

船舶燃料油中主要多环芳烃的短期风化特性^{*}

程海鸥 马启敏^{* *} 肖晓彤

(中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛, 266100)

摘 要 本文通过特制的溢油风化模拟装置对船舶燃料油进行了风化实验, 采用气-质联用仪 (GC-MS) 对风化样品中的多环芳烃进行了检测, 通过谱图和特征分析, 研究了船舶燃料油中主要多环芳烃的风化规律. 结果表明: 船舶燃料油中主要多环芳烃组分含量由高到低依次为萘类 > 菲类 > 二苯并噻吩类 > 芴类 > 蒽类, 在每类同系物中, 带支链的同系物含量基本上高于未带支链的多环芳烃母体; 风化时间明显影响着船舶燃料油中多环芳烃组分的相对含量, 在 5 组多环芳烃中, 萘系列组分风化速度最快, 其次为芴系列组分, 菲、二苯并噻吩和蒽系列三组分不易风化; 风化 1 周内, 船舶燃料油中多环芳烃同分异构体 $C_{14}D(m/z=198)$ 和 $C_{14}P(m/z=192)$ 与特征参数比值 $C_{14}D/C_{14}P$ 、 $C_{15}D/C_{15}P$ 、 $\Sigma P/(\Sigma D + \Sigma P)$ 基本保持稳定. 风化 2 周内, 多环芳烃同分异构体 $C_{14}D(m/z=198)$ 与 $C_{14}P(m/z=192)$ 中分布相对靠前的组分更易风化, 特征参数比值 $C_{14}D/C_{14}P$ 明显下降, $C_{15}D/C_{15}P$ 与 $\Sigma P/(\Sigma D + \Sigma P)$ 仍然保持稳定.

关键词 气相色谱-质谱联用, 指纹鉴别, 多环芳烃, 风化模拟.

油品中多环芳烃的组分较为复杂, 二环至五环的芳烃在油品中广泛存在, 尤其是烷基化芳烃化合物在芳烃中不仅相对于其母体化合物具有较高的含量, 而且由于其支链碳数的个数以及空间结构, 导致烷基化芳烃的种类非常多^[1]. 船舶燃料油是成品油的一种, 一般是由直馏重油和一定比例的柴油混合而成, 成分复杂, 并含有较多的非烃化合物、胶质与沥青质等. 罗霞等^[2]研究了轻质原油的风化规律, 倪张林等^[3]研究了重质燃料油的风化规律. 但是, 目前关于船舶燃料油中多环芳烃的风化过程研究报道较少.

本文通过特制的溢油风化模拟装置, 对船舶燃料油中主要多环芳烃的风化规律进行探讨, 为科学评估船舶燃料油对环境的危害提供基础依据.

1 实验部分

1.1 样品的采集和处理

船舶燃料油: 来源于青岛港某溢油船舶燃料油仓; 新鲜海水: 采自青岛石老人无油污染海域.

无水硫酸钠 (分析纯): 使用前置马弗炉中 400℃ 下灼烧 4h, 冷却后放在干燥器中备用; 硅胶: 层析用, 100—200 目, 使用前用正己烷洗脱, 放置过夜, 在 40℃—50℃ 下完全烘干, 然后在 180℃ 下活化 20h, 冷却后放在干燥器中备用; 中性氧化铝: 层析用, 100—200 目, 使用前在 400—450℃ 马弗炉中活化 4h, 冷却后放在干燥器中备用.

1.2 风化实验

取约 5g 船舶燃料油注入装有 150mL 新鲜海水的磁质圆形培养皿中, 使油品在海水表面形成薄油膜. 将圆皿放入溢油风化模拟装置水槽中, 水槽温度保持 20℃; 上方配日光灯 (20W × 4 个, 光照度为 900lx) 照射, 每间隔 12h 开关一次; 水槽上方安置风道, 通过鼓风机模拟海风 (风速为 $5m \cdot s^{-1}$). 进行不同时间的风化模拟实验, 定期取表层油样进行分析.

