

УДК 57.083.12.

## БИОГЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ АШАЛЬЧИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ЕЕ ГЕТЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2017 г. Д. А. Филатов\*, Е. Б. Кривцов, Н. Н. Свириденко, А. К. Головки, Л. К. Алтунина

*Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия*

*\*E-mail: filatov@ipc.tsc.ru*

Поступила в редакцию 02.02.2017 г.

В лабораторных условиях на модельных почвенных системах исследована биодеструкция высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения аборигенной почвенной микрофлорой грунта на основе низинного торфа и биогумуса с высоким содержанием питательных веществ и микроорганизмов. Показано, что после периода адаптации в течение 10 сут, общая численность гетеротрофных бактерий возрастает на 2 порядка, в 2–3.5 раза возрастает активность почвенных ферментов. За 180 сут эксперимента утилизация нефти составила 84%. При этом все нефтяные углеводороды (УВ) – алканы, нафтены, арены – подверглись окислению на 68–99%; общая биодеструкция смол и асфальтенов составила 85.6 и 55.2% соответственно, т.е. смолы окисляются сравнительно легче, чем асфальтены. Установлено, что биотрансформация высокомолекулярных гетероатомных соединений (ВМГС) – смол и асфальтенов приводит к частичному разрушению насыщенных структур и аккумуляции кислорода в составе средних молекул, при этом падает средний размер блока и происходит частичное разрушение нафтеновых структур.

**Ключевые слова:** биодеструкция, высоковязкая нефть, смолы, асфальтены, аборигенная почвенная микрофлора, ферменты.

**DOI:** 10.7868/S0028242117040050

Проблема нефтяного загрязнения приобрела глобальные масштабы в конце 20 в. Это связано с тем, что нефть стала самым распространенным источником энергии [1]. Снижение запасов и объемов добычи маловязких, так называемых “легких” нефтей во многих нефтедобывающих регионах мира, в том числе и российских, вызывает необходимость вовлечения в хозяйственный оборот тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов. Россия считается третьей после Канады и Венесуэлы страной по запасам тяжелых углеводородных ресурсов, которые, по различным оценкам, составляют 7–13.5 млрд т [2, 3].

Потери при современных объемах добычи нефти исчисляются десятками млн т/в год [4]. Из многочисленных методов, которые позволяют уменьшить концентрацию нефти в экосистемах, наиболее перспективными считаются биологические методы [5]. При этом предполагается не только внесение биопрепаратов, содержащих углеводородоокисляющие микроорганизмы (УОМ), но и активация аборигенной микрофлоры загрязненных объектов.

Различают множество геохимических типов нефтей, в состав которых входят тысячи соединений различной химической природы [6], среди

которых условно выделяют такие крупные группы компонентов, как УВ (масла) и смолисто-асфальтеновые вещества (САВ). Поэтому важно знать механизмы и степень биоокисления различных классов нефтяных УВ, в том числе УВ высоковязких нефтей.

Установлено, что способность компонентов нефти к окислению уменьшается в ряду: *n*-алканы > *изо*-алканы > циклоалканы > ароматические соединения. В результате исследований достаточно хорошо изучена утилизация насыщенных и разветвленных парафинов, нафтеновых, а также ароматических УВ с пятью и менее ароматическими кольцами в составе молекулы [7].

Наиболее устойчивыми к воздействию микроорганизмами являются САВ, содержание которых в высоковязкой нефти может достигать 10–40 мас. %. Молекулярная масса смол колеблется от 600 до 1000 а. е. м., асфальтенов от 1000 до 4000 а. е. м. Они представляют собой сложную смесь высокомолекулярных гетероорганических соединений (ВМГС) гибридной структуры [1, 8].

Ряд авторов отмечает, что способность микроорганизмов к биодegradации смол и асфальтенов окончательно не изучена [9, 10]. Считается, что ВМГС нефти достаточно устойчивы к микро-

биологическому разрушению и надолго консервируются в почвах [11, 12].

Цель работы – исследовать процессы биогенного окисления УВ высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения и ее ВМГС аборигенной почвенной микрофлорой.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выполнения исследований в данной работе в качестве объекта использована высоковязкая нефть Ашальчинского месторождения. Анализы по определению физико-химических характеристик исходной и биodeградированной нефтей выполнены в аккредитованной Лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН (Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510476). Физико-химические характеристики Ашальчинской нефти представлены в табл. 1.

Выбор данной нефти обусловлен высоким содержанием ВМГС. Ашальчинская нефть является сернистой (4.57 мас. % S), с высокими концентрациями как смол (26.2%), так и асфальтенов

(6.2 мас. %), а также характеризуется низким содержанием фракций, выкипающих до 200°C.

