

渤海原油的蒸发风化对油指纹的影响

孙培艳, 曹丽歆, 李梅, 周青, 赵玉慧, 王鑫平

(国家海洋局 北海环境监测中心, 山东 青岛 266033)

摘要: 选取渤海 3 个不同区块不同平台的原油样品, 进行室内蒸发风化模拟实验。采用气相色谱法和气相色谱-质谱联用法, 分析了在不同风化程度(最大风化、最大风化的 1/3、最大风化的 2/3)下正构烷烃、生物标志化合物以及用于溢油鉴别的诊断比值在风化过程中的变化特征, 探讨了渤海不同原油的蒸发变化过程, 对渤海溢油鉴定具有重要的借鉴作用。

关键词: 正构烷烃; 生物标志物; 诊断比值; 风化

中图分类号: P76

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2009)02-0022-05

随着陆地资源的日趋匮乏和人类对能源需求的迅速增长, 海洋石油工业和海上石油运输蓬勃发展, 石油污染日趋严重。石油泄漏到海面上将经历蒸发、溶解、乳化、分散、光氧化、吸附和降解、生物降解等风化过程, 其中蒸发过程占重要地位。蒸发是海面溢油中的较轻石油烃组分从液态变为气态向大气进行质量传输的过程, 是溢油质量传输过程的主要部分, 特别是轻质原油或成品油如汽油、柴油等, 蒸发损失有的可达溢油总量的一半以上^[1,2]。蒸发在改变溢油总量、影响油的组成的同时, 也改变着油的性质, 使油密度、黏度、表面张力等增加, 倾点上升。此外, 蒸发还影响着其他风化过程, 如扩散、乳化、溶解等。了解蒸发过程有助于对海上溢油残留量的预报, 应急决策的制定和环境损害的评估, 作者采用室内模拟方式, 对蒸发过程中正构烷烃、生物标志物类物质的变化规律及溢油鉴定所用指标稳定性进行研究, 为风化溢油样品鉴别提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料

选自渤海 2 个区块的 3 个原油样品, 分别标注为 a_1 , a_2 , a_3 。 a_1 为区块 1 某平台混合油样, a_2 为区块 2 某平台混合原油样, a_3 为区块 2 某平台(不同于 a_2)的单井原油样。

1.2 方法

室内模拟风化实验在实验室通风橱水浴池中进行, 取约 1 g 原油样品, 铺展于培养皿中, 将培养皿漂浮于恒温水域上, 水浴锅置于通风橱内。控制水浴温度 30℃, 水浴上方风速恒定为 3 m/s, 接近海上正常风速。定时称量培养皿(包括油样)质量, 记录其质量损失, 直至质量损失速度很小为止(最后一次定

为最大风化)。选取 3 个风化程度, 即最大风化、最大风化的 1/3、最大风化 2/3 样品分析其各组分的变化。

1.3 仪器与试剂

1.3.1 仪器

岛津 2010 气相色谱仪(配有 FID 检测器及 30 m×0.32 mm 的 DB-5 毛细管色谱柱)、岛津 GCMS-QP2010 气相色谱-质谱联用仪、离心机、氮吹仪、层析柱(200 mm×10.5 mm, PTFE 龙头)。

1.3.2 试剂

正己烷(色谱纯)、苯(色谱纯)、层析硅胶(100~200 目, 青岛海洋化工厂产品)、正构烷烃(sepulco 公司产品)混合标准溶液、 $C_{24}D_{50}$ (Chem service 公司产品)、 5α -雄甾烷(sigma 公司产品)、 $\alpha\alpha\alpha$ 20R 24R-ethylcholestane(Chiron AS 公司产品)、 17β (H), 21α (H)-hopane(Chiron AS 公司产品)。

1.4 样品的前处理

称取约 0.2 g 油样, 溶于 10 mL 正己烷中。加入少量无水硫酸钠, 以 3 000 r/min 离心 15 min。在带有特富隆活塞层析柱底部加玻璃棉, 加入 3 g 活化硅胶, 顶部放入 0.5 cm 的无水硫酸钠, 加入油溶液, 加入替代标准, 然后用 12 mL 的正己烷洗出脂肪烃(F1), 洗出液用氮吹仪浓缩到 0.5~1 mL, 再加入相应的内标。

