

蛍光ライダーを用いた湖沼・海域におけるCOD推定法の検討 Study on measurement technique of chemical oxygen demand using a fluorescence lidar in lake and sea

長岡 宏幸、阿保 真

Hiroyuki Nagaoka and Makoto Abo
首都大学東京システムデザイン研究科

Graduate School of System Design, Tokyo Metropolitan University

Abstract:

Monitoring of organic matter in lake and sea is necessary for environmental protection. Ministry of the environment uses COD (Chemical Oxygen Demand) as an index of organic matter included in lake and sea. But continuous measurement of COD for wide area is yet to be realized. We propose a new measurement technique of COD using the fluorescence lidar. The lidar measures fluorescence of chlorophyll-a and fulvic acid by different excitation laser wavelength. We studied feasibility of this technique. We will begin the indoor experiment of fluorescence intensity measurement of chlorophyll-a and fulvic acid.

1. はじめに

公共用水域における有機物量の変化は、生態系構造や微生物生産等に影響を与え、浄水過程における発がん性物質の生成等、人の生活にも影響を与える。自然環境及び人の生活環境を保全するためには公共用水中の有機物量を把握する必要がある。さらに、降雨、河川からの流入、生活排水等により有機物が増量することから、有機物量を広範囲にわたり連続的に測定できることも必要とされる。

公共用水域のうち湖沼と海域における有機物量を表す指標としてCOD（化学的酸素要求量、Chemical Oxygen Demand）が使用されているが、従来の測定方法に対しては有機物の指標としての問題点も指摘されており、広範囲にわたる連続的な測定も難しい。そこで、2波長蛍光ライダーを用いて得たクロロフィルaとフルボ酸の観測データからCODを推定する方法を提案する。今回は、実現にあたって確認が必要な要素の一つである、クロロフィルa及びフルボ酸の濃度と蛍光ライダーによる観測光強度の定量的な関係について、室内実験の検討を行った。

2. 水中のクロロフィルaと有機物の蛍光

CODは水中の有機物量を表す指標であり、水中の有機物を酸化させるときに消費する酸素の量を表す。測定方法は日本においては古くからサンプルした水に対して、100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量を求める方法で行われている。

一方、湖沼・海域での有機物量の指標として用いられているCODは植物プランクトンとDOM（溶存有機物、Dissolved Organic Matter）を足したものを表していると考えられている。^[1]

全ての植物プランクトンにはクロロフィルaが含まれており、クロロフィルaは波長440nm付近と

680nm付近に蛍光を示すことが確認されており、蛍光ライダーによる海洋クロロフィル濃度測定が提案されている。^[2]

それに対しDOMについては、励起波長を変えながら蛍光スペクトルを測定する、三次元励起蛍光スペクトル分析法による解析が行われている。^[3]この分析法では励起波長、蛍光波長、蛍光強度よりなる等高線図のピーク位置とピーク強度から特定物質の定量が可能である。DOMの主成分であるフルボ酸は、励起波長270nm/蛍光波長435nm及び励起波長345nm/蛍光波長430nmの2か所をピークとした蛍光を示し、蛍光強度はDOM濃度の指標であるDOC（溶存有機炭素）と良い相関があることが確認されている。^[4]

3. 蛍光ライダー

蛍光ライダーのライダー方程式は、

$$P(R) = \frac{CS(R)A\beta(R)}{(R+nH)^2} T^2 \exp\left(-2 \int_0^R \alpha(r) dr\right) \quad (1)$$

