



ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ

ENVIRONMENTAL MONITORING

DOI: 10.22363/2313-2310-2022-30-4-544-560

УДК 535.372

Научная статья / Research article

Разработка метода лазерной спектроскопии и аппаратно-программного комплекса для экологического мониторинга подводных акваторий с использованием телеуправляемых необитаемых подводных аппаратов

Д.Ю. Прошенко^{ID}, И.О. Букин^{ID}✉

*Морской государственный университет имени адмирала Г.И. Невельского,
Владивосток, Российская Федерация
✉il_bukin@mai.ru*

Аннотация. Представлены результаты экспериментальной разработки метода и аппаратно-программного комплекса для телеуправляемого необитаемого подводного аппарата (ТНПА). Метод лазерной индуцированной флуоресценции (ЛИФ) и малогабаритный лазерный спектрометр предназначены для проведения мониторинга загрязнения подводных акваторий растворенными нефтепродуктами и для оценки воздействия загрязнений на состояние фитопланктонного сообщества. Предложена методика возбуждения спектров ЛИФ морской воды, которая позволяет одновременно измерять концентрацию хлорофилла А, удельного воспроизводства растворенного органического вещества клетками фитопланктона и концентрацию растворенных в морской воде нефтепродуктов. Экспериментально показано, что для реализации данной методики необходимо проводить двухчастотное возбуждение ЛИФ. Для измерения концентрации хлорофилла А и удельного воспроизводства растворенного органического вещества (РОВ) необходимо использовать возбуждение излучением в зеленой области спектра (532 нм в данной работе). Для измерения концентрации растворенных нефтепродуктов необходимо использовать УФ-излучение (278 нм в данной работе). Приведено описание результатов

© Прошенко Д.Ю., Букин И.О., 2022



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode>

испытаний спектрометра в лабораторных условиях на пробах морской воды, содержащей клетки фитопланктона и растворы судового топлива. Результаты работы создают методическую и аппаратную основу для выполнения миссии экологического мониторинга подводных акваторий с одновременным решением задачи детектирования нефтяных загрязнений и оценки его воздействия на фитопланктонное сообщество.

Ключевые слова: загрязнение нефтепродуктами, лазерная индуцированная флуоресценция, ЛИФ, спектрометр, фитопланктон, хлорофилл А, растворенное органическое вещество, РОВ, телеуправляемый необитаемый подводный аппарат

Благодарности и финансирование. Работа финансируется госзаказом Федерального агентства морского и речного транспорта РФ НИОКР № 1022040800003-2-2.11.2.

Вклад авторов: Д.Ю. Проценко – обзор литературы, анализ данных, интерпретация результатов; И.О. Букин – проведение лабораторных экспериментов, обработка полученных данных, анализ данных, интерпретация результатов, изготовление лабораторного макета.


История статьи: поступила в редакцию 15.05.2022; доработана после рецензирования 25.07.2022; принята к публикации 15.09.2022.

Для цитирования: Проценко Д.Ю., Букин И.О. Разработка метода лазерной спектроскопии и аппаратно-программного комплекса для экологического мониторинга подводных акваторий с использованием телеуправляемых необитаемых подводных аппаратов // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. 2022. Т. 30. № 4. С. 544–560. <http://doi.org/10.22363/2313-2310-2022-30-4-544-560>

Development of a laser spectroscopy method and a hard-software framework for ecological monitoring of underwater areas by remote operated vehicles

Dmitry Yu. Proshenko , Ilya O. Bukin  

Maritime State University named after admiral G.I. Nevelskoy

 il_bukin@mai.ru

Abstract. The results of the experimental development of the method and the hard-software framework for a remote-operated underwater vehicle are presented in this work. The method of laser induced fluorescence (LIF) and a small-sized laser spectrometer are designed to monitor of the dissolved oil products pollution of underwater areas and to assess the impact of pollution on the phytoplankton community state. The excitation technique of the sea water LIF was experimentally tested to simultaneously measure the concentration of chlorophyll A, the specific reproduction of dissolved organic matter by phytoplankton cells, and the concentration of oil products dissolved in sea water. It has been experimentally shown that to implement this technique, it is necessary to carry out the excitation of the LIF by two wavelength radiation. To measure the concentration of chlorophyll A and the specific reproduction of dissolved organic matter (DOM), it is necessary to use excitation by radiation in the green region of the spectrum (532 nm in this work). To measure the concentration of dissolved petroleum products in sea water, it is necessary to use UV radiation (278 nm in this work). The results of tests of the spectrometer under laboratory conditions on sea water samples containing phytoplankton cells and solutions of petroleum products are described.

The results of the work create a methodological and software-hardware basis for carrying out the mission of ecological monitoring of underwater areas with the simultaneous solution of the problem of detecting oil pollution and assessing its impact on the phytoplankton community.

Keywords: Oil product pollution, laser induced fluorescence, LIF, spectrometer, phytoplankton, chlorophyll A, dissolved organic matter, DOM, remote operated vehicle

Acknowledgements and Funding. The work is financed by the state task of the Federal Agency for Sea and River Transport of the Russian Federation № 1022040800003-2-2.11.2.

Authors' contributions: *D.Yu. Proshchenko* – literature review, data analysis, results interpretation; *I.O. Bukin* – conducting laboratory experiments, processing the data obtained, analyzing the data, interpreting the results, making a laboratory model.

Article history: received 15.05.2022; revised 25.07.2022; accepted 15.09.2022.

For citation: Proshchenko DYu, Bukin IO. Development of a laser spectroscopy method and a hard-software framework for ecological monitoring of underwater areas by remote operated vehicles. *RUDN Journal of Ecology and Life Safety*. 2022;30(4):544–560. (In Russ.) <http://doi.org/10.22363/2313-2310-2022-30-4-544-560>

Введение

Миссия экологического мониторинга морских акваторий, в случае загрязнения нефтепродуктами, включает в себя не только исследование непосредственно самого процесса загрязнения нефтепродуктами, но и оценку результатов воздействия процессов загрязнения на фитопланктонное сообщество.

Мониторинг непосредственно самого процесса загрязнения нефтепродуктами состоит из последовательного решения несколько задач: детектирование загрязнений, исследование динамики загрязнения, определение объемов загрязнения, определение сортов нефтепродуктов на загрязненной акватории и выявление источников загрязнения. В работе рассматривается загрязнение подводных морских акваторий, когда нефтепродукты находятся в морской воде в растворенном состоянии. В этом случае задача определения объемов загрязнения сводится к измерению концентрации растворенных нефтепродуктов. Такие ситуации возникают в случае сброса льяльных вод судами, в случае аварий на подводных нефтепроводах, при наличии на морской поверхности пленок нефтепродуктов, также происходит их растворение и поступление в более глубокие слои.

