

基于特征比值的原油中 PAHs 标志物 风化规律研究*

曹磊^{1,2,3} 韩彬^{1,2} 郑立¹ 杨东方³ 王小如¹

(1. 国家海洋局第一海洋研究所 青岛 266061; 2. 大连理工大学海岸及近海工程国家重点实验室 大连 116024;
3. 上海海洋大学 水产与生命学院 上海 201306)

摘要 以渤海某原油作为研究对象进行综合模拟风化实验,探讨了原油中五类 PAHs 组分的风化规律并筛选出其中稳定的诊断比值。结果表明:经过 50d 风化,原油中 PAHs 的分布已经发生了较大的改变,其中萘系类损失最为严重,菲系列所占的比例有所提高,二苯并噻吩、屈、芴系列则保持相对稳定,这为进一步筛选用于溢油来源鉴别的新诊断比值参数提供了一定依据;经风化检验,现有常用 6 种 PAHs 诊断比值在风化 50d 后较稳定,可用于风化溢油的鉴别;所选取新诊断比值中,菲和屈系列、烷基取代二苯并噻吩类、烷基取代芴类抗风化能力较强,共筛选出 34 种诊断比值可作为溢油鉴别的有效指标。

关键词 原油;多环芳烃;风化;诊断比值

中图分类号 O65, X55

随着海洋石油开采和海上石油运输蓬勃发展,海上溢油事故不断发生,石油进入海洋水体中将对海洋生态环境造成严重威胁。海面溢油发生后,将经历蒸发、溶解、乳化、分散、光氧化、吸附和降解、生物降解等一系列风化作用,这使油品的化学组成和物理性质发生较大变化(张培平等,1986;赵云英等,1997)。多种重要组分的缺失,给溢油鉴别造成诸多困难。于是,研究人员开始寻找能表征油种固有特征、受风化影响较小的物质或参数作为鉴别指标(徐恒振等,2000,2002)。多环芳烃广泛分布于古代和近代沉积物中,而在石油中,重要的一类多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)就是烷基化多环芳烃同系物,主要包括烷基化萘、菲、二苯并噻吩、芴和屈系列(孙培艳等,2007)。它们的含量在石油 PAHs 中占主要地位,相对于石油其它组分对环境的损害将更为严重,且持续时间更长,并且其分布模式随着油源、油种的不同而异。其中多种组分因稳定性高、抗

风化能力强而被应用于海洋溢油来源鉴别(罗霞等,2008;曹立新等,1999;Wang *et al*,1998;Riley *et al*,1980;孙培艳等,2006;王传远等,2009)。开展石油中表征油源特征的 PAHs 特征比值的研究也就成为该领域的研究热点。而在综合模拟风化条件下,对海水中原油 PAHs 变化规律及新诊断比值筛选的研究报道并不多,本文以渤海某原油作为研究对象进行综合风化实验,对原油中五类 PAHs 风化规律进行探讨,并进行稳定的 PAHs 诊断比值的筛选,为溢油鉴别提供科学依据。

1 实验与方法

1.1 模拟风化实验

综合模拟实验在实验室玻璃风化槽(500cm×30cm×40cm)中进行(图 1),取大约 250L 海水注入风化槽,然后取约 500mL 渤海某原油置入风化槽中。

风化模拟实验的环境条件:风化时间 50 天,风

* 海洋公益性行业科研专项经费项目,201205012-4 号;中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金,2013G11 号;大连理工大学海岸和近海工程国家重点实验室开放基金项目,LP1012 号。曹磊,硕士研究生, E-mail: chaolei4732@sina.com

通讯作者:韩彬,硕士,助理研究员, E-mail: hanbin@fio.org.cn

收稿日期:2012-05-20, 收修改稿日期:2012-10-25

速 2m/s, 波长 0.75m, 波高 0.1m, 气温 15.6℃, 水温 16.6℃, 湿度 28.0%, 海水盐度 29.675, 光源光照度 2800 Lux。风化初期(5 天以前)油样平铺于海水表面, 风化中期(5—10 天)样品出现乳化现象, 样品在围油栏附近形成较大的油块, 风化中后期(20—30 天)样品油块表面积变小, 油层变厚, 风化后期(30—50 天)油层继续加厚。

风化样品采集: 采用玻璃棒在风化石油主区块多点取样并混合; 风化样品置于棕色玻璃瓶密封后储存于 4℃ 冰箱, 分别采集风化时间为 0、5、10、15、20、25、30、35、40、45、和 50 天的石油样品。

