

海洋公益性行业科研专项 (201205012)

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: 200804, 200814, 200815, 200816, 201004, 201019, 201102, 201201, 201301)

油指纹鉴别技术

YOUZHIWEN JIANBIE JISHU

孙培艳 王鑫平 周 青 等 著



海洋出版社

油指纹鉴别技术

孙培艳 王鑫平 周 青 等著

海洋出版社

2017 年 · 北京

图书在版编目 (CIP) 数据

油指纹鉴别技术/孙培艳等著. —北京: 海洋出版社, 2015. 12

ISBN 978-7-5027-9335-7

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 063818 号

责任编辑: 杨传霞 鹿 源

责任印制: 赵麟苏

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

北京画中画印刷有限公司印刷 新华书店发行所经销

2017 年 4 月第 1 版 2017 年 4 月北京第 1 次印刷

开本: 787mm×1092mm 1/16 印张: 9.25

字数: 200 千字 定价: 60.00 元

发行部: 62132549 邮购部: 68038093 总编室: 62114335

海洋版图书印、装错误可随时退换

《油指纹鉴别技术》

参与著作编写的人员：

孙培艳 王鑫平 周 青 曹丽歆 李福娟
李光梅 赵玉慧 季 民 唐红霞 张友麓
邹 洁 李 婷 孙 勇

前 言

2008年凭着一股热情和勇气，我们编写了第一本油指纹鉴别方面的书，王镇棣老师为书写的序，很大地鼓舞了我们，让我们执着、扎实前行。

8年过去了，我们经历了很多，也收获了很多，在油指纹鉴别方面有了较多的认识和经验，我们想以此与同仁分享。

本书共7章，第1章绪论通过简单分析海上溢油事故发生情况、海上溢油污染损害、海上溢油来源以及油指纹鉴别的意义说明为什么要开展油指纹鉴别。第2章到第7章介绍了如何开展溢油鉴别。第2章详细地介绍了油样采集、储运及分析方法，尤其针对目前油指纹主要分析方法气相色谱和气相色谱质谱联用分析法，结合我们多年分析工作的经验，对用于油指纹鉴别的特征组分识别、关键的分析技术细节和注意事项进行了详细阐明。第3章和第4章是有关油指纹影响因素的内容，包括第3章油品类型及油指纹特征，介绍了石油的成因和炼制对油指纹特征的影响，阐述了石油的物理性质、元素、化合物组成及诊断比值，尤其是说明了不同油品的油指纹特征，并给出了特征谱图。第4章介绍了风化，包括主要风化过程，不同风化过程对油指纹的影响以及如何评价风化影响。第5章以理论和实例相结合的形式介绍了目前用于油指纹数据处理的主要数理统计方法。第6章展示了我们研发的油指纹快速分析辅助鉴别及油品信息可视化管理系统。第7章介绍了目前实施的溢油鉴别体系，并以我们主持的一次国际溢油鉴别互校作为实例。从章节的布局和内容可以看出，我们对本书的定位是实用的手册，是希望能给从事溢油鉴别工作的同仁提供一定的借鉴。

和第一本书相比较，增加了我们这些年来在油指纹鉴别方面的研究成果和实践经验。但非常遗憾的是，由于时间关系，我们对于近年来国际上有关油指纹鉴别的研究成果没有进行更多的补充。

溢油事故的复杂性，油指纹鉴别技术的发展，让我们永远在路上！

孙培艳

2016年10月6日

目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 海上溢油事故发生情况	(1)
1.2 海上溢油污染损害	(1)
1.3 海上溢油来源分析	(2)
1.4 油指纹鉴别的意义	(2)
1.5 油指纹鉴别的相关标准和方法	(3)
第 2 章 油样采集、储运及分析方法	(5)
2.1 油样的采集	(5)
2.2 油样的运输和保存	(9)
2.3 油指纹分析	(9)
第 3 章 油品类型及特征	(40)
3.1 石油的成因及分类	(40)
3.2 石油炼制及产品分类	(41)
3.3 石油的物理性质	(43)
3.4 石油的元素、化合物组成及诊断比值	(45)
3.5 不同油品的油指纹特征	(57)
第 4 章 溢油风化	(75)
4.1 主要风化过程	(75)
4.2 风化对油指纹的影响	(78)
4.3 风化影响评价	(81)
第 5 章 数理统计油指纹鉴别方法	(86)
5.1 概述	(86)
5.2 相关系数优化校正法	(86)

