

气相色谱质谱联用技术在海面溢油事故鉴别中的应用——案例分析^{*}

杨佰娟¹, 徐晓琴^{1,2}, 李庆玲¹, 何 鹰¹, 黎先春¹, 王小如^{1,2}

(1. 国家海洋局第一海洋研究所, 青岛现代分析技术及中药标准化重点实验室, 山东 青岛 266061; 2. 厦门大学 化学化工学院 化学系, 现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘 要: 通过对中国近海海域一个具体海面溢油事例的研究, 提出了通过气相色谱及气质联用技术进行海面溢油鉴别的方法。采用 GC-FID 对油样中的正构烷烃的主要组分进行定性分析, 利用 GCMS 对油中难降解的生物标记化合物: 藿烷及其他五环三萜类化合物、规则甾烷及重排甾烷类化合物、三芳甾类化合物、多环芳烃进行分析, 计算相应的比值并采用“分布”方法进行溢油样品和可疑溢油源样的相关分析。结果如下: (1) 从 GC-FID 色谱图可以看出, YY2679 与 KY0631、KY0632 的色谱图极其相似, 与其余四个可疑油源的色谱图差异较大。六个可疑油源的 R 值在 0.04~1.95 之间, 只有 KY0631 和 KY0632 的 R 值小于 0.1, KY0633~KY0636 与 YY2679 的差异不是由风化引起的, 可以排除, 由此可以推断出 YY2679 溢油样品可能来源于 KY0631 或 KY0632 两个可疑溢油源。(2) 采用 21 个生物标志物指标进行相关性判别, KY0631 可疑溢油源在比值点的区间范围为 95% 和 98% 时, 有多个点 $y = x$ 或 y 误差棒均未跨过直线 $y = x$, KY0632 可疑溢油源在比值点的区间范围为 95% 时, 各点的 $y = x$ 或 y 误差棒均跨过直线 $y = x$ 由此推断 YY2679 溢油样品和可疑油源 KY0632 是同一油源。

关键词: 气相色谱质谱; 气相色谱; 正构烷烃; 生物标志物; 相关分析

中图分类号: Q334 X55 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-6336(2008)06-00661-05

Application of oil spill identification by GCMS—A case study

YANG Baijuan¹, XIU Xiaojun^{1,2}, LI Qingling¹, HE Ying¹, FRANK Sen-Chun Lee¹, WANG Xiaoru^{1,2}

(1. Qingdao Key Lab on Analytical Technology Development and Standardization of Chinese Medicines, First Institute Oceanography SOA, Qingdao 266061, China; 2. Department of Chemistry and the Key Laboratory of Analytical Science of the MOE, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: On the basis of a case study, a method to identify the spilled oil at sea was introduced. N-alkane distribution patterns of unknown oil were recognized by gas chromatography-mass spectrometry, determined the distribution of a suit of petroleum biomarkers: hopanes, triaromatic steroids, regular steranes, diasteranes, triaromatic steroids and polycyclic aromatic hydrocarbons. The calculated diagnostic ratios for selected biomarker in the source of the spilled oil were done. The correlation studies compared the spill sample and suspected source were made. The results showed three samples nearly identical GC chromatographic profiles, n-alkane distribution patterns, as well as nearly identical diagnostic ratios. This implies that they were most likely from the same source. In 95% confidence limit, all diagnostic ratios of sample KY0632 is exactly the same as for YY2679, so conclusion that the sample of KY0632 and YY2679 are come from the same source.

Key words: GC-MS; GC-FID; n-alkanes; biomarkers; correlation analysis

近年来, 随着海洋石油开采和水上石油运输业的不断发展, 水上溢油事件时有发生, 建立快速可靠的分析方法用以鉴别水上漂浮溢油的来源, 弄清溢油污染源, 对保护水环境资源具有重要的意义^[1]。通用的溢油鉴别方法有红外光谱法、紫外光谱法、荧光光谱法、气相色谱

法和气相色谱-质谱法(GCMS)等。我国行业标准^[2](海面溢油鉴别系统规范 HY 04321997)规定将气相色谱法、中红外法、荧光光谱法三种方法作为溢油鉴别的标准方法, 并规定了三种基本方法同时进行鉴别和数据量化与质控准则, 在一种方法的结果与其他两种方法的结果不