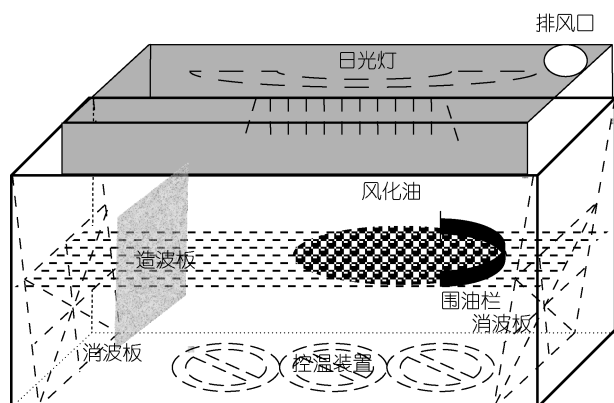


图 1 石油模拟风化池

Fig.1 The simulating tank for crude oil weathering

1.2 试剂

正己烷($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$)、二氯甲烷(CH_2Cl_2)、甲醇(CH_3OH)均为色谱纯(来自于美国 TEDIA 公司); 硅胶(100—200 mesh)180℃ 烘烤 20h, 加 5% 蒸馏水去活; 玻璃棉、硫酸钠在玛瑙研钵中研细后放置马弗炉 350℃ 烘烤 4 h, 并置于干燥器中冷却至室温待用。

1.3 样品前处理

取约 0.05g 石油样品于具塞离心管中, 用 10mL $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 溶解, 加入无水 Na_2SO_4 进行干燥。将活化硅胶用 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 浸泡约 1h, 偶尔搅动排掉气泡, 玻璃层析柱底端填充玻璃棉, 填柱前先用 CH_3OH 、 CH_2Cl_2 和 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 顺序淋洗后吹干, 湿法装柱, 玻璃柱(30cm × 1.2cm i.d)内装填 6g 硅胶, 柱上端填充约 1cm 高的无水 Na_2SO_4 。层析柱用 20mL $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 平衡, 当 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 液面离无水 Na_2SO_4 层约 1—2mm 时, 上样(精确量取 200 μL 石油样品), 洗脱(25mL $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 将脂肪烃组分洗脱, 18mL 混合洗脱液($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$: CH_2Cl_2 = 1 : 1)将芳烃组分洗脱, 沥青质和胶质残留在硅胶柱上。多环

芳烃组分经氮吹浓缩至 1mL, 转移至气相进样瓶, 待 GC/MS 分析。

1.4 仪器条件

气相色谱质谱联用仪采用 Agilent GC(6890N)/MSD (5973N)。

气相色谱条件: 色谱柱: Agilent HP-5 MS(30m × 0.25mm × 0.25 μm); 进样口 260℃, 载气为高纯 He, 流量 1.0mL/min, 恒流模式, 不分流进样, 进样量 1 μL 。柱温箱采用程序升温: 起始 50℃, 保持 5min, 6.0℃/min 升到 300℃ 保持 20min。

质谱条件: 接口温度 280℃, 电子轰击(EI)离子源, 电子能量 70eV, 离子源 230℃, 四级杆 150℃, 溶剂延迟 3min。采用选择离子扫描模式(SIM)分析石油 PAHs, 选择的离子碎片为: 128, 138, 152, 153, 162, 164, 166, 176, 178, 184, 192, 198, 200, 202, 206, 212, 220, 226, 228, 234, 240, 242, 250, 252, 256, 264, 270, 274, 276, 278。

2 结果与讨论

2.1 渤海某原油中 PAHs 定性分析

石油 PAHs 因同分异构体种类繁多, 各类标准不易购得, 多采用相对保留指数法对其进行定性。本文依据其保留指数对五类 PAHs 共 79 种化合物进行了定性(孙培艳等, 2007)。多环芳烃的保留指数按下式计算:

$$I_X = 100N + 100 \frac{t_{R(X)} - t_{R(N)}}{t_{R(N+1)} - t_{R(N)}}$$

其中: I_X 是组分 X 的保留指数; $t_{R(X)}$ 是组分 X 的保留时间; N 和 (N+1) 是所研究多环芳烃的芳环数(萘: 2, 菲: 3, 屈: 4); $t_{R(N)}$ 和 $t_{R(N+1)}$ 是分别在所研究的组分 X 之前和之后流出的多环芳烃标准物质保留时间。

图 2 显示包括萘(naphthalene, NAP)及烷基萘、二苯并噻吩(dibenzothiophene, DBT)及烷基二苯并噻吩、屈(chrysene, CHR)及烷基屈、菲(phenanthrene, PHE)及烷基菲、芴(flourene, FLU)及烷基芴类总 PAHs 质量色谱图。

