

氏 名 Jin WANG
学位の種類 博 士 (生物学)
学位記番号 博 甲 第 7536 号
学位授与年月日 平成 27年 7月 24日
学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当
審査研究科 生命環境科学研究科

学位論文題目

Study on the Development of Electrochemical Microdevice for the Detection of Organophosphate Pesticides

(有機リン農薬検出用電気化学的マイクロデバイスの開発に関する研究)

主 査	筑波大学 教 授	農学博士	佐竹 隆顕
副 査	筑波大学 教 授	博士(農学)	北村 豊
副 査	筑波大学 教 授	農学博士	佐藤 誠吾
副 査	筑波大学 准教授	博士(農学)	吉田 滋樹
副 査	筑波大学 教 授	博士(工学)	鈴木 博章

論 文 の 要 旨

現代の農業においては、農産物の収量を維持するために殺虫剤、除草剤、殺菌剤といった農薬が大量に使用されている。農薬の中では、マラチオン、ダイアジノン、スミチオン、アセフェートといった有機リン系農薬(OP)の占める割合が多い。有機リン剤は、農業や家庭園芸以外にも木材の防腐剤、畳の防虫加工、車内や機内の消毒、プラスチックの可塑剤、眼科の縮瞳薬等々様々な分野で利用されている。このように有機リン剤は農業をはじめとして身近な生活に至るまで様々な分野で利用されているものの、食素材における残留問題や環境汚染の問題が強く指摘されるとともに、間接的な健康被害も危惧されている。有機リン剤の検出にはGC、HPLC、化学分析等をはじめ様々な分析手法があるものの、コスト、技術、時間等が掛かることから、簡易・簡便、低コストな新たな検出技術が求められてきた。

本研究では、野菜などの農産物中に時として残留する農薬、特に広く使用されている OP の簡易かつオンサイト検出のための電気化学的マイクロデバイス(μ TAS)を開発した。

OP (主として殺虫剤) は体内に存在する酵素の一つであるアセチルコリンエステラーゼを不可逆的に不活性化し、神経末端での神経伝達物質であるアセチルコリンの分解を阻害するため、副交感神経節後繊維終末や神経筋接合部などでアセチルコリンの濃度が上昇し、これらアセチルコリン作動性の神経系が過度の刺激状態となり、副交感神経が興奮し様々な中毒症状を惹起する。本研究で開発した μ TASはマラチオン、ダイアジノン、アセフェートといった有機リン系農薬を間接的ある

いは直接的に検出するものである。

開発した一つ目のデバイスは、PDMS基板上に形成されOPと酵素の混合溶液および基質溶液のプラグが流れる送液系、2つの溶液の混合プラグを形成する空気圧系およびガラス基板(11mm×30mm)上に形成したPt, Ag/AgCl等の3つの微小電極アレイから成り、酵素分解の結果生ずるH₂O₂を微小電極アレイ上で酸化し、電荷の変化として検出する事で間接的に残留農薬濃度を評価するものである。検出は、送液系に導入した農薬と酵素の溶液と基質溶液の2つのプラグを空気圧系にセットしたマイクロポンプの働きによりマイクロ流路のT字合流点で合流させ化学反応を生じさせ、更に電極部に圧送して酵素分解の結果生じるH₂O₂を電荷として検出する機構である。本デバイスを用いて市販の有機系農薬の検出を行ったところ、マラチオンで33 nM, アセフェートおよびダイアジノンで90 nMが検出限界であり、高感度で食品中残留農薬の検出が可能であることが明らかとなった。

さらに開発した二つ目のデバイスは、ガラス基板(20mm×11mm)上にIrO_x指示電極(直径4mm)、Ag/AgCl参照電極(直径3.4 mm)、およびAu補助電極を形成するとともに、高分子のポリイミドからなる絶縁層を介してシリコンのPDMSをマウントしたものである。このPDMSには2つのセル(直径4mm)を形成するとともに、これら2つのセルをKClおよび1%アガロースからなる電解質ゲルを充填した液体ジャンクションにより結合した。Ag/AgCl参照電極用のセルは測定に際して飽和KClを充填した。OPの検出は、パラオキシナーゼ1(PON1)を有機リン酸塩の加水分解酵素として用い、酵素加水分解に伴うプロトン濃度(pH)の変化を検出する機構に基づいている。PON1はOPの濃度に比例してプロトンを放出するため、食品中にその存在が危惧されるOPの存在は、pH感知電極IrO_xの電位変化として検出することができる。モデルOPとしてダイアジノン用いた実験において、検出の下限は2.5 μMであり、高感度で残留農薬の検出が可能であることを明らかとした。

審査の要旨

有機リン剤は農業をはじめとして身近な生活に至るまで様々な分野で利用されているものの、食素材における残留問題や環境汚染の問題が強く指摘されるとともに、間接的な健康被害も危惧されている。有機リン剤の検出にはGC、HPLC、化学分析等をはじめ様々な分析手法があるものの、コスト、技術、時間等が掛かることから、簡易・簡便、低コストな新たな検出技術が求められてきた。

本研究では、野菜などの農産物中に時として残留する農薬、特に広く使用されている有機リン系農薬のファーストスクリーニングを可能とする電気化学的マイクロデバイスを開発した。

オンサイトでの実利用に向けては、今後、計測システムとしての完成度を高める必要があるものの、本研究の成果は将来的に有機リン系農薬(OP)の簡易かつオンサイトでの検出を可能とする可搬型計測装置の開発に向けた貴重な研究成果であると判断された。

平成27年6月5日、学位論文審査委員会において、審査委員全員出席のもとに論文の審査及び最終試験を行い、本論文について著者に説明を求め、関連事項について質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって合格と判定された。

よって、著者は博士(生物工学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものとして認める。