

## 海洋油污染及其对海洋环境的影响

郑雯君

(交通部天津水运工程科学研究所)

### 一、前言

随着工业迅猛发展,海洋油输送量逐年增长,由此给占地球表面71%的海洋带来严重的油污染威胁。海洋油污染发生的次数约占所有海洋污染次数的80%。特别是1967年英吉利海峡“Torrey Canyon”油轮触礁,溢油117-000t<sup>[1]</sup>;1973年3月法国布列塔尼亚半岛“Amoco Cadiz”油轮触礁,溢油220000t<sup>[2]</sup>,这两起震惊世界的油污染事故发生以后,油污染成了国际关注的问题。近十多年来海洋油污

染事故总趋于下降。据国际海事组织(IMO)统计,1980年油轮事故率下降到2.3%<sup>[4]</sup>,低于前十多年的平均事故率。

### 二、海洋油污染源

油污染源有陆上源和海上源两种,几乎各占一半(见表1)。陆上源为炼油厂、石油化工厂排废,机械废油、汽车废油;海上源为油轮事故、油轮及其他船舶正常航行排放压舱水及海底油田事故等<sup>[5]</sup>。

表1 流入海洋的油量统计<sup>[3]</sup> (单位:100×10<sup>4</sup>t/a)

	统计单位名称	船舶事故	油轮航行	海洋油田	其他(陆上)	流出油合计
1	美国海岸警备队	0.28	1.76	0.10	2.76	4.9
2	英国政府	0.20	0.76(含非油轮)	0.15	0.80	1.9
3	美国科学院	0.20	0.50	0.50	4.40	5.6
4	日本船用机械开发协会	0.30(油轮事故0.2)	1.83	0.08	3.29	5.5
5	国际海事组织	约0.20	约1.90	—	—	2.1(船舶)

### 三、油在海洋中的变迁

海上溢油因产地不同,油种不一,其物理性质和化学组成各不相同。油的比重、溶解性、流动性、粘性、挥发性、乳化性、分解性等影响油在海中的动态。油的比重约为0.8—0.9,比海水轻(海水比重1.020—1.027)可在水面逐渐扩散。由于海况气象的因素,使油扩散过程变得非常复杂。溢油在海表面的直接行为以物理扩散,溶解和蒸发为主。在海洋中消除溢油的主要途径是化学和生物降解。

油的低沸点组分逐步蒸发到空中,另一部

分向海中分散,同时发生空气和水中氧引起的油无机氧化,由日光引起油光化学变化,风化或海洋微生物引起油分解,导致油成分发生变化。漂流油在流出后2—3天之后其组成的20%已损失掉,油的粘度随之增加,比重逐渐达到0.921—0.975,接近海水比重。落到海面以上的油初期靠重力扩散,在扩散过程中受到惯性力的抵抗(Fay 1969),但油面积仍逐渐扩大,厚度变小,当油膜在8mm厚度以下时,油主要受界面张力的影响。由于海上风浪外力可导致油形成“水包油”和“油包水”两种乳液。由油井溢出的油大都形成“油包水”乳

块，而油轮运输流出海面的原油大都形成“水包油”型乳液。

海面上漂浮的油类的界面张力比海水的界面张力大时，油以小滴状向海中分散，形成“水包油”，但是，一般油类的界面张力比水小，所以，油易形成的颜色为褐色、巧克力色、黑色的油包水乳块（俗称巧克力乳冻——Chocolate Mousse）形如沥青样大块或具有无数不规则裂缝的小块，或悬浮于水面或粘附到其他物体上漂到岸边或沉降于海底。在风浪较强的情况下，油被粉碎成不稳定的“水包油”乳液。另外，由于海中多价无机离子的存在或其他原因，“油包水”型乳块可转相为“水包油”，水包油油粒径 $0.5\mu\text{m}$ ，体积 $6 \times 10^{-14}\text{cm}^3$ ，表面积 $8 \times 10^{-9}\text{cm}^2$ ，1 ml油可产生 $1 \times 10^{12}$ 个微粒。它可长期漂浮水面。随着时间的推移，在海洋温度、日光、海面状况的影响下，油的化学性质发生变化。

油在海上漂流以纯油、乳状体及油膜三种形态漂流。油膜色彩随油膜厚度变化而变化。用肉眼不可见的油膜尽管很稀薄，但经红外线彩色照片认定其浓度仍可在 $0.05\text{ppm}$ 左右。在油膜的变化过程中，油的低沸点组分挥发或溶于海水，8个碳原子以下的烷烃或芳香烃可有相当部分溶于海水，如苯的溶解度为 $820\text{ppm}$ ，甲苯 $470\text{ppm}$ ，戊烷 $52\text{ppm}$ 。细菌降解是海洋石油消亡的重要途径。可以降解烃类的微生物种类众多，不同属微生物可降解同种或不同种石油烃，降解度取决于石油烃芳香基烃基的位置，数目和取代基的形式<sup>[3,4]</sup>。沥青状乳块和沉入海底的油块不易被生物降解，有的可在海底呆4—5年，大气层氧含量增加有助于生物降解。

