海面溢油油包水乳化液多种探测参数的 BRRDF 仿真研究

张晓丹1,孔德明2*,袁 丽1,孔德瀚3,孔令富1

1. 燕山大学信息科学与工程学院,河北秦皇岛 066004

2. 燕山大学电气工程学院,河北秦皇岛 066004

3. 河北环境工程学院信息工程系,河北秦皇岛 066000

摘 要 海面溢油污染是最常见的污染之一,通常以不同风化状态存在于海面上,如未乳化阶段油膜,乳化 阶段水包油、油包水等。因此,快速准确的监测海面溢油信息,识别、分类及定量评估不同阶段的溢油污染, 对海洋污染快速治理和生态环境恢复具有重要意义。激光诱导荧光(LIF)是目前最有效的海面遥感探测技术 之一。双向反射再辐射分布函数(BRRDF)通过描述目标受激发射的荧光分布来表征目标的荧光性质。目前 基于 LIF 探测技术除对海面溢油未乳化阶段油膜和乳化阶段水包油有所研究外,尚未对乳化阶段中油包水 乳化液荧光特性方面开展相关研究。鉴于此,利用米氏散射理论得到油包水乳化液的光学参数,对油包水乳 化液建立蒙特卡罗光子传输模型以开展 BRRDF 研究,探讨与分析油包水乳化液在含油率、人射接收角度、 厚度参数下 f_{BRRDF} cosθ, cosθ, (荧光出射角θ_r,激光入射角θ_i)的变化,并利用实验测量的荧光光谱数据与仿真 进行对比验证。结果表明, f_{BRRDF} cosθ, cosθ, 值随乳化液含油率(海水表层乳化液的含油率)的升高呈下降趋 势,并与实验采集到的荧光光谱数据具有一致性趋势,为基于 LIF 技术对海面溢油油包水乳化液含油率的 推断提供依据; f_{BRRDF} cosθ, cosθ, 值随 θ_i 的增大开始变化比较缓慢,当θ_i>65°时迅速减小,并随 θ_i 继续增大 而持续减小,与实验采集到的光谱数据趋势相吻合,此趋势说明利用 LIF 技术对海面油包水乳化液进行探 测时,激光入射角度不宜超过 65°且垂直海面可接收到最大光信号; f_{BRRDF} cosθ_i 值随乳化液厚度的升高 先上升后变得平稳,说明 f_{BRRDF} cosθ_i cosθ_i 可详结面溢油油包水乳化液的最小厚度。该研究内容为基于 LIF 技术探测海面溢油提供理论和技术支持。

关键词 激光诱导荧光;油包水乳化液;双向反射再辐射分布函数;蒙特卡罗 中图分类号:O433.2 文献标识码:A DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2021)12-3797-05

引 言

随着海上石油运输和石油开采业的快速发展,海面溢油 事故频发^[1]。及时监测海面溢油信息、鉴别溢油种类、估算 溢油量及污染程度是快速有效治理溢油污染的基础与前提。 近年来遥感技术已广泛应用于海面溢油监测中,其中激光诱 导荧光(laser induced fluorescence, LIF)探测技术不仅能识 别溢油种类,且对溢油范围和污染程度的评估同样具有巨大 潜力,已被公认是目前海面溢油遥感领域最先进的探测 技术^[2-3]。

溢油进入海域将迅速扩散成油膜,并受海面风浪、光氧 化、生物降解等作用逐渐形成了水包油或油包水乳化液。近 几年国内外对海面溢油检测已开展了大量研究^[45]。但都是 针对海面溢油污染中未乳化阶段油膜和乳化阶段水包油进行 的建模与研究,而对乳化阶段油包水这一重要内容的研究较 少,且目前仅集中在微观结构特征、分散相水滴粒径分布方 面^[6],光学特性方面的研究鲜有相关文献报道。双向反射再 辐射分布函数(bidirectional reflectance and reradiation distribution functions, BRRDF)可表征目标在激光照射下的荧光 特性^[7]。张晓丹等^[8]利用 BRRDF 分别对未乳化阶段油膜和 乳化阶段水包油进行了荧光特性研究,将 BRRDF 引入到了 海洋遥感领域的研究中。

