

基于激光诱导荧光的土壤石油污染物荧光仿真研究

谢贝贝^{1,2*}, 周炫宇¹, 赵佳伟¹, 王智翀¹¹燕山大学信息科学与工程学院, 河北 秦皇岛 066004;²河北省计算机虚拟技术与系统集成重点实验室, 河北 秦皇岛 066004

摘要 激光诱导荧光(LIF)技术是一种主动式的遥感光学探测技术。土壤是常见的天然多孔介质,与石油混合后油滴会进入其孔隙内部,其独特的结构可以使光线发生多次反射和吸收,这种现象导致LIF探测土壤石油污染物获得的荧光分布具有差异性。笔者根据土壤含油量的多少以及分布特点,将土壤石油污染物分为油泥与含油土壤,基于蒙特卡罗方法和多孔介质的隐函数表示法,分别建立油泥和含油土壤的荧光仿真模型,采用荧光转换效率(接收荧光功率与发射激光功率的比值)表征荧光强度,从不同出射方向分析发射出土壤的荧光分布情况。通过模拟不同油品污染的油泥和含油土壤在不同入射天顶角、孔隙率、孔隙密度下的荧光转换效率,分析不同油品、LIF系统参数和土壤因素对荧光分布的影响。仿真结果表明:对于同种石油污染的油泥和含油土壤,油泥因较高的含油量导致荧光信号强于含油土壤;当激光垂直入射时,LIF系统收集的荧光信号强度最高,入射角度增大会导致荧光信号强度逐渐减弱;土壤石油污染物的荧光强度会随着孔隙率的增大而增大,随着孔隙密度的增大而减小;在激光照射下,轻质原油污染的土壤由于吸收系数较低,产生的荧光信号要弱于重质石油污染的土壤。本研究为LIF探测陆地溢油污染提供了理论和技术支持。

关键词 光谱学; 激光诱导荧光; 蒙特卡罗; 多孔介质; 土壤石油污染物; 荧光仿真

中图分类号 O433.2

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL230884

1 引言

在原油生产和运输过程中会不可避免地产生大量的含油污泥。作为一种危险废物,含油污泥不仅会增加油田企业的经济负担,而且由于其中含有大量剧毒、致畸、致癌物质,会对生态系统造成严重影响^[1-2]。及时监测土壤中石油污染物的信息、鉴别溢油种类、评估溢油范围及污染程度是快速有效治理溢油污染的基础。

激光诱导荧光(LIF)技术是目前最有效的溢油探测技术之一,具有快速、准确、灵敏度高等特点^[3-4]。由于石油烃类污染物具有荧光特性,土壤石油污染物可受激发射荧光并且发射的荧光可由LIF系统采集。Mbaye等^[5]通过LIF平台获取了土壤中3种原油的光谱,并分析获得了它们的特征峰位置及浓度定标曲线。王翔等^[6]对不同土壤物理性质下石油类污染物的LIF发射特性进行了研究。Bublitz等^[7]基于LIF技术采集了多种石油烃油膜的光谱,并对其进行了定量分析。陈博雯等^[8]基于LIF技术分析了模型位姿变化对油膜厚度测量精度的影响。现阶段的研究表明LIF技术可

以有效探测土壤石油污染物,但从微观角度分析光子在油污土壤中传输的相关研究较少。而基于光学传输理论,构建油污土壤的荧光仿真模型,分析油污土壤的荧光分布情况,可为LIF探测土壤石油污染物奠定理论基础。

土壤是一种典型的多孔介质^[9],当石油发生泄漏时,油滴会进入土壤内部孔隙并趋于平衡状态^[10]。针对多孔材料,Melchels等^[11]、Seck等^[12]提出了一种用隐函数表示多孔结构的方法。Guévelou等^[13]生成了多种不同孔隙率的三维多孔结构,而后预测了不同多孔介质的光谱辐射特性。吴思奇^[14]用隐函数表示多孔介质,并采用蒙特卡罗光线追踪法进行了辐射模拟。所查文献表明,采用隐函数表示油污土壤(本文将土壤石油污染物简称为“油污土壤”)这种多孔介质具有可行性。因此,针对不同的油污土壤,笔者采用蒙特卡罗法结合多孔介质隐函数表示法构建其荧光仿真模型,模拟激光光子以及荧光光子在油污土壤中的传输过程,并分析LIF系统参数和土壤参数对荧光信号的影响。

收稿日期: 2023-06-01; 修回日期: 2023-07-04; 录用日期: 2023-08-07; 网络首发日期: 2023-08-15

基金项目: 河北省中央引导地方科技发展资金项目(236Z1704G)、河北省自然科学基金青年科学基金项目(F2021203084)、河北省创新能力提升计划项目(22567626H)、秦皇岛市科学技术研究与发展计划项目(202302B023)

通信作者: *beibeixie@ysu.edu.cn

2 仿真原理

2.1 荧光仿真模型的构建

石油的主要化学成分是斥水性的烃类物质,这些烃类物质在浓度较低时主要黏附在土壤颗粒表面,在

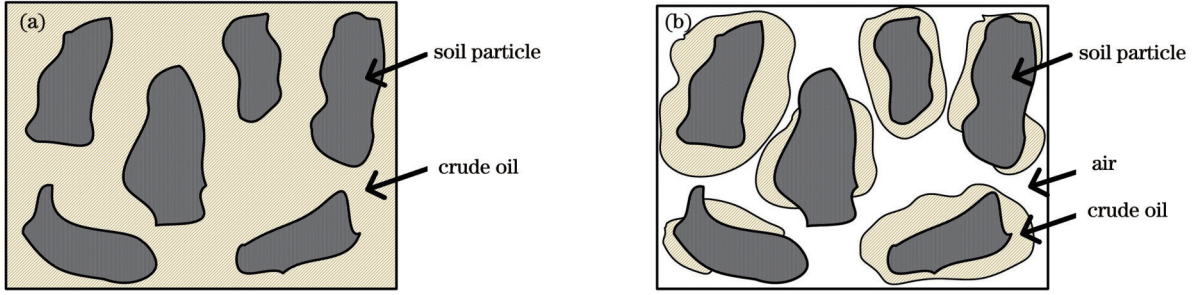


图 1 油泥和含油土壤的切面示意图。(a)油泥;(b)含油土壤

Fig. 1 Cross-section schematic of oil sludge and oil-containing soil. (a) Oil sludge; (b) oil-containing soil

