

分形方法在海洋溢油的气相色谱鉴别中的应用研究

李洪利¹, 王坚红¹, 程 军¹, 刘 刚¹, 高鑫鑫²

(1. 气象灾害省部共建教育部重点实验室, 南京信息工程大学 海洋科学学院, 江苏 南京 210044; 2. 南通海洋工作站, 江苏 南通 226006)

摘要: 将分形理论应用于溢油的气相色谱鉴别, 建立了一种新的海洋溢油气相色谱鉴别方法。即首先采用小波分解将气相色谱图曲线分解至不同的尺度, 计算各尺度曲线分量的分形维数, 基于分形维数参量, 采用欧几里得距离判断不同样品气相色谱曲线的近似程度, 达到对溢油样品进行鉴别的目的。溢油事故实例数据分析表明, 分形维数能较好的反映不同色谱曲线的差异, 所建立的方法在筛选溢油样品时, 能在一定程度上缩小鉴别范围, 可作为溢油鉴别的一种有效辅助方法。

关键词: 溢油; 分形维数; 气相色谱; 小波分解

中图分类号: X55

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2012)05-0093-05

随着海洋运输日渐频繁, 海洋石油勘探开发规模不断扩大, 溢油污染事故时有发生。发生溢油污染事故后, 正确鉴别溢油污染来源是确定责任归属的主要依据, 同时也是进行环境影响评价, 开展损失评估, 采取恰当应急措施和修复方法的重要参考。

目前, 我国主要采用逐级鉴别法进行溢油鉴别, 即第一步一般采用荧光光谱法(FS)、红外光谱法(IR)和气相色谱法(GC-FID)对样品进行筛选分析, 第二步用气相色谱法(GC-FID)、气相色谱/质谱法(GC/MS)对无法筛选的油样进一步分析鉴别, 第三步进行风化影响评价、诊断比值评价和比较^[1]。其中, 气相色谱法主要是依据正构烷烃、姥鲛烷和植烷的分布特征来进行不同溢油样品的鉴别。其鉴别的准确度一定程度依赖人的经验, 主观性强, 一旦样品较多, 鉴别工作量大, 准确度可能会降低。随着计算机技术发展, 对气相色谱图进行数字化鉴别成为可能, 实现了客观、快速鉴别溢油。

数字化鉴别方法从最初单变量分析发展到多元统计分析, 如主成分分析、聚类分析、t检验法和重复性限法等^[1-4], 这些鉴别方法一般是基于不同溢油样品诊断比值原始数据进行统计分析来鉴别溢油样品。此外, 小波分析方法也应用于色谱重叠峰解析及分辨不同油源红外光谱图的差异^[5-6]。小波分析是在Fourier分析的基础上发展起来的一种优于传统信号分析方法的时频分析方法, 其同时具有时域和频域的良好局部化特性及自动调节时频窗的特点, 可

以聚焦到被分析信号的任意局部细节, 已被广泛用于信号处理^[7-8]。小波分析应用于溢油的鉴别, 主要基于该方法可以对色谱或光谱图进行高分辨率的解析, 将谱图之间的微小差异放大, 利于区分不同油样品。但是, 差异化的谱图如何定量表示, 是需要进一步研究的问题, 本文正是针对这个问题, 提出用分形的方法, 定量表示具有差异的不同谱图。

分形维数是分形的重要数字特征, 它包含了曲线或图像的几何结构信息, 是分形的信息特征度量。计盒维数或称盒维数(Box-counting)是应用最广泛的维数之一, 它的普遍应用主要是由于这种维数的数学计算及经验估计相对容易些^[9-10]。

本文根据色谱曲线具有一定的分形特征, 不同峰数、峰高和峰面积的色谱曲线其分形维数也会有差别, 因此分形维数可以作为色谱图的参量来反映不同样品色谱曲线的差异。本研究的做法是, 首先将色谱曲线经小波分解为不同尺度的细节部分和近似部分, 目的是利用小波的“数字显微镜”功能, 将不同色谱曲线之间的差异放大。之后, 再计算各细节部分的分形维数, 根据分形维数值数据, 采用欧几里得距离判断不同样品的近似程度, 以此来达到鉴别

