

碳同位素在溢油鉴定中的应用研究^{*}

王传远¹ 车桂美² 盛彦清¹ 李延太³ 秦志江⁴

(1. 中国科学院烟台海岸带可持续发展研究所, 山东 烟台 264003; 2. 济南柴油机股份有限公司, 山东 济南 250306;
3. 山东经济学院公共管理学院, 山东 济南 250014; 4. 中国海事局烟台溢油应急技术中心, 山东 烟台 264000)

摘要 通过分析中国代表性原油、氯仿沥青“ A ”组分碳同位素和正构烷烃单体碳同位素组成, 探讨其在溢油鉴定中的应用。结果表明, 原油的碳同位素组成具有母质继承效应, 不同来源的原油及其氯仿沥青“ A ”组分的碳同位素类型曲线形状不同, 可以利用这种规律进行溢油鉴定。碳同位素的抗风化性是其用于油指纹鉴别的最大优点。正构烷烃单体碳同位素分析使得有机质碳同位素研究进入分子级水平, 因其特征性和稳定性正日益成为重要且有效的油类污染物的“环境示踪剂”。

关键词 原油 氯仿沥青“ A ”组分 碳同位素 正构烷烃 溢油鉴定

Application of carbon isotope in oil spill identification Wang Chuanyuan¹, Che Guimei², Sheng Yanqing¹, Li Yantai³, Qin Zhizhiang⁴. (1. Yantai Institute of Coastal Zone Research for Sustainable Development, CAS, Yantai Shandong 264003; 2. Jinan Diesel Engine Co., Ltd., Jinan Shandong 250306; 3. Institute of Public Administration, Shandong Economic University, Jinan Shandong 250014; 4. Yantai Oil Spill Response Technical Center, China Maritime Safety Administration, Yantai Shandong 264000)

Abstract: Carbon isotope method was a new approach that developed for identifying spilled oils and petroleum products. The ¹³C values of an individual n-alkane in crude oils and their fractions (saturate, aromatic, polar, and asphaltene) were determined using MAT252 Isotope Mass Spectrometer. The results showed that carbon isotope ratios of crude oils had the inherited effect, different oils presented different carbon isotopic type curve. This characteristic could be well used as an effective indicator in tracing contaminant and monitoring their fates in environment. A simulated weathering experiment were performed on crude oil sample (CDM-2), after a week of weathering, the obtained oil sample (CDM-W) had the similar carbon isotopic type curve with that of CDM-2, which indicated that weathering had neglect effect on the carbon isotope ratios of oils. Therefore, the carbon isotope determination was an effective and stable method for oil spill identification.

Keywords: crude oil; chloroform bitumen “ A ”; carbon isotopic; n-alkane; identification of spilled oils

随着石油工业和海上油运的发展, 溢油事故不断发生, 石油污染已引起各国的关注。油船在航行中搁浅、碰撞、触礁、起火爆炸以及船体本身结构破损等引起的海上溢油事件是造成石油类环境污染的主要原因。此外, 输油管道爆裂、加油站漏油、企业用油过程中漏油等也是油类污染的重要来源, 而且它们直接污染土壤、地下水, 危害周围居民的健康及生态环境^[1,2]。据统计, 1973—2006 年我国沿海共发生大小船舶溢油事故 2 635 起, 其中溢油 50 t 以上的重大船舶溢油事故 69 起^[3]。正确判识溢油源是进行客观的环境评价, 准确预测长期风险, 制定适当的应对方式和修复方法及有效的清理措施的基础, 同时也是确定环境责任归属、解决责任纠纷的前