收稿日期: 2007-01-20; 修回日期: 2007-05-10

基金项目: 国家海洋局重点科研资助项目“油指纹库关键技术研究”

作者简介: 孙培艳(1971-), 女, 山东临沂人, 高级工程师, 博士, 主要从事油指纹的鉴定研究, E-mail: spy2000@yahoo.com 曹丽歆, 通信作者, 电话: 0532-85625513-208; E-mail: clx@qingdaonews.com

1.5 分析条件

1.5.1 毛细管气相色谱分析

正构烷烃、姥鲛烷和植烷以及总石油烃($n-C_8 \sim n-C_{40}$)采用 GC-FID 分析。分析条件为:载气:氦气, 2.5 mL/min; 进样口温度: 290°C; 检测器温度: 300°C; 升温程序为: 50°C 保持 2 min, 以 6°C/min 的速度升到 300°C, 在 300°C 保持 16 min; 进样量: 1 μ L; 进样方式: 不分流, 进样时间: 1 min。

1.5.2 毛细管气相色谱-质谱分析

生物标志化合物采用 GC/MS 分析。在全扫描方式下扫描谱图进行组分定性, 用 SIM 方式进行各组分的定量测定。色谱柱为 30 m \times 0.25 mm 的 DB-5

毛细管色谱柱。色谱分析条件如下: 载气: 氦气 (1.0 mL/min); 进样方式: 不分流进样; 进样口温度: 290°C; 检测器温度: 300°C; 用于生物标志化合物的升温程序为: 在 50°C 保持 2 min, 以 6°C/min 升到 300°C, 保持 16 min。

2 结果和讨论

2.1 风化过程中正构烷烃 (含姥鲛烷、植烷) 变化规律

3 种原油不同风化程度正构烷烃总浓度及相对未风化损失 (公式表示) 见表 1, 正构烷烃 (含姥鲛烷、植烷) 组分分布变化比较见图 1~图 3。

表 1 3 种原油室内不同风化程度正构烷烃总质量比

Tab. 1 The total n-alkanes concentration changes of three kinds of crude oil and its weathered oils

风化程度	正构烷烃总量质量比 (μ g/g)			相对风化损失 (%)		
	a_1	a_2	a_3	a_1	a_2	a_3
未风化	118 051.9	27 065.68	13 668.9	0.00	0.00	0.00
风化程度 1	115 042.1	16 899.83	14 705.49	2.55	37.56	-7.58
风化程度 2	91 246.48	16 919.31	16 896.55	22.71	37.49	-23.61
风化程度 3	80 359.62	17 464.34	16 343.45	31.93	35.47	-19.57

从 3 种原油室内不同风化程度正构烷烃总质量比变化可以看出: a_1 正构烷烃总质量比随风化程度增加而减小, 这说明其在风化过程中主要损失的是正构烷烃, 其他组分的损失速度明显低于正构烷烃。 a_2 在第一个风化程度下正构烷烃质量比明显降低, 其后随风化程度增加而略有增加, 这可能是因为在第一个风化程度下, 正构烷烃的损失明显高于其他组分, 致使其浓度降低, 而此时易风化的低分子质量正构烷烃多数已经消耗, 其后正构烷烃损失速度降低, 其他物质损失大于正构烷烃, 使正构烷烃质量比

升高。 a_3 在前两个风化程度下正构烷烃浓度随风化程度增加明显升高, 到第 3 个风化程度正构烷烃质量比有所降低, 在实验室观察到风化过程中不断有大量气泡冒出, 此油样为单井油样, 没有经过平台混合原油所经历的脱水脱气处理过程, 推测可能在样品中含有大量天然气等轻烃组分等, 随风化的进行这些组分大量损失, 导致所测正构烷烃质量比升高, 到第 3 个风化程度时, 这些轻烃组分和水分已经消耗殆尽, 正构烷烃损失速度占优势, 浓度降低。