2.2 原油中五类 PAHs 相对浓度在风化过程中的变化

石油生物标志物中 17 α (H), 21 β (H)-C30-藿烷比较难风化和生物降解, 因此可以作为内标化合物衡量其它化合物的抗风化能力(Prince *et al.*, 1994)。原油中各类总 PAHs 相对于 C30-藿烷浓度及随风化变化图(图 3a)可以看出: 初始原油 PAHs 中萘及烷基萘、菲及烷基菲的相对浓度明显高于二苯并噻吩、屈、芴及

烷基化合物, 分别为 147.21 和 59.55, 其他三类分别为 7.64, 8.04 和 12.58。经过 50d 风化, 萘及烷基萘损失最大, 相对浓度降低至 63.63, 与初始原油相比损失了 56.78%; 菲及烷基菲的相对浓度增高至 68.59, 与初始原油相比提高了 15.19%。而二苯并噻吩类、芴类和屈类及其烷基化合物的相对浓度则保持稳定, 增幅分别为 1.0, 0.31 和 1.23。

二苯并噻吩系列化合物中各组分相对于 C30-藿烷浓度(图 3b)显示: 初始原油中无烷基取代的二苯并噻吩(C0-DBT)与四甲基取代的二苯并噻吩(C4-DBT)相对浓度较低, 一甲基取代的二苯并噻吩(C1-DBT)、二甲基取代的二苯并噻吩(C2-DBT)和三甲基取代的二苯并噻吩(C3-DBT)相对浓度稍高, 风化 50d 后 DBT 各组分相对浓度有轻微程度提升, 各组分比例分布模式没有明显变化。有研究表明(王铁冠等, 2005), 二苯并噻吩化合物具有两个苯环间夹一个五元的噻吩环, 对称的分子结构使其分子的环系具有很高的热稳定性与抗生物降解的能力, 因此二苯并噻吩化合物在风化过程中保持着较好的稳定性。

初始原油萘系列化合物中, C1-NAP 和 C2-NAP 相对浓度较高, 经过 50d 的风化, 这两种组分的相对

浓度分别损失了 92.12%和 45.93%, 而 C0-NAP 则由 17.76 降低为 0.02, 损失了 99.87%, C3-NAP 和 C4-NAP 的相对浓度仅降低了 8.62%和 9.88%(图 3d)。由此可见, 萘系列化合物中, 轻组分在风化过程中损失十分严重, 支链越多的化合物在风化过程中越稳定。随着支链少的组分的减少, 支链多的萘化合物含量略有上升。多甲基萘系列是原油中重要的芳香烃化合物, 原油和沉积物中多甲基萘系列主要通过异构

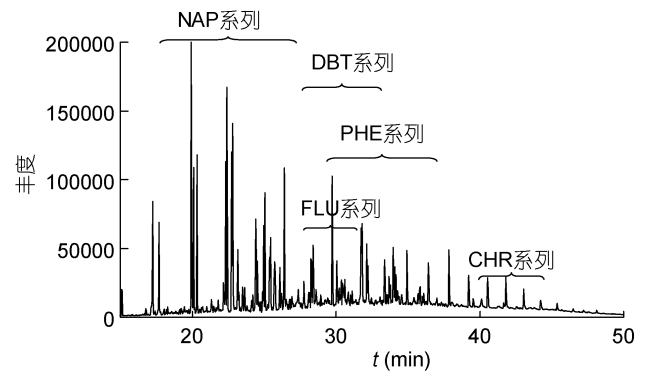


图 2 渤海某原油总多环芳烃质量色谱
Fig.2 Total mass chromatogram of PAHs of crude oil from the Bohai Sea

