

海洋溢油技术丛书（二）

油指纹鉴别技术 发展及应用

孙培艳 高振会 崔文林 等 著



海洋出版社

国家海洋局海洋溢油鉴别与损害评估技术重点实验室课题
(编号:2007004, 2007018, 2007019, 2007020)

油指纹鉴别技术发展及应用

孙培艳 高振会 崔文林 等著

海洋出版社

2007年·北京

内 容 简 介

全书共分八章,第一章至第六章详细介绍了国内外溢油污染现状、油指纹鉴别理论及技术;第七章概述了溢油鉴别体系、油指纹库建设体系和数字化鉴别系统;第八章全面介绍了如何应用油指纹鉴别技术,从大量可疑溢油源中查找真正溢油源的三个实例。

本书主要供从事油指纹分析鉴定及相关的技术人员、海洋行政和执法管理部门等管理者参考。

图书在版编目(CIP)数据

油指纹鉴别技术发展及应用/孙培艳等著.

—北京:海洋出版社,2007.12

ISBN 978-7-5027-6961-1

I. 油… II. ①孙 III. 漏油—海水污染—污染防治—研究
IV. X55

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 201258 号

责任编辑:王 溪

责任印制:刘志恒

海洋出版社 出版发行

<http://www.oceanpress.com.cn>

北京市海淀区大慧寺路 8 号 邮编:100081

北京华正印刷有限公司印刷 新华书店北京发行所经销

2007 年 12 月第 1 版 2007 年 12 月北京第 1 次印刷

开本:787mm×1092mm 1/16 印张:16.5

字数:416 千字

定价:48.00 元

发行部:62147016 邮购部:68038093 总编室:62114335

海洋版图书印、装错误可随时退换

作者简介



孙培艳,女,1972年出生,博士,高级工程师,现任国家海洋局北海环境监测中心副主任,国际环境法医学会(ISEF)、中国海洋学会、山东省法学会环境资源法学研究会会员。主要从事油指纹鉴定、溢油污染损害评估、海洋环境质量评价、化学信息学等研究和业务工作。

主持1项国家海洋局青年基金项目“小波分析在溢油鉴别中的应用研究”(编号:2001615),首次将小波分析用于油指纹鉴别。技术主持1项国家标准“海面溢油鉴别系统规范”的编制,在国内首次建立了逐级鉴别的海面溢油鉴别体系,并在2002年“塔斯曼海”轮溢油事故、2006年2月长岛油污事件、埕岛油田管道溢油等几十起溢油事故中的溢油源查找和确定中发挥了决定性作用,为事故处理提供了强有力的技术支撑。技术主持国家海洋局重点课题“油指纹库建设体系及关键技术研究”,成果成为渤海油指纹库建设的重要技术依据。作为技术骨干,参与我国第一例海洋溢油生态索赔案原告技术支持,就“溢油鉴定、消油剂毒性和环境容量赔偿”等关键问题进行法庭答辩,负责计算的环境容量损失被法院认定作为赔偿的重要部分,判决赔偿。作为课题组主要成员,参加2项国家“863”项目、1项“十五”攻关课题、1项国家自然科学基金重点项目。参与出版著作3部,发表论文39篇。

1997年荣获中国科学院院长优秀奖奖学金,2004年被评为青岛市四方区“十大杰出青年”。获2005年度、2006年度国家海洋局海洋创新成果一等奖2次(分别排名第五、第三)。2006年荣立国家海洋局北海分局三等功1次,所带团队荣立2006年国家海洋局北海分局集体三等功1次。2007曾被国家海洋局作为5位候选人之一推荐参加中国第十届青年科技奖评选,2007作为山东省法学会环境资源法学研究会两个候选人之一推荐参加山东省第八届青年科技奖评选。



高振会,男,1956年出生,研究员。现任国家海洋局北海环境监测中心主任,中国海洋大学兼职教授,国际环境法医学会会员,山东省法学会资源环境法学研究会常务理事。先后从事过海洋预报和研究等工作,现主要从事渤海黄海区海洋污染与生态环境监测、评价与预测等工作。近年来,开展了海洋灾害预报、溢油损失评估、生态评价等研究,主持国家“863”项目1项,国家自然科学基金项目1项,国家海洋局课题2项,中国海洋石油总公司及地方政府委托研究项目4项;承担“十五”攻关项目1项,国家“863”项目2项,国家自然科学基金重点项目1项;“973”项目1项。发表论文30余篇,出版专著5部。获全国首届“海洋科技先进工作者”称