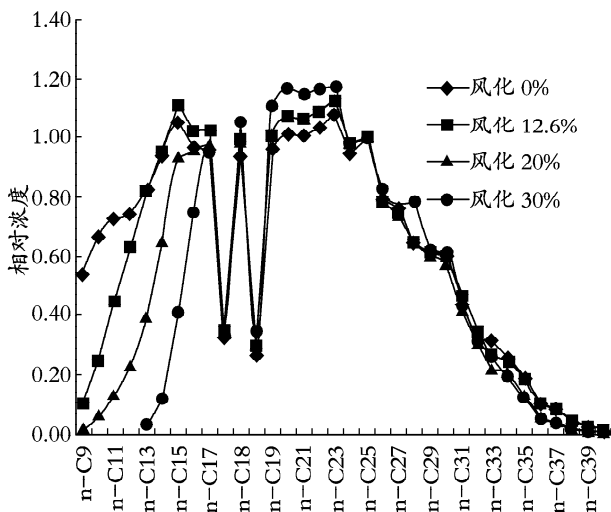


图 1 a_1 室内风化正构烷烃组分变化比较

Fig. 1 The n-alkane constituent changes of the a_1 crude oil and its weathered oils

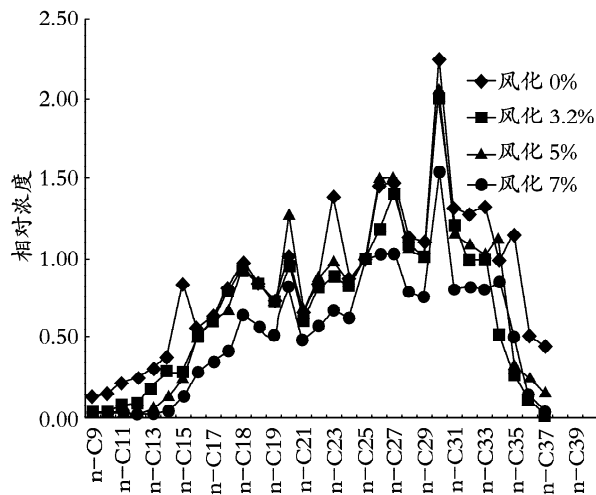


图 2 a_2 室内风化正构烷烃组分变化比较

Fig. 2 The n-alkane constituent changes of the a_2 crude oil and its weathered oils

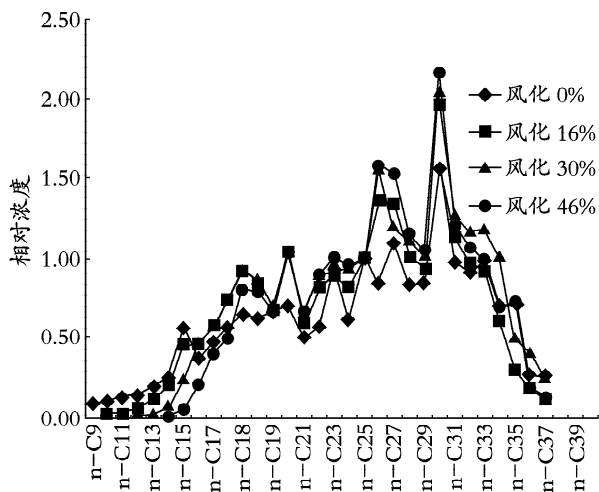


图3 a₃室内风化正构烷烃组分变化比较

Fig. 3 The n-alkane constituent changes of the a₃ crude oil and its weathered oils

