

基于 LIF 的海面溢油状态识别研究

袁丽¹, 谢贝贝², 崔永强², 张晓丹², 焦慧慧²

1. 成都信息工程大学计算机学院, 四川 成都 610225

2. 燕山大学信息科学与工程学院, 河北 秦皇岛 066004

摘要 随着海洋运输业和海洋石油开采业的快速发展, 溢油污染日益严重, 给海洋环境和海洋生态平衡带来极大威胁。因此海洋溢油污染的治理、改善, 成为海洋环境保护工程中刻不容缓的重要工作。而对不同状态溢油的识别则是解决溢油污染问题的基础与关键。海面上的溢油, 主要包括未乳化与乳化两个不同阶段。前者以不同厚度的油膜形式存在, 后者以不同油水比的溢油乳化物形式存在。不同状态的海面溢油具有不同的元素组成: 油膜为纯油分子, 乳化溢油为油水混合结构, 构建出差异化的荧光基团。在激光作用下具备各自特征的荧光光谱信息, 不同状态显示出较为明显的荧光光谱差异。光谱曲线的形状特征是荧光物质物理化学性质的一种外在体现, 所以从光谱的特征形状来分析、比较一定的光谱参量可以达到物质分类和物种识别的目的和效果。为了实现海面溢油不同状态的快速分类识别, 通过搭建的 LIF 探测系统, 采集了常用成品油不同状态的荧光光谱, 光谱曲线对比发现: 乳化阶段的光谱会表现出荧光峰个数增多、荧光强度改变、荧光峰位偏移等一系列特征。在此基础上, 根据表观统计学原理, 提取光谱的均值、标准差、峰度系数、谱线宽度、曲线斜率等特征参量, 并将这些特征值进行聚类分析。结果显示: 基于激光诱导荧光光谱的海面溢油聚类分析结果与实际溢油状态是基本一致的。即在已知油种的前提下, 该分类方法可较好识别出海面不同的溢油状态。因此该方法可以为海面溢油识别提供一种新思路, 也为 LIF 技术探测质量的提高, 应用水平的提升奠定一定的基础。

关键词 激光诱导荧光; 荧光光谱; 溢油乳化物; 特征参量; 聚类分析

中图分类号: O433.3

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)07-2018-07

引言

近年来随着航海事业、海洋石油开发和沿海经济的发展, 突发性海洋溢油事故隐患大大增加^[1]。溢油事故一旦发生, 受风力、浪潮和海洋漂流等的影响, 会在海面上迅速扩散, 给海洋环境、海洋生物、人类经济生活等带来极大的危害, 造成不可估量的海洋生态环境损害和社会经济损失^[2]。例如美国墨西哥湾和我国渤海湾的溢油事故无疑是其中最具代表性的事件, 一度成为媒体关注的焦点。因此海洋溢油污染的治理、改善, 成为海洋环境保护工程中刻不容缓的重要工作, 而对溢油污染区域准确识别并监测其动态发展变化是控制溢油污染加剧、制定溢油清理方案的关键。

其次溢油进入海域, 由于自身性质和海面环境的不断作用和影响, 会经历扩散、蒸发、溶解、分散、乳化、光氧化、

微生物降解、对悬浮物的吸附和沉积到海底等复杂的风化过程^[3]。我们将其简单区分为未乳化、乳化、降解等三个主要的阶段。而对海面上的溢油而言, 主要包括未乳化与乳化两个不同阶段。不同的海面溢油污染类型, 需要采用不同的应急处理策略, 如围隔围挡、燃烧消除等^[4]。

另外从溢油探测技术来看, 激光诱导荧光(LIF)技术指依靠激光源发射激光到海面, 海水及各种溢油成分受激发射含各种成分信息的荧光。它是一种基于光致发光的物质成分和含量分析技术, 因其能够探测到石油最主要特性, 即独特的石油荧光光谱特征, 被认为是目前海面溢油遥感探测的最有效手段之一。本文基于 LIF 探测系统获取的未乳化与乳化溢油荧光光谱信息, 分析比较得出两者光谱的差异性, 并根据光谱差异对溢油状态进行分类, 可为海面溢油状态的快速识别提供一种新的方法。

