

气相色谱指纹法在海上油污染源鉴别中的应用

陈伟琪 张珞平

(厦门大学海洋环境科学教育部重点实验室, 厦门大学环境科学研究中心 厦门 361005)

提要 通过一个具体案例, 探讨了气相色谱指纹法在海上油污染源鉴别中的应用。该鉴别方法基于样品的正构烷烃气相色谱指纹分析, 选择既能表征油种固有特性, 又受风化影响较小的正十七烷($n-C_{17}$)、正十八烷($n-C_{18}$)、姥鲛烷(pr)、植烷(ph)和正二十烷($n-C_{20}$)等特征烷烃作为判据, 可信度大, 而且整个操作流程短(一般不超过半天), 较简便易行。

关键词 海洋, 油污染源, 鉴别, 正构烷烃气相色谱指纹法

中图分类号 X 834 **文献标识码** A **文章编号** 1000-3096(2003)07-0067-04

溢油鉴别是海洋环境保护的一个重要课题。一旦发现海上溢油, 如果能及时、快速、准确地查明其来源, 对于尽快采取有效的控制和治理对策, 依法追究肇事者的责任至关重要。

早在 1978 年, 美国海岸警备队就成立了油品鉴别中心实验室(后更名为海上安全实验室(Marine Safety Laboratory, MSL))。经过 20 多年的努力, 美国海岸警备队建立了一套完整的溢油鉴别系统, 在贯彻实

施油污染法, 有效地防止船舶运输、海上石油开发等造成的油污染方面发挥了独到的作用, 值得借鉴。其

第一作者: 陈伟琪, 出生于 1955 年, 副研究员, 目前在研课题项目“浙江象山港环境容量和总量控制研究”。E-mail: wqchen@jingxian.xmu.edu.cn

收稿日期: 2003-01-08; 修回日期: 2003-02-18

分析油品的的方法主要包括气相色谱法 (GC)、荧光光谱法、红外光谱法 (IR)、高效液相色谱法 (HPLC) 以及气相色谱-质谱联用 (GC/MS) 技术^[1]。其中, GC 和 GC/MS 应用最广泛^[2]。进行溢油鉴别时, 通常选择正构烷烃或多环芳烃 (PAH) 作为目标分析物, 采用 GC 或 GC/MS 技术获取油品的指纹, 然后将溢油样和可疑源的指纹相对比, 来确认污染源^[2]。与 GC 相比, GC/MS 运行费用较昂贵, 操作难度也较大。正构烷烃的测定一般借助于 GC 就可完成, 无论是样品的前处理、仪器分析或分析数据的比较判别等都比 PAH 简单得多。但 PAH 抗风化性相对较强。

从实用性和可靠性考虑, 本研究以正构烷烃气相色谱指纹分析为基础, 又选择能表征油种固有特性, 而且受风化影响较小的正十七烷 ($n-C_{17}$)、正十八烷 ($n-C_{18}$)、姥鲛烷 (pri)、植烷 (phy) 和正二十烷 ($n-C_{20}$) 等特征烷烃作为判据, 二者相结合可望使正构烷烃气相色谱指纹法成为鉴别海上溢油源的一种既快速简便、又有效可信的方法。本文通过一个具体的应用实例, 探讨了该鉴别方法的可行性和有效性, 结果令人满意。

1 材料与方 法

1.1 仪器

美国惠普公司 HP 5890E 气相色谱仪, 配有 FID 检测器和 $30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ HP-5 石英毛细管柱。

1.2 试剂药品

环己烷, 正己烷, 正构烷烃标准物。

层析用硅胶 (100~200 目) 和活性氧化铝 (60~80 目) 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘 2 h 后保存于干燥器内备用。

1.3 分析步骤

含水油样先用环己烷萃取, 然后经硅胶/氧化铝柱分离净化, 正己烷淋洗出烷烃组分。取 $0.1\text{ }\mu\text{L}$ 正己烷淋出液进行气相色谱分析。

1.4 气相色谱条件

进样口温度: $280\text{ }^\circ\text{C}$; 检测器温度: $300\text{ }^\circ\text{C}$; 载气: 高纯 H_2 ; 程序升温: 初温 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 1 min , $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 停 2 min , $8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $280\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 12 min 。色谱进样采用 HP7673 自动进样器, 无分流进样。

2 应用实例

2.1 现场样品采集

厦门东渡海面曾发生一起船舶倾废事件。厦门

港务监督接到群众举报后当天上午即前往调查, 发现停泊于东渡 3 号泊位的 APJ ANAND 货轮附近有大片漂油, 当即采集了海面漂油样 (编号 1) 和 APJ ANAND 货轮船舱内的含油污水样 (编号 2)。采集的样品于第 2 天送至作者所在的实验室进行油种鉴别分析。

