九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

# 味覚センサによる工場排水中のシアン化物の濃度推定

谷口, 晃
九州大学大学院システム情報科学研究科電子デバイス工学専攻 : 博士後期課程 | アンリツ株式会社研究所

内藤, 悦伸
アンリツ株式会社研究所

前田, 紀寛
アンリツ株式会社研究所

佐藤, 勇治
アンリツ株式会社研究所

他

https://doi.org/10.15017/1515675

出版情報：九州大学大学院システム情報科学紀要. 5 (1), pp.125-130, 2000-03-24. 九州大学大学院システム情報科学研究院
バージョン：
権利関係：

九州大学大学院
システム情報科学研究科報告
第5巻　第1号　平成12年3月

Research Reports on Information Science and
Electrical Engineering of Kyushu University
Vol.5, No.1, March 2000

# 味覚センサによる工場排水中のシアン化物の濃度推定

谷口　晃*・内藤悦伸**・前田紀寛**・佐藤勇治**・池崎秀和**・都甲　潔***

# Estimation of Cyanide Concentration in the Factory Drains Using Taste Sensor

Akira TANIGUCHI, Yoshinobu NAITO, Norihito MAEDA, Yuuji SATO,
Hidekazu IKEZAKI and Kiyoshi TOKO

(Received December 10, 1999)

**Abstract :** This paper describes an application of a taste sensor for detection of cyanide in the factory drain. Total cyanide of the water quality standard is the amounts of free cyanide and complex cyanide. Generally, total cyanide is detected with pretreatment of distillation and pH adjustment. Therefore, detection of total cyanide needs a pretreatment time. The taste sensor consists of multichannel sensors with lipid membranes which are modeled on living organisms. One of characteristics of this sensor is a global selectivity. So, we tried to detect total cyanide using the taste sensor. We could detect total cyanide under the guideline limit. It was possible to detect free cyanide below the concentration 3ppm in the factory drain. Measurement time is within five minutes. We found that total cyanide can be detected with a simple pretreatment. The evaluation of the water quality using the taste sensor is an effective method, and is suited for constant monitoring of the factory drain quality. The taste sensor can be considered to have very powerful performance and advantage for real-time monitoring of water quality.

**Keywords :** Taste sensor, Lipid membrane, Multichannel, Total cyanide, Water quality, Factory drain

## 1. ま　え　が　き

河川等の水質の汚染を防止するためには，汚染源での水質を常時監視し，その場で素早く対処することが必要である．水中の汚染物質の一般的な分析法の特徴は，対象物質を選択的にppmもしくはppb以下のオーダーまで高精度に測定できる一方で，妨害要素を取り除くための前処理などの手間がかかり，さらに，熟練が必要であるという点である．従って，サンプルを採取してから結果が得られるまでに時間がかかり，処置が遅れ，環境を汚染してしまう危険性がある．そのために，測定に時間がかからず，簡単な測定機器によるリアルタイムでの測定方法が望まれている．リアルタイムでの代表的な方法として，微生物を用いたセンサや生きた魚を用いるバイオアッセイ法も施行されている[1),2)]．この方法は毒性物質に対する魚の退避行動や異常行動を，カメラを用いた画像処理や電気信号などで検出するもので，選択性は低いものの，1つのシステムで多種多様の毒性を比較的早く検出できる特徴がある．しかしながら，生き物であるがために，感度，メンテナンス性，再現性などに問題は残っている．

上記の問題を解決し，簡便な水質管視システムを構築する手法の一つに味覚センサ法がある．味覚センサの応答原理(**Fig. 1** 参照)は，生体を模倣した脂質膜を人工的に合成し，性質の異なる複数の脂質膜からの信号をパターン認識することで味を識別しようというものである．脂質を高分子化合物で固定化して人工脂質膜を作り，物質と脂質膜間の相互作用による膜電位変化を情報として取り出す．その際に応答特性の異なる脂質を膜材料に選び，特性の異なる脂質膜センサを作った．これらのセンサから得られる複数の信号をコンピュータでパターン認識して味の識別を行う．一般的に毒性物質は苦味として感じられる．味覚センサでは，苦味に対する特異性も出てきていることから，毒性物質への感度もあると考えら

