

Emilia Baszanowska, Włodzimierz Freda, Zbigniew Otremba, Kamila Rudź
Adam Stelmaszewski, Wojciech Targowski, Henryk Toczek
Akademia Morska w Gdyni

ZAGADNIENIA FOTONIKI W BADANIACH WPŁYWU MATERIAŁÓW OKRĘTOWYCH NA ŚRODOWISKO MORSKIE

Informacje o procesach zachodzących w toni wodnej przenoszone są w promieniowaniu elektromagnetycznym tylko w jego paśmie widzialnym. Wtrącenia substancji obcych w środowisku wodnym zaburzają naturalny transfer energii promienistej. Okrętowe materiały eksploatacyjne – głównie oleje i paliwa – w przypadku przedostania się do środowiska morskiego wpływają na modyfikację rozkładów prawdopodobieństwa oddziaływań fotonów z wodą i jej składnikami. W niniejszym artykule przedstawiono najważniejsze pojęcia, zjawiska oraz procesy optyczne w środowisku morskim o podwyższonej zawartości substancji ropopochodnych.

Słowa kluczowe: oleje, fotonika, optyka morza, metody zdalne, ochrona środowiska, transport morski.

WSTĘP

Ton wodna pochłania promieniowanie elektromagnetyczne prawie w całym zakresie długości fal, z wyjątkiem wąskiego pasma – tzw. okna widzialnego. Fotony przenikające ton wodną oddziałują z jej składnikami, a także z samymi cząsteczkami wody. Mogą to być albo pochłonięcia fotonu (foton przestaje istnieć) albo rozproszenia w określonym kierunku (foton zmienia kierunek przemieszczania się). Przy czym rozproszenie może być elastyczne, czyli bez zmiany energii fotonu, lub nieelastyczne – wtedy energia fotonu ulega zmianie. W rozpraszaniu elastycznym ważną jego cechą jest gęstość prawdopodobieństwa rozproszenia w określonym kierunku opisana w rozdziale 2. Natomiast rozpraszanie nieelastyczne, czyli tzw. rozpraszanie Ramana oraz fluorescencja przedstawiono w rozdziale 3.

W optycznych badaniach środowiska morskiego ważną rolę odgrywają zagadnienia wykorzystywania różnych cech światła. Jednym z podstawowych pojęć występujących w opisie procesów transmisji światła w morzu jest funkcja kierunkowego i energetycznego rozkładu światła w morzu oraz nad jego powierzchnią, zwana radiacją (ang. *radiance* $L(\lambda, \theta, \varphi)$ – definicja w rozdziale 1).

Z kolei optycznymi cechami środowiska odnoszonymi się do wody morskiej i jej składników są spektralne i przestrzenne rozkłady współczynnika absorpcji

(ang. *absorption coefficient* $a(\lambda)$), współczynnika rozpraszania (ang. *scattering coefficient* $b(\lambda)$) oraz kierunkowe rozkłady rozpraszania (ang. *phase function* $p(\theta)$), również zależne od długości fali światła. Współczynnik absorpcji $a(\lambda)$ stanowi odwrotność drogi w przestrzeni wodnej, na jakiej wiązka światła o określonej długości fali (λ) osłabia się e -krotnie wskutek pochłaniania fotonów. Podobnie współczynnik rozpraszania: to odwrotność drogi, na której wiązka światła o określonej długości fali światła osłabia się e -krotnie wskutek zmiany kierunku fotonów. Wielkości $a(\lambda)$, $b(\lambda)$ i $p(\theta)$ mają swoje odniesienia do prawdopodobieństw określonych zdarzeń, jakim ulegają fotony w toni wodnej (zagadnienie opisane w rozdziale 1).

1. TRANSFER RADIACJI W ZAOLEJONYM MORZU

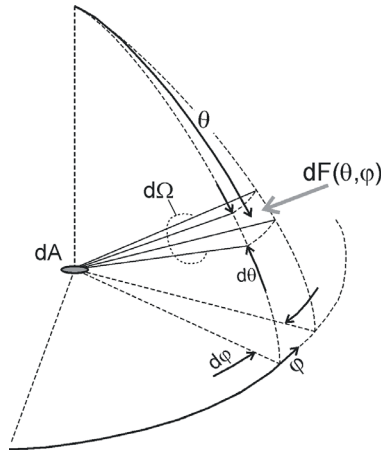
Radiacja $L(\lambda, \theta, \varphi)$ jest podstawowym pojęciem w optyce morza. Określa ona moc promieniowania napływającego z określonego kierunku z małego (ale ściśle określonego) kąta bryłowego, przenikającą pod kątem prostym małą powierzchnię (ściśle określoną). Przy czym moc ta odnosi się do małego (ściśle określonego) przedziału długości fal. Tak opisana radiacja z określonego kierunku jest w gruncie rzeczy radiacją uśrednioną w owym małym kącie bryłowym wokół określonego kierunku. Jest także uśredniona w przedziale długości fal i powierzchni, na jaką pada (lub przez jaką jest wypromieniowana). Ściśle matematyczna definicja radiacji przedstawiona jest w wyrażeniu (1).

$$L(\lambda, \theta, \varphi) = \frac{dF(\theta, \varphi, \lambda)}{dA_n d\Omega d\lambda} = \frac{dF(\theta, \varphi, \lambda)}{dA_n d\theta d\varphi \sin \theta d\lambda} =$$

$$= \frac{dF(\theta, \varphi, \lambda)}{dA \cos \theta d\theta d\varphi \sin \theta d\lambda} \quad [W m^{-2} sr^{-1} nm^{-1}] \quad (1)$$

gdzie:

- $dF(\theta, \varphi, \lambda)$ – infitezymalna moc promieniowania wokół kierunku θ, φ w infitezymalnym przedziale długości fali światła w otoczeniu długości fali λ ,
- dA_n – infitezymalna powierzchnia, na jaką pada promieniowanie w kierunku prostopadłym,
- dA – infitezymalna powierzchnia, na jaką pada promieniowanie pod kątem θ ,
- $d\Omega$ – infitezymalny kąt bryłowy, z jakiego dociera promieniowanie ($d\Omega = d\theta d\varphi \sin \theta$),
- θ, φ – kąty wskazujące kierunek, z jakiego napływa radiacja,
- λ – długość fali,
- $d\lambda$ – infitezymalny przedział długości fali.



Rys. 1. Przestrzenne przedstawienie składowych definicji radiacji (w jej części kierunkowej)
Fig. 1. Spatial representation of elements of definition of the radiance (in directional part)

Radiacja jest mierzona jako wielkość średnia w małym (quasi-infinitymalnym) kącie bryłowym (wokół określonego kierunku), w małym przedziale długości fal (w otoczeniu określonej długości fali). Wielkość ta jest przydatna w definiowaniu wielu rzeczywistych (ang. *inherent*) i pozornych (ang. *apparent*) wielkości optycznych (ang. *optical properties*) [19]. W związku z tym rzeczywiste wielkości optyczne w optyce morza (ang. *ocean optics*) określane są akronimem IOPs, a pozorne – AOPs. Sama radiacja w morzu jest wielkością typu AOP, ponieważ zależy od warunków oświetleniowych ujętych w nadwodnej odgórnej radiacji $L_{\downarrow}(z = 0^-)$, gdzie strzałka informuje, iż jest to radiacja biegnąca w dół (czyli odgórna), natomiast minus w górnym indeksie – że określona jest na powierzchni morza, ale po ujemnej stronie współrzędnej wytyczającej głębokość (czyli jest nadwodna). Natomiast współczynnik absorpcji, współczynnik rozpraszania i funkcja fazowa – są wielkościami typu IOP. Iloczyn współczynnika rozpraszania i funkcji fazowej jest to funkcja rozpraszania objętościowego (ang. *Volume Scattering Function VSF*), która to funkcja może być zmierzona przyrządem opisanym w rozdziale 3.

