

一种燃料油模拟自然风化条件下其含硫多环芳烃组分的变化

杨佰娟¹, 郑立^{1,2}, 蒋风华¹, 孙承君¹

(1. 国家海洋局 第一海洋研究所 海洋生态研究中心, 山东 青岛 266061; 2. 青岛海洋科学与技术国家实验室 海洋生态与环境科学功能实验室, 山东 青岛 266071)

摘要: 以燃料油为研究对象进行室外自然风化实验(0~100 d), 探讨了含硫多环芳烃的风化规律。研究表明: 燃料油中二苯并噻吩系列化合物的分布特征保持相对稳定, 苯并[b]蒽[2, 1-d]噻吩在短期风化时间内(0~45 d), 其相对丰度相对稳定, 经过 100 d 的风化, 相对丰度逐渐降低。通过重复性限判别方法, 13 个含硫多环芳烃诊断比值在风化 60 d 内基本稳定, 可以用于指示风化 60 d 内油样是否同源, 诊断比值 1-MDBT/DBT、C0-BNT/2-+3-MDBT、C0-BNT/1-MDBT 和 C3-DBT/C3-BNT 在风化 100 d 内不稳定, 不适用于 60~100 d 风化石油品鉴定。

关键词: 燃料油; 自然风化; 含硫多环芳烃; 诊断比值; 溢油鉴别

中图分类号: P731.21

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2016)04-0081-07

doi: 10.11759/hyxx20150616001

随着海洋溢油事故频发, 海洋环境中石油污染问题已经成为世界各国关注的主要问题。原油一旦进入环境后就会受到风化作用的影响, 尤其是重度风化过程, 原油及其制品的固有的化学指纹特征就会发生变化^[1-3], 由于多种容易受风化影响组分的缺失, 导致溢油样品固有的特征指纹信息受到破坏, 给溢油鉴别造成诸多困难。因此, 了解风化过程对石油及其产品中的各种化学组分的影响变化规律, 有助于溢油源的鉴别^[4]。

含硫多环芳烃(Polycyclic aromatic sulfur heterocycles, PASHs)是原油中硫的主要存在形态。海洋环境中检测到的 PASHs 主要来自石油和重质燃料油^[6], 是指示石油污染的良好指标。它们在环境中不易被光致氧化^[7]、很难生物降解^[8], 且比多环芳烃和含氮杂环化合物更具有潜在的致癌性质^[9]。此外, PASHs 的形成与原始物质的演化过程有关, 显示了原油的生物地球化学特征^[10]。一些 PASHs 是原油的源头和成熟度情况^[11]、油气运移示踪重要指示剂^[12]。PASHs 分布特征还可以用于表征石油、煤等的脱硫程度^[13, 14]。随着对 PASHs 研究的深入, 国外研究学者把 PASHs 作为溢油鉴别指标用来溢油^[15]、原油和风化石油品的鉴别^[16]。

燃料油是原油加工而成的一种成品油, 与重质原油性质极为相似, 因此燃料油与原油很难区分。燃料油的风化降解过程与原油风化降解过程存在很大的差异。据不完全统计, 每年海洋溢油污染事件的

48%与燃油泄露有关^[17]。因此, 随着油种鉴别需求不断增加, 燃料油与重质原油的鉴别指标溢油及其风化规律的建立也迫在眉睫。近年来, 本课题组开展了原油中 PASHs 分离、鉴定及在油种鉴别中的应用^[18], 研究发现 PASHs 是区别原油和燃料油的重要标志化合物。然而, 目前对燃料油中 PASHs 风化规律的了解还不多。

本研究以燃料油为研究对象, 进行了为期 100 d 的室外自然风化实验, 探讨燃料油中 PASHs 的变化规律, 利用重复性限法对 PASHs 诊断比值进行评价和筛选, 为油种鉴别提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

层析用硅胶(100~200 目), 层析用氧化铝(100~200 目), 优级纯无水硫酸钠; 色谱纯试剂甲醇、正己

收稿日期: 2015-06-16; 修回日期: 2015-08-26

基金项目: 国家基金委-山东省联合基金项目“海洋生态与环境科学”(U1406403); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(2012G27); 国家自然科学基金(41106112); 青岛市黄岛区海洋科技专项项目(2014-4-20); 泰山学者海外创新人才基金资助

[Foundation: The National Natural Science Foundation of China-Shandong Joint Funded Project, No.U1406403; Basic Scientific Fund for National Public Research Institutes of China, No.2012G27; The National Natural Science Foundation of China, No.41106112; Marine science and technology project of Huangdao district, No. 2014-4-20; Taishan Scholar Support] 作者简介: 杨佰娟(1977-), 女, 助理研究员, 从事溢油鉴别、海洋环境监测研究, E-mail: ybj2008@fio.org.cn

