

# 柴油的中重度风化鉴别指标研究

贺世杰<sup>1,2,3,4</sup>, 王传远<sup>1</sup>, 于洪军<sup>2</sup>, 徐兴永<sup>2</sup>

(1. 中国科学院 烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003; 2. 国家海洋局 第一海洋研究所, 山东 青岛 266061; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 鲁东大学 海岸研究所, 山东 烟台 264025)

**摘要:** 以柴油为研究对象, 采用溢油风化模拟实验, 从分子级水平揭示中长期风化作用对溢油组成的影响。利用相对偏差和重复性限法进行评价和筛选, 研究表明, 柴油在较短时间(10 d)内, phytane/*n*-C18 和 pristane/phytane 特征比率可较好地作为油品鉴别的依据; 在 10~30 d 的风化期间, pristane/phytane 仍可作为油品鉴别的依据; 较长期的风化过程后, 上述三个正构烷烃特征比率对于油品鉴别已不再具备意义。所选多环芳烃诊断比值指标中, 除 MNR、MP/P 外, 其他参数(MPI-1, MPI-2, Rc, MPDF1, MPDF2, MNR)相对标准偏差在 1.10%~5.40%, 可较好地用于重度风化溢油源鉴定。

**关键词:** 风化模拟实验; 中重度风化; 燃料油; 溢油指纹鉴别; 重复性限法

中图分类号: O657.63; TQ413.213 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2014)01-0027-06  
doi: 10.11759/hyxx20130103001

分析研究表明, 中国海上溢油事故发生频率的持续增加, 使得我国海洋石油污染对周边海域生态环境和安全造成潜在威胁<sup>[1-2]</sup>。准确描述、识别、分类和量化灾难性泄漏时释放到环境中的所有碳氢化合物来源, 对于评估污染损害和解决责任争端具有重要意义。进入海洋环境中的溢油即时发生的蒸发、光化学氧化和微生物降解等一系列风化过程, 特别是重度风化过程, 会强烈改变溢油的化学组成和物理性质, 导致油样固有的特征信息受到不同程度的干扰和破坏, 给溢油鉴别造成诸多困难。

原油中较难风化的生物标志化合物指标的相关研究起步较早, 成果丰富<sup>[3-7]</sup>。相比较而言, 成品油类型多, 组分各异, 如燃料油的组分比原油的组分变化大, 柴油中最主要的组成是饱和碳氢化合物, 缺少甾烷等生物标志物, 成品油的风化过程与原油风化过程有较大差异, 主要的生物标志化合物指标也有所不同, 成果匮乏。据统计, 每年在海洋石油污染的 48% 的事件是与燃油相关的, 而只有 29% 的事件是与原油有关的<sup>[8]</sup>。对成品油, 特别是燃料油的溢油风化规律及其鉴别指标的研究有待加强。目前, 对成品油的研究多注重不同类型油品的短期风化研究<sup>[4, 9-13]</sup>。实际情况下, 针对成品油的中长期风化规律的研究也具有重要的研究价值, 但通过风化实验研究燃料油的重度风化规律并应用于海洋溢油鉴别方面的报道并不多。本文通过模拟实验研究柴油的风化过程, 探讨该种成品油的中重度风化规律, 利用相对偏差和重

复性限法进行评价和筛选该种成品油的鉴别指标, 为相关事故的中长期仲裁提供技术支持。

## 1 实验

### 1.1 模拟风化实验

样品为中石油出品的炼制柴油为俄罗斯原油的-10 号柴油, 为了模拟海水常温、有风、晴天条件下溢油的风化(扩散、挥发、溶解、油水乳化、光化学氧化、生物降解等)过程, 根据海面溢油鉴别系统规范(HY 043-1997), 将 2 L 的大烧杯固定在实验架上, 先向大烧杯中各加入 1 L 已经除去微生物的海水, 再向大烧杯中加入柴油 20 mL, 使其形成 1.5 mm 厚油膜, 在露天平台进行的, 风化时间总计 210 d。实验油品分第 10 d、第 20 d、第 30 d 和第 210 d 取样分析检测。

### 1.2 试剂

本研究所用正己烷和二氯甲烷均为色谱纯(美国 Tedia 试剂公司); 硅胶(100-200 目) 180℃烘烤 20 h, 加 5% 蒸馏水去除活性; 玻璃棉和硫酸钠在玛