收稿日期: 2010-12-01; 修回日期: 2011-04-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40776017); 国家 908 海洋综合调查项目子课题(2654); 国家 908 扩展项目(908-01-BC21); 南京信息工程大学科研基金项目(QD45); 江苏高校优势学科建设工程资助项目
作者简介: 李洪利(1977-), 男, 河北保定人, 讲师, 博士, 主要从事海洋生物和生态环境保护研究, E-mail: Hongli_2142000@163.com

不同溢油样品的目的。

1 方法步骤

本研究利用两例溢油事故数据来验证方法的可靠性和有效性。计算过程在南京信息工程大学江苏省气象灾害重点实验室 SGI 计算机上完成。

1.1 数据采集

首先,使用 UN-SCAN-IT gel 6.1 软件,采集文献报道^[1]的气相色谱图数据。为了尽量减小误差,本实验采用 3 次采集取平均值的方法来获得进一步处理所需的基础数据。

事故实例一: 2005 年某滩涂发现溢油,从不同可疑平台和溢油现场采集若干个可疑溢油源样品和溢油样品。经过逐级鉴别,其中一项主要鉴别结论是:溢油样品 yy1 与可疑原油样 ky9 油指纹相一致。如表 1 所示。

本研究利用 ky1~ky9 共 9 个可疑溢油源样品和 1 个溢油样品 yy1 的气相色谱曲线进行小波分解处理。

事故实例二: 2006 年,在 A 县海域及邻近各市岸线发现大小不等的原油块。对邻近海域油田进行原油样品采集。采集若干个可疑原油样和溢油样品。经逐级鉴别,其中一项主要鉴别结论是:可疑原油样 kx7 与 A 县海域 xx1 样品油指纹一致。如表 2 所示。

本研究利用 kx1~kx13 共 13 个可疑溢油源样品和 xx1 溢油样品的气相色谱曲线进行小波分解处理。

1.2 小波分解

两例中小波分解均采用 Mallat 算法,用 S 表示气相色谱采样值数据序列,采用 Daubechies 系列小波基 (Db n , $n = 2, 3, \cdots, 10$) 中的 Db2 小波基,分辨尺度为 2^{-6} ^[11],将 S 分解成小波基空间中近似部分 $cAn(n=6)$ 和 n 个尺度上的细节部分 $cDm(m=1,2,3,4,5,6)$ 。以上计算通过 Matlab 程序实现。

1.3 计盒维数

用 Matlab 分别计算各个样品经小波分解后所获得的近似部分 cAn 和细节部分 cDm 的分形维数。

1.4 样品相似程度判断

根据各个样品经小波分解后各近似部分和细节部分的分形维数值,采用 Matlab 软件,分别计算事故实例一和事故实例二各个可疑原油样与溢油样品的欧几里得距离,以此为依据来判断样品的近似程度。

2 结果与讨论

2.1 小波分解

以事故实例一溢油样 yy1 为例,原始图像 S 中,横轴表示时间,纵轴表示相对丰度。其气相色谱图 6 个尺度上的小波分解结果如图 1 所示。

表 1 事故实例一样品信息
Tab. 1 Samples of event I

样品编号	样品类型	样品编号	样品类型
ky1	可疑原油样	ky6	可疑原油样
ky2	可疑原油样	ky7	可疑原油样
ky3	可疑原油样	ky8	可疑原油样
ky4	可疑原油样	ky9	可疑原油样
ky5	可疑原油样	yy1	溢油样

表 2 事故实例二样品信息
Tab. 2 Samples of event II

样品编号	样品类型	样品编号	样品类型
kx1	可疑原油样	kx8	可疑原油样
kx2	可疑原油样	kx9	可疑原油样
kx3	可疑原油样	kx10	可疑原油样
kx4	可疑原油样	kx11	可疑原油样
kx5	可疑原油样	kx12	可疑原油样
kx6	可疑原油样	kx13	可疑原油样
kx7	可疑原油样	xx1	溢油样