蒙特卡罗法是一种基于计算机模拟的随机抽样数学统计方法,通过概率论和随机数来模拟光子在介质中传输时可能发生的概率事件。多孔介质的隐函数表示法利用隐函数 $\Phi(x, y, z)$ 表示三维多孔结构,点在笛卡儿坐标系下的坐标 (x, y, z) 即为隐函数表达式中的三个变量,空间中任一点的状态可以使用其对应的隐函数值表示。笔者在蒙特卡罗方法的基础上结合多孔介质的隐函数表示法建立油污土壤的仿真模型,具体过程如下。

油污土壤为土壤与石油烃的混合物,土壤颗粒作为多孔介质的骨架,石油烃类污染物填充在孔隙中。要跟踪光子(激光光子和荧光光子)在油污土壤中的具体轨迹,必须先确定光子在油污土壤中的位置(孔隙中油滴有一定概率受激辐射荧光,在土壤颗粒表面光子会发生随机事件),同时也需要确定光子在土壤颗粒表面发生的物理现象(吸收、镜反射或漫反射)。进行模拟时,光子携带着初始信息(包括位置、方向、权重等)进入介质,其在运动过程中伴随着权重的变化,当光子权重过小或辐射出计算区域时,发射下一个光子。重复上述过程,直至发射完所有光子,最后统计荧光光子的出射信息。

首先需要判断光子的位置。本文用隐函数 $\Phi(x, y, z)$ 表示三维多孔结构,目前已有用于描述多孔介质结构的隐函数表达式^[15],如

$$\Phi = \cos(ax) \sin(by) + \cos(by) \sin(cz) + \cos(cz) \sin(ax) + C_p, \quad (1)$$

式中: a, b, c 分别为 x 轴、 y 轴、 z 轴的坐标缩放参数; C_p 为控制骨架粗度的隐函数参数。式(1)所示的函数可以用于近似模拟油污土壤骨架。光子每前进一个步长,便可得到坐标 (x, y, z) ,将其代入隐函数表达式即可根据函数值判断光子所处的位置^[14]。 $\Phi(x, y, z) > 0$,

浓度较高时则会充满土壤孔隙。根据油污土壤中石油的含量及分布特点将其分为油泥(土壤颗粒分散在石油中)和含油土壤(石油液滴黏附在土壤颗粒表面,少量空气填充土壤孔隙)两种模型,其切面示意图如图1所示。

表示该点处为孔隙; $\Phi(x, y, z) < 0$,表示该点处为材料内部; $\Phi(x, y, z) = 0$,表示该点处为材料表面。

若已知光子的位置便可判断其发生的物理现象。油泥的孔隙中充满着石油,而含油土壤孔隙中的石油以油滴形式存在。由于石油对光的传输主要表现为吸收作用,因此不考虑光子在石油中的散射。光子(包括激光光子和荧光光子)在孔隙中时,每运动一个步长,都需要考虑吸收作用的影响。吸收作用的影响满足微观朗伯-比尔定律,可以通过改变光子的权重实现^[16],表示为

$$\omega_i = \omega_{i-1} \cdot \exp(-\mu_a \cdot s), \quad (2)$$

式中: ω_i, ω_{i-1} 分别表示第 i 次和第 $i-1$ 次吸收后的权重; μ_a 表示光子在石油(油泥)或油滴(含油土壤)中的吸收系数; s 为光子步长。模拟时,令激光打入孔隙,当激光受到石油吸收时分别代入对应油品或油滴的吸收系数。对于孔隙中的石油或油滴,其有一定的概率吸收入射光能量辐射荧光。将荧光光子产率 γ (发射荧光光子数与吸收激发光子数之比)作为荧光阈值概率,并设 ξ 是 $[0, 1]$ 之间的一个随机数。当 $\gamma > \xi$ 时产生荧光,统计荧光光子的运动信息,荧光光子的初始运动方向由 $\theta = \arccos(2\xi - 1)$ 决定;若未辐射荧光,则按照原激光光子的运动信息进行统计。荧光光子的初始权重 ω_0 ^[17]可以表示为

$$\omega_0 = \omega [1 - \exp(-\mu_{fa} \cdot s)], \quad (3)$$

式中: μ_{fa} 表示石油或油滴在激光波长处的吸收系数。

若光子运动到骨架表面,由于土壤颗粒为不透明材料,故光子在骨架表面只发生吸收或反射现象。由随机数 $X_1 \in [0, 1]$ 与反射率 p_N 的关系可以判断发生吸收还是反射:若 $X_1 > p_N$,则认为光子被骨架表面吸收;若 $X_1 \leq p_N$,则认为光子在骨架表面发生反射。发生反射的光子按反射后的方向继续运动,而被骨架吸收的

光子则被视为死亡。光子在骨架表面发生反射时,用一个取值范围为 $[0, 1]$ 的反射参数 p_s 来控制反射类型,设定随机数 $X_2 \in [0, 1]$,利用 X_2 与给定的反射参数 p_s 之间的大小关系可以判断光子在骨架表面的反射方式:若 $X_2 > p_s$,认为光子在骨架表面发生漫反射;若 $X_2 \leq p_s$,则认为光子在骨架表面发生镜面反射。可以看出,当 p_s 值为0或为1时,光线在骨架表面全部发生漫反射或全部发生镜面反射,参数 p_s 可以看作是光线在骨架表面全部发生镜面反射的概率。含油土壤的低

含油量导致孔隙中有空气存在,但土壤的孔隙较小,微量空气对荧光的影响可以忽略不计,故将空气部分视为透明介质,不参与辐射过程。以油泥为例,理论上,光子在介质中的传播如图2(a)所示。参考文献[18]中的蒙特卡罗程序,结合隐函数表示法,在燕山大学超算平台上采用MATLAB语言进行模拟。截取一部分多孔介质,在程序中模拟追踪5个光子在多孔介质内部的传输路线,如图2(b)所示,其中紫色线表示激光光子路径,黄色线代表荧光光子路径。

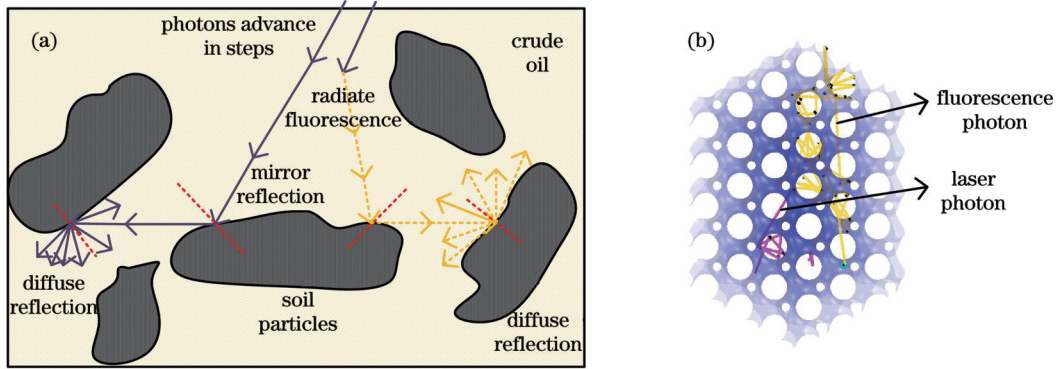


图2 光子在多孔介质内部传播示意图。(a)理论示意图;(b)程序模拟图

Fig. 2 Schematic diagram of photon propagation inside porous media. (a) Theoretical schematic diagram; (b) program simulation diagram

