

海洋环境中的溢油风化过程

Weathering processes of spilled oil in marine environments

吴晓丹^{1,2}, 宋金明¹, 李学刚¹, 袁华茂¹, 张默^{1,2}

(1. 中国科学院 海洋研究所, 海洋生态与环境科学重点实验室, 山东青岛 266071; 2. 中国科学院 研究生院, 北京100039)

中图分类号: X55

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2010)06-0104-07

随着石油工业和海上石油开发的迅速发展, 水上石油运输日益繁忙, 因海损、触礁、机械故障、人为操作不当等导致的石油溢油事故也日益增多, 特别是大规模的溢油事故, 其污染危害之严重, 已为举世瞩目。研究溢油进入海洋环境后的行为, 对于确定预警方案和相应治理措施具有重要意义。

海洋溢油在各种环境因素的作用下, 会发生复杂的物理、化学和生物变化过程。这些过程可以归结分为三大类: 扩展、漂移和风化。扩展过程是指海面油膜由于其自身的特征而导致的面积增大油膜厚度减小的过程; 漂移过程是在海洋环境动力因素作用下, 溢油的迁移运动, 包括水平方向的漂移、扩散以及垂直方向的参混、悬浮过程; 风化是指能够引起溢油组成性质改变的所有过程, 它主要包括蒸发、溶解、乳化、光化学氧化、生物降解、颗粒物的吸附和沉降及生物降解作用等^[1]。

本文总结归纳了溢油进入海洋环境后所经历的非常复杂的过程, 包括油膜在自身重力、表面张力和惯性力作用下的自身扩展运动, 在流场及风场作用下的漂移运动, 分析了在运动过程中, 溢油的蒸发、溶解、乳化、生物降解等风化过程所引起溢油的密度、黏度和化学组成等性质的变化, 阐述了溢油在海洋行为中各个过程之间的关系, 指出了海洋溢油行为尤其是风化过程研究的现状和不足并为进一步对溢油行为和归宿这一复杂过程提出了参考建议。

1 海上溢油所经历的过程及其机制

1.1 自身扩展过程

溢油发生后, 油膜由于自身扩展作用, 迅速向

四周扩散开。扩展的前提条件是溢油的倾点要低于周围的水温, 同样当油层变薄和破裂为碎片可以认为机械扩展停止了^[2]。在平静的海况下, 油膜厚度随溢油面积扩大而减小, 最终达到最小厚度 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{cm}$ ^[3]。

油膜自身扩展的持续时间较短, 大约为数分钟到数小时, 大规模的溢油可持续数小时, 甚至十几小时。在此期间, 由于油膜很厚, 剪切流、湍流的紊动作用不足以破坏油膜的连续性, 使其分散, 因此水流紊动效应对油膜扩展的影响并不明显。随着油膜自身扩展的进行, 油膜越来越薄, 在水体紊动作用下开始分散, 紊动扩散成为油膜扩散最主要的方式^[4]。Fay^[5]首先提出平静海面油膜为圆形扩展, 提出了油膜扩展的重力-惯性力平衡阶段、重力-黏性力平衡阶段和表面张力-黏性力平衡阶段三阶段理论。后来研究表明^[6], 风和海流对油膜扩展具有重要作用, 同时溢油本身性质(如黏度和密度等)变化也会对溢油扩展产生影响。

当有表面海流的时候, 溢油只是在入海的瞬间成近圆形, 经过一段时间后油层的厚度逐渐减小, 并在薄层海流的作用下朝着水流方向扩散呈椭圆形, 此时油膜的扩散由重力-惯性力阶段逐渐过渡到表面张力-黏性力阶段。在表层海流的拖曳力作用下, 溢油沿水流方向的扩散速度增加而向两侧的扩散速度

收稿日期: 2009-08-12; 修回日期: 2009-11-12

基金项目: 国家海洋公益性项目(20080513); 国家海洋局海洋溢油鉴别与损害评估重点实验室开放基金(200912)

作者简介: 吴晓丹(1985-), 女, 山东胶南人, 在读研究生, 主要从事海洋生物地球化学研究, E-mail: xiaodanwu@163.com; 宋金明, 通信作者, E-mail: jmsong@qdio.ac.cn

