

平成30年 5月31日現在

機関番号：74417

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05336

研究課題名（和文）海底開発による環境影響評価に向けたラマンライダーによる海中モニタリング技術の開発

研究課題名（英文）Development of underwater monitoring techniques using Raman lidar for environment assessment of seafloor developments

研究代表者

染川 智弘（Somekawa, Toshihiro）

公益財団法人レーザー技術総合研究所・レーザープロセス研究チーム・上席研究員

研究者番号：00508442

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,400,000円

研究成果の概要（和文）：海底開発による海洋生態系・環境への影響評価を効率的に行うために、独自の水中ガスラマンライダーを利用した海中モニタリング技術を開発している。水深20mの海底からメタンガスの湧出がある竹富島海底温泉にて本手法の適用可能性を検討するために、H27年度はメタンガスのラマン分光測定を実施し、H28年度は海水の本手法への影響評価、船舶設置型の海上ラマンライダーの開発を実施した。H29年度は開発した海上ラマンライダーの動作試験として沼津での計測バージ観測に成功し、竹富島海底温泉での船上観測にも成功した。これらの海上観測の結果から、海上ラマンライダーを用いて効率的な海中モニタリングを実現できる可能性を示した。

研究成果の概要（英文）：We have examined the applicability of Raman lidar technique as a laser remote sensing tool in water. In order to verify our approaches to submarine lidar applications, we apply our method to monitor CH<sub>4</sub> gas discharged from Taketomi submarine hot spring. Taketomi submarine hot spring is located at southern part of Yaeyama archipelago, where CH<sub>4</sub> gas is discharged from sea bottom at water depth of 20 m. We demonstrated Raman spectroscopy of CH<sub>4</sub> gas in water using UV laser. Also, the effect of seawater on CH<sub>4</sub> Raman spectra has been evaluated. We developed the marine Raman lidar system capable of detecting the Raman lidar signals and spectrum on a boat and conducted the Raman lidar experiment at Taketomi submarine hot spring. The results show that our technique can be applied to efficient underwater monitoring.

研究分野：レーザー計測

キーワード：ラマン ライダー メタン

## 1. 研究開始当初の背景

日本は四方を海で囲まれており、領海、排他的経済水域 (EEZ) は国土面積に比べて約 12 倍程度広い。海底には海底熱水鉱床等の豊富な鉱物資源、メタンハイドレート等のエネルギー資源が存在しており、将来の海底資源開発に向けた研究開発が進められている。また、温室効果ガスである CO<sub>2</sub> の早期大規模削減が期待される CCS (Carbon dioxide Capture and Storage) が、2020 年の実用化に向けて北海道苫小牧沖の海底にて実証試験がスタートするなど、環境利用も計画されている。こうした海底利用では効率的な資源探査手法だけでなく、開発による海洋生態系や海中環境への影響評価が必要とされている。

海底熱水鉱床では硫化水素 (H<sub>2</sub>S) が噴出しており、メタンハイドレート掘削ではメタンガス (CH<sub>4</sub>) を分離・回収し、CCS では CO<sub>2</sub> ガスを貯蔵するため、これらの応用では水中でのガスの分布をモニタリングできればよい。これらのガスの検知には一般的に半導体センサーが利用されるが、定点での観測であり広大な海底でのモニタリングは非効率である。また、CCS での漏洩モニタリングでは定点観測センサーを海底に複数個配置するネットワーク観測が計画されているが、不連続観測による検知漏れや海底での装置のメンテナンス費用等の問題が多い。漏洩箇所を効率よくモニタリングするにはレーザーを用いたリモートセンシング技術であるライダーを利用した 3 次元マッピング観測が有効だと考えられる (図 1)。

これまでに水に溶存している CO<sub>2</sub> ガスのラマン信号を用いて、20 m 先に設置した水と炭酸水の識別実験に成功し、水溶存ガスのラマンライダーによって海中のガスモニタリングが実施できる可能性を示した。また、水に溶存している CO<sub>2</sub> ガス濃度の定量評価にも成功し、気泡・海水の影響評価も実施した。

