

## 海面溢油样品指纹解析\*

刘星<sup>1,2</sup> 王震<sup>1,2</sup> 马新东<sup>1,2</sup> 林忠胜<sup>1,2</sup> 徐恒振<sup>1,2</sup> 姚子伟<sup>1,2\*\*</sup>

(1. 国家海洋环境监测中心, 大连, 116023; 2. 中国海监检验鉴定标准实验室, 大连, 116023)

**摘要** 在2010年7月16日大连输油管道爆炸事故发生后,在24 h内分别于事故油罐、不同海面厚油膜区域采集原始油样及溢油样品;采用气相色谱质谱联用(GC-MS)对样品中的生物标志物进行检测,通过生物标志物特征比值的变化趋势,对以往溢油鉴别过程中常规生物标志物特征比值进行评价和筛选,并对溢油样品的指纹特征和风化规律进行解析.溢油样品的分析结果表明,在多种因素共同作用的不超过24 h的短期风化过程影响下,筛选排除的生物标志物比值均为国标 GB/T 21247—2007 中建议的 nC17/Pr、nC18/Ph 特征比值.化学消油剂与生物消油剂的盲目使用,有可能导致溢油指纹特征的显著变化.

**关键词** 风化, 生物标志物, 特征比值, 溢油鉴别.

海上溢油已成为当今海洋污染的主要原因之一,由此造成的海洋生态环境损害已成为全球性问题.溢油在进入海洋后将经历蒸发、溶解、乳化、分散、光氧化、吸附、降解等风化过程,其中蒸发作用占重要地位<sup>[1]</sup>.在我国的溢油应急响应系统中,传统化学消油剂以及新型生物消油剂的盲目使用改变了溢油的风化规律,给溢油的准确鉴定和损失评估带来了较大的困难.溢油事故发生后,获得溢油样品的时间距事故发生时间越短,样品受风化、二次污染等自然和人为因素干扰越小,样品的溯源性越好.因此,在溢油事故发生后,尽快获得溢油样品尤为重要.

生物标志物特征比值作为溢油鉴别主要指标的研究已经取得了丰硕的成果.饱和链烷烃指纹信息由于具有较好的生源指示意义,一直作为溢油鉴别的重要指标<sup>[2-4]</sup>.萘烷、甾烷类典型生物标志物由于其较强的抗风化能力在重度风化油种的鉴别工作中得到了广泛的应用<sup>[5-7]</sup>.多环芳烃及其烷基化系列生物标志物作为风化检查的主要工具在溢油鉴别工作中亦起到越来越重要的作用<sup>[8-10]</sup>.但多种因素影响下的溢油风化规律的相关研究目前相对较少<sup>[11]</sup>.

本研究通过分析溢油事故发生后24 h内采集的海面溢油样品,并对溢油样品的指纹特征和风化规律进行解析,为复杂情况下溢油品种的判识提供技术支撑.

## 1 实验部分

### 1.1 样品采集及相关信息

原始油样01采集于爆炸事故油罐,并于2010年7月17日在不同的海面厚油膜污染区域采集溢油样品02、03、04.消油剂样品由相关环境保护部门提供,均为本次溢油事故中大量使用的消油剂品种.消①、消②与消③为化学消油剂,消④为生物消油剂.

### 1.2 样品前处理及分析

称取约0.2 g油样溶于10 mL正己烷中,用超声波混匀15 min.在带有聚四氟乙烯活塞的玻璃色谱层析柱底部加硼硅玻璃棉,加入3 g活化硅胶(100—200目,在180 °C下活化20 h),顶部放入1 g无水硫酸钠,用20 mL正己烷淋洗层析柱,弃掉流出液.待无水硫酸钠表面刚刚曝露空气之前,加入200 μL油溶液,以15 mL的正己烷冲洗,洗出液为饱和烃(F1),用15 mL的二氯甲烷和正己烷的混合液(体积比1:1)洗出芳香烃(F2).将洗出液旋转蒸发浓缩,将样品转移至进样瓶,定容到1 mL,用于GC-MS分析.

GC-MS条件: Agilent 6890 气相色谱串联 5973 质谱(GC-MS), HP-5MS 石英毛细管色谱柱

2011年9月10日收稿.