号;获 2005 年和 2006 年国家海洋局海洋创新成果一等奖 2 个(位居第一),二等奖 2 个(位居第一)。获国家海洋局北海分局嘉奖 1 次,三等功 3 次。主持中国海洋生态索赔第一案“‘塔斯曼海’轮原油泄漏对海洋生态环境损害评估”工作;主持两项国家标准《海洋溢油生态损害评估技术导则》、《海面溢油鉴别系统规范》的编制工作。首次建立了油指纹库建设技术体系。其成果在 2006 年 2 月国务院高度关注的长岛油污事件责任方的认定中发挥了决定性作用。建立我国第一个集浮标、船载、航空和卫星遥感监测构成的赤潮监控预警系统,成功应用于北海区赤潮监控区,达到赤潮防灾减灾的目的。以黄河口为示范,在国内首次研究建立了适用河口海陆勘界的基本理论和方法体系,奠定了河口河海界线确定的理论基础。首次开展地区间开展的专项海岸线勘定及浅海水深地形勘测的研究,提出了适用于河口—海湾类型较复杂海岸线勘定的技术方法体系,结束了东营市海陆无界的历史。



崔文林,男,1992年毕业于青岛海洋大学,本科,国家海洋局北海环境监测中心副主任,研究员。主要研究领域为海洋生态环境,是“863”高科技发展计划海洋领域评审专家库专家,中国国际工程咨询公司、山东省海域使用论证专家库专家。先后技术主持完成 2 项“十五”国家“863”计划课题,目前作为课题负责人主持“十一五”国家“863”计划课题 1 项;参加了 1 项国家标准、1 项行业标准的编制;主持国家海洋局青年基金 1 项、重点课题 3 项。近年来合著完成专著 2 部,发表学术论文 16 篇。曾获 1999 年度国家海洋局刘恩兰青年科技奖三等奖,其研究成果“溢油对海洋生态与环境损害评估技术”、“油指纹库建设关键技术”分别获 2005 年度、2006 年度国家海洋局海洋创新成果一等奖(均为第二名),2004 年荣立国家海洋局北海分局三等功 1 次。

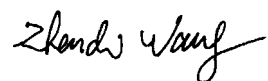
序

作为一名长期耕耘于环境法医学(Environmental Forensics)和油指纹鉴别技术(Oil Fingerprinting Techniques)领域的海外学子,我由衷地为《油指纹鉴别技术发展及应用》一书的出版喝彩叫好!

随着全球工业化步伐的加快,人类对石油的需求与日俱增,从而导致各类溢油事故不断发生。自1989年美国“Exxon Valdez”油轮海上溢油事故发生后,油指纹鉴别技术在西方国家得到迅猛发展,包括气相色谱-质谱(GC-MS)、二维色谱(Two Dimensional GC×GC)和同位素质谱在内的各种先进分析仪器现已广泛应用于许多油指纹鉴别实验室。与之相适应,环境法医学则是一门包括综合了化学、地质化学、环境科学、微生物学、毒物学、统计分析和环境法在内的新兴边缘科学[“环境法医学”一词于20世纪90年代后期首次出现于研究论文,《Environmental Forensics》学术期刊创刊于2000年,而国际环境法医学会(International Society of Environmental Forensics)则于2002年正式成立]。环境法医技术可为我们提供一系列在法律上有效的科学证据,以回答与环境污染有关的四个“W”和一个“H”等问题(who:谁造成的污染;when和where:何时何地造成的污染;what:污染物的化学成分是什么以及它们在环境中的命运、变化和迁移;how:污染是如何发生的以及如何防治)。《油指纹鉴别技术发展及应用》是国内首部出版的与油指纹鉴别和环境法医有关的专著。它的出版,标志着中国政府、科研机构和广大民众对溢油事故给环境造成的破坏和长期影响以及如何采取各种防范应急措施等问题的关注和重视又向前迈进了一大步。该书除了对国际上油指纹技术的基本理论和发展作了比较详细的综述外,还用大量篇幅为我们提供了如何综合运用各类油指纹鉴别技术从许多“可疑溢油源”(suspected spill sources)中找到“真正溢油源”的若干成功范例。