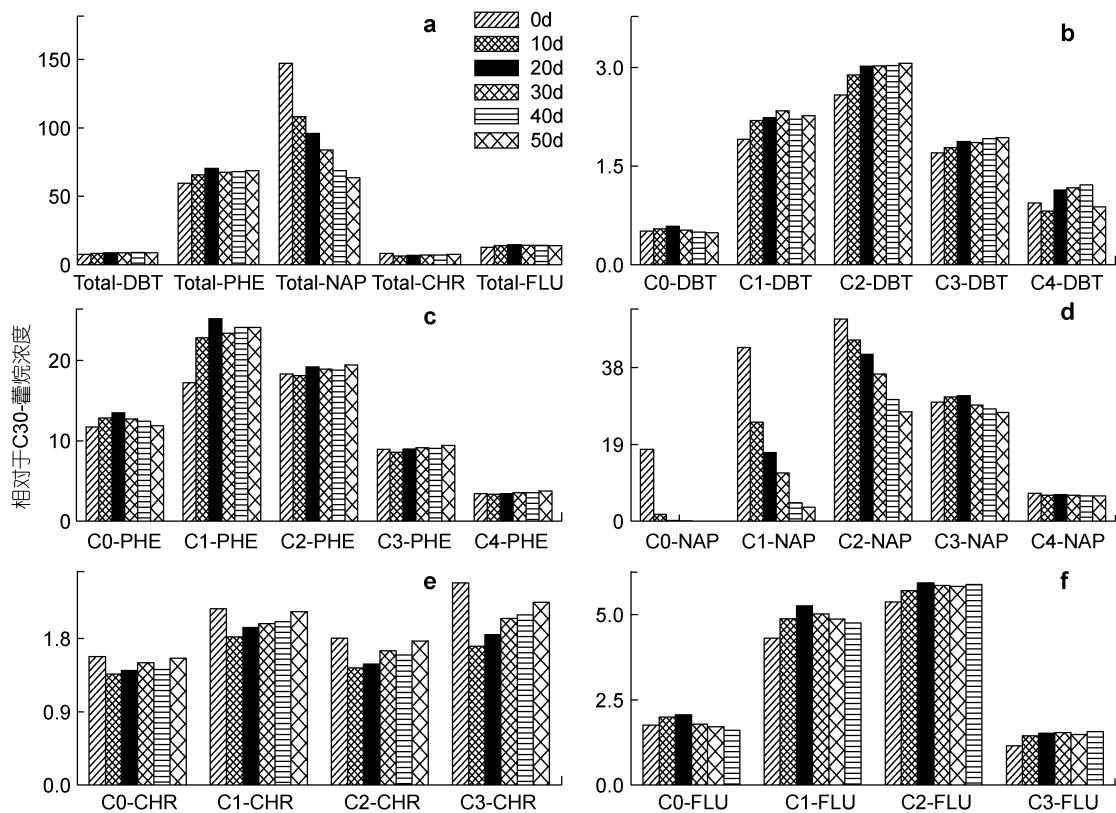


图 3 渤海某原油各类 PAHs 相对浓度 (相对于 C30-藿烷)
Fig.3 Relative concentrations of PAHs against C30-hopane in crude oil from the Bohai Sea

化反应和歧化反应生成, 并可用芳香烃的亲电反应历程进行解释其异构化过程(李美俊等, 2005), 各异构体含量的差异受“电子效应”和“空间效应”的影响。多甲基萘系列地球化学参数, 对于原油及沉积有机质的成熟度、生物降解作用和生源组成具有表征意义(李美俊等, 2005)。

初始原油中的菲及烷基菲, 屈及烷基屈, 芴及烷基芴经过 50d 的风化, 相对浓度的变化幅度均小于 10%(图 3c, e, f), 内部各组分所占比例也保持相对稳定, 这说明其受风化影响较小。

综上所述, 经过 50 d 的风化, 石油中主要芳烃的分布已经发生了较大的改变: 萘及烷基萘损失最为严重, 菲及烷基取代菲所占的比例有一定程度的提高, 二苯并噻吩、屈、芴及其烷基取代物所占比例变化甚微。于是二苯并噻吩类、芴类、屈类及多甲基取

代的菲类化合物诊断比值参数多做作为海面溢油鉴别指标, 而石油中萘及烷基萘系列则作为指示生源、热演化和生物降解的重要地球化学参数。这就为进一步筛选用于溢油来源鉴别的新诊断比值参数提供了一定的依据。

2.3 原油中现有常用 PAHs 诊断比值稳定性考察

诊断比值(Diagnostic Ratio, 简称 DR)是指油样中某些特定组分之间的比值。它能够表征不同油样各自的化学组成, 用于判别两个油样来源是否一致, 通常通过定量或半定量数据计算得到。原油中 PAHs 的多种诊断比值被初步应用于溢油来源鉴别(国家标准 GB/T21247-2007; 倪张林等, 2007, 2008; Page *et al*, 1996; Douglas *et al*, 1996; Sauer *et al*, 1998), 目前已初步应用于溢油鉴别的 PAHs 诊断比值有 6 种, 常用 PAHs 诊断比值及其稳定性见表 1。

