

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ СПЕКТРОВ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Ю.В. Федотов

fed@bmstu.ru

М.Л. Белов

belov@bmstu.ru

Д.А. Кравцов

ekomonit@bmstu.ru

В.А. Городничев

gorod@bmstu.ru

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Экспериментально исследована динамика спектров лазерно-индуцированной флуоресценции различных типов нефтяных загрязнений (легких нефтепродуктов, тяжелых нефтепродуктов, нефти) на земной поверхности на безопасной для зрения длине волны возбуждения флуоресценции 355 нм. Показано, что для земной поверхности уменьшение лазерно-индуцированного флуоресцентного сигнала во времени после нефтяного загрязнения происходит более медленнее, чем для водной поверхности. Тем не менее даже более медленное уменьшение лазерно-индуцированного флуоресцентного сигнала для земной поверхности во времени (после нефтяного загрязнения) приводит к тому, что флуоресцентный сигнал от нефтяного загрязнения через несколько часов или несколько дней после разлива нефтепродуктов (в зависимости от вида нефтепродукта) становится сравним с флуоресцентным сигналом от природных образований (разных видов растительности) на земной поверхности

Ключевые слова

Лазерно-индуцированная флуоресценция, нефтяные загрязнения, земная поверхность, динамика спектров флуоресценции

Поступила 30.10.2017

© Автор(ы), 2019

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки
России (проект № 13.7377.2017/БЧ)*

Введение. Среди веществ, загрязняющих окружающую среду, одно из первых мест занимают нефть и продукты ее переработки (см., например, [1, 2]). Поэтому оптические характеристики нефти и нефтепродуктов представляют интерес для исследований, так как они необходимы для разработки методов мониторинга нефтяных загрязнений.

В настоящее время одними из наиболее перспективных направлений мониторинга нефтяных загрязнений являются лазерные флуоресцентные методы зондирования [2].

Результаты экспериментальных исследований спектров лазерно-индуцированной флуоресценции нефти и нефтепродуктов отражены в достаточно большом числе работ [3–6]. Однако в основном — это спектры чистых нефтепродуктов, пленок нефти на воде, эмульсий «нефть в воде» или «вода в нефти» [7–13].

Работ, в которых приведены результаты исследований спектров лазерно-индуцированной флуоресценции разлитых на земной поверхности нефти и нефтепродуктов, очень мало [14, 15], несмотря на то, что задача контроля нефтяных загрязнений на земной поверхности является актуальной [16].

Постановка задачи. Форма спектров флуоресценции нефтяных загрязнений на земной поверхности во многом подобна форме соответствующих спектров чистых нефтепродуктов и спектров нефтяных загрязнений на водной поверхности (некоторое отличие может быть связано с флуоресценцией самой земной поверхности).

Спецификой спектров флуоресценции нефтепродуктов на водной и земной поверхностях является именно их динамика — изменение флуоресцентного сигнала во времени после нефтяного загрязнения. Для водной и земной поверхностей (поверхности суши) такая динамика обусловлена различными физическими процессами. Для водной поверхности динамика обусловлена растеканием нефтепродукта по водной поверхности (что является причиной уменьшения толщины пленки нефтепродукта), испарением легких фракций и погружением в толщу воды тяжелых фракций нефтепродукта. Для земной поверхности динамика обусловлена впитыванием нефтепродукта в почву, испарением легких фракций нефтепродукта и покрытием нефтяного загрязнения пылью. В настоящее время имеются лишь отдельные результаты экспериментов по динамике спектров лазерно-индуцированной флуоресценции нефтяных загрязнений на земной поверхности [16].

Вопрос о динамике флуоресцентного сигнала во времени после нефтяного загрязнения является практически важным — необходимо понять, через какой промежуток времени флуоресцентный сигнал от нефтяного загрязнения на земной поверхности становится сравнимым с флуоресцентным сигналом от природных образований, естественным образом находящихся на земной поверхности, например растительности и водных объектов.

Далее приведены результаты экспериментальных исследований динамики спектров лазерно-индуцированной флуоресценции нефтяных загрязнений для разных нефтепродуктов и нескольких типов грунтов на земной поверхности.

