

海上溢油的鉴别及其修复 *

邢 磊

(青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042)

摘 要: 针对海上溢油事故时有发生, 严重威胁海洋生态环境, 介绍了溢油鉴别通常采取的策略, 即微量组分鉴别、“指纹”鉴别和 DNA 标记, 并作出对比。尽管有很多因素限制, 但采取溢油“指纹”分析的策略仍是最实用的方法。此外, 为治理溢油造成的污染, 系统介绍了溢油污染的修复。

关 键 词: 海洋溢油; 指纹鉴别; 修复

中图分类号: X 55 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-0460(2009)05-0530-04

近年来, 污染的生物修复技术、生态环境修复工程技术、赤潮等环境灾害的应急处置技术、海洋生态环境管理技术等已经成为海洋污染的研究热点。由于海洋的特殊性, 污染源广、持续性强、扩散范围广、防治难、危害大、治理费用高成为海洋污染的突出特点。而海洋石油污染问题随着人们对原油需求和消耗的增加也日趋严重, 据统计, 每年通过各种渠道倾注到海洋的石油量达 200~1 000 万 t^[1], 直接导致海洋生物窒息死亡, 消耗海水中的溶解氧、破坏海滨环境、危害人体健康, 给海洋及陆地的生态环境带来极大的危害。溢油现象普遍存在于石油开采、贮存、运输、加工以及消耗的各个环节, 主要来源可归结为: 河流携带输入、沿海工业排污、大气沉降物、船舶污染、海底石油开采的污染。溢油来源的鉴别、对生态环境影响的评估以及溢油污染的治理是溢油研究的主要方面。其中溢油源的鉴别在溢油事故的调查和处理中具有重要的实际意义, 溢油污染的治理对海洋生态环境的修复极其重要。

1 海洋溢油鉴别

1.1 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各种原油明显不同的化学特征。除了含碳、氢元素外, 还有硫、氧以及金属元素镍、钒和铁。

常用的鉴别方法包括: “指纹”鉴别、DNA 标记。

1.1.1 微量组成鉴别

尽管原油在海水中浸泡后, 其特性会有不同程度的变化。但总硫含量, 钒镍比值, 卟啉以及正构烷烃和有机硫色谱的变化不大, 具有相对稳定性。这就提供了鉴别海上石油污染源的依据。

表 1 不同原油的总硫含量及钒镍比值

Table 1 The total sulfur content and the ratio of vanadium and nickel in different crude oil

原 油	$w(\text{总硫}), \%$	$m(\text{V}) : m(\text{Ni})$
大庆、渤海、辽河原油	0.12 ~ 0.20	0.01 ~ 0.03
胜利原油	0.8 ~ 2.0	0.04 ~ 0.11
伊拉克原油	2.0	0.96
阿尔及利亚原油	<0.2	0.70

1.1.2 “指纹”鉴别

利用气相色谱-质谱法分析水上溢油样品和可疑溢油源样品, 通过比较溢油样品和可疑溢油源样品的总离子流图的轮廓、 m/z 191 和 m/z

收稿日期: 2009-08-16

作者简介: 邢 磊(1983—), 男, 山东青岛人, 硕士研究生, 研究方向为生物分离工程。E-mail: andyschen@126.com。

217 质量色谱图指纹和姥鲛烷(Pr)与植烷(Ph)的峰面积比值(APr/APh),建立了水上溢油的GC-MS鉴别方法。

1.1.3 DNA 标记

预先在油中加入标记物,通过测定标记物来确定溢油源。提前把人工合成的具有唯一代码的DNA标记添加到油中,发生溢油事故后,只需检测DNA代码就可确定溢油源。确保肇事方得到应有的法律制裁。近年来,各国科学家们正致力于利用先进技术生成DNA标记。当前世界上较具影响力的是英国的Cypher Science International Ltd,该公司的产品——CypherMark已在世界上取得了专利。该标记物的序列是由特定软件随意生成,与自然生成的物质有同系关系的几率极小。CypherMark由两种化学成分组成,一种是不足一微米的荧光珠,它可以通过荧光检测器在屏幕上显示出来,以指示标记物的存在,另一种是DNA,它们基团的化学结构各不相同。CypherMark的序列代码都是唯一的,100个核苷酸的不同排序能产生1 060个不同的代码^[12]。标记物生成之后,还需要在欧洲生物信息资源EMBL核酸数据库(该数据库与美国Genbank和日本DNA数据库联网使用)里进行同系搜索,以确保DNA标记的唯一性。目前该公司与挪威、法国合作致力于DNA标记的全面开发和市场推广。