Процесс определения ущерба, который наносится морской экосистеме, является сложным, включает в себя много направлений и, в каждом конкретном случае, эти задачи решаются по уже отработанным методикам [1–2]¹. Летальное воздействие загрязнений на подводную морскую флору и фауну можно оценить путем подсчета погибшей рыбы, птиц, моллюсков, подводных

¹ Практические рекомендации для персонала, отвечающего за управление и ликвидацию чрезвычайных ситуаций. URL: https://www.ospri.online/site/assets/files/1130/marine-ecology_ru.pdf (дата обращения: 14.05.2022).

растений и т.д. Воздействие нефтяных загрязнений на фитопланктонные сообщества является предметом исследований. В работах [3; 4] представлены обзоры, наиболее полно описывающие результаты в этой области. В случае загрязнения больших масштабов используются спутниковые данные, которые позволяют при усреднении по большим площадям морской поверхности оценить изменения, которые происходят с фитопланктонными сообществами в самом приповерхностном слое океана².

Однако в настоящее время отсутствуют оперативные методы, которые позволяют делать оценки воздействия загрязнений на фитопланктонные сообщества *insitu* под водой в локальных масштабах.

В работе описывается новый подход к разработке метода и технических средств, позволяющих решать задачи, связанные как с мониторингом непосредственно самого процесса загрязнения подводных акваторий нефтепродуктами, так и с оценкой изменения состояния фитопланктонных сообществ под воздействием этих загрязнений. Подход основан на использовании метода лазерной индуцированной флуоресценции (ЛИФ). Он развивается и используется для измерения концентрации растворенных в морской воде углеводородов нефти, концентрации хлорофилла А в морской воде и удельного воспроизводства растворенного органического вещества клетками фитопланктона [5–8]. Две последние характеристики могут использоваться для описания состояния фитопланктонных сообществ.

Спектр ЛИФ содержит информацию о концентрации растворенного органического вещества (РОВ) (включая растворенные нефтепродукты) и концентрации хлорофилла. Проведенные ранее исследования показали, что измерение концентрации растворенных в морской воде нефтепродуктов возможно при использовании лазерного излучения с длиной волны в УФ-области спектра (менее 300 нм), так как наиболее интенсивная область ЛИФ от растворов нефтепродуктов находится в спектральном диапазоне от 300 до 450 нм [9; 10].

Вместе с тем в [7; 8; 11] было показано, что наиболее подходящий диапазон лазерного излучения для измерения концентрации хлорофилла А и РОВ, воспроизводимого клетками фитопланктона, лежит в «зеленой» области спектра. Кроме того, при облучении УФ-излучением часть клеток фитопланктона может погибать.

Таким образом, для того чтобы осуществлять одновременный мониторинг состояния фитопланктонных сообществ и загрязнения морских вод в виде растворенных нефтепродуктов, необходимо использовать возбуждение спектров ЛИФ двумя длинами волн, одна из которых лежит в УФ-области, а другая – в зеленой области длин волн.

Ранее были разработаны спектрометры, которые позволяли решать по отдельности задачи мониторинга состояния фитопланктонных сообществ

² Coastal Nonpoint Pollution Control Program. URL: <https://coast.noaa.gov/czm/pollutioncontrol/> (дата обращения: 13.05.2022).

и процессы загрязнения акваторий нефтепродуктами. В [10; 11] проведена разработка метода и спектрометра для измерения концентрации растворенных нефтепродуктов в морской воде, определения сортов нефтепродуктов с использованием УФ-излучения³.

В [12–13] приведены результаты разработки погружаемого лазерного спектрометра, предназначенного для использования на телеуправляемом необитаемом подводном аппарате (ТНПА) для исследования распределения хлорофилла А и процессов воспроизводства РОВ клетками фитопланктона. В этом спектрометре использовалась вторая гармоника Nd:YAG лазера с длиной волны излучения 532 нм.

В настоящей работе описываются результаты разработки малогабаритного лазерного спектрометра для ТНПА, который предназначен одновременно как для мониторинга загрязнения подводных акваторий растворами нефтепродуктов, так и для исследования состояния фитопланктонных сообществ на акваториях, подверженных загрязнению.

Описание методики мониторинга

Методика мониторинга состояния фитопланктонных сообществ основана на исследовании спектров ЛИФ от морской воды.

На рис. 1 приведены спектры ЛИФ от морской воды, в которой содержатся клетки фитопланктона и не содержатся растворы нефтепродуктов.

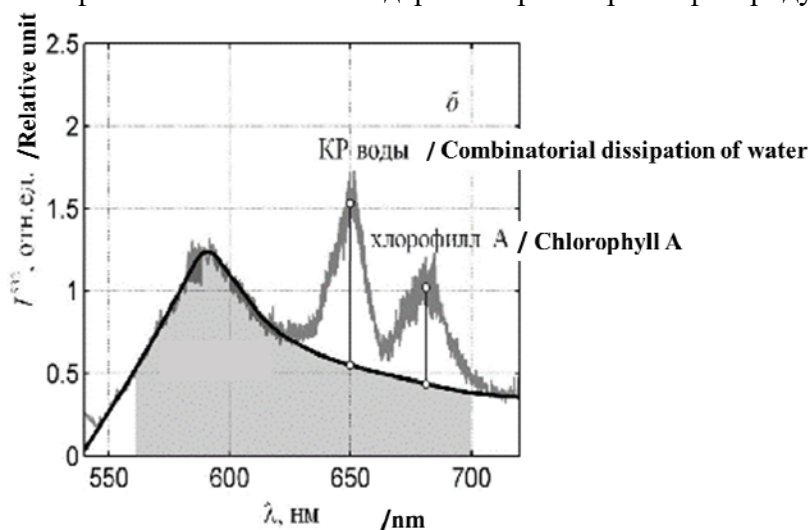


Рис. 1. Спектр ЛИФ морской воды при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 532 нм / Figure 1. LIF spectrum of sea water upon excitation by laser radiation with a wavelength of 532 nm

По вертикальной оси – интенсивность спектра ЛИФ, по горизонтальной оси – длины волн в нанометрах. Максимум с центром на длине волны 648 нм соответствует комбинационному рассеянию (КР) морской воды, линия

³ Патент РФ на изобретение № RU 157814 U1/10.12.2015. Майор А.Ю., Букин И.О., Салюк П.А. Лазерный флуориметр для исследования подводной среды.

