

## 光ファイバーを用いた海水分光特性測定装置

古城方和\*、中越章博\*、平山孝信\*\*

\* 兵庫県立公害研究所  
神戸市須磨区行平町

\*\* 関西電力総合技術研究所  
尼崎市若王子

### 概要

各種公共用水域の適切なモニタリングは環境水質保全上欠くべからざるものであるが、その実施には多大の労力と費用が必要であり、頻度・地点・項目等不十分な場合もあり、モニタリングの省力化、経費節減及びモニタリング手法の確立が当事者に強く望まれている。

水中の物質は特有の波長の光を吸収或いは散乱し、その強度は物質の濃度と相関関係があることから、水質は分光特性に反映されていることがよく知られている。したがって水質の汚染状況は減光スペクトル（吸収スペクトル）<sup>1)</sup>によって評価が可能であるが、海水ではその減光度（消散係数）が小さいこと、光の消散に対して懸濁物質の寄与の大きいことなどより、分光光度計による測定が困難である。光ファイバーを用いた簡便な減光スペクトル測定装置を開発し、実用化試験により海域のモニタリングに適用可能であるという結論を得たので報告する。

キーワード

光ファイバー、分光特性、吸収スペクトル、減光スペクトル

### 1. はじめに

海水中の溶存物質・懸濁物質は物質特有の波長の光を吸収あるいは散乱しており、その吸収・散乱する光の量は物質の濃度に比例する。よって、海水の分光特性（色・濁りの特徴）は海水の特徴を反映したものである。言換えれば海水の特徴の多くの部分を減光スペクトルより評価することが可能である。しかし、海水の可視吸収スペクトル（消散スペクトル・減光スペクトル）測定の際、その吸光度が小さく、さらに光の消散に懸濁粒子の消散効果の占める割合が大きいため、在来型の分光光度計での測定には次の問題点がある。

1. 透過光・散乱光がフォトマルにキャッチできるような短い光路長のセルでは、吸光度が小さいので減光スペクトルの測定は困難である。
2. 吸光度が小さい試料は光路長を長くして測定するが、この方法によれば、懸濁粒子による散乱光がフォトマルにキャッチされないため見かけの消散係数が大きくなる。しかも、消散係数に占める割合の大きい懸濁粒子による光吸収の情報が失われることとなり、そのため減光スペクトルが吸光度の大きい方へシフトし、スペクトルが不明瞭となる。

よって、海水の減光スペクトルから海水中の溶存物質・懸濁物質に関する情報を把握するためには光路長を長くして、かつ懸濁物質によって散乱された光をもフォトマルにキャッチできる装置を用いなければならない。これらの条件を満たしかつ現場で簡便に取り扱える図1に示す装置を考案した。海中に入射した太陽光

は海水中の溶存物質・懸濁物質によって減光され、一方、海面直下の光は海水による減光を受けていない。ある水深での光強度の海面直下の光強度に対する割合は、水面から当該水深までの光路長での減光度（透過率）に相当するものである。図1に示す装置による測定は次のようである。ある水深の光を光ファイバーで船上に導き各波長の光強度を測定する。一方、海面直下の光を対照光としこれも光ファイバーで船上に導き各波長の光強度を測定する。各波長での両者の強度の比を求め、両ファイバーの設置位置の水深差を光路長とする見かけの減光スペクトルを作成する。さらに光路長に相当する純水の光吸収分を補正して溶存物質・懸濁物質による減光スペクトルを作成する。この装置によって得られた減光スペクトルと在来型の分光光度計によって得られた減光スペクトルとの比較及び得られたデータの水质モニタリングへの適用について検討した。

