

R

RAPID IDENTIFICATION
TECHNOLOGY FOR OIL SPILL
SOURCES ON WATER

水上溢油源 快速鉴别技术

刘敏燕 徐恒振 / 主编

中国环境出版社

水上溢油源快速鉴别技术

RAPID IDENTIFICATION TECHNOLOGY FOR OIL SPILL SOURCES ON WATER

刘敏燕 徐恒振 主编

中国环境出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

水上溢油源快速鉴别技术/刘敏燕, 徐恒振主编.

—北京: 中国环境出版社, 2014.8

ISBN 978-7-5111-1736-6

I. ①水… II. ①刘… ②徐… III. ①海上溢油—
污染测定 IV. ①X550.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 027461 号

出 版 人 王新程

责任编辑 沈 建

责任校对 尹 芳

封面设计 彭 杉

出版发行 中国环境出版社

(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)

网 址: <http://www.cesp.com.cn>

电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn

联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)

010-67113412 (教材图书出版中心)

发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京中科印刷有限公司

经 销 各地新华书店

版 次 2014 年 8 月第 1 版

印 次 2014 年 8 月第 1 次印刷

开 本 787×1092 1/16

印 张 15

字 数 353 千字

定 价 45.00 元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

《水上溢油源快速鉴别技术》

编委会

主 编 刘敏燕 徐恒振

副主编 尹晓楠 李思源 孙维维

编 委 (以姓氏笔画为序)

马新东 刘 星 孙圣坤 孙安森 李 芸 李 翔
邢亚光 杨万颖 林忠胜 林紫威 俞 沅 赵 彦
欧阳克川 姚子伟 张 雷 张世元 张春昌 张海煊
沈洪涛 高 原 凌 萍 秦志江 郭 鹏 黄开胜
郭恩桥 谢月亮 熊永强

审 定 褚家成

序

我国是世界第二大石油进口国，2012 年我国石油净进口量为 2.84 亿吨，石油对外依存度上升至 58%，随着经济发展对能源需求的进一步增加，这个比例将进一步加大。石油进口主要采用海洋运输，促使海洋运输业得到了长足发展，然而，与之结伴而来的海上溢油事故不断发生，海洋石油污染已引起各国的关注。目前，世界上许多国家如美国、韩国、日本及欧洲沿海国家先后形成了先进的溢油鉴别技术和较完善的溢油鉴定体系。但是，我国在这方面还存在一定的差距。近些年来，随着我国对于海洋环境的日益重视，逐渐认识到溢油鉴别技术在溢油事故处理中的重要作用，研究人员正在努力开展对溢油鉴别技术的深入研究，并不断地对其修订完善。

该书系统介绍了溢油源快速鉴别方法，通过开展油指纹鉴别，为溢油事故快速鉴定和应急处理提供科学依据，有利于开展针对性的事故调查，提高调查效率。我们相信，该书的出版发行，为贯彻落实《海洋环境保护法》、《防治船舶污染海洋环境管理条例》，提升我国海事调查、执法、诉讼、赔偿等方面能力方面定会起重要作用，并为构建溢油应急反应体系提供技术支撑，为更好地履行国际公约，树立良好的国际形象，维护社会公平稳定，促进航运业发展提供保障和支持。

中国航海学会常务副理事长



2014 年 1 月

前 言

本书中所说的溢油，是指由于船舶事故或排放造成海洋环境污染的油类，其中油类主要指原油、燃料油、润滑油、舱底油及其他油品，不适用于沸点低于 200℃ 的非持久性油类。随着我国海上油类运输的发展，海上船舶溢油事故风险加大。据统计，1973—2007 年，我国沿海共发生大小船舶溢油事故 2 742 起，其中溢油 50 t 以上的事共 79 起，总溢油量 37 877 t。一旦发生海上溢油事故，泄漏到水体中的石油不仅带来严重的经济损失，更对海洋生态环境和周边海岸造成重大污染。

溢油源鉴别是溢油应急反应系统的重要组成部分，在溢油污染事故调查处理中发挥着非常重要的作用。20 世纪 80 年代以来，美国、加拿大、欧洲等国家和地区相继建立了自己的溢油鉴别体系。我国 2007 年发布了国家标准《海面溢油鉴别系统规范》(GB/T 21247—2007)，对海面溢油的分析方法和鉴别流程做了详细的规定说明。但由于我国海事部门在执法过程中，特别是船舶溢油事故调查中，可能会扣留多条可疑溢油船舶，为了尽量减少船方因为船期延误而造成的经济损失，海事部门难以做到较长时间扣留所有的嫌疑船舶等待实验结果，必须在尽量短的时间内缩小嫌疑船舶范围，放行无关船舶，并最终准确确定肇事船舶。因此如何选择快速、准确的鉴别方法成为海事执法中亟待解决的问题。

