

基于菲、蒽化合物的油种鉴别诊断比值的抗风化能力研究*

张海江^{1,2}, 韩彬³, 王传远⁴, 尹晓楠², 王江涛^{1**}

(1. 中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100; 2. 烟台海事局烟台溢油应急技术中心, 山东 烟台 264000; 3. 国家海洋局第一海洋研究所海洋生态研究中心, 山东 青岛 266061; 4. 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003)

摘要: 定期采集青岛“11.22”中石化东黄输油管道泄漏爆炸事故岸滩溢油样品, 使用气相色谱/质谱联用仪进行检测, 考察了自然风化条件下基于菲、蒽化合物的油种鉴别诊断比值的中长期稳定性。结果表明: 在为期 142 d 的自然风化过程中, 诊断比值 2-甲基蒽/2-甲基菲、2-甲基蒽/9-甲基菲、2-甲基蒽/(3+2+9+1-甲基菲)、(3+2-)/(9+1-甲基菲)受自然风化作用影响较小, 相对标准偏差 $RSD\% < 5$; 2-甲基蒽/3-甲基菲、2-甲基蒽/1-甲基菲、2-甲基蒽/(9+1-甲基菲)、2-甲基蒽/(3+2-甲基菲)、蒽/(蒽+菲)受到一定程度的自然风化作用影响 ($5 < RSD\% < 10$)。

关键词: 自然风化; 油种鉴别; 诊断比值; 抗风化能力

中图分类号: P734.4

文献标志码: A

文章编号: 1672-5174(2017)10 II-067-05

DOI: 10.16441/j.cnki.hdxh.20170051

引用格式: 张海江, 韩彬, 王传远, 等. 基于菲、蒽化合物的油种鉴别诊断比值的抗风化能力研究[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2017, 47(增): 67-71.

ZHANG Hai-Jiang, HAN Bin, WANG Chuan-Yuan, et al. Weathering resistance ability of diagnostic ratios based on phenanthrenes and anthracenes for oil species identification[J]. Periodical of Ocean University of China, 2017, 47(Sup.): 67-71.

海上溢油污染事故一旦发生, 及时、快速、准确地查明油种, 对于尽快采取有效的溢油围控和清除措施, 开展溢油事故调查工作, 依法追究肇事者责任具有重大意义^[1]。海上石油平台井喷、海底输油管道破损、原油运输船舶发生事故等泄漏的原油^[2], 以及船舶因搁浅、碰撞、触礁、船舱破损等泄漏的燃料油^[3]是目前中国海上溢油污染事故的主要来源。燃料油, 又称为重油、渣油, 是原油加工过程中轻质组分从原油分离出来后剩余的较重产物, 黑色粘稠, 含非烃化合物、胶质、沥青质较多, 其物理特征、化学性质与重质原油性质较为相似, 因此原油与燃料油的种类鉴别比较困难^[4]。

目前, 虽然对海上溢油的鉴定做了大量的研究工作, 但原油和燃料油的种类鉴别技术尚不完善。随着不明来源溢油事故的频繁发生, 溢油事故对油种鉴别的要求越来越迫切, 原油与燃料油种类鉴别方法的建立也迫在眉睫, 逐渐成为溢油鉴别领域的研究热点^[5-8]。刘倩倩^[7]等借助费谢尔判别, 将不同国家和地区原油(30个)和燃料油(24个)样品中正构烷烃、姥鲛烷(Pr)、植烷(Ph)的含量作为判别指标进行油品种

类鉴别。陈楠^[8]采用气相色谱/质谱法测定了 25 个原油样品和 26 个燃料油样品中的 8 个典型多环芳烃(2-甲基萘、1-甲基萘、2,6-二甲基萘、2,3,5-三甲基萘、芴、二苯并噻吩、菲、蒽)的含量, 并将它们作为预测变量, 通过主成分分析、判别分析和 Logistic 回归分析等多元统计分析方法建立了原油/燃料油种类鉴别的数学模型。上述工作在油种鉴别方面取得了一定的研究成果, 但是选择的原油、燃料油样品数量偏少, 无法有效涵盖各种原油、燃料油特征, 不具有统计意义。作者在对 440 个取自国内外的原油和燃料油样品系统分析的基础上, 首次提出了 9 个基于菲、蒽化合物的原油/燃料油种类鉴别诊断比值, 贝叶斯判别结果显示, 对原油/燃料油的识别准确率在 93.92%~99.32%^[9]。

