

基于氢稳定同位素的汽油来源分析

郑翰阳¹, 朱 军^{2*}, 蔡卓通¹, 接昭玮¹, 张涵宇¹, 王 伟¹, 胡 灿²,
李亚军², 郭洪玲², 梅宏成^{2*}

(1. 中国人民公安大学 侦查学院, 北京 100038; 2. 公安部鉴定中心, 北京 100038)

摘要: 汽油因易获取、低燃点的特性, 常被用于纵火犯罪。确定汽油的来源已成为涉火案件调查中的关键研究内容。该研究采用气相色谱-稳定同位素比值质谱(GC-IRMS)技术, 对北京市11家石油公司的14个汽油样本中的14种特征组分进行了氢同位素比值测定。结果显示, 所有特征组分的氢同位素比值分布范围较广(-220.53‰~13.61‰)。通过单因素方差分析(One-way ANOVA)发现, 约84%的样本至少存在10种具有显著性差异的特征组分。正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)表明, 依据氢稳定同位素特征, 能够有效区分不同来源的汽油。该研究利用GC-IRMS技术, 筛选出汽油中的特征组分并构建了来源判别模型, 为涉火案件中汽油来源的鉴定提供了科学依据。

关键词: 汽油; 特征组分; 稳定氢同位素; 来源分析; 气相色谱-稳定同位素比值质谱

中图分类号: O657.63; D919.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)01-0113-08

Source Analysis of Gasoline Based on Stable Hydrogen Isotopes

ZHENG Han-yang¹, ZHU Jun^{2*}, CAI Zhuo-tong¹, JIE Zhao-wei¹, ZHANG Han-yu¹,
WANG Wei¹, HU Can², LI Ya-jun², GUO Hong-ling², MEI Hong-cheng^{2*}

(1. School of Investigation, People's Public Security University of China, Beijing 100038, China; 2. Institute of Forensic Science, Ministry of Public Security, Beijing 100038, China)

Abstract: Gasoline is often used in arson crimes because of its easy accessibility and low flashpoint. Therefore, determining the source of gasoline has become a key research element in the investigation of fire-related cases. In this study, hydrogen isotope ratios of 14 characteristic components in 14 gasoline samples from 11 oil companies in Beijing were determined by gas chromatography-stable isotope ratio mass spectrometry (GC-IRMS). The results showed that the hydrogen isotope ratios of all the characteristic components were distributed in a wide range (-220.53‰-13.61‰). One-way ANOVA revealed that about 84% of the samples had at least 10 characteristic components with significant differences. Orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) showed that the gasoline from different sources could be effectively distinguished based on the hydrogen stable isotope signature. In this study, GC-IRMS was used to screen out the characteristic components of gasoline and construct a source discrimination model, which provides a scientific basis for the identification of the source of gasoline in fire-related cases.

Key words: gasoline; characteristic components; stable hydrogen isotopes; source analysis; GC-IRMS

助燃剂的来源追溯对于纵火案件的调查至关重要, 而汽油被认为是最常见的可燃液体助燃剂之一^[1]。汽油是从原油中提炼, 经烷基化、异构化和聚合等精制过程生产, 其主要成分为烷烃、芳烃、环烷烃和烯烃等^[2]。气相色谱-质谱(GC-MS)法是目前法庭科学领域分析汽油的主要技术^[3], 通过比较汽油中各组分的类别和含量^[4]以及确定不同燃料添加剂(如醚、醇和金属等)的存在^[5]使得汽油的来源追溯成为可能。然而, 受炼油工艺趋同化及添加剂标准化的影响^[6], 不同来源汽油的化学组成差异日益模糊, 仅依赖组分特征比对难以实现助燃剂与可疑来源的准确关联。

近年来, 稳定同位素分析在复杂混合物的来源解析中持续展现出独特优势, 其通过揭示化合物中

收稿日期: 2025-05-17; 修回日期: 2025-06-12

基金项目: 公安部技术研究计划项目(2022JSZ13)

* 通讯作者: 朱 军, 博士, 研究员, 研究方向: 理化分析, E-mail: zhujun001cn@126.com

梅宏成, 博士, 研究员, 研究方向: 理化分析, E-mail: meihongcheng@163.com

网络首发日期: 2025-07-25

同位素组成的细微差异,为物证溯源提供高分辨率的化学指纹信息。生产有机化合物的原料来源和制造工艺的变化可能会留下独特的同位素指纹,同位素指纹图谱已被证明可以区分多种有机化合物的来源。针对汽油的稳定同位素分析,Smallwood 等^[7]首次测定了美国不同地区 19 个汽油样品中特征组分的稳定碳同位素比值($\delta^{13}\text{C}$),初步展现稳定同位素分析作为将汽油与源头相联系的工具的潜力。Heo 等^[8]通过分析韩国 4 家石油公司生产的汽油样本的总体稳定碳、氢同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{Bulk}}$ 、 $\delta\text{D}_{\text{Bulk}}$)及 6 种特征化合物的碳同位素特征,结合线性判别分析(LDA),成功实现了不同公司部分汽油的明确区分。在国内的研究中,朱晓晗^[9]对国内 5 大地区不同省份的汽油特征组分 $\delta^{13}\text{C}$ 值进行考察,发现区域间 $\delta^{13}\text{C}$ 值呈现南高北低趋势且差异显著,省份间差异明显。

