

技術論文

電気化学測定法による植物栽培の培養液測定のための シングルユースマルチセンサーシステムの開発

山崎 浩樹^{1,2}, 徳川 竜治², 長内 正俊², 鳥居 徹³,
峯 洋子⁴, 高山 真策⁵, 樋口 俊郎³, 小幡 英二¹

Fabrication of a Single-Use Multi-Sensor System for Farming and Gardening by an Electrochemical Method

Hiroki YAMAZAKI^{1,2}, Ryuji TOKUGAWA², Masatoshi OSANAI², Touru TORII³,
Yoko MINE⁴, Sinsaku TAKAYAMA⁵, Toshiro HIGUCHI³ and Eiji OBATA¹

¹ Division of Chemical and Materials Engineering, Muroran Institute of Technology, 27-1, Mizumoto-cho, Muroran-shi, Hokkaido 050-8585

² Techno Medica Co., Ltd., 5-5-1, Nakamachidai, Tsuduki-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 224-0041

³ Department of precision Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

⁴ University Farm, Faculty of Agriculture Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo, 1-1-1, Midori-cho, Tanashi-shi, Tokyo 188-0002

⁵ Department of Biological Science and Technology, Tokai University, 317, Nishino, Numazu-shi, Shizuoka 410-0321

(Received 25 October 2004, Accepted 22 December 2004)

This paper describes the development and testing of a single-use multi-sensor system for measuring the concentrations of ions used in nutrition for crops. The sensor consists of a conductive paste material on an insulating PET film; selective ligands can simultaneously measure the concentration of many nutrient ions. It includes electrodes, a heater, a calibration fluid and a waste container, and gives test results within 3 minutes. By using two kinds of sensor systems, pH and EC are measured, together with the concentrations of K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $H_2PO_4^-$, NO_3^- and NH_4^+ . This single-use multi-sensor system is reliable, fast, and easy and inexpensive to use. The single-use multi-sensor system and reference analyzers showed a good correlation for a wide variety of nutrient components.

Keywords : nutrient solution; single-use multi-sensor system; electrochemical sensor; ion-selective electrode.

1 緒 言

植物が健全に育成されるためには水、光、温度及び栄養分が必要であるが、植物の種類によってそれらの要求は異なっている。植物の栽培では、それらを適切に管理する必要がある。特に必要な栄養分は植物の種類や生育の時期により様々であり、適切な施肥管理を行うことは収量や品質を確保する上で重要な要素となる¹⁾²⁾。適切な施肥管理を

¹ 室蘭工業大学大学院工学系研究科: 050-8585 北海道室蘭市水元町 27-1

² 株式会社テクノメディカ: 224-0041 神奈川県横浜市都筑区仲町台 5-5-1

³ 東京大学大学院工学系研究科: 113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

⁴ 東京大学大学院農学生命科学研究科: 188-0002 東京都西東京市緑町 1-1-1

⁵ 東海大学開発工学部生物工学科: 410-0321 静岡県沼津市西野 317

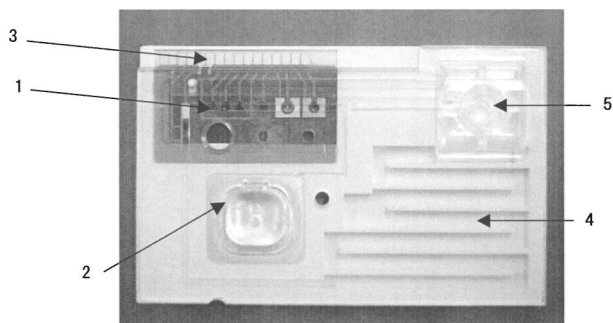


Fig. 1 Single-use Multi-Sensor System

1: sensor; 2: calibration fluid pack; 3: conductivity pad; 4: waste container; 5: sample injection port