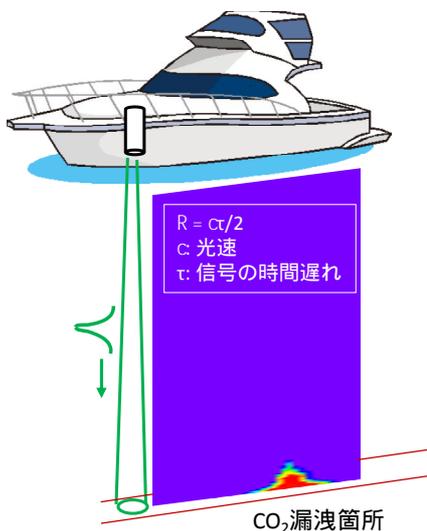


図 1 水中ガ斯拉マンライダー観測イメージ

## 2. 研究の目的

以上のような背景を踏まえ、海底開発における環境影響評価を効率的に実施するために、ラマンライダーを利用した海上観測を実施し、本手法の海中モニタリングへの問題点の抽出を行った。

これまでは扱いやすい CO<sub>2</sub> ガスを用いて水溶存ガ斯拉マンライダーの開発を実施してきたが、CO<sub>2</sub> ガスでは実際に海中でのモニタリング試験を行うための最適な観測サイトが日本にはない。鹿児島湾北部のたぎりサイトは 77~92.6% と高濃度の CO<sub>2</sub> ガスを含む噴気活動があるが、水深が 200 m と深く、実験を実施するのが困難である。一方、石垣島を中心とした八重山諸島にある竹富島には水深が 20 m と比較的浅い箇所からメタンガスを 70% 程度含む火山性ガスの湧出 (竹富島海底温泉) がある。そこで、水中メタンガスを指標とした水中ガス漏えいモニタリングのナチュラルアナログ研究に向けた以下の研究内容を実施した。

- (1) 水中 CO<sub>2</sub>・メタンガスのラマン分光測定
- (2) ラマン分光測定時の海水影響評価
- (3) 海上ラマンライダーシステムの開発と沼津での動作試験
- (4) 竹富島海底温泉での船上観測

## 3. 研究の方法

### (1) 水中 CO<sub>2</sub>・メタンガスのラマン分光測定

図 2 に実験配置図を示す。これまでの水溶存 CO<sub>2</sub> ガスのラマン分光には水の透過率が比較的高い波長 532 nm のレーザーを用いていたが、メタンガスのラマン信号は約 629 nm に観測されることになり、得られるラマン散乱光の水による減衰が大きい (水 1 m 伝搬で透過率は約 73%)。そこで、メタンガスへの応用には、得られるラマン散乱光に対する水への減衰が小さい波長 355 nm のレーザーを利用した。レーザー光 (パルス幅 10 ns、繰り返し 10 Hz、パルスエネルギー 60 mJ) を高圧チャンバーに入射させ、レーザーの透過方向から 15° の位置でラマン散乱信号を取得した。

散乱光は波長 355 nm のエッジフィルターを通してレイリー光を除去した後、バンドルファイバーで分光器に導入した。水中ガスのラマンスペクトルの測定には電子冷却 CCD

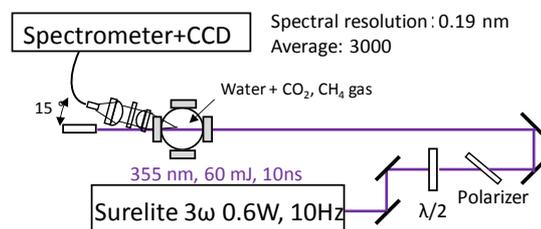


図 2 ラマン分光測定の実験配置図

カメラ付き分光器を用いた。CCD カメラの露光時間は 80 ms であり、3000 回積算信号の 5 回平均のスペクトルを取得した。測定波長分解能は 0.19 nm である。

高圧チャンバーはステンレス製で 10 MPa まで耐圧があり、300 ml までの水を入れることが可能である。チャンバーは厚さ 11.5 mm のサファイア窓を 4 面備えており、窓の開口径は 23 mm である。ガスボンベ圧を利用し、高圧の CO<sub>2</sub>・メタンガスを高圧チャンバーに導入した。今回の実験での印加圧力は 1 MPa 以下とした。圧力の微調整にはガスの入出射のニードルバルブを用いた。圧力モニターには、アナログ、デジタルの両方の圧力計を用いており、温度も熱電対を用いて同時にモニターすることが可能である。ガスは接している水の表面から溶解するため、チャンバー中の水を羽根で 5 分間程度攪拌させることによって均一にガスを溶解させている。