收稿日期: 2013-01-03; 修回日期: 2013-03-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40806048, 41206089); 烟台市科技发展计划项目“烟台近海溢油事故油指纹鉴别新技术的开发和应用”(2011060)

作者简介: 贺世杰(1977-), 男, 山东烟台人, 博士研究生, 主要从事海洋环境研究, E-mail: qingji123@gmail.com; 王传远, 通信作者, 副研究员, E-mail: wangchy6111@163.com

璠研钵中研细后放置马弗炉 350 °C 烘烤 4 h, 并置于干燥器中冷却至室温待用。内标为 10 µg/mL 的 5 $\alpha$ -雄甾烷, 溶剂为异辛烷。

### 1.3 样品分析

正构烷烃、姥鲛烷和植烷定性: 选取特征碎片离子( $m/z$  85)进行检测。甾、萜烷类生物标志物定性: 通过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。多环芳烃、烷基化多环芳烃和二苯并噻吩同系物定性: 将样品组分与标准物质保留时间比较进行定性。对模拟后柴油样品和相应未风化原样首先沉淀沥青质; 然后用硅胶/氧化铝(3:1)柱色谱进行分离, 饱和烃和芳烃馏分分别用 220 mL 正己烷和 100 mL 苯冲洗, 非烃馏分用 80 mL 乙醇冲洗。最后饱和烃和芳烃馏分用色谱-质谱联用仪(GC-MS)进行分析鉴定。

### 1.4 仪器条件

气相色谱质谱联用仪 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)为 Agilent GC(6890N)/MS(5973N)。条件: 色谱柱为 Agilent HP-5MS (30 m $\times$  0.25 mm $\times$  0.25  $\mu$ m); 进样口温度为 280 °C, 载气为高纯 He 气, 流量 1.0 mL/min, 恒流模式, 不分流进样。柱温箱采用升温程序: 起始 50 °C, 保持 5 min, 6.0 °C/min 升到 300 °C 保持 20 min。质谱条件: 接口温度 280 °C; 电子轰击离子源, 电子能量 70 eV, 离子源温度 230 °C; 四级杆 150 °C, 溶剂延迟 3 min。运用 Agilent MSD ChemStation 软件, 根据标样的保留时间和特征离子对 PAHs 进行定性, 采用内标法和多点校准曲线进行定量。

## 2 结果与讨论

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。萜烷、甾烷类典型生物标志化合物具有较强的抗风化能力, 可作为原油溢油鉴别的常用化学指纹标志物<sup>[14-16]</sup>, 由于柴油中最主要的组成是饱和碳氢化合物, 缺少甾烷等生物标志物, 并不能利用甾烷类典型生物标志化合物作为鉴别柴油的主要标志化合物, 所以选取适合柴油的鉴别标志物需首要考虑<sup>[17]</sup>。饱和链烷烃指纹信息具有较好的生源指示意义, 一直作为溢油鉴别的重要指标<sup>[18-20]</sup>。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, 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。对于柴油而言, 其正构烷烃的含量组成, 特别是某些特有组分 (姥鲛烷 pristine 和植烷 phytane)的比率在其风化过程中的变化对于溢油鉴别具有非常有价值的作用<sup>[21]</sup>。表 1 列出了此次柴油风化模拟实验过程中一些指标或比值的测定结果。

