



# 海运油品泄漏的 采样和监视

技术资料论文

14



# 导言

在油类泄漏之后，政府和其它组织经常希望知道关键资源的污染程度或事故对海洋环境的影响。此信息对于决定是否需要立即采取行动来保护人类健康或敏感资源非常重要。为了促进决策，可以实施监视计划，此类计划通常会涉及到调查和采集油类、水、沉淀物或生态区样本，以进行化学分析。

本文广泛地介绍了可用于对油类污染进行定性和定量监视的监视和采样程序。定性分析可以确认油类污染的来源，而监视计划通常关注的是碳氢物水平长期的数量变化。本文将就最佳分析做法提供指导，并介绍常用术语。不过，监视特定生态或生物影响及监视空气中污染物所需的技术和观察工作不在本文的讨论范围之列。

## 概述

在泄漏事故之后，可以通过不同的方式开展监视工作，具体取决于监视计划的目标。在任何监视计划中，通常第一步都是通过使用航拍勘察、乘船勘察或陆地勘察来记录油类污染的程度。这样能够确定污染的分布情况和程度，对于面临风险的资源，可能可以建立应对战略来为其提供保护。以图形的方式描绘污染程度（图1）将帮助设计监视计划，并根据监视的特定目标确定受影响区域之内和之外的取样站。油类泄漏后实施监视的缘由因事件相同。可能并非总是需要监视，尤其在泄漏规模很小而资源未受到威胁时，或者充分了解油类对特定资源的影响时。在进行监视的情况下，通常出于以下目的，即：

- 鉴别油类污染源；
- 确定污染物转移到人类食物链的风险；
- 确定污染对商用鱼类和贝类的影响，为关于是否需要实施捕捞限制的决策提供支持；
- 验证原因和影响；即确定观察到的环境影响是否直接归因于由于特定污染事件而导致的油类浓度上升；
- 测量沉淀物或水中的碳氢化合物浓度，以帮助作出是否继续或终止应对工作的决策；
- 确定海洋环境中的碳氢化合物浓度下降情况，并监视恢复情况；
- 确定适合开始和继续实施恢复措施的适当条件；
- 证实已经对泄漏导致的破坏进行了评估，正在逐步恢复，而且海洋环境的油类浓度正逐步恢复背景水平；



图 1：在油类泄漏之后，可能需要监视计划来确定环境中污染物水平的变化。

- 处理适用的国家 / 地区法律规定的监视要求，如洗浴水标准等。

任何监视计划的目标都必须是提供可靠、客观、有用的信息，以处理与环境中存在的泄漏油类相关的具体、合理担忧。确定环境中污染物长期范围和程度变化是大多数监视计划的基石，对于大部分事件，这些是唯一有必要加以测量的参数。除了污染物监视外，还可以同时进行进一步研究，以研究由于油类污染可能造成的环境影响，不过用于研究各个资源或栖息地的方法各不相同，有很多选择。因此，本文将重点讨论在应对工作期间进行污染物监视来为决策提供支持的原理和方法。

虽然在工作开始前尽可能精确地定义任何监视计划的目标非常重要，不过可能更适合采用分阶段的方法，以便根据研究早期阶段的结果加入额外的目标，或调整初始目标。



可以采用三个互补的监视计划实施方法：

- 比较泄漏后和泄漏前的数据；
- 比较受污染区域和未受污染的参考地区的数据；以及
- 监视一段时间的变化。

监视形成了事件的科学、法律、运营和财务方面的重要结合点。系统化产生的结果可以用于确认泄漏源及相应的法律责任，可以用于验证在清理作业期间作出的决策（例如，适当的方法和最佳的终止时间点）及密切注意环境恢复情况。由于监视研究的结果可能与赔偿及其它财务问题有很大的关系，因此最具建设性的监视方法是所有各方以合作的态度共同工作。这可以通过联合取样和分析、通过使用独立的第三方或由一方承担取样和分析工作并分享结果来实现。尽管在解释结果方面可能会有不同的意见，但这其中的每个方法都能减少重复工作和成本，最大限度提高对于基本事实达成一致的几率。

## 设计监视计划

了解泄漏油类的最终归属、行为和效果及资源可能接触碳氢物的潜在途径，将有助于考虑是否需要监视计划，如果需要监视计划，还能帮助进行计划设计工作<sup>1</sup>。污染的地理范围可帮助划出研究区域，不过，对于持续油类释放的情况，可能需要重新定义这些边界。此类情况包括搁浅油类重新移动，或初步取样和分析结果表明受影响区域与最初设想不同的情况。泄漏油类的类型及自然资源可能会与之接触的程度也是在设计监视计

划要考虑的关键参数。通过考虑这些因素以及潜在的接触途径，能够应用适当的空间和时间参数。

在设计监视计划时，第一阶段是要清楚地定义研究目标，并确定实现这些目标所需要的信息和数据。目标将定义计划的范围和内容，通常由政府机构确定或针对造成污染一方的可能索赔设置。无论哪种情况，研究范围及其实计划都需要在早期得到一致认可，而且最好如上文所述采取合作方式。

在就目标达成一致后，就可以创建详细的监视计划，在其中确定要获得的数据或信息，是否需要取样，取样站的分布及每个取样站的取样类型、份数和数量。取样频率、分析类型和研究的总体时间安排将取决于监视的目标。例如，如果目标是要确定环境中的油类浓度逐步降低回背景水平，则在达到背景水平或结果表明下降率令人满意时就可以考虑结束研究。在很多源自船舶的油类泄漏中，几乎没有适当的泄漏前数据存在，而且几乎没有机会获得真正的控制样本。由于这个原因，监视计划经常依赖于在事件期间从附近未受影响的参考站点收集的控制数据。务必确保选择的参考站点能代表受影响区域内所研究的栖息地类型，而且在生态区、地形学和物理性质（例如受水流和波浪冲击影响的情况）方面具有可比性。而且，意在提供定量数据的调查必须考虑通常在很多生态系统中会出现的自然波动。通过将参考位置和受影响区域测定值的时间序列进行比较，可以将自然出现的波动和季节性变化考虑进来。

<sup>1</sup> 请参见关于海洋泄漏油类的最终归属、油类污染对渔业和海洋生物养殖的影响、油类污染对社会和经济活动的影响和油类污染对环境的影响的其它国际油轮船东污染组织文章。

位置	监视目标	监视活动
南美	确定油类污染的范围及是否需要持续的清理措施。	进行了广泛的船舶和海岸线调查，以真实地记录油类是否存在于水中的情况及海岸浸油情况程度。确定了需要清理的沾油地点，并推荐了相应的清理技术。在清理作业期间进行的持续的观察及工作完成后进行的最终检查允许就清理工作的适当终止时机提出建议。
欧洲	确定关键沾油地点的沉淀物中由于事故造成的油类污染程度。	沉淀物样本从在事件期间已知沾油的关键地点的海滩和浅水采集，取样事件持续 3 个月。对样本进行了 THC 和 PAH 分析。监视表明大多数沉淀物受到油类泄漏的影响相对较低。
印度洋	确定海岸线上的水井中的饮用水是否由于磷酸盐货物和燃料舱燃油的遗失而受到污染。	水样从受污染的海岸沿岸的水井及此区域之外的水井中采集，并分析其磷酸盐、多环芳烃和重金属含量。将从参考水井采集的水样和受污染区域内的水井采集的样本的平均值进行比较后没有发现差别，从而得出结论，认定事件未导致对当地饮用水供应的污染。
大西洋	确定潜在渔业污染的空间幅度和持续时间。	发起了持续数月的从受影响区域和参考地点采集物种样本的取样计划。对样本进行分析，以分析 PAH 的净化速度，并进行比较确定是否达到背景水平。

