報 文

海上での流出オイルセンサー開発及びフィールド実験

山口 良隆^{®*}, 田口 昇*, 山之内 博*,
柴田 俊明*, 樋富 和夫*, 山 岸 進*

Development of a spilled-oil sensor and field observation on board a ship

Yoshitaka YAMAGUCHI, Noboru TAGUCHI, Hiroshi YAMANOUCHI,
Toshiaki SHIBATA, Kazuo HITOMI and Susumu YAMAGISHI*

*Ship Equipment and Marine Environment Division, Ship Research Institute, Ministry of Transport, 6-38-1 Shinkawa, Mitaka-shi, Tokyo 181-0004

(Received 17 July 2000, Accepted 16 October 2000)

We need to detect spilled-oil conditions on/in the sea for cleaning the ocean and protecting the coast, if oil-spill accidents like Nakhodka and Erika occur. For one possible countermeasure we have developed an oil sensor. This sensor can be applied for a remote sensing technique (LIDAR) and fluorescence analysis. This system can distinguish oil species in laboratory. We have tried to obtain field experience for the first time using fluorescence LIDAR (F-LIDAR). The F-LIDAR system was used to carry out a field analysis around Yuge Island on board a ship (Yuge-Maru). The fluorescence response was detected but oil was not detected during this voyage. We think that cause for this result was the microbes, based on an observation of seawater by an optical microscope. F-LIDAR can observe microbes under environmental conditions. Our system is new a useful and technique for monitoring oil and microbes in the marine environment.

Keywords : environments; remote sensing; oil; microbes; monitoring on board a ship.

1 はじめに

近年化学物質による環境汚染問題がクローズアップされるなか、汚染物質の種類も増加し環境中での状態も多様化してきている。そのため現在は従来の分析技術だけでは、環境中の化学物質計測は対応しきれなくなりつつある。まさに新たな分析法のアイデアが必要になっているときである。また、環境計測では、試料の汚染や現場での瞬時に状況把握をする必要性から、現場でサンプリングを行い実験室に持ち帰り分析をするやり方から、現場でアウトプットを出す“その場分析”への必要性が出てきている。また、その場分析では計測時間が短くて済むような“リアルタイム”に近い時間分解能の分析法についても必要性が出てきている。

船舶関係での環境に負荷を与える出来事の一つとして、

化学物質及びオイルなど輸送中のタンカーが事故を起こし、積荷である化学物質及びオイルが海洋環境に流出することが挙げられる。1960年代には約10万トンクラスのタンカーが、更にはエネルギー危機が危ぶまれた1970年代に約25万トン級のタンカーが多く製造され、今日もなおこれらの石油タンカーが国によっては現役で走りつづけている¹⁾。海上での安全航行に努めているにもかかわらず、ここ数年で世界ではTable 1にあげるような石油タンカーの事故が起こっている。Table 1ではXの数で流出量を表し、X: 5万トン以下, XX: 5万から20万トン, XXX: 20万トン以上である。しかし、事故対策は必ずしも万全ではない。1997年に起こった日本海沖でのロシア船籍オイルタンカー・ナホトカ号の沈没事故の際も、悪天候のために流出オイルの挙動が分からず、オイル防除対策を立てることができなかった。そのために海上への流出オイルが日本海沿岸に漂着してしまったという苦い経験があ

* 運輸省船舶技術研究所: 181-0004 東京都三鷹市新川 6-38-1

Table 1 List of ship accidents

Year	Name of ship	Spillage
1991	ABT Summer	XXX
	Heaven	XX
	Kirki	X
1992	Katina P.	XX
1996	Sea Empress	XX
1997	Evoikos	X
	Nakhodka	X
	Nissos Amorgos	X
	Osung No.3	X
	San Jorge	X
1999	Erika	XX

X shows amount of spilled-oil. (50,000 t < X, 50,000 < XX < 200,000 and 200,000 < XXX)

る。また、1999年暮れにもフランスのNantes沖でマルタ船籍オイルタンカー・エリカ号が沈没し、オイル流出事故が起こった。そこでも日本の場合と同じように、流出オイルが海岸に漂着して、フランス最大の環境汚染事故となった経緯がある。現在でもフランス・サンナザール近辺の砂浜や海岸で、Fig. 1の写真のようなオイル除去作業が行われており、事故の大きさを物語っている。

