

漂浮透明油品的紫外反射光谱特性研究

黄慧¹, 张德钧¹, 王超¹, 詹舒越^{1*}, 宋宏¹, 王杭州¹,
朱谓宁¹, 陈江¹, 刘材材², 徐韧², 蒋晓山²

1. 浙江大学海洋学院, 浙江舟山 316021

2. 自然资源部东海环境监测中心, 上海 201206

摘要 石油产品的庞大运输量增加了重大污染事故的风险, 给生态安全带来了巨大威胁。其泄漏事故往往具有突发性、偶然性以及污染范围大等特点, 传统的化学采样检测并不适用于现场的应急监测和定量预警。卫星遥感以及机载成像的发展为事故的检测提供了有效手段, 但因为水面漂浮油品颜色特征不明显, 多呈透明色, RGB相机下水和水面漂浮油品难以区分, 严重影响成像监测效果。尝试从水与油品的光谱反射率特性的差异出发, 寻找油品的特征波段, 提高图像中水与油的对比度, 以实现溢油监测。针对漂浮油品的光谱测量, 已有研究选用的实验容器与环境条件与自然水体中的综合光学特征存在明显差异, 难以为现场泄漏事故的监测提供相应的数据支持。为模拟实际的泄漏情景, 在人工开阔湖面上使用地物光谱仪对汽油和二甲苯两类透明油品及类油化学品进行紫外可见反射光谱特性的测量探究。光谱测量结果显示, 样品与水在各波段区间的光谱角余弦值均接近1, 但光谱反射率差值在紫外波段明显大于其他波段, 说明漂浮汽油与二甲苯这类透明油品与湖水的光谱反射率曲线形状差异基本一致, 而幅值差异在紫外波段处最大。为进一步论证光谱特征分析结果, 选择365, 436, 546以及700 nm四个紫外-可见波段的滤光片, 对样品进行成像分析。成像分析结果显示, 汽油与二甲苯两种漂浮透明油品与湖水在紫外波段处的图像总体灰度对比值与纹理特征差距明显高于其他可见光波段。因此, 选用紫外波段进行水面漂浮油品的成像监测能有效提高油品与自然水面的成像对比度。该实验在自然光与湖面自然水体的条件下进行, 极大程度地模拟了实际的透明油品泄漏污染情景, 为透明油品及类油化学品机载遥感监测的波段优选提供了理论与数据支持。

关键词 反射光谱; 紫外; 成像

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)08-2377-05

引言

随着世界化工业的飞速发展, 近20年来石油产品的运输量大幅增长。汽油、苯、甲苯、二甲苯等是由石油通过蒸馏和反应后生产, 广泛应用于石化工业的油品^[1]。这些油品透明度较高, 当在突发事故或工厂偷排中泄漏于水面时, 严重威胁生态及公共安全, 而水面漂浮油品通常不会呈现出颜色特征, 造成了应急监测和决策的困难。

针对这些透明油品的实验室或现场检测方式, 已有众多研究报道。Praveen等使用电化学气体传感器对苯、甲苯、二甲苯、乙苯等透明油品进行了精确检测^[2]。Dawei等探索了

薄层色谱结合增强拉曼光谱的方法对水中芳烃类油品进行现场检测的方法^[3]。然而, 这些方法大多需要繁琐的采样流程或精密的仪器, 造成检测时间长、区域小等局限性, 难以满足突发事故中大范围应急监测的要求^[4]。

为了快速大范围监测溢油的情况, 国内外通常使用微波雷达成像、陆地卫星专题绘图(thematic mapper, TM)成像、机载光谱成像对溢油进行遥感监测^[5-7]。其中, 机载成像因为其监测可结合大范围与小范围、灵活、实时等特点, 已成为一种良好的应急手段。由于透明油品与水的颜色差异小, 机载成像需要在油品的光谱反射特性研究基础上, 探究油品与水的成像差异明显的波段, 把这些波段作为特征波段。

针对成品油的光谱反射特性研究, 叶舟等人在小型圆柱

收稿日期: 2018-08-11, 修订日期: 2018-12-30

基金项目: 国家重点研发项目(2016YFC1402403), 国家自然科学基金项目(31801619, 41606071), 浙江省自然科学基金项目(LY18F050002), 舟山市科技计划项目(2017C82219)资助

作者简介: 黄慧, 女, 1986年生, 浙江大学海洋学院副教授 e-mail: huhi@zju.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: zsy8396@163.com