* 收稿日期: 2006-11-20 修订日期: 2007-03-23

作者简介: 杨佰娟(1977-), 女, 黑龙江人, 在读硕士, 主要从事海洋环境监测技术研究, E-mail: baijuan66@yahoo.com.cn

通讯作者: 黎先春, 博士生导师, E-mail: fscle@yahoo.com

一致时,应采用辅助鉴别法以增加判别的可信度。因此,发展多元的可信度高的快速鉴别溢油种类的方法是很重要的。

徐恒振^[3,4]等选定甾烷作为重度风化溢油的指示物(或指标)。将辽河原油等 15 种原油作为研究对象,进行室内和室外模拟风化试验,用毛细管 GC/MS 对不同环境(海水、淡水、沙土等)中风化 1 年后的溢油进行检测。赵瑞卿^[5]等利用油中萜烷和甾烷的色谱图指纹进行对比分析,取得了良好的效果。萜烷和甾烷只是石油中生物标志物中的两类,不很全面。因此,本文在此基础上通过对中国近海海域一个具体海面溢油事例的研究,开发了一种结合 GC-MS 与 GC-FID 技术用于溢油鉴别的方法。主要用 GC-FID 对油样中的正构烷烃的主要组分进行定性分析,利用 GC-MS 对油中难降解的生物标记化合物:甾烷及其他五环三萜类化合物、规则甾烷及重排甾烷类化合物、三芳甾类化合物、多环芳烃进行分析,所获成分及其相应比值并采用“分布”方法进行溢油样品和可疑溢油源样的相关分析。研究结果可望为海面溢油源的鉴别提供一种实用有效的分析手段。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890N 气相色谱仪,带氢火焰离子化检测器(FID); Agilent 6890N 气相色谱-5973N 质谱联用仪(美国 Agilent 公司),内 n-Hexane(色谱纯,美国 TEDIA 公司), Na_2SO_4 (优级纯,天津科密欧公司),在 300 °C 烘箱中烘烤 4 h 放入干燥器中冷却至室温后备用。

1.2 样品及前处理方法

2006 年 3 月,收到中国近海海域一个溢油样品 YY2679 和六个可疑溢油源样品 KY0631、KY0632、KY0633、KY0634、KY0635 和 KY0636,分别取约 0.03 ~ 0.05 g 样品于具塞离心管中,用 5 mL n-Hexane 溶解,加入 Na_2SO_4 进行干燥,干燥后的溶液经 0.22 μm 孔径的醋酸纤维滤膜过滤后进行仪器分析。GC-FID 分析正构烷烃组分,GC-MS 分析生物标志物。

1.3 仪器操作条件

1.3.1 GC-FID

色谱柱:柱温 40 °C,保持 5 min 以 6 °C/min 升至 300 °C 并保持 20 min;检测器温度:300 °C, H_2 流速:30 mL/min,空气流速:360 mL/min, N_2 流速:45 mL/min;进样方式:不分流进样。进样量:1 μL 。

1.3.2 GC-MS

色谱柱:HP-5MS 30 m \times 0.25 mm ID \times 0.25 μm 气; 化室:280 °C;传输线:280 °C;色谱柱升温程序:初温 40 °C,保持 4 min 以 6 °C/min 升至 300 °C 并保持 10 min;进样方式:不分流进样。进样量:1 μL 。质谱采用 E 离子源;倍增器电压:1500 V;离子源温度:230 °C;四极杆温度:150 °C。扫描方式为选择离子(SM)方式, m/z 191、

