

N-2 脂質二分子膜センサによる環境汚染物質の早期モニタリング

株式会社東芝 研究開発センター ○石森義雄, 川野浩一郎

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 三島事業所 梅沢彰

国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学 材料科学研究科 民谷栄一, 村橋瑞穂

富山県立大学 工学部機械システム工学科 石塚勝, 中川慎二

大阪市立大学 工学研究科都市系専攻都市リサイクル工学分野 貫上佳則

1. はじめに

本研究では、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。新しいバイオセンサが、環境基準未満の低濃度で汚染物質を検出する能力を有すれば、早期の汚染物質漏洩検知によって汚染範囲を最小限に止めることが可能となる。

今までは、モノオレインなどの脂質あるいは脂質類似物を用いて、人間の細胞膜を模した特殊な脂質二分子膜を形成し、この脂質二分子膜を用いたセンサ（以下、エコセンサと称す）を試作すること、及び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連続検出することを目指して研究開発を行ってきた。昨年度の本フォーラムにおいては、エコセンサの汚染物質別の検出感度と応答特性のデータベースを作成して汚染物質を推定する方法について検討した結果を報告した。今回は、(a) 脂質二分子膜の形成過程、(b) VOCs による膜電位変化、及び(c) 自動化システムに関する検討結果について報告する。

尚、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、上下水道の水質監視などに幅広く適用可能である。また、将来的には空気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. エコセンサの基本概念

図1に、エコセンサの基本概念を模式的に示す。環境汚染物質は細胞レベルまで悪影響を及ぼすので、細胞を覆う細胞膜（脂質二分子膜）との間には相互作用が発生することが想定された。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（エコセンサ）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表面において分極状態の変化に起因する膜電位が、汚染物質の脂質膜への吸着によって変化することを利用している。脂質の種類によって、膜電位の応答パターンが異なるため、異なる脂質膜を用いた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ことが可能である。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。

ノズルから薄膜の小孔へ一定量の脂質液を吐出すると、その小孔部において脂質二分子膜が自然に形成され、これに伴い一定の膜電位が発生する。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（図3参照）。

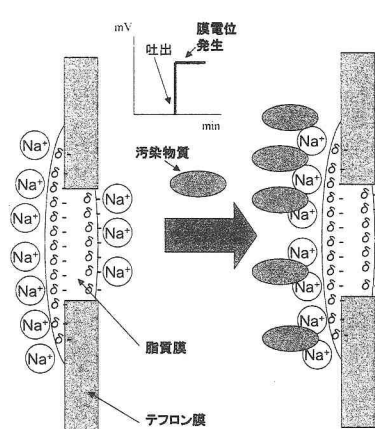


図1. エコセンサの基本概念

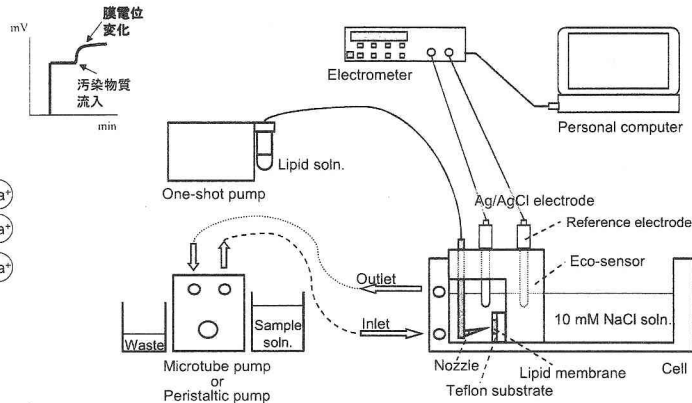


図2. 実験室で使用しているエコセンサの構成例

3. 自動化システムの基礎検討

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、簡単に破壊されやすい。支持膜などで膜の補強を行うと測定感度が減少することが判明した。また、手作業による膜作製では膜電位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、水中で自動的に一定量の脂質液を吐出する機構（デバイス）を考案し、システム化する検討を行っている。

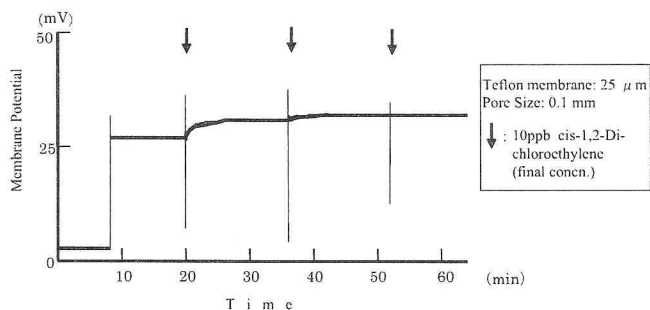


図3. エコセンサのシス-ジクロロエチレンへの応答例

[↓の部分で 10ppb(最終濃度)の汚染物質を添加]

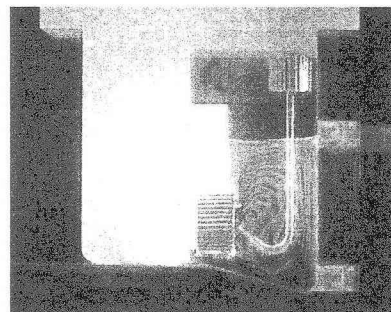


図4. デバイス内の水の流れ

エコセンサデバイスの小型化検討の一環として、試料液のデバイス内での流れを検討した。図4にモデル実験装置（液の流れを可視化するため、タンクを透明にしてある）及び液の流れを示す。この場合、右下のチューブから水を流し、左上から排出している。流速は 424mL/sec、実験開始から 18 秒後のデバイス内の状態を示している。

