

## パラジウムオクタエチルポルフィリンを使った超高感度二次元酸素センサの開発

小栗一将 野牧秀隆 菅寿美 北里洋  
海洋研究開発機構

生物地球化学分野では、地質時代に存在した、酸素が欠乏した海洋環境の理解や、現在の地球温暖化に伴う海洋の酸性化と、それに伴う酸素濃度の減少についての理解が求められている。海洋研究開発機構では、海底における生物と環境との関わりを理解するため、海底現場で、生元素として最も重要な分子である酸素の分布・拡散・消費の観測を行っている。本発表では、平成 20 年度「よこすかーしんかい 6500」YK08-11 航海において、インド洋・アラビア海海底における生元素循環解明のための調査の一環として行われた、深海で使用するための超高感度二次元酸素センサの開発と、実際の観測結果について報告する。

アラビア海(図 1)は、モンスーンの影響を強く受け、硝酸塩に富んだ海水が海洋表層に達することで、莫大な量の植物プランクトンが増殖する<sup>(1)</sup>。これらは死んで水中を沈降する際に好気分解を受けるが、このときに水中の酸素が消費され、水深 200~600m には、酸素はほとんど溶存しない(図 2)。

酸素濃度がきわめて低い海底で、濃度プロファイルを測定するには現場観測技術は不可欠である。なぜなら、海底で採取された試料を船上で採取する際、大気中の酸素の汚染を受けるためである。また、海底は生物活動が存在するため、酸素をはじめとする親生物元素の分布は不均質であると考えられる。このため、酸素に対して感度・精度がきわめて高く、かつプロファイルの二次元分布を測定できるセンサの開発が不可欠である。この問題を解決するため、酸素消光性が極めて高い、PdOEP<sup>(2)</sup>を使用した二次元酸素センサと、その現場校正方法を開発した。センサは、ポリスチレンペレットと PdOEP をトルエンに溶かした溶液を OHP フィルム上に延ばし、トルエンを蒸発させた後、熱処理を施して作成した。センサのサイズは約 10cm×10cm である。このセンサを水槽内のガラス面に貼り付け、堆積物と水を入れた後、燐光のライフタイムイメージング法によって、酸素濃度分布に対する燐光の発光寿命分布を計測した(図 3)。

実験の結果、製作した PdOEP センサが発する燐光の寿命は、濃度 30  $\mu$ M 以下においては酸素濃度と反比例の関係が確認できたが、それ以上の濃度では関係が崩れることが分かった(図 4)。原因は、発光強度の減少が、寿命の変換に用いる指数関数を外れるためである。しかし、アラビア海海底の観測点における酸素濃度は 30  $\mu$ M よりも低いいため、従来の指数関数を用いても問題なく使用できる。

(図 5)は、PdOEP センサ、制御コンピューターやバッテリーなどを搭載した観測装置である。これらの機器はランダーシステム<sup>(3)</sup>と呼ばれる水中エレベーターに搭載され、船上から自由落下によって海底に運ばれる。一台の容器にはアクリル製の耐圧窓が付き、その前面には、センサを取り付けた潜望鏡がマウントされている。ランダーシステムは海底に着底後、「しんかい 6500」のアーム操作によって、着底による海底の巻き上がりの影響のない場所に移動させられる。その後、マニピュレーターによってスイッチが入れられ、観測を開始する。装置に電源が入るとモーターの力によって潜望鏡部分が海底にささり、適切な位置に達するとモーターが停止し、マルチゲート CCD カメラと制御 PC がそれぞれ起動する。測定はバッテリーの消費を考慮し、一時間間隔で行った。ランダーシステムは、測定終了後、船上からウエイト切り離しの音響信号を受信してウエイトを切り離す。これによって浮力が働き、ランダーは上昇を始める。回収は、ランダーが海面に到達したところで行われる。下降・上昇中のランダーの位置は、音響計測によって常に船上でモニタされている。

PdOEP は、低酸素濃度領域においてきわめて高い感度特性を示すが、低酸素濃度の溶液を安定に保つことが難しいため、実験室での校正は困難である。そこで本観測では、装置を海底に降下させる間、リファレンスセンサを使い、酸素濃度の測定と燐光の発光寿命測定を同時に行い、回収後にこれらのデータを照らし合わ