m/z 217、 m/z 218、 m/z 231 等选择离子。

2 结果与讨论

2.1 判别流程

图 1 所示溢油判别流程^[6],根据流程图对溢油样品和可疑油源进行比较判断。

2.2 色谱图(GC-FID)正构烷烃分布判别

从正构烷烃色谱图(图略)的外形轮廓来看,YY2679 与 KY0631、KY0632 的色谱图极其相似,与其余四个可疑油源的色谱图差异较大。具有显著地球化学特征的姥鲛烷(P_{17})、植烷(Ph)分别与 C_{17} 和 C_{18} 有较好的分离。参照生物标志物比值的表示法^[7],求出 C_{17}/Pr 、 C_{18}/Ph 、 C_{17}/C_{18} 、 C_{17}/C_{18} 和 C_{20}/Ph 这些特征烷烃之间的峰面积之比,计算溢油和可疑样品的各特征峰面积比值的差值 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 并求出差值的绝对值的平均值 R (表 1)。若 $R < 0.10$ 时,则判定两种油相同,若 $R > 0.10$ 则判定两种油不同。从表 3 可以看出, R 值在 0.04 ~ 1.95 之间,只有 KY0631 和 KY0632 的 R 值小于 0.1, KY0633 ~ KY0636 与 YY2679 的差异不是由风化引起的,可以排除,由此可以推断出 YY2679 溢油样品可能来源于 KY0631 或 KY0632 两个可疑溢油源,但确切判别油源,仍需要进一步的分析。

表 1 可疑油源和溢油样品特征峰比值指标的计算

Tab 1 Result of oil spill and suspect source

峰面积	R 值	R_1	R_2	R_3	R_4	R
KY0631	0.06	0.24	0	-0.06	0.09	
KY0632	-0.04	0.05	0	-0.07	0.04	
KY0633	0.1	0.98	0.78	-0.01	0.46	
KY0634	-0.24	0.08	0.73	0	0.26	
KY0635	1.96	5.17	0.64	0.04	1.95	
KY0636	0.74	2.03	0.46	0.03	0.82	

2.3 GC-MS 特征谱图判别

2.3.1 生物标志物

生物标志物是早期形成石油的动植物遗体的某些成分在长期的埋藏条件下,发生一系列地球化学作用而导致结构变化形成的稳定有机化合物。它们的形成不仅与原始物质有关,而且与演化过程相关联,充分显示了原油的生物地球化学特征。甾烷和萜烷一般都是十分特征的多环大分子,分子量大、难溶于水、抗风化,有些萜烷类化合物可长期不受风化的影响。它们在不同油品中的成分和含量差异较大,是理想的风化后溢油鉴定指标^[8-10]。图 2 给出了常用的生物标志物典型的选择离子色谱图,表 2 为相应色谱峰的中文名称和缩写。参照不同文献^[11]结合我们实验得到的 GC-MS 谱图,初步选择了 16 个生物标志物诊断比值进行溢油判别。比值的选择遵循以下原则:(1)特征性及差异性;(2)稳定、抗风化;(3)分析的准确性(如某些面积过小,不易准确积分的峰或无法分离的谱峰都不能用做诊断比值)。表 3 给出了我们选择的生物标志物诊断比值及其定义。

