海洋溢油源鉴别研究现状及进展*

王传远[1] 王敏[2] 段毅[3]

(1.中国科学院烟台海岸带可持续发展研究所 烟台 264003; 2.山东工商学院 烟台 264003; 3.中国科学院兰州地质研究所 兰州 730000)

摘 要 海上溢油事故时有发生,严重威胁着海洋及陆域的生态环境。溢油鉴别通常采取主动标识和被动标识的策略;尽管有很多因素限制其使用,但采取溢油指纹分析和油源比较的被动标识策略仍是最实用的方法。许多国家已经建立了比较完善溢油鉴别系统,我国油指纹库建设势在必行。

关键词 溢油;溢油鉴别;油指纹;主动和被动标识;油指纹库

石油及其产品在开采、炼制、贮运和使用过程中进入海洋环境而造成污染。随着石油工业和海上油运的发展,海上溢油事故不断发生,海洋石油污染已引起各国的关注。但是,有相当一部分的船舶在肇事不久便逃离了事故现场,从而为后来的事故责任的确认带来了极大的困难。油指纹鉴别对于溢油事故发生后肇事者的确定、应急反应对策的制定、溢油消除方法的选择及实施具有重要的指导意义。海上溢油事故时有发生,严重威胁着海洋及陆域的生态环境,为保护海洋环境,人们必须及时采用各种方法治理溢油造成的污染。本文对溢油污染现状、鉴别策略、原理方法、影响因素及鉴别系统作了系统介绍。

一、溢油污染现状

船舶给海洋带来的石油污染,一般可分为操作性排放(机舱含油舱底水、油轮的含油压载水和洗舱水的排放)和事故性排放(油轮海损事故造成的重大溢油和供受油作业中的跑、冒、滴、漏造成的污染)两种来源。据统计,全世界因油轮事故溢入海洋的石油每年约为39万t,全球非油轮事故溢油每年约17万t。1973—2006年,我国沿海共发生大小船舶溢油事故2 635起,其中溢油50 t以上的重大船舶溢油事故共69起,总溢油量37 077 t。

二、溢油鉴别原理和方法

1. 溢油鉴别的可行性

溢油鉴别是溢油事故调查处理的重要取证手段,而油指纹鉴别则作为目前溢油鉴别的主要术,通过分析比较可疑溢油源和溢油样的各类油指纹信息,为溢油事故处理提供非常重要的科学依据。石油是由分子大小和化学结构不同的烃类和非烃类组成的复杂混合物,形成于不同条件或环境下各种原油的化学特征明显不同。而原油精炼过程所采用的原油性质、炼制过程和添加剂等的差异以及在此之后运输过程中与油罐、船舶、管道、卸油管中的残油相混合等原因,同类别的两种炼制油也存在差别。因此所有溢油样品的化学组成上或多或少存在差异,溢油鉴别是可行

* 基金项目:科技部重点国际合作项目(No. 2005DFA20980)资助。

的。每种油品均具有明显区别于其他油品的分子特征，这些具有明显区别的分子特征称“指纹”，它是油品所固有的化学特征的图形显示。所谓溢油指示物（或指标）就是选择那些既能表征溢油固有特征又受风化和分析误差影响较小的成分（或指标）作为溢油谱图指纹的数据处理信息点，以便于准确的判别溢油的来源。

2．溢油鉴别策略

溢油鉴别通常采取的策略包括主动标识和被动标识。主动标识是在溢油发生前在油品中加入各种不同的化学标识物，以标记每一种可能的油源。但由于油品种类繁多，运输量大，标识物本身的毒性等原因，利用这种方法标识油源是不切实际的。另一种对策是建立各种可能来源油品的化学特征参考数据库。可这在有些局部范围是行不通的，如舱底水，其组成每天都在变化。被动标识法依据每种油品的固有性质，将溢油样品的化学特征和可疑源油品的化学特征进行对比。由于在溢油事故发生几天后才能确定所有的可能溢油源，这种情况下，油品的化学组成会因风化作用而发生改变。因此，有时风化作用导致溢油分析不能得出结论，不能确定溢油源。尽管如此，采取溢油指纹分析和油源比较的策略仍是最实用的方法。

