

# XÂY DỰNG CƠ SỞ DỮ LIỆU GIÚP NHẬN DẠNG NGUỒN GỐC DẦU TRONG CÁC SỰ CỐ Ô NHIỄM DẦU Ở VIỆT NAM

**Nguyễn Như Trường, Phạm Thị Trang Vân, Nguyễn Văn Mai  
Phan Như Đính, Nguyễn Phú Hiếu Nghĩa, Đặng Văn Hữu**  
Viện Dầu khí Việt Nam  
Email: [truongnn.cpse@vpi.pvn.vn](mailto:truongnn.cpse@vpi.pvn.vn)

## Tóm tắt

**Việc nhận dạng nguồn gốc dầu được thực hiện theo phương pháp so sánh kết quả phân tích dầu ô nhiễm và dầu đối chứng dựa trên các đặc trưng phân bố n-alkane, hydrocarbon thơm đa vòng, các hợp chất biomarker và các chỉ số nhận dạng được tính toán từ đặc trưng phân bố này.**

**Cơ sở dữ liệu nhận dạng nguồn gốc dầu do Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển An toàn và Môi trường Dầu khí (CPSE) thuộc Viện Dầu khí Việt Nam (VPI) xây dựng cho các loại dầu thô khai thác từ các mỏ của Việt Nam và một số loại dầu thô nhập khẩu. Bộ cơ sở dữ liệu nhận dạng của từng loại dầu gồm: phổ sắc đồ, 25 chỉ số nhận dạng chính theo tiêu chuẩn CEN/TR 15522-2:2012 [1] và 4 chỉ số tham khảo đối với các loại dầu thô Đông Nam Á.**

**Thư viện cơ sở dữ liệu nhận dạng nguồn gốc dầu là tài liệu tham khảo có giá trị giúp nhanh chóng phát hiện nguồn gốc dầu gây ô nhiễm, giảm số lượng mẫu phân tích, tiết kiệm thời gian và chi phí. Đây cũng là cơ sở khoa học quan trọng trong quá trình điều tra, lập chứng cứ để xử phạt, đề nghị bồi thường thiệt hại trong các sự cố tràn dầu.**

**Từ khóa:** Cơ sở dữ liệu, chỉ số nhận dạng, dầu thô, dầu ô nhiễm, Việt Nam.

## 1. Giới thiệu

Khi xảy ra sự cố tràn dầu, việc xác định nguồn gốc dầu tràn là yêu cầu cấp bách liên quan tới công tác giải quyết đền bù thiệt hại cũng như các kỹ thuật phục hồi môi trường. Công tác này đòi hỏi phải thu thập thông tin nhanh và có độ tin cậy cao. Nếu thực hiện chậm, dầu tràn sẽ bị phong hóa và trộn lẫn với các chất hữu cơ trong tự nhiên hoặc với các loại dầu khác tạo ra sự biến đổi lớn về thành phần so với nguồn dầu tràn ban đầu. Điều này làm tăng thời gian, chi phí để xác định nguồn gốc dầu ô nhiễm, ảnh hưởng đến công tác khắc phục sự cố tràn dầu và giải quyết đền bù thiệt hại do sự cố gây ra.

Nhóm tác giả CPSE/VPI đã nghiên cứu xây dựng thư viện cơ sở dữ liệu các chỉ số nhận dạng dầu cho các mẫu dầu thô từ các mỏ dầu tại Việt Nam và một số loại dầu thô nhập khẩu nhằm phục vụ cho việc xác định nguồn gốc dầu ô nhiễm. Đến nay, khoảng 27 loại dầu thô (22 loại dầu thô Việt Nam và 5 loại dầu thô nhập khẩu) đã được thu thập, phân tích, bổ sung vào cơ sở dữ liệu nhận dạng nguồn gốc dầu. Khi có sự cố tràn dầu xảy ra, chỉ cần thu thập mẫu dầu tràn, tiến hành phân tích các chỉ số nhận dạng của mẫu dầu tràn và so sánh với dữ liệu trong thư viện để tìm ra nguồn gốc dầu.

Cơ sở dữ liệu nhận dạng nguồn gốc dầu được xây dựng dựa trên kết quả phân tích các chỉ số nhận dạng của

các mẫu dầu thô. Nhóm tác giả kết hợp 2 phương pháp phân tích nhận dạng nguồn gốc dầu là: Phương pháp sắc ký khí sử dụng đầu dò ion hóa ngọn lửa (GC/FID) và phương pháp sắc ký khí ghép khối phổ (GC/MS), dựa trên tài liệu tham khảo tiêu chuẩn nhận dạng dầu tràn, dầu loang và các sản phẩm dầu [1].

Các chỉ số nhận dạng được xác định dựa trên các đặc trưng phân bố n-alkane, hydrocarbon thơm đa vòng, các hợp chất biomarker.

## 2. Phân tích, xác định các chỉ số nhận dạng nguồn gốc dầu

### 2.1. Phân tích

Tùy theo thành phần hydrocarbon của mẫu cần phân tích mà sử dụng các phương pháp xử lý mẫu khác nhau. Các phương pháp tách và làm sạch mẫu cần phân tích dựa trên: độ phân cực, kích thước phân tử và tách hóa học.