表 2 生物标志物中英文名称
Tab 2 Target analysis and abbreviations

序号	中文名称	缩写	序号	中文名称	缩写
1	18 α (H)-22 29 30 三降新藿烷	27Ts	20	17 α (H), 21 β (H), 22R 四升藿烷	34 ^{ab} R
2	17 α (H)-22 29 30 三降藿烷	27Tm	21	13 β (H), 17 α (H), 20S 重排甾烷	27 dbS
3	17 α (H), 21 β (H)-28 30 二降藿烷	28 ^{ab}	22	13 β (H), 17 α (H), 20R 重排甾烷	27 dbR
4	17 α (H), 21 β (H)-25 降藿烷	25 ^{no30} ab	23	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H), 20R 甾烷	27 bbR
5	17 α (H), 21 β (H)-30 降藿烷	29 ^{ab}	24	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H), 20S 甾烷	27 bbS
6	18 α (H)-30 降莫烷	29Ts	25	24 甲基-5 α (H), 14 β (H), 17 β , 20R 甾烷	28 bbR
7	15 α -methyl-17 α (H)-27 降莫烷 (重排莫烷)	30 d	26	24 甲基-5 α (H), 14 β (H), 17 β , 20S 甾烷	28 bbS
8	17 β (H)-21 α (H)-30 降藿烷 (降莫烷)	29 ^{ba}	27	24 甲基-5 α (H), 14 α (H), 17 α , 20R 甾烷	28 aaR
9	18 α (H) 奥利烷	30O	28	24 乙基-5 α (H), 14 α (H), 17 α , 20S 甾烷	29 aaS
10	17 α (H), 21 β (H)-藿烷	30 ^{ab}	29	24 乙基-5 α (H), 14 β (H), 17 β , 20R 甾烷	29 bbR
11	17 β (H)-21 α -(H) 藿烷 (莫烷)	30 ^{ba}	30	24 乙基-5 α (H), 14 β (H), 17 β , 20S 甾烷	29 bbS
12	17 α (H), 21 β (H), 22S 升藿烷	31 ^{ab} S	31	24 乙基-5 α (H), 14 α (H), 17 α , 20R 甾烷	29 aaR
13	17 α (H), 21 β (H), 22R 升藿烷	31 ^{ab} R	32	C ₂₀ 三芳甾类烃	C ₂₀ TA
14	伽马蜡烷	30G	33	C ₂₁ 三芳甾类烃	C ₂₁ TA
15	17 α (H), 21 β (H), 22S-二升藿烷	32 ^{ab} S	34	C ₂₆ 20S 三芳甾类烃	SC ₂₆ TA
16	17 α (H), 21 β (H), 22R-二升藿烷	32 ^{ab} R	35	C ₂₆ 20R- + C ₂₇ 20S 三芳甾类烃	RC ₂₆ TA+ SC ₂₇ TA
17	17 α (H), 21 β (H), 22S-三升藿烷	33 ^{ab} S	36	C ₂₈ 20S 三芳甾类烃	SC ₂₈ TA
18	17 α (H), 21 β (H), 22R-三升藿烷	33 ^{ab} R	37	C ₂₇ 20R 三芳甾类烃	RC ₂₇ TA
19	17 α (H), 21 β (H), 22S-四升藿烷	34 ^{ab} S	38	C ₂₈ 20R 三芳甾类烃	RC ₂₈ TA

表 3 生物标志物和多环芳烃比值定义
Tab 3 Suggested diagnostic ratios for biomarkers

编号	定义
1	$100 \times [27Ts(191)] / ([27Ts(191)] + [27Tm(191)])$
2	$100 \times [28^{ab}(191)] / ([28^{ab}(191)] + [30^{ab}(191)])$
3	$100 \times [25^{no30}ab(191)] / ([25^{no30}ab(191)] + [30^{ab}(191)])$
4	$100 [29Ts(191)] / ([29Ts(191)] + [30^{ab}(191)])$
5	$100 [30O(191)] / ([30O(191)] + [30^{ab}(191)])$
6	$100 [30G(191)] / ([30G(191)] + [30^{ab}(191)])$
7	$100 [29^{ab}(191)] / ([29^{ab}(191)] + [30^{ab}(191)])$
8	$100 [30d(191)] / ([30d(191)] + [30^{ab}(191)])$
9	$100 [32^{abS}(191)] / ([32^{abS}(191)] + [32^{abR}(191)])$
10	$100 ([27dbS(217)] + [27dbR(217)]) / ([27dbS(217)] + [27dbR(217)] + [27bbR(217)] + [27bbS(217)])$
11	$100 [29^{aaS}(217)] / ([29^{aaS}(217)] + [29^{aaR}(217)])$
12	$100 ([29bbR(217)] + [29bbS(217)]) / ([29bbS(217)] + [29bbR(217)] + [29aaS(217)] + [29aaR(217)])$
13	$100 [27bb(S+R)(218)] / ([27bb(S+R)(218)] + [28bb(S+R)(218)] + [29bb(S+R)(218)])$
14	$100 [28bb(S+R)(218)] / ([27bb(S+R)(218)] + [28bb(S+R)(218)] + [29bb(S+R)(218)])$
15	$100 [29bb(S+R)(218)] / ([27bb(S+R)(218)] + [28bb(S+R)(218)] + [29bb(S+R)(218)])$
16	$100 [RC_{27}TA(231)] / ([RC_{27}TA(231)] + [RC_{28}TA(231)])$
17	$100 [C_2\text{-二苯并噻吩}] / (C_2\text{-二苯并噻吩} + C_2\text{-菲})$
18	$100 \times [2\text{-甲基菲}] / (2\text{-甲基菲} + 1\text{-甲基菲})$
19	$100 \times [4\text{-甲基二苯并噻吩}] / (4\text{-甲基二苯并噻吩} + 1\text{-甲基二苯并噻吩})$
20	$100 \times [C_3\text{-二苯并噻吩}] / (C_3\text{-二苯并噻吩} + C_3\text{-菲})$
21	$100 \times [C_3\text{-二苯并噻吩}] / (C_3\text{-二苯并噻吩} + C_3\text{-屈})$

