

蛍光ライダーによる海洋汚染の検知に関する研究

樋富 和夫*、山岸 進*、山之内 博*、
柴田 俊明*、桐谷 伸夫**

Study on Fluorescence Lidar for Sea Pollution Detection

by

Kazuo HITOMI, Susumu YAMAGISHI, Hiroshi YAMANOUCHI,
Toshiaki SHIBATA and Nobuo KIRIYA

Abstract

This paper describes a compact imaging lidar system capable of detecting fluorescence of substances excited by the third harmonic generator of the YAG laser using CCD camera with gated image intensifier. The system mounted on a small airplane or ships will provide the spreading image of oil spills and classification of substances for clean-up operations. From image data of the water Raman scatters, we present a method to measure the extinction coefficients for the oil film thickness measurement. As the reference to interpret the data obtained in the field, the time-resolved fluorescence characteristics of fuel oils and industrial chemical substances were measured with a streakscope in the laboratory within the wavelength of 350 to 575nm and with decay time up to 500ns.

* 装備部

** システム技術部

原稿受付 平成11年3月4日

審査済 平成12年5月30日

目 次

1. まえがき
2. 水面を対象とするライダー理論
3. レーザ励起による蛍光特性
 - 3.1 実験方法
 - 3.2 結果及び考察
 - 3.2.1 液体試料の時間分解蛍光スペクトル
 - 3.2.2 蛍光の強度及び減衰時間
 - 3.3 まとめ
4. 蛍光ライダーシステム
 - 4.1 実験方法
 - 4.2 結果及び考察
 - 4.2.1 油種の識別
 - 4.2.2 油膜厚の推定
 - 4.3 まとめ
5. あとがき
- 参考文献

1. まえがき

船舶による大量の油や化学物質の流出事故及び経常的な汚染が海洋環境へ与える影響を監視する技術の重要性が認識されている。平成9年1月に発生したロシア船籍ナホトカ号による重油事故の教訓から、昼夜を問わない防除作業を援助するための監視技術の重要性が再認識された。

現状の監視法として、衛星画像の利用が試みられているが、海上での弱い汚染を検知することは困難で、雲天や夜間では活用できない等の課題がある。

本研究では、その諸問題を補完するため、小型飛行機や船舶へ搭載できる蛍光ライダーの開発を目指している。

これは、紫外線レーザーを用いて海面を走査して対象物質から発生する蛍光を超高感度CCDカメラで検知し、汚染物質の識別、流出位置等をリアルタイム画像として情報提供できるシステムである。

本報告では、1) YAGレーザー (THG: 355nm) 励起による液体炭化水素類及び燃料油の蛍光特性 (スペクトルと減衰時定数) に関する実験、2) 得られた結論^{1),2)}から提案した小型軽量型の蛍光ライダーによる油種の識別及び油膜厚の推定法等の検知能力^{3),4)}について述べる。

なお、本研究は平成10年度から特別研究へ移行したため、本報告は今までに得られた知見を基に中間報告として取りまとめたものである。

2. 水面を対象とするライダー理論

石油類やクロロフィル等の蛍光体は、光を照射されると光吸収に伴った固有の蛍光を発する。蛍光ライダーはこれを利用するもので、紫外レーザーを対象物に照射して、それから発生する蛍光を観測する装置である。

一般に、液体の光学距離は非常に大きく、例えば重油のような媒質への光の浸透距離を求めることは難しい。この場合、蛍光発生に関与する分子数が明確な形で示すことができない。そのような場合水面を対象とするライダー方程式で濃度に関する情報が直接得られないことになる。しかし、成分識別情報は保持されており、受光強度は、観測時間が蛍光寿命に比べて十分長い場合、(1)式で表すことができる⁵⁾。

$$E(\lambda, R) =$$

$$E_L T(R) \cdot K(\lambda) \cdot \xi(R) \cdot (A_0/4\pi R^2) \cdot F(\lambda, \lambda_L) \quad (1)$$

