

TUMSAT-OACIS Repository - Tokyo

University of Marine Science and Technology

(東京海洋大学)

海底堆積油の光学的検出手法の開発

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2016-12-22 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 戸口, 和貴 メールアドレス: 所属:
URL	https://oacis.repo.nii.ac.jp/records/1358

修士学位論文

海底堆積油の光学的検出手法の開発

平成 26 年度

(2015 年 3 月)

東京海洋大学大学院

海洋科学技術研究科

海洋環境保全学専攻

戸口和貴

目次

1. 序論.....	1
2. 方法.....	3
2-1. 気仙沼湾海底の油の蛍光.....	3
2-2. 紫外レーザー油分計測システムの構築.....	4
2-2-1. 構成.....	4
2-2-2. レーザー出力と油からの蛍光強度との関連.....	4
2-2-3. 油量と蛍光強度との関連.....	5
3. 結果.....	10
3-1. 気仙沼湾の底泥に含まれる油の蛍光.....	10
3-1-1. 底泥の蛍光.....	10
3-1-2. 現場海域における海底の蛍光.....	10
3-1-3. 気仙沼湾の底質および海水の状態.....	11
a. 底泥に含まれる油分.....	11
b. 気仙沼湾の底泥の蛍光量と油分との関連.....	11
c. 海水の波長別光束消散係数.....	12
3-2. 紫外レーザー油分計測システムの構築.....	13
3-2-1. レーザー出力と油からの蛍光強度との関連.....	13
3-2-2. 油量と蛍光強度との関連.....	13
3-2-3. 気仙沼湾の海水の光学的性質.....	13
3-2-4. 気仙沼湾における検出限界水深.....	14
4. 考察.....	22
4-1. 気仙沼湾の底泥に含まれる油の紫外励起蛍光スペクトル.....	22
4-2. 紫外レーザー油分計測システムの有効性.....	22
5. 結論.....	24

引用文献..... 25

謝辞..... 26

1. 序論

2011年3月11日に発生した東日本大震災による津波によって、宮城県気仙沼湾では沿岸に設置されていた燃油備蓄タンク23基（朝日町20基、潮見町3基）のうち、22基が倒壊し、12000 kL以上の油が漁場海域に流出した(中家、2011)。流出した油の種類は約70%がA重油であったとされている（佐々木、2012）。

油流出事故では、海洋に流出した油は、拡散、蒸発、溶解、乳濁化、沈降、分解等の過程を経てその性状が変化する(山田、2000)。今回の流出事故では、比重の小さいA重油が、津波により巻き上げられた泥や砂に付着して、粒子とともに海底に降り積もったと考えられている(酒井、2013)。

底泥に混入した油は水生生物の鰓や細胞膜を覆い、窒息死や異常な摂餌行動を引き起こし、その結果として漁獲物の減少の要因となると考えられる(緒方・藤沢、1999)。また、油の生物体内への取り込みによって漁獲物に油臭が付き、食品としての価値を低下させ、漁業に多大な影響をもたらす(緒方・藤沢、1991)。津波から3年以上経過した現在でも湾の広い範囲で水産用水基準（n-ヘキサン抽出物質濃度；1000mg/kg）以上の濃度で分布しているといわれており沿岸の水産生物への影響が懸念されている。

海底に堆積した油分の除去や影響評価のためには、海底の詳細な油分布の把握が必要である。しかし、従来の油の調査手法は、採泥して、分析するため、時空間的に点による観測であり、詳細な分布の把握に適していない。

油は紫外放射を照射すると蛍光を発する性質がある(樋富ら、2002；Carl E.Brown, Mervin F.Fingas, 2003；篠野ら、2008)。分子のエネルギー準位をFig. 1に示す。一般に、基底状態 S_0 にある油分子は、照射光を吸収すると、まず一重項励起状態 S_1 に励起される。次にこの状態から内部転換や項間交差により S_1 及びの最低エネルギー準位に緩和される。そして、この準位から蛍光または燐光を発して基底状態に戻る。通常、蛍光寿命は数十 ns

～ 数 μs 、燐光は数 μs ～ 数 s である。このうち、蛍光を観測する方法を蛍光法という（黒木ら、1998）。本研究では、この方法を利用した海底堆積油の検出手法の開発を目的として、第一に、気仙沼湾海底泥の紫外励起蛍光と油濃度との関連、第二に、紫外励起蛍光特性を利用した新たな油計測システム（以下、紫外レーザー油計測システム）の構築とその機器の有効性について検討した。

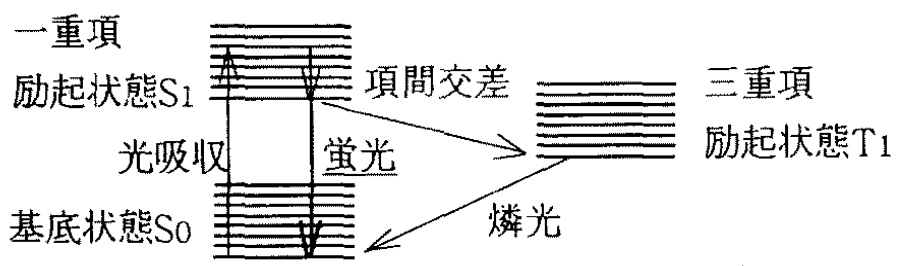


Fig. 1 分子のエネルギー順位の模式図（黒木ら、1998）

2. 方法

本研究は、①気仙沼湾海底の油の蛍光、および②紫外レーザー油分計測システムの構築とその有効性の検討、で構成されている。

2-1.気仙沼湾海底の油の蛍光

2012年12月、2013年7月に宮城県気仙沼湾の11点において、採泥、海底の油の蛍光測定、海水の光束透過率測定を行った (Fig. 2)。採泥はエクマンバージで行った。採泥後のサンプルは密閉容器に移し、よく攪拌し冷凍後ただちに実験室へ持ちかえった。サンプルの一部は、n-ヘキサン抽出物質濃度の測定に使用した (環境省、2012)。残りは蛍光の計測まで冷凍状態で保管した。

各観測点の底泥試料は研究室で解凍後、攪拌し、円筒型のプラスチック容器 (φ50×70mm) に入れた。底泥からの高さ1cmの位置に光照射部および受光部を固定し、暗室内に設置した。光照射部から紫外放射 (波長: 370nm) を底泥に照射し、底泥からの蛍光強度を分光放射計 Jaz (Ocean photonics Inc.) で波長別に測定した (Fig. 3)。各試料につき無作為に10か所で測定し、平均値を求めた。

一方、水中分光放射照度計 (PRR600; Biospherical Inc.) に3台の紫外放射ランプ (LED光源波長: 375nm; 東京マリーンサービス株式会社製) を取り付けた。各観測点において海底に接するまで沈め、海底からの蛍光量を測定した (Fig. 4)。海底にセンサーが接したとき、光源と底面との間隔3cm、受光面と底面との間隔は10cmであった。各観測点において放射照度計着底後、30秒間静止し、100データを取得し平均値を求めた。

気仙沼湾の海水の光束消散係数は、波長別光束透過率計 AC-S (Wet-lab 社製) と CTD を抱合せ、各観測点において海面から海底付近まで連続的に観測した。

2-2. 紫外レーザー油分計測システムの構築

2-2-1. 構成

開発した紫外レーザー油分計測システムと構成を示す (Fig. 5)。各部の仕様は Table 1 のとおりである。本システムは波長 355nm の紫外レーザー (12 mJ/pulse) を海中に照射し、海底からの蛍光を大型望遠鏡で集光する検出部と光電子増倍管で受光強度を電気信号に変換し、オシロスコープおよび PC に出力する制御および記録部で構成されている。同時に GPS の位置データも PC に収録される。

紫外レーザーと望遠鏡は底面が透明なクリアカヌー (全長 336cm, 幅 76cm) に搭載した。カヌーおよびレーザー器具の固定台座の仕様は Fig. 6 に示す。クリアカヌーに台座を組み込み、レーザー装置を固定した。クリアな底面はポリカーボネート製であるため、一個所を円形に穿ちガラスをはめ、紫外レーザーの照射窓を作製した。クリアカヌーの両舷にはフロートを取り付け船体の動揺を軽減した。

