

[文章编号] 1007-7405(2015)04-0287-05

GC-MS 在船舶舱底水污染源鉴别中的应用

章烈琪¹, 史德宝², 庄学强¹, 尹自斌¹

(1. 集美大学轮机工程学院, 福建 厦门 361021; 2. 中国海事局上海海事局, 上海 200086)

[摘要] 为了给船舶舱底水溢油鉴别提供一种实用有效的分析手段, 在3个船舶舱底水中分别取可疑溢油油样 US、1S、2S, 采用气相色谱质谱法(GC-MS)对3个可疑油样和一个模拟溢油油样 EUS 进行了测定数据分析, 通过正构烷烃相对浓度分析、诊断比值分析和模糊诊断分析, 最终确定了溢油源为 US. 实验结果表明, 采用 GC-MS 测定的实验数据和分析方法合理, 可为船舶溢油鉴别提供帮助.

[关键词] 船舶舱底水; 鉴别; 气相色谱质谱(GC-MS); 正构烷烃

[中图分类号] X 55

[文献标志码] A

Application of GC-MS to Source Identification of Ship Bilge Water

ZHANG Lie-qi¹, SHI De-bao², ZHUANG Xue-qiang¹, YIN Zi-bin¹

(1. Marine Engineering Institute, Jimei University, Xiamen 361021, China;

2. China Maritime Safety Administration, Shanghai Maritime Safety Administration, Shanghai 200086, China)

Abstract: In observation of application of the gas chromatography-mass spectrography (GC-MS) to the source identification of ship bilge water, analyses of the data were carried out on three suspected oil spill samples (US, 1S, 2S) from ship bilge water and one simulated oil spill sample (EUS). Measurements were conducted on such aspects as the relative concentration of n-alkanes, diagnostic ratios, similarity matrix of relative concentration as well as the clustering analysis diagram. It shows that the results from GC-MS could provide reliable information for the identification of ship oil spill. Conclusions were drawn that the GC-MS method is applicable to identifying the source of the ship bilge water.

Key words: ship bilge water; identification; gas chromatography-mass spectrography (GC-MS); n-alkanes

0 引言

近年来, 由船舶溢油事故而引起的海洋污染事件频发. 海面溢油可立体作用于水体、沉积物、海洋生物甚至大气, 对污染海域的环境状况和生态环境造成严重损害^[1-3].

溢油鉴别研究是应实际需要而兴起的一个环境法医学研究方向^[4-5]. 溢油鉴别的方法通常有红外光谱法、紫外分光光度法、荧光分光光度法、气相色谱法和气相色谱质谱法等(GC-MS)^[6]. 传统的溢油鉴别方法预处理和分析时间较短, 费用低, 但很难获得详细油品特征组分信息, 因此在溢油鉴别上有一定限制^[7]. 原始图谱指纹比较法是最基本的溢油鉴别方法, 此方法的优点在于指纹信息

[收稿日期] 2015-02-17

[修回日期] 2015-06-10

[基金项目] 福建省软科学科技项目(2014R0072)

[作者简介] 章烈琪(1987—), 男, 硕士生, 从事船舶污染排放控制方面的研究. 通信作者: 尹自斌(1971—), 男, 教授, 博士, 从事船舶污染排放控制方面的研究. E-mail: onlyyinz@163.com.

量大、直观,可准确鉴别图谱差别较大的油样,但对于图谱差别较小的油样,不易准确鉴别^[8]. 溢油进入海洋环境后受风化作用影响,正构烷烃的分子量也随之发生变化,一般情况下,分子量越低风化越明显, C_{15} 以前的烃类在一个月内基本上可被风化掉, C_{15} 以后的烃类受风化作用较小^[9]. 本文采用 GC-MS 法得到 3 个可疑溢油油样和 1 个模拟溢油油样的原始指纹图谱,通过正构烷烃原始指纹图谱对比和数据分析,最终确定溢油源. 可望为船舶舱底水溢油鉴别提供一种实用有效的分析手段.