2.2 荧光统计方法

为追踪并统计不同方向射出土壤的荧光光子的分布情况,在给定角度处入射 3×10^7 个光子,在油污土壤上半球1296个立体角内分别固定一个虚拟探测器,接收逃离土壤表面的荧光光子,记录从各单位立体角出射的荧光光子的总权重,进而得到荧光转换效率。荧光统计示意图如图3所示, θ_i 为入射天顶角, φ_i 为入射方位角, θ_r 为出射天顶角, φ_r 为出射方位角。将方位角范围 $[0, 2\pi]$ 与天顶角范围 $[0, \pi/2]$ 分别等分为36份,每个立体角可表示为

$$\Delta\Omega_\mu = \sin(\theta_\mu) \frac{\pi}{2M} \frac{2\pi}{N}, \quad (4)$$

$$\theta_\mu = \frac{\pi}{2M}(\mu - 0.5), \mu = 1, 2, \dots, M, \quad (5)$$

式中: M 、 N 分别为天顶角与方位角划分的份数; $\Delta\Omega_\mu$ 指的是天顶角方向上等分的第 μ 个立体角; θ_μ 指的是

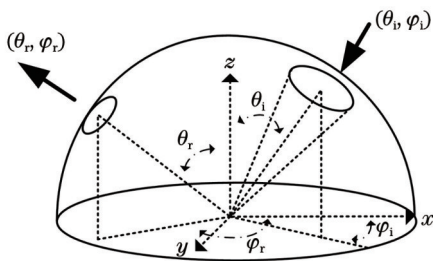


图3 荧光统计示意图

Fig. 3 Schematic diagram of fluorescence statistics

天顶角和方位角等分位置的中心处对应的天顶角。由此可记录单位立体角出射的荧光转换效率 $\eta_{\Delta\Omega}$,即

$$\eta_{\Delta\Omega} = \frac{\sum_0^{\Delta\Omega} \omega_r(\lambda_r)}{\sum_0^{N_i} \omega_i(\lambda_i) \Delta\Omega}, \quad (6)$$

式中: λ_r 为荧光光子的波长; λ_i 为入射光子的波长; $\omega_r(\lambda_r)$ 为统计的荧光权重; $\sum_0^{N_i} \omega_i(\lambda_i)$ 为入射光子的初始权重,即光子数量。

3 仿真研究

3.1 仿真参数设置

光子在介质内的油或油滴中传输会受到吸收作用的影响。Mie散射理论可用于计算油滴的吸收系数,因为油滴中值半径在理论临界值范围内变化。将文献[19]所述的Romashkino油品(1号重质原油)和Petrobaltic油品(2号轻质原油)进行比较,因为二者差异性较大,便于观察,将其光学参数列于表1。根据文献[20]的研究结果,并且考虑到油类的荧光波长一般为400~600 nm,算例采用400 nm波长进行激发,采用500 nm荧光波长进行检测。1号重质原油和2号轻质原油在500 nm荧光波长下的荧光量子产率分别设置为0.038和0.3^[21]。由Mie散射理论^[22-23]计算得出Romashkino油品油滴在400 nm和500 nm下的吸收系数分别为72130 m⁻¹和71430 m⁻¹,Petrobaltic油品油滴在400 nm和500 nm下的吸收系数分别为6501 m⁻¹和2759 m⁻¹。多孔介质的孔隙率(介质内部的孔隙体积

表 1 Romashkino 油品和 Petrobaltic 油品的光学参数^[19]
Table 1 Optical parameters of Romashkino oil and Petrobaltic oil^[19]

Wavelength /nm	Absorption coefficient /m ⁻¹		Refractive index	
	Romashkino	Petrobaltic	Romashkino	Petrobaltic
400	393960	20110	1.503	1.490
500	149540	3270	1.490	1.482

占介质总体积的比例)和孔隙密度(定义为每英寸长度上的平均孔数,即 PPI)也会对光子的传输造成影响,根据文献[14]可得多孔结构的孔隙率与隐函数参数 C_p 的对应关系(如表 2 所示)以及孔隙密度与隐函数参数 a, b, c 的对应关系(如表 3 所示)。

表 2 孔隙率与隐函数参数 C_p 的对应关系

Table 2 Correspondence between porosity and implicit function parameter C_p

Porosity	C_p
0.60	0.310
0.65	0.464
0.70	0.616
0.75	0.767

表 3 孔隙密度与隐函数参数 a, b, c 的对应关系

Table 3 Correspondence between pore density (PPI) and implicit function parameters a, b, c

Pore density /PPI	a, b, c
10	1.237
20	2.47
30	3.71
40	4.95

Notes: PPI denotes pores per inch.

数值模拟的条件如下:土壤深度视为无限大;油污土壤内部没有其他光源;忽略除土壤颗粒、石油和空气以外的成分;光源与探测器的距离为无限远^[24-26];光在多孔结构内部的传输忽略衍射,而且不考虑偏振;考虑到土壤颗粒为粗糙表面,忽略光子在土壤颗粒表面的镜面反射,即光子在土壤颗粒表面全部发生漫反射。

3.2 仿真与分析

目标的辐射特性及其相关参数对 LIF 探测及系统设计等具有重要影响。笔者以不同种石油污染的土壤为研究对象,先研究油泥与含油土壤的荧光特性,然后分别研究油泥与含油土壤的孔隙率、孔隙密度以及激发光入射天顶角等对荧光特性的影响,这对于基于 LIF 的陆地石油泄漏、溢油量评估、溢油污染处理等具有重要意义。

3.2.1 油泥与含油土壤的荧光仿真研究

为了研究油泥与含油土壤的荧光辐射,设置孔隙

率为 0.6,孔隙密度为 40 PPI,入射角 θ_i 为 0° ,方位角 φ_i 为 0° ,激光波长为 400 nm,荧光波长为 500 nm,骨架表面反射率 p_N 为 0.31,镜面反射参数 p_S 为 0,模拟 1 号重质原油污染的油泥与含油土壤的辐射荧光特性。在仿真中构建三维圆柱坐标系表示 $\eta_{\Delta\Omega}$ 的分布,纵坐标为 $\eta_{\Delta\Omega}$,上方圆盘表示极坐标和角度坐标(分别表示光子的天顶角和方位角)。