2-2-2. レーザー出力と油からの蛍光強度との関連

サーマルセンサ (3A-ROHS ; OPHIR) をレーザー機器 (検出部) から 30 cm の位置に置き、最大出力のレーザーを照射した。パワーメータ (VEGA ; OPHIR) を用いて 10 回データを取り、出力値 (mJ/pulse) を平均した。

レーザー出力に対する油の蛍光強度 (オシロスコープへの出力値) は、現地観測においての検出限界水深を算出するために必要な情報である。サーマルセンサ (3A-ROHS ; OPHIR) を蛍光受光面から 3m の位置に置き、フラッシュランプエネルギーを 0.1J 間隔で調節し 3.0 - 4.5J までのレーザー光を照射した。それぞれのフラッシュランプエネルギーにおいてパワーメータ (VEGA ; OPHIR) を用いて 10 回データを取り、出力値 (mJ/pulse) を平均した。

蛍光受光面を高さ 1.5m の位置に固定し (Fig. 7)、ガラスシャーレ ($\phi 91 \times 21\text{mm}$) に A

重油（厚さ 15mm）を溜め、照射窓下部に設置した。レーザーはフラッシュランプエネルギーを 0.1J 間隔で調節し、3.0 - 4.5J まで強度を変え、重油に照射した。そのときに得られた重油からの蛍光をオシロスコープへ出力（V）した。フラッシュランプエネルギーを一定にして 100 回ずつ同じ操作を繰り返し、値を平均した。観測時の光電子増倍管のコントロール電圧は 0.7V とした。

2-2-3. 油量と蛍光強度との関連

気仙沼湾の底泥に 400℃の水蒸気を 60 分間添加することによって、粒子に付着した油を除去した。その粒子（乾泥）をシャーレ（ $\phi 91 \times 21$ mm）に 40g 量りとり、パスツールピペットを用いて種々の量の A 重油を滴下し、スパーテルを用いて十分攪拌した。底泥の油濃度は 1,000 mg/kg - 800,000 mg/kg となるように調製した。蛍光受光面を高さ 1.5m の位置に固定し（Fig. 7）、レーザー照射口下部に油調製試料を設置してレーザーを照射し、試料からの蛍光を測定した。各試料について 100 回測定を行い、その値を平均した。観測時の光電子増倍管のコントロール電圧は 0.7V とした。