ここで、 E は受光エネルギー、 E_L はレーザーエネルギー、 T は大気透過係数、 K はフィルター関数、 $\xi(R)$ はレーザー光と受光視野の重なり、 A_0 は受光面積、 λ は蛍光波長、 λ_L はレーザー波長、 R は距離を表す。 T 、 K は正確には λ 、 λ_L について異なるが、スペクトルがブロードであるため一様とする。この内、蛍光の量子効率 χ^F は次式で表されるものである。

$$F(\lambda, \lambda_L) \equiv Q^F \chi^F(\lambda) \quad (2)$$

$$Q^F = (1 + \Gamma_0 / \Gamma_R)^{-1} \quad (3)$$

$$\chi^F(\lambda) = A_{rf} / \Gamma_R \quad (4)$$

ここで、 Γ_R は発光速度、 Γ_0 はクンチング速度、 A_{rf} は λ に関係する中間的励起状態 r から終端状態 f への発光遷移確率である。測定された蛍光スペクトルと、予め用意した蛍光物質のスペクトルを比較することにより、レーザー照射部の成分種を推定することができる。

3. レーザ励起による蛍光特性

YAG レーザ THG(355nm) の励起資料は極めて少なく、流出事故に見られるような高濃度から海水とエマルジョンを形成した状態に至るまでの多様な試料の蛍光特性を知る必要がある。

そのため、蛍光のスペクトルと減衰時定数に関する資料を得るため、レーザー励起蛍光に関する基礎実験を実施した。

3. 1 実験方法

計測装置の概要を図-1に示す。励起には、安定した紫外高出力が得られるYAGレーザーの3倍波(THG)で試料を照射して、生じた蛍光を入射方向に対して垂直方向からレンズで集光し分光器に導く。分光器の手前にはフィルタと偏光素子を設置して、光を調節する。分光器からの光をストリークカメラで光電変換し、スペクトルの時間履歴をコンピュータに記録する。このレーザーによる時間履歴を観測するために用いたストリークカメラの時間ユニットはフルレンジ200nsecで分解能50psecである。試料は人工石英セルに入れ、常温、大気圧下で測定した。

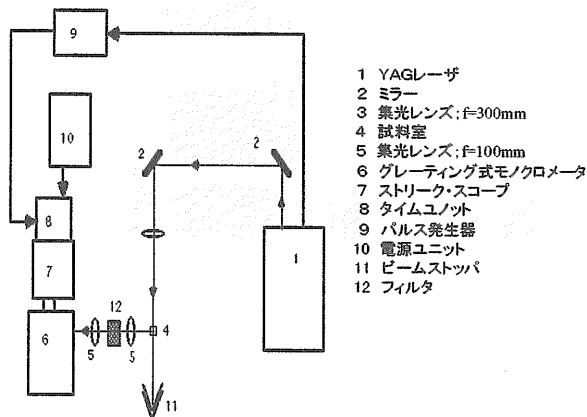


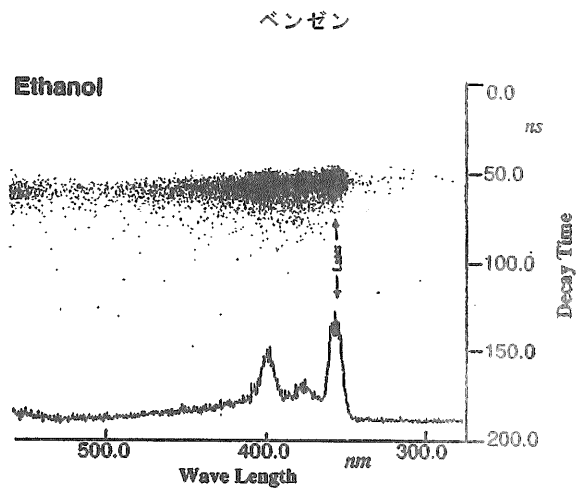
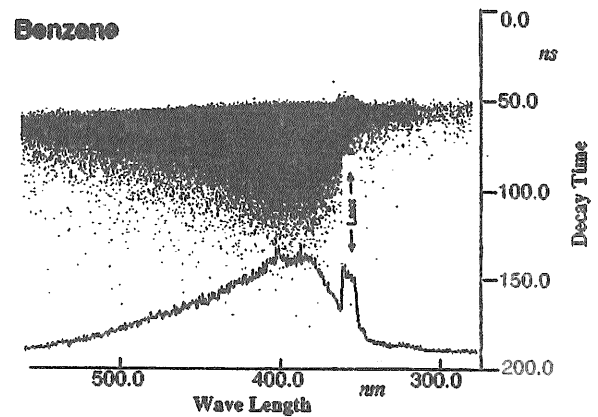
図-1 蛍光寿命計測装置