对比图 4(a)和图 4(c)可以看出,对于同一种石油污染的油泥与含油土壤,油泥的荧光转换效率 $\eta_{\Delta\Omega}$ 整体偏高。这是因为油泥中的含油量多,这也就意味着它含有更多的荧光物质,因此辐射荧光的概率更高,可使系统接收到更多的荧光光子。同时,荧光转换效率图形大致关于中心对称,与光子入射的方位角无关,这是因为荧光具有各向同性特性。接收光的强度在中心区域要高于周围区域,这是因为当激光垂直入射后,荧光光子从周围区域出射前要在多孔介质内部骨架表面进行多次反射和吸收,导致光子衰减,同时荧光会受到石油的吸收作用,而且垂直方向上的路径最短,故而荧光在垂直方向上的衰减程度要比在倾斜方向上的低。为了更直观地观察荧光的出射方向,笔者绘制了油泥与含油土壤荧光转换效率的俯视图,如图 4(b)和图 4(d)所示。可以看出二者的荧光出射方向大致相同,但收集到的荧光权重却有很大差异,油泥的荧光信号显著强于含油土壤。

3.2.2 不同孔隙率下的仿真研究

油污土壤是土壤与石油烃的混合物,土壤颗粒作为骨架,石油填充在孔隙中。土壤颗粒骨架是不透明材料,对光线具有一定的阻挡作用。因此,孔隙率的大小对光在油污土壤中的传输具有一定影响,进而研究孔隙率这一结构参数非常有必要。仿真中,设置激光入射角 θ_i 和方位角 φ_i 为 0° ,分别模拟 1 号重质原油和 2 号轻质原油污染土壤的荧光特性,孔隙率分别设置为 60%、65%、70% 和 75%,孔隙密度为 40 PPI,其他条件相同。不同油品的仿真结果以及相同孔隙率下不同油品荧光转换效率的对比如图 5 所示。

为了方便对比,提取荧光转换效率 $\eta_{\Delta\Omega}$ 在 90° 和 270° 方位角处的截面曲线。由图 5 可以看出,荧光转换效率 $\eta_{\Delta\Omega}$ 曲线的形状基本上不随孔隙率和油品的改变而变化,但数值上却有一定差距,具体如下:

1) 纵向对比观察同一种油品污染的土壤,油泥的荧光转换效率 $\eta_{\Delta\Omega}$ 值高于含油土壤,原因见上文。

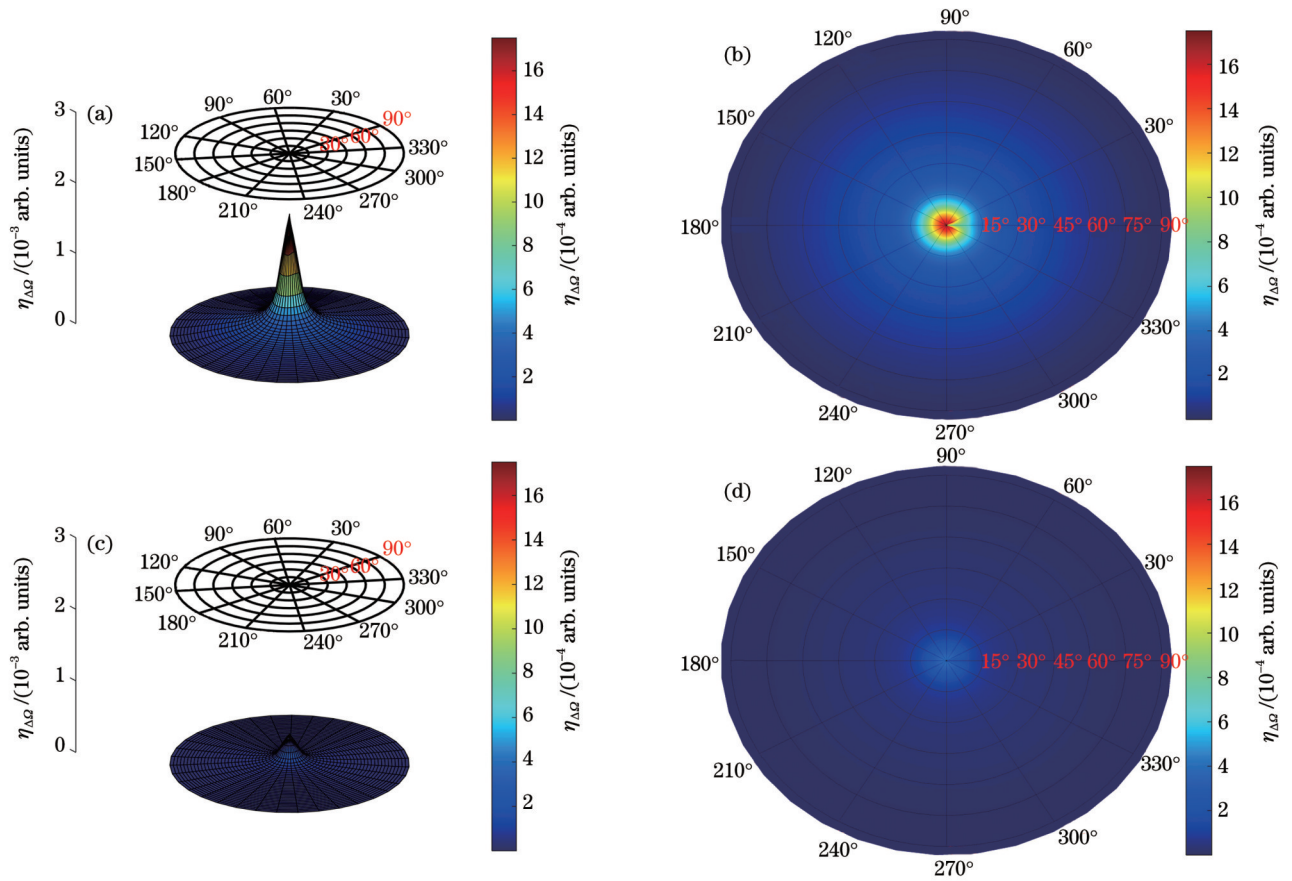


图 4 油泥与含油土壤的仿真结果。(a)(b)油泥；(c)(d)含油土壤

Fig. 4 Simulation results of oil sludge and oil-containing soil. (a)(b) Oil sludge; (c)(d) oil-containing soil