Ludzki narząd widzenia (oczy w połączeniu z pracą mózgu) „mierzy” wielkość proporcjonalną do radiacji, rejestruje bowiem kierunkowo „siłę światła” oraz fizjologiczny ekwiwalent jego długości fali – barwę.

Przestrzenny rozkład radiacji w wodzie oraz nad jej powierzchnią można określić poprzez symulację losów wielkiej ilości fotonów słonecznych padających na powierzchnię wody. Czas życia każdego fotonu można wyznaczyć/określić z rozkładów prawdopodobieństw ich oddziaływania z materią, czyli pochłonięcia i rozproszenia. Gęstości prawdopodobieństwa pochłonięcia ($g_a(x)$) i rozproszenia ($g_b(x)$) fotonów są związane odpowiednio ze współczynnikiem absorpcji a i współczynnikiem rozpraszania b . W przypadku pochłaniania i rozpraszania fotonów w ośrodku jednorodnym gęstości prawdopodobieństwa opisuje się zazwyczaj za pomocą funkcji wykładniczych (odpowiednio wyrażenia 2 i 3):

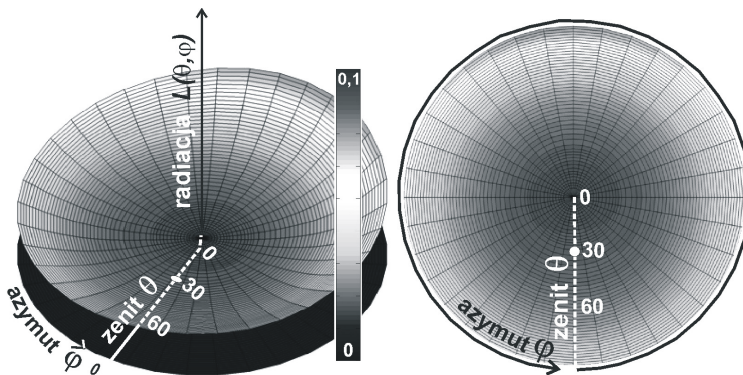
$$g_a(x) = a e^{-ax}, \quad (2)$$

$$g_b(x) = b e^{-bx}. \quad (3)$$

Gęstością prawdopodobieństwa rozproszenia w określonym kierunku jest funkcja fazowa po znormalizowaniu w taki sposób, aby jej całka po pełnym kącie bryłowym wynosiła jeden.

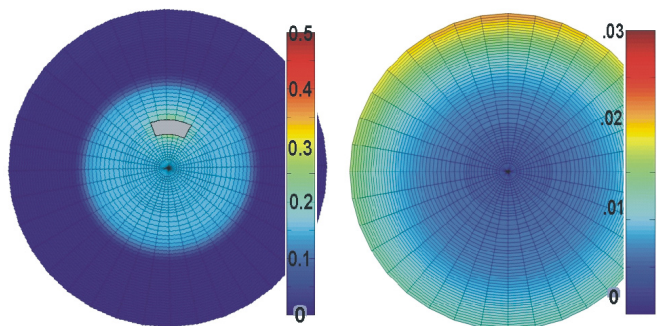
Radiacja, jako funkcja trzech zmiennych, nie posiada reprezentacji graficznej. Można jednak ją przedstawiać w funkcji kierunku, czyli dwóch zmiennych kątowych w otoczeniu określonej długości fali – wykresem jest wówczas powierzchnia w przestrzeni trójwymiarowej, najlepiej przy zastosowaniu współrzędnych cylindrycznych.

Na rysunku 2 znajduje się przykładowy wykres radiacji (unormowanej względem wartości oświetlenia słonecznego, dla środkowej części pasma widzialnego – barwa zielona) tuż nad powierzchnią wody we współrzędnych cylindrycznych w trójwymiarowym zobrazowaniu powierzchniowym oraz mapowym z zastosowaniem barwowej skali wartości radiacji. W odniesieniu do obserwacji wzrokowej wykres ten interpretuje się w sposób następujący: kierując wzrok do powierzchni morza pionowo w dół, przez okulary przepuszczające zielone światło dostrzega się mniej światła niż przy obserwacji pod niezerowym kątem do powierzchni (czyli przesuwając wzrok w kierunku do horyzontu „widzimy” coraz więcej światła). Pod wodą jest inaczej – w zależności od tego, czy chodzi o radiację oddolną (jak przy obserwacji morza znad powierzchni), czy o radiację odgórną (patrzymy do góry w kierunku powierzchni). Sytuacja taka pokazana jest na rysunku 3.



Rys. 2. Sposób obrazowania radiacji w funkcji kierunku w przestrzeni. Wykres przedstawia radiację nadwodną oddolną znormalizowaną względem oświetlenia nadwodnego odgórnego (w otoczeniu długości fali światła 550 nm), uzyskaną metodą komputerowej symulacji (modelowanie *Monte Carlo*) [25]. Środek wykresu reprezentuje używaną w oceanografii operacyjnej refleksję zdalną R_{sr} (ang. *remote sensing reflectance*), której przykłady pokazano w rozdziale 4

Fig. 2. The way of imaging of the radiance in the function of the spatial direction. The graph presents above water upwelling radiance normalized by above water downwelling irradiance (in the vicinity of 550 nm), obtained by the Monte Carlo simulation [25]. The center of the graph represents using in the operational oceanography Remote Sensing Reflectance R_{sr} , which examples in Section 4 are shown



Rys. 3. Przykład transmitancji (po lewej) i reflektancji (po prawej) radiacji podwodnej tuż pod powierzchnią (w środowisku morskim takim samym jak na rysunku 2).

Środek wykresu po prawej reprezentuje używaną w oceanografii operacyjnej podwodną reflektancję zdalną (ang. *remotely sensed reflectance RSR*). Na wykresie po lewej szarym kolorem oznaczono wyciętą silną część radiacji pochodzącą bezpośrednio ze słońca

Fig. 3. Example of transmittance (on the left) and reflectance (on the right) of the underwater radiance (the same model as in Fig. 2). The center of the right graph represents popular in the operational oceanography Remotely Sensed Reflectance RSR. In the graph on the left the grey area means cut-out section of radiance originating directly from the sun

Przykłady radiacji przedstawione na rysunkach 2 i 3 odpowiadają właściwościom wody morskiej w okolicach katastrofy ekologicznej na Zatoce Meksykańskiej w 2010 roku (awaria *Deepwater Horizon*). Szczegółowe informacje opisane są w pracy Otremba i in. [25].

