

海水中沉底油的风化特性及鉴别方法研究

杨世莉, 孙冰, 严志宇, 刘慧, 张硕慧, 刘正江

(大连海事大学 环境科学与工程学院, 辽宁 大连 116026)

摘要: 通过对具有代表性的两种原油和两种船用燃油进行 340 d 的室外模拟风化模拟实验, 运用 GC-FID 法和同步荧光光谱法对海水中风化的漂浮油和沉底油的特性进行分析, 为沉底油溯源提供相关依据, 以此完善海上溢油事故的监管工作。结果表明: 4 种实验油品的漂浮油和沉底油荧光光谱差别不大, 因此可以用荧光光谱法初步测定沉底油的风化时间; 沉底油受蒸发、光解等影响弱于漂浮油, 其 GC 可保持低碳组分峰形, 并且由于生物降解, 沉底油的气相色谱图中均出现不可分辨的复杂混合物 (UCM) 的特征图谱, 可以作为判断是否沉底的判据; 两种方法相结合, 可以建立一种确定溢油时间、风化经历及方法, 以便对溢油进行更准确的溯源。

关键词: 长期风化; 沉底油; 气相色谱; 荧光特性

中图分类号: P76 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2014)08-0046-06

doi: 10.11759/hyqx20130530004

全球经济一体化进程的加快和全球对能源需求的迅猛增长, 促使海上交通运输业蓬勃发展, 石油勘探开采量大幅的上升, 由此引发海洋溢油事故频繁发生。海上溢油经过风化和海动力等多重作用后, 会有部分溢油发生沉底或半潜于海水中, 但在一定条件下, 有可能上浮。这部分溢油尽管在海面上不可见, 但是却造成极大的生态灾难和经济损失。海水中的溢油经过沉底或半潜, 其风化历程和漂浮油具有很大差异, 因而急需研究沉底油发生的变化特征, 以便寻找追溯溢油源头的合适方法, 以此完善海上溢油事故的监管工作。由于沉底油沉降过程中其风化程度和表面油具有很大差异, 这加剧溢油溯源的困难。

石油因其形成条件的不同而导致化学特征具有明显的不同^[1], 石油产品因油源和炼制过程的差异使得成品油的化学特征也不一致^[2], 各类油品的鉴别正是基于油品之间的差异性对其进行溯源^[3]。目前用于石油组分鉴别的方法主要有: 气相色谱法 (GC-FID)^[4]、气相色谱/质谱法 (GC-MS)^[5]、高效液相色谱法 (HPLC)^[6]、超临界流体色谱法 (SFC)^[7]、荧光光谱法^[8]、红外光谱法 (IR)^[9] 和重量法^[10] 等。石油的成分复杂, 目前尚没有一种方法将油的全部指纹特征信息表达出来, 需要多种方法综合分析鉴别^[11]。GC-FID 的谱图能够直接反映出油品中正构烷烃的相对含量及分布特征等全部信息, 是溢油鉴别首选的分析方法^[1]。荧光光谱的谱带窄、易于分析、选择性高、

散射光干扰小, 尤其适合石油等多组分混合物的分析, 是溢油鉴别有效的分析方法^[12]。本文选用荧光光谱法和气相色谱法 (GC-FID) 研究长期风化的漂浮油和沉底油的特性变化, 探讨经风化的漂浮油及沉底油鉴别的适用方法。

1 实验部分

1.1 风化实验

重质油才有可能沉潜, 因此实验选用的油为渤海原油和重质船用燃油, 分别为原油 1#、原油 2#、燃油 1# (运动黏度 180CST)、燃油 2# (运动黏度 380CST)。

风化实验位于大连敞开地带的室外, 北纬 38°51'56.51", 东经 121°31'16.56"。风化槽为直径 960 mm、高度为 710 mm 的塑料桶。表面的油膜初始厚度为 1.5~3 mm; 沉底油由渤海海边细砂黏附而沉积至水底, 由此得到漂浮态和沉底态的油。前者主要受蒸发和光解作用的影响, 后者更多地经历生物降解。海水为渤海海水。表层水每日鼓泡 4 h, 模拟