逐渐减小, 流速减小, 溢油沿纵向(漂流方向)的扩散速度越小, 相应的横向扩散速度就大, 油膜带呈短而宽, 反之油膜呈长而窄^[7]。

以往的研究者在处理风场对于溢油的影响时, 都是认为风场主要对溢油的漂移有影响, 一般给定一个经验的风力因子, 而关于风对于油膜扩展所作的贡献没有得到相应的考虑。实际上, 风对油膜的扩展有影响, 而油膜的扩展情况直接决定了溢油污染的区域的大小, 所以尤其要对这一影响因素作深入的研究^[8]。

1.2 漂移过程

当油膜扩散到最大面积后, 在海洋破碎波的作用下破裂成碎块, 并脱离连贯的油膜随水流继续漂移。漂移是溢油在风的切应力、表层及此表层流合成的环境动力作用下的拉格朗日漂移过程, 是控制表面油层和悬浮油层运输的主要过程。取决于溢油质量中心的运动轨迹, 与扩散及溢油量无关, 其漂移速度、方向与表层水相同, 受风速和海面流速影响^[9]。漂移模拟在整个溢油动态模拟中占据着最重要的地位, 只有精确的模拟漂移, 才能够对溢油水体的油团进行准确的跟踪、定位, 这是迅速清除溢油污染、最大限度降低对环境危害程度的先决条件。

前人通过风水槽溢油实验^[8], 研究了不同风、水流组合情况下溢油的漂移情况。结果表明, 当只有风场时, 风速的增加明显的加快了油膜的漂移。当风场和水流共存且同向时, 漂移的速度加快, 当风场和水流共存且反向时, 漂移速度减缓, 漂移方向视风速大小和水流速度的大小而定。

1.3 风化过程

1.3.1 蒸发过程

蒸发作用是溢油风化的主要过程之一和溢油质量传输过程的主要部分。蒸发过程可以控制大气蒸气浓度和对周围环境的毒性威胁程度, 可以改变液体的物理、化学和毒物学特征, 尤其容易改变密度、黏度和低分子量物质的百分含量^[10], 因此了解蒸发过程有助于残留量的预报、应急决策的制定和环境损害的评估等。

当前对于蒸发的物理化学过程研究很少, 一是因为溢油是由上百种组分组成, 不同油种之间组分千差万别; 二是由于以往的研究往往侧重单一液体如纯水的蒸发, 对于溢油等多组分复杂碳氢化合物的研究鲜有报道, 因此如今溢油蒸发的研究工作是

从最简单的纯液体蒸发特征入手, 随后拓展到对多组分系统的蒸发过程的分析。

在正常海洋环境条件下, n-C₁₄ 以下的组分很快挥发, n-C₁₈ 以上的组分不易挥发, 多保留在水体中。通常溢油发生一周后将蒸发掉四分之一到三分之一的成分。对于轻质的精炼油, 例如汽油、柴油, 几乎全部蒸发或者分散到水体中。许多参数, 包括温度, 风速, 太阳辐射, 油膜厚度和油类组分等参数都控制油类的蒸发率^[11]。最近的研究表明, 影响蒸发的最主要因素是水体温度和溢油时间^[12]。

目前溢油运动模拟中最为常用的蒸发模型是 Stiver & Mackay^[10]模式。其方程表述为

$$F_V = \ln \left[1 + B' \left(\frac{T_G}{T} \right) \theta' \exp \left(A' - B' \frac{T_0}{T} \right) \right] \frac{T}{B' + T_G}$$

$$\theta = \frac{k' A t}{V_0} = \frac{k' t}{\delta}$$

F_V 为蒸发率; $A'=6.3$; $B'=10.3$; T_G 为沸点曲线的梯度; T 为油的温度; T_0 为油在 $F_V=0$ 时的初始沸点温度; θ' 为蒸发系数; $k'=2.5 \times 10^{-3} V_W^{0.78}$; V_W 为海面上 10 m 处风速; A 为油膜的面积; V_0 为溢油的初始体积; T 为时间。

