技術論文

マクロ計測及びミクロ分析による海上流出化学物質の広域 モニタリング

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

Wide-scale monitoring systems for spilled oil and chemicals in the ocean using macro-monitoring and micro-detection

Yoshitaka YAMAGUCHI, Noboru TAGUCHI, Hiroshi YAMANOUCI,
Toshiaki SHIBATA, Kazuo HITOMI and Susumu YAMAGISHI^{*}

^{*}Ship Equipment and Marine Environment Division, National Maritime Research Institute, 6-38-1, Shinkawa, Mitaka-shi, Tokyo 181-0004

(Received 13 July 2001, Accepted 3 October 2001)

It is necessary to detect any spilled-oil condition on/in the sea for cleaning and to analyze seawater containing oil for monitoring any micro pollutant in the marine environment. For possible countermeasures, we have developed oil sensors with various configurations for wide scale and real-time monitoring. The first system involves two-dimensional detection applied for a remote sensing (LIDAR) technique and fluorescence analysis. The LIDAR system was used to carry out scanning on the sea surface near Oki Islands onboard an airplane. We succeeded to obtain energy-selected images from the airplane. Furthermore, we tried to analyze micro-contained oil in seawater for a continuous environment analysis onboard a ship. This system can detect oil in seawater at about 50 ppb. We are considering a microanalysis system adapted for monitoring onboard a ship as an observing platform. Our systems are useful for monitoring from macro pollution to micro-contaminated detection in/on the marine environment.

Keywords : fluorescence analysis; oil pollution; marine environment; remote sensing; micro-analysis.

1 ま え が き

エネルギー物質及び化学物質の大量流通において、海上輸送は大きな役割を果たしている。しかし海上の物質輸送に伴う事故により、大規模な海洋汚染が世界的にみとめられ、しばしば起こることがある。日本近辺で発生した事故の例としては、1997年に起きたオイルタンカー Nakhodka (ナホトカ) 号からのオイル流出事故が挙げられる。これは流出オイルが海岸に漂着し、社会問題になったほどの大規模な事故であった。このような事故はその後世界各地で度々起こっている。例えば1999年に発生したオイルタン

カー Erika (エリカ) 号での事故も流出オイルが海岸へ漂着し、フランス最大の環境汚染事故となり、社会問題となった。また、2001年にはエクアドルのガラパゴス諸島でもオイルタンカー Jessica (ヘシカ) 号からのオイル流出事故が発生して、ダーウィンが進化論を構築したヒントとなり、また世界的にも保護されている希少生物種への影響が懸念されている。更に化学物質を輸送する化学タンカー事故も近年起こっている。2000年にはフランス近辺海域において沈没した Ivory Sun (イエボリ・サン) 号に大量の化学物質が積載されており、その中のスチレンが海洋中に流出した。スチレンは国内において「海洋汚染及び海上災害の防止に関する法律」で海洋への排出・投棄が禁止されている。流出物は固化したスチレン樹脂としてかなりの

^{*} 独立行政法人海上技術安全研究所装備部: 181-0004 東京都三鷹市新川 6-38-1

量が回収された。しかしスチレンは環境ホルモン様物質としての疑いがあるために、微視的な量の残留物の影響で今まで想像しないような被害が懸念されている。そのために、今後は近辺海域の生態系を含めた海洋状態の監視が必要である。

以上述べたような流出オイル、化学物質の回収は非常に重要な問題であり、これらの大量な流出物回収のために、化学物質を巨視的に観測する手段が必要である。今までの監視技術は、飛行機からの目視、人工衛星からの観察や、計算によるシミュレーション¹⁾、などが挙げられる。それぞれの方法は、海洋観測プラットフォームとしての長所及び短所を持っている。人工衛星では広域な観察ができるが、リアルタイムでの観測が難しい。また、雲などの障害物があると目的物の観察ができない。一方、シミュレーションでは自然界ではパラメーターが多いので、方法を確立するのは難しい。航空機やヘリコプターを利用した上空からの目視では、夜間観測が不可能である。また、以上述べた手法では化学物質の識別能が乏しいものが多い。

そこで幾つかの問題点のうち、(1) 物質識別能、(2) 雲の下での広域観察、(3) 夜間の監視、についての問題点を解決するために、光学系を使用した流出オイル検知のために、紫外光励起蛍光分析レーザーレーダーの研究開発を行ってきた²⁾。