5.3 小波分析..... (88)

5.4 主成分分析..... (89)

5.5 聚类分析..... (95)

5.6 *t* 检验法 (97)

5.7 重复性限法 (101)

第 6 章 油指纹快速分析辅助鉴别及油品信息可视化管理系统..... (104)

6.1 系统构成 (104)

6.2 油指纹综合数据库 (104)

6.3 系统关键技术 (107)

第 7 章 溢油鉴别体系和溢油鉴别实例..... (113)

7.1 溢油鉴别体系 (113)

7.2 溢油鉴别实例 (116)

参考文献..... (134)

第1章 绪论

1.1 海上溢油事故发生情况

随着海洋石油勘探开发规模不断扩大,海洋运输业高速发展,海上溢油污染事故时有发生,溢油污染已成为全球关注的环境问题。溢油事故统计(ITOPF, 2001/2012)显示,大型溢油事故(>700 t)的发生率比较低,自记录开始的44年间,2000年至2009年10年间平均每年发生3.5起重大溢油事件,是20世纪70年代年平均次数的1/7,54%的大规模溢油事件发生在70年代,并且到21世纪初这一比例下降为8%。中型溢油事故(7~700 t)发生率在不断降低,21世纪初发生了近15起中型事故,而20世纪90年代,同类事故发生的次数几乎是这个数字的2倍。而公众关注的大型溢油事故,在依据现有溢油信息统计的10 000起溢油事故中,绝大多数事故(81%)属于小规模事故(<7 t)。从漏油的数量和频率来看,年溢油量在很大程度上受单起重大事故的影响。例如,20世纪90年代发生358起7 t以上的事故,导致溢油1 133 000 t,其中总溢油量的73%源于10起事故。21世纪初发生了182次7 t以上的事故,导致溢油213 000 t;其中总溢油量的53%源于4起事故,造成溢油112 890 t。

1.2 海上溢油污染损害

与陆地的溢油事故相比,海上溢油事故更为复杂。由于海洋环境的特点,海上溢油事故的特点主要表现在损害广、危害大、持续时间长、处置困难、评估难度大、生态和经济损失大、恢复时间周期长。溢出的油在海洋中以浮油、溶解油、乳化油、附着油和凝聚态的残余物等形式存在,对海水、沉积物及包括浮游动植物、底栖生物、海鸟、海洋微生物等海洋生物生态有着复杂的影响,例如大片油膜抑制浮游植物的光合作用,消耗海水溶解氧,破坏食物链,导致生物死亡;石油中许多有毒有害物质进入海洋后不易分解,不仅危害水生生物,并经生物富集,通过食物链进入人体,危害人类健康;影响海气交换,减少进入海洋中的光和热,给海面动力过程造成负面影响。此外,溢油对海洋渔业也会造成损害,例如造成海上捕捞渔获量直接减产、海产品被油污染沾污、不能食用等。油污染沾污海滩,损害海滨娱乐场所。鸟类体表粘上油类后,会丧失飞行能力,若摄入体内还可使其肝、肺、肾等器官发生损害,可能导致鸟类死亡。突发性的严重溢油事故可以改变微生物

群落和种群的生活活动，一些对烃类敏感的微生物能被杀死或者生长数受到抑制，而能利用烃类作为碳源和能源的微生物在数目和生物量上不断增加。

1.3 海上溢油来源分析

海上事故性溢油来源主要包括以下几个方面：

(1) 来自自然泄露。自然喷涌是由于比水轻的石油从高压的海底岩层中向海水中流入而引起的现象。

(2) 来自海上石油勘探开发。在海上石油勘探开发活动中，因为人为因素、自然因素和环境因素，导致海上石油平台、储油轮、海上输油管道的油泄露时有发生。

(3) 来自海上运输。因为碰撞、搁浅等造成海上各类船舶使用的燃料油、润滑油的泄露以及装载原油和成品油的油轮的溢油泄漏事故是目前海上突发性溢油事故的主要来源。

(4) 来自沿海石油储运及炼制。随着社会经济的发展和能源需求，沿海的石油炼化厂和原油储运基地快速发展。这些炼化厂和原油储运基地在运行过程中存在溢油风险，如果控制不当，溢油将直接或间接流入海洋。2010年大连“7.16”溢油事故就属于此类。