研究表明,在识别挥发性有机化合物来源方面氢稳定同位素比值(δD)比 $\delta^{13}\text{C}$ 值更有效^[10],这是因为在自然过程中,氢同位素的分馏比碳同位素的分馏更大, δD 值变化更显著^[11],不同石油中单个组分的 δD 值可以包含很宽的范围($\sim 150\%$)^[12]。目前,现有研究多聚焦于汽油总体碳、氢同位素以及特征化合物碳同位素组成的分析,以实现对汽油的鉴别,而对于汽油特征组分氢稳定同位素比值的研究较少报道。本研究应用气相色谱-稳定同位素比值质谱(GC-IRMS)法对北京市 11 家石油公司采集的 14 个汽油样本中特征组分进行氢同位素比值检验,探讨不同汽油样本特征组分 δD 值的差异,并考察该方法对不同公司来源的汽油的溯源分析能力。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Trace 1310 型气相色谱仪(Thermo Fisher Scientific 公司),通过 GC IsoLink II 和 Conflo IV 接口(Thermo Fisher Scientific 公司)与 MAT 253 Plus 同位素比值质谱仪(Thermo Fisher Scientific 公司)连接。AI 1310 型自动进样器(Thermo Fisher Scientific 公司);GCMS-QP2020 型气相色谱-质谱联用仪(Shimadzu 公司);气相色谱仪配备 CP-Sil PONA CB 毛细管色谱柱(100 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.50 μm , Agilent 公司)。

正己烷(色谱纯)购自德国默克公司;苯同位素标准物质($\delta\text{D}=-62.4\text{‰}\pm 1.1\text{‰}$)、甲苯同位素标准物质($\delta\text{D}=-73.2\text{‰}\pm 2.1\text{‰}$)、正辛烷同位素标准物质($\delta\text{D}=-77.6\text{‰}\pm 0.7\text{‰}$)、正十二烷同位素标准物质($\delta\text{D}=-84.5\text{‰}\pm 0.4\text{‰}$)、正十六烷同位素标准物质($\delta\text{D}=-166.2\text{‰}\pm 1.0\text{‰}$)购自美国印第安纳大学生物地球化学实验室。3-甲基己烷(98.0%)、2-甲基庚烷(98.0%)、乙基苯(分析纯)购自上海麦克林生化科技股份有限公司;异辛烷(99.8%)、正庚烷(99.8%)、丙基苯(99.8%)、1,2,4-三甲苯(分析纯)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;邻二甲苯(99.0%)、正壬烷(分析纯)、1,3,5-三甲苯(分析纯)、正癸烷(分析纯)购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;甲苯(99.5%)购自国药集团化学试剂有限公司;3-甲基庚烷(97.0%)购自梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;正辛烷(99.8%)购自赛默飞世尔科技(中国)有限公司。

实验样本:从北京市 11 家石油公司共收集 14 份汽油样本,样本信息如表 1 所示。研究期间,所有样本均密封于棕色玻璃瓶内,7 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存。

1.2 GC-MS 分析

进样体积 1 μL ,稀释 20 倍进样;载气为氮气,流速 1 mL/min;进样口温度 230 $^{\circ}\text{C}$;分流比 20:1;升温程序:初始温度 35 $^{\circ}\text{C}$ 保持 15 min,以 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 60 $^{\circ}\text{C}$,保持 20 min,最后以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 200 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min。质量选择检测器(MSD)以 2 500 amu/s 的扫描速率收集 40~500 amu 的全扫描质谱。通过质谱特征对汽油中的特征组分进行定性分析。

表 1 汽油样本及其来源信息

Table 1 Information of gasoline samples and their source

Source	Gasoline model	Sample number
北京首发能源发展有限公司	92 $^{\#}$	ASF
北京中油东浦石油销售有限公司	95 $^{\#}$	BDP
中国石化销售有限公司华北分公司	95 $^{\#}$	CHB
北京中油华富石油化工有限公司	92 $^{\#}$	DHF
北京中林力合石油化工有限公司	95 $^{\#}$	EZL
北京中油房山燕宾油料销售有限公司	92 $^{\#}$	FYB
北京中油京成石化有限责任公司	95 $^{\#}$	GJC
北京中油随时石油销售有限公司	92 $^{\#}$	HSS
中国石油化工股份有限公司沧州分公司	92 $^{\#}$	ICZ
中国石油天然气股份有限公司北京销售分公司	95 $^{\#}$	JTR
中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司	98 $^{\#}$	KYS
	92 $^{\#}$	LYS
	95 $^{\#}$	MYS
	92 $^{\#}$	NYS

