

Background & Purpose

【背景】

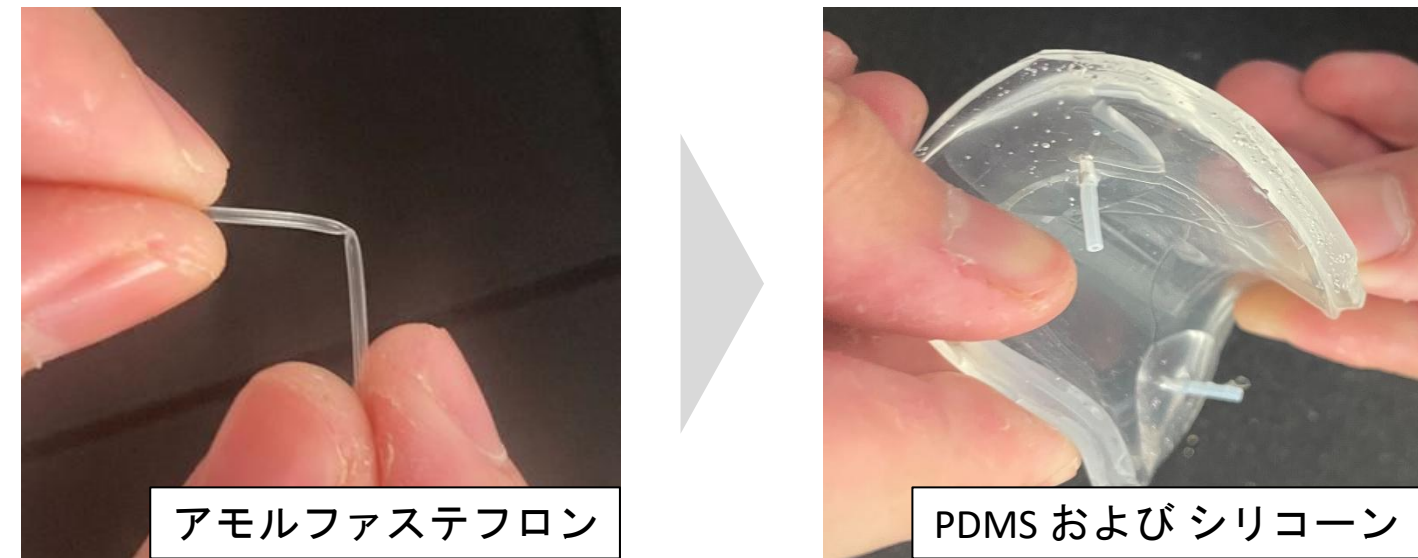
近年、地球温暖化は海洋酸性化をはじめとする様々な環境・社会問題を引き起こしており、その対策としてブルーカーボン生態系の活用が注目されている。ブルーカーボン生態系とは、沿岸植物が光合成により二酸化炭素を吸収し、枯死後に深海などへと固定されることで、長期的に二酸化炭素を隔離する仕組みである。この仕組みを評価するためには水中二酸化炭素濃度の測定が不可欠であり、水中二酸化炭素濃度測定は様々な分野において重要な役割を果たしている。

従来の水中二酸化炭素濃度連続測定センサには、二酸化炭素ガス交換膜としてアモルファステフロンチューブが使用されているが、わずかに曲げただけでも破損するといった脆弱性がある。先行研究では、膜材料をPDMSおよびシリコンに変更し柔軟性と取り扱い性を向上させたが、接着力の不足などにより耐久性が低く、安定した測定が困難であった。

【目的】

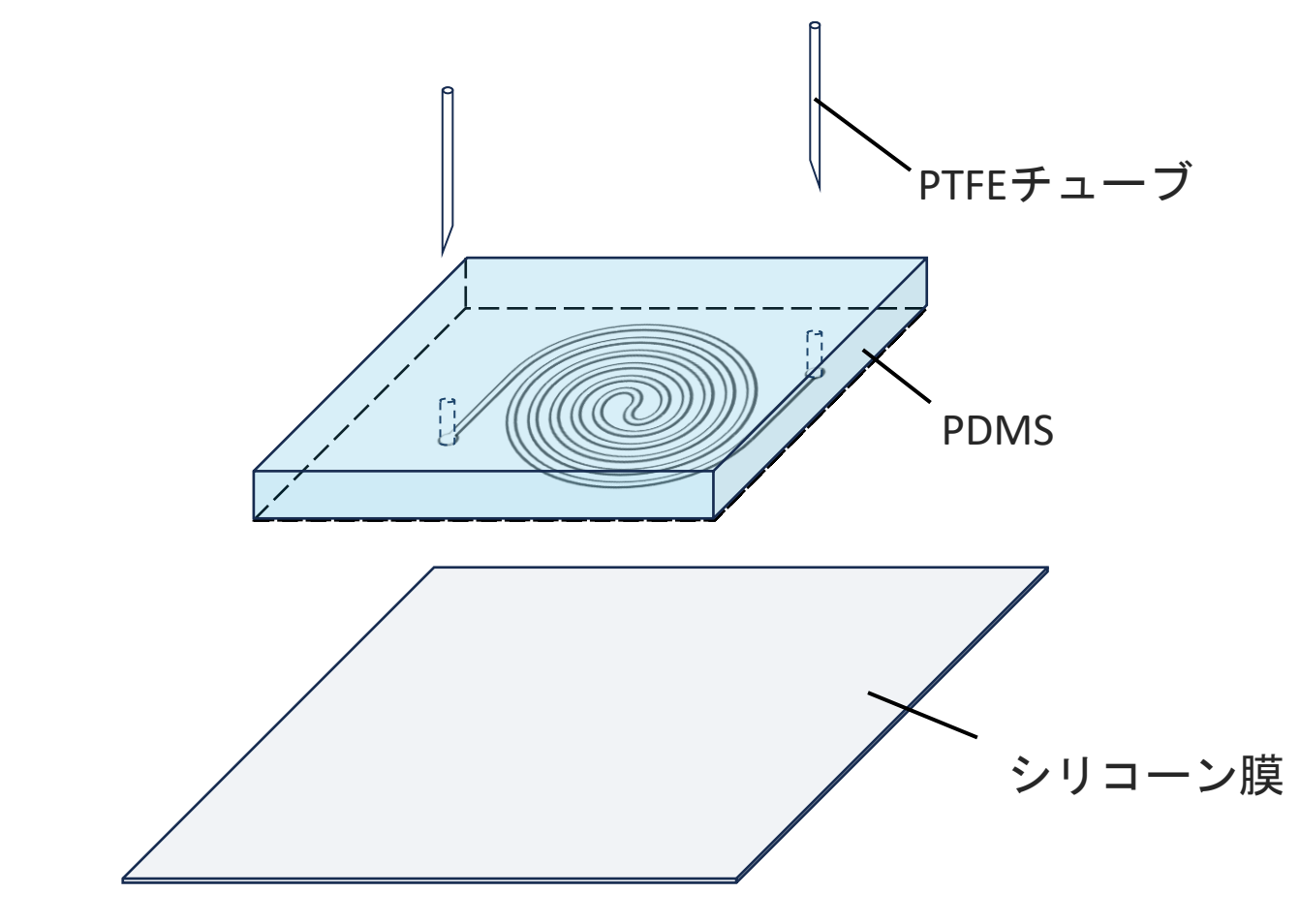
本研究では、二酸化炭素ガス交換膜の作製条件を見直すことで、剥離せず、継続的かつ安定した測定が可能で、扱いやすい二酸化炭素ガス交換膜の実現を目的とした。