采集的样品分两次加入正己烷对油样进行萃取, 萃取液过滤、加无水 Na_2SO_4 于离心管内, 用离心机以 $3000r \cdot min^{-1}$ 的速率离心 10min, 除去水分及沥青等杂质, 取上部溶液于比色管内.

2008 年 12 月 30 日收稿.
^{*} 国家 908 计划 (908-02-02-03) 基金资助项目.
^{* *} 通讯联系人.

柱层析分离^[3]：在层析柱底部加玻璃棉，加入 3g 活化硅胶，2g 层析用中性氧化铝，顶部放入 0.5 cm 的无水硫酸钠，加入油溶液，然后用正己烷洗出脂肪烃 (F1)，用二氯甲烷：正己烷 (2: 1) 洗出芳香烃 (F2)。

将 F1、F2 分别用氮吹仪浓缩，待气质色谱分析。

1.3 样品分析

采用美国安捷伦公司 GC6890-MS5973 (配备质谱检测器和 30m × 0.32mm × 0.25μm 的 HP-5 毛细管色谱柱) 进行测定。测定条件为：载气：高纯 He 气；进样方式：不分流；进样口温度：290℃，检测器温度 300℃。升温程序：初温 50℃，5℃ · min⁻¹ 升高至 300℃。扫描方式：全扫描、选择离子扫描。

选取了萘、菲、芴、二苯并噻吩、蒽及其烷基化系列多环芳烃进行定性定量分析。选取各种多环芳烃的特征碎片离子进行检测，采用保留时间和特征离子进行双重定性，利用特征离子峰面积进行定量计算。各多环芳烃的烷基系列采用非取代的多环芳烃母体的 RRF 进行定量。

萘、菲、二苯并噻吩、芴 4 种物质测定 4 次的相对标准偏差分别为 1.3%，2.3%，2.7% 和 1.4%，均小于 3%，说明该方法的重复性精密度是可以接受的。

2 结果与讨论

2.1 多环芳烃分布

图 1 为船舶燃料油中多环芳烃的色谱图。从图 1 可以看出：该油品中的多环芳烃主要以二环的萘类 (C_nN, n 表示支链碳数) 为主，其次为三环的菲类 (C_nP)、二苯并噻吩类 (C_nD) 和芴类 (C_nF)，四环的芴类 (C_nC) 组分含量相对较小，并且具有较大的不可分辨复杂混合物 (unresolved complex mixture, UCM) 的“鼓包”峰。

图 2 表示船舶燃料油中多环芳烃各组分的相对含量。从图 2 可以看出，油品中多环芳烃主要组分含量由高到低依次为萘类 > 菲类 > 二苯并噻吩类 > 芴类 > 蒽类，说明实验所用船舶燃料油比较“新鲜”，没有明显的风化迹象；在每类同系物中，带支链的同系物含量基本上高于未带支链的多环芳烃母体；萘系列烷基化多环芳烃呈现出 C₀-PAHs < C₁-PAHs < C₂-PAHs < C₃-PAHs > C₄-PAHs 的分布，菲、二苯并噻吩和芴类系列烷基化多环芳烃呈现出 C₀-PAHs < C₁-PAHs < C₂-PAHs > 或 C₃-PAHs 的分布趋势，蒽类系列烷基化多环芳烃呈现出 C₀-PAHs < C₁-PAHs < C₂-PAHs 的分布趋势，说明船舶燃料油主要多环芳烃中，以 2—3 个支链组分为主。