2.1 実験方法

2.1.1 装置への光の導入

Andover Corporation 社 Magenta Dichroic

550FD26-50 フィルターを光学ファイバー先端に装着して透過光を測定し、得られた透過スペクトルとフィルターの透過特性との比較を行った。採光部として光ファイバー先端の受光面を汚損・損傷からまもり光の特性を損なうことなく海中の光をファイバーに導入するものとして、図2に示すような透明ガラスあるいはスリガラスを採光面に用いた金属製端面カバー、スリガラス球製端面カバー、ピンポン球を用いた端面カバーを試作し、それぞれについて本装置で得られたスペクトルの検討を行った。

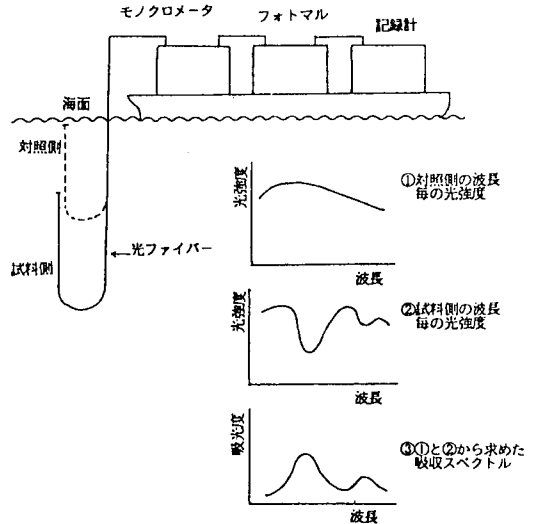


図1 光ファイバーを用いた海水の分光特性測定装置

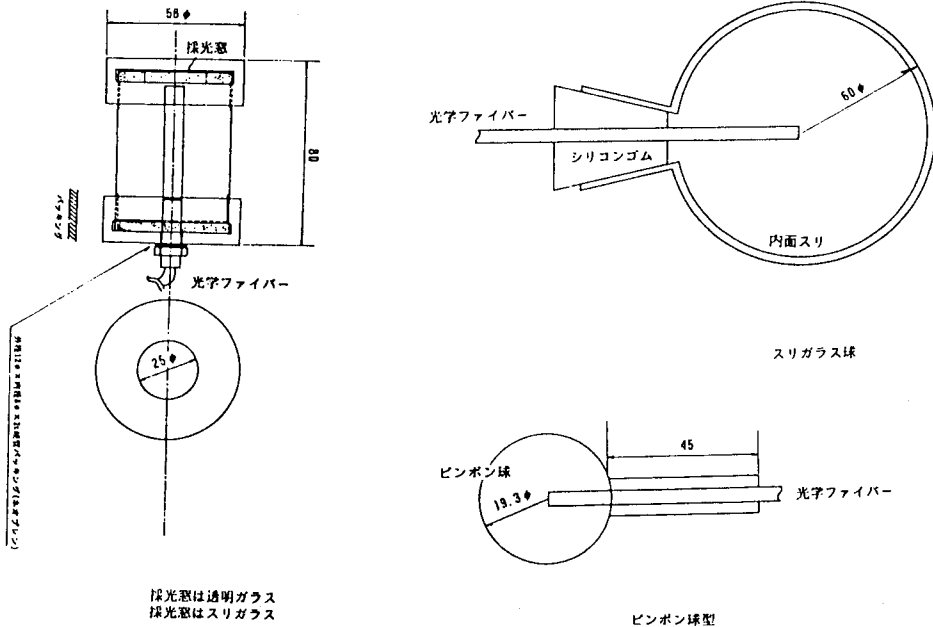


図2 端面のカバー

2. 2 得られた減光スペクトルの評価

光路長は1mとし対照側採光器を水深a.mに、試料側採光器を(a+1)mに設置して測定を行なうとともにa+0.5m層の採水を行ない、水温、塩分、溶存酸素、CODの測定及び在来型分光光度計による減光スペクトルの測定を行なった。水質分析は海洋観測指針によった。減光スペクトルは日立(株)製U4000分光光度計にヘッドオンフォトマルを設置し50mmセルを用いて測定した。