提^[4]。溢油鉴别是溢油事故调查处理的重要取证手段, 而油指纹鉴别则是目前溢油鉴别的主要技术^[5]。在多数事故中, 溢油泄漏到环境中以后, 随即发生蒸发、溶解、扩散、光化学氧化、油水乳化、微生物降解、吸附等多种风化过程, 化学组成发生较大改变。当风化作用强烈, 通过烃类分布型式、生物标志化合物等化学指纹已难以明确判识时, 同位素指纹技术^[6-10], 尤其是近年来发展起来的分子同位素技术(又称单体化合物同位素分析), 使得有机质碳同位素研究进入分子级水平, 因其特征性和稳定性正日益成为重要且有效的油类污染物的“环境示踪剂”^[11,12]。笔者在借鉴当前国际相关研究的基础上, 结合碳同位素在油气地球化学中的应用, 对性质各

第一作者: 王传远, 男, 1975 年生, 博士, 助理研究员, 主要从事油气地球化学和环境学研究。

^{*}国家自然科学基金资助项目“海洋重风化溢油鉴别的地球化学新指标研究”(No. 40806048); 中国科学院知识创新工程重要方向项目“基于遥感和 GIS 的海岸带生态与环境监测、评估与管理”(No. kzcx2-yw-224)。

异的原油和相应风化模拟实验产物进行全油和单体正构烷烃碳同位素分析,阐释同位素指纹技术在溢油污染研究中的应用。

1 实验分析

风化模拟实验:为了模拟海水温度 30 ℃、有风、晴天条件下溢油的风化(扩散、挥发、溶解、油水乳化、光化学氧化等)过程,根据《海面溢油鉴别系统规范》(HY 043—1997),将采自柴达木盆地北部原油 2 mL 注入到已加入定量海水的玻璃皿中,置于紫外灯下照射 168 h,并同时用电风扇水平吹送空气(2 m/s)流经油样表面,调节油表面风化温度为 30 ℃。

样品分析:对采自准格尔盆地、柴达木盆地、塔里木盆地和辽河盆地的沉积环境、母质来源和成熟度各异的典型原油样品及柴达木盆地北部原油相应风化样品(CDM-W),用石油醚沉淀脱去沥青质后进行氧化铝/硅胶柱族组分分离,分别用石油醚、二氯甲烷和甲醇洗脱饱和烃、芳烃和非烃组分。

全油碳同位素分析在 MA T252 同位素质谱计上进行,分析条件为:电子能量 68 eV,质量分辨率 200,真空度 $< 2 \times 10^{-6}$ Pa,发射电流 0.800 mA。碳同位素分析标准为 PDB 标准,其测试误差在 $-0.03\% \sim 0.03\%$ 。单体烃碳同位素分析所用仪器为 GC-Delta plusXL 新型同位素质谱仪(Finnigan 公司)。实验条件如下:HP-5 石英毛细柱(30.00 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m);升温程序为:60 ℃ 恒温 5 min,以 3 ℃/min 的速率升温到 290 ℃,恒温 30 min,载气用 He,气化室温度 300 ℃;分流比为 5:1。

碳同位素值(^{13}C)计算式如下:

$$^{13}\text{C} = [(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_s / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{so}} - 1] \times 100\% \quad (1)$$

式中: $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_s$ 和 $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{so}}$ 分别为测试样品和 PDB 标样的稳定碳同位素比值。

2 结果和分析

2.1 全油碳同位素分析

不同母质来源与沉积环境中的石油或天然气中的同位素组成不同,据此可以对原油进行分类、对比和鉴别,从而确定原油的性质和来源^[13]。原油的碳同位素组成具有母质继承效应,即不同沉积环境形成的原油具有不同的碳同位素组成。例如松辽、泌阳、陕甘宁、酒西盆地典型淡水湖泊相原油的 ^{13}C 一般在 $-3.20\% \sim -2.70\%$;柴达木、江汉盆地典型盐