▲ 表 1：历史油类污染事件中的监视目标和活动示例。稍后在框 1 中将讨论所分析的各种参数。

表 1 提供了过去油类污染事件的监视目标示例，并对进行的监视活动进行了总结。

### 监视站点的位置和数量

实地调查可以帮助快速收集油类泄漏的位置和范围的地理参考信息。调查还能帮助定性地监视海岸线清理作业的效果或自然恢复的进度，尤其定期进行此类调查时作用更为明显。在现场调查中应包含的站点或取样站的位置或数量将很大程度上取决于影响的变化和受影响海岸线的变化及范围。应该总是注意确保所选择的站点对所清理的区域、观察到的污染或监视的栖息地具有代表性。不过，大多数油类泄漏情况都不需要使用复杂的统计程序来确定所调查的站点数量或采集的样本数量。事实上，经常需要采取折衷和一定程度的实用主义态度来在可用的时间范围和财务约束内满足统计可靠性的要求，并尽量贴近复杂生态系统的全面空间和时间变化的实际情况。而且，关于泄漏后监视研究的取样站的最佳位置和数量方面几乎没有通用规则可言。其最佳位置和数量将取决于监视计划的目标，及所涉情况特定的一系列变化因素，如：

- 泄漏油类的数量和类型；
- 油类的风化行为（如散布、分解等）；
- 受影响区域的物理特征（如含沙、暴露在外等）；
- 敏感资源的性质和位置；
- 可用的取样和分析方法；以及
- 可能会限制取样的物理条件（如是否方便前往或天气情况）。

在最简单的情况下，例如要确定污染源时，将不需要基于概率的取样设计。相反，所有各方通常会接受从油类漂浮层或受污染海岸少量取样的方式，用其代表此污染情况。

在某些情况下，可以通过将研究区域的地图与显示油类污染的网格（标注 GPS 坐标）重合来推断出取样站的最佳位置和数据。条样或一系列条样可能有助于定义相对于距离污染源（图 2）或其它环境变量（如涌潮高度）的趋势。对于相对同质的海岸线（如大片沼泽或砂石区域），这个系统化的方法可能尤为有用。在物理特征较为复杂的近岸区域（例如独立的海湾）或受泄漏影响的大面积海岸线，可以将此区域划分为较小的、分级的区域，分别加以监视。在实践中，选择的取样站应该能反映油类的分布情况及自然环境的逐渐变化，就这方面而言，在进行监视计划的规划时充分利用所了解当地情况将非常有帮助。

可以采用完全随机的取样方法，但在监视计划中只为了解污染物情况而采用时使用这种方法的情况非常罕见。尽管通过随机方法可以在结果报告

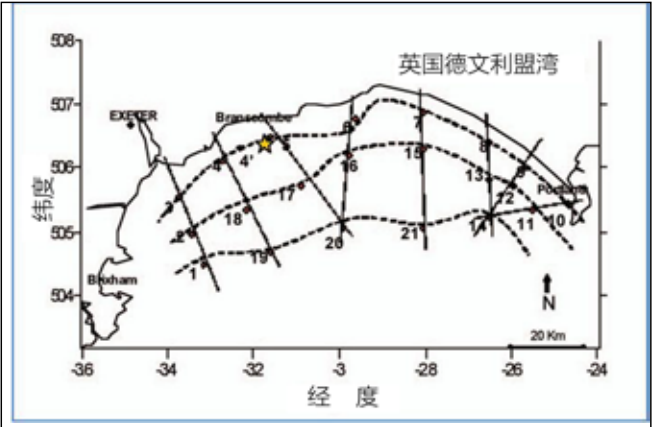
中更广泛地使用统计推论，但将需要分析大量的样本，成本高得多，但获得的数据的改进却甚小。相反，在复杂的情况下，可以通过将研究的特定元素随机化来实现有用的中值，例如通过使用分级随机取样，或实施更为复杂的阶段化（即成群）取样或合并取样。对于此类情况，要建立适当的基于概率的取样设计，可能需要环境统计人员的协助。表 2 中总结了可用于设计取样计划的统计方法的各种方式。

### 监视计划的时机选择

对于泄漏后的污染物监视和取样活动并没有明确的截止时间，监视开始越早，就可以越快检测到短期（暂时）效应，能越早记录污染程度的变化。在有必要取样时，应该在从受影响区域采集样本来验证泄漏源和采集短期数据的样本（尤其是水样）的同时确保从潜在源头提取油类样本并加以妥善保存。由于很多影响评估基于模型预测，为了记录生物区接触的实际浓度来验证预测，临时数据可能非常重要。

监视计划持续时间及重复取样的频率取决于计划目标及所测量的特定参数固有的特征。例如，受污染环境中总油类浓度的测量值是可能需要在恢复到背景浓度之前需要监测数周或数月的参数。另一方面，如果要确定特定应对技术（如使用消散剂）的效果，为了支持作出及时的决策，立即实施监视并快速处理结果将至关重要。

还需要对资源（如接受过培训的人员和合适的采样船只）的可用情况以及涉及的后勤和成本加以考虑。安全而正确地获取样本的速度将取决于天气、海洋状态和取样站点是否方便通达。此外，要衡量暂时效应时，需要调整关注区域，或可能需要调整所需的取样密度，以在符合要求的时间



▲ 图 2: 靠近船只靠岸位置（黄星）的水样取样站位置。（来源 — 在 2007 年 1 月后 MSC 那波利号 (MSC NAPOLI) 搁浅后在莱姆湾进行的环境监视，以评估其影响。第 61 号 CEFAS 水生环境监视报告 — <http://cefas.defra.gov.uk>）。

取样设计	与泄漏后监视相关的主要特征
判断 取样	易于实施、“常识性”方法，尤其适合指纹识别和以证实为目的的工作量少的监视计划。这是一种基于取样个人的判断的非概率取样方式。
简单随机取样	样本从较大的组中完全随机选择。符合统计学原理，易于在同质区域（开放水域、绵长均匀的海岸线、渔场）实施；难以在海岸变化大和污染程度变化大的区域使用。
分层随机取样	简单随机区域的“判断”型变体，区域划分为情况相关的亚组（或层），从中进行随机取样。适合在大取样组内的亚组各不相同的异类区域（特征多样化）。
系统（网格）取样	适合几乎没有已知变化的大型区域适合，尤其适合可以进行横切的船只取样。不太符合统计学，统计学中可能会系统地涉及其它变量（如其它污染源）。
分群取样	高效的多阶段方法，可以对第一阶段（经常采用网格设计）确定的热点区域进行第二次更为详细的研究。
并合 取样	极为高效的分阶段方法，可以通过组合分析样本对大型区域进行筛查。不适合在污染高度变化的区域适合。

▲ 表 2：泄漏后监视中样本站分布的典型统计学方法。

内获取样本。在所有情况下，时机选择和总体计划设计均应考虑分析实验室处理样本可能需要的时间及需要以什么样的速度提供结果。例如，在调查渔业是否受到泄漏影响时，取样和分析的时机选择可能受到为关闭或重新开放捕捞决策提供数据的需求的影响。

成本预算

监视计划的付款责任取决于事件或破坏发生的国家 / 地区内适用的法律体制。无论由谁支付费用，一个不错的做法是在此过程的早期阶段编制包含分条细列预算的提案（表 3）。在必要的情况下，可以在工作开始前与支付赔偿的机构进行讨论。