флуоресценции хлорофилла А наблюдается на длине волны 680 нм. Спектральное распределение, представленное на рис. 1 сплошной черной кривой, соответствует спектру ЛИФ от РОВ, которое воспроизведено клетками фитопланктона. Спектр ЛИФ был получен в лабораторных условиях на пробах морской воды из Амурского залива.

Для измерения концентрации хлорофилла А определяется интенсивность линии флуоресценции на длине волны 680 нм (за вычетом величины интенсивности РОВ на этой длине волны). Затем проводится нормировка интенсивности линии хлорофилла А на интенсивность линии КР.

Концентрация хлорофилла А (C_{chlA}) определяется по нормированной величине интенсивности линии флуоресценции хлорофилла А:

$$C_{chlA} = k (I_{chlA}/I_{кр}), \quad (1)$$

где k – калибровочная константа, которая определяется в процессе калибровки метода на стандартный метод измерения [14; 15].

На рис. 2 приведен один из примеров калибровки метода ЛИФ на стандартный фотометрический метод измерения концентрации хлорофилла А, которая проводилась на пробах морской воды с различной концентрацией хлорофилла А в лабораторных условиях. Измерения выполнены на пробах морской воды, которые были отобраны в период цветения водорослей в различных точках Амурского залива.

По вертикальной оси – значение концентрации хлорофилла А, которое получено в пробах воды стандартным фотометрическим методом. По горизонтальной оси – значение нормированной интенсивности ЛИФ. Подобные калибровки проточных и погружаемых спектрометров ЛИФ использовались для измерения концентрации хлорофилла А на спектрометрах ЛИФ в натуральных условиях [16; 17]. В верхней части приведено уравнение линейной регрессии и коэффициент детерминации R^2 .

Состояние фотосинтезирующего аппарата клеток фитопланктона можно анализировать не только по общему количеству хлорофилла А в морской воде, но и по темпам воспроизводства РОВ клетками фитопланктона [7; 8]. Чтобы оценить скорость воспроизводства РОВ клетками фитопланктона, необходимо проводить измерение не общего объема РОВ, содержащегося на момент измерения в морской воде, а только «молодого» РОВ (или «лабильной части» РОВ), т. е. той части РОВ, которая воспроизводится живыми клетками фитопланктона за период активной жизнедеятельности клеток (например, за период цветения водорослей) и не успела пройти процессы деградации. В периоды цветения водорослей такой подход к оценке состояния клеток наиболее нагляден. Объем РОВ, воспроизводимого клетками фитопланктона, описывается параметром Q , который определяется как площадь под кривой спектрального распределения ЛИФ от РОВ, в диапазоне от 560 до 740 нм (заштрихованная часть спектра на рис. 1).

$$Q = \int_{560}^{740} \frac{I(\lambda)}{I_{кр}} d\lambda. \quad (2)$$

Параметр Q пропорционален количеству РОВ и при соответствующей калибровке на стандартные методы измерения можно проводить измерения концентрации РОВ в абсолютных единицах.

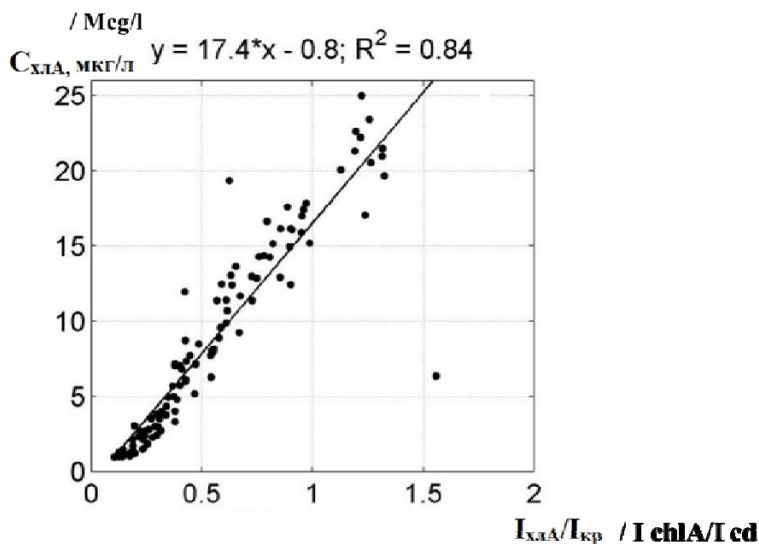


Рис. 2. Пример калибровочной зависимости для измерения концентрации хлорофилла А по интенсивности спектра ЛИФ /
 Figure 2. An example of a calibration dependence for measuring the concentration of chlorophyll A by the intensity of the LIF spectrum

Измеряя в различных местах выбранной водной акватории (или на различных глубинах) значения концентрации хлорофилла А (C_{chlA}) и значения параметра Q , можно восстанавливать диаграммы рассеяния $Q - C$, которые показывают функциональную связь между этими величинами, т.е. можно восстановить соотношения между конкретной концентрацией хлорофилла А и тем значением величины РОВ, которое клетки воспроизводят в результате своей жизнедеятельности. На рис. 3 приведены виды функциональных $Q - C$ зависимостей в различных биопродуктивных районах Мирового океана в период цветения водорослей на рассматриваемых акваториях. Измерения проведены в периоды цветения водорослей, т.е. в периоды, когда клетки фитопланктона имеют максимальные концентрации хлорофилла А и воспроизводят максимальное количество РОВ. Диаграммы рассеяния $Q - C$ хорошо аппроксимируются линейными функциями, что дает возможность определить темпы воспроизводства РОВ ($v = dQ/dC$) в процессе цветения водорослей [7; 8; 18].

Для анализа удельного воспроизводства РОВ клетками фитопланктона (величины v) достаточно определять величину РОВ в относительных единицах (Q). Сравнение величины v в различные периоды жизнедеятельности клеток фитопланктона на данной акватории позволяет определять периоды

цветения водорослей, стадии активного воспроизводства РОВ или состояния, в котором процессы жизнедеятельности клеток подавляются наличием растворенных нефтепродуктов.