1.3 GC-IRMS 分析

进样体积 1 μL，稀释 20 倍进样；载气为高纯氦气，流速 1 mL/min；进样口温度 230 °C；不分流进样；升温程序与 GC-MS 分析相同；反应管温度 1 425 °C；为确保仪器性能的稳定性，每分析 4 个样品后，需对苯、甲苯、正辛烷、正十二烷、正十六烷的同位素标准物质混合溶液进行测定，并将其测定结果与既定的标准值进行对比分析。按下式计算 δD 值：

$$\delta D(\text{‰}) = \left(\frac{R_{\text{Sample}}}{R_{\text{Standard}}} - 1 \right) \times 1\,000$$

式中， R_{Sample} 和 R_{Standard} 分别为样品、标准的 $^2\text{H}/\text{H}$ 之比，δD 为相对于维也纳标准平均海水 (V-SMOW) 的 δ 值 (千分比，‰)。

2 结果与讨论

2.1 汽油特征组分的选择

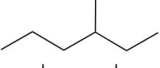
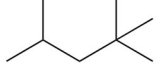
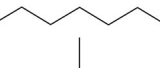
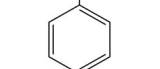
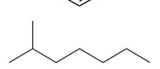
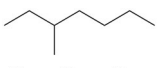
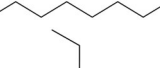
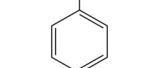
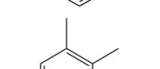
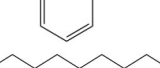
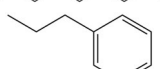
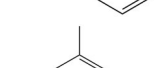
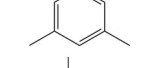
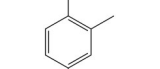
汽油的气相色谱图复杂且存在大量共洗脱峰，不同化合物的浓度范围差异显著^[7]。由于色谱峰内的同位素异质性，特定化合物同位素分析 (CSIA) 要求各组分之间具有良好的基线分辨率，否则相邻峰的重叠将影响同位素比值的精确性^[13]。因此，确立符合我国汽油标志性组分特点的特征组分选择标准，对于保证溯源方法的应用价值和普适性至关重要。本研究聚焦于我国汽油中广泛存在且含量较高的烷烃和苯系物^[4]，依据以下标准筛选特征组分：(1) 特征组分必须存在于所有汽油样本中；(2) 特征组分的相邻色谱峰需具备良好的基线分离；(3) 特征组分应覆盖广泛的保留时间，确保火场残留物中仍保留部分特征组分以供判别^[14]。根据上述标准，筛选出 14 种汽油特征组分 (表 2)，其具体色谱峰位信息见图 1，并将其应用于后续不同公司汽油氢稳定同位素比值的判别分析。图 1 中，红 2 代表质荷比 (m/z) 为 2 的 $^1\text{H}_2^+$ 分子离子经法拉第杯接收后输出的信号，其是由 2 个氢原子 (^1H) 组成的 $^1\text{H}_2$ 分子离子化后产生；绿 3 代表 m/z 为 3 的 $^1\text{H}^2\text{H}^+$ 分子离子经法拉第杯接收后输出的信号，其是由 1 个氢原子 (^1H) 和 1 个氘原子 (^2H) 组成的 $^1\text{H}^2\text{H}$ 分子离子化后生成。

2.2 不同公司汽油特征组分的氢同位素比值特征

14 种特征组分在整个样本组中展现出很宽的氢同位素比值范围 (见图 2)，其中正癸烷最大 (峰数 14)，为 -220.53‰~-61.98‰。最窄的为 1, 3, 5-三甲苯 (峰数 12)，δD 最大值与最小值的差额也达到 62.83‰。整体上看，全部汽油样品的所有特征组分的氢同位素比值分布范围很广，为 -220.53‰~13.61‰。特征组分氢同位素特征相较于 O’Sullivan 等^[15]测定的汽油整体 δD 值 (-145.2‰~-73.2‰) 展现出更为鲜明的差异性。汽油的 δD 值范围分布较广，可能是在原油形成和精炼过程中氢同位素的易交换性所致。一方面，原油的 δD 值受控于烃源有机物质的初始氢同位素组成，并在形成阶段与地层水发生显著的水-烃氢同位素交换^[16]；另一方面，汽油精