### 2.1 柴油风化过程中正构烷烃(含姥鲛烷、植烷)变化规律

C17/Pr、C18/Ph 和 Pr/Ph(或 Pr/C17、Ph/C18 和 Ph/Pr)曾被广泛运用到原油溢油鉴定中。从图 1 和表 1 中可以看出: 柴油在经过 10 d 风化, Ph/ $n$ -C18 和 Pr/Ph 比值没有明显的变化, 特别是 Pr/Ph 比值基本保持一个常数; 而 Pr/ $n$ -C17 的变化明显。在 10 d 内, 柴油中组分  $n$ -C18、phytane 和 pristine 具有基本相同的风化速率, 而  $n$ -C17 的风化速率较大, 说明分子质量越小, 受风化过程的影响越显著, 实验结果与其他原油风化研究结果相似<sup>[22]</sup>。在风化实验 20~30 d,  $n$ -C17 特征组分比率显著降低,  $n$ -C18 较 10 d 时的组分丢失不显著, 可能是生物降解优先去除了油品中  $n$ -C17 等正构烷烃。较组分  $n$ -C17 和  $n$ -C18, pr/ph 比值保持相对稳定。在风化 210 d 后,  $n$ -C17 和  $n$ -C18 组分丢失十分显著, Pr/Ph 特征组分比率变化也较明显。这说明柴油在较短的风化时间(10 d)内, 三个特征比率都可以作为油品鉴别的依据, 在 10~30 d 的风化期间, 只有 Pr/Ph 特征比率可以作为仍可作为油品鉴别的依据。有关原油的风化研究得出 C17/Pr、C18/Ph 在 1 个月内的风化过程变化不大的结论<sup>[23]</sup>与本文的研究结果有所不同, 可能说明柴油风化过程与原油风化过程有一定区别。但风化到 210 d 后, 三个特征比率对于油品鉴定都不再具备意义。

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(图 1)。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。这与以往溢油组成变化的监测结果相似, 即溢油发生后的最初几天, 风化主要以蒸发和溶解作用为主<sup>[4, 9]</sup>, 对于中质柴油质量浓度随

表 1 燃料油风化过程中常规参数的变化及其 RSD%值

Tab. 1 Variations of some regular indices and RSD% of fuel oils during weathering

鉴别指标	风化时间 (d)					RSD(%)	绝对偏差	重复性限	评价结果
	0	10	20	30	210				
	样品号								
	CW-0	CW-1	CW-2	CW-3	CW-9				
Pr/Ph	1.44	1.54	1.49	1.83	1.67	6.15	0.11	0.20	Y
Pr/C17	0.24	0.34	0.22	0.39	0.78	52.89	0.14	0.06	N
Ph/C18	0.18	0.22	0.15	0.23	0.44	46.72	0.07	0.03	N
OEP <sub>1</sub>	1.03	1.03	1.01	0.99	0.41	30.39	0.26	0.11	N
OEP <sub>2</sub>	1.02	1.08	1.04	1.02	0.95	4.61	0.04	0.13	Y
CPI <sub>2</sub>	1.28	1.35	1.36	1.30	1.06	9.62	0.10	0.16	Y
LMW/HMW	6.98	6.03	7.86	7.45	1.92	39.79	1.63	0.68	N
C18/(C12-C35)	0.08	0.08	0.09	0.09	0.09	3.10	0.01	0.01	Y
(C21+C22)/(C28+C29)	51.35	118.52	342.78	255.83	36.94	82.86	132.54	23.06	N
MNR	2	1.96	1.87	1.81	0.79	30.03	0.39	0.21	N
MP/P	2.67	2.66	2.44	2.50	2.68	5.31	0.10	0.34	Y
MPI-1	1.31	1.31	1.30	1.31	1.40	3.14	0.03	0.17	Y
MPI2	1.43	1.45	1.39	1.39	1.58	4.32	0.05	0.18	Y
Rc	1.19	1.19	1.18	1.18	1.24	5.40	0.02	0.15	Y
MPDF1	0.64	0.64	0.65	0.65	0.66	2.10	0.01	0.08	Y
MPDF2	0.70	0.71	0.70	0.69	0.75	1.29	0.01	0.09	Y
MPR	1.79	1.79	1.90	1.87	1.97	3.30	0.07	0.23	Y