1 实验部分

1.1 样品的采集与模拟油样的制作

本文将“ULCK 轮”、“山河轮”和“大河轮”三条船上采集的舱底水油样作为可疑溢油油样,编号分别为 US、1S、2S,并将“ULCK 轮”的舱底水油样制作成的模拟溢油油样,编号为 EUS. 模拟溢油油样的制作过程为:取 1 个 500 mL 容量的敞口烧杯,倒入 300 mL 海水,加入“ULCK 轮”舱底水油样,形成约 2 mm 厚油膜,然后置于楼顶,自然风化. 室外平均风化条件为:气温 20~28℃,相对湿度 60%,风力 5~6 级,风化时间为 1 d.

1.2 样品的前处理

油样:采用干净的称量瓶称量 0.200 g 油样. 用 10 mL 正己烷将油样洗入干净的离心管中,加入少量无水硫酸钠,置于旋涡混合器上震荡,使油样全部溶解,并超声混匀 15 min,然后放入离心机离心 15 min (3000 r/min). 采用硅胶 SPE 小柱,正己烷 5.0 mL 活化,待 SPE 小柱表面刚刚暴露空气之前,加入溶解的原油样品 100.0 μ L,加入 1.0 mL 正己烷冲洗,滤去流出液,而后加入 6.0 mL 正己烷洗脱,收集洗出液 F_1 . F_1 部分用氮吹仪浓缩到 0.5 mL 以下,加入 100.0 μ L 正构烷烃内标 (10.00 μ g/mL),准确定容至 1.00 mL.

舱底水:取 50 mL 舱底水样品,加入芳烃类替代物 10.0 L (10.00 μ g/mL),之后采用 2.5 mL 二氯甲烷萃取 2 次,收集萃取液,氮吹浓缩至 1.0 mL 以下,等待净化. 采用硅胶 SPE 小柱,正己烷 5.0 mL 活化,加入样品,待 SPE 小柱表面刚刚暴露空气之前,加入 1.0 mL 正己烷冲洗,滤去流出液,而后加入 6.0 mL 正己烷洗脱,收集洗出液 F_2 . F_2 部分用氮吹仪浓缩到 0.5 mL 以下,后加入 100.0 μ L 正构烷烃内标 (10.00 μ g/mL),准确定容至 1 mL.

1.3 实验原理及仪器分析条件

本文采用的主要实验设备为气质联动产仪,包括气路系统、进样系统、温度控制系统、色谱柱、检测器、数据处理系统等结构单元.

实验原理:当气化的试样被载气带入色谱柱中运行时,各组分反复多次重新分配(吸附-脱附或溶解-放出),各组分吸附或溶解能力不同,因此各组分在色谱柱中就会彼此分离,顺序离开色谱柱进入检测器,产生的离子流讯号经放大后,记录在计算机上. 再结合质谱所提供的用于分析鉴别样品组分的定性和定量信息,对各组分进行准确定性和选择性识别.

仪器分析条件:载气采用氦气,主要运载气化后的试样在色谱柱中运行;试样采用不分流,恒流模式进入;进行升温程序时,进样口温度 50℃,保持 2 min,然后以 6℃/min 的速度升到 300℃,保持 16 min;离子源是进行离子化的部件,设置为 200℃;气相色谱到质谱连接的部分叫做接口,接口温度设置为 270℃;四极杆用来检测并选择特定质荷比的离子,温度设为 150℃,电离能为 70 eV;扫描方式采用选择离子检测(质荷比为 85、98 的离子)方式;检测器温度为 300℃.

