

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.09.2015052002

张媛媛, 王敏, 卢宏伟, 等. 青岛黄潍输油管道泄漏爆炸事故溢油风化规律[J]. 环境化学 2015, 34(9): 1741-1747

ZHANG Yuanyuan, WANG Min, LU Hongwei, et al. Weathered regulation of oil residue in natural coastal zone environment [J]. Environmental Chemistry 2015, 34(9): 1741-1747

青岛黄潍输油管道泄漏爆炸事故溢油风化规律*

张媛媛^{1,2} 王敏² 卢宏伟² 张海江³ 贺世杰⁴ 王传远^{4**}

(1. 首都经济贸易大学安全与环境工程学院, 北京, 100026; 2. 山东工商学院管理科学与工程学院, 山东, 264005;
3. 烟台海事局烟台溢油应急技术中心, 烟台, 264000; 4. 中国科学院烟台海岸带研究所, 烟台, 264003)

摘要 针对2013年11月22日青岛黄潍输油管道泄漏爆炸事故中造成的胶州湾海面溢油污染, 对采集于胶州湾岸滩的溢油残留物以及原始溢油的风化模拟实验产物进行气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)检测, 并对溢油样品的指纹特征和风化规律进行了解析, 进而对溢油鉴别过程中生物标志物特征比值参数进行了评价和筛选。结果表明: 本次溢油风化损失主要发生在最初的10 d, 损失量约为40%, 主要以轻质组分为主; 受海岸带复杂环境影响, 溢油自然风化程度略高于模拟风化; 在为期15 d的自然风化过程中, 甾萜烷诊断比值受风化作用影响较小(相对标准偏差RSD% < 5%), 大多数甲基菲参数受到风化作用的一定影响(5% < RSD% < 20%); 除了常规参数甲基二苯并噻吩指数(MDR)外, 甲基二苯并噻吩/甲基菲比值(MDBT/MP)、4-乙基二苯并噻吩/2,4-二甲基二苯并噻吩比值(4-EtDBT/2,4-DMDBT)、2,4-二甲基二苯并噻吩/2,4-二甲基二苯并噻吩比值(2,4-1,4-DMDBT)和4,6-二甲基二苯并噻吩/4,6-二甲基二苯并噻吩比值(4,6-1,4-DMDBT)等油气地化研究中烷基二苯并噻吩成熟度参数亦能较好地用于短期风化溢油鉴别, 可为溢油事故发生后肇事者的确定开拓新途径。

关键词 生物标志化合物, 多环芳烃, 风化, 烷基二苯并噻吩成熟度参数, 溢油鉴别。

Weathered regulation of oil residue in natural coastal zone environment

ZHANG Yuanyuan^{1,2} WANG Min² LU Hongwei² ZHANG Haijiang³
HE Shijie⁴ WANG Chuanyuan^{4**}

(1. College of Safety and Environmental Engineering, Capital University of Economics and Business, Beijing, 100026, China;
2. Management Science and Engineering Institute, Shandong Institute of Business and Technology, Yantai, 264005, China;
3. Yantai Oil Spill Response Technical Center of Yantai MSA, Yantai, 264000, China;
4. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, 264003, China)

Abstract: The explosion induced by Huangwei pipeline leakage on Nov 22, 2013, caused petroleum pollution in Jiaozhou Bay. In this study, the original spilled oil and oil residue were analyzed by gas chromatography-mass spectrometer for revealing short-term weathering effects on conventional biomarker diagnostic indicators of terpanes, steranes and PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons). The results showed that about 40% weathering loss, especially the light component before $n\text{-C}_{21}$, has occurred mainly during the first ten days. Due to the complicated coastal environment, natural weathering degree is slightly higher than that of the simulated weathering. In the natural weathering process during the 15 days, steranes and terpanes diagnostic ratio affected by weathering is smaller (relative standard deviation, RSD% < 5%). Furthermore, most alkylphenanthrene indexes were affected by the weathering process with RSD% of 5%—20%. In addition, the diagnostic ratio of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessments, such as MDBT/MP,

2015年5月20日收稿。

* 国家自然科学基金(51474151); 山东省自然科学基金(ZR2014GQ015); 山东工商学院青年科研基金(2014QN004); 国家海洋局北海分局渤海中部公共海域沉积物现场微生物修复项目(QDZC20150420-002)资助。

** 通讯联系人, Tel: 0535-2109152; E-mail: cywang@yic.ac.cn

4-EtDBT/2 *A*-DMDBT, 2 *A*-1 *A*-DMDBT, 4 *B*-1 *A*-DMDBT, can also well be used for the short-term weathered spilled oil identification.