Các mẫu dầu thô ban đầu được hóa lỏng để đồng nhất mẫu, sau đó sử dụng dung môi để hòa tan mẫu và làm sạch trên cột silicagel. Mẫu sau khi làm sạch dùng để phân tích dải phân bố n-alkanes trên thiết bị GC/FID và tiếp tục tách chiết với dung môi hữu cơ trên cột alumini-um để phân tích xác định thành phần hydrocarbon thơm (PAH) và các hợp chất đánh dấu sinh học (biomarker) trên thiết bị GC/MS (sim).

**2.2. Xác định các chỉ số nhận dạng**

Các chỉ số nhận dạng dầu trong tiêu chuẩn [1] là các chỉ số liên quan đến tỷ lệ hàm lượng của những hợp chất đơn lẻ và/hoặc các nhóm hợp chất được mô tả để sử dụng so sánh các mẫu dầu với nhau. Việc lựa chọn chỉ số nhận dạng chuẩn cho một mẫu dầu đặc trưng dựa trên tiêu chuẩn đối với các hợp chất làm chỉ số nhận dạng như sau:

- Thường xuất hiện với nồng độ cao trong loại dầu liên quan;
- Có khả năng tách thành những pick đơn tốt hoặc có khả năng cùng tách đồng thời;
- Dựa trên các điểm sôi có thể so sánh được trong cùng một sắc ký đồ;

- Có khả năng chống chịu phong hóa hoặc có những đặc điểm phong hóa đã được biết đến.

Các chỉ số nhận dạng được tính dựa trên tỷ số diện tích pick của các cấu tử hydrocarbon trong mẫu dầu [1]. Chỉ số nhận dạng giữa 2 pick riêng A và B dựa trên công thức:

$$DR = \frac{A}{B} \text{ hoặc } 100 \times \frac{A}{B} \text{ (theo \%)} \quad (1)$$

Trong đó:

DR: Chỉ số nhận dạng;

A, B: Diện tích của pick A, B.

Bảng 1 thể hiện 25 chỉ số nhận dạng đặc trưng theo tiêu chuẩn [1] và 4 chỉ số nhận dạng của nhóm Bicinane là chỉ số đặc trưng thường được tìm thấy trong các loại dầu thô Đông Nam Á [2].

**Bảng 1.** Các chỉ số nhận dạng nguồn gốc dầu cho các loại dầu thô ở Việt Nam

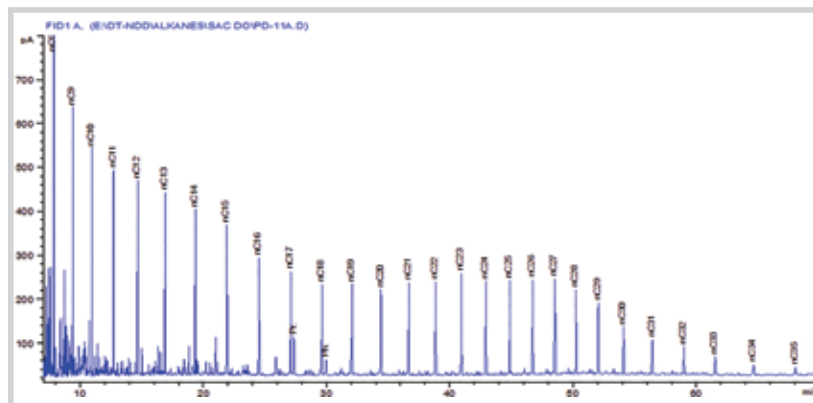
Chỉ số nhận dạng		Định nghĩa
<b>GC/FID</b>		
	DR-GC-C <sub>17</sub> /Pr	C <sub>17</sub> /Pristane
	DR-GC-C <sub>18</sub> /Ph	C <sub>18</sub> /Phytane
	DR-GC-Pr/Ph	Pristane/Phytane
<b>GC/MS</b>		
<b>m/z 192</b>	DR-2-MP/1-MP	2-methylphenanthrene(192)/1-methylphenanthrene(192)
<b>m/z 198</b>	DR-4-MDBT/1-MDBT	4-methyldibenzothiophene(198)/1-methyldibenzothiophene(198)
<b>m/z 216</b>	DR-2MFL/4-MPy	2-methylfluoranthene(216)/4-methylpyrene(216)
	DR-B(a)F/4-Mpy	Benzo(a)fluorene(216)/4-methylpyrene(216)
	DR-B(b+c)F/4-Mpy	Benzo(b+c)fluorene(216)/4-methylpyrene(216)
	DR-2MPy/4-Mpy	2-methylpyrene(216)/4-methylpyrene(216)
	DR-1MPy/4-Mpy	1-methylpyrene(216)/4-methylpyrene(216)
<b>m/z 234</b>	DR-Retene/T-M-phe	Retene(234)/Tetra-methyl-phenantrene(234)
	DR-BNT/T-M-phe	Benzo[b]nathto(1,2-d)thiophene(234)/Tetra-methyl-phenantrene(234)
<b>m/z 191</b>	DR-27Ts/30ab	18α(H)-22,29,30-trisnorhopane/17α(H),21β(H)-hopane
	DR-27Tm/30ab	17α(H)-22,29,30-trisnorhopane/17α(H),21β(H)-hopane
	DR-28ab/30ab	17α(H),21β(H)-28,30-bisnorhopane/17α(H),21β(H)-hopane
	DR-29ab/30ab	17α(H)-21β(H)-30-norhopane/17α(H),21β(H)-hopane
	DR-30O/30ab	18α(H)-oleanane/17α(H),21β(H)-hopane
	DR-31abS/30ab	17α(H),21β(H),22-homohopane/17α(H),21β(H)-hopane
	DR-30G/30ab	Gammacerane/17α(H),21β(H)-hopane
<b>m/z 217</b>	DR-27dbR/27dbS	13β(H),17α(H),20R-cholestane (diasterene)/13β(H),17α(H),20S-cholestane (diasterene)
<b>m/z 218</b>	DR-27bb/29bb	5α(H),14β(H),17β(H),20S-cholestane+5α(H),14β(H),17β(H),20R-cholestane/24-methyl-5α(H),14β(H),17β(H),20S-cholestane+24-methyl-5α(H),14β(H),17β(H),20R-cholestane
<b>m/z 231</b>	DR-SC <sub>26</sub> /RC <sub>26</sub> +SC <sub>27</sub>	C <sub>26</sub> ,20S-triaromatic sterane/C <sub>26</sub> ,20R+C <sub>27</sub> ,20S-triaromatic steranes
	DR-SC <sub>28</sub> /RC <sub>26</sub> +SC <sub>27</sub>	C <sub>28</sub> ,20S-triaromatic sterane/C <sub>26</sub> ,20R+C <sub>27</sub> ,20S-triaromatic steranes
	DR-RC <sub>27</sub> /RC <sub>26</sub> +SC <sub>27</sub>	C <sub>27</sub> ,20R-triaromatic sterane/C <sub>26</sub> ,20R+C <sub>27</sub> ,20S-triaromatic steranes
	DR-RC <sub>28</sub> /RC <sub>26</sub> +SC <sub>37</sub>	C <sub>28</sub> ,20R-triaromatic sterane/C <sub>26</sub> ,20R+C <sub>27</sub> ,20S-triaromatic steranes
<b>m/z 369</b>	DR-W/X	Trans-trans-trans-Bicinane/C <sub>29</sub> Pentacyclic triterpane
	DR-T/X	Cis-cis-cis-Bicinane/C <sub>29</sub> Pentacyclic triterpane
	DR-C <sub>30</sub> /X	C <sub>30</sub> hopane/C <sub>29</sub> Pentacyclic triterpane
	DR-C <sub>30</sub> /T	C <sub>30</sub> hopane/Cis-cis-cis-Bicinane