(5) 来自潜在沉船。历史上，游轮、货轮、油轮因两船相撞、着火，或遭遇强台风等而发生沉船事件，这些船舶所运载或使用的油会因为船舶的受损而泄露到海洋中。

1.4 油指纹鉴别的意义

为了查明溢油来源，科学家们尝试了多种化学分析方法来判定溢油样品与可疑溢油源样品之间的一致性关系，逐渐形成了油指纹鉴别技术体系。众所周知，原油是由众多不同浓度的化合物组成，通过不同的分析检测手段获得这些化合物的不同信息，如利用色谱获取的组分信息，利用光谱获得的各种光谱特征，这些信息就是反映油品特征的油指纹。油品中油指纹主要受三方面因素影响而表现出差异性 (Zhendi Wang, 2007)：首先，原油的形成和聚集过程中的因素，包括原油生源岩本身的有机质特征、热环境以及原油在地层和油井内的运移；其次，原油通过不同的炼制过程获得的成品油，因为炼制过程不同，需求的不同以及运输、储存等过程的不同，不同成品油油指纹不同；最后，油品溢出到环境后的风化和混合，不同的风化过程、不同的环境背景和环境其他烃类污染源带来的混合，油指纹也会发生不同程度的变化。正是基于油品指纹的这种差异性，通过对溢油和可疑溢油源油样的“油指纹”进行比对，从而实现溢油源的排查和确认，这种方法称为油指纹鉴别。

面对溢油污染现状及造成的危害，如何正确鉴别溢油污染的来源是客观进行环境评价，准确预测溢油风险和开展溢油损失评估，制定和执行恰当的应急措施和选取合适的修复方法的重要基础，同时也是确定责任归属、解决责任纠纷的前提 (Zhendi Wang, 2007)。油指纹鉴别在海洋、海事行政执法中的作用 (张春昌, 2001) 主要体现在以下两

个方面：一是为事故调查处理提供科学有力的证据支持，可以弥补其他现场调查的不足；二是对污染事故调查具有指导作用。通过开展油指纹鉴别，确定溢油来源和种类，可以缩小嫌疑范围，开展有针对性的调查，提高调查效率，缩短调查周期。

油指纹鉴别技术在我国海上溢油事故的处置中多次发挥了重要作用。2006 年年初，在山东长岛附近海域发现溢油，长岛岛屿以及邻近的蓬莱、龙口等地海滩也受到污染。事故调查初期，陆源污染的可能性很快排除，也未发现海上船舶泄漏事故，因此调查目标集中到了渤海海上油田上。经过两个多月的艰苦工作，采集了渤海所有海上石油平台的原油样品，逐一与溢油样进行指纹比对，却始终没有找到溢油源。之后调查部门扩大了调查范围，远赴南海采集了南海海上石油平台原油样品进行鉴定。经过指纹比对，确认了南海番禺油田一个外输原油留存样与溢油样品指纹一致，而装载该原油的船舶经过渤海海峡时曾发生碰撞事故，导致原油泄漏。至此，此次重大溢油事故终于真相大白，现代油指纹鉴定技术在这次事故的调查中发挥了决定性作用。2011 年，渤海发生了蓬莱 19-3 油田溢油事故。在此次事故处置中，溢油源已经明确，但溢油影响范围却有待确定。在这一时期，环渤海岸滩发现了上岸油污，而实际上渤海沿岸常年存在零星的不明来源上岸油污，因此还需要科学证据来确认这些油污是否来自蓬莱 19-3 溢油事故。经多方查找比对，最终通过油指纹鉴定确定了溢油污染区域。

