

現場型化学センサの開発と海洋研究への適用

下島 公紀*

1. はじめに

海洋は地球環境変動に大きく関与しており、地球環境の現状把握や将来予測のためには海洋の果たしている役割や海洋の持つメカニズムおよびキャパシティーを解明し、理解していく必要がある。このためには、海洋の広範囲にわたる生物地球化学的な観測、すなわち海水の化学成分の測定が重要な鍵を握っている。人工衛星や航空機を使ったりモートセンシングは、広範囲に観測データを取得することが可能であるが、海洋のごく表層での数種類の測定項目に限定され、データの取得は気象条件に左右される。観測船による採水・船上分析は、基本的かつ確実な手法であるが、海洋の広い範囲で水柱全体の鉛直連続観測や長期間連続観測は不可能である。さらに海洋の化学成分分析・解析は、専門技術・知識を持った「職人技の世界」であり、取得できるデータ数が制限されてきたことは否めない。

一方、現場計測装置は海水中の化学成分を現場（海中）において計測できる装置であり、空間的・時間的に連続したデータを取得できるため、これまでの「点」の観測から「線」の観測が可能となる。現場計測装置は現場分析計と化学センサに大別される。現場分析計は、試料と試薬を混合して光学的手法で計測する陸上での分析技術を、連続流れ分析化（連続的に流れている試薬中に試料を導入してキャピラリーチューブを流れる間に化学反応をさせた後、検出器で分析成分を検出する自動分析法）して現場計測に適用したものである。

多化学種測定機能や自己補正機能を持たせることが可能であるが、試料採取から測定までのタイムラグが大きく、装置自体が高価であることや試薬が必要であるために装置全体が大型化することは避けられない。化学センサは、電極や半導体素子などの電気化学的デバイスを用いたり、試薬を含浸させた膜や特定の成分に感応する物質と光学的デバイスを組み合わせて、対象成分を直接現場計測するものである。試薬を必要とせず、電子回路基板やデバイスなどの構成部品が小型であるため、装置自体が小型・軽量・安価で取り扱いが容易であるが、測定は単一の化学種に限定される。いずれの現場計測装置にしても、海洋で使用するための測器の開発は水圧との戦いであり、海水中に高濃度に存在する主要イオンに対して対象成分を正確に計測するためには、より高い選択性が要求される。

本稿では、現場計測装置のうち化学センサについて、筆者が取り組んできた化学センサの開発と現場への適用に関して述べる。

2. 化学センサによる現場計測

海洋科学の研究で海水の直接計測に利用されているセンサとしてはCTDが最も一般的である。CTDは電気伝導度(Conductivity)・水温(Temperature)・深度(Depth)を同時に連続的に測定するためのセンサパッケージであり、透過度計(あるいは濁度計)、蛍光光度計、光量子計、溶存酸素計などのセンサもCTDと組み合わせて

*東京海洋大学学術研究院特任教授

利用されている。CTD センサパッケージは多筒採水システムと組み合わせて観測船上からの鉛直連続計測が行われているが、前述のように、この方法では観測できる測点数に限界がある。

近年、機動性の良い小型の無索無人海中ロボット (AUV)、自律型水上船 (風力や波力を利用した推進力によって海上を移動して観測が可能な自動観測機器)、海洋グライダー (プロペラなどの推進器を持たず、浮力変化と翼の揚力によって海中を滑空しながら長期間の観測が可能な自動観測機器) やフロート (自身の浮力を調整することで水中の鉛直プロファイル観測が可能な自動観測機器) などの自律して移動する海洋観測プラットフォームがめざましい発展を遂げている。小型・軽量の化学センサは、ペイロードの小さい自律型海洋観測プラットフォームへの搭載が容易であるため、化学センサ搭載海洋観測プラットフォームによる広範囲・長期間の連続海洋観測への展開に期待が寄せられている。しかし、このような海洋観測プラットフォームは常に移動しているため、現場計測においては搭載する化学センサに素早い応答速度が求められる。

3. 現場型 pH/pCO₂ センサの開発

大気中の CO₂ 濃度上昇に伴う海洋の炭素循環メカニズムの解明や海洋酸性化のモニタリング、新規海底熱水活動域 (熱水鉱床) の探査、CCS (CO₂ 回収・貯留) における貯留 CO₂ の漏洩検知や海洋への拡散・挙動モニタリングなどに関連して、海洋の表層から深海まで、海洋中の pH と二酸化炭素分圧 (pCO₂) の高精度な連続計測や長期計測へのニーズが高まっている。海水の pH は他の項目に比べると計測が容易であるため、多くの研究者によって現場計測への応用が試みられている。水溶液の pH 測定法として現在用いられている方法には、pH 測定用指示電極を用いた電位差法と、pH 指示薬を用いた比色法がある。海洋学での利用を目的として実用化あるいは開発が進められている pH センサにおいても、これら二つ

の方法が応用されている。

3-1. ISFET-pH 電極

電位差法による pH 計測では、ガラス pH 電極の他に半導体素子であるイオン感性電界効果型トランジスタ (ISFET: Ion Sensitive Field Effect Transistor) も利用されている。ISFET は水溶液中の水素イオン濃度を計測する目的で開発されたデバイスであり、p 型シリコンから構成された基板の表面に酸化シリコン (SiO₂)、さらに窒化シリコン (Si₃N₄) が被覆されている。このデバイスは、主に医療分野への応用を目指して開発された。また、他の電極に比べて高精度で応答時間や初期安定時間が極めて短い上に、センサー自体を小型化しても電極抵抗の増大はなく安定して計測できるため、電極の極小化が容易であるという特徴を持っている。図 1 に ISFET の構造を示す。筆者は、表層から深海までの海水の pH を高精度に現場計測することを目的として、図 2 のような pH 電極に ISFET を使ったデジタル pH 変換回路の pH センサ (Ver.2; Ver.1 はアナログ pH 変換回路) を開発した (下島と許, 1998)。半導体電極である ISFET はそれ自体が固体であるので、高圧下においても特別な工夫をすること無しに使用することができる。Ver.1 および Ver.2 の pH センサでは、参照電極として圧力補償型の銀/塩化銀参照電極を、内部液として飽和塩化ナトリウム溶液を採用した。この pH センサーを用いて外洋域や海底熱水活動域で計測を

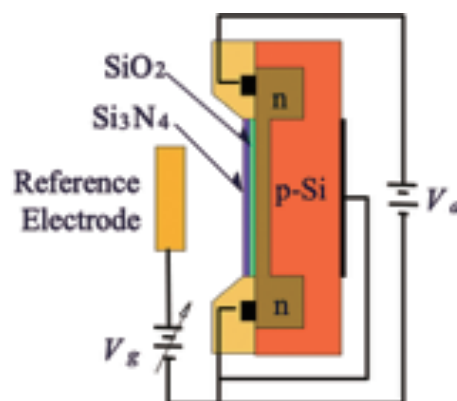


図 1. ISFET の構造

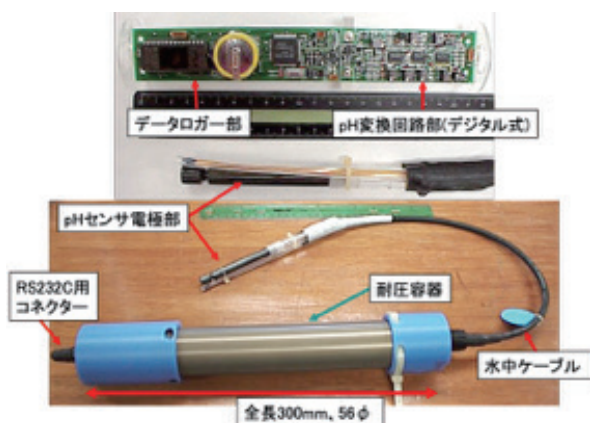


図2. 現場型 pH センサ (Ver.2)

行い、良好な結果が得られたことから、ISFETが海洋の現場型 pH センサーとして有効であることを確認した。

3-2. 参照電極の検討

電極による pH 計測には参照電極が必要であるが、pH 電極に対する基準電位を規定する参照電極の性能、特に安定性は、その測定精度を左右する重要なファクターである。さらに、長期間の pH 連続計測においては、参照電極の内部液が変質し、基準電位を変化させると考えられる。Ver.1 および Ver.2 の pH センサに採用した参照電極では、応答速度や測定精度などに問題があることや、参照電極の内部液の変質によって基準電位が変化している可能性が明らかになってきた。そこで、現場計測において早い応答速度や高い測定精度を有し、長期間の連続計測が可能な参照電極について検討した。最初に、銀線に熔融した塩化銀を付けた電極（通常の銀／塩化銀参照電極の内部電極）をそのまま参照電極とし、海水自体を内部液として利用した。しかし、海水中の臭素などが銀と難溶性塩を形成し続けるため、平衡がずれて計測値が大きくドリフトすることが明らかになった。次に、白金ロッド（約 100 cm）の銀メッキ部（約 90 cm）をイオン交換チューブで封止してスパイラル状にした参照電極についてテストを行い、数週間程度であればドリフトは小さいが、最終的には銀／塩化銀のみの参照電極と同様に難

溶性塩を形成することが明らかになった。

海水の塩分はほぼ一定であることから、海水の主成分である塩素イオンに感応する固体電極の塩素イオン選択性電極（Cl-ISE）を、現場型 pH センサの参照電極として利用することを検討した。Cl-ISE は種々の塩化物をペレット状にしてリードアウトしたものであり、海水の主成分である塩素イオンに感応する固体電極である。海水のように塩素イオンを高濃度に含んだ電解質溶液中で参照電極として使用する場合は、その電位が安定しているため高精度な pH 現場計測が可能である。さらに内部液を持たないため長期間の安定性が期待できる。種々の塩分における Cl-ISE とガラス製参照電極（ダブルジャンクション型）との電位の違いを計測した結果、5PSU 以下では安定性が低下したことから、河口域や汽水域などの低塩分の場所での使用には注意が必要である。Cl-ISE を参照電極とした pH センサを用いて、沿岸域から外洋域にわたる広い塩分域で計測を行い、非常に早い応答速度と高い安定性を確認できた (Shitashima et al., 2002, 下島, 2006)。