1.2 鉴别方法

美国海岸警备队国家溢油鉴别中心将气相色谱法、荧光光谱法和红外光谱法作为溢油鉴别的主要方法,我国国家海洋局也规定了这3种溢油鉴别方法^[2]。其基本流程是:现场取样→前处理(包括有机溶剂萃取及溶解)→净化(常用硅胶/氧化铝柱分离净化)→气象色谱分析。典型的例子是正构烷烃气相色谱指纹法,选择正十七烷(n -C₁₇)、正十八烷(n -C₁₈)、姥鲛烷(pri)、植烷(phy)和正二十烷(n -C₂₀)这些受风化作用的影响小的特征烷烃作为判据,通过分析比较正构烷烃气相色谱的指纹特征,包括正构烷烃色谱图的外形轮廓^[3]、出峰的碳数范围进行判别,是一种较快速、简便的方法。但由于气相色谱(GC)/火焰离子化检测器(FID)辨别样品间较小色谱差异的能力有限,所以近年来出现了以质谱(MS)检测器为基础,结合GC/FID色谱的GC/MS的检测方法^[4],其较低检测限可以辨别样品间生物标记特质萘

烷、多环芳烃和杂环芳香族化合物细微的差异,因而可提供合法的可辩证的溢油鉴定。需要注意的是,风化一年,溢油中正构烷烃、姥鲛烷和植烷全部消失,不能作为溢油鉴定指标^[5]。而萘类和甾类化合物,是重要的石油生物标志物,可用来作为溢油对比的指标。

随着计算机技术的高速发展,李芸等^[6]利用有机地球化学研究方法结合主成分分析、判别分析和聚类分析作为溢油来源的判识。指出油指纹分子级水平上的定量化(包括油指纹的数字化、诊断指标的分子化、混源判识的定量化和鉴别结果的多元统计分析等)是今后溢油源鉴别的发展方向。

2 溢油污染的修复

2.1 常规处理过程

围油栏(将溢油围挡,防止其扩散)→吸油装置(吸油,将大部分油回收)→吸油材料(回收残留的少量油)→喷洒油处理剂(将无法回收的油乳化分散在海水中或用生物处理方法处理)。

2.2 修复技术

石油污染的生物修复研究,萌芽自20世纪70年代,到了2000年以后,其研究方向更为多元化。规模上,从实验室到实地的原位修复,理论上,从降解菌分离及特点到基因工程技术的应用^[7]。近年来,人们在污染生物修复领域逐渐认识到微生物的石油降解是对石油污染进行生物修复的基础,被认为是解决石油污染的根本方法。

(1) Gilles Miralle.在沿海厌氧、人工模拟石油污染的海洋沉积物中硫酸盐还原菌对直链烷烃的生物降解行为和亚群系统发育的变化^[8]。

研究将无油空白沉积物和人工掺入石油的沉积物置入地中海沿岸地带20 m深的水域中,进行了503 d的实验,用GC-MS考察了直链烷烃的降解,同时运用16S rRNA编码基因的限制性片段长度多态性(T-RFLP)技术考察了硫酸盐还原菌(SRB)对石油污染的变化。在沉积物中发现了类脱硫球菌-脱硫线菌-脱硫八叠菌属和类脱硫弧菌-脱硫微菌属,它们在直链烷烃的生物降解中起到重要的作用。研究结果表明在海洋缺氧环境下对溢出的石油可以进行有效的生物降解。

(2) 周常义、林情员等^[9]从受污染的海水中筛

选出一株能以 0# 柴油为唯一碳源的石油降解菌 JMUXMS100, 柴油质量浓度 100~500 mg/L, 其降解率在 30%~50%。

(3) 夏文香^[10]介绍了生物修复石油污染海滩时常用的修复剂类型及其特点。当实验室环境条件能较好控制时, 生物强化剂一般是有效的; 然而污染现场得出的证据不能表明其对生物降解有促进作用。实验室和现场的研究均表明营养型生物促进剂能有效促进石油的生物降解水溶性营养易被波浪和潮汐冲刷掉; 缓释型营养盐面临的主要挑战是如何控制其释放速率, 以保证孔隙水中能较长时间维持理想的营养浓度; 亲油型肥料中含有有机碳, 有可能在微生物降解石油之前被优先降解。建议根据污染环境的特点选用合适的生物促进剂。