生物体内及び生態系へのオイル汚染についても、次のような事例が報告されている³⁾。ナホトカ号の沈没事故で、日本海沿岸に漂着した流出オイル地帯から採取した水鳥の死体の汚染を調査した例がある。産地などの起源についてオイル識別法は、それぞれのオイルに含まれる *n*-アルカン類、多環芳香族炭化水素 (PAH) 類、トリテルペン類の炭素数分布を固有の指紋領域として用いた。これらの分布を調べて見ると、羽など体外付着したオイルはナホトカ号からのものと一致したが、体内汚染のオイルについては一致しなかった。この結果は、様々な起源のオイルが海洋に混濁し、微生物や魚に蓄積をして生態系の中に入り込んだ可能性が考えられる。また、このようなオイル汚染については、海上輸送以外にも油田、石油プラントなど様々な汚染起源を持つ⁴⁾。

このために微量オイルについても分布や動態を観測して、海中汚染や海洋生物を介する生態系への移動経路を解明する必要がある。

事故による巨視的な量の流出化学物質のモニタリングや、回収後の少量の残留物質が海洋中に混濁し、どのような微視的な状態で存在し、環境へ影響を及ぼすのかを調べる必要がある。また、これらは検出範囲のスケールが異なっている、全体の状況を把握して海洋状態を連続してとらえるために、広域で監視できるようなシステムが必要である。そのためには、海上の流出オイルや化学物質などの

巨視的な検出は、リモートセンシング装置を船舶や航空機に搭載して行うのが有用である。そして溶解及び分散したオイルや化学物質などの微視的な分析は、海洋環境中の状態の地域性や時間的な変化を把握するために、広域かつ長期的で観測、更には高頻度で行える計測手法の開発と確立が必要である。また、これらの情報は、海洋汚染物質流出事故などの浄化の指標としても使用できる。

以上のようなコンセプトを実行している例として、フェリー「さんふらわあいぼり号」を、海洋環境観測プラットフォームに使用していることが挙げられる。観測航路は大阪～別府間の瀬戸内海を中心に、観測を行っている。サンプリング法としては、定期船舶で停泊及び走行中に連続取水をし、連続フロー分析又は濃縮サンプリングを行うものである⁵⁾。また、世界的にもこのような定期船舶を利用した海洋環境モニタリングが行われ始めている⁶⁾。

本研究では、以上述べたような海洋環境汚染計測の対象の一つとしてオイルを扱った。大量流出した巨視的なオイルから、海洋に混濁した微視的なオイルまでの広い検出範囲を網羅する広域分析手法について述べる。大量流出時の測定は、紫外線励起蛍光検出リモートセンシング装置を航空機に搭載した実験について、微量分析は微視的な微量分析オイルの蛍光分析を行った結果から、船舶搭載型の可能性について検討した。

2 実験装置

2.1 巨視的計測用リモートセンシング装置

海上の流出オイルを観察する手段として使用するの、光を用いたリモートセンシング法である。このような手法は、Light detection and ranging (LIDAR, ライダー) とも呼ばれる。また、本システムは紫外線励起蛍光検出ライダーなので、蛍光ライダーとも呼ばれる。装置の構成を Fig. 1 に示した。オイルを励起する光源として、ネオジム：ヤグ (Nd:YAG) レーザーのナノ秒幅のパルスレーザーを用いた。出力波長は 355 nm、出力エネルギーは 11 mJ である。受光側には、可変可能である波長選択のフィルターと高速ゲートを装備しているために、波長を選択して更に蛍光寿命を観察できる。また、光学系の途中に微弱な光の感度を上げるために、イメージ管が組み込まれている。この光学系で最終的に画像は、電荷結合素子 (CCD) カメラで結像する。これらの画像は蛍光スポット及びその周辺情報がコンピュータ上ですぐ見られ、その場での状況判断ができる。また、画像は連続してコンピュータの中に取り込まれ記録される。

海表面計測のためにこの装置を航空機に搭載し、Fig. 1 のようなダウンサイズ化を行った。総重量は約 50 kg である。蛍光ライダーの検出距離は、水面を対象とした蛍光の受光強度の関係式、式 (1) より太陽光のある条件で約

Fig. 1 Schematic of fluorescence LIDAR on board airplane (beachcraft 99)

300 m と求められている⁷⁾.

$$E = E_L T(R_0) K_O(\lambda) \varepsilon(R_0) \times \frac{A_0}{R^2} N_0 \frac{\delta^F(\lambda_L, \lambda)}{4} \frac{c \tau_d}{2} \gamma(R) \exp\{-k_T(R - R_0)\} \quad (1)$$

ここで E : 受光エネルギー, E_L : 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_L : レーザー波長, R : 距離, R_0 : 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.