3. 2 結果及び考察

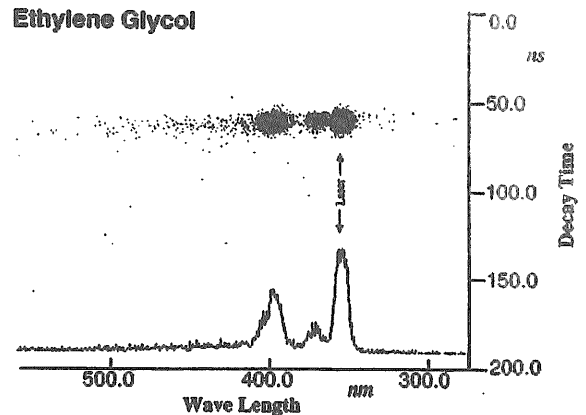
3. 2. 1 液体試料の時間分解蛍光スペクトル

YAGレーザーTHGによる高純度液体試料の時間分解蛍光スペクトルの例を図-2に示す。図中の上がベンゼン、下がエチルアルコールの場合である。ベンゼンは連続した強い蛍光を発生し、エチルアルコールはピークのあるスペクトルを示す。蛍光寿命はベンゼンに比べて非常に短いことが分かる。

更に、タンカーによる輸送量の多いメタノール、エチレングリコール、キシレン、トルエン、ホルムアルデヒド等の蛍光スペクトルを測定した。それぞれ特徴が見られ、同定の指標に用いることはできるが、スペクトルはブロードなもので単独でフィンガープリントすることは困難である。また、スペクトル形状は濃度によっても変化する。



エタノール



エチレングリコール

図-2 時間分解蛍光スペクトル

3. 2. 2 蛍光の強度及び減衰時間

得られた時間分解蛍光スペクトルの解析結果を図-3に示す。図中の等高線は相対的信号強度を示す。希釈溶媒としてはこのレーザ波長に対して無蛍光であるn-ヘキサンを用い、試料の濃度は1%以下とした。軽油、A重油、C重油の順で重質なほど短波長成分が弱くなっている⁹⁾。

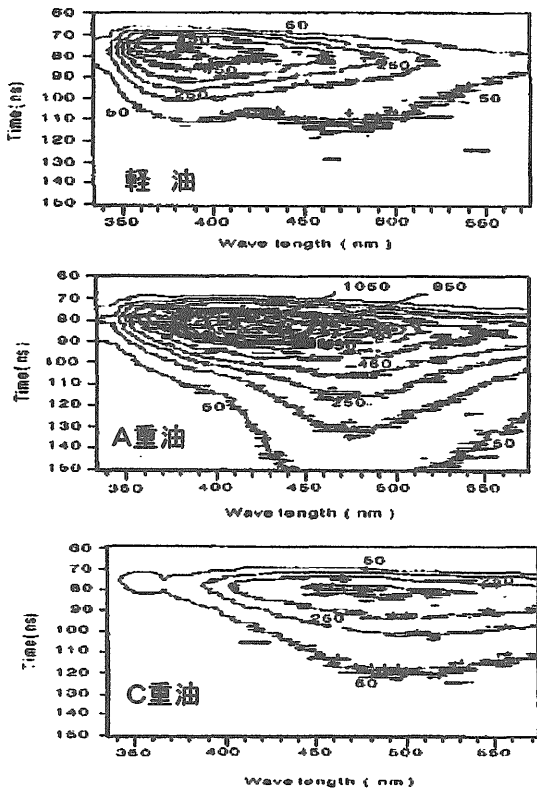


図-3 時間分解蛍光スペクトルの解析結果

また、減衰の時定数について見るとA重油については2つの蛍光特性が混合しているとみなせる。蛍光時間減衰については、スペクトル強度に分布があるため図から直接比較することはできない。このため、スペクトル間隔10nm毎の積分強度について減衰時定数を算出し、図-4に示した。減衰の時定数は蛍光強度を(5)式で示す2つのEXP項の和で近似して、繰り返し最小自乗法で求めた数値である。

$$f = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (5)$$

ただし、tは時間、τは時定数、Aは定数とする。第1項は数nsecのオーダーであり、励起レーザの影響が大きいと考え、第2項を減衰時定数とした。これから、長波長側は広いスペクトルに亘ってほぼ一定の減衰時間約25nsecを示していることが分かる。