湖相原油的 ^{13}C 在 $-2.83\% \sim -2.44\%$;陕甘宁、准噶尔盆地与煤系有关的原油的 ^{13}C 通常在 -2.60% 左右^[14];大庆油田原油的 ^{13}C 在 $-3.24\% \sim -3.11\%$,属陆相成因^[15]。另外,从原油及其氯仿沥青“ A ”组分(以下简称组分)的碳同位素来看,随其极性的增加,有利于 ^{13}C 的富集,其 ^{13}C 大小顺序为:饱和烃 $<$ 全油 $<$ 芳烃 $<$ 非烃 $<$ 沥青质 $<$ 干酪根。利用随极性增加 ^{13}C 也增加的规律,以原油及其组分为横坐标, ^{13}C 为纵坐标构成油样碳同位素类型曲线。相同来源的油具有相似的类型曲线特征;不同来源的油,其类型曲线形状不同,可以利用这种规律进行油源对比^[16,17]。

准格尔盆地中部、塔里木盆地塔北隆起、柴达木盆地、辽河盆地东部凹陷和辽河盆地西部原油及其组分的碳同位素类型曲线见图 1。由图 1 可见,当油气来源相同、烃源岩的沉积环境和演化程度相似时,原油及其组分的 ^{13}C 变化并非完全符合饱和烃 $<$ 全油 $<$ 芳烃 $<$ 非烃 $<$ 沥青质 $<$ 干酪根的规律,但总体符合饱和烃 $<$ 全油 $<$ 芳烃;塔里木盆地塔北隆起样品(TLM)为深层海相油藏中原油,其碳同位素偏轻(对应 ^{13}C 较小,下同),反映出该区海相原油主要来源于藻类母质;辽河盆地西部样品(LH-3)和准格尔盆地中部样品(ZGE)的碳同位素较重(对应 ^{13}C 较大,下同),生源构成可能以高等植物为主,形成于氧化环境。辽河盆地东部凹陷样品(LH-1、LH-2)总体特征是原油及其组分的碳同位素偏重, ^{13}C 最高,表明烃源岩有机质中藻类和低等水生生物的贡献较少;柴达木盆地样品(西部样品 CDM-1、北部样品 CDM-2)碳同位素差异较大,其中来自超咸水/咸水的典型盐湖相沉积环境的西部原油碳同位素较重(^{13}C 为 -2.75%),而属于煤成油和湖相偏腐泥型、混合型母质成因的北部原油碳同位素偏轻(^{13}C 为 -3.18%)。

另外,碳同位素的抗风化性是其用于油指纹鉴别的最大优点之一。柴达木盆地北部原油与相应风化一周的该油样(CDM-W)碳同位素类型曲线差异不大,其中全油变异系数为 0.89%,饱和烃变异系数为 0.62%,芳烃变异系数为 0.15%。反映了碳同位素分析法除能用于油源对比外,亦能较好用于溢油鉴定,这与前人研究一致。例如,MACKO 等^[18]跟踪研究了得克萨斯州盐湖沼泽的原油溢油风化,2 年内溢油脂肪烃和芳烃馏分 ^{13}C 与未风化的油相比仅变化 0.05%。另外,BUGNA 等^[19]发现,喷气机燃料经过水运移和需氧降解后未发生明显同位素分