Keywords: Biomarker, PAHs, weathering, diagnostic ratio of alkylated dibenzothiophenes, oil spill identification.

随着石油开发、船舶运输及石油工业的日益发展,海上溢油事故不断发生,石油污染严重威胁着海洋生态环境^[1,2]。2010年墨西哥湾溢油事故和2011年渤海湾溢油事故再次给人类敲响了警钟。溢油鉴别研究是近年兴起的环境法医学(Environment forensics)研究方向之一。溢油发生后溢油源的准确鉴定是明确责任方、评估溢油生态损害的重要前提^[2]。溢油进入海洋水体后,将发生蒸发、乳化、溶解、光化学氧化和微生物降解等作用,溢油的化学组成和物理性质发生变化,使油样固有的特征信息受到不同程度的干扰和破坏,进而给溢油鉴别和溢油环境归宿分析造成诸多困难^[2,3]。作为溢油事故的调查和处理中的重要环节——溢油来源的鉴别,尤其是短期风化改变后的溢油来源的鉴别,一直是国内学者关注的焦点^[4-9]。但该系列研究主要针对溢油风化模拟实验,而对海岸带环境条件下的溢油自然风化过程研究较少。

2013年11月22日发生在青岛黄岛区的“中石化黄潍输油管线爆燃事故”,再次引发溢油事故危害近岸海域生态环境的广泛关注。该事故为研究溢油在真实海洋环境中的风化过程提供了一个较好的实验平台。一般溢油事故在半个月左右基本清理工作便会结束。基于此,我们开展了针对该次事故溢油的短期风化特征的研究,掌握溢油自然风化过程,该研究将为复杂情况下溢油品种的判识提供技术支撑,并可为溢油行为归宿研究以及对海域生态损害评估提供基础和依据。

1 样品采集和实验分析

1.1 样品采集和风化模拟实验

原始溢油样品(QD-0d)在2013年11月22日采集于胶州湾溢油污染海域。溢油事故发生后,经过社会各界共同努力,海上清污工作在短期内效果显著,但是仍然有少许残留的薄油膜和一些附着在岸壁或礁石的溢油。从2013年11月22日起在胶州湾溢油污染海域,选择典型近岸典型油污区,在礁石上采集了间隔15 d的岸滩自然风化溢油样品残留物(QD-15d)。

另外,为了分析其它时间的短期风化特征,针对真实环境下海洋溢油样品的风化时间的部分缺失,我们开展了短期风化模拟实验进行补充。风化模拟实验过程如下:根据海面溢油鉴别系统规范(HY043—1997)将均匀混合后油样加入到盛有3—4 L海水(取自烟台芝罘区近海)的烧杯中,形成0.3 cm厚的油膜,置于人工气候箱(SPX-400IC)内。人工气候箱(SPX-400IC)设置条件为:光照条件为白天80%,夜晚0%;温度条件为白天26℃,夜间20℃;湿度条件为白天60%,夜间80%;风化实验时间为5、10、15 d,定期采样。相应风化残留物样品编号为:Q-5d、Q-10d、Q-15 d。采样后立即将样品瓶封装,存放在低温、避光的冰盒中。样品运至实验室后,存放在-5—10℃冰箱中冷冻保存至分析。

1.2 样品前处理及分析

称取约0.2 g油样溶于10 mL正己烷中,用超声波混匀15 min。在带有聚四氟乙烯活塞的玻璃色谱层析柱底部加硼硅玻璃棉,加入3 g活化硅胶(100—200目,在180℃下活化20 h),顶部放入1 g无水硫酸钠,用20 mL正己烷润洗层析柱,弃掉流出液。待无水硫酸钠表面刚刚曝露空气之前,加入200 μL油溶液,依次以15 mL的正己烷冲洗,洗出液为饱和烃(F1),用15 mL的二氯甲烷和正己烷的混合液(体积比1:1)洗出芳香烃(F2)。将洗出液旋转蒸发浓缩,将样品转移至进样瓶,定容到1 mL。最后饱和烃和芳香烃馏分用色谱-质谱联用仪(GC-MS)(美国安捷伦科技公司)进行分析鉴定。

