

НАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ФОНЕ ЭВТРОФНОЙ ВОДЫ В УСЛОВИЯХ ВЕТРОВОГО ВОЛНЕНИЯ

А.А. Мольков

Институт прикладной физики Российской академии наук,

г. Нижний Новгород, Россия

Волжский государственный университет водного транспорта,

г. Нижний Новгород, Россия

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8550-2418>

В.В. Пелевин

Институт океанологии им. П.П. Ширинова Российской академии наук,

г. Москва, Россия

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6016-8970>

Аннотация. В работе представлены результаты натурального исследования флуоресценции веществ загрязнителей (дизельного топлива и нефти марки Urals), а также спиртового раствора олеиновой кислоты, имитирующей нефть по вязко-упругим характеристикам. Для этого на Горьковском водохранилище в условиях ветрового волнения создавались локальные области искусственных поверхностных загрязнений (сликов), последовательно пересекаемые под различными углами к ветру и волнению при непрерывном лидарном зондировании верхнего водного слоя. Регистрация сигналов осуществлялась лазерным ультрафиолетовым флуоресцентным лидаром девятого поколения УФЛ-9 разработки Института океанологии РАН. В ходе анализа сигналов были установлены спектральные интенсивности и особенности флуоресценции исследуемых веществ, даны оценки возможности обнаружения веществ на фоне эвтрофной воды, обнаружены загрязнения в той части взволнованной водной поверхности, где визуальное наблюдение загрязнителей не дает результата, а также качественно проанализированы возможности оценки толщин пленок. Полученные результаты полезны для дальнейшего развития флуоресцентных методов и средств оперативного дистанционного мониторинга опасных загрязнений водоема.

Ключевые слова: флуоресценция, лидарное зондирование, слики, антропогенные загрязнения, нефть, дизель, ветровое волнение, внутренние водоемы

Введение

Важным индикатором антропогенных загрязнений водоема (отходы промышленных предприятий, бытовые сточные воды, сбросы и утечки нефтепродуктов) являются слики (участки поверхности с пониженной интенсивностью мелкомасштабных волн), в подавляющем большинстве связанные с пленками поверхностно-активных веществ (ПАВ) на водной поверхности. Исследование сликов относится к трудным задачам по целому ряду причин: разнообразие состава и физических свойств ПАВ, неоднородность распределения по поверхности, влияние внешних факторов (волнение, течения), условия освещения, геометрия наблюдения и прочие.

В настоящее время слики наблюдаются с помощью средств дистанционного зондирования космического, судового, авиа или берегового базирования, позволяя получать предварительную информацию о веществе пленки, ее толщине, площади покрытия и динамике распространения [1, 2]. Наиболее информативными являются оптические методы, включающие в себя анализ изображений ультрафиолетового (УФ), видимого и инфракрасного (ИК) диапазонов, а также методы лидарного зондирования верхнего водного слоя. Первое направление получило широкое распространение в связи с развитием спутникового зондирования и зачастую применяется при анализе толстых (от сотен микрон) нефтяных пленок, возникших при крупных авариях на танкерах или нефтяных платформах (см, например, обзоры [1, 2] и процитированную там литературу). Второе направление в 70–80-е годы прошлого столетия было широко представлено авиационными лидарами дальнего ИК-диапазона, которые также использовались для обнаружения толстых нефтяных пленок и оценки их толщины [3–5]. Однако, сегодня особое внимание уделяется флуоресцентным лидарам, позволяющим проводить скоростную и высокопроизводительную съемку верхнего слоя водоема на предмет загрязнения нефтью, как находящейся на поверхности, так и эмульгированной в водной толще (см., например, [6]).

В лабораторных условиях, флуоресцентный метод позволяет идентифицировать образцы нефтепродуктов за счет уникальности их спектров флуоресценции [7–9]. Однако когда исследуется образец «вода+пленка», то его спектр меняется как по форме, так и по интенсивности вследствие дополнительной флуоресценции воды, растворенного органического вещества (РОВ) и взвеси (в частности, фитопланктона) [10, 11]. С одной стороны, это ставит дополнительную задачу, заключающуюся в выделении спектра пленки

из суммарного спектра флуоресценции, а, с другой стороны, дает возможность оценки толщины тонкой (менее 10 мкм) пленки по ослаблению неупругого (комбинационного) рассеяния УФ излучения в верхнем водном слое [12, 13], вызванного поглощением части излучения пленкой. При этом необходимо учитывать, что при отборе и изучении проб пленок в лаборатории их характеристики могут существенно отличаться от исходных по ряду причин: несовершенство методик отбора проб, условий их транспортировки и хранения и др. Эти причины отсутствуют при работе в натуральных условиях, но возникают другие сложности стохастической природы: изменчивость первичных гидрооптических характеристик, волнение, солнечные блики, нестационарность условий освещения и др. Их влияние может приводить к значительным ошибкам, вплоть до невозможности получения результата из-за «отсутствия» отраженного водной поверхностью сигнала в условиях ветрового волнения.

На практике, ввиду несовершенства имеющихся методов или принципиальных ограничений в их использовании, наибольший интерес представляют толстые пленки (от сотен микрон), поскольку они связаны с крупными разливами, представляющими значительную угрозу экологии прибрежной морской зоны. Но в условиях внутренних водоемов не менее важны тонкие пленки, являющиеся маркером производственных и сточных сбросов, а также процессов эвтрофикации водоемов. Исследованию особенностей флуоресценции тонких пленок различных веществ-загрязнителей на фоне эвтрофной воды в условиях ветрового волнения посвящена настоящая работа.

Район и методика измерений

Работы по исследованию флуоресценции сликов проводились на Горьковском водохранилище в условиях 1–2 балльного волнения вдалеке от берега с борта моторной лодки «Волжанка-46» в условиях сплошной облачности. Регистрация скорости движения и координат осуществлялась с помощью бортового картплоттера Garmin Echo 52cv.