\* 海洋公益性项目“沿海危险化学品污染事件海洋预案支撑技术研究与应用示范”(201005034)资助.

\*\* 通讯联系人, Tel:0411-84782505; E-mail: zwyao@nmemc.gov.cn

(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 载气为高纯氦气, 流量为 1.0 mL · min<sup>-1</sup>. 不分流进样, 进样口温度为 290 °C, 接口温度为 280 °C, 离子源温度 230 °C. 升温程序为: 在 50 °C 保持 2 min, 以 6 °C · min<sup>-1</sup> 的速度升到 300 °C, 保持 16 min.

### 1.3 定性方法

正构烷烃、姥鲛烷、植烷定性: 采用选择离子检测 (SIM) 方式, 选取特征碎片离子 ( $m/z$  85) 进行检测, 正构烷烃、姥鲛烷和植烷在谱图上具有明显的分布特征, 可以根据谱图特征, 结合质谱图中离子碎片信息和保留时间进行定性确认.

多环芳烃、烷基化多环芳烃和二苯并噻吩同系物定性: 将样品组分与标准物质保留时间比较进行定性, 对于没有标准物质的化合物, 可通过计算保留指数来帮助定性. 常用的多环芳烃质量色谱图及定性信息参考 GB/T 21247—2007.

甾、萜烷类生物标志物定性: 通过文献中已经确定的甾、萜烷类生物标志物分布规律进行定性. 常用的甾、萜烷类生物标志物质量色谱图及定性信息参考 GB/T 21247—2007.

### 1.4 定量方法

#### 1.4.1 正构烷烃、姥鲛烷、植烷分析

用正构烷烃混合标准溶液进行定量, 氘代正二十四烷 (C<sub>24</sub>D<sub>50</sub>) 作为内标. 计算出各烃组分相对于内标的相对响应因子进行定量<sup>[3,12]</sup>.

#### 1.4.2 目标多环芳烃、烷基化多环芳烃和二苯并噻吩同系物定量分析

目标多环芳烃、烷基化多环芳烃和二苯并噻吩同系物采用气相色谱/质谱法 (GC/MS) 的 SIM 方式进行定量分析, 使用 D<sub>14</sub>-三联苯作为多环芳烃的内标<sup>[12,13]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 饱和链烷烃及多环芳烃分布模式分析

由图 1 饱和链烷烃的分布模式来看, 在溢油事故发生后 24 h 内碳数低于 15 的正构烷烃损失较为严重. 在溢油样品 03 中外来烃源贡献了 C<sub>24</sub>—C<sub>32</sub> 的正构烷烃, 使溢油样品 03 的饱和链烷烃分布模式与原始油样 01 存在较大的差别, 找出可靠的其它烃类污染源, 是对该溢油样品进行准确溯源的关键. 溢油样品 04 中的低碳正构烷烃与溢油样品 02、03 相比损失较大, 表明其受到了较为严重的风化作用. 不同溢油样品间的风化差异, 与污染区域的自然环境、人为活动的影响有关.