溢油是复杂的碳氢化合物, 而蒸发速率与油的成分是密切相关的。在现有的数学模型中模拟蒸发过程的方法主要有单组分法和多组分法两种。单组分法是根据经验对每种油给出一套相应的油蒸发速率曲线。多组分法是将油假设为多种碳氢化合物组成的混合物, 对各个单独组分别计算然后求出总的油蒸发速率。不管怎样, 油的组分变化范围很大, 要精确地区分各个组分几乎不太可能, 一般是将油的组分化成几个性质相近的区间。研究表明这个方法可以对油蒸发给出合理的评估。两种方法都是由 Mackay^[13]和他的同伴提出的。在实验室条件下, 后一种方法得出更优的结果。由于现场实际蒸发量很难测量, 而现场条件与实验条件有区别, 现在还无法验证这些计算方法的准确度。

1.3.2 乳化过程

随着油膜的不断扩展, 油膜面积逐渐增大, 厚度不断减小, 在风切应力、湍流、波浪等作用下, 油膜被分散, 此时乳化开始发生^[4]。乳化是指溢油和水混合在一起, 经过扰动作用(人工搅动或自然环境中风、流、浪的扰动), 油粒子不断向水相分散, 同时水滴也不断侵入油相, 形成油包水或水包油乳化物。乳化作用对于清理决策的制定具有重要作用。并不是所有溢油都会乳化, 许多溢油都要在蒸发过程或光

化学氧化进行到一定程度后才会乳化,许多学者认为溢油中蜡质、胶质和沥青质的含量对于油膜是否乳化起关键性的主导作用。当前并没有合适的算法来预测海面油膜乳化,一方面是因为尚不了解乳化的基本机理,另一方面是因为尚不清楚如何定量海洋中发生乳化所需能量的大小。除非这两个问题得以解决,不然将难以形成来预测海洋中油类的乳化。如今的研究是通过控制定量油品在小范围内特定环境温度条件下进行实验,据此来预测形成稳定乳化物的条件和时间。在外海条件下,一般认为一旦油类风化到这个水平,在几个小时内将会迅速地发生乳化,试验结果也与这个假设比较吻合^[14]。

目前对乳化过程的描述都是经验性的,尚无完整理论解释,一般可用含水率 Y_w 来表征乳化程度。

$$Y_w = \left(1 - e^{-K_A K_B (1+v_w)^2 t}\right) / K_B \quad (9)$$

式中, Y_w 为乳化物的含水率(%); K_A 受风速的影响,通常取 4.5×10^{-6} ; $K_B = 1/Y_w^F = 1.25$, Y_w^F 为最终含水量,通常取 0.8; V_w 为风速; t 为时间。

乳化作用主要动力来自海面搅动,受风速、波浪、环境温度、油的厚度、风化程度等因素的影响。波浪决定油水混合方式并提供能量,但目前的技术

还不能确定乳化开始时所需的最小能量^[15]; 温度影响沥青质的溶解、沉积状态,低温有利于乳化的形成; 但温度对蜡的固化也有着一定的影响,过低的温度使其趋于聚集而不易乳化; 乳化是通过波浪对油膜反复的拉伸和堆积,使油水混合并将水夹带入油中的过程,油层油膜越薄越有利于乳化; Daling^[16]研究发现,黏度高的较重的油易形成更稳定的乳化物,这可能归因于沥青质、蜡、胶质高的含量; 水的盐度也有一些影响,盐离子可能构成乳化表面的双电结构,起稳定剂作用,因此在淡水中不易形成乳化物。

乳化物最重要的性质是其稳定性、黏性、密度。关于稳定性的定义,一般是把乳化物在给定时间(如 5 天)放置后分离出来水的百分率(20%或 10%)作为其稳定性判断指标,据此判断的乳化物类型及各种类型的性质如表 1 所示。完全乳化的稳定乳化物中含有 80%~90%的水分,乳化物黏度和稳定性不仅与水含量有关,而且还与油滴的大小有关。随着时间的流逝和油水混合的加剧,虽然总的含水量变化不大,但是由于油滴逐渐变小,使得油水接触面积变大,故有利于形成稳定更具黏性的乳化物。在对于原油的一系列实验中, Eley 等 1988 年发现乳化率可以看作是接触面积而不是水含量的函数。