2. PORÓWNANIE WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNYCH WÓD MORSKICH WOLNYCH OD OLEJU I ZANIECZYSZCZONYCH OLEJEM

Rzeczywiste właściwości optyczne wód morskich (ang. *Inherent Optical Properties IOPs*) stanowią w przeciwieństwie do pozornych właściwości optycznych (ang. *Apparent Optical Properties AOPs*) zestaw wielkości, które charakteryzują zachowanie się wiązki światła w danym ośrodku. Zależą one jedynie od optycznych cech wody morskiej i jej składników (różnego rodzaju zawiesin organicznych, mineralnych, substancji rozpuszczonych, emulsji czy pęcherzyków gazów).

Transport energii promieniowania elektromagnetycznego w środowisku morskim opisuje tzw. równanie przenoszenia energii promienistej. Przedstawia ono zmianę radiacji L uśrednionej wokół długości fali λ wzdłuż drogi propagacji r . W ogólnej postaci przedstawiono je za pomocą równania 4:

$$\frac{dL(\lambda, r)}{dr} = -c \cdot L(\lambda, r) + L_s(\lambda) + L_\eta(\lambda), \quad (4)$$

gdzie:

- c – współczynnik opisujący ubytek radiacji na drodze r ,
- $L_s(\lambda)$ – radiacja pojawiająca się w propagującej wiązce w wyniku rozproszenia z innych kierunków,

$L_{\eta}(\lambda)$ – radiacja generująca się w ośrodku np. w wyniku fluorescencji substancji olejowych (patrz rozdział 3).

W sytuacjach, w których mamy do czynienia z propagacją silnej równoległej wiązki światła (wytworzonej sztucznie) lub w warunkach izolowanych od zewnętrznych źródeł (wewnątrz przyrządu pomiarowego), zmiana radiacji na drodze r może być opisana równaniem $dL(\lambda, r) = -c \cdot L(\lambda, r) dr$. Rozwiązanie tego równania umożliwia zdefiniowanie współczynnika osłabiania c (5), mianowicie: odwrotność współczynnika osłabiania jest drogą, na jakiej natężenie wiązki osłabia się e -krotnie:

$$\frac{L(\lambda, r)}{L(\lambda, r=0)} = e^{-c \cdot r} \Rightarrow \frac{1}{c} = \frac{r}{\ln\left(\frac{L(\lambda, r=0)}{L(\lambda, r)}\right)}. \quad (5)$$

Oslabianie wiązki światła może być spowodowane zarówno absorpcją (czyli pochłanianiem promieniowania), jak i zmianą kierunku propagacji (rozpraszaniem) światła. Można więc przedstawić współczynnik osłabiania c jako sumę współczynników absorpcji a i rozpraszania b (6):

$$c(\lambda) = a(\lambda) + b(\lambda). \quad (6)$$

Każdy z tych współczynników ma wymiar [m^{-1}]. Przy czym, o ile do pełnego opisu absorpcji wystarcza spektralny współczynnik $a(\lambda)$, to do pełnego opisu rozpraszania niezbędna jest znajomość kąтового rozkładu natężeń rozproszonego światła. Rozkład ten opisuje wspomniana już wyżej funkcja rozpraszania objętościowego (ang. *Volume Scattering Function* – VSF), która jest zdefiniowana jako stosunek infinitezymalnej wartości natężenia światła dI rozproszonego w dowolnym kierunku θ do oświetlenia E fragmentu ośrodka (z którego pochodzi światło rozproszone) i infinitezymalnej objętości tego fragmentu dV (7):

$$VSF(\lambda, \theta) = \frac{dI(\lambda, \theta)}{E \cdot dV}, \quad (7)$$

Całka po pełnym kącie bryłowym z VSF to współczynnik rozpraszania b , a normalizacja objętościowej funkcji rozpraszania względem b pozwala uzyskać funkcję fazową rozpraszania światła (8):

$$p(\lambda, \theta) = \frac{VSF(\lambda, \theta)}{b(\lambda)}, \quad (8)$$

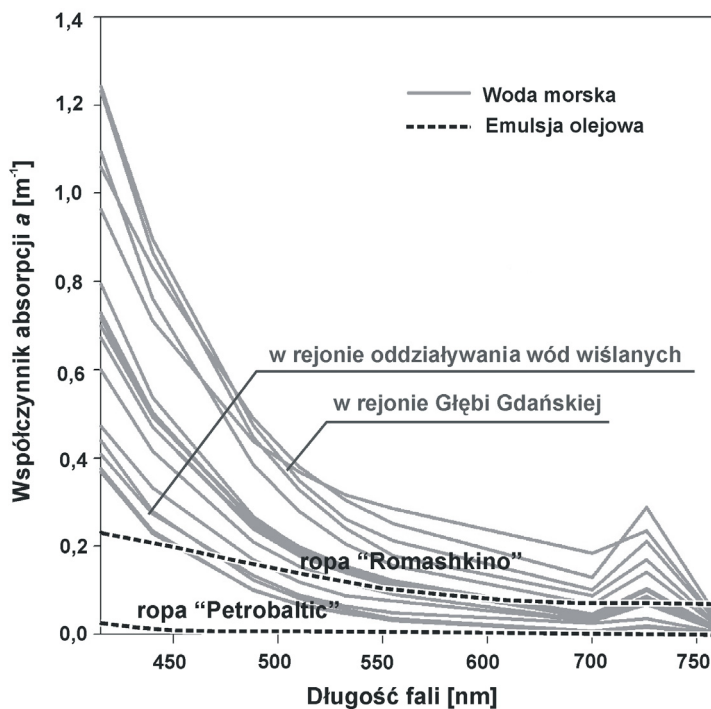
która opisuje tylko względny kątowy rozkład natężeń rozproszonego światła i jest wyrażona w [sr^{-1}]. Zestaw rzeczywistych właściwości optycznych wody morskiej może być zatem całkowicie odtworzony z dwóch wielkości współczynnika absorpcji a i objętościowej funkcji rozpraszania VSF.

O ile pomiary współczynnika absorpcji wykonywane są w wodach morskich względnie regularnie [16, 33], to pomiary VSF, z powodu trudności technicznych, wykonywane są bardzo rzadko. Jednym z nielicznych wyników pomiarów objętościowej funkcji rozpraszania w naturalnych wodach Morza Bałtyckiego są pomiary

wykonane za pomocą prototypowego miernika, opisanego przez Lee i Lewis [18], w dużym zakresie kątów rozpraszania (od $0,5^\circ$ do 179°) i z dużą rozdzielczością kątową ($0,25^\circ$). Ponadto pomiarów dokonano w czterech długościach fal 443 nm, 490 nm, 555 nm i 620 nm. Pozwoliło to na dyskusję spektralnej zmienności VSF [11].

Rzeczywiste właściwości optyczne emulsji olejowo-wodnych zależą od rodzaju substancji olejowej, rozkładu rozmiarów kropelek emulsji oraz czasu pozostawania emulsji w wodzie morskiej (emulsje takie ulegają starzeniu). Spektralne pomiary współczynników absorpcji takich emulsji prowadzone były m.in. przez Otrembę [19].