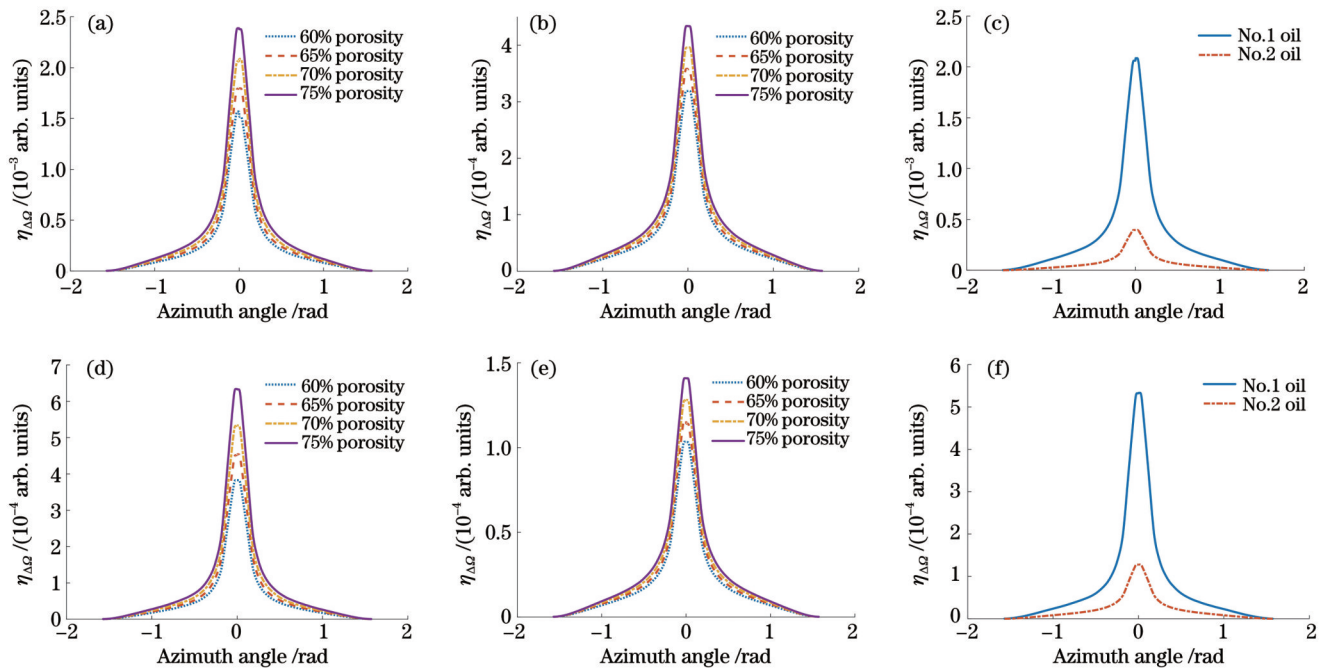


图 5 油污土壤在不同孔隙率下的仿真结果。(a)1号重质原油油泥；(b)2号轻质原油油泥；(c)70%孔隙率下两种油泥的对比；(d)1号重质原油含油土壤；(e)2号轻质原油含油土壤；(f)70%孔隙率下两种含油土壤的对比

Fig. 5 Simulation results of different porosities of oily soils. (a) Oil sludge contaminated by No. 1 oil product; (b) oil sludge contaminated by No. 2 oil product; (c) comparison of two types of oil sludges with a porosity of 70%; (d) oil-containing soil contaminated by No. 1 oil product; (e) oil-containing soil contaminated by No. 2 oil product; (f) comparison of two types of oil-containing soils with a porosity of 70%

2) 2号轻质原油污染土壤的荧光转换效率低于1号重质原油污染土壤,如图5(c)和图5(f)所示。由荧光的初始权重公式可知,荧光光子的初始权重与油品的吸收系数成正比。轻质原油的吸收系数远远低于重质原油的吸收系数,导致2号轻质原油污染土壤辐射出的荧光光子初始权重远远低于1号重油污染土壤,从而决定了其荧光转换效率的上限,即使2号轻质原油本身的荧光量子产率较高,辐射荧光的概率更大,荧光光子在2号轻质原油中的损耗较低,也无法阻止较低的荧光初始权重导致其污染土壤的最终荧光转换效率低于1号重质原油污染土壤的荧光转换效率。

3) 荧光转换效率随着孔隙率的增大而逐渐增大。这是由于随着孔隙率增大,骨架吸收的光子数量减少。此外,孔隙率越大,意味着土壤孔隙中能容纳的石油更

多,荧光物质更多,受激辐射荧光的概率更大,导致LIF系统接收荧光光子的数量更多。

3.2.3 不同激发光入射天顶角下的仿真研究

在某一接收波长处,LIF系统接收到的光功率与荧光转换效率 $\eta_{\Delta\Omega}$ 成正比。接收光功率会影响信息采集和结果分析,而接收光功率又受探测角度的影响,因此选择合适的探测角度对实际监测具有重要意义。因为接收光功率与方位角无关,因此仿真模拟1号重质原油污染的土壤在不同入射天顶角下的荧光转换效率 $\eta_{\Delta\Omega}$ 。以油泥为例,仿真中设置孔隙率为0.6,设置孔隙密度为40 PPI,入射方位角 θ_i 为 0° ,入射天顶角 φ_i 分别为 0° 、 15° 、 30° 、 45° 、 60° 、 75° ,其他条件相同。仿真结果如图6所示,其中,圆周上的角度值表示光子的方位角,半径上的角度值表示光子的天顶角。