油在海中的物理扩散理论上应是放射状的，因为常温下油和海水的表面张力为 $30-50\text{dyn/cm}$ ，而空气与海水表面张力为 $70\text{dyn/cm}$ ，从剖面看，靠海面外侧平坦中间部分略厚，只要不受任何阻力，释放油块高度的位能使其变成动能就使油扩散。国际海事组织（IMO）在“防止海洋油污染指南”中提议以

P. C. 布劳卡理论公式作为油扩散的标准公式：

$$D^3 - D_0^3 = \frac{24}{\pi} K(d_w - d_o) \frac{d_o}{d_w} V_0 t$$

式中， $D_0$ ： $t_0 = 0$ 时油膜直径(m)； $D$ ： $t$ 分钟后油膜直径(m)； $d_w$ ：海水比重； $V_0$ ：油流量（推测）； $K_1$ ：常数。

布劳卡公式使用的前提为，油在平稳的自然条件下，在自由平面上扩散且时间只限于几小时。日本东京大学教授元良以此条件为前提也导出了油理论扩散公式。其扩散根据是，油的最初位能转化为动能、粘滞能及表面张力能并且逐渐消耗。由解微分方程式求出经过一定时间后油扩散的半径R：

$$R = \sqrt[8]{\frac{16g\{V_0(\sigma_s - \sigma_o)/\sigma_s\}^3}{\pi^3 \cdot C^2 \cdot v} \cdot t + R_0^8}$$

式中，R—时间t时油扩散半径（m）；

$V_0$ —油流出量（ $\text{m}^3$ ）；

$g$ —重力加速度（ $9.8\text{m/s}^2$ ）；

$\sigma_s$ —海水比重；

$\sigma_o$ —油的比重；

$C$ —油的平均速度梯度系数（作为0.1）；

$v$ —油的运动粘度（ $\text{m}^2/\text{s}$ ）；

$t$ —经过时间（s）；

$R_0$ —最初流出油半径（m）。

这个公式在1968年曾用于日本八丈岛大规模原油流出实验的验证。结果表明：计算值和实测值很接近。由于溢油后海洋气象与海况因子的变化非常复杂，所以扩散公式用于实际溢油扩散预报时应慎重选择特定条件下的修正系数。一般来说，潮流、风浪可助长油的扩展和蔓延，使油膜不按理论扩散，而是随当时气象、海浪情况形成油膜带，逐步伸长，随后被分割成若干不定形的分区，因为风浪的拍打，油珠再次被细分，构成不连续的斑继续扩展。油膜漂移的流向、流速与海流、潮流等运动有很大关系。

油漂移的速度为风速的3.3%,油漂移的方向为风向与流向之合力的方向。实际溢油场合情况很复杂,据报道有的油膜可在4天后消失,有的在8天内移动了40—200哩,又有的在24天内移动了140哩,乳化的沥青块可追迹3—6个月。“Torrey Canyon”油轮于1967年3月18日在英吉利海峡触礁,119000t原油倾入海中,因装载的是科威特原油,比重小(0.869)挥发量达40%,另外30%的油被处理剂和吸油材料处理,剩下30%的油在海域中自然扩散,船体内残存 $2 \times 10^4$ t油因发生爆炸全部烧尽。

油膜扩散的速度受到风雨、波浪、水温、水的pH值、气温等因素的影响。水表面污染越厉害,油扩散的速度越慢。根据日本海难防止协会(1967、1968)研究,油在海中扩散比在不含盐分的淡水中扩散要快;比重小、粘度小的油扩散速度快。以150t汽油8分钟以后扩散到半径为110m作为速度系数,那么 $1 \times 10^4$ t汽油流出24小时的扩散速度为每小时600m,而除汽油以外的油类扩散速度每小时为100到300m。关于油的最大扩散面积,日本海上保安厅1968年在日本7个海域进行了试验,试验结果表明,油的扩散面积与油种大有关系(见表2)油类自然消失的时间为油扩散到最大面积所需时间的1—5倍。

表2 油类扩散面积

油的种类	资料出处	扩散面积 (m <sup>2</sup> /L)
汽油、轻质油、燃油	日本水产厅(1932)	700—16000
重质燃油、润滑油、废油	日本海上保安厅(1968)	1020—9880
轻质油、重质油、机械油(实验1)	日本海难防止协会(1968)	4200—11600
轻质油、重质油、机械油(实验2)	日本海难防止协会(1968)	16000—20000
粘性油	日本海难防止协会(1968)	40000