烷和二氯甲烷。

燃料油样品来源于我国船用燃料油,为黑色黏稠状液体,密度为 0.8903 g/cm^3 (20°C)。

1.2 室外风化实验

以燃料油样品为研究对象,在楼顶通风向阳处开展夏季室外自然风化研究。在圆柱型玻璃皿(直径 30 cm,高 25 cm)中注入新鲜海水(海水的体积约为玻璃皿容积的一半),取样品约 50~100 mL 燃料油置于圆柱型培养皿中,每天注意天气变化情况,遇到下雨天及时采用网子遮挡,天晴后去掉网子,海水蒸发较多时,及时补充海水,间隔一段时间取样分析(0、1、5、10、20、30、45、60、80 和 100 d)。

1.3 仪器与设备

HP 7890 Plus 气相色谱,配以 HP5975N 型质谱检测器(MSD)。

1.4 样品前处理

原油硅胶层析柱色谱分离方法参考海面溢油鉴别系统规范进行^[19]步骤进行。芳香烃组分在氯化钡/8-羟基喹啉硅胶微量固相萃取小柱上进一步分离。

氯化钡/8-羟基喹啉硅胶 30 mg 装入 1 mL 枪头中,用 0.5 mL 正己烷进行润洗,10 μL 芳烃组分加入到枪

头中,洗脱(170 μL , 环己烷:二氯甲烷=1:1, V/V)洗脱下多环芳烃组分,200 μL 混合洗脱液(环己烷:二氯甲烷=1:1, V/V , 1%异丙醇)洗脱下含硫多环芳烃组分,氮吹至近干,加入 20 μL 正己烷内标溶液进行 GC-MS 分析。

1.5 样品分析

色谱柱: 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm HP-5MS 低流失毛细管柱;最初炉温: 40°C ;进样口温度: 250°C ;EI 电子轰击: 70 eV;离子源温度: 250°C ;四极杆温度: 200°C ;光电倍增管电压: 1380 V;调协: Autotune。程序升温: 40°C 保持 4 min,以 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 300°C ,保持 10 min;芳烃组分程序升温:载气为高纯氮,流速 1 mL/min;扫描模式:含硫多环芳烃选择离子模式为 22.00~28.20 min, m/z 198、212、226、240;28.20~50.00 min, m/z 234、248、262、276、290。进样量: HP7683 自动进样器,无分流进样 1 μL ;数据采集和处理: HP3365 化学工作站。

1.6 定性分析

对于 PASHs 的定性工作本实验在前期已经完成,本文的研究对象为二苯并噻吩和苯并[b]萘[2, 1-d]噻吩系列化合物,其具体名称和定性定量方法详见文献[18]。图 1 给出了原油中二苯并噻吩和苯并[b]萘[2, 1-d]噻吩气相色谱质谱选择离子色谱图,化合物名称等信息见表 1。

表 1 含硫多环芳烃化合物保留指数(峰号对应于图 1)

Tab. 1 PASH compounds identified in crude oils by GC-MS (peak number corresponds with Fig. 1)

峰号	化合物	简写	计算保留指数	文献保留指数
1	二苯并噻吩	C0-DBT	295.26	295.90
2	4-甲基二苯并噻吩	4-MDBT(C1-DBT)	312.19	312.50
3	2-+3-甲基二苯并噻吩	2-+3-MDBT(C1-DBT)	315.61	315.80
4	1-甲基二苯并噻吩	1-MDBT(C1-DBT)	319.32	319.30
5	4-乙基二苯并噻吩	C2-DBT	327.21	328.30
6	4, 6-二甲基二苯并噻吩	4, 6-DMDBT(C2-DBT)	328.41	329.70
7	2, 4-二甲基二苯并噻吩	2, 4-DMDBT(C2-DBT)	330.73	331.80
8	3, 6-二甲基二苯并噻吩	C2-DBT	331.87	333.00
9	2, 7-+2, 8-+3, 7-二甲基二苯并噻吩	C2-DBT	334.86	336.10
10	1, 4-二甲基二苯并噻吩	1, 4-DMDBT(C2-DBT)	335.65	336.50
11	1, 3-+3, 4-二甲基二苯并噻吩	C2-DBT	337.79	338.60
12	1, 7-二甲基二苯并噻吩	C2-DBT	338.42	339.20
13	2, 4, 6-三甲基二苯并噻吩	C3-DBT	346.18	348.20
14	2, 4, 7-+2, 4, 8-三甲基二苯并噻吩	C3-DBT	351.03	352.30
15	1, 4, 8-三甲基二苯并噻吩	C3-DBT	353.07	353.10
16	1, 4, 7-三甲基二苯并噻吩	C3-DBT	355.97	357.10
17	1, 3, 7-三甲基二苯并噻吩	C3-DBT	358.65	358.90
18	3, 4, 7-三甲基二苯并噻吩	C3-DBT	359.92	359.00