Na rysunku 4 umieszczono widma współczynników absorpcji emulsji olejowych dwóch rodzajów ropy naftowej, silnie absorbującej ropy typu *Romashkino* oraz słabo absorbującej ropy typu *Petrobaltic*.

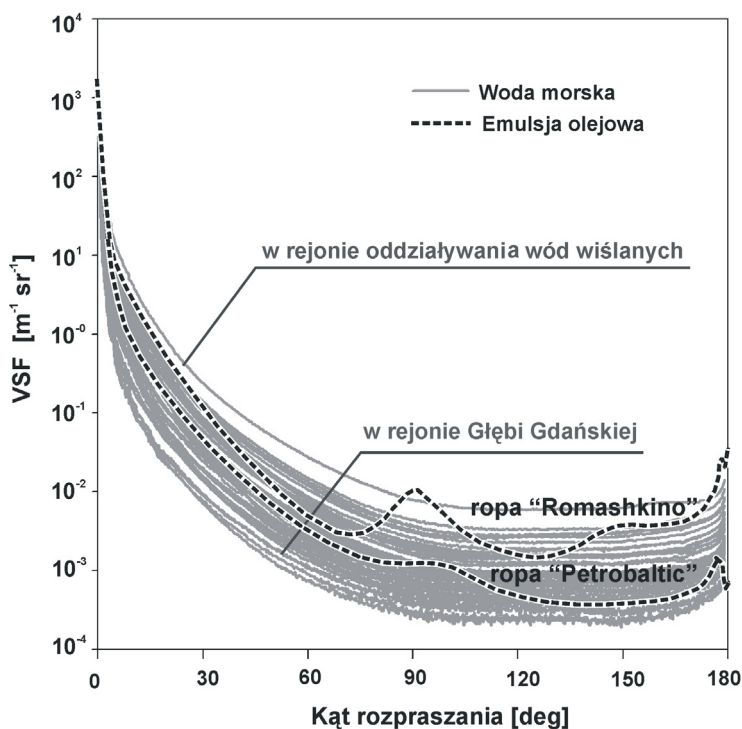


Rys. 4. Widma współczynników absorpcji emulsji olejowo-wodnych (przerywane linie) wykreślone na tle widm współczynnika absorpcji wody z Morza Bałtyckiego. Pomiary wykonane podczas rejsu badawczego biooptycznego na statku *r/v „Oceania”* w maju 2006, we współpracy z Instytutem Oceanologii Polskiej Akademii Nauk, częściowo wykorzystane przez Fredę i Piskozuba w artykule dotyczącym parametryzacji funkcji fazowych [12]

Fig. 4. Absorption coefficient spectra of an oil-in-water emulsions (broken lines) plotted against the background of absorption coefficient spectra of seawater (Baltic Sea). The measurements carried out during research cruise on the board of *r/v “Oceania”* in the May 2006, in cooperation with Institute of Oceanography of Polish Academy of Sciences, partly used by Freda and Piskozub in the paper on phase function parameterization [12]

Współczynniki absorpcji zostały obliczone za pomocą teorii Mie na podstawie zmierzonych współczynników załamania światła dla przykładowych rozkładów rozmiarów emulsji. W tle (zielone linie) umieszczono widma współczynników absorpcji naturalnej wody morskiej zmierzonej z użyciem miernika *ac-9* w dziewięciu długościach fal. Pomiarów dokonano w rejonie wód Bałtyku Południowego. Widma absorpcji wody morskiej różnią się od emulsji olejowo-wodnych obecnością lokalnego maksimum dla kanału spektralnego 676 nm (spowodowanego absorpcją fitoplanktonu).

Na rysunku 5 przedstawiono objętościowe funkcje rozpraszania emulsji olejowo-wodnych obliczone za pomocą teorii Mie dla dwóch rodzajów ropy naftowej. Są to emulsje ropy typu *Romashkino* i *Petrobaltic*, których współczynniki załamania zmierzono dla długości fali 440 nm [23]. Zamieszczono je na tle przebiegów VSF zmierzonych w różnych miejscach Bałtyku Południowego w długości fali 443 nm. Przebiegi dla emulsji olejowych (niezależnie od rodzaju ropy) różnią się od funkcji wód naturalnych występowaniem lokalnego maksimum dla rozpraszania w kierunku prostopadłym.



Rys. 5. Kątowe charakterystyki objętościowych funkcji rozpraszania emulsji olejowo-wodnych wykreślone na tle objętościowych funkcji rozpraszania wód z Morza Bałtyckiego. Pomiarów wykonano podczas rejsu badawczego jak na rys. 2

Fig. 5. Angular characteristics of Volume Scattering Function (VSF) for oil-in-water emulsions plotted against the background VSF for natural seawater (the Baltic Sea). The measurements carried out during the same cruise as at the Fig. 2 described.

3. MODYFIKACJA WŁAŚCIWOŚCI FLUORESCENCYJNYCH WÓD MORSKICH POD WPŁYWEM ZANIECZYSZCZEŃ OLEJOWYCH

Proces fluorescencji polega na emisji kwantu promieniowania o określonej energii, a następnie wyemitowaniu fotonu, ale już o mniejszej energii. Do podstawowych parametrów charakteryzujących fotoluminescencję zalicza się: widma absorpcji i emisji, wydajność kwantową fluorescencji, czas życia oraz anizotropię emisji [14, 16]. Kształt widma fluorescencji zależy od składników substancji fluoryzującej, jak również od jej zdolności absorpcyjnych. Za proces fluorescencji odpowiedzialne są związki organiczne, w szczególności związki aromatyczne.

Woda morska w głównej mierze składa się z molekuł wody oraz domieszek soli. W jej skład wchodzi również szereg składników organicznych pochodzenia zarówno naturalnego (takich jak fitoplankton), jak i powstałych w wyniku działalności człowieka, do których zalicza się zanieczyszczenia organiczne, ropopochodne, fenole i ich pochodne.

Poszczególne naturalne składniki wody morskiej wykazują właściwości absorpcyjne jak i emisyjne, które przejawiają się w rejestrowanych widmach fluorescencji. Poznanie właściwości fluorescencyjnych poprzez analizę widm fluorescencji indukowanej przez poszczególne komponenty wody morskiej, w pomiarach *in situ* czy też laboratoryjnych, umożliwia określenie różnorodnych składników organicznych wody morskiej [2, 3, 26].

Główne założenia dla ochrony ekosystemów morskich opierają się na ilościowej kontroli naturalnych składników wody morskiej, takich jak fitoplankton, którego miarą jest chlorofil [29], czy też optycznie aktywnych rozpuszczonych substancji organicznych CDOM (*colored dissolved organic matter*), powstałych wskutek degradacji produktów roślin i zwierząt pod wpływem działalności bakteryjnej [25].