Описание экспериментальной установки. Для исследования динамики спектров лазерно-индуцированной флуоресценции различных нефтяных загрязнений (вызванных разливом нефти или нефтепродуктов) на разных типах грунтов создана лабораторная установка, структурная схема которой приведена на рис. 1. Значения основных параметров лабораторной установки приведены ниже.

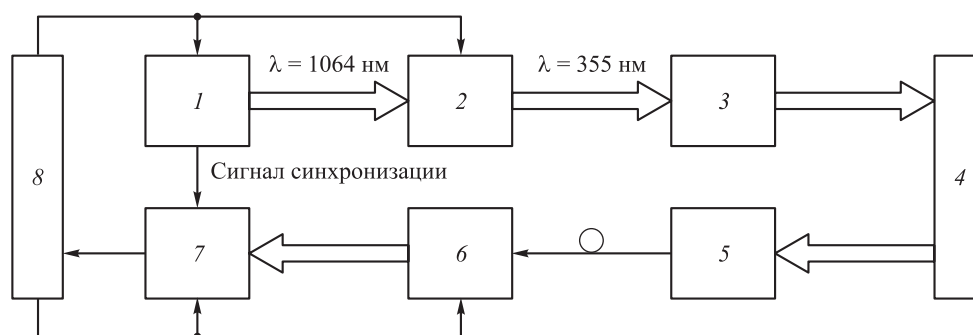


Рис. 1. Структурная схема лабораторной установки:

1 — YAG:Nd-лазер; 2 — лазер; 3 — оптическая система; 4 — образец грунта с нефтяным загрязнением; 5 — приемная оптическая система; 6 — полихроматор; 7 — матричный детектор; 8 — компьютер

Значения основных параметров лабораторной установки

Энергия импульса лазера, мДж	0,8
Длительность импульса, нс	Не более 8
Длина волны возбуждения флуоресценции, нм	355
Диапазон регистрируемых длин волн флуоресценции, нм	290–750
Разрешение по спектру, нм	5
Расстояние от лазерного источника до образца при измерениях, м	1,4
Диаметр, мм:	
лазерного пучка возбуждения	20
поля зрения приемника в плоскости образца	20

В лабораторной установке YAG:Nd-лазер 1 служит источником излучения. Флуоресценция возбуждается излучением 355 нм модуля третьей гармоники лазера 2. Оптическая система 3 формирует лазерное пятно излучения на длине волны возбуждения флуоресценции на исследуемом образце грунта с нефтяным загрязнением 4.

Флуоресцентное излучение исследуемого образца после приемной оптической системы 5 вводится в оптическое волокно и направляется в систему регистрации флуоресцентного излучения. Система регистрации излучения построена на основе полихроматора 6 и высокочувствительного матричного детектора 7 с усилителем яркости. Разложенный полихроматором спектр лазерно-индуцированной флуоресценции исследуемого образца регистрируется высокочувствительным матричным детектором с усилителем яркости.

Изображение спектра с выхода полихроматора проецируется на фотокатод усилителя яркости, осуществляющего усиление изображения. Усиленное изображение переносится оптической системой на входную фоточувствительную поверхность ПЗС-детектора. Детектор преобразует изображение в цифровой массив и передает этот массив в компьютер 8.

Для управления лабораторной установкой разработано специализированное программное обеспечение в среде программирования *LabView*.

Калибровка измерительной аппаратуры состояла из:

- калибровки полихроматора по длине волны (с использованием стандартной методики и калибровочного источника света на основе ртутно-аргоновой лампы с линейчатым спектром);

- калибровки системы регистрации по чувствительности в диапазоне 250...750 нм (с помощью стандартной методики и калиброванного источника света *DH2000-CAL*).

Калибровка аппаратуры контролировалась по спектру комбинационного рассеяния дистиллированной воды, который соответствовал известному спектру [17].

Проводилась регистрация фоновых шумов детектора на основе усилителя яркости. Распределение фоновых шумов записывалось в файл и далее вычиталось из измеряемых спектров, что позволило частично устранить их влияние.

Экспериментальные исследования спектров лазерно-индуцированной флуоресценции нефтяных загрязнений. В результате экспериментальных исследований получены спектры лазерно-индуцированной флуоресценции нефтяных загрязнений (для длины волны возбуждения 355 нм) для различных типов земной поверхности, различных нефтепродуктов и разного времени после их разлива.