### (2) ラマン分光測定時の海水影響評価

本手法では、波長 355 nm のレーザーを海中に照射するために、海水中に含まれる有機物等からの蛍光が測定を妨害することが考えられる。そこで、竹富島海底温泉の海面の海水を採取し、蛍光の有無を評価した。

図 3 に実験配置図を示す。波長 355 nm、出力 50 mJ、繰り返し 10 Hz のレーザーを光路長 2 cm の石英セルに入れた海水に照射し、後方から散乱光を取得した。積算回数 1000 回のラマンスペクトルを 5 回計測して評価している。分光器の焦点距離は 30 cm であり、1800 g/mm の回折格子を用いることで、波長分解能は 0.19 nm である。波長 355 nm に対して、1200 ~ 3700 cm<sup>-1</sup> の範囲のラマンスペクトルの取得が可能であり、1384 cm<sup>-1</sup> の CO<sub>2</sub> や、2892 cm<sup>-1</sup> のメタン、1635, 3405 cm<sup>-1</sup> の水のラマン信号の同時評価が実施できる。

### (3) 海上ラマンライダーシステムの開発と沼津での動作試験

竹富島海底温泉では水深 20 m の位置からメタンガスを含むガスの湧出があるため、本手法の実証試験では図 4(a) に示すような観測船に図 4(b) の海上ラマンライダーシステムを

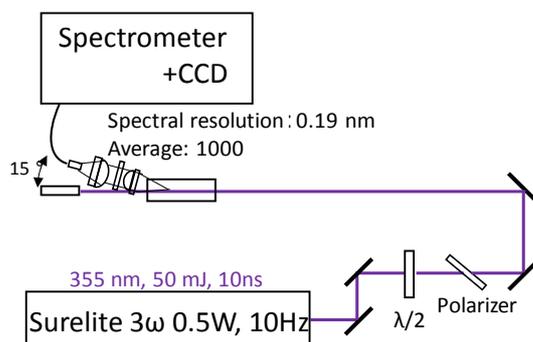


図 3 海水のラマン分光測定の実験配置図

設置する海上観測方式を取ることにした。図 4(a) の位置にライダーシステムを設置し、鉛直下向きに波長 355 nm のレーザーを照射する。海中からの散乱光は直径 20 cm の望遠鏡で集め、光ファイバーで分光システムに導く。分光システムはラマンスペクトル計測システムと、ライダー信号を計測する光電子増倍管 (PMT) からなる。分光器の出射ポートに PMT と CCD カメラを取り付けており、光路上に設置したミラーの出し入れによって検出機器を切り替えることが可能である。

海上ラマンライダーシステムは上段にレーザーと分光システム、望遠鏡等、下段にレーザー電源、オシロスコープ等を設置している。外枠のパネルは太陽光によってシステムが暖められるのを緩和するために白色とした。システムは海上での観測を想定すると、塩害による機器のトラブル対策のために密閉しなければならないが、下段には熱源となるレーザー電源がある。そのため、熱による装置の不具合を抑制する必要がある。下段には除塩フィルター付きのファンを取り付け、排熱を行っている。上段では、船の振動による送信レーザーと受光光学系の光軸ずれを最小限にするために、レーザー送信光学系と望遠鏡は同じブレッドボードに固定している。レーザーは波長 355 nm で出力 120 mJ、繰り返し 20 Hz である。レーザーの電力消費が 1100 W と少ないことから、本ライダーシステムは小型のインバータ発電機 1 台で動作が可能である。

システムを密閉した状態で、レーザーと計測システムを全て起動させると、室温の 21 から 2 時間程度で 5 程度上昇し安定する。そのため、レーザーの波長変換結晶の温度最適化はシステム内の温度が安定してから再度必要となるが、その後は 1 時間以上、レーザー出力は安定した。また、CCD カメラは 5 の温度上昇でも、電子冷却機構に不具合は生じなかった。

本海上ラマンライダーシステムの動作試験は OKI シーテックの計測バargeにて実施した。沼津市内浦にある OKI シーテック社は海洋音響計測における試験・評価の専門会社である。海上に係留された国内唯一の全天候型固定式計測バargeを有している。OKI シ

