一种基于荧光信号的海面厚油膜评估方法

崔永强1,孔德明2*,张晓丹1,孔德瀚3,袁 丽1

1. 燕山大学信息科学与工程学院,河北秦皇岛 066000

2. 燕山大学电气工程学院,河北 秦皇岛 066000

3. 河北环境工程学院信息工程系,河北 秦皇岛 066000

摘 要 油膜厚度是海面溢油污染评估分析的一个重要指标,激光诱导荧光(LIF)技术是目前最有效的海面 溢油探测技术之一,基于 LIF 探测技术的油膜厚度反演算法当下仅有适用于薄油膜(≪10~20 μm)的评估方 法,而对于较厚油膜(>20 μm)的评估目前尚无有效的反演算法。鉴于此,提出一种基于 LIF 技术适用于较 厚油膜的反演算法,该算法采用油膜荧光信号反演油膜厚度,推导了油膜厚度反演公式,并给出了基于该反 演算法的油膜厚度评估方法。首先采用最大类间方差算法(Otsu)选取合适的荧光光谱波段,然后根据选取 波段内每个波长的光谱数据反演油膜厚度,最后采用反演油膜厚度的平均值作为油膜厚度评估结果。研究 了该算法的适用范围,给出了该算法有效评估范围最大值与测量相对误差的关系,并结合消光系数给出了 在多种测量误差条件下不同消光系数油品有效评估范围的最大值。通过实验对本文方法进行了验证,选用 原油和白油的混合油(1:50)作为实验油品,以波长为405 nm 的激光作为激发光源,采集波长范围为420~ 750 nm,采集了海水背景荧光和拉曼散射光光谱、实验油品的荧光特征光谱和多种不同厚度的较厚油膜的 荧光光谱。采用 Otsu 算法选取 420~476 nm 波段评估油膜厚度,在实验油品油膜厚度≪800 μm 时,该算法 对油膜厚度的评估具有较高的精度,平均误差为 10.5%;在油膜厚度>800 μm 时,平均误差为 28.8%,评 估误差较大且随油膜厚度的增加快速变大,该实验结果与利用测量相对误差和消光系数的分析结果一致。 实验结果表明,该方法可以实现对海面较厚油膜厚度的有效评估,并可以根据测量相对误差和消光系数判 断评估结果的有效性。

关键词 激光诱导荧光;荧光光谱;Otsu;油膜厚度 中图分类号:O657.3 文献标识码:A DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2021)01-0150-06

引 言

随着海上石油运输、开采的快速发展,轮船排污、运油船只及海上钻井平台泄漏等溢油事故的发生,海上溢油污染问题已经十分突出^[1-2]。及时获取海水表面溢油信息,鉴别溢油种类,估算溢油范围及污染量,对溢油污染的快速处理和水体环境的保护具有重要意义^[3]。

近年来多种遥感技术被用于溢油监测,其中激光诱导荧光(laser induced fluorescence, LIF)探测技术是目前被认为 最有效的海面溢油探测技术之一^[4-5]。研究人员可以利用 LIF技术鉴别海面溢油的污染情况与溢油种类^[6-9],但对于 油膜厚度的监测目前尚未形成一套可以有效适用于各种不同 厚度油膜的评估方法。因此,利用 LIF 探测技术评估海面溢 油范围及其污染程度已成为近期该领域的一个研究热点。

对于海面油膜厚度的评估,传统方法是根据《波恩协议》 油膜色彩与油膜厚度的对应关系人工确定油膜厚度。Kung 等提出了利用 LIF 探测技术评估海面溢油的建模方法^[10], 1980年,Hoge等基于该方法提出了一种利用拉曼散射光评 估油膜厚度的积分反演算法并进行了溢油探测实验^[11]。我 国对海面溢油也进行了大量的研究,中国海洋大学成功研制 了用于海洋参数测量的激光雷达系统并于 2006 年完成了水 面油膜的探测实验^[12]。上述研究仅适用于薄油膜厚度评估, 目前尚无适用于较厚油膜的反演算法。鉴于此,本文提出了 一种基于 LIF 技术采用油膜荧光信号评估较厚油膜的反演 算法,研究了该算法的适用范围,并通过实验对该算法的有

