

汪 新.溢油的环境法医学鉴定:化学指纹分析与源识别[J].渔业研究,2017,39(5):397–402.

# 溢油的环境法医学鉴定: 化学指纹分析与源识别

汪 新

(福建省水产研究所, 福建省海洋生物增养殖与高值化利用重点实验室, 福建 厦门 361013)

**摘要:** 我国海洋溢油事故频发, 给海洋环境带来重大损害。然而, 目前海洋溢油环境污染诉讼因存在取证困难等一系列问题, 使得利益相关者的合法权益得不到合理赔偿。环境法医学在溢油源识别中的应用对于因海洋溢油污染问题引起的环境责任追溯将起到至关重要的作用。本文通过对环境法医学在溢油源识别中的应用意义、溢油指纹鉴定原理和常用指纹特定目标物及新型源识别方法的综述, 得出了溢油指纹分析较好的指示物以及溢油源识别的方法, 并对未来溢油的环境法医学鉴定提出建议。

**关键词:** 海洋溢油; 环境法医学; 指纹分析; 源识别

**中图分类号:** X131.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-5601(2017)05-0397-06

海上溢油主要来自船舶碰撞、触礁、搁浅泄漏的燃料油以及海上石油平台开采事故泄漏的原油<sup>[1]</sup>。流入海洋中的油及含油物质对海洋生物具有很强的杀伤力, 石油污染已成为海洋生物的超级杀手, 影响浮游植物的光合速度, 导致浮游动物、鱼类、虾、贝、珊瑚及其卵和幼体等水生生物窒息死亡。油类会随着风向、潮流漂移扩散, 漂移至沿岸的石油还会使栖息的海鸟身体黏油而丧失飞行能力或中毒死亡<sup>[2]</sup>。因此溢油会造成严重的海洋生态环境破坏, 近几年已引起沿海各国的高度关注。

由于海洋溢油事故多属于突发性事故, 具有随意性, 一旦某一海域发生溢油, 周边常有多个海上石油平台或多艘船舶, 或油样随风、浪漂移, 使得溢油发现海域并非事发海域, 给海洋溢油污染环境诉讼的举证及鉴定带来困难, 导致溢油源查找难度加大。一般的环境影响评价多以标准的评估技术, 评估污染物的特性、污染源、污染范围及污染程度等, 不能够提供关于原油以及

石油产品化学组成的具体信息, 所得数据不能充分回答一些在漏油责任追究中的重要问题, 例如石油的种类、石油来源、漏油的风化状态、候选来源等<sup>[3-4]</sup>。

近年来为满足涉及法律、公众争论、环境污染调查需求, 一门新兴的集分析化学、地球化学、环境科学和环境法规等多学科交叉的边缘学科——环境法医学发展起来, 它主要研究环境污染的来源、命运、迁移, 描述污染的化学特征、环境影响, 判断及鉴定责任归属。指纹识别是近些年来公安刑侦部门用于搜查和认定犯罪嫌疑人最直接可靠的方法, 与之相类似, 不同油品中的正构烷烃、多环芳烃以及甾萜类等组成具有各自的特征, 即所谓的“油指纹”。将环境法医学应用于溢油鉴定中, 采用“油指纹”鉴定方法, 一方面可以通过鉴定排除其他可疑油源, 迅速确定溢油来源和种类; 另一方面其鉴定结果还可以核实其他证据的可靠性, 有效弥补其他调查手段的不足, 为溢油源识别提供更为科学可靠的

收稿日期: 2017-07-31

作者简介: 汪 新 (1990-), 男, 籍贯安徽, 研究实习员, 硕士, 研究方向为海洋生态与环境保护. Tel: 18750232472. E-mail: 1025164653@qq.com

证据，更有效地判断及鉴定溢油污染事件责任归属。本文在结合前人研究的基础上，介绍了传统的化学指纹分析及源识别方法，重点论述了几种常用的化学指纹特定目标物和一些新兴的源识别方法，并在两者对比的基础上提出了对未来溢油环境法医学鉴定的建议和看法。