3-3. 現場型 pH センサの改良

Cl-ISE を参照電極に採用したことに伴って、pH 変換回路部とデータロガー部の電子回路を新たに設計した。pH 変換回路部の CPU はより高分解能なものを採用し、pH 変換回路部とデータロガー部が分離できる構造にした。pH 変換回路部は、異なった pH 電極を使い分けることができるように ISFET 用とポテンシオメトリ用（通常のガラス製 pH 電極や酸化還元電位用の電極が使用できる）の 2 種類を製作した。図 3 は、新しく開発した現場型 pH センサ (Ver.3) である (Shitashima et al., 2002, 下島, 2006)。

この pH センサは種々の海域に適用したが、一例として図 4 に外洋域（ハワイ島コナ沖）、図 5 に海底熱水活動域（水曜海山カルデラ）での現場計測結果を示す。この時の計測間隔は 10 秒毎で、投入前と回収後に計測した SWS 標準液（海水の



図3. 現場型 pH センサ (Ver.3)

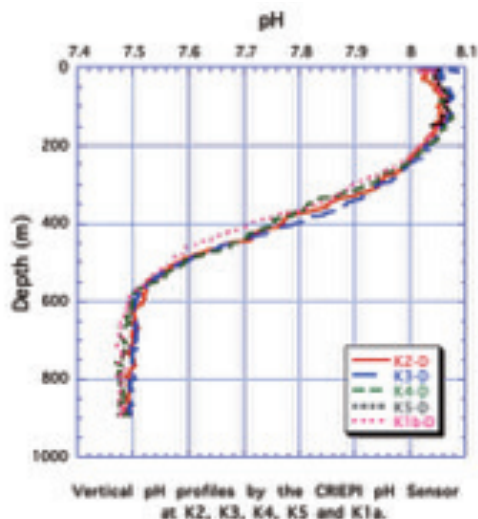


図4. ハワイ島コナ沖での鉛直連続計測結果

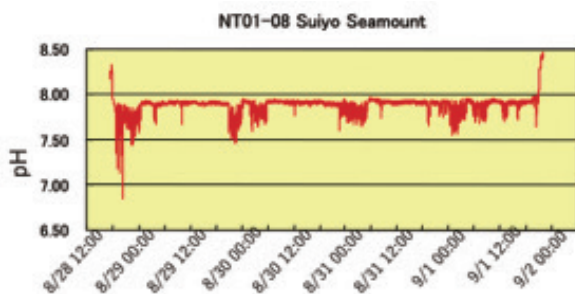


図5. 水曜海山カルデラでの連続計測結果

pH 測定用の人工海水ベースの標準溶液) の値を用いて、得られた計測値を PC 上で校正した。

ハワイ島コナ沖 (水深 900 m) での鉛直連続計測では、その鉛直分布は通常の方法によって船上で測定された鉛直分布とよく一致していた。水曜海山カルデラ (水深 1500 m) では 4 日間の連続計測を行い潮汐によってたなびいてくる熱水プルームを検知している。

3-4. 現場型 pCO₂ センサへの応用

pH センサ Ver.3 を応用して、海水中の pCO₂

の現場計測のための pCO₂ センサを開発した。pCO₂ の測定原理は、pH センサの電極部を内部液で満たしたガス透過性膜で封止し、膜を透過してくる CO₂ を内部液の pH 変化として計測するものである。この pCO₂ センサでは、ガス透過性膜として米国 DuPont 社製のアモルファステフロン膜 (Teflon AF™) を使用した。アモルファステフロン膜は、CO₂ の気体透過率が PTFE の 230 倍であり、海水中での早い気液平衡が期待できる。内部液には、2 mM NaHCO₃ と 0.7 M NaCl の混合溶液を使用し、ISFET-pH 電極面とアモルファステフロン膜との距離は 0.1 mm 以下とした。pH センサ Ver.3 の耐圧容器内に pH と pCO₂ 用の電子回路基板とバッテリーのセットを 2 組入れ、pH/pCO₂ センサとして計測を行った (図 6)。

この現場型 pH/pCO₂ センサは、主に低 pH・高 CO₂ 濃度の熱水が噴出している海底熱水活動域での観測に適用した。一例として図 7 に南部マリアナトラフ (左) と沖縄トラフ鳩間海丘 (右) における現場計測結果を示す。pCO₂ センサについては校正されていないため、pH 変換回路基板から出力されるカウント値となっている。

pH/pCO₂ センサが海底熱水活動由来の低 pH・高 CO₂ 濃度の熱水プルームに近付くと pH、pCO₂ とも鋭敏に応答しているが、気体透過膜を介しての気液交換に時間を要するため、pH センサの応答に対してやや遅れて pCO₂ センサが応答している (水深 3000 m、水温 1.8℃ で 100% 応答が 60 秒未満)。また、内部液の pH 低下が緩衝されるまで時間を要するため、テーリング状態となっている (下島, 2006)。

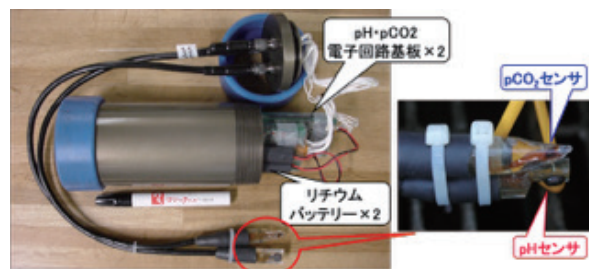


図6. 現場型 pH/pCO₂ センサ (Ver.3 タイプ)

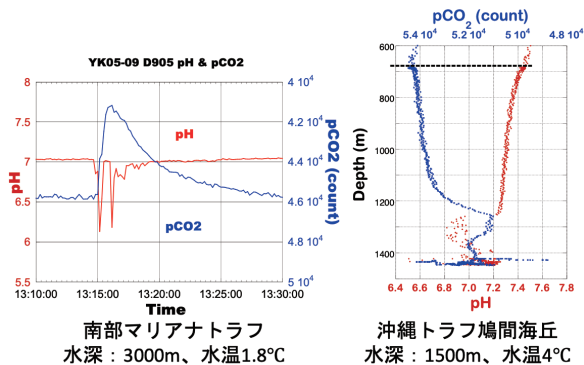


図7. 現場型 pH/pCO₂ センサによる現場計測結果

3-5. ISFET-pH 電極の検討

Ver.3までのセンサでは、市販の ISFET-pH 電極を使用してきたが、この電極は、主に陸上での一般的な利用を目指して開発されたデバイスであるため、その電気的特性や温度特性は、実際の海洋での使用に対して最適であるとは言い難い。海洋での計測においては、温度範囲は 1°C（極域では氷点下）～35°C（海底熱水活動域では 300°C）、圧力範囲も 0～600 MPa（海溝では 1110 MPa）である。このような過酷な使用条件下で確実に作動させる必要があることから、海洋での現場計測に特化した専用の ISFET-pH 電極を新たに製作した（図8）。この ISFET では、n-チャンネル/p-ウェル型の SOI (Silicon on Insulator) ウェハ構造とし、特に温度特性に注目して広い温度範囲で高い安定性を持つよう設計した。

図9は海底熱水活動域において、これまで使用してきた電極とは別の市販 ISFET-pH 電極（青）と新規製作 ISFET-pH 電極（赤）のそれぞれで作成した pH センサを用いて現場連続計測した結果である。両方の電極とも水温約 30°C の表層では同じ値を示しているが、水温 3°C の海底近傍で

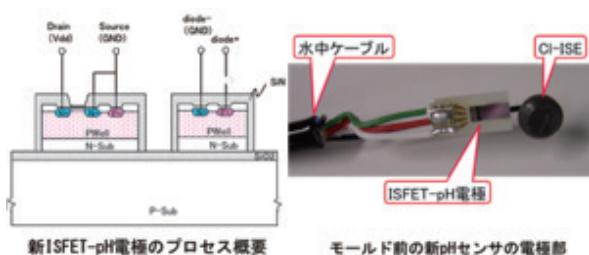


図8. 新たに製作した ISFET-pH 電極

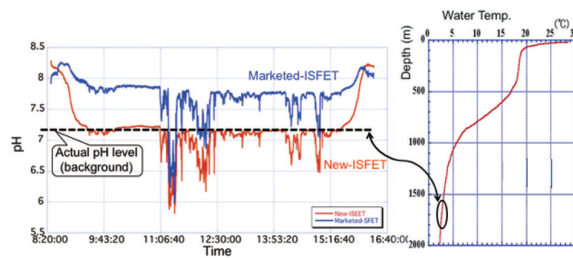


図9. 2種類の ISFET-pH 電極による現場計測結果

は低 pH・高 CO₂ 濃度の熱水プルームにตอบสนองしているものの、市販 ISFET-pH 電極は実際の pH 値とは大きく異なっており、温度変化の影響を大きく受けている。一方、新規製作 ISFET-pH 電極では、温度変化の影響を受けることなく正しい pH 値を示している（下島, 2006）。

3-6. pH 変換回路基板の小型化とマルチチャンネル化

開発当初の pH センサではデータロガー基板と pH 変換回路基板としてのサブ基板（ISFET-pH 電極あるいはポテンシオメトリ用電極の制御）の組み合わせで 1 成分の計測であったが、計測の設定条件や取得データを一括管理するためのマルチチャンネル化に加え、海洋観測プラットフォーム等への搭載に際して電子回路基板の小型・省電力化が必要であった。図10は電子回路基板をマルチチャンネル化および小型・省電力化した変遷である。最終的には、小型・高性能化した 1 枚のメイン基板（サブ基板の制御とデータロガ）と複数枚のサブ基板（ISFET-pH 電極とポテンシオメトリ用電極の制御）を組み合わせるマルチチャンネル

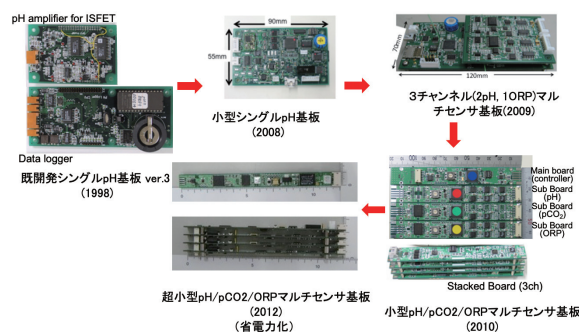


図10. pH センサ電子回路基板の変遷

化し、多成分 (pH/pCO₂/ORP など) の同時計測を可能とした。また、小型マルチセンサ基板は1枚のメイン基板に対して最大で16枚のサブ基板が、超小型マルチセンサ基板は1枚のメイン基板に対して最大で4枚のサブ基板が接続できる。

