

Изменения свойств флуоресценции морской воды при ее перемешивании с нефтью

П.А. Салюк¹, И.М. Дорошенков², О.А. Букин^{2,3},
Е.Б. Соколова^{2,3}, Е.Н. Бауло^{4*}

¹Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН
690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43

²Морской государственный университет им. адмирала Г.И. Невельского
690059, г. Владивосток, ул. Верхнепортовая, 50а

³Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН
690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5

⁴Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет
690087, г. Владивосток, ул. Луговая, 52Б

Поступила в редакцию 11.11.2013 г.

Рассмотрены особенности флуоресценции морской воды, появляющиеся при растворении компонентов нефти в ходе непрерывного 13-дневного перемешивания воды и сырой нефти. Выделено четыре характерных пика флуоресценции, два из них отнесены к наличию полиароматических углеводородов, другие два связаны с высокомолекулярными органическими соединениями. Показано, что спектр флуоресценции растворенных компонентов нефти не постоянен. Выделены спектральные особенности, подходящие для идентификации нефти в морской воде.

Ключевые слова: нефть, флуоресценция, морская вода; crude oil, fluorescence, seawater.

Введение

Спектры флуоресценции морской воды и нефти используются для решения актуальных задач, таких как детектирование разливов нефтепродуктов, растворенных фракций и эмульсий на поверхности и в толще воды, исследование изменения химического состава компонентов нефти после применения сорбентов, оценка функционирования фотосинтетических систем клеток фитопланктона как индикаторов состояния экосистем. Кроме того, спектры флуоресценции могут быть использованы в качестве дополнительного инструмента поиска месторождений полезных ископаемых. В комплексе с методами масс-спектрометрии, газовой хроматографии, абсорбционной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) возможно проведение исследований механизмов трансформации и распада компонентов нефти в морской воде.

Преимущества метода флуориметрии заключаются в простоте и оперативности измерений, а также в возможности проведения *in situ* исследований.

* Павел Анатольевич Салюк (pavel.salyuk@gmail.com); Иван Михайлович Дорошенков (doroshenkov_ivan@mail.ru); Олег Алексеевич Букин (o_bukin@mail.ru); Екатерина Борисовна Соколова (mastapes@mail.ru); Елена Николаевна Бауло (pikines75@mail.ru).

Технические средства в данном случае компактны и могут быть выполнены в виде отдельных датчиков, устанавливаемых в проточных системах, погружных зондах и подводных аппаратах. Однако проблема оперативной идентификации компонентов нефти по спектрам флуоресценции в морской воде остается до конца не решенной, особенно это касается растворенных фракций, которые за счет различных превращений меняют свой химический состав и характеристики.

При попадании сырой нефти в морскую воду она быстро перестает существовать в исходном виде. С ней происходит ряд гидрологических, физико-химических и биологических процессов. В основном все компоненты нефти легче воды, за счет чего при разливах она в первую очередь наблюдается в виде пленки на поверхности. Через 10 мин после попадания 1 т нефти на водную поверхность образуется пятно радиусом 50 м и толщиной слоя до 10 мм. Затем происходит быстрое растекание до размера площади 12 км² с образованием пленки толщиной менее 1 мм [1].

За первые несколько суток до 70% легких фракций и до 10% средних фракций нефти переходят в газовую фазу [2, 3]. За счет различных гидрологических процессов происходит перемешивание нефтяной пленки, вследствие чего образуются устойчивые эмульсии между водой и нефтью, которые могут существовать несколько месяцев. Часть нефти

аккумулируется или потребляется в пищу живыми организмами, а тяжелые фракции осаждаются на дно, где могут сохраняться до нескольких лет. Некоторые бактерии используют определенные компоненты нефти для своего роста и развития [4]. Небольшая часть фракций может полностью раствориться в морской воде, к ним относятся низкомолекулярные ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол, ксилол [3].

За счет химических превращений, носящих окислительный характер, в морской воде образуются фенолы, карбоксильные кислоты, кетоны и альдегиды, обладающие повышенной растворимостью и имеющие высокую степень токсичности. Примерно до 15% компонентов нефти переходит в растворенную форму. Распад нефтепродуктов в основном зависит от химического состава нефти и температуры окружающей среды, небольшое влияние оказывают также соленость и уровень pH морской воды.