状容器内清水上针对汽油、柴油、润滑油、煤油与原油五种目标样本进行从紫外波段到近红外波段(320~1 100 nm)的反射光谱测量,结果显示在紫外波段附近(380 nm)的油膜反射率与水的差异较其他波段更明显^[8]。由于小型容器清水与自然开阔水域在水体和底泥成分上有较大不同,造成水体的光学特性差异,因此自然水体表面漂浮的油膜表现的综合光学特征可能不同于小型容器内水和油的区分。

为模拟实际泄漏事故中漂浮透明油品的光谱反射特性,在自然光下开阔的人工湖面上选用毒性相对较低的透明汽油与二甲苯样品展开光谱反射特性研究,并进行不同波段的成像测试验证,为透明油品成像波段的优选提供理论支持。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

二甲苯(分析纯)购自舟山科博实验仪器公司,汽油(95号)购自舟山加油站。二甲苯样品的颜色特征为无色透明,汽油的颜色特征为淡黄色且具有较高的透明度。

选用地物光谱仪(FieldSpec-FR,美国)为反射光谱测量设备,光谱测量范围为350~1 050 nm,光谱分辨率为3 nm。成像测试设备为福州英迪格 UVTEC-L000 相机,相机参数如表 1 所示。相机可以配合窄波段滤光片转成光谱相机,可进行特征波段下的单波段成像。从环保角度出发,实验采用塑料围油栏划定人工湖的实验区域,并在完成数据采集后,使用吸收海绵回收实验区域的漂浮油品。

表 1 UVTEC-L000 紫外可见光谱相机参数
Table 1 Main performance parameters
of UVTEC-L000 camera

指标	性能
光谱响应范围	180~1 100 nm
传感器类型	高感度紫外增强科学级 CMOS 传感器
传感器尺寸	成像靶面尺寸 2 英寸对角线,像元大小 11 μm
快门类型	电子快门,曝光时间自动或手动调整
图像分辨率	2 048×2 048

1.2 测试与数据采集

实验地点为在浙江大学舟山校区人工湖,反射光谱数据及光谱图像采集时间为下午,天气晴朗,云量少,大气透过率良好,风力 2~3 级。人工湖面开阔,周围无日光遮挡物,湖面相对平静稍有微波,水深大于 1.2 m。

为避免太阳耀光的影响,通过三维旋转云台调节设备的探测天顶角、探测方位角,使设备处于太阳半平面内进行观测。

将 ASD 地物光谱仪设定为 25°视场,探测器探头与水面呈 45°夹角,距离湖面 1.3 m,对应探测面积约为 1.4 m²。经测试,100 mL 样品倒入湖水扩散稳定后形成的液膜面积大于 1.4 m²(估算厚度约为 70 μm)满足光谱仪的探测范围。

使用 ASD 光谱仪进行光谱反射特性获取,具体操作步骤如下:

- (1) 初始化 ASD 光谱仪后,进行天空光、白板的标定;
- (2) 固定探头位置,测量人工湖实验区域的湖水本底光

谱反射率数据 30 组;

(3) 向人工湖实验区域倒入 100 mL 二甲苯样品,待样品扩散稳定后,测量获取湖面漂浮二甲苯的光谱反射率数据 30 组;

(4) 倒入 100 mL 汽油样品,待样品扩散稳定后,测量获取光谱反射率数据 30 组。

针对人工湖实验区域中的湖水、倒入的二甲苯、汽油样品,采用光谱相机结合滤光片获得特征光谱的水面反射图像,探测角度为 45°。本实验中,针对二甲苯、汽油样品,采集了 365 nm(紫外)、436 nm(蓝)、546 nm(绿)以及 700 nm(红)四个波段的光谱图像作为对比。

1.3 光谱曲线比较分析技术

漂浮透明油品与水面的光谱反射特性差异是影响其成像结果的重要因素,探究光谱反射曲线的差异可以为成像波段的优选提供理论支持。光谱曲线差异包含了形状特征差异和幅值差异两个方面,将通过光谱角、光谱反射率差值两个参数指标来判断湖面漂浮透明油品与湖水表面的光谱特征的差异性,并找出较大差异对应的波段作为特征光谱范围。

