

文章编号:1003-6482(2008)03-0079-06

海洋溢油的风化过程研究

王传远¹, 杜建国², 贺世杰³

(1. 中国科学院 烟台海岸带可持续发展研究所, 山东 烟台 264005; 2. 中国地震局地震预测研究所, 北京 100036; 3. 鲁东大学地理与规划学院 山东 烟台 250014)

摘要:水体中石油的分布与归宿取决于溢油风化。在溢油扩散漂移的同时, 发生油类蒸发与溶解过程。石油烃在光能的激发和微量金属离子的催化下会发生氧化反应。石油入海后, 在风、浪的作用下很容易发生乳化作用。油膜和分散液滴可附在海洋中悬浮颗粒物上沉淀, 溶解的烃类吸附在固体颗粒物上沉淀。石油烃类的生物化学作用为其决定性降解作用。油的风化是许多不同过程的综合过程, 它们是同时发生, 互相影响的。未来需要在组成、性质和行为相互关系的研究基础上进行。在分子水平上系统研究溢油风化过程对于溢油事故发生后肇事者的确定、危害评价以及生物修复效果评估等具有重要的指导意义。

关键词:溢油; 蒸发; 溶解; 光氧化; 乳化; 吸附沉淀; 生物降解; 综合过程

中图分类号: X55

文献标识码: A

引言

石油及其产品在开采、炼制、贮运和使用过程中进入海洋环境会造成严重污染。据统计, 全世界每年因油轮事故溢入海洋的石油约为 39 万 t, 非油轮事故溢油约 17 万 t; 1973—2006 年, 我国沿海共发生大小船舶溢油事故 2 635 起, 总溢油量 37 077 t。海洋石油污染不仅破坏生态平衡, 影响海洋养殖业的发展, 而且威胁人类健康。我国溢油风化研究还未成系统体系, 往往是借鉴国外研究成果, 而国外仍然是通过对不同种油进行不同条件下风化的大量实验为基础建立经验方程, 风化机理的研究仍是薄弱环节。海上溢油风化过程的研究是预测海上溢油归宿和影响的重要基础; 在分子水平上研究溢油风化过程对于溢油事故发生后肇事者的确定、危害评价、应急反应对策的制定、溢油消除方法的选择实施以及生物修复效果评估等具有重要的指导意义^[1]。

1 海洋溢油的存在状态

水体中石油的分布与归宿取决于溢油风化。石油进入水体环境后以漂浮在水面的油膜、溶解状态、乳化状态和凝聚态残余物 4 种形式存在^[2]。溢油在海面会受到多种自然因素的影响, 发生蒸发、溶解、光氧化和细菌降解等变化并改变其固有特征性质的现象即称为溢油的风化^[3,4]。风化分为物理风化(例如蒸发、溶解、吸附沉淀、乳化)、生物风化(主要是微生物风化)和化学风化(光氧化)。这些过程受到环境条件温度、盐度、溶解氧含量、风、波浪、悬浮物含量、地理位置、油的化学组成、光照、微生物种群及氧化还原环境等诸因素的影响。石油进入海洋后, 首先在海面扩散形成油膜; 随油膜的扩散和风、波、流的作用, 油膜越来越薄; 油的扩散面积

基金项目: 中国科学院“优秀博士学位论文、院长获得者科研启动专项资金”和中国地震局合作项目“强地震孕育和发生的实验研究”(B0700201-076114)资助

第一作者简介: 王传远(1975-), 男, 博士, 高级助研, 主要从事海洋环境研究。E-mail: cywang@yic.ac.cn

收稿日期: 2007-10-15

越大,就越有利于各种形式的转化,然后通过物理、化学过程发生转化,部分蒸发,部分转化成溶解态和乳化态,其残留物凝固成固体颗粒,进而发生各种降解沉淀。

2 溢油风化过程

2.1 蒸发过程

在溢油扩散漂移的同时,发生油类蒸发与溶解过程。蒸发是海面溢油中的石油烃的较轻组分从液态变为气态向大气进行质量传输的过程。每一种烃类蒸发和溶解速率取决于它的蒸气压和在水中的溶解度。各种碳氢化合物的蒸气压随着其原子数目的增加而减少;芳烃的溶解度较大,挥发速率低于烷烃^[5]。不同溢油的蒸发组分不同,蒸发过程也有差别。一般认为沸点低于37℃的石油分馏物几天之内就可以全部蒸发掉,新鲜原油在2~3d内可以蒸发掉25%~30%,石油中不易蒸发的高沸点组分残留于海上,这些细小残油颗粒相互凝集,最后形成焦油(也称为沥青球)^[6]。溢油的蒸发率与温度、风速、光照和溢油的多少及溢油本身的性质有关。蒸发率的计算方法主要有2种,即准组分解法和解析法。另外,研究表明油蒸发不是严格地受边界层控制,这意味着简化的蒸发方程将足以描述这一过程,不再考虑风速、湍流、面积、厚度和规模的影响,重要的只是时间和温度^[3]。溢油发生后短期内(几小时到几天),蒸发是最重要的风化过程,特别是对相对轻分子量烃类产物^[7]。