注：Pr/Ph: pristane/phytane; Pr/n-C17: pristane/n-C17; Ph/n-C18: phytane/n-C18; LMW/HMW:  $\sum C_{21} / \sum C_{22}$ ; OEP<sub>1</sub>=(C<sub>17</sub>+6\*C<sub>19</sub>+C<sub>21</sub>)/(4\*C<sub>18</sub>+4\*C<sub>20</sub>); OEP<sub>2</sub>=(C<sub>21</sub>+6\*C<sub>23</sub>+C<sub>25</sub>)/(4\*C<sub>10</sub>+4\*C<sub>24</sub>); CPI<sub>2</sub>=0.5\*(C<sub>19</sub>+C<sub>21</sub>+C<sub>23</sub>+C<sub>25</sub>+C<sub>27</sub>)/(C<sub>20</sub>+C<sub>22</sub>+C<sub>24</sub>+C<sub>26</sub>+C<sub>28</sub>)+0.5\*(C<sub>19</sub>+C<sub>21</sub>+C<sub>23</sub>+C<sub>25</sub>+C<sub>27</sub>)/(C<sub>18</sub>+C<sub>20</sub>+C<sub>22</sub>+C<sub>24</sub>+C<sub>26</sub>); MN: 甲基萘, MP: 甲基菲; MNR=β-MN/α-MN; MPI-1=1.5(3-MP+2-MP)/(P+9-MP+1-MP); MPI2=3\*2-MP/(1-MP+9-MP); MPDF1=(3-MP+2-MP)/(3-MP+2-MP+9-MP+1-MP); MPDF2=2\*2-MP/(3-MP+2-MP+9-MP+1-MP); PR=2-MP/1-MP; Rc=0.6MPI1+0.40

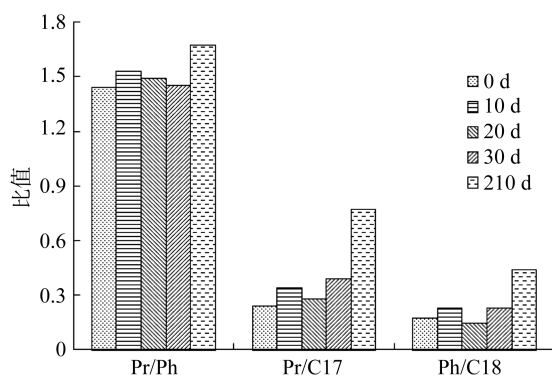


图 1 风化实验中柴油 pr/n-C17、ph/n-C18 和 pr/ph 比值变化图

Fig. 1 Changes of pr/n-C17, ph/n-C18 and pr/ph diesel of fuel oil in weathering experiments

风化变化和柴油风化损失可达体积的 40%~70%; 对于重质或残油的损失量仅有 5%~10%。由表 1 可以看出, 风化实验中轻重烃比值在经过 10 d 后, 下降迅速, 表明中低碳数正构烷烃在风化早期损失严重。而在经过 20~30 d 的风化后, 轻重烃比值较 10 d 时变

化不大, 或有所升高, 说明中高碳数正构烷烃数量在这个过程中表现出明显的降低的趋势。在经过 210 d 风化后, 轻重烃比值较 30 d 时变化较大, 说明这个过程中中低碳数正构烷烃较中高碳数正构烷烃风化损失量大。

## 2.2 柴油风化过程中多环芳烃的变化规律

相比低分子质量生物标志物, 高分子质量生物标志物相对耐风化, 常被用来作为追踪风化油源的标志物<sup>[6, 24-29]</sup>。其中, 原油中的烷基化多环芳烃同系物, 成分复杂, 种类多, 如萘(Naphthalene)、菲(Phenanthrene)、芴(Fluorene)、二苯并噻吩(dibenzo-thiophene)、蒽(Chrysene)。较相应的正构烷烃分子标志物具有稳定性高、易量化等特点, 可用于确认油类污染物的污染源, 以及获取污染物迁移转化方式和途径等信息, 在溢油鉴别等工作中应用广泛<sup>[3-7]</sup>。

在同一族芳烃异构体中, 生物降解的速度受芳烃异构化位置的影响, 通过确定具有相同甲基化程度的单个特殊来源的异构体间的分布特征判断溢油

来源<sup>[21]</sup>。有关萘、菲系列中常用指标有甲基菲指数(methylphenanthrene index, MPI)、甲基菲比值(MPR)和甲基萘指数(MNR,  $MNR = \beta$  甲基萘/ $\alpha$  甲基萘)等, 这些指标曾经作为比较重要的成熟度参数应用于烃源岩有机质成熟度研究<sup>[30-32]</sup>, 目前也逐渐应用于溢油鉴定中。图 2 为柴油经过风化实验后的 MNR、MPI-1、MP/P、MPR 等多环芳烃指标变化图。由图 2 可见, 在风化的各个阶段, 除 MNR 指标外, 其他 MPI-1、MP/P、MPR 等多环芳烃指标没有明显的变化, 相对偏差 RSD%在 1.10%~5.40%, 因此这些指标可以作为中重度风化油品鉴别的依据。MNR 指标在 0~30 d 风化过程中没有明显的变化, 可以作为柴油中度风化的指标; 而在 30~210 d 的风化过程中变化较大, 不适宜做柴油重度风化的鉴别依据。这是因为萘分子质量较小, 容易挥发, 在生物降解严重的情况下, 萘系列化合物甚至完全降解。萘类易风化的特点在最近的其他相关研究中也得到印证<sup>[13]</sup>。

