

综合风化条件下渤海原油中 PAHs 变化特征研究

曹磊^{1,3}, 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, 山东 青岛 266061; 2. 大连理工大学海岸和近海工程国家重点实验室, 辽宁 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 50 d 综合模拟风化实验, 探讨了原油中五类 PAHs 组分的分布情况及其风化规律。结果表明: 经过 50 d 风化, 原油中 PAHs 的分布发生了较大的改变: 萘系列化合物损失最为严重, 相对浓度的损失达到 56.78%; 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, 其分布特征变化规律为进一步筛选溢油来源鉴别新诊断比值参数提供了一定的导向性; 经风化检验, 现有常用 6 种 PAHs 诊断比值在风化 50 d 后稳定性良好, 可用于风化溢油的鉴别。

关键词: 原油; 多环芳烃; 风化; 诊断比值

中图分类号: O65, X55

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2013)02-0048-08

溢油进入海洋水体后, 经历蒸发、溶解、乳化、分散、光氧化、吸附和生物降解等一系列风化作用, 导致油品的化学组成和物理性质发生较大变化^[1-2], 多种重要组分的缺失, 给溢油鉴别造成诸多困难。熟悉石油中的各种化学组分在环境中变化规律, 不仅有助于了解溢油对自然环境的危害性, 同时也有助于油源的鉴定, 为溢油污染损害评估提供科学依据^[3-4]。

石油中含有丰富的芳烃化合物, 芳烃中尤其是环数较低(2-4 环)的 PAHs(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs), 在原油及成品油中含量较丰富, 风化过程中多种多环芳烃分布特征稳定性良好, 可指示风化石油的来源。石油中重要的一类多环芳烃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^[5]。它们的含量在石油 PAHs 中占主要地位, 其分布模式随着油源、油种的不同而异。其中多种组分以稳定性高、抗风化能力强而被应用于海洋溢油来源鉴别^[6-11]。为进一步了解风化过程中石油 PAHs 分布特征的变化规律, 本文以渤海某原油作为研究对象进行综合风化模拟实验, 对不同风化时间后油样中的 PAHs 进行研究, 探讨了原油中五类 PAHs 的分布特征及风化规律, 进一步为海洋溢油来源鉴别提供依据。

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 250 L 海水注入风化槽, 然后取约 500 mL 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 d, 风速 2 m/s, 波长 0.75 m, 波高 0.1 m, 气温 15.6 °C, 水温 16.6 °C, 湿度 28.0%, 海水盐度 29.675, 光源光照度 2 800 lx。风化初期(5 d 以前)油样平铺于海水表面, 风化中期(5~10 d)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 d)样品油块表面积变小, 油层变厚, 风化后期(30~50 d)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 °C 冰箱, 分别采集风化时间为 0、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50 d 的石油样品。

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 °C 烘烤 20 h, 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 °C 烘烤 4 h, 并置于干燥器中冷却至室温待用。

收稿日期: 2011-12-20; 修回日期: 2012-04-16

基金项目: 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); 海洋公益性行业科研专项(201205012); 国家海洋局近海海域生态环境重点实验室开放研究基金项目(200908)

作者简介: 曹磊(1985-), 女, 河南驻马店人, 硕士研究生, 主要从事海洋溢油指纹鉴别技术研究, 电话: 0532-88967105, E-mail: chaolei4732@sina.com; 韩彬, 通信作者, E-mail: hanbin@fio.org.cn

