

平成21年 5月15日現在

研究種目：若手研究（A）  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18681001  
 研究課題名（和文）地球表層における酸化還元環境の高精度高密度観測の為に電気化学的硫化物センサの開発  
 研究課題名（英文）Development of electrochemical sensor for precise determination of hydrogen sulfide to environmental monitoring  
 研究代表者  
 岡村 慶（OKAMURA KEI）  
 高知大学・教育研究部自然科学系・准教授  
 研究者番号：70324697

研究成果の概要：硫黄の天然水中での硫黄関連物質の挙動を把握することによって、地球環境変動の把握において重要な酸化還元状態に関するパラメータを提供することが可能であるといえる。本研究では、水深4,000mの深海において、1年程度メンテナンスフリーの状態で作動する現場型化学センサの開発を行った。またここで開発した装置を用いて、実際の観測を行い、地殻変動や環境汚染検出を実施した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	13,200,000	3,960,000	17,160,000
2007年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2008年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
年度			
年度			
総計	22,900,000	6,870,000	29,770,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：海洋センサ・硫化水素・海底熱水

## 1. 研究開始当初の背景

地殻中には、地上や海底からしみ込んだ液体が間隙水として存在しており、火山活動などによって破壊的な地殻変動がおこれば、これら間隙水の流速や化学的性質に影響を与え、地中から湧出する熱水・冷湧水中における酸化還元環境の変化として捉えられる可能性がある。また、海水循環が少ないところでは、人為起源の汚染物質による腐敗が進むことにより、水域の無酸素化が進行し、生物活動に深刻な影響を与えているケースがあるため、酸化還元環境の把握は急務である。

酸化還元指標物質の中でも硫黄は  $S^{2-}$ 、 $S$ 、 $SO_4^{2-}$  などのように多彩な酸化還元状態を取ることが知られている。地下水中には火山ガス由来の、無酸素領域では還元由来の硫化物イオンが多く存在する。したがって、硫黄の天然水中での硫黄関連物質の挙動を把握することによって、地球環境変動の把握において重要な酸化還元状態に関するパラメータを提供することが可能であるといえる。しかしながら現時点では、分析機器の現場での適用は困難を極めており、化学成分の現場分析に関しては、数日から数週間程度の連続観測が

限度である。

## 2. 研究の目的

本研究では、このような現状にブレークスルーをもたらすべく、水深 4,000m の深海において、1 年程度メンテナンスフリーの状態で作動する現場型化学センサの開発を行った。

## 3. 研究の方法

従来のボルタンメトリーの手法を応用し、電極部への印加電圧を調整することで、特殊な外付け機器を据付することなく、計測の長期化および実用化を進めている。本研究では硫化物イオン濃度の測定法開発を進めている。電気化学的手法による溶液中の硫化水素の定量には、ボルタンメトリーの手法を用い作用電極を工夫したものが多い。例として、カーボンナノチューブ修飾電極や、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン修飾電極を用いたもの、クラーク型セルを改良したマイクロ電極などが挙げられる。クラーク型とは、ボルタンメトリーに用いる 3 つの電極を内部液の入った 1 つのチャンバーにし、イオン選択性膜を通して内部液および電極と接触させるものである。その他に、気層中の硫化水素測定に多孔性銀電極を用いた例も報告されている。これらは、小型である、電流応答が速い、表面積が大きくなる、再現性が良いなどの点で通常の銀や白金をそのまま用いた電極よりも優れているが、検出領域の大型化が難しい、電極が汚れる、膜の安定性が悪いなどの問題点も挙げられる。