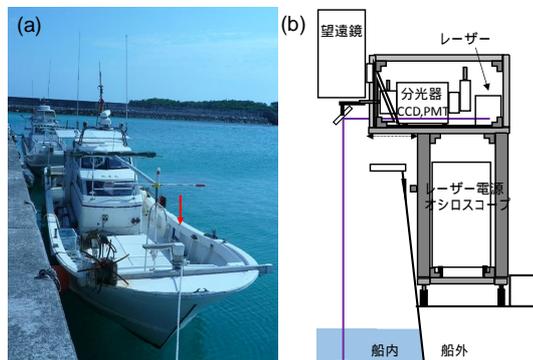


図 4 (a)観測船、(b)海上ラマンライダーシステムの構成図

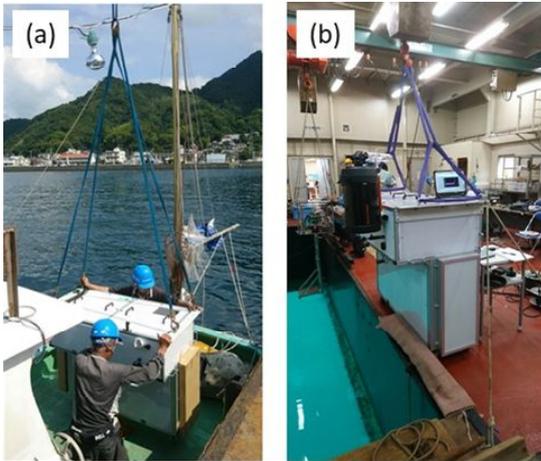


図5 沼津の OKI シーテックでの(a)海上ラマンライダーシステムの計測バージへの積み込みの様子、(b)計測バージの開ロ部での海上ラマンライダー試験の様子

ーテックの計測バージ SEATECH II は船内に 3×7 m の開口部があり、冷暖房が完備された船内から水深 31 m 程度の海中に向けてレーザーを照射することが可能である。

大阪から沼津まではエアサスペンション・パワーゲート付きの 4 トントラックで海上ラマンライダーシステム全体を輸送した。計測バージは船で 5 分程度の海上に停泊しており、海上ラマンライダーシステムはクレーンを用いて小型船に積み込み、計測バージまで輸送した(図 5(a))。トラックや小型船での輸送による光軸ずれなどの影響はほとんど見られず、本ライダーシステムは特別な調整の必要なく、動作が可能であった。

#### (4) 竹富島海底温泉での船上観測

平成 30 年 2 月 19 日～23 日の 5 日間にわたって、竹富島海底温泉での船上観測を実施した。

海上ラマンライダーシステムは大阪から 4 トントラックで大阪南港まで移送し、南港で木枠に梱包した後、コンテナ輸送にて石垣島まで輸送した。船での輸送に全体で 1 週間程度かかるために、装置は防湿シートで保護した。石垣島の八重山漁協組合支所にはコンテナを搭載した大型トラックで到着し、フォークリフトで木枠を取り出した。

ライダーシステムの観測船への積み込みから実験場所への運搬・移動、ならびに実験実施などに際して、八重山漁協組合支所より絶大なるご協力を頂いた。また、海上実験を実施するには、海上保安庁などの関係各所への届け出が必要であり、現地との調整などで ORE/シーサポートタッチの鈴木氏のご協力をいただいた。

竹富島海底温泉は竹富島の東港から東に約 1 km の海上にあり、石垣島の八重山漁協組合支所の港から船で 15 分程度で実験実施場所に到達できる。ただ、洋上の実験場所は

石垣島の離島ターミナルから竹富島に向かう定期船航路の近くにあるために、30 分間隔の定期船が通るたびに観測船が大きく揺れ、実験実施に影響を及ぼした。

## 4. 研究成果

### (1) 水中 CO<sub>2</sub>・メタンガスのラマン分光測定

図 6 に水溶存 CO<sub>2</sub>、メタンガスのラマンスペクトルを示す。図 6(a) は 1 MPa 程度の圧力での CO<sub>2</sub> ガス、水溶存 CO<sub>2</sub> ガス、メタンガス、水溶存メタンガスのラマンスペクトルである。図 6(b)、(c) はそれぞれ水溶存 CO<sub>2</sub>、メタンのラマンスペクトルであり、比較のためにガス状態のラマンスペクトルも示してある。また、図 6(c) のメタンではメタンガス