#### 四、海洋油污染对海洋环境及海洋生物的影响

##### 1. 对环境的影响

油一旦流到海面上,形成大片油膜。这层膜阻止了大气和海水之间的自由交换,抑制海面的风浪,同时妨碍空气溶解到海水中去,使水中氧减少。Boswell(1950)测定油厚为0.5mm时氧吸收率减少15%。根据油的自然消散规律,有相当部分的油将被海洋微生物消化分解,变成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O,还原为海水、或由空气中海水中的氧进行氧化分解,而微生物降解及氧气的氧化分解这两个过程都将消耗大量的氧。实验测知,一般吞食石油的细菌25℃时分解石油率为0.96mg/L/d。1升海水约含8gO<sub>2</sub>,氧化1ml石油需400t海水。因此油膜覆盖部分海域缺氧状况严重。长期漂流在海洋上的“巧克力”状乳块,体积膨大为原油的5倍以上,其不仅同样可以造成水体缺氧,而且由于它易粘附到其他物体上或漂到做为疗养性地的海滨,影响优美的环境。油膜吸收日光中的热量,使海水温度升高,温度升高的程度因油层的色调和厚度不同有所差异。此外,油膜可阻止海水表面的蒸发,使蒸发潜热不能从海面夺走,升高的温度很难降下来。从而使海水及浅海底质或海岸砂土的温度升高3—5℃。油膜妨碍光线透过,导致海洋光量下降,影响海洋植物及藻类的光合作用。乳冻状废油块经悬浮漂移到滨海地区,影响休养胜地的环境。(我国北戴河海滨曾发生“油包水”废油块污染海滩的情况,这些油块如沉入海底与底泥混合,较长期地停留在海底,对海洋生物、渔业、水产养殖业带来严重危害。

原油组分中最先向海水转移的烃类是1元环芳香族化合物,随着时间的推移,转移到海水中的组分发生变化。其中以2元环化合物(萘类)多于3元环物质(蒽、菲)和4元环物质(甘氨酸衍生物等),海中石油内含的硫黄产生具有恶臭的硫化氢,它与海中船舶侧面或船舶底部涂料内所含的铜反应产生黑色硫化铜,污染船舶,加速铁锈生成,而且硫化氢还可以转化为二氧化硫造成大气污染。调查表明,港湾及港口附近的海水及海底受油污染越严重,则船舶的污染也越严重,船底舷侧铁钢

素生锈也愈快,这与海中硫分增加有密切关系。

## 2. 油类对海鸟的影响

在欧美,海鸟受油污染威胁的问题很早就受到重视。油污染已造成大批海鸟死亡。每年因慢性油污染死亡的鸟类比一次性事故溢油毒死的鸟还多。据 Tanis 和 Mörzer Bruijns (1968) 统计,北海和北大西洋每年因油污染死亡的鸟的总数为 15000—450000 只。Lemetyinen (1966) 估计波罗的海在 1952—1962 年内每年有 10000—40000 只海鸟死于油污染。海鸟不同于无脊椎动物,也不同于低等脊椎动物,它具有较高的恒定体温。它周身的羽毛具有隔热作用,翅膀轻而有上升力。油类对羽毛最大的影响是破坏了羽毛紧密的不透水的微细构造。海鸟和其他水生动物不同点是其表面疏水、亲油。因此,当鸟接触油时很容易被油粘附、而且不容易洗脱。新鲜的薄油层最容易钻到羽毛中去。当飞越海面的鸟类偶而碰到浮油膜时,油就立刻粘附到鸟的羽毛上并渗透下去,当海鸟在海中游泳时溢油更是可涂到海鸟的头部、背部乃至覆盖全身。因为周身覆盖了油,鸟的重量增加了,妨碍了其游泳和自由飞翔。许多评论家指出,在较寒冷的海域内,一块直径不太大的油斑粘在鸟的胸口上,就足以使该鸟因暴露而死亡。受轻度油污染的鸟虽然尚能飞翔,但因羽毛构造受损,寿命大大缩短了。海鸟虽然不愿吞食油类,但严重的油污染迫使它们不可避免地吸收油。吞食油类对海鸟的生命是很大的威胁,据统计,一个成年的海鸟平均吞吃 6.3g 油就造成死亡。

## 3. 油污染对海洋藻类的影响

油污染发生以后,大片油膜切断了水下 60—90cm 浮游生物所需的光和氧。海中油含量达到一定浓度时就会影响浮游生物的细胞分裂和浮游植物的光合作用。日本专家就油膜对海洋植物的影响问题在日本九州西岸作了一个试验。即在当地海域分离出 *Olishodiscus SP* 和 *Skeletonema costatum* 两种浮游植物细胞,在实验室环境中培养,研究油对它们生长的影