e-mail: hbyd_yqc@sina.com

收稿日期: 2019-12-05, 修订日期: 2020-04-17

基金项目: 国家科技重大专项(2017ZX05019001-011)资助

作者简介:崔永强,1979年生,燕山大学计算机科学与技术博士研究生 * 通讯作者 e-mail: demingkong@ysu.edu.cn

光谱学与光谱分析

151

效性进行了验证。

1 算法原理

1.1 薄油膜反演算法

如前所述,Hoge 等提出了一种适用于评估薄油膜厚度 的积分反演算法,其原理是海水受紫外激光束照射激发的拉 曼散射光由于海面油膜的吸收呈指数衰减,据此依据拉曼散 射光衰减程度反演出油膜厚度,油膜厚度 *d* 可表示为^[11]

$$d = -\frac{1}{k_{\rm e} + k} \ln \frac{R'}{R} \tag{1}$$

式中: k。和 k 分别为油膜在激发波长和波长λ 的消光系数; R'为油膜覆盖海面时海水的拉曼峰信号强度; R 为纯净海水 的拉曼峰信号强度。其原理如图 1 所示^[11]。







积分拉曼法依赖拉曼散射光信号,当海面油膜较厚,拉 曼散射光被油膜吸收而无法监测到拉曼散射光信号时,该算 法无法反演油膜厚度,因此该算法仅适用于具有拉曼散射光 信号的薄油膜(≪10~20 μm),而不适用于较厚油膜的评估。

1.2 较厚油膜反演算法

Kung 等提出了利用 LIF 探测技术对海面溢油建模的方法,采用 LIF 技术探测溢油覆盖的海面,探测器接收到波长 λ的信号 K 包括油膜荧光信号、海水背景荧光信号和海水拉 曼散射光信号三部分,该信号可以表示为^[10]

$$K = \eta P_0 \{ 1 - \exp[-(k_e + k)d] \} + (\xi P_0 + \delta_r \Psi P_0) \exp[-(k_e + k)d]$$
(2)

式中, P_0 为入射的激光能量, k_e 和k分别为油膜在激发波长 和波长 λ 的消光系数,d为油膜厚度, η , ξ 和 Ψ 分别为在波 长 λ 的油膜荧光转换效率、海水荧光转换系数和海水拉曼转 换系数, δ_r 为 δ 函数。

由式(2)可知,随着油膜厚度的增加,海水的拉曼散射 光信号由于油膜的吸收呈指数衰减,而油膜荧光信号呈指数 增强,在无法监测到拉曼散射光信号时,可以采用油膜荧光 信号反演较厚油膜的厚度。

采用 LIF 技术探测无溢油覆盖的海面,此时探测器接收 到的信号为海水的背景荧光和拉曼散射光信号,波长 λ 的信 号 K " 可表示为

$$K_{\rm w} = \xi P_0 + \delta_{\rm r} \Psi P_0 \tag{3}$$

采用激光照射被测油品,可以获取该油品的荧光特征光 谱,此时探测器接收到波长λ的荧光信号K。可表示为

$$K_{\circ} = \lim_{d \to \infty} \eta P_{\circ} \{ 1 - \exp[-(k_{\circ} + k)d] \} = \eta P_{\circ}$$
(4)
将式(3)和式(4)代人式(2), 化简可得

$$K = K_{o} - (K_{o} - K_{w}) \exp[-(k_{e} + k)d]$$
(5)

式(5)化简可得油膜厚度的反演公式

$$d = -\frac{1}{k_{\rm e} + k} \ln \frac{K_{\rm o} - K}{K_{\rm o} - K_{\rm w}} \tag{6}$$

式(6)中,K_w为海水的背景荧光和拉曼散射光在波长λ的信 号强度,K_o为油品在波长λ的荧光信号强度,因此该算法需 要获取该油品的荧光特征光谱、海水的背景荧光和拉曼散射 光光谱以及在激发波长和波长λ处的消光系数。如文献[11] 所述,采用LIF技术反演油膜厚度需要利用油品的一些物理 参数,本文假定油品的消光系数和荧光转换效率已经在实验 室获得。

