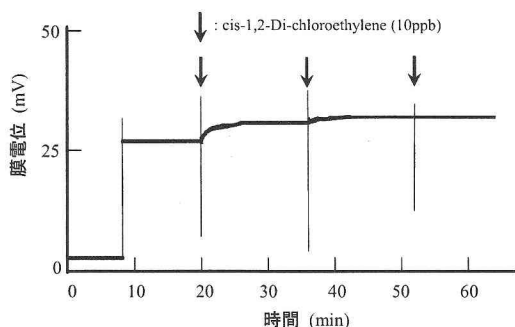


図 5 DCE の測定データ例

表 1 各種脂質による DCE の測定

脂質	膜電位変化量 (mV)				
	cis-1,2-ジクロロエチレン濃度 (ppm)				
	0.1	0.5	1.0	2.5	5.0
モノオレイン	0.85	3.99	4.88	6.53	9.30
トリオレイン	0.86	1.19	2.19	2.90	3.80
ソルビタンモノオレエート	0.78	1.67	3.30	6.57	8.77
ソルビタントリオレエート	0.91	2.77	4.22	6.09	8.87
ソルビタンモノラウレエート	0.56	0.88	1.25	3.73	6.01
レシチン	0.53	1.86	4.05	6.23	7.53

5. おわりに

脂質二分子膜を利用した実用的な環境汚染物質測定用センサ（エコセンサ）の開発について概説した。冒頭に述べたとおり、エコセンサによる環境モニタリングは、汚染地下水の測定だけではなく河川水中の各種有害物質の検出や、空気中の汚染物質ガスの測定など、幅広い応用が期待できると思っている。

なお本研究は、IMS 国際共同研究助成事業の AEMS (Advanced Environmental Monitoring System : 生産地域における高度環境監視システムの研究)プロジェクトの一環として行われた。