收稿日期: 2021-06-29, 修订日期: 2021-08-24

基金项目: 国家科技重大专项(2017ZX05019001-011)资助

作者简介: 袁丽, 女, 1984年生, 成都信息工程大学计算机学院讲师

e-mail: yuanli.good@163.com

1 实验部分

1.1 实验系统

LIF 光谱实验装置原理图如图 1 所示。实验采用 NDV4542 激光二极管，以 405 nm 激光作为激发光源。光谱仪为 AvaSpec-ULS204，依据溢油荧光光谱信号的响应波段，将波段接收范围设定为 420~600 nm。光谱仪获得的荧光光谱通过计算机进行分析和处理。电子显微镜用来观察乳化液中液滴的存在方式。

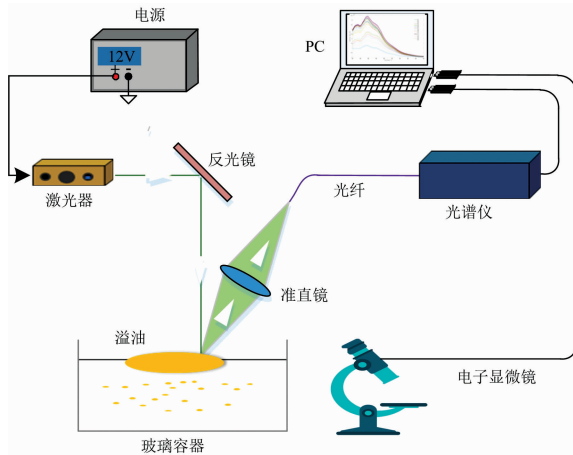


图 1 LIF 系统测量溢油荧光示意图

Fig. 1 Schematic diagram of LIF system measuring oil spill fluorescence

1.2 材料与数据采集

选取市售柴油、煤油两种常见成品油作为实验用油，其中，采用加入乳化剂的方式配备溢油乳化物，在玻璃容器中先加入适量比例的混合乳化剂，再加入定量的成品油和水，用搅拌机进行搅拌，即可制备出一定油水比的溢油乳化物；采用平铺扩散的方法来制备油膜，用滴管将不同量的油滴到玻璃容器水面上，静置一段时间，待油膜均匀扩散后，即可获得不同厚度的油膜。

在实验数据收集过程中，受背景噪声、激发光能量波动、荧光收集效率变化的影响，会造成光谱信号不稳定从而

影响后续的分析结果，对于信噪比过低的光谱信号可以采用 Savitzky-Golay 滤波器^[5]平滑处理。另对于获取的光谱，将不同位置多次采集的信号求平均值，并去除背景光信号。采集柴油油膜和煤油油膜光谱时，为了使实验更贴近实际情况，每组油膜厚度的选取均不相同。由于乳化因水油比例的不同所呈现的荧光光谱会有差异，采集乳化柴油光谱时，制备了 33 种，水占比范围为 1%~98% 的不同油水比例的乳液，每个油水比例采集 2 组数据；采集乳化煤油光谱时，选用与柴油相同的方法。实验中采集乳化柴油光谱 66 组，乳化煤油光谱 42 组，柴油油膜光谱 25 组，煤油油膜光谱 27 组，共计光谱数据 160 组。

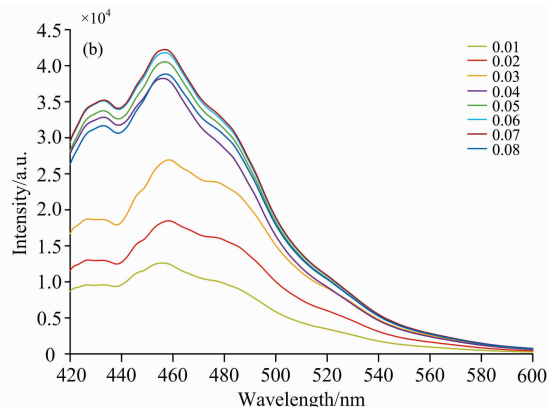
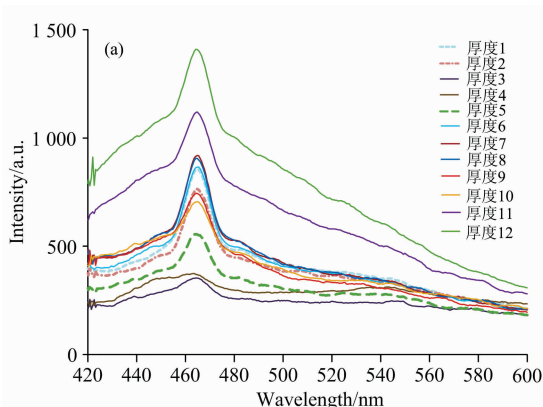
2 结果与讨论