3-7. 現場型 pH/pCO₂ センサ Ver.4 の開発

新規製作 ISFET-pH 電極と小型あるいは超小型マルチセンサ基板を組み合わせた現場型 pH/pCO₂ センサ Ver.4 を開発した (図 11)。このセンサは、長期間の係留観測や次節で述べる海洋観測プラットフォームへの搭載など、様々な海洋観測に適用してきた。これまでの計測から、このセンサの分解能は pH で ±0.003 pH, pCO₂ で ±5 ppm, 応答時間は pH で 1 秒以下, pCO₂ で 30 秒以下 (沿岸域や浅海域, 低温の深海域では 60 秒以下) であった。

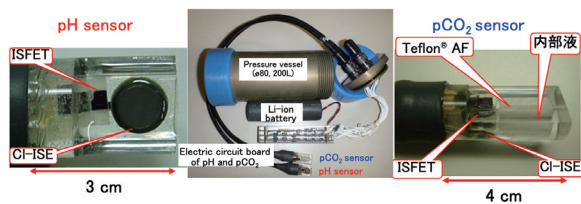


図 11. 現場型 pH/pCO₂ センサ (Ver.4)

4. 海洋観測プラットフォームへの搭載

現場型 pH/pCO₂ センサ Ver.4 に用いられている電極は全て固体電極であるため耐圧性や耐衝撃性が高く、計測においては応答時間が極めて短いため移動する海洋観測プラットフォームへの搭載に最適である。開発されたマルチセンサ基板では、シリアル接続 (RS232C, RS485, RS422) とアナログ接続 (1-5V) を、接続する海洋観測プラットフォームによって使い分けることができる。RS232C 接続ポートは元々メイン基板に組み込まれており、それ以外の接続は同サイズの専用接続サブ基板を用いる。RS232C 接続は大型有索無人海中ロボット (ROV; ハイパードルフィン)・大型 AUV (AUTOSUB6000)・海洋グライダー (Seaglider) (Hemming et al., 2017), RS485 接続

は小型 ROV (VideoRay), RS422 接続は長距離 RS422 ケーブル (Shitashima et al., 2015), アナログ接続は CTD 多筒採水器システム (CTD-RMS) でそれぞれ使用し, 小型 AUV (REMUS100) (Shitashima et al., 2013, Maeda et al., 2015) や他の ROV (Shitashima et al., 2008) にはスタンダードアローンで搭載している (図 12)。また, 海洋観測プラットフォームがケーブルで接続されている ROV, CTD-RMS, RS422 では, 船上 (あるいは陸上) においてリアルタイムのモニタリングが可能である (Shitashima et al., 2015)。図 13 は, Seaglider に pH/pCO₂ センサを搭載し, 地中海において表面から水深 1000 m までの範囲で 15 日間の広範囲連続計測を行ったものである。また, 図 14 は, pH/pCO₂ センサを搭載した REMUS100 による鹿児島湾の熱水噴出地帯の水深 100 m 層での pH と pCO₂ の広範囲マッピング計測結果である。水深 200 m の海底に存在する熱水由来の



図 12. 現場型 pH/pCO₂/ORP センサを搭載した種々の海洋観測プラットフォーム

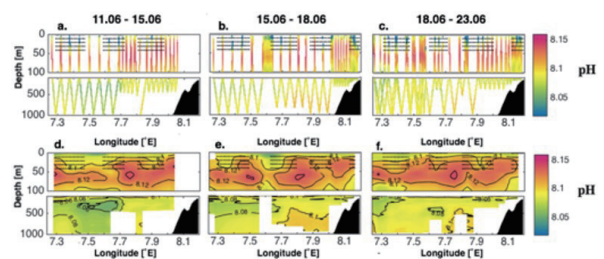


図 13. Seaglider による地中海での広域連続計測結果

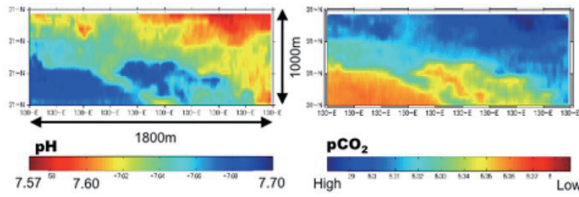


図 14. AUV による鹿児島湾の熱水噴出地帯の水深 100 m 層での pH と pCO₂ の広範囲マッピング計測結果

低 pH・高 CO₂ 水塊の拡散状況を捉えている。

5. その他の現場型化学センサ

放射性元素は生物起源沈降粒子や陸起源粒子などの懸濁粒子に吸着し、懸濁粒子の沈降に伴って深層へ輸送される。これまでの沈降粒子中の放射性核種の計測は、大容量採水器や現場ろ過装置で試料採取して陸上実験室で計測を行ってきた。海洋中の放射線を現場計測できるセンサで鉛直連続計測を行うことができれば、データ取得にかかる労力の大幅な削減や、計測データ数の飛躍的な増加が期待できる。筆者は、放射線の一つであるガンマ線を現場計測するガンマ線センサを開発した(下島, 2009, Shitasima et al., 2009, Shitasima 2023)。これまでの海洋環境における放射線計測では、一般的にアルミニウム容器等に密閉した NaI (Tl) シンチレータ(結晶)、光電子増倍管検出器(PMT)、マルチチャンネルアナライザ(MCA)を耐圧容器内に収納したものが用いられてきた。しかし、シンチレータが2重の容器に密閉されるため検出感度の低下は避けがたく、かつ、MCAによる核種同定のための10分程度の積分時間(同一場所に留まる)が必要であるため機動性に欠けていた。開発した現場型ガンマ線センサは、検出器である NaI (Tl) をドープしたプラスチックシンチレータを耐圧容器に嵌合する形状に加工し、耐圧容器の一部とすることによって耐圧性と高感度を実現させた。海水中のガンマ線量を1秒毎に現場計測できるため機動性があり、空間的な連続計測が可能である。可視光によるプラスチックシンチレータの発光を防止するためとガンマ線による発光のみを PMT で計測するため、プ

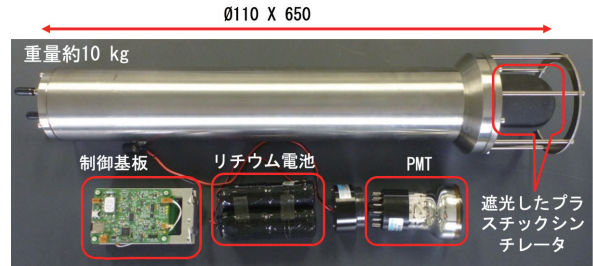


図 15. 現場型ガンマ線センサ

ラスチックシンチレータの検出面には遮光塗料を塗布してある。現場型ガンマ線センサは RS232C 通信あるいはアナログ出力によってオンライン計測が可能である。図 15 に現場型ガンマ線センサを示す。

図 16 は竹富島海底温泉地帯(水深 20 m)で実施したマッピング計測結果である。センサを保持したダイバーが海底上 1 m を中心から外側に向かって渦を巻くように移動して連続計測した。海底から噴出する温泉水由来のガンマ線(主にラドン由来)の拡散状況を捉えている。図 17 は現場型ガンマ線センサを CTD-RMS のフレームに取り付けて北西太平洋の外洋域で実施したガンマ線、濁度、蛍光強度(クロロフィル量)の鉛直連続計測結果である。これらの成分は水深 25 m 付近に極大値を示しており、植物プランクトンなどの懸濁粒子に吸着した放射性核種を鉛直連続計測することができた。

その他の化学センサとして、陽極溶出法(ASV)センサによる金属元素計測法や、光ファイバー型表面プラズモン共鳴(SPR)センサによる海水中

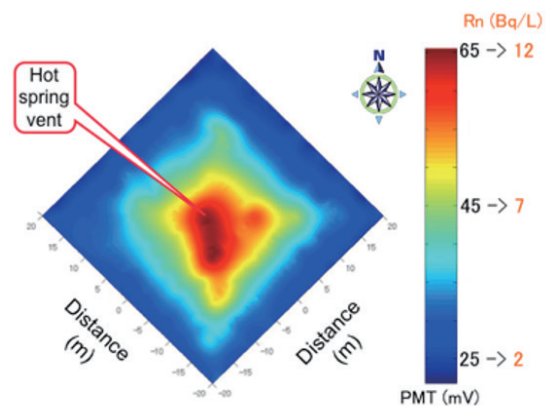


図 16. 竹富島海底温泉地帯におけるガンマ線のマッピング計測結果

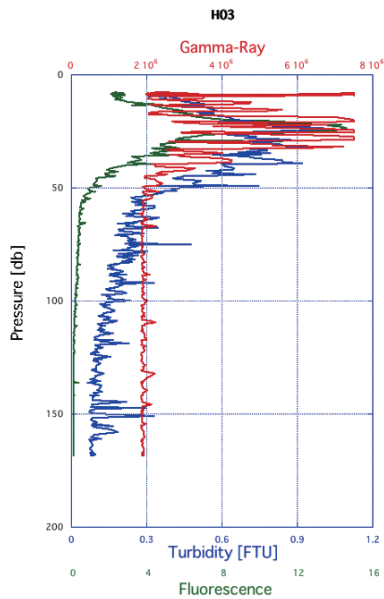


図 17. 北西太平洋におけるガンマ線 (赤), 濁度 (青), 蛍光強度 (緑) の鉛直連続計測結果

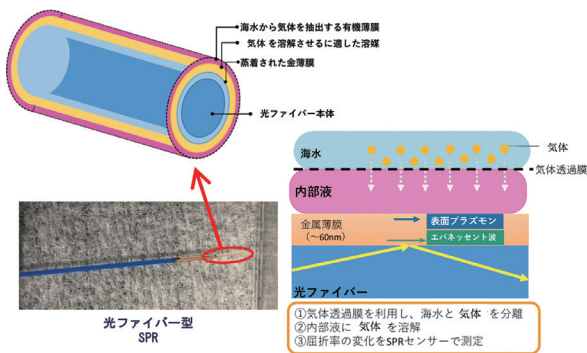


図 18. 光ファイバー型 SPR 気体センサの概略

に溶存した気体計測法の検討を行っている。一例として光ファイバー型 SPR 気体センサの概略を図 18 に示す。

6. マルチセンサ統合型制御システム

これまでの化学センサを使った観測や探査では、種々のセンサを別々に運用していたため、センサの設定やデータ管理が複雑であった。このため、筆者が開発したセンサや市販センサなどの種々のセンサを接続して一括制御でき、多成分同時計測が可能な小型のマルチセンサ統合型制御システムを開発した。このシステムでは、先に開発した pH/pCO₂/ORP センサの小型マルチセンサ基板 (図 10) に接続できる、シリアル入力用とアナログ入力用の 2 種類の同形状・同接続方式のサブ基