通常正构烷烃的风化作用因分子质量不同而异,一般情况下分子质量越小低风化越明显。n-C15以后的烃类受风化的影响较小,n-C20 可视为较难风化的烃类^[3]。由图1~图3可以看出,风化过程中低碳数正构烷烃浓度逐渐降低;中高碳数正构烷烃在有的样品中比较稳定,某些组分随风化程度增大而升高,而在有的样品中则有所变化且规律不明显。这是由于在风化过程中低碳数正构烷烃是主要损失的物质,其损失程度大于其他组分,因此能够明显表现出降低的趋势;而中高碳数正构烷烃本身含量变化不大,其浓度变化受本身含量变化与其他组分含量变化共同影响,因此可能出现因轻组分大量损失而浓度升高,也可能出现其他无规律变化。

2.2 风化过程中甾类和萜类生物标志化合物变化规律

所谓“生物标志化合物”,是指在现代沉积物或古老沉积岩以及原油等各种地质体乃至宇宙物中发现的,具有以下几个明显特征的有机化合物^[4]:

(1) 这些化合物是由生物(植物或动物)合成的,而非生物合成的机率很低。

(2) 具有相当稳定的化学性质,在漫长的地质历史过程中其组成没有发生变化或者只遭受过少量的变化,如失去官能团,碳=碳双键的氢化或芳构化等,但仍然保留可辨认的,从生物先驱物所继承下来的基本碳骨架特征。

(3) 结构特殊,碳骨架与一些已知的天然产物具有明显的联系。

(4) 可以提供有关沉积环境、有机质来源等方面的重要信息,其中甾类和萜类化合物是原油中非常

重要的生物标志物。3种原油室内风化生物标志化合物总浓度变化趋势见图4,图5。我们可看出这3种原油在实验室模拟蒸发风化过程中生物标志化合物都非常稳定,各组分相对浓度几乎保持不变,表现出很好的抗风化能力,这说明蒸发风化对生物标志物的影响很小。

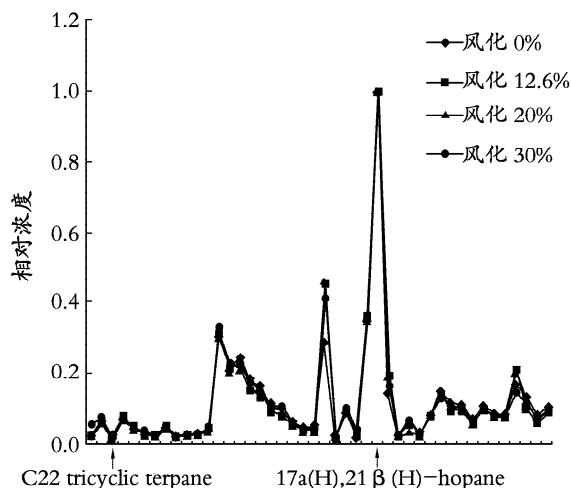


图4 a₁室内风化生物标志物组分变化比较

Fig. 4 Biomarkers constituent change of the a₁ crude oil and its weathered oils

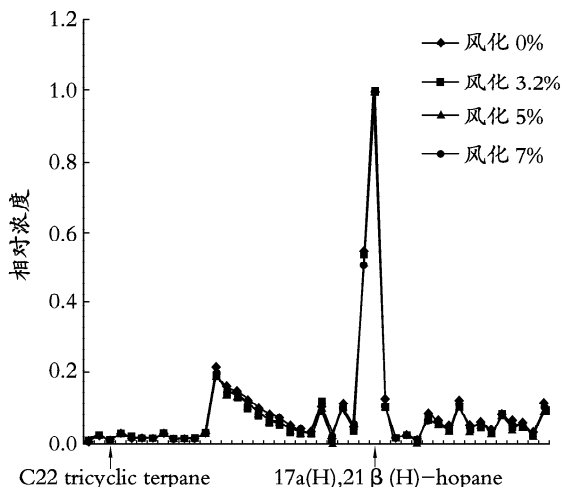


图5 a₂室内风化生物标志物组分变化比较

Fig. 5 Biomarkers constituent change of the a₂ crude oil and its weathered oils

2.3 风化过程中诊断比值稳定性分析

关于溢油的研究已有大量的报道,而对于溢油指示物(或指标)研究则较少。所谓溢油指示物就是选择那些既能表征溢油固有特征又受风化和分析误差影响较小的成分(或指标),作为溢油谱图指纹的数据处理信息点,以便于准确地判别溢油的来源^[5]。将目前欧洲和加拿大等国家溢油鉴定机构常

