

# 我国几种常见润滑油的指纹分析

刘星, 王震, 马新东, 丁丽, 徐恒振, 姚子伟

(国家海洋环境监测中心, 中国海监检验鉴定标准实验室, 辽宁 大连 116023)

**摘要:** 采用气相色谱/质谱方法(GC/MS)对7种常见润滑油中的生物标志化合物(正构烷烃、姥鲛烷、植烷、甾烷、萜烷、多环芳烃)进行定性分析,并基于其生物标志化合物指纹信息进行了多元统计分析。结果表明,润滑油的气相色谱图中不可分辨的混合物(UCM)具有明显优势;润滑油中含有丰富的甾、萜烷类稠环生物标志化合物,仅含有非常少量的饱和链烷烃(正构烷烃、姥鲛烷、植烷)和多环芳烃类(目标多环芳烃、烷基化多环芳烃、二苯并噻吩同系物)生物标志化合物;基于甾、萜烷类生物标志化合物指纹信息的主成分分析与聚类分析所得的结果高度一致,均可用于有一定差异的润滑油的鉴别分析。

**关键词:** 润滑油; 生物标志化合物; 溢油鉴别; 主成分分析; 聚类分析

中图分类号: P76 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2011)06-0039-05

随着全球经济迅速发展和人口激增,世界范围内对石油的供求不断增长,相应使得石油化工产品的生产和运输规模日益扩大。随之而来的是海洋石油产品污染日趋严重,海上溢油已成为当今海洋污染的主要原因之一,由此造成的海洋生态环境损害已成为全球性问题。溢油事故主要来源于船舶运输和海上石油开采,据统计,1960~2001年,两类事故总溢油量分别占63.9%和23%,发生次数分别占77.7%和18.4%,由此看出,石油污染事故中,船舶溢油事故扮演了重要的角色<sup>[1]</sup>。在近几年的船舶溢油事故中,和成品油相关的案例日益增加,其中和润滑油相关的小型溢油事故发生更为频繁,成为环境法医关注的焦点。

在以往的研究中,生物标志化合物特征比值作为溢油鉴别主要指标的研究已经取得了丰硕的成果。饱和链烷烃指纹信息由于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>[2-4]</sup>。萜烷、甾烷类典型生物标志化合物由于其较强的抗风化能力在重度风化油种的鉴别工作中得到了广泛的应用<sup>[5-7]</sup>。多环芳烃及其烷基化系列生物标志化合物作为风化检查的主要工具在溢油鉴别工作中亦起到越来越重要的作用<sup>[8-13]</sup>。原油由于其具有较为完整的生物标志化合物指纹信息,其鉴别技术较为成熟,相关研究报道较多<sup>[3,12,13]</sup>,而与成品油鉴别技术相关的研究报道较少。成品油是由原油开采出来在一个企业中加工完毕、符合一定的质量标准,可以向外供

应的合格石油产品,包括汽油、柴油、航空煤油、润滑油等。成品油是典型的复杂混合体系,而其中的生物标志化合物种类和含量与原油相比少之又少,而生物标志化合物指纹信息是进行溢油鉴别的主要指标。因此,成品油的指纹提取和相关鉴别分析技术是环境法医急需解决的技术难题。

本研究通过对中石油生产的润滑油进行指纹提取,并基于其指纹信息进行多元统计分析,为与润滑油相关的溢油事故的仲裁提供技术支撑。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与材料

Agilent 6890 气相色谱串联 5975 质谱(GC-MS), HP-5MS 石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 色谱纯正己烷, 二氯甲烷, 层析硅胶(100~200 目, 硅胶放置在浅盘中用铝箔覆盖, 在 180 °C 下活化 20 h)。

### 1.2 气相色谱/质谱方法样品前处理及分析

取约 0.2 g 样品(所选油样为使用广泛的不同原料的润滑油, 相关信息见表 1), 溶于 10 mL 正己烷中, 超声波混匀 15 min, 制得油溶液。在带有聚四氟乙烯