表 1 乳化物类型

项目	稳定乳化物	半稳定乳化物	不稳定乳化物
寿命	无限	<7 d	<1 d
水含量	70%~75%	30%~90%	0%~50%
沥青质含量	>7%	3%~7%	<3%
外观	红褐色	黑到褐色	可在黑油中看见水
和新鲜原油的黏度比较	× 1000	× 100	相同或略高
黏弹性	有黏弹性	大多数有黏性	有黏性
零剪切黏度	高	略高	低

1.3.3 溶解过程

当石油进入海洋后,在不断蒸发的同时,石油的溶解过程也开始进行。溶解是油在一定能量的搅动下,形成油粒均匀进入水体的过程。目前尚无被广泛认可的计算溶解量的方法,但是一般认为油的溶解量要小得多,与蒸发量相差 2~3 个数量级,对整个溢油的质量平衡计算影响很小,因此一些溢油预测系统忽略此过程,但由于溶解多是有毒的芳烃,所以在环境影响预测中溶解量的计算又很重要。

溢油的溶解程度取决于溢油排放源的位置,如海上平台油井发生溢油,溢油在上浮过程中,大部

分低分子芳香烃组分溶解在水中,其中尤以苯类烃最明显,溢油层下水中的苯含量一般大于 100 mg/L。溢油中单个组分的溶解受控于油/水分配系数 M 值,而不单受纯组分溶解度的制约。另外,溶解和时间也有一定的规律可循,溢油最大溶解浓度发生在事故后的 8~12 h 内,然后溶解呈指数直线下降,这表明挥发和水团运动影响了溶解过程。以总芳烃为例,在开阔海域发生溢油几小时内,水中芳烃浓度可达 0.01~0.1 mg/L,由于水团的运动和扩散,浓度很快降低^[3]。

1.3.4 分散过程

当水体中油类的分子溶解性非常小时,海浪将

驱使溢油中的小油滴进入水体。如果油滴足够小，水体的自然湍流将会阻止溢油重新形成油膜，就像空气中的湍流会使得灰尘颗粒在空气中悬浮一样，这

个过程叫做分散^[14]。分散是溢油形成油粒进入水中进而分解、消失的重要过程。分散主要受海况的制约，波浪越大，则分散程度越高(表 2)。

表 2 溢油的自然分散比率(%)^[3]

海浪情况	每天失去溢油的百分量(%)		
	1~3d	4~5d	6d 以上
小浪	10~30	5~15	0~5
中浪	20~40	10~20	0~7
大浪	30~50	20~30	0~10
特大浪	40~60	25~35	0~10

自然分散包括以下三个主要过程: (1)成粒过程, 即在海浪的作用下, 油膜粉碎后形成油粒的过程; (2)分散过程, 油粒在海浪的作用下进入水体的过程; (3)油粒在油膜内的聚合过程。多种相关物理-化学和以上过程的关系见表 3。

实验表明, 油膜厚度越小, 越易形成分散度较

好的小油粒。油/水界面张力既影响溢油的成粒过程, 也影响聚合过程, 但不影响油粒在水体中的分散, 油/水界面张力越小, 越易形成油粒, 增加分散度。密度和黏度影响溢油的自然分散过程, 溢油的密度越大, 油水之间的差异越小, 小油粒越易形成, 分散程度越高。

表 3 油膜性质对自然分散的影响^[3]

	油膜厚度 (减小)	油/水界面张力 (减小)	密度 (减小)	黏度 (减小)
成粒	增加	增加	减小	增加
分散	增加	-	减小	-
聚合	减少	减小	增加	-

1.3.5 沉降过程

溢油进入水体后, 少部分油粒子会与水体中的泥沙等颗粒以及浮游动物、微生物、细菌等发生吸附作用一起沉降下来。溢油的沉降速度随水中的油浓度和附着物(悬浮颗粒)的含量而变化, 因为吸附过程的沉淀作用与作为核的颗粒物的性质有关。另外, 生物地球化学区和生物降解及其他化学反应的相继产生也会造成沉淀。由于浅海区涡动混合较甚, 碎屑物质丰富, 动力作用明显, 可以在浅海区特别是在潮间带区容易发生沉淀。