### 3. Dữ liệu nhận dạng một số loại dầu thô

Nguyên tắc trình bày dữ liệu nhận dạng nguồn gốc dầu gồm phổ sắc ký khí và 3 chỉ số nhận dạng trên GC/FID, phổ sắc đồ các ion và 26 chỉ số nhận dạng trên GC/MS của 27 loại dầu thô nghiên cứu. Hình 1, 2 và Bảng 2, 3 cho thấy cơ sở dữ liệu nhận dạng nguồn gốc dầu mỏ Phương Đông, 26 loại dầu còn lại được cấu trúc tương tự. Về cơ bản các chỉ số nhận dạng sẽ được trình bày đầy đủ 29 chỉ số, tuy nhiên theo nguyên tắc xử lý loại bỏ/chấp nhận trong việc so sánh các mẫu có độ lặp cho phép từ tiêu chuẩn [1], một số chỉ số nhận dạng là tỷ lệ của các

pick nhỏ, có giá trị độ lệch lớn hơn 14% sẽ được ghi nhận ở mức tham khảo hoặc dùng để so sánh trực quan.

- Nhận dạng sơ bộ trên GC/FID

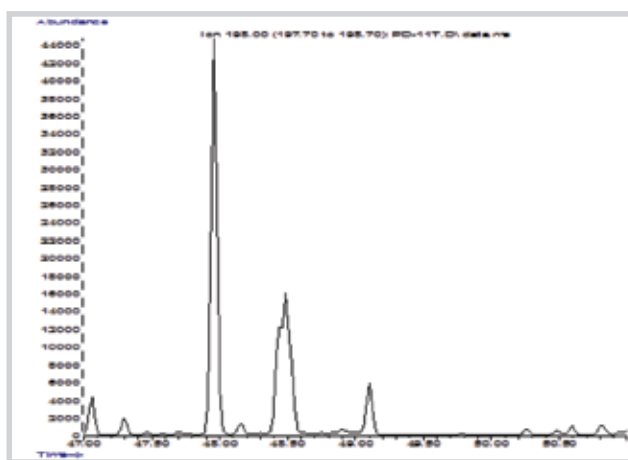
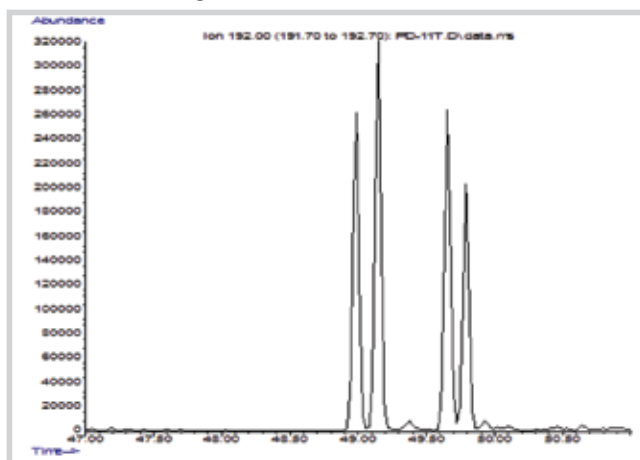