表 2 汽油中 14 种特征组分信息

Table 2 Information of 14 characteristic components in gasoline

Peak number	Name	English name	Molecular formula	Structural formula
1	3-甲基己烷	3-Methylhexane	C ₇ H ₁₆	
2	异辛烷	2, 2, 4-Trimethylpentane	C ₈ H ₁₈	
3	正庚烷	n-Heptane	C ₇ H ₁₆	
4	甲苯	Toluene	C ₇ H ₈	
5	2-甲基庚烷	2-Methylheptane	C ₈ H ₁₈	
6	3-甲基庚烷	3-Methylheptane	C ₈ H ₁₈	
7	正辛烷	n-Octane	C ₈ H ₁₈	
8	乙基苯	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	
9	邻二甲苯	o-Xylene	C ₈ H ₁₀	
10	正壬烷	n-Nonane	C ₉ H ₂₀	
11	丙基苯	Propylbenzene	C ₉ H ₁₂	
12	1, 3, 5-三甲苯	Mesitylene	C ₉ H ₁₂	
13	1, 2, 4-三甲苯	1, 2, 4-Trimethylbenzene	C ₉ H ₁₂	
14	正癸烷	n-Decane	C ₁₀ H ₂₂	

炼过程中引入的大量外源氢,使成品油组成叠加了人工氢同位素信号^[17]。基于上述测定结果的分布广泛性,为不同来源汽油样本的追溯提供了可能。

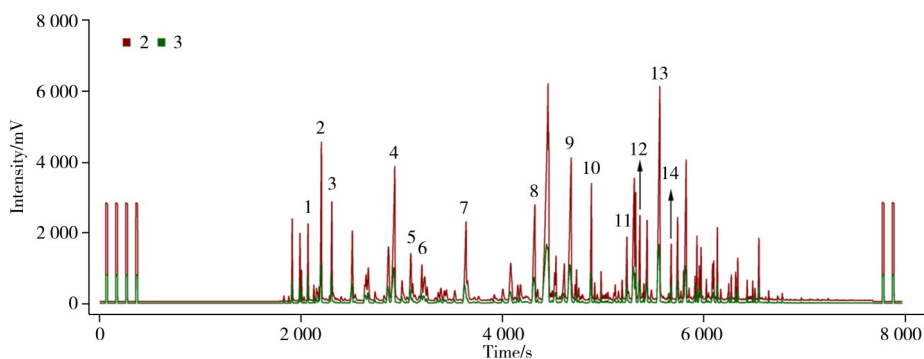


图 1 汽油中 14 种特征组分的同位素谱图

Fig. 1 Isotope spectra of 14 characteristic components in gasoline
the peak numbers denoted were the same as those in Table 2

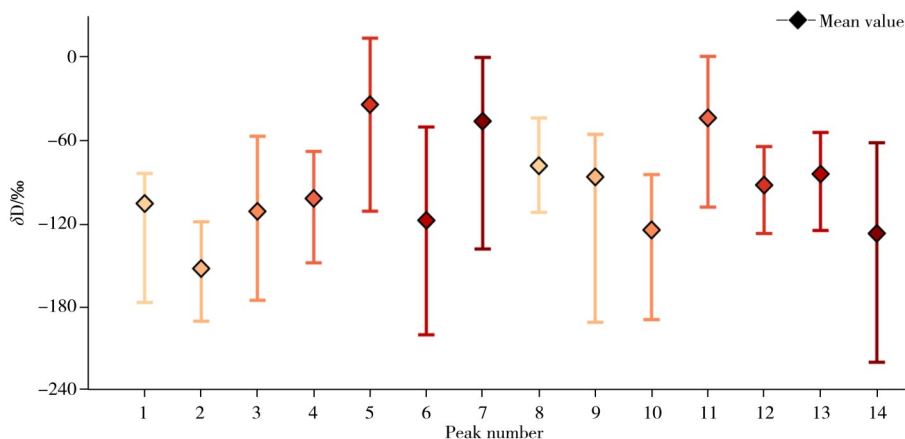


图 2 所有 14 个汽油样本中 14 种特征组分的氢同位素比值范围

Fig. 2 The range of hydrogen isotope ratios of 14 characteristic components
in all 14 gasoline samples

采用单因素方差分析(One-way ANOVA)和事后比较检验确定样本间特征组分差异的显著性。不同组分 δD 值的方差分析表明,14 个特征组分在不同来源样本之间存在显著差异。基于两两比较分析(14 个样本形成 91 组样本对),表 3 展示了各样本对间存在显著差异($p < 0.05$)的特征化合物数量。差异最小的一对汽油也具有 5 种氢同位素组成不同的组分;超过 10 对汽油存在全部 14 种 δD 值不同的组分;约 84% 的样品至少有 10 种具有明显不同的氢同位素组成。来自同一公司的汽油 KYS、LYS、MYS、NYS 之间也存在至少 9 种差异组分。结合样本信息可以推测,差异性一方面由于母油的来源不同,另一方面不同汽油型号的加工过程差异也会对组分产生同位素分馏影响。这些数据为根据汽油成分的氢同位素组成差异来区分汽油样本提供了统计学依据。