通常，监视的总体成本应该反映所涉及的工作规模、进行调查的频率、样本或取样站的数量、所需的分析类型，并与所处理问题的规模相称。不过，由于有些成本是固定的（例如船只租用成本），每个样本的最终成本并不一定受到所获取的最终样本的总数的影响，可能有机会在几乎不会产生额外成本的情况下获取比最低样本数更多的样本。不过，由于分析成本倾向于直接与样本数量相关，因此经常建议仅分析最低数量的样本，并将剩下的样本保留在相应的储放设施中，以供以后需要时使用。

使用分阶段方法是保持监视成本相称的另一个战略。与可能在泄漏后不久就进行的初期阶段取样不同，后面阶段通常范围更窄一些。需要尽早考虑终止监视计划的标准，不过污染物监视通常在检测到已恢复背景水平时立即结束。

实验室选择

应该在计划设计阶段由所有各方选择并认可承担所获样本分析任务的实验室。实验室必须具有处理预期数量样本的能力，并提供达到计划目标所需的技术。可提出一些初步的问题来确定特定实验室是否适合要求，包括：

- 实验室技术人员是否有分析碳氢物的经验和资质？
- 实验室是否有所需的设备（主要是 UVF、GC-FID 和 GC-MS，本文稍候将详细介绍）？
- 实验室是否通过了国家 / 地区认证或获得了国际认可？
- 配备了哪些质量保证和质量控制程序？
- 是否能够优先于例行活动进行油类泄漏相关工作？
- 筛查样本和进行分析的相关成本如何？
- 将如何报告结果？
- 如果需要，实验室是否愿意出庭说明和申辩其结果？

背景	取样	分析	后勤
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 案例名称、日期、位置</li> <li>• 姓名和科学团队从属关系</li> <li>• 目标、方法和程序</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 期间和频率</li> <li>• 地理范围</li> <li>• 样本类型</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 承担分析工作的实验室</li> <li>• 分析计划和相关成本</li> <li>• 承诺的报告发布日期</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 设备和材料的说明及成本</li> <li>• 任何特殊后勤支持的成本</li> <li>• 差旅和食宿需求的成本</li> </ul>

▲ 表 3：预算的典型组成要素。



## 质量控制

为了保持取样和分析的高质量，每个监视计划都应该包含两个关键要素：

- 质量保证 (QA)，以确保配备了流程和程序来核查监视计划的各个方面（如取样和分析）按照正确的方式进行（流程审核）；以及
- 质量控制 (QC)，以确保监视计划实现原来计划的目标（成果核检）。

为了进行质量控制，可能会按照多种方式对样本分类，分类方式是在样本采集之前决定的。

- 拆分样本：每个完全均质化的样本在采集之后分为数份，为两方或多方提供独立进行分析的机会；
- 现场重复样本：在相同位置使用相同的设备和过程采集应该完全相同的两份或多份样本。此类样本用于测试样本变化，实验室通常不知道这些是相同的样本；或者
- 实验室重复样本：将提供给相同实验室的拆分样本进行分析，不过将其作为两个不同的样本描述。这些可用于检查实验室分析的精度。

## 实施取样和监视计划

收集的现场数据和信息的类型和范围取决于所执行的监视的目标。例如，为了监视消散剂应用的成效，除了由接受过培训的观察员目测观察外，可以使用紫外线荧光测定法 (UVF) 来收集关于水体中油类浓度的数据<sup>2</sup>。显然，为了对决策有用，现场调查的结果需要及时地转发到指挥中心。

尽管航拍监督对于收集油类在海上的总体地理分布数据非常有用，但是旨在快速记录海岸浸油情况的更为详细的海岸线调查提供了可帮助确定适当清理技术的关键信息。除了书面说明和草图外，海岸线调查的常见做法是，使用照片和视频记录调查结果。对于航拍监督和海岸线调查，使用 GPS 数据记录图像的做法非常有用，这样能够方便地引述数据和信息<sup>3</sup>。

在泄漏时的油类属性和环境条件表明大量油类可能下沉的情况下，可能需要进行水下调查，以确定是否出现了这种情况，并确定所有受影响区域的范围。此类调查可以通过各种方法实现，如目视评估等，可以由潜水员进行，或通过遥控操作潜水艇 (ROV)、声学传感器或声纳或机械方法进行。在以往案例中，采用锚定在固定位置或在海床上拖曳的吸油材料形式的机械方法（图 3）曾用于检测是否存在下沉的油类。

无论所收集的现场数据和信息的类型如何，都应该制定 SCAT（海岸线清理评估技术或团队）这样的方案来确保数据和信息收集方式的准确性和一致性。而且，承担调查工作的人员应该接受过适当的培训。收集的任何现场数据或信息都应适当地分类、存储和归档，以便将其与可能进行的任何其它监视研究的结果建立联系。

## 样本采集

样本采集过程应遵循国际最佳做法，应在监视计划中予以详细描述。此方法确保取样团队在现场遵循相同的规程，并有足够的信息帮助正确解读结果。如果遵循了国际认可的最佳做法，则在法庭成功申辩的可能性会增加（如果有需要）。表 4 中提供了各类样本数量的指导原则。

### 源样本

监视计划中要尽早获取的最重要的样本是所有潜在的源位置中获取的清洁且经过验证的油类样本（图 4）。事故源时已知（如断裂管道或船只油箱）且可以进入时，样本可以由具备资质的人员直接采集（图 5）。事故源未知，可能需要从多个可能的事故源位置采集样本。油舱中的油类通常可以从一个位置取样，而燃油舱或舱底的内容物足够均质可从单点取样的情况非常罕见，通常会从多个箱中的多个深度采用（通常是顶部、中部和底部）。

油类样本通常在油舱或燃油舱装载到船上时采集，这些样本按照标准操作规程保留，以

<sup>2</sup> 请参见关于使用分散剂处理油类泄漏的另一篇国际油轮船东污染组织文章。

<sup>3</sup> 请参见关于海运油品泄漏的空中观察和海岸线油类识别的其它国际油轮船东污染组织文章。



▲ 图 3：使用吸油物进行潮下取样。配有吸油物的框架在海床上拖行。收起时在吸油物上是否存在油类可帮助确定沉底油类的地理分布范围。

说明	指示所需的最低数量（按样本）
纯油源样本	30–50 毫升
被污染的油类（如乳化油类、来自海中或岸上的油类、含砂油块等）	10–20 克
带油残片、搁浅油类的砂石	油类含量约 10 克就足够
沾油羽毛	根据存在的油量，5–10 根羽毛
鱼类、贝类（肌肉和器官）	多个同种个体，总重为 30 克
含肉眼可见的油类的水样	1 升
不含肉眼可见的油类的水样	3–5 升

▲ 表 4：关于碳氢物分析所需的典型样本量的指导原则。

便出现商业纠纷时使用。这些样本可以作为源样本使用，但务必注意，使用这些样本可能涉及质量和保管链问题，尤其是存储在塑料容器中时更要注意。当油类泄漏源是沉没的失事船只，不可能进入进行取样时，可以在油类上升到失事船只垂直上方的海面时采集油类样本。如果要稍后对失事船只进行去除油类的作业，可能可以从打捞团队获得少量的回收油类。对于不可能从源位置获得样本的情况，可以使用从受污染海岸采集的多个油类样本作为替代源样本。