我们基于蒙特卡罗方法和 Mie 散射理论,应用双向反射 再辐射分布函数,针对油包水乳化液建立光子传输模型,开 创性地模拟油包水乳化液的 f_{BRRDF} cosθ_r cosθ_i,分析 f_{BRRDF}

收稿日期: 2020-11-19,修订日期: 2021-03-27

基金项目: 国家科技重大专项(2017ZX05019001-011), 国家自然科学基金项目(62173289)资助

作者简介:张晓丹, 1992年生, 女, 燕山大学信息科学与工程学院博士研究生 e-mail: xdzhang@stumail. ysu. edu. cn

cosθ_rcosθ_i与油包水的含油率、厚度、探测时入射接收角度等 相关探测参数的关系。

1 油包水乳化液的仿真模型描述

采用蒙特卡罗方法建立光子传输模型。此模型的设定条件为:气水界面水平、海水无限深、水体内无其他光源;为能接收到各个方向的荧光信号,探测器位置尽可能远。在给定角度处入射1亿光子,在海面上半球1296个立体角内分别固定一个虚拟探测器以接收逃离海面的荧光光子,通过统计所有荧光光子在各立体角内的权重得到BRRDF数值。图1(a)为光子在介质中的传输示意图。其中油包水乳化液的显微结构放大图如图1(b)所示。



图 1 光子在介质中传播的切面示意图(a)及 油包水乳化液的显微结构图(b)

Fig. 1 Cross-section of photon propagation in medium (a) and microstructure of water-in-oil emulsion (b)

如图 1(a)所示,激光入射到介质,可能发生的折射、散 射、吸收和辐射荧光等由介质的吸收系数、散射系数和体散 射相函数来确定。由于油包水乳化液水滴粒径尺度集中分布 在 0.01~15 μm 范围内,这与可见光波段相当,因此利用 Mie 散射理论可计算得到介质的光学参数。本工作的油包水 乳化液和文献[8]中水包油乳化液的荧光物质分别以连续相 油和分散相油滴形式存在,故在整个传输模型中涉及的吸收 系数、散射系数等光学参数存在差异性。油包水乳化液的吸 收系数、散射系数表达式为

$$a(\lambda) = \rho a_{\circ}(\lambda) + a_{w}(\lambda) \tag{1}$$

$$b(\lambda) = b_{\rm w}(\lambda) \tag{2}$$

式(1)和式(2)中: λ 为波长, ρ 为油包水乳化液的含油率, a_{\circ} (λ)为纯油的吸收系数。 $a_{*}(\lambda)$ 和 $b_{*}(\lambda)$ 分别为相应浓度乳化 液水滴粒子系的吸收系数、散射系数。表达式分别为

$$a_{\rm w}(\lambda) = \pi \int_{r_{\rm min}}^{r_{\rm max}} Q_{\rm abs}(\alpha, m) r^2 f(r) \mathrm{d}r \tag{3}$$

$$b_{\rm w}(\lambda) = \pi \int_{r_{\rm min}}^{r_{\rm max}} Q_{\rm sca}(\alpha, m) r^2 f(r) \mathrm{d}r \tag{4}$$

式(3)和式(4)中: Qabs和 Qsca分别为吸收、散射系数效率因子, a为水滴粒子的尺寸参数, m为水滴粒子的复折射率, r 为水滴粒子半径, f(r)为水滴粒径分布概率密度函数。

f BRRDF 是描述目标表面出射微分辐亮度与入射微分辐照 度比值关系的函数。基于 LIF 技术探测海面溢油时,相同入 射接收条件,LIF 系统在某一接收波长处的荧光功率 *P*_r 正 比于 *f* BRRDF 与入射接收天顶角余弦的乘积即 *f* BRRDF cosθ_rcosθ_i^[8]。故建立海面溢油油包水乳化液的 BRRDF 仿真 模型,获得 f_{BRRDF} cosθ_r cosθ_i 与基于 LIF 技术油包水乳化液探 测参数的关系,为实际 LIF 探测及通过 LIF 系统接收的荧光 信号判断海面溢油油包水污染情况提供理论指导和重要 依据。