续表

峰号	化合物	简写	计算保留指数	文献保留指数
19	苯并[b]萘[2, 1-d]噻吩	C0-BNT	388.95	388.86
20	甲基苯并[b]萘[2, 1-d]噻吩	C1-BNT	403.53	403.12
21	甲基苯并[b]萘[2, 1-d]噻吩	C1-BNT	406.58	406.53
22	甲基苯并[b]萘[2, 1-d]噻吩	C1-BNT	408.15	409.35
23	甲基苯并[b]萘[2, 1-d]噻吩	C1-BNT	409.30	410.61
24	甲基苯并[b]萘[2, 1-d]噻吩	C1-BNT	410.41	410.61
25	C2-苯并[b]萘[2, 1-d]噻吩	C2-BNT	/	/
26	C3-苯并[b]萘[2, 1-d]噻吩	C3-BNT	/	/

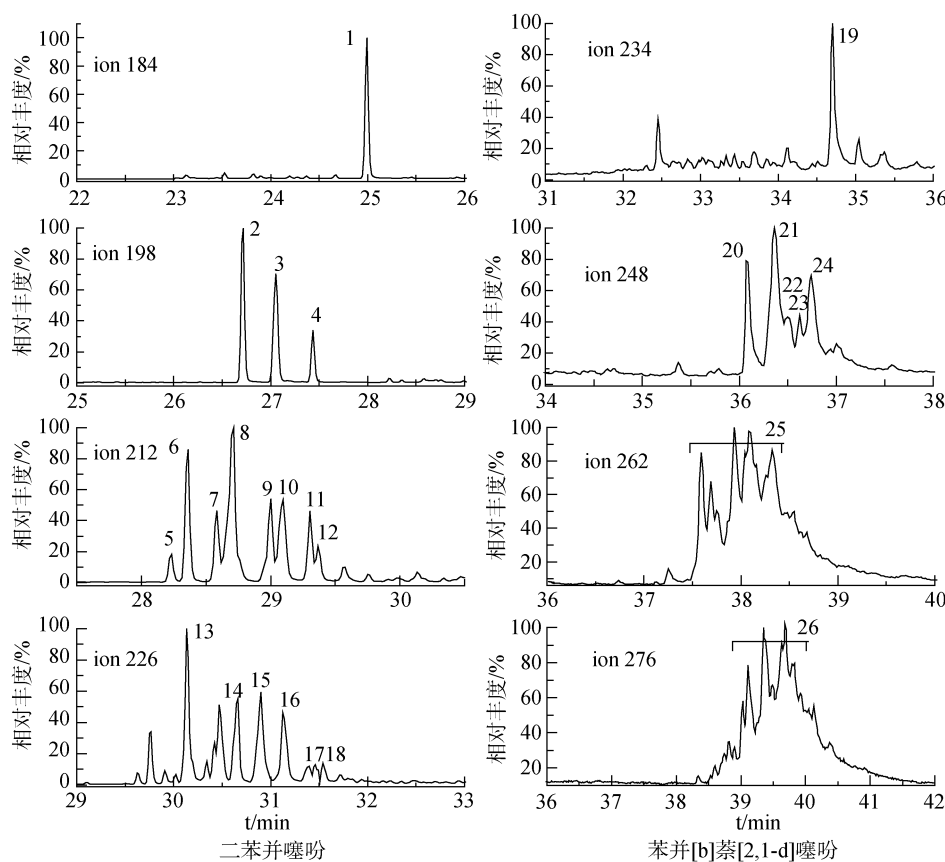


图1 二苯并噻吩和苯并[b]萘[2, 1-d]噻吩气相色谱质谱选择离子图

Fig. 1 GC-MS chromatograms of dibenzothiophene and benzo[b]naphtho[1, 2-d]thiophene

2 结果与讨论

2.1 风化过程中含硫多环芳烃分布模式变化规律研究

图2所示燃料油中二苯并噻吩系列化合物中各组分相对于C2-DBT的分布模式变化图,可以看出,初始油样中C0-B[b]N[2, 1-d]相对丰度较低,C2-DBT是燃料油中相对丰度最高的组分,C1-DBT相对丰度大约是C3-DBT的相对丰度的2倍。二苯并噻吩系列分布特征随着原油热成熟度变化而变化,不同位