1.3 油膜厚度评估方法

常见油品的荧光特征峰波长一般在 430~520 nm 范围 内,因此采用波峰光谱信号即可反演油膜厚度,考虑到现有 探测器荧光接收设备具有较高的光谱分辨率,仅采用单个波 长数据反演油膜厚度会导致较大的误差,因此选择一组波 段,对其中的每个波长分别反演油膜厚度,采用反演结果的 平均值作为油膜厚度评估结果。

由式(6)可知, K_o-K 与油膜厚度d为指数关系,选择 K_o-K 的值显著的波段反演油膜厚度可以有效降低测量误 差的影响,本文采用最大类间方差算法(Otsu)选取波段,将 K_o-K 转换为 $0\sim 255$ 的整数值,采用 Otsu算法计算阈值, 筛选出 K_o-K 的值显著的波段评估油膜厚度。

设选取的波段为 $D = \{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_n\}$,油膜厚度评 估方法如式(7)所示

$$d = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} d_{\lambda_i} \tag{7}$$

式(7)中, d_{λ_i} 为波长 λ_i 的反演厚度; n为选取的波段总数。

1.4 评估范围分析

海面油膜厚度的有效评估范围与测量误差和油品的消光 系数有关,因此本文从测量误差和消光系数两个方面分析评 估范围。

1.4.1 测量误差对评估范围的影响

由于设备精度、实验环境等因素的影响,采集到的数据 存在一定的测量误差,当油膜荧光强度趋于饱和时,测量误 差对反演结果有较大的影响,因此该算法能够有效评估油膜 厚度的范围与测量误差相关。一般情况下,海水的背景荧光 信号和拉曼散射光信号 K_w远小于较厚油膜的探测信号 K, K_w的测量误差对反演计算的结果影响很小,因此本文仅分 析 K 的测量误差对反演计算的影响。

由式(6)化简可得

$$d = -\frac{1}{k_{\rm e} + k} \ln\left(1 - \frac{K - K_{\rm w}}{K_{\rm o} - K_{\rm w}}\right) \tag{8}$$

设 $\frac{K-K_w}{K_o-K_w} = r, K$ 的测量相对误差为e,油膜厚度的反

$$E = \left| \frac{\ln[1 - (1+e)r]}{\ln(1-r)} - 1 \right| \tag{9}$$

由式(9)可知,存在值 R,当 $\frac{K-K_w}{K_o-K_w} \leq R$ 时,测量误差 导致的反演误差较小且变化缓慢; $\frac{K-K_w}{K_o-K_w} > R$ 时,反演误 差快速变大。测量误差与 R的关系如图 2 所示。



由图 2 可见,当油膜荧光信号趋于饱和时,随着测量误差的增加 R 值不断降低。在测量误差为 1%的情况下,R=0.95,即 $\frac{K-K_w}{K_o-K_w}$ <0.95时能够有效反演厚膜厚度,此时测量误差对反演结果影响较小,反演结果具有较高精度;而在测量误差为 5%的情况下,R=0.88,即 $\frac{K-K_w}{K_o-K_w}$ <0.88时反演结果具有较高精度。

1.4.2 消光系数对评估范围的影响

由式(8)可知, $k_e + k$ 与油膜厚度 d 为反比关系。如前所 述 K_w 远小于 K,因此忽略 K_w 的影响,可得在不同测量误 差情况下 $k_e + k$ 与有效反演油膜厚度最大值的关系,如图 3 所示。



Fig. 3 The relationship between $k_e + k$ and maximum inversion thickness with different errors

由图 3 可见,在相同测量误差的影响下, k_e +k值越大, 能够有效反演油膜厚度的最大值越小。在测量误差为 1%的 情况下, k_e +k=20 的油品,能够有效反演的油膜厚度在 1 500 μ m 左右; k_e +k=50 的油品,能够有效反演的油膜厚 度在 600 μ m 左右; k_e +k=100 的油品,能够有效反演的油 膜厚度在 300 μ m 左右。一般情况下,重油消光系数较大,中 质油次之,轻质油较小,可以根据消光系数确定不同种类的 油品有效反演厚度的最大值。因此,轻质油有效反演厚度的 最大值要大于 1 000 μ m,重油有效反演厚度的最大值约为 300 μ m。