## 1 溢油指纹识别原理及影响因素

原油主要由碳和碳氢化合物构成，同时含有少量硫、氧、氮以及痕量金属元素，如镍和钒。通常将石油烃按照化学结构类型分为饱和烷烃、烯烃、芳烃、树脂（含氮化合物的多种极性化合物硫、氧、氮）和沥青。通过原油蒸馏得到精炼的石油产品。由于原油原料的不同和精炼过程的差别，每一种成品油样品都具有特征的化学指纹图谱，可被用来区分成品油类别并对成品油泄露进行源识别<sup>[5]</sup>。在受污染地段对油中的碳氢化合物及其受体进行成功的环境法医学调查和分析可得到丰富的化学指纹数据。这些数据与历史、地理、环境及受污染地段的其他信息相结合，在多数情况下，可以帮助区分法律责任，支援对责任方的诉讼。

影响原油化学指纹的因素有：1) 地质因素：根据有机质来源、热经历、迁移、储藏条件等因素不同，原油中总成分不同，各成分相对含量不同，沸程不同。2) 精炼过程：原油经过蒸馏、催化裂化、重整、烷基化、混合等炼油过程发生了额外的化学变化，不同的精炼油有着不同的化学汽油指纹。3) 风化：溢油在环境中都会受到各种各样的“风化过程”：如解散、蒸发、乳化、分散、聚合、吸附以及微生物降解等。风化过程会影响油品的主要组成成分。例如随着风化程度加深，低分子量挥发性有机化合物（VOCs）会发生显著的快速损失，烷基化多环芳烃逐渐增多，生物标志物的相对/绝对丰度逐渐增加等。因为溢油条件和自然过程的不同，每个溢油的风化速率和程度也不相同。4) 混合作用：溢油和各种石油产物的混合，焦化芳烃和成岩芳烃的混合，在航运交通密集处，废油和含油废水中石油的混合，都会影响溢油化学指纹组成。

根据以上叙述，油品自身组分的差异、风化

过程以及微生物降解，均会造成不同油品的化学组分有所不同，而这些不同跟人类的指纹一样具有唯一性，故称为“油指纹”，据此可以根据油指纹进行溢油的鉴定和源识别。

## 2 溢油指纹鉴定指标

在溢油分析及现场研究中，对合适目标分析物的选择主要取决于溢油的类型、特定的环境间隔和对现在与将来数据比较的需要。总的来说，在溢油分析和现场评估中主要研究的石油特定目标分析物包括：饱和烃类包括直链烷烃（ $n - C_8 \sim n - C_{40}$ ）、选定的类异戊二烯化合物姥鲛烷（Pr）和植烷（Ph）；烷基（ $C_1 \sim C_{14}$ ）取代的环己烷同系物；挥发性烃类包括苯系物、烷基取代苯（ $C_3 \sim C_6$ 苯）、挥发性链烷烃和异链烷烃；EPA 优先检测的多环芳烃母体化合物和石油特有的烷基取代（ $C_1 \sim C_4$ ）多环芳烃同系物；生物标志物萜烷和甾烷；大分子烃类的信息包括总石油烃（TPH）、未能识别的复杂混合物、总饱和烃、总芳香烃、总气相色谱分辨率峰、沥青烯和树脂的含量；烃基、单个直链烷烃和类异戊二烯的稳定碳同位素比值；含氮和氧的杂环烃类等。其中含氮和氧的杂环烃类在源识别中的应用仍处于起步阶段，未来需要更多相关方面的研究。下面主要阐述几种常用的特定源目标分析物。

### 2.1 正构烷烃

正构烷烃是原油中最主要的组成部分，总量一般在 1% ~ 20%，其分布特征直接表现在气相色谱 - 氢火焰离子化检测器（GC - FID）谱图上，通过对谱图的目视对比和正构烷烃及姥鲛烷、植烷组成分布即可实现对油样的鉴别，这也是溢油鉴别中最先考虑到的方法<sup>[6]</sup>。