泄漏油类取样

漂浮或搁浅油类的样本的采集通常用于为了确定油类来源的定性用途，而不是用于为了确定浓度的定量用途。分析通常只需要少量的油类（即 10–20 克）。水面样本可以使用取样瓶或吸油垫直接采集（图 6）。如果进出不方便，可以使用系在绳子上的桶或使用延伸杆采集样本。样本应该从取样船的船头采集，应避免取样船只船体和发动机废气或冷却水中带来的任何油光泽。



▲ 图 4：在事故船舶的船上轻轻倒出燃油舱燃油源油样本。

有时候会需要较薄的油光泽样本，有这方面的专家级取样设备可用，如细孔取样网等。从油光泽中只能获得非常少量的油类，要取样的油膜越薄，样本受污染的风险越大（例如，从取样船只或设备带来污染）。对于质量控制，未使用的取样网或吸油垫应该提供给实验室作为与样本一起分析的参照。

搁浅在海岸线或位于潮间带中的油类的取样程序通常涉及到将油类弄碎或收集到样本瓶中（图 7），并要谨慎操作，以最大限度减少砂和残片含量。

环境样本

旨在对碳氢物污染进行定量的取样和监视需要将目标从泄漏油类转到对可能被污染的媒介进行取样。第一步通常是从水体中采集样本，因为这是油类移动而到达海岸线、沉淀物和生物区的通路。根据在监视开始时决定的目标，水体中油类浓度升高的证据可以促使将取样范围扩大到其它目标（如生物区）。在其它情况下，可能会启动密集的环境监视计划（即污染物监视和生物影响评估），需要全套水、



▲ 图 5：船舶源取样是高度技术化而且具有潜在危险性的活动，应该由船员、海洋调查员或打捞人员进行。





▲ 图 6：使用清洁的吸油垫捕获漂浮油。

生物区和沉淀物样本，但只有在污染的范围已经非常大且其影响可能很大的情况下才有必要这样做。

务必确保整个取样工作中的一致性，并尽可能确保以可比较的样本为目标。例如，在一系列位置的监视贝类污染情况时，应该在所有位置采集相同种类的贝类（最好处于生命周期的同一阶段），以进行有意义的定量比较。

每个样本所需的量取决于计划进行的分析数量和类型、样本中的油类浓度、参与组织各自要求拆分样本数量及质量控制目的所要求的副本或重复样本数量。对于相对较纯的油样，现代化的检验程序只需要非常少的样本（表 4）。

## 水域取样

水体监视可以就地进行现场测量，或通过手动采集样本并保存后送到实验室进行分析。现场测量包括基本水质和油类特定的检测，二者都需要使用提供实时输出的便携式现场传感器：

- 电子水质传感器可测量各种化学和物理变量，如 pH、盐度、传导率、化学需氧量 (COD) 或生物需氧量 (BOD)。这些与油类污染物监视没有直接联系，但可能在相关的生态监视研究中有用。
- 特定于油类泄漏的现场传感器，如牵引式多波长荧光计，在应对作业中的应用比环境监视更多，例如用于指示分散油类浓度等。

可以在封闭位置将专家级取样设备下放所需的水深度来手动采集水样（图 8）。放到所需的深度后，设备将打开采集样本，然后关闭返回，以避免海面上可能存在的油膜造成的污染。手动采集供后续实验室分析使用的方式仍然是污染物监视的主流做法。



▲ 图 7：在海岸线上对搁浅油类取样。

## 沉淀物取样

降解过程中沉淀物中的总油量或油类组成变化的定量测量通常是污染物监视计划的一部分（图 9）。潮下沉淀物通常从船只取样，由于油类移动到此类沉淀物中的比率非常低，经常会使用浅水抓斗装置。设计良好的抓斗装置能避免内容物在撤回期间被水流冲出，两次样本采集之间使用适当的溶剂漂洗抓斗装置是很好的做法。有时候会使用潜水员操作的挖核器，尤其在怀疑之前存在来自其它污染源的污染时。潮间带沉淀物的取样工作通常使用刮面器或挖核器进行。得出的结果可以用于协助作出何时终止清理作业的决策等。

## 生物区取样

生物区的取样过程多种多样，将取决于要包括的生物体和栖息地，例如底栖和浮游物种（即靠近海床或在水体中的物种）、深海物种（生活在海床上或沉淀物中的物种）以及鸟类和哺乳动物。研究重点应该放在生态系统内的趋势上，而不是尝试记录相对于正常情况的所有波动，经验表明，使用关键的指示性物种的方式是最好的方法。这些物种通常具有经济重要性，或其性质或与污染物的接触能很好地说明污染情况（例如蚌类和其它滤食动物）。样本可以特定于器官（即一系列个体的同一个器官）或所有柔软部分均同质化的完整生物体（图 10）。

生物区样本可能涉及到野生物种和养殖物种，如海洋养殖设施中的物种。海洋养殖应该与设施经营者一起取样，最好能在取样团队选择的具有代表性的位置进行。对于商业开发物种的野生种群，可以从渔民手中购买样本，不过这个方法在鱼类在何时何地捕捉及交叉污染风险方面有很多质量





▲ 图 8：将水样从样本采集设备中轻轻倒入玻璃瓶中，以获得拆分样本。

控制问题。与渔民一起采集样本可以避免这些问题，可能是最适合家庭渔业（捕捞限于当地，并每天送到岸上）的方式。

鸟类、哺乳动物或其它更高级的生物体并不是油类污染物监视中的典型测试对象，因为污染通常可以通过肉眼看到，其情况变化比较低等的指示性物种（如蚌类）的程度更甚。沾油动物的样本往往从尸体采集，或以非侵入的方式从动物活体采集，例如沾油的羽毛或沾油的毛皮。

