

南黄海北部石油污染来源的鉴别*

古堂秀 张添佛 胡兆彬 郭如新

(中国科学院海洋研究所)

石油污染来源的鉴别主要是借助于石油的性质及其组成的特点, 以其固有成分进行直接的比较 (passive tagging), 或是以其包含的一些可鉴别标记物进行鉴别 (active tagging)。石油的特性和化学分析在石油工业中早已做过详细的研究。但是, 石油工业以及海上石油运输漏泄在海洋环境中的石油受到各种因素的影响, 诸如溶解、蒸发、阳光曝晒、氧化以及生物降解作用等等, 都不可避免地导致石油成份的改变。常规的物性测定与石油成份的分析, 作为对环境样品的鉴别 (fingerprint) 就不起作用了。因此, 石油污染来源的鉴别应当依据那些既是石油所具有的特性, 而在环境诸因素的影响下又不易改变的参数。如石油的残留部分的气液色谱, 镍、钒的含量及其比值, 碳、硫同位素含量及其比值的对比等, 均可作为石油污染来源鉴别的参数^[3,5,8]。

E. R. Adlard^[1] 研究了石油的正构烷烃气液色谱的 FID (氢火焰离子鉴定器) 色谱图和 FPD (火焰光度鉴定器) 有机硫色谱图, 用于石油污染来源的鉴别。M. E. Garze^[6] 应用气液色谱 FID, FPD 相结合的方法分析环境油样, 直接比较其色谱图, 并对比其典型的相应峰强度比值以鉴别环境的污染油样。最近, Alanp Bentz^[3] 对环境中溢油的鉴别及使用的各种方法作了较为全面的评述。并对石油在环境中的风化影响, 荧光光谱在石油天然荧光成份分析中的应用, 以及气液色谱、薄层色谱、红外光谱、质谱等分析手段应用于石油污染来源鉴别, 亦作了论述。

对于用来鉴别海洋环境中溢油来源的各项参数, 实际上不可能认为其中某一个参数优越于另一个参数, 而必须进行多参数的综合分析对比。本文只是对取自调查区的海上溢油及一些岸边污染油样和取自可疑来源区油田的原油样品进行气液色谱分析, 对样品中的正构烷烃、有机硫化合物的色谱图作了对比, 绘制了正构烷烃碳数分布曲线^[5], 并以 $(C_{21} + C_{22}) / (C_{28} + C_{29})$ 的比值^[8]作为鉴别南黄海北部石油污染来源的参数。

一、实 验

样品 D₁, D₂, D₃, D₄, D₅ 为取自可疑来源区油田的油样; 样品 B₂, B₄, B₅, G₆, P₁, P₂, P₃ 为取自南黄海北部的漂浮油样; B₆, B₈, F₁₃ 为岸边污染样品。上述样品均在相同的条件下加热蒸馏脱水处理。

正构烷烃组份是从硅胶-氧化铝层析柱分离的饱和烃中, 以尿素-甲醇络合方法分离

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 510 号。

本刊编辑部收稿日期: 1978 年 7 月 26 日。

得到。正构烷烃组份用气液色谱 (FID) 法分析测定其相对含量。

正构烷烃气液色谱条件:

使用仪器 F-17 型气相色谱仪的 FID, FPD 鉴定器

FID 条件 色谱柱 1.5 米 · 1/8 in. O. D. 玻璃管柱

担体 Chromosorb P. DMCS. 80—100 目

固定液 OV-1 3%

氮气 20 Lbf/in²

氢气 16 Lbf/in²

空气 25 Lbf/in²

柱温 120°—290°C, 最终恒温 20 分钟

程序升温速度 5°C/分

汽化温度 300°C

FPD 条件 色谱柱 1.5 米 · 1/8 in. O. D. 玻璃管柱

担体 Chromosorb P. DMCS. 80—100 目

固定液 OV-1 3%

氮气 100 kN/米²

氢气 35 kN/米²

氧气 70 kN/米²

柱温 120°—290°C, 最终恒温 20 分钟

程序升温速度 15°C/分

鉴定器温度 200°C

二、结果和讨论

取自可疑地区油田原油样品 D_1 , D_2 , D_3 , D_4 , D_5 的正构烷烃色谱图(图 1)

在 D_1 , D_2 , D_3 , D_4 , D_5 正构烷烃色谱图上于 C_{20} 及 C_{30} 色谱峰峰尖处作一联线。 D_1 的色谱图中只有少数的几个峰 C_{21} , C_{22} , C_{23} 的峰高穿过联线, 其余均在此联线上。 D_2 的色谱图中 C_{20} 至 C_{30} 之间各峰峰高均穿过联线, 随碳数的增加其超出联线部分逐次降低。 D_3 色谱图中 C_{20} 至 C_{30} 之间各峰峰高明显地穿过联线。 D_4 的色谱图表明, C_{21} , C_{22} , C_{23} 峰峰高在联线上, 而 C_{23} 以后各峰峰高均穿过此联线。 D_5 的色谱图中 C_{21} , C_{22} , C_{23} 各峰穿过联线, 而 C_{23} 以后各峰峰高均在此联线之下。

D_1 , D_2 , D_3 , D_4 , D_5 的有机硫色谱图(图 2)

图 2 表明, D_3 与 D_1 , D_2 , D_4 , D_5 有明显的差别。在 D_1 与 D_2 图中可看出它们色谱峰中 a, b 峰峰高的差别, D_1 的 a 峰峰高大于 b 峰峰高, 而 D_2 之 a 峰峰高小于 b 峰峰高。 D_4 色谱图中在 b 峰之后出现明显的三个峰。 D_5 的 b 峰则不甚明显。故从有机硫的色谱峰图也可粗略地看出它们之间的差别。

D_1 , D_2 , D_3 , D_4 , D_5 的正构烷烃碳数分布曲线(图 3)

D_1 的正构烷烃碳数分布曲线表明, 其正构烷烃高含量区分布在 C_{18} 至 C_{23} 之间, 以 C_{19} 含量为最高。 D_2 的高含量区分布在 C_{19} 至 C_{24} 之间, C_{21} 含量最高。 D_3 的高含量区分