На сегодняшний день метод флуоресценции является одним из наиболее эффективных для оперативного и дистанционного обнаружения и классификации нефтепродуктов на водной поверхности. Основными компонентами, которые отвечают за оптические свойства нефти, являются полиароматические углеводороды (ПАУ). В 30-е гг. впервые задумались о практическом использовании флуоресценции сырой нефти и нефтепродуктов, что привело к разработке методов люминесцентно-битуминологического анализа для поиска месторождений нефти [5].

В мировой науке накоплено большое количество информации по спектрам флуоресценции различных сортов нефти. В основном это спектры при возбуждении отдельными длинами волн [6–9]. Главными способами измерения спектров флуоресценции нефти в естественных условиях являются лидарное зондирование и радиометрия водной поверхности [6, 10, 11]. При этом результаты спектрального анализа различных сортов нефти соответствуют лабораторным исследованиям, поскольку нефть в пленке близка к своему исходному состоянию. Однако исследовать растворенные фракции нефти гораздо сложнее, так как за счет физико-химических преобразований спектры флуоресценции меняются. Цель нашей работы заключалась в применении метода флуориметрии при многочастотном возбуждении [12] для исследования спектров флуоресценции морской воды в процессе трансформации и растворения компонентов сырой нефти. Новизна работы определяется используемым методом для анализа, что позволило более точно определить спектральное положение пиков флуоресценции растворенных фракций нефти и исследовать их динамику в процессе трансформации.

1. Методы и инструменты

Интенсивность флуоресценции морской воды измерялась с помощью спектрофлуориметра Varian Cary Eclipse по методике, описанной в [12]. Возбуждение флуоресценции осуществлялось ксеноновой

лампой-вспышкой с частотой импульсов 85 Гц, пиковой мощностью 75 кВт и длительностью импульса 2 мкс. Диапазон длин волн возбуждающего излучения составлял 230–550 нм, испускаемого – 240–850 нм. Сканирование по длинам волн проводилось с помощью двух монохроматоров с шагом 5 нм. Регистрация интенсивности испускаемого излучения производилась ФЭУ. Таким образом, были получены трехмерные спектры флуоресценции, в которых интенсивность сигнала зависела от длин волн возбуждающего и испускаемого излучения.

Методики измерения спектра флуоресценции сырой нефти и нефти, растворенной в морской воде, различались. Проба сырой нефти облучалась под углом 30° к поверхности, и флуоресценция регистрировалась с поверхности пробы под углом 90° к возбуждающему излучению. Такая схема измерений связана с сильными поглощающими свойствами нефти, что не позволяло получать сигнал, прошедший через толщу пробы. Интенсивность флуоресценции нормировалась на максимальное значение, поскольку при изучении спектра сырой нефти важным было определение положений пиков флуоресценции.

Проба растворенной в воде нефти облучалась под углом 90° к боковой поверхности кюветы, и регистрировалась флуоресценция из толщи пробы под углом 90° к возбуждающему излучению. Такая схема является классической и позволяет получить наиболее сильный сигнал флуоресценции, поскольку влияние упругого рассеяния на измерения минимально. Интенсивность флуоресценции I нормировалась на значение интенсивности комбинационного рассеяния воды на 355 нм, поскольку на данной длине волны интенсивность КР имела наименьшую ошибку определения. Весь дальнейший анализ осуществлялся в нормированных единицах КР воды (I , ед. КР).

2. Описание эксперимента

Эксперимент проводился в течение 13 дней в лабораторных условиях при естественном освещении. В стеклянную емкость вместимостью 2 л поместили 1 л чистой морской воды, взятой из залива Петра Великого, и 50 мл неочищенной сырой нефти марки Urals. Толщина первоначальной пленки составила около 1 мм. На протяжении всего периода исследований осуществлялось непрерывное перемешивание воды с нефтью с помощью магнитной мешалки. В результате под пленкой образовались устойчивые эмульсии и произошло растворение отдельных компонентов нефти. Одновременно в другой стеклянной емкости анализировалась чистая морская вода того же объема в качестве эталона. Отбор проб для измерений осуществлялся с помощью дренажной трубки, находящейся в одном и том же месте по центру смеси воды и нефти в емкости, где не наблюдалось эмульсий. На последней стадии эксперимента большая часть пленки с поверхности воды исчезла, вода приняла темный оттенок, что свидетельствует о растворении большого числа отдельных компонентов нефти. С учетом того что в первые дни физико-химические превращения нефти в воде происходят бы-