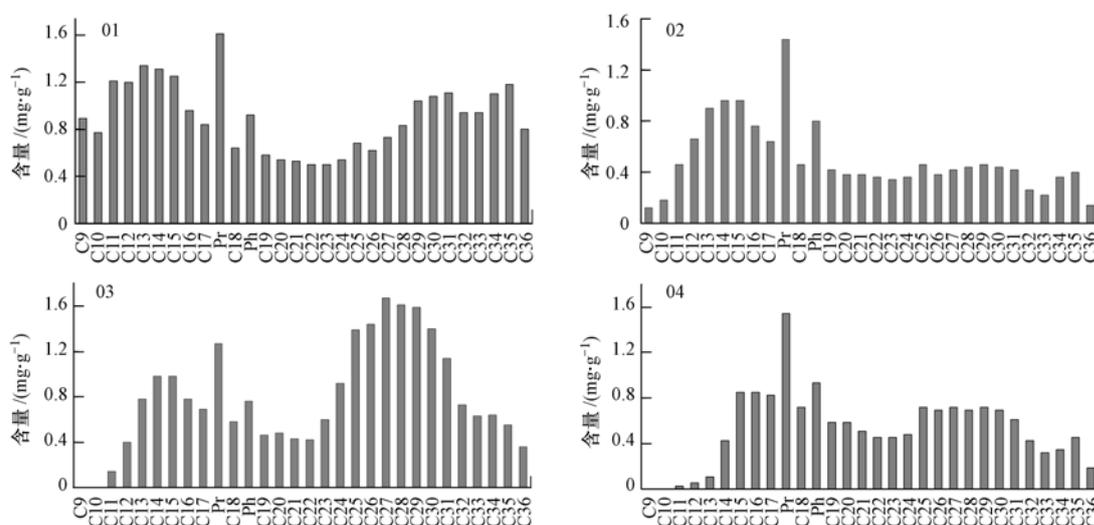


图 1 饱和链烷烃分布模式

Fig. 1 Distributions of saturated hydrocarbons in the four oil samples

由图2烷基化多环芳烃的分布模式来看,在溢油事故发生后24 h内萘系列烷基化多环芳烃由  $N < C1-N < C2-N > C3-N > C4-N$  转变为  $N < C1-N < C2-N < C3-N > C4-N$  的分布趋势;菲系列烷基化多环芳烃始终保持  $P < C1-P < C2-P > C3-P > C4-P$  的分布趋势;芴系列由  $F < C1-F < C2-F > C3-F$  转变为  $F < C1-F < C2-F < C3-F$  的分布趋势;二苯并噻吩系列烷基化多环芳烃始终保持  $D < C1-D < C2-D > C3-D$  的分布趋势;蒽系列烷基化多环芳烃始终保持  $C < C1-C < C2-C > C3-C$  的分布趋势. 以上变化趋势表明该溢油入海24 h后受到了一定程度的生物降解,但是降解程度并不严重,此结论与Wang等<sup>[5,9,14]</sup>在对多种生物降解(埋藏或环境风化过程)较为严重的原油研究中的结论一致.

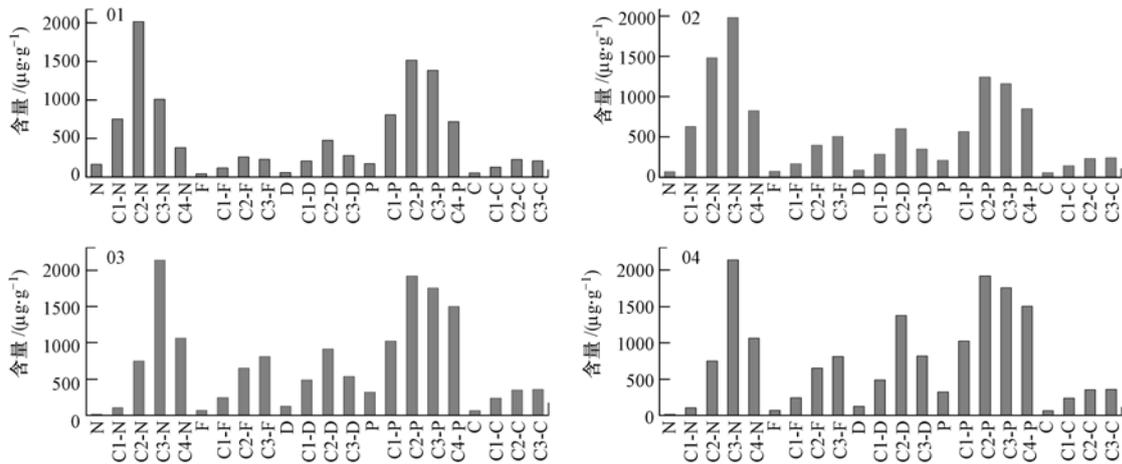


图2 烷基化多环芳烃分布模式

萘(N)、芴(F)、二苯并噻吩(D)、菲(P)、蒽(C)

Fig. 2 Distributions of alkylated PAHs homologues in the four oil samples

## 2.2 外来烃类污染源分析

在溢油样品03中,外来烃类污染源贡献了C24—C32的正构烷烃.本次溢油事故为单一油源溢油事故,故该烃类污染并非来自于其它并发溢油事故.溢油事故发生后,环境保护部门使用了大量的普通型消油剂.普通型消油剂的溶剂一般采用芳香烃含量低的烃类,该类消油剂使用前不能用水稀释,使用比率(消油剂/油)在1:1至1:3之间为宜.本次溢油事故中主要使用的消油剂的饱和链烷烃分布模式见图3.由图3可见消油剂①和消油剂②含有丰富的正构烷烃,在按规定比例使用的情况下,可对溢油样品的饱和链烷烃分布特征造成较大影响.而外来烃类污染源主要贡献了C24—C32的正构烷烃,因此与消油剂①的饱和链烷烃组分特征相吻合,故可判断溢油样品03中饱和链烷烃分布特征的变异是大量使用了与消油剂①溶剂组分特征类似的消油剂所致.