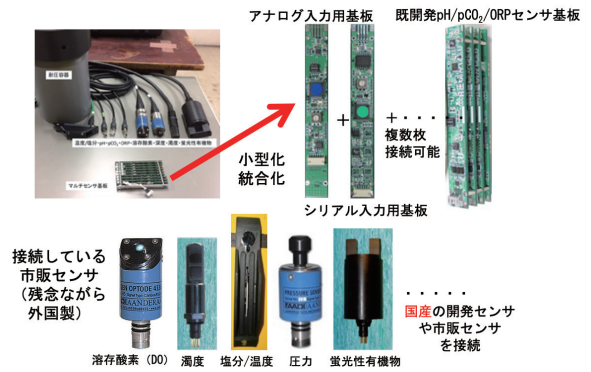


図 19. マルチセンサ統合型制御システムと接続した化学センサ

板を新たに開発した (図 19)。これらのサブ基板は、それぞれの市販センサに適合した電圧供給と計測データ取り込み機能にあわせて設定し、順次メイン基板に接続してメイン基板で全ての接続されたセンサを制御する。なお、市販センサ接続用サブ基板では、センサを作動させるための電源を別途に供給する方式とした。これまでに統合したセンサは pH, pCO₂, ORP, 深度, 塩分, 水温, 溶存酸素 (DO) (以上はシリアル入力), 濁度, 蛍光性有機物 (以上はアナログ入力) の 9 種類である。今後は、より多くのセンサを接続したマルチセンサ統合型制御システムを海洋観測プラットフォームに搭載することを考慮し、大量のデータ通信に対応できるようにイーサネット接続への変更を計画している。将来的には、マルチセンサ統合型制御システムの汎用化を見据えた開発を進めている。

7. 海洋を利用した CCS への現場型 pH/pCO₂ センサの適用

現場型 pH/pCO₂ (/ORP) センサの開発は、海洋を利用した CCS の環境影響評価への適用が出发点であった。人間活動の発展に伴い大量の化石燃料が消費され、大気中に大量の CO₂ が放出され続けている。その結果、地球規模の環境問題、特に地球の温暖化が深刻な問題として浮上してきた。地球の温暖化問題は地球規模の気候変動を引き起こすため、国際的なエネルギー政策や環境政策に影響を及ぼす課題であり、ひいては人類全体

の生き方さえも左右しかねない重大な問題である。そこで、化石燃料の消費によって発生するCO₂を大気中に放出する前に回収し、何らかの方法で大気から隔離しておく対策が必要となってきた。現在ではCCSはCO₂の大気中への排出削減策の重要な一つとして位置づけられ、注目を集めている。

火力発電所の排ガスからのCO₂の回収は、その規模が大きいだけにより効果的であるため、1977年に火力発電所から回収したCO₂を海洋中に貯留する構想が、大気中へのCO₂排出削減策の一手段として提案された(Marchetti,1977)。わが国の火力発電所は臨海部に立地しており、回収CO₂の貯留先として海洋を利用することについては有利な条件が存在しているため、CO₂の海洋貯留は日本の研究者によって早くから検討がなされてきた(大隅ら, 1993)。回収したCO₂の貯留先として海洋を利用する場合、海洋貯留(海洋CCS)と海底下地層貯留(海底下CCS)の二つの選択肢がある。

8. 海洋を利用した CCS

8-1. 海洋 CCS

海洋中には大気中の存在量の50倍以上ものCO₂が溶けていることが知られている。これはCO₂が海水に溶けると炭酸となり、さらに重炭酸イオン、炭酸イオンと解離するためである。このように、海洋はCO₂の吸収能力を十分に有しているが、天然の状態では大気中のCO₂の海洋への吸収は海洋表層に限られているため、非常にゆっくりとしか吸収されない。CO₂の海洋貯留技術は、化石燃料→大気圏→海洋表層→海洋の中深層という炭素の地球化学的循環の中に、化石燃料→海洋の中深層というバイパスを新たに加えようというものである。回収されたCO₂を海洋へと貯留する場合は、長期的に見ればそのCO₂は最終的には海水中に溶解することになる。海洋環境への影響を最小限に押さえるためには、いったん狭い範囲に貯留しておいて徐々に溶け出させる

深海底貯留法(貯留型貯留法)か、できる限り速やかに溶解・希釈されるような中層貯留法(溶解型貯留法)の2通りが考えられる(大隅ら, 1993)。貯留型貯留法としては、液体CO₂の密度が海水の密度より重くなる水深3000mより深い海底の窪地に液体CO₂を貯留する方法があり、溶解型貯留法としては、海洋の中層(水深1000~2000m)に液体CO₂を散布する方法がある。海洋CCSでは、海洋中に貯留・溶解したCO₂の海洋中での拡散挙動を把握し、海洋環境への影響を予測できることが重要である。

しかし、1972年の廃棄物その他の物の投棄による海洋汚染の防止に関する条約の1996年の議定書(ロンドン議定書)でCO₂が禁止廃棄物となったことにより、直接海洋中にCO₂を貯留することが不可能となった。その後、2006年11月のロンドン議定書の改正の附属書Iによって、CO₂が海洋投棄を検討することが可能な廃棄物として追加されたことにより、CO₂は禁止廃棄物の例外となった。しかし、この附属書Iには、CO₂の海洋投棄が海底下地層への地中貯留に限定されていたことから、海洋CCSの実施は極めて難しくなった。

8-2. 海底下 CCS

海底下CCSは、海底下に存在する地中帯水層へCO₂を貯留する方法であり、その実施にあたっては、事前の地層調査によって貯留層の堅牢性を十分に評価した上で、陸上施設、洋上リグ、船舶からパイプによってCO₂を海底下の帯水層に直接圧入する。前述の通り、海洋CCSの実施が困難な状況においては、海底下CCSは最も実現可能性が高く、大きな期待が寄せられている。国内では、経済産業省が2016年から苫小牧沖(水深約20m)にて、海底下1000~2000mの帯水層に超臨界状態のCO₂を注入する実浅海域地中貯留プロジェクトを開始している(日本CCS調査株式会社, 2016)。

日本で海底下CCSを行う場合、海洋汚染等及

び海上災害の防止に関する法律(海洋汚染防止法)の十八条の八より、海域の特定CO₂ガスに起因する汚染状況の継続的な監視(モニタリング)が必要である。海底下CCSでは、貯留層から貯留CO₂が漏洩する確率がほとんどない地点で実施されるが、CO₂圧入中・圧入後の不測の事態や設備の事故はもちろん、未確認の断層や地震により新たに発生する断層などにより海洋中にCO₂が漏出する可能性はゼロではない。このため、CO₂の漏洩を検知するために貯留層内のCO₂の分布を把握する弾性波探査や海洋環境調査などを行う必要がある。また、CO₂の漏洩を検知するだけでなく、漏洩したCO₂がどのような拡散挙動を示すのか、CO₂の漏洩が海洋生態系にどういった影響を与えるのかといった調査も、海底下CCSの実施において必要不可欠である。

9. 海洋を利用した CCS の環境影響評価

CO₂は酸であるために、高濃度のCO₂を溶解した海水や、液体/気体CO₂と直に接触している海水のpHは低下するが、やがては海水の緩衝作用や海水による希釈・拡散によってpHは回復する。しかし、海洋CCSの貯留・溶解CO₂と海底下CCSの漏洩CO₂に共通して、このpH低下に対して海洋生物を含めた海洋環境が受ける影響を正しく評価することが重要である。具体的には、CO₂が溶け込んで低pH化した海水(低pH海水)の挙動および拡散範囲(環境影響範囲)のモニタリングや、低pH化した海水が通常の値にまで回復する期間(環境復元時期)の予測のための長期間モニタリングが必要である。さらに、海底下CCSにおいては、CO₂の漏洩が発生(低pH海水の出現)したことを検知し、CO₂が漏洩している場所を特定することが、モニタリングに先だって必要となってくる。すなわち、海洋での現場観測や観測機器あるいは手法の開発に積極的に取り組んではいじめて解明される「環境影響評価手法の確立」の課題が存在している。

9-1. 環境影響評価手法の開発

9-1-1. 低pH海水の現場計測

海洋中に貯留・溶解・漏洩したCO₂の拡散挙動を知るためには、海水中のpHやpCO₂の変動を現場において広範囲に連続観測や長期間の連続観測を行うことが最も効率的である。このため、応答速度が極めて早く高精度な現場計測が可能な現場型pH/pCO₂センサが極めて重要なツールとなってくる。

9-1-2. 海洋CCSにおけるモニタリング技術

深海底に貯留されたCO₂や海洋中層に隔離されたCO₂の拡散挙動は、その場の海水流動に支配されて拡散する。CO₂貯留・隔離予定海域の海水流動および拡散挙動の把握は、貯留域周辺の海洋環境の物理的・化学的変化の予測や、貯留・隔離CO₂の拡散範囲の予測に必要な実海域データ取得のために必要不可欠である。このため、海洋CCSにおけるモニタリング技術として、図20に示す追跡型中立ブイシステム、曳航式観測システム、海底設置型自動昇降装置が開発され、それぞれに現場型pH/pCO₂センサが搭載された。さらに、これらを組み合わせたモニタリング技術が提案された(下島と大隅, 2006, Shitashima et al., 2013)。