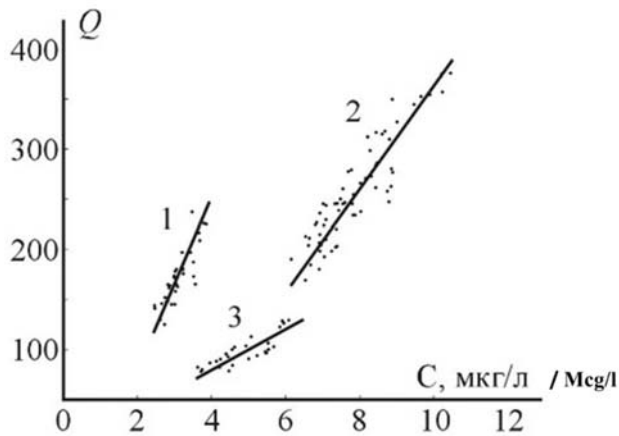


Рис. 3. Примеры $Q - C$ диаграмм для различных биопродуктивных районов Мирового океана в периоды цветения водорослей или близкие к ним:

1 – Охотское море; 2 – Северное море; 3 – Юго-западная часть Атлантического океана /

Figure 3. Examples of $Q - C$ diagrams for various bio productive regions of the world's oceans or close to algal blooms: 1 – Sea of Okhotsk; 2 – North Sea; 3 – Southwestern part of the Atlantic Ocean

Таким образом, для оценки состояния фитопланктонного сообщества на данной акватории, в рамках данного метода, используются две характеристики: концентрация хлорофилла А – C_{chlA} и величина v , которая характеризует удельное воспроизводства РОВ на анализируемой акватории.

При наличии растворенных углеводов нефтепродуктов величины C_{chlA} и v будут меняться в результате воздействия загрязнения на аппарат фотосинтеза клеток фитопланктона. Задача оценки изменения состояния фитопланктонных сообществ сводится в этом случае к сравнению средних концентраций и темпов воспроизводства РОВ, которые имели место непосредственно перед загрязнением на данных акваториях, и тех значений, которые определяются в период загрязнения. В процессе мониторинга необходимо проводить измерение концентраций растворенных нефтепродуктов на исследуемой акватории.

В [8; 9] описаны методика определения концентраций растворенных нефтепродуктов, определение сорта нефтепродуктов с использованием методики ЛИФ. На рис. 4 продемонстрированы спектры ЛИФ растворов судового топлива DMA в морской воде с различными концентрациями. Для возбуждения ЛИФ использовалось излучение лазера с длиной волны 278 нм. По вертикальной оси – интенсивность спектра ЛИФ в относительных единицах, по горизонтальной оси – длины волн в нанометрах. Справа приведены значения концентраций растворенного DMA и их соответствие цветам на графиках.

На рис. 5 приведена калибровка метода измерения концентрации раствора DMA по спектрам ЛИФ на стандартный метод измерения концентрации растворенных нефтепродуктов в морской воде с использованием ИК Фурье-спектроскопии. По вертикальной оси отложено значение интегрального параметра Q (см. формулу 2), где интегрирование производится в диапазоне длин волн от 300 до 525 нм, по горизонтальной оси отложена концентрация DMA, определенная стандартным методом ИК Фурье-спектроскопии. Аналогичные калибровочные линейные регрессии были построены и для других видов судового топлива, включительно и сырой нефти. Для каждого вида топлива спектры ЛИФ имеют характерный вид, что позволяет идентифицировать типы нефтепродуктов. Создание библиотеки спектров ЛИФ и разработка процедуры компьютерного обучения позволили создать элементы искусственного интеллекта, которые в автономном режиме способны определять концентрацию растворенных нефтепродуктов и их типы [10].

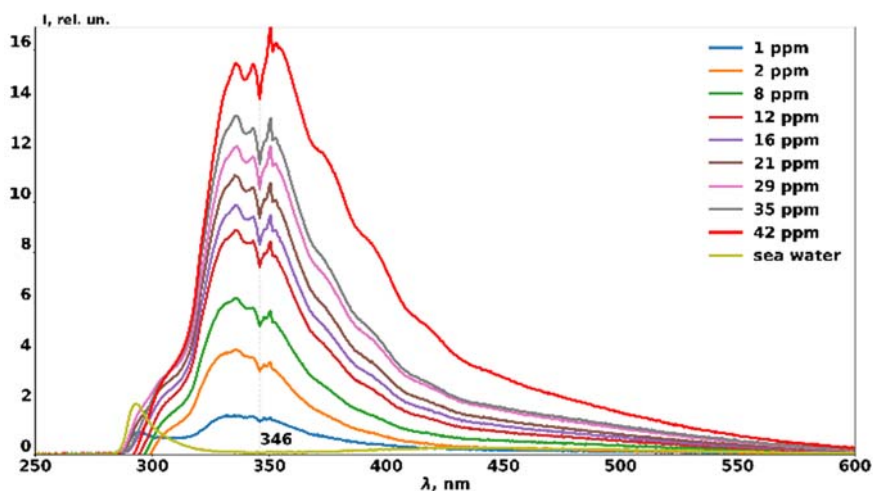


Рис. 4. Спектры ЛИФ растворов судового топлива DMA в морской воде / Figure 4. LIF spectra of DMA marine fuel solutions in sea water

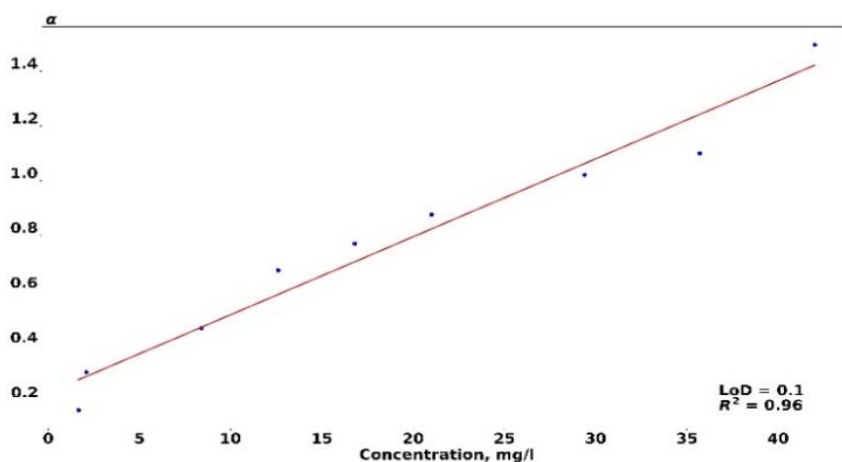


Рис. 5. Калибровочная зависимость при определении концентрации растворенного DMA в морской воде / Figure 5. Calibration dependence for determining the concentration of dissolved DMA in sea water

Разработка двухчастотного спектрометра ЛИФ для ТНПА

На рис. 6а, б приведена функциональная схема малогабаритного спектрометра ЛИФ, разработанного для ТНПА.