布在 C_{20} 至 C_{25} 之间, C_{23} 含量最高。 D_4 的高含量区分布在 C_{17} 至 C_{25} 之间, C_{17} 含量最高, C_{18} 至 C_{25} 之间含量分布平均。 D_5 的高含量区分布在 C_{19} 至 C_{23} 之间, C_{21} 含量最高, C_{23} 以后各峰峰高随碳数增多而明显降低。

计算了 D_1, D_2, D_3, D_4, D_5 的 $(C_{21} + C_{22})/(C_{28} + C_{29})$ 比值, 其结果见下表:

各样品的 $(C_{21} + C_{22})/(C_{28} + C_{29})$ 比值表

样 品	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5	B_2	B_4	B_5	B_6	B_8	G_6	F_{13}	P_1	P_2	P_3
$(C_{21} + C_{22})/(C_{28} + C_{29})$	3.0	2.56	1.70	1.65	5.20	2.73	2.80	2.87	1.81	1.87	2.83	1.90	4.20	4.21	2.03

取自海上的漂浮油样 $B_2, B_4, B_5, G_6, P_1, P_2, P_3$ 的正构烷烃色谱图(图 4)

在 B_2, B_4, B_5, G_6 图中, 从 C_{20} 至 C_{30} 色谱峰峰尖处作一联线, 都只有 C_{21}, C_{22}, C_{23} 峰高穿过此联线, C_{24} 以后各峰在联线上。

$B_2, B_4, B_5, G_6, P_1, P_2, P_3$ 的正构烷烃碳数分布曲线(图 5)

B_2, B_4, B_5, G_6 正构烷烃高含量区分布在 C_{18} 至 C_{23} 之间, 以 C_{19} 含量为最高 (C_{19} 峰高为最高峰)。

B_2, B_4, B_5, G_6 的有机硫色谱图(图 6)

在 B_2, B_4, B_5, G_6 图中 a 峰峰高皆大于 b 峰峰高, 都与 D_1 相一致。 B_2, B_4, B_5, G_6 的 $(C_{21} + C_{22})/(C_{28} + C_{29})$ 比值分别为 2.73, 2.80, 2.87, 2.83 (见表), 也与 D_1 的 3.0 相接近。 B_2, B_4, B_5, G_6 的正构烷烃碳数分布曲线也与 D_1 相吻合(图 5)。

P_1, P_2 只有 C_{21}, C_{22}, C_{23} 峰高穿过 C_{20} 与 C_{30} 的峰尖联线, C_{24} 以后各峰峰高皆在此联线之下。正构烷烃碳数分布曲线(图 5)表明, 其正构烷烃高含量区分布在 C_{19} 至 C_{24} 之间, 以 C_{21} 含量为最高, 碳数分布曲线都与 D_5 原油相一致。其 $(C_{21} + C_{22})/(C_{28} + C_{29})$ 比值分别为 4.20, 4.21 (见表), 也与 D_5 的比值 5.20 比较接近。

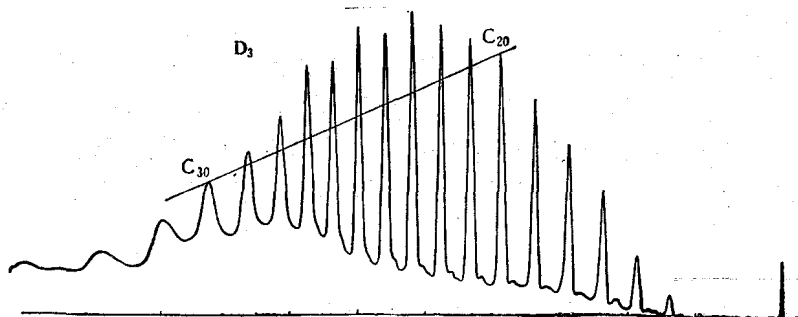
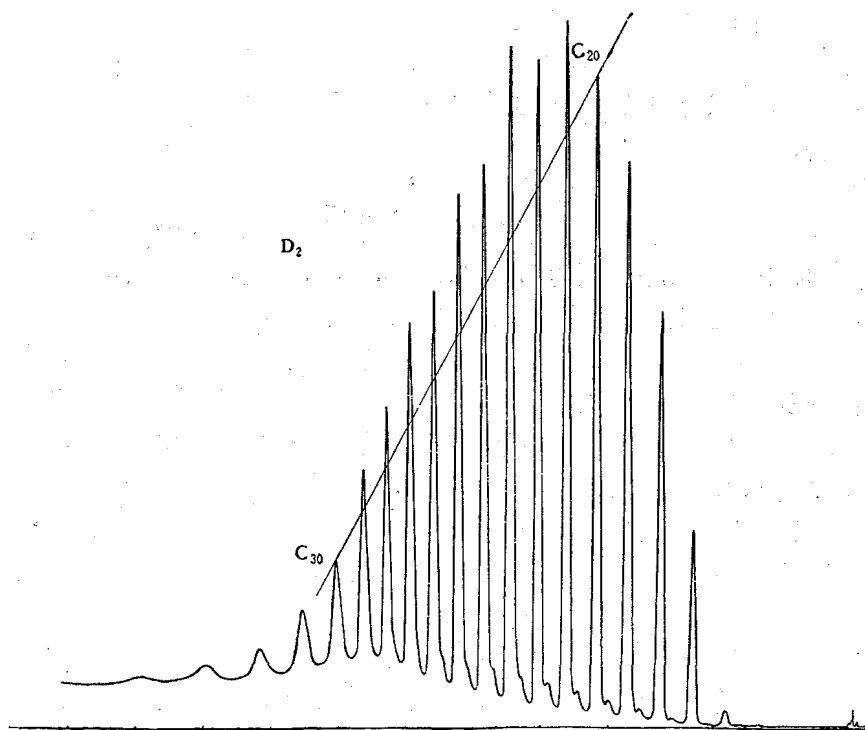
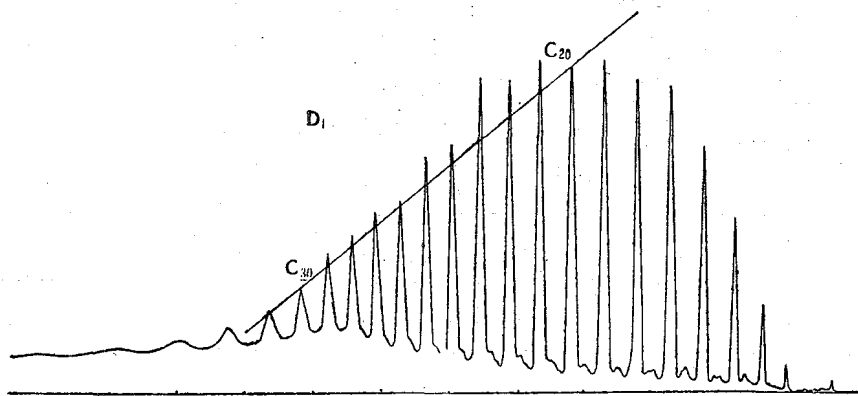
而 P_3 的正构烷烃高含量区分布在 C_{20} 至 C_{25} 之间, 以 C_{23} 含量为最高; 其正构烷烃碳数分布曲线与 D_3 相一致(见图 5)。 P_3 的 $(C_{21} + C_{22})/(C_{28} + C_{29})$ 比值为 2.03 (见表), 也接近于 D_3 的比值。