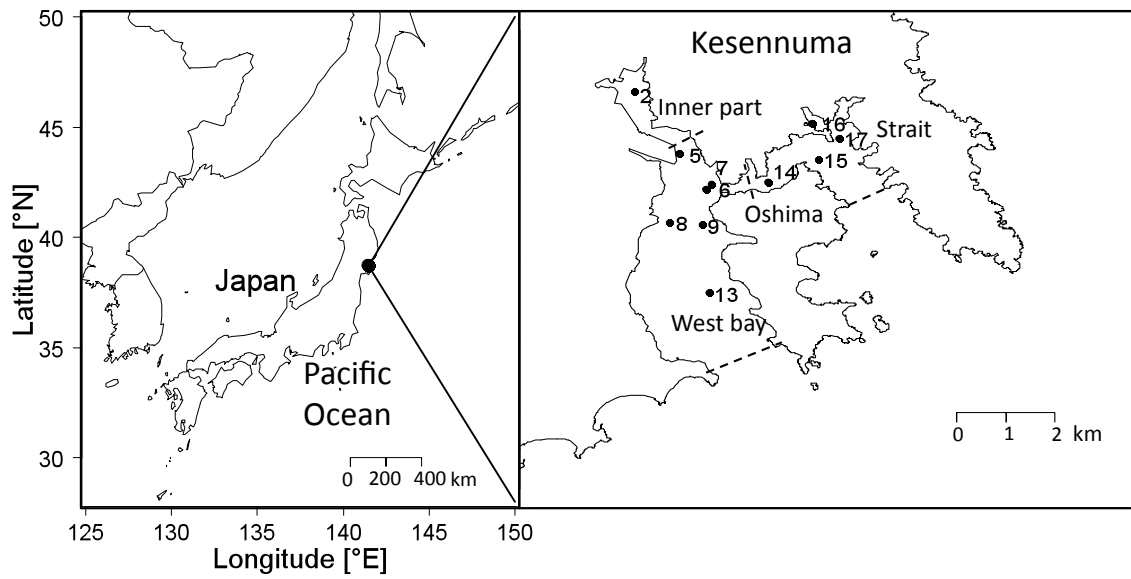


Fig. 2 観測海域および観測点

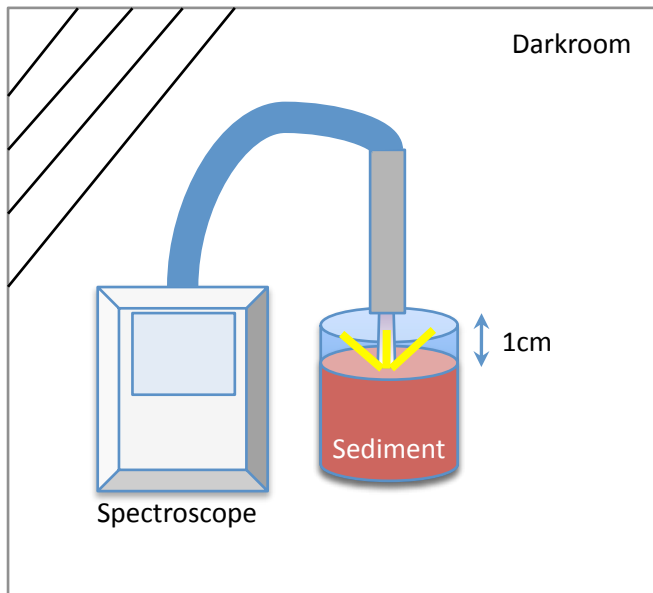


Fig. 3 分光器による蛍光測定

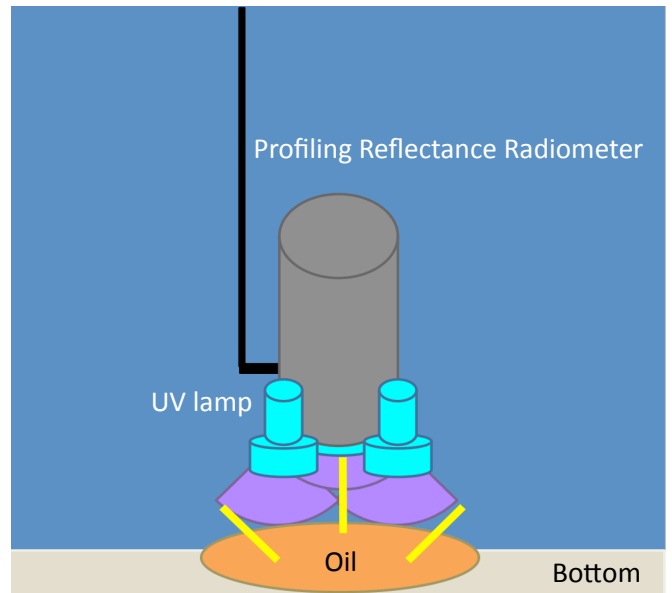


Fig. 4 気仙沼湾における底泥の蛍光調査

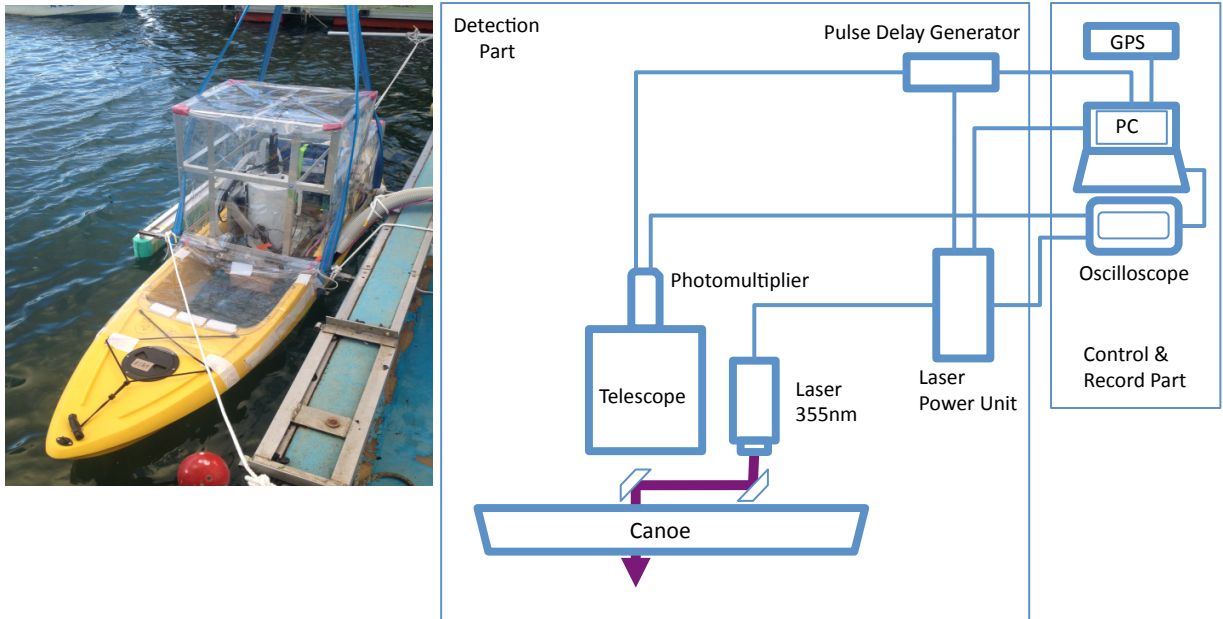


Fig. 5 紫外レーザー油分計測システムと構成

Table 1 各部の仕様

Device	Specification	
<u>Laser</u>	Type	Nd : YAG(3)
Quantel Ultra50	Wavelength	355nm
Power source	Energy	50mJ/pulse
ICE450	Pulse width	10ns
	Repetition	20Hz(max)
<u>Gated PMT</u>	Type	GaAsP, usual OFF
Hamamatsu Photonics	Gain	2×10^6
H11526-110NF	Gate Time	> 100ns
<u>Telescope</u>	Collection Millor Diameter	200mm
Vixen VMC200I	ObserVation Wave Length	500nm
<u>Pulse delay generator</u>	Type	TTL
Hamamatsu Photonics	Channels	3 Ch
C10149	Pulse width	10ns (min)
<u>Oscilloscope</u>	Channels	2 Ch
View Go II	Frequency band	200MHz
DS-5552	Temporal axes range	2ns/div-50s/dv

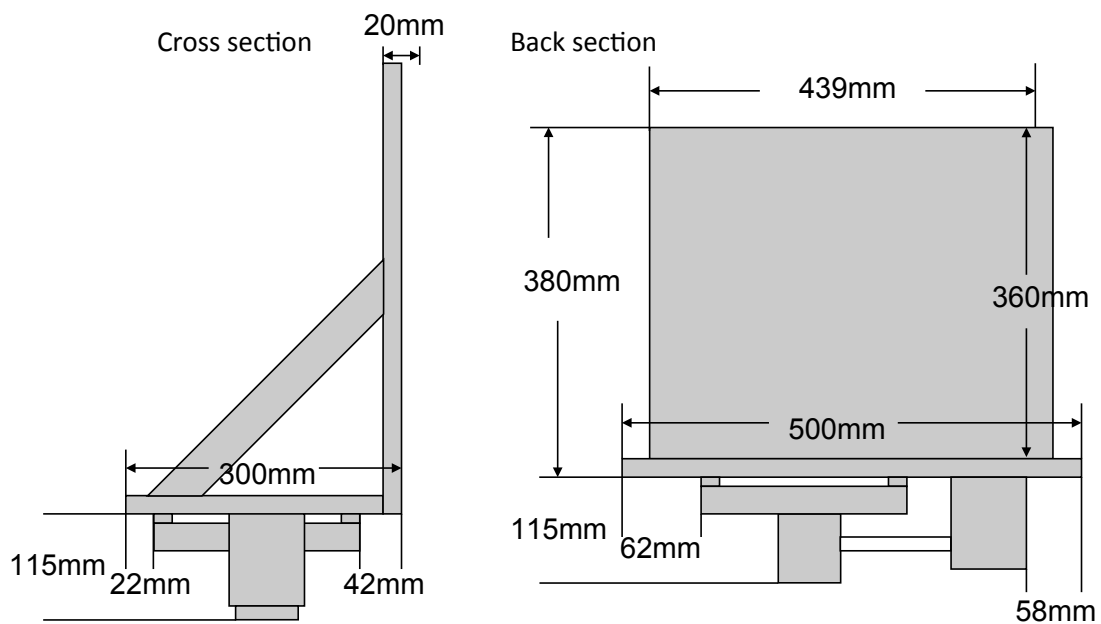
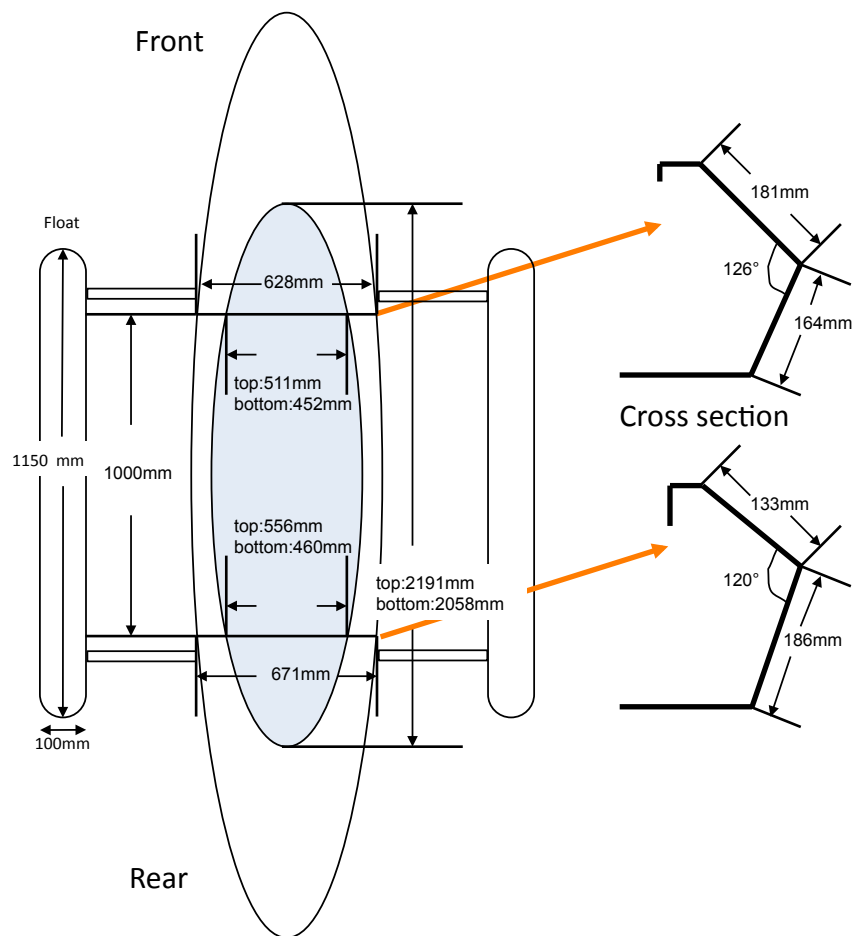