Hình 1. Phổ sắc ký mẫu dầu thô Phương Đông 1

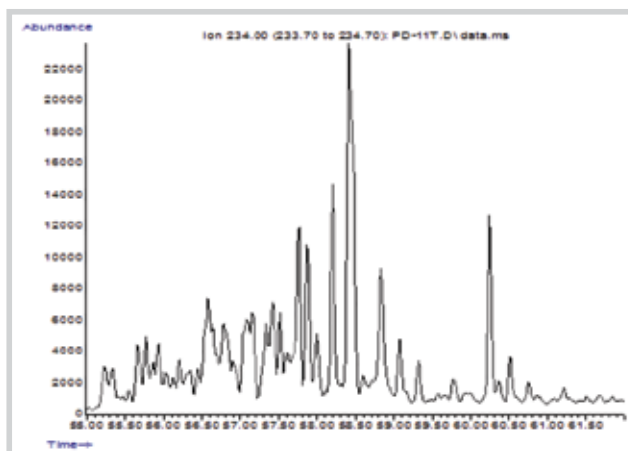
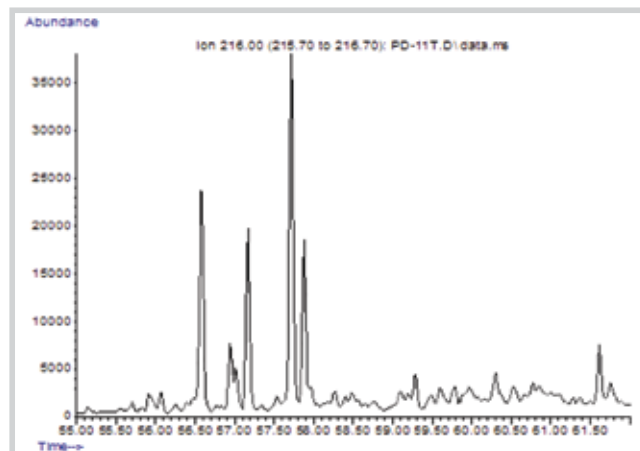
Bảng 2. Các chỉ số nhận dạng nguồn gốc dầu mỏ Phương Đông phân tích trên GC/FID

TT	Chỉ số nhận dạng	Phương Đông 1	Phương Đông 2	Phương Đông 3
1	n-C <sub>17</sub> /Pristane	2,25	2,20	2,24
2	n-C <sub>18</sub> /Phytane	4,31	4,31	4,18
3	Pristane/Phytane	2,35	2,19	2,15

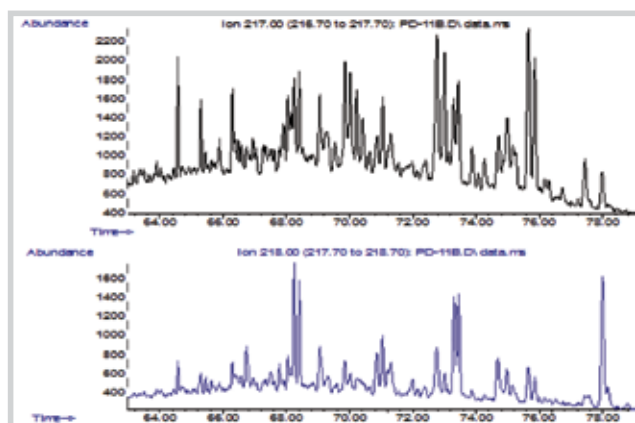
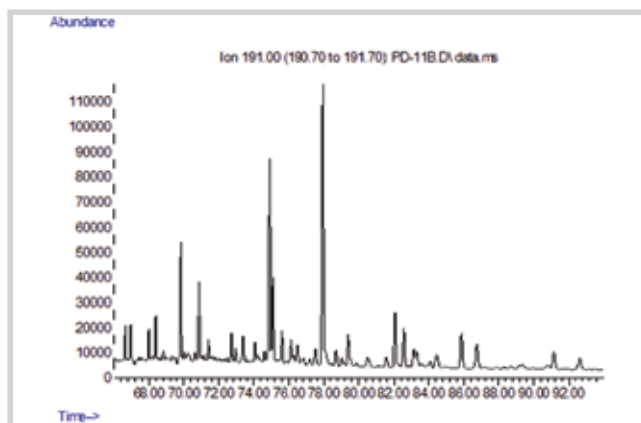
- Nhận dạng trên GC/MS