せることで校正を行う、現場校正法を開発した(図 6)。

(図 7)は、アラビア海、水深 800m における海底の酸素濃度分布と、燐光の強度画像である。酸素濃度測定には、燐光の寿命計測法を用いているため、透過型のセンサホイルを用い、燐光の強度画像を堆積物断面のモノクロ画像として得ることもできる<sup>(4)</sup>。水中の酸素濃度 1.5~5  $\mu\text{M}$  と非常に低いものの、時間によって濃度の変動を伴うことが明らかになった。変化の周期が約 12 時間であったことから、この変動は潮汐サイクルに係るらしいことが推測されるが、詳細は解析中である。

PdOEPを使ったセンサと現場校正法の開発によって、これまで測定が不可能とされてきた、低酸素濃度領域における海底の二次元酸素濃度プロファイルを時系列観測することに成功した。

謝辞: 観測・研究を進めるにあたり、「よこすか」YK08-11 航海クルー、「しんかい 6500」チーム、乗船研究支援員、乗船研究者の方々には並々ならぬ協力を頂きました。ここに深く謝意を表します。この研究には、JAMSTEC 研究費、科学研究費補助金(基盤研究(A) 17204046、若手研究(B) 18710021)を使用しました。

#### 参考文献

- (1) Habeebrehman, H. et al. “Variability in biological responses influenced by upwelling events in the Eastern Arabian Sea”. Journal of Marine Systems 2008, vol74, pp545 – 560.
- (2) Amai, Y. et al “Optical oxygen detection based on luminescence change of metalloporphyrins immobilized in poly(isobutylmethacrylate-co-trifluoroethylmethacrylate) film” Analytica Chimica Acta 2000, vol421, 167 – 174.
- (3) Tengberg, A. et al. “Benthic chamber and profiling landers in oceanography – A review of design, technical solutions and functioning” Progress in Oceanography 1995, vol35, 253 – 295.
- (4) Holst, G. and Grunwald, B. “Luminescence lifetime imaging with transparent oxygen optodes” Sensors and Actuators B Chemistry 2001, vol74, pp78 – 90.