・先行研究による二酸化炭素ガス交換膜の材料変更



Approach

デバイスの構成



- ・PDMS、シリコン膜にそれぞれ酸素プラズマ処理を行い、接着
- ・PDMSのInlet部、Outlet部にPTFEチューブを挿入

剥離の原因

1. 接着力の不足

解決法：

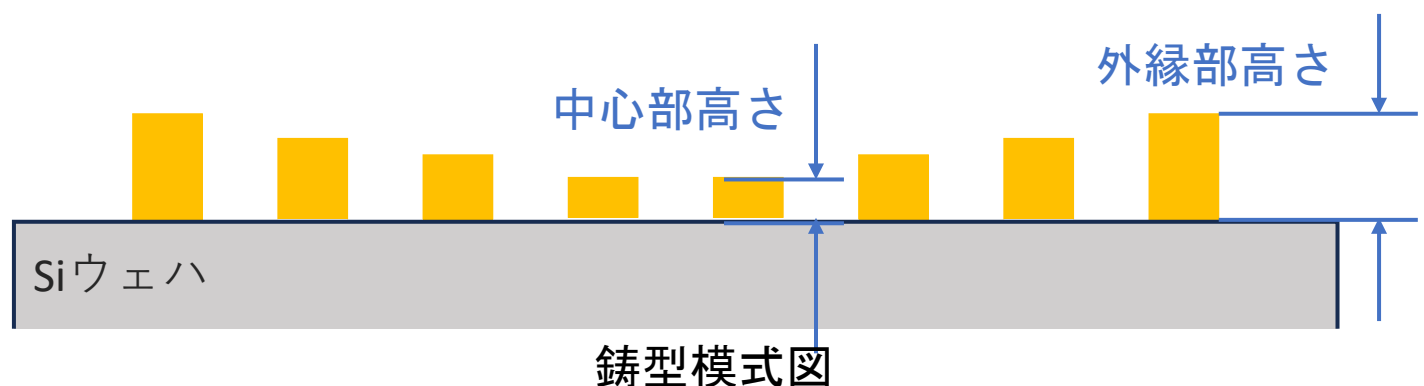
- ・酸素プラズマ処理条件の再検討（親水性向上を目的）
- ・処理時間を変数として評価（装置制約による）