2.2 微視的量のオイル検出蛍光計測

試料調整は次の手順で行った. 既知量のオイルを蒸留水及び海水に添加した. その後, 高速回転カッターで 11400 rpm で 5 分間かくはんし, 更に高速回転の 13900 rpm で 5 分間混合した. これを原液として, 各含有量に希釈を行って実験に使用した.

蛍光分析装置は, 日立 F-2500 を使用した. 得られる蛍光情報は, それぞれの励起光波長に対する蛍光波長の強度である. このような三次元情報のスペクトルは, 物質によって固有なので物質同定が行える. 検出条件は, 励起光波長: 220 ~ 720 nm, 蛍光波長: 220 ~ 720 nm, スリット幅 10 nm として, 光電子増倍管の高感度検出条件で観測を

行った.

3 結果と考察

3.1 巨視的な海上オイル計測

海洋中に浮遊している流出オイルを検知するために, 隠岐諸島近辺の日本海上空を, Fig. 1 の小型航空機 (Beachcraft 99) でナホトカ号沈没ポイント (緯度 37°14'4", 経度 134°24'9") まで飛行した. ナホトカ号は船体の半分は事故当時に福井県三国町に流れ付き, もう半分は日本海に沈んだ. 船体の亀裂より出てきたオイルが徐々に海面に上昇して, 船体のひび割れからのオイル流出は続いている. このような流出は 1997 年に沈没したときに, ひび割れの大きさと積載量から, 20 年以上続くと見積もられている.

航空機上より海上を目視で観測を行い, 流出オイルを発見した. その後目標物まで飛行を行い, 高度 300 m から, 可視画像と波長選択フィルターを使用したものの二つの画像を同時に取得することに成功した. 航空機より取得したそれぞれの連続画像の 1 コマを Fig. 2 に示す. ここでフィルターは 405 ± 10 nm を透過するものを使用した. また, 波長選択フィルターを使用した画像の条件は, 太陽光で励起されたものである. Fig. 2 の可視画像は, 海上に漂流するオイルをとらえたものであり, 波長選択フィルター像は, そのときのオイルとその周辺情報を取得したものである. 300 m 上空から波長を選択することで, コントラストのある画像を取得できたが, 更に詳細な情報を得るためには, 海洋表面の波の影響や太陽光のバックグラウンドに

Fig. 2 A) Visible image of floating spilled oil from airplane, B) a selected wavelength image that is same shot of A (near 405 nm, excited by sunlight)

についての検討を行わなければならない。

システム性能確認のために、日本海でのオイル検出時と同条件で、琵琶湖上空約 300 m からレーザー光照射を行い、同様にレーザーのスポットが得られた。この結果より、搭載した紫外線レーザーを用いても海面に関する信号が得られるので、航空機からレーザー励起を行いながらの観測も可能であると判断した。

また、本装置の特徴は、レーザー励起の蛍光スポットより視野を広く取っているために、周辺情報もその場で見ることができ、それを連続画像として記録することができる。そのために観測者が汚染物質の追跡がしやすくなる。このような観測手法を用いることによって、防除対策が立てやすくなり、現場での流出物質回収が容易となり、船舶とオイルフェンスで囲い込んだ範囲から流出したオイルを⁸⁾吸引法などによってすばやく回収できると考えられる⁹⁾。

流出オイルを検出する装置開発及びその実験に対する必要性は高く、巨視的量の化学物質観察装置は世界的に開発されている¹⁰⁾。しかし海洋において人為的に大量のオイルをまいて実験をすることは海洋汚染を起こすために非常に難しい。更に本研究のような流出オイルが浮遊している現場も少なく、実海域での実験機会は非常に少ない。

3・2 微視的定量のための蛍光分光法

オイルを微量添加して調整した試料は、1 か月以上放置しても水層とオイル層に分離せず、エマルジョン状態で安定であった。

この試料を調整したその日のうちに蛍光測定を行った。水中に分散させた軽油と A 重油の典型的スペクトルを、Fig. 3 と 4 に示す。水中のオイル含有量はそれぞれ 500 ppb である。