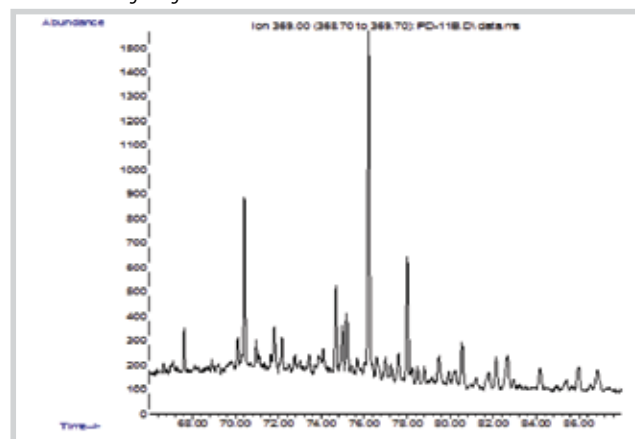
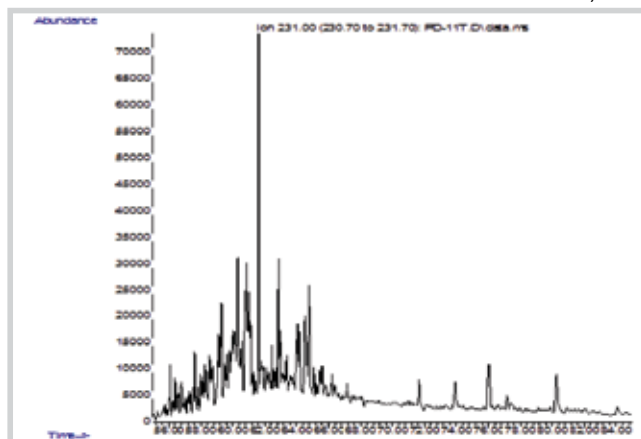
Phổ sắc đồ ion 192, 198 mẫu dầu thô Phương Đông 1