1.5 油指纹鉴别的相关标准和方法

自油指纹鉴别技术体系形成以来，国内外许多从事海洋环境监测调查的环境保护和研究机构先后建立了一些标准化鉴别方法，成为油指纹鉴别的法律依据，如美国材料与试验协会（ASTM）和加拿大环保部的相关标准。1983 年，在欧洲 6 个国家（比利时、丹麦、德国、挪威、葡萄牙和英国）的研究机构在对油类分析研究的基础上，建立了欧洲海上溢油鉴定系统（NT CHEM 001）。在此基础上，经过不断修改完善，2012 年欧洲标准委员会发布了“溢油鉴别——水上石油和石油产品 第 2 部分：基于气相色谱和低分辨气质联用的分析方法和结果解析”（Oil spill identification — Waterborne petroleum and petroleum products Part 2: Analytical methodology and interpretation of results based on GC-FID and GC-MS low resolution analyses, PD CEN/TR 15522-2: 2012）。

我国开展溢油鉴别技术研究的时间相对国外稍晚一些，但鉴于溢油鉴别在溢油事故处理中的重要作用，研究人员也一直致力于对溢油鉴别技术的深入研究。1997 年发布了由国家海洋环境监测中心编制的行业标准《海面溢油鉴别系统规范》（HY 043-1997）。该规范是一套完整的海面溢油鉴别技术体系，包含了气相色谱、红外光谱法和荧光光谱法 3 种分析手段以及相应结果解析和判别方法。

进入 21 世纪后，分析技术迅猛发展，尤其是气相色谱和气相色谱质谱联用技术得到了普及，基于这两种分析方法的油指纹鉴定技术在国际上已经成熟起来，鉴定的准确性和可靠性有了很大提高，红外光谱法、荧光光谱法等光谱分析手段由于不能提供精确的组分

信息而逐渐被淘汰。在这种情况下，国家海洋局北海环境监测中心建立了利用气相色谱和气相色谱质谱联用技术开展油指纹鉴定的技术体系，编制了国家标准《海面溢油鉴别系统规范》（GB/T 21247-2007），使我国溢油鉴定技术达到了国际先进水平。

第2章 油样采集、储运及分析方法

2.1 油样的采集

2.1.1 油样采集原则

油样的采集至少遵循3个原则，即样品的代表性原则、免受沾污原则和法律有效性原则。所谓样品的代表性原则，是指采集的溢油样品应尽可能覆盖不同的溢油区域和风化状态；采集的可疑溢油源样品应尽可能采集到所有可能的可疑溢油源样品。样品免受沾污原则，是指要避免样品受到溢漏或储存环境、采样器具、样品容器及其他可能的人为污染。样品的法律有效性原则，是为了保证所有采集的溢油样品应具有至少两个采样人的签名；所有采集的可疑溢油源样品应具有采样人和被采样人的签名；样品在运输、传递、储存直至分析过程中，应保证未受沾污、破坏、更改、丢失。

2.1.2 溢油样品采集

2.1.2.1 采样工具的准备

油指纹样品采集往往具有更高的应急性要求，而且由于现场情况复杂，相应的工具也较为复杂多样，平时应将各种可能用到的工具准备齐全，放置于合适的工具箱中，且定期检查 and 补充，保证工具齐全，便于开展应急监测工作时可随时取用，节省准备工具的时间，保证在尽可能短的时间内赶赴事故海域开展监测。

笔者所在实验室根据实际工作需要，设计了一套溢油应急采样工具箱，包含了海面、岸滩不同溢油状态下采样所需的各类工具，如图2.1、图2.2所示。

2.1.2.2 海面溢油样品采集

海面上的溢油分布，一般为不同厚度的油膜、油带或漂浮的油污颗粒、油块等，不同情况应该采用不同的操作方法。

对于较厚油膜、颗粒及油块，可采用锥形聚乙烯袋或铝箔采样法。采样过程如图2.3所示。实际操作时，可选用合适大小的抄网配合聚乙烯袋进行采集，也可用铝箔手工制作成网兜形状固定在抄网上进行采集。