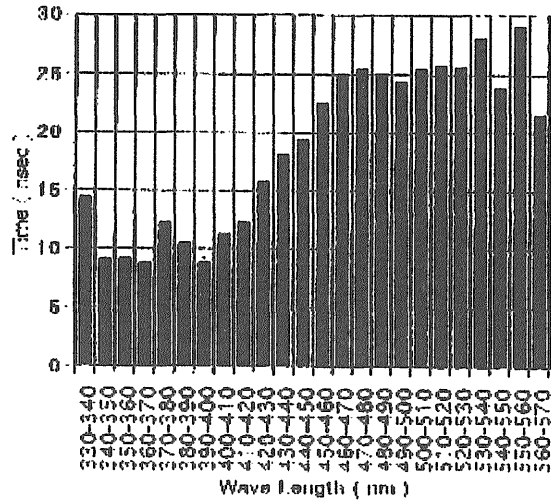


図-4 蛍光減衰時間の波長依存性

3. 3 まとめ

YAGレーザ3倍波励起による液体炭化水素類と燃料油の蛍光が観測された。燃料油の蛍光スペクトルはブロードであり、油種によって形状が異なり、重質油になるほど短波長側の強度が弱くなっている。燃料油の蛍光減衰の時定数が油種によって異なり、複数の混合と見なされ、時定数の大きいもの約25nsecである。以上、蛍光の実験結果、燃料油やいくつかの輸送量の多い化学物質についての成分識別及び検知感度についての資料が得られた。

蛍光特性から汚染物質の識別が可能という結論及び近年における小型高出力レーザーの開発により、小型飛行機や船舶へ搭載できる蛍光ライダーシステムの開発が可能となった。

4. 蛍光ライダーシステム

4. 1 実験方法

蛍光ライダーシステムは、図-5に示すように、1)パルスレーザ、2)フィルタ及び高速ゲートタイマーインテンシファイアを取り付けたCCDカメラ(以

下、超高感度カメラ)、3)パルス発生器、4)画像取り込みボードを付属したパーソナルコンピュータ(画像表示装置)及び5)画像記録装置で構成される。これらの機器は、小型飛行機や船舶に搭載できるように小型かつ軽量の仕様(表-1)となっている。

現システムの総重量は約43kgである。パルスレーザは、油等の汚染物質に紫外レーザ光(波長: 354.67nm)を照射し、その物質特有の蛍光を発生させるために使用される。現状の小型レーザの最大出力は11mJであり、計測高度が高くなるほど蛍光の強度が減衰するため、受光側の感度を向上させる必要がある。超高感度カメラは、超高感度素子に

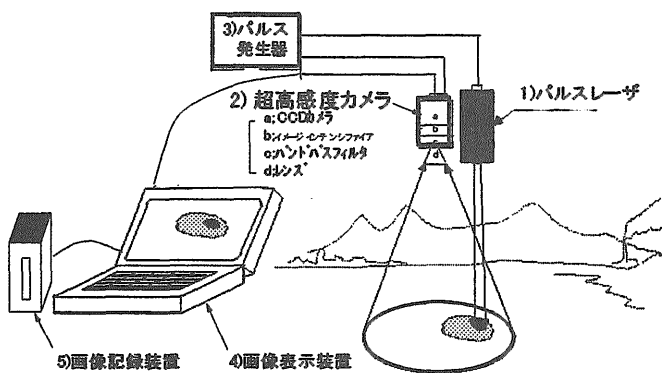


図-5 蛍光ライダーシステム

表-1 蛍光ライダーシステム

構成機器名	寸法(mm)	重量(kg)	電力(W)
1) パルス・レーザ	388×77×87	4.5	500
レーザ電源部	197×408×356	14.5	
2) 高速ゲートイメージインテンシファイア	29×80 ^φ	3.7	20
コントローラ	242×270×63		
3) CCDカメラ	44×44×78	0.18	3.5
4) 像表示装置	380×365×106	8.0	120
5) 画像記録装置	158×58×317	2.5	13
6) パルス発生器:: 2台	356×216×121	4.6×2	70×2
計		42.56	796.5