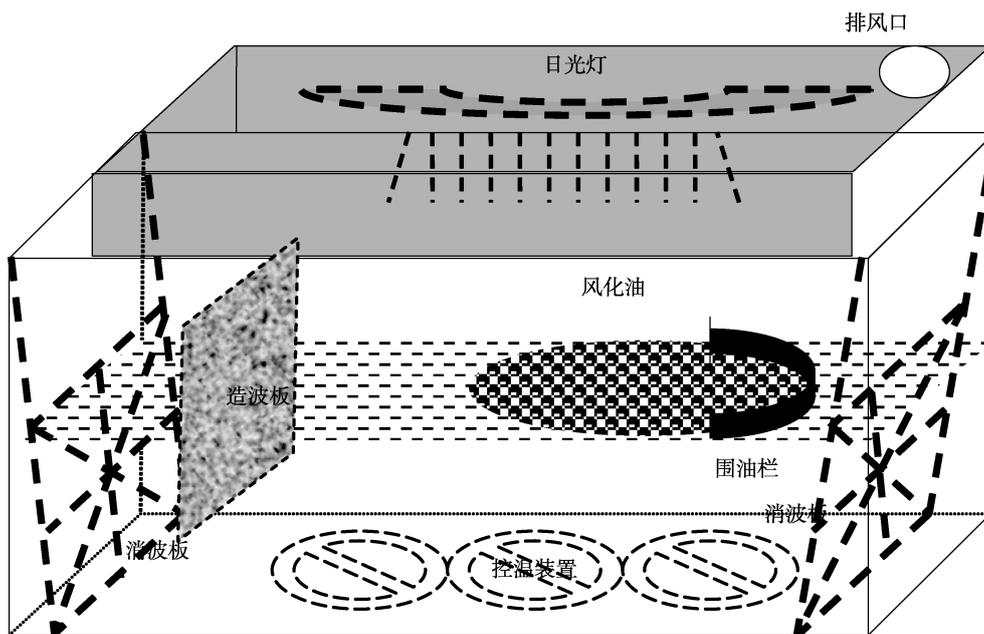


图 1 石油模拟风化池

Fig. 1 Simulating weathering tank for crude oil

1.3 样品前处理

取约 0.05 g 石油样品于具塞离心管中, 用 10 mL $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 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 1 h, 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(30 cm × 1.2 cm i.d)内装填 6 g 硅胶, 柱上端填充约 1 cm 高的无水 Na_2SO_4 。层析柱用 20 mL $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 平衡, 当 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 液面离无水 Na_2SO_4 层约 1~2 mm 时, 上样(精确量取 200 μL 石油样品), 洗脱(25 mL $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 洗脱下脂肪烃组分, 18 mL 混合洗脱液($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$: CH_2Cl_2 = 1 : 1)洗脱下芳烃组分), 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 1 mL, 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 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 进样口 260 °C, 载气为高纯 He, 流量 1.0 mL/min, 恒流模式, 不分流进样, 进样量 1 μL 。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(EI)离子

源, 电子能量 70 eV, 离子源 230 °C, 四级杆 150 °C, 溶剂延迟 3 min。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^[12]。本文依据其保留指数对五大类 PAHs 共 79 种化合物进行了定性。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。

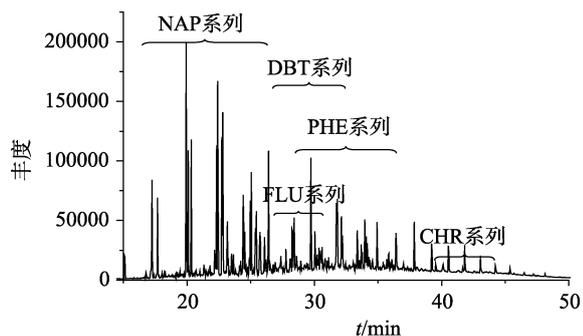


图2 渤海某原油多环芳烃总质量色谱

Fig. 2 Total mass chromatogram of PAHs of the crude oil from the Bohai Sea

2.2 渤海某原油中 PAHs 风化规律

2.2.1 风化过程中原油 PAHs 总离子色谱图变化

选取浓度 5.0 mg/L 六个风化 0~50 d 风化石油样的总 PAHs 质量色谱图, 来反映原油中 PAHs 在风化过程中的逐步变化。如图 3 所示, 原油中 PAHs 在风化 5 d 后轻组分大幅度丢失, 尤其是萘类化合物的含量大幅度降低; 在风化 10 d 后, PAHs 轻组分丢失更加严重; PAHs 在风化的前 20 d 保持着较高的降解速度, 但在 20 d 以后, 风化速度已明显降低, 丰度已无明显变化, 萘类化合物的降解速度也变缓, 从色谱图上已较难分辨风化程度。