若乘坐小艇，则可采用铝箔烧烤盒进行采集，如图2.4所示。

样品瓶采用100 mL大小的棕色螺口玻璃瓶，瓶盖带聚四氟乙烯内衬。

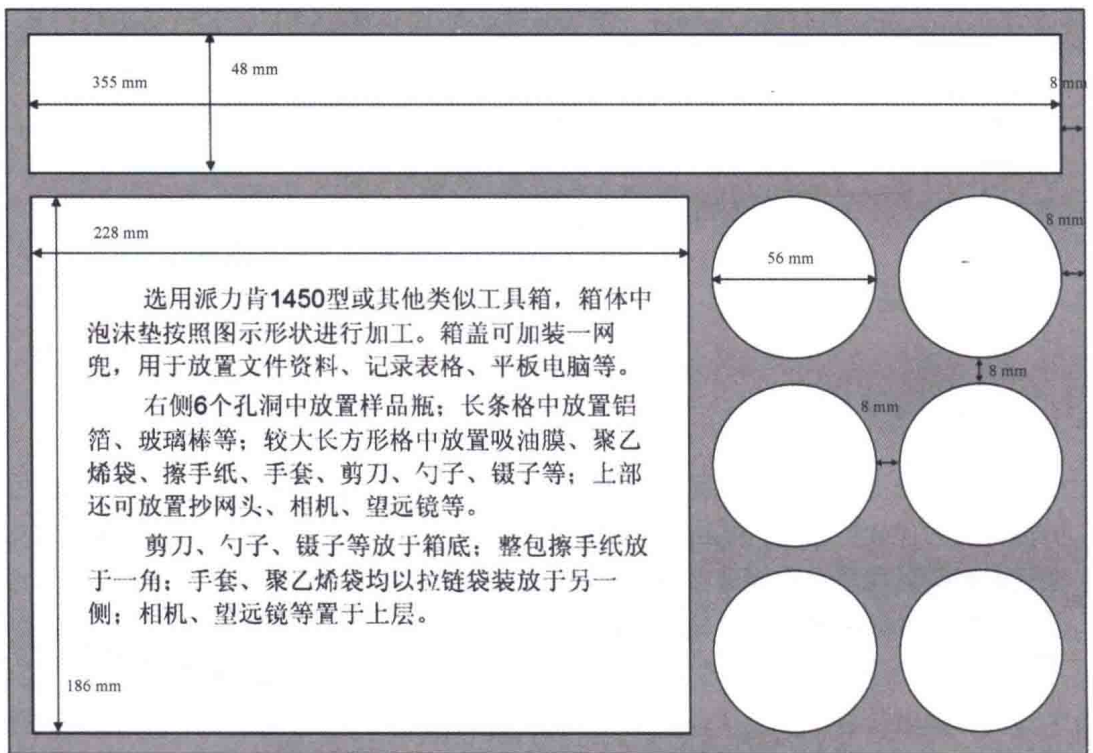


图 2.1 溢油采样工具箱设计示意图

对于很薄的油膜，可采用吸油膜吸附法。如图 2.5 所示。吸油网布为乙烯—四氟乙烯共聚物，具有亲油疏水的特性，而且性质稳定，在油中无有机物溶出。在使用前，可将吸油网布剪成小块或长条状，使用时剪下所需的大小，用夹子连接到鱼竿上，手持鱼竿使网布在油膜上来回拖动，将油污吸附到网布上。吸附上油污的网布直接折叠后放入样品瓶即可。

在一条油带或一片油膜上至少设置 2 个采油点，采集薄油膜样品时，应注意避免样品受其他油（如润滑油、燃料油等）的污染。如果溢油发生在水中含有油类的海湾、河口、港池等典型人为影响的水域，还应采集背景样品。

2.1.2.3 岸滩油污采集

岸滩上的油污分布，一般因岸滩类型的不同和油污染渗透的程度而不同。对于岩石上黏附的油污，应刮下油样，放入样品瓶中。如果油污粘在沙子、海藻或其他材料上，难以刮下，则将受油污染的材料连同油污全部装入瓶中。对于渗透到沙滩一定深度的油污，应该挖出立方坑，进行不同层次的采样，同时观察油污染分布。此外，还要仔细观察岸滩上早期的溢油、焦油球和其他石油来源，以免对样品带来沾污。若有沾污的可能，应采集背景样品。