注1)開発段階であるため、詳細な仕様は省略する。

加えて、ゲート機能が付属している。

ゲートは、露光時間をナノ(10⁻⁹)秒台で制御し蛍光時間に一致させ、太陽光などのバックグラウンド⁹をカットする役割がある。それぞれの機器を同期させ制御するために、パルス発生器が2台使用されている。

パルス発生器No. 1はレーザのフラッシュランプ、Qスイッチ、画像取り込みボード及びNo. 2のパルス発生器に対するナノ秒台のトリガパルス信号を発生させ、それぞれに適切なディレイタイムを与える。また、No. 2はCCDカメラ及びゲートに対す

るものである。No. 1の10 Hz 内部トリガでスタートを掛け、0.1秒ごとに有効な画像がデータ処理装置に表示される。

蛍光ライダーシステムを用いて実施した実験状態を図-6に示す。実験はガラス製容器に蒸留水を約1.3リットルを入れ、その水面上にシリンジで定量的に試料を注入した状態で行われた。計測した試料は蒸留水、軽油、A重油、灯油、潤滑油である。油種によって蛍光スペクトルの形状(ある波長における強度)が異なるため、4種類のバンドパスフィルタ(表-2)を使用した。F405はレーザ光が水に入射したときに分子が出す散乱光(波長 407.473nm;以下、水のラマン光)を計測するためのものである。水のラマン光は、浮遊油の光吸収による減光から推定する油膜厚計測や実海域における各機器のレベル設定用の基準光源としての活用が期待できる。

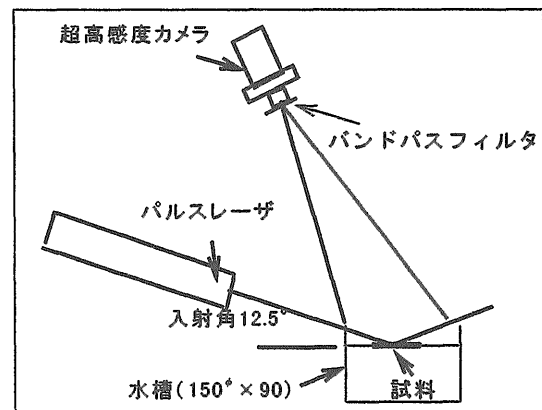


図-6 実験の状態

表-2 バンドパスフィルタ

記号	ピーク波長 (nm)	バンド幅 (nm)	透過率 (%)
F 405	405.0	10	30
F 435	435.8	10	40
F 566	566.7	2.5	75
F 659	658.8	2.8	83

また、油種によって蛍光の減衰時定数が異なるため、パルス発生器(No. 2)によってゲートを掛ける時間(水のラマン光から 600nsec までのディレイ時間)を変化させた。その場合のゲート動作(ゲート開放時間)は最短 13nsec とした。その他のパラメータとしては、レーザ出力、イメージインテンシファイア(以下、I. I.)の感度があり、観測時の高度や大気透過率によって設定を要する。

4. 2 結果及び考察

4. 2. 1 油種の識別

油種は蛍光のスペクトルの形状や減衰時定数から識別される。油量20ml、フィルタF435、I.I.ゲイン700の条件で、各資料の蛍光強度を求めた結果を図-7に示す。これは波長435.8nm(バンド幅10nm)における蛍光の減衰を示すものである。プロット値は、0.1秒間隔で取り込んだ5画像の最大強度値の平均で、強度は1,023で飽和状態である。軽油とA重油はレーザーのゲインをフル出力の1,000とした場合で、減衰形状が異なり識別が可能である。灯油及び潤滑油はディレイ時間34 nsecで飽和状態を起こさないようにレーザー出力を下げた場合の例である。例えば、油種は図中に示したディレイ時間約190 nsecにおける実線の強度より識別する。