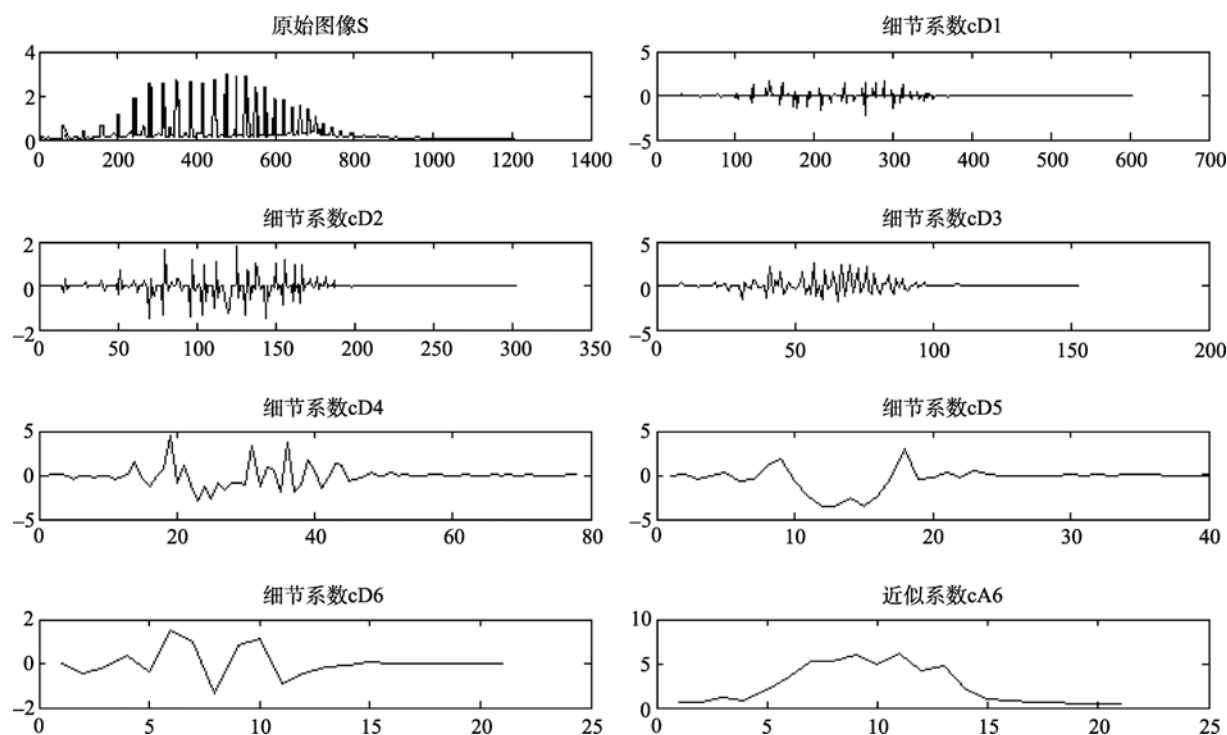


图 1 溢油样品 yy1 的小波分解
Fig. 1 Wavelet decomposition of yy1

由图可见, 原始图像S通过小波分解为6个细节分量(cD_m , $m=1,2,3,4,5,6$)和1个近似分量($cA6$)。两个实例中的其他样品的色谱图做同样的分解处理。由于篇幅所限, 不再列出。

2.2 计盒维数

根据样品的小波分解, 分别计算各个样品各自的近似分量和细节分量的分形维数。

事故实例一气相色谱图小波分解各分量的分形维数计算结果如表3所示。

事故实例二气相色谱图小波分解各分量的分形维数计算结果如表4所示。

2.3 相似度分析

事故实例一 9 个可疑原油样与 1 个溢油样品的欧几里得距离结果如表5所示。

由表5可知, 在9个可疑原油样中, ky9与溢油样品yy1的欧几里得距离最小, 由此可见, 在9个可疑原油样中, ky9与溢油样品yy1的相似程度最高。这与事故实例的最终鉴别结论一致。如果以平均欧几里得距离 0.177 作为筛选的基准, 则可疑原油样 ky1、ky3、ky4、ky5 和 ky6 可以排除。剩余的 ky2、ky8、ky7 和 ky9 可做进一步分析。由于实际采用逐级鉴别方法, 所以第一步的气相色谱鉴别中应用本