对于光谱曲线上的 n 个波段(x_1, x_2, \dots, x_n)的反射率向量 $R=[r_1, r_2, \dots, r_n]$,可使用光谱角匹配算法^[9]来衡量形状特征差异性。假设水在某波段区间的反射率向量为 R_0 ,漂浮油品在相同波段区间的反射率向量为 R_1 ,则两者在该波段区间下的光谱角余弦值计算公式如式(1)

$$\cos\theta = \frac{|R_0 R_1^T|}{\|R_0\| \times \|R_1\|} \quad (1)$$

光谱角余弦值在 $[0, 1]$ 之间,光谱角余弦值 $\cos\theta$ 越小,光谱曲线的形状特征差异越大。

光谱曲线间的距离,即光谱反射率差值的大小,可用幅值差异表示。该波段下的光谱幅值差异越大,则光谱反射率差值越大。

1.4 图像比较分析技术

图像中目标与背景区域的差异程度是成像效果的直接判据,差异程度可以通过图像的颜色、纹理等特征参数进行评判。在紫外、可见光波段的成像基础上,通过统计图像中漂浮透明油品区域与水体背景区域的灰度均值对比度以及其他纹理特征(标准差、平滑度、三阶矩、一致性、熵)的差异^[10],验证不同波段下自然水体漂浮透明油品的成像效果。

通过半自动分割的方法分别提取图片中透明油品区域与水体区域后,通过式(2)计算灰度均值对比度 M :

$$M = \frac{\|M_a - M_b\|}{\max(M_a, M_b)} \quad (2)$$

其中, M_a 和 M_b 分别为透明油品区域与水体背景区域的灰度均值。灰度均值对比度 M 越大,说明透明油品区域与水体背景区域差异越大,对比度越高,成像效果越好,越有利于漂浮油品的监测。

在区域灰度直方图中除了灰度均值外,还包含其他对局部区域具有较强辨识力的纹理特征统计参数,如标准差 σ 、平滑度 P 、三阶矩 $\mu_3(z)$ 、一致性 U 、熵 e ,计算公式分别如式(3)一式(7)

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=0}^{L-1} (I_i - \bar{I})^2 f(I_i)} \quad (3)$$

$$P = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \sigma^2}} \quad (4)$$

$$\mu_3(z) = \sum_{i=0}^{L-1} (I_i - \bar{I})^3 f(I_i) \quad (5)$$

$$U = \sum_{i=0}^{L-1} f^2(I_i) \quad (6)$$

$$e = - \sum_{i=0}^{L-1} f(I_i) \log_2 f(I_i) \quad (7)$$

以上反映区域图像直方图的纹理特征统计量中, I 为灰度级随机变量, \bar{I} 为整体灰度均值, $f(I_i)$, $i=0, 1, 2, \dots, L-1$ 为对应的直方图, L 为灰度级数量。

目标与背景的纹理特征统计量间的差异程度可以使用欧式距离进行度量, 计算公式如式(8)

$$d = \left[\sum_{k=1}^n |x_k - x_2|^2 \right]^{1/2} \quad (8)$$

在光谱反射特性分析及成像波段测试的基础上, 利用以上图像特征统计信息对漂浮透明油品区域与水体背景区域进行图像差异比较, 验证不同波段的成像显著度。

2 结果与讨论

2.1 光谱曲线分析结果

自然光下开阔的人工湖面的漂浮透明汽油与二甲苯样品的水面反射光谱数据与平均反射光谱数据分别见图 1(a)和(b)。

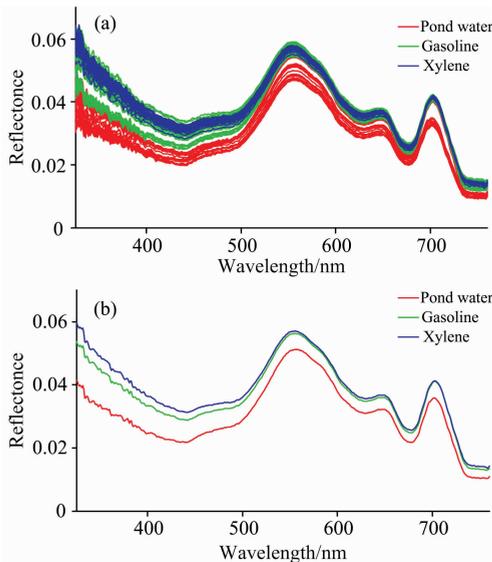


图 1 漂浮汽油、二甲苯与湖水光谱反射率曲线图
(a): 样品原始光谱反射率; (b): 样品平均光谱反射率

Fig. 1 Reflective spectrum of floating gasoline, xylene and pond water

(a): The original spectral reflectance of samples;
(b): The average spectral reflectance of samples