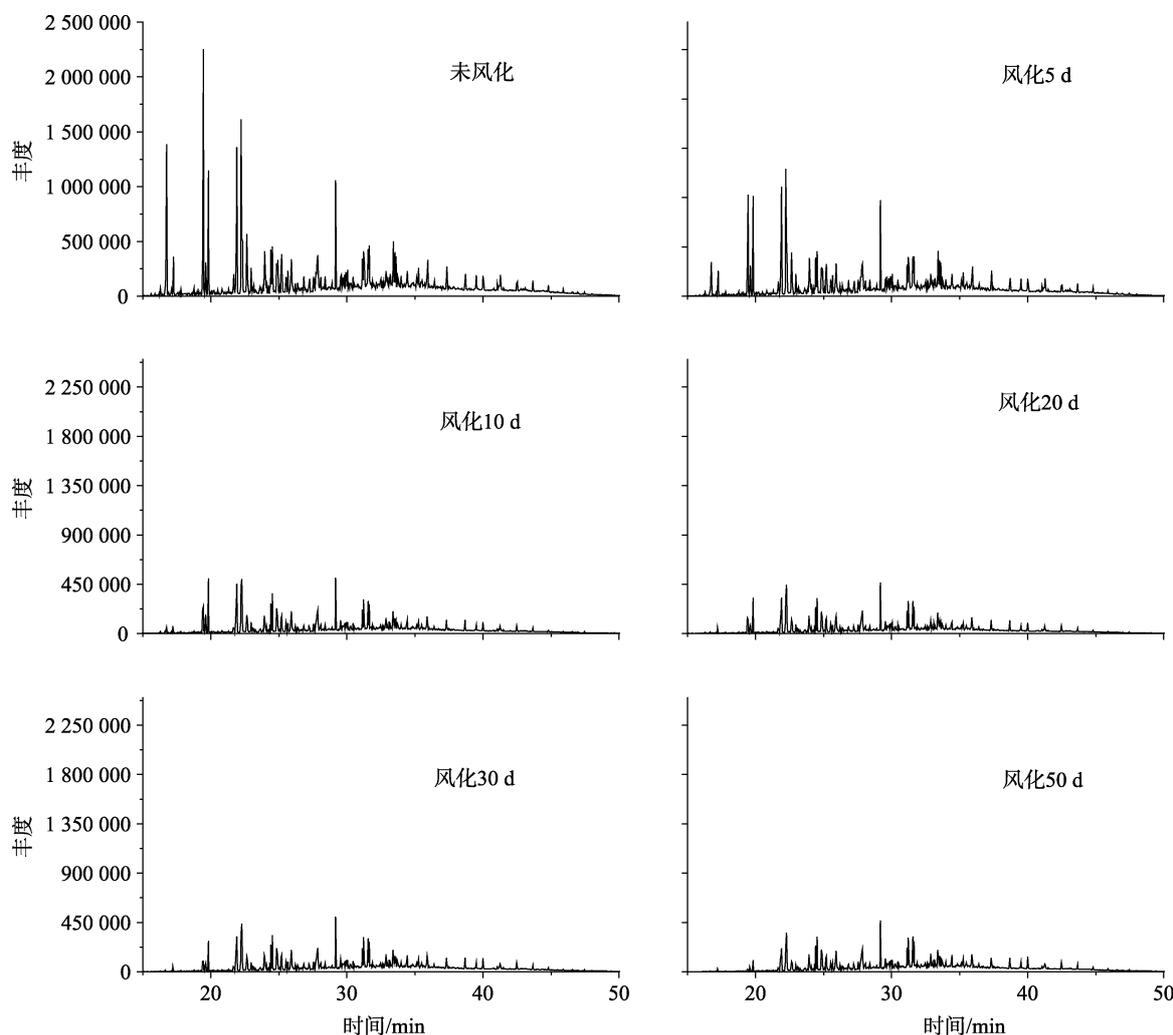


图3 风化过程中原油 PAHs 质量色谱图

Fig. 3 Total mass chromatograms of PAHs in crude oil during the process of weathering