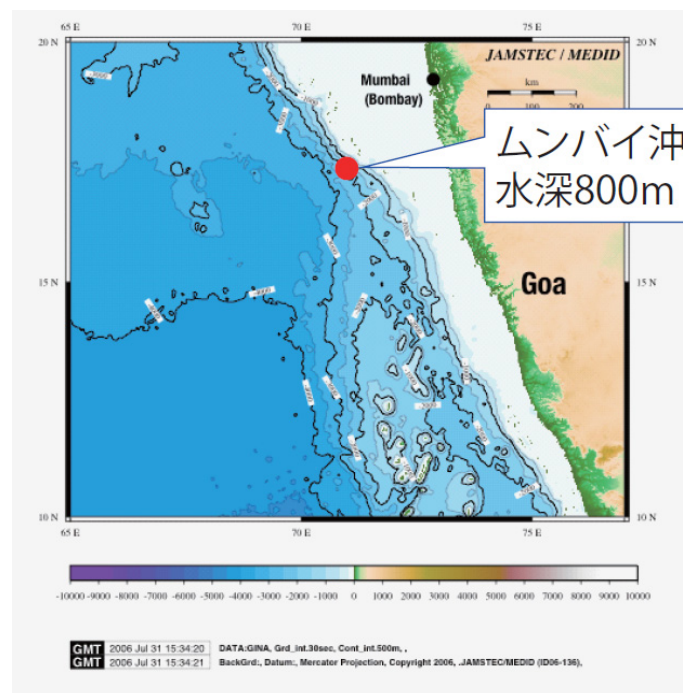


図 1: 観測地点。

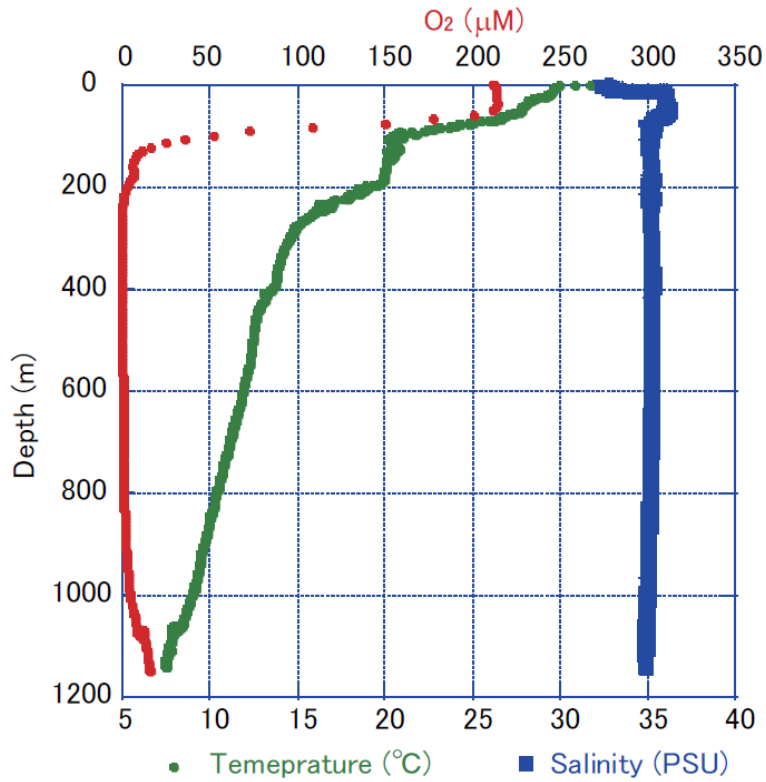


図 2: アラビア海における温度、塩分、溶存酸素濃度プロファイル。測定は YK08-11 航海で実施。

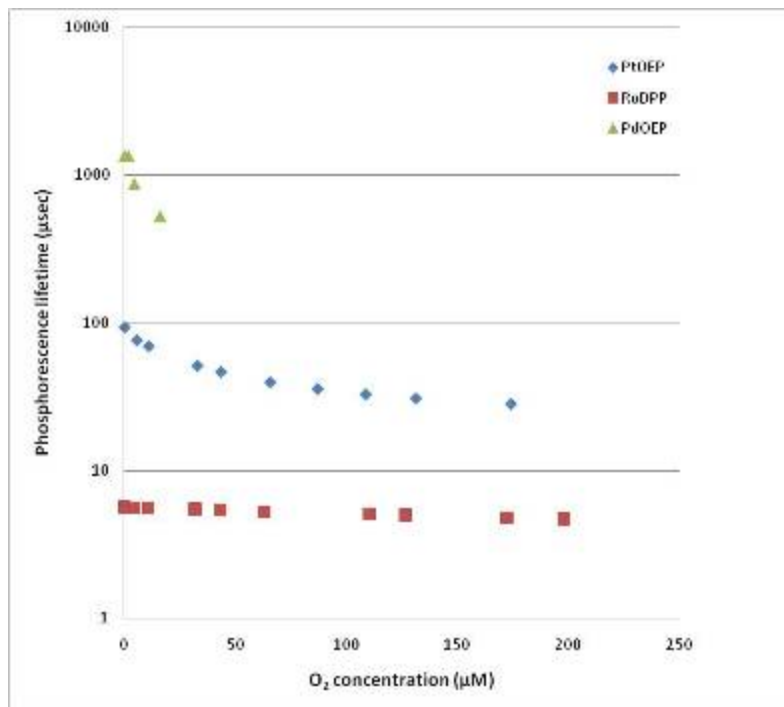


図 3: 水中(室温)の酸素濃度と、様々な酸素消光性色素が発する磷光の発光寿命の関係。PtOEP: 白金オクタエチルポルフィリン、RuDPP: トリス (4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン)ルテニウム (II)クロリド、PdOEP: パラジウムオクタエチルポルフィリン。