2. 流路中心部に圧力が生じる

圧力発生の原因：鋳型作製時のレジスト膜厚不均一（温度勾配によるマランゴニ効果）

解決法：

- ・レジストを室温に戻すため、
- ・レジストを半日～1日前に取り出す
- ・保管方法を大型瓶から小分け保存へ変更

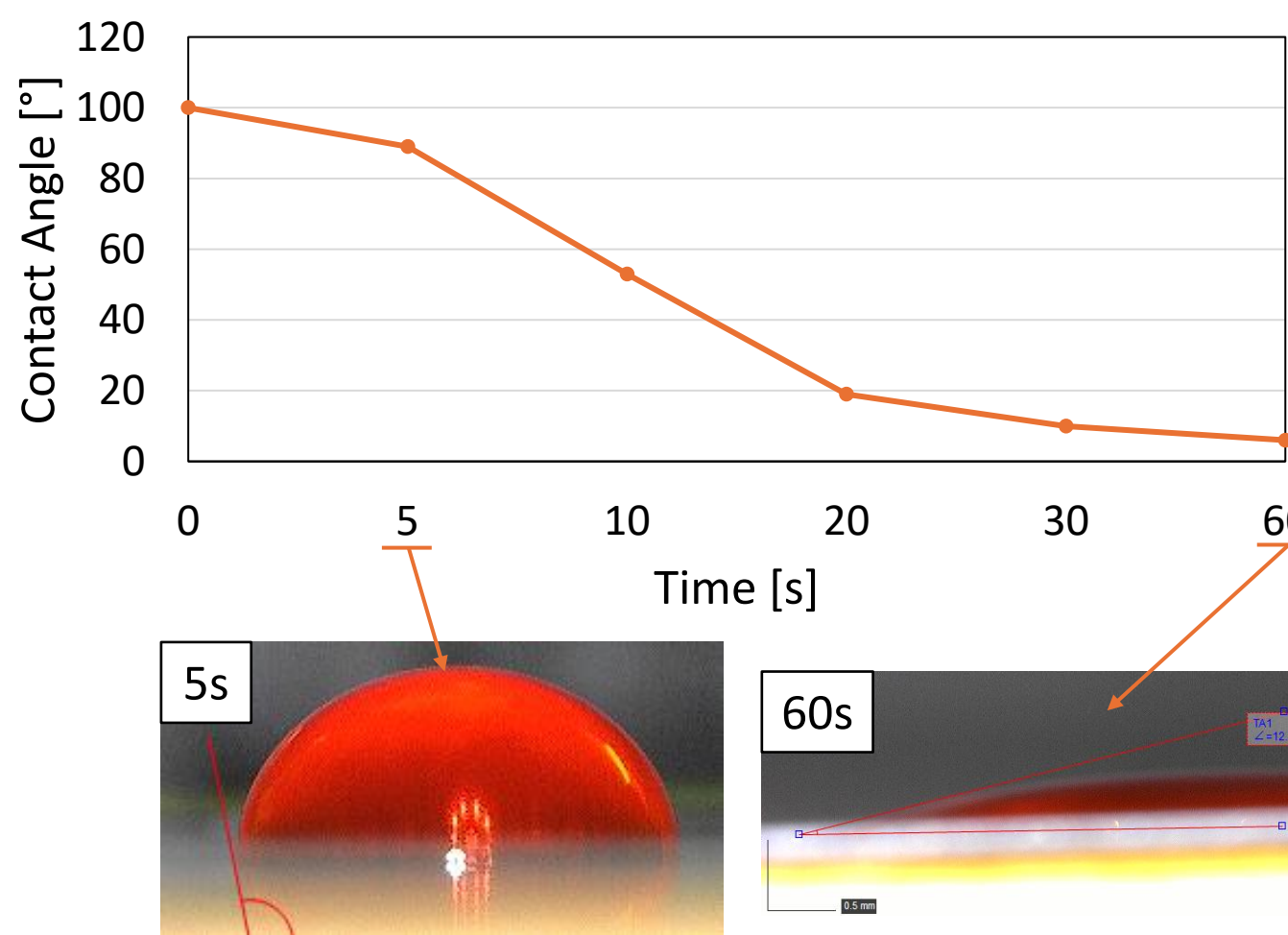


Result

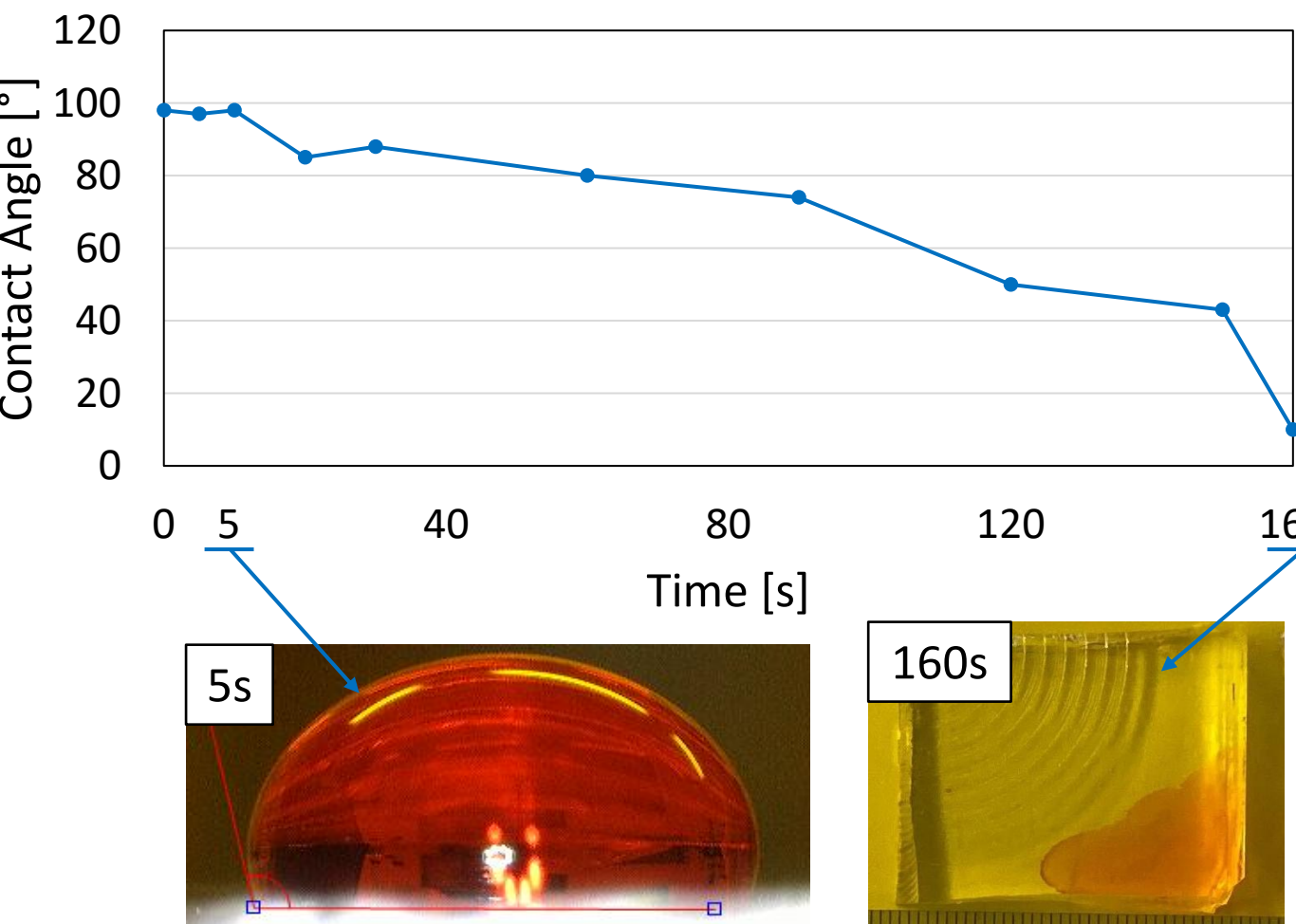
耐久性向上に向けた実験

酸素プラズマ処理時間別の接触角の変化

・シリコンにおける処理時間別の接触角の変化

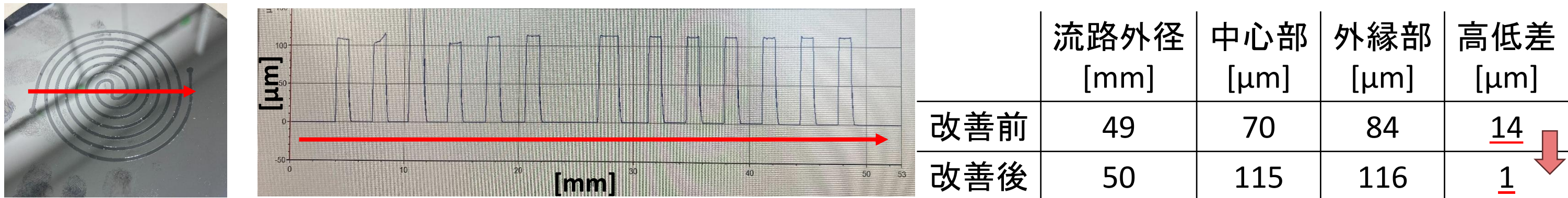