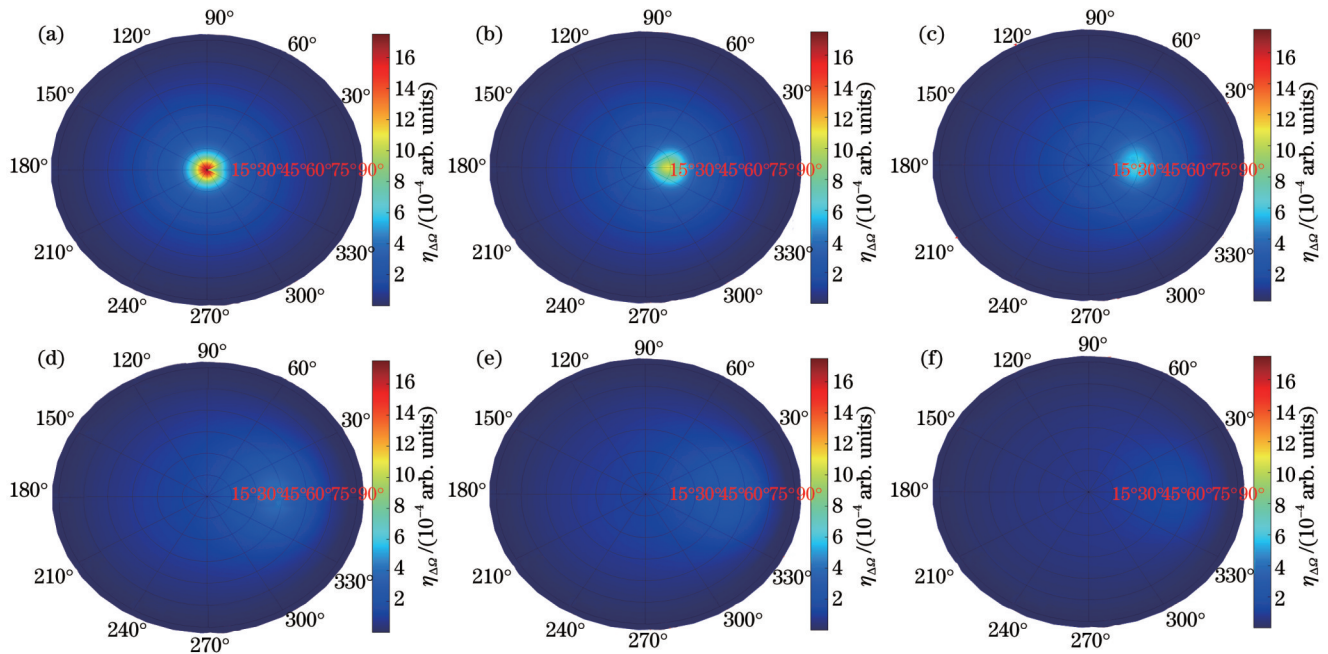


图6 不同入射角下油泥的仿真结果。(a) 0° ;(b) 15° ;(c) 30° ;(d) 45° ;(e) 60° ;(f) 75°

Fig. 6 Simulation results of oil sludge at different incident angles. (a) 0° ; (b) 15° ; (c) 30° ; (d) 45° ; (e) 60° ; (f) 75°

由图6可知,激光入射角对LIF接收光功率的影响较大。从整体上看,接收器接收到的能量集中区域主要在入射方向上。当激光垂直照射时,LIF系统的接收光功率最高;随着入射天顶角增大,接收光功率越来越低。这可能是由多孔介质本身的特点决定的。当入射光垂直入射时,大部分荧光也都以接近垂直的方向射出;随着入射角增大,大量光子在介质内经历多次反射,导致大量光子被土壤颗粒吸收,系统接收到的荧光强度降低,但峰值还是集中在入射方向附近。

提取荧光转换效率在 0° 和 180° 方位角处的截面曲线,如图7所示。可以发现除了垂直照射以外,荧光转换效率值的改变主要体现在入射光所在的半球上,非入射半球受入射角度的影响不大。同时,峰值随着入射角增大逐渐向右偏移并逐渐降低,说明峰值区域随

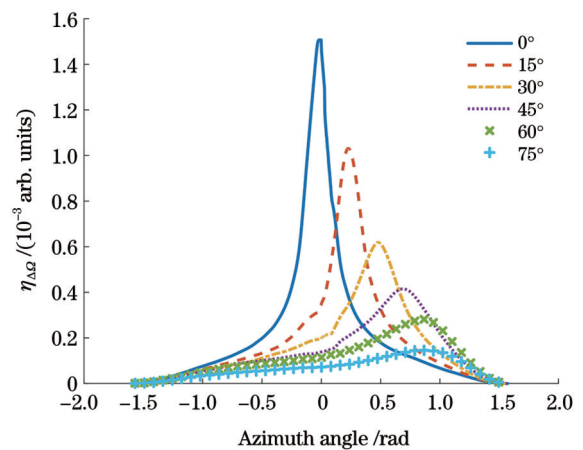


图7 不同入射角下的仿真结果比较

Fig. 7 Comparison of simulation results for different incident angles

随着入射角移动大致集中在入射方向附近。随着入射角增大,大量光子在多孔介质内因经历多次反射和吸收而衰减,导致接收到的荧光光子权重降低。

3.2.4 不同孔隙密度下的仿真研究

介质的孔隙密度与平均孔径密切相关,孔隙密度越小,意味着平均孔径越大,而孔径的大小会影响荧光

光子的出射。为了探讨孔隙密度与荧光信号之间的关系,对不同孔隙密度的 1 号重质原油油泥和含油土壤的荧光转换效率进行仿真。仿真中设置孔隙率为 0.6,入射方位角 θ_i 和入射天顶角 φ_i 为 0° ,孔隙密度分别为 10、20、30、40 PPI,其他条件相同。仿真结果如图 8 所示。

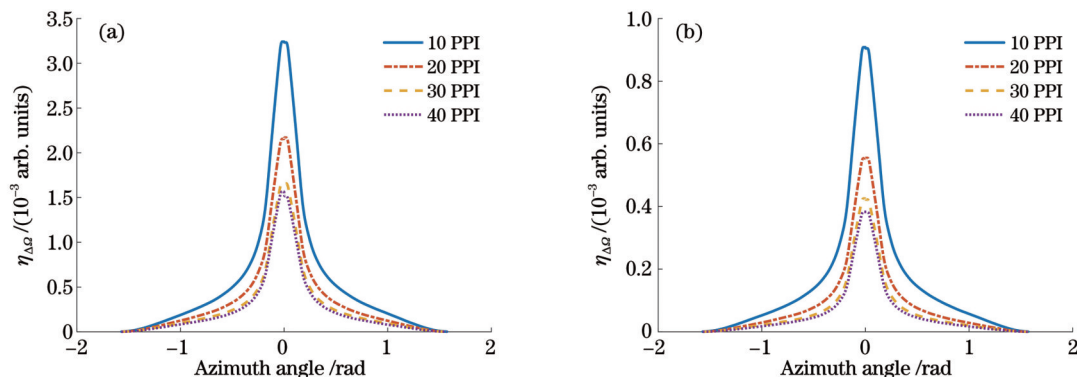


图 8 不同孔隙密度下的仿真结果。(a)油泥;(b)含油土壤

Fig. 8 Simulation results under different pore densities. (a) Oil sludge; (b) oil-containing soil

由图 8 可知荧光转换效率曲线的形状基本上不随孔隙密度的改变而变化,它们的区别主要表现在数值上,即:随着孔隙密度增大,荧光转换效率逐渐减小。其原因在于土壤骨架对光子具有阻挡作用,介质孔隙密度越大,意味着平均孔径越小,荧光光子受到骨架阻挡而难以射出土壤表面,而孔隙密度较小时平均孔径较大,更多的荧光光子能通过孔隙射出。