更令人高兴的是,该书是由国家海洋局北海环境监测中心一群平均年龄30岁左右的年轻科技人员精诚合作,通力奋战完成的。我曾应邀于2004年赴该中心讲学,目睹了这支具有扎实基础的年轻队伍的勤奋刻苦,感受到他们孜孜求学,希望尽快在油指纹鉴别领域与国际早日接轨的强烈愿望和雄心壮志,并在随后几年中与他们保持着紧密的联系,并尽我微薄之力向他们寄送了最新的有关资料和解答与油指纹鉴别有关的技术难题。尽管此书会有若干不足之处,但我深信,这支充满活力的队伍值得我们鼓掌,值得我们期待。在环境法医和油

指纹鉴别领域,他们一定会百尺竿头,更上一层楼。我期待着他们有更多的论文和著作面世。



加拿大环境部首席科学家
Environmental Forensics
(《环境法医学》)杂志主编
王镇棣博士
2007. 3. 31

前 言

近年来,随着我国经济的快速发展,海上石油勘探开发规模的急剧增大,海上运输的日益繁忙,不可避免地导致溢油事故的频繁发生。溢油事故发生后,我们必须及时准确地进行油指纹分析鉴别,以便为选择适当的溢油应急措施,确定责任归属,开展溢油环境损害评估,预测溢油对环境长期潜在的影响等提供重要的科学依据。

近年来在国际上得到迅速发展的油指纹鉴别技术系采用先进的分析仪器检测石油及其各类制品的“指纹”特征,通过“油指纹”比对,实现溢油源的查找和确定。与加拿大、美国、欧洲一些西方发达国家相比,我国的油指纹技术建设和发展较为缓慢。为加快我国油指纹库体系的建设和油指纹鉴别技术的发展,以便在较短时间内赶上国际油指纹技术的发展步伐,编者所在单位制定了建设油指纹库和发展油指纹鉴别技术的总体规划和目标,在环境法医学研究和实验室建设方面取得了一些可喜的成果,成功地对 2001 年至 2006 年间发生的数次溢油事故包括引起国务院关注的 2006 年长岛油污事件进行了准确鉴定,为我国海洋溢油生态损失向外国油轮索赔一审胜诉作出了重要贡献。最近一段时间内,在对国内外油指纹鉴别基本理论和技术发展进行学习回顾和综述的基础上,我们认真整理总结了这些年所做的与油指纹鉴别相关的科研成果和大量实验数据,撰写了《油指纹鉴别技术发展与应用》一书。

本书共分八章,第一章介绍了国内外溢油污染现状、油指纹鉴别意义和国内外油指纹鉴别技术发展概况;第二章概述了石油及其制品的基本物理性质和化学组成指纹特征;第三章详细介绍了包括红外光谱法、荧光光谱法、气相色谱法(GC-FID)、气相色谱/质谱法(GC-MS)和稳定同位素质谱法在内的各种油指纹分析方法;第四章综述了目前广泛用于油指纹鉴别的包括甾萜类生物标志物、多环芳烃在内的化学结构和特征指标,及各类目标化合物的特征诊断比值;第五章在综述各种溢油风化过程,风化对油品化学组成和指纹影响的基础上,详细介绍了本中心所做的溢油蒸发风化和溢油自然风化研究实例;第六章介绍了包括小波分析、主成分分析、聚类分析、t 检验分析和重复性限分析在内的数字化鉴别方法及其在油指纹鉴别中的应用;第七章概述了本中心

发展的溢油鉴别体系、油指纹库建设体系和数字化鉴别系统；第八章全面介绍了如何应用油指纹鉴别技术，从大量可疑溢油源中查找真正溢油源的三个实例。

本书各章节的写作分工如下：

第一章	高振会	孙培艳	赵玉慧	邹洁	
第二章	孙培艳	李光梅	曹丽歆	张友簏	
第三章	王鑫平	孙培艳	邹洁	李光梅	周青
第四章	周青	孙培艳	王鑫平		
第五章	孙培艳	曹丽歆	赵玉慧		
第六章	孙培艳	赵玉慧	王鑫平		
第七章	崔文林	孙培艳	王鑫平	谢利	
	卜志国	李忠强			
第八章	高振会	孙培艳	崔文林		