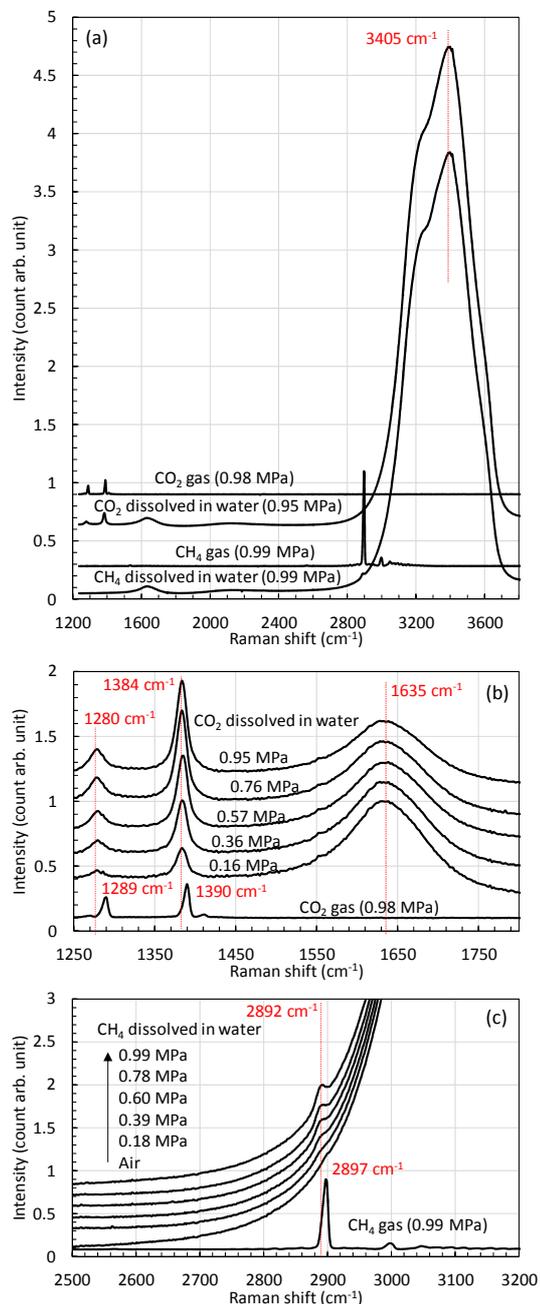


図6 水溶存 CO<sub>2</sub>・メタンラマンスペクトル

を溶存させる前の大気中で放置していた水のラマンスペクトル (Air) も示してある。

3405  $\text{cm}^{-1}$  に見られる大きな信号が水の伸縮モードの信号であり、1635  $\text{cm}^{-1}$  に見られる信号が水の変角モードのラマン信号である。1289、1390  $\text{cm}^{-1}$  に見られる信号が  $\text{CO}_2$  ガスのラマンスペクトルであり、水に溶存させると、それぞれ 1280、1384  $\text{cm}^{-1}$  にシフトしている (図 6(b))。また、2897  $\text{cm}^{-1}$  に見られる信号がメタンガスのラマンスペクトルであり、水に溶存させることで 2892  $\text{cm}^{-1}$  にシフトしている (図 6(c))。メタンガスのラマン信号は信号強度の大きな水の伸縮モードの裾部分に観測されるために、信号の分離が難しいことがわかる。また、 $\text{CO}_2$ 、メタンガスはガス状態から水溶存状態になることで短波数側にシフトすることがわかった。

ガス状態での  $\text{CO}_2$  ガス (1390  $\text{cm}^{-1}$ )、メタンガス (2897  $\text{cm}^{-1}$ ) のラマンスペクトルを比較すると、ラマン散乱断面積が大きいメタンガスは約 13.9 倍大きなラマン信号が得られている。一方で、20 の水に対する  $\text{CO}_2$  ガス、メタンガスの溶解度はそれぞれ 0.88、0.033 であるために、水溶存メタンガスのラマン信号はメタンガスの 1/66 程度となり、信号の判別が困難である。水溶存メタンのラマン信号測定は難しい可能性があるが、気泡として湧出する竹富島海底温泉のように、ラマン信号強度が大きなメタンガス気泡と共存する観測系では観測が可能であると考えられる。

## (2) ラマン分光測定時の海水影響評価

図 7 に竹富島海底温泉の海水と水にレーザーを照射した際に得られたラマンスペクトルを示す。両サンプルともに、1635、3405  $\text{cm}^{-1}$  の水のラマン信号が見られているが、海水から蛍光成分等は検出されていないことがわかる。竹富島海底温泉では波長 355 nm のレーザーを海水に照射しても、ラマンライダー測定を阻害する蛍光は検出されず、測定実施が可能であることが示唆された。

