

自然风化条件下原油中金刚烷的风化规律^{*}

詹天荣¹ 张魁英^{1,2} 杨佰娟^{2**} 郑立² 臧家业² 王小如² 黎先春²

(1. 青岛科技大学化学与分子工程学院, 青岛, 266042; 2. 国家海洋局第一海洋研究所海洋生态研究中心, 青岛, 266061)

摘要 以渤海2个原油作为研究对象进行自然风化实验,探讨了原油中金刚烷化合物的分布情况及其风化规律.结果表明,经过100 d的室外自然风化,原油中金刚烷的分布已经发生了较大的改变;风化损失程度与金刚烷化合物的沸点有关,风化初期单金刚烷损失严重,风化45 d,单金刚烷完全消失;双金刚烷浓度变化较小,有较好的抗风化稳定性;通过 t 检验分析,所选取诊断比值中,单金刚烷指标A6、A8、A12和双金刚烷指标A16、A17、A18较为稳定,能很好地指示自然风化20 d内油样的来源;双金刚烷指标A17、A18风化100 d非常稳定,可用于长期自然风化油样来源鉴别,金刚烷化合物诊断比值对于溢油鉴别具有重要的意义.

关键词 原油, 金刚烷, 自然风化, 诊断比值.

近年来,随着社会的发展,人类对能源的需求日趋增加,带动石油工业迅速发展,海洋石油运输日益繁忙,海洋溢油事故也不断发生,对生态环境造成了严重危害.准确鉴别溢油来源,对于确定责任方、采取适宜的处置措施、评估和预测溢油损害具有重要意义.然而,溢油进入环境后,受蒸发、乳化、溶解、光化学氧化作用和微生物降解等一系列风化作用的影响,石油的物理和化学性质发生变化^[1-3],从而在不同程度上改变了油样固有的特征信息,给溢油鉴别造成诸多困难.已有鉴别指标包括正构烷烃、多环芳烃^[4]、藿烷甾烷^[5]等生物标志物,但对油指纹相似、风化时间长的油品很难给出确切的结论,因此,寻找能表征油品固有特征、受风化影响较小物质或参数作为鉴别指标具有重要的意义.

金刚烷化合物是一种类似金刚石结构的刚性聚合环状烃类化合物,具有较强的抗热降解能力和抗生物降解能力,是石油中很重要的一类生物标志化合物^[6-7],国际上已有研究对金刚烷诊断比值用于溢油鉴别的可行性进行了探索^[8-9].风化实验是筛选原油中稳定生物标志物进而鉴别溢油的重要方法,Wei^[10]等通过室内模拟实验对原油中金刚烷化合物进行生物降解实验,发现单金刚烷较双金刚烷易受生物降解的影响;Wang等^[8]在实验室对原油及石油产品中金刚烷化合物含量及诊断比值进行风化及生物降解实验,发现不同金刚烷化合物的风化降解规律,筛选稳定性较好的诊断比值用于溢油鉴别.以上研究是在室内模拟风化及生物降解条件下进行,由于自然环境的复杂性,室内模拟实验条件下与自然条件下对油样的影响及风化降解规律存在一定差异.对于自然风化条件下的原油中金刚烷化合物的风化规律的研究目前还鲜有报道.

本文以渤海某平台原油样作为研究对象,对其进行室外自然风化实验,考察室外自然风化条件下不同时间段内原油中金刚烷类化合物的变化规律,并分析金刚烷化合物特征比值的风化稳定性,从而为筛选出稳定的金刚烷类化合物并进一步鉴别溢油提供科学依据.

1 实验部分

1.1 实验方法

室外自然风化实验于夏季在楼顶通风向阳处进行,在圆柱型玻璃皿下部铺沙.将大玻璃皿放置于露天平台的桌子上,将新鲜海水注入玻璃缸内,称取约10 g新鲜渤海原油倒入风化模拟玻璃皿.每天关注天

2011年6月24日收稿.

^{*} 海洋公益性行业科研专项(200705011);中国海监技术支撑体系项目;海洋环境保护及节能减排专项;国家海洋局青年海洋科学基金(2010518);国家自然科学基金(20602009,41076108,40806053,20905017);国家海洋局海洋溢油鉴别与损害评估技术重点实验室开放基金(201013);国家海洋局海洋生态环境科学与工程重点实验室开放基金(MESE-2010-08)联合资助.