GC为6890N,色谱柱为HP-5(30m×0.32 mm),固定相涂膜厚度0.25 μm;载气为He,线速度为40 cm·s⁻¹;起始温度80℃,以4℃·min⁻¹升温至300℃,然后恒温30 min。MS为5973N,离子源温度为250℃,四极杆温度150℃;离子源电离能70 eV;谱库:美国NIST02L。

1.3 定性和定量方法

采用选择离子检测(SIM)方式,选取特征碎片离子(*m/z* 85)对正构烷烃、姥鲛烷、植烷进行检测;

用正构烷烃混合标准溶液进行定量, 氘代正二十四烷($C_{24}D_{50}$) 作为内标. 对甾萜烷, 通过选取特征碎片离子(m/z 217, m/z 191) 结合文献中已经确定的甾、萜烷类生物标志物分布规律进行定性, 常用的甾、萜烷类生物标志物质量色谱图及定性信息参考GB/T 21247—2007. 对多环芳烃、烷基化多环芳烃, 将样品组分与标准物质保留时间比较对进行定性, 常用的多环芳烃质量色谱图及定性信息参考GB/T 21247—2007. 使用 D_{14} -三联苯作为多环芳烃的内标. 为了分析实验误差, 本次研究中对 QD-0d 和 QD-15d 两个样品各自进行了 3 次重复性实验分析. 重复性实验分析显示了正构烷烃相关参数值相对偏差低于 0.8%; 甾萜烷和芳烃参数低于 0.38%.

2 结果和讨论

目前常用于表征溢油源组成特征的分子标志物主要包括正构烷烃、类异戊二烯烷烃、多环芳烃以及甾萜类化合物等^[2]. 与相应的正构烷烃相比, 甾萜烷、多环芳烃抗风化能力强.

2.1 海洋环境条件下溢油自然降解

正构烷烃和类异戊二烯烷烃是未风化原油中常用的指标化合物. 以往溢油组成变化的监测结果表明, 溢油发生后的最初几天, 风化主要以蒸发和溶解作用为主^[4-6]. 本次风化模拟研究中, 溢油风化损失主要发生在最初的 10 d, 其中前 5 天溢油风化损失量约为 20%, 前 10 天损失量约为 40%, 之后损失速度减慢. 到第 15 天损失量约为 40%—50%, 且以饱和烃的轻组分的损失为主. 受海岸带复杂环境影响, 溢油自然风化程度略高于模拟风化. 随着溢油的风化时间的增长, 低碳数正构烷烃丰度逐渐降低. 对青岛黄潍输油管道泄漏爆炸事故的溢油原始样品(QD-0d) 而言, 碳数分布范围为 nC_{11} — nC_{32} , 呈以 nC_{17} 为主峰的前峰型分布模式; 而风化 15 d 后的样品(Q-15d) 碳数分布范围为 nC_{11} — nC_{32} , 但呈以姥鲛烷(Pr) 为主峰的前峰型分布模式(图 1), 且 UCM(Unresolved Complex Mixture, 不可分辨化合物) 大鼓包进一步增大. 这表明溢油样品经历了较为严重的生物降解.

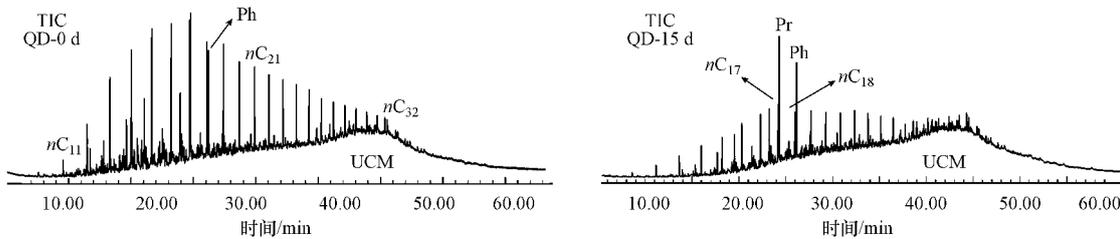


图 1 原始溢油和海洋风化溢油的色谱分布图

Fig. 1 GC chromatograms of aliphatic hydrocarbon in the spilled oil and weathering oil residue after 15 days

由于生物降解主要集中于低分子量烃类(nC_{12} — nC_{16}), 加上蒸发因子的影响, 溢油样品中轻重烃比值(LMW/HMW) 比值随着风化时间增长而由 2.81 减小至 1.89(图 2(a)). 此外, 受实际海洋环境状况的复杂性影响, 实际风化样品风化程度略高于模拟风化样品.