2.2.2 风化过程中原油 PAHs 五大类含量及分布模式变化

原油中 PAHs 各组分占总 PAHs 的百分比见表 1。

可看出, 未风化的原油 PAHs 中, 萘类化合物含量占总 PAHs 的 62.64%, 其次是占 25.34% 的菲类化合物, 这两类化合物共占总量的 87.98%, 二苯并噻吩类、

类和茱类含量则较少;在风化 50 d 后,萘类化合物的含量大幅度降低,比例为 39.19%,而菲类化合物则提高至 42.24%,成为含量最高的化合物,茱类化合物含量提高了 3.15%,二苯并噻吩类、屈类的含量也有轻微提升,分别为 2.07%和 1.33%,这跟总 PAHs 的损失也有一定关系,随着萘类化合物的大幅度减少,其他化合物的相对含量则表现出上升趋势。

表 1 原油中 PAHs 各组分占总 PAHs 的百分比
Tab. 1 Percentage of each component PAHs in the total PAHs

油样	萘类 (%)	二苯并噻吩类 (%)	菲类 (%)	屈类 (%)	茱类 (%)
未风化	62.64	3.25	25.34	3.42	5.35
风化 50 d	39.19	5.32	42.24	4.75	8.50

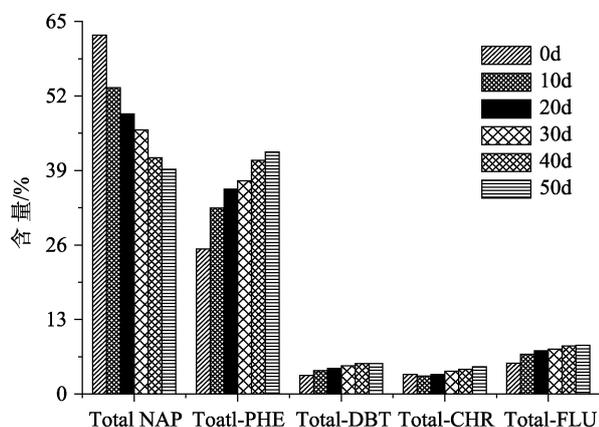


图 4 风化过程中原油五大类 PAHs 含量

Fig. 4 Contents of PAHs in crude oil during the process of weathering

图 4 为风化过程中原油五大类 PAHs 含量百分比变化,萘类化合物所占百分比整体呈下降趋势,菲类化合物的含量呈不断升高趋势,升高的速率在 20 d 后有所减缓;总的二苯并噻吩类化合物含量在前 30 d 内小幅度增高,风化 40 d 和 50 d 的含量无明显变化;屈类化合物含量在风化 20 d 后有轻微提升,茱类化合物含量在风化过程中保持缓慢增长。

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他化合物的抗风化能力^[13]。图 5 为原油风化过程中各类 PAHs 相对于 C30-藿烷的分布模式变化。从图中可以看出,风化 20 d 后,分布模式有着较大的改变,主要是菲和萘的轻组分的大量丢失,二苯并噻吩也有一定风化降解;风化 30 d,分布模式变

化主要表现在轻组分萘类化合物的损失上,而风化 40 d 和 50 d 的分布模式变化图已无明显差别。在风化过程中,萘类和菲类化合物的含量始终占 PAHs 化合物的主要地位,二苯并噻吩类、屈类和茱类在风化过程中较稳定,分布变化不明显。五类 PAHs 的分布特征变化规律与王传远等^[17]、倪张林等^[18]所报道的基本一致。