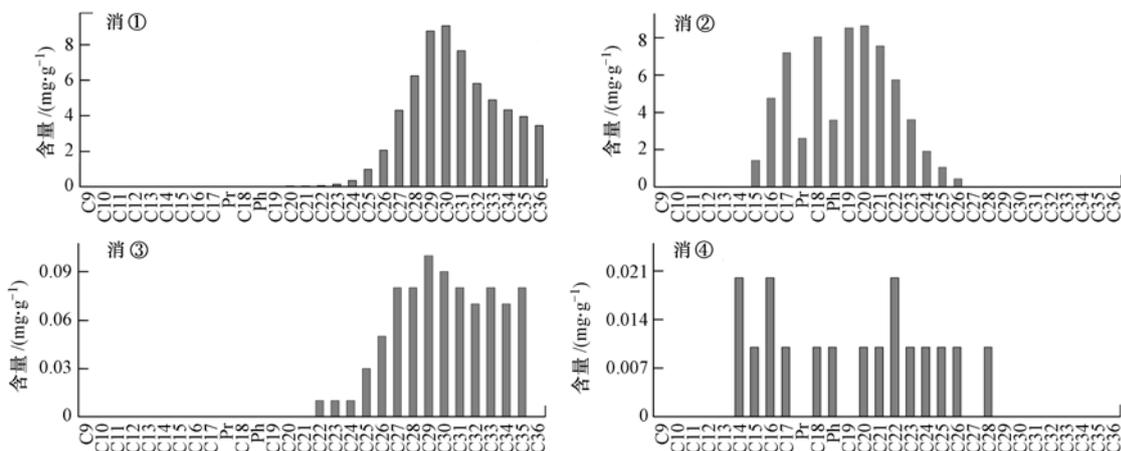


图3 消油剂饱和链烷烃分布模式图

Fig. 3 Distribution of saturated hydrocarbons in the four oil spill dispersants

### 2.3 生物标志物比值筛选

对原始油样 01、溢油样品 02、03、04 进行前处理和 GC-MS 分析,根据不同时间所得谱图进行比较,对相关比值进行筛选.拟筛选的生物标志物比值及其定义参见表 1.为筛选生物标志物比值,引入极差和复现性限的概念.极差的定义为:一组测量值中最大值与最小值之差,又称全距或范围误差.