溢油事故发生后, 油样品在海洋环境中将经历蒸发、溶解、乳化、光化学氧化和微生物降解等风化过程^[10-11], 导致油样品的化学组成和物理性质发生变化, 一定程度上破坏了油样品的固有特征信息。因此, 在溢油源鉴定时必须考虑风化因素的影响, 而且所使用的特征诊断比值必须满足受风化作用影响较小的要

* 基金项目: 海洋公益性行业科研专项项目(201505034); 国家重点研发计划项目(2016YFC1402101)资助

Supported by Special Research Project of Marine Public Welfare Industry(201505034); National Key Research and Development Program(2016YFC1402101)

收稿日期: 2017-02-08; 修订日期: 2017-04-09

作者简介: 张海江(1983-), 男, 博士生。E-mail: yiyouzongxin@163.com

** 通讯作者: E-mail: jtwang@ouc.edu.cn

求^[12-16]。但是,已有的关于油种鉴别的文献报道对油种鉴别诊断比值的稳定性研究较少,尚待进一步加强。2013年11月22日青岛市黄岛区中石化东黄输油管道发生泄漏爆炸事故(简称“11.22”),为掌握油样品在真实海洋环境中的风化过程提供了一个较好的研究机会。本文以该次事故岸滩溢油样品为研究对象,考察了自然风化条件下菲、蒽油种鉴别诊断比值的中长期稳定性,筛选出抗风化能力强的诊断比值用于鉴别经历复杂风化过程的油样品种类,进一步完善了原油/燃料油种类鉴别方法。

1 材料与方法

1.1 样品采集

“11.22”事故发生后,选择一处被溢油污染且人为干扰较少的岸滩作为溢油的实际风化现场。分别在事故后第3、7、15、30、37、53、90 d和142 d采集风化油样,置于棕色磨口玻璃瓶密封,带回实验室后储存于4℃冰箱中。

1.2 仪器与试剂

气相色谱/质谱联用仪(美国 Agilent, 7890A/5975C),配备60 m×0.25 mm×0.25 μm的毛细管色谱柱(美国 J&W Scientific, HP-5MS)和质谱检测器;万分之一分析天平(瑞士 Mettler, AE240);高速离心机(上海安亭科学仪器厂, TDL-40B);旋窝混合器(上海医科大学仪器厂, XW-80A)。

正己烷(德国 Merck, HPLC级);二氯甲烷(德国 Merck, HPLC级);无水硫酸钠(天津科密欧,分析纯,450℃马福炉中活化4 h,冷却后装入密封瓶置于干燥器中备用);硅胶(青岛赛银雪精细硅胶厂,100~200目,180℃活化20 h,冷却后装入密封瓶置于干燥器中备用)。

1.3 样品前处理及分析

称取油样0.1500 g,加入正己烷和二氯甲烷混合液(体积比1:1),定容至10.0 mL,旋涡混合30 s溶解,加入1.0 g无水硫酸钠去除水分,以3000 r/min转速离心5 min。准确移取上清液1.0 mL于离心管中,再移取5.0 mL正己烷和二氯甲烷混合液(体积比1:1),加入1.0 g硅胶,旋涡混合30 s,以3000 r/min转速离心5 min。移取1.0 mL上清液于进样瓶中,待GC/MS分析。

GC/MS分析时以高纯氦气(1.0 mL/min)为载气,采用脉冲不分流方式进样,进样口温度290℃,离子源温度230℃。升温程序:初始温度60℃保持1 min,以6℃/min的速度升高到300℃,保持16 min。采用选择性离子检测(SIM)方式进行扫描,选取特征碎片离子(m/z 178,192)对蒽、菲进行检测。