2.1 荧光光谱变化规律

不同厚度的油膜为纯油分子，乳化溢油为油水混合结构，不同油水比的乳化溢油又具有不同的液滴存在方式。通过显微镜观察配置的乳液液滴分布，以及根据油与水在乳液中角色的不同，乳化溢油存在油包水、油包水包油、水包油包水、水包油四种方式。由于油包水包油和水包油包水没有明确的水油比例界限，将两者合称为多重状态。所以按液滴存在方式将乳化溢油状态分为油包水、多重、水包油三种。加上未乳化时的油膜，海面溢油可看作包含四种状态。不同状态溢油由于荧光团的不同表现，在激光作用下激发出的荧光信息也会不同。因此同一实验条件下，不同状态的海面溢油呈现出不同的荧光光谱曲线形状。

分别选取柴油、煤油不同状态的部分数据，对其波形进行展示。如图 2、图 3 所示。其中，两图中的分图(a)中图例代表的不同厚度对应不同油滴数目，分图(b)，(c)和(d)中图例均为不同含水率。

在之前的研究工作中^[6]，我们已经总结过溢油乳化物荧光特性变化规律，详细论述了含水与不含水以及不同含水下的光谱区别和产生的原因。分析不同状态溢油光谱曲线图，也可看出，不管是柴油油膜与乳化柴油的对比，还是煤油油膜与乳化煤油的对比，曲线形状的不同均表现为：荧光峰个数、强度以及峰位的不同。这种差异有利于运用特征参量化+聚类分析法进行区分识别。



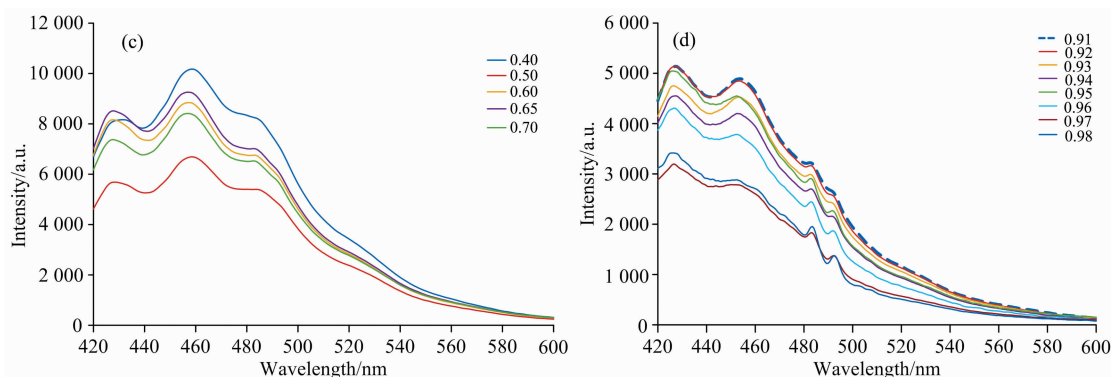


图 2 柴油不同状态光谱曲线图

(a): 柴油油膜; (b): 油包水型乳化柴油; (c): 多重型乳化柴油; (d): 水包油型乳化柴油

Fig. 2 Spectrum curves of diesel oil in different states

(a): Diesel oil film; (b): Water in oil emulsified diesel oil;