Загрязнение почвы проводили искусственно. Для этого почву просеивали через сито, взвешивали и загрязняли нефтью в концентрации 50 г/кг, все тщательно гомогенизировали. Для эксперимента применяли грунт на основе низинного торфа и биогумуса с высоким содержанием питательных веществ и микроорганизмов (м/ов). В ходе опыта определяли численность гетеротрофной микрофлоры и активность почвенных ферментов, принимающих участие в процессах окисления УВ нефти. Численность клеток определяли методом посева на плотные агаровые среды и выражали в колониеобразующих единицах (КОЕ)/г почвы [13]. Каталазную активность определяли газометрическим методом по скорости распада перекиси водорода, выраженной в мл O<sub>2</sub> на 1 грамм почвы за минуту. Активность дегидрогеназы, пероксидазы и полифенолоксидазы определяли фотоколориметрическими методами [14]. Продолжительность эксперимента 180 сут.

Схема эксперимента:

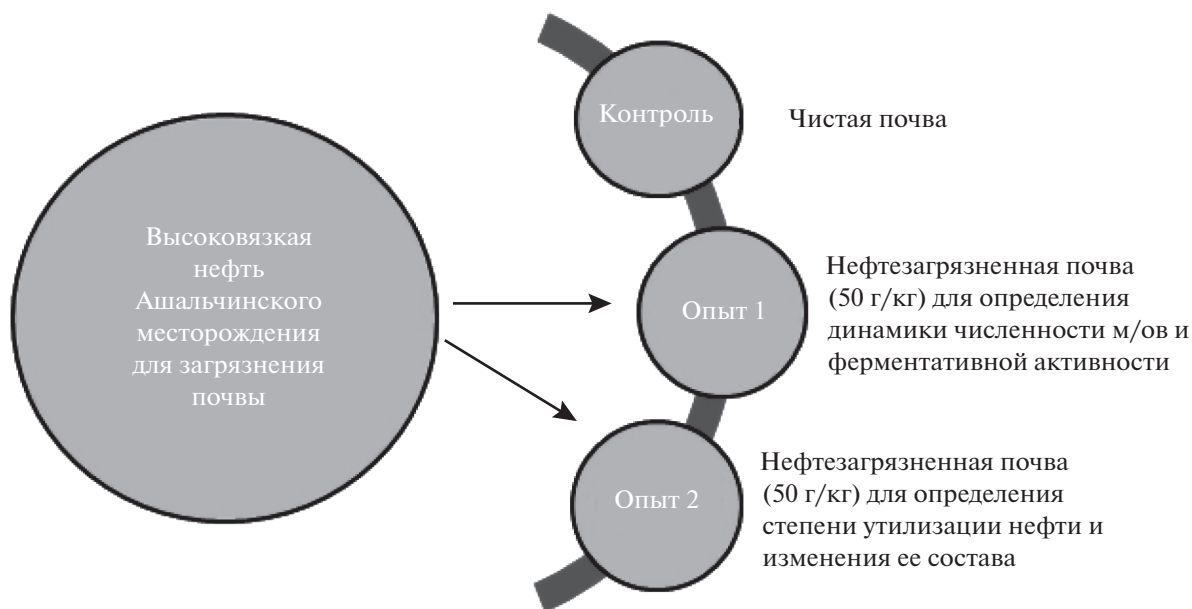


Схема эксперимента по исследованию процессов окисления высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения аборигенной почвенной микрофлорой.

Остаточное содержание нефти в почве определяли гравиметрическим методом. Для этого нефть из загрязненных образцов почвы экстрагировали хлороформом в аппарате Сокслета. Растворитель хлороформ отгоняли в мягких условиях на роторном испарителе [15].

Изменение структурного состава нефти анализировали методом ИК-спектроскопии на спек-

трометре Фурье NIKOLET 5700 (FT-IR), Thermo Electron, США. Компонентный анализ органических соединений исходной и биodeградированной нефтей проводили методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы “Thermo Scientific” (Германия) с кварцевой капиллярной хроматографической колонкой

фирмы “Thermo Scientific” внутренним диаметром 0.25 мм, длиной 30 м, неподвижной фазой TR-5MS.

Выделение смол и асфальтенов из исходной и биодegradированной нефти проводили по стандартной методике [16]. Асфальтены выделяли разбавлением пробы *n*-гексаном в объемном соотношении 1 : 40, выдерживая раствор в течение суток, отфильтровывая выпавший осадок. Полученный осадок помещали в бумажный патрон и в аппарате Сокслета отмывали его *n*-гексаном от масел и смол, затем асфальтены из патрона вымывали хлороформом, отгоняли растворитель и сушили асфальтены до постоянного веса.