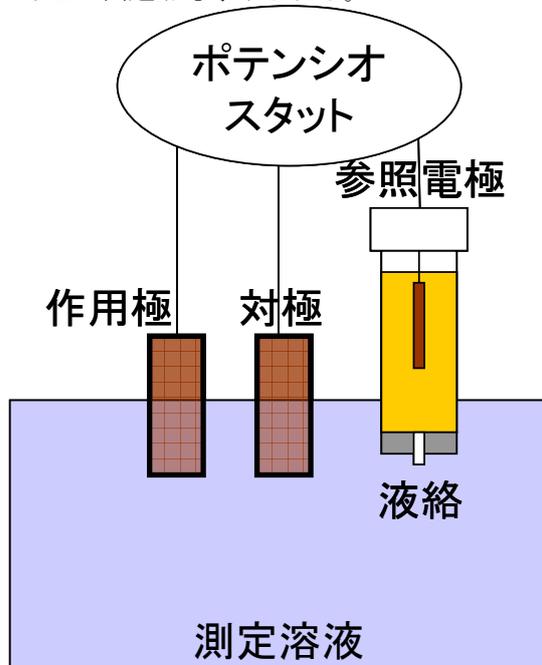


図 1:3 電極による硫化物測定

現場型硫化水素測定装置には、AMT 社(ドイツ)の H2S-100 が現在市販されている。こ

の装置は、まず硫化水素を硫黄選択膜を介して内部液中に取り込む。次に、内部液中の試薬とこの硫化水素を反応させた後に酸化させる。その時、酸化により消費した酸素濃度をクラーク型酸素電極を用いて測定し、この減少分から硫化水素濃度を決定している。ただ、イオン選択性膜を通して化学種が平衡に達するには時間がかかるが、この装置は膜を 2 種類使用しているため、測定回数を重ねるごとにヒステリシス効果が大きくなり、測定の精度がどんどん下がってってしまう。以上のことから、イオン選択性膜を使用せず、3 電極の化学修飾を行わない硫化水素の測定を目指した電気化学分析と装置の開発を行った。

## 4. 研究成果

(1) まず、硫化水素の定量の際に海水中の主要化学種による妨害電流が発生しない電位範囲(電位窓)をサイクリックボルタンメトリーで測定し調べた。酸化波についてみると、ヨウ化物イオン以外の成分について、F<sup>-</sup>と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は 0.5V、Cl<sup>-</sup>は 0.1 V、Br<sup>-</sup>は 0 V より正のピークが見られることから、それぞれ酸化反応が始まっている。このことから、0 V 以下の範囲であればそれらの陰イオン種は酸化が起こらず、それに対する還元も起こらない。また、海水に含まれる主要成分の組成から、唯一 0 V 以下の -0.3 V で酸化が始まる I<sup>-</sup>の海水中的存在率は、0.02 %以下と非常に小さいため、I<sup>-</sup>による影響は無視できる。また、全ての溶液中で見られた -1.3 V 付近から始まる還元反応は、H<sub>2</sub>の生成に帰因する。実際、-1.3 V 以下の電位では作用電極から気泡が発生した。ゆえに、0.3-1.3 V の範囲であれば他の化学種による妨害が起こらず、硫化物イオン測定のための電位窓として使用できることが分かった。

また、硫化物イオン測定に対する溶液状態の影響についても検討した。イオン強度が 0 M の MQW では、酸化還元反応が起こりにくく、硫化物濃度が 500 μM とかなり高濃度になってから、ようやく硫化物の酸化還元ピークが現れた。対して、イオン強度を持つ KC103 溶液 (I=0.025 M) と ASW (I=0.70 M) では硫化物濃度が 100 μM 以上で、-0.6 V に酸化ピークそして -0.8 V に還元ピーク見られ、その強度もほぼ同じであった。このことから、測定に関してイオン強度は必要であるが、硫化物測定の感度には影響しないことが分かった。次に、酸性 (pH = 2)、中性 (pH = 8)、塩基性 (pH = 12) の ASW 中での硫化物測定の検討を行なった。酸化波について、全ての溶液中で、硫化物イオン濃度 100 μM 以上で -0.6 V 付近にピークが見られた。今度は還元波に着目すると、中性と塩基性では -0.7 V 付近に硫化物の還元ピークが同様に見られた。対して、酸性

では-0.4 V付近に小さな還元ピークが見られたり、-0.7~-0.9 Vにかけてショルダーピークを伴う還元ピークが見られるなど、-0.7 Vに生じる硫化物の還元ピークが判別できない。このことから、-0.7 V付近で生じる硫化物の酸化還元波が顕著に見られる中性・塩基性の溶液が硫化物の測定に適していることが分かった。