图 3 为基于 14 个汽油样本中 14 种特征组分氢同位素比值均值建立的分布热图。颜色从深紫色向深红色过渡,表示氢同位素比值从高($\delta D = 7.96\text{‰}$)到低($\delta D = -217.78\text{‰}$)。从数值范围层面,图中数值跨度很大,反映了不同汽油样品和不同特征组分在氢同位素组成上的巨大差异。横向来看,不同来源的汽油样品从 3-甲基己烷至正癸烷,氢同位素比值多呈现自低升高再降低的趋势,这可能与汽油精炼过程中对不同沸点物质的馏分作用有关。纵向来看,异辛烷在图中颜色主要偏向红色,即在多数样品中呈现较低的 δD 值;2-甲基庚烷和正辛烷在图中多数呈现紫色,表明其在多数样品中 δD 值较高;大多数组分在不同来源汽油样品中具有不同的氢同位素比值特征。同位素指纹是指稳定同位素(如碳、氢、氧等)在生物或化学过程中产生的独特同位素比值特征^[18-20]。总体上,图 3 展现了不同汽油样品特征组分各自的同位素指纹,颜色分布的差异直观地反映了不同来源汽油在氢同位素组成上的不同,证明了通过氢同位素指纹实现汽油来源识别的潜力。

表3 每对汽油样本中存在显著性差异的特征组分数目($p<0.05$)

Table 3 Number of characteristic components within each pair of gasoline samples that are significantly different from each other($p<0.05$)

	ASF	BDP	CHB	DHF	EZL	FYB	GJC	HSS	ICZ	JTR	KYS	LYS	MYS	NYS
ASF	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
BDP	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CHB	9	9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
DHF	12	14	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
EZL	11	10	11	14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
FYB	12	11	11	11	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—
GJC	11	10	11	14	12	10	—	—	—	—	—	—	—	—
HSS	13	9	11	14	11	13	12	—	—	—	—	—	—	—
ICZ	12	10	13	13	11	12	11	9	—	—	—	—	—	—
JTR	13	13	12	11	11	12	14	14	14	—	—	—	—	—
KYS	13	10	12	14	12	12	10	10	9	14	—	—	—	—
LYS	11	10	12	14	11	12	6	9	5	13	10	—	—	—
MYS	10	10	11	13	11	12	10	8	9	14	9	11	—	—
NYS	11	10	12	13	11	12	11	9	9	12	8	7	10	—

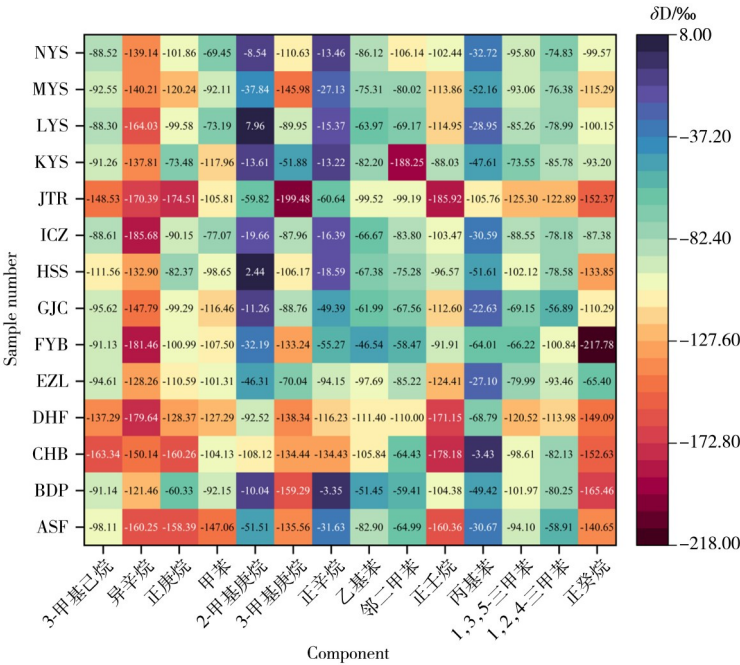


图3 14个汽油样品中14种特征组分的氢同位素比值分布热图

Fig. 3 Heatmap of hydrogen isotope ratio distribution of 14 characteristic components in 14 gasoline samples

2.3 基于汽油中特征组分氢稳定同位素的OPLS-DA分析

虽然方差分析结果表明，单个特征组分可用于区分汽油样品，但在实践中，当有许多不同的样品时间问题变得更加复杂，一些组分的 δD 值相似，而另一些则不同。因此，将所有组分值组合成给定燃料的特征是有用的。为进一步研究汽油中特征组分氢同位素特征对于不同来源汽油的区分能力，以14个特征组分作为因变量，不同公司来源作为因变量，进行正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)。