由图 1 可见, 漂浮油和湖水在可见光-绿波段、可见光-近红外波段附近存在反射峰, 叶舟等^[8]的工作中, 使用容器盛装的水和油的光谱仅在紫外波段 380 nm 附近存在反射峰。

光谱曲线特征的差异主要由人工湖较纯净水含有较高的叶绿素以及黄色物质所引起, 人工湖的水色偏向绿、黄、红色, 因此在 550~700 nm 存在反射峰。在光谱曲线形状上, 湖水、漂浮汽油和漂浮二甲苯的波峰位置、波峰移动趋势相似。

为进一步比较谱特征, 通过式(1)对人工湖实验中的二甲苯、汽油与湖水的光谱角余弦值进行统计, 结果见表 2。

表 2 二甲苯、汽油与水的光谱角余弦值统计结果
Table 2 Spectral angle cosine of xylene, gasoline and pond water

波段/nm	汽油与水	二甲苯与水
325~433	0.994 0	0.995 7
434~542	0.993 9	0.995 1
543~651	0.997 0	0.997 9
652~760	0.995 0	0.996 2
325~760	0.975 1	0.979 7

表 2 中, 两漂浮样品与湖水在所有紫外可见光波段区间上的光谱角余弦值都较为接近 1, 表明往湖水中加入透明度较高的漂浮汽油或二甲苯样品后, 水体的光谱反射曲线特征变化较小。在 325~433 和 434~542 nm(紫外、可见光-近紫外附近)波段区间的光谱角余弦值相对其他波段区间较小。

为探究漂浮汽油与二甲苯样品的光谱幅值特征, 分别将漂浮汽油、二甲苯的光谱反射率与湖水的光谱反射率进行差分, 结果见图 2。

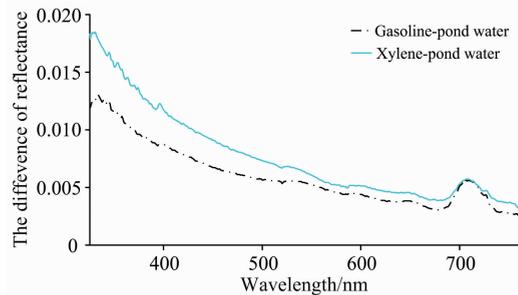


图 2 漂浮汽油与湖水、二甲苯与湖水光谱反射率差值曲线图

Fig. 2 Reflectance difference of floating gasoline and pond water, xylene and pond water

如图 2 所示, 漂浮汽油、二甲苯与湖水的光谱曲线差值均在紫外波段处最高, 其次为可见光-近紫外附近的波段, 而在可见光-绿波段附近的光谱差值相对最小。由以上结果可推测两者在紫外波段处具有较显著的成像效果。

2.2 成像效果的比较与分析

2.2.1 灰度均值对比度分析

为验证自然光下开阔的人工湖面上漂浮汽油、二甲苯在不同光谱反射率波段的成像效果, 使用紫外可见光谱相机获取 365 nm(紫外)、436 nm(蓝)、546 nm(绿)以及 700 nm(红)四个波段的图像, 并进行比较。在这四个波段下湖面漂浮汽油与二甲苯的成像效果分别见图 3 与图 4。