目前, 定量研究沉淀过程的工作还不多。大都是定性描述或进行简单规律性的实验。了解海洋沉积物对石油成分的吸附过程, 对海洋环境的影响, 特别是探讨溢油污染对底栖生物的影响是极其重要的。目前溢油沉降过程尚不能准确预测, 在溢油行为应急预测中, 通常不予考虑。

1.3.6 光氧化过程

溢油进入海洋环境后, 在油膜表面充足的氧气供给和强烈的阳光照射下, 它的某些成分与氧分子结合,

发生光氧化反应形成了新的含氧物质。由于氧分子的进入, 其极性, 表面张力, 表面活性都发生变化, 其物理性质也在改变, 如颜色、黏度、比重和表面张力。溢油在海洋环境的氧化, 主要受阳光和温度的控制, 其氧化速度随溢油的品种、照射光的强度、海水温度的不同而异。一般轻质油比重质油氧化速度快。在光化学过程中, 紫外光是最重要的因素, 在含有紫外光的照射下, 其光源越强, 温度越高, 氧化速度越快。

溢油中的碳氢化合物进行光氧化反应的包括直接光解和通过水体中的致敏物质所激发的光解反应两种^[17]。光氧化过程是一个更加缓慢的过程, 对该过程定量研究非常困难。因为溢油是一个复杂的混合物, 其氧化产物也是一个复杂的混合物, 对于这样一个复杂的混合物, 如果不经分离处理, 很难一起测定氧化的各个成分。必须通过不同的分离手段和各种不同的吸附方法, 才可能粗略地鉴别出几种主要的氧化产物。

Hanson^[18]发现了烃主要氧化产品是脂肪酸、芳香酸及少量的醇和酚。在 Amoco Cadiz 溢油经太阳

辐射后所产生的光氧化产物为硫茛亚砷,而对 1991 年的海湾战争中溢油的光氧化产物分析得知为蒽。溢油的光氧化对海洋环境的污染和生物的危害被许多人所忽视。研究发现,溢油中多环芳烃及其光氧化产物被认为是溢油毒害作用的最重要来源,但定量的影响因子至今尚不清楚^[19]。溢油的光氧化产物,包括脂肪酮、芳香酮、醛、羧酸、脂肪酸、酯、环氧化物、硫氧化物、酚类、酐、甾、脂肪醇和芳香醇等都具有生物毒性^[17]。

1.3.7 生物降解过程

生物降解是溢油风化的重要过程之一,此过程对于溢油中不易蒸发成分的去除具有十分重要的意义。一般来说,直链烃类最容易被降解,研究表明 C_{44} 的烃类也能够被降解,通常 $C_{10}\sim C_{26}$ 范围内的烃类都可以被降解。与直链烃类相比,支链烃类就稍微难于降解,其中的高度支链化的异戊类烃类就更难降解了。环烷烃类对生物降解有很强的抵抗力,复杂的脂肪环状化合物,如藿烷和甾烷几乎被认为是溢油中最难被降解的化合物^[20]。Atlas^[21]的研究结果表明,生物降解速度与环境温度、盐度、pH、营养盐(包括磷、铁、铵、硝酸盐和亚硝酸盐)等因素有关。其中,环境温度的影响尤为显著。溢油污染物的结构越复杂,其降解速率越慢,中间代谢产物积累的机率越大。因此,石油污染物在海洋中存留的时间的长短与其结构、数量及环境因素都紧密相关。

原油的大多数成分都是可以降解的,但是要定量描述生物降解过程确实很困难。最常用的方法是跟踪一个降解成分和一个相对缓慢的降解成分,经典组合是:十七烷和异十八烷,十八烷和植烷,然而由于异十八烷和植烷能够稍微降解,所以这个方法只是在生物降解的初期有意义。为了更加准确地定量生物降解,特别是当异十八烷和植烷被降解后,选用难以被生物降解的 $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ 藿烷作为内标^[22]。藿烷最初是由蓝细菌合成,因此它被认为是地球上最丰富的化学有机种,由于其丰富性和难降解性,选作生物降解的内标最合适不过了。