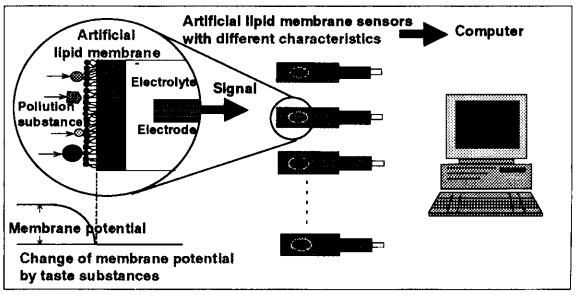


**Fig. 1**　Principle of a taste sensing system, SA402.

平成11年12月10日　受付
* 電子デバイス工学専攻博士後期課程
(アンリツ株式会社研究所)
** アンリツ株式会社研究所
*** 電子デバイス工学専攻

れ，水中の毒性物質なども検出できる可能性がある．また，重金属などは，水中ではイオンとして存在するので，重金属イオンとしても検知できる．このような理由から汚染物質を検出する水質の評価への適用が考えられた．

今まで，味覚センサを用いた水質の評価，特に，工場排水中からのシアン検知に関して検討を続けてきた．既に工場排水中の遊離シアンに関しては，排水基準値以下でも検知できる可能性が得られており，シアノ錯体を含めた全シアンの検知についても良好な結果を得ている[3]．工場排水の排水基準は遊離シアンとシアノ錯体の総和である全シアンで規制されている．従って，シアン化物を測定する方法として，イオン電極を用いる方法が一般的であるが，工場排水を測定する場合には，前処理によりシアノ錯体を遊離シアンに分解する必要がある．具体的には，サンプルにりん酸を添加して pH＝2 に調整し，エチレンジアミン四酢酸を添加，数分間放置後蒸留し，留出気体を NaOH 水溶液中に捕集し，pH＝13 に調整するという作業が必要となる．また，測定前には，電極をエージングした後，シアンを含有した標準液による 2 点の校正も必要である．このようにイオン電極法は時間がかかる方法である．

味覚センサの特徴は，生体の味認識メカニズムを模倣し，従来のセンサのもつ「高選択性」という概念と異なる「広域選択性」とでも呼ぶべき概念をもつ点にある[4]．つまり，味覚センサは個々の物質選択性はあまり重視せずに，個々の物質と脂質膜との相互作用を質的に分類して，それを出力情報に持つ．味覚センサの場合，5 基本味毎でセンサ出力のパターンが異なる．これは，基本味毎で脂質膜との相互作用の仕方が異なるためである．毒性物質の場合も脂質膜を破壊するまたは強く吸着するなど独特の作用を及ぼし，特有のパターンを示すと考えられる．つまり，複数の脂質膜センサからの出力信号をパターン認識することで毒性物質の検知が可能になると考えられる．水質異常の検知概念図を **Fig. 2** に示す．センサ出力のパターンから，通常は正常範囲にある水が何かに汚染され，それがセンサ出力に現れたときに，それが急性毒性物質類または重金属類，あるいは有機物質であるなどのように，汚染物質の大まかな分類ができると考えられる．

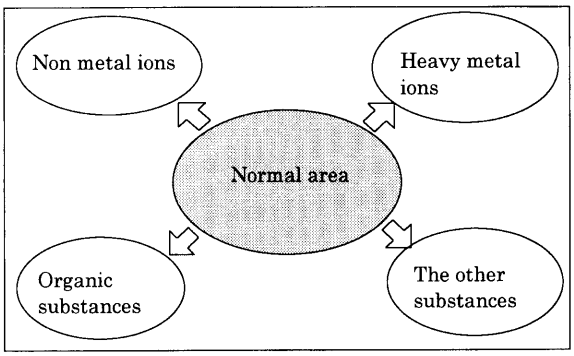


**Fig. 2**　Image of a water monitoring system for toxic substances.

これまで我々は，味覚センサの水質評価への適用可能性について検討してきた結果，ミネラルウォーターの銘柄識別や工場排水中や河川水中の汚染物質，特に毒性物質の代表として，遊離シアンの検出に関して，適用可能性が大きいことを報告してきた[5)-7)]．前回の報告[3]では遊離シアン，シアノ錯体に対し感度が高い膜をそれぞれ開発し，河川水を用いて実用を検討した．今回，河川水中よりも汚染物質（妨害物質）が多い工場排水について，遊離シアンとシアノ錯体の総和である全シアンの検出と，その濃度推定の可能性について検討した．