图 2.2 溢油采样工具箱实例

一些大的油污染事故，往往会对海鸟等海洋动物造成污染伤害。从油污的动物身上采样时，应将污油从动物身上轻轻刮下来，避免污油与羽毛或皮毛长时间接触。对于死去的动物，又难以刮下油污，可以将带有油污的动物皮毛或羽毛剪下，放入样品瓶中，或将被油污染的动物尸体冷冻，作为样品运回实验室。

2.1.3 可疑溢油源样品的采集

从船上采集可疑溢油源样品，应对船上全部废油舱、渣油柜和机舱污油水进行采样。对于双层底以上的油舱采样，可通过阀门直接将油放入采样瓶中或通过其各种管路采样。对污水井采样，可采用采样小桶进行和从油舱的人孔、测量开口采样。在油品生产、储运设施包括移动钻井架、固定或锚泊的产油系统、输油管线、油码头、储油罐、运油车辆等，以及油井、石油平台等采样时，应充分了解其生产状况，包括生产工艺、产量、地质层位等，以确定采样数量和采样方法。从油井直接采集的油样，可能含有大量水分和气体且温度较高，须经搅拌、静置，使油水、油气分离且冷却后再装入样品瓶。

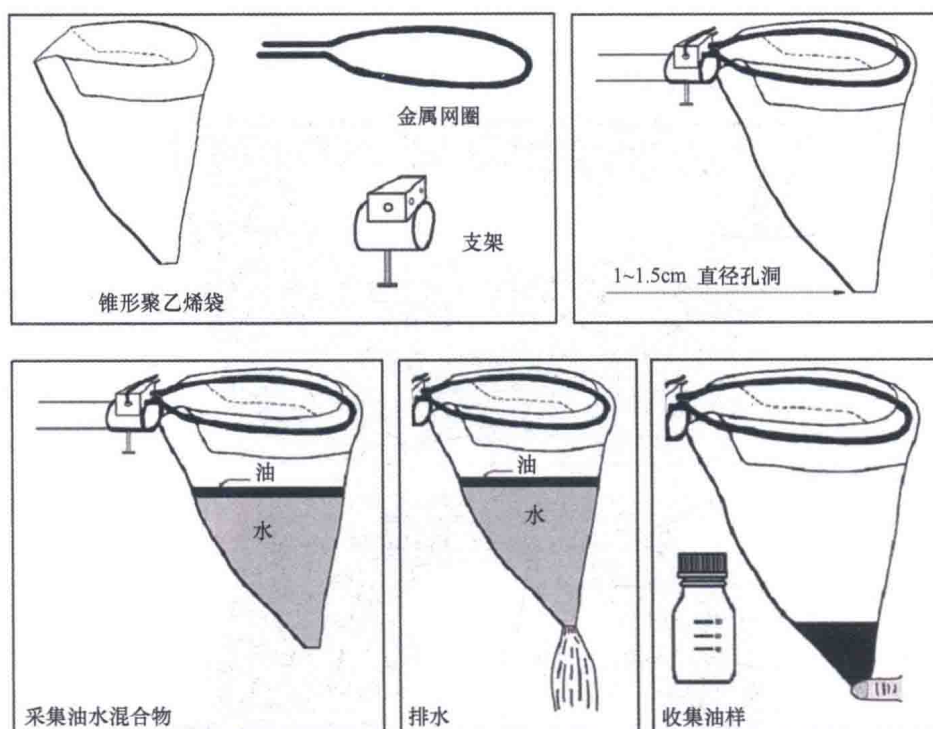


图 2.3 聚乙烯袋采样示意图 (引自 Oil Sampling at Sea: Second edition July 2002, Sweden.)