行うことにより、追肥や水の管理などについて軌道修正が可能になるほか、次期栽培以降の施肥管理などに有効な情報となる。また、肥料成分のバランスの崩れた培養液の廃棄を最小限に抑えることが可能になるために、環境汚染の削減にも貢献できる³⁾。

現在、植物栽培における施肥管理は過去の経験に基づくか、pHと電気伝導度（EC, electric conductivity）のみの測定により肥料成分の吸収量を判断して制御されており、肥料成分の測定はほとんど行われていないか、イオンクロマトグラフィーや原子吸光光度法で測定されている。これらの装置による測定は、はん用性があり非常に優れた分析法であるが、システムが高価、大型、そして操作が煩雑であるため、現場での測定には難点がある。

近年、施肥管理技術の向上に注目されており、簡便、迅速に肥料成分を測定できる簡易分析機器が要求されており⁴⁾、カード型の測定器や試験紙タイプのセンサーが開発、商品化されている^{5)~11)}。それらは少量のサンプルにより正確な測定結果を得ることができる。しかし、シングルユースタイプのセンサーでは測定ごとにマニュアルでキャリブレーションを行わなければならない、多項目同時測定用の自動分析装置では、専用の設置場所が必要で、常時測定スタンバイ状態にしている必要がある¹²⁾等の欠点を有している。それらの欠点を克服するためには測定に必要なセンサーをはじめとしてキャリブレーション液や洗浄液等を一つのユニット内に構成する必要がある。

近年著者らは、200 μ lのサンプル量を注入するだけで約3分後に測定結果を得ることができるシングルユースの多項目同時測定センサーシステムの開発を行った¹³⁾。センサーは絶縁性基板にスクリーン印刷により導電性カーボン電極を作製し、イオン選択性電極膜を形成することにより製造している^{14)~16)}。測定項目はpH、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 $H_2PO_4^-$ 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、ECの8項目で、所定の複数項目を2種類のシングルユースマルチセンサーシステムで測定することができる。センサーシステムはディスプレイ

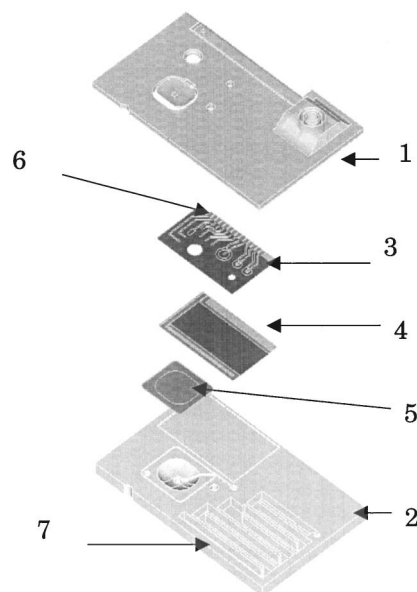


Fig. 2 Construction of Single-use Multi-sensor System

1: upper block; 2: lower block; 3: sensor; 4: heater; 5: calibration fluid pack; 6: conductivity pad; 7: waste container

ルタイプでセンサーをはじめとしてキャリブレーション液、ヒーター、廃液だめを1枚のセンサーカード内に備えている。

本報では、植物栽培の培養液中の肥料成分を現場で迅速に測定できることを目的としたシングルユースマルチセンサーシステムについての開発と評価を行ったので報告する。

2 実 験

2・1 シングルユースマルチセンサーシステム

測定に使用したシングルユースマルチセンサーシステムの外観及び構造をそれぞれFig. 1, 2に示す。シングルユースマルチセンサーシステムはセンサー、ヒーター、キャリブレーション液をサンプル注入口やサンプル流路、廃液だめを形成した上下ブロックに接着固定して作製した。