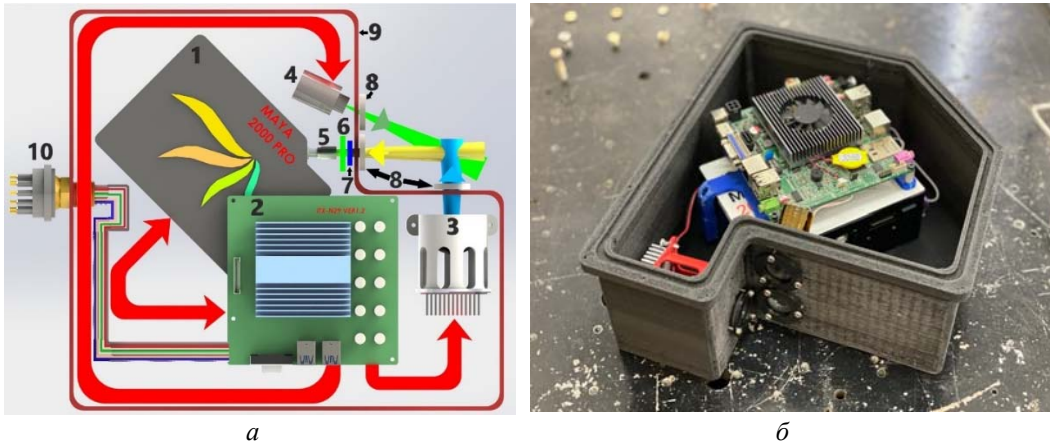


Рис. 6. Схема малогабаритного, двухчастотного спектрометра ЛИФ (а) и фото спектрометра в герметичном корпусе (б):

1 – спектрометр Ocean Optics Maya 2000Pro; 2 – процессорная плата ITX-N29; 3 – светодиод LED – LEUVA66H70HF00 (LG); 4 – светодиод LED KSK-304; 5 – объектив 74-ud (Ocean Optics); 6, 7 – фильтры Fgl550 Thor labs; 8 – кварцевые иллюминаторы; 9 – герметичный корпус /
Figure 6. Schematic diagram of a small-sized, dual-frequency spectrometer LIF (a) and photo spectrometer in a sealed case (b):

1 – Ocean Optics Maya 2000Pro spectrometer; 2 – ITXN29 processor board; 3 – LED – LEUVA66H70HF00 (LG); 4 – LED KSK304; 5 – lens 74ud (Ocean Optics); 6, 7 – Thor labs Fgl550 filters; 8 – quartz portholes; 9 – sealed housing

При использовании спектрометра ЛИФ на ТНПА существенным являются массогабаритные параметры аппаратуры и энергопотребление. Для их уменьшения, в качестве излучателей для возбуждения ЛИФ, использовались светодиоды (LED). Для мониторинга растворов нефтепродуктов – LED типа LEUVA66H70HF00 с длиной волны излучения 278 нм (3 на рис. 6). Для возбуждения спектров ЛИФ от клеток фитопланктона и «молодого» РОВ использовался LED типа KSK– 340 (4 на рис. 6) с длиной волны излучения 532 нм. Излучение светодиодов (3, 4) через кварцевые иллюминаторы (8), направлялись в воду, флюоресценция регистрировалась объективом (5). Фильтры 6, 7 использовались для подавления упругого рассеяния в каждом случае. При измерении спектра ЛИФ, возбуждаемого длиной волны 278 нм, излучал только светодиод (3), перед объективом 5, располагался фильтр для подавления длины волны упругого рассеяния на 278 нм. В случае измерения спектра на 532 нм в канал регистрации вводился фильтр, подавляющий эту длину волны. Фильтры размещались перед объективом автоматически. Излучение, собранное объективом 5, направлялось на входную щель спектрометра 1. Управление работой всего спектрометра и обработка спектров осуществлялось процессором 2. Спектрометр размещался в герметичном корпусе 9. Подключение спектрометра осуществляется к бортовому питанию и линии связи ТНПА.

Передача данных и управление осуществляется при помощи Ethernet-канала ТНПА. Подводное соединение спектрометра выполнено в виде герморазъема (10), позволяющего в любой момент отсоединить спектрометр от ТНПА и демонтировать устройство.

Лабораторные эксперименты

Разработка двухчастотного спектрометра ЛИФ позволила проводить эксперименты по детектированию растворенных нефтепродуктов в морской воде, определять их тип и концентрацию и одновременно исследовать их воздействие на состояние фотосинтезирующего аппарата клеток фитопланктона. На рис. 7 и 8 продемонстрированы результаты измерения спектров ЛИФ в пробах чистой морской воды и в пробах, где присутствовал раствор судового топлива DMS.

Данные спектры были получены в лабораторных условиях. Кювета, содержащая пробы морской воды, располагалась непосредственно перед выходными иллюминаторами спектрометра (иллюминаторы 8 на рис. 6а). После измерения спектров в кювету добавлялся раствор судового топлива MGO в таком количестве, чтобы итоговая концентрация топлива в кювете составляла порядка 50 ppm. В зеленом цвете на обоих графиках представлены спектры ЛИФ при возбуждении излучением в зеленой области спектра (длина волны 532 нм), в фиолетовом цвете – спектры, возбуждаемые в ультрафиолете (278 нм). Для наглядности сравнения величины сигналов, вертикальные шкалы слева показывают величины сигналов ЛИФ для УФ-излучения, шкала справа демонстрирует величину для возбуждения 532 нм. Сигнал флуоресценции хлорофилла А, при возбуждении длиной волны 523 нм, значительно превышал флуоресценцию при возбуждении длиной волны 278 нм, при одинаковой концентрации хлорофилла А в пробе. Поэтому показания относительной интенсивности по правой шкале приведены к значениям интенсивности на левой шкале, но масштаб шкалы необходимо умножить на 10.

Для случая чистой морской воды (рис. 7) сравнение интенсивностей спектра ЛИФ на центральной длине волны линии флуоресценции хлорофилла А (680 нм) показывает, что флуоресценция наиболее эффективно возбуждается излучением в зеленой области спектра, т. е. длиной волны 532 нм.

Это относится также и к интенсивности флуоресценции лабильной части РОВ. Наблюдается значительное превышение интенсивности широкополосной флуоресценции, возбуждаемой излучением 532 нм, в интервале от 620 до 660 нм над интенсивностью этого интервала при возбуждении излучением 278 нм. В то время как в коротковолновой области спектра, где флуоресцирует РОВ, прошедшее стадию разложения, в диапазоне длин волн от 350 до 500 нм наблюдается только интенсивность флуоресценции, которая возбуждается УФ-излучением.

На рис. 8 приведены спектры ЛИФ в случае, когда в пробу морской воды добавлялся раствор судового топлива MGO. Концентрация раствора в кювете

равнялась 50 ppm. В этом случае наблюдается значительное снижение линии флуоресценции хлорофилла А. Уменьшение интенсивности линии флуоресценции можно оценить по графику на рис. 9.