收稿日期: 2013-05-30; 修回日期: 2013-10-25

基金项目: 交通部北海事局科研基金项目

作者简介: 杨世莉 (1987-), 女, 山东莒县人, 硕士研究生, 主要从事环境污染治理, 电话: 0411-84725275, E-mail: 794233535@qq.com; 孙冰, 通信作者, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从污染控制、低温等离子体及应用、节能技术等领域的研究, 电话: 0411-84725275, E-mail: sunb88@dlmu.edu.cn; 严志宇, 通信作者, 博士, 副教授, 海上溢油风化过程的研究, 电话: 0411-84724362, E-mail: yanzy@dl.cn

波浪和充氧, 采样自然风吹拂和阳光照射。

实际过程中, 沉底油在海底经历的时间可能会很长, 因此拟定的风化时间 340 d。实验起始于 2011 年 10 月 17 日, 结束于 2012 年 9 月 26 日。经历的气象条件特点为: 四季分明、年平均气温 9℃, 1 月的日平均气温 -4.5~8℃, 7 月的日平均气温 22~24℃。全年日照约为 2 500 h, 日照率为 60%。风化实验条件接近渤海海上环境。

1.2 油品测试

1.2.1 气相色谱分析

将 7 g 硅胶和少量无水硫酸钠用正己烷湿润后做固定相; 用 15 mL 洗脱剂($V_{\text{二氯甲烷}} : V_{\text{正己烷}} = 2 : 1$)将 0.2 g 待测油品溶解并进入层析柱洗脱, 收集层析后的溶液, 用氮吹仪浓缩后, 封存待测。

样品分析所用的色谱仪器为日本岛津有限公司的 2010 气相色谱仪。色谱分析条件为: 石英毛细管色谱柱(HP-5; 30 m×0.25 mm×0.25 μm); 载气 N_2 流量 30 mL/min; H_2 流量 40 mL/min; 无分流进样 1 μL; 进样口温度 280℃; 检测器温度 300℃; 初始温度 60℃, 以 20℃/min 升温至 100℃, 保持 2 min, 再以 8℃/min 升温至 280℃, 保持 25 min。

1.2.2 荧光分析

用 5 mL 正己烷充分溶解 0.05 g 待测油品, 移取 20 μL 上清液定容到 10 mL, 用漩涡混匀器混匀后待测。

分子荧光分光光度计为美国的 Varian。测试条件为: 激发波长为 220~600 nm; 激发和发射狭缝宽度 5 nm; 固定波长差($\Delta\lambda$)为 30 nm.; 扫描速度为 600 nm/min。

2 结果分析与讨论

2.1 海水中风化的漂浮油、沉底油荧光特性的变化

2.1.1 4 种油品荧光光谱图的基本特征

将 4 种油品未风化、表层风化油、沉底油进行荧光光谱测量, 发现同一种油品的风化后, 漂浮油和沉底油的荧光光谱大致相同, 图 1 为典型燃油的荧光图谱, 对 4 种油品漂浮油、沉底油的荧光光谱进行解析, 特征峰的荧光强度如表 1 所示。

两种原油都只有一个最强荧光特征峰, 分别位于 333.07 nm 和 334 nm 处。由两种原油的出峰位置可知两种原油中的荧光物质主要以萘系为主, 同时还存在苯及其烷烃衍生物、菲、蒽、芘等小分子多

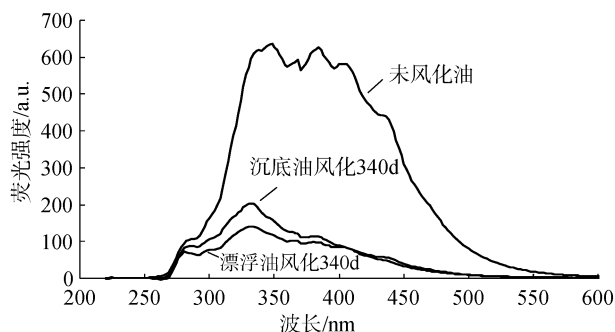


图 1 燃油 1#及其风化 340 d 的漂浮油、沉底油荧光光谱图
Fig.1 Synchronous fluorescence spectra of fuel oil 1# at its initial state and its floating and sunken states weathered for 340 d