表 1 诊断比值及其定义  
Table 1 Definitions of diagnostic ratios

诊断比值	定义
C23 蒎/C24 蒎	13β(H), 14α(H)-C23 三环蒎烷/13β(H), 14α(H)-C24 三环蒎烷
Ts/Tm	18α(H), 21β(H)-22, 29, 30-三降萘烷/17α(H), 21β(H)-22, 29, 30-三降萘烷
C29αβ 藿/C30αβ 藿	17α(H), 21β(H)-30-降萘烷/17α(H), 21β(H)-藿烷
C31αβ(S/(S+R))	22S-17α(H), 21β(H)-升藿烷/(22S-17α(H), 21β(H)-升藿烷 + 22R-17α(H), 21β(H)-升藿烷)
C32αβ(S/(S+R))	22S-17α(H), 21β(H)-二升藿烷/(22S-17α(H), 21β(H)-二升藿烷 + 22R-17α(H), 21β(H)-二升藿烷)
C33αβ(S/(S+R))	22S-17α(H), 21β(H)-三升藿烷/(22S-17α(H), 21β(H)-三升藿烷 + 22R-17α(H), 21β(H)-三升藿烷)
C34αβ(S/(S+R))	22S-17α(H), 21β(H)-四升藿烷/(22S-17α(H), 21β(H)-四升藿烷 + 22R-17α(H), 21β(H)-四升藿烷)
C35αβ(S/(S+R))	22S-17α(H), 21β(H)-五升藿烷/(22S-17α(H), 21β(H)-五升藿烷 + 22R-17α(H), 21β(H)-五升藿烷)
C27 甾 αββ/(αββ + ααα)	(20R-αββ-胆甾烷 + 20S-αββ-胆甾烷)/(20R-αββ-胆甾烷 + 20S-αββ-胆甾烷 + 20R-ααα-胆甾烷 + 20S-ααα-胆甾烷)
C28 甾 αββ/(αββ + ααα)	(20R-αββ-24-甲基-胆甾烷 + 20S-αββ-24-甲基-胆甾烷)/(20R-αββ-24-甲基-胆甾烷 + 20S-αββ-24-甲基-胆甾烷 + 20R-ααα-24-甲基-胆甾烷 + 20S-ααα-24-甲基-胆甾烷)
C29 甾 αββ/(αββ + ααα)	(20R-αββ-24-乙基-胆甾烷 + 20S-αββ-24-乙基-胆甾烷)/(20R-αββ-24-乙基-胆甾烷 + 20S-αββ-24-乙基-胆甾烷 + 20R-ααα-24-乙基-胆甾烷 + 20S-ααα-24-乙基-胆甾烷)
C29 甾 ααα(S/(S+R))	20S-ααα-24-乙基-胆甾烷/(20S-ααα-24-乙基-胆甾烷 + 20R-ααα-24-乙基-胆甾烷)
C27 甾 αββ/(C27-C29) 甾 αββ	(20R-αββ-胆甾烷 + 20S-αββ-胆甾烷)/(20R-αββ-胆甾烷 + 20S-αββ-胆甾烷 + 20R-αββ-24-甲基-胆甾烷 + 20S-αββ-24-甲基-胆甾烷 + 20R-αββ-24-乙基-胆甾烷 + 20S-αββ-24-乙基-胆甾烷)
C28 甾 αββ/(C27-C29) 甾 αββ	(20R-αββ-24-甲基-胆甾烷 + 20S-αββ-24-甲基-胆甾烷)/(20R-αββ-胆甾烷 + 20S-αββ-胆甾烷 + 20R-αββ-24-甲基-胆甾烷 + 20S-αββ-24-甲基-胆甾烷 + 20R-αββ-24-乙基-胆甾烷 + 20S-αββ-24-乙基-胆甾烷)
C29 甾 αββ/(C27-C29) 甾 αββ	(20R-αββ-24-乙基-胆甾烷 + 20S-αββ-24-乙基-胆甾烷)/(20R-αββ-胆甾烷 + 20S-αββ-胆甾烷 + 20R-αββ-24-甲基-胆甾烷 + 20S-αββ-24-甲基-胆甾烷 + 20R-αββ-24-乙基-胆甾烷 + 20S-αββ-24-乙基-胆甾烷)
伽玛蜡烷/升藿烷	伽玛蜡烷/(22S-17α(H), 21β(H)-30-升藿烷 + 22R-17α(H), 21β(H)-30-升藿烷)
奥利烷/藿烷	18α(H)-奥利烷/17α(H), 21β(H)-藿烷
Σ 三环蒎烷/藿烷	Σ 三环蒎烷/藿烷(注:可选用样品中浓度较高的几个三环蒎烷)
C30 重排藿烷/藿烷	C30 重排藿烷/17α(H), 21β(H)-藿烷
莫烷/藿烷	17β(H), 21α(H)-莫烷/17α(H), 21β(H)-藿烷
C2-D/C2-P	C2-二苯并噻吩/C2-菲
C3-D/C3-P	C3-二苯并噻吩/C3-菲
Σ P/Σ D	菲及其烷基化系列总和/二苯并噻吩及其烷基化系列总和
2-MP/1-MP	2-甲基菲/1-甲基菲
4-MD/1-MD	4-甲基二苯并噻吩/1-甲基二苯并噻吩

复现性限的计算公式为<sup>[12]</sup>:

$$r_{95\%} = 2.8 \times \bar{x} \times 5\% = 14\% \bar{x} \quad (\bar{x} \text{ 为样本均值}) \quad (1)$$

当极差小于复现性限时,该比值可用于多种因素影响下的溢油风化品种的鉴别分析,评定结果记为 Y;当极差大于复现性限时该比值不可用于多种因素影响下的溢油风化品种的鉴别分析,评定结果记为 N. 相关比值评定结果见表 2.