为此，科技部在“十一五”期间设立了国家科技支撑项目“远洋船舶压载水净化和水上溢油应急处理关键技术研究”之“水上溢油事故应急处理技术”。该项目把握鉴别方法的“快速”主线，研究确定了三维荧光光谱法(3D-FS)和气相色谱-质谱法(GC-MS)相结合的溢油源快速鉴别方法，研制成功了“滚动式水面油膜采样装置”，首次建立了适用于船载货油、燃料油的数字化 O-DNA 溢油指纹鉴别自动比对系统；在国内外首次突破了经溢油分散剂处理的和混合溢油品种的鉴别技术；制定了行业标准《水上溢油源快速鉴别规程》，该鉴别方法自 2007 年以来成功应用于 60 余次溢油事故的鉴别中。项目研究组在上述研究成果的基础上，重新进行了认真整理总结，撰写完成《水上溢油源快速鉴别技术》一书。

本书共分六章：第一章概述了国内外溢油鉴别发展概况，以及我国海事执法对于溢油源快速鉴别的需求；第二章详细介绍了船舶污染事故调查程序、水上溢油采样方法以及新型采样装置滚动式水面油膜采样装置的研制过程；第三章对基于荧光光谱分析法、气相色谱—质谱法的水上溢油源快速鉴别技术的建立过程进行了详细介绍；第四章针对风化油品、经溢油分散剂处理油品和混源油品等复杂油品的鉴别技术研究进行了展示；第五章概述了溢油指纹库自动比对系统的主要内容和系统功能；第六章针对单一油品、经风化油品、经溢油分散剂处理油品和混源油品开展了溢油鉴别方法的现场验证实验。

本书的出版是项目研究组集体智慧和科研成果的结晶，书稿的编写得到项目各协作单位领导的高度重视，项目研究组全体人员精诚团结、齐心协力、加班加点、不辞劳苦，高质量、高水平地超额完成了各项任务，在此对他们的敬业精神和辛勤劳动表示崇高的敬意！同时，书稿的撰写还得到了交通运输部海事局船舶处鄂海亮处长，危管防污处董乐毅副处长、徐石明、徐翠明的悉心指导和热情鼓励；交通部环境保护中心劳辉总工、大连海事大学韩立新教授、广州海事法院吴自力庭长、李民韬法官等提出了宝贵的意见；日照海事局李积军局长、山东海事局张向上处长、天津海事局隋旭东主任、辽宁海事局管永义主任和韩俊松副处长，中国海洋石油总公司质量健康安全环保部环保经理朱生凤等给予了大力支持，还得到了海事、海洋、司法、航运、保险、环保、清污机构等各领域专家、学者和同仁的支持和帮助；国际油污损害赔偿基金（IOPC）两届总干事 Willem Osterveen 先生、Mans Jacobsson 先生，执行委员会主席 Jerry Rysanek 先生，国际油轮船东防污染联合会（ITOPF）总干事 Tosh Moller 博士、Richard Johnson 经理和 Michael O'Brien 博士以及英国保赔协会（UK P&I club）Herry Lawford 先生等国际友人给予了大力帮助，在此表示衷心的感谢！

由于项目研究组的水平所限，书中的缺点和错误在所难免，敬请读者批评指正。

作 者

2013 年 6 月

目 录

第一章 国内外溢油鉴别发展概况	1
第一节 溢油源快速鉴别的需求分析	1
第二节 溢油鉴别主要技术与方法	3
第三节 国内外溢油鉴别体系	6
第四节 溢油鉴别技术的发展趋势	10
第五节 溢油鉴别体系	14
第二章 水上溢油取样	17
第一节 船舶污染事故调查程序	17
第二节 采 样	20
第三节 新型采样装置研制	26
第三章 水上溢油源快速鉴别技术	38
第一节 荧光光谱分析法	38
第二节 气相色谱-质谱法	47
第三节 荧光光谱分析法比对实验研究	68
第四节 气相色谱-质谱法比对实验研究	75
第四章 复杂油品鉴别技术研究	98
第一节 风化油品鉴别技术研究	98
第二节 经溢油分散剂处理油品鉴别技术研究	113
第三节 混源油品鉴别技术研究	125
第五章 溢油指纹库自动比对系统	147
第一节 油指纹库主要内容	147
第二节 油指纹库自动比对系统功能	149
第六章 溢油鉴别方法现场验证实验	165
第一节 单一油品现场验证实验	165
第二节 经风化油品现场验证实验	179
第三节 经溢油分散剂处理油品现场验证实验	182