Fig. 3 と 4 に得られたスペクトルは、ある励起波長に対するそれぞれの検出波長強度を等高線で示したものである。等高線は 100 強度ごとに引いてある。本装置で得られる各波長の物質固有の特徴的な蛍光情報は、物質によって異なるために、それぞれの物質のいわゆる「指紋領域」

として使うことができる。本研究では軽油と A 重油ともに、それぞれの起源と考えられる励起波長 277 nm と検出波長 318 nm に、ピークトップを持つスペクトルが得られた (図中の矢印)。ピークトップの相対強度は、軽油: 1624, A 重油: 1025 である。以上の結果より、蛍光分光法を利用して海水中に分散したオイル検出はできるが、軽油と A 重油などの詳細成分の区別は、波長分析の蛍光分光法ではつかないことが分かった。

検出の下限値は、励起波長 277 nm と検出波長 318 nm のピークトップを用いて、バックグラウンドと含有量が 50 ppb について比較したところ、20 の相対強度差があった。以上の結果から蛍光分光法でのオイル検出は、数十 ppb が検出下限値であると考えられる。

蛍光分光法を用いて、水中に分散している微視的なオイル分析法の検討を行い、本研究では微視的な分散オイルの典型的な蛍光スペクトルと、リアルタイム観察を行う場合の検出下限値が得られた。今回の結果は、蛍光分光法で軽油と重油の判別は難しいことが分かった。類似の分子では同じような波長の蛍光を出すので、個々種類の同定には向かない。しかしオイルという同じグループを大まかにとらえるには、非常に簡便で有用な手法である。蛍光を利用してオイル種を詳細に分析するには、今回のような励起波長に対する蛍光波長分析ではなく、ストリークカメラを使用した蛍光寿命で同定できる¹¹⁾。また、今回の目的である分散しているオイルを総合的にとらえるには、蛍光分析法は最適な手法である。

陶の報告によると、日本における海域のオイル濃度は、0.0 から 118 $\mu\text{g/l}$ であることをから¹²⁾、本実験で得られた値より、バックグラウンドの検討は必要であるが、蛍光分光法での分析は感度的には可能である。そのために海水中のオイルについて、現場及び船舶中でリアルタイムでの分析は可能であると思われる。

これまで海水中のオイル分析手法として、必要な海域で海水を採取して、研究室に持ち帰り、四塩化炭素又はヘキサンで濃縮抽出を行って、蛍光分析法やクロマトグラフ法

Fig. 3 A 3 dimensional fluorescence spectrum of contained 500 ppb A heavy oil

Both excitation and detection wavelength are from 220 nm to 730 nm. Contour lines was write by every 100 a.u.

Fig. 4 A 3 dimensional fluorescence spectrum of contained 500 ppb light oil

Both excitation and detection wavelength are from 220 nm to 730 nm. Contour lines was write by every 100 a.u.

で行うものが主流だった¹²⁾¹³⁾。この手法ではサンプリングをした海水の輸送や汚染などの問題がある。そのためにその場での分析手法の提案を行った。海洋環境観測プラットフォームとして船舶を利用することを考えると、航行しながら海水を採取するシステムになっており、蛍光分光法はフロー分析ができるので適していると考えられる。

蛍光分光法を現場及び船舶上で使用するためには、まず装置の簡略化も必要である。一つのアイデアとして、今回の結果で得られた励起光源と検出光の範囲の波長だけを透過し、かつ船舶が海洋から取水した海水を、簡単にフロー実験ができる配管を組んだ装置を設計することである。また、船上で得られる連続取水された海水の起源については、水槽実験により航行しているほぼ直前の海水表層付近のものが、かなりの割合で採取できていると見積もっている¹⁴⁾。

蛍光分析法以外に海水中の微量分析が可能なものは、ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS), 液体クロマトグラフィー/質量分析法 (LC/MS), 赤外分光法 (IR), 光音響分析法 (PAS) である。しかしこれらの分析装置は、簡易微量分析と自動化の両者の条件を満たすことが難しい。

本研究で使用した蛍光分光法で自動分析を行う場合、状

態が特異な箇所についてはその状態を十分に把握するために、海水を採取・保存をして持ち帰り、詳細な分析をする必要がある。そのために分光法で異常値が出た場合には、自動採取装置が作動して、水を採取保存するような装備も考慮しなければならない。しかしそのまま水を採取して貯蔵するのには、かなりのスペースが必要となるので、目的物収集のための濃縮捕集法を用いて、省スペース化に努力する必要がある¹⁵⁾。