で表される。^[5]ここで $P(R)$ は観測光強度、 C は装置定数、 $S(R)$ は重なり関数、 A は受光面積、 R は水面から観測対象までの距離、 $\beta(R)$ はレーザー励起蛍光の後方散乱係数、 n は水の屈折率、 H は水面から受光部までの距離、 T は光の水面透過率、 α は水の消散係数である。装置定数 C は以下のように定める。

$$C = \frac{P_0 \eta_0 c t_p}{2} \quad (2)$$

ここで P_0 は送信レーザー強度、 η_0 はライダーシステムの光学的な効率、 c は光速、 t_p はレーザーパルス長である。レーザー励起蛍光の後方散乱係数 $\beta(R)$ [$\text{m}^{-1} \text{sr}$]は、

$$\beta(R) = \beta_{\text{chl}}(R)x \quad (3)$$

$$\beta(R) = \beta_{\text{FA}}(R)y \quad (4)$$

と定める。ここで $\beta_{\text{chl}}(R)$ は濃度 $1\mu\text{g/L}$ におけるクロロフィルの蛍光散乱断面積 [$\text{m}^2/\mu\text{g sr}$]、 x はクロロフ

イルa濃度 $[\mu\text{g}/\text{m}^3]$ 、 $\beta_{\text{FA}}(R)$ は濃度 $1\text{mg}/\text{L}$ におけるフルボ酸の蛍光散乱断面積 $[\text{m}^2/\text{mg sr}]$ 、 y はフルボ酸濃度 $[\text{mg}/\text{m}^3]$ である。

4. 2波長蛍光ライダーの提案

提案する2波長蛍光ライダーによる湖沼・海域におけるCODの推定手順をFig.1に示す。クロロフィルaの蛍光を観測する蛍光ライダー（励起波長 532nm /蛍光波長 680nm ）と、フルボ酸とクロロフィルaの重なった蛍光を観測する蛍光ライダー（励起波長 355nm /蛍光波長 435nm ）により観測する。まず、クロロフィルaの観測光強度からクロロフィルa濃度を定量し、事前に求めた相関関係を使用して、クロロフィルa量を表すCOD値に換算する。次に、フルボ酸とクロロフィルaの重なった観測光強度からクロロフィルaの観測光強度を減算し、フルボ酸の濃度を定量する。クロロフィルaと同様に、フルボ酸濃度から対応するCOD値へ換算する。さらに、DOMを占めるフルボ酸の割合から、DOM量を表すCODを求める。クロロフィルaに対応するCOD値とDOMに対応するCOD値を加算し、湖沼・海域におけるCODを推定する。

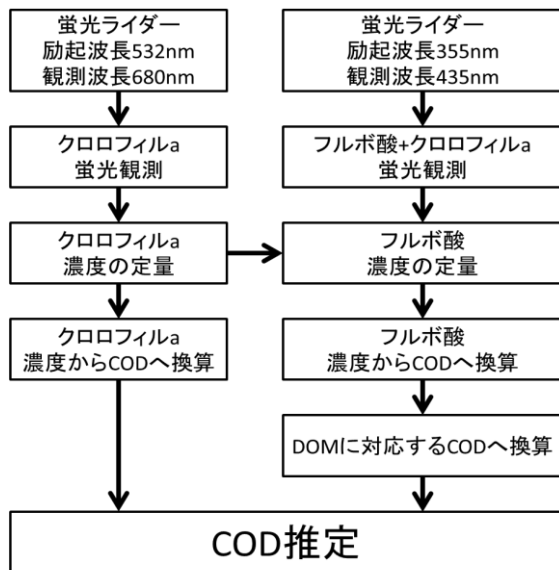


Fig.1 Process of COD measurement by fluorescence lidar.

5. 観測光強度の見積り

蛍光ライダーを用いたクロロフィルaとフルボ酸の観測光強度をライダー方程式を用いて求めた。各パラメータは次のように設定した。 $P_0=7 \times 10^{-4}[\text{J}]$ 、 $\eta_0=0.1$ 、 $t_p=7[\text{ns}]$ 、 $A=(0.0127)^2 \pi [\text{m}^2]$ 、 $S(R)=1$ 、 $n=1$ 、 $H=0$ 、 $T=1$ 。クロロフィルa濃度は $0.1[\mu\text{g}/\text{L}]$ 、フルボ酸濃度は $0.1[\text{mg}/\text{L}]$ とし、蛍光散乱断面積 $\beta_{\text{chl}}(R)$ 、 $\beta_{\text{FA}}(R)$ は、文献の値から計算で求め、以下のように定めた。