置取代的甲基二苯并噻吩组成比例广泛应用于原油成熟度评价^[20]。低成熟度原油中甲基二苯并噻吩呈“V”型分布,即4-MDBT>2+3-MDBT<1-MDBT。成熟度较高的原油甲基二苯并噻吩三个异构体呈下降斜坡型分布,即4-MDBT<2+3-MDBT<1-MDBT^[20]。燃料油中甲基二苯并噻吩三个异构体分布模式是呈下降斜坡型分布,即4-M-DBT>2+3-M-DBT>1-M-DBT。随着风化时间的增加,各组分比例分布模式变化不大。C2-DBT始终是相对丰度最大的组分,DBT相对丰度呈逐渐降低趋势,风化100 d后,DBT相对丰度降低至

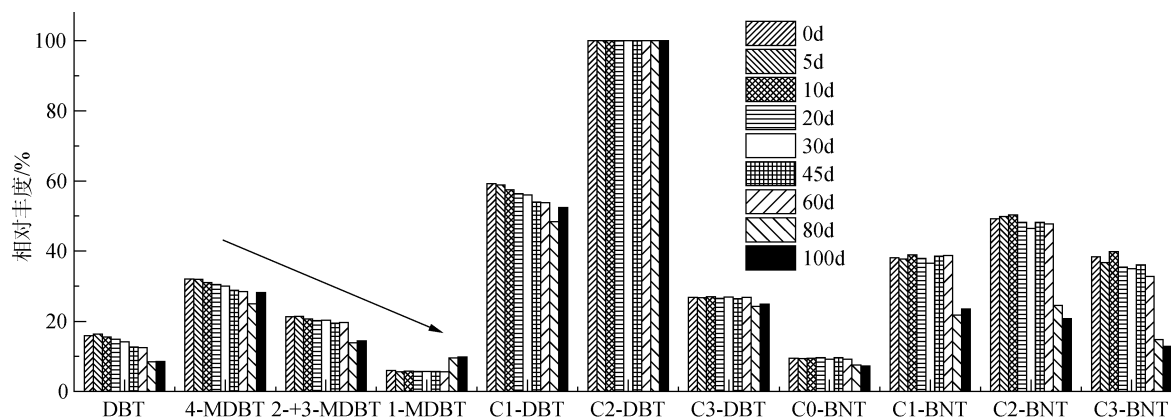


图 2 燃料油风化过程中含硫多环芳烃分布模式变化图(相对于 C2-DBT)

Fig. 2 Distribution pattern of PASHs in fuel oil (relative to C2-DBT)

10 %左右。甲基二苯并噻吩呈缓慢下降趋势,但三个异构体呈下降斜坡型分布模式始终不变,说明风化 100 d 内甲基二苯并噻吩分布特征受风化影响较小。C3-DBT 相对丰度随着风化时间增加无明显变化。

苯并[b]萘[2, 1-d]噻吩系列化合物中各组分相对于 C2-DBT 的分布模式变化图(图 2)显示:初始原油中相对丰度较低的组分为 C0-BNT, 丰度最高的组分为 C2-BNT, C1-BNT 相对丰度与 C3-BNT 的相对丰度基本持平(图 2)。随着风化时间的增加, C0-B[b]N[2, 1-d]相对丰度呈逐渐降低趋势, 风化 100 d 后, C0-BNT 相对丰度降低至 10 %左右。风化 45 d 以内, C1-BNT、C2-BNT 和 C3-BNT 相对丰度相对稳定, 随着风化时间的增加, C1-BNT、C2-BNT 和 C3-BNT 的相对丰度呈逐渐下降趋势, 风化 100 d 后, 苯并[b]萘[2, 1-d]噻吩系列化合物中优势组分为 C1-BNT, 其相对丰度降低至 20 %左右, 苯并[b]萘[2, 1-d]噻吩系列化合物下降速率为 C3-BNT>C2-BNT>C1-BNT。

2.2 风化过程中 PASH 诊断比值的变化规律研究

2.2.1 PASH 诊断比值的选取

PASH 指纹在不同来源的原油和燃料油中分布特征差异很大。一些诊断比值可以用于溢油鉴别, 本文也采用文献报道^[21]的公式 1 生物标志化合物诊断比值形式对 PASH 诊断比值进行定义。