本研究の目的は，味覚センサで，汚染物質の大まかな分類をし，さらに検出対象を絞り込み，工場排水における濃度推定を試みることである．これが達成できれば，中小の工場においても簡易的な水質評価装置として設置でき，汚染をなくすことが期待できる．

## 2. 実　　験

### 2.1 実験測定系

測定にはアンリツ㈱製 SA402 味認識装置を用いた．これはマルチチャンネル脂質膜センサ，オートサンプラ及びパーソナルコンピュータにより構成される．実験に使用した脂質膜センサを **Table 1** に示す．脂質膜の作製は従来通り[8),9)]，支持材料としてポリ塩化ビニルを用い，可塑剤（ジオクチルフェニルフォスフォネート）と脂質を約 2：3：1 の重量比で混合したものである．膜厚は約0.2 mm である．出力は参照電極とセンサ間の電位測定である．

### 2.2 測定方法

測定の手順を **Fig. 3** に示す．サンプルを測定する前の基準液の測定値を $V_r$，サンプルの測定値を $V_s$，サンプル測定後の基準液の測定値を $V_{r'}$ とする．ここではセンサ出力（$V_s - V_r$）と呼ぶことにする．これは電解物質による

**Table 1**　List of lipids.

| Ch | Lipids |
|---|---|
| 1 | Non addition |
| 2 | Dioctyl phosphate |
| 3 | Oleic acid |
| 4 | Trioctylmethylammonium chloride |
| 5 | 2ch+4ch(CN) |
| 6 | 2ch+4ch |
| 7 | Tetra-dodecylmethylammonium bromide |

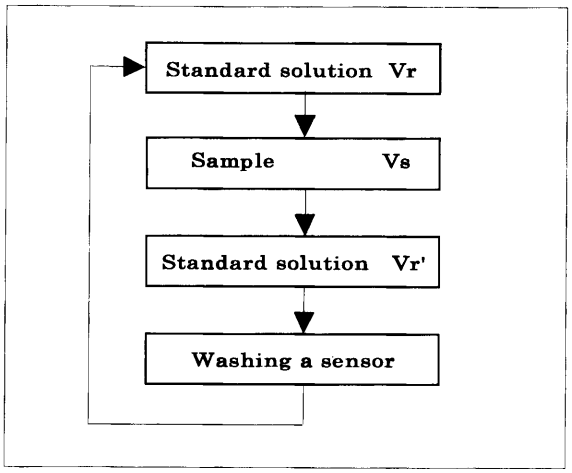


**Fig. 3** Procedure of measurement using SA402.

電位変化量である．基準液は，工場排水や河川水の導電率とほぼ同等である10mMKCl溶液とした．サンプルを測定した前後での基準液の測定値の変化 $V_w=(V_{r'}-V_r)$ は，膜に汚染物質が吸着したことにより，膜の電荷密度や構造が変化したことに由来すると考えられる[10]．この測定値の変化も情報量として用いる．

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 シアン化物に対するセンサの感度

脂質膜センサの感度においては，測定対象物質の濃度に応じ，脂質膜の表面電荷密度を最適化することにより高感度化できると思われる．河川水や工場排水などのシアン化物は低濃度で検出する必要があり，脂質膜の電荷密度を小さくすることが有効である．電荷密度の調整方法として2つの手法が考えられる．一つは，脂質の総量は一定でプラス電荷の脂質とマイナス電荷の脂質を混合して調整する方法である．もう一方は，プラス電荷の脂質だけを添加し，脂質含有量だけで調整する方法である．我々は既にこれら手法の有効性について報告した[3]．そこで今回は，その結果にもとづき，遊離シアン用センサとシアノ錯体用センサを用いて実験した．その感度特性を **Fig. 4** に示す．実験条件は10mMKCl溶液中に遊離シアンとしてシアン化カリウム，シアノ錯体として，フェロシアン化カリウム($K_4Fe(CN)_6$)を添加した溶液を用い，遊離シアン($CN^-$)が安定する条件であるpH=12に調整した．遊離シアンの場合，排水基準値である1 ppmでの出力は10mV以上であり，充分実用的な値である．シアノ錯体の場合はさらに，1 ppmでの出力は5 mV以上出ており，充分実用的な値である．この開発したセンサを用いた全シアンの検知を行った．**Fig. 5** に各物質の応答パターンを示す．このように，陽イオンと陰イオンとでは応答するセンサが異なるため，両者の大まかな識別は可能となる．さらに，5 chと6 chの応答の違いから，遊離シアンとシアノ錯体に対する識別が可能であることが分かる．これらセンサをマルチチャンネルの構成で用い，センサ出力を信号処理することにより，妨害イオンが存在しても，必要な情報のみを取り出すことができると考えられる．