第四节 混源油品现场验证实验	191
附件一 水上溢油源快速鉴别规程	195
附件二 吸油毡对原油指纹分析影响的鉴定报告	206
附件三 聚四氟材料对油指纹分析影响的鉴定报告	218
参考文献	229

第一章 国内外溢油鉴别发展概况

第一节 溢油源快速鉴别的需求分析

一、溢油源鉴别概念

所谓溢油源鉴别，即要解决这样一个问题：石油污染物的源头在哪里？石油是由上千种不同浓度的有机化合物组成，这些有机物是在不同地质条件下，经过长期的物化作用演变而成，因此不同条件或环境下产出的油品具有明显不同的组成特征和化学特征，其光谱、色谱图因此而不同。同时，因制造、储存、运输、使用的环节不同，更增加了油品组成的复杂性。油品的组成特征和化学特征如同人类指纹一样具有唯一性，人们把油品的组成特征和化学特征称为“油指纹”。通过对海面溢油和溢油源油样的“油指纹”进行比对鉴定来确认溢油源，这种方法即溢油源鉴别。

溢油源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技术，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。

二、溢油源鉴别在海事执法中的作用

随着我国海上油类运输的发展，海上船舶油污事故呈上升趋势，一旦发生溢油事故，泄漏到水体中的石油不仅带来严重的经济损失，更对海洋生态环境和周边海岸造成重大污染。本书中所说的溢油，是指由于船舶事故或排放造成海洋环境污染的油类，其中油类主要指原油、燃料油、润滑油、舱底油及其他油品，不适用于沸点低于 200℃ 的非持久性油类。溢油源鉴别是溢油应急反应系统的重要组成部分，在溢油污染事故调查处理中发挥着非常重要的作用。

以往海上发生船舶溢油事故，主管机关为查找肇事船，一般采用询问嫌疑船舶有关当事人、勘查船舶管系和溢油现场、分析风流对溢油流向的影响、排除其他嫌疑溢油源等方法确定肇事船舶。但通过这些方法获取证据，存在着随意性，证据证明力度不够等问题，尤其是船舶操作性溢油，现场证据易人为破坏，事故调查困难。运用溢油源鉴别手段，由于技术鉴定本身具有客观公正、科学合理和合法等特点，可有效弥补其他调查手段的不足，保证事故认定的准确性和科学性，也为事故的进一步处理和索赔提供了科学有力的证据支持。同时，利用鉴定技术能迅速确定溢油来源和种类，并据此开展有针对性的调查，从而

提高调查效率，最大限度地减少船舶滞港时间^①。

三、溢油源鉴别需求

一般港口、码头发生污染事故时，经常有多艘船舶同时在港，通常可以圈定几艘甚至几十艘嫌疑船舶，且每艘船舶需从货舱、燃油舱、污油舱等多个地方采集油样，一般溢油事故采集的样品多达数十种。为了尽量减少船方因为船期延误而造成的经济损失，海事部门难以做到较长时间扣留所有的嫌疑船舶等待实验结果，必须在尽量短的时间内缩小嫌疑船舶范围，放行无关船舶，并最终准确确定肇事船舶。因此，如何选择快速、准确的鉴别方法已成为海事执法中亟待解决的问题。

1. 建立快速、实用采样方法

油品进入海洋环境后，受风、浪、流、光照、气温、水温 and 生物活动等因素的影响，无论在数量上、化学组成上、物理性质及化学性质方面都随着时间发生变化。越早采集溢油样品，其可用于鉴别的信息点越准确、全面，因此，溢油发生后，快速、实用的采样方法已成为溢油鉴别的首要步骤。

目前国内外针对海面溢油的采样方法很多，国际国内标准规范中建议的聚四氟乙烯袋、聚四氟乙烯网、吸油片等采样装置，成本高、国内生产厂家少，目前推广范围小；国内使用较为广泛的桶、盆等传统采样装置，受环境影响大，油膜采集效率低。因此，如何安全、高效、足量地采样，成为溢油鉴别的关键之一。

2. 建立快速的溢油源鉴别方法

溢油源鉴别方法是溢油鉴别流程中的核心步骤，目前国内外溢油鉴别方法很多，一些国家相继推出了完整的溢油鉴别体系，使溢油鉴别工作更高效、科学和有序。本书紧密结合海事执法过程中针对溢油鉴别应“快速”、“准确”的实际需要，从样品前处理、分析方法、数据处理等多方面在已有的鉴别方法中寻求突破，建立快速的溢油源鉴别方法。