收稿日期: 2010-06-26; 修回日期: 2010-09-14

基金项目: 海洋公益性项目(201005034)

作者简介: 刘星(1983-), 男, 辽宁鞍山人, 硕士研究生, 研究方向为油品分析和油指纹判识技术, 电话: 0411-84782505, E-mail: 25074387@qq.com, 姚子伟, 通信作者: 电话: 0411-84782505, E-mail: zwyao@nmemc.gov.cn

活塞玻璃色谱柱底部加硼硅玻璃棉, 加入 3 g 活化硅胶, 顶部放入高 0.5 cm 的无水硫酸钠, 色谱柱用 20 mL 正己烷调节, 弃掉流出液。待无水硫酸钠表面将要曝露空气之前, 吸取 200  $\mu$ L 油溶液加入玻璃色谱柱中, 加入 3 mL 的正己烷冲洗, 弃掉流出液, 然后再用 12 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)。洗出液接入预先校正的浓缩管中, F1、F2 均用氮吹仪浓缩到 1.0 mL, 用于 GC/MS 上机分析。

GC/MS 分析条件: 载气为高纯氦气, 流量为 1.0 mL/min。不分流进样, 进样口温度为 290 $^{\circ}$ C, 接口温度为 280 $^{\circ}$ C, 离子源温度 230 $^{\circ}$ C。升温程序为: 在 50 $^{\circ}$ C 保持 2 min, 以 6 $^{\circ}$ C/min 的速度升到 300 $^{\circ}$ C, 保持 16 min。

表 1 润滑油样品信息

Tab. 1 Information on lubricating oil samples

样品编号	产地	主要原料
R1	中国	400 号脱蜡油
R2	中国	150 号脱蜡油
R3	中国	35 号脱蜡油
R4	中国	400 号脱蜡油
R5	中国	500 号脱蜡油
R6	中国	650 号脱蜡油
R7	中国	75 号脱蜡油

### 1.3 生物标志化合物定性方法

正构烷烃、姥鲛烷、植烷定性: 采用选择离子检测(SIM)方式, 选取特征碎片离子( $m/z$  85)进行检测, 正构烷烃、姥鲛烷和植烷在谱图上具有明显的分布特征, 可以根据谱图特征, 结合质谱图中离子碎片信息和保留时间进行定性确认<sup>[14]</sup>。

目标多环芳烃、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, 对于没有标准物质的化合物, 可通过计算保留指数来帮助定性。常用的多环芳烃质量色谱图及定性信息参考 GB/T 21247-2007。

甾、萜烷类生物标志化合物定性: 通过文献中已经确定的甾、萜烷类生物标志化合物分布规律进行定性。常用的甾、萜烷类生物标志化合物质量色谱图及定性信息参考 GB/T 21247-2007。

## 2 结果与讨论

### 2.1 润滑油中生物标志化合物的组成特征

润滑油是通过蒸馏特选的石蜡基和环烷基原油而产生的混合物, 之后对其化学组成的改变是为了获得特殊的性能。由于润滑油在船舶运输过程中的使用非常广泛, 与其相关的溢油事故频繁发生。对 7 种润滑油进行 GC/MS 分析, 图 1 为润滑油 R4 的生物标志化合物质量色谱图。通过对 7 种常见润滑油的生物标志化合物组成特征分析可以看出润滑油中主要含有甾烷、萜烷类生物标志化合物, 含有非常少量的饱和链烷烃和多环芳烃类生物标志化合物。其饱和烃和芳烃的总离子流色谱图, UCM 占有较大优势。与大多数其他成品油相比, 稠环生物标志化合物浓度较高。

### 2.2 润滑油中生物标志化合物指纹的提取及基于其指纹信息的多元统计分析

R1~R7 润滑油中的甾、萜烷类生物标志化合物的组分含量和分布特征存在明显差别, 而这些差别正是模式识别技术对其进行鉴别的基础。对 R1~R7 润滑油的甾、萜烷类生物标志化合物指纹进行提取, 其相关指纹信息见表 2。