3．溢油鉴别方法

使用气相色谱—质谱法（GC-MS）等进行鉴别溢油已得到广泛应用。展为红（2006）介绍了应用光谱扫描技术对被测油品进行鉴别的实验方法。徐恒振等（2001）用 GC-MS 对溢油中的饱和烃进行分析，结果表明用姥鲛烷、植烷与其相应正构烷烃的比值参数（Pr / Ph、Pr / nC_{17}、Ph / nC_{18}）和奇偶优势（OEP）等可对未风化的不同油种进行鉴别，用指示物参数 OEP 可对重度风化的不同油种进行鉴别。王海燕等（2007）提出可以先运用气相色谱法从数量众多的可疑溢油源中初步筛选出几个，再利用 GC-MS 做进一步的鉴别有利于应急状态下溢油源的快速鉴别。陈伟琪等（2002）研究发现正构烷烃气相色谱指纹法是鉴别海面溢油源的一种较快速、简便的方法，它主要通过分析比较不同油样其正构烷烃气相色谱的指纹特征，包括正构烷烃色谱图的外形轮廓、出峰的碳数范围和一些特征比值来进行判别。Linus，et al.（2007）利用主成分分析模型（principal component analysis model）进行研究蒸发和分解过程对溢油成分的影响、确定溢油风化状态和区分不同风化过程的研究。

从已有的研究成果可知，海洋环境中的溢油：（1）在一个月的风化过程中，nC_{15} 以前的正构烷烃被风化掉，而 Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18} 不受风化影响；（2）在两个月的风化过程中，Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18} 受风化影响较大，而 Pr/Ph 不受风化影响；（3）风化两个月后，Pr/Ph 受风化影响较大；（4）风化一年，溢油中正构烷烃、姥鲛烷和植烷全部消失，不能作为溢油鉴定指标。石油及其产品中的各种萜类和甾类化学性稳定；在各种石油及其产品的分布十分不规则，各有特点；分子量大，受风化影响很小。因此，萜类和甾类化合物，是重要的石油生物标志物，被用来作为溢油比对的指标。

4．溢油鉴别影响因素

溢油鉴别系统在防止油污染中发挥着重要作用，但有很多因素限制了它的使用。（1）风化因素：由于高度风化造成所采集的溢油样品化学性质的显著改变，造成了分析人员可靠地确定两种样品是否来自同一源的困难。调查人员应将收集尽可能多的样品，尽可能快地运送到实验室进行分析。（2）样品的代表性：应该在尽可能宽的范围内，采集所有潜在可疑排放源的样品。（3）污染：通常采自海底渗出的油样，或从靠近生活污水外排口、已经受到污染的采样点、化工厂附近采样时，样品就有可能受到玷污。另外，在极少情况下（少于 1% 的案例），分

析方法不能区分溢油样品和几个潜在可疑源样品之间的差别。在这种情况下，分析人员将报告2或2个以上来源和溢油源样品相关。溢油鉴别和溢油鉴别方法的建立已形成一个高度专业的领域，涉及到许多学科，如石油化学、法学、光谱学和色谱学，吸收各个相关学科的经验，不断为技术人员鉴别油污染提供尽可能最佳的方法是很必要的。

三、溢油鉴别系统

溢油鉴别系统是溢油应急反应系统的重要组成部分。利用溢油鉴别系统，可以准确地查明溢油源，为污染清除费用的索赔提供依据，对有效地防止船舶运输、海上石油开发造成的油污染具有重要意义。海面溢油鉴别技术，作为海洋执法的有效手段始于20世纪60年代，70年代美国、日本等国家相继推出标准方法，80年代北欧各国也颁布了北欧标准，建立了相应的油指纹库，并不断完善。

(1)美国：20世纪70年代中期，美国海岸警备队开始采用多种分析方法进行油指纹分析；1978年，海岸警备队成立了油品鉴别中心实验室，具体负责溢油鉴别工作；1988年油品鉴别中心实验室更名为海上安全实验室（Marine Safety Laboratory，MSL）。目前气相色谱－质谱法、气相色谱法(GC)已经被作为最重要的两种溢油鉴别方法。

(2)日本：日本海上保安试验研究中心作为日本海上保安厅的技术支持系统，其下属的化学分析课主要负责溢油鉴别工作。所用的主要分析方法有气相色谱法、火焰光度检测器的气相色谱法(GC-FPD)、凝胶渗透色谱法(GPC-EIPLC)、傅立叶红外光谱法(FT／IR)以及气相色谱－质谱法。