Fig. 6 カヌーと固定台座の仕様

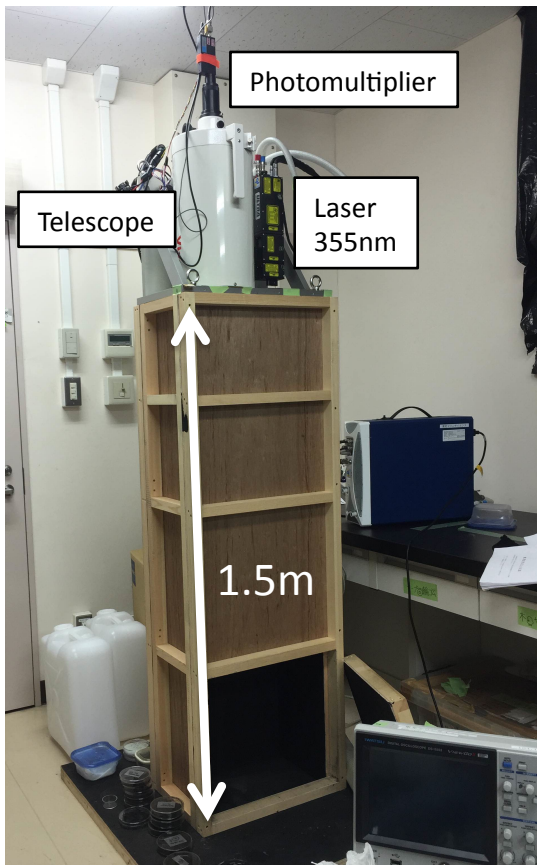


Fig. 7 紫外レーザー油計測システムの実験装置

3. 結果

3-1. 気仙沼湾の底泥に含まれる油の蛍光

3-1-1. 底泥の蛍光

A 重油および C 重油をビニルバッグに充填し、UV 光を照射した。A 重油では強い蛍光が肉眼で観察されたが、C 重油でははっきりしなかった。

分光器を用いて気仙沼湾の 2012 年 12 月の各観測点の底泥、油分除去を行った底泥粒子、A 重油および C 重油の蛍光測定を行った。各試料の蛍光の波長分布を Fig. 8 に示す。A 重油では 430nm と 490nm 付近に強い蛍光の極大が、C 重油では 500-600nm 付近に弱い蛍光の極大が見られた (Fig. 8a)。全ての観測地点で採取された底泥では、波長 500-600nm に C 重油の時より弱い蛍光が見られた。底泥の蛍光は C 重油の蛍光波長分布と類似していた。また油を除去した粒子の蛍光は波長 450-600nm の範囲で非常に低かった (Fig. 8b)。各観測点の底泥の蛍光分布から粒子のみによる蛍光を差し引いて、底泥の油による蛍光を抽出した (Fig. 8c)。すべての観測点の底泥に波長 550nm をピークとする蛍光が観測された。底泥の 550nm の蛍光強度は Sta. 6、Sta. 13、Sta.17 で特に強かった。

3-1-2. 現場海域における海底の蛍光

気仙沼湾の現場で観測した海底の蛍光を Fig. 9 に示した。12 月では Sta. 13 および Sta. 7 で、7 月では Sta. 9、Sta. 13、Sta. 8、Sta. 15、および Sta. 5 で極大が見られた。極大の波長は 550nm に見られたが、2012 年 12 月 Sta. 7 では、500nm 付近に見られた。その他の観測地点ではあまり強い蛍光が見られなかった。

3-1-3. 気仙沼湾の底質および海水の状態

a. 底泥に含まれる油分

気仙沼湾の底泥に含まれる油濃度を Fig. 10 に示す。湾奥と水道部で高い値を示し、特に 2012 年 12 月の Sta. 6 および Sta. 7 における n-ヘキサン抽出物質濃度は 8000mg/kg と 5900mg/kg の高い値を示した。Sta. 6 および Sta. 7 近傍では沈んだ燃油タンクが見つかり、2012 年 8 月に収容された。また、Sta. 13 を除く全ての観測点において、水産用水基準 1000mg/kg を上まわる値が検出された。

b. 気仙沼湾の底泥の蛍光量と油分との関連

実験室において分光器により測定した底泥の蛍光強度および現地調査により得られた蛍光スペクトルのピーク面積と底泥の n-ヘキサン抽出物質濃度との関連を Fig. 11 に示した。ピーク面積の算出には画像解析ソフト (Image J ; Wayne Rasband) を用いた。室内実験の結果、n-ヘキサン抽出物質濃度が高いほど、底泥からの蛍光強度が強くなる傾向が、いくつかの観測点で見られた (Fig. 11a)。しかし、n-ヘキサン抽出物質濃度が低く蛍光の強い観測点 (2012 年 12 月の Sta. 13、2013 年 7 月の Sta. 13) および n-ヘキサン抽出物質濃度が高いにもかかわらず、蛍光の観測できない観測点 (2013 年 7 月の Sta. 6、Sta. 17) が見られた (Fig. 11a)。

現地調査により得られた蛍光強度と底泥の n-ヘキサン抽出物質濃度との関連を見た結果、2012 年 12 月の Sta. 7 と 2013 年 7 月の Sta. 5、Sta.8、Sta. 9、Sta. 15 の 5 観測点では n-ヘキサン抽出物質濃度が高いほど蛍光強度が強くなる傾向がみられた (Fig. 11b)。しかし、n-ヘキサン抽出物質濃度が低いながら蛍光の強い観測点 (12 月の Sta. 13、7 月の Sta. 13) および n-ヘキサン抽出物質濃度が高いにもかかわらず、蛍光の観測できない観測点 (7 月の Sta. 6、Sta. 7) が見られた (Fig. 11b)。また、室内実験、現地調査ともに蛍光スペクトル

のピーク面積は波長 550nm のピーク強度との相関も強かった。(室内実験 : $R^2 = 0.87$ 、現地調査 : $R^2 = 0.99$)。

c. 海水の波長別光束消散係数

海水中の光の透過を議論するうえで、海水の波長別の光束消散係数は不可欠な情報である。気仙沼湾の冬季(2012年12月)および夏季(2013年7月)の光束消散係数を Fig. 12 に示した。波長 370nm および波長 550nm について解析する。

冬季の気仙沼湾における海水の光束消散係数は、波長 370nm では Sta. 2 と Sta. 13 の表層で 1.3 と 0.6m^{-1} と比較的高いが、それ以外の海水は $0.2\text{--}0.3\text{m}^{-1}$ であり、鉛直的に均一であった。波長 550nm では Sta. 2 で $1.3\text{m}^{-1}\text{--}1.6\text{m}^{-1}$ であったが、それ以外の観測点の光束消散係数は海面から海底付近まで $0.2\text{--}0.6\text{m}^{-1}$ であった。

夏季の気仙沼湾における海水の波長 370nm の光束消散係数は全ての観測点において表層と底層の光束消散係数が高かった。表層の光束消散係数は $0.7\text{--}2.3\text{m}^{-1}$ 、底層で $0.5\text{--}0.8\text{m}^{-1}$ であり、その間の層では 0.2m^{-1} 付近であった。波長 550nm の光束消散係数の分布は波長 370nm に類似していた。すなわち、気仙沼湾の海水の光束消散係数は、湾奥で季節を問わず高い。また冬季では表層のみが高濁度であるが、夏季では表層および底層で高いことが分かった。

3-2. 紫外レーザー油分計測システムの構築

紫外レーザー油分検出システムの構成を Fig. 5 に示した。このシステムの運用のためには、1. 照射された紫外レーザーの海底までの光の減衰、2. 紫外放射強度と油による蛍光強度との関係、3. 海底質の油濃度と蛍光強度との関係、4. 海底から海面までの海水中の蛍光の減衰、を明らかにする必要がある。1.および 4.に関しては、前節で示した海水の光束消散係数の測定値から求めることができる。そこで、2.および 3.について、実験から求めた。

3-2-1. レーザー出力と油からの蛍光強度との関連

レーザー強度と A 重油の蛍光強度の関連を Fig. 13 に示した。レーザーの強度の増加に伴い、油からの蛍光は増加した。蛍光は最大で 10.1 V の出力がみられた。また、この結果に近似線を引き近似式を求めた。近似式は $y = 0.76x + 2.64$ ($R^2=0.99$) となった。ここで y はオシロスコープへの出力値 (V)、x はレーザー強度 (mJ / pulse) である。

3-2-2. 油量と蛍光強度との関連

気仙沼湾の底泥に含まれる油量と蛍光強度の関連を Fig. 14 に示す。蛍光は、油分 475,000mg/kg まで油量の増加に伴い直線的に増加し、油分 500,000mg/kg から顕著に増大した。油分 600,000mg/kg で蛍光は飽和状態となった。また、この結果から、油分 0mg/kg から 475,000mg までの油量と蛍光出力について近似線を引き近似式を求めた。近似式は $y=5.00 \cdot 10^{-6} x$ ($R^2=0.75$) となった。

3-2-3. 気仙沼湾の海水の光学的性質

気仙沼湾における 1.レーザーおよび 4.海底泥に含まれる油からの蛍光の水中での減衰を知るために、各観測点における冬季 (12月) および夏季(7月)の波長 370nm と波長 550nm の光束消散係数 (Fig. 12) を 1m ごとに平均値を求めた。