Набор исследованных в работе типов земной поверхности включал в себя песчаную почву, речной песок, чернозем, глину, почву из леса (дубовый лес, березовая роща, сосновый бор), смесь почвы с песком, смесь чернозема с глиной, известняк и гравий.

Набор нефтепродуктов: нефть с месторождения «Альметьевское»; дизельное топливо, произведенное Самарской группой НПЗ; судовое дизельное топливо, выпускаемое НОРСИ; керосин; бензин АИ-92; бензин АИ-95; газовый конденсат, полусинтетическое моторное масло «ЛУКОЙЛ»; масло вакуумное; минеральное моторное масло «ЛУКОЙЛ» стандарт 10W30; моторное отработанное масло. Спектры флуоресценции нефтепродуктов при разливе на почве даны на рис. 2, при разливе на песке — на рис. 3. Пик при длине волны 532 нм на спектрах соответствует второй гармонике излучения лазера на иттрий-алюминиевом гранате.

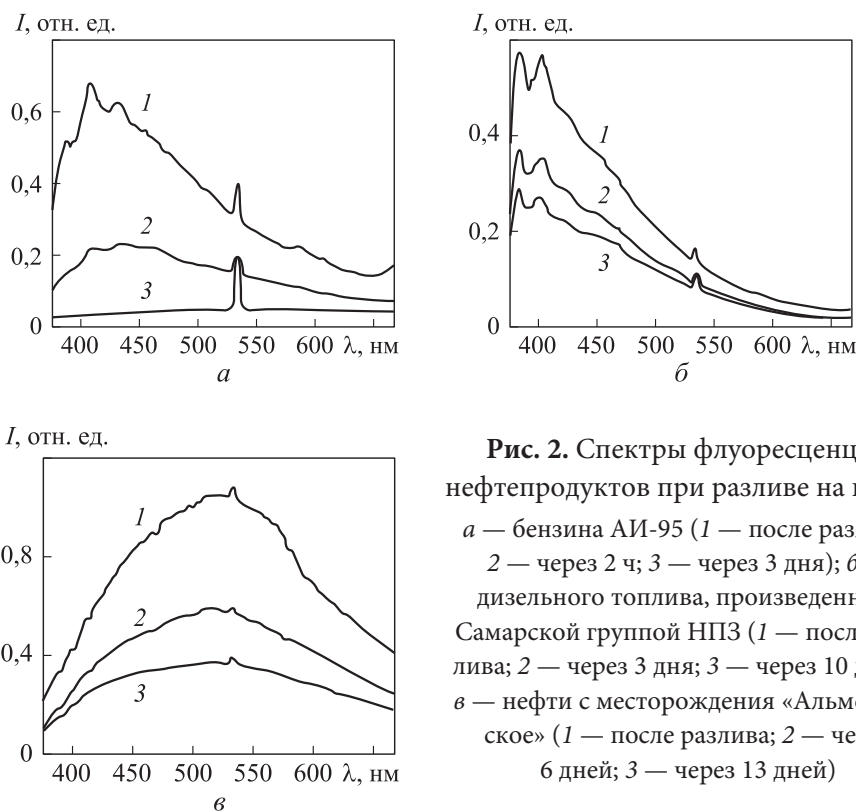


Рис. 2. Спектры флуоресценции нефтепродуктов при разливе на почве: *a* — бензина АИ-95 (1 — после разлива; 2 — через 2 ч; 3 — через 3 дня); *б* — дизельного топлива, произведенного Самарской группой НПЗ (1 — после разлива; 2 — через 3 дня; 3 — через 10 дней); *в* — нефти с месторождения «Альметьевское» (1 — после разлива; 2 — через 6 дней; 3 — через 13 дней)

Анализ полученных результатов. Анализ динамики спектров флуоресценции показывает, что для легких нефтепродуктов (бензин) флуоресцентный сигнал уменьшается во времени быстрее, чем для нефти и тяжелых нефтепродуктов, и сильно зависит (вследствие испарения легких фракций) от температуры воздуха (измерения при разливе на почве проводились при температуре воздуха на 5...10 °С выше температуры воздуха при измерении спектров при разливе на песке).