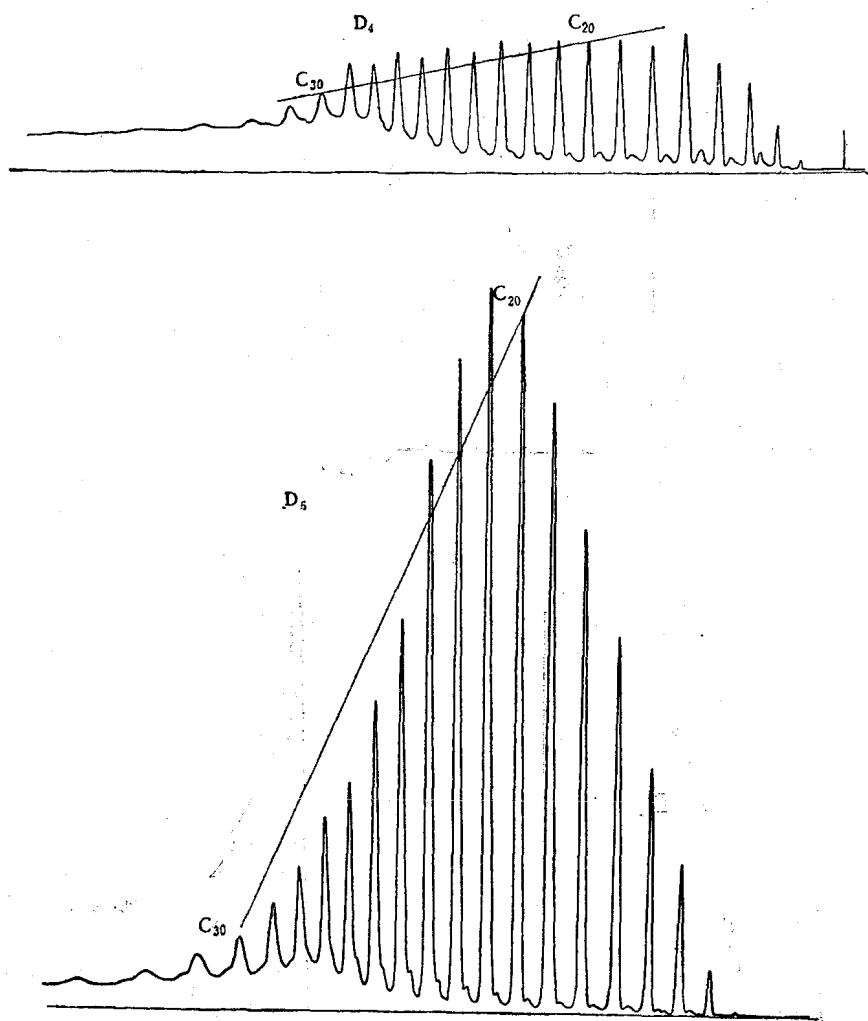
取自沿岸的 F_{13}, B_6, B_8 的正构烷烃色谱图(图 7)

C_{20} 至 C_{30} 各峰峰高皆穿过 C_{20} 与 C_{30} 的峰尖联线。 B_6, B_8, F_{13} 的正构烷烃高含量区分布在 C_{20} 至 C_{25} 之间, 以 C_{23} 含量为最高。其正构烷烃碳数分布曲线与 D_3 相一致(图 5)。 B_6, B_8, F_{13} 的 $(C_{21} + C_{22})/(C_{28} + C_{29})$ 比值分别为 1.87, 1.81 和 1.90 (见表), 也与 D_3 的比值接近。

从以上可疑地区油田油样与南黄海北部所取的七个漂浮油样、三个沿岸污染样品各参数的分析对比, 可以认为: 从调查区取得的漂浮油样 B_2, B_4, B_5, G_6 系来自 D_1 油田原油; P_1, P_2 系来自 D_5 油田原油; P_3 来自 D_3 油田原油; 从沿岸所取的 B_6, B_8, F_{13} 亦系来自 D_3 油田原油。这个结论与根据该海区海洋水文气象资料对石油污染来源进行分析的结论是一致的¹⁾。

1) 中国科学院海洋研究所主编, 1977。南黄海北部石油污染源及影响。



图 1 D_1 , D_2 , D_3 , D_4 , D_5 正构烷烃色谱图 (FID)