油種の識別を行うためには、レーザー出力を変化させなければならない場合がある。観測時の高度が

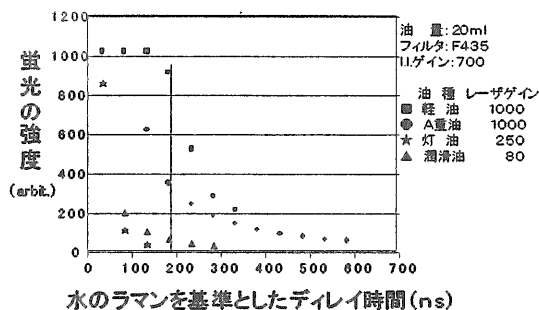


図-7 油種の識別例

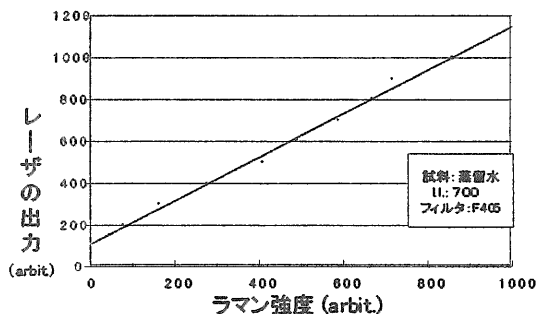


図-8 水のラマン強度とレーザー出力の関係

変わった場合も同様である。そのような場合の校正用光源として、水のラマン光(単波長 407.473nm)が利用できる。利用は、図-8のような校正図から海上到達レーザー出力強度を相対的に求め、識別を

行うためにレーザー出力を相対的に調整する方法である。他のパラメータについても同様の調整を行えば、油種が識別される。

4. 2. 2 油膜厚の推定

水のラマン光⁹⁾による推定法の概念を図-9に示す。

入射光の強度を I_0 、油膜厚を d 、レーザーとラマン波長における油の吸収率を、それぞれ α_L 、 α_R とすると、油膜を透過する強度 I_T 、は次式で表される。

$$I_T = I_0 \cdot \exp\{-(\alpha_L + \alpha_R)d\} \quad (6)$$

図-10に水のラマン光の画像を示す。図中の(a)は蒸留水にレーザーを照射した場合の水のラマン光である。画像中央部(X軸位置:約400)がレーザーの入射箇所、左上の部分が水槽の底部である。また、(b)には油を注入した場合の水のラマン光と蛍光が示されている。蛍光と水のラマン光が重なった部分は両者の強度が積算された箇所であるため、油膜厚の推定には蛍光の影響がない水のラマン光を用いる必要がある。それに相当する水のラマン光は蛍光の外縁下からの水中部分であるため、水の深さ方向の減衰について検討する必要がある。図-11に水のラマン光の減衰を示す。図中には、蒸留水、油膜厚0.62mmと1.24mmの減衰

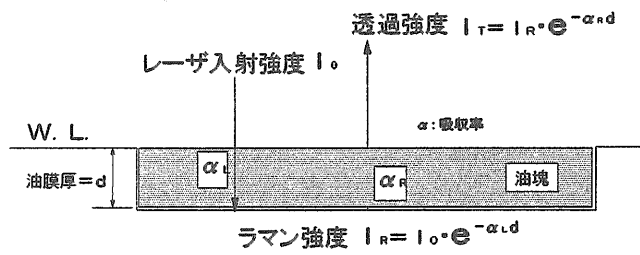


図-9 油膜厚の推定法

が示されている。縦軸は透過強度 I_T である。横軸は図-10における画像位置で、水深に関連する。蒸留水における減衰はリニアであるが、これは図-9の推定モデルを油膜と水膜からなる二層構造として取り扱う必要があることを意味する。図中の位置350は蛍光が存在する箇所、画像からも確認される。蒸留水を基準として、それぞれの油膜との差(吸光度)を図-12に示す。

