

氏名	梅田 (磯山) 美華
授与した学位	博士
専攻分野の名称	理学
学位授与番号	博甲第 7268 号
学位授与の日付	2025年 3月 25日
学位授与の要件	自然科学研究科 地球生命物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Development of on-site environmental analytical methods for nitrogen compounds using microfluidic paper-based analytical devices (マイクロ流体ペーパー分析デバイスによる窒素化合物の現場環境分析法の開発)
論文審査委員	教授 金田 隆 教授 鈴木 孝義 准教授 武安 伸幸
<b>学位論文内容の要旨</b>	
<p>さまざまな産業や生活において安全な水を供給するために、水分析は必要不可欠である。発展途上国をはじめとする多くの地域では、水質汚染が未だ大きな課題であり、2015年に提唱されたSDGs (Sustainable Development Goals)の一つとして取り組まれている。設備や電源の供給が不十分な地域での継続的な水質管理のためには、測定コストが低く、手軽に行える現場での簡易分析が求められる。本研究では、紙を基材として疎水性物質で囲まれた流路で化学分析を実現するマイクロ流体ペーパー分析デバイス(<math>\mu</math>PADs)を用い、現地での窒素化合物の簡易分析の実現を目指した。</p> <p><math>\mu</math>PADsは紙を基材としているため、低価格、可搬、外部装置不要などの利点があり、環境分析、食品分析、臨床試験などの幅広い分野での簡易分析として注目されている。そのため、<math>\mu</math>PADsによる分析は発展途上国での活用が期待されている。また、個人での利用やコスト削減の目的で企業等、さまざまなユーザーからニーズがある。</p> <p>本論文では、採取した環境水を現地で誰でも簡単に分析するための<math>\mu</math>PADsの開発について検討した。分析対象は環境水中の窒素化合物である亜硝酸イオン、硝酸イオンおよびアンモニウムイオンとした。これらは栄養塩として知られているが、排水中の規制量が定められている物質であり、高濃度の排出は環境に悪影響を与える。本研究では、亜硝酸イオンおよび硝酸イオンの計測のために層状に積み重ねた構造の<math>\mu</math>PADsを開発した。亜硝酸イオンと硝酸イオンは同じデザインの<math>\mu</math>PADsを使用してグリース反応によって検出した。ここで、硝酸イオンを測定するためには、亜鉛粉末を還元剤として亜硝酸イオンへ還元する必要がある。しかし、硝酸イオンの還元効率は100%ではなく、さらに、亜鉛によって亜硝酸イオンの検出感度が低下することを明らかにした。この問題の解決のために、亜硝酸イオン、亜鉛処理した亜硝酸イオン、亜鉛処理した硝酸イオンの3つの検量線を作成して濃度補正する方法を見出した。この<math>\mu</math>PADsを用いて環境水を測定し、実用性を評価した。</p> <p>次いで、アンモニウムイオンを測定するための<math>\mu</math>PADsを考案した。アンモニウムイオンは<math>\alpha</math>ナフトールを用いたインドフェノール反応によって検出した。この<math>\mu</math>PADsは0.01-0.05 mg L<sup>-1</sup>の低濃度領域で濃度と呈色強度の間に良好な直線関係を示した。</p> <p>さらに、<math>\mu</math>PADsの簡易作製方法の検討を行った。<math>\mu</math>PADsはワックスプリンタを用いて作製する方法が一般的であるが、現在、ワックスプリンタの入手が困難なことから、より手軽に作製できる新規の方法が要求されている。そこで簡便な新規<math>\mu</math>PADs作製法を開発するために、天然樹脂であるロジン疎水性物質として使用した。開発した方法はスプレーによりロジン溶液を塗布するものであり、極めて簡便に流路を形成することができる。作製した流路の薬剤耐性を強酸及び強塩基を用いて評価し、pH 9以下の条件であれば、試料や試薬として用いることができることがわかった。この方法によって中和滴定用の<math>\mu</math>PADsを作製し、実際に中和滴定を行い、疎水性バリアとしての機能を検証した。</p>	

## 論文審査結果の要旨

本論文では、環境水中の主要な窒素化合物である亜硝酸イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオンを現場で計測するためのペーパー分析デバイスを開発している。これらの化合物の計測では、通常、分解を防ぐために試料を現場で前処理し、冷却して実験室に持ち帰る必要がある。一方、開発したペーパー分析デバイスは、これらの前処理を必要とせず、正確かつ迅速に現場計測を実現できる。

亜硝酸イオンと硝酸イオンを分別定量するために、グリース試薬を用いた呈色反応と亜鉛による硝酸イオンの亜硝酸イオンへの還元反応を用いたペーパー分析デバイスを開発した。方法は、亜鉛を含まないデバイスによる亜硝酸イオン測定と亜鉛を含むデバイスでの亜硝酸イオンと硝酸イオンの総量の測定から成る。このとき、亜鉛による還元反応の効率は50%であり、また、亜鉛が亜硝酸イオンの感度を減少させることを発見した。そこで、両イオンを同時測定するための新しい補正法を開発し、その有用性を示した。

アンモニウムイオンの計測においては、次亜塩素酸イオンと $\alpha$ -ナフトールによる呈色反応を用いた。この反応において次亜塩素酸イオンは不安定であり、ペーパー分析デバイスでの使用に適さないため、水溶液中で次亜塩素酸イオンを発生するクロラミンTを用いる方法を考案した。クロラミンTと $\alpha$ -ナフトールをアンモニウムイオンと反応させることで、紙上で緑色の呈色を生成させることに成功した。このとき、一般的に用いられるRGBカラーモデルではアンモニウムイオン濃度に対する強度依存性は見られなかったが、新たにL\*a\*b\*モデルを用いることで、アンモニウムイオン濃度に対する強度依存性が得られ、定量分析に利用できることを明らかにした。

一方、現在、ペーパー分析デバイス作製に用いられているワックスプリンターは入手困難であることから、ロジンを用いる新しいデバイス作製法を開発した。ロジンは天然樹脂であり環境汚染の懸念がないため、グリーンな材料である。プラスチックのマスクを用いたロジン噴霧によるデバイス作製法を提案した。溶媒、ロジン濃度、マスクの厚み、噴霧角度を最適化して、ロジンを疎水性バリアとする親水性流路の作製に成功した。作製したペーパー分析デバイスは、亜硝酸イオンの測定に適用できることを示した。

本論文で得られたこれらの成果は、現場での環境計測のためのペーパー分析デバイスの発展において重要な知見を与えるとともに、今後の応用が期待されるため、社会的な貢献も大きい。論文発表を総合的に評価した結果、本論文は博士後期課程学位論文に値するものと認定する。