3. 建立复杂油品鉴别方法

在实际溢油事故中，往往会遇到以下情况：①在近海区发生小规模溢油事故后，有时不能马上被人发现，经过在海面上一段时间的漂流后，油品风化；②少量油品泄漏后，部分船方为逃避责任，对海面溢油喷洒溢油分散剂；③同一地点两艘及以上船舶发生溢油后溢油品种被混合，或同一船舶不同位置发生溢油后溢油品种的混合，如货油、机舱油、燃料油等多种油品被混合。

上述油品分别称为风化油品、经溢油分散剂处理的油品和混源油品。统称为复杂溢油油品。这些复杂溢油油品的物理和化学性质均得到了不同程度的破坏。目前，已有风化油品的鉴别方法，但有关经分散剂处理过的油品及混源油品的鉴别方法，国内尚属空白。对此，本书第四章将着重研究复杂油品的鉴别方法。

4. 建立油指纹库自动比对系统

油指纹库建设体系是目前国际上普遍采用的、先进的溢油鉴别及其污染防治技术。目前，国内油指纹库主要依靠油品的气相色谱/质谱方法而建立。油指纹库的作用主要体现在

^① 张春昌，论溢油源鉴别在海事行政执法中的法律适用[J]，交通环保，2001（6）：15-17。

以下几个方面^①：

第一，油指纹库是实现油指纹快速鉴别的重要基础。根据存储在油指纹库中的已知油品的信息，以一定的程序进行检索，将嫌疑溢油样信息与库中油样信息进行比较，根据彼此之间的相似性，按最佳匹配顺序列出检索结果。尤其是针对海上运输日益增多、无主漂油事件不断发生的情况，油指纹库的作用更加突出。如可先通过检索油指纹库，初步确定溢油品种、国别，从而缩减扩大嫌疑船舶搜寻范围。

第二，油指纹信息可为准确预测溢油漂移扩散提供重要数据。

第三，溢油的损失评估离不开溢油指纹信息，尤其是油品组分、毒性高低和被降解能力信息等。

总之，油指纹库自动比对系统是溢油应急反应系统良好运行的重要基础。其关键技术是如何选择那些既能表征溢油固有特征又受风化影响和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。根据油指纹信息点及谱图相似度信息对可疑溢油源进行排序，为鉴定提供技术参考指标。目前，我国油指纹库建设体系尚不完善，国内现有油指纹库主要针对海上石油平台原油开发。本书旨在建立适用于船载货油、燃料油的油指纹库自动比对系统，为进一步丰富我国的溢油源鉴别体系，提供技术支撑。

5. 建立水上溢油源快速鉴别规程

溢油源鉴别是融科学性与法律性为一体的行政执法的重要依据。其中，科学性是其基础，法律性是溢油源鉴别运用于行政执法的保证。目前，我国已制定了有关海面溢油鉴别的国家标准，但尚不能满足海事执法实际要求。因此，配套建立的溢油源快速鉴别方法，建立健全适合于海事管理机构行政执法的溢油鉴别行业标准尤为必要。

第二节 溢油鉴别主要技术与方法

溢油源鉴别技术作为溢油污染事故鉴定的科技手段始于 20 世纪 60 年代。70 年代美、日等国相继推出标准方法，80 年代北欧各国也颁布了北欧标准，中国起步相对较晚，但一直在不断探索研究中。

一、溢油鉴别常用方法

溢油鉴别是溢油事故调查处理的重要取证手段^②。溢油鉴别采取的策略通常包括主动标识和被动标识^③。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；被动标识是依据每个油品的固有性质，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。由于油品种类繁多，运输量大，标识物本身的毒性等原因，主动标识并未得到实际的应用。目前，国际上比较普遍应用的为被动标识。依据油品

① 孙培艳，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）：72-74；Wang Zhendi, Fingas Merv. Developments in the analysis of petroleum hydrocarbons in oils petroleum products and oil-spill-related environmental samples by gas chromatography[J]. Chromatography A, 1997（774）：51-78.

② 戴云从，李伟。海面溢油鉴别技术在查处船舶油污方面的应用初探[J]. 海洋环境科学，1985，4（3）：50-55.

③ 曹立新，于沉鱼，林伟，等。美国海岸警备队的溢油鉴别系统[J]. 交通环保，1999，20（2）：39-42.