表 1 风化过程中常用 PAHs 诊断比值稳定性

Tab.1 Stability of the current diagnostic ratios of PAHs in crude oil during weathering process

诊断比值	描述	平均值	标准偏差	RSD(%)
C2-D/C2-P	C2-二苯并噻吩/C2-菲	0.1596	0.0017	1.09
C3-D/C3-P	C3-二苯并噻吩/C3-菲	0.2082	0.0032	1.52
$\Sigma P/\Sigma D$	菲及烷基化菲总和/二苯并噻吩及烷基化系列总和	0.8873	0.0027	0.30
2-MP/1-MP	2-甲基菲/1-甲基菲	0.9838	0.0310	3.14
4-MD/1-MD	4-甲基二苯并噻吩/1-甲基二苯并噻吩	0.7156	0.0202	2.82
Retene/C4-PHE	蒽烯/C4-菲	0.0866	0.0019	2.22

本文中 6 种 PAHs 诊断比值进行稳定性考察(如表 2 所示), 风化过程中 11 次风化数据测定相对标准偏差 RSD%均小于 5%, 50 d 过程中, 6 种 PAHs 诊断比值稳定性良好, 这对于风化溢油的油源鉴定有着十分重要的意义。此外, 烷基化多环芳烃同系物的双比率(Bence *et al*, 1995), 特别是烷基化二苯并噻吩和菲(C2-D/C2-P: C3-D/C3-P), 常用在石油产品的鉴别过程中。本实验测定 11 次风化数据得到 C2-D/C2-P: C3-D/C3-P 的相对标准偏差为 2.39%, 这说明该诊断比值在风化过程中稳定性较高, 也可以作为溢油鉴别的有效指标。为进一步考察现有诊断比值在风化过程中的稳定性, 对风化 0d 和 50d 的两个油样进行了 *t* 检验分析。图 4 表明, 在置信度为 95%时, 所考察诊断比值指标的误差棒均跨过 $Y=X$ 完全拟合线, 进一步证实此类多环芳烃诊断比值在风化过程中的稳定性。

2.4 风化过程中新 PAHs 诊断比值的筛选

除现有诊断比值外, 根据原油中五类 PAHs 在风化过程中的变化规律, 选出同种 PAHs 内部 DBT、

PHE、CHR、FLU, 一甲基取代的 DBT、PHE、CHR、FLU 及二甲基取代的 PHE 的诊断比值, 然后进行稳定性考察。为了提高溢油鉴别的准确性, 表 2 列出了在风化 50d 过程中 RSD<3%的 PAHs 诊断比值。

为进一步考察所选诊断比值指标是否适合用于

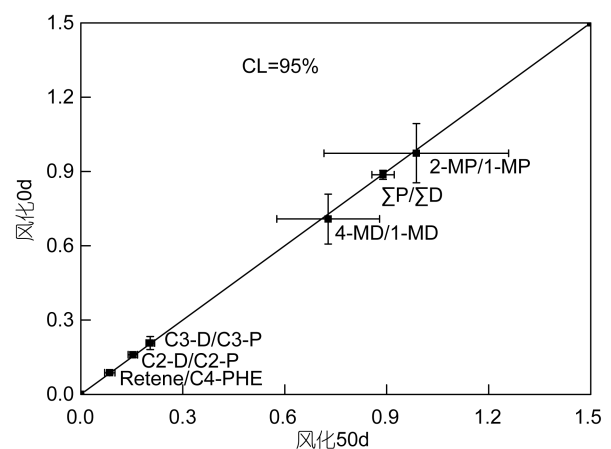


图 4 风化 50 d 诊断比值 *t* 检验

Fig.4 *T*-test of diagnostic ratios of PAHs weathered after 50 days

表 2 新筛选 PAHs 诊断比值在风化过程中稳定性
Tab.2 Stability of the selected diagnostic ratios of PAHs in crude oil during weathering process