OPLS-DA 模型得分图(图4A)在预测成分轴(t_1)和正交成分轴(t_2)构成的平面上，14个汽油样本可以很清晰地划分为11个集群。其中ASF、BDP、CHB、DHF、EZL、FYB、HSS、JTR、KYS、MYS样本分别构成了10个独立集群，实现了良好的汽油来源区分。剩余4个样本(GJC、ICZ、LYS、NYS)在得分图中紧密聚集于同一区域(坐标范围： $t_1=-2.25\sim-1.46$ ， $t_2=-0.26\sim0.99$)，无法通过模型有效区分。ASF、CHB、DHF和JTR的数据点分别聚类在图的右侧，分布较为分散；BDP、EZL、FYB、HSS、KYS、MYS和其余4个公司的集群聚类在图的左侧，分布较右侧更集中。依据氢同位素特征可以实现大部分来源汽油样本的有效区分。本次分析中，自变量拟合指数(R^2_x)为0.998，因变量拟合指数(R^2_y)为0.866，模型预测指数(Q^2)为0.823，符合可接受的模型拟合标准(>0.5)^[21]，椭圆表示Hotelling's T²的

95%置信区间。经过200次置换检验(图4B), Q^2 回归线与纵轴的交点小于0, 说明模型不存在过拟合^[22], 模型验证有效, 认为该判别结果可用于基于汽油氢同位素的来源鉴别分析。

预测中重要的变量值(VIP)能够解释变量对预测的贡献程度^[23]。VIP分析筛选出的异辛烷(峰数2)、甲苯(峰数4)、正癸烷(峰数14)、3-甲基己烷(峰数1)、邻二甲苯(峰数9)、1, 2, 4-三甲苯(峰数13)、1, 3, 5-三甲苯(峰数12)、正庚烷(峰数3)是模型的核心判别变量(VIP值>1.0), 见图5。然而, GJC、ICZ、LYS、NYS在这些组分上的 δD 值呈现以下特征(表4): 异辛烷虽组间差异显著, 但其他组分如LYS、NYS中的甲苯、正癸烷, ICZ、LYS和NYS中3-甲基己烷的 δD 值差距均小于样本自身标准差(SD); GJC、LYS中的邻二甲苯, ICZ、LYS、NYS中的1, 2, 4-三甲苯, ICZ、LYS中的1, 3, 5-三甲苯均无显著性差异; 正庚烷在4个样本中的氢同位素比值分布存在明显重合。从上述特征可以认为, GJC、ICZ、LYS、NYS汽油样本在除了异辛烷之外的剩余7个核心判别组分上 δD 值高度接近或范围重叠, 导致OPLS-DA模型无法实现完全区分。

汽油的 δD 值取决于母体原油的氢同位素特征^[16], 而原油的氢同位素组成主要继承自原始有机质形成时的古环境特征^[24]。根据地球化学特征, 原油成因类型的划分按其来源可分为海相、陆相、混合原油三大类, 不同类型对于 δD 值的富集或贫化程度不同, 其差异来源主要是水作用后的结果。一方面, 水是光合生物的主要氢源, 源水中的氘浓度反映在生物体的氘组成中^[25], 当生物体的残骸最终被吸收到沉积物时, 其氢同位素特征也一并添加至石油的有机物中; 另一方面, 由于水的流动性及其物理状态改变时传递的能量是天气和气候的主要因素, 因此温度、海拔、纬度、靠近海洋等因素会影响大气水体的同位素值^[26], 在漫长的地质年代中, 成岩作用和成因作用会在有机氢和周围环境的氢物种之间引起大量的氢交换^[27]。同时, D和H两种稳定同位素之间具有最大的质量差异, 在所有元素中氢的稳定同位素比率自然变化最大^[28], 所以不同来源的原油具有广泛的氢同位素差异。我国为全球第一大原油进口国^[29], 进口国家包括中东、南美、北美、俄罗斯、巴西、东亚等地区^[30], 涵盖海相、陆相、混合原油各个类型。ASF、BDP、CHB、DHF、EZL、FYB、HSS、JTR、KYS、MYS十个汽油样本实现有效区分的原因可能是由于各个公司使用的原油来源不同, 所包含的组分氢同位素特征存在显著差异性。其中KYS、MYS来自同一家公司, 符合同一家公司也会引进多个地区原油的情况。GJC、ICZ、LYS和NYS四个样本的区分性较差, 推测可能是这四款汽油的母油来源相同, 彼此间的较小差异是由不同的精炼方式引起。为进一步确定具体差异, 在后续研究中可以结合碳同位素特征开展进一步探讨。