В дни измерений ветер имел юго-восточное направление, его скорость варьировалась в пределах 3–6 м/с. Средние значения ветра в течение суток брались из базы данных архива погоды [14] близлежащей станции Волжской ГМО.

Искусственные слики последовательно создавались на взволнованной водной поверхности путем нанесения на нее 150 мл следующих веществ: 50% спиртовой раствор олеиновой кислоты, дизельное топливо и сырая нефть марки Urals. Спустя 10–20 минут после разлива, когда слик вытягивался в длину на 50–100 м, осуществлялись его пересечения в направлении ветра, навстречу и перпендикулярно ветру (рис. 1). Границы сликов регистрировались визуально (рис. 2), а соответствующие времена их пересечения фиксировались в бортовом журнале. По окончании работ с одним сликом, осуществлялся сбор вещества с поверхности, после чего разливался новый слик.

Возбуждение и регистрация флуоресценции чистой (свободной от слика) воды и воды покрытой пленкой производилась лазерным ультрафиолетовым флуоресцентным лидаром УФЛ-9 разработки Института океанологии РАН [15]. Лидар размещался в носовой части моторной лодки под углом 30° к вертикали и 60° к форштевню лодки, т.е. таким образом, чтобы зондировать невозмущенный участок водной поверхности спереди лодки, минимизируя возможные помехи, связанные с попаданием брызг в поле зрения прибора (рис. 3). Возбуждение флуоресценции в верхнем водном слое толщиной порядка 1 м происходило одновременно на двух длинах волн лазера, в УФ и видимом спектральном диапазоне – 355 нм и 532 нм, а регистрация сигналов осуществлялась одновременно в 4 каналах. Из них каналы 355 нм (упругое рассеяние (УР) лазерного УФ импульса), 404 нм (комбинационное, или рамановское, рассеяние (КР) лазерного УФ импульса), 440 нм (вблизи спектрального максимума флуоресценции РОВ природного происхождения) были постоянны, а в четвертом канале можно было выбирать между следующими длинами волн: 385 нм, 424 нм, 460 нм, 500 нм, 532 нм, 620 нм, 650 нм и 685 нм. Смена светофильтров в четвертом канале осуществлялась после каждого прохода слика с тем, чтобы зарегистрировать его флуоресценцию на максимальном количестве длин волн. Регистрация сигналов всегда начиналась с участка чистой воды перед сликом, затем продолжалась в слике и заканчивалась на участке чистой воды после слика. Частота зондирований составляла 2 Гц, что при средней скорости движения лодки 1 м/с позволяло получать пространственное разрешение 0,5 м.

Зарегистрированные спектры флуоресценции обрабатывались и анализировались в Microsoft Excel и визуализировались в Surfer.

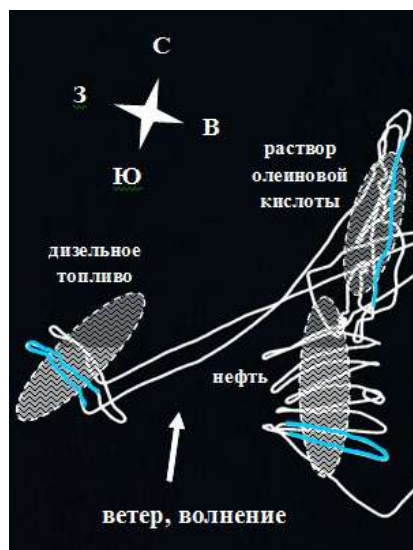


Рис. 1. Схема проведения натурального эксперимента: белой линией отмечен маршрут следования лодки, а заштрихованными овалами схематично представлены слики. Голубым цветом отмечены разрезы, на которых анализируются лидарные сигналы



Рис. 2. Пример визуального наблюдения дизельного слика в условиях сплошной облачности на начальной стадии растекания



Рис. 3. Лазерный ультрафиолетовый флуоресцентный лидар УФЛ-9 на борту моторной лодки Волжанка-46

Результаты и их обсуждение

Результаты настоящей работы основаны на данных одного из дней натуральных измерений, когда было выполнено 5 пересечений олеинового слика в направлении ветра и навстречу ветру, 7 и 11 поперечных ветру пересечений дизельного и нефтяного сликков соответственно. Средняя протяженность слика в направлении ветра составляла 100 м, а средняя толщина пленки оценивалась в десятые доли микрон в предположении, что пленка распределена по поверхности квазиоднородно, а слик имеет форму эллипса. На практике такие приближения можно считать очень грубыми, а реальные значения толщин пленок принять на уровне микрон. Пленки таких толщин относятся к тонким, находящимся на границе возможностей средств дистанционного обнаружения. Рассмотрим особенности их проявления в лидарном сигнале на примере рис. 4, где представлены временные записи сигналов упругого рассеяния излучения на 355 нм и флуоресценции на 404 нм, 440 нм и 500 нм на выборочных пересечениях олеинового, дизельного и нефтяных сликков. В качестве таковых были выбраны: одиночное пересечение олеинового слика вдоль вытянутости слика, а также последовательные двукратные пересечения дизельного и нефтяного слика поперек их вытянутости (голубые кривые на рис. 1). Пересечения сликков разных веществ осуществлялись в различное время дня, при этом сами сликки были разнесены в пространстве на расстояния до 1 км. Это сказалось на различных уровнях фоновых (на воде без пленки) сигналов на всех длинах волн вследствие возможных вариаций первичных гидрооптических характеристик, вызванных проточностью водоема и ветровым дрейфом. В качестве примера на рис. 5 приведены вариации спектра показателя поглощения света водой в Горьковском водохранилище, полученные по результатам анализа проб воды, отобранных в прошлой экспедиции в течение суток вблизи района наблюдения сликков. Видно, что в сине-зеленой области (400 нм – 500 нм) разброс измеренных показателей поглощения находится в пределах 300%, а в УФ области может быть еще больше вследствие возрастающего там поглощения растворенным в воде органическим веществом. Таким образом, учитывая то, что именно этот показатель в эвтрофных водах определяет глубину проникновения излучения, то наблюдаемые вариации фоновых значений лидарных сигналов на уровне 30% в спектральном диапазоне 350–500 нм кажутся допустимыми.