分类	编号	特征比值描述	平均值	标准偏差(S.D.)	RSD/(%)
二苯并噻吩类	DR7	DBT/(DBT+3-MD)	0.502	0.012	2.46
	DR8	4-MD/(4-MD+DBT)	0.692	0.015	2.19
	DR9	4-MD/(4-MD+3-MD)	0.694	0.006	0.94
	DR10	4-MD/(4-MD+1-MD)	0.716	0.020	2.84
	DR11	3-MD/(3-MD+DBT)	0.498	0.012	2.48
	DR12	3-MD/(3-MD+4-MD)	0.306	0.007	2.12
	DR13	DBT/(DBT+乙基二苯并噻吩)	0.827	0.012	1.48
	DR14	4-MD/(4-MD+乙基二苯并噻吩)	0.915	0.002	0.24
	DR15	1-MD/(1-MD+乙基二苯并噻吩)	0.810	0.013	1.66
	DR16	3-MD/(3-MD+乙基二苯并噻吩)	0.826	0.006	0.75
	DR17	PHE/(PHE+3-MP)	0.717	0.012	1.70
	DR18	PHE/(PHE+2-MP)	0.689	0.016	2.34
	DR19	PHE/(PHE+4-MP)	0.645	0.016	2.50
	DR20	PHE/(PHE+1-MP)	0.680	0.012	1.80
	DR21	3-MP/(3-MP+2-MP)	0.467	0.011	2.42
	菲类	DR22	3-MP/(3-MP+4-MP)	0.418	0.009
DR23		2-MP/(2-MP+3-MP)	0.533	0.011	2.12
DR24		2-MP/(2-MP+4-MP)	0.450	0.012	2.64
DR25		4-MP/(4-MP+3-MP)	0.582	0.009	1.63
DR26		4-MP/(4-MP+2-MP)	0.550	0.012	2.16
DR27		4-MP/(4-MP+1-MP)	0.539	0.014	2.54
DR28		1-MP/(1-MP+4-MP)	0.461	0.014	2.98
DR29		CHR/(CHR+3-MC)	0.658	0.007	1.07
DR30		CHR/(CHR+2-MC)	0.717	0.019	2.78
DR31		CHR/(CHR+4-MC)	0.839	0.005	0.70
屈类	DR32	CHR/(CHR+6-MC)	0.798	0.013	1.61
	DR33	3-MC/(3-MC+CHR)	0.342	0.007	2.05
	DR34	3-MC/(3-MC+4-MC)	0.729	0.008	1.11
	DR35	3-MC/(3-MC+6-MC)	0.672	0.020	2.99
	DR36	2-MC/(2-MC+4-MC)	0.672	0.018	2.64
	DR37	2-MC/(2-MC+6-MC)	0.609	0.016	2.59
	DR38	4-MC/(4-MC+3-MC)	0.271	0.008	3.00
	DR39	6-MC/(6-MC+4-MC)	0.567	0.017	2.95
	DR40	FLU/(FLU+MF)	0.777	0.023	2.98
	DR41	2-MF/(2-MF+MF)	0.749	0.010	1.35
芴类	DR42	1-MF/(1-MF+2-MF)	0.631	0.018	2.78
	DR43	1-MF/(1-MF+MF)	0.836	0.017	2.05