2 实验结果分析与讨论

2.1 船舶舱底水油样正构烷烃原始指纹图谱分析

图 1 为利用 GC-MS 法测得的 4 种舱底水油样的正构烷烃原始指纹图谱. 由图 1 分析可知:模拟溢油油样 EUS 与可疑溢油油样 US、2S 都含有“鼓包”(40~50 min 之间突起的部分),而 1S 不含有

鼓包,可以明显把 1S 排除;EUS 与 US、2S 正构烷烃最大丰度主要集中的碳数范围分别为 $n - C_{14}—n - C_{25}$ 、 $n - C_{12}—n - C_{24}$ 和 $n - C_{19}—n - C_{26}$, 差别不大;EUS 与 US、2S 鼓包最高位置分别出现在 44、44、43 min 位置,差异也不大. 所以,模拟溢油油样 EUS 与可疑溢油油样 US、2S 在外形轮廓,最大丰度和鼓包最高位置都比较相似,但还需结合相对浓度和诊断比值分布进一步分析. 通过图 1 可以看出,由于船舶舱底水混合油品情况不一样,导致舱底水成份复杂,其原始指纹图谱未呈现明显规律.

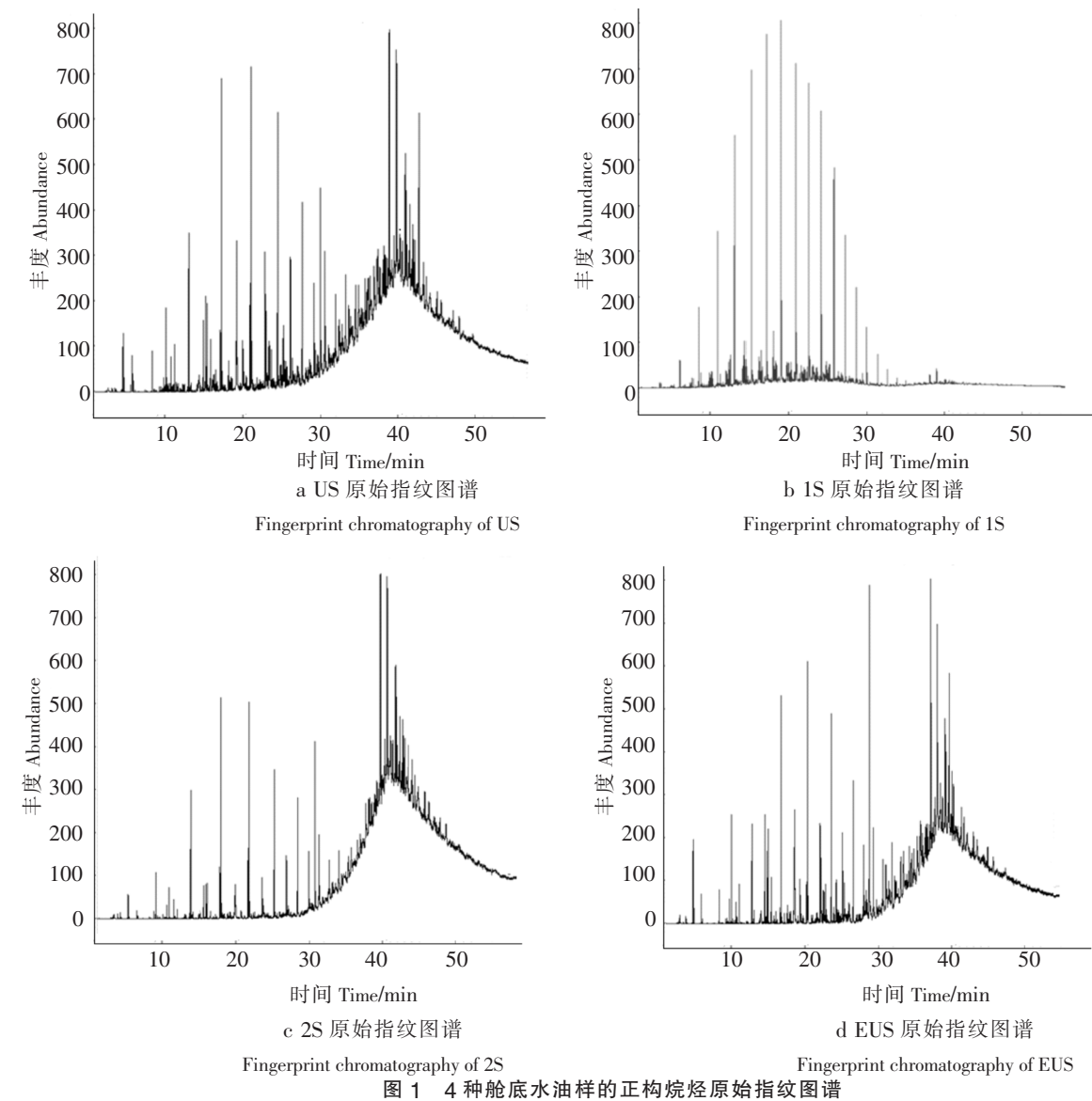


图 1 4 种舱底水油样的正构烷烃原始指纹图谱

2.2 舱底水油样正构烷烃相对浓度分析

图 2 为 4 种舱底水油样的正构烷烃相对浓度分布图. 从图 2 可以看出,模拟溢油油样 EUS 峰形和相对浓度分布比较零散,而可疑溢油油样 1S 的峰形为“M”形,其相对浓度呈现两个“鼓包”,与模拟溢油油样 EUS 明显不同,应属于重质油和轻质油的混合油类,所以排除 1S;EUS 碳数分布范围为 $n - C_{10}—n - C_{28}$, US 碳数分布范围为 $n - C_9—n - C_{28}$, 2S 为 $n - C_{10}—n - C_{26}$, 差别不大;2S 的轻组分含量 ($n - C_{15}—n - C_{18}$) 明显比 EUS 少,所以可以排除 2S;US 的相对浓度峰形与 EUS 非常相似,且姥鲛烷 (Pr) 和植烷 (Ph) 的相对浓度都明显低于邻近正构烷烃的相对浓度. 所以,通过模拟溢油油样与可疑溢油油样正构烷烃相对浓度的比较可以发现,可疑溢油油样 US 与模拟溢油油样 EUS 最相似.