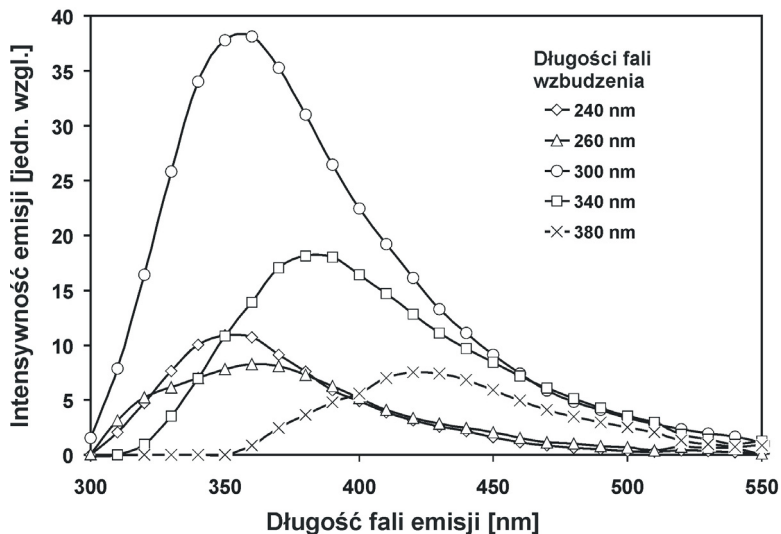
Zanieczyszczenia organiczne wody morskiej (do których należą substancje ropopochodne) prowadzą do spustoszenia w gospodarce tlenowej organizmów świata morskiego, czego konsekwencją są katastrofy biologiczne. Dlatego też główne priorytety dla zapewnienia ochrony naturalnego środowiska morskiego wiążą się ze śledzeniem jego zmian i kontrolą występowania potencjalnych zagrożeń oraz zapobieganiem jego degradacji przez wykrywanie zanieczyszczeń olejowych występujących w różnych formach [34].

Spektroskopia fluorescencyjna jest jedną z metod, która umożliwia wykrywanie i określenia pochodzenia oleju [9]. Ropy, oleje i większość ich pochodnych, np. paliw lub olejów smarnych, ma skomplikowane struktury. Składają się one z mieszaniny złożonej z węglowodorów o różnych masach cząsteczkowych i innych ciekłych związków organicznych. Ponadto oleje, jak również produkty rafinacji ropy naftowej, zawierają specyficzne związki chemiczne wykazujące zdolność do fluorescencji, która uwidacznia się w postaci charakterystycznego widma fluorescencji. Z drugiej strony niektóre związki wchodzące w skład ropy naftowej wykazują zdolność do absorbowania światła ze względu na to, że naturalna woda powierzchniowa charakteryzuje się własnym widmem fluorescencji w zależności od

obecności różnych substancji rozpuszczonych – CDOM i składu fitoplanktonu. Biorąc powyższe pod uwagę, przypuszczać można, że zanieczyszczenie substancjami ropopochodnymi prawdopodobnie może zakłócać naturalne widma fluorescencji. Co więcej, wpływać będzie również na poszczególne wielkości luminescencyjne charakteryzujące naturalną wodę morską.

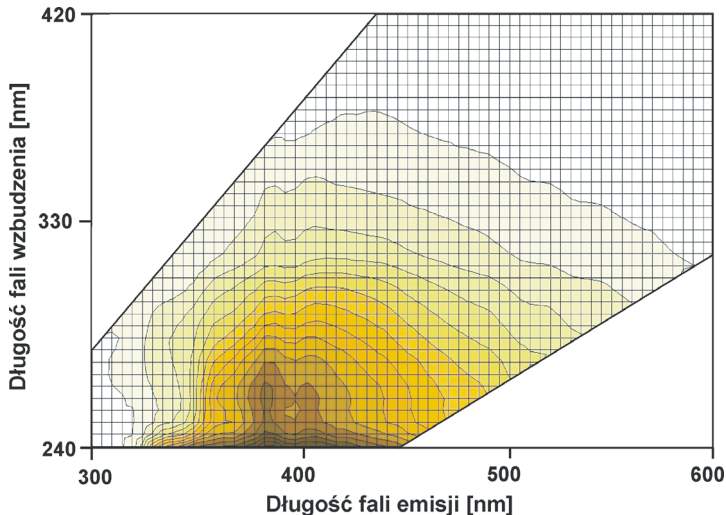
Podkreślić należy, że rejestrowana fluorescencja molekuł organicznych w ośrodku, jakim jest woda morska (ośrodek ciągły), charakteryzuje się występowaniem szerokiego widma wzbudzenia i emisji. Stanowi to konsekwencję silnego oddziaływania molekuł z otoczeniem, tzn. z cząsteczkami wody morskiej [15]. Widma fluorescencji fitoplanktonu w głównej mierze zależą od obecnych warunków środowiskowych, jeśli chodzi o pomiary *in situ*. Dodatkowo czynnikiem optycznym, który ma decydujący wpływ na zdolności fluorescencyjne fitoplanktonu, jest jakość oświetlenia [6]. Na natężenie rejestrowanego widma fluorescencji naturalnej wody morskiej istotny wpływ ma również zawartość, jak wspomniano powyżej, rozpuszczonej materii organicznej czy też obecność substancji rozpraszających.

Badania wpływu obecności ropopochodnych na kształt widma fluorescencji naturalnej wody morskiej filmu olejowego rozpatrywano dla filmu olejowego występującego na powierzchni wody morskiej czy też w formie emulsji olejowej obecnego w warstwie przypowierzchniowej [7]. Badania prowadzono, zanieczyszczając naturalną wodę morską ropą bałtycką *Petrobaltic*, która charakteryzuje się wysokim natężeniem fluorescencji w obszarze światła niebieskiego [22] i wykazuje zmienność natężenia fluorescencji, jak i przesunięcie jego maksimum w zależności od długości fali światła wzbudzającego (rys. 6). Natomiast dla przypadku, gdy ropa bałtycka *Petrobaltic* występuje w postaci emulsji olejowej w wodzie demineralizowanej, obserwuje się również silną zależność widma fluorescencji w zależności od długości fali wzbudzenia na widmie totalnym – EEMs (ang. *Excitation-Emission Spectra*), czego przykład pokazano na rysunku 7 [1]. Uzyskane rezultaty wykazały, że zarówno film olejowy, jak i emulsja olejowa bardzo silnie pochłaniają światło je wzbudzające, co przejawia się znacznym rejestrowanym natężeniem fluorescencji. W konsekwencji występuje osłabienie wzbudzenia naturalnych fluoroforów wody morskiej oraz znaczne osłabienie ich rejestrowanego natężenia fluorescencji. Istotny wpływ na rejestrowaną fluorescencję naturalnych składników wody morskiej ma grubość filmu olejowego, a także stężenie oleju w wodzie. Obserwuje się znaczny wzrost natężenia fluorescencji wody pokrytej olejem wraz ze wzrostem grubości filmu olejowego na powierzchni wody. Zarówno wzrost grubości filmu olejowego, jak i stężenia oleju powyżej pewnej wartości granicznej prowadzą do całkowitego wygaszenia fluorescencji naturalnej wody morskiej [7]. Obecność filmu olejowego ma wpływ na rejestrowane natężenie fluorescencji CDOM. Może powodować wzrost sygnału fluorescencji, jego poszerzenie jak i przesunięcie, w zależności od rodzaju oleju, rejestrowanego widma fluorescencji substancji rozpuszczonych w wodzie morskiej. Jest to konsekwencja nakładania się widm CDOM oraz rozpatrywanego oleju [7].