2.2.3 原油中五大类 PAHs 内各组分相对浓度在风化过程中的变化

原油中各类总 PAHs 相对于 C30-藿烷浓度及随风化变化图(图 6, A)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、茱及烷基化合物,分别为 147.21 和 59.55,其他三类分别为 7.64, 8.04 和 12.58。经过 50 d 风化,萘及烷基萘损失最大,与初始原油相比损失了 56.78%;菲及烷基菲的相对浓度与初始原油相比提高了 15.19%。而二苯并噻吩类、茱类和屈类及其烷基化合物的相对浓度则保持稳定。

二苯并噻吩系列化合物中各组分相对于 C30-藿烷浓度(图 6, B)显示:初始原油中 C0-DBT 与 C4-DBT 相对浓度较低,C1-DBT、C2-DBT 和 C3-DBT 相对浓度稍高,风化 50 d 后 DBT 各组分相对浓度有轻微程度提升,但各组分比例分布模式没有明显变化。这是由于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^[14]。

初始原油萘系列化合物中,C1-NAP 和 C2-NAP 相对浓度较高,经过 50 d 的风化,这两种组分的相对浓度分别损失了 92.12%和 45.93%,C0-NAP 则损失了 99.87%,C3-NAP 和 C4-NAP 的相对浓度仅降低了 8.62%和 9.88%(图 6, D)。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,且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,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^[15]。