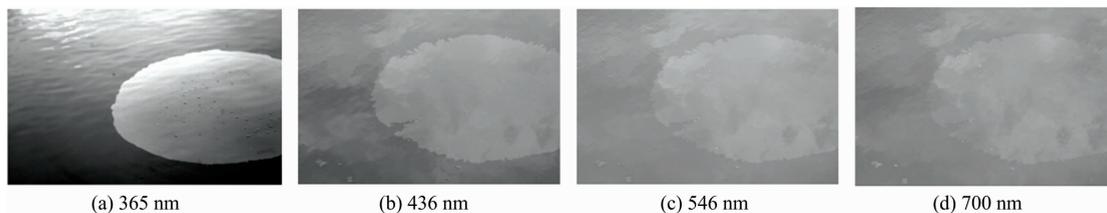


图 3 湖面漂浮汽油在不同波长的光谱图像

Fig. 3 Images of floating gasoline at different wavelengths

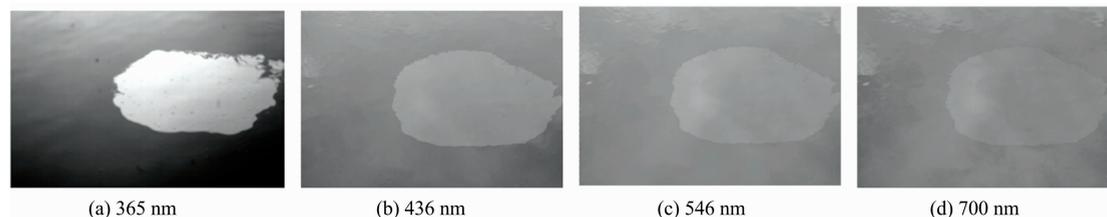


图 4 湖面漂浮二甲苯在不同波长的光谱图像

Fig. 4 Images of floating xylene at different wavelengths

如图 3 和图 4 所示, 漂浮汽油、二甲苯的 365 nm 紫外图像的目标区域显著度明显高于其他可见光图像。为进一步比较分析, 通过式(2)统计图像中漂浮透明油品区域与水体背景区域的灰度均值对比度, 结果见图 5。

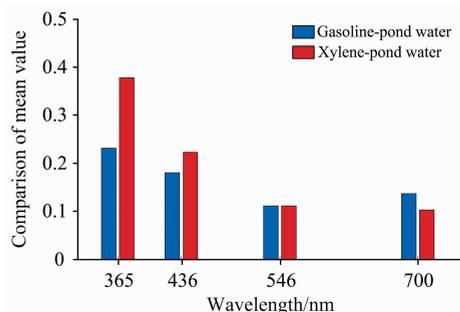


图 5 漂浮透明油品区域与水体背景区域的灰度均值对比图

Fig. 5 Comparison of mean value between greyscale images of floating transparent oil and pond water

如图 5 所示, 漂浮汽油、二甲苯与湖水在 365 nm 紫外波段的灰度均值对比度高于其他可见光波段, 说明这两种漂浮样品与湖水的光谱反射率差值在 365 nm 高于其他三个波段。在可见光的成像对比度中, 靠近紫外波段附近的蓝波段灰度均值对比度比其他两个可见光波段更高。

2.2.2 其他纹理统计特征对比分析

图像除了反映灰度反映的颜色特征外, 还具有纹理分布特征。为对比不同成像波段的纹理特征, 利用式(3)~式(7)统计样品与湖水的标准差、平滑度、三阶矩、一致性与熵这 5 个纹理特征量后, 通过式(8)计算两种漂浮样品分别与湖水的纹理统计特征量的欧氏距离, 结果见图 6。

如图 6 所示, 漂浮汽油、二甲苯分别与湖水的纹理特征统计量差距曲线趋势较为符合图 2 的反射率差值曲线。两样品与湖水的纹理特征统计量差距在紫外波段处较大, 且二甲

苯与湖水的纹理特征统计量差距比汽油与湖水的大。随着波段的增大, 二甲苯与汽油的差距曲线减小, 且两样品分别与湖水的纹理特征统计量差距也在减小。纹理特征的结果再次很好地验证了对于漂浮油品和水面的区分, 紫外波段较可见光成像更适合。

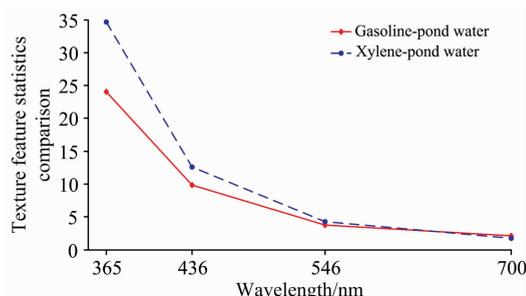


图 6 漂浮透明油品区域与水体背景区域的纹理特征统计量差距曲线

Fig. 6 Texture feature statistics comparison between floating transparent oil and pond water

3 结 论

在自然光下开阔的人工湖面上针对毒性相对较低的透明汽油与二甲苯样品展开光谱反射特性与成像效果测试研究, 得到以下结论:

(1) 在自然光与湖面自然水体的条件下, 常见的漂浮汽油与二甲苯这类透明油品的的光谱反射率曲线形状与湖水基本一致, 但与湖水的反射光谱曲线幅值在紫外波段处的差异大于可见光波段。