2.3.2 多环芳烃

多环芳烃尤其是大分子量的多环芳烃及其烷基同系物与正构烷烃相比, 相对非常稳定很少受风化的影响, 因此, 多环芳烃可以作为溢油样品和可疑油源的指示剂^[12]。近年来, 常用多环芳烃生物标志物的比值尤其是烷基化多环芳烃异构体如: 二苯并噻吩和菲的烷基同系物比值做为溢油识别指标, 本文选用 5 个多环芳烃生物标志物

的比值做为鉴别可疑溢油源和溢油样品指标^[13-15], 其比值也与生物标志物比值一齐列入表 3

2.4 相关性判别

本方法参照欧洲溢油判别系统, 采用 21 个生物标志物指标, “分布(Student's t distribution)”方法进行溢油样品和可疑溢油源样的相关分析。首先, 需考虑每个诊断比值的误差区间, 算出诊断比值的分布, 然后考察不同区间范围两个样品间每个诊断比值的符合情况, 最后

做出判别。诊断比值的分布情况可用下式计算得到:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_s}{\sqrt{N}} s \quad (1)$$

其中: \bar{x} 是诊断比值的平均值; s 是诊断比值测定的标准偏差; N 是样品平行测定的次数; t_s 是统计学参数 Student s , t 其值可查表得到, 对于我们的实验, $N=3$ 依据不同区间条件下, 两个油样的诊断比值和 $y = x$ 的直线拟合的情况对其进行判别。判别方法如表 4 所示。当比值点的区间范围为 95% 时, 所有比值误差棒均跨过直线 $y = x$ 认为两个样品同源; 当比值点的区间范围为 98% 时, 所有比值误差棒均跨过直线 $y = x$ 认为两个样品可能同源; 当比值点的区间范围为 98% 时, 只要存在一个比值误差棒不能达到 $y = x$ 直线上, 认为两个样品不同源。

采用上述判别方法, 对三个样品间进行了相关性分析, 结果如图 3 所示。从图 3 (a)、(b) 可以看出, KY0631 可疑溢油源在比值点的区间范围为 95% 和 98% 时, 有多个点 x 或 y 误差棒均没有跨过直线 $y = x$ 这几个点分别是诊断比值 9、13、15 和 17。即溢油样品和可疑溢油源样的在 32abS、32abR、27bbR、27bbS、28bbR、28bbS、29bbR、29bbS、C₂-二苯并噻吩、C₂菲这些生物标志物在相对含量上有很大的差别。说明 KY0631 和 YY2679 不同源, 即 YY2679 不是 KY0631 处溢油的来源。YY2679 和 KY0632 在比值点的区间范围为 95% 时 (图 3 (c)), 所有的诊断比值区间都能达到 $y = x$ 直线上, 由此推断 YY2679 溢油样品和可疑油源 KY0632 是同一油源。

表 4 诊断比值评价标准

Tab 4 Suggested criteria for classification of spill samples from studies of diagnostic ratios

分类	定义
一致	区间范围为 95%, 所有比值误差棒均跨过直线 $y = x$
基本一致	区间范围为 98%, 所有比值误差棒均跨过直线 $y = x$
不一致	区间范围为 98%, 一点或多点的比值误差棒未跨过直线 $y = x$

3 结论

通过以上工作, 可以得出以下结论:

(1) 从 GC-FID 色谱图可以看出, YY2679 与 KY0631、KY0632 的色谱图极其相似, 与其余四个可疑油源的色谱图差异较大。六个可疑油源的 R 值在 0.04 ~ 1.95 之间, 只有 KY0631 和 KY0632 的 R 值小于 0.1, KY0631 ~ KY0636 与 YY2679 的差异不是由风化引起的, 可以排除, 由此可以推断出 YY2679 溢油样品可能来源于 KY0631 或 KY0632 两个可疑溢油源。

(2) 采用 21 个生物标志物指标进行相关性判别, KY0631 可疑溢油源在比值点的区间范围为 95% 和 98% 时, 有多个点 x 或 y 误差棒均未跨过直线 $y = x$ KY0632

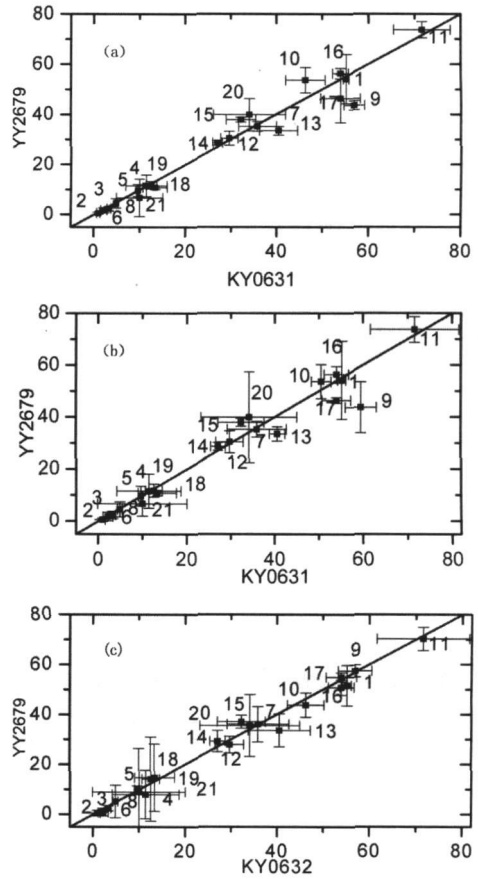


图 3 溢油样品和可疑油源的生物标志物指标比例判别

(a) 置信度为 95%; (b) 置信度为 98%; (c) 置信度为 95%
 Fig 3 Correlation between spill and a suspected source
 (a) 95% confidence limit (b) 98% confidence limit
 (c) 95% confidence limit

注: 图中 1~21 编号与表 3 相对应

可疑溢油源在比值点的区间范围为 95% (见图 4) 各点的 x 或 y 误差棒均跨过直线 $y = x$ 由此推断 YY2679 溢油样品和可疑油源 KY0632 是同一油源。

(3) 气相色谱及质谱是海面溢油源鉴别一种实用有效的分析手段。

参考文献:

[1] 杜怀勤, 孙华. 气相色谱法在海洋溢油鉴别中的应用研究 [J]. 汽油田环境保护, 2001, 11(2): 38-40
 [2] HY 043-1997 海面溢油鉴别系统规范 [S].
 [3] 徐恒振, 周传光, 马永安, 等. 甾烷作为溢油指示物 (或指标) 的研究 [J]. 海洋环境科学, 2002 21 (1): 14-21.
 [4] 徐恒振, 周传光, 马永安, 等. 甾烷作为溢油指示物的模糊聚类分析研究 [J]. 交通环保, 2002 23(2): 7-10
 [5] 赵瑞卿, 苏丹青, 高哲嫄, 等. 水上溢油的气相色谱-质谱法鉴别 [J]. 分析测试学报, 2002 21(5): 47-50

(下转第 670 页)

面和相关的法律、政策、制度等进行了改进和完善。中国当前由于分散化的海洋管理体制,在法律、政策、制度实施等方面不能集中发挥力量。因此,中国在今后实施对海洋环境方面的管理,为强化相关法律、政策、制度的力度要建立可统一管理的海洋环境综合管理体系,这需要通过设立海洋行政综合管理机构等方式来具体实施。

(3)中韩两国都积极顺应海洋秩序趋势变化,为履行有关国际法,积极制定或修改国内相关海洋环境法律或政策。两国都意识到世界发展趋势和新的秩序和变革,为了建立所谓先进国家海洋环境管理体制,不断地进行着相关调整和改革。

(4)同属一个生物圈,具有密切污染扩散半径的两国,如果其中一个国家在海洋环境管理体制和执行能力上没能保持均衡,都会给对方国家带来很大的影响。因此,中韩两国要很好地相互了解对方国家的海洋环境管理方式和体制并加以对照,建立各自最合理有效的管理体系,同时,为进一步解决两国共同关注到的海域环境问题进行必要的合作。