Rys. 6. Widma fluorescencji ropy bałtyckiej *Petrobaltic* w roztworze heksanowym przy różnych długościach fali światła wzbudzającego

Fig. 6. Fluorescence spectra of crude oil *Petrobaltic* in hexane solutions for various wavelengths of exciting light



Rys. 7. Przykładowe widmo zupełne fluorescencji wody zanieczyszczonej emulsją ropy naftowej (ropa *Petrobaltic*). Stopień nasycenia koloru jest w sposób jakościowy związany z intensywnością emisji. Pomiarzy zostały przeprowadzone we współpracy z Uniwersytetem w Oldenburgu i częściowo opublikowane przez Baszanowską i in. [1]

Fig. 7. Exemplary total fluorescence spectrum (Excitation-Emission Spectrum EES) of water polluted with oil-in-water emulsion (crude *Petrobaltic*). The measurements were carried out in cooperation with University of Oldenburg and partially published by Baszanowska et al. [1]

4. MOŻLIWOŚCI WALIDACJI MODELI REFLEKTANCJI W MORZU

Reflektancja zdalna jest w oceanografii operacyjnej podstawową wielkością optyczną do wyznaczania spektralnych charakterystyk oddolnego strumienia światła i parametrów morza, będących funkcją koloru morza, takich jak stężenie chlorofilu, stężenie materii organicznej itp. Definiuje się ją jako stosunek oddolnej pionowej nadwodnej radiacji L_w do oświetlenia odgórnego E_d powierzchni morza, (pochodzącego bezpośrednio od słońca oraz od rozproszonego w atmosferze):

$$R_{rs} = \frac{L_w}{E_d}.$$

Reflektancja zdalna $R_{rs}(\lambda)$ jest wyznaczana na skalę globalną z satelitarnych pomiarów radiacji oddolnej, na podstawie modeli opartych na procesie transferu energii promienistej w wodzie morskiej. Modele reflektancji podlegają walidacji poprzez porównanie z tzw. referencyjnymi pomiarami podsatelitarnymi wykonywanymi bezpośrednio nad lub pod powierzchnią morza [31]. Potencjalna obecność emulsji olejowej nie jest aktualnie rutynowo brana pod uwagę w interpretacji pomiarów reflektancji morza.

4.1. Metody pomiaru R_{rs} w toni morskiej

Pomiary reflektancji w morzu mogą odbywać się na kilka sposobów. Jednym z nich są zakotwiczone platformy pomiarowe (takie jak Aqua Alta Oceanographic Tower na północnym Adriatyku), wykonujące pomiar radiacji oddolnej i oświetlenia odgórnego w ciągłym profilu głębokościowym w określonych odstępach czasowych [32]. Z kolei zakotwiczone boje pomiarowe są wyposażone w radiometry umieszczone na jednej bądź większej liczbie stałych głębokości (np. Marine Optical Buoy, MOBY, w rejonie Wysp Hawajskich).

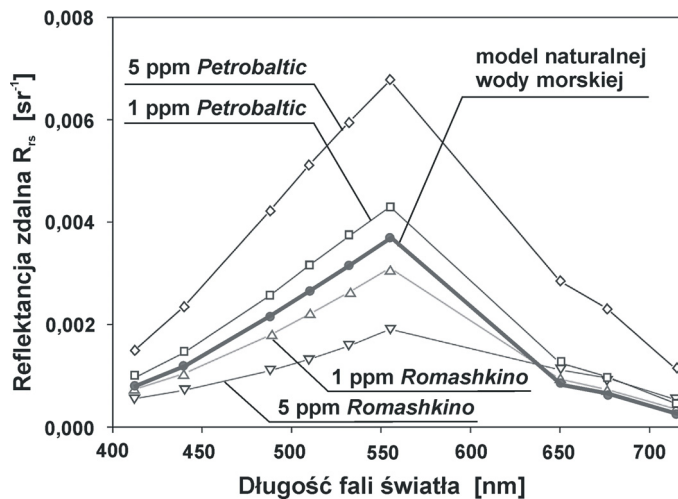
Boje pływające mają możliwość wykonywania pomiarów na większym obszarze, m.in. na trasie prądów morskich. Od ponad 10 lat rozwijany jest projekt Argo Floats, obejmujący system automatycznych sond do pomiarów różnych parametrów oceanów, w tym reflektancji zdalnej. Sondy pływają po powierzchni morza i mają możliwość cyklicznego zanurzania się do około 1–2 km poniżej poziomu morza, wynurzania się oraz transmisji danych. Jeszcze inną technikę wykorzystują pływające statki badawcze, wyposażone w zestaw radiometrów umieszczony w wodzie morskiej i wykonujący profilowy pomiar reflektancji w toni morskiej, dostępne komercyjnie (np. *Satlantic Profiler*), bądź konstrukcji własnej [5].

4.2. Metody zdalne

Zdalny pomiar reflektancji wymaga zastosowania odpowiedniej konfiguracji trzech radiometrów mierzących oświetlenie odgórne, radiację powierzchni morza oraz radiację nieba [33]. Takie zestawy są umieszczane na zakotwiczonych morskich platformach pomiarowych wykonujących pomiary w tzw. automatycznych szeregach czasowych (np. *Time-Series Station Wattenmeer*) [14]) oraz na masztach meteorologicznych. W planach jest również wykorzystanie wiatraków morskich i platform wiertniczych (np. projekt SatBałtyk). Wciąż jednak najczęściej wykorzystywanym źródłem danych podsatelitarnych są statki badawcze wyposażone w amortyzowane zestawy radiometrów [9, 13].

4.3. Metody uwzględniające zawartość substancji ropopochodnych

Krople emulsji olejowej nie zostały dotychczas włączone do modeli transferu energii promienistej w teledetekcji, choć w wielu obszarach są składnikiem występującym naturalnie w wodzie morskiej. Wyniki numerycznego modelowania reflektancji zdalnej (opis w rozdziale 1) wskazują na potencjalną możliwość wykrycia emulsji olejowej w wodzie morskiej (rys. 8).