表 1 4 种油品漂浮油、沉底油的特征峰荧光强度
Tab.1 Fluorescence intensities of characteristic peaks of four kinds of oil at their floating and sunken states, respectively

油品	峰位 (nm)	不同风化时间的荧光强度(a.u.)		
		未风化	340d 漂浮油	340d 沉底油
原油 1#	333.07	185.17	42.40	52.41
原油 2#	334	360.66	159.15	192.08
燃油 1#	348	636.01	140.21	200.65
	384	625.45	96.57	112.70
燃油 2#	333.07	375.53	128.57	142.08
	384	319.48	76.74	87.34

环芳烃类物质^[14], 其中原油 2#中苯及其烷烃衍生物含量较原油 1#少。两种原油所含物质大致相同是由于所选实验油品的来源地相近, 均来自渤海, 只是取自不同区域的钻井平台。而两种船用燃油都具备两个最强荧光特征峰, 虽然第一个荧光特征峰出峰位置不同, 燃油 1#的位于 348 nm, 燃油 2#的位于 333.07 nm 处, 但是第二个荧光特征峰均位于 384 nm 处。由两种船用燃料油的出峰位置可知两种船用燃油中的荧光物质主要以萘系和菲系为主, 同时还存在苯及其烷烃衍生物、蒽、芘、胆蒽、氟代环烯等^[13], 多环芳烃类物质的种类较原油复杂。

2.1.2 风化的漂浮油和沉底油的荧光特性分析

由表 1 可知, 4 种实验油品风化 340 d 后荧光强度都显著下降, 荧光光谱特征基本保持不变。风化 340 d 后, 4 种实验油品的漂浮和底层油的荧光光谱差别不大, 说明 4 种实验油品漂浮油和沉底油的多环芳烃类物质由于风化作用损失的种类与数量相当, 即 4 种实验油品受物理、化学风化和生物降解共同作用的效果大致相同。由此可以得出油品的荧光特性可反映经历的风化时间, 而且不受漂浮还是沉底

状态影响, 这对于沉底油风化时间的确定非常有利。

由图 1 可知, 在风化 340 d 的过程中第二个特征峰有逐渐消失的趋势。这是由于燃料油第二个特征峰比第一个特征峰风化速率快, 在为期 340 d 的风化实验中, 每 30 d 取样测量其荧光光谱, 两特征峰的比值见图 2。若第二个特征峰消失, 则说明该燃料油已受到重度风化。燃油第一特征峰和第二特征峰的比值随风化时间的变化见图 2, 可由该比值确定油(不管是漂浮态还是沉底态)的风化时间。

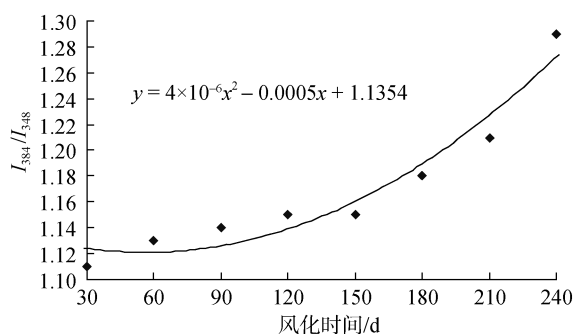


图 2 燃油 1# 荧光光谱特征峰比值随风化时间的变化图
Fig. 2 Changes of fluorescence characteristic peak ratios of fuel oil 1# with weathering time