今まで述べてきたように、オイル防除対策のために海上でのオイル挙動を把握する必要がある。その検出手段として使用されたものについて述べる。まず、広域汚染の場合には人工衛星からの写真及びリモートセンシング法を使用することがあるが、周回軌道などの問題より即時性に乏しく、また雲などの障害物があると必ずしも海上でのオイル分布が把握できない。コンピュータを使用した計算でのシミュレーションでは、風や天候及び海洋の状態などの計算上のパラメーターが多すぎ、オイルの挙動と正確に一致させるのが非常に難しい。更に船舶や航空機を使用して目測でオイル観察を行っても、曇りや夜間だと判断をするのが非常に難しい。以上のことが流出オイル状況を把握する上で問題となっている。このような現場からの要望を考慮に入れ、事故が起こった場合に船舶や小型航空機に搭載でき、かつ現場である程度の状況把握ができる分析法の開発を行っている。その手段として、主に大気計測に使用されてきたレーザーを光源に用いたりリモートセンシング法²⁾を、新たな計測対象として海洋表面の測定に挑戦して行こうというものである³⁾。このような光を用いたりリモートセンシング法は、Light detection and ranging (LIDAR)、通称ライダーと呼ばれる。また、本装置はオイルの検出のためにライダーで蛍光分析を行うので、Fluorescence LIDAR (F-LIDAR) 又は蛍光ライダーと呼ばれる。

今回は環境計測ヘレーザーを使用した分析法について述べる。蛍光ライダーの実験室での結果を基にして、船舶に搭載しフィールド実験を行った。また、フィールド実験が

Fig. 1 Beach cleaning of spilled oil from sunken tanker Erika in France

Tanker Erika sank in December 1999. But now this work continues.

ら得られた結果に基づいた新しい計測法についても述べる。

2 装 置

蛍光ライダーの装置図をFig. 2に示す。蛍光ライダーの装置は、紫外光レーザーを用いて目標物（ここでは主にオイル類）の励起を行い、そこから出た蛍光についてリモートセンシング法を用いて分析するものである。装置の構成について述べる。光源として355 nmのNd:YAGレーザーを使用した。出力エネルギー11 mJ。また、光源にはナノ秒オーダーのパルス幅でレーザー光を出力できるようになっており、受光側にもバンドパスフィルターと高速ゲートを装備した。バンドパスフィルターは測定に必要な波長に変えられるように設計をした。また、高速ゲートは3ナノ秒から連続的に切り替えられるようになっている。この装備により蛍光波長とともに物質固有の蛍光減衰を観察でき、そのデータから成分分析が可能である。受光系には微弱な光の増感を行うために、イメージンテンシファイヤーを組み込んである。最終的な画像の記録は電荷結合素子 (CCD) カメラで行い、蛍光スポットと周辺画像がコンピュータに連続画像として取り入れられる。CCDカメラの有効画素数は659 × 494ピクセルである。

また実海域での測定に当たり、装置容量が小さくなるようにダウンサイズ化を行った。海洋という精密機器に過酷な環境での機器の保護を考え、装置を温度及び湿度コントロールのできるデシケーター中に梱包した。

ライダーを使つての水面の蛍光強度は、一般に次式で表される。

Fig. 2 Schematic of fluorescence LIDAR (F-LIDAR)

$$E(\lambda, F) = E_i T(R_o) K_o(\lambda) \epsilon(R_o) \times$$

$$\frac{A_0}{R^2} N_0 \frac{\delta^f(\lambda_i, \lambda)}{4} \frac{c \tau_d}{2} (R) \exp[-k_T(R - R_o)] \quad (1)$$

ここで, E : 受光エネルギー, E_i : レーザーエネルギー, T : 大気透過係数, K_o : フィルター関数, ϵ : レーザー光と受光視野の重なり, A_0 : 受光面積, λ : 蛍光波長, λ_i : レーザー波長, R : 距離, R_o : 対象物質までの最短距離, N_0 : 濃度, δ^f : 蛍光断面積, F : 蛍光量子効率, c : 光速, τ_d : 観測時間, k_T : 対象物質の消光係数, $\gamma(R)$: 蛍光減衰特性の補正項を表す。