的固有性质,通常可以从以下4个方面分别对油品进行鉴别:①物理性质:测试油品的折射率、燃烧点、运动黏度、流动点等;②元素分析:分析油品中的钒、镍、铁、镁、氮和硫等元素;③光谱分析:应用红外光谱(IR)、紫外光谱(U)和荧光光谱(FS);④色谱分析:应用气相色谱(GC)、薄层色谱(TLC)、纸色谱、凝胶渗透色谱(GPC)、高效液相色谱(HPLC)、气相色谱/质谱法(GC/MS)和单分子烃稳定碳同位素法(GC/IRMS)等。光谱分析和色谱分析是目前溢油鉴别的主要方法。目前应用较多的是荧光光谱法、红外光谱法、气相色谱法和气相色谱/质谱法。

1. 荧光光谱法(FS)

利用紫外光(或短波可见光)照射油品试样,油样中共轭双键构型的有机化合物分子(如苯)或某些无机物分子所产生的荧光现象所建立起来的分析方法,称为荧光光谱法。该方法通过检测油品中芳烃的荧光强度区分油种。荧光光谱法具有灵敏度高、选择性好、试样量少、操作简单、便于现场分析等优点^①。在溢油鉴别中,应用较多的是普通荧光分析法、同步荧光分析法和三维荧光光谱分析法等^②。

普通荧光分析法 在选定适当的激发波长位置后,进行发射波长的连续扫描,便得到了普通荧光光谱图。这是一种能快速得到简单光谱图的方法。该光谱图结构较明显,一般可根据特征峰的峰数、特征峰的位置及整个峰形来进行综合判断。由于普通荧光光谱图图形简单,不能确定原油等碳氢多元混合物组分的细微差别,故难以鉴别较相似的油样。

同步荧光分析法 同步扫描荧光光谱是激发波长和发射波长以相同的速度,保持恒定的波长差 $\Delta\lambda$ 连续扫描而成,连接了激发波长和发射波长两者的变化关系,比普通的荧光光谱具有光谱简化、谱带窄化、减小光谱的重叠现象、减小散射光的影响等优点,使其比普通荧光光谱更具对某种复杂混合物的表征能力,增加了辨别油样的可能性。

三维荧光光谱分析法 是20世纪80年代在荧光光谱分析的基础上发展起来的一种新的分析技术,描述荧光强度同时随激发波长和发射波长变化的关系谱图,表现形式有等角三维投影图和等高线光谱图两种。前者是一种直观的三维立体投影图,后者是通过记录不同激发波长处的荧光光谱并连接各荧光光谱上相同荧光强度的各点,组成同心圆。三维荧光光谱与传统的二维荧光光谱法相比,可提供更多信息点,在溢油鉴别分析中显现出较大优势和发展空间。

2. 红外光谱法(IR)

利用红外光照射物质,不同的物质结构对红外光的吸收强度不同,从而在不同波长产生的吸收光谱不同,依此建立的分析方法称为红外光谱法。该方法通过检测石油中所含的芳烃、烯烃、烷烃等化合物以及氧、硫等物质产生的红外光谱的位置、强度和轮廓来区分油种。由于红外光谱分析提供的信息较少,且受人为影响较大,在油种鉴别中具有一定的局限性,目前已应用较少^③。

3. 气相色谱法(GC)

油品进入色谱柱后,经过一定时间各个组分可先后有序地被分离出来,从而得到不同

① 许金钧,王尊本. 荧光分析法[M]. 北京:科学出版社,2006.

② 张丹丹. 海面溢油的荧光光谱鉴别法述评[J]. 环境保护科学,2000(26):34-36.

③ 韩云利. 海上溢油的油指纹鉴定研究[D]. 大连海事大学,2008.

组分的保留时间以及每一组分的含量气相色谱图。该方法主要测定油中的正构烷烃、有机硫和有机氮。可用目视比较识别油种的差异,同时,还可利用特征峰比值比较和模糊识别等方法进行数据处理。对于组分差异较大的油品,其原始指纹差别较大,可以直接鉴别为不同油品组分。比较相似的油品,原始指纹比较相似,必须进一步根据其正构烷烃的相对浓度分布及特征比值等指纹信息加以区分。

气相色谱可以给出油品的两种信息:色谱谱图和组分信息。不同的油样,在相同的色谱分析条件下会有不同的谱图。在初步的鉴别中,可以通过气相色谱图的轮廓比较得出结论。气相色谱法在溢油鉴别中应用比较广泛,但是由于其所测组分容易受风化影响,因此,在鉴别溢油源时,一般与其他方法配合使用^①。

气相色谱/质谱法(GC-MS)是通过分析待测油品中多环芳烃和生物标志物来区分油种的。因为多环芳烃和生物标志物受风化作用的影响相对较小,因此,对风化程度较重的溢油也能鉴别。光谱法只限于测定某一类物质如芳烃化合物的量或一些特征基团的量^②;气相色谱法只能通过色谱图指纹定性、峰面积定量,难以测定生物降解严重的油样;而采用气相色谱/质谱法鉴别溢油,可从更多的途径进行分析^③。气相色谱/质谱法相对于气相色谱法来说,具有更高的选择性和更强的定性能力。通过设定特定的定性定量离子,可以实现较为精确的定性和定量。