4 结 论

基于蒙特卡罗方法和多孔介质的隐函数表示法建立了油污土壤的荧光仿真模型,通过模拟光子在油污土壤中的传输过程,得到了基于 LIF 接收的荧光信号与各个参数之间的关系。首先,模拟了同种石油污染下油泥和含油土壤的荧光转换效率,结果发现油污土壤的含油率对荧光信号有一定影响。然后,模拟了不同油品污染的油泥和含油土壤在不同孔隙率下的荧光转换效率,对比后发现油污土壤的孔隙率和石油油品自身的吸收系数均会影响油污土壤的荧光信号,信号强度随孔隙率的增大呈上升趋势,且轻质原油的荧光信号要弱于重质原油。接着,探讨了油污土壤孔隙密度对荧光信号的影响,发现荧光信号随着孔隙密度的增大而减弱。最后,对比不同入射角度下油泥的荧光转换效率发现,系统接收到的荧光信号强度随着激光入射角度的增大而逐渐减弱。因此,在油污土壤的实际探测中,激光入射角不宜过大。本工作给出了 LIF 探测系统的最佳探测角度范围,同时研究了油污土壤含油量、结构参数以及油品种类对荧光信号的影响,为 LIF 探测陆地泄漏油污提供了理论支持。

自然界中土壤的组成成分复杂,不同土壤与石油混合形成的土壤石油污染物的性质也有所不同,而笔

者建立仿真模型时的条件较为理想,接下来拟尽快搭建实验平台对荧光信号进行探测,并将探测结果与仿真结果进行对比。

参 考 文 献

- [1] 段一航,高宁博,全翠. 水热处理对含油污泥热解特性及动力学影响[J]. 化工进展, 2023, 42(2): 603-613.
Duan Y H, Gao N B, Quan C. Effect of hydrothermal treatment on pyrolysis characteristic and kinetics of oily sludge[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(2): 603-613.
- [2] 石高勇,杨瑞芳,赵南京,等. 基于荧光成像技术的土壤芳香烃总量快速检测方法[J]. 光学学报, 2023, 43(6): 0612005.
Shi G Y, Yang R F, Zhao N J, et al. Rapid detection method of total amount of aromatic hydrocarbons in soil based on fluorescence imaging technology[J]. Acta Optica Sinica, 2023, 43(6): 0612005.
- [3] 周孟然,王骋,胡锋,等. 聚类算法结合 LIF 技术用于葡萄酒鉴定的研究[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(16): 1630001.
Zhou M R, Wang C, Hu F, et al. Clustering algorithm combined with LIF technology for wine identification[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(16): 1630001.
- [4] 周孟然,戴荣英,杨晨,等. 基于荧光光谱和堆栈自编码器的食用油快速无损检测[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(8): 0830001.
Zhou M R, Dai R Y, Yang C, et al. Fast nondestructive detection of edible oil based on fluorescence spectrum and stack autoencoder [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(8): 0830001.
- [5] Mbaye O M A, Maroto A, Gaya-Seye M D, et al. A new direct laser photo-induced fluorescence method coupled[J]. Talanta, 2014, 8(15): 909-914.
- [6] 王翔,赵南京,俞志敏,等. 不同土壤物理性质下石油类污染物 LIF 发射特征研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(11): 3541-3545.
Wang X, Zhao N J, Yu Z M, et al. Study on LIF emission characteristics of petroleum pollutants in different soil physical properties[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(11): 3541-3545.
- [7] Bublitz J, Christophersen A, Schade W. Laser-based detection of PAHs and BTXE-aromatics in oil polluted soil samples[J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1996, 355(5): 684-686.

- [8] 陈博雯, 黄健, 张征宇. 模型位姿变化对荧光油膜测厚精度的影响[J]. 光学学报, 2021, 41(23): 2312004.
Chen B W, Huang J, Zhang Z Y. Influence of model pose change on accuracy of fluorescence oil film thickness measurement[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(23): 2312004.
- [9] 陈丽湘, 刘伟. 基于多孔介质模型的土壤次生盐渍化过程模拟[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2009, 37(4): 105-106, 110.
Chen L X, Liu W. Numerical simulation of soil secondary salinisation using porous media model[J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Nature Science Edition), 2009, 37(4): 105-106, 110.
- [10] 时雯雯, 魏兴, 周金龙, 等. 新疆不同质地土壤对石油类污染物的吸附作用[J]. 环境工程, 2022, 40(4): 127-133.
Shi W W, Wei X, Zhou J L, et al. Adsorption of petroleum pollutants on different texture soils in Xinjiang[J]. Environmental Engineering, 2022, 40(4): 127-133.
- [11] Melchels F P W, Bertoldi K, Gabbriellini R, et al. Mathematically defined tissue engineering scaffold architectures prepared by stereolithography[J]. Biomaterials, 2010, 31(27): 6909-6916.
- [12] Seck T M, Melchels F P W, Feijen J, et al. Designed biodegradable hydrogel structures prepared by stereolithography using poly (ethylene glycol)/poly (D, L-lactide)-based resins[J]. Journal of Controlled Release, 2010, 148(1): 34-41.
- [13] Guévelou S, Rousseau B, Domingues G, et al. A simple expression for the normal spectral emittance of open-cell foams composed of optically thick and smooth struts[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2017, 189: 329-338.
- [14] 吴思奇. 多孔材料隐函数表示及其辐射特性数值模拟与实验测量[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
Wu S Q. Implicit function representation of porous materials and numerical simulation and experimental measurement of their radiation characteristics[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [15] Yang N, Wang S J, Gao L L, et al. Building implicit-surface-based composite porous architectures[J]. Composite Structures, 2017, 173: 35-43.
- [16] Churmakov D Y, Meglinski I V, Piletsky S A, et al. Analysis of skin tissues spatial fluorescence distribution by the Monte Carlo simulation[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2003, 36(14): 1722-1728.
- [17] Pogue B W, Burke G. Fiber-optic bundle design for quantitative fluorescence measurement from tissue[J]. Applied Optics, 1998, 37(31): 7429-7436.
- [18] Wang L H, Jacques S L, Zheng L Q. MCML—Monte Carlo modeling of light transport in multi-layered tissues[J]. Computer Methods and Programs in Biomedicine, 1995, 47(2): 131-146.
- [19] Otremba Z. Oil droplets as light absorbents in seawater[J]. Optics Express, 2007, 15(14): 8592-8597.
- [20] 贾海阳. 基于 LIF 的海面乳化溢油荧光 BRDF 仿真研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2020.
Jia H Y. Study on fluorescence BRDF simulation of emulsified oil spill on sea surface based on LIF[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2020.
- [21] Ralston C Y, Wu X, Mullins O C. Quantum yields of crude oils[J]. Applied Spectroscopy, 1996, 50(12): 1563-1568.
- [22] 赵孟. 海水泡沫层散射特性的蒙特卡罗法模拟[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
Zhao M. Monte Carlo simulation of the scattering characteristics of sea foam layer[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.
- [23] Otremba Z, Król T. Light attenuation parameters of polydisperse oil-in-water emulsion[J]. Optica Applicata, 2001, 31: 599-609.
- [24] Xie B B, Yuan L, Kong D M, et al. Analysis of fluorescence simulation and experiments for sea surface oil film based on LIF[J]. Applied Optics, 2021, 60(18): 5439-5450.
- [25] Zhang X D, Xie B B, Zhong M Y, et al. Research on the fluorescence distribution of the emulsified oil spills on the sea surface based on LIF[J]. Optics Communications, 2022, 520: 128492.
- [26] 张晓丹, 孔德明, 袁丽, 等. 海面溢油油包水乳液多种探测参数的 BRDF 仿真研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(12): 3797-3801.
Zhang X D, Kong D M, Yuan L, et al. BRDF simulation research on multiple detection parameters of water-in-oil emulsion of oil spill on the sea surface[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(12): 3797-3801.