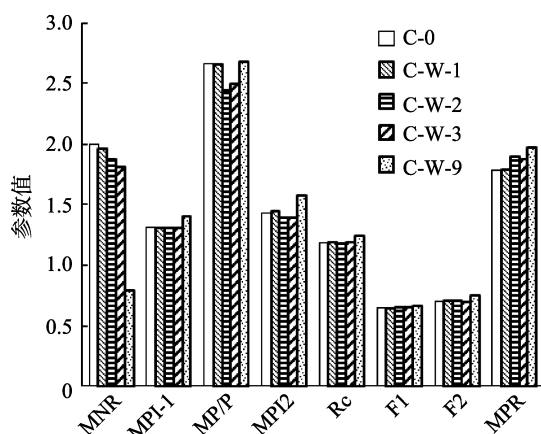


图 2 风化实验中柴油多环芳烃指标变化图

Fig. 2 Changes of polycyclic aromatic hydrocarbon indices of fuel oils during weathering experiments

### 2.3 重复性限法进行诊断比值验证

本文利用重复性限方法<sup>[33]</sup>筛选生物标志物比值。国标中提出用于油指纹鉴别的诊断比值相对标准偏差不能超过 5%, 取相对标准偏差为 5%, 以样本均值代替总体均值, 重复性限的计算公式为:

$$r_{95\%} = 2.8 \times \bar{x} \times 5\% = 14\% \bar{x}$$

重复性限方法要求在重复性条件下, 某一测试组中的两个测量值的差值绝对值小于重复性限  $r$  的概率为 95%。在本研究中, 如果油指纹鉴别分析的两个诊断比值的差值绝对值不超过  $r$ , 则可认为这两个诊断比值相同。当一组诊断比值的极大值与极小值的差小于重复性限时, 评价结果为 Y, 则该组诊断比

值适合用于油指纹鉴别; 当一组诊断比值的极大值与极小值的差大于重复性限时, 评价结果为 N, 该比值则该组诊断比值不适合用于油指纹鉴别。

为进一步考察所选新诊断比值指标是否适合用于海面溢油来源鉴别, 结合诊断比值评价过程中有关的评价条件, 采用重复性限法风化实验的油样进行鉴别, 依据油源鉴别重复性限判别方法, 选取 9 个常用生物标志化合物诊断比值用于油指纹判别, 诊断比值与描述见表 1。

通过对风化实验的油样进行绝对偏差与重复性限比较, 可看出大多数所筛选诊断比值指标的绝对偏差在重复性限以下, 筛选排除的生物标志物比值结果与相对偏差分析结果完全一致, 能够判定两油样来自同一油源。其中 Pr/C17、Ph/C18、OEP<sub>1</sub>、LMW/HMW、(C21+C22)/(C28+C29)和 MNR 指标绝对偏差大于重复性限, 属于不合格诊断比值数据, 这些诊断比值数据的出现可能是由于取样不平均, 分析过程存在误差, 或者所选指标的鉴别意义有限等原因, 因此在进行柴油鉴别时, 需慎重选用这几种指标作为鉴别指标。在有关柴油的海面溢油样品指纹解析研究中只得到 Pr/C17、Ph/C18 特征比值由于受到多重因素的影响在实际柴油溢油鉴定时需谨慎使用的结论<sup>[34]</sup>, 这可能说明鉴别柴油的风化过程较原油风化过程更加复杂, 鉴别指标的选取需更加严格。

### 3 结论

(1) 在模拟风化环境条件下, 柴油在较短时间(10 d)内, Ph/*n*-C18 和 Pr/Ph 特征比率可较好地作为油品鉴别的依据; 在 10~30 d 的风化期间, Pr/Ph 仍可作为油品鉴别的依据鉴别依据; 但风化到 210 d 后, 柴油的三个特征比率对于油品鉴别已不再具备意义。对于中重度风化溢油, 由于萘的不稳定性, MNR 作为溢油鉴定指标已不具有意义。其他筛选的多环芳烃指标, 如 MNR、MPI-1、MP/P、MPR 等, 在柴油风化的各个时期都可以作为油品鉴别的依据。