筛选排除的生物标志物比值均为国标 GB/T 21247—2007 中建议的 nC17/Pr、nC18/Ph 特征比值,主要差异由溢油样品 02 贡献,相关比值大幅度下降有可能与大量喷洒生物消油剂相关.生物消油剂含有表面活性剂、营养物和安全的微生物.生物消油剂中的表面活性剂能将污染物乳化,以便微生物对其进行有效降解.在必须成分(营养来源)存在的情况下,生物消油剂就能将溢油消化成无毒无害的小分子物质.溢油事故发生后,相关环境保护部门逐步在所有的污染区域内喷洒了大量的生物消油剂,这可能

导致喷洒区域内容易被微生物所利用的正构烷烃类生物标志物的大量损失,进而造成相关诊断比值的不断下降.

表 2 诊断比值评定

Table 2 Evaluation results of diagnostic ratios

诊断指标	01	02	03	04	极差	重复性限	评价结果
nC17/Pr	0.670	0.566	0.683	0.663	0.117	0.090	N
nC18/Ph	0.661	0.551	0.685	0.663	0.134	0.090	N
Pr/Ph	1.265	1.276	1.282	1.236	0.046	0.177	Y
(C19 + C20)/(C19—C22)	0.530	0.527	0.516	0.510	0.020	0.073	Y
Ts/Tm	0.311	0.323	0.293	0.300	0.030	0.043	Y
C29 $\alpha\beta$ 藿/C30 $\alpha\beta$ 藿	0.708	0.701	0.729	0.727	0.028	0.100	Y
C31 $\alpha\beta$ (S/(S + R))	0.536	0.549	0.553	0.558	0.022	0.077	Y
C32 $\alpha\beta$ (S/(S + R))	0.589	0.585	0.575	0.590	0.014	0.082	Y
C33 $\alpha\beta$ (S/(S + R))	0.601	0.573	0.582	0.583	0.028	0.082	Y
C34 $\alpha\beta$ (S/(S + R))	0.601	0.671	0.619	0.620	0.070	0.088	Y
C35 $\alpha\beta$ (S/(S + R))	0.623	0.615	0.624	0.646	0.031	0.088	Y
伽玛蜡烷/升藿烷	0.242	0.259	0.245	0.242	0.017	0.035	Y
奥利烷/藿烷	0.040	0.039	0.041	0.040	0.002	0.006	Y
C30 重排藿烷/藿烷	0.045	0.042	0.041	0.042	0.004	0.006	Y
莫烷/藿烷	0.126	0.127	0.131	0.135	0.009	0.018	Y
C27 甾 $\alpha\beta\beta$ /( $\alpha\beta\beta$ + $\alpha\alpha\alpha$ )	0.440	0.432	0.461	0.475	0.043	0.063	Y
C28 甾 $\alpha\beta\beta$ /( $\alpha\beta\beta$ + $\alpha\alpha\alpha$ )	0.446	0.442	0.505	0.485	0.063	0.066	Y
C29 甾 $\alpha\beta\beta$ /( $\alpha\beta\beta$ + $\alpha\alpha\alpha$ )	0.405	0.405	0.423	0.411	0.018	0.058	Y
C29 甾 $\alpha\alpha\alpha$ (S/(S + R))	0.381	0.375	0.404	0.420	0.045	0.055	Y
C27 甾 $\alpha\beta\beta$ /(C27-C29) 甾 $\alpha\beta\beta$	0.406	0.404	0.393	0.409	0.015	0.056	Y
C28 甾 $\alpha\beta\beta$ /(C27-C29) 甾 $\alpha\beta\beta$	0.298	0.296	0.330	0.306	0.034	0.043	Y
C29 甾 $\alpha\beta\beta$ /(C27-C29) 甾 $\alpha\beta\beta$	0.296	0.300	0.276	0.285	0.024	0.041	Y
C2-D/C2-P	0.402	0.407	0.401	0.397	0.010	0.056	Y
C3-D/C3-P	0.259	0.249	0.250	0.254	0.011	0.035	Y
$\Sigma P/\Sigma D$	3.667	4.167	3.721	3.857	0.500	0.539	Y
2-MP/1-MP	1.094	1.161	1.083	1.084	0.077	0.155	Y
4-MD/1-MD	1.537	1.486	1.502	1.517	0.052	0.211	Y

### 3 结论

溢油样品的分析结果表明,在多种因素共同作用的不超过 24 h 的短期风化过程影响下,国标 GB/T 21247—2007 中建议的 nC17/Pr、nC18/Ph 特征比值,有可能因为化学消油剂与生物消油剂的盲目使用,导致溢油指纹特征的显著变化.在实际溢油鉴别工作中,环境法医应充分考虑消油剂等人为因素的影响,对污染来源进行准确的鉴定与追踪.