以上の式と蛍光ライダーを次の条件として有効性の試算を行った。レーザー出力: 1 MW, 広がり角 1 mrad, 受信系の口径 20 cm, $\Delta\lambda = 10$ nm 及びイメージインテンシファイヤーのゲイン強度も考慮に入れ, 更に太陽光強度を $1.57 \text{ W/m}^2/\text{nm}$ とし, 視程を 1 km でシミュレートすると約 300 m の有効距離が得られた。

3 結 果

3.1 スペクトル測定

まずオイルの蛍光特性を知るために, Nd:YAG レーザーを光源とした紫外光で励起した数種のオイルについて, ストリークカメラを用いてスペクトル分析を行った。A 重油についてのスペクトル測定を行った結果を Fig. 3 に示す。縦軸は光を照射してからの蛍光を測定した時間で、横

Fig. 3 Spectrum of A heavy oil detected by streak camera

This figure was plotted fluorescence lifetime of A heavy oil in each wavelength. Contrast shows fluorescence intensity. Spot of 355 nm is light source of Nd:YAG Laser.

軸は蛍光波長である。355 nm に見える強度の強い部分は励起光である。A 重油は 400 から 450 nm にブロードなピークを持つことが分かった。ほかのオイルの測定を行い、結果は C 重油では 450 から 500 nm の間に、軽油は 350 から 400 nm の間にそれぞれブロードなピークを持つという結果となった。これらの蛍光の起源としては、オイル成分に含まれている不飽和結合を持った化合物である。オイルは様々な化学物質が混合しており、種類が異なると混合

Fig. 4 Oil species detection using by F-LIDAR

This figure was plotted fluorescence intensity in each delay time.

する物質及びそれらの割合が変化をする。その割合の変化がスペクトルに反映されオイル種が特定できる。蛍光分析法でオイル中の個々の成分をそれぞれ特定することは難しいが、オイルの種類を特定するのには優れている。

3・2 蛍光ライダー

フィールド実験を想定して約 10 m 離れた所に水槽を置き、水面に数種類のオイルを浮かべての実験も行った。この実験における蛍光検出は 405 nm 以下の光を遮光し、軽油、A 重油、潤滑油及び灯油について比較を行った。その結果を Fig. 4 に示す。オイルの種類により時間と蛍光強度の関係がそれぞれ特徴的に変化をする。そのような特徴的な変化をふまえて、ゲート時間を 130 ナノ秒に固定した場合には、オイルの種類によって軽油>A 重油>潤滑油>灯油の順番で非常にコントラストのついた蛍光強度の違いが出た。これによりゲート時間と蛍光強度に基づいてのオイル種の比較ができることが分かった。また現場では、検出の簡素化のためにこのように分析対象物が流出オイルと決まっている場合は、計測のゲート時間を固定して蛍光強度の比較による分析を行える。しかし計測する場所が野外で、しかもリモートセンシング法で分析を行うために、標準試料、計測距離及び野外での光についてのバックグラウンド補正が必要である。

3・3 船舶搭載フィールド実験

船舶に蛍光ライダーを装備してフィールド実験を行った。フィールドでの実験は弓削高等商船専門学校練習船「弓削丸」を使用し、観測は弓削島を中心とした愛媛県と広島県の県境の海峡で行った (Fig. 5, A)。この近辺で海上に浮遊しているオイルを探して 2 日間航海を行ったが、

Fig. 5 A) A scene of field analysis on board ship (Yuge Maru, Yuge National College of Maritime technology), B) Fluorescence spot on surface of the sea when Ultraviolet Laser (Nd: YAG, 355 nm) irradiated. F-LIDAE was equipped light cut filter below 400 nm.

残念ながらオイル成分は発見できなかった。

そこで海洋分析における基礎データ取得のために、紫外光レーザー照射時のバックグラウンド測定を行った。その結果得られたスポットを Fig. 5, B に示す。ここでは、Nd: YAG レーザー 355 nm の照射光の影響を除去するために、400 nm 以下の波長の光を遮光するフィルターを用いた。強度は水のラマン散乱 (波長: 407.5 nm) よりも強いことから、海洋からの蛍光を受光したと考えられる。オイルの存在しないところでの蛍光の起源を探るために、海水を採取して光学顕微鏡観察を行った。そこではかなりの数の植物及び動物プランクトンが観察できた。浅沼によると、海中のプランクトンが紫外光照射で蛍光を発することが確認されている⁴⁾。以上の結果及び実例より、この蛍光スポットの起源は海水中に生息する微生物であると考えられる。