Сигнал упругого рассеяния (355 нм)

Из представленных рисунков видно, что поведение сигнала УР различно для разных веществ: для нефти прослеживаются два провала различной амплитуды, причем второй провал находится на уровне общих флуктуаций сигнала; для дизеля – два отчетливых равношироких максимума близких амплитуд на уровне 25% от фонового сигнала, в то время как прочие флуктуации не превосходили 5%; для раствора олеиновой кислоты – ярко выраженный широкий ассиметричный максимум с амплитудой на уровне 270% от фонового сигнала и продолжительным плавно спадающим «хвостом». Справедливости ради стоит отметить, что представленное для дизельного топлива изображение соответствует второму сликку, когда на поверхность было вылито в 2 раза больше вещества, а именно 300 мл (при 150 мл лидарные сигналы не содержали полезной информации). Но даже в этом случае проявление сликков в сигнале УР не имело постоянства от пересечения к пересечению (повторяемость была на уровне 50%). Значительно стабильнее, как уже отмечалось выше, детектировались сликки из раствора олеиновой кислоты (рис. 4в). При этом форма сигнала УР, вероятно, повторяла распределение толщины пленки, соответствующее известным представлениям: наиболее резкое утолщение наблюдалось на подветренной кромке слика и плавное спадание – с наветренной стороны (красная кривая на рис. 4в). При этом в «хвосте» слика, там, где визуально он уже не наблюдался, в исходном (не сглаженном) сигнале УР обращают на себя внимание периодические максимумы с периодом порядка 7–10 с, совпадающим с периодом энергонесущей поверхностной волны. Установить эту связь удалось благодаря анализу скорости движения лодки по данным бортового картплоттера, которая также периодически менялась за счет «подтормаживаний» лодки во впадинах волн и ускорений на гребнях. Совместно проанализированные со скоростью лодки данные о пройденном ею пути показали, что длина поверхностной волны в среднем составляла 8 м. Таким образом, когда 5-метровая лодка оказывалась во впадине, лидар зондировал участок поверхности, наклоненный в его сторону, что локально приближало геометрию наблюдения к квазизеркальной, способствуя усилению сигнала УР. При этом квазизеркальные отражения наблюдались и перед сликком, в области чистой воды, однако их интенсивность была заметно ниже. Обнаруженный эффект был замечен во всех пересечениях олеинового слика как в направлении ветра, так и навстречу ему, что позволяет исключить из рассмотрения предположение о модуляции сигнала УР за счет периодического попадания в поле зрения лидара отбойной волны при восхождении лодки на ее гребень. Полученный результат важен для практического применения, поскольку наветренная граница слика имеет сложную гребенчатую структуру [17, 18] и сопровождается отрывом частей слика со временем, что суммарно затрудняет визуальное детектирование слика. Вместе с тем, профили сглаженного сигнала УР вдоль всего слика и в области за ним вместе с данными об объеме вылитого вещества, геометрии слика и эмпирической зависимостью отношения его полуосей [19], вероятно, могут быть результативны при оценках толщины пленки в размерных единицах.