表3 事故实例一样品的小波分解分形维数

Tab. 3 The fractal dimensions of wavelet decomposition of event I

	ky1	ky2	ky3	ky4	ky5	ky6	ky7	ky8	ky9	yy1
cD1	1.3703	1.4275	1.4331	1.4047	1.3789	1.4325	1.4157	1.4482	1.3878	1.3924
cD2	1.4164	1.4735	1.4851	1.4517	1.4841	1.4956	1.4513	1.5371	1.4541	1.4592
cD3	1.3868	1.4711	1.4622	1.4098	1.4579	1.4508	1.5078	1.4461	1.4994	1.5248
cD4	1.4923	1.4147	1.5075	1.404	1.419	1.3908	1.3864	1.4163	1.4263	1.376
cD5	1.3432	1.2144	1.4456	1.2244	1.3098	1.0734	1.3038	1.297	1.3254	1.2997
cD6	1.3303	1.4327	1.3249	1.3625	1.2499	1.4523	1.3771	1.3103	1.4337	1.3669
cA6	1.1835	1.2423	1.1723	1.0408	1.0841	1.2396	1.0644	1.205	1.1073	1.1892

表 4 事故实例二样品的小波分解分形维数

Tab. 4 The fractal dimensions of wavelet decomposition of event II

	kx1	kx2	kx3	kx4	kx5	kx6	kx7	kx8	kx9	kx10	kx11	kx12	kx13	xx1
cD1	1.4171	1.4086	1.4351	1.3086	1.4503	1.4399	1.4578	1.4243	1.3787	1.4493	1.434	1.4358	1.3959	1.4601
cD2	1.4437	1.4087	1.4338	1.4551	1.5011	1.4983	1.4761	1.5482	1.4839	1.4687	1.422	1.4280	1.4883	1.4810
cD3	1.3474	1.5093	1.4254	1.4242	1.5435	1.5137	1.5543	1.5236	1.4635	1.5095	1.511	1.4983	1.4830	1.5388
cD4	1.3121	1.4728	1.4903	1.3829	1.4686	1.5073	1.4605	1.4533	1.3773	1.4914	1.504	1.4817	1.5514	1.4956
cD5	1.4258	1.3848	1.4273	1.4293	1.3603	1.3296	1.3298	1.3527	1.1854	1.3442	1.327	1.3756	1.4076	1.3952
cD6	1.2919	1.4011	1.3032	1.2598	1.4511	1.3847	1.4807	1.4511	1.4719	1.3984	1.449	1.4043	1.3920	1.4311
cA6	1.2870	1.3828	1.2342	1.2764	1.5171	1.4330	1.1488	1.4702	1.1571	1.4597	1.162	1.2644	1.4243	1.1656

表 5 可疑原油样与溢油样品 yy1 的欧几里得距离

Tab. 5 The Euclidean distances between the suspicious oil samples and spilled oil samples yy1

可疑原油样品	ky1	ky2	ky3	ky4	ky5	ky6	ky7	ky8	ky9
可疑原油样与溢油样品 yy1 的欧几里得距离	0.1953	0.1423	0.2165	0.2048	0.1788	0.264	0.1292	0.1423	0.1227

方法,不仅可以缩小进一步鉴别的范围,而且可以获得相似度最高的可疑原油样品。为得出最终的鉴别结论提供了重要参考。同时,本研究采用数字方法对气相色谱图进行筛选,所得结果更具客观性,易于计算机连续分析。

事故实例二 13 个可疑原油样与 1 个溢油样品的欧几里得距离结果如表 6 所示。

由表 6 可知,在 13 个可疑原油样中, kx7 与溢油样品 xx1 的欧几里得距离最小,说明在 13 个可疑原油样中, kx7 与溢油样品 xx1 的相似程度最高。这与事故实例的最终鉴别结论一致。如果同样以平均欧几里得距离 0.245 作为筛选的基准,则可疑原油

样 kx1、kx4、kx5、kx6、kx8、kx9、kx10 和 kx13 可以排除。剩余的 kx2、kx3、kx7、kx11 和 kx12 可做进一步分析。从而大大缩小了鉴别范围,减少鉴别工作量。