2.2 样品 GC 分析结果

1 号和 2 号样的前处理和 GC 分析步骤如上所述, 两个样品的正构烷烃气相色谱图见图 1 和图 2。正

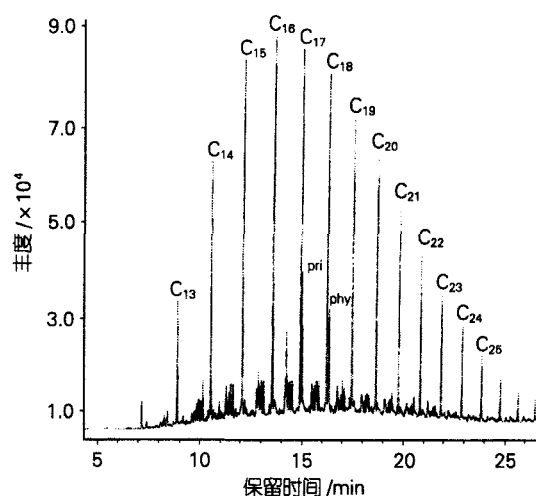


图 1 样品 1 正构烷烃的气相色谱图

Fig. 1 Gas chromatogram of n-alkanes in sample 1

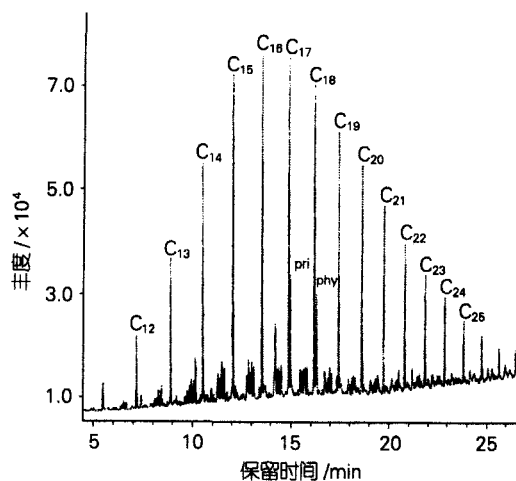


图 2 样品 2 正构烷烃的气相色谱图

Fig. 2 Gas chromatogram of n-alkanes in sample 2

十烷 (n-C₁₀) 至正十九烷 (n-C₁₉) 与 n-C₂₀ 相对丰度的比值以及 n-C₁₇, n-C₁₈, pri, phy 和 n-C₂₀ 等特征烷烃之间的相对丰度之比分别列于表 1 和表 2。

表 1 正构烷烃与正二十烷相对丰度比值

Tab. 1 Ratios of n-C₁₀₋₁₉ to n-C₂₀

样品 编号	A ₁₀ / A ₂₀	A ₁₁ / A ₂₀	A ₁₂ / A ₂₀	A ₁₃ / A ₂₀	A ₁₄ / A ₂₀	A ₁₅ / A ₂₀	A ₁₆ / A ₂₀	A ₁₇ / A ₂₀	A ₁₈ / A ₂₀	A ₁₉ / A ₂₀
1	≈0	≈0	0.11	0.45	0.86	1.31	1.38	1.32	1.26	1.08
2	≈0	0.16	0.41	0.74	1.14	1.43	1.53	1.46	1.29	1.12

注: A₁₀代表 n-C₁₀的相对丰度, 其余类推。

表 2 特征烷烃相对丰度比值

Tab. 2 Ratios of some characteristic alkanes

样品编号	A ₁₇ /A _{pri}	A ₁₈ /A _{phy}	A _{pri} /A _{phy}	A ₁₇ /A ₁₈	A ₂₀ /A _{phy}
1	1.95	1.79	1.05	1.13	1.55
2	2.10	1.83	1.05	1.13	1.52

注: A_{pri}和 A_{phy}分别代表 pri 和 phy 的相对丰度。

3 讨论

3.1 溢油鉴别原理

石油是由数千种不同浓度的有机化合物组成的复杂混合物。这些有机物是由大量物质在不同地质条件下经长时间的化学转化形成的, 导致了形成于不同条件或环境下的各种原油具有明显不同的化学特征。精练过程将原油分馏成不同沸点的产品, 从极易挥发的汽油到柴油, 以至重质燃油等。这些不同的油品在化学组成(如: 直链烃组成)上仍存在差异。正构烷烃气相色谱指纹法正是根据油品的这一特性, 通过分析比较不同油品的正构烷烃气相色谱指纹特征来进行油种鉴别。美国的 MSL 认为采取溢油指纹分析和可疑油源比较的方法最实用有效^[1]。

应该指出的是, 油品一旦释放进入海洋环境会发生蒸发、水化、溶解、乳化、光化学氧化、生物降解等多种过程, 统称为风化作用^[3]。烃类化合物受风化作用的影响会有不同程度的组分丢失, 导致油品的化学组成及其指纹发生变化。但是它们也具有一定的稳定性。如, n-C₁₇, n-C₁₈, 姥鲛烷, 植烷等特征烷烃都具有一定的抗风化能力, 即使有所改变, 也是各组分对成比例的下降, 对鉴别结果基本无影响^[4,5]。