冬季は光束消散係数が鉛直的に均一であったので、海面から海底付近までの光束消散係数を平均し、夏季は表層の消散係数が著しく高かったので、海面から水深 5m、水深 5m 以深にわけて平均値を求めた (Table 2)。

冬季の波長 370nm の光束消散係数は Sta. 2 で 0.8m^{-1} と高い以外、他の観測点の光束消散係数は $0.16\text{--}0.22\text{m}^{-1}$ と低くほぼ一定であった。波長 550nm の光束消散係数は Sta. 2 で 1.2m^{-1} と高く、その他の観測点の光束消散係数は $0.38\text{--}0.52\text{m}^{-1}$ であった。

3-2-4. 気仙沼湾における検出限界水深

a) 重油の場合

これまでの結果から、本システムでの気仙沼湾海底の油の検出限界水深を検討した。

海中に入射したレーザー E_0 はランバートの法則で水深 z に対して減衰する。

$$E_z = E_0 \exp(-C_{355\text{nm}} \cdot z) \quad \cdots \quad \text{①}$$

E_0 : 水面直下 0m でのレーザー強度, $C_{355\text{nm}}$: 355nm 光束消散係数, z : 水深

ある水深 (z) におけるレーザー出力強度と蛍光強度 (E_F) は(Fig. 13)に示す様な関係であった。

$$E_F = 0.76 (E_z) + 2.64 \quad \cdots \quad \text{②}$$

この蛍光は海面に向けてランバートの法則により減衰しながら到達する。

$$E_{0u} = E_F \exp(-C_{550\text{nm}} \cdot z) \quad \cdots \quad \text{③}$$

$C_{550\text{nm}}$: 550 nm 光束消散係数, z : 水深

ここでの E_{0u} は海面におけるオシロスコープへの出力値である。

①～③より、油が海底に層を作っているような場合の海面直下での上方向の蛍光は以下の式であらわされる。

$$E_{0u} = [0.76 (E_0 \exp(-C_{355\text{nm}} \cdot z)) + 2.64] \exp(-C_{550\text{nm}} \cdot z) \quad \cdots \quad \text{④}$$

各観測点における海底の油の検出限界水深は Table 2 に示す。ここで、検出限界水深とは検出値が 0.1 V 以上とした。

12 月の気仙沼湾における検出限界水深は湾奥の Sta.2 で 2.9m と浅かった。その他の海域では 7.6~9.9m であった。

7 月の気仙沼湾の検出限界水深は湾奥 Sta.2 で 3.1m であった。その他の海域では 3.5~7.2m であった。

b) 底泥の場合

気仙沼湾の最大の油濃度 (8000mg/kg) の場合。

油分 8000mg/kg のときの底泥からの蛍光出力を近似式より求めた (Fig. 14)。その結果、油分 8000mg/kg のときの蛍光出力は大気中において 0.04V であり、実際の気仙沼湾での観測が難しいということがわかった。

油のみの場合および底泥の油の場合において、油の検出限界水深は各測点の水深より短いことがわかった。

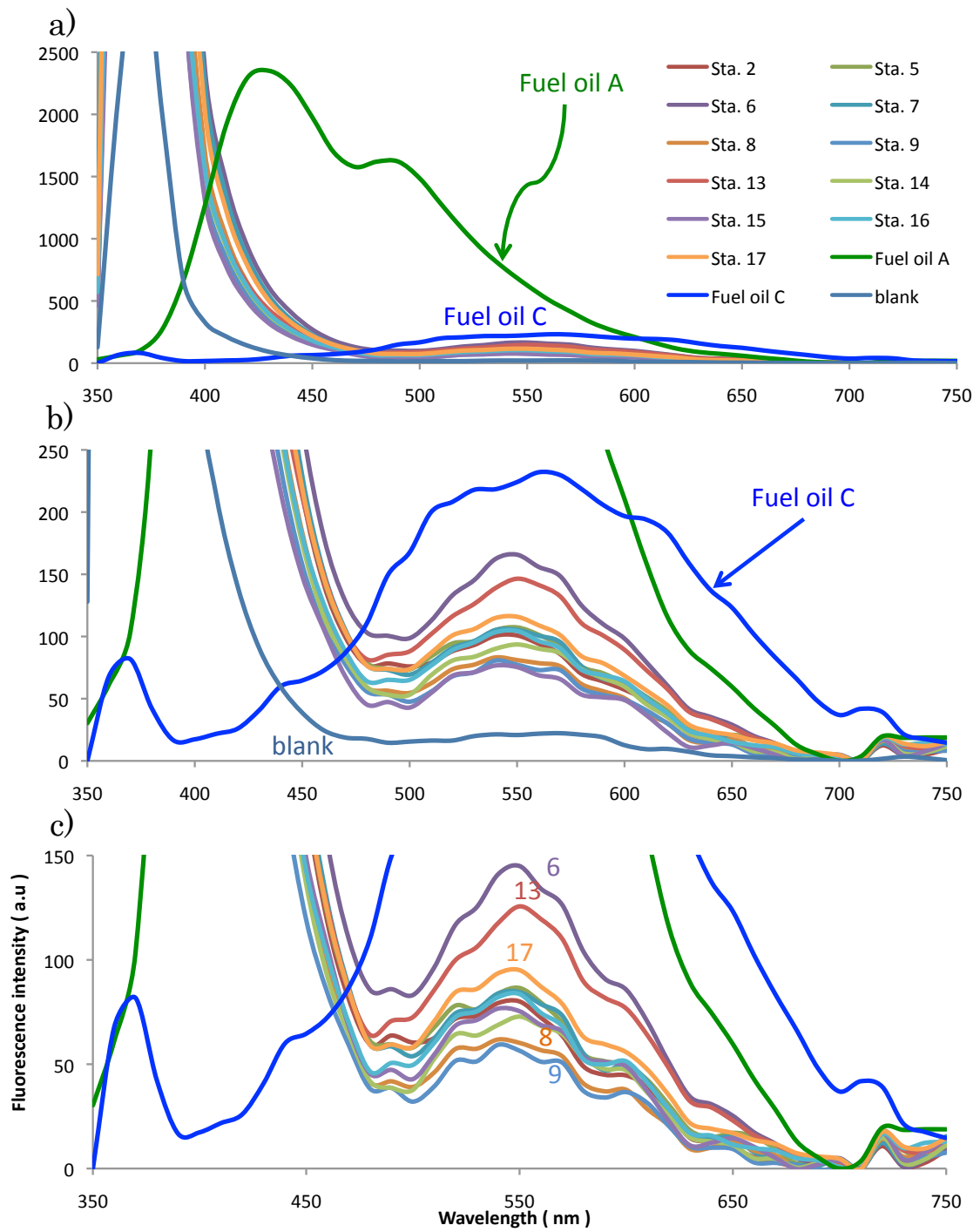


Fig. 8 底泥の蛍光波長分布 (数字は観測点)

[a : 波長 350nm-750nm の範囲、b : 蛍光強度 0-150 を拡大、c : 過熱水蒸気システムで処理済みの底泥の蛍光を引いたもの、blank : 過熱水蒸気システムで処理済みの底泥の蛍光]