計測はシングルユースマルチセンサーシステムの電気信号検出用端子部から測定項目ごとにそれぞれの電極と参照電極との電位差又は2電極間の交流電圧変化を測定した。

2・2 測定装置

測定は専用の計測装置で行った。測定操作手順は次のとおりである。①シングルユースマルチセンサーシステムを計測装置のシングルユースマルチセンサーシステム挿入口に挿入した。②自動的にキャリブレーションが行われ、約2分後に“サンプルを注入してください”と計測装置の液晶ディスプレイに表示されるので、センシングユニッ

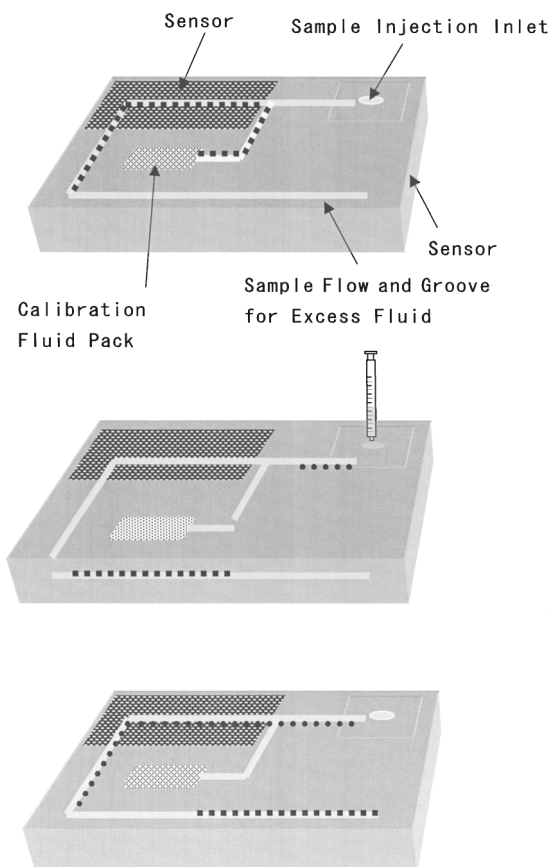


Fig. 3 Operation of sensor system

Step1: Calibration fluid was delivered automatically over the sensors; Step2: The sample solution is injected by a syringe from the port of the sensor card; Step3: Sample determination took about 60 seconds

トのサンプル注入口からシリンジに採取したサンプルを注入した。③約1分後にサンプルの測定結果が計測装置の液晶ディスプレイに表示されるので、その表示値を測定結果として採用した (Fig. 3)。

2・3 センサー

ポリエチレンテレフタレート (厚さ 188 μm) の絶縁性フィルムに導電性カーボンペーストをスクリーン印刷し、基板電極とした。そして、測定項目ごとにイオン選択性電極膜を塗布、乾燥した。イオン選択性電極膜はポリ塩化ビニルを支持体として、感応物質、可塑剤、添加剤が含まれている。センサーの断面図を Fig. 4 に示す。

2・4 測定サンプル

標準液サンプルは硝酸カルシウム, 硝酸カリウム, 硫酸マグネシウム, リン酸二水素カリウム, リン酸二水素アンモニウム, 塩化カリウムを純水に溶解し, 更に塩酸と水酸化ナトリウムで pH を調整して作製した。培養液サンプル

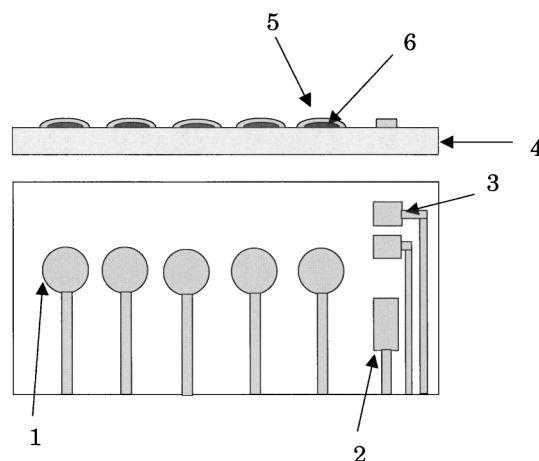


Fig. 4 Cross Section of Sensor

1: working electrode; 2: reference electrode; 3: electro-conductive electrode; 4: PET substrate; 5: ion-selective electrode layer; 6: screen-printed electrode and electro-conductive carbon-paste material layer