2 油包水乳化液的仿真研究

2.1 仿真参数处理

计算不同油品不同含油率的油包水乳化液在 405 和 500 nm 波段的吸收系数、散射系数如表 1 和表 2 所示。可看出, 油包水乳化液随含油率的升高其吸收系数逐渐增大,散射系 数逐渐减小。这是由于原油主要表现为吸收作用且吸收系数 远大于海水吸收系数的原故。

表1 1号油包水乳化液的吸收系数、散射系数

 Table 1
 Absorption coefficient and scattering coefficient

 of No. 1 water-in-oil emulsion

含油率 /%	405 nm		500 nm	
	吸收系数 $/m^{-1}$	散射系数 $/m^{-1}$	吸收系数 /m ⁻¹	散射系数 $/m^{-1}$
60	236 376.545	337 631.104	89 724.238	335 757.930
70	275 772.351	191 394.775	104 678.153	190 647.719
80	315 168.166	90 143.098	119 632.072	89 756.905
90	354 564.054	26 900.331	134 586.024	26 819.065

表 2 2 号油包水乳化液的吸收系数、散射系数

Table 2 Absorption coefficient and scattering coefficient

of No. 2 water-in-oil emulsion

含油率 /%	405 nm		500 nm	
	吸收系数 $/m^{-1}$	散射系数 $/m^{-1}$	吸收系数 /m ⁻¹	散射系数 $/m^{-1}$
60	12 066.559	336 855.090	1 962.242	335 120.197
70	14 077.360	190 990.839	2 289.156	190 256.972
80	16 088.170	89 955.718	2 616.073	89 564.045
90	18 099.055	26 850.081	2 943.0239	26 760.246

乳化液发射的荧光强度受荧光量子产率影响,荧光量子 产率与乳化液含油率的关系如图2所示。可看出荧光量子产 率随含油率的升高呈下降趋势。



目标的辐射特性是其相关参数对 LIF 探测及系统设计 等有重要影响。研究油包水乳化液含油率、厚度及探测时入 射接收角等参数下的 f_{BRRDF} cosθ_t cosθ_t 对基于 LIF 的海面溢 油监测、溢油量评估、溢油污染处理等有重要意义。

2.2.1 不同浓度的仿真与分析

仿真中构建三维圆柱坐标系表示 $f_{BRRDF} \cos\theta_r \cos\theta_i$ 的分布,纵坐标为 $f_{BRRDF} \cos\theta_r \cos\theta_i$,上方圆盘表示极坐标和角度坐标,分别代表光子的天顶角和方位角。

在激光波长 405 nm, 荧光波长 500 nm 时, 对厚度 30 μ m, 不同含油率的油包水乳化液进行 $f_{BRDF}\cos\theta_r\cos\theta_i$ 仿真, 其中含油率为 60%时 $f_{BRDF}\cos\theta_r\cos\theta_i$ 的三维分布如图 3 所 示。并在文献[8]的基础上得到水包油乳化液高浓度下的 $f_{BRDF}\cos\theta_r\cos\theta_i$, 与油包水的对比结果如图 4 所示。根据油包 水和水包油乳化液各自物理结构与分布等因素,对含油率分 别为 60%~90%、10%~40%的乳化液进行研究。







图 4 两种乳化液不同含油率的对比结果

(a): 油包水乳化液; (b): 水包油乳化液; (c): 45° 接收角处各含油率的 $f_{BRRDF}\cos\theta_r\cos\theta_i$ 值