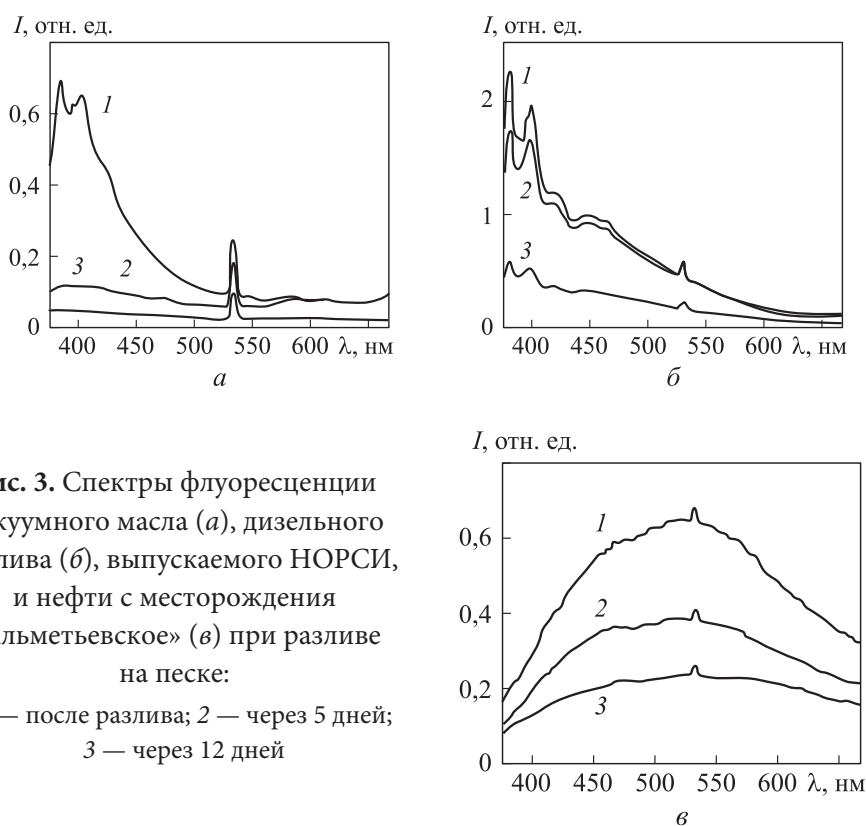


Рис. 3. Спектры флуоресценции вакуумного масла (а), дизельного топлива (б), выпускаемого НОРСИ, и нефти с месторождения «Альметьевское» (в) при разливе на песке:
 1 — после разлива; 2 — через 5 дней;
 3 — через 12 дней

Динамика спектров лазерно-индуцированной флуоресценции нефтяных загрязнений на земной поверхности (см. рис. 2, 3) существенно зависит от типов нефтепродукта, грунта и температуры воздуха.

Сравнение результатов измерений, полученных для нефти, с результатами исследований динамики спектров лазерно-индуцированной флуоресценции разливов нефти на водной поверхности [5] показывает, что для земной поверхности уменьшение флуоресцентного сигнала во времени после загрязнения нефтью происходит в 3–4 раза медленнее, чем для водной поверхности.

Тем не менее даже относительно более медленное уменьшение флуоресцентного сигнала во времени для земной поверхности (после нефтяного загрязнения) приводит к тому, что флуоресцентный сигнал от нефтяного загрязнения через несколько часов или через несколько дней (в зависимости от вида нефтепродукта) становится сравним с флуоресцентным сигналом от природных образований на земной поверхности.

Для примера приведены спектры лазерно-индуцированной флуоресценции растительности и нефтяных загрязнений (рис. 4).

