

## 4波長蛍光画像による海洋汚染物質の検知について

## Detection of Spilled Chemical Substance Using Four Kinds of wavelength Fluorescence Images

樋富 和夫, 山之内 博, 田口 昇, \*山岸 進

Kazuo Hitomi, Hiroshi Yamanouchi, Noboru Taguchi, Susumu Yamagishi

海上技術安全研究所, \*日本造船研究協会

National Maritime Research Institute, The Shipbuilding Research Association of Japan

## ABSTRACT

This paper describes a newly developed the system to detect spilled chemical substances. We had developed the prototype of fluorescence Lidar since 2001. The Lidar system was able to detect fluorescence of substances excited by the third harmonic generator of the YAG laser using CCD camera with gated image intensifier. The laser beam included 355 (third harmonic), 532 (second harmonic) and 1,064nm (normal wavelength) light. An ICCD camera recorded images of the oil fluorescence that was excited by 355nm light. Both the sea depth and the observing altitude were measured by the reflectance signal of 532 and 1,064nm beam. Detection system was composed of three detectors.

We developed a new detection system to measure fluorescence of chemical substance with a high accurately, and confirmed the performance from 2002 to 2003. The system was composed of 4 lenses and an ICCD camera. Through lens mounted a different band-pass filter, four kinds of wavelength images were obtained at the same time as one image. The performance was confirmed by the field experiment.

## 1. はじめに

タンカーによる流出事故は大規模な汚染に発展する恐れがあり、流出した化学物質は環境への重大な脅威となる。1997年の「ナホトカ」号や1999年の「エリカ」号による大規模汚染は長期にわたり環境に与えた影響は甚大であった。また、2000年11月、仏国沖で沈没したイタリア船籍「イエポリ・サン」号には毒性の強いスチレンモノマーが積載されており、大規模汚染への発展が懸念され、国際的に有害危険物質による汚染が注目されるようになった。大規模汚染に発展する要因として、1) 国際基準を満足しない船舶（サブスタンダード船）による海難事故、2) 目視、特に夜間における流出物の発見・監視の困難性及び 3) 荒天時防除の困難性、がある。

防除法の決定には、流出物の種類、性状変化、漂流位置等に関するリアルタイム情報が不可欠である。

我々は、このような背景と課題をもとに、昼夜を問わず、流出油の種類・性状や漂流位置が観測できるシステ

ムの開発研究に着手した。まず、我々はプロトタイプを開発し、次に航空機による検証実験等を踏まえてシステムの高度化を図った。更に、識別精度を向上させるため、4波長の受光システムを開発した。ここでは、そのシステム、性能検証実験結果及び化学物質の特性について示す。

## 2. 蛍光ライダーの概要

最初に開発したプロトタイプを Fig. 1 に示す。それは、YAGレーザと受光系（バンドパスフィルター、UVレンズ、イメージンテンスファイア、CCDカメラ）で構成されている。観測方式は、波長 355nm レーザ光で油等の分子を励起し、発生させた蛍光とその周辺情報（流出面）を画像としてリアルタイムに記録するものである。

航空機による観測実験の結果、以下の問題点が明らかになり、その対策が講じられた

1) 旋回等で高度が変わると蛍光等のスポット画像が得られないため、レーザの海面反射光を活用するシステム (Fig. 2) に改善した。レーザの 355nm 光は基本波

