В.М.Сидоренко, М.Д.Магомедов, П.Г.Огнева
Санкт-Петербургский электротехнический университет

УДК 551.501.816

ДИСТАНЦИОННЫЙ ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ НА ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Разработан метод дистанционного определения толщины нефтяной пленки на водной поверхности с использованием флуориметрического лидара. Для использования этого метода в реальных условиях необходимо дистанционно определить тип нефтепродукта на основании формы спектральной полосы его флуоресценции. Однако проведенные лабораторные исследования показали, что истинные спектры флуоресценции нефтепродуктов отличаются от флуоресцентных спектров пленок нефтепродуктов на поверхности воды. Причем эти отличия наиболее существенны в случае тонких пленок. Предложена новая процедура получения истинных спектров нефтепродуктов из флуоресцентных сигналов лидаров от пленки нефтепродукта на поверхности воды. Возможность использования метода для мониторинга нефтяных разливов на водной поверхности была исследована в лабораторных условиях с использованием различных типов нефтепродуктов. Проведенные исследования подтвердили работоспособность метода.

Method of remote determination petroleum film thickness on the water surface with help of fluorimetric lidar is elaborated. It is necessary to determine a type of petroleum on the base of remote measurement of fluorescent spectral band shape for the use of this method in real conditions. But laboratory investigations showed that true petroleum fluorescent spectra differ from spectra of petroleum film on a water surface. This difference is most significant for thin films. So the new procedure of evaluation true petroleum fluorescent spectra from fluorescent lidar signal of petroleum film on water is suggested. The capability of method for monitoring of petroleum spills on a water surface was investigated in laboratory conditions with use of different petroleum types. Workability of method suggested was supported by experimental results.

Существовавшие до последнего времени методы дистанционного определения толщины нефтяной пленки на основании ее флуоресцентных характеристик базируются на разных исходных предположениях, ограничивающих область их применения. Одни

считают интенсивность флуоресценции (ИФ) нефтепродуктов по сравнению с ИФ воды низкой [1], другие, что флуоресценция пленки нефтепродуктов (НП) значительнее [2]. Лишь сравнительно недавно с участием одного из авторов настоящей работы был предложен метод определения толщины пленки d, не требующий указанных предположений [3]. В рамках этого метода

$$d = \frac{1}{K_p} \ln[(R_w - R_p)/(R^p - R_p)], \quad (1)$$

где R^p – сигнал флуоресценции слоя нефтепродукта на поверхности воды; R_p – сигнал флуоресценции бесконечно толстого слоя нефтепродукта; R_w – сигнал флуоресценции воды без пленки нефтепродукта; K_p – коэффициент, зависящий от типа продукта слоя.

Была исследована работоспособность дистанционного флуориметрического метода определения толщины нефтяных пленок на поверхности воды. С этой целью измерялись флуоресцентные характеристики пленок нефтепродуктов на поверхности воды. Измерения проводились на экспериментальной установке, в которой неполяризованное излучение эксимерного Xe-Cl-лазера (λ = 308 нм) направлялось под углом падения, близким к 0°, на поверхность воды с пленкой нефтепродукта заданной толщины. Флуоресцентное излучение пленки на поверхности воды собиралось конденсором, направлялось на входную щель монохроматора МДР-4 и регистрировалось с помощью ФЭУ-97. На экспериментальной установке измерялись спектры флуоресценции пленок нефтепродуктов толщиной 3, 9, 15 и 30 мкм и K_p воды. Погрешность измерений не превышала 15 %. Флуоресценция наблюдалась в спектральном интервале 320-490 нм при спектральной ширине щели монохроматора 2 нм.

В условиях натурных дистанционных исследований, когда заранее неизвестен тип нефтепродукта, а, следовательно, неизвестна величина K_p, рассмотренная методика определения величины d может быть реализована с использованием экспертной системы классификации нефтепродуктов по их спектрам флуоресценции [4]. Параметры спектральной полосы флуоресценции пленок нефтепродуктов с d = 30 мкм, возбуждаемой эксимерным лазером, заметно зависят от типа нефтепродукта. Так, при переходе от относительно легкого нефтепродукта (дизельного топлива ДЛЭ) к тяжелому (М10В2) наблюдается длинноволновый сдвиг спектральной полосы примерно на 60 нм.

Рассмотрим на основании полученных данных возможность дистанционного отождествления нефтепродукта по его спектру флуоресценции. Различия между спектральными полосами флуоресценции двух разных нефтепродуктов количественно могут быть описаны безразмерной величиной

$$p_{ki} = \left[\sum_{j=1}^{N} (R_{kj}^p - R_{ij}^p)^2 \right]^{1/2} N^{-1}$$

где R_{kj}^p и R_{ij}^p – нормированные на значение в максимуме полосы сигналы флуоресценции нефтепродуктов типа k и j на длине волны λ_j; N – число значений j, по которым ведется сравнение спектров.

Расчет p_{ki} для интервалов длины волны 325-500 нм для пар спектров пленок с d = 30 мкм дал следующие результаты: для пары ДЛЭ и М10В2 p_{13} = 0,11; ДЛЭ и И20А p_{12} = 0,07; И20А и М10В2 p_{23} = 0,045. Таким образом, вариациям формы и спектрального положения исследованных полос соответствуют изменения величины p_{ki} более чем в 2 раза. Этот результат позволяет в рамках полученных экспериментальных данных сделать вывод о возможности использования экспертной системы классификации нефтепродуктов по спектрам флуоресценции их толстых пленок, полученным при возбуждении эксимерным Xe-Cl-лазером.