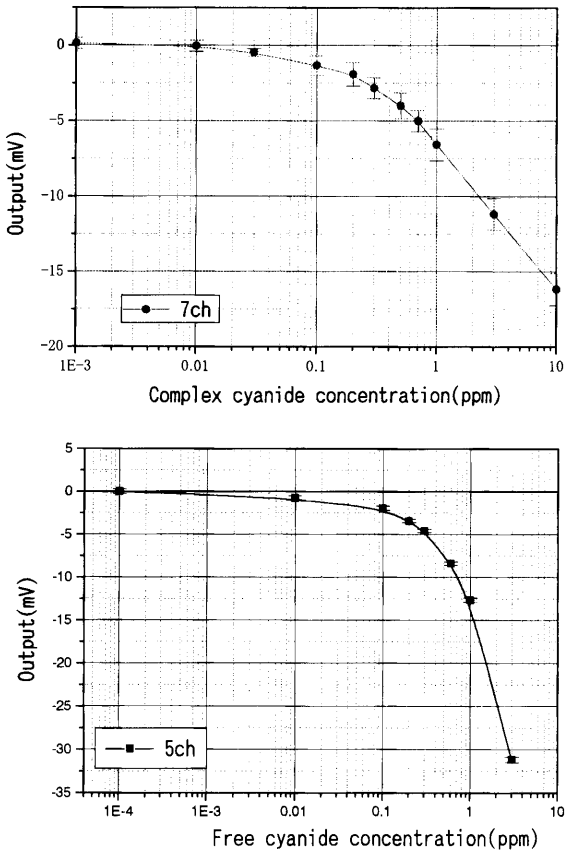


**Fig. 4** Sensitivity of the sensors (10mMKCl, pH=12).

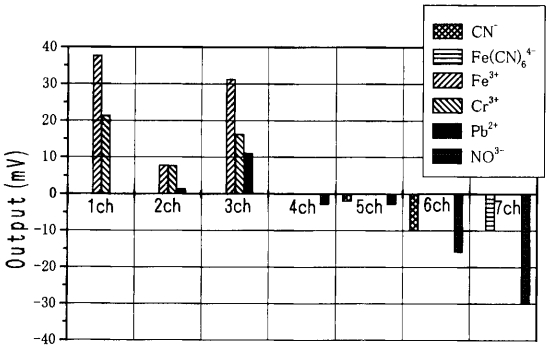


**Fig. 5** Responses to various substances.

### 3.2 水質異常の検知

次に，**Fig. 2** に示したような，汚染物質の大まかな分類など，水質の異常を検知する基本的概念を確認するために，アンリツ株式会社厚木事業所の工場排水を用いて実験した．具体的には，正常な工場排水を3回採取し被

検液とし，汚染物質としてシアン化物，金属イオンの添加およびpHを変動させるなど，意図的に排水基準値を越えた異常排水を作成した．これら被検液を用い，正常な工場排水と異常な工場排水との識別ができるのかを調査した．なお，ここでは，pHは調整せずに測定した．用いたセンサの種類は**Table 2**に示す．ここでの得られたセンサ出力を主成分分析した結果を**Fig. 6**に示す．図より，シアン化物，銅イオン，アルカリ性側と酸性側がそれぞれ異なった方向に分かれていた．このことより，味覚センサを用いて測定することにより，基本的には，シアン化物，銅イオン，pH変動を，それぞれ分離識別できると考えられる．また，識別感度は遊離シアンで0.5 ppm，シアノ錯体で1.0ppmと考えられる．以上のことから，味覚センサを用い，そのセンサ出力のパターンから，通常は正常範囲にある工場排水が何かに汚染され，それがセンサ出力に現れたときに，それが急性毒性物質類または重金属類であるなどのように，汚染物質の大まかな分類ができるという基本的概念を確認することができた．