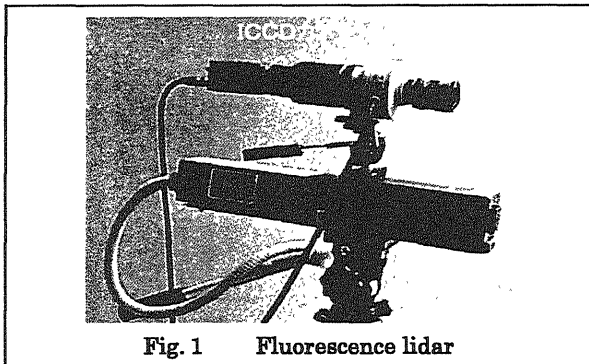


Fig. 1 Fluorescence lidar

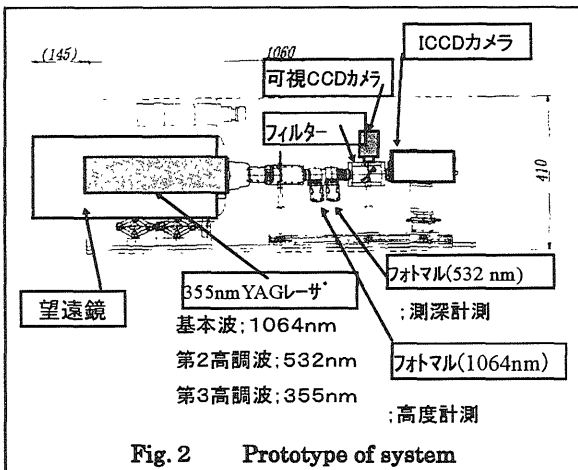


Fig. 2 Prototype of system

1, 064nm の第三高調波であり、第二高調波 532nm も含まれている。

1, 064nm 光は、トリガ信号と高度計測、532nm 光は測深計測（水面下油）ができる受光系になっている。

2) 気圧変動によって、レーザー用冷却水が漏れ、レーザーにインターロックが掛かるため、レーザーは室内実験用から航空機対応型に変更した。

3) 一眼レンズ（1つの波長）による蛍光の検知方式では、判別を誤る場合があり、高精度の識別を目的として、4つの波長を同時に検知できる受光システムを開発した。その概要を Fig. 3 に示す。

この装置の特徴は、4つのレンズ、即ち4波長の光を

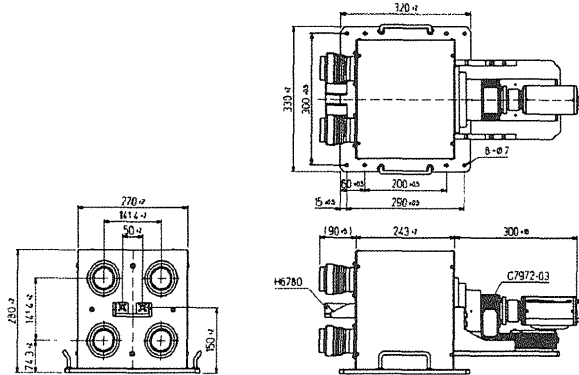


Fig. 3 New receiving optical system

イメージインテンシファイア（以下、I. I. と記す）の光電面へ集光し4波長画像が同時に得られることである。

ヘリコプターに搭載することを考慮して、多少丈夫に製作したため、重量は約27kgとなっているが、レンズ、I. I.、CCDカメラで構成される一体型の寸法は280×320×633mmでコンパクトになっている。観測システムは、その4波長蛍光装置、レーザー、遅延パルス発生器及び制御・記録用コンピュータで構成される。その仕様を Table 1 に示す。

Table 1 Specifications of component

①4波長蛍光装置
バンドパスフィルター：F405～F700（HBW=10nm）
入力レンズ：透過率=70%以上（400nm～700nm）， 絞り $f=1.2\sim C$ ，焦点距離 $F=50\text{mm}$
UVレンズ：透過率；70%以上（355nm～600nm）， 絞り $f=3.5\sim C$ ，焦点距離 $F=50.4\text{mm}$
ICCDカメラ：ゲート開放時間=20ns～連続， 光電面有効径=18mm 有効画素=1344(H)×1024(V)
②パルス・レーザー：波長=THG(355nm)， パルス周波数=1～10Hz， パルス幅=13ns，エネルギー=20mJ， ビーム広がり角=4mrad，重量=24kg
③遅延パルス発生器：遅延時間レンジ；1ps～