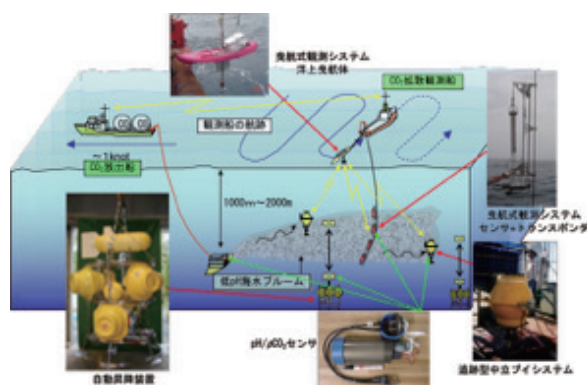


図20. 海洋CCSにおける貯留・溶解CO₂のモニタリング技術

9-1-3. 海底下CCSにおけるモニタリング技術

海底下CCSにおいては、モニタリングに先だって気体あるいは液体の状態で海底から漏洩す

る CO₂ (漏洩する水深および水温によって状態が変化する) を検知し、漏洩場所を特定することになるが、海底下の CO₂ 貯留層は広域であり、貯留層上部近辺の広大な範囲の海底において、CO₂ 漏洩の発生を検知して漏洩場所を特定することは極めて困難である。

海底からの漏洩現象を物理的手法によって広範囲に検知するために図 21 に示すような海底設置型音響トモグラフィーが開発され、海水中に貯留・隔離した CO₂ に起因する低 pH 海水の計測として開発された現場型 pH/pCO₂ センサやサイドスキュンナーなど各種の観測機器を搭載した自律型/遠隔操作型海中ロボット (AUV/ROV)、曳航式観測システム、海底設置型自動昇降装置などを組み合わせた海底下 CCS におけるモニタリング技術が提案された (下島, 2010a, Shitashima et al., 2013, 下島, 2022)。

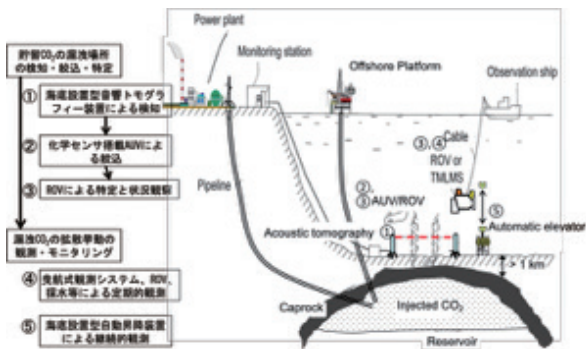


図 21. 海底下 CCS における漏洩 CO₂ の検知・モニタリング技術

10. ナチュラルアナログ

海洋を利用した CCS の成立性を検討するためには、貯留・隔離・漏洩した CO₂ の海洋中での拡散挙動を把握し、生態系を含めた海洋環境への影響を評価できることが重要である。海洋に CO₂ が負荷された場合に起こりうる環境影響を評価することに加え、開発したモニタリング技術の有効性を確認するためには、実際の海洋において小規模な人為的現場 CO₂ 負荷実験を行うことが最も効果的である。しかし、環境影響に関する知識が極めて乏しい現状においては、早急な現場実験の実施は社会的な合意を得ることができない。

一方、活動的な海底地殻で起こっている海底熱水活動地帯では、天然現象として CO₂ が海洋中に放出されている。熱水中にはマグマ起源の CO₂ が高濃度に含まれており、熱水噴出孔から高 CO₂ 濃度の熱水プルームが放出されて海洋深層水中に拡散するため、海水中に溶解した CO₂ によって低 pH・高 CO₂ 濃度の海洋環境が発生している。沖繩トラフ (Sakai et al., 1990) やマリアナ海域 (水深約 1500 m) は、熱水活動由来の液体 CO₂ が噴出している世界でも例を見ない場所である。また、鹿児島湾若尊カルデラ (水深 200 m)、長崎県橘湾 (水深 40 m)、石西礁湖 (沖縄県石垣島と西表島の間) に位置するサンゴ礁海域) の竹富島海底温泉 (水深 20 m) は、火山活動に由来する CO₂ 噴気活動 (CO₂ を多量に含む気体の噴出) が確認されている場所である。このような海底熱水活動由来の液体 CO₂ や火山活動由来の気体 CO₂ の挙動観測は、海洋を利用した CCS の環境影響評価およびモニタリング技術開発のナチュラルアナログ (天然類似現象を対照とした実験) として最適である。

10-1. 液体 CO₂ のナチュラルアナログ

沖繩トラフやマリアナ海域の熱水活動域は水深 1500 m 程度に存在しているので、噴出した液体 CO₂ は液滴となって浮上するが、これらの海域の海表面で CO₂ 気泡の発生は確認されておらず、CO₂ 液滴は浮上の過程で徐々に溶解し、やがては消失していると考えられる。また、浮上する CO₂ 液滴の近傍では、溶解した CO₂ によって高 CO₂ 濃度・低 pH の環境が発生していることが予想される。

10-1-1. 沖繩トラフ (鳩間海丘)

鳩間海丘は、沖繩トラフにいくつか存在する液体 CO₂ 噴出を伴う海底熱水活動地帯の一つであり、沖繩トラフの南西部、西表島の北方約 50 km に位置している。鳩間海丘は、南東側に開口部を持った馬蹄形のカルデラ地形をしており、カルデ

ラ最深部の水深は 1520 m, カルデラ底部の直径は約 400 m, 外輪山との比高は約 120 m で, 熱水活動地帯はカルデラ底部のほぼ中央に存在している. 300℃ 以上の熱水を勢よく放出する高さ 20 m を超える巨大な熱水噴出孔を中心に, 熱水の温度が 200~300℃ の熱水噴出孔や生物コロニーから成る熱水噴出地帯が広範囲に存在している. CO₂ 液滴の噴出は, これらの熱水噴出地帯のいくつかで確認されている. この海域の CO₂ 液滴 (8~10φ, 約 0.5 ml 容) 中には, 95~98% の CO₂, 2~3% の硫化水素が含まれていることが確認されている.

図 22 は, ROV に搭載した pH/pCO₂ センサで, 浮上する CO₂ 液滴を追跡しながら現場連続計測した CO₂ 液滴近傍海水中の pH と pCO₂ の鉛直分布 (左), 浮上する CO₂ 液滴追跡中の CO₂ 液滴径の変化 (右) である. 追跡を開始した CO₂ 液滴噴出点近傍海水中の pH は 6.5 で, 水深 1200 m までの海水中の pH は 6.8~7.0 である. それ以浅では急激な pH 低下は無く, 徐々に通常の値にまで回復し, 最終的には水深 700 m 付近 (図中の破線の深度) で消失した. 同様に CO₂ 液滴径は浮上に伴って減少し, 水深 700 m 付近で消失しており, この CO₂ 液滴が浮上する過程で徐々に海水中に溶解していることがわかる. 図 23 は, 鳩間海丘カルデラ内で実施した 400 m 四方の海

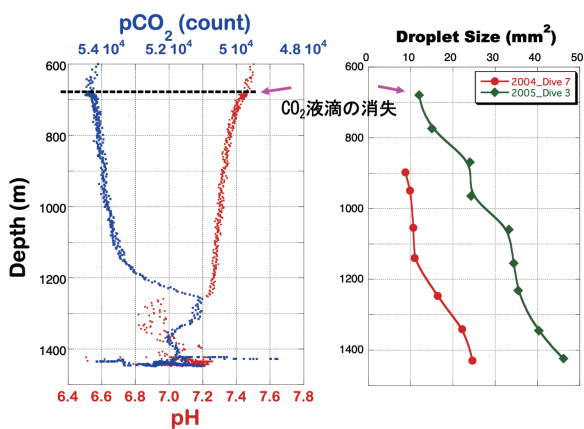


図 22. 沖縄トラフ鳩間海丘での観測結果. (左) pCO₂ および pH の鉛直分布, (右) 浮上する CO₂ 液滴径の変化: 図中の破線は浮上する CO₂ 液滴消失深度, pCO₂ の値はセンサのカウント値

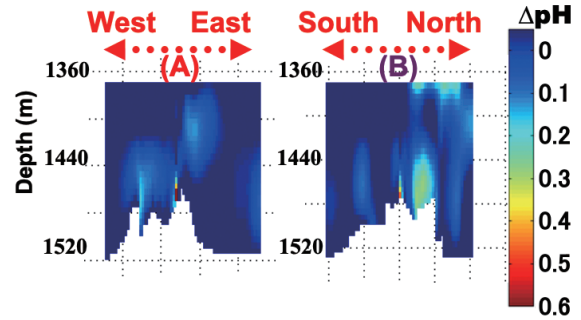


図 23. 鳩間海丘カルデラ内の東西方向と南北方向の鉛直断面図

域の水平マッピング計測 (4 層) から作成した東西方向と南北方向の鉛直断面である. 鳩間海丘カルデラ内では, CO₂ 液滴噴出点近傍や浮上 CO₂ 液滴近傍の海水中に pH の低下 (最大で pH0.6 程度) が検出されたが, 低 pH 環境は CO₂ 液滴近傍に留まっており, 周辺域に拡がってはいないことがわかる. これは, 浮上する CO₂ 液滴はクラスレート覆われているため, CO₂ 液滴の浮上速度に比べて海水中への溶解速度が遅いことが原因であると考えられる (下島, 2007, Shitashima et al., 2008).

10-1-2. マリアナ海域 (北西栄福海山)

北緯 21 度 29 分・東経 144 度 02 分に位置するマリアナ海域北西栄福海山は, 多数の火山島や海底火山を有する伊豆小笠原マリアナ島弧に属しており, 熱水活動域のある山頂の水深が約 1600 m の海底火山である. 2004 年に NOAA (米国大気海洋局) の海底熱水活動研究グループの有索無人潜水調査船 (ROV) による調査によって, 大規模な液体 CO₂ の自噴が確認され, シャンペンサイトと命名された.