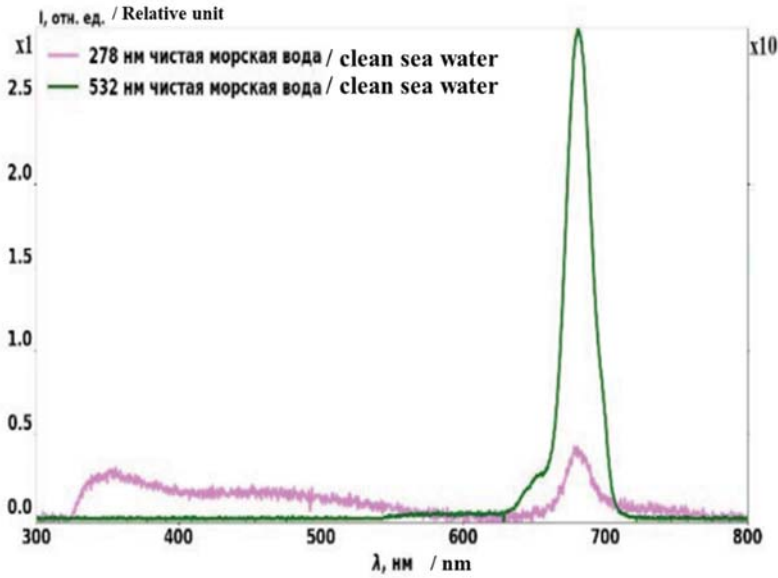


Рис. 7. Спектры ЛИФ, возбуждаемые УФ и зеленым излучением в чистой морской воде с фитопланктоном /

Figure 7. LIF spectra excited by UV and green radiation in pure sea water with phytoplankton

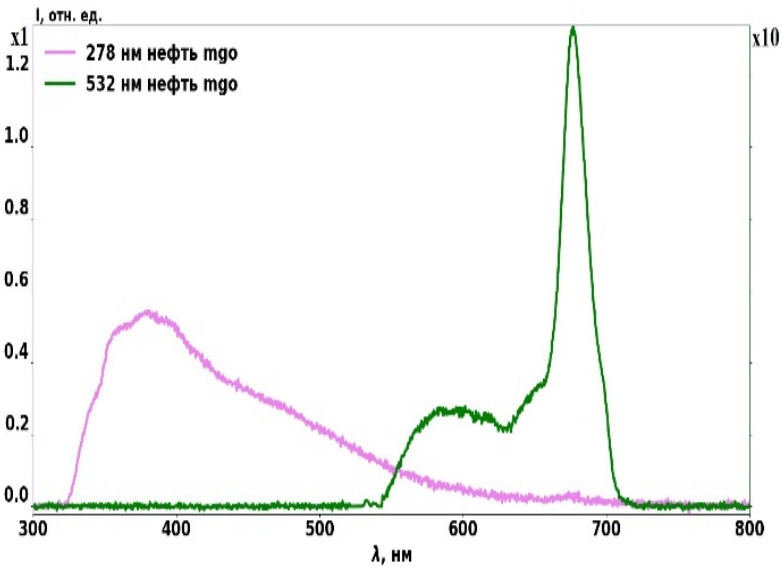


Рис. 8. Спектры ЛИФ возбуждаемые, УФ и зеленым излучением в морской воде, содержащей раствор судового топлива /

Figure 8. LIF spectra excited by UV and green radiation in sea water containing a marine fuel solution

В этом эксперименте раствор добавлялся в кювету сразу после измерения спектра ЛИФ от чистой воды. Затем, после 10 минут, было проведено измерение спектра ЛИФ. Интенсивность линии флуоресценции уменьшилась более чем на порядок.

Это может быть вызвано двумя причинами. Первая – это гибель клеток фитопланктона и разрушения молекул хлорофилльных комплексов. Вторая – это уменьшение квантового выхода флуоресценции за счет воздействия на хлорофилл загрязнения нефтепродуктами. В любом случае, наблюдается прямое воздействие загрязнения на клетки фитопланктона. Нам представляется более вероятным первый механизм воздействия, который приводит к прямой гибели клеток. Об этом свидетельствует и тот факт, что в области флуоресценции «молодого» РОВ наблюдается увеличение интенсивности спектральных линий. То есть происходит увеличение РОВ за счет гибели клеток фитопланктона. Подобное поведение интенсивностей линий хлорофилла А и «молодого» РОВ наблюдалось в работе [19], где гибель клеток хлорофилла А вызывалась нагреванием проб морской воды.

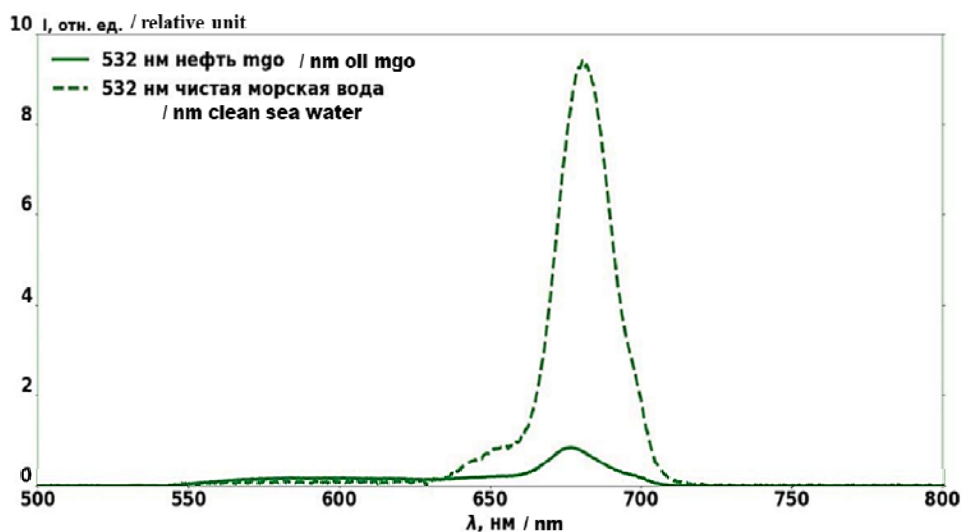


Рис. 9. Сравнение интенсивности флуоресценции хлорофилла А в случае чистой морской воды и при загрязнении раствором судового топлива MGO / Figure 9. Comparison of the intensity of chlorophyll A fluorescence in the case of pure sea water and when contaminated with MGO marine fuel solution

Заключение

Результаты разработки метода ЛИФ и малогабаритного аппаратно-программного комплекса лазерного спектрометра для ТНПА создают методическую и аппаратную базу для оперативного мониторинга загрязнения подводных акваторий растворенными нефтепродуктами в локальных масштабах. Использование двухчастотного спектрометра ЛИФ на ТНПА позволяет проводить *insitu* измерение параметров, характеризующих объемы загрязнений

их тип, исследовать реакцию фитопланктонного сообщества на эти загрязнения. Использование спектроскопии ЛИФ на ТНПА позволяет исследовать реакцию различных видов фитопланктона не только на наличие растворенных нефтепродуктов, при различных параметрах морской воды, а также и на диспергенты, которые используются для ликвидации нефтяных пленок.