(2) 所筛选 10 个正构烷烃诊断比值指标中, 只有 OEP<sub>2</sub> 特征比值的相对标准偏差在 5%范围内(含 5%), 在经历 210 d 的风化过程中最为稳定, 保持了良好的稳定性。所筛选 8 个多环芳烃诊断比值指标中, 在经历 210 d 的风化过程中, 除 MNR、MP/P 特征比值的相对标准偏差大于 5%外, 其他萘和菲系列参数特征比值的相对标准偏差均在 5%范围内(含 5%)。

(3) 通过对风化实验的油样进行绝对偏差与重复性限比较时, Pr/C17、Ph/C18、OEP<sub>1</sub>、LMW/HMW、(C21+C22)/(C28+C29)和 MNR 指标绝对偏差大于重复性限, 属于不合格诊断比值数据, 这些诊断比值数据的出现可能是由于取样不平均, 分析过程存在误差, 或者所选指标的鉴别意义有限等原因, 所以在进行柴油鉴别时, 需慎重选用这几种指标作为鉴别指标。

## 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] 王传远, 贺世杰, 李延太, 等. 中国海洋溢油污染现状及其生态影响研究[J]. 海洋科学, 2009, 33(6): 57-60.
- [3] Wang Z D, Fingas M F. Differentiation of the source of spilled oil and monitoring of the oil weathering process using gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 1995, 712(2): 321-343.
- [4] Ezra S, Feinstein S, Pelly I, et al. Weathering of fuel oil spill on the east Mediterranean coast, Ashdod, Israel [J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(12): 1733-1741.
- [5] 孙培艳, 曹丽歆, 李梅, 等. 渤海原油的蒸发风化对油指纹的影响[J]. 海洋科学, 2009, 33(2): 22-26.
- [6] 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.
- [7] 赵玉慧, 孙培艳, 王鑫平, 等. 多环芳烃指纹用于渤海采油平台原油的鉴别[J]. 色谱, 2008, 26(1): 43-49.
- [8] Camilla B, Anne H S S. Oil spill detection by satellite remote sensing [J]. Remote sensing of environment, 2005, 95 (1): 1 -13.
- [9] Karin L L, Emily E P, Robert K N, et al. The M/V Cosco Busan spill: Source identification and short-term fate [J]. Marine Pollution Bulletin, 2010, 60(11): 2123-2129.
- [10] 倪张林, 马启敏, 程海鸥. 重质燃料油中主要芳烃在自然条件下的风化规律[J]. 油气田环境保护, 2007, 17(4): 37-39.
- [11] 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.
- [12] 刘星, 王震, 马新东, 等. 我国几种常见润滑油的指纹分析[J]. 海洋科学, 2011, 35(6): 39-43.
- [13] 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): 661-664.
- [14] Wang Z D, Stout A. Oil spill environmental forensics [M]. Boston: Academic Press, 2007.
- [15] 徐恒振, 周传光, 马永安, 等. 萘烷作为溢油指示物(或指标)的研究[J]. 交通环保, 2001, 22(6): 1-6.
- [16] 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.
- [17] 刘星, 王震, 马新东, 等. 柴油的指纹提取及基于其指纹信息的层次聚类分析[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(12): 18-22.
- [18] Wang Z D, Fingas M F, Li K. Fractionation of a lightcrude oil and identification and quantitation of aliphatic, aromatic, and biomarker compounds by GC-FID and GC-MS [J]. Journal of Chromatographic Science, 1994, 32(9): 367-382.
- [19] 刘星, 王震, 马新东, 等. 常见亚非原油饱和链烷烃分布特征及主成分分析[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(8): 41-45.
- [20] 王鑫平, 孙培艳, 周青, 等. 原油饱和烃指纹的内标法分析[J]. 分析化学, 2007, 35(8): 1121-1126.
- [21] Wang Z D, Fingas M F. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques[J]. Marine Pollution Bulletin, 2003, 47(9): 423-452.
- [22] 王艺. 海上原油泄漏的化学指纹研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2011.
- [23] 徐恒振, 周传光, 马永安, 等. 溢油海水环境化学行为的研究[J]. 交通环保, 2000, 21(6): 7-11.
- [24] Prince R, Elmendorf D, Lute J, et al. 17. alpha. (H)-21. beta.(H)-hopane as a conserved internal marker for estimating the biodegradation of crude oil [J]. Environmental Science and Technology, 1994, 28(1): 142-145.
- [25] Stout S A, WANG Z D. Chemical fingerprinting of spilled or discharged petroleum—methods and factors affecting petroleum fingerprints in the environment[C]//Wang Z D, Stout S A. Oil spill environmental forensics: fingerprinting and source identification. Burlington, Massachusetts: Academic Press, 2007: 1-45.
- [26] 韩彬, 曹磊, 郑立, 王小如. 综合模拟风化条件下渤海原油中生物标志物及多环芳烃风化规律研究[J]. 分析测试学报, 2010, 29(9): 871-877.
- [27] 王传远, 侯西勇, 贺世杰, 等. 甾萘烷和多环芳烃在