采用归一化法将表 2 中的指纹信息标准化, 使得每一个指纹信息均值为 0, 方差为 1。利用统计软件 SPSS16.0 进行主成分分析, 获得 2 个主成分(主成分 1 和主成分 2)。主成分 1 主要与 R1、R2、R3、R4、R5、R6 样品相关, 并解释了表 2 中各自对应指纹信息的 77%; 主成分 2 主要与 R7、R2 样品相关, 并解释了表 2 中各自对应指纹信息的 19%。

为了进一步明确各油样与主成分的相关性, 采用最大方差正交旋转法进行因子分析。经最大方差正交旋转后的因子载荷见图 2。因子载荷 1 为各油样与主成分 1 的相关系数, 因子载荷 2 为各油样与主成分 2 的相关系数。由图 2 可见, 7 种润滑油可分为 3 类, 右下角 1 类包括 R1、R3、R4、R5 和 R6, 这 5 种润滑油主要与主成分 1 相关。左上角 1 类 R7, 该润滑油主要与主成分 2 相关。中间 1 类 R2, 该润滑油与主成分 1、主成分 2 都具有良好的相关性。

利用 SPSS16.0 进行层次聚类分析, 样品间相关系数矩阵见表 3, 层次聚类分析树形图见图 3。由层次聚类分析结果可知, 润滑油 R3、R4 差异最小, 其欧式距离平方和仅为 0.097。R6、R1、R5、R2、R7

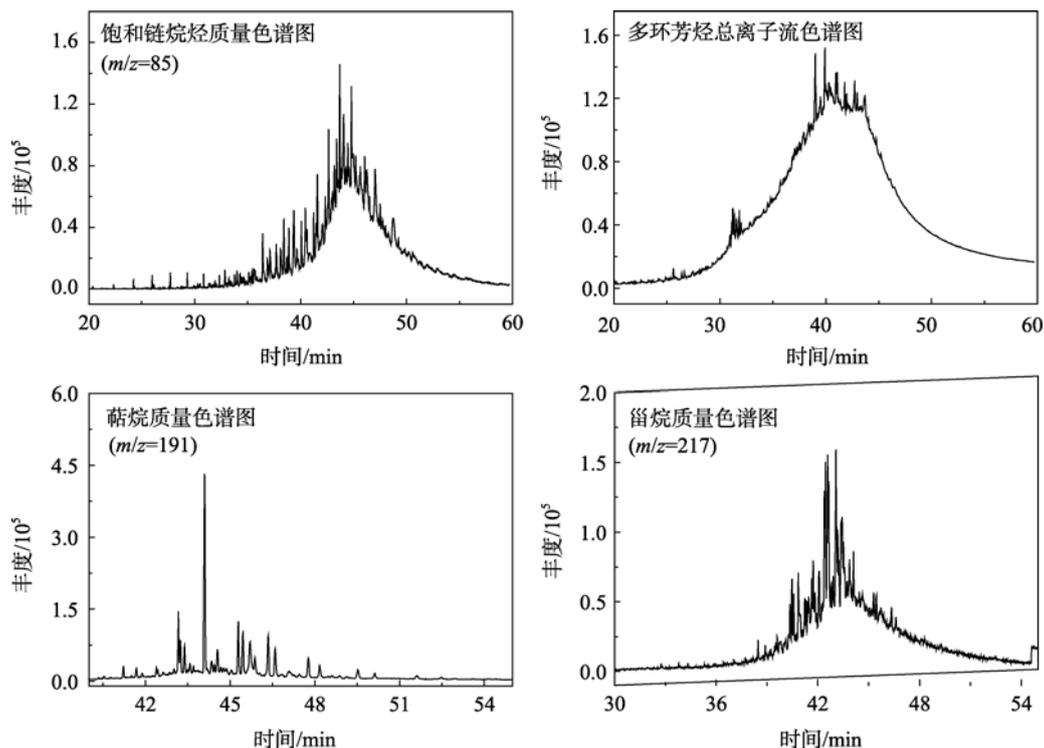


图 1 润滑油 R4 的生物标志化合物质量色谱图

Fig. 1 Mass chromatograms of markers in lubricating oil of R4

表 2 润滑油 R1~R7 的甾、萜烷类生物标志化合物指纹信息  
Tab. 2 Fingerprint compounds in the lubricating oils