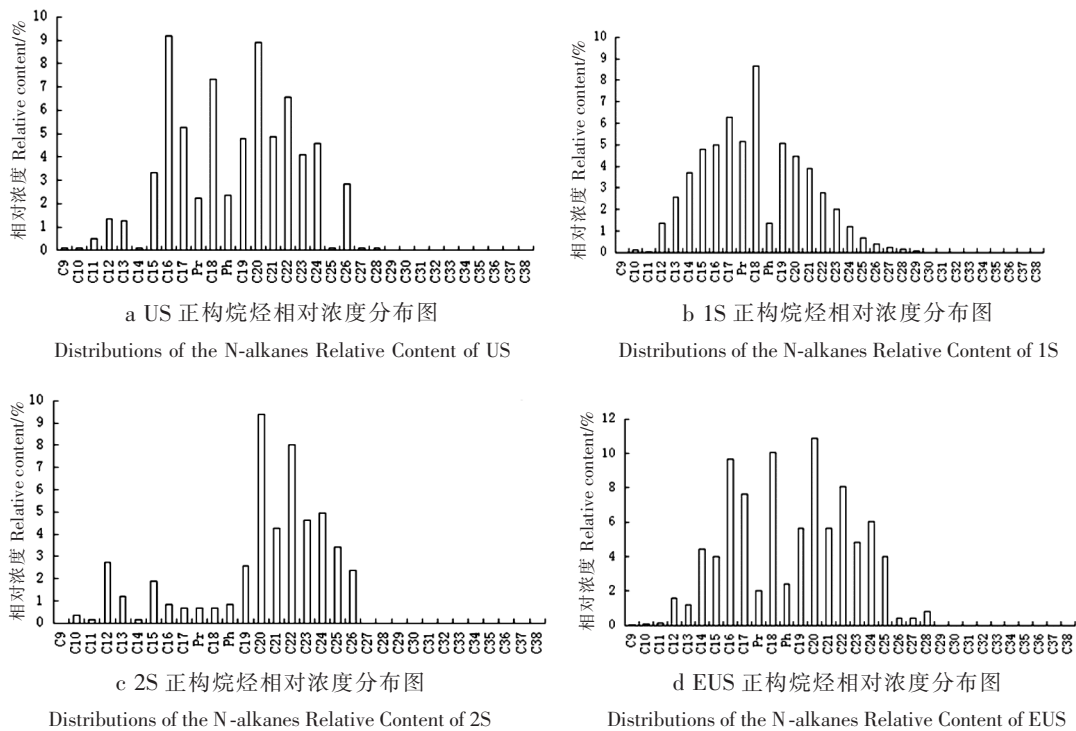


图 2 4 种舱底水油样的正构烷烃相对浓度分布图

Fig.2 Distributions of the N-alkanes Relative Content of the 4 Bilge Oil Samples

2.3 船舶舱底水油样正构烷烃的诊断比值

诊断比值是指油品中某些特定组分之间的比值，它能够表征不同油样各自化学组成，用于判别两个油样来源是否一致。姥鲛烷和植烷通常具有很高的丰度，在饱和烃气相色谱图里紧靠 C₁₇、C₁₈ 出峰，易于辨认，因此常用这两种物质之间的比值和其与 C₁₇、C₁₈ 的比值作为鉴别指标。在有氧的弱氧化弱还原环境下，经过氧化途径生成姥鲛烷，缺氧还原环境下，经过还原途径生成植烷。因此，通过比较模拟溢油油样与可疑溢油油样生成的沉积环境和相应的成熟度来确定溢油源。

表 1 4 种船舶舱底水油样的诊断比值表

Tab.1 Diagnostic Ratios of The Four Bilge Oil Samples

编号 No.	C17/Pr	C18/Ph	Pr/Ph	C17/C18	C20/Ph
US	2.347	3.125	0.958	0.721	3.792
1S	1.223	6.404	3.803	0.726	3.289
2S	1.026	0.811	0.808	1.004	11.070
EUS	3.803	4.167	0.883	0.761	4.502

表 1 为 4 种舱底水油样的诊断比值。