## 处理样本

在很多情况下，在采集样本时并不知道样本和分析结果的最终用途。为了保持样本的完整性，以

便稍后使用，应该遵循适当的处理和储放方案。现场的样本处理涉及储放、标贴、实验前安定、包装、运输和流程管理。关联的时间文档称为保管链。

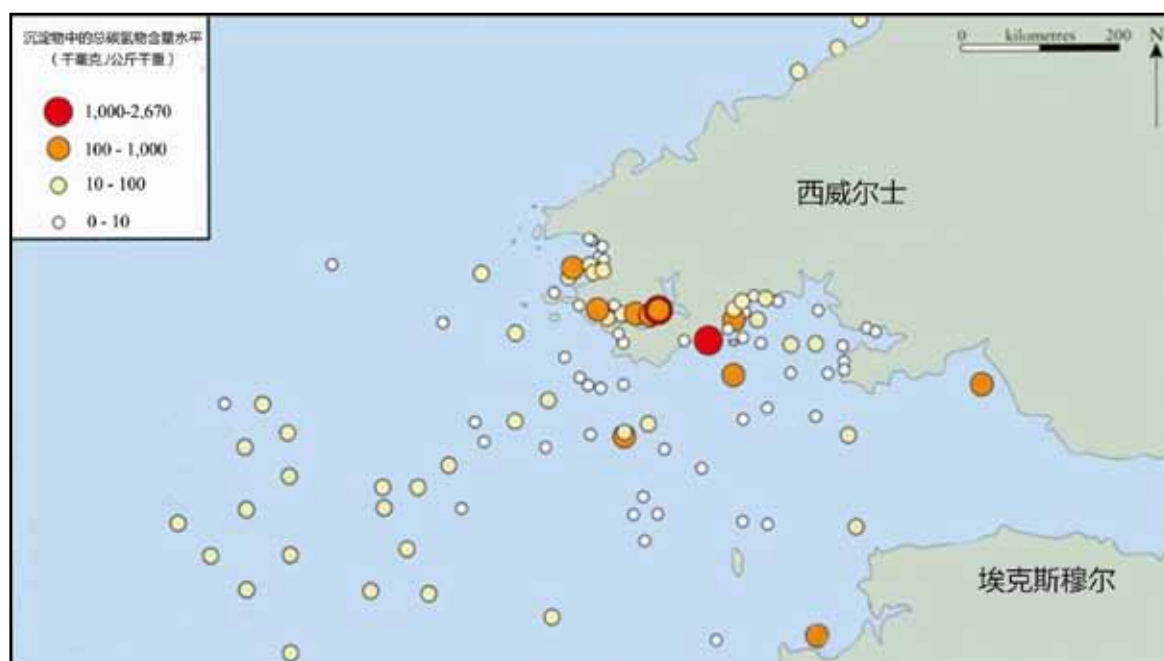
## 储放

储放是取样工作固有的一部分，因为材料要立即直接放入存储容器中，以最大限度减少交叉污染和退化。在某些情况下，容器本身作为采集设备使用，如撇取漂浮油或将沾油砂粒装入玻璃瓶中的情况。应该事先计划，确保提供适当的储放容器。除非没有其它合适的容器可用，否则应避免使用非专用容器（如塑料水瓶等）。如果有溶解塑料造成污染的风险，则可以对容器本身进行分析，并作为分析结果的参考使用。表 4 和图 11 和图 12 中提供了合适储放容器的很多特征。

## 标贴

储放和标贴应该一起予以考虑，因为保管链在样本放入容器中就有效地开始了。空间和时间取样计划将需要多个容器，造成容器混淆和不当混合的范围很大。为了避免这个问题，应该准备标准样本标签，让使用者能够为样本分配唯一标识参考数据，并提供关于样本在何时何地由何人采集的详细信息。如果样本为通过联合取样采集的，应该包括取样的见证人的姓名和联系详情。

应该维护一个平行的样本目录（例如采用电子表格的形式），在其中记录相同的信息，并将其副本提供给相关方和分析实验室。在将样本从一方



▲ 图 9：在英国威尔士“海皇后” (SEA EMPRESS) 石油泄漏后为评估油类造成的海床沉淀物污染而选择的样本站位置。由于这次大规模泄漏的发生，在泄漏后约六个月可以看到沉淀物污染，主要持续存在于靠近岸边的浅水中。（来源：海皇后石油泄漏的环境影响；海皇后环境评估委员会 (SEEEEC) 1998 年）。

转移给另一方时，除了记录纯粹的科学变量外，取样团队还应该记录与样本保管相关的名称、日期、地点和其它详情。保护保管链能确保样本不会面临任何有意或无意的物理篡改、交叉污染或任何其它更改的风险。

### 安定

很多样本将在一定时间内保持稳定，因为它们不会特别容易退化（例如风化的焦油球或纯油），或者已冷却或冻结（如鱼类组织样本），因此可以保留在原始样本容器中。根据监视方案，如果不会立即送到实验室，水和沉淀物样本可能需要在现场安定，以便确保其持续的完整性。样本可能会被酸化或添加了杀虫剂，通常的做法是在采集样本的当天进行溶剂提取。即便冷冻，仍然存在样本退化和材料被吸附到容器壁上的风险。因此，某些分析方案对样本允许的储放时间可能有非常严格的规定。必须注意仅提取最纯的溶剂。溶剂中的污染物可能会混淆或妨碍感兴趣的化合物的检测，特别是这些化合物的浓度非常低时更容易出现问题。

### 包装和运输

在运输前，样本主要存储在玻璃器皿中，需要仔细包装，以避免样本破损、丢失或降解。如果能够将样本安全地送到分析实验室，那么带隔断的填充箱和硬壳保温冷藏箱同样有用。在所有情况下，好的做法包括最大限度减少油类样本中的游离水，注意生物材料的适当温度、在任何外容器上使用时间名称进行标贴及在包装中随附一份样本清单。由于每个国家/地区的境内运输要求各不相同，因此应该向当地寻求建议。样本的国际运输通常更为复杂，可能需要遵循最严格的包装和标贴规则，油类的特征（例如闪点）将影响所需的包装和运输模式。

## 石油污染的分析技术

选择了合适的实验室，并在现场采集样本后，就可以开始样本分析的工作，以确定油类的来源或污染程度。虽然不希望非专业人士承担分析任务，但对于涉及监视计划的规划和执行的人士而言，了解不同分析技术及其用途将非常有用。

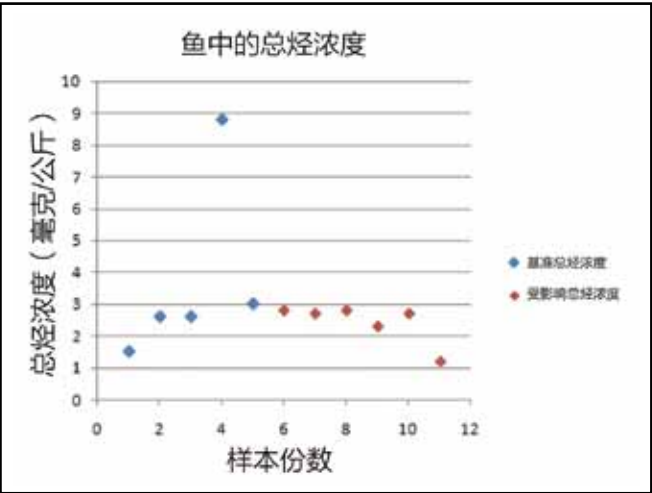
为了清楚使用特定分析技术来确定样本中的污染程度和确定特定油类的来源的原理，油类化学组成的知识将会很有帮助，背面的框 1 中对这些知识进行了总结。

没有任何单个国际标准或一组指导原则适用于全球的所有油类污染样本分析。不过，在样本分析期间可以遵循一系列国际和国家级别的相关方案，包括以下机构颁布的方案：

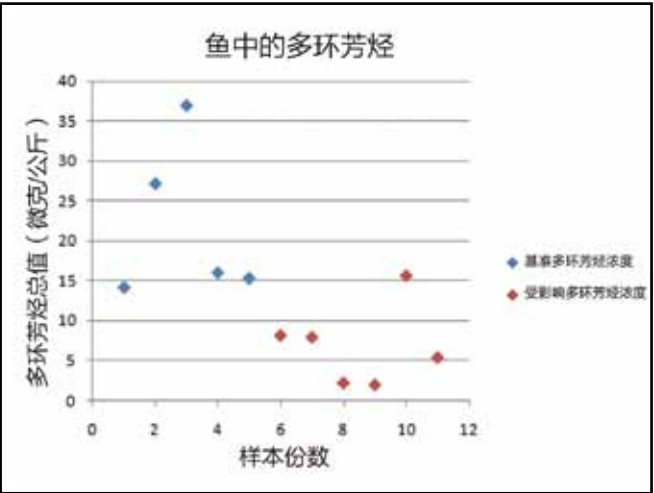
- 美国材料与试验协会 (ASTM);
- 美国石油学会 (API);
- 美国环境保护局 (EPA);
- 加拿大环境部长委员会 (CCME);
- 欧洲标准化委员会 (CEN); 或
- 俄罗斯的欧亚标准计量认证委员会 (EASC)。