通过 GC - FID 的方法通常可以测定原油样品中  $n - C_8 \sim n - C_{40}$  正构烷烃的浓度。其中的低碳组分由于易受风化而丢失，中等碳数组分由于相对比较稳定且容易准确测定，因此，其浓度与不同组分间的比值成为溢油鉴别中最常用到的指标<sup>[7]</sup>。

类异戊二烯化合物（姥鲛烷、植烷）在 GC - FID 谱图中分别与  $n - C_{17}$  和  $n - C_{18}$  成对出现，易被识别且具有较高的浓度，容易准确定量，因此在许多的溢油鉴定中都选用了姥鲛烷、植烷、

正十七烷、正十八烷的有关比率作为参考依据<sup>[8]</sup>。常用的正构烷烃（含姥鲛烷、植烷）诊断比值有  $n - C_{17}/Pr$ 、 $n - C_{18}/Ph$ 、 $Pr/Ph$ 、 $n - C_{17}/n - C_{18}$  等。例如 Rlley R G 等在研究溢油风化问题时就首先选用了姥鲛烷、植烷，并证明在短期风化作用下，它们几乎不发生变化<sup>[9]</sup>。Wang Z D 等采用快速 GC 扫描方法，分析链烷烃分布，鉴定了进入 Lachine 运河的下水道出口处的不明溢油为柴油机燃料<sup>[10]</sup>。陈伟琪等选择正十七烷 ( $n - C_{17}$ )、正十八烷 ( $n - C_{18}$ )、姥鲛烷、植烷和正二十烷 ( $n - C_{20}$ ) 等特征烷烃作为判据，通过样品的前处理、GC 测定和数据分析对厦门杏林马銮海堤附近海域经历了一定风化作用的海面溢油进行了有效的鉴别<sup>[11]</sup>。

## 2.2 多环芳烃及其同系物

多环芳烃是指两环和两环以上的芳香碳氢化合物。自然界存在的多环芳烃通常是化石燃料或植物不完全燃烧产生的产物，这其中主要是非取代的多环芳烃；还有是由自然界的生物遗体经过沉积成岩或退化作用转化而成<sup>[12]</sup>。

许多多环芳烃化合物在风化过程中比饱和烃、挥发性烷基化化合物更加稳定，且不同来源原油及其提炼的石油产品有着不同的多环芳烃分布模式，这使得多环芳烃指纹信息成为溢油鉴别过程中一个重要的类别，尤其是一些烷基化多环芳烃同系物，主要包括烷基化萘、菲、二苯并噻吩、芴和䓛系列，它们的含量在石油多环芳烃中占支配地位，分布模式随油种不同而异，常用来进行溢油鉴别<sup>[13]</sup>。

周佩瑜等为鉴定珠江口某港口附近海域的溢油事故源，采集了 2 个现场油样和 4 艘可疑船舶的油样，运用多环芳烃油指纹特征成功识别了溢油源<sup>[14]</sup>。

## 2.3 留萜类生物标志化合物

生物标志化合物是原油中的一类化学物质，它发现于原油、岩石及沉积物中，其构型与母体化合物或称之为生命前体（如藿烷、固醇和类固醇）几乎相同，是石油化学指纹图谱中最重要的一类碳氢化合物<sup>[15]</sup>。

相比于其他碳氢化合物如烷烃和芳香烃化合物，生物标志物几乎保留了原天然产物的原碳骨架，在环境中更不易被生物降解，因此，

对生物标志物的化学分析将会对溢油源识别、鉴别及找出油之间相互关联、监测生物降解过程等环境法医学调查提供重要的信息。关于生物标志物的表征原理、在地球化学中的应用以及在原油勘探中进行生物标志物数据的诠释已有综述发表。