・PDMSにおける処理時間別の接触角の変化



- ・親水効果が飽和する時間を特定し、接着力が向上
- ・作製条件として、シリコンには60 s、PDMSには160 sをそれぞれ採用

レジストの保管方法による流路高さの比較

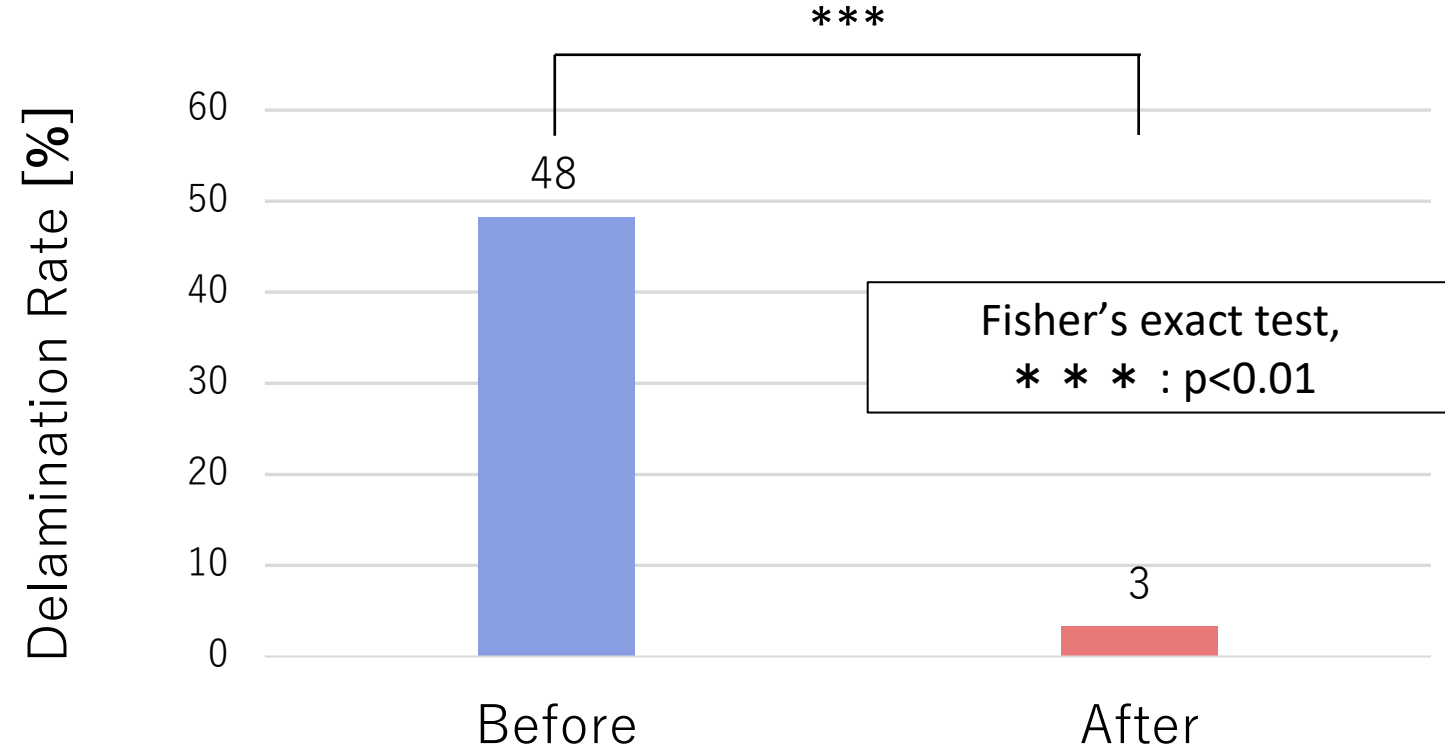


- ・流路の高低差による圧力を抑えることで剥離リスクの低減

剥離試験

・改善前と改善後の流路の剥離個数の比較（流量：25 × 10⁻³ ml/min、サンプル数：60 個）

	改善前	改善後
剥離個数	29 (48%)	2 (3%)
◆中央部で剥離した個数		
改善前	21 (72%)	0 (0%)



・流量別での剥離個数を比較

流量 [ml/min]	0.4 (測定可能最低流量)	0.6	0.8	1.0	1.5
剥離個数	5/67 (7%)	3/62 (4%)	0/59 (0%)	0/59 (0%)	3/59 (4%)

流量 25 × 10⁻³ ml/min：

- ・剥離個数を29 個から2 個にまで減少
- ・特に中央部では剥離が0 個

流量 0.4 ml/min：

- ・67 個中5 個の剥離にとどまり、測定するのに十分な耐久性にまで向上

Conclusion

- ・作製条件の改善により、剥離せず耐久性が向上
- ・実験室測定では濃度変化に良好に応答し、高い再現性を確認
- ・外的要因を含む実地測定でも、故障することなく安定した測定を実現