開発された装置及び在来型分光光度計(U4000)の減光スペクトル間の比較を行なう際、フォトマルへの測定光の集光方法が異なること、行路長が異なることなどより、両者を単純に見比べることはできない。そこで、減光スペクトルのパターンの整合性及びそれぞれの方法で得られた減光度(吸光度)の相関性を検討することとした。

ア: 減光スペクトルのパターンの整合性の検討

当該装置及びU4000で得られた減光スペクトルの各波長での減光度を440nmでの減光度で除してそれぞれ基準化(基準化減光スペクトル)したものとの比較を行なった。

各波長での減光度を700nmでの減光度を差し引いたもの(700nmを対照とした2波長減光スペクトルに相当する。以降差減光スペクトルと呼ぶ)を440nmの減光度で除して基準化したもの(以降、基準化差減光スペクトルと呼ぶ)の比較を行なった。

各波長での両基準化減光スペクトル間の減光度の差を2乗したものの総和(以降 $\Sigma S1$ と略す)を両減光スペクトルのパターンの整合性の指標として、 $\Sigma S1$ を変動させる要因について検討した。各波長での両基準化差減光スペクトルについても同様に処理し $\Sigma S2$ を求め両減光スペクトルのパターンの整合性の指標とし、 $\Sigma S2$ を変動させる要因について検討した。

イ: 減光度の比較

各減光スペクトルの減光度の400nmから700nmまでの積分値を比較した。

3. 実験結果

3. 1 装置への光の導入

Magenta Dichonic 550F フィルターの透過特性スペクトルと、本装置の試料側光学ファイバーの端面に当該フィルターを設置したときの透過スペクトルを図3に示す。両者のスペクトルがよく一致していることより、本装置によって得られたスペクトルは光ファイバーに入射する光の特性をよく再現していると考えられた。

試作したそれぞれの端面カバーを用いた測定結果は次のようであった。

a. 透明ガラスを採光面に用いた金属製カバー

ベースラインの安定性が悪く、測定されたスペクトルは鋸歯状となる。この傾向は海水の透明度が大きい程、太陽光の直射が強い時に表層で大きくなる傾向が認められた。晴天時に比して曇天で良好なスペクトルが得られた。

b. 採光窓にスリガラスを用いた場合

入射光の指向性のゆらぎを無くすため、採光窓にシグマ光機(株)製ディフューザを用いた。透明ガ

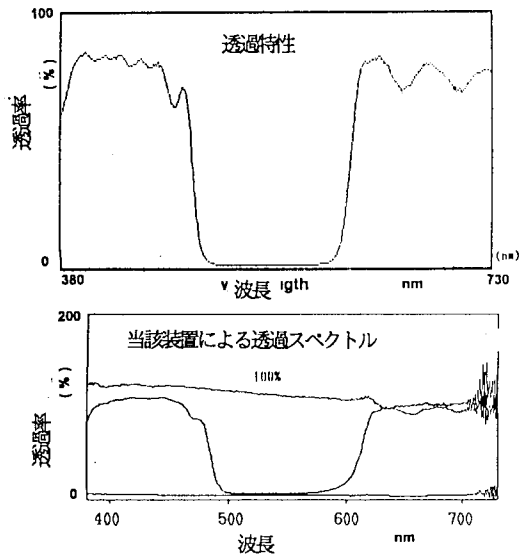


図3 Magenta Dichonic 550F フィルターの透過特性と当該装置による透過スペクトル

ラスを用いたものに比してノイズについてはやや改善されたが、傾向は透明ガラスの場合と同様であった。

### c. スリガラス球型端面カバー

外径12 cm のガラス球の内面を金剛砂でスリ上げたものである。スリガラスを用いたものに比し得られるスペクトルは改善されたものの、ベースラインの安定性は不十分であった。