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

式中: X 是化合物 A 、 B 的特征比值, A 、 B 是两种化合物的峰面积。

一般来说, 根据含硫多环芳烃及其烷基取代化

合物, 可以获得多个诊断比值。然而, 一些诊断比值受方法误差、风化及生物降解的影响不适合用于溢油鉴别, 因此, 正确选择诊断比值至关重要, Christensen^[22]等建立了诊断能力值 (diagnostic power value, 简写 DP) 用于溢油鉴别特征比值的初步筛选, 诊断能力值越高说明油样间生物标志物的诊断比值差异越大, 诊断能力值高于 10 的可以用于油样鉴别。

已有研究认为^[23-25], 在热演化过程中二苯并噻吩可以通过甲基化作用转变成甲基二苯并噻吩, 而在不同碳位上甲基化作用难易程度不同, 因此提出了 4-MDBT/DBT、2+3-MDBT/DBT、1-MDBT/DBT、4-MDBT/1-MDBT 和 2+3-MDBT/1-MDBT 一系列有关的成熟度指标。随着 GC-MS 选择性离子检测技术的运用, 二甲基二苯并噻吩 1, 4-、2, 4-和 4, 6-二甲基二苯并噻吩 3 个异构体相继检测确认, 学者们^[26]提出了二甲基二苯并噻吩成熟度参数: 2, 4-DMDBT/1, 4-DMDBT 和 4, 6-DMDBT/1, 4-DMDBT。研究表明以上成熟度参数之间^[23]以及与油层埋藏深度^[27-28]呈现出良好的正相关性。二苯并噻吩类成熟度参数不仅适用于石油热演化过程中早期从低成熟到成熟阶段^[26-27], 而且适用于晚期的高成熟、过成熟阶段^[27-28], 对于海相和陆相原油也同样适。以上特征比值参数在不同原油及燃料油样品中具有较高的诊断能力值(表 2), 所以将其列为溢油鉴别指标。

通过计算不同原油及燃料油间的诊断能力值, 另外 6 个诊断比值的诊断能力值比较高(表 2), 说明这 6 个诊断比值在这些原油的燃料油间差异显著, 因此可以作为诊断比值参数用于溢油鉴别。

表 2 含硫多环芳烃诊断比值定义

Tab. 2 Diagnostic ratios of PASHs

编号	定义	DP 值
4-MDBT/DBT	$100 \times 4\text{-MDBT} / (4\text{-MDBT} + \text{DBT})$	232.43
2-+3-MDBT/DBT	$100 \times 2\text{-}+3\text{-MDBT} / (2\text{-}+3\text{-MDBT} + \text{DBT})$	120.67
1-MDBT/DBT	$100 \times 1\text{-MDBT} / (1\text{-MDBT} + \text{DBT})$	125.87
4-MDBT/1-MDBT	$100 \times 4\text{-MDBT} / (4\text{-MDBT} + 1\text{-MDBT})$	311.27
2-+3-MDBT/1-MDBT	$100 \times 2\text{-}+3\text{-MDBT} / (2\text{-}+3\text{-MDBT} + 1\text{-MDBT})$	296.05
2, 4-DMDBT/1, 4-DMDBT	$100 \times 2, 4\text{-DMDBT} / (2, 4\text{-DMDBT} + 1, 4\text{-DMDBT})$	742.38
4, 6-DMDBT/1, 4-DMDBT	$100 \times 4, 6\text{-DMDBT} / (4, 6\text{-DMDBT} + 1, 4\text{-DMDBT})$	207.34
C0-BNT/4-MDBT	$100 \times \text{C0-BNT} / (\text{C0-BNT} + 4\text{-MDBT})$	287.10
C0-BNT/2-+3-MDBT	$100 \times \text{C0-BNT} / (\text{C0-BNT} + 2\text{-}+3\text{-MDBT})$	227.58
C0-BNT/1-MDBT	$100 \times \text{C0-BNT} / (\text{C0-BNT} + 1\text{-MDBT})$	172.11
C1-DBT/C1-BNT	$100 \times \text{C1-DBT} / (\text{C1-DBT} + \text{C1-BNT})$	538.88
C2-DBT/C2-BNT	$100 \times \text{C2-DBT} / (\text{C2-DBT} + \text{C2-BNT})$	522.10
C3-DBT/C3-BNT	$100 \times \text{C3-DBT} / (\text{C3-DBT} + \text{C3-BNT})$	391.10

2.2.2 PASHs 诊断比值的变化规律

燃料油不同风化阶段 13 个含硫多环芳烃诊断比值稳定性考察结果见表 3, 经历 60 d 风化, 7 个不同风化时间的油样, 所选 13 个含硫多环芳烃诊断比值 RSD 均小于 5%, 说明风化 60 d 油样与风化 0 d 油样中有 13 个含硫多环芳烃诊断比值有较好的一致性; 风化 100 d, 含硫多环芳烃诊断比值中只有 3 个 RSD 大