### 参 考 文 献

- [1] Fernandez-Varela R, Andrade J M, Muniategui S, et al. The comparison of two heavy fuel oils in composition and weathering pattern, based on IR, GC-FID and GC-MS analyses: Application to the Prestige Wreckage [J]. Water Research, 2009, 43(4): 1015-1026
- [2] 刘星,王震,马新东,等. 常见亚非原油饱和链烷烃分布特征及主成分分析 [J]. 环境污染与防治, 2009, 31(8): 41-45
- [3] 张大伟,马永安,姚子伟,等. 典型生物标志物诊断值  $t$  检验在溢油鉴别中的评价应用 [J]. 海洋环境科学, 2009, 28(1): 41-44
- [4] 徐恒振,周传光,马永安,等. 特种生物标志物作为溢油指示物(或指标)的研究 [J]. 交通环保, 2001, 22(6): 6-11
- [5] Wang Z D, Fingas M F, David S. Oil spill identification [J]. Journal of Chromatography A, 1999, 843(1-2): 369-412
- [6] 刘星,王震,马新东,等. 我国几种常见润滑油的指纹分析 [J]. 海洋科学, 2011, 35(6): 39-43

- [ 7 ] 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): 14-20
- [ 8 ] Ezra S, Feinstein S, Pelly I, et al. Weathering of fuel oil spill on the east Mediterranean coast, Ashdod, Israel [J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(12): 1733-1741
- [ 9 ] Wang Z D, Fingas M F. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques [J]. Marine Pollution Bulletin, 2003, 47(9-12): 423-452
- [ 10 ] 曹磊,韩彬,郑立,等. 短期风化条件下渤海中部原油中 PAHs 风化规律研究 [J]. 海洋环境科学, 2011, 30(3): 349-354
- [ 11 ] 刘星,王震,马新东,等. 典型消油剂对溢油鉴别生物标志物指示作用的影响 [J]. 环境化学, 2010, 29(2): 299-304
- [ 12 ] 海面溢油鉴别系统规范 GB/T 21247-2007[S]
- [ 13 ] 王传远,贺世杰,王敏,等. 海洋风化溢油鉴别中特殊芳烃标志物的应用 [J]. 环境化学, 2009, 28(3): 427-431
- [ 14 ] Yim U H, Oh J R, Hong S H, et al. Identification of PAHs sources in bivalves and sediments 5 years after the sea prince oil spill in Korea [J]. Environmental Forensics, 2002, 3(3-4): 357-366

## Study on the fingerprints of oil spilled on the sea

LIU Xing<sup>1,2</sup>    WANG Zhen<sup>1,2</sup>    MA Xindong<sup>1,2</sup>    LIN Zhongsheng<sup>1,2</sup>  
XU Hengzhen<sup>1,2</sup>    YAO Ziwei<sup>1,2\*</sup>

(1. National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian, 116023, China;

2. Inspection & Authentication Standard Lab of China Marine Surveillance, Dalian, 116023, China)

### ABSTRACT

In this study, the original crude oil and oil spilled samples were collected from the oilcan and the thick film regions within 24 hours after the oil spill occurred on 2010 July 16th. To screen the suitable characteristic ratios for oil spill identification, the feasibility of the selected characteristic ratios were investigated by comparing the changes, and the study on the fingerprints characteristic and weathering rule of spilled oil was done. The results implied that the conventional characteristic ratios such as nC17/Pr and nC18/Ph lost the indication function due to the different processes of 24 h weathering. Blind use of the chemical dispersant and bio-oil dispersant may cause the significant changes for fingerprints characteristic of spilled oil.

**Keywords:** weathering, biomarker, characteristic ratio, oil spill identification.