对于荧光效率较低的油品,不满足 K_w 远小于 K 的条件,此时能够有效反演油膜厚度的最大值要小于该分析结果。

2 实验部分

2.1 装置

实验装置和材料包括: AvaSpec-ULS2048 光谱仪、 NDV4542 激光二极管、手柄支架、500 mL 烧杯和移液器, 实验油品为原油和白油的混合油(1:50),实验海水采用渤 海海水。实验装置如图 4 所示。



图 4 实验装置图 Fig. 4 Experimental equipment structure

2.2 数据采集

由式(8)可知,以海水的背景荧光和拉曼散射光作为背 景光信号,采集到的不同厚度水面油膜和实验油品的荧光信 号即为 *K*--*K*_w 和 *K*_o--*K*_w,因此设计实验过程如下:

(1)在烧杯中放置 500 mL海水,采集海水的背景荧光 和拉曼散射光光谱,并以此作为背景采集其他光谱数据。

(2) 在烧杯中放置足够厚油膜(10 000 μm),采集实验油 品的荧光特征光谱。

(3) 在烧杯中放置 500 mL 海水,在水面分别放置 25, 50,100,200,400,600,800,1000,1200 和1400 μm 厚度 油膜,静置约 30 min,待油膜扩散均匀后,采集样品荧光光 谱。

光谱采集过程中,保持探头与样本距离、角度不变,采 用 Avasoft8 软件采集光谱信号,积分时间为 200 ms,采集波 长范围为 420~750 nm,每次采集 30 组数据,采用平均值作 为光谱数据。 图 5 给出了实验采集的海水背景荧光和拉曼散射光光 谱、实验油品的荧光特征光谱、厚度为 200 μm 油膜荧光光 谱的 30 次采集光谱以及不同厚度油膜的荧光光谱。



图 5 实验结果图

(a):海水的背景荧光和拉曼散射光光谱;(b):实验油品的荧光光 谱;(c):200 μm 厚度油膜的荧光光谱 30 次采集结果;(d):不同厚 度油膜的荧光光谱

Fig. 5 Experimental results

(a): Background fluorescence and Raman scattering light spectra of sea water; (b): Feature fluorescence spectrum of oil; (c): Fluorescence spectra of 200 μ m oil film measured 30 times; (d): Fluorescence spectra of oil films with different thickness

2.3 数据处理

由图 5(d)可见,荧光强度随着油膜厚度的增加不断增加,但增加值逐渐变小,最终趋于稳定。实验油品的主波峰在 456 nm 附近,在 420~500 nm 附近波段,不同厚度油膜的荧光强度区别明显,而在 500~750 nm 波段,不同厚度油 膜的荧光光谱有较多的重叠,荧光强度不能有效区分不同厚度的油膜。

对不同厚度油膜的荧光光谱计算各波段 K。一K 的值, 采用 Otsu 算法选择差异显著的波段,结果如表 1 所示。

表 1	不同厚度油膜的波长选取范围		
Table 1	Wavelength selection of oil films		
	with different thickness		

	油膜厚度/μm	Otsu 阈值	波段范围/nm	
	25	121	$420 \sim 535$	
	50	120	$420 \sim 528$	
	100	111	$420 \sim 520$	
	200	106	$420 \sim 512$	
	400	101	$420 \sim 501$	
	600	99	$420 \sim 498$	
	800	93	$420 \sim 495$	
	1 000	94	$420 \sim 491$	
	1 200	92	$420 \sim 479$	
	1 400	88	$420 \sim 476$	
_				_

由表1可见,在420~476 nm 波段范围内,不同厚度的 油膜都具有较大的差异,因此,采用该波段范围进行油膜厚 度评估。

实验室获取该实验油品的消光系数,在 420~480 nm 波 段 k_e+k 的值如图 6 所示。



利用实验获取的油品特征光谱、海水荧光和拉曼光谱以 及实验油品在激发波长和波长λ的消光系数,采用所选波段 评估油膜厚度,评估结果如表2所示。

油膜厚度的评估结果与实际厚度如图7所示。

由表 2 可见,当油膜厚度 \leqslant 800 µm 时,该算法具有较好的评估精度,平均误差为 10.5%;当油膜厚度>800 µm 时, 评估误差较大,并随着油膜厚度的增加而快速变大。