(c): Multi heavy emulsified diesel; (d): Oil in water emulsified diesel oil

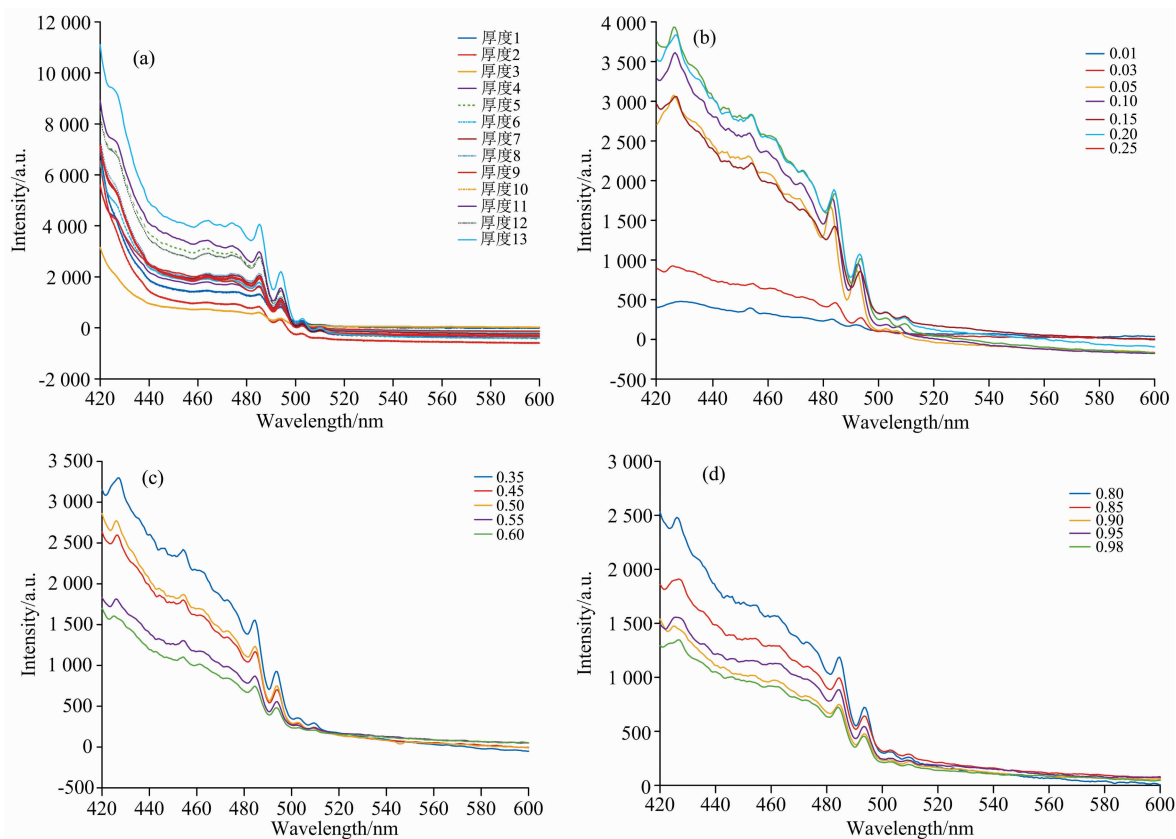


图 3 煤油不同状态光谱曲线图

(a): 煤油油膜; (b): 油包水型乳化煤油; (c): 多重型乳化煤油; (d): 水包油型乳化煤油

Fig. 3 Spectrum curves of kerosene in different states

(a): Kerosene film; (b): Water in oil emulsified kerosene;

(c): Multi heavy emulsified kerosene; (d): Oil in water emulsified kerosene

2.2 溢油状态识别

2.2.1 特征参量化

前面研究得出的光谱变化规律可以构成溢油状态的识别依据。但由于这些特征属于光谱总体直观形状的描述,需要

先进行参数化,将描述性特征用具体数据表示出来,即实现形态空间到数据空间的转换。

将乳化溢油荧光光谱外观形态进行参数化的过程,主要包括荧光峰数,荧光峰值,荧光峰位等几个相关特征进行数

据化表示的过程。

首先，选择光谱的平均值和标准差来表示光谱曲线的一般形状，其中

平均值：表示了荧光光谱的平均能量强度，反映数据的集中趋势。计算公式为

$$\bar{Z} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Z_i \quad (1)$$

标准差：代表谱值的离散化程度，计算公式为

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Z_i - \bar{Z})^2} \quad (2)$$