### 3.3　全シアンの選択的検知と濃度推定

一般的な全シアンの測定では1．まえがきに述べたように時間と労力を要す．味覚センサを用いて簡便に測定できれば効果が絶大である．そこで，工場排水中の全シアン検知を目的に実験した．なお，排水基準値は1 ppmであるので5 ppmまで添加した．開発した遊離シアン，シアノ錯体に感度の強いセンサを組み合わせたマルチチャンネル脂質膜センサの構成で，全シアンの濃度推定を試みた．まず，遊離シアンとシアノ錯体の濃度の混合比を変化させ，全シアンとして0～5 ppmの間で変化させた溶液を用いた．その他は**Table 2**に示すような物質をそれぞれの濃度で2種類選択混合した．なお試薬は，遊離シアンとしてシアン化カリウム(KCN)，シアノ錯体としてフェロシアン化カリウム($K_4[Fe(CN)_6]$)，鉄として塩化第二鉄($FeCl_3$)，銅として塩化銅($CuCl_2$)，亜鉛として塩化亜鉛($ZnCl_2$)の各イオンを添加した．混入させる汚染物質の組み合わせは**Table 3**に示す．実験は，溶液を遊離シアンが安定した$CN^-$として存在する条件(pH=12)にして行った．このとき得られたセンサ出力を解析した．遊離シアンに関して，重回帰分析による濃度推定の結果を**Fig. 7**に示す．この時の回帰式は次式で表される．

$$\text{濃度推定値(ppm)} = -0.2375\times V_4 + 0.1564\times V_5 - 0.0989\times V_6 - 0.2101\times V_{w6} - 0.2901\times V_{w7}$$

ここで，$V_4$，$V_5$，$V_6$はそれぞれ4，5，6 chのセンサ出力で，$V_{w6}$と$V_{w7}$はそれぞれ6，7 chのサンプルを測定した前後での基準液の測定値の変化($V_{r'}-V_r$)である．自由度調整済寄与率$R^2$は0.97であった．この結果から遊離シアンに関して，濃度推定が可能であることが分かった．また，0 ppmと1 ppmとが識別できる．

次に，シアノ錯体について同様にして重回帰分析による濃度推定の結果を**Fig. 8**に示す．この時の回帰式は次式で表される．

**Table 2**　Used materials.

| Materials | Cyanide | $Fe^{3+}$ | $Cu^{2+}$ | $Zn^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|
| Concentration | changed | 10ppm | 3 ppm | 5 ppm |

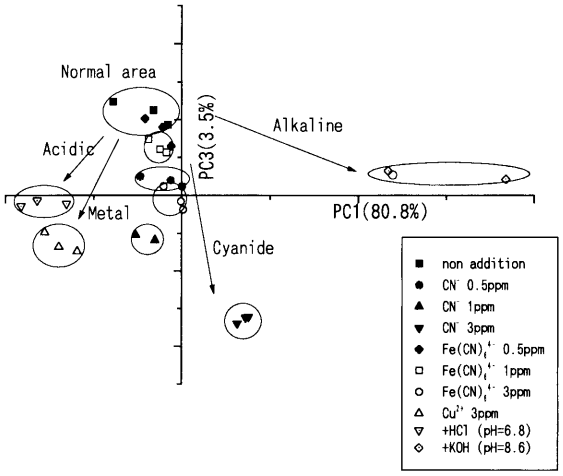


**Fig. 6**　Result of principal component analysis of sensor output.

**Table 3**　The combination of materials.

| No. | Materials | No. | Materials |
|---|---|---|---|
| 1 | Cyanide | 6 | $Fe^{3+}$ + $Cu^{2+}$ |
| 2 | Cyanide + $Fe^{3+}$ | 7 | $Fe^{3+}$ + $Zn^{2+}$ |
| 3 | Cyanide + $Cu^{2+}$ | 8 | $Cu^{2+}$ |
| 4 | Cyanide + $Zn^{2+}$ | 9 | $Cu^{2+}$ + $Zn^{2+}$ |
| 5 | $Fe^{3+}$ | 10 | $Zn^{2+}$ |