孙培艳、高振会负责全书统稿工作，崔文林、王鑫平进行校核。

这本书的成功编写和出版是我们中心集体智慧和科研成果的结晶。同时，我们要向加拿大环境部环境科学和技术中心的王镇棣博士表示我们的特别感谢。王镇棣博士不仅是国际著名的油指纹鉴定专家，还是国际环境法医学杂志(*Environmental Forensics*)的主编。2004年我们非常幸运地结识了这位充满爱国情怀的海外学子、平易近人的前辈。数年来，他满怀热忱，为“国家海洋局海洋溢油鉴别与损害评估技术重点实验室”建设和发展出谋划策，给予了我们无私的帮助和指导，从万里之外的加拿大不厌其烦地解答了我们无数的技术难题。在此，我们谨以此书的出版向王镇棣博士再次表示我们最衷心的感谢！

几年来，我们的油指纹鉴别技术的发展和研究得到了国家海洋局、中国海监总队、国家海洋局北海分局、中国海监北海总队的领导的高度重视和支持，得到了国家海洋环境监测中心丁德文院士和中石油研究院王培荣教授的关心和指导。我们还得到了中国科学院海洋研究所宋金明研究员、南开大学邵学广教授、国家海洋局第一研究所王小如研究员、国家海洋环境监测中心马永安研究员、中国海洋大学包木太教授等专家的指导。此外，中国海洋石油总公司健康安全环保部的宋立菘经理也给我们提供了支持。在此，向他们一并表示我们的诚挚谢意！感谢海洋出版社徐胜社长、杨绥华总编为本书的出版所付出的辛勤劳动和给予的大力协助。

我们是一支年轻团队，对所从事的事业无比热爱、满怀激情。在过去5年创

业的艰难历程中,我们脚踏实地,精诚合作,不断充实自己,努力提高科研水平,但我们毕竟起步晚,缺少经验,对油指纹理论及有关学科的研究和理解尚不够深入,因此本书难免有这样或那样的不足之处,故恳请各位专家学者不吝指教,以使我们能更快成长。

作 者

2007 年 3 月 30 日于青岛

目 录

第一章 绪 论	(1)
第一节 溢油污染现状及危害	(1)
一、海上溢油污染现状	(1)
二、油污染对海洋环境的危害	(8)
第二节 油指纹鉴别的意义及现状	(9)
一、油指纹鉴别的意义	(9)
二、国内外油指纹鉴别研究概况	(9)
第二章 石油及其制品的指纹特征	(13)
第一节 石油的基本性质及化学组成	(13)
一、石油的基本化学组成	(13)
二、石油的物理性质	(16)
第二节 各种油品组成特征分析	(18)
一、石油的一般化学组成的特征分析	(18)
二、石油炼制品的一般化学组成的特征分析	(22)
第三章 油指纹分析技术及其进展	(32)
第一节 概 述	(32)
一、红外光谱分析法	(32)
二、荧光光谱分析法	(33)
三、气相色谱分析法	(33)
四、气相色谱/质谱分析法	(33)
五、稳定同位素质谱分析法(R. Paul Philp, 2002)	(34)
第二节 红外光谱分析法	(34)
一、红外光谱分析原理	(34)
二、红外光谱油指纹分析方法	(34)
第三节 荧光光谱分析法	(38)
一、荧光光谱分析原理	(38)
二、荧光光谱油指纹分析方法	(39)
第四节 气相色谱分析法	(40)
一、气相色谱原理及重要参数	(40)
二、气相色谱油指纹分析方法	(41)
第五节 气相色谱-质谱分析法	(43)
一、气相色谱-质谱原理	(43)