石油地球学家已从诸多方面将生物标志物的指纹图谱用于石油表征：油对油及油对岩石源的相似性，岩石源中生命有机前体物质的类型，石油的热成熟度的有效顺序，根据生物降解期间丢失烷烃、异戊间二烯、芳香类化合物、萜烷、甾烷的数目判断储油层的混合程度及生物降解程度等。大量的生物标志物应用在数据分析方面，尤其是三环萜烷和甾烷因在大多数油品中高浓度存在，释放到环境中后受环境影响较小，由此受到了特别的关注。徐恒振用毛细管气相色谱-质谱法 (GC-MS) 对溢油中的萜烷进行分析，结果表明，在一年多的风化过程中，作为溢油指示物（或指标）的萜烷及其比值参数，受风化影响很小<sup>[16]</sup>。王传远等利用甾萜烷对母质来源、沉积环境和成熟度各异的原油样品进行风化模拟实验，并对实验产物进行 GC-MS 分析，结果表明甾萜烷可以作为风化溢油鉴别的有效指标<sup>[17]</sup>。

## 3 溢油源识别鉴定传统方法

目前溢油鉴定应用较为广泛的传统方法为气相色谱法 (GC) 和 GC-MS。GC 原理是利用油品进入色谱柱后一定时间，各个组分先后有序地被分离出来，从而得到不同组分的保留时间以及每一组分的含量气相色谱图。该方法通过测定油品中的正构烷烃、有机硫和有机氮，目视对比比较识别出不同油种之间的差异，同时，还可用模糊识别和特征峰比值比较等方法进行分析<sup>[18]</sup>。GC-MS 也是溢油鉴定时比较常用的一种分析方法，该方法通过分析测定油品中的生物标志物和多环芳烃来区分不同的油种<sup>[19]</sup>。

2005 年我国某近岸海域由于溢油造成严重的海洋污染事故，罗霞通过采集事故溢油样本和两个可疑油源样本（轻质原油和 0 号柴油）进行油指纹分析鉴定，多指标分析比对后，又结合数理统计分析手段，成功地判断出该事故的溢油

源<sup>[20]</sup>。美国的 Battelle 和挪威的 SINTEF 应用化学小组联合发表关于溢油指纹识别的改进方法，其中包含了三个级别的分析和数据处理：溢油鉴定是基于气相色谱对所有涉及样品的筛选（第一级别）；溢油及备选油源样品的气相色谱-质谱的指纹图谱（第二级别）；选定多环芳烃和生物标志物被萃取后测定其特征比值 ( $>20$ )（第三级别）。只有这些特征标记物不会受到风化的影响而可被准确测定，并通过它们将可能油源与溢油的测定值进行关联比对。最后的测定结果是完全吻合、可能吻合、不确定的吻合和完全不吻合。这些分类代表了基于目前的分析标准，两种油样分析结果的差异程度<sup>[21]</sup>。近几年，逐级分析方法逐渐被应用到溢油的鉴定和烃类的法医学分析中。

## 4 溢油环境法医学源识别的新方法

### 4.1 DNA 标记法

DNA 标记法是在示踪法基础上衍生出来的一种生物科技标记法，它具有安全系数高、不易伪造，性质稳定、可长久保存，无毒无害、对环境无不良影响的优点。例如，为了确认提炼橄榄油主要培育植物的来源可以借助于 DNA 标记技术<sup>[22]</sup>。在溢油追踪领域的应用原理与示踪法基本相同，就是把人工生成的具有唯一代码的 DNA 标记添加到油中，发生溢油事故后，只需通过检测 DNA 代码就可确定溢油源。目前法医学 DNA 鉴定中普遍使用的是可被荧光光谱探测到的短串联重复序列型常染色体标记物<sup>[23]</sup>，较具影响力的是英国 Cypher Science International Ltd 生产的 Cypher Mark<sup>[24]</sup>，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概率极小。

### 4.2 碳同位素比率法

原油的碳同位素具有母质继承效应<sup>[25]</sup>，不同来源的原油其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。在多数事故中，溢油泄露到环境中以后，会发生蒸发、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，化学组成发生较大变化。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碳同位素分

析进入分子级水平<sup>[10]</sup>，有效地克服了全油碳同位素对于易挥发性溢油不能准确测得碳同位素比率的局限，其特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”。