2.2 风化的漂浮油、沉底油色谱特征变化

分析测定了三种实验油品未风化、风化 340 d 后漂浮油和沉底油的 GC 谱图(图 3 至图 5), 分析比较了漂浮油和沉底油中正构烷烃的分布与含量的异同, 对其进行鉴别。其中原油 2# 的烷烃组分基本没有被检测出来, 因此, 原油中烷烃特征是以原油 1# 实验数据为依据的。

2.2.1 三种油品的谱图特征

观察三种实验油品未风化的原始谱图(图 3)可知, 原油 1# 表现出理想的正构烷烃分布模式, 其含量丰富(峰高的绝对值比燃油多一个数量级); 两种燃油则所含杂质较多, 正构烷烃分布不如原油范围广且含量没有原油丰富。从两种燃油的气相谱图中可以清晰地看到, 两种燃油明显的大量添加的轻质组分, 这是因为两种燃油是由渣油和柴油调和而成的缘故。两种燃油的谱图中含有 UCM(unresolved complex mixture, 俗称“鼓包”), 说明燃油的成分比原油复杂。

2.2.2 风化后的漂浮油和沉底油的特征变化

从同种油中组分含量的变化来看, 经过 340 d 的风化后, 漂浮油受蒸发作用组分损失严重, 尤其是 C16 以下的低碳轻组分已被风化掉; 而沉底油由于

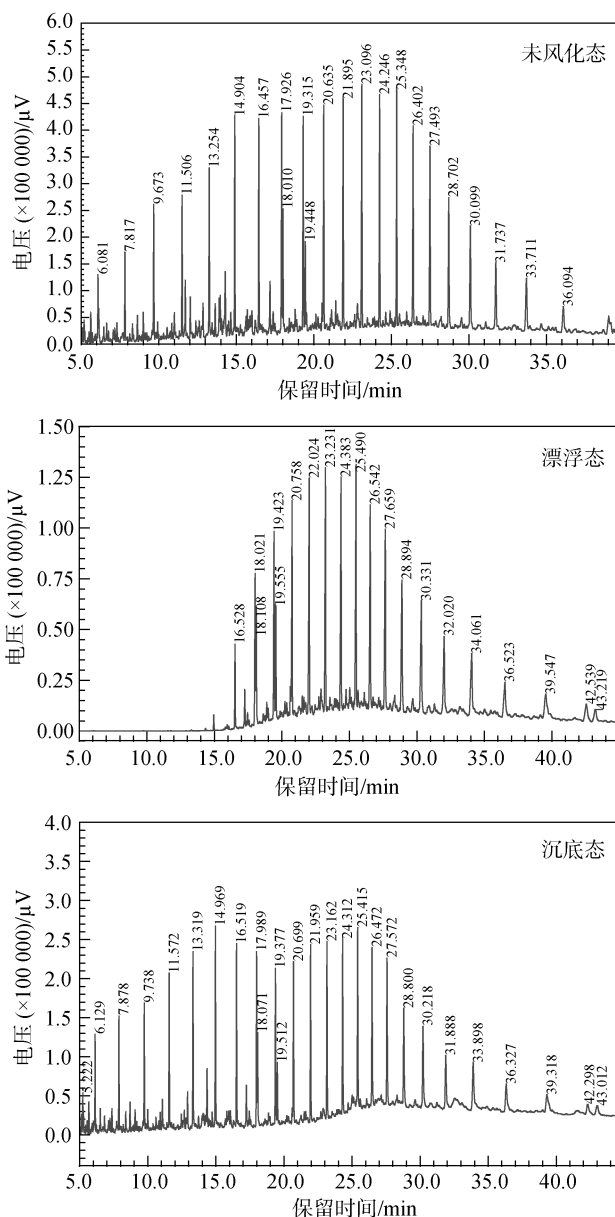


图 3 原油 1# 气相色谱图
Fig. 3 GC chromatogram of crude oil 1 #

受蒸发影响小, 它的低碳轻组分仍然保留, 但是其高碳组分中有部分风化程度较其他组分略大, 这可能受底部的微生物选择性缓慢作用的结果。

从同种油中峰形的变化来看, 经过 340 d 的风化后, 漂浮油除了轻质组分因完全风化而缺少低碳部分外, 仍保持良好的正构烷烃分布; 而沉底油的分布特征为“双驼峰”(因某些高碳组分的风化程度较其他组分略大), 并且沉底油中出现 UCM(不可分辨的复杂混合物)或者 UCM 的增大。此外, 经过 340 d 的风化后, 漂浮油的相对含量大幅度的减少; 而沉底