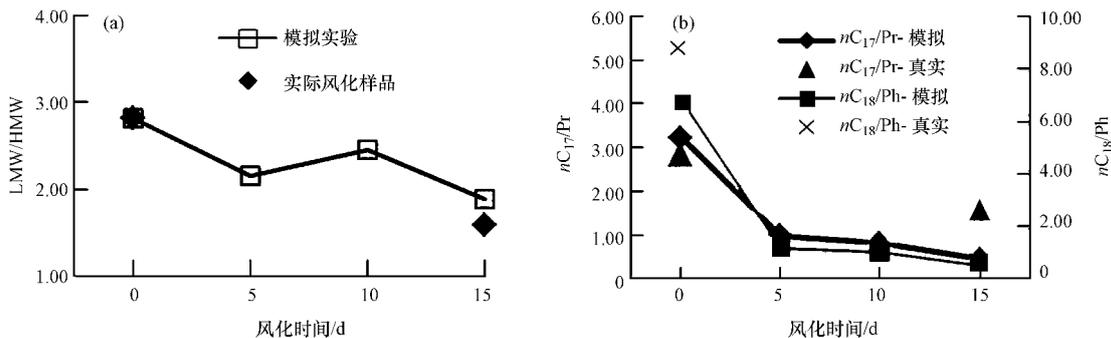


图 2 溢油生物降解参数随着风化时间的变化规律

Fig. 2 Variability of some diagnostic ratio with weathering time

相对于正构烷烃,特别是与 nC_{17} 和 nC_{18} 相比,姥鲛烷和植烷降解的速度较慢,导致特征组分比率 (nC_{17}/Pr 和 nC_{18}/Ph) 亦显著降低(图 2(b)).另外,本次研究中姥植比 (Pr/Ph) 随着风化时间的增加由 1.48 减小到 1.30,这可能是姥鲛烷相对于植烷更容易生物降解造成的.

2.2 溢油风化与常规溢油诊断比值应用效果评估

在溢油源鉴定中,未受风化作用影响和能被准确测定是有效指标选择的两个重要标准^[10].本研究中使用各个指标的相对标准偏差(%RSD)来衡量风化作用对这些诊断指标的影响.如果某个诊断指标的相对标准偏差 < 5%,则认为该指标受风化作用的影响较小且能被准确测定,可用于溢油源的鉴定;介于 5%—10%,表明风化作用存在一定的影响,使用中可作为辅助指标加以利用;相对标准偏差 > 10%,则认为该指标明显受风化作用的影响,不适用于溢油源的鉴定^[9].总体而言,本次研究中除了碳优势指数(CPI_2)和 Pr/Ph 外, nC_{17}/Pr 、 nC_{18}/Ph 以及 LMW/HMW 相对标准偏差较大(> 10%)(图 3a,b),该特征比率对于油品鉴定都不再具备准确意义.