于 10%, 其中有六个诊断比值的 RSD 小于 5%, 分别为 4-MDBT/1-MDBT、2-+3-MDBT/1-MDBT、2, 4-DMDBT/1, 4-DMDBT、4, 6-DMDBT/1, 4-DMDBT、C1-DBT/C1-BNT、C2-DBT/C2-BNT, 说明这六个诊断比值风化过程中稳定性比较高, 风化 100 d 油样与风化 0 d 油样中有 10 个含硫多环芳烃诊断比值具有较好的一致性, 适合 100 d 以内风化油品的鉴别。

表 3 室外自然风化条件下燃料油含硫多环芳烃诊断比值稳定性

Tab. 3 Stability of diagnostic ratios of PASHs in fuel oil during weathering process

诊断比值	0~60 d			0~100 d		
	RSD(%)	重复性限($r_{95\%}$)	评价结果	RSD(%)	重复性限($r_{95\%}$)	评价结果
4-MDBT/DBT	2.05	9.48	Y	5.42	9.73	Y
2-+3-MDBT/DBT	3.14	12.26	Y	4.00	8.31	Y
1-MDBT/DBT	7.26	9.33	Y	32.84	4.73	N
4-MDBT/1-MDBT	0.60	11.79	Y	0.91	11.76	Y
2-+3-MDBT/1-MDBT	0.66	10.94	Y	0.74	10.96	Y
2, 4-DMDBT/1, 4-DMDBT	1.78	7.48	Y	1.77	7.47	Y
4, 6-DMDBT/1, 4-DMDBT	0.86	9.45	Y	3.02	9.31	Y
C0-BNT/4-MDBT	3.68	3.31	Y	5.72	3.25	Y
C0-BNT/2-+3-MDBT	2.87	4.42	Y	4.72	4.50	N
C0-BNT/1-MDBT	0.85	8.71	Y	14.43	8.13	N
C1-DBT/C1-BNT	0.60	12.00	Y	1.01	12.05	Y
C2-DBT/C2-BNT	0.89	9.42	Y	1.48	9.48	Y
C3-DBT/C3-BNT	3.59	5.95	Y	20.41	6.62	N

本文采用重复性限^[19]分析评价所选 PASHs 诊断比值指标是否可以用于溢油鉴别。国家溢油鉴别系统中通常基于溢油样品和可疑溢油源样品诊断比值差值的绝对值是否超过重复性限, 判断两个油样间是否一致。本研究采用重复性限对不同风化时间原

油样品进行分析, 当两个诊断比值的极大值与极小值差值绝对值不超过重复性限, 则认为这两个诊断比值相同, 评价结果为 Y, 该组诊断比值可以用于风化油品的溢油鉴别。如果两个诊断比值的差值大于重复性限时, 则认为这两个诊断比值不同, 评价结

果为 N, 该诊断比值在溢油鉴别过程中使用要慎重。

根据重复性限判别方法判别未风化油样和风化油样的一致性结果如图 3 所示, 含硫多环芳烃诊断比值评价结果见表 3。风化 0~60 d 的油样, 所有考察的诊断比值指标均低于重复性限, 而风化 0~100 d, C0-BNT/2-+3-MDBT、C0-BNT/1-MDBT 和 C3-DBT/C3-BNT 则超出重复性限。因此, 在风化 60 d 以上溢油样品鉴定时, 需谨慎使用这几个诊断比值。

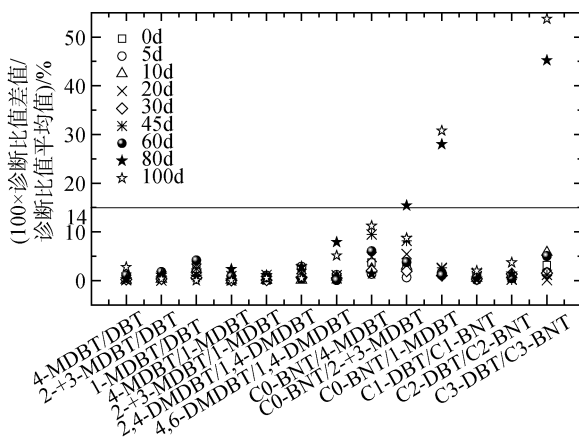


图 3 室外自然风化燃料油样品重复性限方法分析结果

Fig. 3 Repeatability limit analysis results of outdoor weathered fuel oil samples