蒸发在改变溢油总量、影响溢油组成的同时,一方面由于蒸发减少了海面上的油含量和改变了油的物化性质,另一方面,蒸发组分在太阳光的作用下,由于光氧化而生成各种复杂的化合物。这些物质有些随着降雨返回海洋,有些随风漂移落入陆地造成各种不同的危害。了解蒸发过程有助于海上溢油残留量的预报,应急决策的制定和环境损害的评估等。

2.2 溶解

石油进入海洋后,在蒸发的同时,也开始了溶解过程。溶解是低相对分子质量石油烃向海水中分散的一个主要物理过程。低分子烃比高分子烃易溶解,同系列化合物,每增加2个碳原子溶解度降低一个数量级^[5];而同样碳数的芳烃溶解度和溶解速度均大于烷烃^[8]。徐俊英、杨庆霄等^[9-10]考察了几种石油烃在不同盐度、温度、pH值和有腐殖酸存在下溶解度受影响的情况及组分的变化情况。低碳的石油烃、芳烃相对溶解度最大,其它组分在水中的溶解度一般都很低,其溶解量依油的成分和种类而不同;润滑油及高沸点馏分的溶解度非常小;链烷烃在水中的溶解度因水的离子强度不同而有差异,在海水中的溶解度比淡水低^[6]。随着溢油漂浮在海面上的时间的延长,溶解量增加^[3]。

尽管溢油溶解量不大于石油的5%,但其是对海洋生物产生直接危害的形式,是石油微生物降解以及吸附等过程的关键因素之一。一般认为原油的蒸发量比溶解量相差2~3个数量级^[11],但在一些情况下蒸发和溶解之间仍存在明显的竞争,尤其对有生物毒性的芳烃,所以在环境影响预测中溶解量的计算就很重要。通过各类烃的垂直扩散系数和溶解量对油浓度和溶解总量进行预报,据此可以评价溢油对生物的影响。研究发现,在破碎波的作用下,芳烃含量小的小油滴溶解速率可能大于蒸发速率,这一结论对估计溢油对海洋生物带来的可能后果很有意义^[8]。

2.3 光氧化

石油烃在光能的激发和微量金属离子的催化下会发生氧化反应^[12]。光氧化过程是溢油在阳光的照射下,发生自由基链式的氧化反应,产生一些极性的、水溶性的和氧化的碳氢化合

物产物的过程^[8]。石油中一般含 30%~40%的可挥发物质^[13],低分子量烃类(C₁₅-)易蒸发进入大气,在空气中发生一系列光氧化降解;海面油膜及阳光可射入海表层中的烃类也能发生氧化作用。17a(H)21h(H)-霍烷是较好追踪原油微生物降解^[14]和光氧化的内标^[15]。溢油在海洋环境中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^[6]。一般轻质油比重质油氧化速度快;在有紫外光照射时,其光源越强,温度越高,氧化速度越快;气温低时,光照对石油的氧化作用更加强烈,降解程度更高达 50%,在强烈光照下有 <10%的油类被氧化为可溶性物质溶于水^[16]。

溢油进入海洋环境后,光氧化产物对生物具有明显的毒性^[6],且随照射时间的延长而增强^[3]。尽管光氧化产物浓度不高,短期效应不太明显,但光氧化的长期效应日益明显。

2.4 乳化过程

石油入海后,在风、浪的作用下很容易发生乳化作用^[17]。一般来说,乳化作用在溢油发生后几个小时才开始。因为刚发生溢油时油膜较厚,一般的水动力条件破坏不了油膜;只有当油膜扩展到一定程度,风浪的能量足以打碎油膜时才开始形成乳化物^[6]。原油在海中能够形成两种乳化类型:一种是水包油乳化,水是连续相,该类型有利于油的生物和化学氧化分解作用的进行;另一种是油包水乳化,其含水率可达 80%,且往往漂浮在水面,彼此聚集在一起,形成所谓的“巧克力奶油冻”,可在海面上漂浮上百天之久,不利于油的降解^[2]。