## (3) 海上ラマンライダーシステムの開発と沼津での動作試験

図 5(b) に計測バージの開口部での海上ラマンライダー試験の様子を示す。ライダーシス

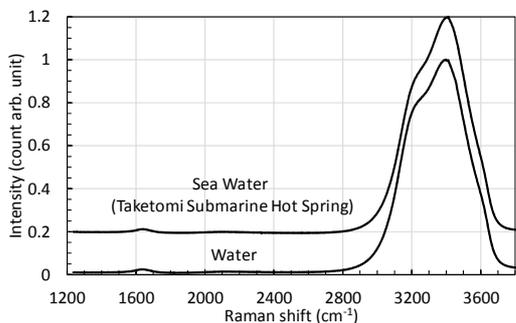


図 7 竹富島海底温泉の海水と水のラマンスペクトル

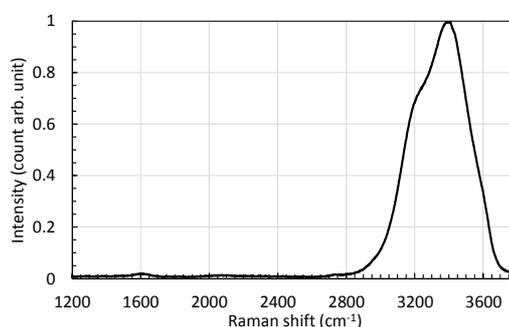


図 8 計測バージでの海上ラマンライダーによる海水のラマンスペクトル

テムは開口部から海をのぞき込むように設置しており、落下防止のためにクレーンに命綱をかけて実験を実施した。計測結果の 1 例として、図 8 に本システムで得られた海水のラマンスペクトルを示す。ラマンスペクトルは 1000 回積算で取得した。図 6 に示した水のラマン信号が測定されている。ラマンライダー信号、ラマンスペクトルの両信号ともに問題なく取得が可能であることを確認した。

## (4) 竹富島海底温泉での船上観測

図 9 に漁船に搭載した海上ラマンライダーの写真と竹富島海底温泉での観測の様子を示す。漁船の左側前方に海上ラマンライダーを設置し、ロープと木材で漁船に固定した。漁船への積み込みにはクレーンとフォークリフトを利用した。竹富島海底温泉までは装置をブルーシートで覆い、移動時に装置に海水がかかるのを防いだ。図 9(c) が船上の海上ラマンライダー観測の様子であり、(d) の中心部に海中から上がってきているメタンガスの気泡が写っている。船は碇である程度、停泊させているが、レーザーを海中に照射する際には、計測システムが気泡の真上に来るように船長が船の位置を微調整している。

図 10 に竹富島海底温泉での海上ラマンライダーシステムによるラマンスペクトルを示す。測定は 1000 回積算で実施した。図 8 に示した沼津での海水のラマンスペクトルと同じであるが、強度が小さい箇所ではノイズが大きいことがわかる。また、メタンの 2897  $\text{cm}^{-1}$  でのラマン信号は検出できていない。実際の海上では、波による太陽光の散乱が時々刻々変化するために背景光測定が不安定になり、スペクトル測定における背景光除去が上手くできず、微弱なスペクトル領域ではノイズ成分として現れたと考えられる。また、この影響でスペクトル測定における長時間の積算が難しく、現状のスペクトル測定システムでは、メタンガスのような微弱なラマン信号が背景光由来のノイズ成分によって評価が困難であることがわかった。スペクトル測定において波による影響をなくすためには、時間ゲート測定が可能な ICCD カメラを用いて、海中のみのラマンスペクトルを測定することが考えられる。