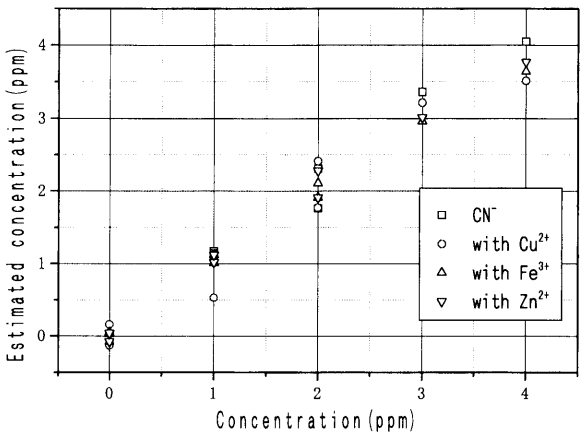


**Fig. 7**　Result of multiple regression analysis for free cyanide in the factory drain.

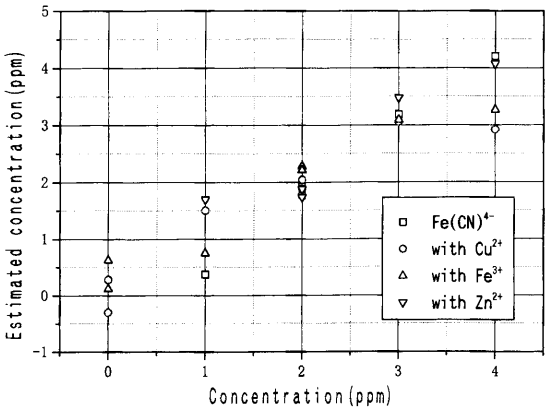


**Fig. 8** Result of multiple regression analysis for complex cyanide in the factory drain.

$$濃度推定値(\mathrm{ppm}) = -0.3067\times V_4 - 1.4768\times V_5 + 1.1314\times V_6 - 0.379\times V_7 - 1.2311\times V_{w4} - 1.8143\times V_{w5} + 1.88\times V_{w6} + 0.7715\times V_{w7}$$

ここで，$V_4$，$V_5$，$V_6$，$V_7$ はそれぞれ4，5，6，7 ch のセンサ出力で，$V_{w4}$，$V_{w5}$，$V_{w6}$，$V_{w7}$ はそれぞれ4，5，6，7 ch のサンプルを測定した前後での基準液の測定値の変化($V_{r'} - V_r$)である．自由度調整済寄与率 $R^2$ は 0.84 であった．この結果からシアノ錯体に関しても，濃度推定が可能であることが分かった．また，0 ppm と 2 ppm とが識別できる．

さらに，遊離シアンとシアノ錯体の総和である全シアンに関して重回帰分析による濃度推定の結果を **Fig. 9** に示す．この時の回帰式は次式で表され，

$$濃度推定値(\mathrm{ppm}) = -0.2489\times V_4 - 0.8421\times V_5 + 0.5987\times V_6 - 0.2249\times V_7 - 1.6057\times V_{w4}$$

自由度調整済寄与率 $R^2$ は 0.85 であった．この結果から全シアンに関しても，濃度推定が可能であることが分かった．また，全シアンに関しては，0 ppm と 3 ppm とが識別できる．

この得られた回帰式の検証を行った．遊離シアンとシアノ錯体の混合比を変え，全シアンの濃度を変化させた工場排水を作成し，それを測定したときに得られたセンサ出力を先の回帰式に代入し，どの程度濃度推定できるのか調査した．用いた工場排水は当社の排水で採取場所は同一であるが，採取日は異なる排水である．**Fig. 10** にその結果を示す．排水基準値である 1 ppm では，1±0.5 ppm の範囲で濃度が推定でき，3 ppm ではわずかに低い値を示しているものの，排水基準値である 1 ppm を含んだ正常水と排水基準値を超えた 3 ppm を含んだ異常水とが識別でき，工場排水の正常水と異常水との識別ができることが分かった．このように，求めた回帰式を用いて濃度が未知のシアン化物の濃度は推定できることが分かった．