表 2 不同厚度油膜的评估结果

Testimote menules of all films with different thister

Table 2	Estimate resu	its of on thins with un	ici chi thicklicss
实际	斥厚度/μm	反演厚度/μm	误差/%
	25	27.2	8.8
	50	56.6	13.2
	100	109.5	9.5
	200	225.2	12.6
	400	438.5	9.6
	600	566.8	5.5
	800	685.7	14.3
	1 000	762.2	23.8
	1 200	845.2	29.6
	1 400	936.4	33.1





3 结果与讨论

利用测量误差和实验油品的消光系数,可以分析得到能 有效反演的数据结果。

采用表 1 所选波段计算 $\frac{K-K_w}{K_o-K_w}$ 的平均值,结果如表 3 所示。

表 3 不同厚度油膜
$$\frac{K-K_w}{K_o-K_w}$$
的值

Table 3 $\frac{K-K}{K_0-K}$

 $\frac{K-K_{\rm w}}{K_{\rm o}-K_{\rm w}}$ value of oil films with different thickness

实际厚度/μm	$\frac{K-K_{\rm w}}{K_{\rm o}-K_{\rm w}}$
25	0.12
50	0.20
100	0.34
200	0.58
400	0.83
600	0.87
800	0.90
1 000	0.94
1 200	0.96
1 400	0.97

差,计算方法如式(10)所示

$$e = \frac{1}{2} \left(\frac{K_{\max} - K_{\min}}{\overline{K} - K_{w}} \right) \tag{10}$$

式(10)中, K_{max}和 K_{min}分别为测量的最大值和最小值,由式 (10)估算测量相对误差如表 4 所示。

表 4 不同厚度油膜测量误差 Table 4 Error of oil films with different thickness

实际厚度/μm	测量误差/%
25	1.74
50	1.78
100	1.66
200	1.76
400	1.71
600	1.69
800	1.58
1 000	1.56
1 200	1.66
1 400	1.65

由表 4 可见,本次实验测量误差在 2% 范围内,在 $\frac{K-K_w}{K_o-K_w} \leq 0.93$ 时能够有效反演油膜厚度。由表 3 可知,当 油膜厚度小于 800 μ m时,此时能够取得较高的评估精度。

由图 6 可知,实验油品在评估波段的 $k_e + k$ 的值约为 34 cm⁻¹,采用油品消光系数分析有效反演厚度,由图 3 可得本 次实验有效反演厚度最大值约为 780 μ m。

对比表 2 的实验结果,可知采用测量相对误差和油品消 光系数的分析结果,与本次实验结果基本一致:油膜厚度≪ 800 μm时该算法具有较好的评估精度、油膜厚度>800 μm 时评估误差较大。

随着荧光信号的增加,油膜厚度分辨率逐渐降低。采用 实验油品的主波峰波段光谱信号可得,在 25~50 µm 厚度范 围内,分辨率约为 0.01 µm;在 600~800 µm 厚度范围内, 分辨率约为 0.23 µm。

4 结 论

提出一种基于 LIF 探测技术利用油膜荧光强度评估较 厚油膜厚度的反演算法,采用 Otsu 算法选择光谱波段进行 厚度评估,并对油膜厚度的有效评估范围进行了分析,分析 了有效评估范围的最大值与测量误差和消光系数的关系,并 给出了评估油膜厚度最大值的估算方法。采用原油和白油的 混合油(1:50)作为实验油品对该算法进行了验证,实验结 果表明,该算法可以有效评估较厚油膜厚度,实验结果与分 析一致。本文计算方法并未考虑探测高度、角度以及探测环 境如波浪等因素的影响,当在高空进行探测时,需要保持探 测角度不变,同时对接收信号根据探测高度进行校正。

溢油污染受风、浪等环境因素的影响,会发生扩散、乳 化、溶解等一系列物理化学变化,形成水面浮油膜和悬浮水 体中的油,该算法仅适用于海面油膜的厚度评估,对溢油乳 化过程的评估将是下一步工作的重点。