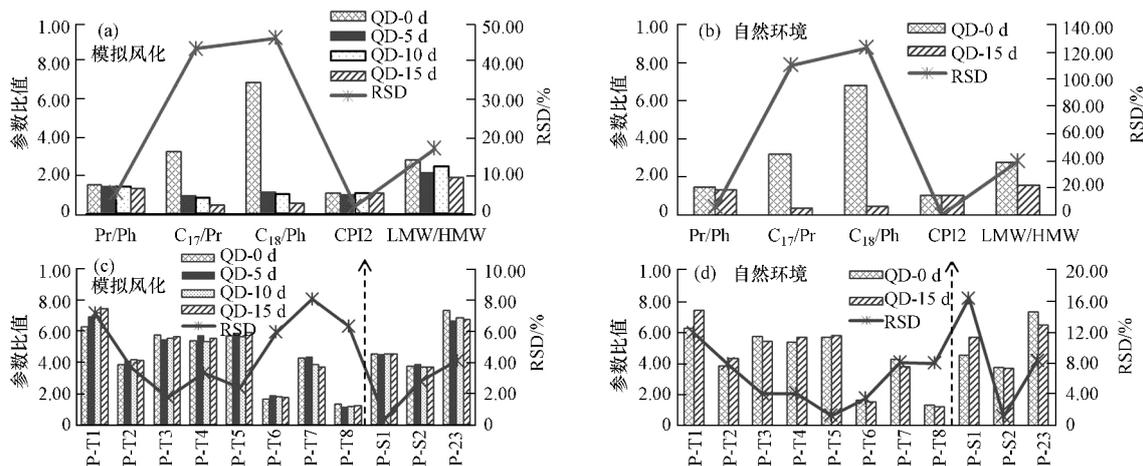


图 3 溢油风化过程中正、异构烷烃参数(a,b)和甾萜烷参数(c,d)指标变化规律

Fig. 3 Variability of some common indices in n -alkane and isoprenoid (a,b) and pentacyclic terpanes and sterane (c,d) during the weathering process

$$(LMW/HMW: \Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+; CPI_2: 1/2 [(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}) / (C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}) + (C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}) / (C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34})]; P-T1: Ts/Tm; P-T2: Ts/(Ts + Tm); P-T3: C_{31}22 S / (22S + 22R); P-T4: C_{32}22 S / (22S + 22R); P-T5: C_{33}22 S / (22S + 22R); P-T6: C_{30} 莫烷 / C_{30} 藿烷; P-T7: C_{29} / C_{30} 藿烷; P-T8: 伽玛蜡烷 / \alpha\beta C_{30} 藿烷; P-S1: C_{27} ster %; P-S2: C_{29}20S / (20S + 20R); P-S3: C_{29}\beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha)$$

甾、萜烷的相对含量和立体构型特征主要受有机质母源输入、沉积环境和热演化程度的共同控制^[11].甾萜类化合物是原油中普遍存在的组分,由于甾萜类生物标志化合物抗风化作用的能力较强,基于此甾萜类生标的参数常被用于溢油来源的判识以及风化程度的衡量^[2,12].徐恒振通过对多种原油的生物标志物研究指出,萜烷比值参数或甾烷比值参数可以作为风化 1 年(或室内自然放置 4 年)溢油的指示物(或指标)^[13,14].原油两个 C_{27} 藿烷异构体: $17\alpha(H)-22,29,30$ 三降藿烷(Tm)与 $18\alpha(H)-22,29,30$ 三降藿烷(Ts)相比更易生物降解^[11,15,16],其比值 Ts/Tm 随风化时间的增长而增大.由图 3(c,d)可见,对于溢油样品萜烷相关参数,除 Ts/Tm 、 $C_{27} ster %$ 外, RSD% 皆小于 10%; $C_{31-33} 22S / (22S + 22R)$ 、 $C_{29}20S / (20S + 20R)$ RSD% 皆小于 5%,可较为准确地用于溢油源鉴定.此外,与正构烷烃参数反映的一致,受实际海洋环境状况的复杂性影响,甾萜烷参数显示了实际风化样品风化程度略高于模拟风化样品.

2.3 多环芳烃风化降解及溢油非常规诊断比值的开发及效果评估

多环芳烃的相对分子质量大,稳定性高,环境中抗风化能力强于饱和烃^[17],烷基化多环芳烃同系物可作为沉积物和水体中溢油的环境归宿和油源鉴别的主要指示物.由于烷基菲和二苯并噻吩类在油品中含量丰富、稳定性高,已经成功用于溢油源鉴定^[2,18].对同一族异构体,芳烃异构化位置能影响异构体微生物降解速率.由于溢油鉴定指标基本由油气地球化学指标发展而来,因此,部分基于相同甲基化程

度的单个特殊来源的异构体的油气成熟度指标参数对于溢油源的鉴定具有较好的潜力。

2.3.1 烷基菲系列

菲系列化合物是芳烃中应用最广的组分,其中以甲基菲化合物为研究重点。甲基菲(methylphenanthrene, MP)有5种异构体,即1-2-3-4-和9-MP。4-MP在自然界的含量不多,一般只能检测到其余4种异构体。2-MP和3-MP热稳定性较高;1-MP和9-MP受沉积环境和生源的影响比较大。在正常油气的有机质演化阶段,甲基位置发生重排,甲基转移到热稳定的C-2和C-3位;而在高成熟阶段,脱甲基作用使无取代基的菲含量增加^[19-21]。由图4可见,原始溢油菲峰高要高于烷基菲异构体,风化产物菲相对含量大大降低(图4)。