3 结论

在室外自然风化环境条件下(0~100 d), 燃料油中二苯并噻吩系列化合物的分布特征保持相对稳定, 苯并[b]萘[2, 1-d]噻吩系列化合物在短期风化时间内(0~45 d), 其相对丰度较稳定, 经过 100 d 的风化, 燃料油中苯并[b]萘[2, 1-d]噻吩系列化合物的相对丰度呈逐渐降低趋势, 因此苯并[b]萘[2, 1-d]噻吩系列化合物可以作为指示来源及风化的重要地球化学参数。

不同风化条件下, PASH 诊断比值的稳定性差异性很大, 通过稳定性和重复性限判别方法考察结果, 诊断比值 4-MDBT/DBT、2-+3-MDBT/DBT、4-MDBT/1-MDBT、2-+3-MDBT/1-MDBT、2, 4-DMDBT/1, 4-DMDBT/1, 4, 6-DMDBT/1, 4-DMDBT、C0-BNT/4-MDBT、C1-DBT/C1-BNT、C2-DBT/C2-BNT 稳定性好, 适合风化 100 d 内的油品鉴定。

参考文献:

[1] Weise A M, Nalewajko C, Lee K. Oil-mineral fine interactions facilitate oil biodegradation in seawater[J]. Environmental Technology, 1999, 20: 811-824.
[2] Garrett R M, Pickering I J, Haith C E, et al. Photooxidation of crude oils[J]. Environmental Science and Te-

chnology, 1998, 32(23): 3719-3723.

- [3] Wang C Y, Chen B, Zhang B Y, et al. Fingerprint and weathering characteristics of crude oils after Dalian oil spill, China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2013, 71(1/2): 64-68.
[4] 徐恒振, 周传光, 马永安, 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.
Xu Hengzhen, Zhou Chuanguang, Ma Yongan, et al. Study on fuzzy maximum matrix for HPLC as indicators of spilled oils[J]. Marine Environmentalence, 2000, 19(1): 11-14.
[5] Beens J, Tijssen R. The characterization and quantitation of sulfur-containing compounds in (heavy) middle distillates by LC-GC-FID-SCD[J]. Journal of High Resolution Chromatography, 1997, 20(3): 131-137.
[6] 王丽. 海洋石油污染物鉴别方法研究及其归宿和来源探讨: [D]. 厦门: 厦门大学博士论文, 2004.
Wang li. Identification of marine petroleum related hydrocarbon pollution and discussions of its ultimate fate and source: [D]. Xiamen: Xiamen university doctoral thesis, 2004.
[7] Song C S. An overview of new approaches to deep desulfurization for. ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel[J]. Catalysis today, 2003, 86: 211-263.
[8] Hegazi A H, Andersson J T, El-Gayar M S. Application of gas chromatography with atomic emission detection to the geochemical investigation of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in Egyptian crude oils[J]. Fuel Processing Technology, 2003, 85: 1-19.
[9] Mössner S G, Wise S A. Determination of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in fossil fuel-related samples[J]. Analytical Chemistry, 1999, 71: 58-69.
[10] Johnk V, Stephanie M B, Susan I B. Microalgal biomarkers: a review of recent research developments[J]. Organic Geochemistry, 1998, 29(5-7): 1163-1179.
[11] Saroj K P, Wolfgang S, Adnan H, et al. Distribution of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in three Saudi Arabian crude oils as determined by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. Energy Fuels, 2007, 21(2): 1071-1077.
[12] Beens J, Blomberg J, Schoenmakers P J. Proper tuning of comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) to optimize the separation of complex oil fractions[J]. Journal of High Resolution Chromatography, 2000, 23(3): 182-188.
[13] Johnson K J, Synovec R E. Pattern recognition of jet fuels: comprehensive GC×GC with ANOVA-based feature selection and principal component analysis[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2002, 60(1-2): 225-237.
[14] Frysinger G S, Gaines R B, Ledford E B. Quantitative determination of BTEX and total aromatic compounds in gasoline by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC)[J]. Journal of High Resolution Chromatography, 1999, 22(4): 195-200.
[15] Wang Z D, Fingas M. Use of methylthiophenes as markers for differentiation and source identification of crude and weathered oils[J]. Environmental Science