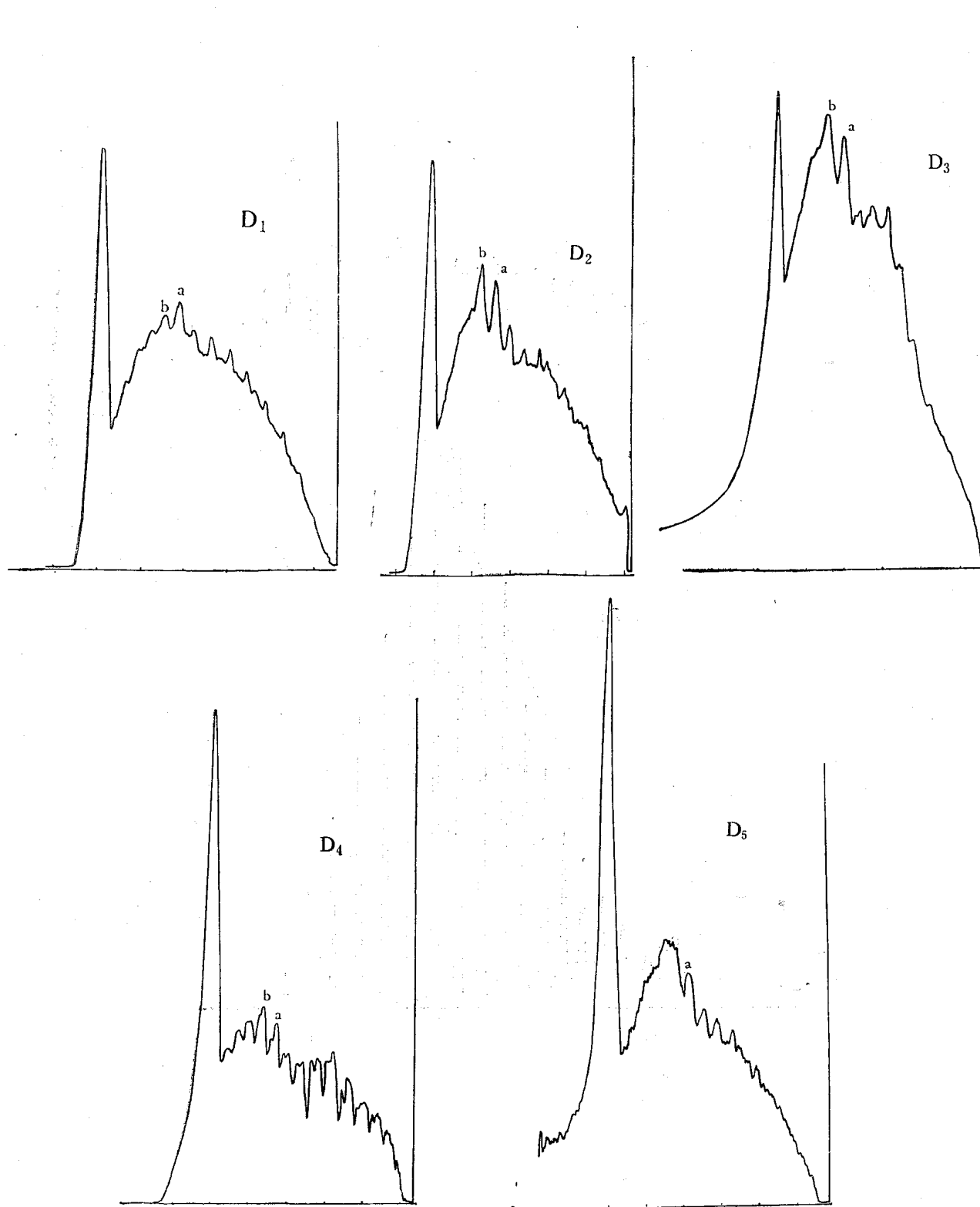


图 2 D₁, D₂, D₃, D₄, D₅ 有机硫色谱图 (FPD)