### 4.3 氢同位素分析法

氢同位素分析法是近年来溢油鉴别的研究方法之一，但目前该项技术还处在研究阶段<sup>[26]</sup>。其基本原理和碳同位素比率法基本相似，所不同的是它很好地弥补了碳同位素在溢油源鉴定中比值变化范围仅为 1.5% 的缺陷，其比值变化范围达到了 16%<sup>[27]</sup>，因而相对于碳同位素比率法来说更具有优势。

### 4.4 微量元素同位素鉴定法

石油中含有微量的汞、硒、铬、铅、锌、铜、铊、铋、锕、钾等元素的同位素，不同产地的石油中，所含同位素的种类、数量也各不相同<sup>[28]</sup>。当石油从原产地向外界扩散时，其所含同位素的多项指标基本保持不变，因此可以运用这种方法对溢油进行鉴定。研究人员对俄罗斯汉特-曼西自治区境内不同地区的石油污染物进行了采样，并用伽马光谱测量仪检测了油污中的同位素。根据检测结果，准确找到了造成石油污染的原油产地<sup>[29]</sup>。

## 5 结语

随着溢油事件的不断增多和溢油污染事故裁定难度的不断增大，溢油环境法医学鉴定的作用越来越突出。本文主要论述了指纹识别的一些特定目标分析物和目前一些鉴定的新方法，最终得出：相对于正构烷烃和多环芳烃，甾萜类生物标志化合物是一种较好的特定目标分析物；相对于传统的色谱分析法，DNA 标记法是一种较好的溢油鉴定的新方法。原因是甾萜类生物标志化合物几乎不会被风化和降解，而保留了较为完整的信息，DNA 标记法稳定、高效且对环境不会造成任何负面影响。可以看出相对于传统的化学指纹和化学鉴定方法，生物指纹和生物鉴定方法更具有优势，然而其造价和花费却要高出许多，这也是目前大都采用传统的化学方法进行溢油鉴定的主要原因。因此，如何实现既保证鉴定的准确性和高效性，又尽可能降低鉴定的成本，是当前溢油环境法医学鉴定领域亟待解决的问题。