二、溢油源鉴别常用方法比较

油品光谱、色谱图的复杂性如同人类指纹一样,具有唯一性,因此,人们把油品的光谱、色谱图称为“油指纹”。通过分析比较可疑溢油源和溢油样品的各类油指纹信息,为溢油事故处理提供非常重要的科学依据。将上述4种方法的鉴别指标和优缺点进行比较^④,结果见表1-1。

表 1-1 4种溢油方法的鉴别指标及优缺点比较

序号	鉴别方法	鉴别指标	优点	缺点
1	荧光光谱法(FS)	多环芳烃	灵敏度高,受风化影响程度小,分析快速,适用于现场操作,对荧光化合物和杂质较敏感	难以有效鉴别相似油种,鉴别精度稍差
2	红外光谱法(IR)	250~4 000 cm ⁻¹ 范围内谱图	分析速度较快,操作简单,分析结果准确度较高,对于羟基化合物较敏感	受风化影响较大,谱图分析的准确性受人为影响较大,提供比对信息较少,对少量的荧光杂质并不敏感

① 包木太,文强,崔文林.六种成品油的正构烷烃色谱指纹提取与鉴别[J].2007,22(1):87-90.

② 韩云利.海上溢油的油指纹鉴定研究[D].大连海事大学,2008;L.F.哈奇,等.工业石油化学——从烃类到石油化学品[M].姜俊明,朱和,等译.北京:烃加工出版社,1987:11-13.

③ 文强.原油混合油指纹鉴别分析[D].中国海洋大学,2007.

④ 陈伟琪,张珞平.气相色谱指纹法在海上油污污染源鉴别中的应用[J].海洋科学,2003,27(7):67-70;张丹丹.海面溢油的荧光光谱鉴别法述评[J].环境保护科学,2000,26(101):34-36;叶立群,钟燕青.利用气相色谱-傅里叶红外光谱法联合鉴别溢油污染源[J].交通环保,2002,23(4):25-27;戴云从.用红外光谱法鉴别海面溢油源[J].海洋环境科学,1983,2(2):133-141.

序号	鉴别方法	鉴别指标	优点	缺点
3	气相色谱法 (GC)	正构烷烃	操作简便, 对于轻 (中) 度风化的溢油鉴别准确	不能鉴别谱图相似的油品, 受风化影响较大
4	气相色谱/质谱法 (GC/MS)	总离子流图、萜烷和甾烷的特征离子碎片 $m/z191$ 和 $m/z217$ 的色谱图指纹	受风化影响程度小, 可简化前处理, 鉴别指标明确	鉴别过程较烦琐, 时间较长

第三节 国内外溢油鉴别体系

目前, 国内外溢油源鉴别方法较多, 一般来说, 所有的鉴别方法在油品鉴别过程中都可以单独使用, 但海洋环境中溢油的组分及其变化极为复杂, 而且在许多情况下, 往往不是单一油种, 还含有其他的油类, 所以有时单靠某种方法常常难以达到鉴别的目的, 故上述鉴别方法可以联合使用, 以建立快速有效的溢油鉴别体系。

一、国外溢油鉴别体系概况

1. 欧洲溢油鉴别体系

1983 年, 欧洲 6 个国家 (比利时、丹麦、德国、挪威、葡萄牙和英国) 的研究机构在大量研究的基础上, 建立了欧洲海上溢油鉴别系统, 并于 1991 年进行了修改, 形成欧洲海上溢油鉴别系统——Nordtest 溢油鉴别体系 (即 NTCHEM 001, 1991)。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, 分析方法是离子化检测的气相色谱法和气相色谱/质谱法。后经修订, 于 1992 年被波恩协议所接受作为波恩协议内部溢油鉴别的推荐方法^①。溢油鉴别程序见图 1-1。