为减少实验误差和样品不均匀带来的影响,保证鉴别结论的准确性,所有样品均测定平行样,每个样品测试平行样时各诊断比值的相对标准偏差(RSD%)均小于6。

2 结果与讨论

2.1 菲、蒽、甲基菲、甲基蒽在“11.22”样品中的分布

菲系列化合物广泛存在于原油中,在油气地球化学领域主要用于分析原油的成熟度^[17]。m/z 178常用于判断环境中多环芳烃的来源,诊断比值蒽/(蒽+菲)<0.10被认为多环芳烃来源于石油产品,蒽/(蒽+菲)>0.10被认为来源于不完全燃烧产物^[18-19]。甲基菲(Methyl-phenanthrene, MP)(m/z 192)有5种异构体,以3-和2-、9-/4-和1-MP的形式成对出现。4-MP在原油中的天然含量不高,一般只能检测到其余4种异构体,其中α位的9-/1-取代基热稳定性弱于β位的3-/2-取代基,因此随着热解温度升高或成熟度增加,不可避免地发生甲基重排作用,使得9-/1-甲基减少,3-/2-甲基丰度增加^[20]。另一方面,由于线性的甲基蒽(Methyl-anthracene, MA)热稳定性弱于非线性的MP,在漫长地质年代形成原油的过程中,MA在地质加热条件下分解,导致原油中MA的含量相对于MP而言很低,甚至检测不到^[21]。

菲(Phenanthrene, Phe)、蒽(Anthracene, Ant)、MP、MA在“11.22”样品中的分布如图1所示。由图可见,Phe,3-、2-、9-、1-MP的丰度较高,能明显观察到,但是α位的9-/1-MP含量高于β位的3-/2-,说明“11.22”原油的成熟度较低。Ant、2-MA的含量明显低于Phe和MP,这与前人的研究成果一致^[21]。

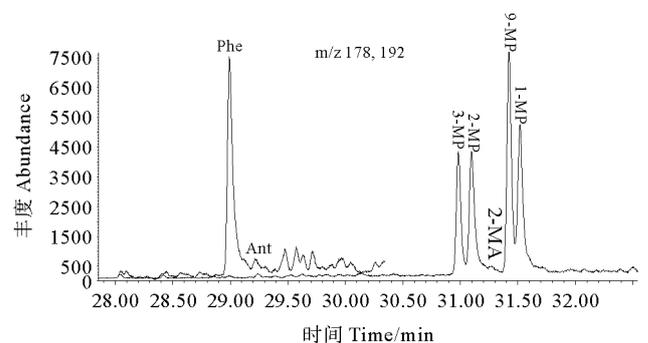


图1 “11.22”样品(3 d)中菲、蒽(m/z 178)和甲基菲、甲基蒽(m/z 192)的离子色谱图

Fig. 1 Mass-chromatograms of mass 178, (Phe, Ant) and 192 (MP and MA) of “11.22” oil sample (3 d)

2.2 油种鉴别诊断比值抗风化能力评价与筛选

受风化作用影响较小是成为特征诊断比值的重要标准之一。本文使用相对标准偏差(RSD%)来衡量风

化作用对诊断指标的影响,若 $RSD\% < 5$,认为诊断比值受风化作用的影响较小; $5 < RSD\% < 10$,表明风化作用对诊断比值存在一定的影响,可作为辅助指标加以利用; $RSD\% > 10$,则认为该诊断比值明显受到风化作用的影响,已经不具备溢油鉴别意义^[12]。

在“11.22”样品中,菲、蒽化合物油种鉴别诊断比值随风化时间的变化情况见图2。双纵坐标图2(a)至(d)分别给出了2-MA/3-MP、2-MA/2-MP、2-MA/9-MP、2-MA/1-MP、2-MA/(9+1)-MP、2-MA/(3+2)-MP、2-MA/ Σ MP、Ant/(Ant+Phe)四组诊断比值的稳定性,图2(e)列明了诊断比值(3+2-)/(9+1-)MP的变化趋势。在对含量较低的色谱峰2-MA和Ant积分时,每次选择几乎相同的起始时间和终止时