二、气相色谱-质谱油指纹分析方法	(46)
第六节 稳定同位素分析法	(61)
一、概述	(61)
二、稳定同位素比值及其测定(仪器和原理)	(62)
三、石油总烃稳定碳和氢同位素的测定	(63)
四、石油总烃同位素比值在溢油鉴别中的应用	(64)
五、单分子同位素比值在溢油鉴定中的应用	(65)
第四章 油指纹鉴别的特征指标	(71)
第一节 概 述	(71)
第二节 生物标志化合物	(71)
一、生物标志化合物家族	(72)
二、生物标志化合物的命名	(73)
三、生物标志化合物特征离子	(75)
四、原油及其制品中生物标志化合物的分布	(76)
第三节 多环芳烃	(103)
第四节 诊断比值	(105)
一、诊断比值的概念及确定原则	(105)
二、常用的诊断比值	(105)
三、诊断比值的解释及其意义	(109)
第五章 溢油风化研究	(116)
第一节 溢油风化过程	(116)
一、铺展	(116)
二、蒸发过程	(116)
三、溶解过程	(117)
四、乳化过程	(117)
五、分散过程	(118)
六、吸附沉降过程	(118)
七、生物降解	(118)
八、光氧化过程	(119)
九、蜡析和蜡富集	(119)
第二节 风化对溢油化学组成和油指纹变化的影响	(119)
一、物理风化过程对溢油组分的影响	(119)
二、生物降解对溢油组分的影响	(120)
三、使用生物标志化合物计算溢油风化百分比	(123)
第三节 溢油蒸发模拟风化研究实例	(123)
一、模拟风化方法	(123)
二、油样来源	(124)
三、油样分析方法	(124)

四、结果和讨论	(124)
五、结论	(132)
第四节 溢油自然风化研究实例	(133)
一、样品来源	(133)
二、分析方法	(134)
三、结果与讨论	(134)
第六章 油指纹数字化鉴别方法	(147)
第一节 概 述	(147)
第二节 小波分析在油指纹鉴别中的应用	(148)
一、小波分析的基本原理	(148)
二、小波分析在原油红外光谱鉴别中的应用	(150)
第三节 主成分分析在油指纹鉴别中的应用	(154)
一、主成分分析的基本原理	(154)
二、主成分分析的应用	(155)
第四节 聚类分析在油指纹鉴别中的应用	(162)
一、聚类分析的基本原理	(162)
二、聚类分析的应用	(162)
第五节 t 检验法在油指纹鉴别中的应用	(165)
一、 t 检验法的基本原理	(165)
二、 t 检验法的应用	(167)
第六节 重复性限法在油指纹鉴别中的应用	(171)
一、重复性限法的基本原理	(171)
二、重复性限法的应用	(171)
第七章 溢油鉴别体系和数字化鉴别系统	(178)
第一节 溢油鉴别体系	(178)
一、溢油鉴别原则	(178)
二、分析鉴别流程	(178)
三、鉴别结论	(182)
第二节 油指纹库建设体系	(182)
一、油指纹库主要内容	(182)
二、油指纹库建设总体流程	(183)
第三节 油指纹数字化鉴别系统	(184)
一、油指纹数字化鉴别系统实现的功能	(184)
二、油指纹数字化鉴别系统开发初探	(190)
第八章 溢油事故实例分析	(198)
第一节 概 述	(198)
第二节 溢油鉴别实例之一	(199)
一、事件概况	(199)

二、鉴别方法	(199)
三、鉴别分析	(200)
四、鉴别结论	(207)
第三节 溢油鉴别实例之二	(207)
一、事件概况	(207)
二、鉴别方法	(208)
三、鉴别分析	(208)
四、鉴别结论	(229)
第四节 溢油鉴别事故实例之三	(229)
一、事件概况	(229)
二、鉴别方法	(230)
三、溢油油指纹特征分析	(230)
四、鉴别分析	(235)
五、鉴别结论	(246)

第一章 绪 论

第一节 溢油污染现状及危害

海洋占了地球表面积的 71%，孕育了地球上的原始生命，为人们提供了丰富的生产、生活资源和空间资源，是全球生命支持系统的重要组成部分，对人类实现可持续发展起到了重要的作用。石油，作为现代社会的主要能源，在全球经济迅速发展和人口激增的情况下，世界范围内的供求在不断增长[见图 1.1.1(NRC,2002)]，相应使得近几十年来海洋石油勘探开发规模不断扩大，海洋运输业高速发展，随之而来的是海洋石油污染日趋严重，全球遭受重大溢油污染的事故时有发生[见图 1.1.2(ITOPF,2007/2008)]，溢油污染已成为全球关注的环境问题。