^{**} 通讯联系人, Tel:15336486699; E-mail: ybj2008@fio.org.cn

气变化,遇到下雨,及时用网子遮挡,采集风化 0 d、1 d、5 d、10 d、20 d、30 d、45 d、60 d、80 d、100 d 的油样。

1.2 仪器与试剂

GC7890A-MS5975C 型气相色谱-质谱仪(美国 Agilent 公司);色谱柱:HP-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm);KQ-400KDE 型高功率数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);Turbo Vap II 型氮吹浓缩仪(美国 Zymark, Palo Alto 公司);玻璃层析柱(30 cm×1.2 cm ID)。

层析硅胶(75—150 μm, 青岛海洋化工厂);在 180 ℃下活化 20 h,加 5% 蒸馏水去活;无水硫酸钠 Na₂SO₄(优级纯,天津科密欧公司);在 350 ℃下烘干 4 h;甲醇、二氯甲烷、正己烷(色谱纯,美国 TEDIA 公司);d₁₆-adamantane(金刚烷内标,美国 sigma 公司)。

1.3 样品前处理

选择渤海 2 个不同平台原油样品作为风化油样,编号为 1 号和 2 号。准确称取 0.8 g 油样,溶解于 10 mL 正己烷中,超声混匀 15 min 后静置备用。

活化硅胶用正己烷浸泡约 1 h,偶尔搅动排掉气泡,玻璃层析柱使用前先用甲醇、二氯甲烷和正己烷顺序淋洗后吹干,干法装柱。

通过拍打方式内装填 3 g 硅胶,顶部放入高 0.5 cm 的 Na₂SO₄,色谱柱用 20 mL 正己烷调节,弃掉流出液。待 Na₂SO₄刚刚暴露空气之前,加入 200 μL 石油溶液,加入 3 mL 正己烷冲洗,弃掉流出液,再用 12 mL 的正己烷冲洗,洗出液氮吹至 0.9 mL,加入 100 μL d₁₆-adamantane,进行 GC-MS 分析。

1.4 分析条件

气相色谱条件:载气为氦气,流速为 1 mL·min⁻¹,进样口温度 280 ℃,传输线温度为 280 ℃,升温程序为:初温 50 ℃,保持 2 min,以 6 ℃·min⁻¹升到 300 ℃,保持 15 min。不分流进样,进样量 1 μL。

质谱条件:离子源:EI,倍增器电压 1200 V,离子源温度:230 ℃,四极杆温度 150 ℃,SIM 方式检测。选择离子为单金刚烷 m/z 136、135、149、163、177,双金刚烷 m/z 188、187、201、215。

对于金刚烷化合物的定性工作本实验室在前期已完成,本文研究对象为 17 种单金刚烷及 9 种双金刚烷,其具体名称及定性定量方法详见文献[11]。

2 结果与讨论

2.1 风化过程中金刚烷化合物变化规律

图 1 为室外自然风化条件下 1 号与 2 号原油中 17 种单金刚烷化合物浓度变化图。由图 1 看出,1 号和 2 号油样风化变化规律如下:两原油中单金刚烷化合物随风化时间的增加,其损失较为明显。在风化第 1 天,各单金刚烷浓度损失均在 50% 以上,其中以金刚烷最为严重,损失率达到 70% 以上。风化 1—10 d,各单金刚烷浓度呈逐渐降低趋势。究其原因可能是原油进入环境后,短时间内蒸发过程很迅速,之后急剧减慢^[10],加之夏季室外温度较高,加剧了蒸发引起的风化损失;风化 20 d,各单金刚烷浓度均为原油中单金刚烷浓度的 5% 以下,其中金刚烷、1,3,5,7-四甲基金刚烷化合物基本消失;在风化 30 d,1 号原油中除化合物 1,2-二甲基金刚烷、1,2,5,7-四甲基金刚烷、1-乙基-3-甲基金刚烷、2-乙基金刚烷,其余单金刚烷完全消失,2 号油样各单金刚烷均完全消失;风化 45 d,1 号原油中所有单金刚烷化合物浓度降为 0;风化损失程度与单金刚烷化合物的出峰顺序有关,在同一风化时间下,出峰时间越早的化合物,由风化引起的损失率越高;且出峰时间较早的化合物优先在较短时间内消失完全。由此可见,单金刚烷化合物的风化损失程度主要与化合物的沸点有关。