Phổ sắc đồ ion 216, 234 mẫu dầu thô Phương Đông 1



Phổ sắc đồ ion 191, 217 - 218 mẫu dầu thô Phương Đông 1

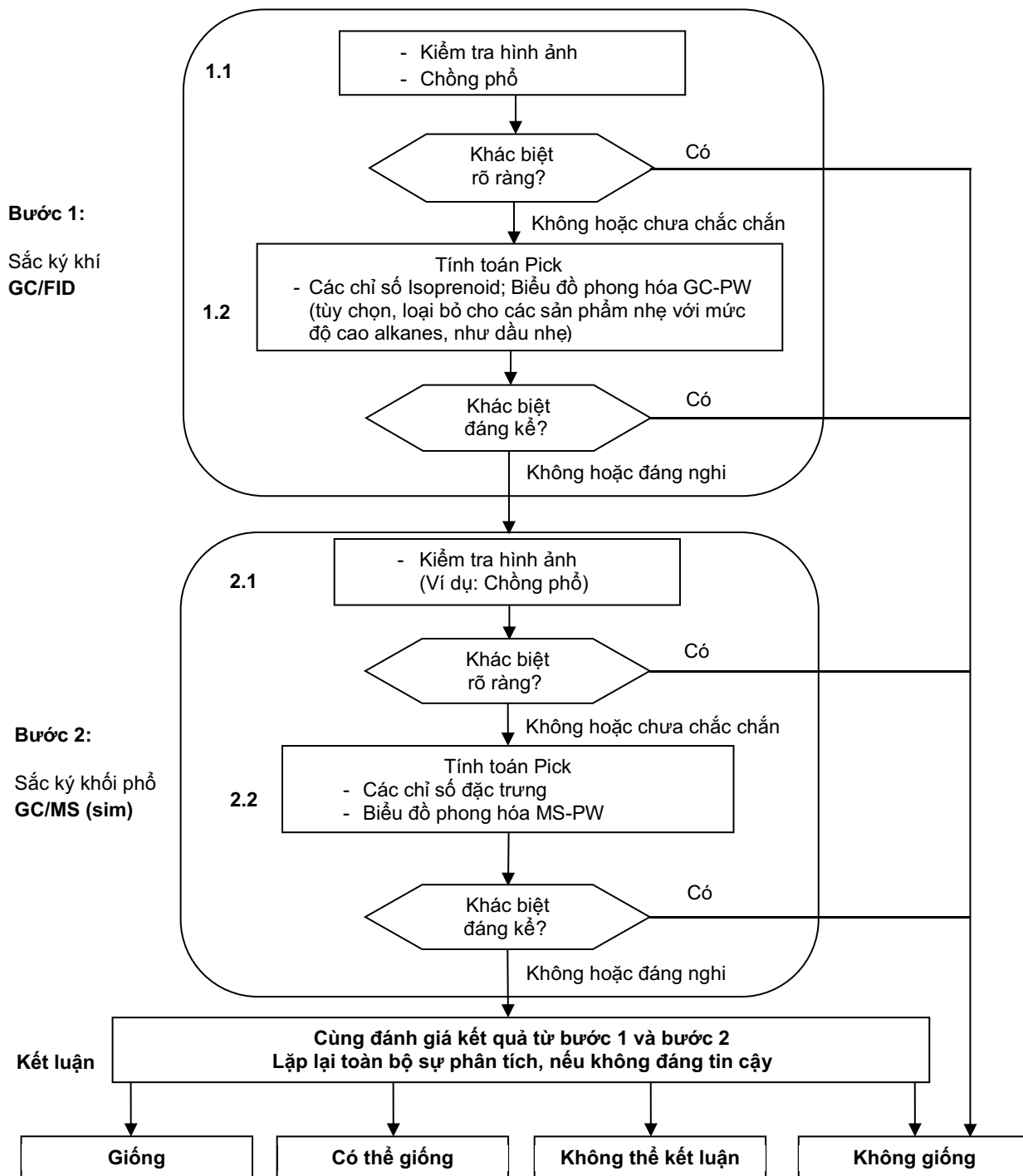


Phổ sắc đồ ion 231, 369 mẫu dầu thô Phương Đông 1

Hình 2. Phổ sắc đồ ion hydrocarbon thơm (PAH) và biomarker của mẫu dầu thô Phương Đông 1

Bảng 3. Các chỉ số nhận dạng nguồn gốc dầu mỏ Phương Đông phân tích trên GC/MS

STT	Chỉ số nhận dạng	Phương Đông 1	Phương Đông 2	Phương Đông 3
1	DR-2-MP/1-MP	1,61	1,67	1,63
2	DR-4-MDBT/1-MDBT	7,44	7,59	7,42
3	DR-2MFL/4-MPy	0,09	0,09	0,09
4	DR-B(a)F/4-MPy	0,67	0,66	0,67
5	DR-B(b+c)F/4-MPy	0,32	0,34	0,33
6	DR-2MPy/4-MPy	0,49	0,52	0,50
7	DR-1MPy/4-MPy	0,48	0,49	0,49
8	DR-Retene/T-M-phe	0,35	0,35	0,35
9	DR-BNT/T-M-phe	0,32	0,33	0,32
10	DR-27Ts/30ab	0,26	0,27	0,25
11	DR-27Tm/30ab	0,19	0,20	0,19
12	DR-28ab/30ab	0,08	0,09	0,08
13	DR-29ab/30ab	0,61	0,61	0,59
14	DR-30O/30ab	0,09	0,09	0,09
15	DR-31abS/30ab	0,24	0,25	0,24
16	DR-30G/30ab	0,08	0,09	0,10
17	DR-27dbR/27dbS	0,64	0,61	0,63
18	DR-27bb/29bb	0,84	0,79	0,85
19	DR-SC <sub>26</sub> /RC <sub>26</sub> +SC <sub>27</sub>	0,67	0,70	0,67
20	DR-SC <sub>28</sub> /RC <sub>26</sub> +SC <sub>27</sub>	2,08	2,26	2,16
21	DR-RC <sub>27</sub> /RC <sub>26</sub> +SC <sub>27</sub>	0,48	0,50	0,50
22	DR-RC <sub>28</sub> /RC <sub>26</sub> +SC <sub>27</sub>	1,72	1,71	1,73
23	DR-W/T	4,72	4,73	4,54
24	DR-T/X	0,09	0,08	0,09
25	DR-C <sub>30</sub> H/X	0,42	0,38	0,41
26	DR-C <sub>30</sub> H/T	4,84	4,75	4,71



Hình 3. Lưu đồ phân tích nhận dạng dầu tràn

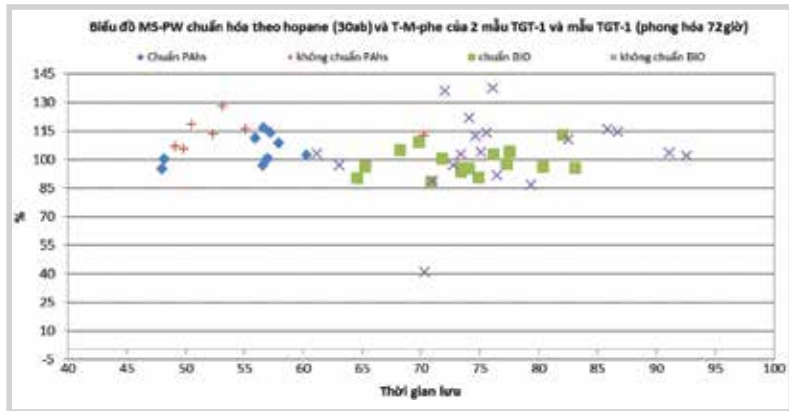
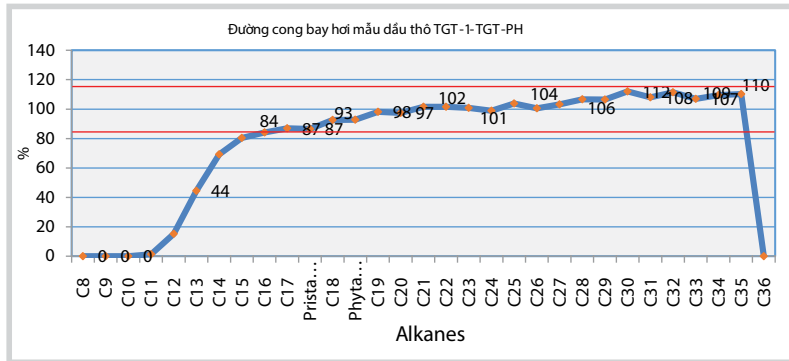
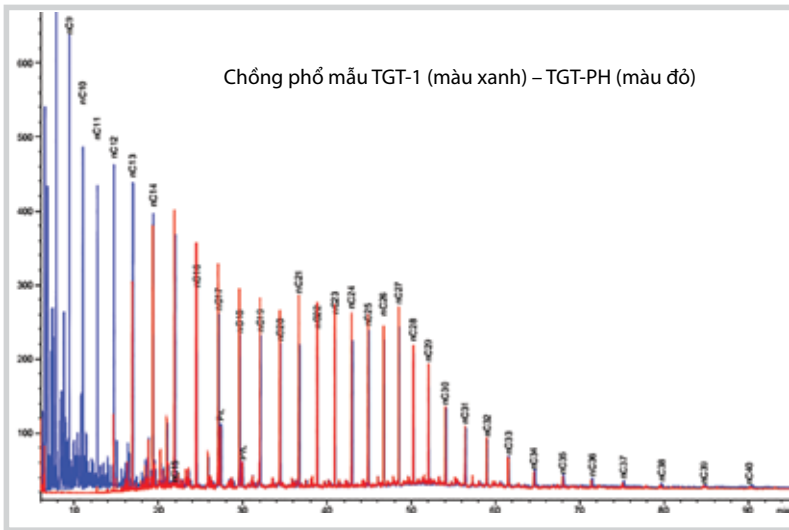
Nhận xét chung về cơ sở dữ liệu:

Kết quả phân tích lập các chỉ số nhận dạng trên cùng một mẫu có độ lệch chuẩn tương đối nhỏ hơn 5%. Điều này khẳng định hệ thống phân tích đáng tin cậy.

Kết quả sắc đồ và chỉ số nhận dạng của 3 mẫu dầu lấy khác thời điểm của cùng một loại dầu thô nghiên cứu khá tương đồng. Độ lặp lại (r95%) của các chỉ số nhận dạng các mẫu đều nằm trong giới hạn cho phép là 14% [3].

**4. Quy trình nhận dạng dầu ô nhiễm dựa trên cơ sở dữ liệu nhận dạng nguồn gốc dầu**

Quá trình nhận dạng dầu tràn là việc phân tích, so sánh thành phần hóa học trong dầu tràn và mẫu dầu đối chứng. Các bước tiến hành phân tích và xử lý dữ liệu thực nghiệm để nhận dạng nguồn gốc dầu bao gồm các bước theo lưu đồ tại Hình 3.

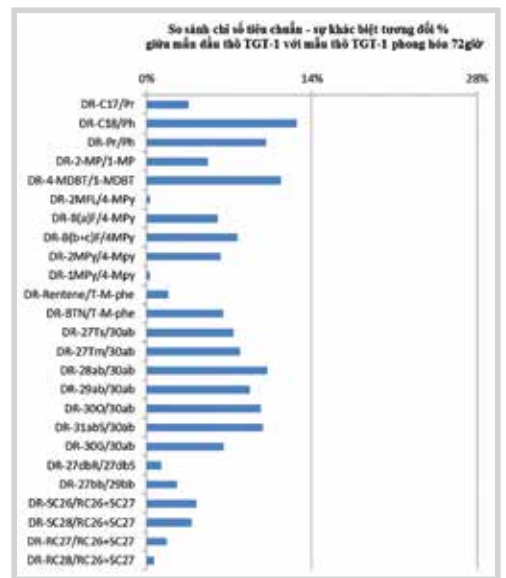


Hình 4. Biểu đồ đường cong bay hơi/phong hóa giữa mẫu TGT-1 và TGT-PH

Để minh họa cách nhận dạng đơn giản, nhóm tác giả so sánh dầu thô mỏ Tê Giác Trắng phong hóa 72 giờ (TGT-PH) với dầu Tê Giác Trắng-1 (TGT-1) theo các bước sau:

- Bước 1: Sử dụng phương pháp chống phổ và lập biểu đồ đường cong bay hơi/phong hóa để xác định mức độ phong hóa. Hình 4 cho thấy sắc đồ mẫu TGT-PH trùng với sắc đồ mẫu TGT-1, một số cấu tử trước C<sub>15</sub> đã bị phong hóa nhẹ đến hoàn toàn. Biểu đồ chuẩn hóa theo hopane cho thấy các hợp chất PAH và biomarker chuẩn dao động trong khoảng cho phép 85 - 118% [4].

- Bước 2: So sánh các chỉ số nhận dạng đặc trưng tiêu chuẩn như Hình 5, cho thấy toàn bộ các chỉ số nhận dạng tiêu chuẩn của mẫu TGT-



Hình 5. Biểu đồ so sánh các chỉ số nhận dạng giữa dầu TGT-1 và TGT-PH

1 với mẫu TGT-PH đều <14%, như vậy có thể kết luận mẫu TGT-PH chính là dầu mỏ Tê Giác Trắng.

- Bước 3: Kết luận quá trình điều tra nhận dạng dầu tràn/dầu ô nhiễm.