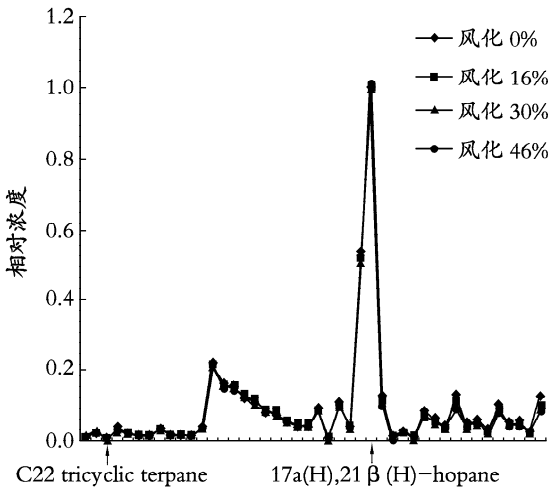


图 6 a₃ 室内风化生物标志物组分变化比较

Fig. 6 Biomarkers constituent change of the a₃ crude oil and its weathered oils

用来进行溢油鉴定的诊断比值^[6,7]的相对标准偏差

计算结果列于表 2,从表 2 中可以看出正构烷烃(含姥鲛烷和植烷)4 个特征比值中,除 Pr/(Ph+ Pr)外,其他诊断比值标准偏差均小于 5%,C18/(Ph+ C18)受风化影响较小,两种原油相对标准偏差值均小于 5%。比较两种原油的稳定性,可得出 a₁ 原油各正构烷烃特征比值比 a₂ 和 a₃ 原油在风化过程中更加稳定,这与 a₁ 原油较高的正构烷烃(含姥鲛烷、植烷)含量水平有关系;生物标志化合物诊断比值相对于正构烷烃(含姥鲛烷、植烷)和多环芳烃类诊断比值稳定性要高,从表 2 中可以看出,除 Ts/Tm、C29 $\alpha\beta\beta$ /($\alpha\beta\beta$ + $\alpha\alpha\alpha$)、C29 $\alpha\alpha\alpha$ (S/(S+R))和 C28 $\alpha\beta$ /(C28 $\alpha\beta$ +C30 $\alpha\beta$) 4 种特征比值个别相对标准偏差较高外,其他特征比值的相对标准偏差均在 5% 范围内(含 5%)。特别是 31 $\alpha\beta$ (S/(S+R))、C32 $\alpha\beta$ (S/(S+R))和 C33 $\alpha\beta$ (S/(S+R)) 3 种比值在 3 种原油风化过程中最为稳定,相对标准偏差均为<3%。