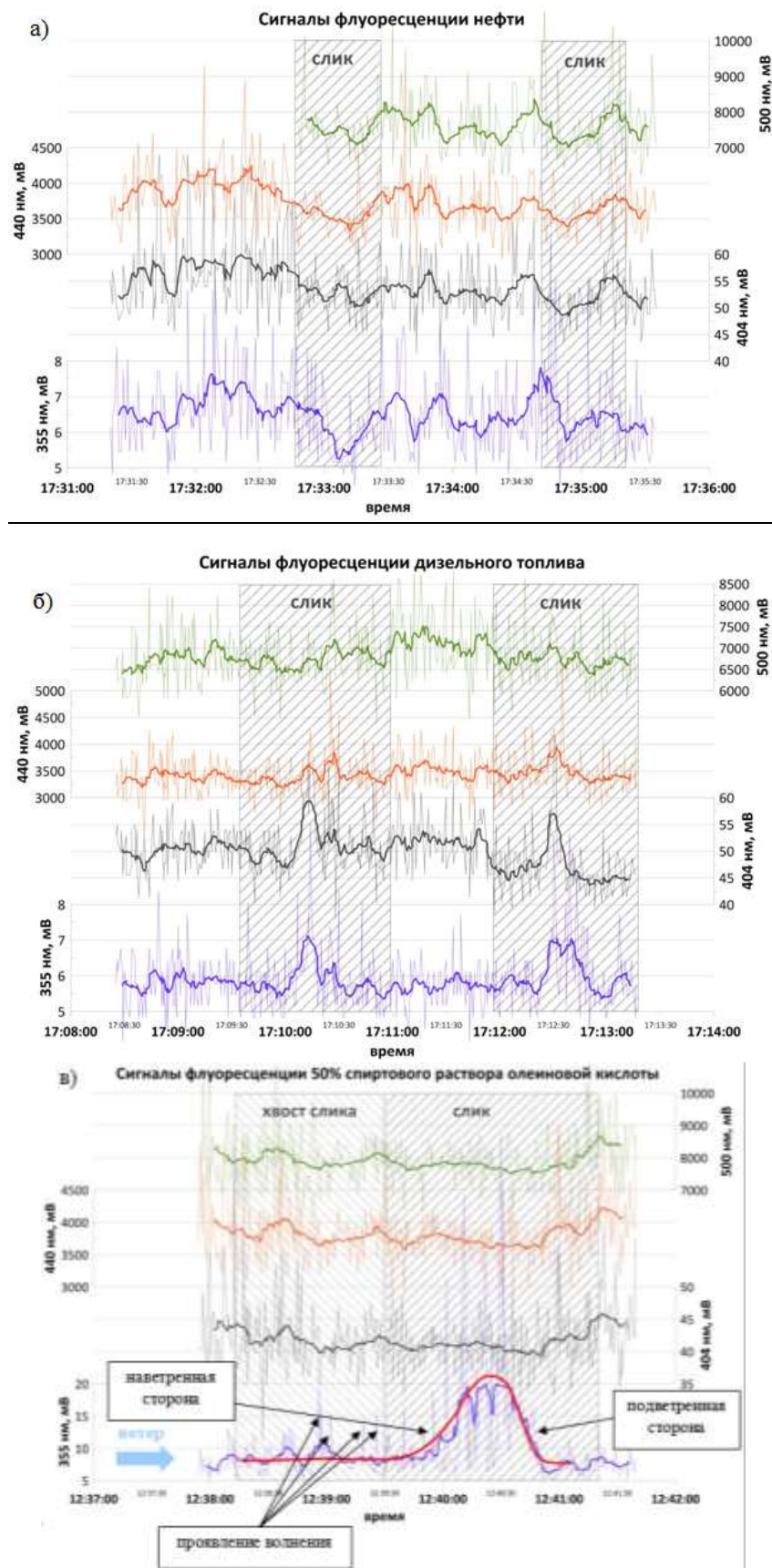


Рис. 4. Временные записи сигналов флуоресценции нефтяного (а), дизельного (б) и олеинового (в) сликов на длинах волн 355 нм, 404 нм, 440 нм и 500 нм. Жирными кривыми отмечены средние значения сигналов, полученные скользящим окном по 11 отсчетам, т.е. 5 сек. Вертикальные области с наклонной штриховкой схематично поясняют границы сликов, положение границ которых определялось визуальным наблюдением

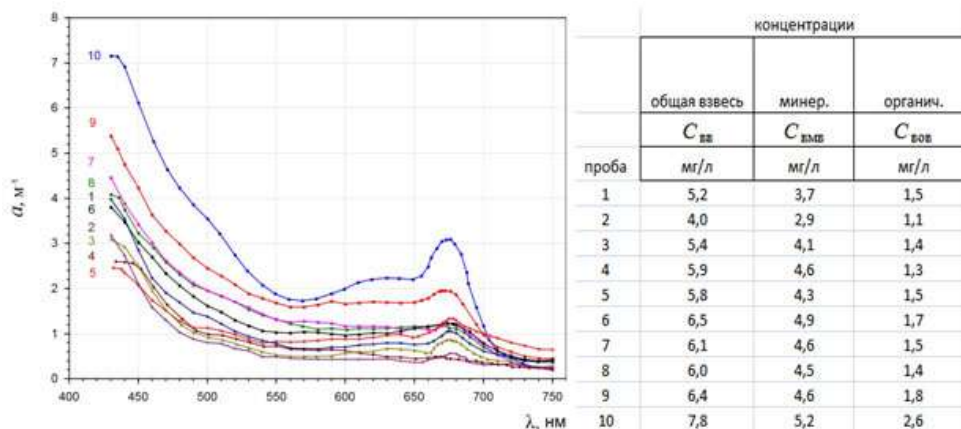


Рис. 5. Спектральный показатель поглощения света совокупностью растворенных и взвешенных веществ (для 10-ти проб)

Сигналы флуоресценции

На рис. 6а представлен спектр флуоресценции воды при ее зондировании лазером 355 нм [20]. Тонкая пленка на поверхности воды за счет поглощения части излучения приводит к ослаблению КР сигнала на 404 нм с одновременным «проседанием» переднего склона флуоресценции РОВ, а также к возможному изменению формы спектра флуоресценции РОВ за счет дополнительной флуоресценции вещества пленки. В качестве примера трансформации спектра флуоресценции верхнего водного слоя поверхностной пленкой, на рис. 6б приведены изображения измеренных спектров флуоресценции с пленкой и без при лазерном возбуждении на 308 нм (рис. 6б) из работы [21]. Видно, что тонкая пленка частично гасит комбинационное рассеяние, а толстая – полностью. Вместе с тем, пик полной флуоресценции смещается с 430 нм для чистой воды к 450 нм для поверхности покрытой пленкой.

В нашем случае, согласно рис. 4 а-в, сигналы КР и флуоресценции на 440 нм действительно просели в слике для всех исследуемых веществ, но по-разному: для нефти проседание сигнала оказалось не столь интенсивно, но заметно за счет протяженной формы, имеющей повторение при вторичном пересечении слика; для дизеля заметное проседание сигнала было нерегулярным, как и в случае с сигналом УР, рассмотренным выше; для олеиновой кислоты наблюдалось стабильное проседание сигнала. Аналогичные результаты были получены и для других пересечений сликов, а также для каналов 385 нм и 500 нм. Более длинноволновые каналы 620 нм и 650 нм оказались чувствительны только к олеиновой пленке, что, вероятно связано с тем, что пик флуоресценции олеиновой кислоты находится правее пика РОВ, а именно на 500 нм [22]. В целом, можно сделать вывод, что рассматриваемые пленки дизельного топлива и нефти оказались слишком тонкими, чтобы оказывать заметное и регулярное воздействие на сигналы флуоресценции, а пленки из раствора олеиновой кислоты – вполне пригодными для их детектирования по флуоресценции. Нельзя не отметить и тот факт, что начало и конец слика далеко не всегда однозначно идентифицировались по временным записям из-за прочих флуктуаций сигнала. Поэтому информация о моментах пересечения границ, фиксируемых в ходе натурного эксперимента путем визуального наблюдения, была крайне полезна при анализе лидарных сигналов.