Fluorescence Simulation Study of Soil Petroleum Contaminants Based on Laser-Induced Fluorescence

Xie Beibei^{1,2*}, Zhou Xuanyu¹, Zhao Jiawei¹, Wang Zhichong¹

¹College of Information Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, Hebei, China;

²Key Laboratory of Computer Virtual Technology and System Integration in Hebei Province, Qinhuangdao 066004, Hebei, China

Abstract

Objective During the production and transportation of crude oil, a large amount of sludge is inevitably produced, which is loaded with high concentrations of toxic, teratogenic, and carcinogenic substances that can significantly damage the ecosystem. Laser-induced fluorescence (LIF) technology is currently one of the most effective methods for detecting oil spills. Soil is a common natural porous medium that allows oil droplets to enter its pores when mixed with it. This unique structure causes multiple reflection and absorption of light, leading to differences in the fluorescence distribution obtained by LIF for the detection of soil petroleum contaminants. Recent studies have shown that LIF technology can effectively detect soil petroleum contaminants. However, studies regarding the microscopic analysis of photon transmission in oily soils are limited. Based on the optical transmission theory, building a fluorescence simulation model of oily soil and analyzing its fluorescence distribution can provide theoretical support for the LIF

detection of soil petroleum contaminants. Therefore, this study uses the Monte Carlo method combined with the implicit function representation of porous media to build a fluorescence simulation model of soil petroleum contaminants to simulate the transmission process of laser and fluorescence photons in soil petroleum contaminants, and to analyze the impact of the detection and soil parameters on the fluorescence signal.

Methods Based on the varying amounts and distribution characteristics of the soil oil content, we classify soil petroleum contaminants into oil sludge and oil-containing soil. A simulation model is established for soil petroleum contaminants using the Monte Carlo method in conjunction with a representation of the implicit function of porous media. In this model, the soil particles are viewed as a framework of porous media with petroleum hydrocarbon pollutants filling the pores. To track the exact path of photons (laser and fluorescence) within the soil petroleum contaminants, the position of the photons is first determined in the soil petroleum contaminants based on the implicit function values, followed by determining the phenomena occurring on the surface of the soil particles. During the simulation, photons enter the medium with the initial information (including position, direction, and weight), and the motion process is accompanied by changes in the photon weight. When the photon weight is too small or radiates out of the calculated area, the next photon is emitted. This process is repeated until all photons are emitted, after which the information regarding the fluorescent photon emission is collected. By simulating the fluorescence conversion efficiency of the oil sludge and oil-containing soil polluted by the different types of oil under various incident zenith angles, porosities, and pores per inch, we analyze the influence of the different oils, LIF system parameters, and soil factors on the fluorescence distribution.

Results and Discussions The simulation results indicate that for the same type of oil pollution, the oil sludge generates a stronger fluorescence signal than oil-containing soil owing to the higher oil content of the sludge (Fig. 4). The fluorescence intensity of the soil petroleum contaminants increases as the porosity increases. When the soil contaminated with light oil is irradiated with a laser, the resulting fluorescence signal is weaker than that of the soil contaminated with heavy oil owing to the lower oil absorption coefficient (Fig. 5). The incident angle of the laser also affects the power of the LIF light received. Overall, the energy received by the receiver is mainly concentrated in the direction of incidence. When the laser is vertically incident, the fluorescence signal collected by the LIF system is the strongest, whereas an increase in the incident angle causes the fluorescence signal to gradually decrease (Fig. 6). The number of pores per inch of the medium is closely related to the average pore size, which affects the emission of the fluorescent photons. The results demonstrate that the fluorescence signal decreases as the number of pores per inch increases because when the pores per inch is low, the average pore size is larger, allowing more fluorescence photons to be emitted through the pores (Fig. 8).

Conclusions Based on the Monte Carlo method and implicit function representation of the porous media, a fluorescence simulation model of the soil petroleum contaminants is established. By simulating the transmission of photons in the soil petroleum contaminants, the relationship between the fluorescence signal based on the LIF reception and various parameters is obtained. First, the fluorescence conversion efficiencies of the oil sludge and oil-containing soil under the same oil pollution are simulated. The oil content of the soil petroleum contaminants is found to have a certain impact on the fluorescence signal. Subsequently, the numerical values of the fluorescence conversion efficiency of the oil sludge and oil-containing soil polluted with different oils at various porosity rates are simulated. A comparison of the results indicates that both the porosity of the soil petroleum contaminants and absorption coefficient of the oil affect the fluorescence signal. The signal intensity increases as the porosity increases, and the fluorescence signal of the light oil is weaker than that of the heavy oil. Subsequently, the effect of the pores per inch of the soil petroleum contaminants on the fluorescence signal is investigated, and the fluorescence signal is found to decrease as the number of pores per inch increases. Finally, the fluorescence conversion efficiency values of the oil sludge at different incident angles are compared, revealing that the intensity of the fluorescence signal received by the system gradually decreases as the laser incidence angle increases. Therefore, the laser incidence angle should not be excessively large when detecting soil petroleum contaminants. This study presents the optimal range of the detection angle for the LIF detection system as well as the effects of the oil content, structural parameters, and types of oil in the soil petroleum contaminants on the fluorescence signal, providing theoretical support for the LIF detection of terrestrial oil spill pollution.

Key words spectroscopy; laser-induced fluorescence; Monte Carlo; porous media; soil petroleum pollutants; fluorescence simulation