3.2 数据分析与讨论

1 号和 2 号样品的正构烷烃色谱图(图 1 和 2)在保留时间上呈大约等间距的分布, 其中具有显著地球

化学特征的姥鲛烷、植烷分别与 n-C₁₇和 n-C₁₈有较好的分离。两个样品各正构烷烃的保留时间非常相似, 但谱图的外形轮廓及优势烃的分布不尽相同。1 号样品各正构烷烃主要分布在 C₁₃至 C₂₅, C₁₅~C₁₇丰度较高, 低分子量烷烃的含量明显较低。2 号样品主要分布在 C₁₂至 C₂₅, C₁₅~C₁₈丰度较高。

通常, 正构烷烃的风化作用因分子量不同而异, 一般情况下分子量越低风化越明显。C₁₅以后的烃类受风化的影响较小, C₂₀可视为较难风化的烃类^[6]。因此, 由表 1 所列的两组 n-C₁₀至 n-C₁₉与 n-C₂₀相对丰度的比值, 可分析 1 和 2 号油样的风化程度。显而易见, 两个样品的正十烷基本上都被风化掉了, 但 1 号样 C₁₁~C₁₇烷烃的损失比 2 号样明显。正十八烷以后两个样品的比值则非常接近。由此表明 1 号样在海上经历的风化作用比 2 号样(采自 APJ ANAND 货轮船舱)更剧烈。

由于 1 和 2 号油样风化程度的差异, 因而不能简单依据两个样品正构烷烃色谱图的外形轮廓和出峰碳数范围来判断其是否为同一油品。为了准确进行鉴别, 选择受风化影响小又具有油种固有特性的正十七烷、正十八烷、姥鲛烷、植烷和正二十烷等特征烷烃进行指纹定量, 并参照生物标志物比值的表示法^[6], 求出这些特征烷烃之间的丰度之比(表 2), 进一步加以比较。从表 2 可见, 两个样品的各对特征比值都非常接近, 相对偏差为 0~3.7%, 均在仪器分析的误差范

围之内。因而,可断定所分析的两个油样为同一油品,即海面漂油(1号样)来源于采集2号样的 APJ ANAND 货轮。这一结果完全符合实情。有关部门经调查核实后确认,厦门东渡海面出现的大片漂油系 APJ ANAND 货轮排放其船舱内的含油污水所致。

4 结语

本文将正构烷烃气相色谱指纹法应用于厦门海域一个具体案例的油污染源鉴别,获得了满意的结果。该鉴别方法基于样品的正构烷烃气相色谱指纹分析,选择受风化影响较小,又能表征油种固有特性的正十七烷、正十八烷、姥鲛烷、植烷和正二十烷等特征烷烃作为判据,可信度大,对于经历一定风化作用的海面溢油仍可进行有效的鉴别。整个操作流程(包括样品的前处理、GC测定和数据分析)一般不超过半

天,既简便易行,又实用可靠。

参考文献

- 1 曹立新,于沉鱼,林伟,等. 美国海岸警备队的溢油鉴别系统. 交通环保, 1999, 20(2): 39-42
- 2 Wang Z D, Merv F, David S P. Oil spill identification. *Journal of Chromatography A*, 1999, 843(1-2): 369-411
- 3 张珞平,吴瑜端. 石油的海洋地球化学行为. 海洋环境科学, 1986, 5(2): 53-63
- 4 杜怀勤,孙华. 气相色谱法在海洋溢油鉴别中的应用研究. 油气田环境保护, 2001, 11(2): 38-40
- 5 徐恒振,周传光,马永安,等. 溢油海水环境化学行为的研究. 交通环保, 2001, 21(6): 7-11
- 6 徐恒振. Fuzzy 相关分析鉴别海面溢油. 海洋环境科学, 1995, 14(1): 55-58

APPLICATION OF GC FINGERPRINT ANALYSIS TO IDENTIFYING OIL POLLUTION SOURCE ON SEA

CHEN Wei-Qi ZHANG Luo-Ping

(Key Laboratory for Marine Environmental Science of MOE, Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Received: Jan., 8, 2003

Key Words: Sea, Oil pollution source, Identification, GC fingerprint of n-Alkane

Abstract

Gas chromatographic fingerprint analysis was applied to identify the oil pollution source on sea in a case study. On the basis of the gas chromatographic analysis of n-alkane fingerprint, the method achieved good reliability with selecting some characteristic alkanes (i. e. n-C₁₇, n-C₁₈, n-C₂₀, pristane and phytane) as the criteria of identifying. The whole procedure was simple and facile while expending short time.

(本文编辑:刘珊珊)