- and Technology, 1995, 29(11): 2842-2849.
- [16] Wang Z D, Fingas M, Blenkinsopp S, et al. Comparison of oil composition changes due to biodegradation and physical weathering in different oils[J]. *Journal of Chromatography A*, 1998, 809(1-2): 89-107.
- [17] Camilla B, Anne H S S. Oil spill detection by satellite remote sensing[J]. *Remote sensing of Environment*, 2005, 95(1): 1-13.
- [18] Yang B J, Hou W, Zhang K Y, et al. Application of solid-phase microextraction to the determination of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in Bohai Sea crude oils[J]. *Journal of Separation Science*, 2013, 36(16): 2645-2655.
- [19] GB/T21247-2007 海面溢油鉴别系统规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
GB/T 21247-2007 Specifications for identification system of spilled oils on the sea[S]. Beijing: Standards press of China, 2008.
- [20] Chakhmakhchev A, Suzuki N. Aromatic sulfur compounds as maturity indicators for petroleum from the Buzuluk depression. Russia[J] *Organic Geochemistry*, 1995, 23(7): 289-299.
- [21] 杨佰娟, 侯伟, 王小如. 基于金刚烷特征比值的主成分分析方法进行原油鉴别[J]. *海洋科学*, 2013, 37(2): 84-88.
Yang Baijuan, Hou Wei, Wang Xiaoru. Crude oil identification using principle component analysis based on characteristic ratios of diamondoid compounds[J]. *Marine Sciences*, 2013, 37(2): 84-88.
- [22] Christensen J H, Hansen A B, Tomasi G, et al. Integrated methodology for forensics oil spill identification[J]. *Environmental Science and Technology*. 2004, 38(10): 2912-2918.
- [23] Schou L, Myhr M B. Sulfur aromatic compounds as maturity parameters[J]. *Organic Geochemistry*, 1988, 13(1-3): 61-66.
- [24] Chakhmakhchev A, Suzuki M, Takayama K. Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessment[J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 26(7-8): 483-489.
- [25] Radke M, Welte D H, Wilsch H. Geochemical study on a well in the western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1982, 46: 1-10.
- [26] Santamaria-Orozco D, Horsfield B, Di Primio R, et al. Influence of maturity on distributions of benzo- and dibenzothiophenes in Tithonian source rocks and crude oils, Sonda de Campeche, Mexico[J]. *Organic Geochemistry*, 1988, 28(7-8): 423-439.
- [27] 包建平, 王铁冠, 陈发景. 烃源岩中烷基二苯并噻吩组成及地球化学意义[J]. *石油大学学报(自然科学版)*, 1996, 20(1): 19-23.
Bao Jianping, Wang Tieguan, Chen Fajing. Relative abundance of alkyl dibenzothiophene in the source rocks and their geochemical significances[J]. *Journal of the university of petroleum, China*, 1996, 20(1): 19-23.
- [28] 李景贵. 海相碳酸盐岩二苯并噻吩化合物成熟度参数研究进展与展望[J]. *沉积学报*, 2000, 18(3): 480-483.
Li Jinggui. Research development and prospect of maturity parameters of methylated dibenzothiophenes in marine carbonate rocks. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2000, 18(3): 480-483.
- [29] 罗健, 程克明, 付立新, 等. 烷基二苯并噻吩-烃源岩热演化新指标[J]. *石油学报*, 2001, 22(3): 27-31.
Luo Jian, Cheng Keming, Fu Lixing, et al. Alkylated dibenzothiophene index-a new method to assess thermal maturity of source rocks[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2001, 22(3): 27-31.

Variation of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in fuel oil during long-term natural weathering

YANG Bai-juan¹, ZHENG Li^{1, 2}, JIANG Feng-hua¹, SUN Cheng-jun¹

(1. Research Center for Marine Ecology, the First Institute of Oceanography, SOA, Qingdao 266061, China;
2. Laboratory of Marine Ecology and Environmental Science, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266071, China)

Received: Jun. 16, 2015

Key words: fuel oil; long-term natural weathering; polycyclic aromatic sulfur heterocycles; diagnostic ratios; oil spill identification

Abstract: This study presents the changes of polycyclic aromatic sulfur heterocycles (PASH) compounds in a fuel oil sample during natural long-term weathering (0–100 days). Results show that the distribution patterns of dibenzothiophene compounds remained relatively stable after 100 days of natural weathering. However, there were slight changes in the distribution pattern of benzo[b]naphtho[1, 2-d]thiophene after this time period. The 13 diagnostic ratios of PASHs were relatively stable after 60 days natural weathering. However, the diagnostic ratios of 1-MDBT/DBT, C0-BNT/2-+3-MDBT, C0-BNT/1-MDBT, and C3-DBT/C3-BNT proved to have weak weathering-resistant capabilities under natural weathering conditions; thus, they cannot be used in the source identification of weathered oil (60–100 days).

(本文编辑: 康亦兼)