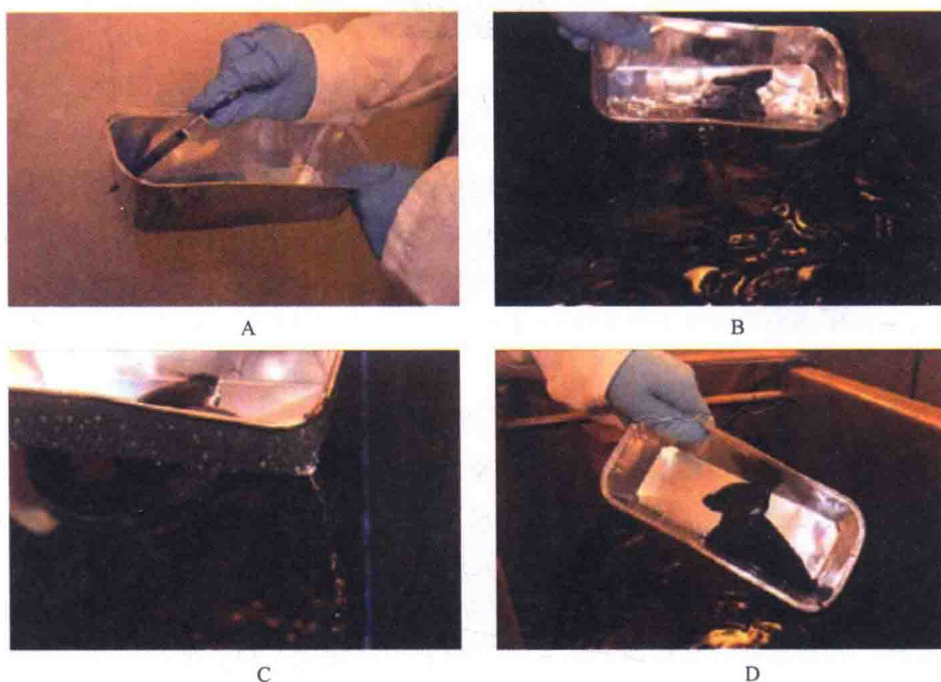


图 2.4 铝箔盒采样法 (引自 Per S. Daling, 2010)

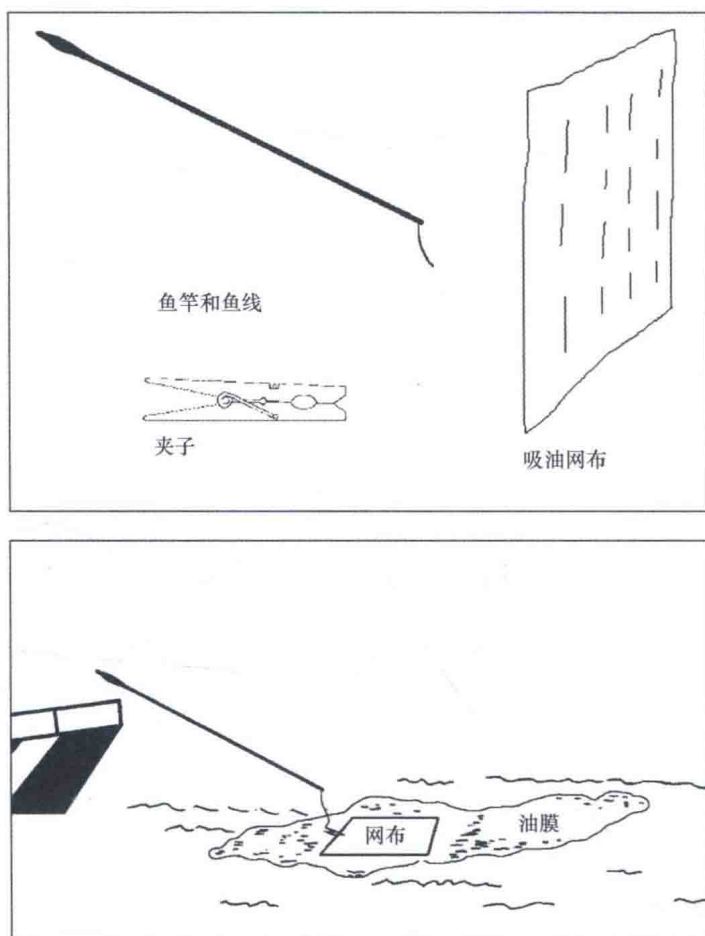


图 2.5 吸油网布采样法示意图 (引自 Oil Sampling at Sea: Second edition July 2002, Sweden.)