### 3. 実験方法

実験はターゲットにレーザーを当て、励起後の蛍光を4波長蛍光システムで画像として観測する。

レーザー発射とI. I. のゲート（電子シャッター）のタイミング制御は遅延パルス発生器で行った。

ターゲットは、カラープリンター用紙（校正用）、A重油、軽油、潤滑油とした。実験パラメータは、観測距離（ $L=6\sim 20\text{m}$ ）I. I. のゲート遅延時間、レーザー出力（14～20mJ）、I. I. のゲート幅（20ns～1ms）、I. I. の感度ゲイン（1～64）、観測波長（405～700nm）とした。レーザーの繰り返し数は4Hz（全面素読み出し時）、最大連続画像取得枚数（PCのRAM容量）を200枚とした。

海上技術安全研究所内の落下試験水槽における基本性能検証実験、高所作業車（20m）による観測実験、及び弓削商船高等専門学校練習船弓削丸による実海域観測実験を行った。観測の様子を Fig. 4 に示す。

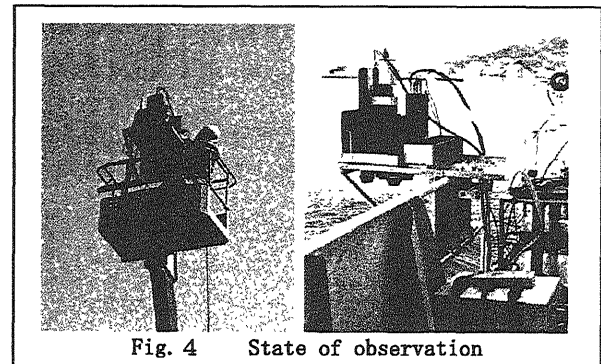


Fig. 4 State of observation

高所作業等による観測ではハンドレールに搭載台を固定し観測した。なお、本文では海上実験説明を省略した。

#### 4. 実験結果

##### 4.1 基本性能の検証

水槽において4波長受光システムの基本性能を検証した。レンズの視野は距離の10分の1、即ち観測高度が300mであれば30m角の画像となる。水槽内作業橋に吊したプリンター用紙の水中部に355nmレーザ光を当て、水のラマン光(405nm)と蛍光の観測例をFig. 5に示す。図中の数値は4画像の波長である。

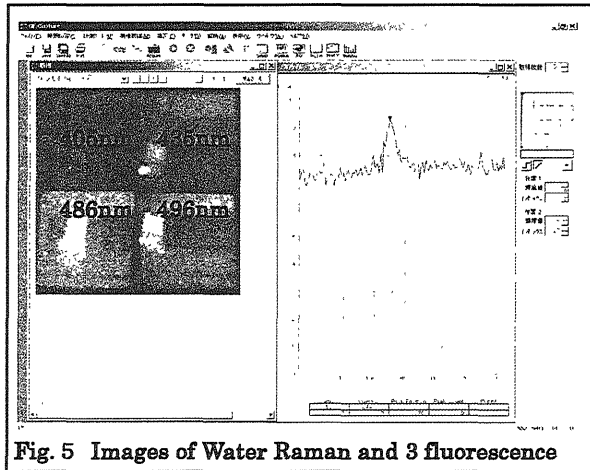


Fig. 5 Images of Water Raman and 3 fluorescence

4つのレンズの視野が異なるため、それぞれの画像にズレが生じている。観測距離は約10mで、ラマンと蛍光のスポットが観測されている。図中の右側のグラフはラマン光のプロファイルで、他のプロファイルのピーク値を含めて識別のための数値として用いる。蛍光は水中からのもので、355nm励起で水面下の蛍光観測が期待できる。

##### 4.2 高所作業車による実験

高所作業車による観測例をFig. 6に示す。これは、観測システムを搭載した作業台を高さ20mに設置し、救命浮環の上に貼り付けた円形プリンター用紙(Fig. 7)をターゲットとし、高所作業車の作業台のみを左から右へ旋回させて動的に取得した連続画像(80画像)である。図の左側が示すように太陽光の反射と励起により円形ターゲット、即ち流出面観測に相当する画像とターゲット内にそれぞれの波長の蛍光スポットが観測されている。また、図の右側は記録した連続画像が示されている。