间,计算出相应的诊断比值,然后将两次诊断比值结果进行平均,得到诊断比值平均值,以此保证诊断比值的准确性。

可以看到,9个油种鉴别诊断比值具有较强的抗风化能力,在142 d的自然风化周期内, $RSD\%$ 均在10以内,其中(3+2-)/(9+1-)MP受风化作用影响最弱($RSD\% = 1.69$,见图2(e)),Ant/(Ant+Phe)受风化作用影响最大($RSD\% = 8.99$,见图2(d))。另外,2-MA/2-MP(见图2(a))、2-MA/9-MP(见图2(b))、2-MA/ Σ MP(见图2(d))的 $RSD\%$ 均小于5,说明受自然风化作用影响不明显,在油种鉴别时,特别是经历风化过程的样品,应优先考虑使用。

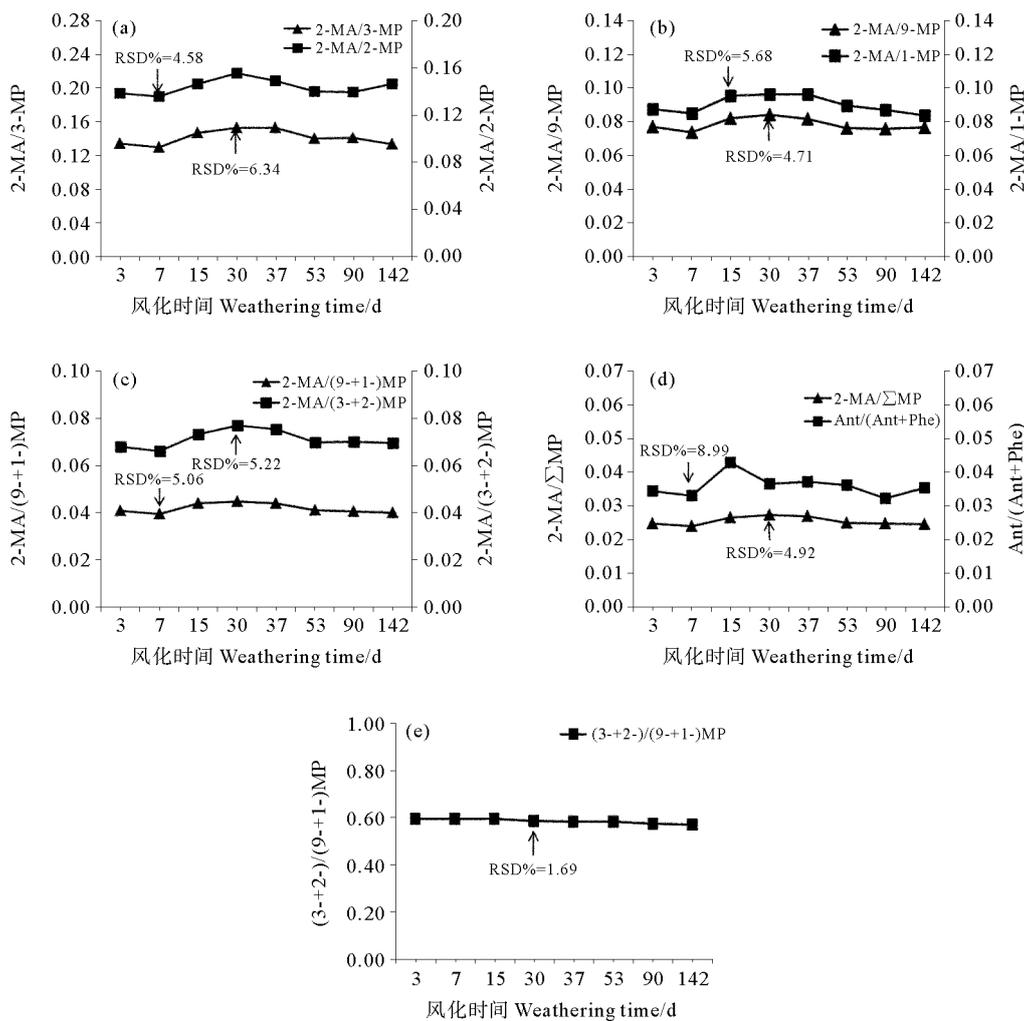


图2 油种鉴别诊断比值在不同风化阶段“11.22”样品中的变化

Fig. 2 Variation of diagnostic ratios for oil species identification of “11.22” samples in different weathering stages