不同风化条件下 1 号与 2 号原油中双金刚烷化合物浓度变化图(图 2)显示,相对于单金刚烷,双金刚烷化合物浓度随风化时间的增加损失较小,风化 0—5 d,双金刚烷浓度变化较小,1 号原油部分双金刚烷浓度有上升的趋势,究其原因可能是短期内蒸发引起原油中低沸点易挥发组分的严重损失^[12],导致双金刚烷浓度增加。风化 10—60 d,双金刚烷浓度呈现均匀下降趋势,但相对于单金刚烷,浓度下降趋势较缓慢;风化 80—100 d,双金刚烷浓度几乎不再变化,3-甲基双金刚烷、3,4-二甲基双金刚烷浓度略有升高。

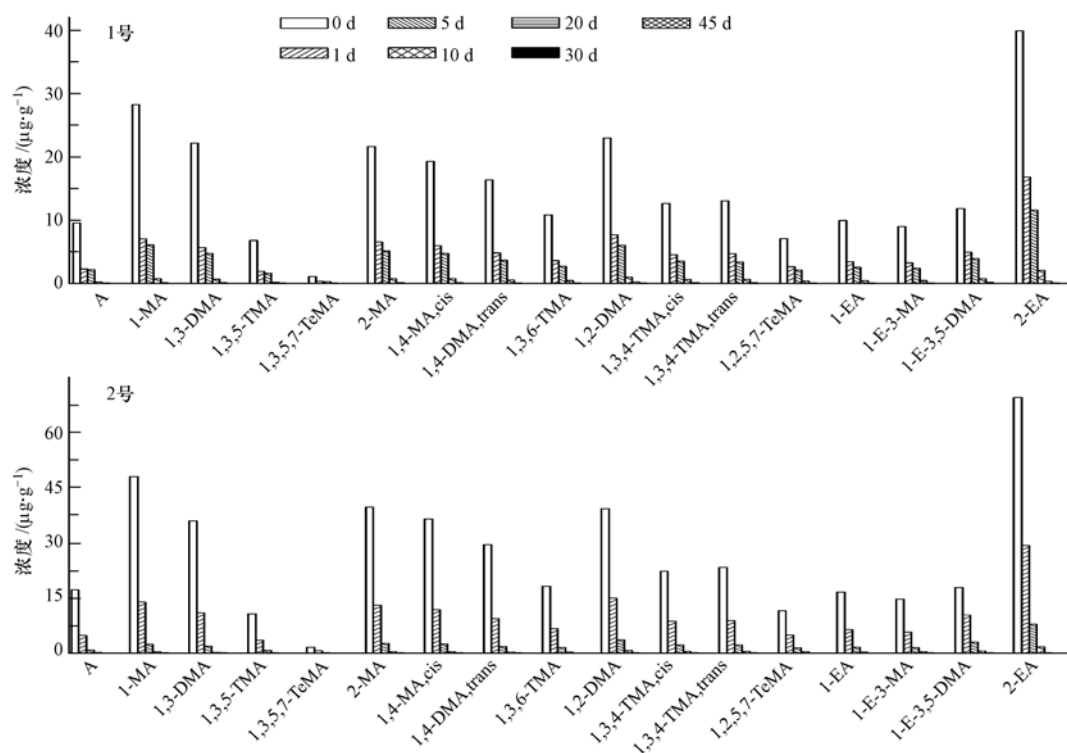


图 1 不同风化条件下单金刚烷化合物浓度

Fig. 1 Concentrations of adamantane compounds under different weathering conditions