2 溢油风化过程间的相互作用

溢油在水中的行为是一个非常复杂的过程。受到风、浪、流等动力因素、非动力环境因素以及油品特性等多种因素的支配,包括在重力、表面张力、惯性力和黏性力作用下的自身扩展,流场、风力等动

力因素作用下的漂移运动,蒸发,溶解,乳化,光氧化和生物降解等风化过程^[23]。海上溢油是多个过程的总和,它们同时发生,互相作用,互相影响。

溢油刚进入水体后,由于油膜很厚,会迅速向四周扩展,油层的机械扩展增加了油层面积并加强了风化过程例如蒸发、溶解和乳化^[2]。扩展过程中,一方面油膜的范围越来越大,污染了水体;另一方面厚度越来越薄,有利于光氧化和生物降解。蒸发过程中轻组分含量下降,因而密度增加,导致沉降的发生;蒸发使轻组分中单环芳烃含量下降,蜡含量相应增加,从而油的倾点上升,使油表面可能固化,形成焦油球,抑制内部的风化,如蒸发、生物降解等;蒸发使密度增加,黏度和表面张力也相应升高,从而降低了油膜的扩散速度;蒸发使 BTEX+(苯、甲苯、二甲苯、己基苯和烷基苯)的减少,沥青质含量相应增加,促进了乳化过程,而乳化过程改变油的存在状态,油形成了油包水乳化物,也改变油的表观密度、黏度、表面张力等性质,进而影响其他风化过程,如抑制蒸发、溶解、分散、生物降解等过程;光氧化作用可产生极性物质,这些物质易溶解,加大了油的溶解过程;光氧化产生的乳化剂会促进非乳化油(不含沥青质)的乳化;许多光氧化产物更有利于生物降解^[17],由于光氧化作用形成了苯酚或脂肪酸和脂肪醇,而增加了溶解度和分散度,从而加速了生物降解的速度,光氧化和生物降解的互补性加快溢油从环境中最终消失。由于蒸发、光氧化反应影响油的组成,可使不乳化的油在经过一定风化后满足乳化条件,光能和风、波能的大小及作用的精确次序对溢油风化行为有很大的影响。

过去人们对这种相互影响研究得较少,一方面由于部分过程速率相差大,发生的主要阶段的时间尺度不同,其相互影响可忽略,另一方面在单独的风化研究尚未成熟的前提下,对多个过程的综合研究尚有许多困难。目前,风化的研究逐步转入机理性研究阶段,以现代化的分析手段,深入定量地考察风化过程中油的组分、性质变化及风化过程内部机理。

3 溢油风化对油膜性质的影响

海上发生溢油后,油膜除在其自身的扩展运动作用下,油膜面积不断扩大外,同时还受海水流动的携带作用和海面风力的推动作用,不断向前漂移;同时又由于蒸发和乳化等风化作用的影响,使得溢

油的体积在不断地减小,从上面的介绍不难看出自身扩展和漂移两个过程只是影响油膜的形状和位置,并不改变油膜的性质,而蒸发、溶解、乳化、光氧化和生物降解等风化过程却引起了溢油油膜密度、黏度和化学组成等性质的变化。

3.1 密度和黏度

在溢油各性质中,黏度、密度等性质与风化过程和清除操作关系最为密切。海上溢油风化过程不但改变油的残留量,还很大程度上改变其组成、性质和状态。蒸发过程中油的轻组分蒸发,使残留油黏度、密度随之增加^[3]。在海面波浪的作用下,海水进入油中,改变残留油的存在状态,形成油包水乳化物,和溢油初始状态相比,乳化物的密度明显增加,黏度增加 2~3 个数量级。在蒸发和乳化过程中,密度和黏度的变化除了用实验数据拟合的方程外,目前多采用下列方式计算黏度、密度的变化^[24]:

蒸发过程对黏度的影响

$$\mu = \mu_0 10^{4F_V} \quad (2-1)$$

乳化过程对黏度的影响用 Mooney 方程计算:

$$\mu = \mu_0 \exp[2.5Y_W / (1 - 0.654Y_W)] \quad (2-2)$$

结合(2-1)、(2-2),黏度的变化为

$$\mu = \mu_0 10^{4F_V} \exp[2.5Y_W / (1 - 0.654Y_W)] \quad (2-3)$$

加上温度的影响

$$\mu = \mu_0 10^{4F_V} \exp[2.5Y_W / (1 - 0.654Y_W)] \cdot \exp[5000(1/T - T_0)] \quad (2-4)$$

蒸发过程对密度的影响

$$\rho = (0.6\rho_0 - 0.34)F_V + \rho_0 \quad (2-5)$$

乳化过程对密度的影响

$$\rho_e = (1 - Y_W)\rho + Y_W\rho_w \quad (2-6)$$

结合(2-5)、(2-6),密度的增加为:

$$\rho = Y_W\rho_w + (1 - Y_W)[(0.6\rho_0 - 0.34)F_V + \rho_0] \quad (2-7)$$

考虑到温度的影响

$$\rho = Y_W\rho_w + (1 - Y_W)[(0.6\rho_0 - 0.34)F_V + \rho_0] \cdot [1 - C_1(T - T_0)] \quad (2-8)$$

其中, μ 、 μ_0 分别为初始油和风化油的黏度; ρ_0 、 ρ_e 、 ρ_w 分别为初始油、风化油、乳化油和海水的密度; T 为油的温度(K); T_0 为标准温度(K); C_1 为常数; F_V 为蒸发率; Y_W 为乳化物的含水率。

3.2 化学组成

蒸发过程使轻组分从溢油中挥发进入大气,溶

解使可溶性组分进入海洋,乳化过程形成一种含悬浮油滴的液体,由太阳辐射引起的光化学氧化,由细菌引起的生物降解,这些过程都会使油层的化学组成发生改变,影响溢油的性质,油膜中剩余的大多为难蒸发、难溶解、难氧化、难降解的成分^[25]。经过蒸发、溶解和生物降解等过程,溢油会逐渐从海面消失,经过光化学氧化,由于氧化产物的加入,溢油对生物的毒害可能会变大。鉴于此,可以通过研究这个过程对化学组成的变化,对于了解溢油对水体和海洋生物的影响,制定预警措施和实施治理手段具有重要意义。

4 展望

溢油在海水中的行为是一个非常复杂的过程。受到风、浪、流等动力因素、非动力环境因素以及油品特性等多种因素的支配,包括在重力、表面张力、惯性力和黏性力作用下的自身扩展,蒸发、溶解、乳化,光氧化和生物降解等风化过程引起的化学变化,流场、风力等动力因素作用下的漂移运动以及包含在其中的随机性。这些过程之间相互作用,相互影响。由于溢油系统是一个不确定复杂系统,内部组织的结构是时刻变化的,且这样一个复杂系统的特征反映到研究过程,就表现为涉及学科知识多种多样,信息来源各不相同,有的定量有的定性,而且信息精度不均衡,系统参数敏感性很不一致。对复杂系统不可能将其原形完全模拟出来进行实验和观察。采用单纯的调查研究方法也只能触及其某一侧面或某一瞬间,不能从整体上反映其变化和发展。所以,阐明海上溢油的归宿,了解溢油对海洋生物的影响,就必须从多学科对风化过程机理进行研究,方能诠释溢油行为变化的内在机制。

参考文献:

- [1] Verma P, Wate S R, Devotta S . Simulation of impact of oil spill in the ocean—a case study of Arabian Gulf[J] . *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, **146**(1-3): 191-201.
- [2] 姜卫星, 黄浦江溢油事故的数值模拟研究[D] . 上海, 同济大学, 2007.
- [3] 范志杰, 宋春印 . 海洋溢油的风化过程及其对环境的影响[J] . *油气田环境保护*, 1996, **6**(1): 54-57.
- [4] 刘彦呈, 殷佩海, 林建国, 等 . 基于 GIS 的海上溢油扩散和漂移的预测研究[J] . *大连海事大学学报*, 2002,