以上の微生物が起源と考えられる蛍光特性から、蛍光ライダーは本来の目的であるオイルセンサーとして使用するほかにも、海洋の状態観測に使用できる。基礎データとし

て通常の微生物種, オイル濃度及び化学成分を計測し, 海洋状態を把握することにより, 例えばオイル流出事故が起こった場合, 流出オイル回収後の環境回復状況が判別できる. そのためには各海域において季節及び経年についての微生物種, オイル濃度, 化学物質などの変化についてのデータベースを作成する必要がある. また, 生物種に関してはこれまでに得られた生物情報をベースにして, 蛍光波長及び微生物の形などから, 生物の分類をニューラルネットワークなどを用いて詳細に検討する必要がある. 定常的な海域の情報としては広域観測のものと比較する必要がある. 広域観測ではそれぞれの微生物種やクロロフィル分布についても明らかにされてきている⁵⁾. また, クロロフィルに関してはフェリーで広域にモニタリングをしたものと, 人工衛星を利用した測定でデータの比較が行われている. このような地球規模のデータと蛍光ライダーのローカルなデータについて比較を行うことにより, 海洋環境監視の連携と強化に役立つものである.

本装置は海洋の現場で測定するために, 船舶及び小型航空機に搭載できるようにシステム全体の容量及び重量などについてダウンサイズ化を行った. そこで今回は初めて船舶に搭載し海洋で計測を行い, 蛍光ライダーが計測可能であることが実証された. また, 海水表面近傍の微生物についても観察もできることが分かった. 以上の結果から, 本方法は海洋環境でのオイルなどの幾つかの測定指標及び計測範囲もかなり広範囲な海洋環境計測を行える手法である. 計測対象としては今回の実験で微生物が計測可能であることが分かったが, 情報の高度化をするために蛍光ライダー装置の改良が必要である. 改善点としては, 現在の受光系は単一波長を使用しての分析であるが, 詳細な情報を得るためにスペクトル解析への移行が必要である. 更に近年, 小型で多波長同時に出力できる半導体レーザーも開発されている⁷⁾. このようなレーザーで高出力のものができれば, 光源についても現在の単波長励起の Nd : YAG レーザーから計測対象に応じて必要な波長の選択できる光源や多波長励起を行えるようなものに変えると, 海洋状態についての情報量を増やすことができる.

船舶搭載実験において海洋での測定を行い分析が可能である手法であるという結論を得たので, 次回は船舶の航行できない地域の測定を行うために, 飛行機搭載実験を予定している. この場合は, かなり距離の離れたリモートセンシング法の測定であるために, 直接現場でサンプルを採取して蛍光ライダーのデータと合わせ, 詳細に検討する必要がある. そのためのフィールドでの“その場分析”についても装置の開発を行っている.