Rys. 8. Przykładowe wyniki modelowania reflektancji zdalnej dla naturalnej wody morskiej (na podstawie rzeczywistych właściwości optycznych zmierzonych 26 maja 2012 na stacji N 54,2, E 15,5) oraz dla wody morskiej z symulowaną zawartością emulsji ropy *Petrobaltic* i *Romashkino* w stężeniach 1 ppm oraz 5 ppm

Fig. 8. Exemplary results of modelling of Remote Sensing Reflectance R_{rs} for natural sea water (sampled May 26, 2012 on the Baltic Sea station K3,) and for sea water virtually contaminated with oil-in-water emulsion of two kinds (*Petrobaltic* and *Romashkino*) in two concentrations: 1 ppm and 5 ppm

Wyżej wymienione metody nie dają możliwości wyodrębnienia wkładu emulsji olejowej do mierzonej reflektancji zdalnej. Próby dokonania walidacji modeli reflektancji w środowisku morskim zanieczyszczonym emulsją olejową są utrudnione ze względu na konieczność wprowadzenia kropelek oleju do morza w sposób kontrolowany przy jednoczesnym zapewnieniu legalności ekologicznej eksperymentu. Tego typu pomiary teoretycznie mogą być wykonane na dwa sposoby: przy użyciu kanału falowego o dużej objętości oraz w specjalnie skonstruowanym laboratorium pływającym. Kanał falowy został po raz pierwszy wykorzystany w podobnym celu w latach 2011–2012, potwierdzając możliwość optycznej detekcji substancji olejowych zdyspergowanych fizycznie i chemicznie w stężeniu od 3 ppm za pomocą czujników fluorescencyjnych umieszczonych w wodzie morskiej [4]. Podobne potencjalne możliwości stwarza projekt budowy odpowiednio dużego przenośnego zbiornika z materiału optycznie przezroczystego, wyposażonego w odolejacz, wprowadzanego do naturalnego środowiska morskiego z pokładu statku badawczego [8]. Zgromadzone w ten sposób dane w połączeniu z wynikami modelowania będą mogły stanowić narzędzie do zdalnej detekcji substancji ropopochodnych, mającej szczególne znaczenie w strefach zwiększonego ryzyka występowania emulsji olejowych, takich jak ujścia rzek, główne szlaki komunikacji morskiej, strefy intensywnej żeglugi oraz obszary wydobywania i transportu ropy naftowej.

5. STĘŻENIE SUBSTANCJI WĘGLOWODOROWYCH W MORZU

Praca siłowni okrętowych związana jest z emisją do środowiska morskiego niektórych materiałów eksploatacyjnych w ich oryginalnej postaci albo w formie wyeksploatowanej. Są to związki węglowodorowe z wtrąceniami wynikającymi z kontaktu z instalacjami technicznymi na statku. Podczas bezawaryjnej pracy siłowni ilość emitowanych substancji jest dla środowiska akceptowalna, ponieważ większość z nich jest szybko usuwana przez bytujące w wodzie bakterie, których aparat enzymatyczny jest ewolucyjnie przystosowany do rozkładu substancji węglowodorowych. Permanentna kontaminacja wód morskich węglowodorami zachodzi wskutek naturalnego przenikania gazu i ropy naftowej z pokładów pod dnem. Wody morskie w rejonach podejść do portu oraz wzdłuż tras intensywnej żeglugi są chronicznie zanieczyszczane substancjami olejowymi i w związku z tym mają podwyższoną zdolność do samooczyszczania w stosunku do obszarów pozabawionych ciągłego dopływu węglowodorów [23].

Jeżeli chodzi o pomiary zawartości substancji węglowodorowych (określanych umownie jako „oleje”) w wodzie morskiej, to owo zagadnienie nie doczekało się jeszcze wiążących metodologicznie ustaleń, ponieważ trudność stanowi wybranie substancji węglowodorowej jako substancji odniesienia, względem której mogą być kalibrowane urządzenia analityczne. Skład oleju po przedostaniu się do środo-

wiska ulega szybkim zmianom, i z tego względu, przy niewłaściwym doborze substancji odniesienia (tzw. standardu), niepewność pomiarowa może sięgać tysięcy procent. Pomiaru prowadzone w sposób ciągły, w tym samym miejscu z dużą częstotliwością powtórzeń, umożliwiają śledzenie względnych zmian zaolejenia w danym rejonie.

W Akademii Morskiej w Gdyni prowadzone są okresowo oznaczenia zawartości olejów w wodach Morza Bałtyckiego na obszarze wód przybrzeżnych oraz w Polskiej Strefie Ekonomicznej. Miarodajne efekty badań dotyczą na razie wód Zatoki Gdańskiej. Z analiz przeprowadzonych przez Stelmaszewskiego i Otrembę [27, 28] wynika, że w Zatoce Gdańskiej źródłem zanieczyszczeń olejowych są zarówno wody Wisły, jak i statki odwiedzające porty w Gdańsku i Gdyni. Wśród przeprowadzonych kilkuset pomiarów pojawiały się zarówno wyniki wskazujące na bardzo małą zawartość olejów ($1 \mu\text{g dm}^{-3}$ – na granicy wykrywalności), jak i na bardzo wysokie zawartości przekraczających $350 \mu\text{g dm}^{-3}$. Średnie stężenie olejów określono na nieco ponad $40 \mu\text{g dm}^{-3}$, przy czym 75% zarejestrowanych stężeń przekracza wartość średnią. Rozrzut wyników jest bardzo duży – odchylenie standardowe $60 \mu\text{g dm}^{-3}$, ale rozrzut pomiarów powtarzanych w tej samej wodzie nie przekracza kilku procent. Świadczy to o dużej zmienności zawartości oleju w Zatoce Gdańskiej, gdzie na zawartość oleju wpływają różne czynniki, w tym: dopływ olejów ze statków, dopływ olejów z wodami Wisły oraz ich zanik tych substancji w następstwie biodegradacji.

PODSUMOWANIE

Omówione wyżej badania dotyczą zagadnień rozwijanych w zespole badawczym fizyki morza przy Wydziale Mechanicznym Akademii Morskiej w Gdyni. Analizowane są przede wszystkim zagadnienia podstawowe w zakresie fotoniki środowiska morskiego, których celem jest stworzenie teoretycznych i praktycznych podstaw w technikach przetwarzania sygnałów świetlnych pochodzących z powierzchni i warstw przypowierzchniowych morza dla celów obserwacji i badania zjawisk zachodzących w morzu. Okrętowe materiały eksploatacyjne, jakimi są różnego rodzaju substancje ropopochodne (paliwa, oleje smarne, oleje siłowników hydraulicznych, oleje transformatorowe), oleje pochodzenia biologicznego (ang. *biodiesel*, *biofuel*), jak również nieeksploatacyjne substancje węglowodorowe typu surowa ropa naftowa bądź jej pozostałości, w przypadku ich koncentracji w morzu przekraczającej stężenia naturalne są substancjami obcymi dla środowiska. Powoduje to realne zagrożenia dla funkcjonowania biocenozy morskich, a także dla dokładności wyników badań morza metodami optycznymi, ponieważ obecność olejów wpływa na zmiany właściwości optycznych wody morskiej.

Przedstawione w niniejszej pracy zagadnienia podkreślają istotność i znaczenie fotoniki na styku problematyki transportu morskiego i funkcjonowania natural-

nego środowiska morskiego. Wskazują na potrzebę rozwijania badań wpływu substancji obcych na zjawiska optyczne w morzu, jak i badań zmierzających do doskonalenia technik wykrywania i identyfikacji tych substancji w morzu.