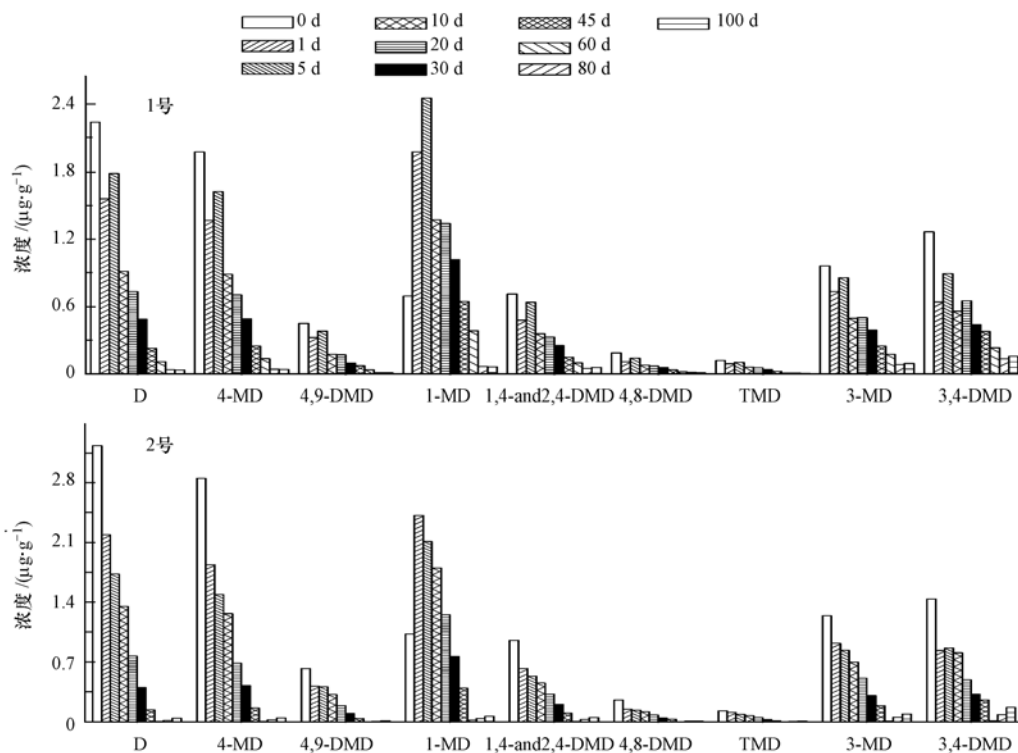


图 2 不同风化条件下双金刚烷化合物浓度

Fig. 2 Concentrations of diamantane compounds under different weathering conditions

综上所述,经过 20 d 的室外自然风化,原油中金刚烷的分布已经发生了较大的改变,单金刚烷几乎完全消失,受风化影响大,大部分双金刚烷化合物损失率均在 50% 左右;经过 100 d 的室外自然风化,所有单金刚烷化合物完全消失,而双金刚烷浓度几乎不再变化。与单金刚烷相比,双金刚烷化合物受风化

影响较小,具有较好的抗风化稳定性,与文献[8]所报道的一致.这就为进一步筛选用于溢油来源鉴别
的金刚烷诊断比值参数提供了一定的导向性.

2.2 金刚烷诊断比值的变化规律

根据 Nordtest 溢油鉴别系统中对生物标志化合物特征比值的定义,对金刚烷化合物特征比值进行
如下定义:

$$X=100\times\frac{A}{A+B} \tag{1}$$

式中, X 是化合物 A、B 的特征比值, A 、 B 是两种化合物的色谱峰面积.

鉴于单金刚烷在风化 30 d 左右基本完全消失,并结合溢油鉴别诊断比值选择中分析准确性的原
则^[13],本研究分别考察短期风化条件下(风化 20 d)及长期风化条件下(风化 100 d)金刚烷诊断比值变
化规律,以此应用于不同风化时间条件下的油样的鉴别.1 号和 2 号原油具有非常相似的风化规律,因
此仅对 1 号原油进行金刚烷诊断比值变化规律分析.

2.2.1 短期自然风化金刚烷诊断比值变化规律

Wang 等^[8]对金刚烷诊断比值进行了初步研究,基于 26 种金刚烷化合物,可以获得多个诊断比值.
在此基础上,本文对 18 个金刚烷诊断比值进行重新定义,并对其风化规律进行进一步研究.风化 20 d
18 个金刚烷诊断比值具体信息及稳定性考察结果见表 1.