随着分析手段的提高,在乳化物的形成机理和稳定性研究上都有了更深的认识。乳化物分为稳定、半稳定和不稳定的几种类型。稳定的乳化物有足够的沥青烯(>7%)或可能和树脂一起产生强的粘弹性界面,使小水滴保持在油中;半稳定的乳化物可能缺少足够的沥青烯(3%~7%)使其完全稳定,但油的高粘性能使水滴稳定一定时间^[6]。通过风化,油将损失能溶解沥青烯的 BTEX 组分,然后形成稳定的乳化物^[8]。实际溢油中,普遍存在的是半稳定乳化物,不稳定乳化物的沥青烯的含量较少(<3%)。由于形成乳化物后很难对溢油进行回收和清理,因此,这方面的问题必须引起极大的重视。

2.5 吸附沉淀过程

油膜和分散液滴可附在海洋中的悬浮颗粒物上沉淀;溶解的烃类吸附在固体颗粒物上沉淀^[18]。引起吸附沉淀的因素是大气沉降颗粒和海水中如粘土、方解石、文石、冰花或硅质等颗粒物,还有一些浮游生物、微生物、细菌等有机物质。吸附沉淀过程取决于颗粒物质的性质和油的种类^[19]。造成吸附沉淀的这些颗粒物,直径一般小于 44 μ m。石油的部分重组分可自由沉降或粘附在海水中的悬浮固体颗粒上并随之下沉到海底^[20]。当盐度增加时,吸附量也随之增加;温度降低时吸附量也会增加^[6]。季节性的凝聚和周期性的侵蚀也可以促使溢油发生吸附沉淀^[3]。另外,生物地球化学和生物降解及其它化学反应的相继产生也会造成沉淀。石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。

目前,定量的研究沉淀过程的工作还不多,大都是定性的描述或进行简单规律性的实验。由于浅海区涡动混合较甚,碎屑物质丰富,动力作用明显,在浅海区特别是在潮间带容易发生沉淀。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,特别是探讨石油污染对底栖生物的影响是极其重要的。

2.6 生物降解

石油烃类的生物化学作用为其决定性降解作用^[21-22];其中,最主要的是微生物(海洋环境中主要是细菌)降解作用^[23]。微生物降解油类方式与油的运动、分布、油类颗粒的形态相关。

石油污染物在微生物作用下转化成生物体自身的生物量,产生二氧化碳、水及大量的中间产物^[22]。石油降解微生物广泛分布于海洋环境中,细菌是主要的降解者,如假单胞菌属、黄杆菌属、棒杆菌属、弧菌属、无色杆菌属、微球菌属、放线菌属等。迄今为止,发现的能降解海洋石油的细菌大约有 200 余种^[24]。温度、盐度、氧浓度、营养盐浓度、压力、pH 值会影响微生物降解速度,其中,环境温度的影响特别大^[25]。石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几率越大。因此,石油污染物在海洋中存留的时间长短与其结构、数量及环境因素都紧密相关。一种污染物在一个环境中,其存在时间可达数年,而在另一环境中,则有可能在几个小时或几天内完全降解^[26]。另有证据表明,海洋动物、植物(包括大型绿色植物、浮游植物)都能主动或被动吸收或富集石油烃类,并沿食物链传递,部分海洋动物体内的酶能转化一定浓度、种类的烃类,同时,在许多情况下,海洋动植物对烃类的代谢、降解和释放可以平衡或消除它们对石油烃类的吸收作用^[27]。

溢油的种类不同,决定了其可否被生物降解。在那些可被微生物降解的石油烃类物质中,不同烃类的化学结构又决定着其降解速率的大小^[2]。各种石油烃的降解速率与其化学结构的关系归纳如下:①直链烷烃>支链烷烃>环烷烃;在直链烷烃中,随碳链增长,氧化速率减慢。②链烷烃>芳香烃;在芳香烃中,随环的增多,降解速率减慢。③十六烷>液腊>柴油>十八烷>机油>萘>异十三烷>苯>甲基萘>菲^[7, 22]。