馏。汽油中发生较大同位素改变的为芳烃馏分,但它们并不是汽油的主要成分。

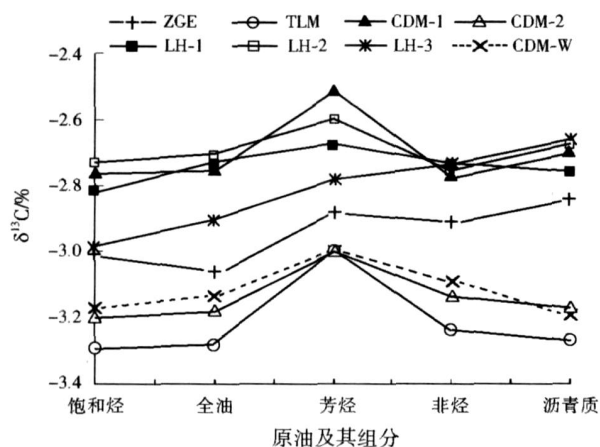


图1 油样碳同位素类型曲线

Fig. 1 Curve of carbon isotopic type of oil samples

2.2 单体烃碳同位素分析

全油碳同位素应用具有一定的局限性。例如,对易挥发溢油,蒸发易改变溢油组分,从而影响其 ^{13}C 。单体烃碳同位素分析技术是近年发展起来的新技术,它能检测出单个烃类,特别是生物标志化合物的 ^{13}C ,使碳同位素的应用达到了分子级水平,目前已成为研究生烃演化和油源对比的重要手段之一^[20]。在母质来源的判识和原油对比(包括油/油、油/源对比)过程中,单体正构烷烃碳同位素分布曲线的应用主要是依据“相似性”原则而展开的,即认为来自相同来源的油气中单体正构烷烃具有相似的碳同位素分布曲线,不同来源的油气在单体正构烷烃碳同位素组成方面则呈现出明显的差异。

从图2(图中Pr为姥鲛烷,Ph为植烷)可以看出,柴达木盆地西部和北部原油分布型式明显不同,北部样品(CDM-2)的单体正构烷烃碳同位素偏轻(-3.05%~-3.32%),碳同位素分布曲线呈W型;而西部样品(CDM-1)的单体正构烷烃碳同位素偏重(-2.60%~-2.86%),分子碳同位素分布曲线呈波浪式。辽河盆地东部凹陷样品(LH-1、LH-2)碳同位素分布曲线呈波浪型,并且曲线类似,但其 ^{13}C 远远高于该盆地西部样品(LH-3)。另外,柴达木盆地北部原油样品(CDM-2)与相应风化一周的该油样(CDM-W)碳同位素分布曲线差异不大,正构烷烃的 ^{13}C 变异系数为0.21%~1.14%。生物降解一般对同位素组成的影响不大,最多能导致其稍微增加^[21]。物理挥发作用和微生物降解作用对溢油分子碳同位素分馏的影响研究表明,前者只影响 $< \text{C}_{13}$ 的分子,后者最大的影响也在低碳数部分

($< \text{C}_{19}$),并且在中度降解程度前,两者影响均可忽略。因此,如果溢油样与某个可疑油源具有亲缘关系,两者的单体正构烷烃碳同位素的吻合度在分析误差范围内应该高度一致^[22]。

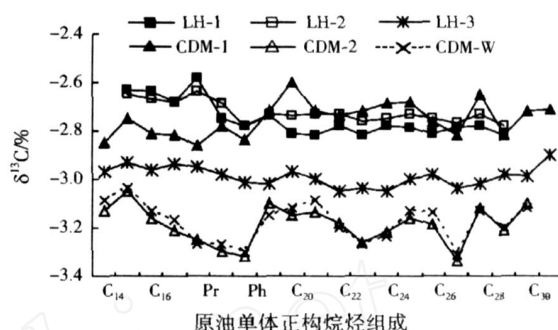


图2 原油单体正构烷烃碳同位素分布

Fig. 2 Distribution of ^{13}C values of individual n-alkanes in oil samples

3 结语

碳同位素指纹除了能较好地用于油源对比外,它在环境研究中的应用对于污染物来源认识模糊、环境仲裁缺乏依据以及对污染物迁移转化过程缺乏了解等问题的解决上起到了积极的作用。原油的碳同位素组成具有母质继承效应,不同来源的原油及其组分的碳同位素类型曲线形状不同,可以利用这种规律进行溢油鉴定。生烃演化和油源对比的重要手段之一的单体烃碳同位素分析技术使碳同位素的应用达到了分子级水平,亦能较好地用于溢油鉴别。当风化作用强烈,通过烃类分布型式、生物标志化合物等化学指纹已难以明确判识时,同位素指纹因其特征性和稳定性正日益成为重要且有效的油类污染物的“环境示踪剂”。