选择峰度系数来表示光谱曲线上荧光峰的形态特点，正态分布的峰度为 0，其他分布的峰度是以正态分布为标准描述该分布密度形状为陡峭或平坦的数字特征。计算公式为

$$k = \frac{E(x - \bar{x})^4}{s^2} \quad (3)$$

其次，荧光峰数用光谱的曲线斜率来表示，即通过相邻波长差范围内斜率的乘积为负数，且两个斜率是正负次序来确定。

荧光峰位用谱线宽度来表示，谱线宽度指的是光谱曲线最大强度的一半处所对应的两个波长之差，也称为半宽度，此处选用的参数为最大峰高度的半宽度。

荧光峰强：确定好荧光峰位后，对应的荧光强度值。此处涉及的参量记为最高峰高度。

最后借助 matlab 工具，对光谱进行特征参数化，其中，平均值所用函数为 $M = \text{mean}(A, \text{dim})$ ，标准差也就是方差的算术平方根，这里计算方差所用函数为 $V = \text{var}(A, \omega, \text{dim})$ ；峰度系数计算函数为 $k = \text{kurtosis}(X, \text{flag})$ ；最高峰高度、最大峰高度的半宽度几个参数计算所用函数为 $[\text{PKS}, \text{LOCS}, \text{W}, \text{P}] = \text{findpeaks}(Y)$ ；求曲线斜率采用插值后差分

代微分的方法，根据斜率值判断荧光峰数。

2.2.2 聚类分析

聚类分析是以样品或指标之间的相近程度为依据对研究对象进行分类的统计分析技术，可对各种类型的数据进行分类分析。聚类分析不需要进行样本训练，是一种无指导学习的分类方法^[7-8]。

其基本原理为：根据研究对象指标(变量)或者研究的样本(网点)之间存在的不同程度的相似性(相似程度—用样品或者变量之间的距离度量)，对于一批分析样品的多个具体观测指标或者样品本身，通过研究找出一些可以用来衡量指标或者样本之间亲疏关系的统计量，将这些统计量作为组划分或类划分的输入依据。在一定的阈值指标下，将相似程度较大的一部分变量(或样本)聚合为一类，而将另外一部分变量(或样本)根据相似程度聚合成另一类。逐步进行下去，直到最后，所有的变量(或样本)都处于某一类中。

对描述性特征进行参数化后，将转换后的数据再次进行标准化处理，即可作为聚类分析的输入参量。

本文实现样本聚类，综合考虑各种方法的利弊后，确定采用分层聚类^[9]实现。样本之间的相似性度量，经过反复尝试之后采用欧几里得距离^[10]作为样本之间相似性度量，实际分析中两个样本如果同属于一类，则其特征参量相似性越高，欧几里得距离值应该越小，即分类方法采用最短距离法。

2.2.3 识别结果

利用 matlab 编写相应的算法对荧光光谱数据进行计算，对应的相关特征参数如表 1 所示。编号 1—66 为乳化柴油油相关数据，67—91 号为柴油油膜相关数据；92—133 号为乳化煤油相关数据，134—160 号为煤油油膜相关数据。

表 1 特征参数表

Table 1 Characteristic parameter table

编号	均值	标准差	峰度系数	最大峰高度	最大峰高度半宽度	荧光峰数目
1	0.418 992	0.349 964	1.424 839	0.295 364	24.302 368	2
2	0.419 815	0.350 127	1.425 292	0.294 246	24.271 999	2
3	0.438 161	0.347 068	1.445 270	0.362 427	37.664 815	
...
68	0.401 553	0.257 543	2.291 812	0.565 183	18.398 540	2
69	0.416 309	0.263 161	2.132 621	0.572 995	21.059 330	2
...

接下来利用 SPSS 软件的系统聚类，将均值、标准差、峰度系数、最大峰高度、荧光峰数、最大峰高度半宽度几个参数作为输入参量，对柴油数据和煤油数据分别进行分类，实现数据空间到对象空间的转换。结果如图 4 和图 5 所示。

图 4 横轴为不同的柴油数据(91 组)，纵轴为类别相对距离，从上往下的竖线代表不同相对距离下柴油状态的类别。

图 5 横轴代表不同的煤油数据(69 组)，纵轴为类别相对距离，从上往下的竖线代表不同相对距离下煤油状态的类别。

根据分类树状图的结果，如果二分类，为乳化与未乳化

的区分；如果四分类，为油包水、多重、水包油、油膜四种状态的区分，区分具体结果如表 2 和表 3 所示。

通过表中结果的对照，可以看出，对于柴油和煤油，乳化与未乳化的分类，该方法与实际状态是完全一致的，即能完全识别乳化与未乳化；划分四个类别时，多重状态有个别归为油包水或水包油，考虑因为多重状态本身的界定并没有十分准确的一个油水比值，而实验数据是连续间隔选取的油水比，物质成分是十分相近的，所以出现多重状态里的个别划分不准，是允许存在的。总的说来，该方法可以很好实现对溢油不同状态的划分。