### d. ピンポン球を用いた端面カバー

晴天下で透明度の高い海域での測定でもノイズは小さく、ベースラインの安定性、再現性も良好であった。以上の結果より、通常の測定ではピンポン球型の端面カバーが再現性、ノイズの少ないことから最も優れた方法と考えられる。

## 3. 2 得られた減光スペクトルの評価

### ア: 減光スペクトルのパターンの整合性の検討

在来型分光光度計(U4000)と本装置による吸収スペクトルの比較を行なったところ、吸収スペクトルのパターンはほぼ一致した。U4000 で得られた減光スペクトルの700nmでの減光度

(EU 4000(700)と略す) に対して $\Sigma S 1$ をプロットしたのが図4である。 $\Sigma S 1$ が1.0以上となる少数のケースを除けばEU 4000(700)の値が大きくなる程 $\Sigma S 1$ が小さくなる傾向が認められた。 $\Sigma S 1$ が1.0以上となるものは晴天時に採光窓に透明ガラスを用いて透明度の高い海域での調査結果である。

U4000及び本装置による基準化差減光スペクトルの比較を図5に示す。全体的に両基準化差減光スペクトルは良く一致していた。減光度の小さい海水では減光度に比してノイズが大きいため、基準化による演算によって、基準化差減光スペクトルのノイズも大きくなっている。

$\Sigma S 2$ は $\Sigma S 1$ に比べて小さく両基準化差減光スペクトルが良く一致していることを示している。EU 4000(700)と $\Sigma S 2$ の関係を図6に示す。EU 4000(700)の値が小さくなるほど $\Sigma S 2$ の値は大きくなった。

### イ: 減光度の比較

U4000による差減光スペクトルの各波長での減光度を400nmから700nmまで積分したものを $\Sigma D1$ 、本装置による減光スペクトルから求めたそれを $\Sigma D2$ とする。 $\Sigma D1$ と $\Sigma D2$ との関係をプロットしたのが図7である。両者の相関係数は0.8393であり極めて相関が高いことを示している。

また、その回帰係数は19.77であった。U4000による測定が50mmのセルを用いて行なわれており、本装

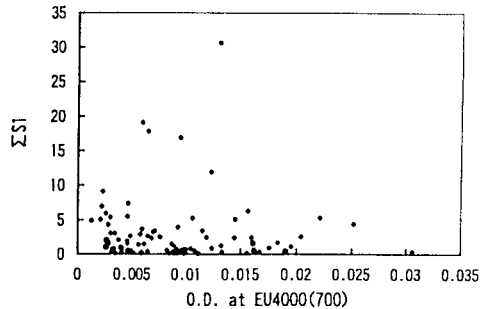


図4 基準化減光スペクトルの整合性

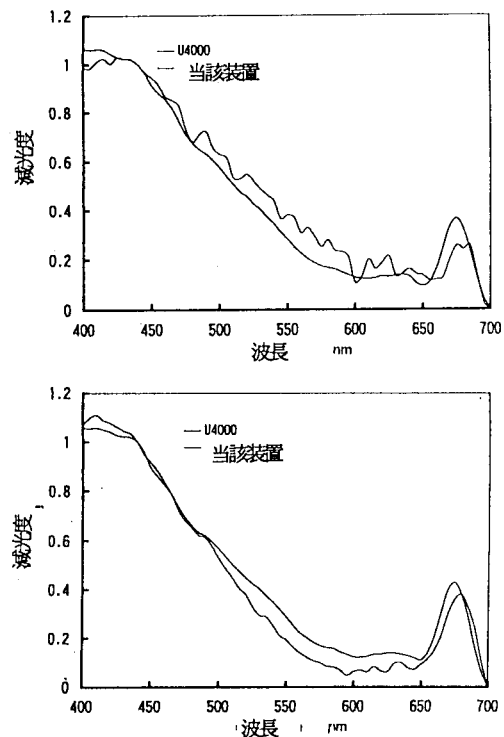


図5 当該装置とU4000による基準化差減光スペクトルの比較

置による減光スペクトルは光路長が 1000mm で測定されたものである。よって、本装置による減光度が U4000 によるものに比して 20 倍になるはずである。 $\Sigma D1$  と  $\Sigma D2$  の回帰分析結果の回帰係数が 19.77 であることは両減光スペクトルが極めて高い定量的関係にあることを示している。また、図中黒丸で示してい