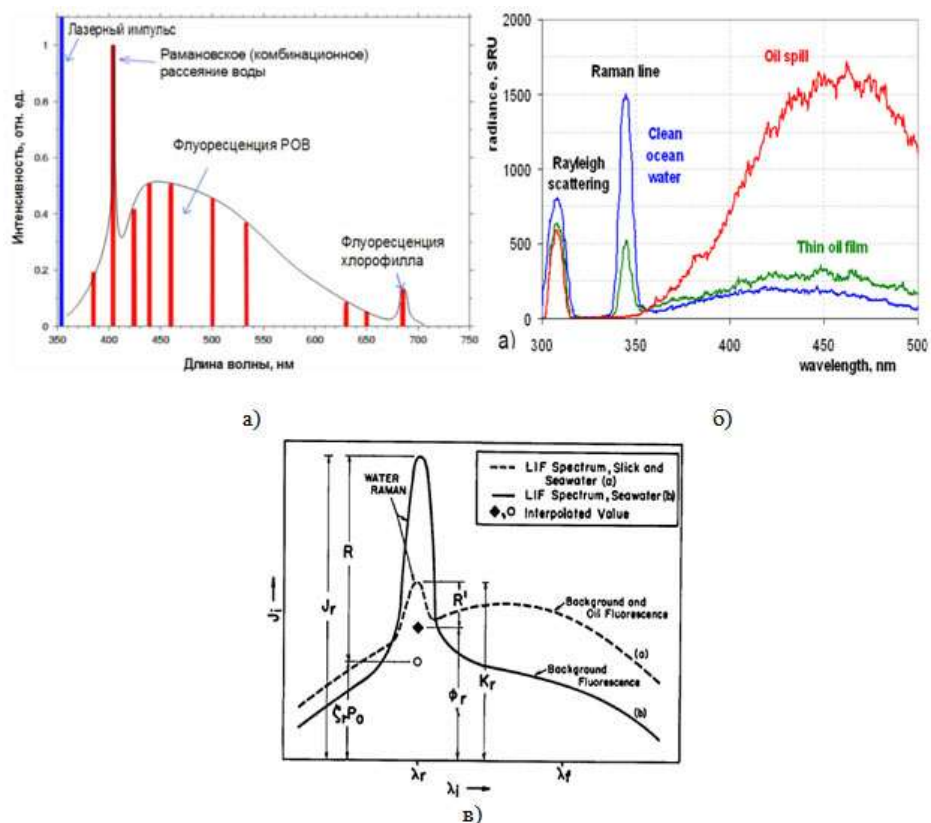


Рис. 6. Типичный спектр флуоресценции воды при ее зондировании лазером 355 нм (а), пример трансформации спектра флуоресценции верхнего водного слоя нефтяной пленкой (б) и графическое пояснение методики оценки толщины поверхностной пленки по ослаблению сигнала комбинационного рассеяния (в)

Рассмотрим особенности оценки толщин пленок по ослаблению сигнала КР с использованием методики Ногге & Свифт [12], графическое пояснение которого приведено на рис. 6б. На рисунке рассмотрен спектральный интервал вблизи пика флуоресценции РОВ, включающий полосу КР. Согласно сделанным на рисунке обозначениям, толщина пленки оценивается по формуле:

$$d = -\frac{1}{a + a_r} \ln \left(\frac{K_r - \phi_r}{J_r - \zeta_r P_0} \right), \quad (1)$$

где a и a_r – показатели поглощения света водой и веществом пленки на длине волны КР.

Видно, что предложенный подход имеет как минимум две трудности. Первая заключается в том, что сигнал на длине волны 404 нм, как уже отмечалось выше, состоит из сигнала КР и фонового сигнала флуоресценции воды. Поэтому для расчета интенсивности КР, нужно располагать значениями интенсивности флуоресценции верхнего водного слоя (с пленкой и без) в спектральных каналах слева и справа от КР, т.е. там, где вклад КР в полный сигнал отсутствует. Это позволит оценить наклон флуоресценции РОВ, т.е. корректно учесть ее уровень. В случае применения лидара УФЛ-9, наиболее близко расположенными к полосе КР спектральными каналами могут быть 385 и 440 нм. Однако существенные флуктуации сигналов в используемых каналах могут привести к вариациям в оценке интенсивностей КР и, как результат, к вариациям восстановленных значений толщин пленки.

Второй проблемой использования формулы (1) является необходимость знания показателя поглощения света водой (считаем, что для вещества он известен и постоянен). Для водоемов с изменчивыми гидрооптическими характеристиками, как это уже было показано на примере Горьковского водохранилища на рис. 5, необходимо располагать значениями показателя поглощения в каждой точке лидарного зондирования (причем не только вдоль трассы зондирования, но и по толщине верхнего слоя). Это создает значительные трудности для получения точных оценок толщины пленки, но не отменяет работоспособности подхода в целом на основании усредненных данных для получения предварительных оценок.

Заключение

В работе представлены результаты натуральных измерений сигналов флуоресценции пленок трех веществ (50% спиртового раствора олеиновой кислоты, дизельного топлива и нефти Urals) на водной поверхности в

условиях развитого волнения с помощью лазерного флуоресцентного лидара УФЛ-9. Анализ лидарных данных показал, что сигналы УР на 355 нм позволяют уверенно детектировать тонкие пленки из раствора олеиновой кислоты, в то время как детектирование пленок нефти и дизельного топлива требуют использования вспомогательной информации (дополнительных пересечений слик, других спектральных каналов, визуальных оценок). Вместе с тем, на примере утолщения дизельного слика за счет двукратного увеличения объема вылитого вещества, удалось зарегистрировать повышение точности его обнаружения по усилению сигнала УР в области слика.