(5)两国有必要对彼此间的海洋价值观、海洋环境教育、法律、行政管理、政策等进行深入的研究,并不断进行学术、民间交流。更进一步,提前设定官方之间有实用价值的交流和合作方向。两国通过订立兼具共性与特性的发展目标,挖掘共同课题,进行合作研究,最终建立对两

国最有利的海洋环境管理合作体制。

参考文献:

- [1] 南正镐. 南北韩海洋环境保护相关法律及制度比较分析 [J]. 月刊海洋水产统卷 (韩), 2005 259(9): 53-64
- [2] 南正镐. 为黄海海洋环境保护构建合作管理体制方案 [J]. 海洋政策研究 (韩), 2005 20(2): 170-211.
- [3] 管华诗, 王曙光. 海洋管理概论 [M]. 青岛: 中国海洋大学出版社, 2002.
- [4] 南正镐. 为保护海洋环境从陆源活动改善管理体制方向 [J]. 海洋政策研究 (韩), 2003 18(2): 33-67
- [5] 赵东吾. 海洋水产部成立 10周年及今后的方向 [J]. 月刊海洋 (韩), 2006 256(10): 1-5
- [6] 王曙光. 论中国海洋管理 [M]. 北京: 海洋出版社, 2004.
- [7] 刘中民, 王海滨. 中国与国际海洋环境制度互动关系初探 [J]. 中国海洋大学学报, 2007 (1): 6-12
- [8] DONG O C. Evaluation of the ocean governance system in Korea [J]. Marine Policy, 2006 30: 570-579
- [9] 鹿守本. 海洋管理通论 [M]. 北京: 海洋出版社, 1997.
- [10] 李英镐. 为海洋环境管理法 (案) 的改善立法理论的提案 [J]. 海洋政策研究 (韩), 2006 12(1): 185-221.
- [11] B S STEEL, C SMITH, L OPSOMMER, et al. Public ocean litigation in the United States [J]. Ocean & Coastal Management, 2005 48: 97-114.
- [12] DALING P S, FAKSNESS L G, HANSEN A B, et al. Improved and standardized methodology for oil spill fingerprinting [J]. SNTF Applied Chemistry, 2002 3: 263-278
- [7] 徐恒振. Fuzzy相关分析鉴别海面溢油 [J]. 海洋环境科学, 1995, 14 (1): 55-58.
- [8] TAREK A T, ABOUL K, SMONEIT B R T. Petroleum hydrocarbons fingerprinting and sediment transport assessed by molecular biomarker and multivariate statistical analyses in the Eastern Harbour of Alexandria, Egypt [J]. Marine Pollution Bulletin, 1995 30(1): 63-73.
- [9] BOULOUBASSI, J, SALOT A. Dissolved particulate and sedimentary naturally derive polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal environment: Geochemical significance [J]. Marine Chemistry, 1993 42: 127-143
- [10] BOULOUBASSI, J, SALLOT A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH) [J]. Oceanological Acta, 1993 16 (2): 145-161.
- [11] FAKSNESS L G, HERMANN W, DALING P S. Revision of the Nordtest methodology for Oil Spill Identification - Technical report R]. SNTF report SIF66 A01028, 2002
- [12] STOUT S, NAPLES W P, UHLER A D, et al. Use of quantitative biomarker analysis in the differentiation and characterization of spilled oil [A]. Paper prepared for the SPE International Conference on Health, Safety and the Environment [C]. Stavanger, 2000
- [13] WANG Z, FINGAS M. Use of methylbenzothiophenes as markers for differentiation and source identification of crude and weathered oils [J]. Environmental Science and Technology, 1995 29(11): 2842-2849.
- [14] STOUT S A, UHLER A D, MCCARTHY K J, et al. Chemical fingerprinting of hydrocarbons [A]. Introduction to environmental forensic [C]. San Diego: Academic Press, 2002: 137-260
- [15] RADKE M. Organic chemistry of aromatic hydrocarbons [A]. Advances in Petroleum Geochemistry [C]. London: Academic Press, 1988: 141-207

(上接第 665 页)