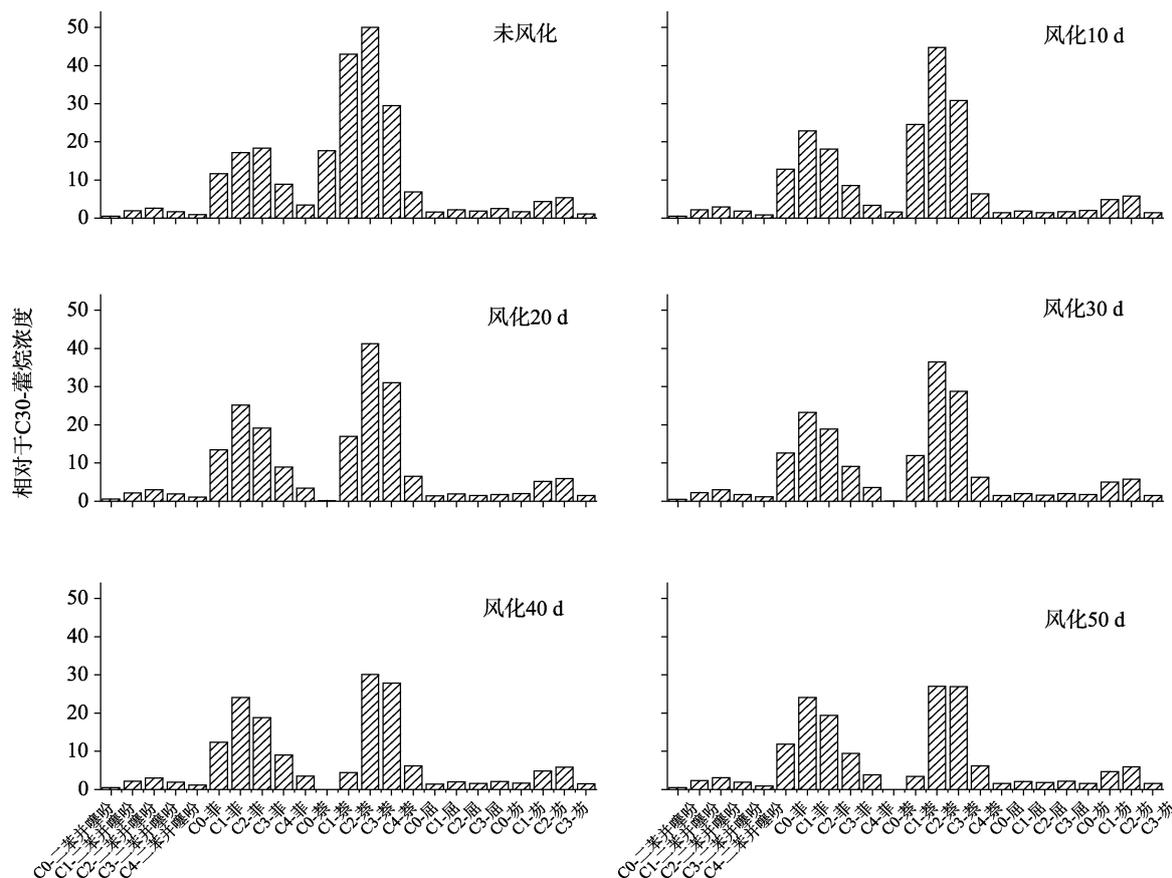


图 5 原油风化过程中各类 PAHs 分布模式变化(相对于 C30-藿烷)
Fig. 5 Distribution pattern of PAHs in crude oil from Bohai Sea(relative to C30-hopane)

初始原油中的菲及烷基菲, 屈及烷基屈, 芴及烷基芴经过 50 d 的风化, 相对浓度的变化幅度均小于 10%(图 6 C, 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作为海面溢油鉴别指标, 而石油中萘及烷基化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导向性。

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, 它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^[16-22], 目前已初步应用于溢油鉴别的 PAHs 诊断比值有 6 种^[9,16], 常用 PAHs 诊断比值及其稳定性见表 2。

本文中对 6 种 PAHs 诊断比值进行稳定性考察(表 2), 风化过程中 11 次风化测定数据的相对标准偏差(RSD%)均小于 5%, 风化 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^[23], 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 0 d 和 50 d 的两个油样进行了 *t* 检验分析。图 7 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