Гексановый раствор (после промывания асфальтенов) присоединяли к деасфальтенизированной нефти, отгоняли избыток растворителя и оставшуюся часть мальтенов наносили на слой активированного силикагеля АСК (соотношение 1 : 15). Полученную смесь силикагеля с адсорбированным материалом загружали в аппарат Сокслета и последовательно вымывали нефтяные масла *n*-гексаном, а затем смолы – смесью этанола и бензола (1 : 1) при температурах кипения данных растворителей. После удаления растворителя из спирто-бензольного элюата устанавливали содержание смол в образце.

Смолы и асфальтены, выделенные из исходной и биодegradированной нефтей, подвергали структурно-групповому анализу (СГА) по методике, разработанной в ИХН СО РАН и основанной на совместном использовании результатов определения элементного состава, средних молекулярных масс и данных ПМР-спектроскопии [17].

Содержание углерода, водорода, азота и кислорода в исследуемых объектах определяли на элементном анализаторе Vario EL Cube, производство Германия, содержание серы определяли методом двойного сжигания. Молекулярные массы веществ измеряли методом криоскопии в нафталине на разработанном в ИХН СО РАН микрокалориметре “Крион”. Спектры протонного магнитного резонанса снимали на ЯМР-Фурье-спектрометре AVANCE-AV-300, используя дейтерохлороформ в качестве растворителя и гексаметилдисилоксан в качестве внутреннего стандарта, при 1%-ной концентрации исследуемых веществ.

Для представления данных СГА использованы обозначения структурных параметров: С – общее число атомов углерода; С<sub>ар</sub>, С<sub>н</sub> – число атомов углерода в ароматических и нафтеновых циклах; С<sub>п</sub> – число парафиновых атомов углерода; С<sub>α</sub> – число атомов углерода в α-положении к ароматическому или нафтеновому кольцу; С<sub>β</sub> – число атомов углерода в β-положениях; С<sub>γ</sub> – число атомов углерода в метильных фрагментах; К<sub>о</sub> – общая кольчатость; К<sub>а</sub> – число ароматических ко-

**Таблица 1.** Физико-химическая характеристика нефти Ашальчинского месторождения

| Показатели                                     | Значения |
|--|----------|
| Плотность, кг/м <sup>3</sup>                   | 978.10   |
| Вязкость мПа с, при 20°C                       | 2044     |
| Элементный состав, мас. %:                     |          |
| – углерод                                      | 82.10    |
| – водород                                      | 10.41    |
| – сера   | 4.57     |
| – азот   | 1.05     |
| – кислород                                     | 1.87     |
| – Н/С  | 1.52     |
| Компонентный состав, мас. %:                   |          |
| Масла  | 67.60    |
| Смолы  | 26.20    |
| Асфальтены                                     | 6.20     |
| Групповой углеводородный состав масел, мас. %: |          |
| Насыщенные                                     | 13.30    |
| Моноарены                                      | 11.00    |
| Биарены  | 25.10    |
| Триарены                                       | 40.30    |
| ПАУ  | 8.90     |

лец; К<sub>нас</sub> – число насыщенных колец; С\* и К\* – параметры средних структурных блоков.

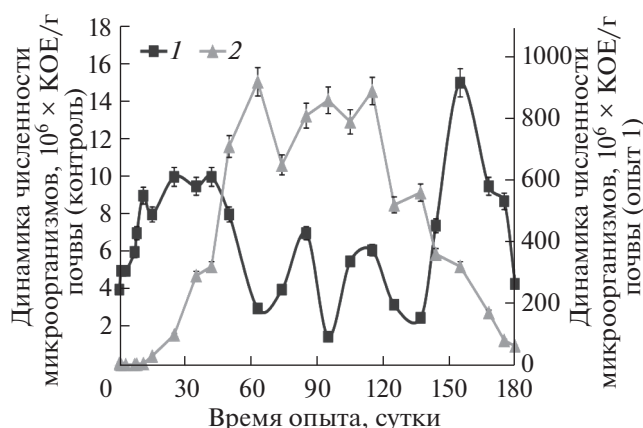
Обработку результатов осуществляли с помощью статистического пакета Excel MS office 2007.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На условия протекания химических и биологических преобразований нефтяных УВ оказывают влияние многие факторы: активность УОМ, минеральный состав почв, температура, кислотность среды (Ph), освещение, окислительно-восстановительные условия (Rh<sub>2</sub>) и так далее [18].

На рис. 1 представлена динамика численности гетеротрофных бактерий в чистой (контроль) и нефтезагрязненной (опыт 1) почве.