- 风化溢油鉴别中的应用研究[J]. 海洋环境科学, 2010, 29(3): 297-302.
- [28] 张魁英, 杨佰娟, 郑立, 等. 基于原油中金刚烷指纹半定量分析进行原油鉴别[J]. 分析化学, 2011, 39(4): 496-500.
- [29] 韩彬, 曹磊, 郑立, 李景喜, 等. 金刚烷类风化规律及其在油源鉴别中的应用[J]. 深圳大学学报(理工版), 2011, 28(4): 362-367.
- [30] Radke M, Welte D H, Willsch H. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: influence of the organic matter type [J]. *Organic geochemistry*, 1986, 10(1-3): 51-63.
- [31] Radke M, Welte D H. The Methylphenanthrene Index (MPI): A maturity parameter based on aromatic hydrocarbon [C]/Bjoroy M. *Advances in organic Geochemistry* 1981. Chichester: Wiley, 1983: 504-512.
- [32] Salas N, Ortiz I, Gilcoto M, et al. Fingerprinting petroleum hydrocarbons in plankton and surface sediments during the spring and early summer blooms in the Galician coast (NW Spain) after the Prestige oil spill [J]. *Marine Environmental Research*, 2006, 62 (5): 388-413.
- [33] 中国国家标准化管理委员会. GB/T21247-2007 海面溢油鉴别系统规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008
- [34] 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.

## Study of indicators for identifying moderate and heavy weathering processes of diesel oils

HE Shi-jie<sup>1, 2, 3, 4</sup>, WANG Chuan-yuan<sup>1</sup>, YU Hong-jun<sup>2</sup>, XU Xing-yong<sup>2</sup>

(1. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 2. The First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao 266061, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Coast Institute, Ludong University, Yantai, 264025, China)

**Received:** Oct., 30, 2012

**Key words:** weathering simulation experiment; moderate and heavy-weathering; fuel oils; fingerprint identification; repeatability limit analysis

**Abstract:** This paper presented the experimental results of composition changes of heavy diesel oil by simulating weathering in static seawater under natural environmental conditions and identified the influence of weathering on composition of diesel oils at molecular level. With relative deviation and repeatability limit analysis, the experimental results showed that phytane/*n*-C<sub>18</sub> and pristine/phytane in three *n*-alkanes characteristic ratios of the experimental diesel fuel oils were suitable as the characteristic ratios for oil identification in a shorter simulated weathering time (10 d); pristine/phytane was still available after moderate weathering process (10-30 d); while after longer-term weathering processes, these three *n*-alkanes characteristic ratios no longer appropriated for oil identification. In ten selected *n*-alkanes diagnosis ratio indicators, only OEP2 characteristic ratios maintained good stability. RSD (relative standard deviation) (%) of MNR in eight PAHs diagnostic indicators were greater than 5%. Except for MNR and MP/P, a number of maturity parameters of alkyl naphthalenes and methyl phenanthrenes (e.g., MPI-1, MPI-2, RC, MPDF1, MPDF2, and MNR) may be suitable for the source identification and correlation for moderately biodegraded oils.

(本文编辑: 康亦兼)