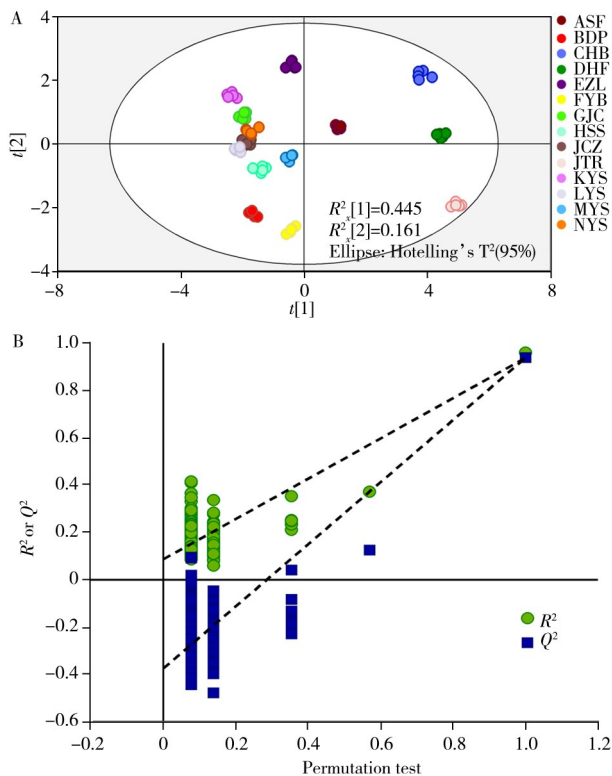


图4 不同公司汽油样本的OPLS-DA得分图(A)与模型交叉验证结果(B)

Fig. 4 Score plot of OPLS-DA (A), permutation test of OPLS-DA model (B) of gasoline samples from different companies

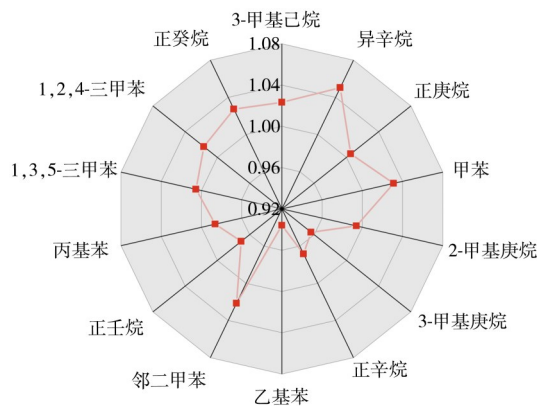


图5 14个特征组分的VIP值

Fig. 5 VIP values of 14 characteristic components

表4 GJC、ICZ、LYS、NYS的8个核心判别组分(VIP>1.0)的 δD 值
Table 4 The δD values of the eight core discriminant components(VIP>1.0) of GJC, ICZ, LYS and NYS

Component	$\delta D/\text{‰}$			
	GJC	ICZ	LYS	NYS
2, 2, 4-Trimethylpentane (异辛烷)	-147.79±3.98	-185.68±3.47	-164.03±1.65	-139.14±1.99
Toluene(甲苯)	-116.46±1.62	-77.07±2.00	-73.19±1.01	-69.45±1.43
n-Decane(正癸烷)	-110.29±4.86	-87.38±2.31	-100.15±1.95	-99.57±2.53
3-Methylhexane(3-甲基己烷)	-95.62±2.13	-88.61±2.65	-88.30±0.75	-88.52±1.48
o-Xylene(邻二甲苯)	-67.56±1.90	-83.80±4.20	-69.17±1.30	-106.14±3.42
1, 2, 4-Trimethylbenzene (1, 2, 4-三甲苯)	-56.89±1.37	-78.18±3.76	-78.99±0.59	-74.83±1.91
Mesitylene(1, 3, 5-三甲苯)	-69.15±2.31	-88.55±3.49	-85.26±2.51	-95.80±2.87
n-Heptane(正庚烷)	-99.29±3.60	-90.15±5.10	-99.58±1.34	-101.86±3.05

3 结 论

本研究利用GC-IRMS技术对北京市11家石油公司的汽油样本进行了氢同位素比值测定,发现每一个化合物均具有较宽的 δD 值分布范围。对这些组分的 δD 值进行单因素方差分析发现,约84%的样品中至少有10种具有显著性差异的特征组分。通过14个组分的 δD 值对汽油样本的同位素指纹图谱进行表征,展现了不同来源汽油独特的指纹特征。进一步采用OPLS-DA对汽油进行来源区分,结果表明14个样本可以很清晰地划分为11个集群,基于氢同位素特征成功实现了不同来源汽油的有效区分。本研究从厂家溯源角度出发,通过特征组分 δD 值测定,展现了稳定同位素技术区分不同来源汽油的可行性,为汽油的溯源工作提供了高效、准确的方法。

参考文献:

- [1] Ferreiro-González M, Barbero G F, Palma M, Ayuso J, Álvarez J A, Barroso C G. *Sensors*, **2016**, 16(5): 695.
- [2] Akmeemana A, Willims M R, Sigman M E. *Forensic Chem.*, **2017**, 5: 91-108.
- [3] GA/T 1515-2018. Forensic Science—Examination Methods for Gasoline Residues—Solid Phase Microextraction and Gas Chromatography—Mass Spectrometry. Industry Standards of the People's Republic of China(法庭科学 汽油残留物提取检验 固相微萃取-气相色谱-质谱法.中华人民共和国行业标准).
- [4] Wang X. *Identification of Characteristic Markers in Gasoline Samples in Different Models and Regions*. Beijing: People's Public Security University of China(王欣.不同型号及不同地域汽油样品中特征标志物的鉴定研究.北京:中国人民公安大学), **2022**.
- [5] Suppajariyawat P, Andrade A F B D, Elie M, Baron M, Gonzalez-Rodriguez J. *Open Chem.*, **2019**, 17(1): 183-197.
- [6] GB/T 34548-2017. The Additive of Methanol Gasoline for Vehicle. National Standards of the People's Republic of China(车用甲醇汽油添加剂.中华人民共和国国家标准).
- [7] Smallwood B J, Philp R P, Allen J D. *Org. Geochem.*, **2002**, 33(2): 149-159.
- [8] Heo S Y, Shin W J, Lee S W, Bong Y S, Lee K S. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2012**, 26(5): 517-522.
- [9] Zhu X H. *Characterisation and Comparative Analysis of Carbon Stable Isotopes in Gasoline Accelerants*. Beijing: People's Public Security University of China(朱晓晗.汽油助燃剂中碳稳定同位素特征检验与比对分析研究.北京:中国人民公安大学), **2024**.
- [10] Khatri P K, Paolini M, Larcher R, Ziller L, AmMagdas D, Marincas O, Roncone A, Bontempo L. *Food Control*, **2023**, 154: 11.
- [11] Enrico M, Hécho I L, Carrier H, Galliero G, Petit A, Vermorel R. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2025**, 391: 96-105.
- [12] Schimmelmann A, Sessions A L, Boreham C J, Edwards D S, Logan G A, Summons R E. *Org. Geochem.*, **2004**, 35(10): 1169-1195.
- [13] Harvey S D, Jarman K H, Moran J J, Sorensen C M, Wright B W. *Talanta*, **2012**, 99: 262-269.
- [14] Wang L C, Shi Y T, Lu Y T, Wang B. *Phys. Test. Chem. Anal.: Chem. Anal.* (王力春, 石银涛, 鲁蕴甜, 王兵.理化检验-化学分册), **2020**, 56(11): 1193-1200.
- [15] O'Sullivan G, Kalin R M. *Environ. Forensics*, **2008**, 9(2/3): 166-176.
- [16] Ni Y, Dai J, Zhu G, Zhang S, Zhang D, Su J, Tao X, Liao F, Wu W, Gong D, Liu Q. *Int. J. Coal Geol.*, **2013**, 116: 302-313.
- [17] Fang D, Wang G, Liu M, Nan J, Gao C, Gao J. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, 58(43): 19752-19759.
- [18] Larsen T, Taylor D L, Leigh M B, O'Brien D M. *Ecology*, **2009**, 90(12): 3526-3535.

- [19] Ivdrà N, Fischer A, Herrero-Martin S, Giunta T, Bonifacie M, Richnow H H. *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, 51(1): 446–454.
- [20] Varrà M O, Zanardi E, Serra M, Conter M, Ianieri A, Ghidini S. *Molecules*, **2023**, 28(11): 4300.
- [21] Yun J, Cui C, Zhang S, Zhu J, Peng C, Cai H, Yang X, Hou R. *Food Chem.*, **2021**, 360: 130033.
- [22] Belmonte-Sánchez J R, Romero-González R, Arrebola F J, Vidal J L M, Frenich A G. *J. Agric. Food Chem.*, **2019**, 67(4): 1302–1311.
- [23] Zeng T, Fu T, Huang Y, Zhang W, Gong J, Ji B, Yang X, Tang M. *Heliyon*, **2024**, 10(17): e37450.
- [24] Dawson D. *Stable Hydrogen Isotope Ratios of Individual Hydrocarbons in Sediments and Petroleum*. Perth: Curtin University, **2006**.
- [25] Maslen E, Grice K, Le Métayer P, Dawson D, Edwards D. *Org. Geochem.*, **2011**, 42(4): 387–398.
- [26] Galewsky J, Steen-Larsen H C, Field R D, Worden J, Risi C, Schneider M. *Rev. Geophys.*, **2016**, 54(4): 809–865.
- [27] Dawson D, Grice K, Alexander R. *Org. Geochem.*, **2005**, 36(1): 95–104.
- [28] Ogbesejana A B, Liu B, Ostadhassan M. *Molecules*, **2021**, 27(1): 34.
- [29] Wang Y. *Inves. Entrep.* (王莹. 投资与创业), **2023**, 34(4): 162–164.
- [30] Wen X Q. *World Shipping*(温小青. 世界海运), **2022**, 45(2): 23–28.

(责任编辑: 丁 岩)