响,采用  $\log \frac{N_t}{N_0} = Kt$ , 求出生长速度。式中:

$N_0$ —初期细胞浓度,  $N_t$ —培养  $t$  后细胞浓度。结果表明,油对“*Olishodiscus*”的细胞繁殖有显著的阻碍作用,2 ppm 的油(油厚约为 0.35 $\mu$ m)仅一天就使全部细胞死亡了。而对“*Skeletonema costatum*”来说影响小得多,即使油浓度达到 200ppm (膜厚 35 $\mu$ m)的环境下,其细胞繁殖速度也不低于无油环境培养时的繁殖速度。由此可见,油对不同的水生植物的影响程度是不同的。日本冈市(1976)对三菱油罐事故流出原油及长期浮游的风化油对海洋植物(*Heterosigma inlandica*)的影响作了实验室调查,得出当油浓度为 10—20ppm 时其生长速度有明显增加而油浓度为 100ppm 时无阻碍作用的结论。Gordon, J. 和 Prouse (1973) 向 Nova Scotia 海域的硅藻群加入原油,研究其光合作用,结论是,当油浓度在 0.1ppm 以上时,光合作用大大减弱,但当油浓度低于此值时,则光合作用有所增加。上述说明不同的油种对海藻的影响也是不同的。油膜可影响某些海洋藻类的初级生产力。原因是藻类的叶绿素受到石油芳香烃破坏。但是,油也能促进某些海藻的繁殖、生长。在油污染严重的地方,有的种类的海藻当年即全部死亡,恢复时间约需 2—3 年,有的种类的海藻大量繁殖,出现海藻单一化的现象。

## 4. 油污染对鱼贝类的影响

油及油膜会粘附于鱼鳃的表皮细胞,影响鱼类的正常呼吸。虽然鱼本身可以分泌出一种粘液,可洗去轻度的油污染,但却无法解脱严重的油污染。当油阻塞鱼鳃时,可引起鱼类死亡。当油浓度在数 10ppm 时,幼鱼、幼虾的血液循环受阻,因而不能使鱼虾顺利地从中吸收  $O_2$  及排出体内的  $CO_2$ , 从而使发育变态。油类中对海洋生物有较强毒性的组分是水溶性酚类(如苯酚)和挥发性芳香烃(如苯)在偶发性事故中排出的原油和燃料油可导致鱼贝类急性中毒死亡。鱼受毒害的程度可根据事故后的调查或实验室试验推算。一般认为,在海洋

动物中，以游泳能力强的受害较轻，年龄大较幼小的受害轻，底栖动物如贝类等受毒害最重。底栖贝类在受到污染后，一般需5—6年时间才能恢复。因而对海洋生物的危害是严重的。

## 五、结 语

以上简要介绍了海洋油污染产生的原因，海洋油污染的形式及对海洋环境和海洋生物的影响。

我国属于发展中国家，目前海域的油污染相对轻些。我国有广阔的海域和丰富的海洋资源，我国近海适宜渔业的水面有22亿亩。另外，我国近海海底油、气资源也极为丰富，随着国民经济的发展，海上石油开采，石油运输及水产养殖都将以高速发展着。目前，我国的石油污染事故在沿海地区时有发生，以青岛港为例，1979—1984年共发生小型溢油208起，跑油5810t，（其中油轮事故35起，油区事故8起）。另根据我国有关部门调查，石油已成为我国近海海域的主要污染物，水中溶解/分散状石油

残留的平均浓度为 $0.053\text{mg/L}^{[2]}$ ，超过了渔业水质标准规定的最高允许浓度（ $0.05\text{mg/L}$ ）石油污染范围占总调查面积的1/3，（除台湾、香港、澳门地区）其中以东海近岸海区及渤海受石油污染最重。

因此，我们必须对油污染引起高度重视，采取有力的措施，防治油污染。

## 参 献 文 考

- [1] 郑雯君，1985。海洋溢油处理体系。海洋环境科学 4 (1): 50—56。
- [2] 吴宝玲、李永祺，1984。我国海洋环境科学研究进展。环境科学 5 (4): 68。
- [3] 近藤五郎，1981。最近の海洋油污染の实情とその防止技術の动向，环境技术 10 (1): 105—113。
- [4] Solanas, A. M. and R. Pares, 1984. Wehering of crude oil in natural marine environments. *Chemosphere* 13 (1): 67—85。
- [5] Bayona, J. M. and J. Albaiges, 1984. Degradation of aromatic petroleum hydrocarbon by pure microbial cultures. *Chemosphere* 13 (5/6): 593—599。