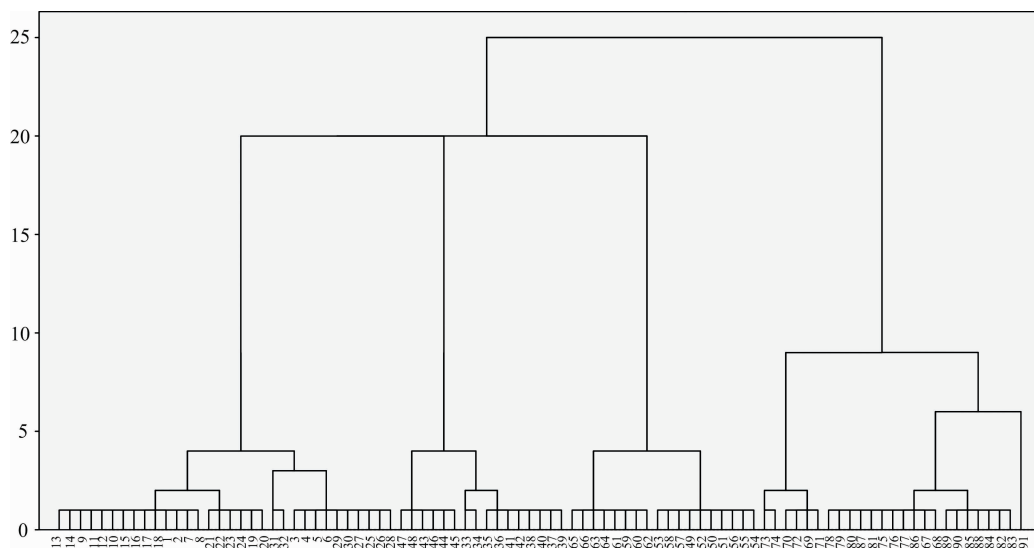


图 4 柴油状态分类树状图
Fig. 4 Tree diagram of diesel status classification

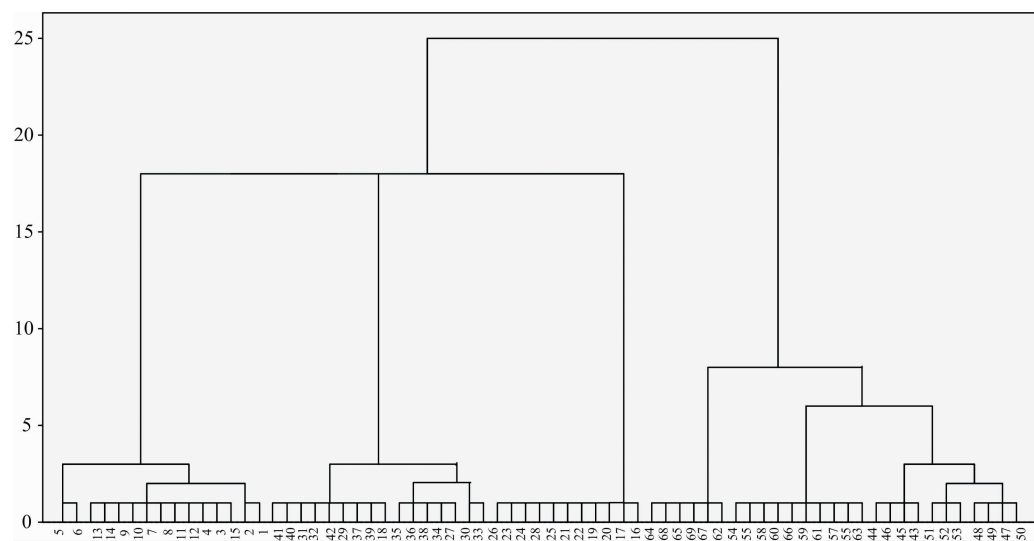


图 5 煤油状态分类树状图
Fig. 5 Kerosene status classification tree

表 2 二分类结果对照表

油种	对比	乳化	未乳化
柴油	实际	1—66	67—91
	算法	1—66	67—91
煤油	实际	1—42	43—69
	算法	1—42	43—69

表 3 四分类结果对照表

油种	对比	油包水	多重	水包油	油膜
柴油	实际	1—30	31—43	44—66	67—91
	算法	1—32	33—48	49—66	67—91
煤油	实际	1—16	17—28	29—42	43—69
	算法	1—15	16, 17, 19—26, 28	29—42, 18, 27	43—69