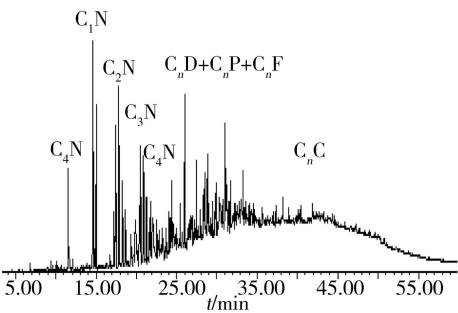


图 1 多环芳烃总离子色谱图
Fig 1 Chromatograms of PAHs

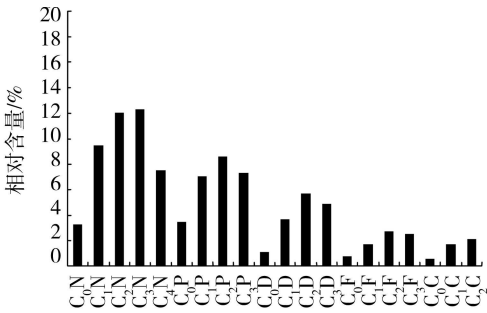


图 2 多环芳烃相对含量分布图
Fig 2 Distribution of PAHs relative content

2.2 风化对多环芳烃组分的影响

图 3 表示风化时间对船舶燃料油中多环芳烃组分变化的影响情况，从图 3 可以看出：在模拟风化条件下，风化天数明显影响着船舶燃料油中多环芳烃组分的相对含量，特别是在最初的 1d 时间内，各组分相对含量变化幅度明显，之后风化趋势相对变缓；在船舶燃料油 5 组多环芳烃系列物中，萘系列组分为最易受风化影响的组分，在 2 周的风化时间范围内，萘系列相对含量由起初的 45% 左右降低到 5% 以下，其中，在风化 1d 内，相对含量降低了约 30%，风化 1 周内，相对含量降低了约 40%；

芴系列组分相对含量在 3d 风化时间内，缓慢上升了约 5%，此后，相对含量呈逐渐下降趋势；菲、二苯并噻吩和蒽系列组分随时间的推移，相对含量均呈现逐渐升高趋势；风化 1d 后菲类和二苯并噻吩相对含量分别成为最主要和次要的多环芳烃组分，该优势一直保持到风化结束。大约 8d 后，蒽系列组分成为第三主要组分。可见在该五类多环芳烃物质中，萘类风化速度最快，其次为芴类，菲、二苯并噻吩和蒽系列组分不易风化，这种风化的难易次序与 Wang 等^[1, 4-5]对其它油品的研究结果较为一致，说明油品中多环芳烃的风化速度主要与组分的分子量、苯环个数有关，油品的种类不是决定因素。

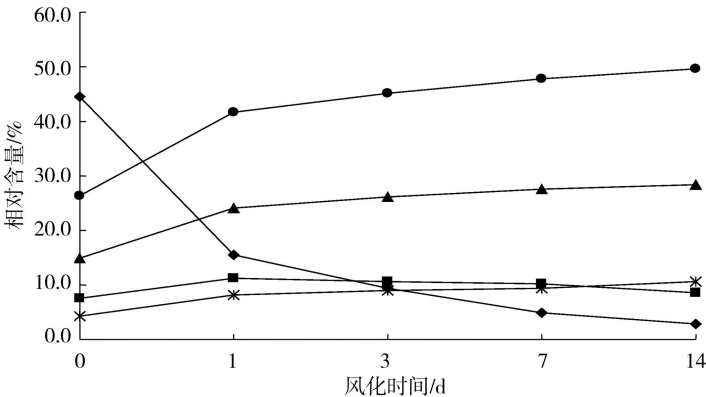


图 3 油品中多环芳烃相对含量随风化时间的变化
◆ 萘类 ● 菲类 ▲ 二苯并噻吩类 ■ 芴类 * 蒽类
Fig 3 Change of PAHs relative content with weathering time

2.3 风化对多环芳烃特征参数比值的影响

表 1 列出了船舶燃料油多环芳烃特征比值随风化时间的变化情况。特征参数比值 C_2D/C_2P 在风化 1 周内，表现非常稳定，到了风化时间结束（2 周），该比值有明显的下降，但相对标准偏差不显著（ $< 5\%$ ）；特征参数比值 C_3D/C_3P 与 $\Sigma P/(\Sigma D + \Sigma P)$ 在风化 2 周时间内都基本保持稳定。说明该船舶燃料油的多环芳烃特征参数比值受风化影响不明显。这与倪张林等^[3]对重质燃料油进行为期 12 周的风化实验结果比较一致。但与赵玉慧等^[5]对某原油进行室内室外风化研究结果略有不同，这可能与不同的风化条件等因素有关。