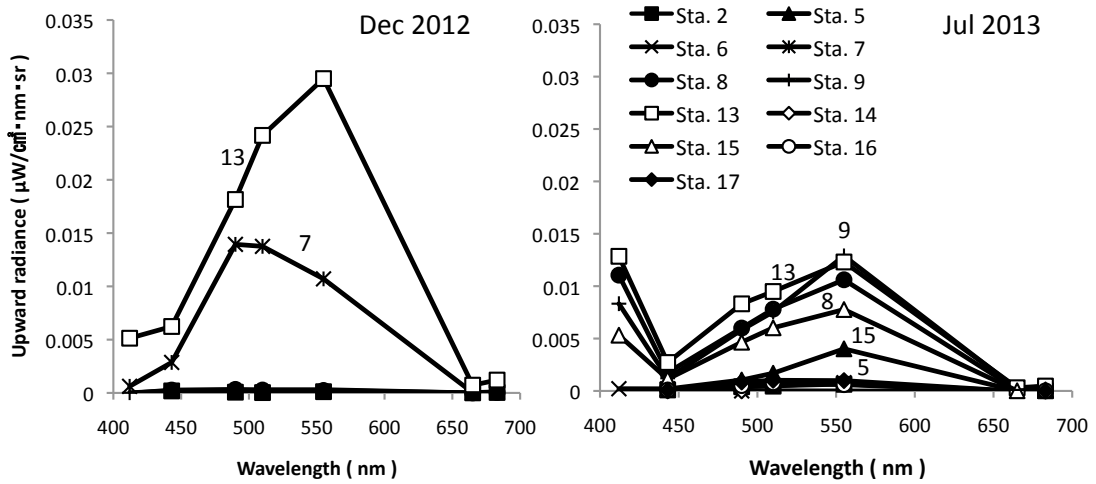


Fig. 9 気仙沼湾の底泥に含まれる油による蛍光（数字は観測点）

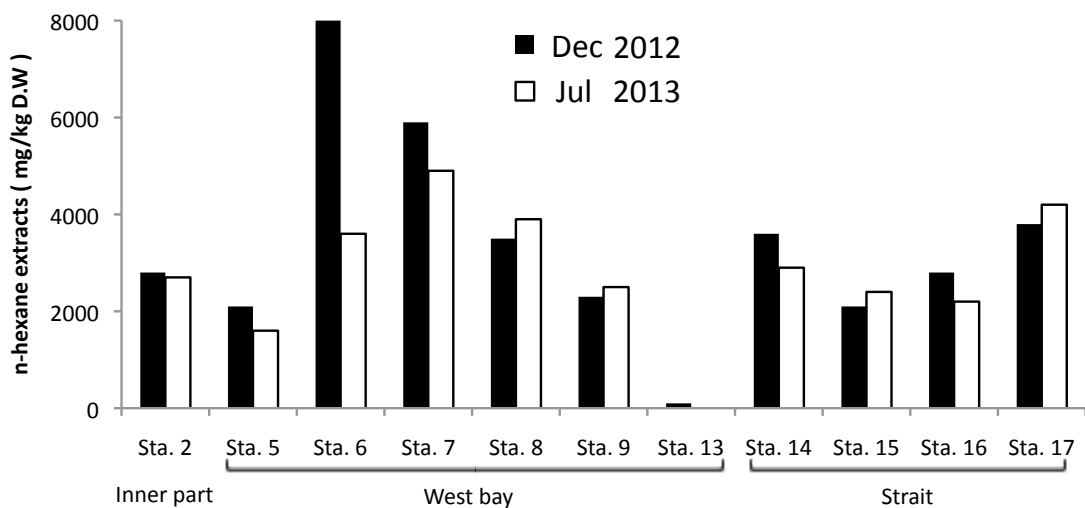


Fig. 10 気仙沼湾の底泥に含まれる n-ヘキサン抽出物質濃度

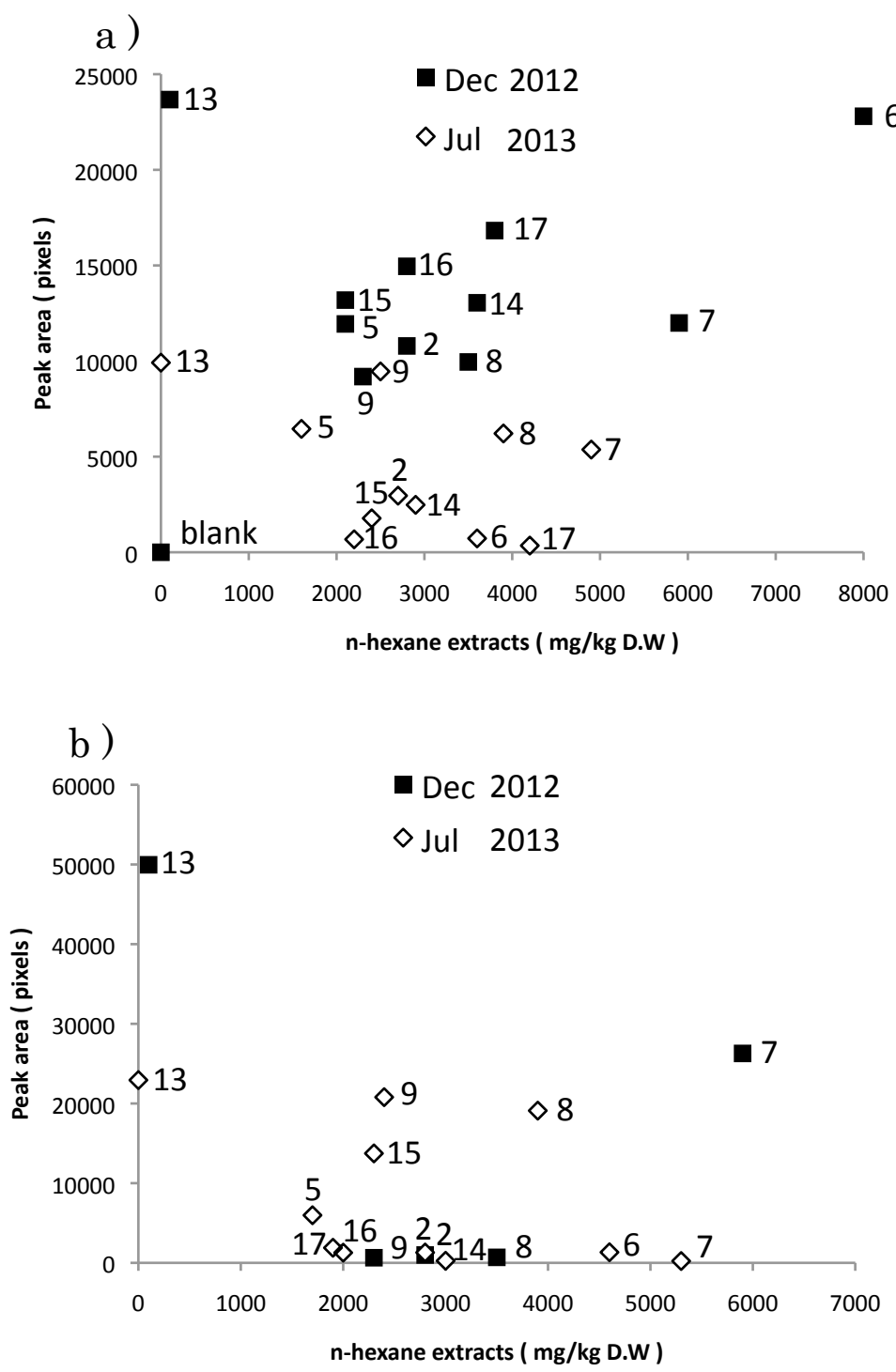


Fig. 11 気仙沼湾の底泥に含まれる油による蛍光と油分の関連 (数字は観測点)

[a : 分光器測定による底泥の蛍光、b : 現場海域における海底の蛍光]