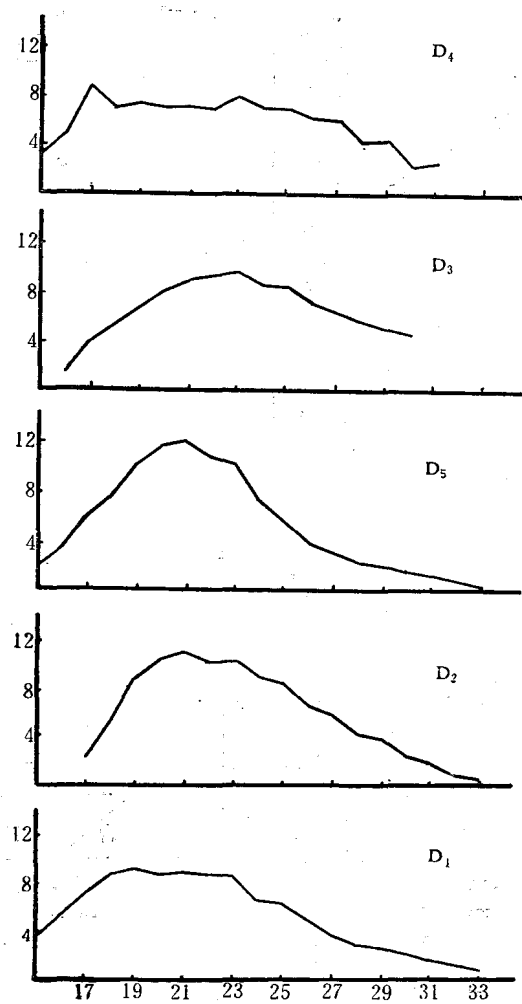
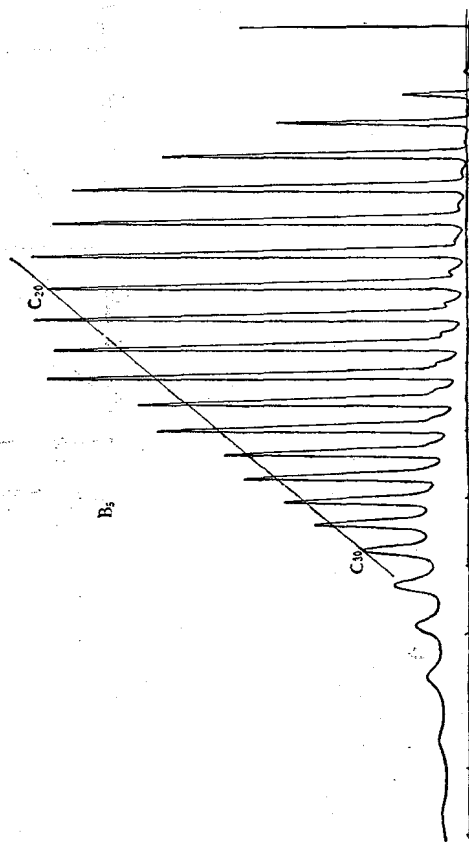
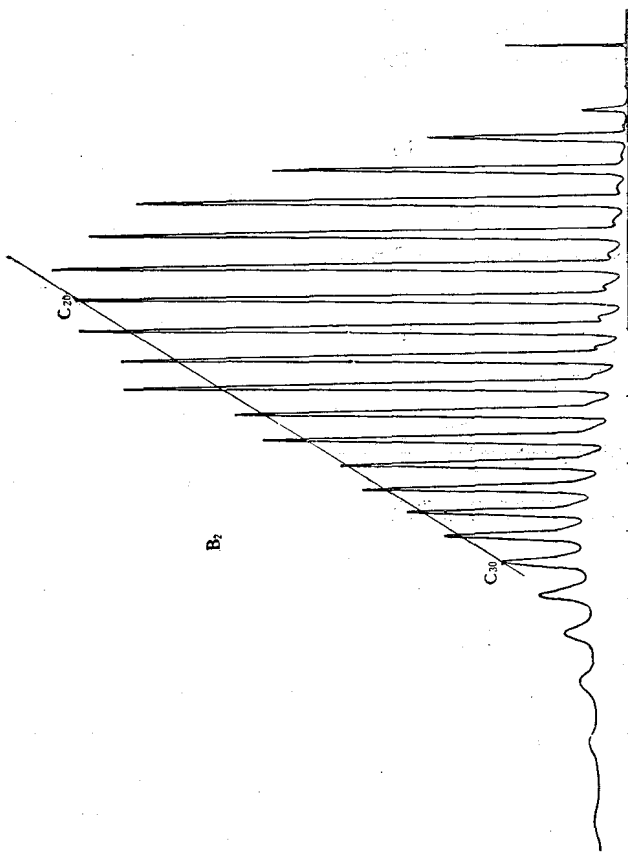
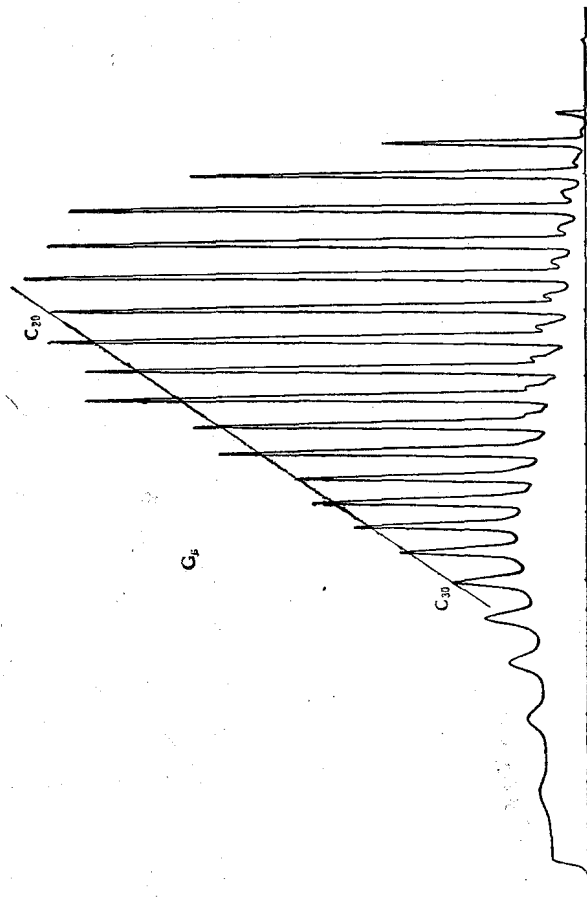
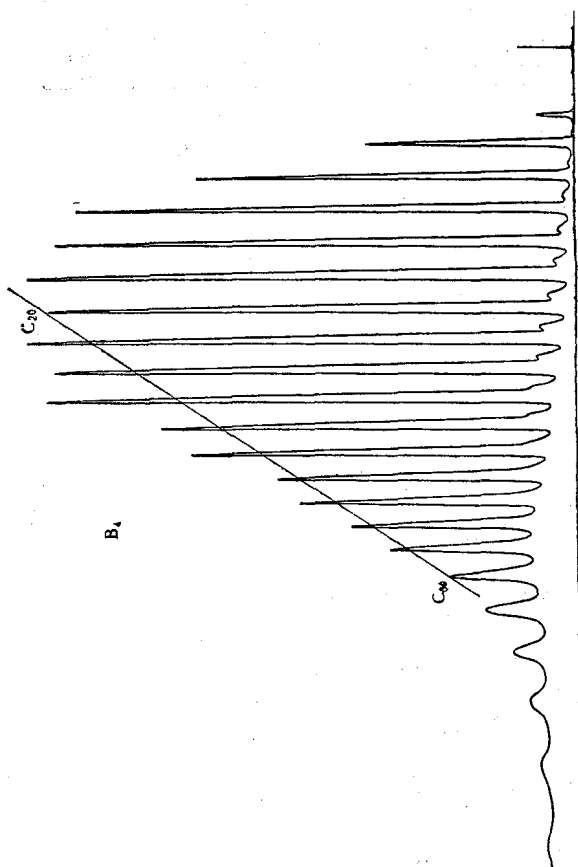