стрее, интервалы между отбором проб были короче в начале эксперимента и длиннее в конце. Было выбрано 5 дней, когда проводились измерения: 1, 2, 5, 9 и 13-й день.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены результаты экспериментов. Видно, что спектр флуоресценции растворенных компонентов нефти в морской воде в первый (рис. 1, *в*) и последний (рис. 1, *г*) дни эксперимента различаются, это свидетельствует об изменении химического состава фракций.

Для определения длин волн, на которых флуоресцируют характерные для растворенных фракций нефти пики, был проведен следующий анализ. В скользящем окне с шагом 5 нм и шириной 80 нм по осям длин волн возбуждающего и испускаемого излучений рассчитывался коэффициент корреляции между значениями спектров и смоделированным пиком, описываемым функцией Гаусса с шириной 80 нм. Отрицательные значения коэффициентов корреляции

обнулялись. На рис. 2 представлены средние значения полученных спектральных распределений коэффициента корреляции.

Видно, что в морской воде наблюдаются 4 области, соответствующие растворенным фракциям нефти: С1, С2, С3, С4. Спектральные диапазоны в целом соответствуют результатам, полученным в [13] для других сортов нефти. На рис. 2 пунктирными линиями обозначены спектральные области, присущие естественным условиям Дальневосточных морей России, в которых регулярно наблюдаются максимальные значения интенсивностей [12]: Н1 и Н2 – области флуоресценции гуминовых соединений, Р1 – белковых, СА – хлорофилла *a*, NP – возможно, фенилаланина [14–17]. Положения областей представлены в таблице.

Также на рис. 2 отмечены области Н и Р, где наибольший вклад в общий сигнал флуоресценции морской воды дает флуоресценция гуминовых и белковых соединений соответственно [12]. Видно, что значения пиков С1 и С2 попадают в область флуоресценции белковых соединений, а С3 и С4 – в область флуоресценции гуминовых соединений.