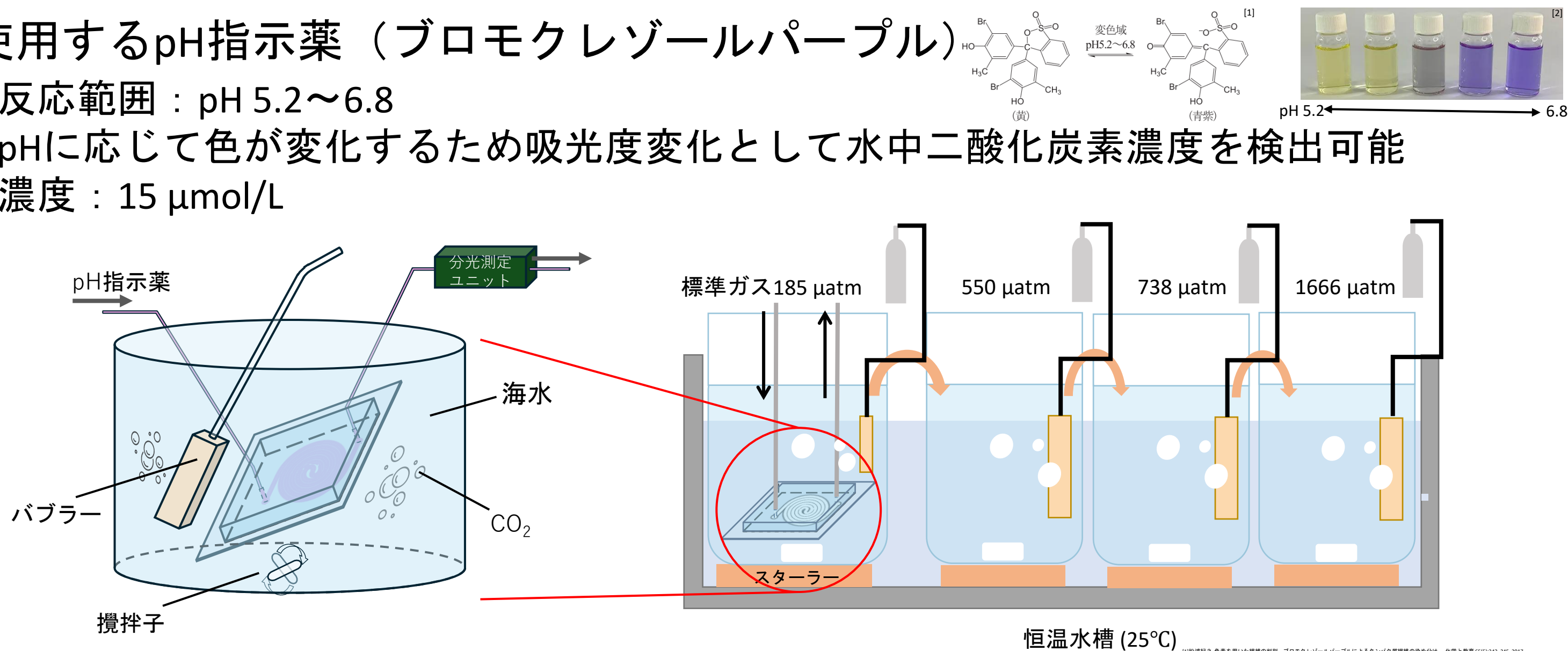
Method

測定方法

- ・4種類の濃度の有する海水を入れたビーカーに低い濃度から順にガス交換膜を沈める
- ・測定する際は流路内にpH指示薬であるブロモクレゾールパープルを流す

使用するpH指示薬（ブロモクレゾールパープル）

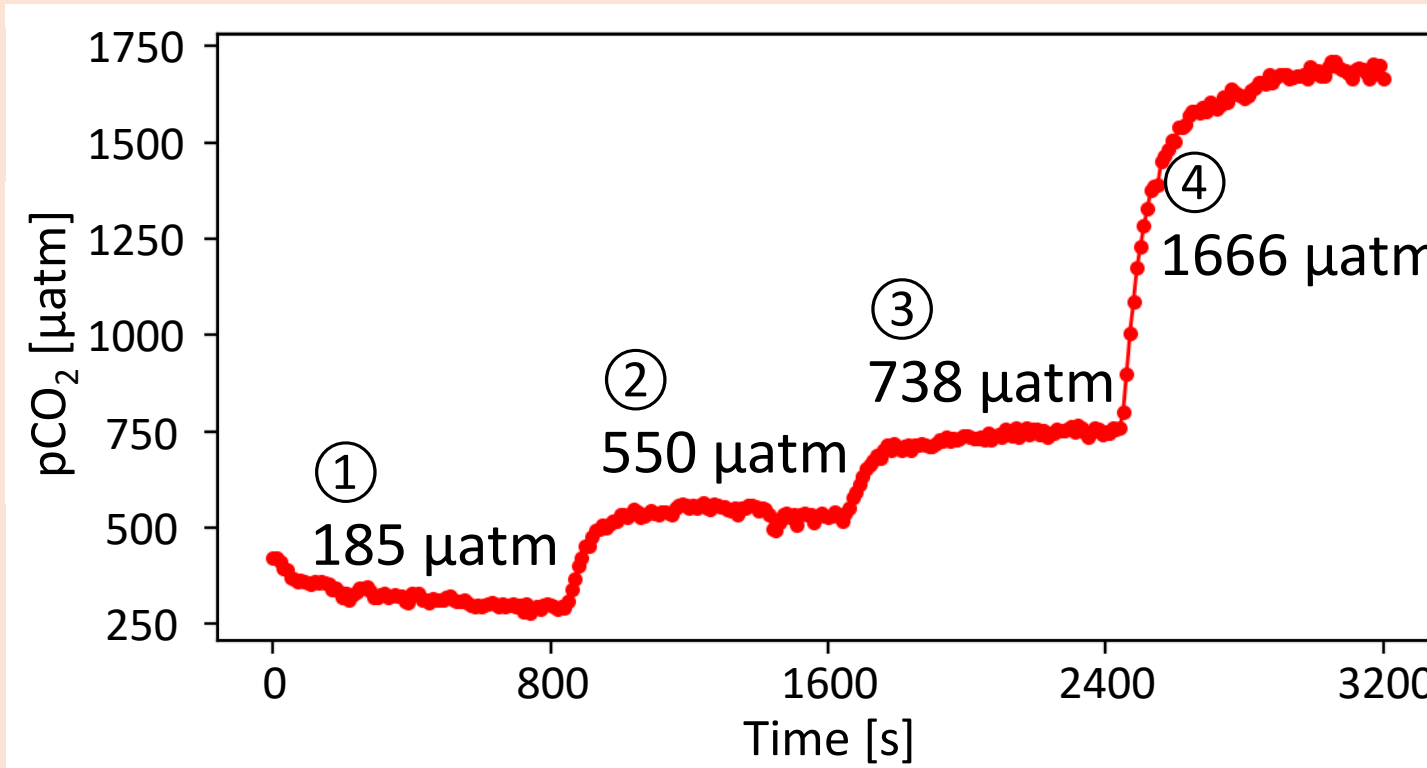
- ・反応範囲：pH 5.2～6.8
- ・pHに応じて色が変化するため吸光度変化として水中二酸化炭素濃度を検出可能
- ・濃度：15 μmol/L