最終的にこのような現場型かつ測定に長時間要するシステムは、研究者及び実務にかかわる船員の方々の負担を軽くするために、自動化及び船上装置をネットワークにつなぐような情報技術化 (IT 化) も、最終目標においていくものである。

以上のように、海洋環境事故対応の、巨視的な化学物質センサーと微視的な含有物を分析する装置について述べてきた。これから海洋環境の監視及び保全のために有用な装置である。

本研究にご協力をしていただいた、国立環境研究所地球環境グループ原島 省、功刀正行両博士、電子航法研究所山本憲夫室長、山田公男主任研究官、海上技術安全研究所富田 宏、日夏宗彦、石田茂資各室長、日本気象協会太田英介氏、住化分析センター田

中佑子, 小俣美郁子, 岡田安弘各氏に感謝致します。

また本研究は「環境省・地球環境総合推進費 D3」及び「文部科学省・科学技術振興調整費」により実行された。

文 献

- 1) P. Daniel: Proceeding of Joint Seminar SRI and Cedre, p. 87 (2000).
- 2) S. Yamagishi, K. Hitomi, H. Yamanouchi, T. Shibata Y. Yamaguchi: The Proceeding of 20th International Laser Sensing Symposium (ILSS' 99), p. 127 (1999).
- 3) 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, 乗木新一郎: 湾岸海洋研究, **37**, 23 (1999).
- 4) E. Gold: "Gard Handbook on Marine Pollution", p. 228 (1997), (Assuranceforeningen Gard, Norway).
- 5) 原島 省, 功刀正行: フェリー利用による海洋環境モニタリングおよび関連研究, フェリー利用による海洋環境モニタリングおよび関連研究に関する総合報告書, p. 2 (2000).
- 6) F. Schroeder, W Petersen: Proceedings of Techno-Ocean 2000 international Symposium, p. 109 (2000).
- 7) 山口良隆, 田口 昇, 山之内 博, 柴田俊明, 樋富和夫, 山岸 進: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 1009 (2000).
- 8) S. Hara: Proceeding of Joint Seminar SRI and Cedre, p. 121 (2000).
- 9) 小野志郎, 末田高嗣, 岩崎 徹, 中川寛之, 山賀秀夫, 小沢宏臣: 日本造船学会論文集第 189 号, 337 (2001).
- 10) C. E. Brown, M. F. Fingas, J. An: Proceeding of The Twenty-fourth Arctic and Marine Oilspill Program (AMOP) Technical Seminar, p. 485 (2001).
- 11) 樋富和夫, 山之内 博, 山岸 進: 平成 10 年度春季船舶技術研究所研究発表会, p. 109 (1998).
- 12) 陶 正史: 月刊海洋, **30**, 533 (1998).
- 13) 吉村廣三: 環境と計測技術, **14**, 47 (1987).
- 14) 日夏宗彦, 塚田吉昭, 南 佳成, 原島 省: フェリー利用による海洋環境モニタリング及び関連研究に関する総合報告書, p. 38 (2000); 河済博文: ぶんせき (*Bunseki*), **1999**, 649.
- 15) 功刀正行: 計測と制御, **40**, 268 (2001).
- 16) 松沢貞夫: 資源環境技術研究所 NIRE ニュース, 2000 年 11 月号.

要 旨

物質の大量流通において海上輸送は大きな役割を果たしている。残念なことに事故により海洋へ化学物質, 原油や重油などオイル類の流出が度々起こる。そのため流出状況の巨視的状态把握のために紫外線励起蛍光検出リモートセンシング装置の開発を行った。また, 回収処理後に残留物があり, 含有量の変化や生物への影響などについて未知な部分が多く, そこで蛍光分光法を利用した微視的なスクリーニング検出手法の開発を行った。両者とも環境計測を目的としているために広域にモニタリングのためのプラットフォームが必要である。本研究ではオイル分析に絞り, 巨視的検出では航空機搭載実験を行った。日本海上空で浮遊しているオイルの可視画像を取得し, また太陽光励起ではあるが同じ場所の波長選択フィルター像を得た。また微視的分析は蛍光分光法のオイル検出試験より得られた船舶搭載についての結果を報告する。