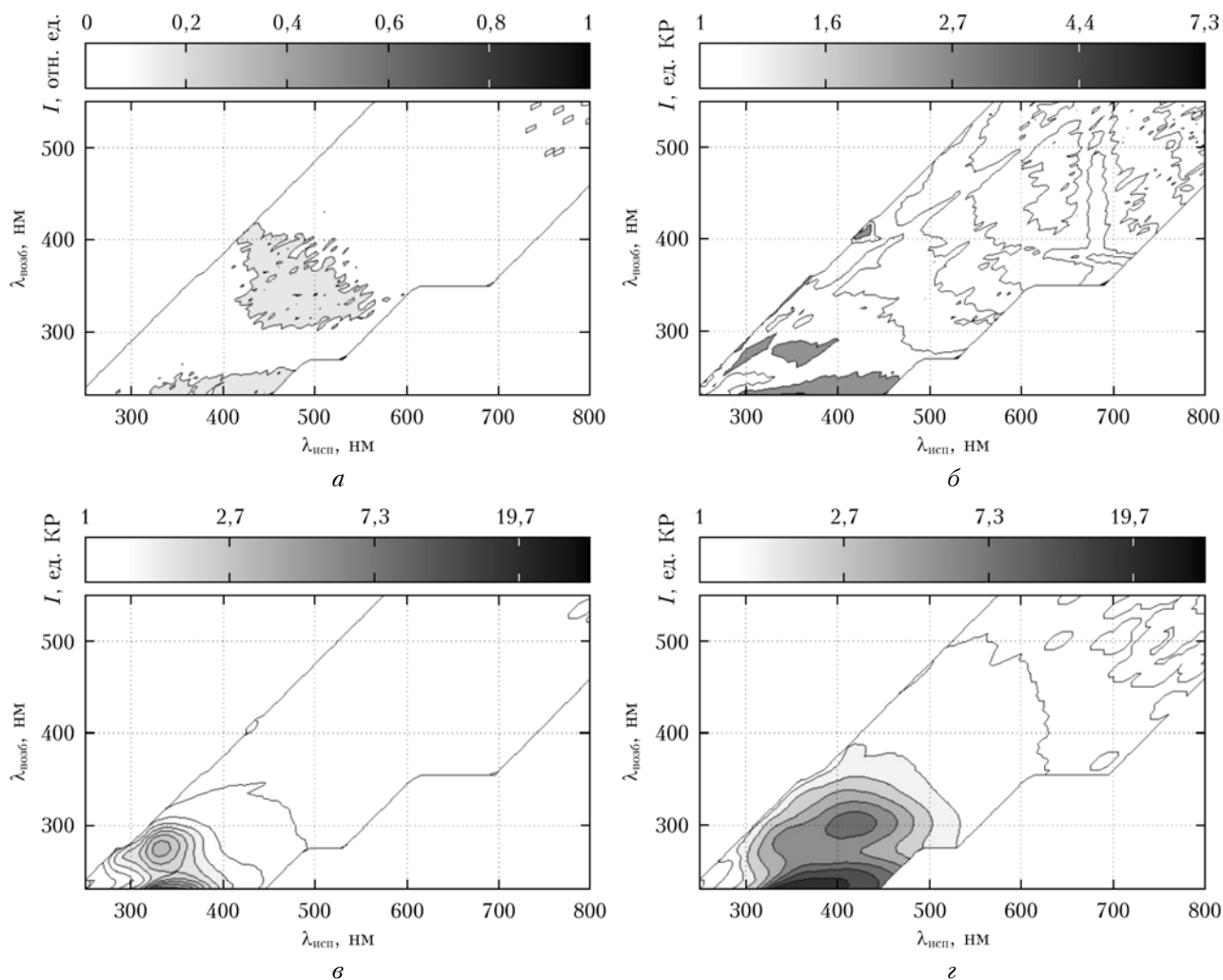


Рис. 1. Спектр сырой нефти (*а*); вода без добавления нефти (*б*); фракции нефти, растворенные в воде в 1-й день эксперимента (*в*); фракции нефти, растворенные в воде на 13-й день эксперимента (*г*)

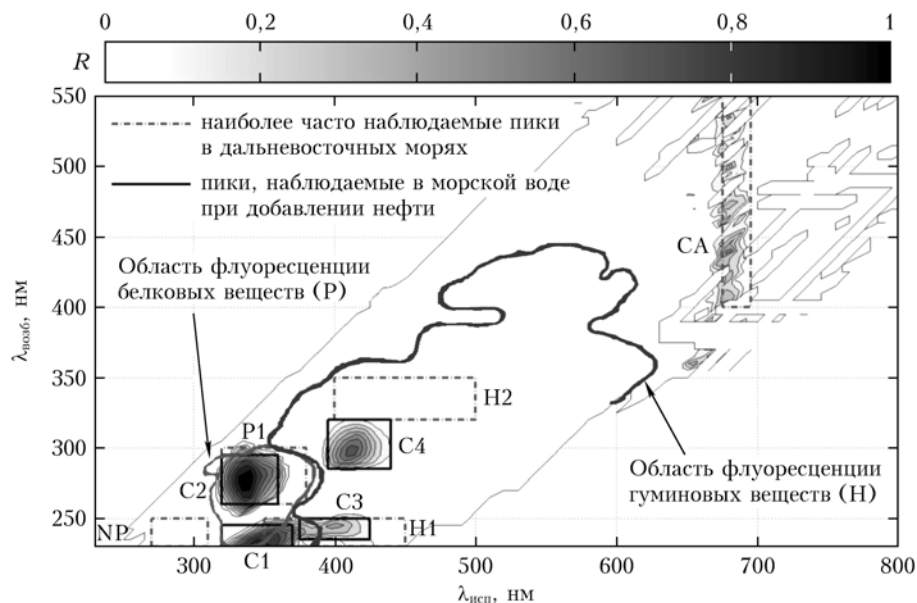


Рис. 2. Положение пиков флуоресценции, характерных для растворенных фракций нефти

Спектральные области положения пиков интенсивности флуоресценции в исследуемом спектральном диапазоне

Область	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	$\lambda_{\text{испуска}}$, нм	Органические соединения
C1	230–245	320–370	Фракции нефти, растворенные в воде
C2	265–300	330–370	
C3	235–250	375–425	
C4	285–320	395–440	
H1	320–350	400–500	Гуминовые соединения
H2	230–250	350–450	
P1	260–300	320–380	Белковые соединения
CA	380–600	680	Хлорофилл <i>a</i>
NP	230–250	270–310	Фенилаланин (предположительно)

Зависимость интенсивностей пиков флуоресценции из областей C1, C2, C3 и C4 от времени показана на рис. 3.