从表 1 可以看出，模拟溢油油样 EUS 与三种可疑溢油油样的 $n\text{-C}_{17}/n\text{-C}_{18}$ 值差别不大；EUS 的 Pr/Ph 与 US、2S 差别不大，而 1S 是 EUS 的 4 倍多，差异明显；EUS 和 US 的 $n\text{-C}_{20}/\text{Ph}$ 值接近，而与 2S 差别较大，是 EUS 的 2 倍多；EUS 的 C₁₇/Pr 值最大 3.803，US 与 EUS 较接近，而 1S、2S 不到模拟溢油油样 EUS 的三分之一，所以可以排除油样 1S、2S。分析可知，可疑溢油油样 US 与模拟溢油油样 EUS 最相近。

2.4 模糊聚类分析

模糊聚类分析是按一定要求把事物进行分类的数学方法^[10]。通常模糊聚类分析在溢油鉴别中表达不同油样之间的相似程度。本文使用皮尔逊相关系数计算分析油样之间的相关性，其相关系数的计算公式^[11]为：

$$r = (\sum A_{i1}A_{i2} - \sum A_{i1} \sum A_{i2}/n)/[(\sum A_{i1}^2 - (\sum A_{i1})^2/n)/(\sum A_{i2}^2 - (\sum A_{i2})^2/n)]^{1/2},$$

其中 A_{i1}, A_{i2} 分别代表不同油样的鉴别指标. 在实际运用中根据模糊贴近度原则, 若溢油油样与其中之一可疑油样皮尔逊相关系数绝对值最大, 则此可疑油样即为溢油源.

表 2 为模拟溢油油样 EUS 与 3 种可疑溢油油样的正构烷烃相对浓度相似矩阵, US 与 EUS 皮尔逊相关系数最大, 其值为 0.768, 说明可疑溢油油样 US 和模拟溢油油样 EUS 相似度最高. 图 3 为模拟溢油油样 EUS 与 3 种可疑油样的正构烷烃相对浓度聚类分析图, 显然可疑溢油油样 US 与模拟溢油油样 EUS 最相似. 所以通过分析模拟溢油油样 EUS 与 3 种可疑溢油油样的正构烷烃相对浓度相似矩阵和聚类分析图, 可以鉴别出可疑溢油油样 US 与模拟溢油油样 EUS 正构烷烃油指纹一致.