(2) 次に、実際の海洋で用いる現場型硫化水素測定装置 H2S-07 の最適条件をリニアスイープボルタンメトリーで測定し検討した。その結果電位範囲-0.3~-1.3 V・濃縮時間 10 秒・待機時間 0 秒・掃引速度 2 V/秒・データ取得間隔 1 m 秒に各パラメータを設定するのが最も硫化物イオンの定量に適していることが分かった。の装置を実際に現場で使用する場合、短時間に測定を行うことが重要である。ここで決定した条件では、20 秒毎の硫化物イオン測定が可能である。この 20 秒を実際に観測に用いられている観測ロボット船速 3 ノット (6 km/h) を使って距離に換算すると、30 m 毎の測定となる。この測定時間 20 秒のうち濃縮時間が 10 秒で、残りの 10 秒は掃引およびデータ処理に使われているため、実際にデータとして取得できるものは濃縮中の 10 秒間のみである。この 10 秒を距離に換算すると 17 m 分のデータとなる。



図 1 : 現場型硫化水素測定装置 H2S-07

(3) 実際の現場測定で用いる深海用耐圧電極の耐圧試験を行なった結果、50MPa までの圧力において硫化物イオンが安定して測定できることを確認した。この電極を用いた現在の装置の定量範囲は 2~700  $\mu\text{M}$  である。

(4) その後実海域での調査検討として、鹿児島湾において潜水調査船ハイパードルフィンに搭載し、観測を実施した結果、良好な作動を確認した。

(5) 今回の研究実施で、膜や後付の濃縮機構を有しない 3 電極型の電気化学式硫化物センサーのプロトタイプを世界に先駆けて完成



図 2 : 深海用耐圧電極

させることができたことから、世界に与えるインパクトも大きいといえる。今後は夏季の内湾や、海底熱水鉱床域など、硫化物の報酬つがその活動の理解に非常に重要となるようなフィールドでの実地調査を積み重ねていく。電力消費量を小さくした組み込み用小型 CPU を用いていくことで、実地での観測継続時間を飛躍的に延ばしていくことも可能である。また小型化していくことで、海洋での様々な探査への応用展開も図ることができると、今後の発展性も大きいといえる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

① S. Kawagucci, K. Okamura, K. Kiyota, D. Connelly, C. Boulart, A. Poonyth, T. Ura, U. Tsunogai, Y. Sano, K. Tamaki, T. Gamo, “Geochemical characterization of newly discovered hydrothermal methane plumes over the Central Indian Ridge, 18-20S”, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 9, Q10002, doi:10.1029/2008GC002082, (2008) 査読有

② Gamo, T., Okamura, K., Mitsuzawa, K. and Asakawa, K., tectonic pumping: earthquake-induced chemical flux detected in situ by a submarine cable experiment in Sagami Bay, *Proceedings of the Japan Academy Series B*, 83, 199-204, 2007, 査読有。

[学会発表] (計 7 件)

① 杉山拓、海底熱水探査のための現場型硫化水素センサーの開発、日本分析化学会秋季年会、2008/9/11-13, 福岡大学

② 山中寿朗、鹿児島湾若尊火口内を充填す

る未固結堆積層内に発達する熱水循環系の地球化学的研究, 日本地球惑星科学連合2008年大会, 幕張メッセ 国際会議場, 2008/5/27

③ Okamura, K., Discovery of hydrothermal plumes at the Rodoriguez segment, Mid-Indian Ridge, American Geophysical Union 2007, Moscone Convention Center, San Francisco, Dec. 8, 2007.

④ 岡村 慶, インド洋中央海嶺ロドリゲスセグメントにおける海底熱水活動の発見と熱水プルームの特徴, 海洋調査技術学会第19回研究成果発表会, 海上保安庁海洋情報部, 東京, 2007年11月16日

⑤ Okamura, K., Development of in-situ chemical analyzer and sensor -those applications to time-series observation and discovery of newly hydrothermal site-, Underwater Mining Institute University of Tokyo, Tokyo, Oct. 16, 2007.

⑥ Okamura K. "In Situ Observations of CTD and Dissolved Manganese at the

Kuroshima Knoll, the Soutehrn Ryukyu Arc" Techono-Ocean 2006/19th JASNAOE Ocean Engineering Symposium, Kobe International Exhibition Hall 2006/10/20

⑦ 岡村慶, "現場観測のための微量送液ポンプの開発". 日本分析化学会第55年会大阪大学豊中キャンパス. 2006/9/21

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡村 慶 (OKAMURA KEI)

高知大学・教育研究部自然科学系・准教授  
研究者番号：70324697

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし