

模糊最大矩阵元鉴别海面溢油

徐 恒 振 李 宗 品

(国家海洋局海洋环境保护研究所, 大连 116023)

摘要 建立了模糊最大矩阵元的海面溢油鉴别模式, 提出了油种鉴别的置信水平 λ_i 的模糊区概念, 给出了常见的 14 种油、两种风化油和海面溢油的模糊动态聚类图。油种鉴别的置信水平 λ_i 主要受风化的影响, 风化 30 天, 任丘原油和 30# 重柴油同其它 13 种油可分类的置信水平范围分别为: $0.99939 > \lambda_i > 0.99725$ 和 $0.99791 > \lambda_i > 0.99026$ 。海面溢油鉴别结果表明, 本法较指纹谱图辨识法的准确度高。

关键词 模糊最大矩阵元, 模糊动态聚类图, 鉴别, 海面溢油。

海面溢油的鉴别多采用指纹谱图辨识法^[1,2], 因为该法简单, 清晰、一目了然, 实用性强, 有利于海面溢油的执法管理。但由于海面溢油受风化和油种等因素的影响, 尤其是当溢油和几种可疑油间的指纹极为相似时, 应用指纹谱图辨识法欲正确地鉴别溢油, 可靠性较差。海面溢油鉴别的数学模式法近年来报道较多^[3,4], 笔者等^[5-9]以有机氮、有机硫、烷烃类为鉴别指标, 用模糊聚类的传递闭包法、模糊模式识别法、灰色预测法, 曾探讨过油种及溢油的鉴别问题, 可以看出, 数学模式法可避免指纹谱图辨识法受专业知识和经验因素的人为影响。对此, 本文以烃类为鉴别指标, 用模糊最大矩阵元聚类法对海面溢油的鉴别作一探讨。

一、模式简介

假定海面石油烃相对峰高(风化或未风化)的有限论域为 X , $R = (r_{ij})$ 是 X 上的模糊关系, X 中的第 i 种油(或风化油)可用一组相对色谱峰高值 $(x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{im})$ 来表征, 并且

$$r_{ij} = \frac{\left| \sum_{k=1}^m x_{ik} \cdot x_{jk} \right|}{\sqrt{\left(\sum_{k=1}^m x_{ik}^2 \right) \cdot \left(\sum_{k=1}^m x_{jk}^2 \right)}}$$

其中, x_{ik} 和 x_{jk} 分别表示 i 种油(或风化油)及 j 种油(或风化油)的 k 个相对色谱峰高值, 由 r_{ij} 所计算的值组成模糊相似矩阵 R , R 有时只

满足自反性和对称性, 而不具有传递性, 由文献[9]可知, 模糊相似矩阵 R 中任一行的最大矩阵元(不包括主对角线)与置信水平相等, 因而可用主对角线除外的最大矩阵元代替置信水平 λ_i , 直接进行分类, 勿需用繁琐的传递闭包法^[5,6]去分类油种。当 λ_i 的取值从 1 下降到 0, 其商集 X/R_{λ_i} 逐渐由细变粗, 形成一个石油烃(风化或未风化)的动态聚类图, 需要分成几类, 只要从图上取一适当水平, 便可得到所需的分类。根据模糊贴近度原则, 若溢油 B 与可疑油源 $A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$ 中的 A_i 聚为一类时的置信水平 λ_i 为最大值, 则 B 属于 A_i , 即溢油 B 为溢油源 A_i 所排放, 由此即可知道海面溢油的来源。

二、材料和方法

1. 试剂、样品和仪器

正己烷 (A.R.); Na_2SO_4 (A. R., 150°C 烘 3 h); 样品名称及来源见表 1。气相色谱仪(日本岛津 GC-7A, 有 CR-1B 处理机); 电动离心机 (4000 r/min); 旋涡混合器 XW-80 型; OPGU-500S 型氢气发生器; H10206 型无油空气压缩机。

2. 油样制备及定性分析

称 0.50g 油样(风化或未风化)于 10ml 离

表 1 样品名称及其来源

序号	名 称	来 源
1	渤海 7# 平台原油	渤海 7# 钻井平台
2	大庆原油	大连石油七厂
3	渤海原油	渤海油田
4	任丘原油	任丘油田, 任二联北大站
5	胜利原油	胜利油田, 东营黄岛首站
6	大港原油	大港油田, 东二站
7	30# 重柴油	大连石油七厂质检科
8	20# 重柴油	大连石油七厂质检科
9	0# 轻柴油	大连石油七厂质检科
10	辽河原油	辽河油田, 曙二联
11	南海原油(单样)	南海油田, 高产油井
12	南海原油(混合样)	南海油田
13	1000 秒燃料油	大连石油七厂质检科
14	海軍燃料油	大连石油七厂质检科

管内, 加 5ml 正己烷, 在旋涡混合器上振荡, 使其全部溶解, 加 1g Na_2SO_4 于离心管内, 振荡 0.5min, 将静置后的上部溶液移于 5ml 离心管内, 再用离心机以 3000 r/min 的速率离心 10 min, 除去沥青等杂质, 取上部溶液于 5ml 比色管内, 待色谱分析。在相同的色谱条件下, 将 $n\text{-C}_9$ — $n\text{-C}_{30}$ 正构烷烃标准物和已制备好的油样分别分析, 根据各标准正构烷烃的相对保留时间, 确认出样品中各正构烷烃, 姥鲛烷(P_r)和植烷(P_h)是用色-质谱联用技术确定的。

3. 油品的风化实验

对任丘原油和 30# 重柴油进行室外模拟 30d 的风化实验: 在两个盛有 3—4L 海水的烧杯中, 分别放入上述两种油, 形成 0.3cm 厚的油膜, 置于室外向阳处风化, 并定期取样。风化期间多为晴天, 平均气温 28℃, 平均水温 33℃。

4. 仪器操作条件

(1) 色谱条件 毛细管柱: 0.2mm × 45m 甲基乙烯基硅酮交联柱; 分流比: 1:25; 氢焰检测器温度与进样器温度: 300℃; 柱程序升温: 初温 75℃ (保持 4min), 终温 280℃ (保持 16 min), 升温速率 10℃/min; 载气(高纯 N_2) 50ml/min, 补偿气(高纯 N_2) 60ml/min; 氢气压力 63.74kPa; 空气压力 127.5kPa; 衰减 1 × 100; 进样量 1—2 μl 。

(2) Chromatopac C-R_{1B} 处理机的操作条

件 WIDTH (最小半峰宽), 5sec; SLOPE (峰检出斜率), 234.2 $\mu\text{V}/\text{min}$; DRIFT (基线漂移), 2500 $\mu\text{V}/\text{min}$; MIN ARER (最小峰面积或峰高), 20 μV ; T-DBL (参数变更时间), 0; LOCK (舍丢峰时区), 6min; STP、TM (停止分析时间), 50min; ATT 2* (记录衰减), 满刻度 1mV; SPEED (记录纸速), 5mm/min; METHOD (分析方法), 1041; SPL. WT (试样量), 100; IS. WT (内标量), 1。

三、结果和讨论

任丘原油和 30# 重柴油的风化结果表明^[8]: 风化 30d, $n\text{-C}_{15}$ 以前的烃类基本上风化掉, $n\text{-C}_{15}$ — $n\text{-C}_{25}$ 间的烃类受风化影响较小, $n\text{-C}_{25}$ 以后的烃类风化甚微, 考虑到原油烃类分布(一般为 $n\text{-C}_9$ — $n\text{-C}_{36}$)和燃料油的烃类分布(一般为 $n\text{-C}_9$ — $n\text{-C}_{25}$)的不同及其风化的影响, 模型数据处理点应选在 $n\text{-C}_{17}$ — $n\text{-C}_{20}$ 之间, 其中 P_r 和 P_h 具有显著的地球化学特征, 不同来源的油品中的含量存在着明显的差异。因此, 本方法选择 $n\text{-C}_{17}$ 、 P_r 、 $n\text{-C}_{18}$ 、 P_h 四个色谱峰作为数据处理的基本点, 并选用风化影响较小的 $n\text{-C}_{20}$ 作参比, 以消除样品间进样量不同而引起的分析差别。

影响溢油鉴别的因素主要有油种和风化。

因此, 本文选用 14 种不同类型的油(表 1)做油种鉴别实验, 表征油种特征指标 $n\text{-C}_{17}/n\text{-C}_{20}$ 、 $P_r/n\text{-C}_{20}$ 、 $n\text{-C}_{18}/n\text{-C}_{20}$ 和 $P_h/n\text{-C}_{20}$ (以下分别用符号 h_1 、 h_2 、 h_3 、 h_4 表示)列于表 2, 所选用的不同类型的两种油(任丘原油和 30# 重柴油)的不同风化期间四个相对峰高于表 3 所示。表 4 为 4 种油 5 次重复性实验的置信水平 λ_i 的范围, 分别对表 2 和表 3 中 14 种油和两种风化油的相对峰高进行模糊最大矩阵元聚类分析, 其动态聚类图分别为图 1—3 所示。比较图 1—3 和表 4 中的置信水平 λ_i 可以看出, 由于分析误差和风化的影响, 同种油的重复性实验和同种油的风化样品的置信水平 λ_i 不一定是 1, 而是小于或等于 1, 对于溢油鉴别来说, 若考虑实验误差和风化的影响, 置信水平 λ_i 则有一个模糊

表 2 14 种油的 4 个相对峰高

油种代号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
h_1	1.15	1.14	1.10	1.09	1.21	0.980	0.456	1.70	2.88	1.27	1.26	1.31	2.70	24.73
h_2	0.480	0.226	0.528	0.620	0.870	0.656	0.092	0.260	0.521	0.796	0.494	0.616	0.341	4.91
h_3	1.07	1.08	0.945	1.04	1.10	0.948	0.568	1.48	2.24	1.06	1.07	1.13	1.96	13.36
h_4	0.353	0.174	0.396	1.52	1.71	0.452	0.108	0.220	0.359	1.03	0.228	0.277	0.297	1.95

表 3 任丘原油和 30# 重柴油的风化相对峰高

风化天数 (d)		0	5	10	15	20	30
任丘原油	h_1	1.09	0.985	0.942	0.909	0.871	0.806
	h_2	0.620	0.585	0.532	0.529	0.510	0.460
	h_3	1.04	0.938	0.911	0.901	0.927	0.869
	h_4	1.52	1.42	1.39	1.39	1.36	1.35
30# 重柴油	h_1	0.456	0.412	0.399	0.402	0.398	0.383
	h_2	0.092	0.084	0.082	0.080	0.078	0.074
	h_3	0.568	0.592	0.585	0.573	0.589	0.554
	h_4	0.108	0.104	0.100	0.101	0.102	0.094

表 4 4 种油 5 次重复性实验的置信水平 λ_i

实验序号	1	2	3	4	5
大庆原油	0.99998	0.99996	0.99994	1.00000	1.00000
任丘原油	0.99999	0.99999	0.99989	0.99982	0.99982
20# 重柴油	0.99998	0.99968	0.99995	0.99997	0.99998
0# 轻柴油	1.00000	1.00000	0.99998	0.99998	0.99998

区。由表 4 表明, λ_i 可视为同一种油的置信水平不是 1, 而下降为 0.99968, 可知由实验分析误差所造成的油种不可辨识的 λ_i 取值范围为 $1 \geq \lambda_i \geq 0.99968$ 。对于任丘原油, 若不考虑实验误差和风化的影响, 同其它 13 种油可分类的置信水平范围为 $1 \geq \lambda_i > 0.99725$, 考虑到实验误差的影响, 则变为 $0.99968 > \lambda_i > 0.99725$, 再考虑到风化的影响, 风化 20d 无影响, 风化 30d 则有影响, 其可分类的置信水平范围变为 $0.99939 > \lambda_i > 0.99725$ 。对于 30# 重柴油, 若只考虑实验误差的影响, 同其它 13 种油可分类的置信水平范围为 $0.99968 > \lambda_i > 0.99026$, 再考虑到风化因素, 风化 30d 可分类的置信水平范围变为 $0.99791 > \lambda_i > 0.99026$ 。由此可见, 根据油类及风化油的模糊动态聚类图和置信水平 λ_i 模糊区值的大小, 即可鉴别油种。

为了考察本方法的可行性, 亦对大连湾海

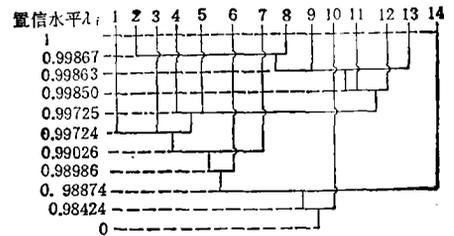


图 1 14 种油的模糊动态聚类图

图中数字 1, 2, 3, …, 14 为表 1 中所述的 14 种油的代号。

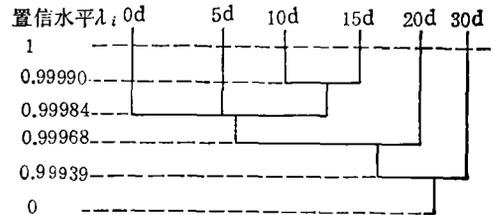


图 2 任丘原油风化 0—30d 模糊动态聚类图

域的溢油案例^[1,2,6,7]进行鉴别。1# 和 2# 为可疑油样, 3# 为海面溢油样, 表 5 为其相对峰高, 图 4 为海面溢油鉴别的模糊动态聚类图。可以看出, 1# 和 3# 系同一种油, 即 3# 海面溢油源是 1#。这一鉴别结果, 同文献[1, 2, 6, 7]中的结论一致。 (下转第 14 页)

分重金属以离子态形式存在,提高了这些元素的毒性,对鱼类等水生生物产生危害。乐安江水质中主要污染因素为 pH,Cu, Pb, Zn 等,高浓度的铝虽能产生絮凝,沉淀,但它本身的毒害也不容忽视。

2. 在污染带及排污口下十几公里河段,沉积物中高浓度的 Cu,Pb,Zn,Al,Fe,Mn等元素,无疑构成对水质的严重威胁;颗粒物中重金属元素的高度富集,以及颗粒粒径很小,漂至下游,势必造成下游水质的污染。目前,重金属污染底质标准正在研究之中,其作用尚待进一步研究。尤其乐安江水质中碳酸盐含量低,酸容量小,底泥对酸污染反应灵敏,更值得重视。

3. 应用热力学平衡模型模拟乐安江水质中各元素的迁移变化,有助于分析,评价矿山酸性废水的危害,但深入的了解各种机制的作用,还需开展动力学方面的研究。

参 考 文 献

1 Daniel L Ramsey and Donald G Brannen. *Water*.

Air and Soil pollution. 1988, **39**:1
 2 Envir. Res. Lab., Office of res. and development, USEPA. "MINTEQA2" Computer Programme for Calculating Aqueous Geochemical Equalibria. Athens, Georgia
 3 Alfrey A C. *New Engl. J. Med.*. 1984, **310**:1113
 4 Helliwell S, Batley G E, Florence T M and Lum-sden G G. *Environ. Technol. Letter*. 1983, **4**:141
 5 Filipek L H, Nordstrom D K and Filiklin W H. *Environ. Sci. Technol.*. 1987, **21**:388
 6 Freeman RA and Everhart W H. *Trans. Am. Fish Soc.*. 1971, **100**:644
 7 Roseland B O. *Impact Acid Precip, SNSF Project*. Oslo, Norway:Proc. Int. Conf., 1980:348
 8 Muniz I P and Leivestad H. *Impact Acid Precip., SNSF Project*. Oslo, Norway:Pro. Int. conf., 1980: 450
 9 Loeffelman P H. *Aquatic Toxicology and Hazard Assessment, Eight Symposium ASTM STP 891*, 1985: 281
 10 Davies P H and Woodling J D. *Aquatic Toxicology and Hazard Assessment, ASTM STP 707*, 1980:281
 11 USEPA. *Criteria for Water Quality*. Washington D.C.:U.S. Govt. Print Off., 256