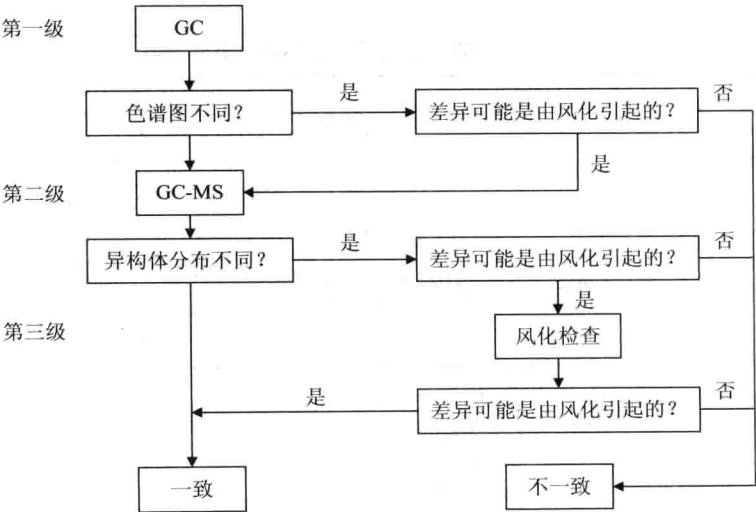


图 1-1 NORDTEST 溢油鉴别程序

① NORDTEST. NTCHEM 001 Oil Spill Identification[S]. 1991.

欧洲标准化委员会于 2006 年制定了欧洲标准 CEN/TR 15522—2006（溢油鉴别——水上石油及成品油）^①，分采样程序、分析方法和结果说明两部分，规定了溢油鉴别的程序分 3 个层次，主要采用气相色谱法和气相色谱/质谱法。该标准是对 Nordtest 溢油鉴别体系技术上的修订，目前在国际应用较为广泛。溢油鉴别程序见图 1-2。