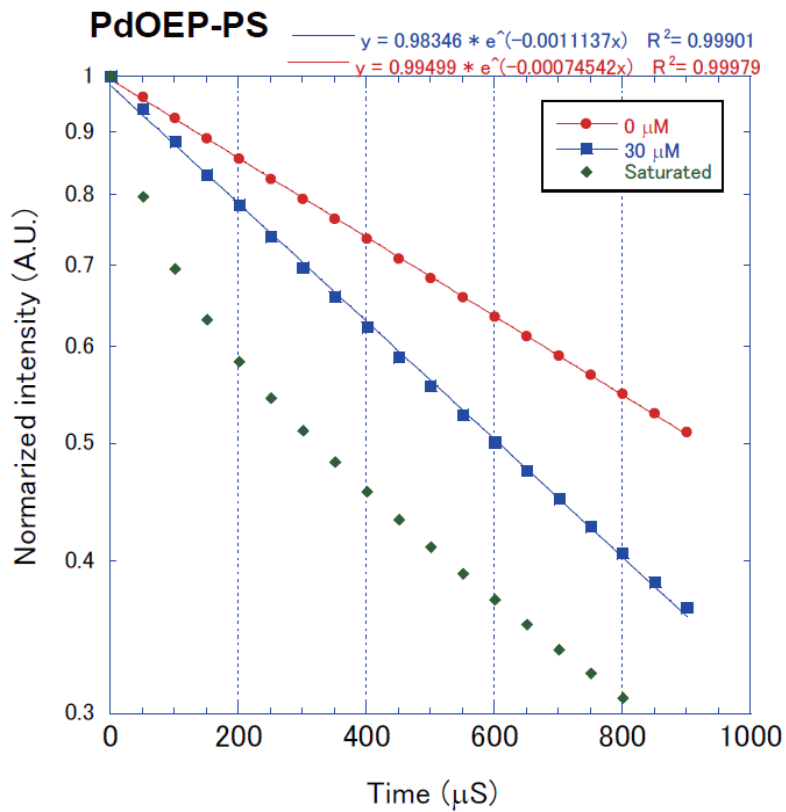


図 4: ポリスチレン-PdOEP センサホイルが発する燐光の強度の時間変化。酸素濃度 30  $\mu\text{M}$  以上では、消光特性は指数関数曲線を外れる。



図 5: 二次元酸素センサと制御装置を搭載した、ランダーシステム。写真左: ランダーシステム全体。写真右上: センサ部分と制御部分。写真右下: センサを貼り付けた潜望鏡部分。この潜望鏡を海底に突き刺して、断面の酸素濃度イメージングを行う。