表 1 多环芳烃特征比值随风化时间的变化
Table 1 Change of PAHs' diagnostic ratios after weathering

风化时间 /d	0	1	3	7	14	RSD /%
C_2D/C_2P	0.66	0.67	0.66	0.66	0.61	3.43
C_3D/C_3P	0.67	0.66	0.64	0.65	0.65	1.73
$\Sigma P/(\Sigma D + \Sigma P)$	0.64	0.63	0.63	0.63	0.64	0.37

2.4 风化对多环芳烃同分异构体的影响

图 4 分别表示该船舶燃料油（未风化）中 $C_{11}D(m/z=198)$ （左）和 $C_{11}P(m/z=192)$ （右）两类同分异构体的分布状况，其中 $C_{11}D(m/z=198)$ 有 3 个典型峰， $C_{11}P(m/z=192)$ 有 4 个典型峰，分别表示该油品中 $C_{11}D$ 有 3 个显著的同分异构体组分（依次为 4-，2-/3-，1*m*-D）， $C_{11}P$ 有 4 个显著的同分异构体组分（依次为 3-，2-，9-，1*m*-P）。显然该船舶燃料油中 $C_{11}D$ 与 $C_{11}P$ 的同分异构体的分布清晰。

图 5 分别表示不同风化时间内 $C_{11}D$ 3 个峰和 $C_{11}P$ 4 个峰相对其第 1 个峰面积的比值变化。从中可以看出：两类同分异构体在 1 周的风化时间内，其相对第 1 个峰的面积比基本保持稳定，但风化 1 周后，比值明显上升，表示 $C_{11}D$ 的第 2、3 种组分相对第 1 种组分含量增加， $C_{11}P$ 中后三种组分相对第 1 种组分含量增加，说明该船舶燃料油中同分异构体分布较前的组分（4*m*-D 和 3*m*-P）比分布较后的组分在 1 周后更易风化。

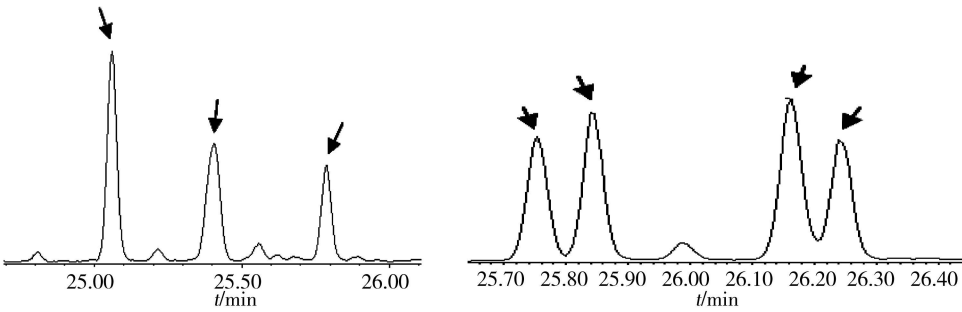


图 4 未风化油品中 $C_1D(m/z=198)$ (左)与 $C_1P(m/z=192)$ (右) 同分异构体分布

Fig 4 Chromatograms of $C_1D(m/z=198)$ (left) and $C_1P(m/z=192)$ (right) in oil without weathering