物質の識別性能を確認するために行った観測例をFig. 8に示す。実験はFig. 9のようなアクリル性円筒底なし容器(内径280mm)を浮環に乗せ固定し、試料(A重油、軽油、潤滑油)を注入・浮遊させて観測した。I. I. のゲート(ゲート幅1μs)で太陽励起光をカット、I. I. の感度ゲイン値を25(Max. 64)と

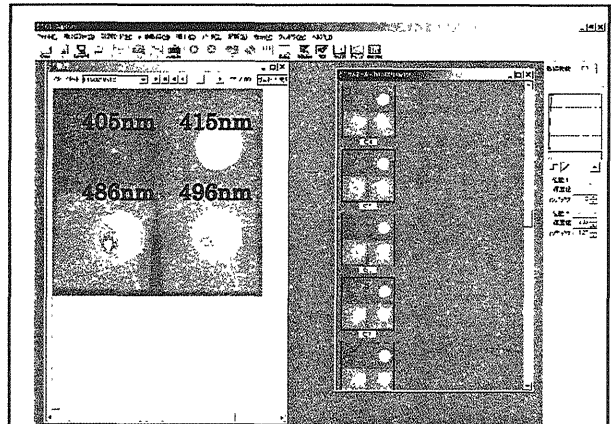


Fig. 6 Observation example in 20m height



Fig. 7 Target (color printer form)

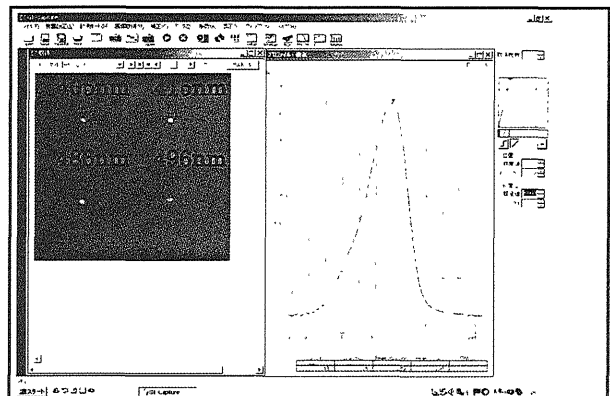


Fig. 8 Image of four fluorescences

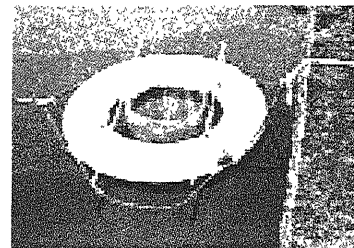


Fig. 9 Injection container of oil

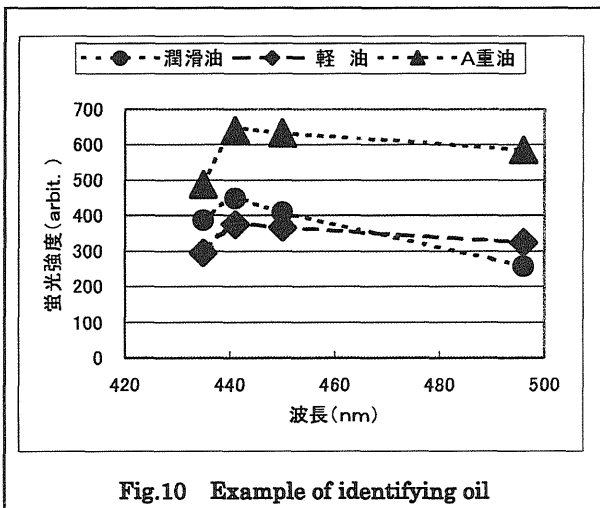


Fig.10 Example of identifying oil

して蛍光スポットのみを観測した。

蛍光スポットのピーク値による試料の識別例を Fig.10 に示す。横軸が波長、縦軸が蛍光強度である。識別のための最適波長を選択することにより、識別されることが分かる。なお、蛍光強度値は狭帯域バンドパスフィルタの透過率で補正されている。