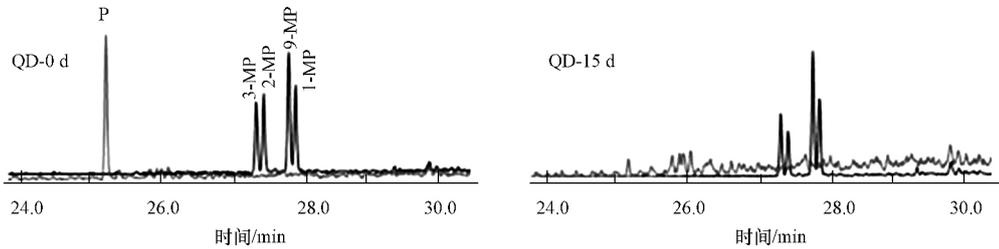


图4 原始溢油和自然风化溢油中菲(m/z 178)和甲基菲(m/z 192)提取离子色谱图

Fig. 4 Extracted ion chromatogram of phenanthrene (m/z 178) and methylphenanthrene (m/z 192) in the spilled oil and weathering oil residue after 15 days

随着风化时间的增长,甲基菲菲(MP/P)比值由2.46增加到35.53。甲基菲常用的参数还有甲基菲指数I(Methylphenanthrene index I, MPI-1)、甲基菲指数II(Methylphenanthrene index II, MPI-2)、甲基菲比值($MPI = (1 - MP + 2 - MP) / (9 - MP + 1 - MP)$)、甲基菲分馏系数(Methylphenanthrene distribution fraction, MPDF)等。由图5可见,本次研究中,MPI-1、MPI-2稳定性稍差(5%—10%),能够在一定程度上反映油源信息;其它参数随着风化时间的变化其相对偏差(RSD%)皆大于10%,已不太适合于溢油鉴定,这可能受海岸带环境中强烈风化作用所致。

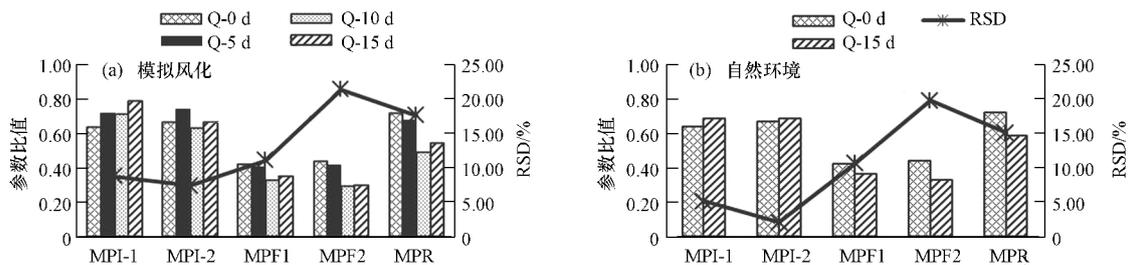


图5 溢油风化过程中甲基菲参数变化规律

$$(MPI-1 = 1.5 * (3 - MP + 2 - MP) / (P + 1 - MP + 9 - MP); MPI-2 = 3 * 2 - MP / (1 - MP + 9 - MP);$$

$$MPDF_1 = (3 - MP + 2 - MP) / (3 - MP + 2 - MP + 9 - MP + 1 - MP); MPDF_2 = 2 * 2 - MP / (3 - MP + 2 - MP + 9 - MP + 1 - MP);$$

$$MPR = (1 - MP + 2 - MP) / (9 - MP + 1 - MP)$$

Fig. 5 Variability of parameters in methylphenanthrene during the weathering process

2.3.2 二苯并噻吩

二苯并噻吩是原油中常见的含硫芳烃化合物,二苯并噻吩由于具有对称的分子结构而具有很好的热稳定性和抗生物降解性^[22],其相对组成与分布特征与原油的成熟度具有稳定的相关关系,是指示成熟的重要指标。溢油鉴定中常用的甲基二苯并噻吩类(Methyldibenzothiophenes, MDBT)的指标为MDR(4-/1-MDBT)^[2]。此外,本文拟尝试对油气地球化学研究中二甲基二苯并噻吩(DMDBT)的系列成熟度参数^[23],例如2-/1-4-DMDBT,4-/1-4-DMDBT,在溢油鉴定中的应用效果进行评估。由图6可见,MDBT和DMDBT异构体性质较为稳定,诊断比值随着风化时间的变化其相对偏差(RSD%)皆小于5%(图7),受风化的影响较小,表明这些指标适宜作为短期溢油来源鉴别的指标。