Список литературы

- [1] Наумов В.С., Пластинин А.Е. Оценка ущерба при разливах нефти на объектах транспортного комплекса // Журнал университета водных коммуникаций. 2010. Т. 5 (1). С. 152–157.
- [2] Егорова Е.Н. Методические основы оценки экономического ущерба, возникающего в результате аварийных разливов нефти на морских акваториях // Электронный журнал «Исследовано в России». С. 955–971. URL: <http://www.priroda.ru/upload/iblock/cf2/086.pdf> (accessed: 14.04.2022).
- [3] Quigg A., Parsons M., Bargu S., Ozhan K., Daly K.L., Charkoborty S., Kamalanathan M., Edvard J. Buskey. Marine phytoplankton responses to oil and dispersant exposures: knowledge gained since the Deepwater Horizon oil spill // Marine Pollution Bulletin. March 2021. Vol. 164. P. 112074.
- [4] Koray Ozhan, Michael L. Parsons, Sibel Bargu. How Were Phytoplankton Affected by the Deepwater Horizon Oil Spill // BioScience, September 2014. Vol. 64. Issue 9. P. 829–836. URL: <https://academic.oup.com/bioscience/article/64/9/829/269288?login=true> (accessed: 14.04.2022).
- [5] Клышко Д.Н., Фадеев В.В. Дистанционное определение концентрации примеси методом лазерной спектроскопии по комбинационному рассеянию // ДАН СССР. 1978. Т. 238. С. 320–323.
- [6] Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование. М.: Мир, 1987.
- [7] Букин О.А., Салюк П.А., Майор А.Ю., Павлов А.Н. Исследование процессов воспроизводства органического вещества клетками фитопланктона методом лазерной индуцированной флуоресценции // Оптика атмосферы и океана. 2005. Т. 18. № 11. С. 976–972.
- [8] Букин О.А., Пермьяков М.С., Салюк П.А., Майор А.Ю., Буров Д.В., Хованец В.А., Голик С.С., Подопригора Е.Л. Особенности формирования спектров Лазерной индуцированной флуоресценции морской воды в периоды цветения водорослей в различных районах мирового океана // Оптика атмосферы и океана. 2004. Т. 17. № 9. С. 742–749.
- [9] Bukin O.A., Proschenko D.Yu., Chekhlenok A.A., Golik S.S., Bukin I.O., Mayor A.Yu, Yurchik V.F. Laser Spectroscopic Sensors for the Development of Anthropomorphic Robot Sensitivity // Sensors. 2018, 18, 1680. <https://doi.org/10.3390/s18061680>
- [10] Bukin O.A., Proschenko D.Yu., Chekhlenok A.A., Korovetskiy D.A., Bukin I.O., Yurchik V.F., Sokolova I.V., Nadezhkin A.V. New Solutions of Laser-Induced Fluorescence for Oil Pollution Monitoring at Sea // Photonics 2020. Vol. 7. 36. <https://www.mdpi.com/2304-6732/7/2/36>
- [11] Bukin O.A., Golik S.S., Salyuk P.A., Baulo E.N., Lastovskaya I.A. Efficiency of excitation fluorescence of phytoplankton chlorophyll by second and third harmonics of Nd: YAG laser // Journal of applied spectroscopy. 2008. Vol. 75, no 2. P. 224–227.
- [12] Букин О.А., Майор А.Ю., Проценко Д.Ю., Букин И.О., Болотов В.В., Чехленок А.А., Мун С.А. Методы лазерной спектроскопии в задачах разработки элементов лазерной сенсорики подводной робототехники // Оптика атмосферы и океана. 2017. Т. 30. № 5. С. 420–425.

- [13] Бауло Е.Н., Букин И.О., Майор А.Ю., Салюк П.А. Разработка лазерных технологий для расширения возможностей подводных аппаратов обследовательского класса для работы в арктических условиях // Морские интеллектуальные технологии. 2013. № S1. С. 38–41.
- [14] Букин О.А., Майор А.Ю., Скороход Г.В., Пермяков М.С. О калибровке метода лазерной флюорометрии при измерении концентрации хлорофилла А // Оптика атмосферы и океана. 2001. Т. 14. № 3. С. 21–24.
- [15] Майор А.Ю., Букин О.А., Павлов А.Н., Киселев В.Д. Судовой лазерный флюориметр для исследования спектров флюоресценции морской воды // Приборы и техника эксперимента. 2001. № 3. С. 1–4.
- [16] Bukin O.A., Pavlov A.N., Permyakov M.S., Major A.Y., Konstantinov O.G., Maleenok A.V., Ogay S.A. Continuous measurements of chlorophyll-a concentration in the Pacific Ocean by shipborne laser fluourometer and radiometer: comparison with sea WIFS data // International Journal of Remote Sensing. 2001. Vol. 22. № 2–3. P. 415–427.
- [17] Salyuk P.A., Krikun V.A., Bukin O.A., Alexanin A.I., Pavlov A.N., Mayor A.Yu., Shmirko K.A., Akmaykin D.A. Optical properties of peter the great bay waters compared with satellite ocean color data // International Journal of Remote Sensing. 2010. Vol. 31. № 17. P. 4651–4664.
- [18] Букин О.А., Салюк П.А., Майор А.Ю., Голик С.С., Ильин А.А., Акмайкин Д.А. Использование методов лазерной спектроскопии при исследовании элементов углеродного цикла в океане // Оптика атмосферы и океана. 2010. Т. 23, № 3. С. 229–234.
- [19] Букин О.А., Голик С.С., Салюк П.А., Бауло Е.Н., Ластовская И.А. Изменение спектров лазерно-индуцированной флуоресценции морской воды в процессе деградации растворенного органического вещества // Журнал прикладной спектроскопии. 2007. Т. 74. № 1. С. 103–107.