表 1 风化 20 d 石油中金刚烷诊断比值考察结果

Table 1 Results of diagnostic ratios of diamondoid compounds in oils weathered for 20 days				
编号	诊断比值	定义	平均值	相对标准偏差 (RSD/%)
A1	1MA/(1MA+2EA)	1-甲基金刚烷/(1-甲基金刚烷+2-乙基金刚烷)	0.31	36.55
A2	1MA/(1MA+1,2DMA)	1-甲基金刚烷/(1-甲基金刚烷+1,2-二甲基金刚烷)	0.46	36.03
A3	1MA/(1MA+1,3,4TMA)	1-甲基金刚烷/(1-甲基金刚烷+1,3,4-三甲基金刚烷)	0.42	41.83
A4	1MA/(1MA+1,2,5,7TeMA)	1-甲基金刚烷/(1-甲基金刚烷+1,2,5,7-四甲基金刚烷)	0.69	27.78
A5	1,3DMA/(1,3DMA+1,2DMA)	1,3-二甲基金刚烷/(1,3-二甲基金刚烷+1,2-二甲基金刚烷)	0.42	28.96
A6	1,3,5TMA/(1,3,5TMA+1,3,6TMA)	1,3,5-三甲基金刚烷/(1,3,5-三甲基金刚烷+1,3,6-三甲基金刚烷)	0.37	8.23
A7	1,3,6TMA/(1,3,6TMA+1,3,4MA)	1,3,6-三甲基金刚烷/(1,3,6-三甲基金刚烷+1,3,4-三甲基金刚烷)	0.27	15.42
A8	2EA/(2EA+1,2DMA)	2-乙基金刚烷/(2-乙基金刚烷+1,2-二甲基金刚烷)	0.65	5.78
A9	2EA/(2EA+1,3,4TMA)	2-乙基金刚烷/(2-乙基金刚烷+1,3,4-三甲基金刚烷)	0.61	8.73
A10	2EA/(2EA+1,2,5,7TeMA)	2-乙基金刚烷/(2-乙基金刚烷+1,2,5,7-四甲基金刚烷)	0.83	6.85
A11	1,3,4TMA/(1,3,4TMA+1,2,5,7TeMA)	1,3,4-三甲基金刚烷/(1,3,4-三甲基金刚烷+1,2,5,7-四甲基金刚烷)	0.77	3.7
A12	1,2DMA/(1,2DMA+1,3,5TMA)	1,2-二甲基金刚烷/(1,2-二甲基金刚烷+1,3,5-三甲基金刚烷)	0.79	0.69
A13	1,2DMA/(1,2DMA+1,3,4TMA)	1,2-二甲基金刚烷/(1,2-二甲基金刚烷+1,3,4-三甲基金刚烷)	0.46	3.24
A14	4MD/(4MD+1MD)	4-甲基双金刚烷/(4-甲基双金刚烷+1-甲基双金刚烷)	0.41	7.73
A15	4MD/(4MD+3,4DMD)	4-甲基双金刚烷/(4-甲基双金刚烷+3,4-二甲基双金刚烷)	0.61	14.18
A16	4,9DMD/(4,9DMD+1,4DMD+2,4DMD+4,8DMD)	4,9-二甲基双金刚烷/(4,9-二甲基双金刚烷+1,4和2,4-二甲基双金刚烷+4,8-二甲基双金刚烷)	0.32	7.98
A17	4,9DMD/(4,9DMD+1,4,9TMD)	4,9-二甲基双金刚烷/(4,9-二甲基双金刚烷+1,4,9-三甲基双金刚烷)	0.78	3.09
A18	3,4DMD/(3,4DMD+1,4,9TMD)	3,4-二甲基双金刚烷/(3,4-二甲基双金刚烷+1,4,9-三甲基双金刚烷)	0.93	0.71

经历 0—20 d 5 个不同风化时间的油样,所选 13 个单金刚烷诊断比值中有 7 个 RSD% 小于 10%,说明风化 20 d 油样与风化 0 d 油样中单金刚烷诊断比值 A6、A8、A9、A10、A11、A12、A13 有较好的一致性,其中 A6、A8、A9、A10 的 RSD% 在 5%—10% 之间;所选 5 个双金刚烷诊断比值中有 4 个 RSD% 小于 10%,说明风化 20 d 油样与风化 0 d 油样中双金刚烷诊断比值 A14、A16、A17、A18 有较好的一致性,其中诊断比值 A14、A16 的 RSD% 在 5%—10% 之间;双金刚烷诊断比值风化过程中稳定性较单金刚烷诊断比值高。