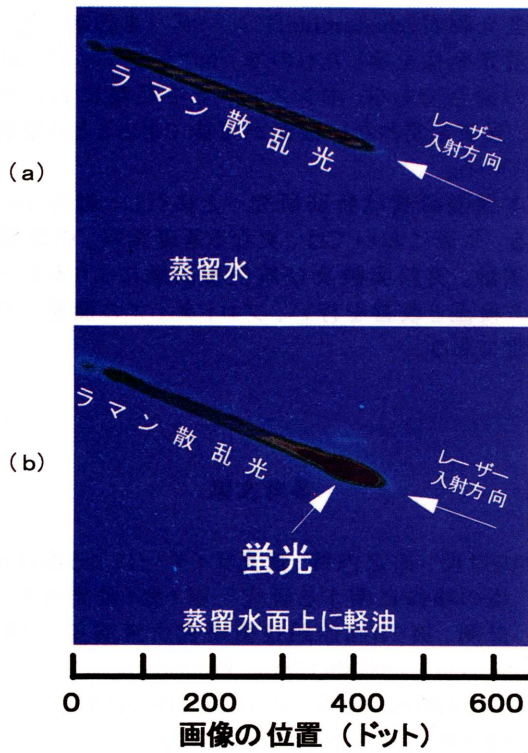


図-10 水のラマン画像

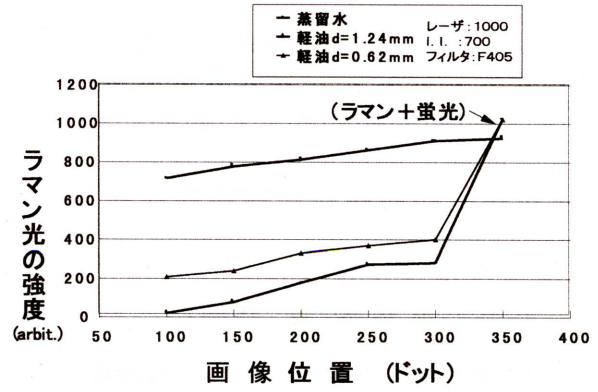


図-11 軽油による水のラマン光の減衰

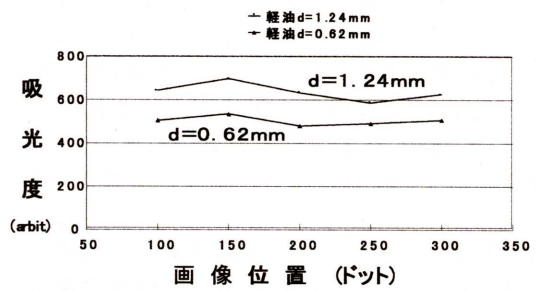
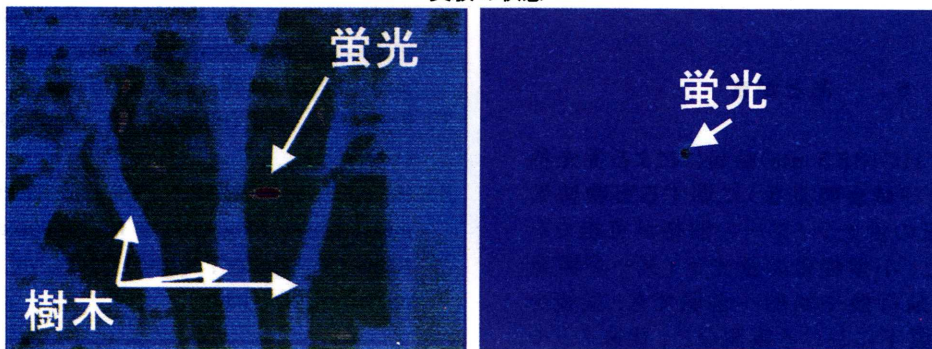


図-12 油膜による水のラマン光の吸収



実験の状態



(a) 昼観測: 軽油の蛍光と樹木
レーザー1000、ゲート無

(b) 夜間観測、軽油の蛍光
レーザー1000、ゲート700

図-14 水槽における蛍光物質の検知実験
(観測距離77m)