При зондировании вдоль вытянутости олеинового слика, в сигнале УР продемонстрировано присутствие ассиметричного максимума, ширина которого совпадает с продольным размером слика, детектируемого визуально. Зарегистрированная форма сигнала повторяла распределение толщины пленки, соответствующее известным представлениям: наиболее резкое утолщение наблюдалось на подветренной кромке слика и плавное спадание – с наветренной стороны. Также продемонстрирована возможность обнаружения пленки в области за слик, в его хвосте, где визуальное наблюдение не дает результатов. Таким образом, профили сглаженного сигнала УР вдоль всего слика и в области за ним вместе с данными об объеме вылитого вещества, геометрии слика и эмпирической зависимостью отношения его полуосей, вероятно, могут быть результативны при оценках толщины пленки в размерных единицах. Количественное исследование этого вопроса будет реализовано в будущем при контроле формы слика в натуральных экспериментах, например, с использованием радиолокаторов СВЧ-диапазона.

Наряду с возможностями сигнала УР, в работе рассмотрены особенности флуоресценции сигналов в разных спектральных каналах. Показано, что канал 404 нм, включающий комбинационное рассеяние воды и пьедестал из флуоресценции растворенного в воде органического вещества, также эффективен для детектирования слик, как и канал флуоресценции при 440 нм. Однако использование этих каналов совместно с каналом 385 нм для оценки толщины пленки по широко известному методу [12] может встретить заметные трудности в связи со значительными флуктуациями сигналов, а также необходимостью знания показателя поглощения света водой в каждой точке лидарного зондирования.

Еще одним важным результатом настоящей работы стала демонстрация реальных возможностей использования экологически безопасной олеиновой кислоты в качестве имитатора нефтяных загрязнений (по вязко-упругим свойствам) при исследовании процессов растекания слик, их трансформации и разрушения, а также для количественных оценок пространственного распределения толщины слика в размерных единицах. Оптимальными для этого длинами волны станут узкие участки спектра в диапазоне 355–500 нм.

Авторы статьи благодарны Долину Л.С., Сергиевской И.А., Капустину И.А. и Ермакову С.А. за обсуждение результатов и ценные советы, Лещеву Г.В. за участие в натуральных исследованиях и Коновалову Б.В. за обработку проб воды на показатель поглощения света.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №18-35-20054, 18-45-520008, 19-55-80004.

Список литературы:

1. Leifer I., State of the art satellite and airborne marine oil spill remote sensing: Application to the BP Deepwater Horizon oil spill / I. Leifer, W. J. Lehr, D. Simecek-Beatty, E. Bradley, R. Clark, P. Dennison, J. Wozencraft // Remote Sensing of Environment. – 2012. – Vol. 124. – Pp. 185-209. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2012.03.024>
2. Fingas M., The challenges of remotely measuring oil slick thickness / M. Fingas // Remote sensing – 2018. – Vol. 10. – Is. 2. – Pp. 319-337. <https://doi.org/10.3390/rs10020319>
3. Богородский В.В. Дистанционное обнаружение нефтяных загрязнений вод ИК-лазером / В.В. Богородский, М.А. Кропоткин. – Л.: Гидрометеиздат, 1975. – 40 с.
4. Kordyban E., Instrumentation to measure the oil thickness on wavy water surface / E. Kordyban, S. Cuker // Review of Scientific Instruments. – 1978. – Vol. 49. – Is. 11. – Pp. 1574-1578.
5. Индикация нефтяных пленок на море с помощью лидара на CO₂ / К.С. Шифрин, В.Ю. Осадчий, Г.К. Беляков, И.Я. Гуревич, В.А. Пороховник, А.А. Лимин // В кн.: Пятый Всес. Симпозиум по лазерному и акуст. Зонд. Атмосферы. Тезисы. – 1978. – Т. 1. – С.155-159.
6. Babichenko S., Laser remote sensing of the European marine environment: LIF technology and applications/ S. Babichenko // Remote Sensing of the European Seas. Springer, Dordrecht. – 2008. – Pp. 189-204. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6772-3_15
7. Мазуров И.В., Лазерная диагностика нефтепродуктов и растворенных органических веществ в воде / И.В. Мазуров, В.В. Фадеев, В.В. Чубаров // Материалы УИ Пленума РГ по оптике океане. – 1983. – С. 28-32.
8. Development of airborne oil thickness measurements / C.E. Brown, M.F. Fingas // Marine Pollution Bulletin. – 2003. – Vol. 47. – Is. 9-12. – Pp. 485-492. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(03\)00203-0](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00203-0)
9. Hengstermann T., Lidar Fluorosensing of Mineral Oil Spills on the Sea Surface / T. Hengstermann, R. Reuter // Applied Optics. – 1990. – Vol. 29. – Is.22. – Pp. 3218-3227. <https://doi.org/10.1364/AO.29.003218>
10. Brown C.E. Laser fluorosensors / C.E. Brown // In book: Oil spill science and technology. Gulf Professional Publishing. – 2011. – P. 171-184. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-04851-1>
11. Карабашев Г.С. Сравнение физических характеристик флуоресценции техногенных загрязнений с характеристиками флуоресценции натуральной воды / Г.С. Карабашев, М.А. Шматко // Материалы УИ Пленума РГ по оптике океане. – 1983. – С. 20-27.
12. Hoge F.E. Oil film thickness measurement using airborne laser-induced water Raman backscatter / F.E. Hoge, R.N. Swift // Applied Optics. – 1980. – Vol. 19. – Is. 19. – Pp. 3269-3281. <https://doi.org/10.1364/AO.19.003269>