海面溢油来源鉴别,我们对风化 10 d 和 50 d 的两个油样进行了 t 检验分析。图 5 展示出,在置信度为 95%

时,所考察诊断比值指标的误差棒均跨过 $Y=X$ 完全拟合线,可以准确显示两个油样来自同一油源。

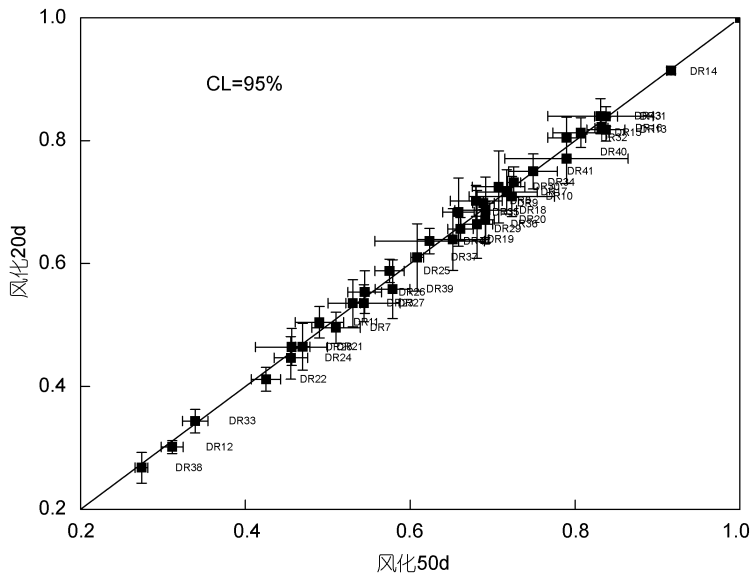


图 5 风化 50 d 诊断比值 *t* 检验

Fig.5 T-test of diagnostic ratios of PAHs weathered after 50 days

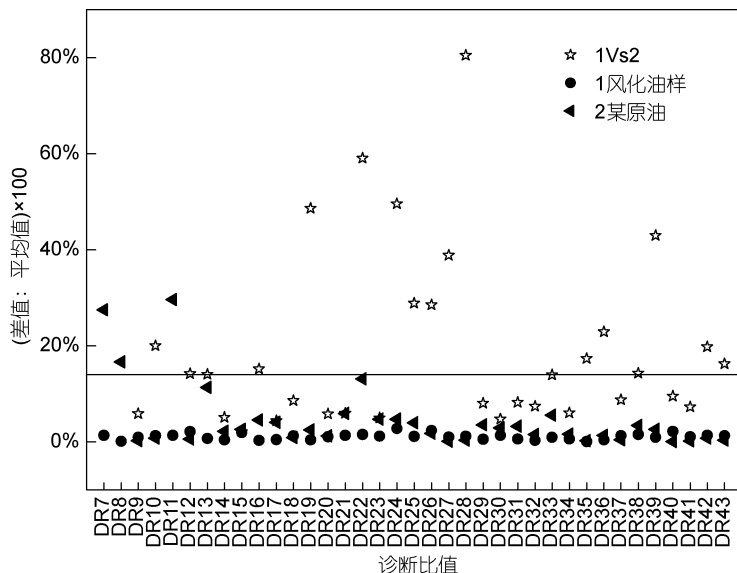


图 6 油样重复性限方法分析结果

Fig.6 Repeatability limit analysis results of oil samples

为了进一步检验诊断比值的可靠性,依据油源鉴别重复性限判别方法(国家标准 GB/T21247-2007),将风化油样与渤海某原油样进行一致性判别,分析结果如图 6 所示,风化 20d、50d 的油样重复性限分析,所有考察的诊断比值指标均小于重复性限,而选取另一种渤海原油样重复性限分析,DR22 略低于重复性限,DR7、DR8 和 DR11 则超出重复性限。依据分析方法,风化油样和渤海某原油油样对比时,DR7、DR8 和 DR11 指标应剔除,其它 34 个诊断比值指标应保留。分析结果显示,两个油样来自不同油源,这

表明新建立的 PAHs 诊断比值指标,可用于鉴别不同来源的原油。

综上所述,通过 *t* 检验和重复性限两种油源判别方法对风化油样中的 PAHs 诊断比值进行考察,结果显示,现有的 6 种诊断比值与所选新的 37 种诊断比值指标中,绝大部分指标抗风化能力强,而 DR7、DR8 和 DR11 虽然没有引起油源的误判,但相对来讲其所引起误判的几率较高。DR7、DR8、DR11 来自 C0-DBT,因此,PAHs 诊断比值指标中,无烷基取代的萘、二苯并噻吩,抗风化能力较弱,不适合用于风化石油来源鉴别,而菲及烷基取代菲类、屈及烷基取代屈类、烷基取代二苯并噻吩类、烷基取代的芴类的抗风化能较强,其形成的诊断比值可用于风化石油来源鉴别。

3 结论

(1) 经过 50 天风化,渤海某原油中主要 PAHs 的分布已经发生了较大的改变:萘及烷基萘损失最为严重,相对浓度的损失达到 56.78%;菲及烷基菲的相对浓度与初始原油相比提高了 15.19%;二苯并噻吩、屈、芴及其烷基取代物则保持相对稳定。

(2) 国标中现有诊断比值 C2-D/C2-P(%), C3-D/C3-P(%), $\Sigma P/\Sigma D$, 2-MP/1-MP(%), 4-MD/1-MD(%), retene/C4-PHE (%) 经过 50 天的风化后稳定性良好。

(3) 五类 PAHs 中无烷基取代的萘、二苯并噻吩、芴抗风化能力较弱,不适合用于风化石油来源鉴别,而菲及烷基取代菲类、屈及烷基取代屈类、烷基取代二苯并噻吩类、烷基取代的芴类的抗风化能较强,本文共筛选出的 37 个新的 PAHs 诊断比值中共有 34 个指标能够在一定程度上反映油源信息,可用于风化油源鉴别。

参 考 文 献

GB/T21247-2007, 2007. 海面溢油鉴别系统规范, 13—15
 王传远, 贺世杰, 王敏等, 2009. 海洋风化溢油鉴别中特殊芳烃标志物的应用. 环境化学, 28(3): 427—431
 王铁冠, 何发岐, 李美俊等, 2005. 烷基二苯并噻吩类: 示踪油藏充注途径的分子标志物. 科学通报, 50(2): 176—182
 孙培艳, 包木太, 王鑫平等, 2006. 国内外溢油鉴别及油指纹