3 结 论

荧光光谱的形状取决于物质的分子结构, 基于此, 论文从光谱形状的不同出发, 利用统计特征和波形特征, 找到描

述乳化与未乳化, 以及不同类型乳化的光谱不同形状的数据化参量, 并使用聚类分析的方法, 最终实现已知油种前提下的海面溢油不同状态的区分和识别。当前关于油种识别已见相关算法, 后续可结合油种的识别方法, 进行更深入全面的研究, 以期实现不同油种不同溢油状态的识别。

References

- [1] Dutta S, Joseph M, Kumari E V S S, et al. Journal of the Indian Society of Remote Sensing, 2018, 46: 633.
- [2] Babichenko S, Poryvkina L, Rebane O, et al. International Journal of Remote Sensing, 2016, 37(16): 3924.
- [3] LUAN Xiao-ning, ZHANG Feng, GUO Jin-jia, et al(栾晓宁, 张 锋, 郭金家, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(7): 2092.
- [4] LU Ying-cheng, LIU Jian-qiang, DING Jing, et al(陆应诚, 刘建强, 丁 静, 等). Chinese Science Bulletin(科学通报), 2019, 64(31): 3213.
- [5] ZHU Hong-yun, WANG Chang-long, WANG Jian-bin, et al(朱红运, 王长龙, 王建斌, 等). Journal of Computer Applications(计算机应用), 2015, 35(10): 3004.
- [6] YUAN Li, KONG De-ming, ZHANG Xiao-dan, et al(袁 丽, 孔德明, 张晓丹, 等). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2020, 47(10): 1011003.
- [7] YANG Sen(杨 森). Computer Security(计算机安全), 2014, (1): 36.
- [8] CHEN Ying, ZHU Ming, LI Zhao-ze(陈 莹, 朱 明, 李兆泽). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2014, 41(12): 1209002.
- [9] WANG Xin, WANG Hong-guo, WANG Jun, et al(王 鑫, 王洪国, 王 珺, 等). Computer Technology and Development(计算机技术与发展), 2006, 16(10): 20.
- [10] XIE Ya-qi, MIU Yang, LIANG Wei, et al(谢亚旗, 缪 杨, 梁 伟, 等). Electronic Technology & Software Engineering(电子技术与软件工程), 2020, (18): 146.

Research on Oil Spill Status Recognition Based on LIF

YUAN Li¹, XIE Bei-bei², CUI Yong-qiang², ZHANG Xiao-dan², JIAO Hui-hui²

1. School of Computer Science, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China
2. College of Information Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China

Abstract With the rapid development of the marine transportation industry and the offshore oil exploitation industry, oil spill pollution is becoming increasingly serious, posing a great threat to the marine environment and ecological balance. Therefore, the treatment and improvement of oil spill pollution have become an urgent and important work in marine environmental protection engineering. The identification of oil spills in different states is the basis and key to solving the problem of oil spill pollution. The oil spill on the sea mainly includes two different stages: non-emulsification and emulsification. The former is in the form of oil film with different thicknesses, while the latter is in oil spill emulsion with different oil-water ratios. The oil spill in different states has different element compositions: the oil film is a pure oil molecule, the emulsified oil spill is an oil-water mixed structure, and the fluorescent group is formed. Under the action of the laser, it has its own characteristic fluorescence spectrum information, and different states show obvious fluorescence spectrum differences. The shape feature of the spectral curve is an external manifestation of fluorescent substances' physical and chemical properties, so analyzing and comparing certain spectral parameters from the shape feature of the spectrum can achieve the purpose and effect of substance classification and species identification. In order to realize the rapid classification and identification of different states of oil spills on the sea, the LIF detection system was built to collect the fluorescence spectra of common oil products in different states. The comparison of the spectral curves shows that the spectrum in the emulsification stage will show a series of characteristics, such as the increase in the number of fluorescence peaks, the change of fluorescence intensity, the shift of fluorescence peak position and so on. According to the principle of apparent statistics, the mean value, standard deviation, kurtosis coefficient, spectral linewidth, curve slope and other characteristic parameters of the spectrum are extracted, and these characteristic values are used for cluster analysis. The results show that the cluster analysis results of oil spills based on laser-induced fluorescence spectrum are consistent with the actual oil spill status. Based on the premise of known oil species, the classification method can better identify

different oil spill states on the sea. Therefore, this method can provide a new idea for identifying oil spills on the sea and lay a foundation for the improvement of LIF technology detection quality and application level.