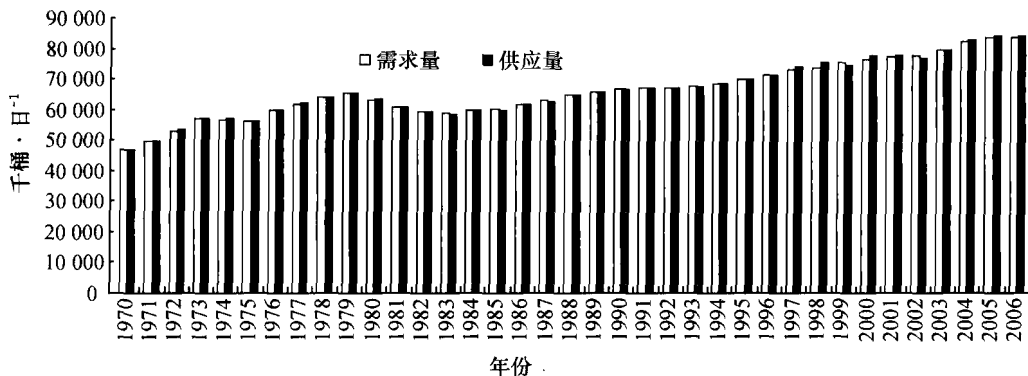


图 1.1.1 世界范围内逐年石油需求和供给量(1970—2006 年)(NRC,2002)

一、海上溢油污染现状

据统计,1960—2001 年,世界范围内海上共发生溢油量超过 5 000 t 的大型溢油事故 175 起,其中灾难性事故 64 起(表 1.1.1)(Merv Fingas,2001)。从分类统计结果看(表 1.1.2),溢油事故主要来源于船舶运输和海上石油开采,两类事故总溢油量分别占 63.9%和 23%,发生次数分别占 77.7%和 18.4%,由此看出,石油污染事故中,船舶溢油事故扮演了重要的角色。另据统计,1978—1997 年船舶溢油超过 340 t 的溢油事故 1 583 次,平均每年 80 次,20 年间共溢油 382 万 t,居各种溢油源的首位,为溢油总量的 45.5%,年平均溢油量 19 万 t(石友服,1999)。近年来的较大船舶溢油事故是“Erika”轮和“Prestige”轮溢油。1999 年 12 月 13 日马耳他籍油轮“Erika”在法国西南海域遇暴风袭击而断裂成两截,导致船

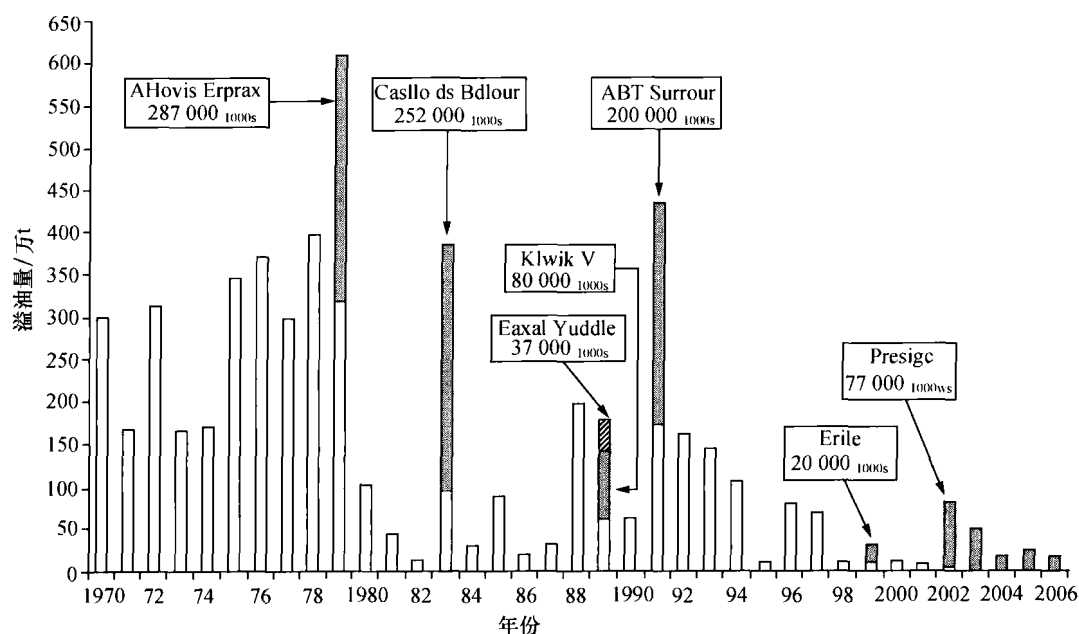


图 1.1.2 世界范围内逐年油污染事件溢油量

(引自 ITOPF 手册, 2007/2008)