图3 各种原油的正构烷烃碳数分布曲线



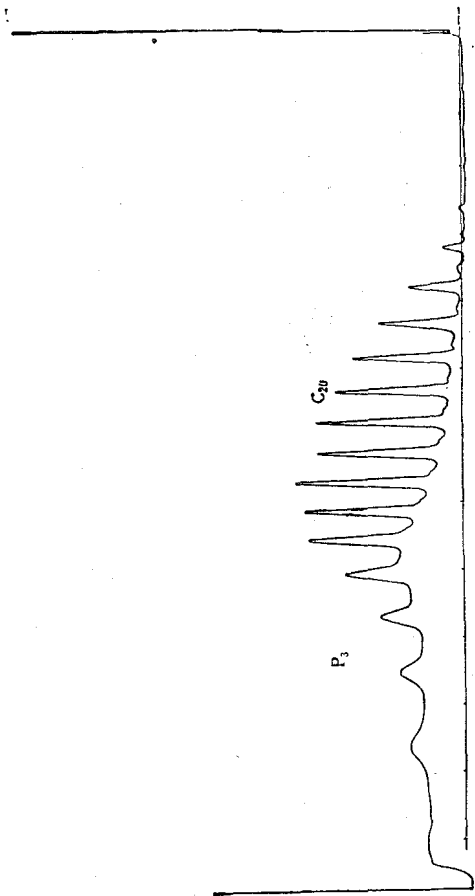
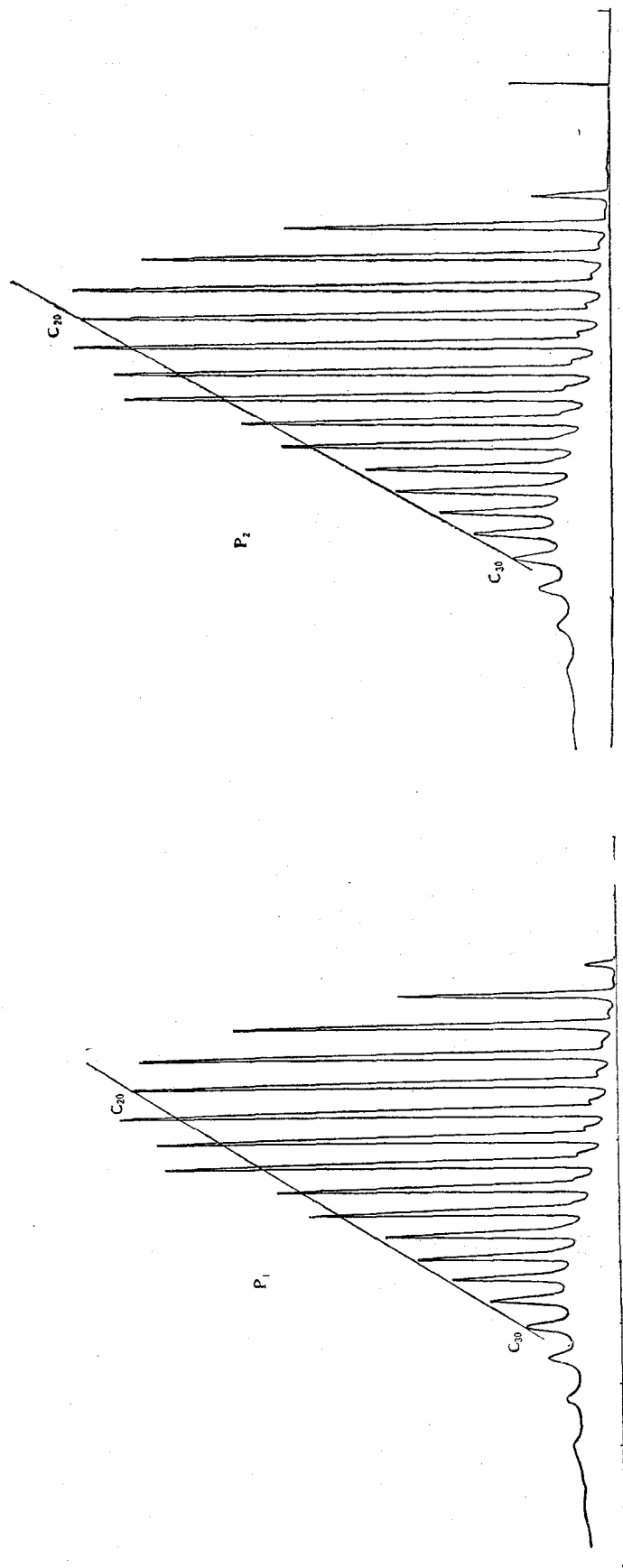


图 4 B_2 , B_4 , B_6 , G_6 , P_1 , P_2 , P_3 正构烷烃色谱图 (FID)