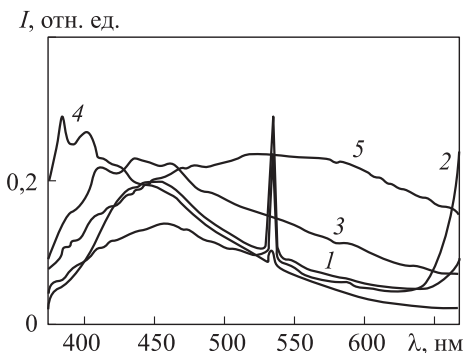


Рис. 4. Спектры флуоресценции растительности и нефтяных загрязнений:

1, 2 — травы и листьев тополя; 3 — бензина АИ-95 (через 2 ч после разлива на почве); 4 — дизельного топлива, произведенного Самарской группой НПЗ (через 10 дней после разлива на почве); 5 — нефти (через 12 дней после разлива на песке)

Сравнение спектров флуоресценции (см. рис. 4) показывает, что для легких нефтепродуктов уже через 2...3 ч после разлива нефтепродуктов флуоресцентный сигнал может быть сравним с флуоресцентным сигналом для растительности. Для тяжелых нефтепродуктов и нефти этот период может составлять 1...2 недели.

Заключение. Анализ измеренных спектров лазерно-индуцированной флуоресценции для длины волны возбуждения 355 нм показывает, что для земной поверхности уменьшение флуоресцентного сигнала во времени после загрязнения нефтью происходит в 3–4 раза медленнее, чем для водной поверхности. Тем не менее относительно более медленное снижение флуоресцентного сигнала для земной поверхности во времени (после загрязнения нефтепродуктами) приводит к тому, что флуоресцентный сигнал от нефтяного загрязнения через 2...3 ч (для легких нефтепродуктов), 1...2 недели (для тяжелых нефтепродуктов и нефти) становится сравнимым с флуоресцентным сигналом от природных образований (различных видов растительности) на земной поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Hofer T.N., ed. Marine pollution: new research. Nova Science Publ. Inc., 2008.
- [2] Measures R.M. Laser remote sensing: fundamentals and applications. Krieger Publ. Co., 1992.
- [3] Naseer M.H., Ayad Z.M., Fareed F.R., et al. Determination of absorption and fluorescence spectrum of Iraqi crude oil. *AJPA*, 2016, vol. 4, iss. 3, pp. 78–83. DOI: 10.11648/j.ajpa.20160403.12
- [4] Karpicz R., Dementjev A., Kuprionis Z., et al. Laser fluorosensor for oil spot detection. *Lithuanian J. Physics*, 2005, vol. 45, no. 3, pp. 213–218.
- [5] Utkin A.B., Lavrov A., Vilar R. Evaluation of oil spills by laser induced fluorescence spectra. *Proc. SPIE*, 2011, vol. 7994. DOI: 10.1117/12.880750

- [6] Polombi L., Lognoli D., Raimondi V. Fluorescence LIDAR remote sensing of oils: merging spectral and time-decay measurements. *Proc. SPIE*, 2013, vol. 8887. DOI: 10.1117/12.2030204
- [7] Karpicz R., Dementjev A., Kuprionis Z., et al. Oil spill fluorosensing lidar for inclined onshore or shipboard operation. *Appl. Opt.*, 2006, vol. 45, iss. 25, pp. 6620–6625. DOI: 10.1364/AO.45.006620
- [8] Bugden J.B.C., Yeung C.W., Kepkay P.E., et al. Application of ultraviolet fluorometry and excitation-emission matrix spectroscopy (EEMS) to fingerprint oil and chemically dispersed oil in seawater. *Marine Poll. Bull.*, 2008, vol. 56, iss. 4, pp. 677–685. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2007.12.022
- [9] Pashayev A., Tagiyev B., Allahverdiyev K., et al. LIDAR for remote sensing of contaminations on water and earth surface taking place during oil-gas production. *Proc. SPIE*, 2015, vol. 9810. DOI: 10.1117/12.2225219
- [10] Rostampour V., Lynch M.J. Quantitative techniques to discriminate petroleum oils using LED-induced fluorescence. *WIT Trans. Ecol. Envir.*, 2006, vol. 95, pp. 255–262.
- [11] Fingas M., Brown C. Review of oil spill remote sensing. *Marine Poll. Bull.*, 2014, vol. 83, iss. 1, pp. 9–23. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2014.03.059
- [12] Vasilescu J., Marmureanu L., Carstea E., et al. Oil spills detection from fluorescence lidar measurements. *U.P.B. Sci. Bull. Series A*, 2010, vol. 72, no. 2, pp. 149–154.
- [13] Steffens J., Landulfo E., Courrol L.C., et al. Application of fluorescence to the study of crude petroleum. *J. Fluoresc.*, 2011, vol. 21, iss. 3, pp. 859–864. DOI: 10.1007/s10895-009-0586-4
- [14] Luedeker W., Guenther K.P., Dahn H.-G. Detection and mapping of oil contaminated soils by remote sensing of laser induced fluorescence. *Proc. SPIE*, 1995, vol. 2504. DOI: 10.1117/12.224129
- [15] Fedotov Yu.V., Belov M.L., Matrosova O.A., et al. Oil spills detection on different underlying surfaces. *Proc. SPIE*, 2012, vol. 8696. DOI: 10.1117/12.2008233
- [16] Матросова О.А. Методы контроля нефтяных загрязнений земной поверхности, основанные на явлении лазерно-индуцированной флуоресценции: Дис. ... канд. техн. наук. М., МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013.
- [17] Ciuciu G.J., Secrieru D., Pavelescu G., et al. Investigation of seawater pollution on Black Sea Romanian coast. *Proc. SPIE*, 2006, vol. 6522. DOI: 10.1117/12.723173