基于菲、蒽化合物的油种鉴别诊断比值继承了多环芳烃的相对分子质量大、稳定性高等优点,其在自然环境中的抗风化能力强于正构烷烃诊断比值,更加适用于鉴别经历严重风化过程的溢油样品种类。

3 结论

基于以上结果和分析,得到以下结论:

(1)在为期142 d的自然风化过程中,诊断比值2-MA/

2-MP、2-MA/9-MP、2-MA/ Σ MP、(3+2)MP/(9+1)MP 的相对标准偏差 RSD% <5 ,在油种鉴别时优先考虑使用;诊断比值 2-MA/3-MP、2-MA/1-MP、2-MA/(9+1)MP、2-MA/(3+2)MP、Ant/(Ant+Phe)的 RSD%介于 5~10 之间,说明受到一定程度的自然风化作用影响,在油种鉴别时可以作为辅助指标加以利用。

(2)经过抗风化能力评价和筛选的油种鉴别诊断比值在对不明溢油源,特别是经历风化过程的样品进行油种鉴别时,结论将更加准确、可信。

参考文献:

- [1] Wang Z D, Fingas M F. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques[J]. Marine Pollution Bulletin, 2003, 47(9-12): 423-452.
- [2] 姜独祯. 海洋石油平台溢油在线监控预警集成系统研究与开发[D]. 青岛: 中国海洋大学海洋地球科学学院, 2014.
Jiang D W. Research and Development on Online Oil Spill Monitoring and Early Warning Integrated System of Offshore Oil Platform [D]. Qingdao: College of Marine Geosciences, Ocean University of China, 2014.
- [3] 王传远, 车桂美, 盛彦清, 等. 碳同位素在溢油鉴定中的应用研究[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(7): 21-24.
Wang C Y, Che G M, Sheng Y Q, et al. Application of carbon isotope in oil spill identification[J]. Environmental Pollution & Control, 2009, 31(7): 21-24.
- [4] 白红妍, 韩彬, 郑立, 等. 燃料油与典型渤海原油指纹特征差异性初探[J]. 理化检验-化学分册, 2013, 49(3): 260-265.
Bai H Y, Han B, Zheng L, et al. Preliminary study on difference of fingerprint characteristics between fuel oil and typical crude oil from Bohai Sea[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2013, 49(3): 260-265.
- [5] 满庆祥, 孙延伟, 张颖焱, 等. 进口原油与燃料油快速鉴别方法探讨[J]. 化学分析计量, 2008, 17(4): 74-75.
Man Q X, Sun Y W, Zhang Y Y, et al. A method for rapid identification of imported crude oil and fuel oil[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2008, 17(4): 74-75.
- [6] 尹晓楠. 基于三维荧光光谱和小波分析的油品种类识别技术研究[D]. 青岛: 中国海洋大学化学化工学院, 2012.
Yin X N. Studies on the Identification of Oil Types base on 3D Fluorescence Spectroscopy and Wavelet Analysis[D]. Qingdao: College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, 2012.
- [7] 刘倩倩, 孙健, 林雨霏, 等. 基于费谢尔判别法的原油/燃料油鉴别技术研究[J]. 化学分析计量, 2012, 21(5): 27-29.
Liu Q Q, Sun J, Lin Y F, et al. Species identification technique of crude oil and fuel oil by fisher discrimination method[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2012, 21(5): 27-29.
- [8] 陈楠, 林雨霏, 姬泓巍, 等. 费谢尔判别法鉴别原油/燃料油[J]. 化学分析计量, 2014, 23(2): 85-87.
Chen N, Lin Y F, Ji H W, et al. Properties identification of crude oil and fuel oil by fisher discrimination[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2014, 23(2): 85-87.
- [9] Zhang H J, Wang C Y, Zhao R X, et al. New diagnostic ratios based on phenanthrenes and anthracenes for effective distinguishing heavy fuel oils from crude oils[J]. Marine Pollution Bulletin, 2016, 106: 58-61.
- [10] 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): 173-177.
Luo X, Ma Q M, Zhang C S. Changes of chemical composition of light crude oil weathered in short-term[J]. Marine Environmental Science, 2008, 27(2): 173-177.
- [11] 孙菲, 马启敏. 风化过程对船舶燃料油组分及其指纹特征的影响[J]. 海洋环境科学, 2014, 33(1): 83-88.
Sun F, Ma Q M. Impact on composition and fingerprint characteristics in ship fuel oil of weathering process[J]. Marine Environmental Science, 2014, 33(1): 83-88.
- [12] 贺世杰, 王传远, 韩彬, 等. 混合原油的甾萜类和多环芳烃标志物短期风化规律研究[J]. 海洋学报, 2015, 37(2): 1-10.
He S J, Wang C Y, Han B, et al. Effect of short-time weathering on biomarker ratios of terpanes, steranes and PAHs in two different mixing oil[J]. Haiyang Xuebao Acta Oceanologica Sinica, 2015, 37(2): 1-10.
- [13] GB/T 21247-2007. 海面溢油鉴别系统规范[S].
GB/T 21247-2007. Specifications for Identification System of Spilled Oils on the Sea[S].
- [14] 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 Y Y, Wang M, Lu H W, et al. Weathered regulation of oil residue in natural coastal zone environment[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(9): 1741-1747.
- [15] Wang Z D, Fingas M, Sergy G. Study of 22-year-old arrow oil samples using biomarker compounds by GC/MS[J]. Environmental Science and Technology, 1994, 28(9): 1733-1746.
- [16] Song D D, Liang S K, Guo L G, et al. Evaluation of biodegradability of hydrocarbon biomarkers in a field trial for oil-contaminated shoreline bioremediation[J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2013, 22: 1070-1076.
- [17] 王传远, 贺世杰, 王敏, 等. 海洋风化溢油鉴别中特殊芳烃标志物的应用[J]. 环境化学, 2009, 28(3): 427-431.
Wang C Y, He S J, Wang M, et al. Identification of weahered crude oils by aromatic hydrocarbon fingerprinting[J]. Environmental Chemistry, 2009, 28(3): 427-431.
- [18] Budzinski H, Jones I, Bellocq J, et al. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary[J]. Marine Chemistry, 1997, 58(1-2): 85-97.
- [19] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, et al. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition[J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(4): 489-515.
- [20] Radke M, Welte D H, Willsch H. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbon: influence of the organic matter type[J]. Organic Geochemistry, 1986, 10(1-3): 51-63.
- [21] Wang Z D, Stout S A. Oil Spill Environmental Forensics: Fingerprinting and Source Identification. Boston[M]. MA: Academic Press, 2007: 344.