Между тем в принимаемый флуориметрическим лидаром сигнал в общем случае вносит вклад и собственная флуоресценция морской воды (МВ). Причем величина этого

вклада в спектральное положение и форму измеряемой полосы флуоресценции зависит не только от типа нефтепродукта, но и от толщины его пленки на поверхности, а также от интенсивности собственной флуоресценции воды. С уменьшением толщины пленки d нефтепродукта происходит изменение контура регистрируемой полосы его флуоресценции. При $d = 3$ мкм регистрируемая полоса наиболее близка к полосе флуоресценции воды. Так, при $d = 3$ мкм для указанных пар спектров пленок p_{ki} равно 0,08; 0,05 и 0,03 соответственно, что в среднем примерно в 1,5 раза меньше, чем приведенные выше данные для $d = 30$ мкм. Поэтому форма регистрируемой полосы флуоресценции $R^p(\lambda)$ не является индивидуальным признаком нефтепродукта на водной поверхности, как это предполагается в существующих дистанционных методах отождествления вида нефтепродукта [4]. Это ограничивает область применения дистанционных методов в практике экологического мониторинга водоемов и не дает возможность надежно определять источник загрязнения. В работе [5] было показано, что контур полосы флуоресценции воды в спектральной области флуоресценции НП постоянен. Таким образом, основным фактором, определяющим вариации измеряемых характеристик пленки НП на воде, является изменение вклада интегральной ИФ воды.

Рассмотрим метод учета вклада спектра флуоресценции МВ $R_w(\lambda)$ в измеряемую величину $R^p(\lambda)$ с целью определения спектра нефтепродукта $R_p(\lambda)$ Из формулы (1) следует, что

$$R_p(\lambda_{i+1}) = R_p(\lambda_i)\frac{R^p(\lambda_{i+1}) - R_w(\lambda_{i+1})}{R^p(\lambda_i) - R_w(\lambda_i)} +$$

$$+\frac{R_w(\lambda_{i+1})R^p(\lambda_i) - R^p(\lambda_{i+1})R_w(\lambda_i)}{R^p(\lambda_i) - R_w(\lambda_i)} \quad (2)$$

Рекуррентное соотношение (2) позволяет определить вид спектра $R_p(\lambda)$ на основании дистанционно измеренных спектров $R^p(\lambda)$ и $R_w(\lambda)$. При этом необходимо задать исходное значение величины $R_p(\lambda_i)$ при $i = 1$ и затем определять каждое последующее значение $R_p(\lambda_{i+1})$ на основании предыдущего. При расчете спектра $R_p(\lambda)$ в относительных единицах интенсивности исходное значение $R_p(\lambda_i)$ выбиралось равным единице в области максимума полосы флуоресценции НП ($\lambda = 390 \div 420$ нм). Этот выбор обоснован малой величиной поглощения нефтепродуктов в этой области, о чем свидетельствовали результаты сравнения спектров поглощения и флуоресценции нефтепродуктов. Такое соотношение между спектрами носит общий характер и вызвано универсальным правилом Стокса, согласно которому полоса флуоресценции сдвинута в длинноволновую область относительно соответствующей полосы поглощения. Расчет спектров различных НП $R_p(\lambda)$ был выполнен с использованием приведенного спектра $R_w(\lambda)$ и спектров $R^p(\lambda)$ для тонких пленок ($d = 3$ мкм) [5], где вклад величины $R_w(\lambda)$ в измеряемые спектры $R^p(\lambda)$ наиболее существенен. Полученный на основании исходных данных $R^p(\lambda)$ для $d = 3$ мкм спектр $R_p(\lambda)$ ближе к соответствующему спектру $R^p(\lambda)$ пленки НП с $d = 30$ мкм, когда вклад величины $R_w(\lambda)$ в сигнал флуоресценции мал.

Расчеты, проведенные для исследованных НП, доказали возможность определять спектр $R_p(\lambda)$ с погрешностью, не превышающей 5-10 %. Таким образом, последовательность операций при дистанционном определении толщины пленки неизвестного НП выглядит следующим образом. Вначале производят измерение интегральной ИФ воды над чистой поверхностью. Зная интегральное значение ИФ и контур полосы флуоресценции воды, определяют спектральное распределение ИФ воды, измеряют дистанционно суммарный спектр флуорес-

ценции НП и воды над загрязненной поверхностью. По результатам измерений рассчитывают спектр $R_p(\lambda)$, на основании которого определяют тип НП. После этого проводят вычисление значения d с использованием каталога величин K_p, измеренных для различных образцов НП.

Проведенные исследования свидетельствуют о перспективности использования предложенной флуоресцентной методики обнаружения и оценки толщины пленок нефтепродуктов на поверхности воды при дистанционном экологическогом мониторинге акваторий с использованием флуориметрических лидаров.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Межерис Р.* Лазерное дистанционное зондирование, М.: Мир, 1987.

2. *Visser H.* Teledetection of thickness of oil films on polluted water bazed on the oil fluorescence properties //Appl. optics. 1979, Vol.18, N 11.

3. *Жевлаков А.П.* Исследование методики использования эксимерного лазера для измерения толщины пленки нефтепродуктов на поверхности воды / А.П.Жевлаков, С.А.Пакконен, Д.С.Лещенко В.М.Сидоренко // Океанология. 1993. № 33.

4. *Красовский Э.И.* Полуэмпирический метод количественного определения примесей в морской воде флуориметрическими лидарами / Э.И.Красовский, В.И.Репин, В.М.Сидоренко, Е.В.Баулин // Океанология. 1990. Т.30. № 6.

5. *Siddiqui K.* Expert system for characterization of fluorescence spektra for environmental applications // Proceeding SPIE. 1989. N 1054.