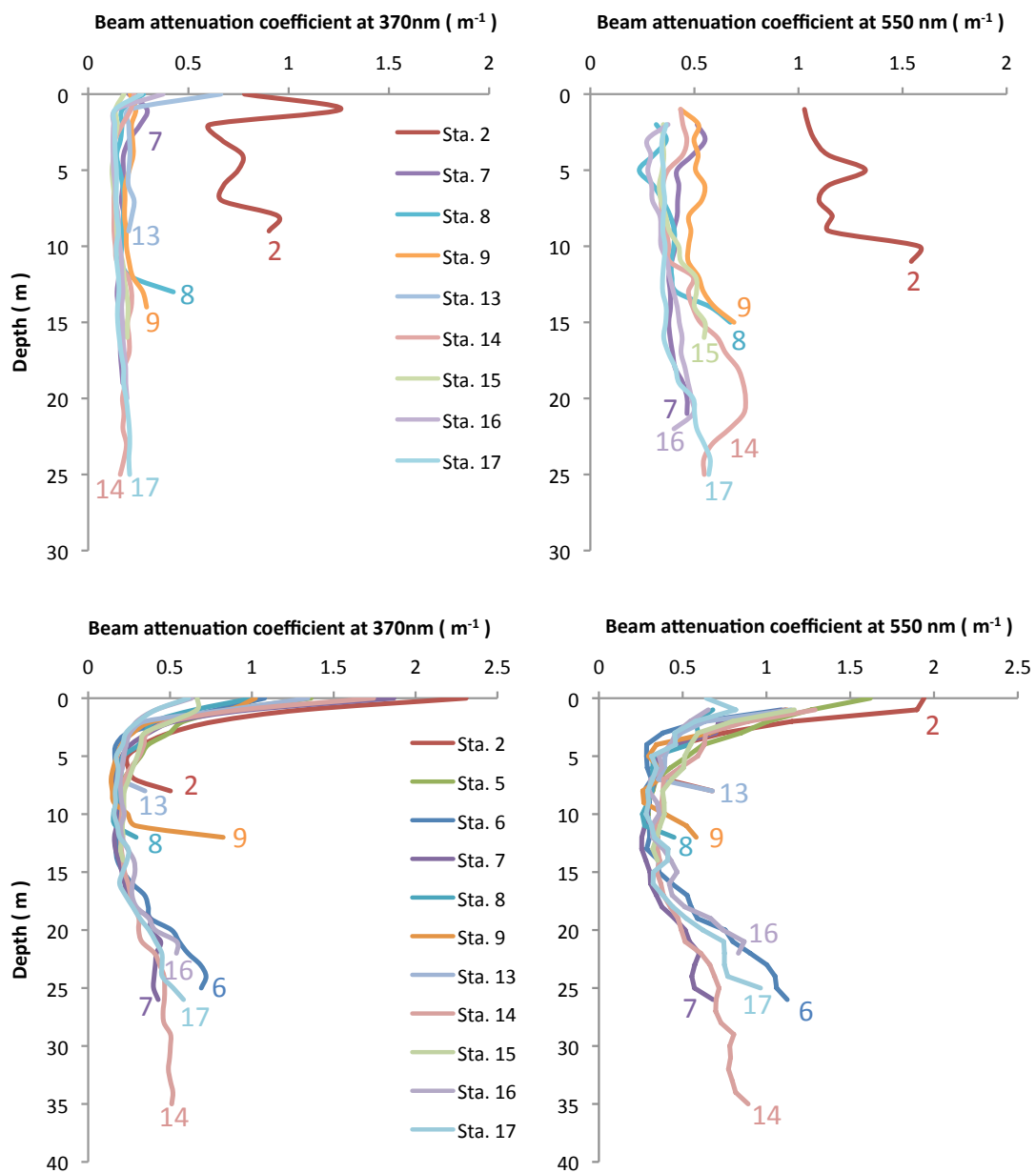


Fig. 12 気仙沼湾の海水の光束消散係数（数字は観測点）

[上図：冬季、下図：夏季、左：波長 370nm 右：波長 550nm]

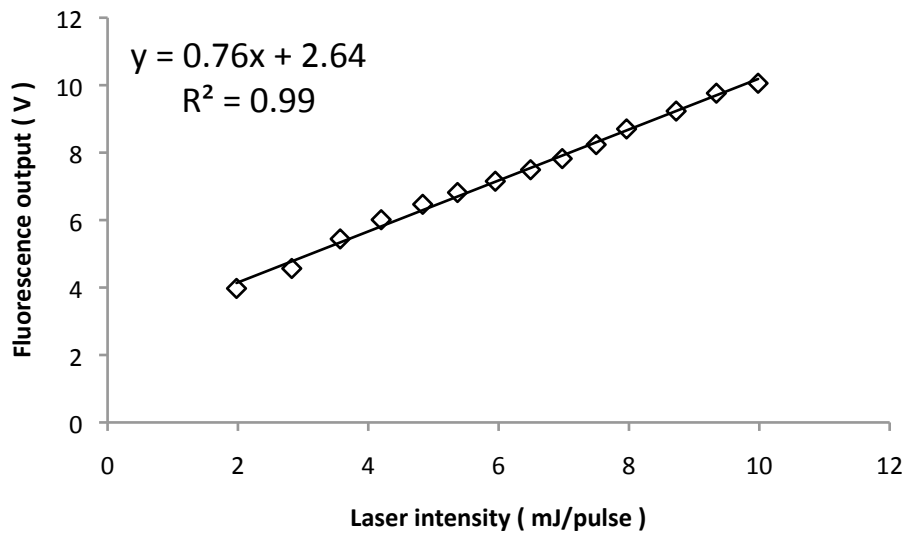


Fig. 13 レーザー強度と油の蛍光出力との関連

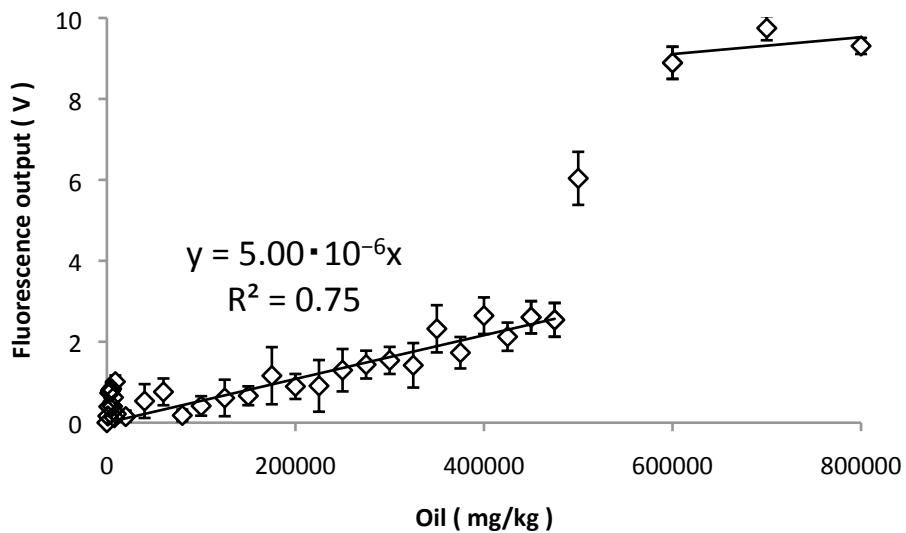


Fig. 14 油量と蛍光出力の関連

Table 2 光束消散係数と油量 100%における検出限界水深

Dec 2012		$C_{370\text{nm}}(\text{m}^{-1})$		$C_{550\text{nm}}(\text{m}^{-1})$		D . L . D* (m)
Sta. 2	Inner part	0.80±0.18		1.21±0.18		2.9
Sta. 7	West bay	0.18±0.04		0.43±0.05		8.9
Sta. 8		0.20±0.07		0.39±0.31		9.4
Sta. 9		0.22±0.03		0.52±0.06		7.3
Sta. 14	Strait	0.17±0.03		0.51±0.13		7.6
Sta. 15		0.16±0.03		0.42±0.08		9.2
Sta. 16		0.17±0.05		0.38±0.07		9.9
Sta. 17		0.16±0.03		0.40±0.08		9.4
Average		0.26		0.53		6.9
Jul 2013		$C_{370\text{nm}}(\text{m}^{-1})$		$C_{550\text{nm}}(\text{m}^{-1})$		D . L . D* (m)
		< 5m	> 5m	< 5m	> 5m	
Sta. 2	Inner part	0.91±0.79	0.43±0.28	1.09±0.69	0.44±0.16	3.1
Sta. 5	West bay	0.67±0.39	0.27±0.17	0.98±0.41	0.36±0.09	3.5
Sta. 6		0.70±0.64	0.27±0.11	0.67±0.29	0.40±0.13	4.9
Sta. 7		0.49±0.29	0.20±0.04	0.54±0.13	0.32±0.06	6.4
Sta. 8		0.49±0.36	0.27±0.23	0.65±0.35	0.38±0.12	5.3
Sta. 9		0.54±0.46	0.24±0.07	0.62±0.31	0.45±0.15	5.5
Sta. 13		0.70±0.56	0.35±0.12	0.81±0.30	0.56±0.18	4.1
Sta. 14	Strait	0.47±0.17	0.23±0.03	0.72±0.27	0.40±0.07	4.8
Sta. 15		0.34±0.16	0.29±0.11	0.49±0.11	0.47±0.18	7.2
Sta. 16		0.32±0.17	0.29±0.13	0.54±0.18	0.47±0.21	6.6
Sta. 17		0.49±0.37	0.36±0.21	0.53±0.34	0.56±0.30	6.4
Average		0.56	0.29	0.70	0.44	4.8