References

- [1] Naumov VS, Plastinin AE. Estimating the losses due to oil spilling from the objects of transport complex. *Journal of the University of Water Communications*. 2010;5(1):152–157 (In Russ.).
- [2] Egorova EN. Methodological bases for assessing the economic damage resulting from accidental oil spills in marine areas. *E-journal: Investigated in Russia*. 2004:955–971. Available from: <http://www.priroda.ru/upload/iblock/cf2/086.pdf> (accessed: 14.04.2022). (In Russ.)
- [3] Quigg A, Parsons M, Bargu S, Ozhan K, Daly KL, Charkoborty S, Kamalanathan M, Edvard J. Buskey. Marine phytoplankton responses to oil and dispersant exposures: knowledge gained since the Deepwater Horizon oil spill. *Marine Pollution Bulletin*. March 2021;164:112074.
- [4] Koray O, Michael LP, Sibel B. How Were Phytoplankton Affected by the Deepwater Horizon Oil Spill. *BioScience*. Vol. 64. Issue 9. September 2014. p. 829–836. <https://doi.org/10.1093/biosci/biu117> (accessed: 14.04.2022).
- [5] Klyshko DN, Fadeev VV. Remote determination of impurity concentration by laser spectroscopy based on Raman scattering. *DAN USSR*. 1978;238:320–323.
- [6] Raymong M. Measures. Laser remote sensing. Wiley-Interscience Publication. New York; 1987.

- [7] Bukin OA, Saluk PA, Mayor AYu, Pavlov AN. Research of reproduction dissolved organic matter of the phytoplankton cells by laser induced spectroscopy. *Atmospheric and oceanic optic*. 2005;18(11):976–972.
- [8] Bukin OA, Permyakov MS, Saluk PA, Major AYu, Burov DV, Khovanets VA, Golik SS, Podoprigora EL. Peculiarities of formation of the laser-induced fluorescence spectra of sea water during the algae blooming in different regions of the world ocean. *Atmospheric and oceanic optic*. 2004;17(9):742–749.
- [9] Bukin OA, Proshchenko DYu., Chekhlenok AA, Golik SS, Bukin IO, Mayor AYu, Yurchik VF. Laser Spectroscopic Sensors for the Development of Anthropomorphic Robot Sensitivity. *Sensors*. 2018;18:1680. <https://doi.org/10.3390/s18061680>
- [10] Bukin OA, Proshchenko DYu, Chekhlenok AA, Korovetskiy DA, Bukin IO, Yurchik VF, Sokolova IV, Nadezhkin AV. New Solutions of Laser-Induced Fluorescence for Oil Pollution Monitoring at Sea. *Photonics*. 2020;7:36. Available from: <https://www.mdpi.com/2304-6732/7/2/36> (accessed: 15.04.2022).
- [11] Bukin OA, Golik SS, Salyuk PA, Baulo EN, Lastovskaya IA. Efficiency of excitation fluorescence of phytoplankton chlorophyll by second and third harmonics of Nd: YAG laser. *Journal of applied spectroscopy*. 2008;75(2):224–227.
- [12] Bukin OA, Proshchenko DY, Bukin IO, Bolotov VV, Chekhlenok AA, Mun SA, Mayor AYu. Laser spectroscopy methods in the development of laser sensor elements for underwater robotics. *Atmospheric and Oceanic Optics*. 2017;30(5):475–480.
- [13] Baulo EN, Bukin IO, Major AYu, Salyuk PA. Development of laser technologies to expand the capabilities of survey class submersibles for operation in arctic conditions. *Marine intelligent technologies*. 2013;S1:38–41.
- [14] Bukin OA, Permyakov MS, Maior AYu, Sagalaev SG, Lipilina EA, Khovanets VA. To the problem of calibration of the laser fluorometry method at measurement of the chlorophyll “a” concentration. *Atmospheric and oceanic optic*. 2001;14(3):21–24.
- [15] Major AYu, Bukin OA, Pavlov AN, Kiselev VD. Ship laser fluorometer for studying the fluorescence spectra of sea water. *Instruments and experimental techniques*. 2001;3:1–4.
- [16] Bukin OA, Pavlov AN, Permyakov MS, Major AY, Konstantinov OG, Maleenok AV, Ogay SA. Continuous measurements of chlorophyll-a concentration in the Pacific Ocean by ship borne laser fluorometer and radiometer: comparison with sea WIFS data. *International Journal of Remote Sensing*. 2001; 22(2–3):415–427.
- [17] Salyuk PA, Krikun VA, Bukin OA, Alexanin AI, Pavlov A, Mayor AYu, Shmirko KA, Akmaykin DA. Optical properties of peter the great bay waters compared with satellite ocean color data. *International Journal of Remote Sensing*. 2010;31(17):4651–4664.
- [18] Bukin OA, Salyuk PA, Major AYu, Golik SS, Ilyin AA, Akmaikin DA. The use of laser spectroscopy methods in the study of elements of the carbon cycle in the ocean. *Atmospheric and oceanic optic*. 2010;23(3):229–234.
- [19] Bukin OA, Golik SS, Salyuk PA, Baulo EN, Lastovskaya IA. Changes in the spectra of laser-induced fluorescence of sea water during the degradation of dissolved organic matter. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2007;74(1):103–107.

Сведения об авторах:

Прощенко Дмитрий Юрьевич, кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией морской робототехники научно-инновационного комплекса «Морской технопарк», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Морской государственный университет имени адмирала Г.И. Невельского», Российская Федерация, 690003, г. Владивосток, ул. Верхнепортовая,

д. 50а. ORCID: 0000-0001-8378-8208. eLibrary SPIN-код: 3980-7860. E-mail: dima.prsk@mail.ru

Букин Илья Олегович, младший научный сотрудник лаборатории морской робототехники научно-инновационного комплекса «Морской технопарк», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Морской государственный университет имени адмирала Г.И. Невельского», Российская Федерация, 690003, г. Владивосток, ул. Верхнепортовая, д. 50 а. ORCID: 0000-0002-2929-890X. eLibrary SPIN-код: 5676-3967. E-mail: il_bukin@mail.ru.

Bio notes:

Dmitry Yu. Proshenko, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Head of the Laboratory of Marine Robotics, Research and Innovation Complex “Marine Technopark”, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Admiral G.I. Nevelskoy”, 50a Verkhneportovaya St, Vladivostok, 690003, Russian Federation. ORCID: 0000-0001-8378-8208. eLibrary SPIN-код: 3980-7860. E-mail: dima.prsk@mail.ru

Ilya O. Bukin, Junior Researcher Laboratory of Marine Robotics, Research and Innovation Complex “Marine Technopark”, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Marine State University named after Admiral G.I. Nevelskoy”, 50a Verkhneportovaya St, Vladivostok, 690003, Russian Federation. ORCID: 0000-0002-2929-890X. eLibrary SPIN-код: 5676-3967. E-mail: il_bukin@mail.ru.