在送达实验室后，应在分析工作开始之前对样本进行清洁，以去除无关材料和浓缩碳氢化合物。最常见的技术是溶剂提取和色谱法。此准备步骤的性质取决于要使用的最终技术和样本的情况。例如，将需要从沉淀物样本中去除残片，必须将乳状液分解（即将水释放并倒出来）即对油类样本提纯（即便看起来明显很纯）（图 13）。

图谱法是移动相（包含要提纯的样本）通过固定相的众多方法之一。用于对碳氢物分子组进行分馏和分离的两个最常用技术是柱层析气相色谱法



▲ 图 10: 为了测定鱼类体内的总烃 (THC) 和多环芳烃 (PAH) 浓度而进行的测试的结果。





(GC) 和高效液相色谱法 (HPLC)。GC 的使用范围相对广泛，而 HPLC 则需要高度复杂的设备和纯度非常高的溶剂，因此后者使用相对不太普遍。不过，HPLC 提供更高的敏感度和可靠地确定多环芳烃 (PAH) 的能力。

为了推动和加速整体流程，通常对样本进行筛选，以选择有助于进行更为详细的研究的样本，从而减少需要进行全面分析的样本数量。通常采用气相色谱法和火焰离子化检测 (GC-FID) 这样的组合型技术来进行筛查，不过也可能使用 UVF 光谱和感官检验。感官检验涉及到使用在受控环境中工作的接受过培训的感官评估员小组来评估可疑样本和控制样本的味道、气味和外观<sup>4</sup>。

紫外荧光法 (UVF)

紫外荧光光谱法是一种定性和定量分析方法，可以用于使用便携设备就地检测水体中的油类存在情况，或在实验室中检测样本中的油类存在情况。受测材料暴露在特定频率的紫外线照射之下，这样可刺激芳香物族化合物分子发出荧光（即发出低能量光），然后被光谱仪所检



▲ 图 11：进行了适当标贴的广口玻璃瓶中的燃油舱样本（在本例中为来自单个油箱的拆分样本）。

测到。油类特定的多环芳烃组成让 UVF 成为了一种适合用于确定不同油类型（图 14）和样本中的总烃含量 (THC) 的技术。另外，此技术还能检测水中非常低的油类浓度，只要针对已知源样本进行了校准，通常现场最低可至 1.0 μg/l（即 ppb），实验室最低可至 0.1 μg/l，沉淀物中可达到 1.0 mg/kg（即 ppm）。UVF 被视为是一种快速而非常有价值的筛查技术，但并不常用于对源样本进行确认，因为这样将有必要对框 1 中列出各种油类化合物进行分析。UVF 不适合进行指纹分析，因为非碳氢化合物分子的存在可能会发出相同的激发波长，可能与多环芳烃信号产生干涉。

气相色谱法 – 火焰离子化检测 (GC-FID)

GC 是将油类中复杂的碳氢物混合物分离为组分分子组的分析技术。少量液体样本注射到狭长的金属柱中，后者以受控的方式加热到预先确定的温度范围。金属柱用载气（通常为氦气）持续冲刷。金属柱表面的特殊涂层在蒸发的化合物通过时与其发生反应，按其化学属性（如挥发性）将分子分离，导致每种化合物在不同的时间间隔或阻滞时间洗提出来。



▲ 图 12：光亮的窄口瓶（左）或塑料瓶（右）不是用于监视用途的理想容器。

通用指导原则	备注
样本应该置于干净的玻璃瓶中，并使用 Teflon 瓶塞或带干净铝箔作为内衬的瓶塞盖住。流体源油可以采集在不锈钢容器中。固体或半固体样本可以使用未使用过的棒棒糖棒或木质压舌板进行转移。应该佩戴丁腈胶手套（图 7）。	塑料容器可能会污染样本。样本罐应该首先使用合适的溶剂进行漂洗。对于每个样本必须使用新的取样棒。手套可防止在处理期间油类接触皮肤，从而避免造成污染的风险。
使用琥珀瓶或在运输和储放期间将样本置于阴暗处。	这样尤其可防止水体样本出现光氧化和降解。
对于纯油和沾油沉淀物，请使用 30 毫升或更大的样本罐。推荐使用具有广口螺旋帽的样本罐。	窄口和薄玻璃器皿不便于样本装入，可能会在匀速期间破损。
切勿用液体或沾油残片将样本罐完全装满。	留出一定空间应对出现热膨胀的情况，尤其是存在冷冻风险时。
样本罐应该正确标贴，标明唯一参考编号、位置、时间和日期、样本类型及其它相关信息（如深度）。	在取样前，准备标准标签，在其中包含尽可能多的信息。使用油性笔，并使用透明胶覆盖标签，以保持其易读性。
拧紧盖子，以避免溢出和证明保管链上没有发生篡改的情况。	使用胶带确保瓶盖紧闭。
避免污染。	在两次取样期间使用溶剂对取样设备进行清洁。禁止吸烟！远离船舶废气或类似成分。

火焰离子化检测工具 (FID) 是能对在使用氢焰烧灼 GC 柱时从中洗提出的分子燃烧释放的离子作出响应的传感器。较轻的分子比较重的分子更快通过金属柱, 因此在金属柱中的保留时间可能与分子重量相关, 通过引入标准, 可确定各种不同的碳氢物。特定化合物的浓度越高, 其 FID 信号就越强, 在经过计算机处理后, 将在得到的图谱上显示为一个峰值。GC-FID 可以作为相对较快的组合型筛查和指纹技术使用, 同时也是适合碳氢物的定量测定的技术。

因为每种油类具有自己的分布模式或指纹, 很多油类样本可以通过泄漏样本和源样本的 GC-FID 图谱对比研究加以确定。在某些情况下, 仅 GC-FID 可能就足以确认两个样本匹配 (如泄漏样本与源样本不匹配), 尤其是相对较新鲜的油类更是如此。当结果是非结论性的, 只有可能的匹配, 或需要对特定化合物进行定量时, 进一步的研究工作可能需要精度更高的 GC-MS。

<sup>4</sup> 请参见关于油类污染对渔业和海洋生物养殖的影响的另一篇国际油轮船东污染组织文章。

## 框 1: 油类组成成分

油类是高度复杂的化合物混合物, 包括从简单的低分子重量碳氢物分子到树脂及包含金属和其它元素的其它密集高分子的各种物质。在很多油类泄漏事件中, 监视计划的重点将是确定**总烃含量 (THC)** 或同义的**总石油烃 (TPH)**, 即脂族和芳香族化合物的总和。THC 通常描述环境样本中出现的碳氢物的可测定量, 但并不提供关于各个组成成分的信息。由于测定的 THC 量取决于使用的提取方法和提取物对红外线的吸收情况, 因此结果取决于所使用的方法。需要样本内 (如海鲜产品内) 油类污染的性质的更多详情时, 为了确定油类泄漏的来源时, 可以对各个碳氢化合物进行单独分析。

**正烷烃 (n-alkanes)** 是由碳原子直链组成的化合物, 通常在新鲜原油和馏分产品中占有很大的比例。低分子重量的正烷烃对蒸发和生物降解很敏感。因此, 风化的油类含正烷烃的比例往往低于新鲜油类所含比例。异构烃 (所谓的支链化合物) 同样在新鲜油类中含量丰富, 也同样对生物降解敏感。有些异构烃化合物可以作为生物降解指示剂使用。

**脂环族化合物**是环状饱和碳氢物, 对生物降解有一定的抵抗力。术语“饱和”指分子完全氢化, 只有单碳 - 碳键。其相对稳定性让部分高分子重量脂环族化合物尤其适合作为确定各种油类的独有特征使用。此类化合物被称为生物标识\*, 因为它们是在油类形成地质学过程中从生物材料转化而来的。