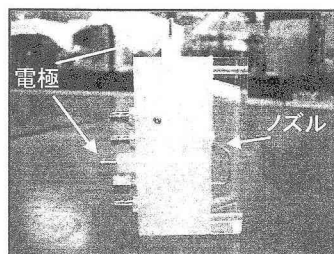


図5. 改良型センサデバイス

実験前に色素で赤く染色してあるため、水の流入により液が交換される過程を観察することができる。左上側部に液の滞留が認められる。これらの実験により、タンク形状や電極配置を最適化し、図5に示すような小型デバイスを設計・製作した。左下のチューブから試料水が導入され、脂質液ノズルの上から排出される。試料液の滞留がないように、タンクの下部及び上部に湾曲部分を配した。またノズルから吐出される脂質液で電極が汚染するのを防ぐため、電極の位置をノズル先端よりも下に移動した。タンク内の容量は開発当初の 1/6 以下の 8mL となり、試料液交換に要する時間も短縮された。脂質膜は、ノ

ノズル先端から約 1mm はなれたテフロン膜に開けられた小孔 (0.1mmφ) に自動的に形成される。なお、このようなデバイスを用いて実際に脂質液を吐出した場合の膜形成過程を光学的に観察した結果を図 6 に示す。

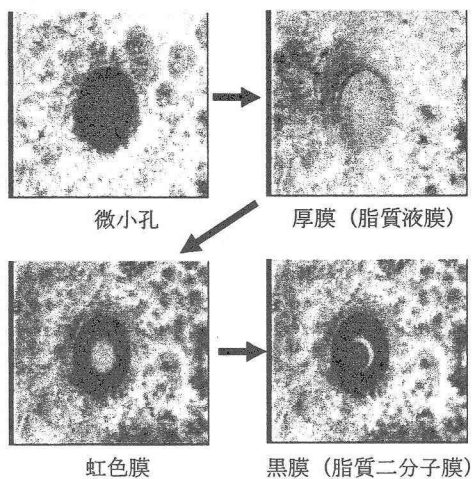


図6. 脂質膜の形成過程

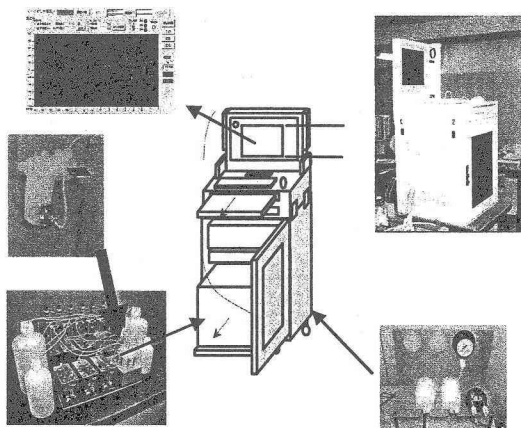


図7. エコセンサシステム

すなわち、テフロン膜に開けた小孔に向けてノズルから脂質液を吐出すると、小孔を覆うような形で厚膜がまず形成され、数分後に虹色膜の状態を経て、黒膜 (脂質二分子膜) が自然に形成されるのである (小孔の中心部分)。このような光学的な変化は、脂質膜の厚さに依存しており、電気的な特性も変化することが分かっている。脂質液を小孔に吐出した当初は、100 μm 以上の厚さがあるが、徐々に脂質が抜け、最終的に二分子膜状態になると 10nm 未満の厚さになる。当然、小孔部分に存在する脂質分子の数が減少することになり、汚染物質が吸着することによる電気化学的变化が大きくなると思われる。このために、脂質二分子膜を利用するエコセンサは高感度になると推定されている。なお、VOCs などの環境汚染物質の多くは疎水性であり、脂質分子と親和性がある。

エコセンサデバイスによる環境汚染物質の高感度検出は確認できたが、自動モニタリングを実現するためには、脂質液を自動的に吐出・供給する機構やポンプのオン・オフなどを制御するコントローラ、更には試料水の前処理装置などを含めたシステム化が必須になる。

図 7 に現在開発を進めているエコセンサシステムの全体像を示す。デバイスやポンプ類などを組みこんだ本体及びコントローラ部分を筐体に収納し、脂質膜作製から試料の送液、電気化学計測、測定後の反応系洗浄など、一連の操作が自動で行えるように設計されている。計測された膜電位データがディスプレイ上に表示されると同時にコンピュータ内に保存される。最終的には、保存データを無線でデータ解析センターに移送することも考えている。これらが完成すれば、観測サイトにエコセンサシステムを設置したまま、遠隔地で汚染状況を把握できるようになると思われる。

4. おわりに

脂質二分子膜を利用した高感度な環境汚染物質測定用センサ (エコセンサ) による環境汚染物質の早期モニタリング及び自動化システムの開発について概説した。エコセンサによる環境モニタリングは、地下水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ている。エコセンサが普及することにより、環境汚染が広域に広がる前に適切な処置が取れるようになっており、まずは毒物あるいは環境汚染物質の警報センサとして位置付けて行きたい。

なお本研究は、経済産業省・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。この場を借りて、感謝の意を表したい。