13. Piskozub J., A Lidar system for remote measurement of oil film thickness on sea surface / J. Piskozub, V. Drozdowska, V. Varlamov // *Environments*. – 1997. – Vol. 17. – Pp. 19.
14. Архив погоды Волжской ГМО. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://rp5.ru> (дата обращения: 16.04.2020).
15. Palmer S.C. Ultraviolet Fluorescence Lidar (UFL) as a Measurement Tool for Water Quality Parameters in Turbid Lake Conditions / S.C. Palmer, V.V. Pelevin, I.V. Goncharenko, A. Kovács, A. Zlinszky, M. Présing, H. Horváth, V. Nicolás-Perea, H. Balzter, V. Tóth // *Remote Sensing*. – 2013. – Vol. 5. – Pp.4405–4422. <https://doi.org/10.3390/rs5094405>
16. Goodman R.H. Simple remote sensing system for the detection of oil on water, Environmental Studies Research Funds, Report Number 098. Research Department, Esso Resources Canada Ltd, Calgary, Alberta, Canada, – 1988. – Pp. 6–9.
17. Fingas M. How to measure slick thickness (or not) / M. Fingas // *Proc. of the 35th Arctic and Marine Oil spill Program Technical Seminar*. – 2012. – Pp. 617–652.
18. Ермаков С.А. О гребенчатой структуре границ slickов на морской поверхности / С.А. Ермаков, О.Ю. Лаврова, И.А. Капустин, А.В. Ермошкин, А.А. Мольков, О.А. Даниличева // *Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из Космоса*. – 2018. – Т. 15. – № 7. – С. 208–217. DOI: 10.21046/2070-7401-2018-15-7-208-217
19. Ermakov S.A. Drift and shape of oil slicks on the water surface / S.A. Ermakov, O.A. Danilicheva, I.A. Kapustin, A.A. Molkov // *Proc. SPIE 11150, Remote Sensing of the Ocean, Sea Ice, Coastal Waters, and Large Water Regions 2019, 111500J* (14 October 2019). <https://doi.org/10.1117/12.2533203>
20. Пелевин В.В. Мелкомасштабная пространственная изменчивость биооптических полей по данным флуоресцентного лидара. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. ИО РАН. Москва. – 2017. – 159 с.
21. Lennon M. Detection and mapping of oil slicks in the sea by combined use of hyperspectral imagery and laser induced fluorescence / M. Lennon, S. Babichenko, N. Thomas, V. Mariette, G. Mercier, A. Lisin // *EARSeL eProceedings*. – 2006. – Vol. 5. – Is. 1. – Pp. 120–128.
22. Kyriakdis N.B., Fluorescence Spectra Measurement of Olive Oil and Other Vegetable Oils / N.B. Kyriakdis, P. Skarkalis // *Journal of AOAC International*. –2000. – Vol. 83, – Is. 6, – Pp. 1435–1439. <https://doi.org/10.1093/jaoac/83.6.1435>.

FULL-SCALE STUDIES OF FLUORESCENCE FEATURES OF SURFACTANT FILMS ON EUTROPHIC WATER WAVY SURFACE

Aleksandr A. Molkov

*Institute of Applied Physics of the Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia
Volga State University of Water Transport, Nizhny Novgorod, Russia*

Vadim V. Pelevin

P.P. Shirshov Institute of Oceanology of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Abstract. The current paper presents the results of a full-scale study of the fluorescence features of pollutants (diesel fuel, Urals oil), as well as an alcoholic solution of oleic acid, which imitates oil by visco-elastic characteristics. The experiment was carried out on the Gorky Reservoir under conditions of wind waves. Local areas of artificial slicks were created for multiple intersections at different angles to the wind and waves with continuous lidar sounding of the upper water layer. Signals were recorded by the ninth generation UVL-9 laser ultraviolet fluorescent lidar developed by the Institute of Oceanology of the Russian Academy of Sciences. At signal analysis, spectral intensities and fluorescence features of the studied substances are determined, possibilities of slick detecting as well as film thickness estimation are made, examples of surfactant film detecting behind the oleic slick where visual observation of pollutants does not give a result are showed. The obtained results are useful for the further development of fluorescent methods and devices for operational remote sensing of surface pollution on wave water surface.

Keywords: fluorescence, lidar sounding, slicks, anthropogenic pollution, oil, diesel, wind waves, inland waters

References:

1. Leifer I., Lehr W. J., Simecek-Beatty D., Bradley E., Clark R., Dennison P., Wozencraft J. «State of the art satellite and airborne marine oil spill remote sensing: Application to the BP Deepwater Horizon oil spill» *Remote Sensing of Environment* 124 (2012): 185-209. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2012.03.024>
2. Fingas M. «The challenges of remotely measuring oil slick thickness» *Remote sensing* 10/2 (2018): 319-337. <https://doi.org/10.3390/rs10020319>
3. Bogorodskij V.V., Kropotkin M.A. Distancionnoe obnaruzhenie neftyanyh zagryazne-nij vod IK-lazerom – L.: Gidrometeoizdat, 1975. 40 p.
4. Kordyban E. «Instrumentation to measure the oil thickness on wavy water surface» *Review of Scientific Instruments* 49/11 (1978): 1574-1578.
5. Shifrin K.S., Osadchij V.Yu., Belyakov G.K., Gurevich I.Ya., Porohovnik V.A., Limin A.A. «Indikaciya neftyanyh plenok na more s pomoshch'yu lidara na CO₂» (Oil film detection on sea surface by CO₂ lidar) *V kn.: Pyat' Vses. Simpozium po lazernomu i akust. Zond. Atmosfery. Tezisy*. 1(1978): 155-159.
6. Babichenko S. «Laser remote sensing of the European marine environment: LIF technology and applications»/ In book: *Remote Sensing of the European Seas*. Springer, Dordrecht, 2008: 189-204. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6772-3_15
7. Mazurov I.V., Fadeev V.V., Chubarov V.V. «Lazernaya diagnostika nefteproduktov i rastvorenykh organicheskikh veshchestv v vode» *Materialy UI Plenuma RG po optike okeane*, 1983: 28-32.
8. Brown C.E., Fingas M.F. «Development of airborne oil thickness measurements» *Marine Pollution Bulletin* 47/9-12 (2003): 485-492. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(03\)00203-0](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00203-0)