Keywords Laser induced fluorescence; Fluorescence spectrum; Oil spill emulsions; Characteristic parameter; Cluster analysis

(Received Jun. 29, 2021; accepted Aug. 24, 2021)

第 22 届全国分子光谱学学术会议暨 2022 年光谱年会 (第一轮通知)

由中国光学学会和中国化学会以及中国光学会光谱专业委员会主办的“第 22 届全国分子光谱学学术会议暨 2022 年光谱年会”将于 2022 年 11 月 11 日—14 日在云南昆明召开,会议由云南师范大学承办。本次大会是我国光谱科学工作者的又一次学术盛会,将秉承前 21 届分子光谱学学术会议之宗旨,全力展示我国在光谱及相关领域的最新研究进展及取得的成果。同时,会议为增进广大光谱科学工作者及其支持光谱事业的企事业单位的交流与合作搭建平台,共同促进我国光谱事业的发展。届时大会组委会将邀请国内外光谱及相关领域的院士、知名专家学者到会作大会报告,会议还将组织各类专题讨论和学术交流活动。

征文范围

分子光谱理论以应用研究,包括红外光谱、拉曼光谱、荧光光谱、磷光光谱、紫外-可见吸收光谱、化学发光等光谱技术在物理、化学、生物、材料科学、表面/界面科学、医药、环境、工业过程、催化学、地学、农林及其他领域的基础理论与应用研究的最新科研成果。光学工程、原子光谱、激光光谱、光谱成像等各类光谱技术的新理论和应用研究成果。同时也欢迎光谱相关技术新的基础研究和应用成果。

论文摘要要求

1. 论文内容必须是未在期刊杂志上发表过或其他全国或国际会议宣读过。
2. 提交论文扩展摘要一份,纸张大小用 A4 纸版式(用 Office word 软件排版,页边距为 2 cm,单倍行距)。
3. 扩展摘要按以下顺序排版:文题(三号黑体居中);作者(四号仿宋居中);单位(小四号宋体居中,含所在省市、邮政编码、电子邮址(如有));论文的创新性,研究意义与结果(五号宋体);关键词和主要参考文献(自版芯左起,五号宋体)。文稿中可穿插主要论据的图、表和照片,图题、图注和表题、表注一律用英文表述。摘要的字数,包括图,表,参考文献,总共不能超过 2 个页面。
4. 具体投稿要求可参看模板及《光谱学与光谱分析》征稿简则。稿件一经录用,将由《光谱学与光谱分析》以增刊或会议论文集形式发表。论文摘要模板请参考:<http://www.sinospectroscopy.org.cn/uploads/newsfile/20110928105323.doc>
5. 论文摘要截稿日期:2022 年 6 月 30 日。

论文摘要提交方式

欢迎大家通过网站提交论文,请您注册登陆光谱网(<http://www.sinospectroscopy.org.cn>),在会议主页会议会展栏目下的本次会议通道,点击会议投稿按提示要求上传您的论文摘要。论文摘要将组织专家评审或采用网上评审的方式,您可在网上浏览对您论文的评审结果和修改意见。若通过电子邮件方式提交论文,请发往:ouquanhong@163.com。

论文摘要提交具体步骤

1. 请您在光谱网上(<http://www.sinospectroscopy.org.cn>)用真实姓名注册,注册系统已经设置认证功能,请用手机号码或邮箱注册。
2. 点击光谱网会议会展栏目,选择《第 22 届全国分子光谱学学术会议暨 2022 年光谱年会》。
3. 点击会议基本情况下的会议快捷通道中的“会议投稿”。
4. 输入用户名和密码登陆,在页面下选择稿件提交。
5. 按照提示提交稿件。

(下转 2062 页)