t 检验是一种用于两组均数之间显著性检验的统计学方法,溢油鉴别系统中通常基于诊断比值用来考察和分析溢油样品和可疑溢油源油样的相关性,判别溢油样品与可疑溢油源油样是否同源^[5]. 本研究采用 t 检验对同一原油但不同风化程度油样进行相关性分析,筛选出风化 20 d 的油样与风化 0 d 的油样具有一致性的诊断比值指标,以此考察其是否适合用于短期海面溢油来源鉴别. 将 RSD% 大于 10% 的 7 个诊断比值剔除后对风化 0 d 和风化 20 d 的两个油样进行了 t 检验分析. 由图 3 看出,在置信度为 95% 和 98% 时,所考察诊断比值指标中单金刚烷指标 A6、A8、A12 和双金刚烷指标 A16、A17、A18 的误差棒均跨过 $Y = X$ 完全拟合线,具有较好的一致性,可用于判别短期风化条件下油样是否来自同一油源,但特征比值 A16 的误差棒较大,从统计学角度来看,由该指标所引起的误判几率较大. 特征比值 A9、A10、A11、A13、A14 的误差棒分散于 $Y = X$ 完全拟合线两侧,在用于溢油鉴别时要谨慎使用。

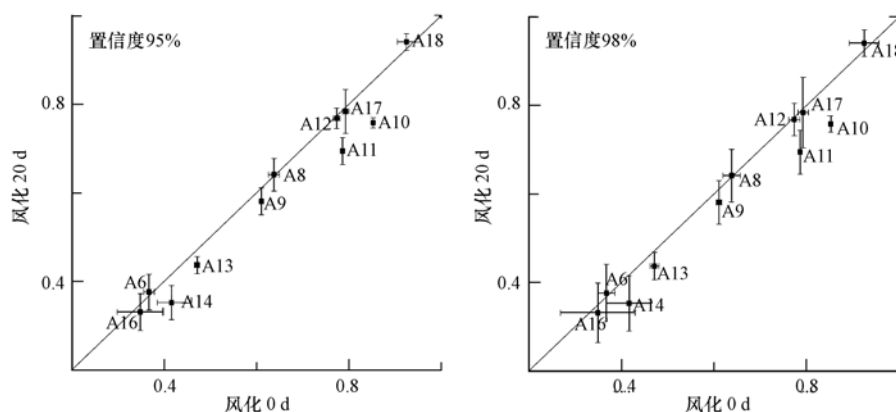


图 1 风化 20 d 诊断比值 t 检验

Fig. 1 t -Tests of diagnostic ratios of diamondoid compounds weathered for 20 days

2.2.2 长期自然风化双金刚烷诊断比值变化规律

溢油发生后,由于各种原因而导致在溢油发生很长时间后方可采集油样,油样组分较短期自然风化条件下油样组分发生较大改变,鉴别更加复杂. 由于双金刚烷具有较好的抗风化稳定性,可用于经过长期自然风化油样的鉴别. 表 2 为不同风化时间下双金刚烷诊断指标 A16、A17、A18 的相对标准偏差. 由表 2 可见,在风化 30 d 时,特征比值 A16 的 RSD 为 20.61%,并随着风化时间的增加而明显增大;特征比值 A17、A18 稳定性良好,风化过程中所有风化数据测定 RSD 均小于 10%,风化后油样与原油样具有很好的一致性,其中诊断指标 A18 在风化 100 d 时,其 RSD 仅为 2.04%,具有非常稳定的风化稳定性,可用于判别长时间风化条件下的油样。

表 2 风化 100 d 石油中双金刚烷诊断比值考察结果

Table 2 Results of diagnostic ratios of diamondoid compounds in oils weathered for 100 days

编号	RSD/% (0—30 d)	RSD/% (0—60 d)	RSD/% (0—100 d)
A16	20.61	26.44	35.41
A17	7.33	7.20	8.54
A18	0.70	1.56	2.04

3 结论

(1) 经过 100 d 风化,渤海某平台原油中金刚烷的分布发生了较大的改变. 单金刚烷受风化影响大,较短时间内被完全消失,风化损失程度主要与化合物的沸点有关;与单金刚烷相比,双金刚烷受风化影