Fig. 4 Comparison of two emulsions with different oil contents

(a): Water-in-oil emulsion; (b): Oil-in-water emulsion;

(c): Value of $f_{BRDF}\cos\theta_r\cos\theta_i$ of each oil content at the acceptance angle of 45°

由图 3 可看出,油包水乳化液 f_{BRRDF} cosθ_i cosθ_i 的形状大 致关于中心对称,与光子出射的方位角无关,这是由于辐射 荧光是各向同性的。由图 4 可知,两种乳化液的 f_{BRRDF} cosθ_i cosθ_i 值均随含油率的升高呈下降趋势,且油包水的下 降速率及 f_{BRRDF} cosθ_i cosθ_i 的整体值较水包油的低。这主要是 随乳化液含油率的升高,荧光量子产率下降导致的(见图 2)。

为进一步验证仿真的正确性,利用实验室搭建的便捷式 LIF系统对不同含油率的原油油包水进行荧光光谱测量,并 与 $f_{BRDF} \cos\theta_r \cos\theta_i$ 进行趋势对比。实验中激发光源由 NDV4542 激光二极管和电源组成,激发波长为 405 nm,光 谱仪采用 AvaSpec-ULS2048 型号光纤光谱仪。将 Span80 和 Tween80 两种乳化剂以 10:1 比例分别与一定量的原油和水 混合,再将两者混合倒入烧杯,利用高速搅拌机搅拌30分钟 以制备出一定含油率的油包水乳化液。制备的样本含油率分 别为60%,70%,80%,90%。在采集光谱过程中,固定激 光二极管、光纤探头与样本间的角度、距离。选用 Avasoft8 软件采集光谱信号,波长范围为 420~750 nm,积分时间为 400 ms,每组样本进行多点多次采集光谱,将采集到的光谱 扣除背景光后求得平均值作为最终的光谱数据如图 5(a)所 示,取各光谱波长 500 nm 处荧光与仿真进行对比如图 5(b) 所示。油包水乳化液的荧光强度随含油率的升高基本呈下降 趋势,因此利用 $f_{BRRDF}\cos\theta_{i}$ 函数得到的油包水乳化液随 含油率增长的变化趋势是正确的。







2.2.2 不同入射接收角度的仿真与分析

为找到基于 LIF 系统探测海面油包水乳化液适宜的入 射接收角度,必须探讨入射接收角度与 f_{BRRDF} cosθ_i cosθ_i 的关 系。由图 3 可知 LIF 系统接收的荧光功率与方位角无关,故 对入射角分别为 0°, 25°, 45°, 65°和 85°各接受角的 f_{BRRDF} cosθ_i cosθ_i 进行仿真,结果如图 6(a)所示。同时利用 2.2.1 所 述的实验装置和材料采集不同入射角度处油包水的荧光光谱 以验证仿真正确性。其他条件固定,采集激光入射角度分别 为 0°, 20°, 40°, 60°, 70°, 80°时的荧光光谱,处理后的光谱 数据如图 6(b)所示,取波长为 500 nm 处荧光的实测值与仿 真进行对比结果如图 6(c)所示。

由图 6(a)可知接收角 θ_r 一定时, $f_{BRRDF}\cos\theta_r\cos\theta_i$ 随入射 角 θ_i 的增大先平稳后减小,尤其当 $\theta_i > 65°$ 时下降迅速。当入 射角 θ_i 一定, $f_{BRRDF}\cos\theta_r\cos\theta_i$ 值随接收角 θ_r 的增大逐渐减 小,在 $\theta_r = 0°$ 时获得最大值。由图 6(b)和(c)发现实验中获得 的不同入射角处的荧光光谱与仿真结果具有基本一致性的变 化趋势。以上说明基于蒙特卡罗光子传输模型进行油包水乳 化液的 f_{BRRDF} cosθ_r cosθ_i 仿真是正确的,且可利用此仿真研究 其他参数与 f_{BRRDF} cosθ_r cosθ_i 的关系。