沖縄トラフ鳩間海丘は, 液体 CO₂ 噴出の規模は比較的小さく, また, カルデラ地形であるために, 広範囲なマッピングや拡散挙動観測の実施が困難な海底地形である. 一方, 北西栄福海山は, 海底火山の山頂付近から CO₂ 液滴が自噴しており, 周囲には観測の障害となるような海底地形が存在していないので, 広範囲の拡散挙動観測が可能である. 観測では 5 台の pH/pCO₂ センサを

各々50 m 間隔で取り付けられた曳航式観測システムを用いて、北西栄福海山の山頂を中心に約3海里四方の海域において、0.5海里間隔で東西方向にグリッド状に曳航式観測システムを曳航し、50 m 毎の深度別の5層について、pHとpCO₂を現場計測した。

図24は曳航式観測システムが北西栄福海山の山頂を通過した時に計測されたpHの鉛直断面である。北西栄福海山の山頂から東方向にたなびく幅200 m、高さ100 mの熱水活動由来の液体CO₂に起因する低pH・高CO₂の水塊が明瞭に捉えられている。北西栄福海山では、熱水活動由来の液体CO₂の拡散範囲は、鉛直的には高さ100 m・幅200 m、水平的には東西方向に200 m・南北方向に40 m程度の範囲に留まっており、この拡散範囲内のpH変動は0.3 pH～1.0 pHの範囲であった。NOAAウェブサイト（現在は閉鎖）にアップされているシャンペンサイトの映像を見る限りでは、沖縄海域鳩間海丘での熱水活動由来の液体CO₂の噴出に比べて噴出の規模や放出量は、ほぼ2倍かそれ以上であると推定される。これまでに沖縄海域鳩間海丘で検出された低pH・高CO₂水塊は、pHの低下が最大で0.5 pH程度であったことから考えると、マリアナ海域北西栄福海山からの熱水活動由来の液体CO₂の放出の規模は、かなり大きいことが判る。しかし、その北西栄福海山においても、低pH・高CO₂水塊の拡散範囲

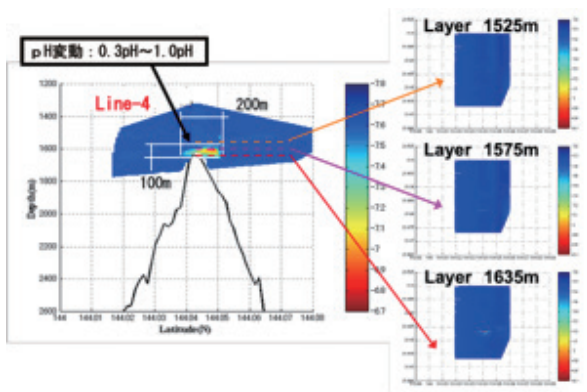


図24. マリアナ海域北西栄福海山での観測結果。(左)山頂を中心にした東西方向のpHの鉛直断面図、(右)低pH・高CO₂水塊を中心にした3層のpHの水平断面図

は100 mH×200 mW×40 mD（約420,000 m³）である。海底熱水活動では、連続的に液体CO₂が放出されているにもかかわらず、その拡散の範囲は比較的狭いことが判る。これは、CO₂は海水に溶けると解離することに加えて、海流による希釈の効果が大きいためと考えられる（下島, 2009）。

10-2. 気体CO₂のナチュラルアナログ

世界有数の火山国である我が国沿岸の浅海域には多くの浅海熱水活動地帯が存在しており、その存在は「海中温泉」などとして古くから知られている。

10-2-1. 鹿児島湾（若尊カルデラ）

若尊カルデラは、鹿児島湾奥部の桜島北東海底に位置しており、その直径は約10 kmで、カルデラ底は南北2.5 km、東西3.5 kmのほぼ平坦な地形となっている。カルデラの水深は約200 mであるが、カルデラ東部内斜面に水深約80 mの海丘があり、海底噴気活動は水深200 mのカルデラ底（タギリサイト；図25（上左））と、水深約80 mの海丘上（ハオリムシサイト）とに存在している。この噴気活動は古くから「タギリ」と呼ばれており、桜島の火山活動に由来すると認識されている。噴出する気泡中には火山ガスを特徴づける気体成分として、CO₂（70～90%）、硫化水素（0.2～1.5%）、メタン（10～25%）、水素（0～0.3%）、窒素（2～10%）などが含まれている。しかし、海表面で採取した気泡中にはCO₂や硫化水素が検出されないことから、気泡が海水中を上昇する際に、気泡中のCO₂や硫化水素は海水に溶解吸収されて失われている可能性が示唆された（小坂ら, 1992, 木川田ら, 2007）。

図25（下）は、タギリサイトにおける海底近傍でのpHマッピング観測結果である（図中の赤丸は気泡噴出点）。タギリサイトの195 m層と175 m層では、低pHの水塊は南西側に多く分布しており、深度が浅くなるにつれて低pH水塊の

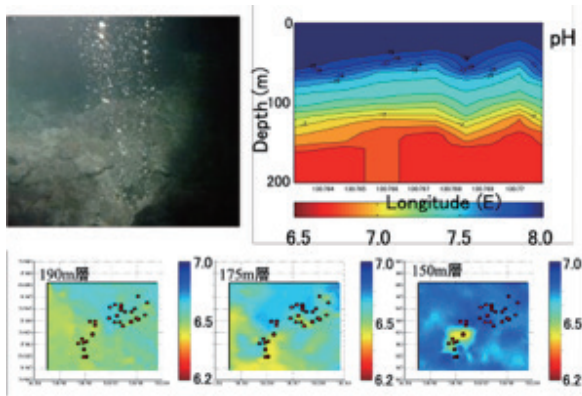


図 25. 鹿児島湾若尊カルデラでの観測結果. (上左) タギリサイトの海底から噴出する気泡, (上右) pH の鉛直断面図: 気泡噴出点に沿った連続鉛直観測, (下) 海底近傍での pH 水平断面図: 図中の赤丸は気泡噴出点

拡がりには狭い範囲に収束し、150 m 層ではスポット状の低 pH 水塊となっている。この場所の海底には熱水噴出を伴った噴気孔が存在しており、熱水の噴出とその浮上によって低 pH 水塊が連行され、海底から水深 120 m にまで及ぶ、スポット状の低 pH 水塊を形成していた。図 25 (上右) は、タギリサイトにおいて、気泡噴出点 (図 25 (下) 図中の赤丸) に沿って実施した連続鉛直観測で得られた pH の鉛直断面図である。タギリサイトでは、密度躍層が水深 80~100 m に発達しており、この躍層下の水深 120 m 以深で低 pH 水塊が検出された。噴気中 CO₂ に由来する低 pH 水塊は水深約 120 m 以深にのみ存在し、それ以浅では低 pH の水塊や pH の変動は検出されなかった。すなわち、若尊カルデラの水深 200 m の海底から噴出した気泡が海底上 80 m 付近 (水深約 120 m) まで浮上する間に、気泡中の CO₂ が周辺の海水に徐々に溶解することで、噴気中 CO₂ に由来する低 pH 水塊を形成していた (下島, 2010b)。

若尊カルデラのように海底から気体 CO₂ が噴出し、低 pH・高 CO₂ 環境 (噴気孔上で pH5, 噴気孔周辺で pH6.5~pH7.2) が発生している中で生息する海洋生物については、熱水活動を伴った噴気孔周辺で、アナゴ、タチウオ、カサゴ等の生息が視認されている。また、鹿児島湾若尊カルデラのたぎりサイト周辺の海底近傍はエビ、イトヨ

リ、チダイ、タチウオなどの通常の魚が生息しており、この海域は良い漁場となっていることが報告されている (大富ら, 2009)。

10-2-2. 石西礁湖 (竹富島)

石西礁湖の竹富島海底温泉地帯は、水深 20 m の海底にある直径 50 m の凹地から、図 26 (上左) のように 70℃ の温泉水と気体が噴出している (Furushima et al., 2009)。この噴出気体の主成分はメタン (約 68%) と窒素 (約 30%) であるが、2% 程度の CO₂ が含まれており、噴気地帯近傍の pH は 6.5~7.0 であった (Hirayama et al., 2007)。

図 26 (上右) は、温泉水が噴出する海底の凹地を中心にした 40 m 四方の海域で実施した、ダイバーによる海底上 1 m 層での pH マッピング観測結果である。凹地内では、噴出した温泉水が上昇する近傍では低 pH 環境 (約 8 m 四方) が検出されたが、周辺では低 pH 環境は検知されなかった。図 26 (下) は、温泉水が噴出する地点 (図中の×点が噴出地点) から北西方向に 170 m × 50 m の海域で実施した、pH/pCO₂ センサを搭載した AUV による海底上 5 m, 水深 10 m, 水深 5 m の層での pH マッピング観測結果である。噴出地点の海底上 1 m で検出された低 pH 水塊は海底上 5 m ではほぼ消失し、それ以浅での pH 変化

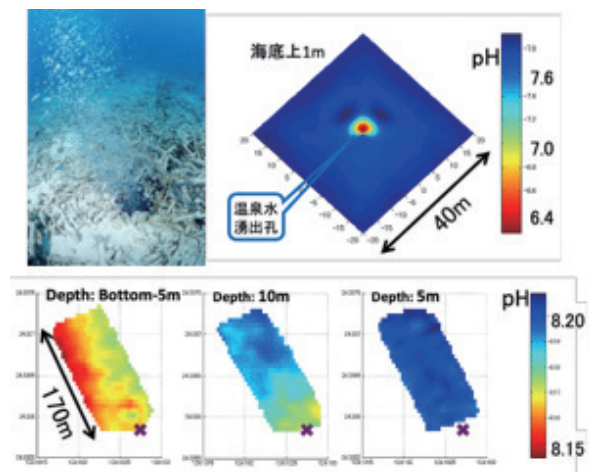


図 26. 竹富島海底温泉地帯での観測結果. (上左) 海底から噴出する気泡: 海底にはサンゴが生息, (上右) 海底上 1 m 層での pH 水平断面図, (下) センサ搭載 AUV による pH 水平断面図: 図中の×点は噴出地点

は0.05以下で、この地点での通常のpH環境であった。また、この海底温泉地帯は、種々の魚が観察できるダイビングスポットとして人気となっている。

10-2-3. 長崎県橘湾

橘湾は長崎半島と島原半島に左右を囲まれ、湾口が天草灘に開いた雲仙地溝帯の西部に存在する半閉鎖的な湾である。主な海水の流入源は早崎瀬戸を通じて流れ込んでくる有明海であり、周辺には大きな河川からの淡水流入はなく、人為的な栄養塩負荷が少ない。島原半島の中心に存在する雲仙火山の起源は橘湾の地下に存在するマグマだまりとされており、これを起源とするCO₂を主成分（大学合同観測班地球化学班，1992）とする火山性ガスが橘湾海底から噴出している。この海底からのCO₂噴出は時間とともに噴出場所や噴出量に変化し、その噴出規模は、鹿児島湾若尊カルデラや竹富島のCO₂噴出に比べて極めて小さい。

