

(続紙 1)

京都大学	博士 (農 学)	氏名	徐 克彬
論文題目	Design of Phosphate Ion Sensors and an All-Solid pH Sensor and Construction of an Automatic Nutrient Solution Management System for Hydroponics (リン酸イオンセンサと固体pHセンサの開発及び水耕栽培用養分濃度自動管理システムの構築)		
(論文内容の要旨)			
<p>気候や気象条件に左右されず、虫害や病原菌の影響を受けにくい水耕栽培は、野菜の安定供給を念頭に置いた植物工場の基盤技術である。現在、品質の向上や栽培期間の短縮をめざして、温度、湿度、照射光の波長や照射時間の制御、肥料成分の濃度管理など培養条件の最適化が検討されている。特に、成長段階に応じた各肥料成分の濃度制御が求められており、安価で容易に長時間の連続測定ができるイオン選択性電極による肥料成分測定法の導入が望まれている。しかし、カリウムイオン以外のイオン選択性電極は、それらの安定性と選択性の問題から長期間のモニタリングにはほとんど利用されてこなかった。そこで、実用化を念頭においたリン酸イオンおよび硝酸イオンのイオン選択性電極を作製し、肥料成分の自動濃度管理システムを構築した。</p> <p>リンは窒素およびカリウムと共に植物の生育において必要とされる三大要素であり、自然界ではリン酸イオンとして存在している。従来は、採取した培養液に含まれるリン酸イオン濃度を、分光法あるいはクロマトグラフィーにより定量する方法が用いられてきた。しかし、ろ過などの前処理作業が必要であり、リアルタイムで直接的な濃度評価ができないという問題点があった。リン酸イオンセンサが利用できるとリアルタイムで連続モニタリングが可能となるが、数例の報告があるのみで実用化されていない。さらに、既報のセンサは電位応答機構が未解明で、安定性にも問題があった。そこで、安定に測定できるリン酸イオンセンサの開発を目指した。</p> <p>一方、pH測定はさまざまな研究および産業分野で必要とされている。ガラス電極は安価で測定が容易であるため幅広く使用されているが、破損しやすく電極の微小化が困難である。また、アルカリ誤差を避けられないといった課題がある。そこで、水素吸蔵金属であるパラジウムを基盤電極とし、表面を水素化物で修飾することでプロトン活量に応答する全固体型のpHセンサの開発を目指した。</p> <p>第1章では、リン酸イオン選択性電極を構築し、その性能を評価した。コバルトおよびモリブデンの金属表面にそれぞれのリン酸化合物を電析したリン酸イオン選択性電極を作製した。コバルトを基盤としたリン酸イオン選択性電極の電位は、pH 4.0～6.5の範囲において、$10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ M}$ ($\text{M} : \text{mol dm}^{-3}$) の濃度領域でリン酸イオン濃度の対数に対して線形応答し、H_2PO_4^-に感応した。傾きは-39 mV dec^{-1}であり、共存イオン (NO_3^-、Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-、CH_3COO^-) の妨害による影響は小さく、選択指数 ($\log K_{\text{pot}}$) はどの場合も -2 以下であった。本センサは酸素濃度が一定であれば、3週間の連続測定後でも電位は安定していた。粉末X線回折により、電析物は$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$であることを確認し、$\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$が$\text{H}_2\text{PO}_4^-$に感応していると結論づけた。</p>			

また、モリブデンを基盤として作製したリン酸イオン選択性電極の電位は、pH 8.0～9.5の範囲において、 10^{-5} ～ 10^{-1} Mの濃度領域でリン酸イオン濃度の対数に対して直線的に応答し、 HPO_4^{2-} に感応することがわかった。傾きは -29 mV dec^{-1} であり、共存イオン (NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 CH_3COO^-) の妨害の影響は小さく、 $\log K_{\text{pot}}$ はいずれの場合も -2 以下であった。

第2章では、水素吸蔵金属を用いた全固体型pHセンサを開発し、その特性を評価した。金属としてはパラジウムを用いた。充分量の水素を吸蔵させたパラジウム電極の電位はpH 1～13の領域でpHに対して直線的に応答した。その傾きは -56 mV pH^{-1} であり、ネルンスト応答することがわかった。安定性を評価するために1ヶ月間の連続測定を行ったが、裸のパラジウム線を用いた電極の電位は100 mV以上変化して安定しなかった。これは電極内の水素が流出したためと考えられたため、電極をテフロンチューブで被覆したところ、電位変化を5 mV未満に抑えることができた。アルカリ誤差について調べた結果、カリウムイオンおよびナトリウムイオンは応答に影響せず、ガラス電極より優れた特性を示した。