表 2 4 种船舶舱底水油样的正构烷烃相对浓度相似矩阵
Tab.2 Similarity Matrix of Relative Content for
The Four Bilge Oil Samples

编号 No.	US	1S	2S	EUS
US	1.000	0.717	0.661	0.768
1S	0.717	1.000	0.307	0.677
2S	0.661	0.307	1.000	0.510
EUS	0.768	0.677	0.510	1.000

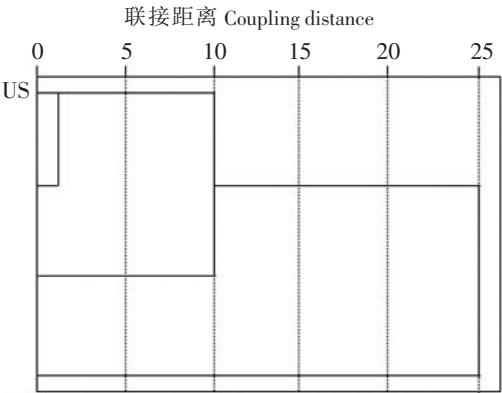


图 3 4 种舱底水油样特征比值聚类分析图
Fig.3 Clustering analysis diagram of
four bilge oil samples

3 结论

- 1) 由于每条船舶舱底水混合油品情况不一样,使得船舶舱底水成分复杂,利用 GC-MS 方法得到原始指纹图谱的基础上,通过正构烷烃相对浓度分析、诊断比值分析和模糊聚类分析,可以最终确定溢油源.
- 2) C_{15} 以后的烃类受风化作用较小,可以作为溢油鉴定的油指纹依据,正构烷烃 GC-MS 方法可为船舶溢油鉴别提供可靠的鉴定结论.

[参考文献]

[1]王传远,杜建国,贺世杰. 海洋溢油的风化过程研究[J]. 海洋湖沼通报,2008, 116(3): 79-83.
[2]SAMMARCO P W,KOLIAN S R,WARBY R A F,et al. Distribution and concentrations of petroleum hydrocarbons associated with the BP/deepwater horizon oil spill,Gulf of Mexico[J]. Marine Pollution Bulletin,2013, 73(1): 129-143.
[3]WANG C Y,CHEN B,ZHANG B Y,et al. Fingerprint and weathering characteristics of crude oils after Dalian oil spill,China [J]. Marine Pollution Bulletin,2013, 71(1/2): 64-68.
[4]WANG Z D,STOUT S A. Oil spill environmental forensics:fingerprinting and source identification [M]. Boston:Academic Press,2006.
[5]周佩瑜,陈畅曙. 多环芳烃油指纹应用于船舶溢油鉴别研究[J]. 海洋学报,2014, 36(12): 91-102.
[6]贺世杰,王传远. 混合原油的甾萜类和多环芳烃标志物短期风化规律研究[J]. 海洋学报,2015, 37(2): 1-6
[7]贺世杰,王传远. 柴油的中重度风化鉴别指标研究[J]. 海洋科学,2014, 38(1): 27-32.
[8]冉照宽,常亮. 油指纹技术在冀东油田溢油鉴别的研究与应用[J]. 油气田环境保护,2014, 24(6): 47-51.
[9]钱国栋,李明. 短期风化对渤海原油正构烷烃组分的影响[J]. 海洋环境科学,2015, 34(1): 23-28.
[10]刘星,王震,马新东,等. 柴油的指纹提取及基于其指纹信息的层次聚类分析[J]. 环境污染与防治,2011, 33(12): 18-22.
[11]孙培艳,高振会. 油指纹鉴别技术发展及应用[M]. 北京:海洋出版社,2007:162-163.