Từ kết quả phân tích chống phổ, lập biểu đồ đường cong bay hơi/phong hóa ở Bước 1 và biểu đồ so sánh các chỉ số nhận dạng tiêu chuẩn ở Bước 2, nhóm tác giả khẳng định 2 loại dầu TGT-PH và TGT-1 giống nhau (có cùng nguồn gốc).

**5. Kết luận**

Cơ sở dữ liệu nhận dạng nguồn gốc dầu ở Việt Nam đã được xây dựng với dữ liệu của 27 loại dầu thô như: Bạch Hổ, Rồng, Rạng Đông, Sư Tử Đen, Sư Tử Vàng, Ruby, Đại Hùng, Phương Đông, Sư Tử Nâu - Bắc, Sư Tử Nâu - Nam, Sư Tử Trắng, Cá Ngừ Vàng, Tê Giác Trắng, Thăng Long, Đông Đô, Hải Sư Trắng, Hải Sư Đen, Nam Rồng - Đồi Mồi, Gấu Trắng, Thỏ Trắng, Chim Sáo, Sông Đốc và 5 loại dầu thô nhập ngoại (Azeri-light, Champion, Nkossa, ESPO, Murban).

Xây dựng được thư viện cơ sở dữ liệu nhận dạng của từng loại dầu gồm phổ sắc đồ, 25 chỉ số nhận dạng chính theo tiêu chuẩn [1] và 4 chỉ số tham khảo đối với các loại dầu thô Đông Nam Á.

Với cơ sở dữ liệu lớn được thực hiện theo tiêu chuẩn quốc tế và có độ tin cậy cao, cơ sở dữ liệu nhận dạng nguồn gốc dầu do CPSE/VPI xây dựng là tài liệu tham khảo có giá trị trong quá trình xác định nguồn gốc dầu gây ô nhiễm trong các sự cố tràn dầu hoặc sự cố gây ô nhiễm khác; giúp nhanh chóng khoanh vùng loại dầu nghi ngờ gây ô nhiễm, giúp giảm số lượng mẫu phân tích, tiết kiệm thời gian và chi phí. Đây cũng là cơ sở khoa học quan trọng trong quá trình điều tra, lập chứng cứ để xử phạt, đề nghị bồi thường thiệt hại trong các sự cố tràn dầu.

### Tài liệu tham khảo

1. BSI Standards Publication. *Oil spill identification - Waterborne petroleum and petroleum products - Part 2: Analytical methodology and interpretation of results based on GC/FID and GC/MS low resolution analyses*. CEN/TR 15522-2:2012. 2012.
2. Kenneth E.Peters, J.Michael Moldowan. *The biomarker guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. Prentice Hall. 1992.
3. International Organization for Standardization. *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 2: Determination of repeatability and reproducibility method*. ISO 5725-2. 1994.
4. Nordtest. *Oil spill identification (edition 2)*. 1991.
5. P.Kienhuis, G.Dahlmann. *Fourth intercalibration round in the framework of Bonn-OSINET. RR2009 - The comparison of 6 bilge samples*. www.bonnagreement.org. 2009.
6. International Organization for Standardization. *Accuracy (trueness and precision) of measurement method and results. Part 6: Use in practice of accuracy values*. ISO 5725-6. 1994.
7. ASTM International. *Standard test methods for comparison of waterborne petroleum oil by gas chromatography*. ASTM D3328-06. 2013.
8. ASTM International. *Standard practice for oil spill source identification by gas chromatography and positive ion electron impact low resolution mass spectrometry*. ASTM D 5739-06. 2013.
9. Viện Dầu khí Việt Nam. *Xây dựng hệ thống các chỉ số, hoàn thiện quy trình phân tích và phương pháp đánh giá nhận dạng nguồn gốc dầu; Xác định chỉ số nhận dạng cho một số đối tượng dầu thô Việt Nam*. 2009.

## BUILDING A DATABASE TO IDENTIFY OIL SOURCES IN OIL POLLUTION INCIDENTS IN VIETNAM

Nguyen Nhu Truong, Pham Thi Trang Van, Nguyen Van Mai  
Phan Nhu Dinh, Nguyen Phu Hieu Nghia, Dang Van Huu  
Vietnam Petroleum Institute  
Email: truongnn.cpse@vpi.pvn.vn

### Summary

***Oil source identification was performed according to the method of comparing analysis results of spilled oils and suspected sources. The analysis results are based on the distribution characteristics of n-alkane, polycyclic aromatic hydrocarbons and biomarker compounds, then diagnostic ratios are calculated based on these distribution characteristics.***

***The oil source identification database was built by the Research and Development Centre for Petroleum Safety and Environment (Vietnam Petroleum Institute) for crude oils from fields in Vietnam and some imported crude oils. The identification database for each type of crude oil includes the chromatogram, 25 major diagnostic ratios following CEN/TR 15522-2:2012 standard, and 4 reference ratios for Southeast Asian crude oils.***

***The oil source identification database is a valuable reference to facilitate rapid identification of the suspected sources which cause pollution and help limit the number of analysis samples, thus saving time and costs. It is also one of the important scientific bases in the process of investigating and establishing evidence to penalise and requesting compensation for damages in oil spill incidents.***

**Key words:** Database, diagnostic ratios, crude oil, spilled oil, Vietnam.