在溢油发生现场,天然存在的石油降解菌倾向于降解易降解组分,如饱和烃及小分子的芳香烃^[28]。如果仅仅依赖天然的生物降解过程,溢油的消除可能需要很长时间。因此,人们开始研究采用各种强化手段促进生物降解。研究表明,细菌对石油的降解速率很大程度上受海洋环境中低含量的 N, P 营养盐所限制,通过提供氧或养分的生物修复策略也许会刺激微生物降解过程^[28]。和光氧化过程一样,生物降解在长期风化过程(几个月到几年)中是非常重要的。对长期风化的油的研究一般通过测定实际溢油的组分和状态来进行。由于目前的预测水平只在短期内(几小时到几周)有效,所以预测没有考虑生物降解过程。短期预测对溢油经济损害评估有重要作用,而长期预测却对全球海洋环境影响评价意义重大。

3 溢油风化过程的相互关系

溢油风化过程各个环节相互联系相会影响。蒸发影响着其它风化过程,如扩散、乳化、溶解等。在一些情况下蒸发和溶解之间存在明显的竞争,尤其对有生物毒性的芳烃。经氧化后的溢油,由于不断生成新物质,其物理性质(如颜色、粘度、比重和表面张力)也在不断改变,并且在氧化过程中产生许多具有表面活性的物质,受这些表面活性物质的作用和海浪的搅动,氧化后的溢油一般最终都形成了所谓的“巧克力奶油冻”乳化物^[3]。当溢油形成了乳化物后,不仅利于生物降解^[28],而且还增加了原来油的体积,且使油的密度和粘度明显升高^[3],从而对溢油的进一步扩散起到了阻碍作用,蒸发量相对下降,并且还有部分乳化物进入更深的水层。

4 结论

随着近年研究的发展,溢油风化研究得到进一步发展。但在这方面仍有许多工作要做:如组成、性质的测定技术仍需完善,机理和风化过程的内部机制研究仍需深入,并且需要将机理研究成果用于预测模型的建立上,并能对其进行解释,让模型更好地反应实际过程。以精确的现代化分析手段,更加深入地定量地考察风化溢油的组成、性质和风化过程的内部机制,验证

和否定了过去不成熟的假设,这种建立在机理研究基础上的油风化过程预测将更准确、实用性更强。

溢油的风化是许多不同过程的综合过程,它们是同时发生,互相影响的,但人们对风化过程的认识是从解析法开始的,目前不论是在认识上还是模型的建立上对风化的综合考虑还不够,这都需要在组成、性质和行为相互关系的研究基础上进行。例如,对蒸发过程来说,既要了解作为混合物的溢油在蒸发过程中的整体行为和机理特征,又要分析各组分的蒸发行为;对乳化来说,探明其化学因素和动力学过程是建立预测方程的基础。因此,下一步应该在根据风化的整体特征找到适合处理溢油风化的系统方法,将各研究成果统一在溢油预测模型中,系统模拟,整体研究,使溢油模型向系统化和智能化方向发展。另外,研究溢油风化过程机理,研究海洋溢油垂直迁移规律与模型;建立多参数、综合型溢油漂移扩散数值预报模型,研究海面溢油量估算及污染范围分析模型等也对溢油风化机理探讨至关重要。

参考文献:

- [1] Linus M V Malmquist, Rasmus R Olsen, Asger B. Hansen, et al. Assessment of oil weathering by gas chromatography-mass spectrometry, time warping and principal component analysis[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1164:262-270.
- [2] 李言涛. 海上溢油的处理与回收[J]. *海洋湖沼通报*, 1996, 1:73-83.
- [3] 赵云英, 杨庆霄. 溢油在海洋环境中的风化过程[J]. *海洋环境科学*, 1997, 16(1):45-52.
- [4] Weise A M, Nalewajko C, Lee K. Oil-mineral fine interactions facilitate oil biodegradation in seawater[J]. *Environmental Technology*, 1999, 20: 811-824.
- [5] 吕馨. 海洋中重度风化溢油指纹鉴别技术的研究[D]. 大连海事大学(硕士论文), 2004.
- [6] 夏文香. 海水沙滩界面石油污染与净化过程研究[D]. 中国海洋大学(博士论文), 2005.
- [7] Wang Z D, Fingas M F. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 47:423-452.
- [8] 严志宇, 殷佩海. 溢油风化过程研究进展[J]. *海洋环境科学*, 2000, 19(1):75-80.
- [9] 徐俊英, 杨庆霄. 影响海水石油烃溶解度的各种因素研究[J]. *海洋环境科学*, 1989, 8(4):55-60.
- [10] 杨庆霄, 徐俊英, 李文森. 海上溢油溶解过程的研究[J]. *海洋环境科学*, 1992, 11(3):24-28.
- [11] 范志杰. 海洋溢油预测模型中几个问题的研讨[J]. *交通环保*, 1994, 15(2):12-17.
- [12] Pringe R C, Garrett R M, Bare R E, et al. The Roles of photooxidation and biodegradation in Long-term weathering of crude and heavy fuel oils[J]. *Spill Science & Technology Bulletin*, 2003, 8(2): 145-156.
- [13] 陈建秋. 中国近海石油污染现状、影响及防治[J]. *节能与环保*, 2002, 3:6-8.
- [14] Prince R C, Elmendorf D L, Lute J R, et al. 17a(H), 21h(H)-hopane as a conserved internal marker for estimating the biodegradation of crude oil[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28:142-145.
- [15] Garrett R M, Pickering I J, Haith C E, et al. Photooxidation of crude oils[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32:3719-3723.
- [16] 陈尧. 中国近海石油污染现状及防治[J]. *工业安全与环保*, 2003, 29(11):20-24.
- [17] Per S Daling, Merete Øverli Moldestad, Øistein Johansen, 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.
- [18] Fingas M F, Fieldhouse B, Lane J, et al. What causes the formation of water-in-oil emulsions[C]. In: *Proceedings of the 2001 International Oil Spill Conference*. American Petroleum Institute, Washington, DC, 2001. 109-114.
- [19] Lukman O Ajijolaiya, Paul S Hill, Ali Khelifa. Laboratory investigation of the effects of mineral size