水中二酸化炭素濃度測定実験

実験室におけるPDMS流路を用いた水中二酸化炭素濃度測定実験

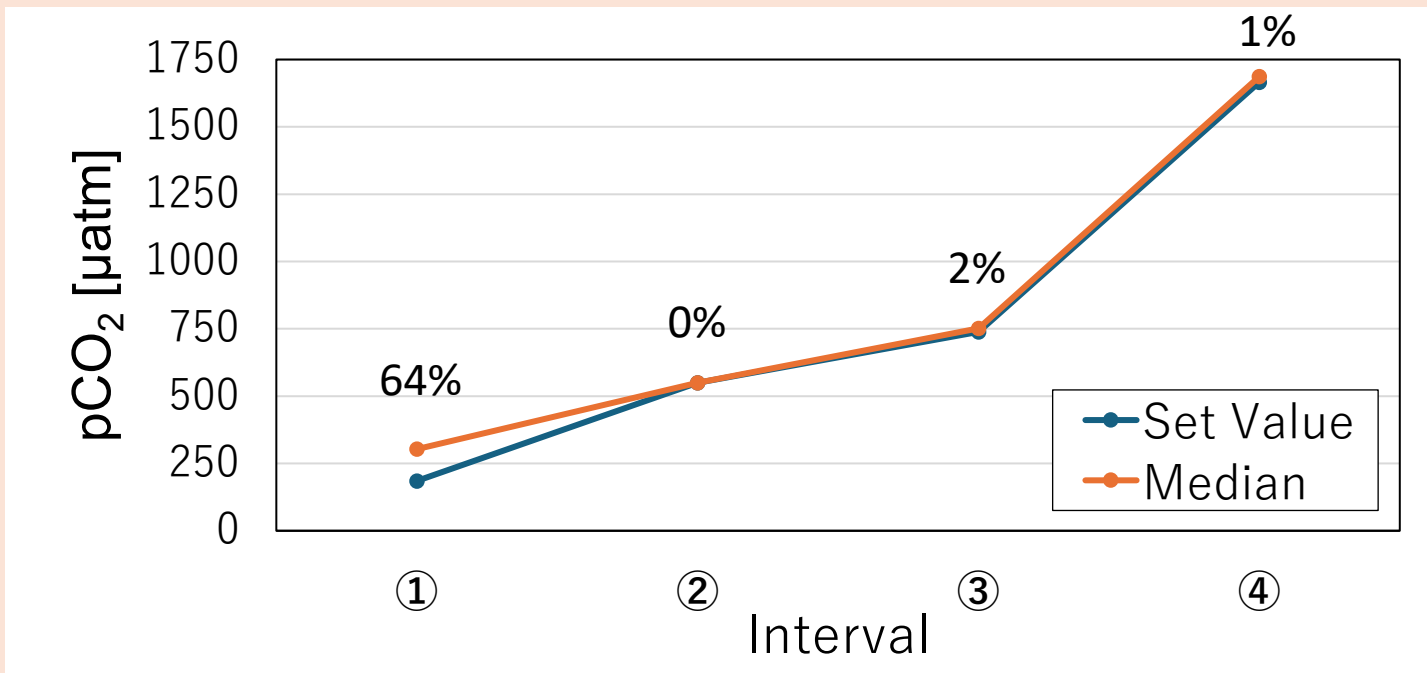
1 サイクルの実験結果



・区間ごとの性能評価パラメータ

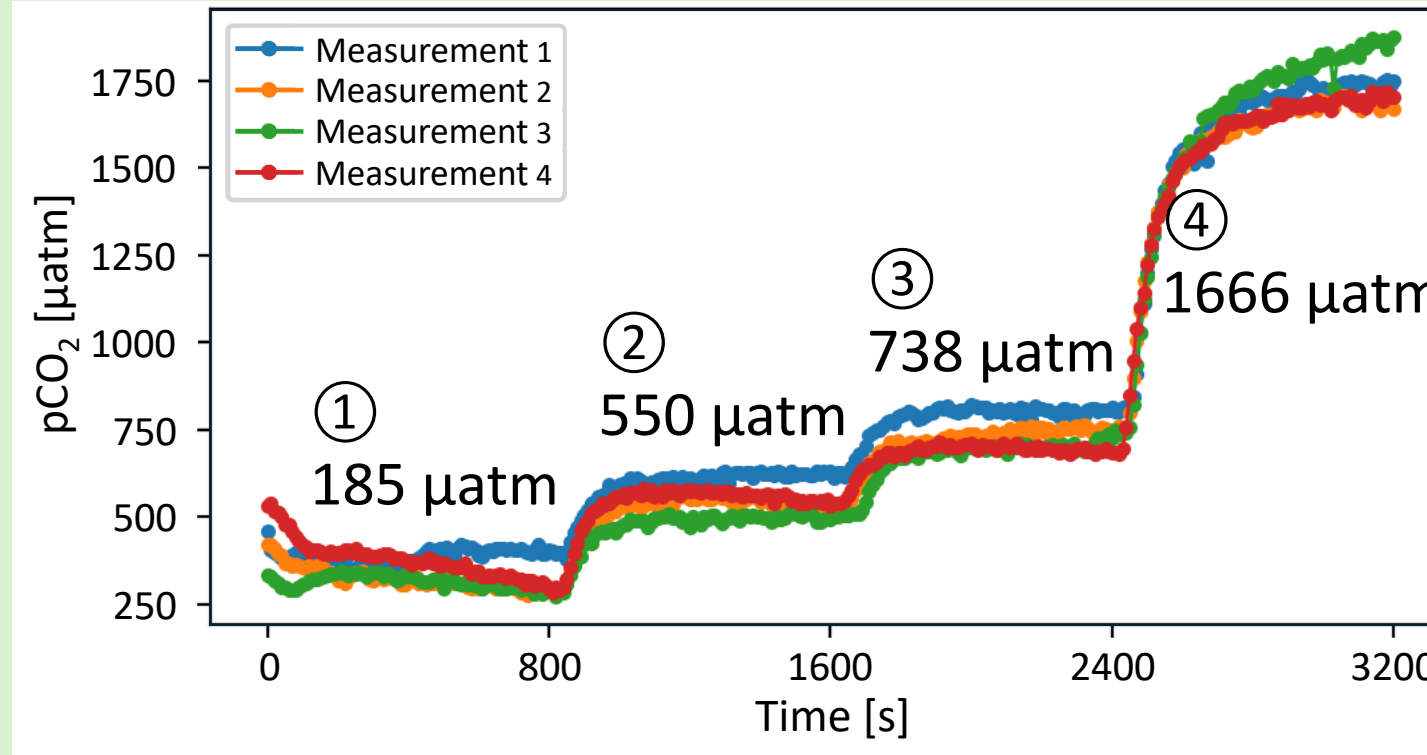
区間	①	②	③	④
設定値 [μatm]	185	550	738	1666
中央値 [μatm]	303	550	751	1687
繰り返し精度 [μatm]	8	8	8	13
分解能 [μatm]	2	3	3	7

・設定値と中央値のpCO₂比較（相対誤差 [%]）



- ・水中二酸化炭素濃度変化に対して良好に応答
- ・測定精度は高濃度域（区間④）を除き1桁
- ・分解能は全濃度域において1桁
- ・低濃度域（区間①）では相対誤差が大きくなったものの、中・高濃度域（区間②-④）では、相対誤差を2%以内に抑制