(上接第 69 页)

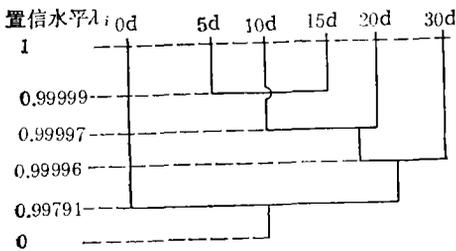


图 3 30# 重柴油风化 0—30d 模糊动态聚类图

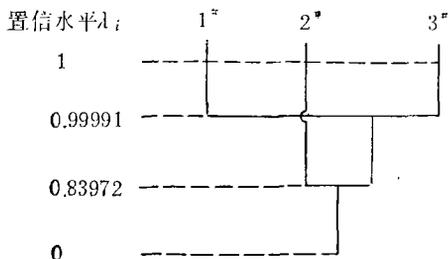


图 4 海面溢油鉴别模糊动态聚类图

综上所述,模糊最大矩阵元聚类法可定量

表 5 海面溢油与可疑油的相对峰高

样 号	1#	2#	3#
h_1	1.13	1.13	1.11
h_2	0.216	0.524	0.214
h_3	1.06	1.11	1.07
h_4	0.177	1.31	0.181

地分类油种,清晰地给出油种间的模糊动态聚类图,避免了以往的指纹谱图辨识法的人为影响,在海面溢油的鉴别中,建议推广本方法。

参 考 文 献

1 马永安等. 海洋环境科学. 1988,7(3):82
 2 徐恒振等. 交通环保. 1989,(5):8
 3 马永安等. 海洋环境科学. 1990,9(2):76
 4 戴云丛. 分析化学. 1990,18(3):206
 5 徐恒振等. 交通环保. 1987,(2~3):27
 6 徐恒振等. 海洋环境科学. 1987,6(4):67
 7 徐恒振等. 海洋通报. 1990,9(5):33
 8 徐恒振等. 海洋学报. 1991,13(1):50
 9 于连生. 吉林大学自然科学学报. 1982,(4):106

10 mine dust samples. AFB₁ and 15 fungal extracts. The results showed that 10 (100%) mine dust, AFB₁ and 5(33.3%) fungal extracts significantly increased the frequency of micronucleated cells in *vicia faba* root tips with a clear dose-effect relationship suggesting that these samples had mutagenic activity and the relevant environmental factors might be responsible for the incidence of lung cancer in the mine area and liver cancer in Fu-shui county. Thus micronucleus test in *vicia faba* root tips proved to be an effective method in the research of environmental mutagens.

Key words: *vicia faba* root tips, micronucleus, mine dust, fungal extracts, mutagenicity.

Study on a Long Life BOD Microbial Sensor. Sun Yusheng, Liu Xianmei et al. (Hebei Institute of Chemical Technology and Light Industry, Shijiazhuang 010050): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13(4)**, 1992, pp.59—63
A microbial sensor consisting of thin membrane which was prepared by using *Bacillus cereus* cells (isolated from active sludge) immobilized in synthetic polymers and oxygen electrode combined with the sensor were used for the estimation of BOD. The lifetime of the sensor was determined to be more than 16 months. A linear relationship was observed between the relative current decrease and the level of BOD of the standard solution (GGA) in a range of 5—60mg/L. The response time of the biosensor is less than 8 minutes and the average relative error is 1% when an environmental standard sample was used to test the sensor, BOD values determined with the sensor were identical to those determined with the conventional method for the same water samples.

Key words: BOD sensor, BOD electrode, microbial sensor.