9. Hengsternann T., Reuter R. «Lidar Fluoresensing of Mineral Oil Spills on the Sea Surface» *Applied Optics* 29/22 (1990): 3218-3227. <https://doi.org/10.1364/AO.29.003218>
10. Brown C.E. «Laser fluorosensors» / C.E. Brown // In book: *Oil spill science and technology*. Gulf Professional Publishing. – 2011. – P. 171-184. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-04851-1>
11. Karabashev G.S., Shmatko M.A. «Sravnenie fizicheskikh karakteristik fluorescencii tekhnogennykh zagryaznenij s karakteristikami fluorescencii natural'noj vody» *Materialy UI Plenuma RG po optike okeane*, 1983: 20-27.
12. Hoge F.E., Swift R.N. «Oil film thickness measurement using airborne laser-induced water Raman backscatter» *Applied Optics* 19/19 (1980): 3269-3281. <https://doi.org/10.1364/AO.19.003269>
13. Piskozub J., Drozdowska V., Varlamov V. «A Lidar system for remote measurement of oil film thickness on sea surface» *Environments* 17 (1997): 19.
14. Arhiv pogody Volzhskoj GMO. Web. 16 Apr. 2020 <<https://rp5.ru>>
15. Palmer S.C., Pelevin V.V., Goncharenko I.V., Kovács A., Zlinszky A., Présing M., Horváth H., Nicolás-Perea V., Balzter H., Tóth V. «Ultraviolet Fluorescence Lidar (UFL) as a Measurement Tool for Water Quality Parameters in Turbid Lake Conditions» *Remote Sensing* 5 (2013): 4405-4422. <https://doi.org/10.3390/rs5094405>
16. Goodman R.H. «Simple remote sensing system for the detection of oil on water» *Environmental Studies Research Funds*, Report Number 098. Research Department, Esso Resources Canada Ltd, Calgary, Alberta, Canada, 1988: 6-9.
17. Fingas M. «How to measure slick thickness (or not)» *Proc. of the 35th Arctic and Marine Oil spill Program Technical Seminar*, 2012: 617-652.
18. Ermakov S.A., Lavrova O.Yu., Kapustin I.A., Ermoshkin A.V., Molkov A.A., Danilicheva O.A. «O grebenchatoy strukture granic slikov na morskoy poverhnosti» *Sovremennye problemy distancionnogo zondirovaniya Zemli iz Kosmosa* 15/7 (2018): 208–217. DOI: 10.21046/2070-7401-2018-15-7-208-217
19. Ermakov S.A., Danilicheva O.A., Kapustin I.A., Molkov A.A. «Drift and shape of oil slicks on the water surface» *Proc. SPIE 11150, Remote Sensing of the Ocean, Sea Ice, Coastal Waters, and Large Water Regions 2019*, 111500J (14 October 2019). <https://doi.org/10.1117/12.2533203>
20. Pelevin V.V. «Melkomasshtabnaya prostranstvennaya izmenchivost' bioopticheskikh polej po dannym fluorescentnogo lidara» *Dissertatsiya na soiskanie uchenoj stepeni kandidata fiziko-matema-ticheskikh nauk. IO RAN. Moskva.* – 2017. – 159.
21. Lennon M., Babichenko S., Thomas N., Mariette V., Mercier G., Lisin A. «Detection and mapping of oil slicks in the sea by combined use of hyperspectral imagery and laser induced fluorescence» *EARSeL eProceedings*. 5/1(2006): 120-128.
22. Kyriakidis N.B., Skarkalis P. «Fluorescence Spectra Measurement of Olive Oil and Other Vegetable Oils» *Journal of AOAC International* 83/6 (2000): 1435-1439. <https://doi.org/10.1093/jaoac/83.6.1435>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ / INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Александр Андреевич Мольков, к.ф.-м.н., научный сотрудник отдела радиофизических методов в гидрофизике, Институт прикладной физики Российской академии наук (ФГБНУ «ИПФ РАН»), 603950, г. Нижний Новгород, БОКС-120, ул. Ульянова, 46, старший научный сотрудник кафедры гидродинамики, теории корабля и экологической безопасности, Волжский государственный университет водного транспорта (ФГБОУ ВО «ВГУВТ»), 603951, г. Нижний Новгород, ул. Нестерова, 5, e-mail: a.molkov@inbox.ru

Вадим Вадимович Пелевин, старший научный сотрудник лаборатории взаимодействия океана с водами суши и антропогенных процессов, Институт океанологии им. П.П. Ширшова Российской академии наук (ФГБНУ «ИО РАН»), 117997, г. Москва, Нахимовский пр., 36, e-mail: vvpelevin@gmail.com

Aleksandr A. Molkov, Ph.D., Researcher of the Department of Radiophysical Methods in Hydrophysics, Institute of Applied Physics of the Russian Academy of Sciences, 46, Ulyanov st, Nizhny Novgorod, 603950, Senior researcher of the Department of Hydrodynamics, Vessel Theory and Ecological Safety, Volga State University of Water Transport, 5, Nesterov st, Nizhny Novgorod, 603951,

Vadim V. Pelevin, Senior researcher of the Department of the Laboratory of land-ocean interactions and the anthropogenic impact, P.P. Shirshov Institute of Oceanology of the Russian Academy of Sciences, Volga State University of Water Transport, 36 Nahimovskiy av., Moscow, 117997

Статья поступила в редакцию 06.05.2020 г.