以上のことから，全シアンに関して，味覚センサ(マルチチャンネル)を用いた場合，選択的検知の可能性が大きく，また，測定も1検体5分以内と短く，リアルタイムで行える可能性が得られた．本方法は，前処理に時間を要した従来の分析手法により簡便な手法であり，工場排水の常時監視に有効であると結論される．

## 4. む　す　び

以上のことより，味覚センサを用いて工場排水中の汚染物質の選択的検出を試みたところ，汚染物質を大まかに分類する異常排水の検知の基本的概念が確立できた．さらに，統計的手法を用いることで，全シアン(遊離シアン＋錯体シアン)の選択的検出と濃度推定は，基本的に可能であることが分かった．さらに，味覚センサを用いた場合には，今まで全シアンの検出には不可欠であった蒸留などの複雑な前処理は不要となり，比較的容易な方法で短時間に検出できることが分かった．このように，味

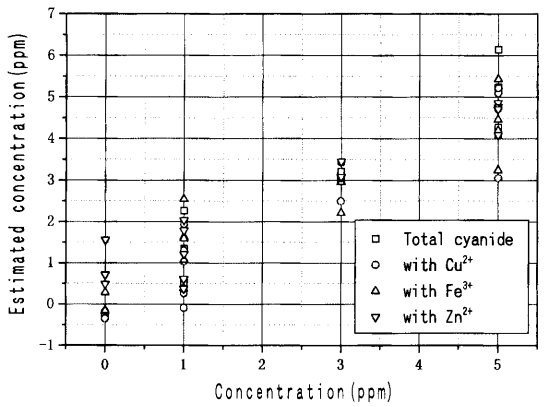


**Fig. 9** Result of multiple regression analysis for total cyanide in the factory drain.

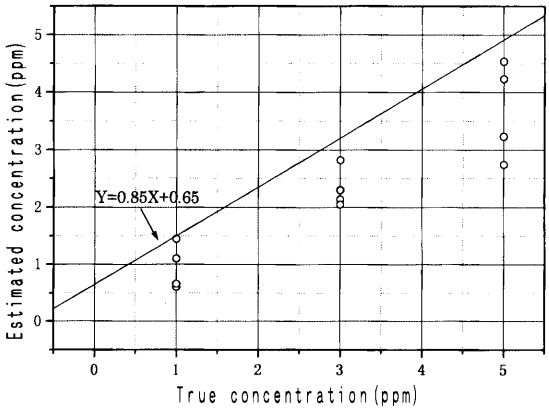


**Fig. 10** Estimation of total cyanide by multiple-regression equation in the factory drain.

覚センサを，水質監視システムのセンサとして適用できる可能性が確認できた．しかしながら，工場排水中での安定性，感度に関して課題は残っており，今後測定方法の改良や，脂質膜の最適化により課題は克服できると考えられる．

## 参　考　文　献


1) 磯村，大石，井上：第49回全国水道研究発表会講演集，p. 470～471 (1998).
2) 升方，金子，中井，松永，中村，美馬：第49回全国水道研究発表会講演集，p. 544～545 (1998).
3) 谷口，内藤，前田，佐藤，池崎，都甲：電学論 E, **119-E**, 587～592 (1999).
4) 都甲編：「味覚センサ」，朝倉書店 1993.
5) S. Iiyama, M. Yahiro and K. Toko : Sens. Materials, **7**, 191～201 (1995).
6) Y. Naito, N. Maeda, H. Ikezaki, A. Taniguchi and K. Toko : ECOSET '95, 198～203 (1995).
7) 谷口，内藤，前田，池崎，都甲：電学論 E, **118-E**, 634～640 (1998).
8) K. Toko : Materials Sci. Eng., **C4**, 69～82 (1996).
9) K. Hayashi, M. Yamanaka, K. Toko and K. Yamafuji : Sens. Actuators, **B2**, 205～215 (1990).
10) H. Ikezaki, A. Taniguchi and K. Toko : 電学論 E, **118-E**, 506～512 (1998).