図27はpH/pCO₂センサを搭載したAUVを用いたCO₂噴出地点周辺の海底上2m層のマッピング観測結果（2019年）をΔpHで示したものである。ΔpHはCO₂気泡が海水のpHに及ぼす影響を示した値であり、CO₂の影響が最も少ない

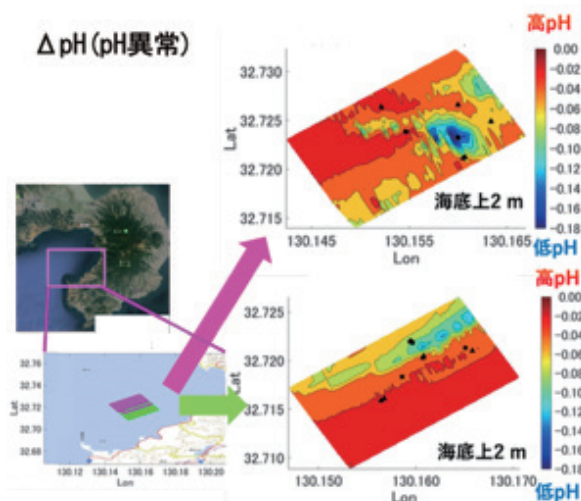


図27. 橘湾でのAUVマッピング観測結果。(左上)橘湾の全景、(左下)橘湾での観測エリア、(右上)北西側エリアの海底上2m層でのΔpH水平断面図、(右下)南東側エリアの海底上2m層でのΔpH水平断面図

地点のpHと各地点のpHの差を求め、ΔpHとした。ΔpHの値が低い（マイナスの値が大きい）ほどCO₂気泡によるpHへの影響が大きく、ΔpHの値が高い（マイナスの値が小さい）ほどCO₂気泡によるpHへの影響が小さいことを示す。北西側のエリアでは同心円状の最大で0.18pHのpH低下が検出され、南東側のエリアでは帯状の最大で0.13pHのpH低下が検出された。橘湾でのpH低下は、鹿児島湾や竹富島の気体CO₂噴出地帯に比べると非常に小さいが、海底からのCO₂の微弱な噴出（初期の漏洩と類似）の検知が可能であった。

図28はpH/pCO₂センサによるCO₂噴出地点周辺（約100m四方）で実施した多点観測の結果（2022年）である。多点観測の測点（25測点）を、北西-南東、西-東、南-北、南西-北東のそれぞれのラインで繋ぎΔpHの鉛直断面図を作成した。気泡噴出地点（それぞれの図の中央）を中心に低ΔpHの水塊を海底上2m付近まで検知した。この水塊は気泡噴出地点で最も低いpHを示し、周囲に放射状に拡散していた。また、気泡噴出地点の上層において、水深26mから水深20m付近で周辺のΔpHよりも局所的に低いΔpHの立ち上がりを検知した。さらに、南西-北東ラインにおいては気泡噴出地点から北東の方向に低ΔpHの分布が拡散していた。このようなセンサ多点観測によって、漏洩CO₂の拡散状況把握や噴出地点（漏洩地点）の特定が可能である。

また、橘湾はカタクチイワシの好魚場として知られており、地元の漁師は魚探に映る海底から立

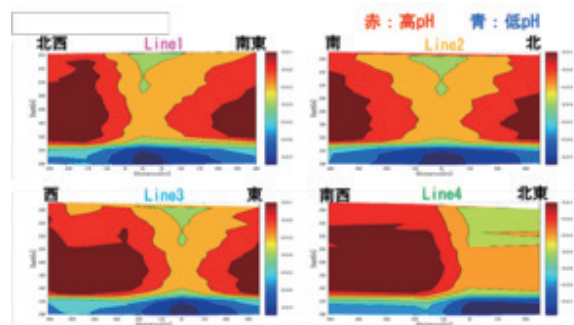


図28. 橘湾でのセンサ多点観測結果。それぞれのラインにおけるΔpHの鉛直断面図

ち上がるエコー（気泡の噴出）がある付近には魚が集まることを経験的に知っている。CO₂ 噴出地点周辺では噴出点を中心に海底近傍で pH は低下し、クロロフィルは増加していた。これらの事実と観測結果は、海底から噴出した CO₂ を植物プランクトンが利用して増殖し、結果としてカタクチイワシが増殖していると考えられる。橋湾で観測される規模が小さな CO₂ 噴出が、生物生産の活性化に寄与している可能性が示唆された。

11. 人為的 CO₂ 放出実験

先に実海域での人為的な CO₂ 負荷（放出）実験は社会的な合意を得ることが極めて困難であると述べたが、国外では、地域住民らの社会的な合意を得て、海底下地層貯留における CO₂ 漏洩の検知・モニタリング手法の開発を目的として、実海域での人為的 CO₂ 放出実験が実施されている。海底下 CCS の安全性検証として 2012 年に英国で実施された QICS (Quantifying and Monitoring Potential Ecosystem Impacts of Geological Carbon Storage) プロジェクト (QICS, 2015) は、世界で初めて実施された人為的 CO₂ 放出の実海域実証実験として極めて有益な情報を与えてくれる。さらにこの成果を受けて、EU が協力して実施された大水深での人為的 CO₂ 放出実験である STEMM-CCS (Strategies for Environmental Monitoring of Marine Carbon Capture and Storage ; STEMM-CCS Web site) が実施された。

QICS プロジェクトは、英国スコットランド西海岸の Ardmucknish 湾沖合 350 m、水深 20 m 地点の海底下 12 m から CO₂ ガスを人為的に漏洩させ、漏洩前後の海洋環境の変化、生物への影響を観測したものである。図 29 (上) は QICS プロジェクトで実施した RS422 接続 pH/pCO₂ センサのリアルタイムモニタリングの様子である。図 29 (下) は、CO₂ ガス注入量の変化に伴う CO₂ 漏洩地点直近の pH と pCO₂ の連続計測結果である。CO₂ ガス注入量の変化に対応して pH と pCO₂ の変動は大きくなっていくが、放出停止後

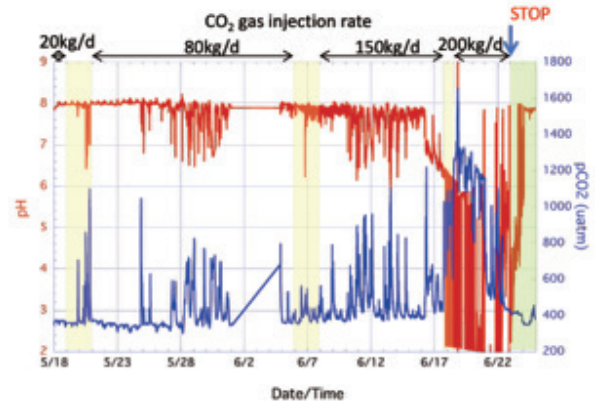
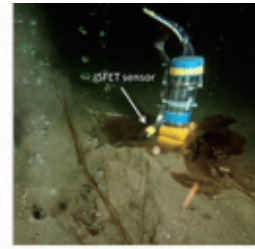


図 29. QICS プロジェクトにおける観測結果の一例。(上) CO₂ 漏洩地点直近に設置したオンライン pH/pCO₂ センサ、(下) CO₂ ガス注入量の変化に伴う pH と pCO₂ の連続計測結果：図上部の数値は CO₂ ガス注入量

は、しばらくすると pH と pCO₂ は通常の値に戻っていった(環境復元)。図 30 は QICS プロジェクトにおける CO₂ 漏洩の様子を示したものである。QICS プロジェクトでは、現場型 pH/pCO₂ センサで海水を計測するだけでなく、ISFET-pH 電極と CL-ISE 参照電極が槍型の筒の先端にくるように配置した堆積物用 pH センサを作成し、堆積物中に差し込んで海底下 50 cm の間隙水中 pH の計測を行った。満潮時は水圧の増加により CO₂ の漏洩が弱まり、干潮時には水圧の減少により CO₂ の漏洩が強まっている。潮汐によって CO₂ 漏洩

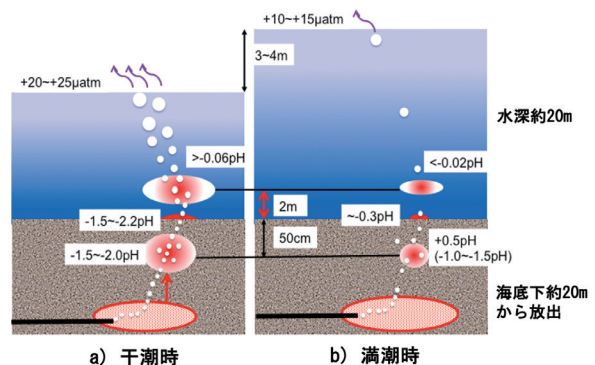


図 30. QICS プロジェクトにおける CO₂ 漏洩の様子

に強弱が生じ、海水中、堆積物中とも周辺へのCO₂拡散（環境影響）が変化することが確認できた。このことは、沿岸域で海底下CCSを実施する場合、留意すべき点である（Shitashima et al., 2015）。

また、このプロジェクトでは、CO₂漏洩地点直近および近傍への健全な生物の移設実験も実施され、CO₂漏洩に伴う生物影響について検証されている（Pratt et al., 2015）。

12. ナチュラルアナログからの知見

海洋CCSおよび海底下CCSでは、貯留・溶解・漏洩CO₂が引き起こすpH低下に対して海洋生物を含めた海洋環境が受ける影響を正しく評価することが重要である。種々の海底熱水活動域でのナチュラルアナログによって、実際の海洋においてCO₂が溶け込んだ低pH海水の挙動および拡散範囲（環境影響範囲）や低pH化した海水が通常の値にまで回復する期間（環境復元時期）についての知識を獲得するとともに、このような知識を得るために開発したモニタリング技術の有効性を検証することができた。さらに、貯留CO₂の漏洩発生を検知する技術やCO₂漏洩場所を特定する技術の開発・検証を行った。