Федотов Юрий Викторович — канд. техн. наук, научный сотрудник НИИ радиоэлектроники и лазерной техники МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Белов Михаил Леонидович — д-р техн. наук, ведущий научный сотрудник НИИ радиоэлектроники и лазерной техники МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Кравцов Денис Александрович — студент магистратуры кафедры «Лазерные и оптико-электронные системы» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Городничев Виктор Александрович — д-р техн. наук, начальник отдела НИИ радиоэлектроники и лазерной техники МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Федотов Ю.В., Белов М.Л., Кравцов Д.А. и др. Экспериментальные исследования динамики спектров лазерно-индуцированной флуоресценции нефтяных загрязнений. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2019, № 1, с. 66–76. DOI: 10.18698/1812-3368-2019-1-66-76

**EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE DYNAMICS
IN LASER-INDUCED FLUORESCENCE SPECTRA OF OIL POLLUTION**

Yu.V. Fedotov

fed@bmstu.ru

M.L. Belov

belov@bmstu.ru

D.A. Kravtsov

ekomonit@bmstu.ru

V.A. Gorodnichev

gorod@bmstu.ru

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

Abstract

The paper concerns experimental investigation of the dynamics in laser-induced fluorescence spectra emitted by various types of oil pollution (light and heavy petroleum distillates, crude oil) on the earth surface, using an eye-safe 0.355 μm fluorescence induction wavelength. We show that in terms of time, the signal of laser-induced fluorescence generated by oil pollution on the earth surface diminishes more slowly than that generated on the water surface in the same circumstances. However, even though the signal of laser-induced fluorescence on the earth surface (after oil pollution) takes more time to diminish, in a few hours or days after oil spillage (depending on the type of petroleum product) the signal of laser-induced fluorescence generated by oil pollution becomes comparable to that of natural objects (such as various vegetation types) on the earth surface

Keywords

*Laser-induced fluorescence,
oil pollution, earth surface,
fluorescence spectrum dynamics*

Received 30.10.2017

© Author(s), 2019

*The study was supported by the Ministry of Education and Science
of the Russian Federation (project no. 13.7377.2017/BCh)*