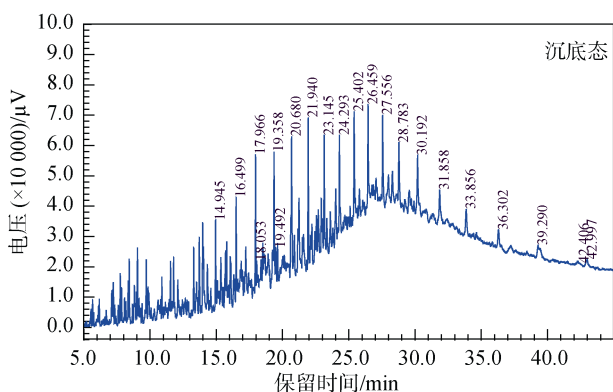
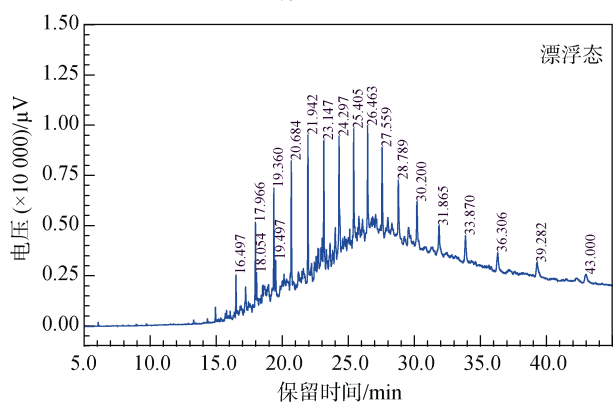
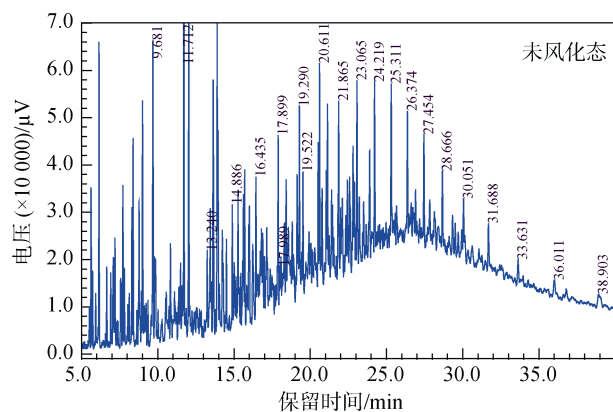


图4 燃油1#气相色谱图

Fig.4 GC chromatogram of fuel oil 1 #

油的杂峰变化不大。

分析上述实验结果可知: 经过 340 d 长期风化后, 由于漂浮油受蒸发、光解作用强烈, 沉底油正构烷烃的损失程度弱于漂浮风化油; 沉底油受生物降解等风化影响, 气相色谱图中均出复杂混合物(UCM)的特征图谱。