### 5. 化学物質の蛍光特性の把握

データベースに蓄積する蛍光特性データを取得するため、分光蛍光光度計により、化学物質の励起波長と蛍光スペクトルを求めた。測定した試薬は輸送料の多い有害液体物質とし、ベンゼン、アクリロニトリル等の18種類である。エチルベンゼンの測定例を Fig.11 に示す。縦軸は励起波長(220~400nm)を示し、横軸は蛍光波長(220~500nm)を示している。励起波長275nm以下では、励起光の信号が見られない。これは、試料の濃度が高すぎるために励起光がセルの入り口付近で吸収され、セルの中心付近で十分に励起光に到達しない濃度消光と呼ばれる状態になっていると考えられる。図中の横軸のカーソルは355nmに対応する励起波長の位置を示している。この355nm励起による蛍光強度を Fig.12 に示す。励起光の散乱光とラマン光(395nm; I=55)が見られ、これらの信号より小さい信号として410~530nmに蛍光が観察されている。355nm励起では、1,2-ブチレングリコールや2,3-ブチレングリコールに蛍光が測定されている。355nmは硫化水素ガスの発生源となる原油等の蛍光を検知できる有用な励起波長である。しかし、今回、測定された物質の多くは410~600nmの蛍光信号が弱く、主な信号としては1~3個のラマンが観測されている。物質のラマン信号強度は水のラマン信号と同等以上であるため、計測可能と思われるが、それらについては検証したいと考えている。また、分光蛍光光度計による測定結果では、280nm励起で蛍光を発生させる物質が12種類あり、これらについても検証したいと考えている。

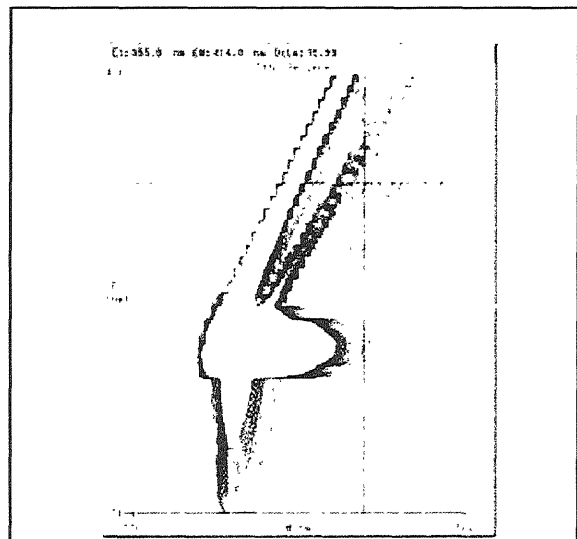


Fig.11 Spectrum fluorescent brightness of Ethyl Benzene

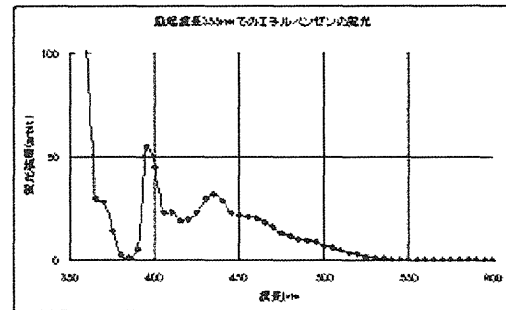


Fig.12 Spectrum by 355nm excitation

### 6. おわりに

4波長受光システムの性能検証を行うため、各種の実験を行ったが、改良を伴うような問題点はなく、以下のような良好な結果が得られた。

高所作業車や船舶による性能検証実験により、水のラマン光や蛍光スポットのみをゲート操作で得られることが確認された。更に、蛍光スポット(水のラマン)とその周辺(流出面を想定)の画像も同時に取得されることも確認された。

一連の実験では、観測距離が短いため、レーザ出力やI. I. のゲインの強さは控えた設定であり、ヘリコプターによる実海域観測(観測距離:100~500m)への見通しが得られた。本研究は環境省地球環境保全等試験研究費により平成14年度より3年計画で実施しており、今年度よりヘリコプターによる長距離観測性能について明確にする予定である。