は、水耕栽培の培養液を採取して使用した。その培養液の各イオン濃度はイオンクロマトグラフィー, pH メーター, 電気伝導度計で測定した結果を参照値として使用した。

これらのサンプル濃度の検定はイオンクロマトグラフィー, pH メーター, 電気伝導度計を使用した。

2・4・1 イオンクロマトグラフィー イオンクロマトグラフィーには DX-120 (DIONEX 製) を使用した。陽イオン交換カラム IonPac CS12A cation-exchange column (250 \times 4 mm i.d.) と陰イオン交換カラム IonPac AS14 anion-exchange column (250 \times 4 mm I.d.) を使用した。測定に際して、イオンクロマトグラフィーの測定濃度範囲になるように純水で適宜希釈調製した。そして、その溶液 500 μl を装置にセットした。イオンクロマトグラフィーの溶離液は 10 mmol/l メタンスルホン酸溶液を 1.0 ml/min で陽イオン交換カラムに、3.5 mmol/l 炭酸ナトリウムと 1.0 mmol/l 炭酸水素ナトリウム溶液を 1.2 ml/min で陰イオン交換カラムに流した。測定には 25 μl 使用した。検出には電気伝導度法を採用した。すべてのサンプルは Sep-Pak カートリッジ (Waters 製) と Millex 0.2 μm filters (Millipore 製) を使用して前処理を行った。

2・4・2 pH メーター, EC メーター pH の測定には HM-26S pH メーター (TOA DKK 製) を使用した。電気伝導度の測定には CM-30S 電気伝導度メーター (TOA DKK 製) を使用した。それらは、測定前に専用の標準溶液によりキャリブレーションを行った。測定に際して、環境温度により測定値の補正を行った。すべてのサンプルは前処理を行うことなく測定に使用した。

3 結果及び考察

3.1 センサー出力応答

センサー出力は Ag/AgCl 参照電極に対する各センサーの出力電位を測定した。シングルユースマルチセンサーシステムを計測器に挿入した段階でセンサー下面のヒーターが 37°C に昇温されると同時にキャリブレーション液がセンサー部に導入され、キャリブレーションが行われる。キャリブレーションが終了した段階でサンプルが注入され、サンプルのセンサー出力が計測される。典型的なセンサー出力の応答波形を Fig. 5 に示す。

3.2 同時再現性

標準液サンプルを用い、同時再現性を検討した (Table 1)。pH, K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $H_2PO_4^-$, NO_3^- , NH_4^+ 及び EC の測定値はそれぞれ 6.83 ± 0.09 , 8.8 ± 0.24 mmol/l, 5.1 ± 0.4 mmol/l, 4.1 ± 0.4 mmol/l, 3.6 ± 0.4 mmol/l, 16.1 ± 0.9 mmol/l, 1.9 ± 0.1 mmol/l 及び 2.55 ± 0.03 dS/m であった ($n=5$)。CV% ではすべての項目で 10% 以内であり、良好な結果であった。