2.3 荧光光谱法与气相色谱法对沉底油的鉴定

关于沉底油的溯源在世界范围内是一个很大的难题, 各种原油和燃油的复杂性, 溢油事故发生的不确定性, 海况的多样性等多方面的因素导致沉底

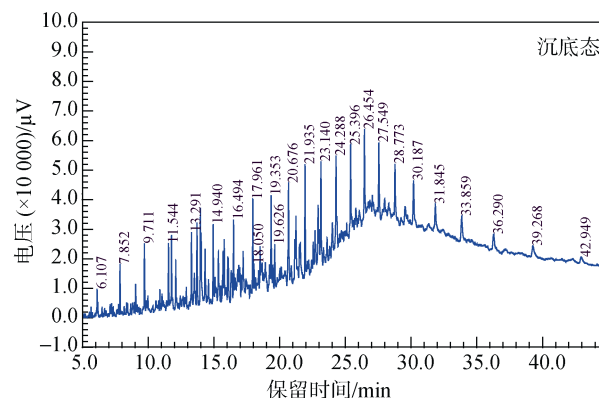
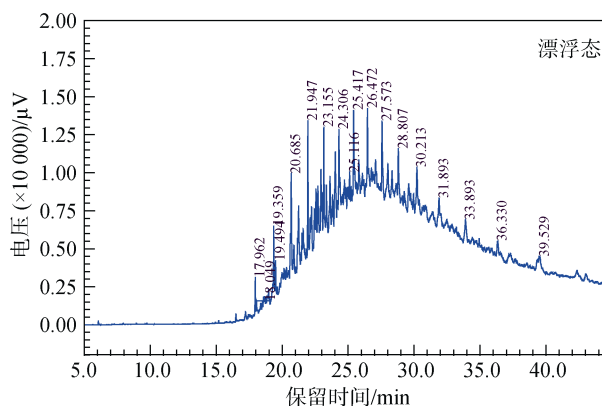
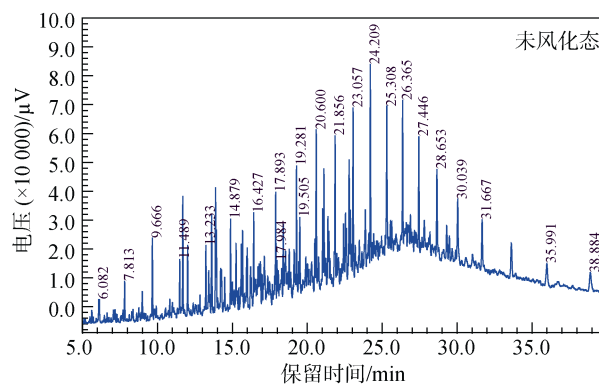


图5 燃油2#气相色谱图

Fig.5 GC chromatogram of fuel oil 2 #

油鉴别困难和风化时间的不确定性。由章节 2.1 所述油品的荧光特性是由风化时间决定的, 不受漂浮还是沉底状态影响, 这样就可以利用荧光光谱法确定沉底油的风化时间, 如用特征比与时间的关系曲线或拟合方程进行准确判断。再由章节 2.2 所述的气相色谱法(GC-FID), 根据其低碳成分风化程度的强弱及 UCM 的特征, 判断出具体是漂浮风化油还是沉底油, 即对其风化历程(如是否经历沉底和再悬浮)进行判断, 最后通过特征值及其比值判断风化程度。

由此可见, 荧光光谱法和气相色谱法(GC-FID)相结合, 可以建立一种判断沉底油风化时间及溢油

风化历程、风化程度的方法。该法可为溢油的进一步溯源提供依据,即在此基础上,结合气相色谱/质谱法(GC-MS)^[5]、高效液相色谱法(HPLC)^[6]、红外光谱法(IR)^[9]等分析方法,进行多方位指纹鉴定,以获得溢油准确溯源。

3 结论

运用荧光光谱法和气相色谱法(GC-FID)对4种实验油品未风化的原始状态、风化340 d的漂浮油及沉底油进行研究分析,结果表明:

(1) 在风化340 d内4种实验油品的漂浮油和沉底油荧光光谱差别不大,油品的荧光特性是由风化时间决定的,而且不受表层还是沉底状态影响,因此可以用荧光光谱法初步测定沉底油的风化时间。

(2) 通过对气相图谱的分析发现,漂浮油的低碳成分风化损失彻底,沉底油受风化影响的程度弱于漂浮油,保持低碳成分,并且沉底油的气相谱图中均出复杂混合物(UCM)的特征图谱。