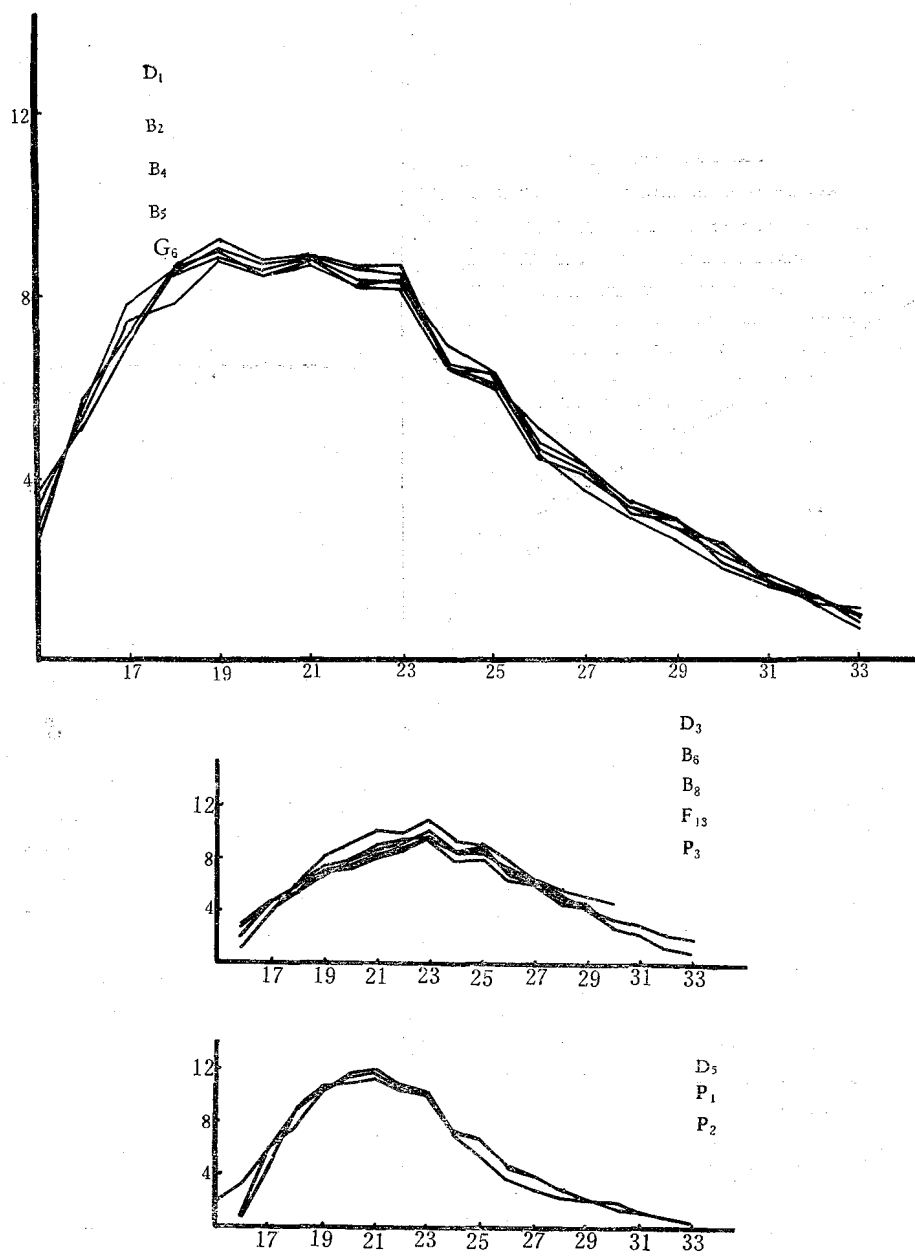
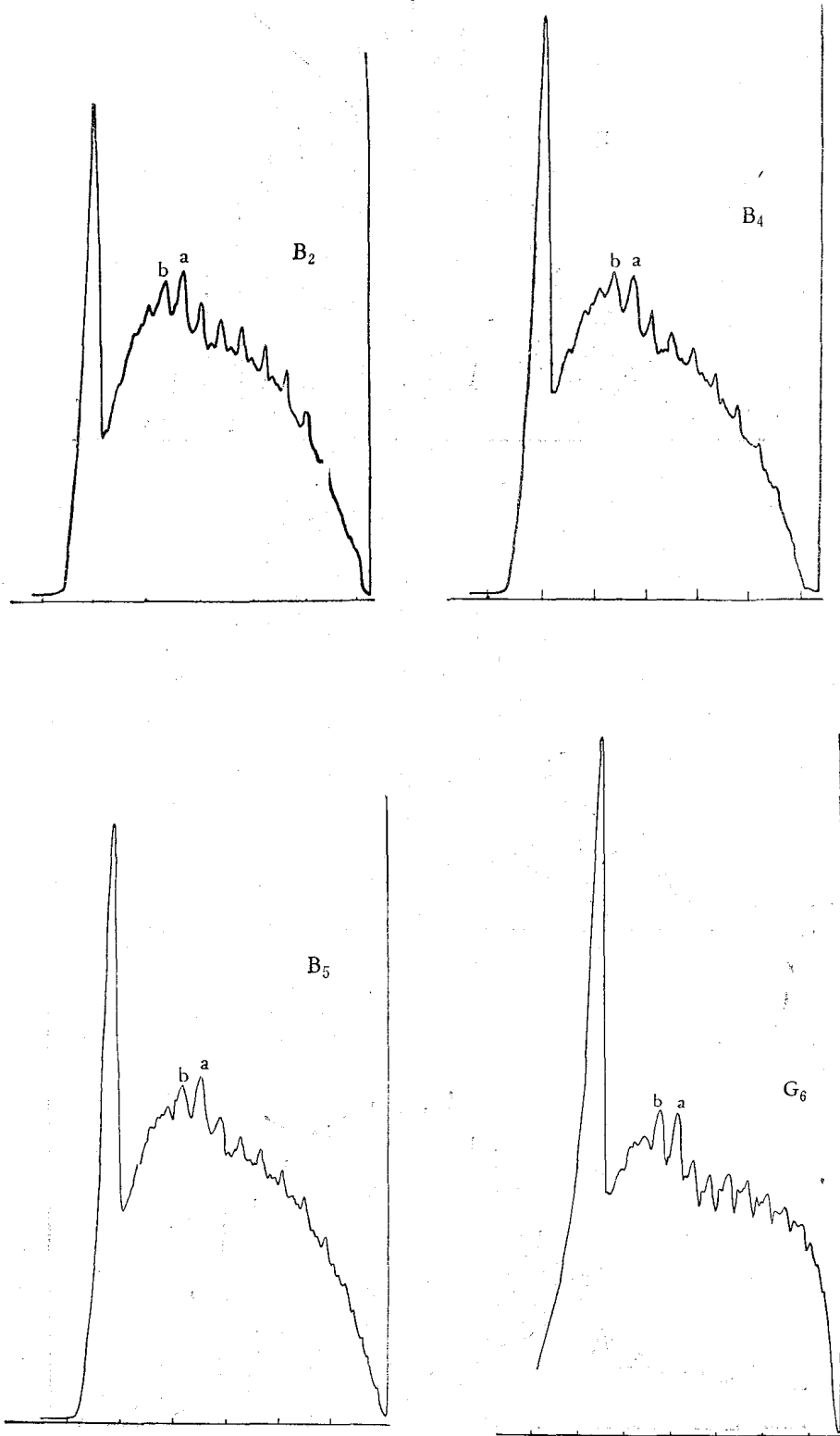


图5 正构烷烃碳数分布曲线

横坐标为每个分子中的碳原子数,纵坐标为正构烷烃的相对重量的百分数



· 图 6 B_2 , B_4 , B_5 , G_6 有机硫色谱图 (FPD)