2.2 油样的运输和保存

油样采集后，应立即进行封装，样品瓶中应留出足够的膨胀空间，样品瓶和样品箱应使用柔软、吸油的材料进行包装，以防发生事故。样品箱上锁，存放在低温、避光的环境中；运输过程中应一直保持低温、避光。样品运至实验室后，应存放在冰箱或冷藏库中冷藏，温度保持在 $0\sim 4^{\circ}\text{C}$ ，冷藏库要具备防火、防爆功能。

2.3 油指纹分析

2.3.1 概述

由于油品组分的复杂，没有一种分析方法可以把油品的所有信息完全表达出来。随着

分析技术的发展,各种分析方法被用来进行油品分析,目前实验室常用的油指纹分析方法有:气相色谱法(GC-FID)、气相色谱/质谱法(GC-MS)、红外光谱法(IR)、紫外光谱法(UV)、荧光光谱法、稳定同位素质谱法等。根据所需要的化学、物理信息以及所应用的分析手段,可将油指纹分析方法分为两大类:非特征方法和特征方法。传统的非特征方法包括红外法、紫外荧光光谱法等,这些非特征的方法需要预处理和分析的时间较短,费用不高。但它们的缺点是缺乏详细的组分和石油来源的特性信息,因此在溢油特征及来源鉴别上有一定的局限。溢油鉴别多使用灵活的、多层次的特征分析方法,例如气相色谱法(GC-FID)、气相色谱/质谱法(GC-MS),这些方法可较容易地获取石油烃的特征和数量的详细信息。

2.3.1.1 红外光谱分析法

红外光谱用于海面溢油鉴别是以油品各极性组分的振动光谱为鉴别指标(戴云从等,1983)。在红外区($4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$)不同油品有不同的特征光谱,可能的差异主要表现为光谱形状(轮廓)、谱带数目、位置和强度,这些统称为油的“指纹”。来源不同的各种油“指纹”间不但有着充分差异,而且谱带随风化的变化也各不相同,比较溢油与可疑溢油源样品的红外光谱即可进行溢油源鉴别。目前,在运用红外光谱法进行海面溢油鉴别中,普遍采用全面的谱图解析(配比)与油品指纹数字化识别相结合的方式,该法具有覆盖油品范围广、样品用量少、分析快速简便、不破坏样品、成本低、重现性好等特点。近年来发展的近红外光谱分析技术作为一种快速在线、无损分析技术,在油品分析鉴别中得以应用。不过,红外光谱通常会遇到峰交叉覆盖的问题,如果不采取后期处理,会影响谱图鉴别。

2.3.1.2 荧光光谱分析法

通常所指的荧光是指紫外—可见光荧光,即某些物质受到紫外—可见光照射后,发射出比吸收的紫外—可见光波长更长或相等的紫外—可见光荧光。各种油品在不同激发波长下各有各的荧光响应,从而可以得到各种油的特征荧光光谱。目前,用于油指纹鉴别的荧光光谱主要有:普通荧光光谱、同步荧光光谱、三维荧光光谱、低温荧光光谱、磷光光谱、导数荧光光谱等。普通荧光光谱的谱图结构较明显,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。同步荧光光谱提供了一种在三维空间发射光谱中选择特征峰的手段,因此较普通荧光光谱有了较大进步,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。三维荧光光谱描述荧光强度同时随激发波长和发射波长变化的谱图,反映出更多的信息。荧光光谱法,尤其是三维荧光光谱法对于不同类型的油品可以进行一定程度的鉴别,但对同一类油品的鉴别有难度,尤其是比较相近的油品。荧光光谱法具有灵敏度高、选择性好、试样量少、分析结果快速、适用于现场操作等优点。

2.3.1.3 气相色谱法和气相色谱—质谱法(GC, GC/MS)

气相色谱法是以气体作为流动相的色谱分析法。气相色谱分离是利用试样中各组分在