## 参考文献：

- [1] 焦健. 海上溢油污染源确定系统及其重要性 [J]. 世界海运, 2000, (3): 52-53.
- [2] 赵蓓, 唐伟, 姜独伟. 环境法医学在我国海洋溢油环境诉讼中的应用 [J]. 海洋开发与管理, 2009, 26 (3): 33-35.
- [3] 张春昌. 论溢油鉴定在海事行政执法中的法律适用 [J]. 交通环保, 2001, 22 (6): 15-23.
- [4] Kaplan R, Lu S T, Alimi H M, et al. Fingerprinting of high boiling hydrocarbon fuels, asphalts and lubricants [J]. Environmental Forensics, 2001, 2 (3): 231-248.
- [5] Wang Z D, Fingas M, David S P. Oil spill identification [J]. Journal of Chromatography A, 1999, 843 (2): 369-411.
- [6] Stout S A, Uhler A D, McCarthy K J, et al. A strategy and methodology for defensibly correlating spilled oil to source candidates [J]. Environmental Forensics, 2001, 2 (1): 87-98.
- [7] Boehm P D, Burns W A, Page D S, et al. Total organic carbon, an important tool in an holistic approach to hydrocarbon source fingerprinting [J]. Environmental Forensics, 2002, 3 (4): 243-250.
- [8] Boehm P D, Douglas G S, Burns W A, et al. Application of petroleum hydrocarbon chemical fingerprinting and allocation techniques after the Exxon Valdez oil spill [J]. Marine Pollution Bulletin, 1997, 34 (8): 599-613.
- [9] Rilley R G, Thomas B L. Changes in the volatile hydrocarbon content of Prudhoe Bay crude oil treated under different simulated weathering conditions [J]. Marine Environmental Research, 1980, 4 (2): 109-119.
- [10] Wang Z D, Fingas M F. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques [J]. Marine Pollution Bulletin, 2003, 47 (9): 423-452.
- [11] 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.
- [12] Wang Z D, Fingas M, Yang C, Christensen J H. Crude oil and refined product fingerprinting: Principles [M]. UK: Taylor & Francis: 304-404.
- [13] 程海鸥. 海面溢油风化与鉴定技术研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009.
- [14] 周佩瑜, 陈畅曙, 胡平, 等. 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.
- [15] Wang Z D. Oil spill environmental forensics: Chemical fingerprinting and source identification [R]. IAEA Workshop, 2011.
- [16] 徐恒振, 周传光, 马永安, 等. 蒽烷作为溢油指示物(或指标)的研究 [J]. 交通环保, 2001, 22 (4): 15-20.
- [17] 王传远, 侯西勇, 贺世杰, 等. 苯并芘和多环芳烃在风化溢油鉴别中的应用研究 [J]. 海洋环境科学, 2010, 29 (3): 297-302.
- [18] 韩云利. 海上溢油的油指纹鉴定研究 [D]. 大连: 大连海事大学, 2008.
- [19] Reddy C M, Quinn J G. GC/MS analysis of total petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater samples after the North Cape oil spill [J]. Marine Pollution Bulletin, 1999, 38 (2): 126-135.
- [20] 罗霞. 海面溢油油指纹分析鉴定研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2007.
- [21] Springman K R, Short J W. Oil spill environmental forensics: Fingerprinting and source identification [M]. Boston: Amsterdam, 2007: 262-264.
- [22] Breton C, Claux D, Metton I, et al. Comparative study of methods for DNA preparation from olive oil samples to identify cultivar SSR alleles in commercial oil samples: Possible forensic applications [J]. Agriculture and Food Chemistry, 2004, 52 (3): 531-537.
- [23] Brettle T A, Butler J M, Almirall J R. Forensic science [J]. Analytical Chemistry, 2009, 81 (12): 4695-4711.
- [24] 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 (S1): 17-18.
- [25] 王传远, 车桂美, 盛彦清, 等. 碳同位素在溢油鉴定中的应用研究 [J]. 环境污染与防治, 2009, 31 (7): 21-24.
- [26] 刘金萍, 耿安松, 熊永强. 正构烷烃单体碳、氢同位素在油源对比中的应用 [J]. 新疆石油地质, 2002, 28 (1): 104-107.
- [27] Revesz K, Coplen T B, Baedecker M J, et al. Methane production and consumption monitored by stable H and C isotope ratios at a crude oil spill site, Bemidji Minnesota [J]. Applied Geochemistry, 1995, 10 (5): 505-516.
- [28] Sanpera C, Valladares S, Mereno R, et al. Assessing

the effects of the prestige oil spill on the european shag (*phalacrocorax aristotelis*) : Trace elements and stable isotopes [J]. *Science of the Total Environment*,

2008, 407: 242 – 249.

[29] 王丽. 海洋石油污染物鉴别方法研究及其归宿和来源探讨 [D]. 厦门: 厦门大学, 2005.

## Oil spill environmental forensics: chemical fingerprinting and source identification

WANG Xin

(Key Laboratory of Cultivation and High – value Utilization of Marine Organisms in Fujian Province, Fisheries Research Institution of Fujian, Xiamen 361013, China)

**Abstract:** Marine oil spill in China occurred frequently, which brought great damage to marine environment. However, due to the difficulty of obtaining evidence for the litigation of marine oil spill environmental pollution, the stakeholder couldn't get reasonable compensation. The application of environmental forensic to identify the source of spilled oil played an important role in finding out who was to blame for marine environmental pollution caused by spilled oil. In this paper, by summarizing the significance of the application of environmental forensic in oil spill source identification, the theory for spilled oil fingerprinting identification, the common used specific makers and the new methods of oil identification, the best markers and methods for spilled oil fingerprinting identification were concluded. In addition, opinions for environmental forensic of oil spill in the future were put forward.

**Key words:** marine oil spill; environmental forensics; fingerprinting analysis; source identification