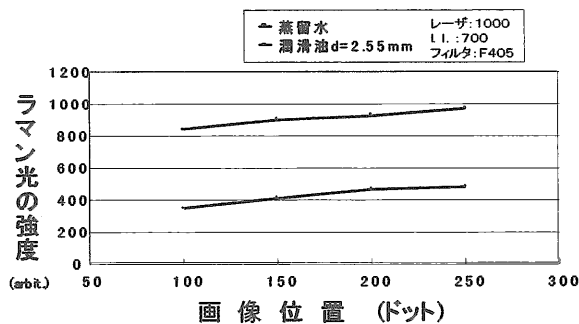


図-13 潤滑油による水のラマン光の減衰

これは、水による減衰を取り除いたもので、主に油により吸収された強度をしめしている。また、水のラマン光を基準光源とすれば、水深(水膜厚)が異なる場合においても油膜厚の推定が可能であることを示している。図-13に潤滑の場合の水のラマン光の減衰を示す。軽油の場合と同等の結果が示されている。

二層構造のモデルとして、理論的に考察するには油や海水の吸収率や屈折率等の物理量の確認あるいは実験が必要であるが、以上のような手法で求める油膜厚分布とスキヤニングによる流出面積により流出量が推定できれば、防除作業規模の推定に寄与できるものと思われる。

4.3 まとめ

提案した小型軽量の蛍光ライダーによって、1)油種の識別に必要な検知能力があること、2)蛍光で油と水の境界を明確にできるため、スキヤニングを行えば流出面積が計測できること、3)海水のラマン光を利用して油膜厚が推定できること、などの知見が得られた。

5. あとがき

YAGレーザーTHG(355 nm)励起による蛍光特性(スペクトル及び減衰時定数)に関する実験結果により、小型軽量の蛍光ライダーの開発が可能であることを提案した。小型軽量の蛍光ライダーが開発されれば、小型飛行機や船舶へ搭載でき、昼夜を問わない観測、雲下における観測など、従来のリモートセンシングの問題点を補完できる。

その提案を基に構築したシステムにより、油種の識別、油膜厚の推定などの検知能力があることが室内実験段階であるが検証された。

図-14は、約77mの観測距離で落下試験水槽

の蛍光物質(rhodamine)にレーザーを照射したときの蛍光画像を示したもので、(a)が昼間、(b)が夜間の場合である。本システムで中距離における観測、昼夜を問わない観測が可能であることが確認されている。

本開発研究は特別研究へと移行し、継続されている。今後においては、更なる基礎実験、中規模水槽実験、実船実験及び航空機実験により本システムの検証と改善を行い、プロトタイプの開発を行う予定である。

参考文献

- 1) 山岸進、山之内博: 蛍光ライダーによる海洋汚染の検知に関する研究 第1報: 蛍光特性の計測、第69回船舶技術研究所講演集、(1997)
- 2) Susumu Yamagishi, Hiroshi Yamanouchi, "FLUORESCENCE IMAGING TECHNIQUES FOR SEA-POLLUTION DETECTION", (1998)
- 3) 樋富和夫、山之内博、山岸進: 蛍光ライダーによる海洋汚染の検知に関する研究 第2報: 実時間画像表示システム、第71回船舶技術研究所講演集、(1998)
- 4) Susumu Yamagishi, Kazuo Hitomi, Hiroshi Yamanouchi, "Spectral and Time Resolved Measurements of Marine Oil Pollution by YAG Laser Fluorosensor", SPIE, vol.3504, (1998)
- 5) Measures, R.W., "Lidar equation analysis allowing for target lifetime, laser pulse duration, and detector integration period", Applied Optics, vol.16, pp1092-1103, (1977)
- 6) Brost, W. Gangopadhyay, S., and Pleil, M.W., "Fast analog technique for determining fluorescence lifetimes of multicomponent materials by pulsed laser", SPIE, vol.743, pp15-23, (1987)
- 7) Rosen, D.L., and Gillespie, J.B., Appl. Optics, p4214, (1992)
- 8) Hoge, F.E. and Swift, R.N., "Oil film thickness measurement using airborne laser induced water Raman backscatter", Applied Optics, vol.19, pp3269-3281, (1980)