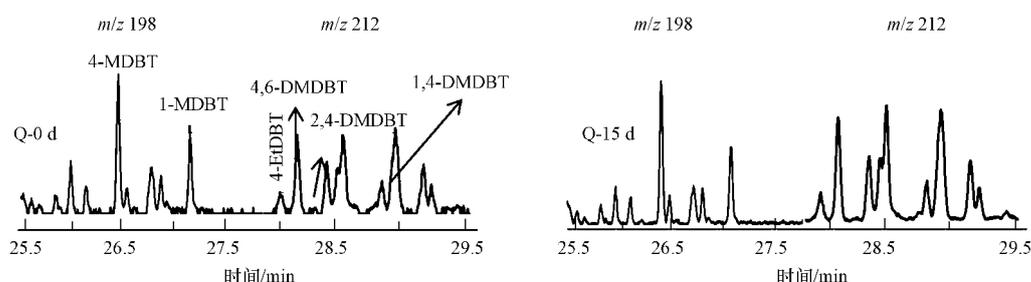


图6 原始溢油和自然风化溢油中甲基二苯并噻吩提取例子色谱图 (m/z 198)

(MDBT: 甲基二苯并噻吩; DMDB: 二甲基二苯并噻吩; 4-EtDB: 4-乙基二苯并噻吩)

Fig. 6 Extracted ion chromatogram of dimethyl dibenzothiophene (m/z 198) in the spilled oil and weathering oil residue after 15 days

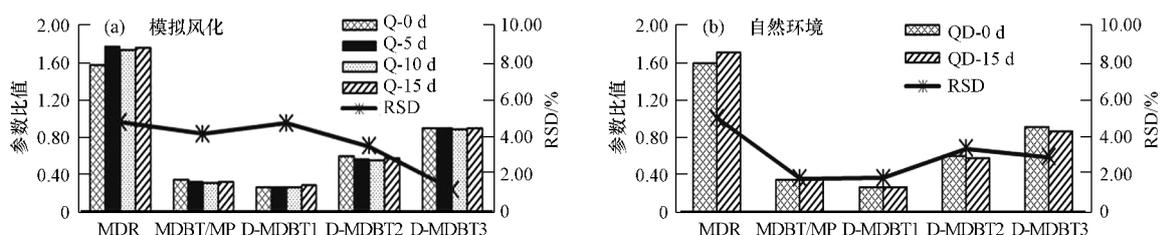


图7 溢油风化过程中烷基二苯并噻吩类参数比值变化规律

(D-MDBT1: 4-EtDBT/2 β -DMDBT; D-MDBT2: 2 β -1 β -DMDBT; D-MDBT3: 4 β -1 β -DMDBT)

Fig. 7 Variability of parameters in alkylated dibenzothiophenes during the weathering process

3 结论

(1) 本次风化模拟实验中,前5天溢油风化损失量约为20%,前10天约为40%,至第15天损失量约为40%—50%,且以饱和烃的轻组分的损失为主;受海岸带复杂环境影响,溢油自然风化程度略高于模拟风化。

(2) 常用溢油鉴定指标 Pr/Ph 、 CPI_2 、 $Ts/(Ts + Tm)$ 、 $C_{31-33} 22S/(22S + 22R)$ 和 $C_{29} 20S/(20S + 20R)$ 能较好地用于海岸带环境条件下短期风化溢油鉴别; LMW/HMW 、 C_{30} 藿烷/ C_{30} 藿烷、 C_{29}/C_{30} 藿烷、伽玛蜡烷/ C_{30} 藿烷、 $C_{29}\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ 等其它参数变异系数为 $5\% < RSD\% < 10\%$,表明风化作用对其存在一定的影响,使用中可作为辅助指标加以利用; nC_{17}/Pr 和 nC_{18}/Ph 受风化影响最大 ($RSD\% > 20\%$)。

(3) 受海岸带强烈风化作用的影响,风化15d后相同油中芳烃烷基菲的特征比值参数 MPF_1 、 MPF_2 和 MPR 变异系数为 $10\%—20\%$,不太适合于风化溢油的鉴别;常规烷基菲成熟度指标变 ($MPI-1$ 、 $MPI-2$) 变异系数在 $5\%—10\%$,可作为辅助指标加以利用。除了常规参数 MDR 外,烷基二苯并噻吩成熟度参数 ($MDBT/MP$ 、 $4-EtDBT/2 \beta$ -DMDBT、 2β -1 β -DMDBT、 4β -1 β -DMDBT) 亦能较好地用于短期风化溢油鉴别,这可为溢油事故发生后肇事者的确定开拓新途径。