$$\beta_{\text{chl}}(R) = 1.27 \times 10^{-9} [\text{m}^2/\mu\text{g sr}]$$

$$\beta_{\text{FA}}(R) = 8.4 \times 10^{-8} [\text{m}^2/\text{mg sr}]$$

$\beta_{\text{chl}}(R)$ は、励起波長 532nm における水のラマン散乱断面積とレーザ励起蛍光を測定した際の受信ラマン信号と受信蛍光信号の比、試料のクロロフィル濃度から求めた。^{[5][6]} $\beta_{\text{FA}}(R)$ は、励起波長 355nm における水のラマン散乱断面積と三次元励起蛍光スペクトル法におけるラマン散乱信号と蛍光信号の比、フルボ酸濃度から求めた。^{[5][7]}

クロロフィルa濃度 $0.1[\mu\text{g}/\text{L}]$ 、フルボ酸濃度 $0.1[\text{mg}/\text{L}]$ における水面から観測対象までの距離に対する蛍光ライダー1パルスあたりの受信フォトン数のシミュレーション結果をFig.2、Fig.3に示す。1パルスあたりフォトン数100個の受信を望むとするとクロロフィルaは約 4m まで、フルボ酸は約 30m までの観測が期待できるので、CODの推定は約 4m まで期待できることがわかった。

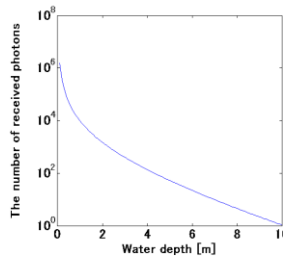


Fig.2 The number of received photons vs water depth.(chlorophyll-a)

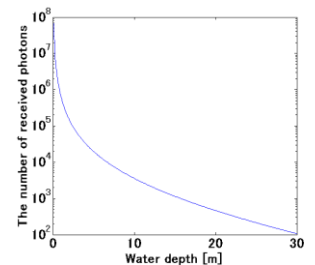


Fig.3 The number of received photons vs water depth.(fulvic acid)

6. まとめ

湖沼・海域におけるCODを推定する方法を提案し、観測光強度から濃度を定量する検討を行った。クロロフィルa濃度 $0.1[\mu\text{g}/\text{L}]$ 、フルボ酸濃度 $0.1[\text{mg}/\text{L}]$ の場合約 4m までCODが推定できることが期待できた。今後2波長蛍光ライダーを実現するために、室内実験により、クロロフィルa及びフルボ酸の観測光強度、濃度、CODの相関とそれぞれの物質の蛍光散乱断面積を確認する予定である。

参考文献

- [1] 今井章雄他、湖沼における有機物の循環と微生物生態系との相互作用に関する研究、国立環境研研究プロジェクト報告 (2012)
- [2] M.Sasano, Marine Observation Lidar, Industrial Applications of Laser Remote Sensing, 89-98 (2012).
- [3] 長尾誠也、河川を通しての陸から海への物質輸送、第1回FS研究会議会報誌, 第1号(2003).
- [4] 亀田豊他、三次元励起・蛍光スペクトルを用いた溶存有機物のキャラクタリゼーション、環境工学研究論文集, 第36巻 (1999).
- [5] G. W. Faris et al., Wavelength dependence of the Raman cross section for liquid water, Appl. Opt. Vol.36, No.12 (1997).
- [6] A. Chekalyuk et al., Analysis of spectral excitation for measurements of fluorescence constituents in natural waters, Opt. Exp. Vol.21, No.24 (2013).
- [7] 小松一弘他、三次元励起蛍光スペクトル法による霞ヶ浦湖水及び流水域水中のDOMの特性評価、水環境学会誌, Vol.31, No.5 261-267(2008).