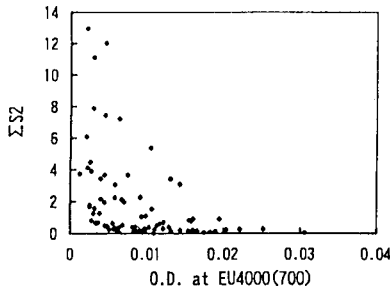


図6 基準化差減光スペクトルの整合性

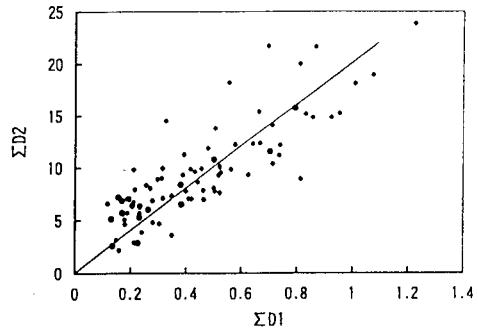


図7 当該装置と U4000 の減光度の比較

(●) はピンポン球型カバーを用いた

るピンポン球を端面カバーに利用した場合には他の端面カバーを用いた時より  $\Sigma D2/\Sigma D1 = 20$  を示す直線の近くに分布した。 $\Sigma D1$  と  $\Sigma D2$  の散布図における回帰直線からの乖離の原因を解明するため、 $\Sigma D2$  と  $\Sigma D1$  の比と E U4000(700)との関係を検討した。その結果を図8に示す。E U4000(700)の値が小さいほど、 $\Sigma D2$  と  $\Sigma D1$  の比の散布度が大きくなる傾向がみられた。E U4000(700)が大きくなるにつれて  $\Sigma D2/\Sigma D1$  が 20 に収斂した。

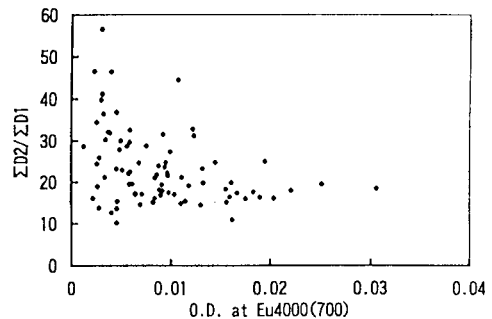


図8  $\Sigma D2/\Sigma D1$  と EU4000(700)の関係

#### 4. 結論

光学ファイバーを用いた海水の分光特性測定装置の実用性について検討し、以下の結果を得た。

- 1) 本装置によって得られた減光スペクトル (基準化差減光スペクトル) は在来型分光光度計による測定結果によく一致した。
- 2) 700nm を対照光とする差減光スペクトルでは両装置の減光度の比が光路長に比例した値 (1:20) となった。また、両者の減光度の相関は高く、両者による定値値は一致すると考えられた。
- 3) 曇天時の本装置の測定結果は信頼性が高かったが、晴天時における高い透明度を有する海水の測定ではノイズが大きかった。ピンポン球型端面カバーを用いることによって、入射する光の指向性を緩和してこの障害を除去することができた。
- 4) 以上の結果より、光学ファイバーの端面をピンポン球型端面カバーで覆うことによって、本装置による海域現場での海水の分光学的特性の測定が可能であると考えられた。

文献：1) 和田和雄 (1968) 吸収および散乱スペクトルの測定とその原理、蛋白質核酸酵素、13,344-369.