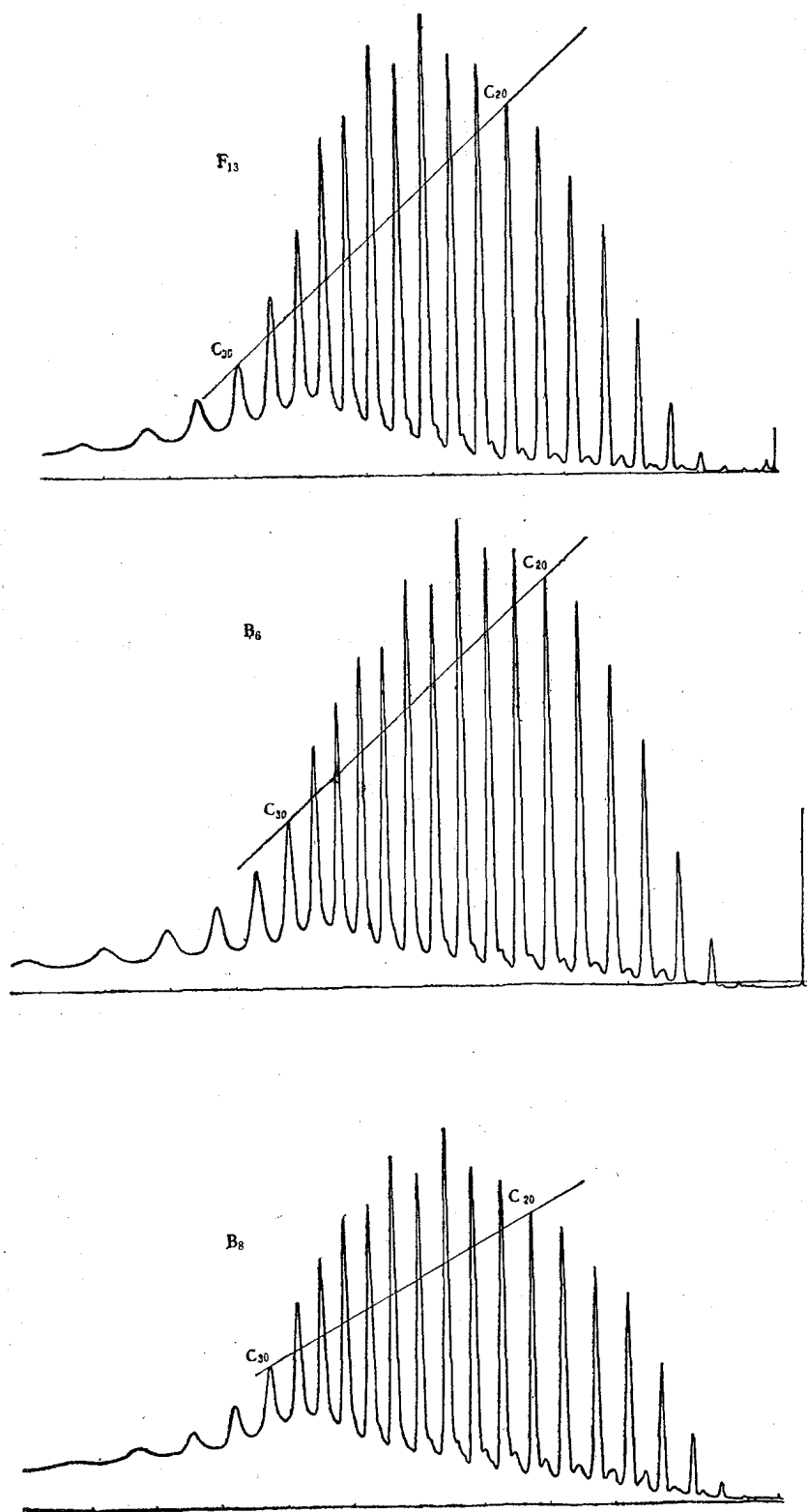


图7 F_{13} , B_6 , B_8 正构烷烃色谱图 (FID)

以上对比分析的结果表明,本文所取用的几个参数,在海洋石油污染控制工作中,用来鉴别石油污染来源是比较有效的,特别适用于风化的原油鉴别。

参 考 文 献

- [1] Adlard, E. R., 1972. Identification of hydrocarbon pollutants on seas and beaches by gas chromatography. *Anal. Chem.* 44: 64—73.
- [2] American Society for Testing and Material, "1975 Annual Book of ASTM Standard" Part. 31. Philadelphia.
- [3] Alanp. Bentz, 1976. Identification of spill oil. *Anal. Chem.* 48(6).
- [4] Brown, R. A., 1973. Proceedings of conference on prevention and control of oil spill. American Petroleum Institute Washington D. C. pp. 505—519.
- [5] Erdman, J. G., 1974 *Bulletin of The American Association of Petroleum Geologists* II: 2326—2337.
- [6] Garze, M. E. Jr. 1974. Characterization of crude, semirefined and refined oils by Gas-Liquid chromatography. *Environ. Sci. Technol.* 8(3): 249—255.
- [7] Goldberg, Edward. D, 1972. Marine pollution Monitoring.
- [8] Phillipi, T., 1974. The influence of marine and terrestrial source material on composition of petroleum. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38: 947—966.

THE SOURCE IDENTIFICATION OF CRUDE OIL POLLUTION IN THE NORTH OF SOUTHERN YELLOW SEA*

Gu Tangxiu Zhang Tianfo Hu Zhaobin and Guo Ruxin

(Institute of Oceanology Academia Sinica)

ABSTRACT

This paper describes the source identification of crude oil pollution by means of gas chromatography employing a flame ionization detector and a flame photometric sulfur detector, illustrates the normal paraffin carbon-number distribution curve and gets the $(C_{21} + C_{22}) / (C_{23} + C_{25})$ ratio for the identification.

This procedure is applicable to source identification of crude oil pollution, as a part of marine pollution control, and is particularly useful to weathered crude oil.

*Contribution No. 510 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.