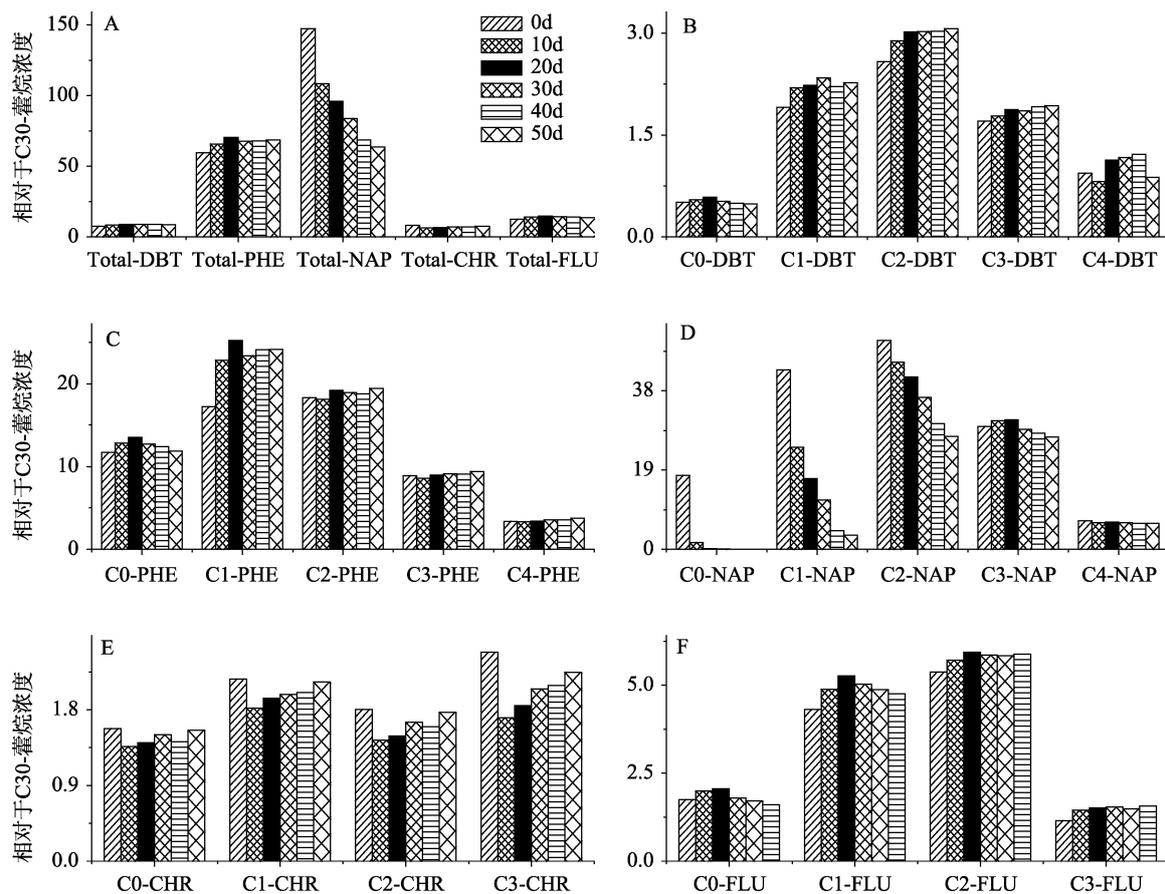


图6 渤海某原油各类 PAHs 相对浓度(相对于 C30-藿烷)

Fig. 6 Relative concentrations of PAHs in crude oil from the Bohai Sea(relative to C30-hopane)

表 2 风化过程中常用 PAHs 诊断比值稳定性

Tab. 2 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

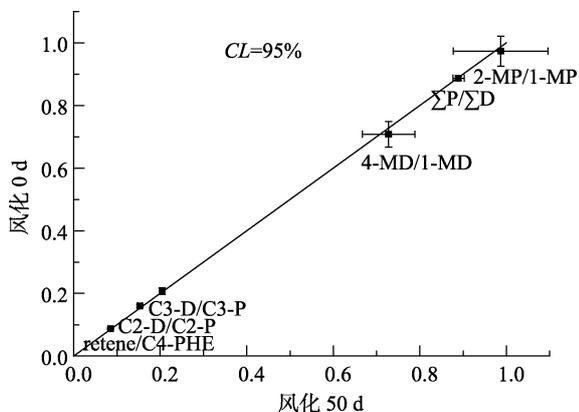


图 7 风化 50 d 诊断比值 *t* 检验

Fig. 7 *t*-tests of diagnostic ratios of PAHs weathered after 50 days

以判定两个油样来自同一油源, 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。

3 结论

(1)在风化 50 d 后, 萘类化合物的含量大幅度降低, 而菲类化合物则提高至 42.24%, 成为含量最高的化合物。由于萘系列烷基化多环芳烃的损失, 芴类、二苯并噻吩类、屈类化合物的相对百分含量也有小幅度提升。

(2)经过 50 d 风化, 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, 总相对浓度的损失达到 56.78%, 其中 C0-NAP 损失

了 99.87%, C1-NAP 和 C2-NAP 分别损失了 92.12% 和 45.93%; 二苯并噻吩、屈、芴及其烷基取代物则保持相对稳定, 相对浓度的变化幅度均小于 10%, 可为进一步筛选新的诊断比值提供导向性。

(3) 现有 6 种常用 PAHs 诊断比值以及烷基化二苯并噻吩和菲(C2-D/ C2-P: C3-D/ C3-P)双比率经过 50 d 的风化后稳定性良好, 可用于风化油源鉴别。

参考文献:

- [1] 张珞平, 吴瑜端. 石油的海洋地球化学行为[J]. 海洋环境科学, 1986, 5(2): 53-61.
- [2] 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.
- [3] 徐恒振, 尚龙生, 周传光, 等. Euclid 贴近度聚类分析鉴别海面溢油[J]. 海洋与湖沼, 1995, 21(6): 625-631.
- [4] 徐恒振, 马永安, 尚龙生, 等. 溢油指示物(或指标)的 HPLC 模糊最大矩阵元研究[J]. 海洋环境科学, 2000, 19(1): 11-14.
- [5] 孙培艳, 周青, 李光梅, 等. 原油中多环芳烃内标法指纹分析. 分析测试学报, 2008, 27(4): 344-348.
- [6] 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.
- [7] 严志宇, 殷佩海. 溢油风化过程研究进展[J]. 海洋环境科学, 2000, 19(1): 75-80.
- [8] 曹立新, 于沉鱼. 美国海岸警备队的溢油鉴别系统[J]. 交通环保, 1999, 20(2): 39-42.
- [9] Wang Z D, Fingas M, Blenjinsopp S, et al. Comparison of oil composition changes due to biodegradation and physical weathering in different oils [J]. Journal of Chromatography A, 1998, 809:89-107.
- [10] Riley R G, Thomas B L, Anderson J W, et al. Changes in the volatile hydrocarbon content of Prudhoe bay crude oil treated under different simulated weathering conditions [J]. Marine Environmental Research, 1980, 4:109-119.
- [11] 孙培艳, 包木太, 王鑫平, 等. 国内外溢油鉴别及油指纹库建设现状及应用[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2006, 21(5): 72-78.
- [12] Prince R C, Elmendorf D L, Lute R, et al. 17 α (H), 21 β (H)-Hopane as a conserved internal marker for estimating the biodegradation of crude oil. Environmental Science and Technology, 1994, 28: 142-145.
- [13] 孙培艳, 高振会, 崔文林, 等著. 油指纹鉴别技术发展及应用[M]. 北京: 海洋出版社, 2007.
- [14] 王铁冠, 何发岐, 李美俊, 等. 烷基二苯并噻吩类: 示踪油藏充注途径的分子标志物[J]. 科学通报, 2005, 50(2): 176-182.
- [15] 李美俊, 王铁冠. 原油中烷基萘的形成机理及其成熟度参数应用[J]. 2005, 27(6): 606-610.
- [16] 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. GB/T21247-2007. 海面溢油鉴别系统规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [17] 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(3): 427-431.
- [18] 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.
- [19] 倪张林, 马启敏, 富丽锷, 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.
- [20] Page D S, Boehm P D, Douglas G S, et al. The natural petroleum hydrocarbon background in subtidal sediments of prince William sound, Alaska, USA [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1996, 15: 1266-1281.
- [21] Douglas G S, Bence A E, Prince R C, et al. Environmental stability of selected petroleum hydrocarbon source and weathering ratios[J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30: 2332-2339.
- [22] Sauer T C, Michel J, Hayes M O, et al. Hydrocarbon characterization and weathering of filed intertidal sediments along the Saudi Arabian Coast two years after the Gulf War oil spill [J]. Environment International, 1998, 24: 43-60.
- [23] Bence A E, Burns W A, Wells P G, et al. Exxon Valdez Oil Spill: Fate and Effects in Alaska Waters[M]. ASTM, Philadelphia, PA, 1995: 84-140.

Changes of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs)in the crude oil from Bohai Sea under comprehensive weathering condition

CAO Lei^{1,3}, 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 Costal and offshore Engineering, Dalian University of Technology 116024, China; 3. College of Fisheries and Life Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Received: Dec.,20,2011

Key words: crude oil; PAHs; weathering; diagnostic ratio

Abstract: This paper presents the changes of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in the crude oil from Bohai Sea under comprehensive weathering condition. The results showed that the distribution patterns of PAHs in crude oil had great changes after 50 days weathering. Naphthalene (NAP) series compounds had the most serious loss and loss of the relative concentration reached 56.78%, while the proportion of phenanthrene (PHE) series compounds has increased in some extent. Dibenzothiophene (DBT) series, chrysene (CHR) series and fluorene (FLU) series remained relatively stable. The disciplines of PAHs distribution can lead to screen out new diagnostic ratios for oil spill identification. The customary six diagnostic ratios were proved to have strong weathering-resistant capabilities under the synthetical weathering conditions and they can be used for source identification of weathered oil.

(本文编辑: 康亦兼)