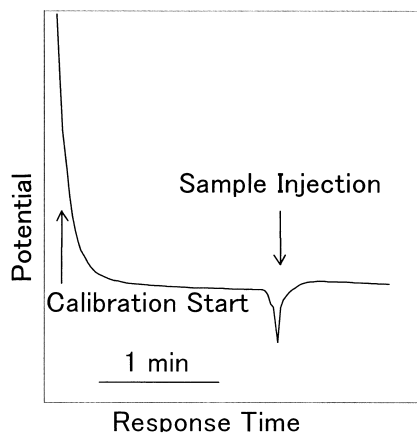


Fig. 5 Typical Response Curve for the Sensing System

3.3 培養液測定

シングルユースマルチセンサーシステムを評価するために種々の植物栽培の培養液を測定した。シングルユースマルチセンサーシステムにより測定された結果と対象の分析法に基づく測定結果との相関を Fig. 6 に示す。また、それぞれの直線回帰式と相関係数を Table 2 に示す。植物栽培の培養液には NH_4^+ がほとんど存在していなかった。シングルユースマルチセンサーシステムは植物栽培における培養液の肥料成分の測定に対して広い範囲で測定が可能である。一方、これらデータの中で、 Ca^{2+} , Mg^{2+} , $H_2PO_4^-$ は対象の分析法に比べて低値傾向を示している。シングルユースマルチセンサーシステムはイオン選択性電極法を採用している。イオン選択性電極法が培養液を希釈せずに直接イオン化している状態のイオン成分を測定しているのに対して、参照値として測定したイオンクロマトグラフィーはイオン結合している物質も溶離液によってイオン化されて測定されるためである。植物栽培の培養液では有機酸等が存在するために Ca^{2+} , Mg^{2+} , $H_2PO_4^-$ はイオン化された状態のみならず、有機酸等と結合した状態でも存在する。イオン選択性電極法による測定はイオン化されていない物質は測定することができないために、対象の測定結果に比べて低値を示す場合がある。植物の栄養分の吸収はほとんどの場合、根からイオンの状態で吸収している¹⁷⁾。したがって、植物が育成する過程で必要な栄養分を管理するためには本システムの方法が適していると考えている。今後は、測定サンプルの前処理方法により、イオン成分のみならず、有機酸等と結合した状態の物質の全量を測定する方法も検討したいと考えている。

以上、本シングルユースマルチセンサーシステムは植物栽培の培養液の測定を簡便に、広い濃度範囲で測定することができるので、測定の必要なときに、その場で、肥料成分の量を適切に管理するために役立つことができる。

Table 1 Within-run reproducibility of data for pH, K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $H_2PO_4^-$, NO_3^- , NH_4^+ and EC

Time	pH [—]	K^+ / mmol l ⁻¹	Ca^{2+} / mmol l ⁻¹	Mg^{2+} / mmol l ⁻¹	$H_2PO_4^-$ / mmol l ⁻¹	NO_3^- / mmol l ⁻¹	NH_4^+ / mmol l ⁻¹	EC/ dS m ⁻¹
1	6.91	8.9	5.5	4.1	3.2	15.9	1.8	2.57
2	6.77	8.8	5.1	4.4	3.2	15.2	1.9	2.52
3	6.74	9.0	5.5	4.3	4.0	16.1	2.0	2.53
4	6.77	8.6	4.7	4.1	3.3	15.6	1.8	2.54
5	6.80	8.7	5.2	3.7	3.5	16.9	1.8	2.52
Ave	6.80	8.8	5.2	4.1	3.4	15.9	1.9	2.54
SD	0.066	0.158	0.332	0.268	0.336	0.635	0.089	0.021
CV	0.97	1.80	6.38	6.51	9.77	3.98	4.81	0.82