响较小,具有较好的抗风化稳定性。

(2)经过 t 检验分析,所选诊断比值中 3 个单金刚烷指标和 3 个双金刚烷指标,可用于判别自然风化 20 d 内油样是否来自同一油源。

(3)所选取诊断比值中单金刚烷指标抗风化能力较弱,不适合用于长期风化石油来源鉴别;双金刚烷指标 A17 和 A18 在自然风化 100 d 内具有较好的稳定性,可作为长时间风化条件下原油的鉴别指标。

参 考 文 献

- [1] Wang Z D, Fingas M. Study of the effects of weathering on the chemical composition of a light crude oil using GC/MS and GC/FID[J]. Microcolumn Sep, 1995, 7:617-639
- [2] Weise A M, Nalewajko C, Lee K. Oil-mineral fine interactions facilitate oil biodegradation in seawater[J]. Environmental Technology, 1999, 20: 811-824
- [3] 赵云英, 杨庆霄. 溢油在海洋环境中的风化过程[J]. 海洋环境科学, 1997, 16(1):45-52
- [4] 倪张林, 马启敏, 富丽锟, 等. 利用 GC 和 GC/MS 对溢油风化的鉴定[J]. 环境化学, 2008, 27(2):256-259
- [5] 杨佰娟, 徐晓琴, 李庆玲, 等. 气相色谱质谱联用技术在海面溢油事故鉴别中的应用——案例分析[J]. 海洋环境科学, 2008, 27(6):661-665
- [6] Grice K, Alexander R, Kagi R. Diamondoid hydrocarbon ratios as indicators of biodegradation in Australian crude oils [J]. Org Geochem, 2000, 31(1):67-73
- [7] Alimi H, Ertel T, Schug B. Fingerprinting of hydrocarbon fuel contaminants: literature review[J]. Environmental Forensics, 2003, 4(1):25-38
- [8] Wang Z D, Yang C, Hollebone B P, et al. Forensic fingerprinting of diamondoids for correlation and differentiation of spilled oil and petroleum products[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(18):5636-5646
- [9] Yang C, Wang Z D, Hollebone B P. GC/MS quantitation of diamondoid compounds in crude oils and petroleum products [J]. Environmental Forensics, 2006, 7(4):377-390
- [10] Wei Z B, Moldowan J M, Peters K E, et al. The abundance and distribution of diamondoids in biodegraded oils from the San Joaquin Valley: Implications for biodegradation of diamondoids in petroleum reservoirs [J]. Org Geochem, 2007, 38:1910-1926
- [11] 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
- [12] 孙培艳, 高振会, 崔文林, 等. 油指纹鉴别技术发展及应用[M]. 北京:海洋出版社, 2007:116
- [13] 徐晓琴. 海洋环境中有机污染物的分析与示踪技术研究[D]. 厦门:厦门大学博士学位论文, 2007:163

Change of diamondoid compounds in crude oils under natural weathering conditions

ZHAN Tianrong¹ ZHANG Kuiying^{1,2} YANG Baijuan² ZHENG Li²
ZANG Jiaye² WANG Xiaoru² Lee Frank S C²

(1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, 266042, China;

2. Research Center for Marine Ecology, The First Institute of Oceanography, SOA, Qingdao, 266061, China)

ABSTRACT

This paper describes the changes of some diamondoid compounds in two crude oils from Bohai Sea during natural long-term weathering. The results show that the distribution patterns of diamondoid compounds in the crude oils changed greatly after 100 day natural weathering. The loss of the diamondoids during natural weathering was largely determined by their boiling points. The adamantane concentrations decreased significantly at the beginning of weathering. Adamantanes were not found after 45 day natural weathering. The concentrations of diamantanes decreased slightly with weathering time, and the diamantanes had stronger weathering-resistant capabilities. According to the “Student’s t ” statistics, the ratios of A6, A8, A12, A16, A17 and A18 had no apparent changes, and can be used as an indicator for the source of the samples during the first 20 day weathering. Diamantanes ratios of A17, A18 were essentially constant after 100 days natural weathering, and can therefore be used as an indicate for the source of the samples during long-term weathering. Our results suggest that the diamondoid group can provide useful diagnostic means for oil spill source identification.

Keywords: crude oil, diamondoid, natural weathering, diagnostic ratio.