LITERATURA

1. Baszanowska E., Zielinski O., Otremba Z., Toczek H., *Fluorescence of oil dispersed in the water*, JEOS:RP, 2013 (w druku).
2. Belin C., Croue J. P., Lamotte M., Deguin A., Legube B., *Characterization of natural organic matter using fluorescence spectroscopy*, [in] Proceedings of Natural Organic Matter Workshop., Poitiers (France), September 1997, s. 122–127.
3. Belin C., Quellec C., Lamotte M., Ewald M., *Characterization by fluorescence of the dissolved organic matter in natural water*, Application to fractions, Environmental Technology, 1993, 14, s. 1131–1144.
4. Coble P.G., Conmy R.N., Wood M.A., Koch C., Farr J. et al., *Optical detection of Macondo 252 crude oil in seawater: Results of wave tank simulation experiments with chemically and physically dispersed oil*, Ocean Optics Conference, 2012, s. 959–970.
5. Darecki M., Stramski D., Sokólski M., *Measurements of high-frequency light fluctuations induced by sea surface waves with an Underwater Porcupine Radiometer System*, Journal of Geophysical Research, 2011, 116, C00H09.
6. Dera J., *Underwater irradiance as a factor affecting primary production*, Instytut Oceanologii, PAN, Sopot 1995.
7. Drozdowska V., *Badanie zmienności widm fluorescencyjnych powierzchniowych wód morskich metodą lidarową*, rozprawa doktorska, Instytut Oceanologii, PAN, Sopot 2005.
8. Drozdowska V., Freda W., Baszanowska E., Rudź K., Darecki M. et al., *Spectral properties of natural and oil polluted Baltic seawater: results of measurements and modelling*, European Physics Journal Special Topics, Vol. 222, 2013, s. 2157–2170.
9. Ficek D., Zapadka T., Dera J., *Remote sensing reflectance of Pomeranian lakes and the Baltic*, Oceanologia, 2011, 53(4), s. 959–970.
10. Frank U., *A review of fluorescence spectroscopic method for oil spill source identification*, Toxicological and Environmental Chemistry Reviews, 1978, 2, s. 163–185.
11. Freda W., *Spectral dependence of the correlation between the backscattering coefficient and the volume scattering function measured in the southern Baltic Sea*, Oceanologia, 2012, 54, s. 355–367.
12. Freda W., Piskozub J., *Improved method of Fournier-Forand marine phase function parameterization*, Optics Express, 2007, 15, s. 12 763–12 768.
13. Garaba S.P., Schulz J., Wernand M.R., *Sunglint Detection for Unmanned and Automated Platforms*, Sensors, 2012, s. 12 545–12 561.
14. Kawski A., *Fotoluminescencja roztworów*, Polskie Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1992.
15. Kowalczuk P., Zabłocka M., Sagan S., Kuliński K., *Fluorescence measured in situ as a proxy of CDOM absorption and DOC concentration in the Baltic Sea*, Oceanologia, 2010, 52, s. 431–471.
16. Lakowicz J.R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, 1999.
17. Lee M.E., Lewis M.R., *A new method for the measurement of the optical volume scattering function in the upper ocean*, Journal of Atmospheric and Ocean Technology, 2003, 20, s. 563–571.

18. Olsson J., Simis S.G.H., *RFLex: Spectroradiometer control for shipborne reflectance measurements*, 2012, <http://sourceforge.net/projects/rflex> [1.05.2013].
19. Otremba Z., *Oil droplets as light absorbents in seawater*, *Optics Express*, 2007, 15, s. 8592–8597.
20. Otremba Z., *Relationship between the quantities which describe reflective features of both land and ocean areas*, Proc. II International Conference on Current Problems in Optics of Natural Waters, St. Petersburg (Russia), September 8–12, 2005, s. 27–33.
21. Otremba Z., *Wpływ powierzchniowych zanieczyszczeń olejowych na strumień światła wychodzący z morza*, Prace Naukowe Wyższej Szkoły Morskiej w Gdyni, Gdynia 1999.
22. Otremba Z., Baszanowska E., Toczek H., Rohde P., *Spectrofluorimetry in application to oil-in-water emulsion characterization*, *Journal of KONES Powertrain and Transport*, 2011, 18(3), s. 317–321.
23. Otremba Z., Toczek H., *Degradation of crude oil film on the surface of seawater: the role of luminous, biological and aquatorial factors*, *Polish Journal of Environmental Studies*, 2003, 11(5), s. 555–559.
24. Otremba Z., Zielinski O., Hu C., *Optical contrast of oil dispersed in seawater under windy conditions*, *Journal of the European Optical Society Rapid Publication*, 2013, Vol. 8, s. 13043:1-6
https://www.jeos.org/index.php/jeos_rp/article/view/13051/1043
DOI: <http://dx.doi.org/10.2971/jeos.2013.13043>.
25. Reuter R., Diebel D., Hengstermann T., *Oceanographic laser remote sensing: measurements of hydrographic fronts in German Bight and in the Northern Adriatic Sea*, *Int. Rem. Sens.*, 1993, 14(5), s. 823–848.
26. Schubert H., Sciewer U., Tschirner E., *Fluorescence characteristics of cyanobacteria (bluegreen algae)*, *J. Plankt. Res.*, 1989, 11, s. 353–359.
27. Stelmaszewski A., *Determination of petroleum pollutants in coastal waters of the Gulf of Gdańsk*, *Oceanologia*, 2009, 51(1), s. 85–92.
28. Stelmaszewski A., Otremba Z., *Ship as a source of the sea pollution with oil*, *Journal of KONES Powertrain and Transport*, 2012, 19(1), s. 385–389.
29. Woźniak B., *Energetyka morskiej fotosyntezy*, praca habilitacyjna, Instytut Oceanologii PAN, Sopot 1990.
30. Woźniak S., Meler J., Lednicka B., Zdun A., Stoń-Egiert J., *Inherent optical properties of suspended particulate matter in the southern Baltic Sea*, *Oceanologia*, 2011, 53, s. 691–729.
31. Zibordi G., Berthon J.F., Melin F., D'Alimonte D., Kaitala S., *Validation of satellite ocean color primary products at optically complex coastal sites: Northern Adriatic Sea, Northern Baltic Proper and Gulf of Finland*, *Remote Sensing of Environment*, 2009, 113, s. 2574–2591.
32. Zibordi G., Ruddick K., Ansko I., Moore G., Kratzer S. et al., *In situ determination of the remote sensing reflectance: an inter-comparison*, *Ocean Science Discussions*, 2012, 9(2), 787–833.
33. Zibordi G., Strombeck, N., Melin, F., & Berthon, J.F., *Tower-based radiometric observations at a coastal site in the Baltic Proper*, *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 2006, 69, s. 649–654.
34. Zielinski O., Busch J.A., Cembella A.D., Daly K.L., Engelbrektsson J. et al., *Detecting marine hazardous substances and organisms: sensors for pollutants, toxins and pathogens*, *Ocean Science*, 2009, 5, s. 329–349.

PHOTONIC ISSUES IN STUDIES OF THE SHIP CONSUMABLES IMPACT ON MARINE ENVIRONMENT

Summary

Information on natural processes in the water column is transmitted by electromagnetic radiation in the visual range only. Various anthropogenic, alien for marine environment, substances disturb natural transport of the radiant energy. Ship consumables as fuels and lubricants (oils) when entering the marine environment – influences probability distributions of interactions between the solar photons and water constituents. In this paper main phenomena and photonic processes in the environment polluted by oil substances are described.

Keywords: *oil, photonics, ocean optics, remote sensing, environment protection, fleet exploitation.*