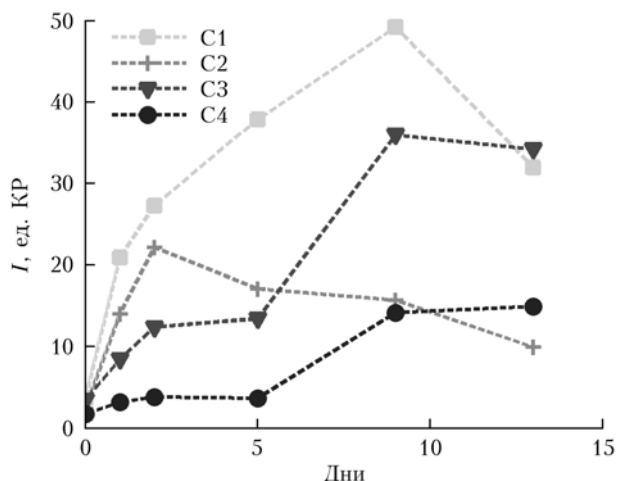


Рис. 3. Временной ход интенсивности выделенных пиков флуоресценции растворенных фракций нефти

Видно, что значения из областей C1 и C2, находящиеся в области флуоресценции белковых со-

единений, сначала возрастали, а затем начали уменьшаться, а пики в области флуоресценции гуминовых соединений C3, C4 непрерывно увеличивались на протяжении всего временного интервала.

4. Обсуждение результатов

Значения флуоресценции C1 и C2 наблюдаются в спектральной области P. В естественных морских условиях флуоресценция в области P относится к свечению растворенных белковых соединений, а именно к аминокислотным остаткам, которые дают вклад в ультрафиолетовую флуоресценцию: тирозин, триптофан и фенилаланин. В основе своей химической структуры все они содержат бензольное кольцо, которое также присуще многим другим сложным белкам. В триптофане находится еще и пиррол, который вместе с бензольным кольцом образует индол. Флуоресценция белков обуславливается именно наличием бензольного кольца, пиррола и индола [18]. При этом идентификация белков по спектрам флуоресценции затрудняется обилием факторов, которые влияют на флуоресценцию, например pH, соленость и температура растворителя, молекулярное строение флуоресцирующих соединений и наличие различных

сторонних химических связей. Интенсивности спектров флуоресценции всех соединений перекрываются во всем используемом диапазоне длин волн, и довольно сложно разделить спектральные вклады каждого из них.

Сырая нефть содержит все вышеуказанные соединения, бензол, пиррол и индол в различных сочетаниях. Именно они приводят к наличию максимумов интенсивности флуоресценции в областях С1 и С2, что объясняет их положение в спектральной области Р. Таким образом, наличие пиков в областях С1 и С2 можно отнести к наличию ПАУ в морской воде.

Рассмотрим, чем может быть вызвано первоначальное повышение интенсивности пиков в областях С1 и С2, а затем последующее уменьшение, представленное на рис. 3. Интенсивность флуоресценции напрямую связана с концентрацией облучаемого вещества и различными механизмами тушения. Очевидно, что в первые дни эксперимента в месте отбора проб преобладал процесс увеличения концентрации веществ, флуоресцирующих в области Р, за счет непрерывного перемешивания нефтяной пленки в воде. Интенсивность флуоресценции может начать уменьшаться либо за счет снижения концентрации, либо за счет тушения флуоресценции. К таким возможным процессам можно отнести следующие: тушение флуоресценции индола при взаимодействии с кислородом, переход легких фракций в газовую фазу, развитие и жизнедеятельность нефтефагов.