- and concentration on the formation of oil mineral aggregates[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2006, 52(8):920-927.
- [20] Owens E H. The interaction of fine particles with stranded oil[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1999, 71:83-93.
- [21] Braddock J F, Lindstrom J E, Prince R C. Weathering of a subarctic oil spill over 25 years: the Caribou-Poker Creeks Research Watershed experiment[J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2003, 36:11-23.
- [22] DeMello A, Carmichael C A, Peacock E E. Biodegradation and environmental behavior of biodiesel mixtures in the sea: An initial study[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2007, 54(7): 894-904.
- [23] S. Khodijah Chaerun, Kazuo Tazaki, Ryuji Asada, et al. Bioremediation of coastal areas 5 years after the Nakhodka oil spill in the Sea of Japan: isolation and characterization of hydrocarbon-degrading bacteria[J]. *Environment International*, 2004, 30(7): 911-922.
- [24] 王连生. 有机污染物化学(下册)[M]. 北京: 科学出版社, 1991.
- [25] Eriksson M, Ka J A, Mohn W W. Effects of low temperature and freeze-thaw cycles on hydrocarbon biodegradation in Arctic tundra soil[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2001, 67: 5107-5112.
- [26] 沈德中, 马文漪. 污染环境的生物修复[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002, 268-279.
- [27] 贾晓平, 吕晓瑜. 海洋石油污染对海洋生物的影响-10年研究的新进展及今后研究的趋势[J]. *海洋环境科学*, 1989, 8(4): 31-35
- [28] Mohn W W, Radziminski C Z, Fortin, M C, et al. On site bioremediation of hydrocarbon-contaminated Arctic tundra soils in inoculated biopiles[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2001, 57: 242-247.

STUDY ON THE WEATHERING PROCESSES OF SPILLED OILS

WANG Chuanyuan¹, DU Jianguo², HE Shijie³

(1. Yantai Institute of Coastal Zone Research for Sustainable Development, CA S, Yantai 264003, China;

2. Institute of Earthquake Science, China Earthquake Administration, Beijing 100036 China;

3. College of Geography and Planning, Ludong University, Yantai, 250014, china)

Abstract: The distribution and end result of oils in water lie on the weathering process of spilled oils. Firstly, spilled oils diffuse into oil film, then part of them vaporize, dissolve and emulsify, at last, the leftover solidify out into solid grain and adsorption precipitation take places. The oxidation reaction of hydrocarbon can occur with the catalyzing of metallic ionic in minute quantities and the excitation light energy. The biodegradation of hydrocarbon is a decisive degradation. The weathering process of spilled oils is a synthetical process of different. Unfortunately, the comprehensive consideration is not enough for understanding and model setup of spilled oils, which based on the study of correlation of composition, character and behavior. Detailed characterization and understanding of oil weathering at the molecular level is an essential part of tiered approaches for forensic oil spill identification, for risk assessment of oil spills, and for evaluating effects of bioremediation initiatives.

Key words: spilled oils; evaporation; dissolution; photooxidation; emulsification; adsorption precipitation; biodegradation; synthetical process