(3)韩国：韩国海洋警察厅(Korean National Maritime Police Agency，NMPA)的污染管理局负责溢油事故的管理和溢油鉴别工作，其已对进口的所有原油均建立了相应的油指纹库。所用的油指纹分析方法包括气相色谱法、红外光谱法、荧光光谱法和气相色谱－质谱法。

(4)加拿大：加拿大环保部溢油应急响应中心建立了一套基于气相色谱法和气相色谱－质谱法的油指纹鉴别体系，并探索确定了内标法定量油品中正构烷烃、多环芳烃和生物标志物等100多种化合物的油指纹分析方法，分析检测油品中包括密度、黏度、含水率、含硫量等多种物理参数，同时开展了模拟风化研究，尤其是蒸发风化和微生物降解风化。

(5)欧洲：为了能够及时准确地确定海上溢油污染源，欧洲六国(比利时、丹麦、德国、挪威、葡萄牙和英国）的研究机构进行了合作研究，建立了“欧洲海上溢油污染源确定系统”，并取得了初步的成果。该系统制定了从采样、运输、保存、分析到报告等一系列的溢油鉴别程序，采用逐级鉴别法，分析方法是气相色谱法和气相色谱－质谱法。

(6)中国：我国开展溢油鉴别技术研究相对国外较晚，但一直在不断探索研究中。1996年，国家海洋局海洋环境监测中心在前期研究工作的基础上，推出《海面溢油鉴别系统规范》，并于1997年作为国家行业标准予以颁布实施。

四、结论

建立船舶油污损害赔偿法律机制是海洋经济可持续发展的必由之路。目前随着我国石油勘探开发规模不断扩大，尤其是海底石油的开采以及海上运输的日益繁忙，溢油事故时有发生，为了快速准确确定溢油源，保护我们的海洋环境，维护受损者的合法利益，建立起我国生产和运输油品的油指纹库势在必行，同时也要进一步加强油指纹分析、尤其是风化的研究工作，不断提高油指纹分析能力、手段和油指纹鉴别能力。

参考文献

1 R. Paul Philp and Emilie Jardé. Application of Stable Isotopes and Radioisotopes in Environmental Forensics [M]. Introduction to Environmental Forensics (Second Edition), 2007: 455~512

2 Christopher M. Reddy and James G. Quinn.GC-MS analysis of total petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater samples after the North Cape oil spill [J]. Marine Pollution Bulletin, 1999, 38(2): 126~135

3 Linus M.V. Malmquist, Rasmus R. Olsen, Asger B. Hansen, et al. Christensen. Assessment of oil weathering by gas chromatography mass spectrometry, time warping and principal component analysis [J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1164(1-2): 262~270

4 展为红.应用光谱扫描技术进行海上石油污染责任的判定[J].海洋开发与管理,2006(6):129

5 陈伟琪,张骆平.正构烷烃气相色谱指纹法鉴别海面溢油源：事例研究 [J]. 台湾海峡,2002,21(3):328~331

6 徐恒振,周传光,马永安,等.萜烷作为溢油指示物(或指标)的研究[J].交通环保,2001,22(4):15~20

7 秦志江,董艳,郭恩桥,等.应用气相色谱—质谱联用仪鉴定溢油源[J].航海技术,2006,4:46~49

8 王海燕,王 琳,张元标,等.应急状态下海洋溢油源鉴别的应用研究[J].台湾海峡,2007,26(2):226~230

9 徐恒振,周传光,马永安,等.甾烷作为溢油指示物(或指标)的研究[J].海洋环境科学,2002 21(1):13~20

10 effrey W. Short. Oil Identification Based on a Goodness-of-Fit Metric Applied to Hydrocarbon Analysis Results [J]. Environmental Forensics, 2002, 3(3-4): 349~355

11 立新,于沉鱼,林伟,潘素京.美国海岸警备队的溢油鉴别系统[J].交通环保,1999,20(2):39~42

12 文鹏,方新洲.日本准军事力量——海上保安厅[J].现代舰船,2005(2):15~18

13 培艳,包木太,王鑫平,等.国内外溢油鉴别及油指纹库建设现状及应用[J].西安石油大学学报(自然科学版),2006,21(5):72~78

14 Per S. Daling, Liv-Guri Faksness, Asger B, et al. Improved and Standardized Methodology for Oil Spill Fingerprinting [J]. Environmental Forensics, 2002, 3(3-4): 263~278