碳同位素在溢油源鉴定中的缺陷之一是其比值范围变化相对较小,仅为1.5%,而氢同位素无此缺点,同位素比值变化范围达16%。原油中含有硫、氮、氧等,这些元素的稳定同位素比值在溢油源鉴定中也能提供有用信息,但由于硫、氮、氧元素在原油中含量较低,这抑制了其在溢油鉴定研究中的应用。今后应在以下2个方面继续开展研究:(1)拓宽同位素应用的范围,将更多可用的稳定同位素应用到环境研究之中,将其应用拓展到更多的环境科学研究领域和目标污染物中;(2)建立和完善相应的定量源解析模型,提高来源解析的准确度,减少不确定性。

参考文献:

[1] WANG Zhendi, SCOTT A S. Oil spill environmental forensics:

fingerprinting and source identification[M]. Boston: Elsevier/Academic Press, 2007.

[2] WANG Z, FINGAS M F. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques[J]. Marine Pollution Bulletin, 2003, 47(9/10/11/12): 423-452.

[3] 王传远, 王敏, 段毅. 海洋溢油源鉴别研究现状及进展[J]. 海洋开发与管理, 2008(3): 84-87.

[4] PHILP R P. The emergence of stable isotopes in environmental and forensic geochemistry studies: a review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2007, 28(5): 57-66.

[5] MENICONI M F G, GABARDO I T, CARNEIRO M E R, et al. Brazilian oil spills chemical characterization: case studies[J]. Environ. Forensic, 2002, 3(3/4): 303-321.

[6] KVENVOLDEN K A, CARLSON P R, THRELKELD C N, et al. Possible connection between two Alaskan catastrophes occurring 25 yr apart (1964 and 1989)[J]. Geology, 1993, 21(9): 813-816.

[7] MANSUY I, PHILP R P, ALLEN J. Source identification of oil spills based on the isotopic composition of individual components in weathered oil samples[J]. Environmental Science and Technology, 1997, 31(12): 3417-3425.

[8] ROGERS K M, SAVARD M M. Detection of petroleum contamination in river sediments from Quebec City region using GC-IRMS[J]. Organic Geochemistry, 1999, 30(12): 1559-1569.

[9] MAZEAS L, BUDZINSKI H. Polycyclic aromatic hydrocarbon $^{13}C/^{12}C$ ratio measurement in petroleum and marine sediments application to standard reference materials and sediment suspected of contamination from the Erika oil spill[J]. Journal of Chromatography A, 2001, 923(1/2): 165-176.

[10] MAZEAS L, BUDZINSKI H. Molecular and stable carbon isotope source identification of oil residues and oiled bird feathers samples along the Atlantic Coast of France after the Erika oil spill[J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36(2): 130-137.

[11] 王大锐. 油气稳定同位素地球化学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2000: 174-183.

[12] 彭先芝, 刘向, 叶兆贤, 等. 化学与稳定同位素指纹示踪原油类污染: 以广东南海两次小型溢油事件为例[J]. 地球化学, 2004, 33(3): 317-323.

[13] 李中平, 李立武, 杜丽, 等. 同位素比率质谱仪在地球化学中的应用[J]. 中国测试技术, 2007, 33(5): 14-17.

[14] 徐永昌, 沈平. 中国化石燃料的同位素地球化学[J]. 中国科学: D 辑, 1990(4): 409-418.

[15] 于津生. 中国同位素地球化学研究[M]. 北京: 科学出版社, 1997: 475.

[16] 陈忠, 刘平, 黄俊华. 碳同位素在油气地质研究中的应用和进展[J]. 地质地球化学, 1998(1): 69-73.

[17] 李美俊, 王廷山, 王铁岭, 等. 辽河盆地东部凹陷原油的碳同位素组成特征[J]. 现代地质, 2003, 17(2): 218-221.