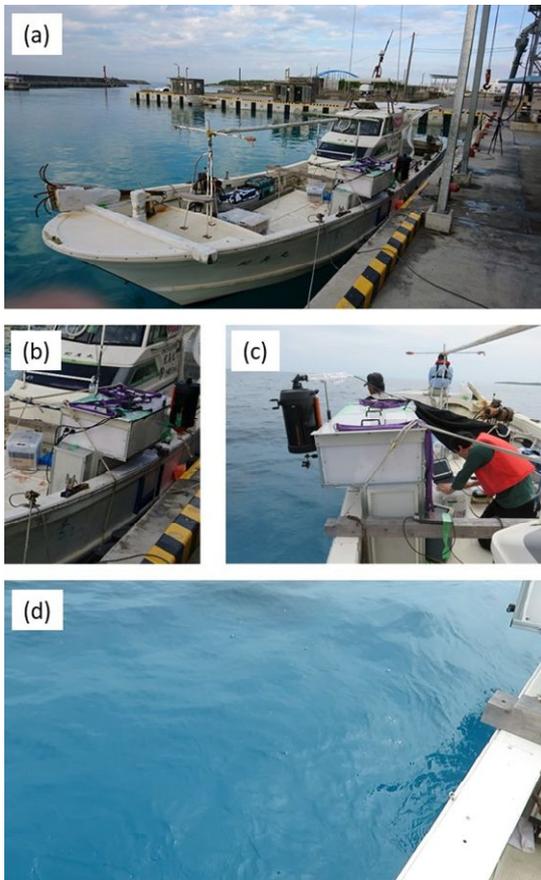


図9 (a), (b)漁船に搭載した海上ラマンライダーシステム、(c), (d) 竹富島海底温泉での観測の様子

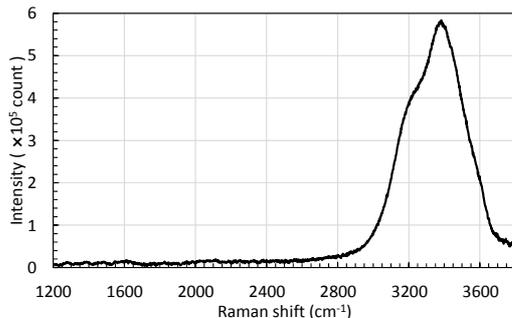


図10 竹富島海底温泉での海上ラマンライダーシステムによるラマンスペクトル

水のラマン波長である  $3405\text{ cm}^{-1}$  のライダー信号においては、海底面である水深約 20 m まで信号が得ることが可能であった。メタンガスのラマン信号を評価するには較正信号である水のラマン信号との比を用いることで可能であるが、現状のシステムでは水とメタンの同時検出が不可能であり、それぞれのライダー信号は違う条件での信号となる。海上では波による船の傾き・高さが測定ごとに微妙に異なるために、メタンガスによる信号を正確に評価するのが困難であることがわかった。今後は測定対象ガスと較正信号である水のラマン信号を同時に検出できるライダー受光部の開発が必要である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

1. T. Somekawa and M. Fujita, Raman Spectroscopic Measurements of CO<sub>2</sub> Dissolved in Seawater For Laser Remote Sensing in Water, EPJ Web of Conference, 119(7), 25017, 2016. (査読有)
2. T. Somekawa, T. Kitamura, and M. Fujita, Analysis of Taketomi Submarine Hot Spring Seawater for Laser Remote Sensing in Water, Extended Abstracts of the 24th Congress of International Commission for Optics, P3-08, 2017. 査読有)
3. T. Somekawa and M. Fujita, Raman spectroscopy measurement of CH<sub>4</sub> gas and CH<sub>4</sub> dissolved in water for laser remote sensing in water, EPJ Web of Conferences, 176, 01021, 2017. 査読有)

〔学会発表〕(計 12 件)

1. T. Somekawa and M. Fujita, Raman Spectroscopic Measurements of CO<sub>2</sub> Dissolved in Seawater For Laser Remote Sensing in Water, 27th International Laser Radar Conference, C3-20, New York City, (July 2015)
2. T. Somekawa and M. Fujita, Raman spectroscopy measurement of CH<sub>4</sub> gas and CH<sub>4</sub> dissolved in water for laser remote sensing in water, ILRC28, 011\_172, Bucharest, (June 2017).
3. T. Somekawa, T. Kitamura, and M. Fujita, Analysis of Taketomi Submarine Hot Spring Seawater for Laser Remote Sensing in Water, the 24th Congress of International Commission for Optics, P3-08, (September 2017).
4. 染川智弘、倉橋慎理、藤田雅之、宮永憲明「海上ラマンライダーの開発」、『第 65 回応用物理学会春季学術講演会』、20p-C303-10、早稲田大学西早稲田キャンパス、2018 年 3 月 17 日

〔その他〕

公益財団法人レーザー技術総合研究所  
<http://www.ilt.or.jp/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

染川 智弘 (SOMEKAWA TOSHIHIRO)

公益財団法人レーザー技術総合研究所・レーザープロセス研究チーム・上席研究員  
 研究者番号：00508442