采用本研究中的方法进行海洋溢油的气相色谱鉴别时,运用小波分解放大了样品色谱曲线的差异,更关键之处在于,采用分形维数赋予曲线定量数值,便于客观分析,显示了优化的数值鉴别。

以上两例溢油事故实例分析结果还说明,在海洋溢油的气相色谱鉴别中引入分形的数字化鉴别方法,所得结论与实例最终鉴别结论是一致的,结果可靠。

表 6 可疑原油样与溢油样品 xx1 的欧几里得距离

Tab. 6 The Euclidean distances between the suspicious oil samples and spilled oil samples xx1

可疑原油样品	kx1	kx2	kx3	kx4	kx5	kx6	kx7	kx8	kx9	kx10	kx11	kx12	kx13
可疑原油样与溢油样品 xx1 的欧几里得距离	0.3295	0.2397	0.1945	0.3037	0.3556	0.2818	0.0923	0.3206	0.2684	0.3022	0.1	0.1269	0.2811

3 结论

在海洋溢油的气相色谱鉴别中引入了分形的方法,并同时结合了小波变换的多分辨分析能力,建立了一种新的海洋溢油气相色谱数字鉴别方法。通过事故实例数据验证,本研究建立的鉴别方法所得结论与溢油事故最终鉴别结果相一致,表明分形维数能较好的反映不同色谱曲线的差异,所建立的方法是有效的,能在一定程度上缩小鉴别范围,并获得与溢油样品相似度最高的可疑原油样品,达到快

速、客观鉴别不同溢油样品的目的,可作为最终鉴别结论的重要依据之一,是海洋溢油鉴别的一种有效辅助方法。

参考文献:

- [1] 孙培艳,高振会,崔文林,等.油指纹鉴别技术发展及应用[M].北京:海洋出版社.2007.
- [2] 王丽,何鹰,王颜萍,等.近红外光谱技术结合主成分聚类分析判别海面溢油种类[J].海洋环境科学,2004,23(2):58-60.

- [3] 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, (2): 7-10.
- [4] 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.
- [5] 邵学广, 孙培艳, 蔡文生, 等. 小波变换用于色谱重叠峰的解析[J]. 分析化学, 1997, 25(6): 671-674.
- [6] 孙培艳, 王修林, 邹洁, 等. 原油红外光谱鉴别中的小波分析法[J]. 青岛海洋大学学报, 2003, 33(6): 969-974.
- [7] 张国华, 张文娟, 薛鹏翔. 小波分析与应用基础[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2006.
- [8] 刘涛, 曾祥利, 曾军. 实用小波分析入门[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006.
- [9] Kenneth Falconer 著, 曾文曲译. 分形几何数学基础及其应用[M]. 第二版. 北京: 人民邮电出版社, 2007.
- [10] 王坚红, 李蔚, 苗春生, 等. 江苏海陆局地气候要素分数维对比研究[J]. 大气科学学报, 2009, 32(6): 734-743.
- [11] 陈闽军, 吴永江, 程翼宇. 中药色谱指纹图谱的小波变换及分形表达方法[J]. 分析化学, 2003, 31(7): 774-778.

Application of fractal in identification of marine oil spill with gas chromatography

LI Hong-li¹, WANG Jian-hong¹, CHENG Jun¹, LIU Gang¹, GAO Xin-xin²

(1. Key Laboratory of Meteorological Disaster of Ministry of Education, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Nantong Ocean workstations, Nantong 226006, China)

Received: Dec., 1, 2010

Key words: oil spill; fractal dimension; gas chromatography; wavelet decomposition

Abstract: The fractal was used in gas chromatography (GC) analysis to identify marine oil spill. In this method, the gas chromatographic curves were decomposed firstly into different scales by wavelet decomposition and then the fractal dimensions of each scale were calculated. At last, the Euclidean distance between the different spilled oil samples, which can reflect the similarity between two samples, were obtained on the basis of fractal dimensions. Therefore, the selection of spilled oil samples became feasible using this method. Comparing the analysis results of two spilled oil events, the results of our method can significantly identify the sample of oil spill. So, the fractal dimensions can show the difference of different chromatographic curves and our method is a supplemental way to reduce the identification range of oil samples, and should be a reliable factor to determine the source of oil spill.

(本文编辑: 康亦兼)