参考文献

- [1] Woolgar L. Assessing the increasing risk of marine oil pollution spills in China [C]. Proceedings of international oil spill conference. American Petroleum Institute, Savannah, GA, USA, 2008, 1: 711-715
- [2] Wang Z D, Fingas M F. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques [J]. Marine Pollution Bulletin, 2003, 47: 423-452
- [3] Aeppli C, Carmichael C A, Nelson R K, et al. Oil weathering after the Deepwater Horizon disaster led to the formation of oxygenated residues [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46: 8799-807
- [4] 罗霞, 马启敏, 张传松. 短期风化作用下轻质原油化学组成的变化 [J]. 海洋环境科学, 2008, 27(2): 73-77

- [5] 程海鸥, 马启敏, 肖晓彤. 船舶燃料油中主要多环芳烃的短期风化特性[J]. 环境化学, 2009, 28(5): 661-665
- [6] 李芸, 李思源, 杨万颖, 等. 短期风化对溢油组成的影响[J]. 海洋环境科学, 2010, 29(4): 516-520
- [7] 曹磊, 韩彬, 郑立, 等. 短期风化条件下渤海中部原油中 PAHs 风化规律研究[J]. 海洋环境科学, 2011, 30(3): 349-354
- [8] 刘星, 王震, 马新东, 等. 海面溢油样品指纹解析[J]. 环境化学, 2012, 31(7): 952-957
- [9] 贺世杰, 王传远, 韩彬, 等. 短期风化对混合溢油组成的影响[J]. 海洋科学, 2014, 38(12): 69-77
- [10] Stout S A, Uhler A D, Mccarthy K J, et al. A strategy and methodology for defensibly correlating spilled oil to source candidates [J]. *Environmental Forensics*, 2001, 2: 87-98
- [11] Peters K E, Walters C C and Moldowan J M. The biomarker guide, biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history [M]. Volume 2. Cambridge University Press, Cambridge, 2005
- [12] 王传远, 侯西勇, 贺世杰, 等. 甾萜烷和多环芳烃在风化溢油鉴别中的应用研究[J]. 海洋环境科学, 2010, 29(3): 297-302
- [13] 徐恒振, 周传光, 马永安, 等. 萜烷作为溢油指示物(或指标)的研究[J]. 交通环保, 2001, 22(4): 15-20
- [14] 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): 13-20
- [15] Burns K A, Codi S and Duke N C. Gladstone, Australia field studies: weathering and degradation of hydrocarbons in oiled mangrove and salt marsh sediments with and without the application of experimental bioremediation protocol [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, 41: 392-402
- [16] Bost F D, Frontera-Suau R, Mcdonald T J, et al. Aerobic biodegradation of hopanes and norhopanos in venezuelan crude oils [J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32: 105-114
- [17] Munoz D, Guiliano M, Doumenq P, et al. Long term evolution of petroleum biomarkers in mangrove soil [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1997, 34: 868-874
- [18] Mulabagal V, Yin F, John GF, et al. Chemical fingerprinting of petroleum biomarkers in Deepwater Horizon oil spill samples collected from Alabama shoreline [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 70: 147-54
- [19] 张立平, 黄第藩. 某些海相烃源岩中多环芳烃的组成特征[J]. 石油勘探与开发, 1997, 24(2): 10-14
- [20] 朱战军, 江永健, 程喆. 利用芳烃化合物评价烃源岩成熟度—以松辽盆地东岭区块为例[J]. 石油勘探与开发, 2009, 36(6): 790-796.
- [21] 宋长玉, 金洪蕊, 刘璇. 烃源岩中甲基菲的分布及对成熟度参数的影响[J]. 石油实验地质, 2007, 29(4): 183-187
- [22] 周佩瑜, 陈畅曙, 胡平, 等. 多环芳烃油指纹应用于船舶溢油鉴别研究[J]. 海洋学报, 2014, 36(12): 91-102
- [23] Chakhmakhchev A, Suzuki M, Takayama K. Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessments [J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 26: 483-489