Determination of Nitrate-N and Nitrite-N in Surface Water by Highly Sensitive Spectrophotometric Method. Qiu Xingchu, Zhu Yingquan, (Environmental Science Research Institute of Ganzhou Prefecture, Ganzhou 341000, Jiangxi Province), Li Cui-sheng (Forestry Science Research Institute of Ganzhou Prefecture, Ganzhou 341000, Jiangxi Province.): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13(4)**, 1992, pp. 63—66

The conditions of the reaction of nitrate-N and nitrite-N with N-phenylanthranilic acid (N-PAA) were studied in detail and a highly sensitive spectrophotometric method was developed for the determination of trace amount of nitrate-N and nitrite-N in surface water. Maximum absorptions of both the colour products (N-PAA-NO₃⁻-N and N-PAA-NO₂⁻-N) appeared at wavelengths of 560—565 nm and the corresponding molar absorptivities were found to be 1.07×10^4 (NO₃⁻-N) and 1.77×10^4 l. mol⁻¹. cm⁻¹ (NO₂⁻-N). Beer's law was obeyed, in a concentration range of 0.03—0.15 μg/ml for NO₃⁻-N and 0.05—0.20 μg/ml for NO₂⁻-N. The interferences of foreign ions were examined and the method has been used to determine NO₃⁻-N and NO₂⁻-N in surface water with satis-

factory results obtained.

Key words: Nitrate-N, nitrite-N, spectrophotometry, N-phenylanthranilic acid, water pollution.

Identification of Spilled Oil at Sea Surface with Fuzzy Maximum Matrix Method. Xu Hengzhen, Li Zongping (Institute of Marine Environmental Protection, SOA, Dalian 116023): *Chin. J. Environ. Sci.* **13(4)**, 1992, pp. 67—69

A model of fuzzy maximum matrix for the identification of spilled oil at sea surface is established. the concept of fuzzy area of confidence level λ_i for identifying types of oil was introduced. Fuzzy dynamic clustering charts of fourteen common types of oil, two types of weathered oil and oil spill at sea surface are given out. Confidence level λ_i was found to be greatly influenced by weathering. After 30 days weathering, confidence levels for differentiating Ron Qiu Crude oil and 35# heavy diesel oil, from other thirteen types of oil, are in the ranges of $0.99939 > \lambda_i > 0.99725$ and $0.99791 > \lambda_i > 0.99026$, respectively. The method proved to be able to give more accurate result than the fingerprint recognition method.

Key words: fuzzy maximum matrix, fuzzy dynamic clustering chart, oil spills at sea.

Study on Soil Environmental Background Values in Fujian Province. Chen Zhenjin, Chen Chunsui, Liu Yongqing (Fujian Institute of Environment Protection 350003); Wu Yudian, Yang Sunkai, Lu Changyi (Institute of Environment Protection, Xiamen University 361005): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13(4)**, 1992, pp. 70—75

With the methods of network and systematic layers, 123 typical sampling sections were selected and soil environmental background values for 61 elements were determined in the whole region of Fujian province. The results show that the soil background values for 15 rare-earth elements in Fujian are higher than those in the country, that the background values for sulphophilic and siderophilic elements in Fujian are also higher compared with those of the same elements in the country and that the background value of Se in the soil of Fujian is 0.55mg/kg, 2.5 times as high as the level of the country. The major factors affecting soil environmental background values in the province are analyzed and suggestions for reasonable development of soil resource proposed.

Key words: soil environmental background value, earth elements, Fujian province.

Chemical Speciation and Pollution of Heavy Metals in Rivers, Reservoirs and Waste Water in Urumqi Area. Chen Xibao et al. (Institute of Geography, Academia Sinica Beijing 100012): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13(4)**, 1992, pp. 75—81

A research on physico-chemical speciation and characteristics of pollution of heavy metals Cd, Zn, Pb and Cu in certain water bodies in Urumqi area was carried out with a view of developing water resource as well as evaluating water quality in this area. The physico-chemical speciation of the heavy metals in water samples were determined by means