诊断指标	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
C23 萜/C24 萜	1.832	1.538	1.596	1.530	1.298	1.515	1.713
Ts/Tm	0.970	1.683	1.207	1.112	0.851	1.222	1.482
C29 $\alpha\beta$ 藿/C30 $\alpha\beta$ 藿	0.659	0.628	0.544	0.289	0.594	0.400	0.555
C31 $\alpha\beta$ (S/(S+R))	0.545	0.566	0.564	0.549	0.533	0.532	0.558
C32 $\alpha\beta$ (S/(S+R))	0.591	0.605	0.591	0.580	0.582	0.597	0.585
C33 $\alpha\beta$ (S/(S+R))	0.616	0.607	0.596	0.613	0.607	0.582	0.525
C34 $\alpha\beta$ (S/(S+R))	0.639	0.623	0.642	0.656	0.667	0.610	0.707
C35 $\alpha\beta$ (S/(S+R))	0.627	0.620	0.603	0.644	0.660	0.603	0.916
伽玛蜡烷/升藿烷	0.223	0.321	0.503	0.412	0.054	0.261	0.353
奥利烷/藿烷	0.011	0.016	0.034	0.013	0.112	0.075	0.024
$\Sigma$ 三环萜烷/藿烷	0.102	1.216	0.053	0.053	0.049	0.198	14.024
C30 重排藿烷/藿烷	0.073	0.217	0.100	0.124	0.063	0.081	0.163
莫烷/藿烷	0.098	0.096	0.116	0.124	0.121	0.126	0.113
C27 甾 $\alpha\beta/(\alpha\beta+aaa)$	0.540	0.524	0.508	0.485	0.579	0.546	0.541
C28 甾 $\alpha\beta/(\alpha\beta+aaa)$	0.501	0.598	0.581	0.551	0.574	0.612	0.647
C29 甾 $\alpha\beta/(\alpha\beta+aaa)$	0.495	0.512	0.418	0.449	0.585	0.492	0.526
C29 甾 $aaa(S/(S+R))$	0.391	0.453	0.410	0.399	0.554	0.423	0.488
C27 甾 $\alpha\beta/(C27-C29)$ 甾 $\alpha\beta$	0.296	0.395	0.219	0.192	0.235	0.292	0.408
C28 甾 $\alpha\beta/(C27-C29)$ 甾 $\alpha\beta$	0.206	0.227	0.260	0.231	0.280	0.266	0.255
C29 甾 $\alpha\beta/(C27-C29)$ 甾 $\alpha\beta$	0.498	0.378	0.521	0.577	0.485	0.442	0.338

表 3 样品间相关系数矩阵

Tab. 3 Proximity matrix

样品	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
R1	0.000	1.907	0.232	0.316	0.399	0.270	194.303
R2	1.907	0.000	1.702	1.905	2.282	1.348	164.234
R3	0.232	1.702	0.000	0.097	0.488	0.131	195.505
R4	0.316	1.905	0.097	0.000	0.422	0.119	195.650
R5	0.399	2.282	0.488	0.422	0.000	0.330	196.121
R6	0.270	1.348	0.131	0.119	0.330	0.000	191.450
R7	194.303	164.234	195.505	195.650	196.121	191.450	0.000