**脂肪族碳氢物**由碳原子的直链、侧链或 (非芳香族) 环链组成, 包括正烷烃和脂环族化合物。

**芳香族化合物**是非饱和环状碳氢物, 通常具有交替存在的单或双碳 - 碳键和一个或多个六个氢原子组成的环 (苯环), 包括挥发性有机化合物 (VOC) 和多环芳烃 (PAH)。VOC 包括会快速蒸发的低分子重量化合物 (例如, 苯和甲苯), 因此 VOC 的样本采集和分析是需要专用技术的具有挑战性的工作。

**多环芳烃 (PAH)** 是有毒的致癌化合物, 因此是很多环境监视计划的焦点所在。尤其经常对 US EPA (美国国家环保局) 确定为“首要污染物”的 16 种 PAH 进行测定, 在关于油类污染对渔业和海洋生物养殖的影响的另一篇国际油轮船东污染组织文章对这些 PAH 进行了进一步讨论。当油类形成时的 PAH 混和物变化意味着每种油类具有自己独特的识别标志或 PAH 特征。这一点加上对风化作用高抗耐性, 让 PAH 成为了辨别不同油类的重要方法。PAH 研究还可用于帮助确定水污染的可能源头, 因为此分析能够对油类的火成 (燃烧产物)、造岩 (来自原油) 和生物 (来自生物过程) 来源进行区分。

\* 在环境监视中, 术语“生物标志”可以像这里这样指代油类指纹识别中使用的化合物, 也可以指代动物的酶活动水平的化合物。对于后者, 请参阅关于油类污染对海洋环境的影响的另一篇国际油轮船东污染组织文章。



## 气相色谱质谱联用法 (GC-MS)

耦合 GC-MS 流程包括与质谱仪 (MS) 连接的气相色谱仪, 能独立地检测和分析每种分子, 从而可准确、高精度地检测和确定分子。质谱法是涉及四个步骤的流程: 电离、破碎、磁偏转和检测正离子。通过计算不同的离子碎片并以图形加以标识, 就可以得到分子的总体结果 (图 15)。

由于具有非常高的解析度, GC-MS 是用于识别生物标志、挥发性有机化合物 (VOC) 和特定多环芳烃 (PAH) 的首要技术。GC-MS 检测的极限通常为  $0.1 \mu\text{g/kg}$ , 但已有可检测低至兆分率级别 (即  $\text{ng/kg}$ ) 的技术可用, 不过在监视源自船舶的海洋污染方面这种级别的检测是否有意义还有待讨论。

## 分析技术的选择

适当技术的选择是由监视计划的目标所决定的 (表 5)。如果目标是要证明溢出样本来自所怀疑的来源, 则使用 GC-FID 筛选和生物标识的 GC-MS 分析的定性分析是最常采用的方法。如果监视计划只关注环境样本中的碳氢物总浓度和记录恢复背景水平的情况, 则可以使用 UVF 或 GC-FID 技术。GC-MS 通常用于生物区的分析, 尤其是旨在供人类消耗的物种的分析 (这种情况下可能会需要测量 PAH 的浓度)。

## 分析结果的解读和报告

上述分析技术的结果的解读需要具备所使用方法的全面知识和审评分析结果的经验, 因此非专业人士不能胜任此任务。解读结果所面临的挑战包括油类在取样前遭受的风化过程以及油类中常见的碳氢化合物的其它造岩和生物来源。



▲ 图 13: 使用分离漏斗对油类样本进行萃取 (图片有 CEFAS 惠供)。

油类分析的结果和结论应该依据事件后在现场的观察结果予以解读。为了全面了解油类泄漏导致的污染的范围和通路, 需要相对于每个位置的背景碳氢物水平解读不同位置采集的沉淀物、生物区和水体样本的分析结果。

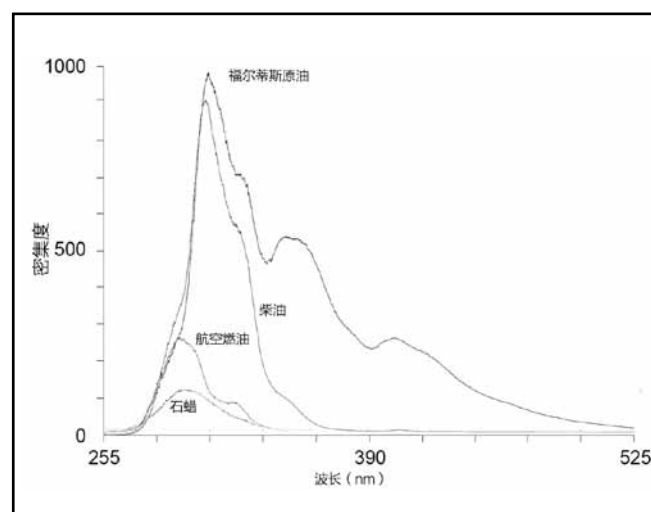
在报告监视计划的结果时, 务必提供采用的取样和分析方案的详细信息。对结果的解读应该随附收集的原始数据, 如绘制的图谱等。

对于肉眼观察和分析的样本相对较少的定量数据, 数字表格、图形和文本描述可能就足够了 (图 16)。不过, 在油类污染分布在复杂地形的情况, 可以使用地图对数字表格进行补充, 在其中标明观察到的污染程度或各个样本站的结果。