REFERENCES

- [1] Hofer T.N., ed. Marine pollution: new research. Nova Science Publ. Inc., 2008.
- [2] Measures R.M. Laser remote sensing: fundamentals and applications. Krieger Publ. Co., 1992.
- [3] Naseer M.H., Ayad Z.M., Fareed F.R., et al. Determination of absorption and fluorescence spectrum of Iraqi crude oil. *AJPA*, 2016, vol. 4, iss. 3, pp. 78–83.
DOI: 10.11648/j.ajpa.20160403.12
- [4] Karpicz R., Dementjev A., Kuprionis Z., et al. Laser fluorosensor for oil spot detection. *Lithuanian J. Physics*, 2005, vol. 45, no. 3, pp. 213–218.
- [5] Utkin A.B., Lavrov A., Vilar R. Evaluation of oil spills by laser induced fluorescence spectra. *Proc. SPIE*, 2011, vol. 7994. DOI: 10.1117/12.880750
- [6] Polombi L., Lognoli D., Raimondi V. Fluorescence LIDAR remote sensing of oils: merging spectral and time-decay measurements. *Proc. SPIE*, 2013, vol. 8887.
DOI: 10.1117/12.2030204
- [7] Karpicz R., Dementjev A., Kuprionis Z., et al. Oil spill fluorosensing lidar for inclined onshore or shipboard operation. *Appl. Opt.*, 2006, vol. 45, iss. 25, pp. 6620–6625.
DOI: 10.1364/AO.45.006620
- [8] Bugden J.B.C., Yeung C.W., Kepkay P.E., et al. Application of ultraviolet fluorometry and excitation-emission matrix spectroscopy (EEMS) to fingerprint oil and chemically dispersed oil in seawater. *Marine Poll. Bull.*, 2008, vol. 56, iss. 4, pp. 677–685.
DOI: 10.1016/j.marpolbul.2007.12.022
- [9] Pashayev A., Tagiyev B., Allahverdiyev K., et al. LIDAR for remote sensing of contaminations on water and earth surface taking place during oil-gas production. *Proc. SPIE*, 2015, vol. 9810. DOI: 10.1117/12.2225219
- [10] Rostampour V., Lynch M.J. Quantitative techniques to discriminate petroleum oils using LED-induced fluorescence. *WIT Trans. Ecol. Envir.*, 2006, vol. 95, pp. 255–262.
- [11] Fingas M., Brown C. Review of oil spill remote sensing. *Marine Poll. Bull.*, 2014, vol. 83, iss. 1, pp. 9–23. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2014.03.059
- [12] Vasilescu J., Marmureanu L., Carstea E., et al. Oil spills detection from fluorescence lidar measurements. *U.P.B. Sci. Bull. Series A*, 2010, vol. 72, no. 2, pp. 149–154.
- [13] Steffens J., Landulfo E., Courrol L.C., et al. Application of fluorescence to the study of crude petroleum. *J. Fluoresc.*, 2011, vol. 21, iss. 3, pp. 859–864.
DOI: 10.1007/s10895-009-0586-4
- [14] Luedeker W., Guenther K.P., Dahn H.-G. Detection and mapping of oil contaminated soils by remote sensing of laser induced fluorescence. *Proc. SPIE*, 1995, vol. 2504.
DOI: 10.1117/12.224129
- [15] Fedotov Yu.V., Belov M.L., Matrosova O.A., et al. Oil spills detection on different underlying surfaces. *Proc. SPIE*, 2012, vol. 8696. DOI: 10.1117/12.2008233

[16] Matrosova O.A. Metody kontrolya neftyanykh zagryazneniy zemnoy poverkhnosti, osnovannye na yavlenii lazerno-indutsirovannoy fluorestsentsii: Dis. kand. tekhn. nauk [Monitoring methods of earth surface oil pollutions based on laser-induced fluorescence. Cand. Tech. Sci. Diss.]. Moscow, BMSTU Publ., 2013 (in Russ.).

[17] Ciuciu G.J., Secieru D., Pavelescu G., et al. Investigation of seawater pollution on Black Sea Romanian coast. *Proc. SPIE*, 2006, vol. 6522. DOI: 10.1117/12.723173

Fedotov Yu.V. — Cand. Sc. (Eng.), Research Fellow, Research Institute of Radio Electronics and Laser Technology, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Belov M.L. — Dr. Sc. (Eng.), Leading Research Fellow, Research Institute of Radio Electronics and Laser Technology, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Kravtsov D.A. — graduate student, Department of Laser and Optoelectronic Systems, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Gorodnichev V.A. — Dr. Sc. (Eng.), Head of Department, Research Institute of Radio Electronics and Laser Technology, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Fedotov Yu.V., Belov M.L., Kravtsov D.A., et al. Experimental Investigation of the Dynamics in Laser-Induced Fluorescence Spectra of Oil Pollution. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2019, no. 1, pp. 66–76 (in Russ.). DOI: 10.18698/1812-3368-2019-1-66-76