* D.L.D : Detection limit depth

4. 考察

4-1. 気仙沼湾の底泥に含まれる油の紫外励起蛍光スペクトル

実験室で底泥の蛍光波長分布を測定した結果、底泥から C 重油と類似の蛍光スペクトルが検出された(Fig. 8)。流出した重油はほとんどが A 重油であったが、火災や揮発成分の消失などの影響による組成の変化があったためと考えられた。このことは、堆積した油の蛍光スペクトルから油の組成や状態を検出できる可能性のあることがわかった(Fig. 8)。また照度計に UV ライトを取り付けて行った現場海域における海底の蛍光観測の結果、底泥の蛍光は 550nm を中心に強いピークがみられた(Fig. 9)。2012 年 12 月の Sta. 7 の蛍光のピークは 500nm のところに見られたが(Fig. 9)、これは燃油タンクが発見された観測点 Sta. 6 が近くにあったことことから、タンク内から経時的に流出した油の変化が遅かったのではないかと考えられる。現地調査により得られた蛍光強度の結果と気仙沼湾の底泥に含まれる油分との関連を見た結果、油分と底泥からの蛍光強度に関連が見られない観測地点と、油分が高いほど底泥からの蛍光強度が強くなる傾向が見られる観測地点があった(Fig. 11)。油分と底泥からの蛍光強度に関連が見られた観測地点(2012 年 12 月の Sta. 7 および 2013 年 7 月の Sta. 8、Sta. 9、Sta. 15、Sta. 5) では、共通して底層付近の海水の光束消散係数が低く、比較的清澄な海水であった(Fig. 12)。現場で観測した底泥からの蛍光強度と油分の関連には気仙沼湾の底層の濁りが影響していると考えられた。

4-2. 紫外レーザー油分計測システムの有効性

紫外レーザー油分計測システムでは、レーザー出力強度の増加に伴い、A 重油からの蛍光出力が増加した(Fig. 13)。このことから油からの蛍光は励起光の強度と直線的な関係があった。また、底泥に含まれる油濃度の増加に伴い蛍光が増加することがわかった(Fig. 13)。油濃度 475,000mg/kg までは直線的に増加する関係があり、600,000mg/kg 以上では、蛍光

強度が飽和した。(Fig. 13, Fig. 14)。油からの蛍光は励起光の出力強度の増加に伴い増加することから紫外レーザーの出力強度を上げることで、底泥の油検出の限界水深を深くすることが可能になると言える。(Fig. 13)。

気仙沼湾における油分は最大でも 8000mg/kg であった。油量 8000mg/kg のときの蛍光出力は近似式より求めた結果 0.04 V であるため、実際の気仙沼湾海域での観測は、難しいと考えられた (Fig. 10, Fig. 14)。しかし、気仙沼湾の底泥に含まれる油が高濃度でスポット的に存在している場合には、この限りではなく気仙沼湾沿岸の浅海域での観測の可能性はあるものと思われる。

また海底に油の層ができるような (油量 100%) 場合を考えると、海水の性質が比較的清澄な時期の 12 月ならば、水深 3-10 m まで観測出来ることが算出された。海域の海水がさらに清澄な場合では、さらに深い水深まで観測が可能となる。本研究の成果は気仙沼湾での使用は限定的であるが、清澄な海水域での油汚染時の探査の予防技術として重要と言える。今後、気仙沼湾での詳細な油分布計測が可能な計測手法の開発が望まれる。

5. 結論

東日本大震災の津波の影響により宮城県気仙沼湾の海底には油が堆積しており、この堆積した油が沿岸漁業に影響を与えることが懸念されている。本研究では、海底に堆積した油の詳細な分布の把握を目指し、第一に気仙沼湾海底泥の紫外励起蛍光と油との関連、第二に紫外励起蛍光特性を利用した新たな油分計測システムの構築とその有効性について検討した。

気仙沼湾の底泥の蛍光は 550nm 付近を中心に極大が見られた。流出油のほとんどが A 重油であったが、底泥の蛍光の波長分布は C 重油のそれと類似した。海底からの蛍光は、油分が高いほど海底からの蛍光が強くなる傾向が見られた。これらの結果をもとに、紫外レーザー油計測システムを構築した。紫外レーザー出力の増加に伴い、また底泥に含まれる油濃度の増加に伴いからの蛍光量は増加した。油分 475g/kg までは油量の増加に伴い蛍光出力が徐々に増加し、油分 600g/kg で蛍光が飽和状態となった。紫外レーザー油計測システムの気仙沼湾における検出限界水深は、気仙沼湾の海水の高い濁度のため、3-10m であった。このことから、本システムによる気仙沼湾の海底油の分布調査は浅海域に限られた。しかしながら、本システムは清澄な海水の海域においては連続的な油分布の調査に使用できるものと考えられた。

引用文献

- ・中家宏（2011）：震災後の県北部沿岸における漁場環境について 東日本大震災後の調査報告集（平成23年9月）、pp.5-6
- ・佐々木邦昭（2012）：東日本大震災で発生した油濁について 油濁情報、No.1、pp.5-13
- ・山田 久（2000）：流出油の海洋における挙動と水生生物に及ぼす影響 瀬戸内海区水産研究所調査研究叢書、pp.5-18
- ・酒井敬一（2013）：東日本大震災の水産被害と水産試験場の対応 宮城県水産技術総合センター気仙沼水産試験場 日本水産学会誌、79（1）、pp.93-94
- ・緒方正名・藤沢邦康（1999）：石油汚染の海洋汚染の影響評価及び石油除去作業者の障害と対策 日本海水学会誌、第53巻 第2号、pp.84-94
- ・緒方正名・藤沢邦康（1991）：石油による海洋汚染の環境および生物モニタリング 日本海水学会誌、第45巻 第5号、pp.259-266
- ・樋富和夫・山岸進・山ノ内博・山口良隆（2002）：可搬型蛍光ライダーによる海洋汚染探知技術 可視化情報 Vol. 22 No. 86、pp.19-23
- ・Carl E.Brown, Mervin F.Fingas（2003）：Review of the development of laser fluorosensors for oil spill application Marine Pollution Bulletin 47（2003）、pp.477-484
- ・笹野雅彦・樋富和夫・山ノ内博（2008）：流出油モニタリングのための蛍光ライダー 可視化情報 Vol. 28 No. 1、pp.9-14
- ・黒木雅彦・小久保隆・向井成彦・黒田英彦（1998）：パルス蛍光法による透明な漏油の画像化技術 電学論 E 118巻 10号、pp.449-454
- ・環境省（2012）：底質調査方法、pp.99-101

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始変わらぬご指導とご鞭撻を賜りました荒川久幸教授に謹んで御礼申し上げます。副指導教官としてご助言を頂きました和泉充教授、任恵峰准教授に深く感謝の意を表します。調査の企画・実施、研究への多大なご協力・ご指導を承りました産学・地域連携推進機構の池田吉用特任准教授に深く御礼申し上げます。

調査の実施、底泥のサンプリングに多大なご協力を賜りました産学・地域連携推進機構の山川紘客員教授、川野廣仲氏、尾長幸夫氏に深く感謝いたします。

本調査にご協力頂いた大島・黒潮旅館の堺健一氏、調査船船員の方々に深く感謝いたします。研究に多大なご協力を賜りました本学練習船青鷹丸に深く感謝いたします。研究試料を戴いた JX 日鉱日石開発および（株）ミツウロコに深く御礼申し上げます。

環境測定学研究室の松本陽博士研究員には調査準備や統計解析手法の検討、作図など研究面での多大なご協力とともに、大学院での研究生活において精神的・体力的な面においても大きな支えとなっただき、心から感謝致します。環境測定学研究室の研究員である佐藤克洋さん、成田美穂博士研究員には研究へのご指導を賜り、深く感謝致します。いつも明るく応援して下さった日仏海洋学会の本多智子さんに深く感謝致します。環境測定学研究室の後輩である、有木瑞樹さん、橋本匠平さん、浅田みなみさん、小野寺玲さん、重岡柚さん、樋口謙さん、藤嶋祥子さん、留学生の Pang Min さん、Liu Xuanyu さんには楽しく実りのある研究室生活を共に過ごさせて頂き、心から感謝致します。同輩である中村真由子さん、明瀬太志さんには共に調査を行い、研究生活を送る中で様々なご支援と活力を頂きました。心より感謝致します。

そして、常に支えてくれた家族に心より感謝致します。

最後に本研究の調査は文部科学省「東北マリンサイエンス拠点形成事業（新たな産業の創成につながる技術開発）」の一環として実施したものです。ご支援を深く感謝いたします。