上约10 000 t原油泄入大海,法国 400 km 的旅游、风景海岸线遭到严重污染。2002 年 11 月 14 日,悬挂巴哈马国旗的“Prestige”号油轮在西班牙西北海面上搁浅,11 月 19 日断裂后沉没,近 2 万 t 燃油外泄,上千 km² 海面被厚厚的油膜覆盖,油污漂浮到西班牙长达 400 km 的海岸和法国西南海岸,在严重破坏当地生态环境的同时,也沉重打击了当地的旅游业、渔业和水产养殖业,经济损失巨大。

平台溢油虽没有船舶溢油事故发生频繁,但因发生在石油开采与储藏相对集中的地区,溢油量一般较大,从表 1.1.2 看出,溢油量前 5 位的溢油灾难性事故中,采油平台占 3 次,3 次事故总溢油量达 105 万 t。历史上最大的海上石油生产所带来的溢油事故是墨西哥湾 IXTOC 井喷事故,从 1979 年 6 月 3 日起,直到 1980 年 3 月 24 日井喷才完全停止,历时 296 d,共流失原油 45.36 万 t,以世界海上最大井喷事故载入史册。这次井喷造成 10 mm 厚的原油顺潮北流,涌向墨西哥和美国海岸。黑油带长 480 km,宽 40 km,覆盖 1.9 万 km² 的海面,使这一带的海洋环境受到严重污染。

表 1.1.1 1960—2001 年灾难性溢油事故
(Merv Fingas, 2001)

序号	日期	油轮/事故	海区	溢油量/万 t
1	1991-01-26	海湾战争	科威特	81.6
2	1979-06-05	IXTOC 井喷	墨西哥湾	48
3	1979-07-19	Atlantic Empress/Aegean Captain	多巴哥外海	30
4	1992-03-02	井喷	乌兹别克坦 Fergana 湾	30

续表

序号	日期	油轮/事故	海区	溢油量/万 t
5	1993-02-04	石油平台爆炸	伊朗 Nowruz 油田	27
6	1983-08-6	Castillo de Bellver	南非 Saldanha 湾	26.7
7	1978-03-16	Amoco Cadiz	法国布列塔尼	23.5
8	1988-11-10	Odyssey	北大西洋加拿大外海	14.5
9	1991-04-11	Haven	意大利热那亚	14
10	1980-08-11	井喷	利比亚	14
11	1967-03-18	Terrey Canyon	英国外海	13
12	1972-12-19	Sea Star(海星号)	阿曼海湾	12.5
13	1980-02-23	Irene's Serenade	希腊 Pylos	12
14	1981-08-20	储油罐泄漏	科威特 Shuaybah	11
15	1971-12-07	Texaco Denmark	比利时北海	10.7
16	1994-12-25	管道泄漏	俄罗斯 Usinsk	10.5
17	1971-02-23	夏威夷爱国者号	美国夏威夷西	10
18	1979-11-15	Independenza	土耳其博斯普鲁斯海	10
19	1976-05-12	Urquiola	西班牙 La Coruna	10
20	1969-02-11	Julius Schindler	葡萄牙亚述尔群岛	10
21	1978-05-25	管道泄漏	伊朗波斯湾	10
22	1993-01-05	Braer	英国苏格兰外海	8.5
23	1979-07-06	储油罐泄漏	尼日利亚 Forcados	8.5
24	1975-01-29	Jakob Maersk	葡萄牙波尔图	8
25	1992-12-03	爱琴海号	西班牙 La Coruna	7.5
26	1985-12-06	Nova	伊朗波斯湾	7.5
27	1996-02-15	海上皇后号	英国米尔福德港	7.2
28	1989-12-19	Kark 5	摩洛哥	7
29	1971-02-27	Wafra	南非	7
30	1970-03-20	Othello	瑞典 Vaxholm	7
31	1991-05-28	ABT summer	安哥拉外海	7
32	1978-12-11	储油罐泄漏	罗得西亚 Salisbury	6.5
33	1975-05-13	Epic Colocotronis	美国波多黎各西	6
34	1960-12-06	Sinclair Petrolere	巴西	6