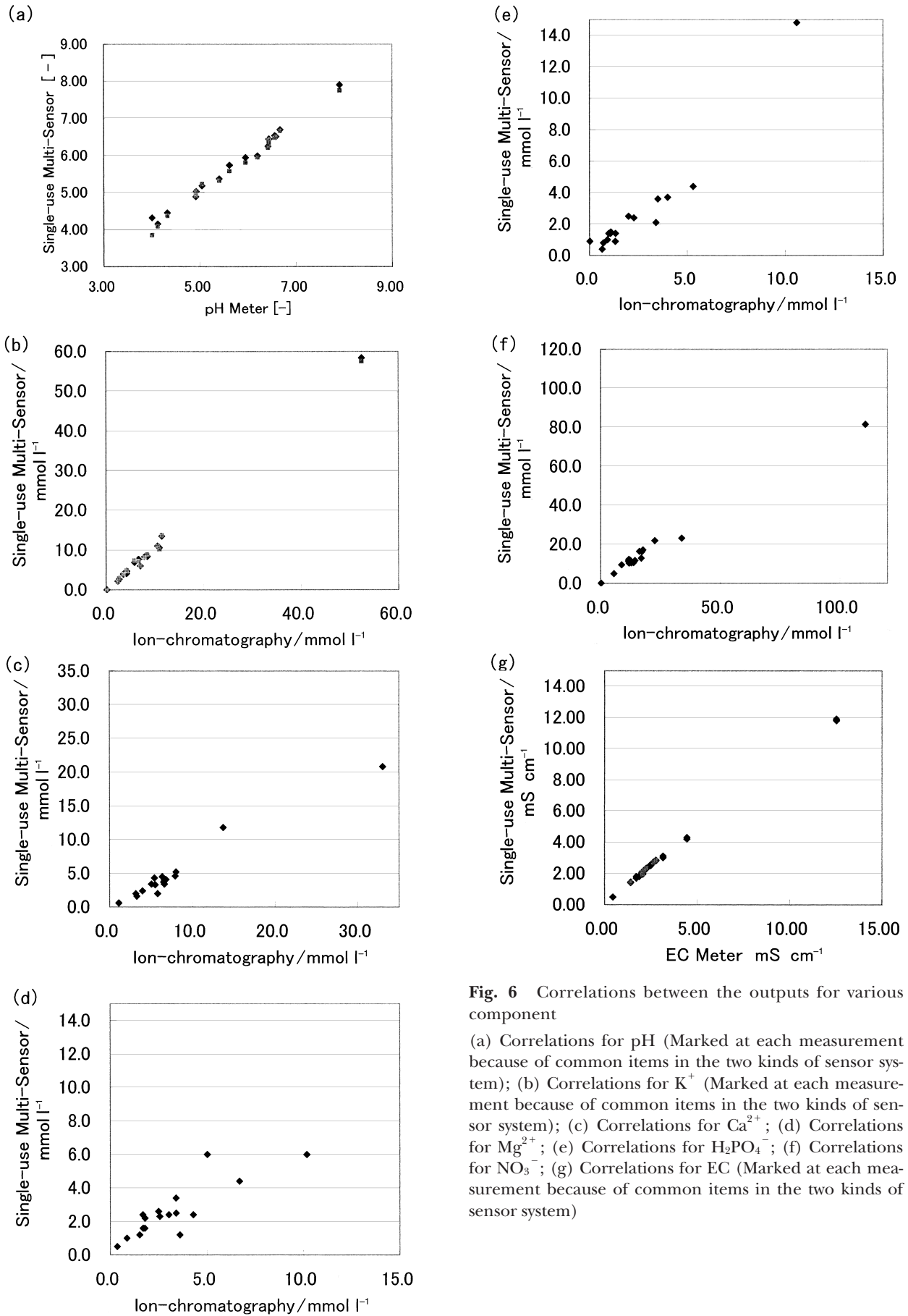


Fig. 6 Correlations between the outputs for various component

(a) Correlations for pH (Marked at each measurement because of common items in the two kinds of sensor system); (b) Correlations for K⁺ (Marked at each measurement because of common items in the two kinds of sensor system); (c) Correlations for Ca²⁺; (d) Correlations for Mg²⁺; (e) Correlations for H₂PO₄⁻; (f) Correlations for NO₃⁻; (g) Correlations for EC (Marked at each measurement because of common items in the two kinds of sensor system)

Table 2 Summary of correlation analysis of the single-use multi-sensor system *vs.* reference analyzers for various nutrient solutions