表 2 3 种原油诊断比值在风化过程中的稳定性数据

Tab. 2 Diagnostic ratios of the three kinds of crude oil and its weathered oils

诊断比值(%)	a ₁ 原油及 3 种不同室内风化样品诊断比值的相对标准偏差	a ₂ 原油及 3 种不同室内风化样品诊断比值的相对标准偏差	a ₃ 原油及 3 种不同室内风化样品诊断比值的相对标准偏差
正构烷烃			
C17/(Pr+ C17)	0.70	3.27	2.28
C18/(Ph+ C18)	1.39	0.50	1.31
Pr/(Ph+ Pr)	4.73	6.64	8.97
(C19+C20)/ Σ (C19~C22)	0.37	2.63	2.99
生物标志化合物			
C23 蒽/(C24+C23 蒽)	4.74	0.99	1.62
Ts/(Tm+Ts)	4.26	7.81	2.50
C28 $\alpha\beta\beta$ /($\alpha\beta\beta$ + $\alpha\alpha\alpha$)	3.39	1.29	4.02
C29 $\alpha\beta\beta$ /($\alpha\beta\beta$ + $\alpha\alpha\alpha$)	9.09	2.36	2.61
C29 $\alpha\alpha\alpha$ (S/(S+R))	7.86	4.14	8.08
C27 $\alpha\beta\beta$ /C27-C29 $\alpha\beta\beta$	2.66	2.20	1.70
C28 $\alpha\beta\beta$ /C27-C29 $\alpha\beta\beta$	3.22	4.22	3.70
C29 $\alpha\beta\beta$ /C27-C29 $\alpha\beta\beta$	5.00	3.65	4096
C28 $\alpha\beta$ /(C28 $\alpha\beta$ +C30 $\alpha\beta$)	44.12	9066	6.75
C29 $\alpha\beta$ /(C29 $\alpha\beta$ +C30 $\alpha\beta$)	1.02	2.37	1.40
C31 $\alpha\beta$ (S/(S+R))	1.06	1.13	0.93
C32 $\alpha\beta$ (S/(S+R))	1.55	0.87	2.21
C33 $\alpha\beta$ (S/(S+R))	1.37	0.48	0.45
C34 $\alpha\beta$ (S/(S+R))	4.34	2.62	1.48
C35 $\alpha\beta$ (S/(S+R))	1.78	4.30	1.71

3 结论

通过对渤海 3 个原油的实验室模拟风化结果分析发现,蒸发风化对低碳数的正构烷烃影响较大,随着低碳数正构烷烃的损失,中高碳数正构烷烃相对含量增大;一些甾、萜烷类生物标志物(m/z 191 和 m/z 217)受蒸发风化影响很小,表现出很强的抗蒸发风化能力。饱和烃中 19 个常用于溢油鉴别的特征比值中除 $Pr/(Ph+Pr)$ 、 $C_{29\alpha\alpha\alpha}(S/(S+R))$ 和 $C_{28\alpha\beta}/(C_{28\alpha\beta}+C_{30\alpha\beta})$ 3 个特征比值原始油样和风华油样的相对标准偏差超过 5% (小于 10%) 外,其余特征比值的相对标准偏差都未超过 5%,进一步说明了这些特征比值的抗风化能力。

参考文献:

[1] Bulter J N. Transfer of petroleum residues from sea to air; Evaporative Weathering[A]. Windom H L, Duce R

A. Marine pollutant transfer[C]. Toronto: Lexington Books, 1976. 201-212.

[2] 中国科学院地球化学研究所. 有机地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1982. 69-108.

[3] 杜怀勤, 孙华. 气相色谱法在海洋溢油鉴别中的应用研究[J]. 汽油田环境保护, 2001, 11(2) 38-40.

[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] 曾宪章, 梁狄刚. 中国陆相原油和生油岩中的生物标志物[M]. 甘肃: 科学技术出版社, 1989.

[6] 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): 14-20.

[7] Wang Zhendi, Merv F. Fingas P L. Characterization and identification of the Detroit River mystery oil spill (2002) [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1038: 201-214.

[8] Daling Per S, Faksness L G. Improved and standardized methodology for oil spill fingerprinting[J]. *Environmental Forensics*, 2002, 3: 263-278.

Studies on effects of Bohai crude oil fingerprint in simulant evaporation weathering in laboratory

SUN Pei-yan, CAO Li-xin, LI Mei, ZHOU Qing, ZHAO Yu-hui, WANG Xin-ping
(North China Sea Environment Monitoring Center of State Oceanic Administration, Qingdao 266033, China)

Received: Jan. , 20, 2007

Key words: n-alkanes; biomarkers; diagnostic ratio; weathering

Abstract: We choose three kinds of crude oil from different oil platforms in Bohai Sea to run a simulant evaporation weathering experiment. Oil fingerprint change rules of n-alkanes and biomarkers of the three kinds crude oil were studied at different weathering degrees (the Max weathering , 1/3 of the Max weathering , 2/3 of the Max weathering) and the stabilities of diagnostic ratios were also investigated by GC and GC/MS . We can know the rule of the crude oil evaporation weathering in Bohai Sea.

(本文编辑:张培新)