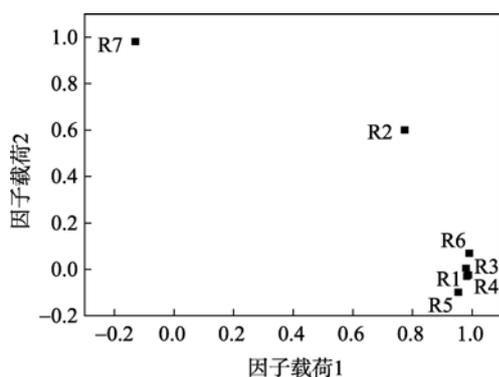


图 2 7 种润滑油基于指纹信息的主成分分析因子载荷图

Fig. 2 Factor loadings of fingerprints for the seven lubricating oils

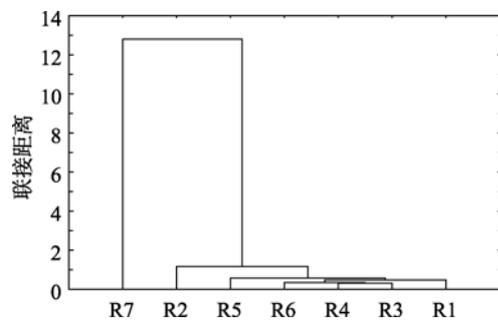


图 3 油样聚类分析图

Fig. 3 Cluster analysis of the lubricating oils

与 R3、R4 的差异依次增大, 其分类结果与主成分分析结果一致。

### 3 结论

(1) 润滑油的气相色谱图中 UCM 具有明显优势。

(2) 润滑油含有丰富的甾、萜烷类稠环生物标志化合物, 仅含有非常少量的饱和链烷烃和多环芳烃类生物标志化合物。

(3) 基于甾、萜烷类生物标志化合物指纹信息的

主成分分析与聚类分析所得的结果高度一致, 均可用于有一定差异的润滑油的鉴别分析。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Wang Z D, Fingas M F, Li K. Fractionation of a light crude oil and identification and quantitation of aliphatic, aromatic, and biomarker compounds by GC-FID and GC-MS [J]. Journal of Chromatographic Science, 1994, 32: 367-382.
- [3] 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.
- [4] 王鑫平, 孙培艳, 周青, 等. 原油饱和烃指纹的内标法分析 [J]. 分析化学研究报告, 2007, 35(8): 1121-1126.
- [5] Wang Z D, Stout A. Oil spill environmental forensics [M]. Boston: Academic Press, 2007.
- [6] 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(6): 1-6.
- [7] 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.
- [8] 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: 1733-1741.
- [9] 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.
- [10] 刘星, 王震, 马新东, 等. 典型消油剂对溢油鉴别生

- 物标志物指示作用的影响[J]. 环境化学, 2010, 29(2): 299-304.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 海面溢油鉴别系统规范, GB/T 21247-2007 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

## Fingerprints analysis of the lubricating oils produced in China

LIU Xing, WANG Zhen, MA Xin-dong, DING Li, XU Heng-zhen, YAO Zi-wei

(National Marine Environmental Monitoring Center, Inspection & Authentication Standard Lab of China Marine Surveillance, Dalian 116023, China)

**Received:** Jun., 26, 2010

**Key words:** lubricating oils; biomarker; oil spill identification; principal component analysis (PCA); clustering analysis

**Abstract:** Fingerprint compounds (alkanes, pristane, phytane, steroids, terpanes and polycyclic aromatic hydrocarbons) in seven lubricating oils produced in China were quantitatively analyzed using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Multivariate statistical analysis was done based on fingerprints information. The result showed that the unresolved complex mixture (UCM) had obvious predominance in gas chromatogram of lubricating oils. The steroids and terpanes were rich in lubricating oils, but the paraffinic hydrocarbons (alkanes, pristane, phytane) and PAHs (PAHs homologues, alkylated PAHs homologues, dibenzothiophene series) were of low contents in lubricating oils; The results of principal component analysis (PCA) and cluster analysis based on the fingerprints information were same and both could be used for lubricating oils identification.

(本文编辑: 康亦兼)