- 库建设现状及应用. 西安石油大学学报(自然科学版), 21(5): 72—78
- 孙培艳, 高振会, 崔文林等, 2007. 油指纹鉴别技术发展及应用. 北京: 海洋出版社, 112—150.
- 李美俊, 王铁冠, 2005. 原油中烷基萘的形成机理及其成熟度参数应用. 石油实验地质, 27(6): 606—610
- 张珞平, 吴瑜端, 1986. 石油的海洋的地球化学行为. 海洋环境科学, 5(2): 53—61
- 罗霞, 马启敏, 张传松, 2008. 短期风化作用下轻质原油化学组成的变化. 海洋环境科学, 27(2): 173—177
- 赵云英, 杨庆霄, 1997. 溢油在海洋环境中的风化过程. 海洋环境科学, 16(1): 45—52
- 倪张林, 马启敏, 程海鸥, 2007. 重质燃料油中主要芳烃在自然条件下的风化规律. 油气田环境保护, 17(4): 37—39
- 倪张林, 马启敏, 富丽锶等, 2008. 利用 GC 和 GC/MS 对溢油风化的鉴定. 环境化学, 27(2): 256—259
- 徐恒振, 马永安, 尚龙生等, 2000. 溢油指示物(或指标)的 HPLC 模糊最大矩阵元研究. 海洋环境科学, 19(1): 11—14
- 徐恒振, 周传光, 马永安等, 2002. 甾烷作为溢油指示物(或指标)的研究. 海洋环境科学, 21(1): 14—21
- 曹立新, 于沉鱼, 1999. 美国海岸警备队的溢油鉴别系统. 交通环保, 20(2): 39—42
- Bence A E, Burns W A, Wells P G *et al*, 1995. Exxon Valdez Oil Spill: Fate and Effects in Alaska Waters. ASTM, Philadelphia, PA: 84—140
- Douglas G S, Bence A E, Prince R C *et al*, 1996. Environmental stability of selected petroleum hydrocarbon source and weathering ratios. Environmental Science & Technology, 30: 2332—2339
- Page D S, Boehm P D, Douglas G S *et al*, 1996. The natural petroleum hydrocarbon background in subtidal sediments of prince William sound, Alaska, USA. Environmental Toxicology and Chemistry, 15(8): 1266—1281
- Prince R C, Elmendorf D L, Lute J R *et al*, 1994. 17 α (H), 21 β (H)-Hopane as a conserved internal marker for estimating the biodegradation of crude oil. Environmental Science and Technology, 28(1): 142—145
- Riley R G, Thomas B L, Anderson J W *et al*, 1980. Changes in the volatile hydrocarbon content of Prudhoe Bay crude oil treated under different simulated weathering conditions. Marine Environmental Research, 4: 109—119
- Sauer T C, Michel J, Hayes M O *et al*, 1998. Hydrocarbon characterization and weathering of filed intertidal sediments along the Saudi Arabian Coast two years after the Gulf War oil spill. Environment International, 24: 43—60
- Wang Z D, Fingas M, Blenkinsopp S *et al*, 1998. Comparison of oil composition changes due to biodegradation and physical weathering in different oils. Journal of Chromatography A, 809: 89—107

CHANGES OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHS) BASED ON DIAGNOSTIC RATIOS IN CRUDE OIL FROM BOHAI SEA UNDER COMPREHENSIVE WEATHERING CONDITION

CAO Lei^{1,2,3}, HAN Bin^{1,2}, ZHENG Li¹, YANG Dong-Fang³, WANG Xiao-Ru¹

(1. First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao 266061, China; 2. State Key laboratory of Coastal and offshore engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 3. College of Fisheries and Life Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract We simulated the changes of the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in crude oil from Bohai Sea under comprehensive weathering condition to understand the process of pollution due to oil spill and leak. Some diagnostic ratios were selected. The results show that the distribution patterns of PAHs in crude oil changed greatly after 50 days of weathering. Compounds of naphthalene series disappeared largely, of which phenanthrene (PHE) series increased to some extent, and series of dibenzothiophene, chrysene, and fluorene remained relatively unstable. The six customary diagnostic ratios that applied show strong weathering-resistance. These ratios have been used to identify the oil source. Among 34 diagnostic ratios that selected as effective indicators, the series of phenanthrene, chrysene, alkyl dibenzothiophene, and alkyl fluorene were in strong weathering resistance, being the most indicative to oil spill identification.

Key words crude oil; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); weathering; diagnostic ratio