Weathering Resistance Ability of Diagnostic Ratios Based on Phenanthrenes and Anthracenes for Oil Species Identification

ZHANG Hai-Jiang^{1,2}, HAN Bin³, WANG Chuan-Yuan⁴, YIN Xiao-Nan², WANG Jiang-Tao¹

(1. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Yantai Oil Spill Response Technical Center of Yantai Maritime Safety Administration, Yantai 264000, China; 3. First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao 266061, China; 4. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China)

Abstract: Oil spill samples of Sinopec oil pipeline blast accident, which happened on Nov 22, 2013, were collected periodically, and then analyzed by gas chromatography/mass spectrometry. The long term weathering resistance ability of diagnostic ratios based on phenanthrenes and anthracenes for crude oil/fuel oil identification were investigated under natural weathering conditions. The experimental results showed that these diagnostic ratios exhibited strong anti-weathering ability for a period of 142 days. The relative standard deviation (RSD%) of 2-MA/2-MP, 2-MA/9-MP, 2-MA/(3+2+9+1-) MP (2-MA/ \sum MP) and (3+2-)/(9+1-) MP were less than 5. Moreover, 2-MA/3-MP, 2-MA/1-MP, 2-MA/(9+1-) MP, 2-MA/(3+2-) MP and Ant/(Ant+Phe) also demonstrated relative strong anti-weathering ability and the RSD% lay between 5 and 10.

Key words: natural weathering; oil species identification; diagnostic ratio; weathering resistance ability

责任编辑 徐 环