(3) 荧光光谱法和气相色谱法(GC-FID)相结合,可以建立一种沉底油风化时间及风化历程和风化程度的判断方法。即先用荧光光谱法确定沉底油的风化时间,再利用气相色谱法(GC-FID)进一步研究是否经历沉底,为进一步溯源提供依据。

致谢:感谢河北海事局科研基金、国家海洋局北海分局重点实验室开放基金及中央高校基础科研业务费专项资金支持。

参考文献:

- [1] Zhendi Wang, Merv Fingas, David S. Page Oil spill identification[J]. Journal of Chromatography A, 1999, 843: 369-411.
- [2] Isaac R Kaplan, Shan-Tan Lu, Hossein M Alimi, et al. Fingerprinting of High Boiling Hydrocarbon Fuels, Asphalts and Lubricants[J]. Environmental Forensics, 2001, 2: 231-248.
- [3] 张春昌. 论溢油鉴定在海事行政执法中的法律适用[J]. 交通环保, 2001, 22(6): 15-23.
- [4] Zhendi Wang, Fingas M, Lambert P, et al. Characterization and identification of the detroit river mystery oilspill [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1038: 201-214.
- [5] Jan H. Christensen, Giorgio Tomasi, Asger B. Hansen. Chemical fingerprinting of petroleum biomarkers using time warping and CA[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 255-260.
- [6] 付晓泰, 王振平, 毕丽飞. 用高效液相色谱法预测两油层合采过程中单层的产量分数[J]. 色谱, 2000, 18(4): 318-321.
- [7] Venter A, Rohwer E R, Laubscher A E. Analysis of alkane, alkene, aromatic and oxygenated groups in petrochemical mixtures by supercritical fluid chromatography on silica gel[J]. Journal of Chromatography A, 1999, 847: 309-321.
- [8] 何晓媛, 石金辉, 辛海虹. 南海区平台石油的特征荧光光谱分析[J]. 海洋环境科学, 2004, 23(4): 60-63.
- [9] 徐广通, 刘泽龙, 杨玉蕊, 等. 近红外光谱法测定柴油组成及其应用[J]. 石油学报(石油加工), 2002, 18(4): 65-72.
- [10] Hossein Alimi, Thomas Ertel, Bettina Schug. Fingerprinting of hydrocarbon fuel contaminants: literature review[J]. Environmental Forensics, 2003, 4: 25-38.
- [11] Wang Hanwen, Xu Hui, Guan Yafeng. Column switching-back flushing technique for the analysis of aromatic compounds in gasoline[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 972: 253-258.
- [12] 孙培艳, 周青, 李光梅, 等. 原油中多环芳烃内标法指纹分析[J]. 分析测试学报, 2008, 27(4): 344-348.
- [13] 夏锦尧. 实用荧光分析法[M]. 北京: 中国人民公安大学出版社, 1992: 3-20.

Weathering characteristics and identification method for sunken oils in seawater

YANG Shi-li, SUN Bing, YAN Zhi-yu, LIU Hui, ZHANG Shuo-hui, LIU Zheng-jiang
(Environmental Science and Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

Received: May, 30, 2013

Key words: Long-term weathering; Sunken oil; Gas chromatography; Fluorescent characteristics

Abstract: The long-term outdoor weathering simulation experiments on two types of crude oils and two types of fuel oils were conducted for almost a year. Both floating oil and sunken oil in the seawater were analyzed by gas chromatography (GC-FID) and synchronous fluorescence spectrometry, aiming at tracing spilled oil and perfecting the supervision over oil spill in the ocean. The results showed little difference between floating oil and sunken oil's fluorescence spectra, so the fluorescence spectroscopy can be used to determine the weathering time the sunken oil has experienced. Sunken oil suffers weaker evaporation and photolysis processes than floating oil and maintains GC peaks of low carbon components, and there is also feature of unresolved complex mixtures (UCM) for biodegradation. All of these can be used to judge whether the spill oil has sunken. A method can be established to determine oil spill weathering time and progresses through combining the two analysis technologies, leading to a more accurate tracing of the oil spill.

(本文编辑: 康亦兼)