常用的修复方法有物理修复、化学修复和生物修复, 与化学、物理方法相比, 生物修复对人和环境造成的影响小, 且修复费用仅为传统物理、化学修复的 30%~50%。受污染的海面和海滩通常可采用 3 种方式进行修复: (1) 投加表面活性剂, 增加石油与海水中微生物的接触面积; (2) 投加高效降解石油的微生物, 增加微生物的种群数量; (3) 投加氮、磷等营养源, 促进土著微生物对石油的降解^[11]。

3 结 语

通过以上叙述, 对溢油的鉴别的 3 种方法做了简单介绍, 对于 3 种方法, “指纹”鉴别还是最常用的最普遍的方法, 针对这一方法, 我国应尽快建立自己专有的原油“指纹”数据库。对于 DNA 标记, 英国和挪威公司的一个国际协会已设计出了计划框架, 对溢油追踪进行全面调查研究。笔者认为其虽具有安全系数高、不易伪造, 性质稳定、可长久保存, 无毒无害、对环境物无不良影响的优点, 但由于刚刚兴起, 对于成本方面我们还不甚了解, 可以肯定的是成本会很高, 根据美国海岸警备队的溢油鉴别系统自 1978 年以来的统计, 已经鉴定了 5 700 多例溢油案件, 其中

只有少于 1% 的案例没有得出定论, 但仍可以判定两个或两个以上的可疑源油样品与溢油有关。即使推行了 DNA 鉴别技术, 也只能解决这不到 1% 的案件, 如此大的投入, 使得成本与效益严重失衡。

对于溢油修复技术, 笔者认为我国应该加强对生物修复的研究, 近些年来, 不断的发现能够降解石油中化合物的菌属, 由于其无污染无残留, 作为一种很环保的治理方式应该得到更好的发展。但也暴露出很多缺点, 比如直接投加高效降解菌的效果难以长时间维持, 因为这些菌剂普遍面临传代时间短、竞争力弱等问题, 很容易就会被其他菌种淘汰, 这方面的研究还很欠缺, 望大力加强此方面的研究。

参 考 文 献

- [1] 杨超. 海洋石油污染生物修复的探讨[J]. 西北民族大学学报(自然科学版), 2008, 29(71): 62-67.
- [2] 陈伟琪, 张骆平. 正构烷烃气相色谱指纹法鉴别海面溢油源: 事例研究[J]. 台湾海峡, 2002, 21(3): 328-331.
- [3] 宫景霞. 正构烷烃气相色谱指纹法鉴别海面溢油源[J]. 福建环境, 2002, 19(6): 53-54.
- [4] 韩彬, 蒋风华. 海洋溢油鉴别前处理技术比较研究[J]. 海岸工程, 2008, 27(4): 30-36.
- [5] 王传远, 王敏. 海洋溢油源鉴别研究现状及进展[J]. 海洋开发与管理, 2008(03): 84-87.
- [6] 李芸, 熊永强. 溢油来源和风化作用的有机地球化学表征[J]. 地球与环境, 2008, 36(4): 373-380.
- [7] 黄艺, 礼晓, 蔡佳亮. 石油污染生物修复研究进展[J]. 生态环境学报, 2009, 18(1): 361-367.
- [8] Gilles Miralles. Alkane biodegradation and dynamics of phylogenetic subgroups of sulfate-reducing bacteria in an anoxic coastal marine sediment artificially contaminated with oil[J]. Chemosphere, 2007, 68(7): 1327-1334.
- [9] 周常义, 林情员. 一株海洋石油降解菌的分离鉴定及特性研究[J]. 集美大学学报, 2009, 14(1): 24-28.
- [10] 夏文香. 生物修复剂在清除海滩石油污染中的应用[J]. 环境工程学报, 2007, 1(8): 9-14.
- [11] 毛天宇, 刘宪斌, 李亚娟. 海洋石油污染生物修复技术[J]. 海洋信息, 2008(3): 12-13.
- [12] 董艳, 秦志江. DNA 标记在溢油追踪领域的应用[J]. 交通环保, 2003(24): 17-18.

Identification and Remediation of the Marine Oil-spill

XING Lei

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Shandong Qingdao 266042, China)

Abstract: In the light of the marine oil-spills occur from time to time, which becomes a serious threat to the marine ecological environment. In this paper, the strategies adopted to identify marine oil-spills were introduced, such as identification of trace components, identification of "fingerprint" and DNA markers, and comparisons were carried out among the strategies. Although there are many constraints, the identification of "fingerprint" remains the most practical approach. Moreover, in order to control pollution caused by marine oil-spills, a systematic introduction of oil contamination remediation was also given.