Пики из спектральных областей С3 и С4 находятся в области Н, которая относится к области флуоресценции гуминовых соединений, растворенных в морской воде. Гуминовые вещества представляют собой высокомолекулярные органические соединения, которые индивидуальны и сложны, не более 10–20% от их общей части можно представить в виде химических формул [19]. В целом это стохастическая, вероятностная смесь молекул, не тождественных друг другу. Данный фактор вносит неопределенность в спектры флуоресценции, которые являются сплошными и состоят из множества испусканий на различных длинах волн, что приводит к наличию очень широкого пика флуоресценции шириной более 100 нм. Флуоресценция гуминовых соединений значима практически в любой области видимого диапазона.

В основном гуминовые соединения являются продуктами биологического разложения и входят в состав почв, морской воды, твердых полезных ископаемых и нефти. Это объясняет наличие пиков флуоресценции растворенных фракций нефти в морской воде из областей С3 и С4 в области флуоресценции гуминовых соединений Н. Рост значений из С3 и С4 на протяжении всего эксперимента может быть связан с непрерывным «вымыванием» гуминоподобных растворимых органических соединений из сырой нефти в результате постоянного перемешивания. К окончанию эксперимента этот процесс стабилизировался.

Важно отметить, что положение области С4 не перекрывается с положением регулярно наблюдающихся пиков флуоресценции гуминовых соединений

в естественных водах из областей Н1 и Н2, а только лишь находится на их склонах. Таким образом, возможна сепарация сигналов флуоресценции растворенных органических веществ естественного происхождения и растворенной нефти при правильном выборе длин волн возбуждающего и испускаемого излучений, измерениях со спектральным разрешением не хуже 10 нм и применении методов разложения спектров флуоресценции морской воды на отдельные компоненты.

Заключение

Растворение сырой нефти в морской воде привело к появлению пиков флуоресценции в спектральных областях С1 и С2, связанных с наличием полиароматических углеводородных соединений, и областях С3 и С4, определяемых присутствием гуминовых соединений во фракциях нефти.

В первые дни эксперимента интенсивность пиков из областей С1 и С2 увеличилась за счет повышения концентрации соответствующих фракций, а затем уменьшилась за счет перехода части фракций в газовую фазу и тушения флуоресценции. Интенсивность пиков в областях С3 и С4 постоянно увеличивалась вследствие «вымывания» высокомолекулярных органических соединений из нефти. Таким образом, соотношения между идентифицированными пиками менялись на протяжении всего эксперимента. Спектральная область С4 находится на склонах пиков флуоресценции гуминовых соединений из областей Н1 и Н2, типичных для вод дальневосточных морей, что говорит о возможности проведения более точного детектирования растворенных фракций нефти в морской воде.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке методов идентификации нефти в естественных водах, а также для исследования процессов растворения и трансформации нефти в морской воде.

Работа выполнена с использованием уникальных стендов, оборудования и установок Центра коллективного пользования «Лазерные методы исследований конденсированных сред, биологических объектов и мониторинга окружающей среды» в рамках ФЦП «Научные и педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, а также при поддержке Фонда российских фундаментальных исследований (гранты № 12-05-31148 и 12-05-33072).

1. *Дулягина Е.В.* Мониторинг нефтерозливов // Учен. зап. Российского гос. гидрометеорол. ун-та. 2010. № 12. С. 110–119.
2. *Zhu L., Chen J., Liu Y., Geng R., Yu J.* Experimental analysis of the evaporation process for gasoline // J. Loss Prevent. Proc. 2012. N 25. P. 916–922.
3. *Израэль Ю.А., Цыбань А.В.* Антропогенная экология океана. М.: Изд. Флинта Наука, 2009. С. 287–288.
4. *Gonzalez J., Figueiras F.G., Aranguren-Gassis M., Crespo B.G., Fernandez E., Moran X.A.G., Nieto-Cid M.*