ナチュラルアナログでは、①海洋における低pH・高CO₂環境は、熱水由来CO₂では噴出孔周辺、人為的CO₂放出実験ではCO₂放出点周辺の比較的狭い範囲内にのみ存在していること、②放出された（した）CO₂は海水中に溶解しつつ浮上し、大水深域では消滅（完全溶解）、浅海域では大気中に散逸すること、③海洋生物はCO₂噴出場所の周辺域においても活発に活動しており、噴出CO₂によって好漁場になっている可能性があることが明らかになった。今後は、ナチュラルアナログや人為的CO₂放出実験を、漏洩CO₂の検知・継続的モニタリング技術開発、海洋中でのCO₂の拡散挙動把握、正しい海洋環境の影響評価、観測データの蓄積・公表によるCCSの社会的合意獲得に活用することが重要である。

13. おわりに

海洋化学学術賞（石橋賞）は、筆者の恩師である故坪田博行先生が1988年（第3回）に受賞しており、恩師と同じ賞を受賞できたことはこの上ない喜びであり、光栄である。

さて、海洋化学者を中心とする研究航海は、船の大小に関係なく大量の試料保存容器を積み込み、航海中は昼夜の区別無く海水を採取し、船上においてはひたすらに採取した海水試料を分析し、帰港時には海水試料の詰まった重たい容器を積み降ろし、陸上でひたすら分析することが王道であり、正統な海洋化学である。これは海洋化学研究の根本が、より多くの海水試料の化学的性質をより高精度に測定し、海洋の化学的現象をできる限り詳しく解明することにあるためである。筆者も学生時代は正統な海洋化学を実践しており、海水中の微量重金属元素測定に青春の全てを捧げていた。

学位取得後、東京大学海洋研究所のポスドクをやっていた時、電力中央研究所の大隅さんが海洋CCSをやるために人を探していると蒲生さんに紹介され、電力中央研究所に入所した（蒲生さんと大隅さんが海洋研究所の学生時代に坪田先生が助教授であったことは奇遇である）。電力中央研究所は工学的な雰囲気が強くと、これまで科学的な雰囲気生きてきた筆者にとっては、やや異質であった。しかし、このことが「工学」と「科学」の違いについて考える要因となった。すなわち、開発や対策に突き進む工学と現象解明に終始する科学という、お互いが相容れることができない「壁」である。であれば、実際に正しく解明された現象に基づいた開発や対策によって海洋の利用を進めれば良いわけである。海洋CCSは、まさにこのやり方に合っていた。海洋CCSの実施に際しては、海洋の広範囲からリアルタイムに近いスピードで大量の正しい計測結果を得なければならない。このため、筆者は正統な海洋化学を捨て、現場型化学センサによる「採水しない海洋化学」を目指すこととした。海洋CCSの研究を始めるにあたって、まともなpHセンサや海洋CCSの

ための海洋観測機器および観測手法は無かった。恩師の教えである「無いものは作れ」を実践して実現することができた。現場型 pH/pCO₂ センサを用いたナチュラルアナログによって、実際に海洋に CO₂ が負荷された時に起こっている現象を明らかにすることができた自負している。正統な海洋化学を実践していた時に着手した海底熱水活動研究が、CCS のナチュラルアナログ研究を始めるヒントになったことは感慨深い。

謝辞

この度の海洋化学学術賞受賞に際し、ご推薦を頂いた中口讓博士、学術賞選考委員の先生方に、深くお礼申し上げます。種々の化学センサや海洋観測機器の開発および現場適用でご協力頂きました研究者、技術者、学生、船員の皆様に感謝いたします。最後に、海洋化学学術賞を受賞できる礎をご教授くださった故坪田博行先生に、受賞をご報告するとともに海より深く感謝申し上げます。

引用文献

大学合同観測班地球化学班；雲仙火山の火山活動と地球化学的観測, 火山, 37-2, 103-108 (1992).
Furushima, Y., Nagao, M., Suzuki, A., Yamamoto, H. and Maruyama, T.; Periodic behavior of the bubble jet (geyser) in the Taketomi submarine hot spring of the southern part of Yaeyama Archipelago, Japan, Marine Technology Society Journal, 43-3, 13-22 (2009).
Hemming, M. P., Kaiser, J., Heywood, K. J., Bakker, D. C. E., Boutin, J., Shitashima, K., Lee, G., Legge, O., and Onken, R.; Measuring pH variability using an experimental sensor on an underwater glider, Ocean Science, 13(3), 427-442 (2017).
Hirayama, H., Sunamura, M., Takai, K., Nunoura, T., Noguchi, T., Oida, H., Furushima, Y., Yamamoto, H., Oomori, T. and Horokoshi, K.;

Culture-dependent and -independent characterization of microbial communities associated with a shallow submarine hydrothermal system occurring within a coral reef off Taketomi Island, Japan, Applied and environmental microbiology, 73-23, 7642-7659 (2007).

木川田喜一, 小坂丈予, 大井隆夫, 橋本惇；鹿児島湾北部若尊カルデラ海底熱水活動に伴う噴気ガスの化学組成, 温泉科学, 57, 30-41 (2007).

Maeda, Y., Shitashima, K. and Sakamoto, A.; Numerical study of leaked CO₂ diffusion in sub-seabed CO₂ release experiments, International Journal of Greenhouse Gas Control, 38, 143-152 (2015).

Marchetti, C.; On geoengineering and the CO₂ problem, Climate Change, 1, 59-68 (1977).

日本 CCS 調査株式会社；苫小牧 CCS 実証試験, 電気設備学会誌, 30-11, 782-786 (2016).

大隅多加志, 仲敷憲和, 下島公紀, 平間賢一；二酸化炭素の深海処分技術（その1）- 構想の提案と環境影響評価手法の検討 -, 電力中央研究所・研究報告書, U92962 (1993).

大富潤, 熊谷憲治, 明石和貴；鹿児島湾の底棲魚介類, 海洋と生物, 31-1, 21-24 (2009).

小坂丈予, 平林順一, 野上健治, 黒崎誠, 橋本惇；鹿児島湾北部の海底噴気ガス成分の変化と火山活動の推移, しんかいシンポジウム報告書, 75-80 (1992).

Pratt, N., Ciotti, B. J., Morgan, E. A., Taylor, P., Stahl, H., Hauton, C.; No evidence for impacts to the molecular ecophysiology of ion or CO₂ regulation in tissues of selected surface-dwelling bivalves in the vicinity of a sub-seabed CO₂ release. International Journal of Greenhouse Gas Control, 38, pp193-2012 (2015).

QICS; CCS and the Marine Environment,

- International Journal of Greenhouse Gas Control, 38 (2015).
- Sakai, H., Gamo, T., Kim, E.-S., Yanagisawa, F., Tsutsumi, M., Tanaka, T., Ishibashi, J., Wakita, H., Yamano, M. and Oomori, T.; Venting of carbon dioxide-rich fluid and hydrate formation in mid-Okinawa Trough backarc basin. *Science*, 248, 1093-1096 (1990).
- 下島公紀, 許正憲; 化学センサの海洋学への適用 - ISFET を用いた深海用 pH センサの開発 -, *地球化学*, 32, pp1-11 (1998).
- Shitashima, K., Kyo, M., Koike Y. and Henmi, H.; Development of in-situ pH sensor using ISFET, *Proceedings of the 2002 International Symposium on Underwater Technology*. IEEE/02EX556, 106-108 (2002).
- 下島公紀; CO₂ 海洋隔離の環境影響評価のための観測手法開発 (その1) - 高精度な現場型 pH/pCO₂ センサの開発 -, *電力中央研究所報告*, V05036, (2006).
- 下島公紀, 大隅多加志; CO₂ 海洋隔離の環境影響評価のための観測手法開発 (その2) - 海洋での CO₂ 拡散挙動観測技術の開発 -, *電力中央研究所報告*, V05037, (2006).
- 下島公紀; CO₂ 海洋隔離の環境影響評価のための観測手法開発 (その3) - ナチュラルアナログによる海洋中の液体 CO₂ の挙動観測 -, *電力中央研究所報告*, V06018, (2007).
- Shitashima, K., Maeda, Y., Koike, Y., and Ohsumi, T.; Natural analogue of the rise and dissolution of liquid CO₂ in the ocean. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2(2008), pp95-104.
- 下島公紀; プラスチックシンチレータを用いた現場型ラドンセンサの開発. *電力中央研究所報告*, V0854, (2009).
- Shitashima, K., Karasawa, K. and Miyakawa, K.; Development and oceanographic applications of underwater in-situ radon sensor using plastic scintillator. *Proceedings of IEEE SENSORS*, 5398489, 1729-1732 (2009).
- 下島公紀; CO₂ 海洋隔離の環境影響評価のための観測手法開発 (その4) - 海洋中における液体 CO₂ の拡散観測 -, *電力中央研究所報告*, V08058, (2009).
- 下島公紀; 海底下地層貯留における貯留 CO₂ 漏洩の検知・モニタリング技術の提案, *電力中央研究所報告*, V09034, (2010a).
- 下島公紀; 海底から噴出する気体 CO₂ の拡散挙動観測, *電力中央研究所報告*, V09035, (2010b).
- Shitashima, K., Maeda, Y. and Ohsumi, T.; Development of detection and monitoring techniques of CO₂ leakage from seafloor in sub-seabed CO₂ storage. *Applied Geochemistry*, 30, 114-124 (2013).
- Shitashima, K., Maeda, Y. and Sakamoto, A.; Detection and monitoring of leaked CO₂ through sediment, water column and atmosphere in sub-seabed CCS experiment. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 38, pp135-142 (2015).
- 下島公紀; 海洋中での溶解 CO₂・漏洩 CO₂ の検知・モニタリング手法の開発, 第3編第2章2, 「CO₂ の分離・回収・貯留の最新技術」株式会社エヌ・ティー・エス (2022).
- Shitashima, K: Vertical observation of gamma-ray by in-situ gamma-ray sensor using plastic scintillator, *Goldschmidt Conference Abstracts*, (2023).
- STEMM-CCS: <https://stemm-ccs.eu>