第3章では、水耕栽培における栄養元素の自動濃度管理システムを開発した。リン酸イオン選択性電極として前述のコバルト修飾電極を使用し、硝酸イオンおよびカリウムイオンのイオン選択性電極としては自作の液膜型イオンセンサを使用した。全てのイオン選択性電極の電位は、 10^{-5} ～ 10^{-1} Mの濃度範囲で各イオン濃度の対数に対して線形的に応答した。これらの電極を用いることにより、コマツナ培養液中の K^+ 、 NO_3^- および H_2PO_4^- の濃度変化をモニタリングすることができた。さらに、それぞれのイオン濃度を自動的に一定に保持する肥料濃度自動管理システムを構築した。本システムは、各イオンの濃度が設定した閾値以下になるとそのイオンを高濃度に含む水溶液を自動添加するものである。植物の吸収により各イオン濃度が閾値まで下がると肥料溶液が添加され、濃度をほぼ一定に制御できることを確認した。

注) 論文内容の要旨と論文審査の結果の要旨は1頁を38字×36行で作成し、合わせて、3,000字を標準とすること。

論文内容の要旨を英語で記入する場合は、400～1,100 wordsで作成し
審査結果の要旨は日本語500～2,000字程度で作成すること。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

リンは植物の生育において必要な三大栄養素の一つであり、自然界ではリン酸イオンとして存在する。水耕栽培では肥料成分濃度の最適化が鍵となるが、現在のところ培養液中のリン酸イオン濃度は分光法あるいはクロマトグラフィーにより評価するのが一般的である。これらの従来法では、前処理作業が必要である上、リアルタイムで濃度評価ができないのが問題である。リン酸イオンセンサは、リアルタイムの濃度評価を可能とする魅力的な方法である。しかし、リン酸イオンセンサはいくつかの報告例はあるものの安定性に欠け実用化には至らず、応答機構も未解明であった。かかる状況を背景に、本論文では安定に測定できるリン酸イオンセンサの創生をめざした。

また、pH測定に用いられるガラス電極は安価で測定が容易であるため、幅広く用いられている。しかし、ガラス電極は破損しやすく、電極の微小化が困難であり、アルカリ誤差を生じるという課題がある。そこで本論文では、この課題を解決するため金属を用いる全固体型pHセンサの開発に取り組んだ。

本論文で評価できる点は以下の通りである。

1. コバルトとモリブデンを基盤電極とし、リン酸化合物を表面に電着させた全固体型リン酸イオンセンサを開発した。各修飾電極の電位はそれぞれpH 4.0～6.5および8.0～9.5の範囲において、リン酸イオン濃度の対数に線形的に応答した。本リン酸イオンセンサは共存する他のアニオンに対する選択性が優れ、安定性も良好であった。また、センサの応答機構についても明らかにした。
2. パラジウムを基盤電極とし、水素を吸蔵させた全固体型pHセンサを構築した。本センサの電位はpH 1～13の領域において、 -56 mV pH^{-1} で線形応答した。応答時間は5 s以内で、約1ヶ月の連続測定が可能であった。本センサの電位応答は、水素吸蔵パラジウムから放出された水素 (H_2) と水溶液中のプロトン (H^+) の $\text{H}_2|2\text{H}^+$ 対の電極反応によるものであることを確認した。
3. イオン選択性電極の電位応答から濃度変動を算出し、濃度が設定した閾値以下になると当該イオンを高濃度を含む水溶液を一定量自動的に添加するイオンスタットを構築した。実際に植物培養試験を通して、培養液中の栄養成分濃度を制御できることを確認した。

以上のように、本論文では安定に使用できるリン酸イオンセンサおよび全固体型のpHセンサを構築した。また、水耕栽培においてカリウム、硝酸、リン酸の各イオンのモニタリングを行い、それらの濃度を自動的に制御できるシステムを開発した。本研究は新しい電気分析法の提案となるうえ、植物の育成や生理の解明に有用と考えられ、分析化学、電気化学、植物栄養学および植物生理学の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、令和2年2月7日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。

注) 論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。

ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降（学位授与日から3ヶ月以内）