- Effect of a simulated oil spill on natural assemblages of marine phytoplankton enclosed in microcosms // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 2009. N 83. P. 265–276.
5. *Карбашев Г.С.* Флуоресценция в океане. Л.: Гидрометеониздат, 1987. 200 с.
 6. *Козинцев В.И., Белов М.Л., Городничев В.А., Смирнова О.А., Федотов Ю.В., Хрусталева А.М.* Обнаружение нефтяных загрязнений на морской поверхности двухчастотным дистанционным лазерным методом // *Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение.* 2006. № 4. С. 3–12.
 7. *Бродский Е.С., Калинин Г.Н., Гончаров А.И., Клюев Н.А.* Оценка правильности определения нефтепродуктов в воде и почве флуориметрическим методом // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2002. Т. 68, № 10. С. 66–68.
 8. *Дейдан Т.А., Пацаева С.В., Фадеев В.В., Южаков В.Н.* Спектральные особенности флуоресценции нефтепродуктов в пленках и в объеме воды // *Оптика атмосф. и океана.* 1994. Т. 7, № 4. С. 455–463.
 9. *Østgaard K., Jensen A.* Evaluation of direct fluorescence spectroscopy for monitoring aqueous petroleum solutions // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1983. V. 14, N 1. P. 55–72.
 10. *Vasilescu J., Marmureanu L., Carstea E., Cristescu C.P.* Oil spills detection from fluorescence lidar measurements // *U.P.B. Sci. Bull. A.* 2010. V. 72, iss. 2. P. 149–154.
 11. *Leifer I., Lehr W.J., Simecek-Beatty D., Bradley E., Clark R., Dennison Ph., Hu Y., Matheson S., Jones C.E., Holt B., Reif M., Roberts D.A., Svejksky J., Swayze G., Wozencraft J.* State of the art satellite and airborne marine oil spill remote sensing: Application to the BP Deepwater Horizon oil spill // *Remote Sens. Environ.* 2012. V. 124. P. 185–209.
 12. *Салюк П.А., Дорошенко И.М., Ключер К.С., Букин О.А., Крикун В.А., Майор А.Ю.* Флуоресценция растворенных органических веществ в дальневосточных морях при многочастотном возбуждении // *Оптика атмосф. и океана.* 2013. Т. 26, № 4. С. 286–290.
 13. *Bugden J.B.C., Yeung C.W., Kerkey P.E., Lee K.* Application of ultraviolet fluorometry and excitation-emission matrix spectroscopy (EEMS) to fingerprint oil and chemically dispersed oil in seawater // *Marine Pollut. Bull.* 2008. V. 56, iss. 4. P. 677–685.
 14. *Coble P.G.* Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy // *J. Marine Chem.* 1996. V. 51, iss. 4. P. 325–346.
 15. *Babichenko S., Kaitala S., Leeben A., Poryvkina L., Sepala J.* Phytoplankton pigments and dissolved organic matter distribution in the Gulf of Riga // *J. Marine Systems.* 1999. V. 23, N 1–3. P. 69–82.
 16. *Горикова О.М., Пацаева С.В., Федосеева Е.В., Шубина Д.М., Южаков В.И.* Флуоресценция растворенного органического вещества природной воды // *Вода: химия и экология.* 2009. № 11. С. 31–39.
 17. *Jørgensen L., Stedmon C.A., Kragh T., Markager S., Middelboe M., Søndergaard M.* Global trends in the fluorescence characteristics and distribution of marine dissolved organic matter // *J. Marine Chem.* 2011. V. 126, iss. 1–4. P. 139–148.
 18. *Лакович Д.* Основы флуоресцентной спектроскопии / Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 448 с.
 19. *Hopkinson C.S., Jr., Vallino J.J., Nolin A.* Decomposition of dissolved organic matter from the continental margin // *Deep Sea Research. Part II: Topical Studies in Oceanography.* 2002. V. 49, iss. 20. P. 4461–4478.

P.A. Saluk, I.M. Doroshenkov, O.A. Bukin, E.B. Sokolova, E.N. Baulo. **Change of seawater fluorescence properties when mixing with crude oil.**

The fluorescence features of seawater with dissolved crude oil components during continuous 13-days mixing of water and oil are considered. Four specific fluorescence peaks are identified. Two of them are connected with content of poly aromatic hydrocarbons, and other two peaks, with high molecular organic compounds. It is shown that the fluorescence spectrum of dissolved components of crude oil is not constant. Spectral features which are good for identification of dissolved crude oil in seawater are selected.