2.2.3 不同厚度的仿真与分析

在以上实验基础上探讨油包水乳化液的厚度与 f_{BRRD} cosθ_rcosθ_i的关系,选择 1 号重质、2 号轻质原油油品为对 象,对不同厚度的油包水乳化液进行仿真,结果如图 7 所示。



(a): 不同接受角的 $f_{BRRDF} \cos\theta_r \cos\theta_i$; (b): 不同人射角的荧光光谱; (c): 趋势对比



(a): $f_{\text{BRRDF}}\cos\theta_r\cos\theta_i$ at different acceptance angles; (b): Fluorescence spectra at different incident angles; (c): Trend comparison



Fig. 7 $f_{BRRDF} \cos\theta_r \cos\theta_i$ of different thicknesses of water-in-oil emulsions of two oil products

(a): No. 1 oil product; (b): No. 2 oil product; (c): $f_{BRRDF}\cos\theta_r\cos\theta_i$ with different thicknesses at a acceptance angle of 45°

由图 7 看出 1 号、2 号的 f_{BRRDF} cosθ, cosθ, 随乳化液厚度 的增加均表现为先上升后饱和的趋势。这主要是随乳化液厚 度的增加,虽会产生更多荧光光子,但由于吸收作用使其不 足以通过很厚的介质被接收,造成 f_{BRRDF} cosθ, cosθ, 逐渐趋于 饱和。同时,由表 1、表 2 及图 2 发现,1 号乳化液的吸收系 数较大,荧光量子产率较低,故导致 1 号的 f_{BRRDF} cosθ, cosθ, 值更快饱和,且整体值低于 2 号。由此可通过 f_{BRRDF} cosθ, cosθ, 得到海面油包水乳化液的最小厚度,并在一定程 度上区分溢油类型。而在乳化液厚度未知的情况下,由于 f_{BRRDF} cosθ, cosθ, 存在重叠区,故需结合新信号源进行溢油类 型判别,这将作为下一步的工作重点。

3 结 论

结合蒙特卡罗方法和 Mie 散射理论,建立了海面溢油污染中油包水乳化液的 BRRDF 仿真模型,利用该模型得到基于 LIF 接收的荧光信号与探测各参数的关系。分析可知,海

面油包水受激辐射的荧光信号随含油率的上升呈下降趋势。 这可作为基于 LIF 探测评估海面溢油油包水乳化液含油率 (浓度)的依据之一。在乳化溢油油包水的实际 LIF 探测中, 入射接收角均不宜过大,入射角应小于 65°,接收角为 0°时 可获得最佳荧光信号。由 f_{BRDF} cosθ, 与油包水乳化液厚 度的关系得知,油包水受激辐射的荧光信号随厚度的增加呈 先上升后饱和的趋势,且重质油达到饱和点的最小厚度远小 于轻质油。这可作为基于 LIF 探测海面溢油油包水乳化液最 小厚度的判定参考,为评估溢油量提供数据源,同时为溢油 油种的识别也提供了特征依据。

溢油进入海域,由于自身性质和海面风浪等环境的不断 作用与影响,会经历复杂的风化过程,通常被划分为未乳 化、乳化等阶段。本文工作仅探讨在气水界面水平条件下, 基于 LIF 技术海面溢油油包水乳化液探测参数的双向反射 再辐射分布函数。对未乳化油膜阶段以及海面风浪、波纹等 复杂环境下海面溢油的 BRRDF 研究将是今后的工作重点。