- 28(3): 41-44.
- [5] FAY J A .The Spread of oil slicks on a calm sea[A] .Oil on the Sea[C] .New York : Plenum Press , 1969 .53-63 .
- [6] Elliott A J, Hurford N, Penn C J . Shear diffusion and the spreading of oil-slicks[J] . **Marine Pollution Bulletin**, 1986, **17**(7): 308-313 .
- [7] 梁平, 张建华, 周磊 . 海上溢油扩散的数值模拟[J] . 科技创新导报, 2008, 13: 161-162.
- [8] 郭运武, 刘栋, 钟宝昌, 等 . 风对河道溢油扩展、漂移影响的实验研究[J] . 水动力学研究与进展, 2008, **23**(4): 446-452.
- [9] Haizhou C, Daming L, Xiao L . Mathematical modeling of oil spill on the sea and application of the modeling in Daya Bay[J] . **Journal of Hydrodynamics**, 2007, **19**(3): 282-291 .
- [10] Stiver W, Mackay D . Evaporation rate of spills of hydrocarbons and petroleum mixtures[J]. **Environmental Science & Technology**, 1984, **18**(11): 834-840 .
- [11] Regnier Z R, Scott B F . Evaporation rates of oil components[J] . **Environmental Science & Technology**, 1975, **9**(5): 469-472 .
- [12] Fingas M F . Modeling evaporation using models that are not boundary-layer regulated[J] . **Journal of Hazardous Materials**, 2004, **107**: 27-36 .
- [13] Mackay D, Paterson S, Nadeau S . Calculation of the evaporation rate of volatile liquids[R]. Louisville Ky : Proceedings of National Conference on Control of Hazardous Material Spills, 1980.
- [14] Lehr W, Jones R, Evans M, *et al* . Revisions of the ADIOS oil spill model[J] . **Environmental Modelling & Software**, 2002, **17**(2): 191-199 .
- [15] Fingas M F, Stoodley R, Laroche N . Effectiveness testing of oil spill-treating agents[J]. **Marine Environmental Research**, 1990, **7**(4): 337-348.
- [16] Daling P S, Moldestad M O, Johansen O, *et al* . Norwegian testing of emulsion properties at sea—The importance of oil type and release conditions[J] . **Spill Science & Technology Bulletin**, 2003, **8**(2): 123-136 .
- [17] Lee R F . Photo-oxidation and photo-toxicity of crude and refined oils[J] . **Spill Science & Technology Bulletin**, 2003, **8**(2): 157-162 .
- [18] Hanson D . 1st tests completed at new chemical spill test site[J] . **Chemical & Engineering News**, 1986, **64**(35): 20-21 .
- [19] Plata D L, Sharpless C M, Reddy C M . Photochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil films[J] .**Environmental Science & Technology**, 2008, **42**(7): 2432-2438 .
- [20] Venosa A D, Zhu X Q . Biodegradation of crude oil contaminating marine shorelines and freshwater wetlands[J] . **Spill Science & Technology Bulletin**, 2003, **8**(2): 163-178 .
- [21] Atlas R M, Boehm P D, Calder J A . Chemical and biological weathering of oil, from the Amoco Cadiz spillage, within the littoral zone[J] . **Estuarine Coastal and Shelf Science**, 1981, **12**(5): 589-608 .
- [22] Prince R C, Elmendorf D L, Lute J R, *et al* . 17- α (H), 21- β (H)-hopane as a conserved internal marker for estimating the biodegradation of crude oil[J]. **Environmental Science & Technology**, 1994, **28**(1): 142-145 .
- [23] 娄厦, 刘曙光 . 溢油模型理论及研究综述[J] . 环境科学与管理, 2008, **33**(10): 33-37 .
- [24] 汪守东, 沈永明, 郑永红 . 海上溢油迁移转化的双层数学模型[J], 力学学报, 2006, **38**(4): 452-461 .
- [25] Hoult D P . Oil Spreading on the Sea[J] . **Annual Review of Fluid Mechanics**, 1972, **4**: 341-368 .

(本文编辑: 张培新)