## Lifetime images

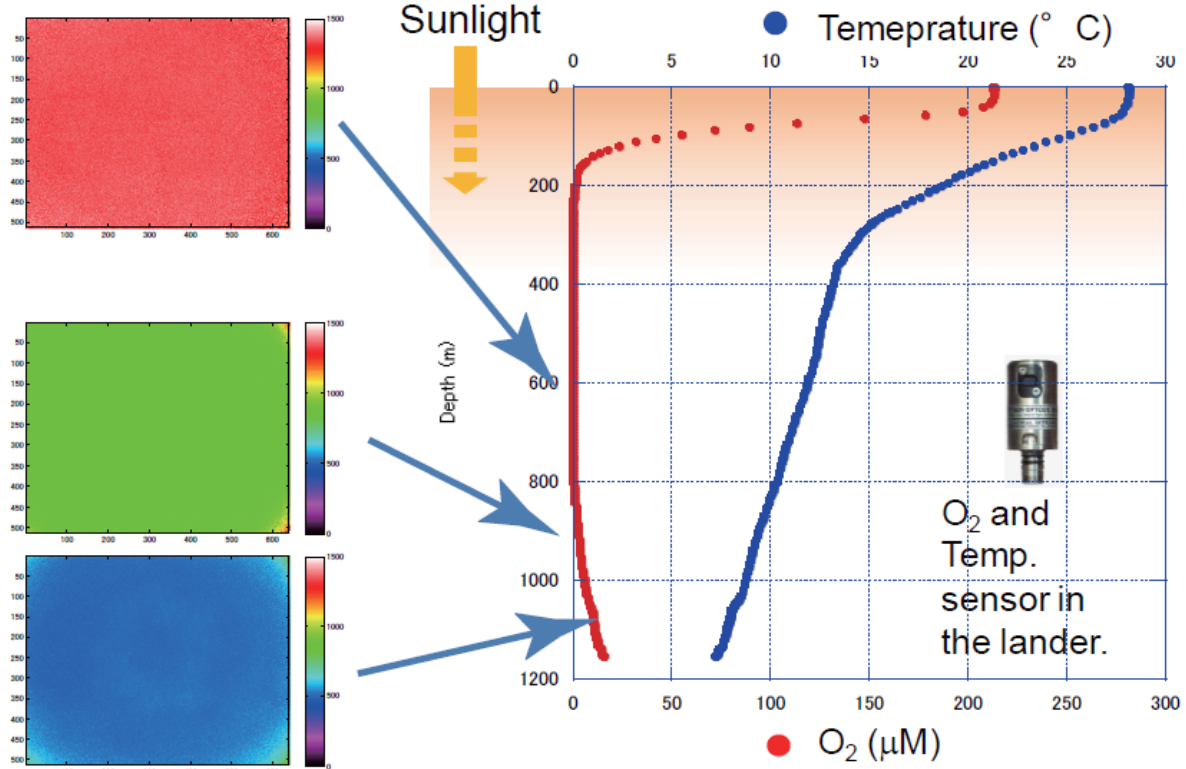


図 6: 二次元酸素センサの校正方法。降下中のランダーシステムは、水中においてもセンサが発する蛍光の寿命計測を行う。回収後、別の酸素センサが記録した酸素濃度と照らし合わせることで、発光寿命と酸素濃度の三点検量を行う。左の三枚の画像は、600m、900m、そして 1100m で測定した、センサの発光寿命画像である。なお、校正は水深 1200m の測点で実施した。



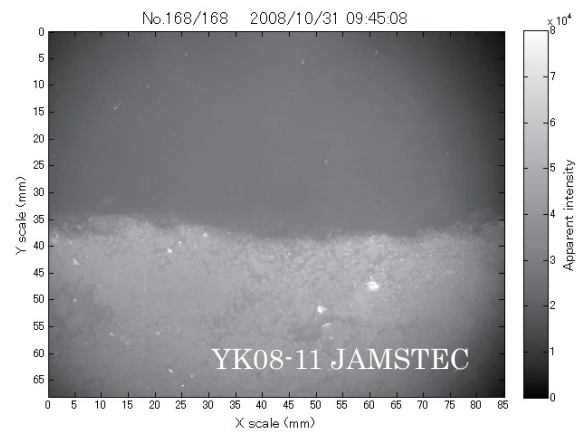
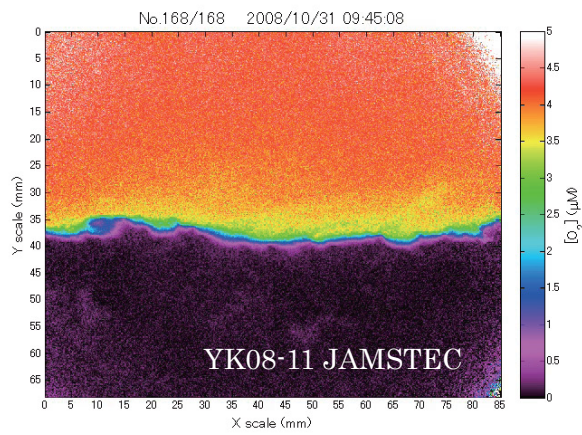
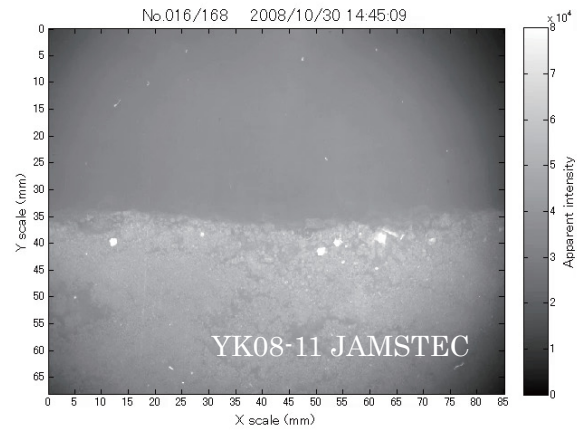
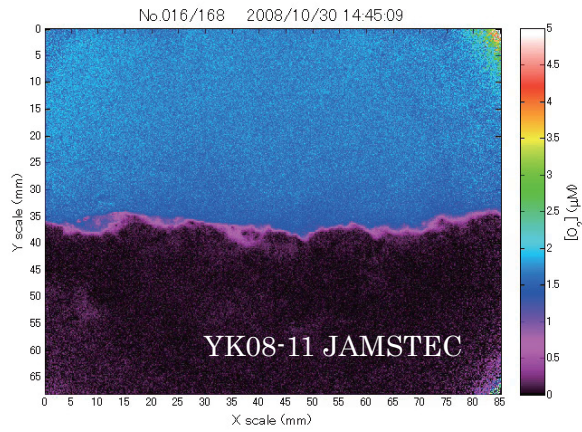


図 7: 二次元酸素センサが測定した、アラビア海水深 800m における堆積物-水境界における酸素濃度分布と、同時に取得された燐光の強度画像(断面のモノクロ画像)。上: 低酸素濃度時、下: 高酸素濃度時の酸素濃度プロファイルと海底の様子。