[18] MACKO S A, PARKER P L, BOTELLO A V. Persistence of spilled oil in a Texas salt marsh[J]. Environmental Pollution Bulletin, 1981(2): 119-128.

[19] BUGNA G C, CHANTON J P, KELLEY C A, et al. A field test of ^{13}C as a tracer of aerobic hydrocarbon degradation[J]. Organic Geochemistry, 2004, 35(2): 123-125.

[20] 熊永强, 耿安松, 盛国英, 等. 生排烃过程中正构烷烃单体碳同位素组成的变化特征及其研究意义[J]. 沉积学报, 2001, 19(3): 469-473.

[21] 陈锦石, 陈文正. 碳同位素地质学概论[M]. 北京: 地质出版社, 1983.

[22] 孙培艳, 高振会, 崔文林, 等. 油指纹鉴别技术发展及应用[M]. 北京: 海洋出版社, 2007.

编辑: 陈泽军 (修改稿收到日期: 2009-01-20)

(上接第 20 页)

mg/L, 去除率为 72.00%; 第 2 天的氨氮去除速度最快, 为 94.76 mg/(L·d), 培养过程中均有硝态氮和亚硝态氮的累积, 表明菌株能够进行硝化和反硝化作用。

从图 6 可以看出, 6 d 后氨氮由 897.29 mg/L 下降为 438.97 mg/L, 去除率为 51.08%; 第 1 天的氨氮去除速度最快, 为 142.21 mg/(L·d), 培养过程中均有硝态氮和亚硝态氮的累积, 表明菌株在氨氮近 900 mg/L 时, 仍能够进行硝化和反硝化作用。

3 结论

(1) 菌株 WXZ-8 在好氧条件下, 表现出了良好的异养硝化性能。正交实验表明, 转速、COD/N 是影响菌株硝化性能的主要因素。较高的转速和 COD/N 有利于菌株保持较高的硝化性能, 菌株对 pH 的耐受程度很强, 能够适应 5.0~9.0 的 pH 范围。

(2) 在初始氨氮质量浓度为 897.29 mg/L 时, 氨氮去除速度达到最大, 为 142.21 mg/(L·d)。提高初始氨氮质量浓度为 211.52、429.16、897.99 mg/L 时, 其最大氨氮去除速度均在菌株培养的前 48 h 内达到。

(3) 在较低的初始氨氮质量浓度 (211.52 mg/L) 下, 一定时间后没有硝态氮的累积, 而当初始氨氮质量浓度为 429.16 mg/L 时, 可以检测到少量硝态氮的累积。培养过程中均能检测到很少量的亚硝态氮, 从而进一步证明菌株 WXZ-8 确实是性能良好的异养硝化/好氧反硝化菌。该菌株反硝化去除率保持在 80% 以上, 生长温度范围为 10~35℃, 适应的 pH 范围为 5.0~9.0, 有较好的污水处理生长适应性, 具有良好的潜在工程应用价值。

参考文献:

[1] KENNISH M J. Environmental threats and environmental future of estuaries[J]. Environ. Conserv., 2002, 29(7): 78-107.

[2] 苏俊峰, 马放, 王继华, 等. 新型异养硝化细菌的硝化和反硝化特性[J]. 天津大学学报, 2007, 40(10): 1205-1208.

[3] 杨宗政, 王鑫, 庞金钊, 等. 异养硝化菌的分离及其强化活性污泥脱氮效果[J]. 中国给水排水, 2006, 22(21): 67-70.

[4] 林燕, 孔海南, 何义亮, 等. 异养硝化细菌的分离及其硝化特性实验研究[J]. 环境科学, 2006, 27(2): 324-328.

[5] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[6] 项慕飞. 好氧反硝化菌的分离筛选和鉴别研究[D]. 北京: 北京工商大学, 2006: 31-32.

编辑: 陈泽军 (修改稿收到日期: 2009-02-05)