Key words: Marine oil-spills; Identification of "fingerprint"; Remediation

欢迎订阅 2010 年《精细化工》月刊

《精细化工》月刊(每月 15 日出版、每期正文 104 版)是中国化工学会精细化工专业委员会和中国精细化工协会(筹)会刊;主办单位:大连化工研究设计院、中国化工学会精细化工专业委员会等。《精细化工》是中国百种杰出学术期刊、中国精品科技期刊、中国科技核心期刊、中文核心期刊;是国内创办最早的精细化工专业技术刊物。办刊宗旨:全国精细化工界的学术交流园地,科技成果转化生产力的桥梁,宣传中国精细化工技术政策的喉舌,了解世界精细化工发展动态的窗口。国内外公开发行人。本刊是《中国学术期刊(光盘版)》(CAJ-CD)首批入编期刊之一;许多文章已被美国《化学文摘》(CA)、美国《工程索引》(Ei)、日本《科学技术文献速报》(CJST)、俄罗斯《文摘杂志》(P Ж)、美国《剑桥科学文摘》(CSA)、波兰《哥白尼文摘》(IC)等摘用。《精细化工》的全文均进入中国期刊网及万方数据资源系统数字化期刊群,面向世界作广泛宣传。国内统一刊号:CN 21-1203/TQ;国际标准刊号:ISSN 1003-5214。

《精细化工》报道范围,涉及当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域,主要栏目有:功能材料、电子化学品、生物工程、催化与分离提纯技术、表面活性剂、食品与饲料添加剂、香料与香精、医药与日化原料、有机电化学合成与工业、皮革化学品、淀粉衍生物、造纸化学品、水处理技术、特种染料与颜料、橡塑助剂、纺织染整助剂、中药现代化技术、粘合剂、油田化学品与油品添加剂、建筑用化学品、丙烯酸系列化学品、精细化工中间体等。

《精细化工》定价 15 元/期,全年订价 180 元,国内邮发代号:8-55,全国各地邮政局(所)均可订阅;国外总发行:中国国际图书贸易总公司(北京 399 信箱),国外发行代号:4624 M。本刊编辑部随时办理补订业务。欢迎您订阅、投稿、刊登广告。

邮局汇款地址:大连 304 信箱(邮编 116023)

电话:0411-84699773

E-mail: finechem@mail.dlptt.ln.cn

银行汇款请汇至开户行:交通银行星海支行

收款单位:大连化工研究设计院

收款人:《精细化工》编辑部

传真:0411-84685669

http://www.finechemicals.com.cn

账号:212060050010149003596

汇款请务必注明汇款目的

《现代化工》2010 年征订启事

《现代化工》是由中国化工信息中心主办,1980 年创刊并公开发行的化工专业技术刊物,为全国中文核心期刊、中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)、中国科学引文数据库(CSCD 库)核心期刊,中国期刊方阵双奖期刊及国家期刊奖期刊,被美国《Chemical Abstract》(CA)、《中国化学化工文摘》及《中国科学引文索引》等国内外重要检索机构收录。

该刊以战略性、工业性和信息性为特色,全面报道国内外最新化工科研、技术应用和技术革新成果,探讨化工行业和科研领域的热点、焦点话题。主要栏目有专论与评述、技术进展、科研与开发、工艺与设备、市场研究、海外纵横、管理科学、知识介绍、国外动态、国内综合信息、开发导向、专题报道、技术转让等。读者对象为化工及其相关领域从事科研、设计、教学、信息研究及技术管理工作的人员。

该刊为月刊,大 16 开,正文 96 页,每月 20 日出版,单价 15 元,全年 180 元,网络版定价 300 元/年。国内统一刊号:CN11-2172/TQ,国际标准刊号:ISSN 0253-4320。邮发代号 82-67,错过订刊季节也可与本刊发行部联系订阅。

邮局汇款地址:北京安外小关街 53 号《现代化工》编辑部 邮编:100029

电话:010-64444113,64444025/105 转 837~842;传真:010-64444026,64437104

E-mail: mci@cheminfo.gov.cn 网址: http://www.xdhg.com.cn 联系人:杨瑞影

银行汇款请汇至: 户名:中国化工信息中心 开户行:工行北京化信支行 账号:0200228229020183777

汇款请务必注明:订 2010 年《现代化工》杂志