事故後の海洋からのオイル回収は機械的にくみ上げる作業が中心に行われており, 完全に海洋からオイルが除去されるわけではない. また, オイル汚染について次のような

事例がある. ナホトカ号オイル流出事故現場において水鳥を採取し, 体外・体内のオイル汚染の分析を行い, オイルの識別領域である hopanes 類の比較を行ったところ, 体外汚染はナホトカ号由来のものと一致したが, 体内は一致しなかった⁷⁾. このことは流出オイルのような大量のオイルがあってもこれがメインに体内に蓄積されず, 生活の中で長時間にわたり起源が分からないオイルで汚染されたものであると考えられる. 以上のようなことから, 事故海域について流出オイル回収後に残余したオイルの挙動や通常海域の海洋中のオイル成分及び濃度について, どのように分布をしているか調べる必要がある. そしてこれらがどのように生態系に取りこまれていくかの基礎データとして, 海洋中の微量オイル成分の濃度及び成分分析とその近辺での生体内汚染の関係についても観察を行わなければならないと考えている. 海水表面及び表面近傍の水面下については, 蛍光ライダーは有用である. なぜならゲート時間の設定照射した光が返ってくる時間差により, 深さ方向の分布及びそれぞれの深度での情報も得られる. 陶によると, 日本における通常海域のオイル濃度は, 1975 年から 1996 年の調査によると, 0.0 から 118 $\mu\text{g}/\text{l}$ の範囲と報告されている⁸⁾. この濃度では蛍光ライダーの検出限界以下なのでオイル流出事故後の未回収残余オイル起源の事故海域近辺での分散状態についても追跡ができる. また, 汚染レベルについて陶らの報告の濃度範囲でも生体内にオイルが濃縮される可能性も否定できない. しかし蛍光ライダーの感度では検出が難しいので, 海水の微量オイルについて分析を行える高感度蛍光分析装置の開発も行っている⁹⁾. この装置ではオイル濃度について約 10 ppb ぐらいまでの蛍光分析ができると見積もっている. この装置の使用法としては, 微生物分布やオイル濃度について船舶及び潜水艦などに搭載して広さ方向及び深さ方向の分布を三次元的に分析するものである. しかしながら蛍光ライダーや微量成分分析装置に使用している蛍光分析では, オイル成分の定量分析を行う場合に不飽和結合を持つ化合物の検出しかできず, 正確な全量の見積もりは非常に難しい. 将来的には, 汚染実態把握もオイル成分中の特定の化学物質を追跡する必要性が出てくると考えられる. そのために更に次の段階として, 1) 全量の定量, 2) 脂肪族, 芳香族などのグルーピング, 3) 特定化学物質の検出に向けての分析法を検討中である. オイル中の化学成分の分析は非常に難しく, このような段階を経て徐々に海洋のオイルを中心とした汚染の実態を明らかにしていく予定である. そして海洋中での又は生態系での汚染物質の移動過程を解明していきたいと考えている.

光を用いたリモートセンシング法(ライダー)で, 海上のオイルを検出することを試みた. 実験室レベルでは成功したが, 実海域にはオイルを発見できなかった. また, 新

しい展開として環境指標物の測定により海洋の環境状態評価についての検討も行っている。また環境監視の観点から、汚染物質の一種類である海洋中のオイルについて、大量の流出オイルから微量オイルまでを分析する必要があると考えられる。

実験を一緒に行っていただいた国立弓削商船高等専門学校の多田助教授と松下機関長に感謝致します。

文 献

- 1) T. Hofer: *Environ. Sci. and Pollut. Res.*, **5**, 97 (1998).
- 2) 山岸 進: 機械の研究, **49**, 354 (1997).
- 3) 山岸 進, 山之内 博: 平成9年度春季 (第69回) 船舶技術研究所研究発表会講演集, p. 193 (1997).
- 4) 浅沼市男, 宗山 敬: 海洋科学技術センター試験研究報告書, **23**, 125 (1990).
- 5) 平井光行: 平成8年～平成10年環境庁地球環境研究総合推進費終了報告書, p. 36 (1996).
- 6) A. Tredicucci, C. Gmachl, F. Capso, D. L. Sivco, A. L. Hutchinson, A. Y. Cho: *Nature* (London), **396**, 350 (1998).
- 7) 堀之内 愛, 堤史 薫, 河野恵里子, 高田秀重, モハメド・ザカリヤ・パウジ, 乗木信一郎: 湾岸海洋研究, **37**, 23 (1999).
- 8) 陶 正史: 海洋, **30**, 599 (1998).
- 9) 山口良隆, 山之内博, 樋富和夫, 山岸 進: 日本化学会第78春季年会講演予稿集 I, p. 545 (2000).

要 旨

ナホトカ号の事故では、流出オイル防除対策にはリアルタイムでオイル群の挙動を把握する必要があった。そのために船舶や航空機に搭載できて、小型かつ現場で使用できるセンサーが必要なことが分かった。著者らは今までにレーザを使用したリモートセンシングシステム（ライダー）の研究を行い、その技術と蛍光分析法を利用して海上での流出オイル検出システム（蛍光ライダー）を作製し、検証実験を行っている。実験室では、蛍光強度分析よりオイル種を相対的に区別できた。更にフィールドでは、ライダーを船舶に搭載し実船実験を行った。海上でオイルは見つからなかったが、海洋へ紫外光を照射すると蛍光を含んだスポットがその場で検出できた。この蛍光は海洋微生物起源であると考えられる。今回の研究での新たな展開として、オイルや化学物質流出事故後の環境回復状況についても計測できることも分かった。まだ検討の必要はあるが、船舶搭載での観測が可能であることが分かった。