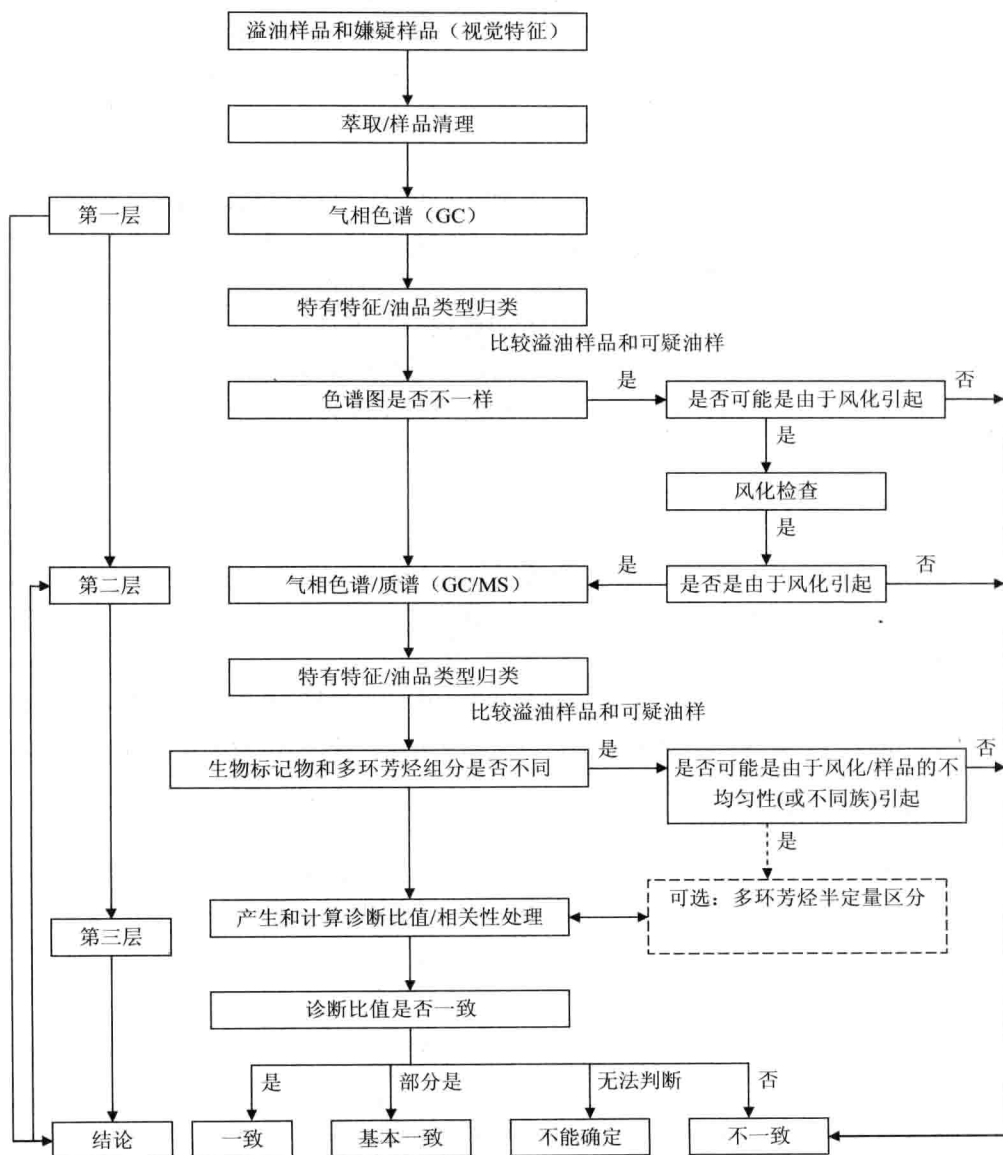


图 1-2 CEN/TR 15522—2006 标准中溢油鉴别程序

① Standards Policy and Strategy Committee. CEN/TR 15522-2006 Oil spill identification-Waterborne petroleum and petroleum products, Part 1: Sampling; Part 2: Analytical methodology and interpretation of results[S]; 曹立新, 于沉鱼, 林伟, 等. 美国海岸警备队的溢油鉴别系统[J]. 交通环保, 1999, 20 (2): 39-42.

2. 美国溢油鉴别体系

美国在环境保护局主持下^①，由爱索研究工程公司、菲利普科学公司、伍兹霍尔海洋研究所以及 Baird Atomic 有限公司分别承担研究任务，采用了大量分析仪器和技术，如吸附色谱法、分子发射和吸收光谱法、原子吸收光谱法、气相色谱法等，以油品中的正构烷烃、多环芳烃、Ni、V、S 和 N 等为鉴别指标，对溢油进行鉴别。美国海岸警备队的海上安全实验室为溢油事件提供了准确的科学根据，“油指纹”成功地帮助政府部门向溢油者征收清除溢油的清洁费和民事罚款。海岸警备队确定的溢油鉴别方案包括样品收集、样品保存、样品制备和处理、样品分析。对于样品分析，主要采用 4 种分析方法，即红外光谱法、荧光光谱法、气相色谱法和薄层色谱法^②。

美国材料与试验协会推出了一系列美国国家标准方法 ASTM D4489-95 (2006)、ASTM D3325-90 (2006)、ASTM D3650-93 (2006) 等^③，规范了从油品采样、油样保存、水上油品鉴别以及应用红外光谱、荧光光谱测定水上石油对比标准实验等标准方法规程。其中，ASTM D3415-98 (2004)《水上油鉴别标准实施规程》规定，应用气相色谱，红外光谱、荧光光谱作为可疑油样和溢油样进行排除，再应用气相色谱/质谱法进行分析。气相色谱法和气相色谱/质谱法已经被作为两种重要的溢油鉴别方法，为溢油污染事故的调查处理提供了准确的科学依据。

3. 日本溢油鉴别体系

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，分析方法主要采用气相色谱法、火焰光度检测器的气相色谱法、凝胶渗透色谱法、傅里叶红外光谱法以及气相色谱/质谱法^④。

4. 韩国溢油鉴别体系

韩国海洋警察厅的污染管理局负责溢油事故的管理和溢油鉴别工作，并对进口的所有原油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。

5. 加拿大溢油鉴别体系

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

① 曹立新，于沉鱼，林伟，等。美国海岸警备队的溢油鉴别系统[J]。交通环保，1999，20（2）：39-42。

② 徐基衡。海上环境溢油的鉴别[J]。海洋环境科学，1982，1（1）：115-125。

③ ASTM. D3325-90 (Peapproved 2006) Standard Practice for Preservation of Waterborne Oils[S]. 2006; ASTM. D3326-2007 Standard Practice for Preparation of Samples for Identification of Waterborne Oils[S]. 2007; ASTM. D3328-2 006 Standard Test Methods for Comparison of Waterborne Petroleum Oils by Gas Chromatography[S]. 2006; ASTM. D3414-98 (Peapproved 2004) Standard Test Methods for Comparison of Waterborne Petroleum Oils by Infrared Spectroscopy[S]. 2004; ASTM. D3415-98 (Peapproved 2004) Standard Practice for Identification of Waterborne Oils[S]. 2004; ASTM. D3650-93 (Peapproved 2006) Standard Test Methods for Comparison of Waterborne Petroleum Oils by Fluorescence Analysis[S]. 2006; ASTM. D4489-95 (Peapproved 2006) Standard Practice for Sampling of Waterborne Oils[S]. 2006; ASTM. D4840-99 (Peapproved 2004) Standard Guide for Sample Chain-of-Custody Procedures[S]; ASTM. D5739-2006 Standard Practice for Oil Spill Source Identification by Gas Chromatography and Positive Ion Electron Impact Low Resolution Mass Spectrometry [S].

④ 蔡文鹏，方新洲。日本准军事力量——海上保安厅[J]。现代舰船，2005（2）：15218。