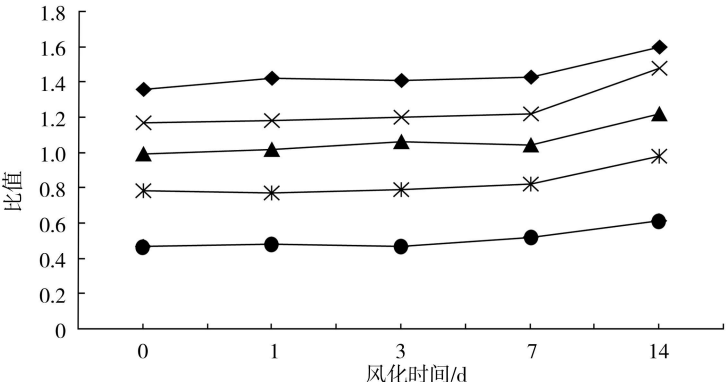


图 5 多环芳烃同分异构体比值随时间的变化

● 1- : 4-m-D * 2-/3 : 4-m-D ▲ 1- : 3-m-P × 2- : 3-m-P ◆ 9- : 3-m-P

Fig 5 Change of PAHs isomers ratios after weathering

3 结论

(1) 船舶燃油油中多环芳烃组分的分布有明显的特点, 主要多环芳烃组分含量由高到低依次为萘类>菲类>二苯并噻吩类>芴类>蒽类, 在每类同系物中, 带支链的同系物含量基本上高于未带支链的多环芳烃母体, 萘、菲系列呈现出 $C_0-PAHs < C_1-PAHs < C_2-PAHs$ (或 C_3-PAHs) $> C_4-PAHs$ 的分布, 二苯并噻吩、芴和蒽类系列呈现出 $C_0-PAHs < C_1-PAHs < C_2-PAHs$ (或 C_3-PAHs) 的分布。

(2) 风化时间明显影响着船舶燃油油中多环芳烃组分的相对含量, 在 5 组多环芳烃中, 萘系列组分风化速度最快, 在 2 周的风化时间内, 相对含量降低了约 40%。其次为芴系列组分, 菲、二苯并噻吩和蒽类系列组分不易风化。

(3) 风化 1 周内, 船舶燃油油中多环芳烃同分异构体 $C_1D(m/z=198)$ 与 $C_1P(m/z=192)$, 特征参数比值 C_2D/C_2P 、 C_3D/C_3P 与 $\Sigma P/(\Sigma D + \Sigma P)$ 基本保持稳定。风化 2 周内, 多环芳烃同分异构体 $C_1D(m/z=198)$ 与 $C_1P(m/z=192)$ 中分布相对靠前的组分 (4m-D 和 3m-P) 更易风化, 特征参数比值 C_2D/C_2P 明显下降, 特征参数比值 C_3D/C_3P 与 $\Sigma P/(\Sigma D + \Sigma P)$ 仍然保持稳定。

参 考 文 献

[1] Wang Z D, Fingas M, David S. Oil Spill Identification [J]. *Journal of Chromatography A*, 1999, **843**: 369—412
[2] 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
[3] 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
[4] 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
[5] 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) : 46—49

[6] Wang Z D, FingasM, LambertP et al, Characterization and Identification of the Detroit River Mystery Oil Spill (2002) [J] . *Journal of Chromatography A*, 2004, **1038** 201—214

[7] Wang Z D, FingasM, Development of Oil Hydrocarbon Fingerprinting and Identification Techniques [J] . *Marine Pollution Bulletin*, 2003 **47** 423—452

STUDY ON WEATHERING FEATURES OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN SHIP FUEL-OIL

CHENG Hai-ou MA Qim-in XIAO Xiao-tong

(Ocean University of China, College of Environmental Science and Engineering, Qingdao, 266100, China)

ABSTRACT

In this paper, ship fuel oil was weathered in 14 days through a specially designed weathering simulator. The weathered samples were detected by GC/MS. Then analyzed the spectrum to study the weathering law of the PAHs in ship fuel oil. Results demonstrated that the contents of PAHs descend in the order of naphthalenes > phenanthrenes > dibenzothiophenes > fluorenes > chrysenes series, alkylated PAHs content higher than the mother PAHs. In five PAHs series, naphthalenes weathered fastest, followed by fluorenes, DBTs, phenanthrenes and chrysenes weathered slowly on the other hand. The ratios of C₂D/C₂P, C₃D/C₃P, ΣP/(ΣD+ΣP) and the relative abundances of the isomers in C₁D (m/z=198) and C₁P (m/z=192) remained stable in one week, after two weeks' weathering, the isomers distributed in front were easier to weathering, the ratio of C₂D/C₂P decreased obviously, C₃D/C₃P and ΣP/(ΣD+ΣP) remained stable.

Keywords gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS), fingerprinting identification, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), weathering simulation