Item	unit	Range	Slope	Intercept	R
pH	[—]	4.0~8.0	0.95	0.28	0.99
K ⁺	/mmol l ⁻¹	0~60	1.11	-0.34	1.00
Ca ²⁺	/mmol l ⁻¹	0~35	0.66	-0.20	0.98
Mg ²⁺	/mmol l ⁻¹	0~10	0.56	0.76	0.85
H ₂ PO ₄ ⁻	/mmol l ⁻¹	0~10	1.26	-0.40	0.96
NO ₃ ⁻	/mmol l ⁻¹	0~110	0.71	2.47	0.99
EC	/dS m ⁻¹	0.5~12.0	0.94	0.14	1.00

文 献

- 1) W. Bergman: *Gustav Fischer Verlag*, Jena, p. 349 (1992).
- 2) 高辻正基: “植物工場ハンドブック”, 第1版, p. 86 (1997), (東海大学出版会).
- 3) P. Roblin, D. A. Barrow: *J. Environ. Monit.*, **2**, 385 (2000).
- 4) 宇田川雄二: 第6回 SHITA シンポジウム講演予稿集, *SHITA REPORT*, No. 11, 43 (1996).
- 5) 泉 博文: *ハイドロポニックス*, **11**, 20 (1997).
- 6) 六本木和夫, 加藤俊博: “野菜・花卉の養液土耕”, p. 100 (2000), (農文協).
- 7) 加藤俊博: “切り花の養液管理”, p. 35 (1995), (農文協).
- 8) J. Thottan, J. F. Adsett, K. J. Sibley, C. M. MacLeod: *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **25**, 3025 (1994).
- 9) M. M. Wander, L. M. Shuman, R. B. Pitts: *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **26**, 2391 (1995).
- 10) J. Artigas, A. Beltran, C. Jimenez, A. Baldi, R. Mas, C. Dominguez, J. Alonso: *Comput. Electron. Agric.*, **31**, 293 (2001).
- 11) J. Artigas, C. Jimenez, S. G. Lemos, A. R. A. Nogueira, A. Torre-Neto, J. Alonso: *Sensors and Actuators B*, **88**, 337 (2003).
- 12) 輪竹宏昭: *アグリビジネス*, **10**, 45 (1995).
- 13) 井上 淳: *ハイドロポニックス*, **14**, 20 (2000).
- 14) D. Liu, W. Chen, R. Yang, G. Shen, R. Yu: *Anal. Chim. Acta*, **338**, 209 (1997).
- 15) K. Suzuki, K. Watanabe, Y. Matsumoto, M. Kobayashi, S. Sato, D. Siswanta, H. Hisamoto: *Anal. Chem.*, **67**, 324 (1995).
- 16) H. Tamura, K. Kimura, T. Shono: *Anal. Chem.*, **54**, 1224 (1982).
- 17) 全農肥料農薬部: *肥料・土壌改良資材の知識*, p. 15 (1998), (全農).

要 旨

電気化学測定法による植物栽培の育成に関与する肥料成分を測定するシングルユースマルチセンサーシステムの開発と評価を行った。センサー部分は、絶縁性フィルム上に導電性ペーストインクをスクリーン印刷して基板電極を作製、更に種々のイオン成分を測定するためのイオン選択性電極膜を塗布形成している。シングルユースマルチセンサーシステムは複数種類のセンサーをはじめとしてヒーター、キャリブレーション液、廃液だめから構成されている。約 200 μ l のサンプルを注入し、約 3 分で測定結果を得ることができる。pH, EC, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, H₂PO₄⁻, NO₃⁻, NH₄⁺を 2 種類のシングルユースマルチセンサーシステムで測定できる。本システムは植物栽培の培養液中の肥料成分を簡便、迅速に測定することができ、培養液を測定したところ、pH メーター、電気伝導度計、イオンクロマトグラフィーと良い相関を示した。