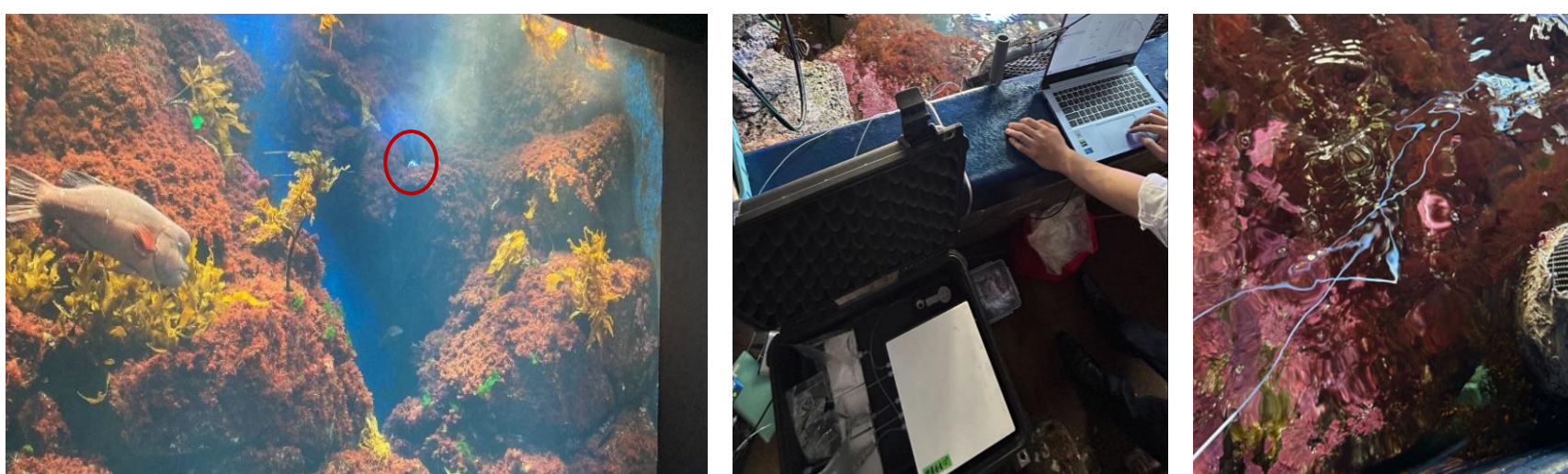
4 サイクルの実験結果



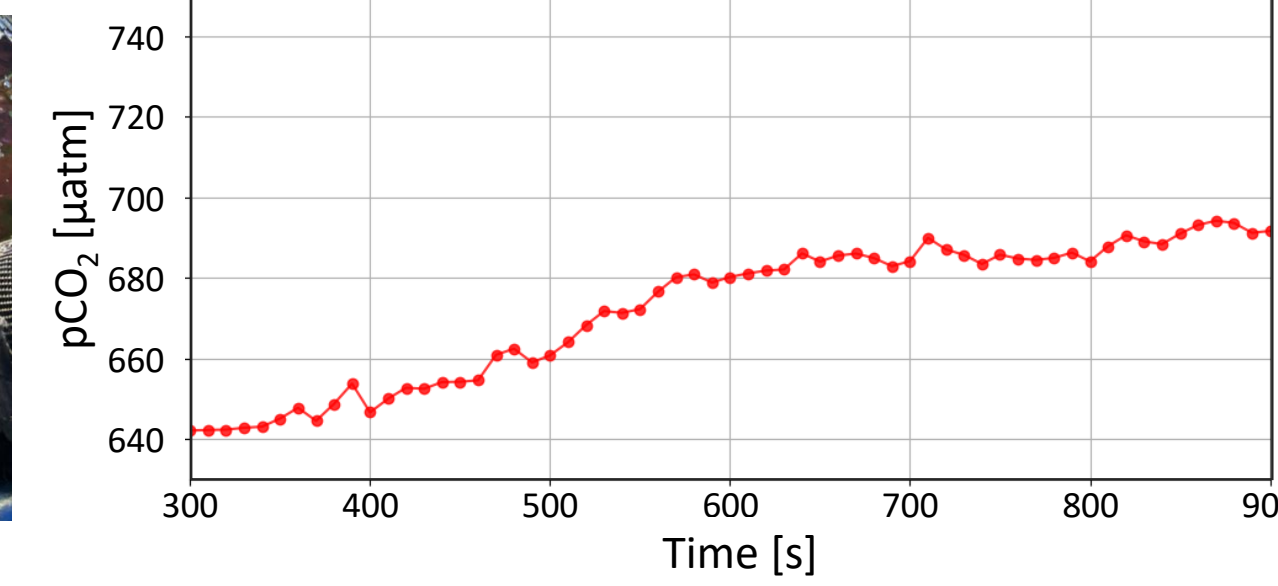
- ・3200 秒の連続測定を4 サイクル達成
- ・高い再現性の確認

実地測定（新江ノ島水族館）

・測定の様子（赤丸：PDMS流路）



・測定結果



- ・実験室とは異なり、水流や振動、飼育魚の影響を受ける環境下においても、PDMS流路は剥離せず安定した測定が可能であることを確認
- ・水槽に大気が入り込んだ結果、pCO₂の上昇が確認

Future Work

- ・海藻や水草を利用したブルーカーボン生態系模擬実験を実施
- ・太平洋沿岸、水族館、養殖水槽など多様な現場での実地測定
- ・小型化、耐久度向上に向けた設計の再検討