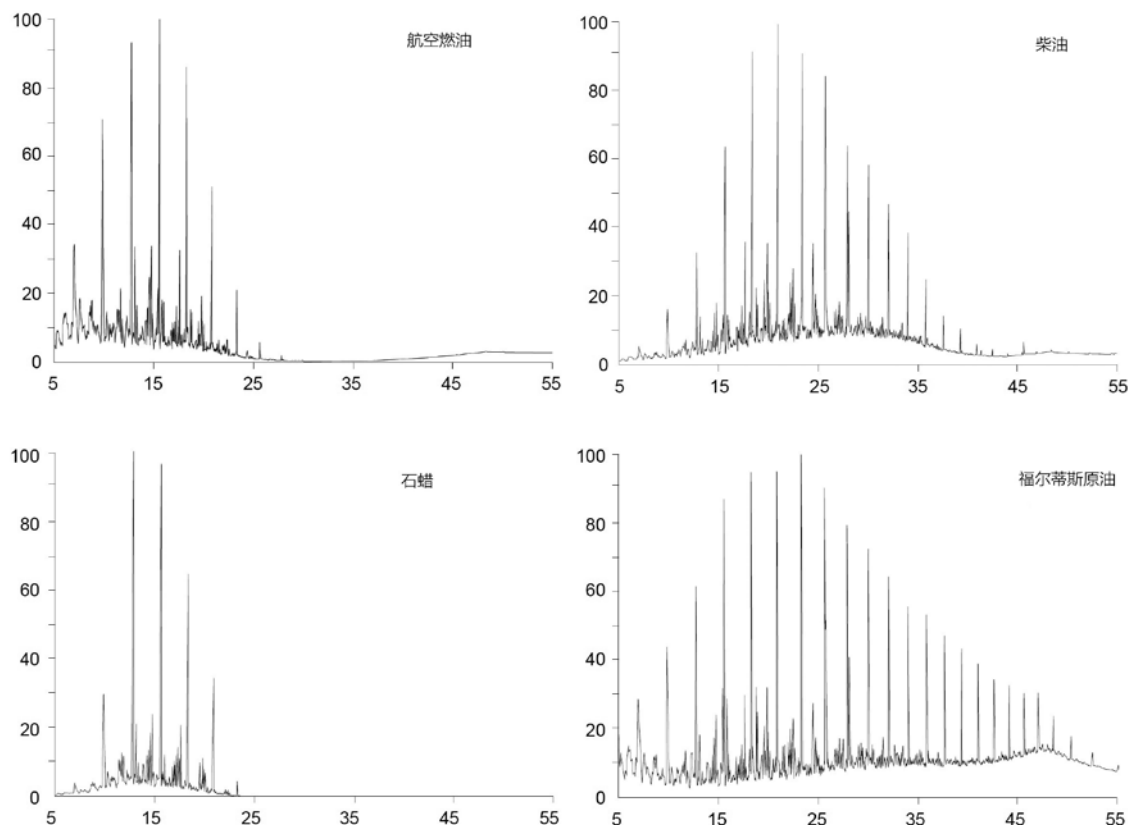
## 监视活动收尾

在监视计划的设计阶段, 应该考虑任何现场取样工作的预计持续时间和用于终止计划的标准。考虑到很多因素 (包括自然出现的因素和由于应对工作而衍生出的因素) 将影响海洋环境内油类污染的持续存在情况, 因此很难预测监视工作的合适持续时间。因此, 监视计划通常是一个反复的过程, 之前取样工作的结果作为基础确定下一次取样活动的要求和范围, 并帮助作出关于何时执行监视计划的决策。

并非所有泄漏事故后都有必要进行针对环境中油类的监视计划。对于油类分布在较大的地理范围内、可能会导致巨大的环境破坏、对海鲜安全带来风险或监视可以为应对活动提供直接帮助的重大事故, 通常才最适合实施监视计划。监视工作务必在科学严谨性、客观性和平衡性的指导下进



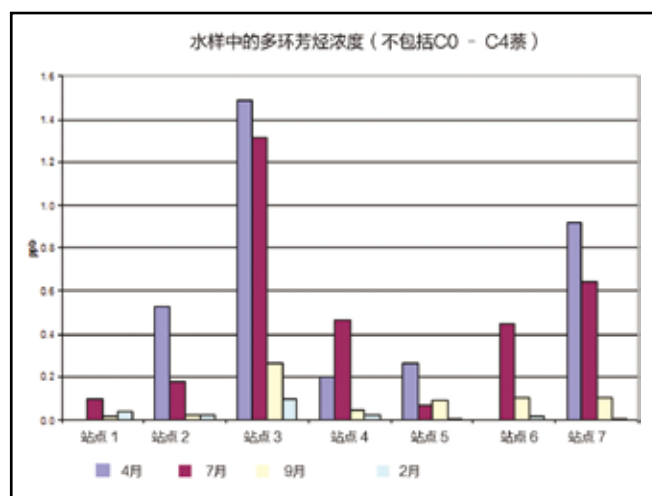
▲ 图 14: 四种不同类型的油类的组合 UVF 发射光谱。这可以与背面给出的相同油类的 GC-MS 图谱进行对比。(根据第 12 号 CEFAS 水生环境监视报告 – 海洋样本碳氢物和 PAH 分析方法 (2000) 改编)。



▲ 图 15: 航空燃油、柴油、石蜡和福尔蒂斯原油四种产品的总离子图谱 (GC-MS)。柴油在轻油侧的特点突出。福尔蒂斯原油具有轻油和重油两方面的双重特征。(根据第 12 号 CEFAS 水生环境监视报告 – 海洋样本碳氢物和 PAH 分析方法 (2000) 改编)。

行，以提供可用于评估油类污染的规模和范围的可靠信息为目标。在某些情况下，执行到位的污染取样和监视计划可以与更长期、更复杂的环境影响研究一起进行，或为后者的实施提供正当的理由。

虽然在事件发生后可能会面临政治和公众压力而不得不实施广泛的监视计划，但有必要监视可能受到影响或没有受到影响的所有资源和生态系统的情况很罕见，也不甚实际。根据国际油轮船东污染组织的经验，规划合理、重点突出且具有与事件直接相关的清楚目标的监视计划是最可能有效的计划。



▲ 图 16: 监视近岸水域 PAH 在海岸线清理期间恢复到背景水平的研究结果。站点 1 和站点 6 是参考站点。

化合物	UVF	GC-FID	GC-MS
正烷烃		X	X
异构烃		X	X
生物标志		X	X
VOC		X	X
PAH	X	X	X
THC	X	X	

▲ 表 5: 用于分析分子组的分析技术。



## 要点

- 如果在泄漏规模很小而资源未受到威胁时，或油类对特定资源的影响广为人知时，可能并非总有必要进行监视。
- 联合取样和分析提供了建设性的合作监视方法。
- 监视计划应该清楚地定义研究目标及实现这些目标所必需的信息和数据。
- 目标和事件特定因素决定取样站的最佳位置和数量。
- 应该清楚地预算计划的成本，而且在必要的情况下，可以在工作开始前与支付赔偿的机构进行讨论。
- 选择的参考站点应该能够代表受影响和所研究的栖息地类型。
- 应该优先采集源样本，不过可能需要具有相关资质的人员参与，以便进入封闭的空间进行采集工作。
- 应该遵循适当的处理和储放方案，以确保其分析的完整性。
- 在监视计划中较早采集的样本的分析结果能够帮助确定进一步的监视工作的范围和持续时间。
- 用于分析样本的技术将取决于监视的目标，不过筛选技术能够帮助限制需要进行更为复杂的分析的样本数量。

## 技术资料论文

- 1 海运油品泄漏的空中观察
- 2 海运泄漏油品的最终归属
- 3 油类污染应对措施中的浮木档栅应用
- 4 使用分散剂处理油类泄漏
- 5 油类污染应对措施中的撇浮装置应用
- 6 海岸线油类识别
- 7 海岸线油类清理
- 8 油类泄漏应对措施中的吸附剂材料应用
- 9 油类和残片的弃置
- 10 油类泄漏事故处理的领导、指挥和管理
- 11 油类污染对渔业和海洋生物养殖的影响
- 12 油类污染对社会和经济活动的影响
- 13 油类污染对环境的影响
- 14 海运油品泄漏的采样和监视
- 15 油类污染索赔的准备和提交
- 16 海运油品泄漏的应变计划
- 17 对海洋化学品污染事故的应对措施

国际油轮船东污染组织 (ITOPF) 是一个非营利组织，旨在代表世界各地的船东及其保险公司促进对油类、化学品和其它危险物质的海洋泄漏采取有效的应对措施。提供的技术服务包括紧急事故抢险、清理技术咨询、污染危险评估、协助进行泄漏应对措施规划和提供培训。国际油轮船东污染组织为您提供全面的海洋油类污染信息，借鉴国际油轮船东污染组织技术人员的丰富经验编写了一系列论文，本文是其中之一。本文中的信息可以在事先获得国际油轮船东污染组织明确许可的情况下进行复制。有关进一步的信息，请联系：



### THE INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION LIMITED

1 Oliver's Yard, 55 City Road, London EC1Y 1HQ, United Kingdom

电话: +44 (0)20 7566 6999

电子邮件: [central@itopf.com](mailto:central@itopf.com)

传真: +44 (0)20 7566 6950

网站: [www.itopf.com](http://www.itopf.com)

24 小时热线: +44 (0)7623 984 606; +44 (0)20 7566 6998