Table 1

References

- [1] Jha M N, Levy J, Gao Y. Sensors, 2008, 8(1): 236.
- [2] Dutta S, Joseph M, Kumari E V S S, et al. Journal of the Indian Society of Remote Sensing, 2018, 46(4): 633.
- [3] JING Min, HUA Deng-xin, YUE Jing(景 敏,华灯鑫,乐 静). Acta Physica Sinica(物理学报), 2016, 65(7): 070704.
- [4] Fingas M, Brown C. Marine Pollution Bulletin, 2014, 83(1): 9.
- [5] Uslu F S. Journal of Applied Remote Sensing, 2017, 11(3): 032404.
- [6] Fingas M, Brown C. Sensors, 2017, 18(2): 91.
- [7] WANG Wen-tan, ZHANG Meng-xue, ZHAO Shu-fang, et al(王文坦,张梦雪,赵述芳,等). CIESC Journal(化工学报), 2013, 64(3): 771.
- [8] CHEN Peng, MAO Zhi-hua, TAO Bang-yi, et al(陈 鹏, 毛志华, 陶邦一, 等). Infrared and Laser Engineering(红外与激光工程), 2018, 47(9): 903004.
- [9] YE Guo-yang, XU Ke-jun(叶国阳,徐科军). Chinese Journal of Scientific Instrument(仪器仪表学报), 2015, 36(2): 439.
- [10] Kung R T, Itzkan I. Applied Optics, 1976, 15(2): 409.
- [11] Hoge F E. Applied Optics, 1983, 22(21): 3316.
- [12] Li X L, Zhao C F, Ma Y J, et al. Journal of Ocean University of China, 2014, 13(4): 597.

A Method for Estimating Thick Oil Film on Sea Surface Based on Fluorescence Signal

CUI Yong-qiang¹, KONG De-ming²*, ZHANG Xiao-dan¹, KONG De-han³, YUAN Li¹

- 1. School of Information Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066000, China
- 2. School of Electrical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066000, China
- 3. Department of Information Engineering, Hebei University of Environmental Engineering, Qinhuangdao 066000, China

Abstract Oil film thickness is an important indicator for the assessment and analysis of oil spill pollution on the sea surface, Laser-Induced Fluorescence (LIF) is one of the most effective technologies for oil spill detection at present, the oil film thickness inversion algorithm based on LIF is only suitable for thin oil film ($\leq 10 \sim 20 \ \mu m$), there is no effective method for the evaluation of thicker oil film (>20 μ m). In view of this, an inversion algorithm based on LIF detection technology for evaluating thicker oil film is proposed, the algorithm uses oil film fluorescence signal to invert oil film thickness, deduces oil film thickness inversion formula, and gives oil film thickness evaluation method based on the inversion algorithm. First, Otsu algorithm is used to select the appropriate fluorescence spectrum band, and then the oil film thickness is retrieved according to the spectrum data of each wavelength in the selected band, finally, the average value of the retrieved oil film thickness is used as the oil film thickness evaluation result. The applicable range of the algorithm is studied, the relationship between the maximum value of the effective evaluation range of the algorithm and the relative measurement error is given, the maximum value of effective evaluation range of oil with different extinction coefficients under various measurement errors is given. The method in this paper is verified by experiments. The mixture of crude oil and mineral oil (1:50) is selected as the experimental oil and the laser with a wavelength of 405 nm is used as the excitation source. The collection wavelength range is $420 \sim 750$ nm. The background fluorescence and Raman scattering spectra of sea water, the fluorescence spectra of experimental oil and various thick oil films are collected to invert the oil film thickness. Otsu algorithm is used to select the band of $420 \sim 476$ nm to evaluate the oil film thickness. The evaluation results show that when the oil film thickness is $\leq 800 \ \mu$ m, the algorithm has high accuracy, with an average error of 10.5%; when the thickness is $>800 \mu$ m, the average error is 28.8%, with a large evaluation error and rapidly increases with the increase of the oil film thickness. The analysis results of relative error and extinction coefficient are consistent with the experimental results. The results show that the method can effectively evaluate the thickness of the thick oil film on the sea surface, and judge the effectiveness of the evaluation results according to the measurement relative error and extinction coefficient.

Keywords Laser induced fluorescence; Fluorescence spectrum; Otsu; Oil film thickness