References

- [1] Shamsudeen Temitope Yekeen, Abdul-Lateef Balogun, Khamaruzaman B Wan Yusof, et al. ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing, 2020, 167: 190.
- [2] CHEN Yu-nan, YANG Rui-fang, ZHAO Nan-jing, et al(陈宇男,杨瑞芳,赵南京,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(11): 3646.
- [3] Volkov R S, Strizhak P A. International Journal of Thermal Sciences, 2018, 127: 126.
- [4] Bukin O, Proschenko D, Alexey C, et al. Photonics, 2020, 36(7): 1.
- [5] Haule K, Freda W. Environmental Science & Pollution Research, 2016, 23(7): 6506.
- [6] Pérez M P, Wagner J R, Marguez A L. Journal of the American Oil Chemists Society, 2016, 93(6): 793.
- [7] Hullin M B, Hanika J, Ajdin B, et al. ACM Transactions on Graphics, 2010, 29(4): 97.
- [8] ZHANG Xiao-dan, KONG De-ming, YUAN Li, et al(张晓丹, 孔德明, 袁 丽, 等). Acta Optica Sinica(光学学报), 2020, 40 (17): 1701001.

BRRDF Simulation Research on Multiple Detection Parameters of Water-in-Oil Emulsion of Oil Spill on the Sea Surface

ZHANG Xiao-dan¹ , KONG De-ming^{2 *} , YUAN Li¹ , KONG De-han³ , KONG Ling-fu¹

- 1. School of Information Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China
- 2. School of Electrical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China
- 3. Department of Information Engineering, Hebei University of Environmental Engineering, Qinhuangdao 066000, China

Abstract Oil spill pollution on the sea surface is one of the most common pollutions, which usually exists on the sea surface in different weathering states, such as oil film in the unemulsified stage, oil-in-water and water-in-oil in the emulsified stage. Therefore, rapid and accurate monitoring of oil spill information on the sea surface, and identification, classification and quantitative assessment of oil spill pollution at different stages are of great significance to the rapid control of marine pollution and the restoration of the ecological environment. Laser induced fluorescence (LIF) is currently one of the most effective technologies for remote sensing detection of the sea surfaces. The bidirectional reflectance and reradiation distribution function (BRRDF) characterizes the fluorescence properties of the target by describing the fluorescence distribution of the stimulated emission. At present, the fluorescence characteristics of water-in-oil emulsion in the emulsification stage have not been studied except oil film in the unemulsified stage and oil-in-water in the emulsification stage based on LIF detection technology. Because of this, the optical parameters of water-in-oil emulsion are obtained using the Mie scattering theory. The Monte Carlo photon transmission model of water-in-oil emulsion is established to carry out BRRDF research. The variation of $f_{\text{BRRDF}} \cos\theta_r \cos\theta_i$ (the zenith angle of fluorescence emission is θ_r , and the zenith angle of laser incidence is θ_i) of water-in-oil emulsion under the parameters of oil content, incident-receiving angle, and thickness is discussed and analyzed. The experimental data of the fluorescence spectrum are compared with the simulation. The results show that the value of $f_{BRDF} \cos\theta_r \cos\theta_i$ decreases with the increase of the oil content of the emulsion (the oil content of the surface emulsion of sea-water) and has a consistent trend with the spectral data collected by the experiment, which provides the basis for inferring the oil content of water-in-oil emulsion based on LIF technology. The value of $f_{\text{BRRDF}}\cos\theta_{r}\cos\theta_{i}$ first stabilizes with the increase of θ_{i} and decreases rapidly when $\theta_{i} > 65^{\circ}$, and gradually decreases with the increase of θ_r , which is consistent with the trend of spectral data collected by experiments. This trend indicates that the incident angle of the laser should not exceed 65°, and the maximum optical signal can be received perpendicular to the sea surface when LIF technology is used to detect the water-in-oil emulsion on the sea surface. The value of $f_{\text{BRRDF}}\cos\theta_{r}\cos\theta_{i}$ rises first and then becomes stable with the increase of emulsion thickness, which indicates that $f_{\text{BRRDF}}\cos\theta_{r}\cos\theta_{i}$ can be used to evaluate the minimum thickness of water-in-oil emulsion. The research content of this paper provides theoretical and technical support for detecting oil spills on the sea surface based on LIF technology.

Keywords Laser induced fluorescence; Water-in-oil emulsion; Bidirectional reflectance and reradiation distribution function; Monte Carlo