(2) 在自然光与湖面自然水体的条件下, 漂浮汽油与二甲苯分别与湖水的图像总体灰度对比度及纹理特征差距在紫外波段处均优于可见光波段, 紫外成像的漂浮油及湖水差异显著度优于所选三个可见光波段。

References

- [1] Niziolek A M, Onel O, Floudas C A. *AICHE Journal*, 2016, 62(5): 1531.
- [2] Sekhar P K, Subramaniam K. *ECS Electrochemistry Letters*, 2014, 3(2): B1.
- [3] Li D, Qu L, Zhai W, et al. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(9): 4046.
- [4] Alonso M, Sanchez J M. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2013, 44: 78.
- [5] Jones C E C E, Minchew B B, Holt B B, et al. *Monitoring and Modeling the Deepwater Horizon Oil Spill: A Record-Breaking Enterprise*, 2011. 33.
- [6] Giri C, Long J, Tieszen L. *Journal of Coastal Research*, 2011, 27(6): 1059.
- [7] Leifer I, Lehr W J, Simecek-Beatty D, et al. *Remote Sensing of Environment*, 2012, 124: 185.
- [8] YE Zhou, LIU Li, WEI Chuan-xin, et al(叶舟, 刘力, 魏传新, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2015, 35(6): 1695.
- [9] Campbell J B, Wynne R H. *Introduction to Remote Sensing*. Guilford Press, 2011.
- [10] Chaugule A, Mali S N. *Journal of Engineering*, 2014: Article ID 617263.

Research on UV Reflective Spectrum of Floating Transparent Oil

HUANG Hui¹, ZHANG De-jun¹, WANG Chao¹, ZHAN Shu-yue^{1*}, SONG Hong¹, WANG Hang-zhou¹, ZHU Wei-ning¹, CHEN Jiang¹, LIU Cai-cai², XU Ren², JIANG Xiao-shan²

1. Ocean College, Zhejiang University, Zhoushan 316021, China

2. East China Sea Environmental Monitoring Center, Ministry of Natural Resources, Shanghai 201206, China

Abstract The increasing amount of petroleum products has increased the risk of the pollution accidents, which could pose an acute threat to ecological safety. The leakage accidents often have the characteristics of suddenness, contingency and large pollution. The traditional chemical sampling detection method is not suitable for on-site emergency monitoring and quantitative warning. The development of satellite remote sensing and airborne imaging technology provides effective methods for the detection of accidents. However, the color characteristics of the floating transparent oil product are not obvious, and it seriously affects the imaging monitoring effect and poses a great threat to ecological security. According to the difference of the spectral reflectance characteristics of the water surface and the oil product, selecting a suitable operating band to improve the imaging effect is a common method for oil spill monitoring. For the spectral measurement of floating oil products, the existing researches were often carried out in the experimental containers, which have different optical characteristics in natural water. It is difficult to provide corresponding data support for the monitoring of on-site leakage accidents. In order to simulate the actual leakage scene, UV-Visible spectroscopic characteristics of transparent oils such as gasoline and xylene were investigated on the surface of artificial lake in this paper. Spectral measurement results show that the spectral angle cosine of the sample and water in each band interval is close to 1, but the spectral reflectance difference is significantly larger than the other band in the ultraviolet band, indicating the spectral characteristics of transparent oil were similar to the lake water in shape, but there is the largest difference in amplitude in the ultraviolet wavelength. To further demonstrate the results of spectral feature analysis, four ultraviolet-visible band filters of 365, 436, 546 and 700 nm were selected for imaging verification. The results show that the difference between the spectral reflectance curve of transparent oils such as floating gasoline and xylene and the amplitude of lake water is the largest at the ultraviolet wavelength, and the overall grayscale contrast of the two floating transparent oils and lake water at the ultraviolet wavelength is made. The difference between value and texture features is significantly higher than that in other visible wavelengths. Therefore, the use of the ultraviolet wavelength for imaging monitoring of floating oil products can effectively improve the imaging contrast between oil and natural water surface. The experiments were carried out under the conditions of natural light and natural water on the lake surface, which greatly simulated the actual transparent oil spill pollution scenarios and provided the most representative theoretical and data support for transparent oil imaging band optimization for airborne remote sensing monitoring.

Keywords Reflective spectrum; Ultraviolet; Imaging

* Corresponding author

(Received Aug. 11, 2018; accepted Dec. 30, 2018)