В начальный период, после загрязнения (кривая 2) наблюдается снижение численности микроорганизмов, что, вероятно, связано с гибелью неустойчивых групп в результате токсического действия некоторых УВ нефти (циклоалканы, ароматические УВ). На 9–11 сут численность микроорганизмов возрастает до исходного уровня; очевидно происходит перестройка микробиоценоза почвы, при которой преимущество получают УОМ. Максимум численности гетеротрофных бактерий был достигнут на 60-е сут эксперимента и составил 890–920 × 10<sup>6</sup> КОЕ/г почвы. Их высокая численность сохранялась



**Рис. 1.** Динамика численности гетеротрофных бактерий в чистой (контроль) и загрязненной нефтью почве (опыт 1).

вплоть до 115 сут опыта. В контроле максимальная численность микроорганизмов была значительно меньше и не превышала  $(8-10) \times 10^6$  КОЕ/г почвы (рис. 1, кривая 1).

Ферментативная активность почв обусловлена не только различным содержанием микроорганизмов, но и их разнообразием и физиологической активностью, поэтому количественные изменения, происходящие в микробном ценозе загрязненной почвы, не отражают изменения в ее активности [19].

Проведение модельного исследования показало, что внесение высоковязкой нефти влияет на активность всех изучаемых ферментов (каталазы, дегидрогеназы, пероксидазы и полифенолоксидазы). Каталаза обеспечивает микроорганизмы доступным кислородом, который необходим для минерализации нефти, так как все реакции микробиологического превращения УВ являются окислительными. Дегидрогеназы осуществляют в основном окисление алканов или алифатической цепочки сложных молекул. Пероксидазы и полифенолоксидазы участвуют в многостадийных процессах разложения и синтеза органических соединений ароматического ряда.

В течении эксперимента активность всех исследованных ферментов возрастает и превышает контрольные данные в 2–3.5 раза, что свидетельствует об интенсивной трансформации УВ высоковязкой нефти (табл. 2).

Гравиметрический метод показал, что ассоциация гетеротрофных почвенных микроорганизмов активно утилизирует высоковязкую нефть, в том числе труднорастворимые тяжелые фракции (табл. 3).

В ИК-спектрах остаточной нефти, экстрагированной из почвы, появляются отсутствующие в исходной нефти полосы поглощения (п.п.) в об-

ласти  $3290, 1708, 1736, 1290, 1270, 1210, 1170, 1070, 1030 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2).

Появление этих п.п. указывает на присутствие большого количества кислородсодержащих соединений в биодegradированной нефти — спиртов, альдегидов, эфиров и карбоновых кислот, в том числе ароматических, являющихся промежуточными продуктами метаболизма. Это подтверждает данные, полученные нами ранее при биодеструкции высоковязкой нефти Усинского месторождения [20], и свидетельствует об окислении различных по своей структуре УВ нефти микроорганизмами.

Использование микроорганизмами углеводов можно представить как процесс, в котором восстановленные соединения окисляются в ходе обычных химических реакций при участии катализаторов — ферментов. Общая деструкция насыщенных алканов составила 83.3% (табл. 4), не окисленными остались твердые, высокомолекулярные парафины и высоко разветвленные изопреноидные алканы, либо произошло вторичное образование алканов в результате отсоединения алифатических цепочек из состава более сложных соединений.

Хотя структуры циклических алканов подобны по структуре *n*-алканам, их пути биоокисления проходят по другой схеме [18]. Результатом микробного окисления нафтенов является образование двухатомных спиртов жирного ряда с последующим образованием различных органических кислот. Общая деструкция циклических УВ составила 95.8%, это свидетельствует о том, что нафтеновые УВ относительно легко окисляются почвенными бактериями.

Эксперимент показал, что окисление гораздо более устойчивых ароматических УВ в почве проходит достаточно интенсивно. Минерализация моноароматических соединений (алкилбензолов) составила 99.7%. Микробиологическое окисление гомоядерных би- и триароматических УВ составило 68.7 и 72.1% соответственно (табл. 4). А концентрация их метилзамещенных гомологов снизилась на 89–99.3%. Вероятно, отсутствие открытых терминальных метильных групп ослабляет первичное окисление. Таким образом показано, что биодegradация полярных ароматических соединений идет гораздо легче, окисление происходит главным образом по месту присоединения боковой цепи.

При этом полициклические ароматические углеводороды, такие, как флуорантен, пирен и ретен значительно легче подвергаются биологическому окислению, чем нафталин и фенантрен. Их биодеструкция составила от 89.9 до 97.7%, вероятно окисление происходит главным образом по месту соединения колец. В конечном счете, микроорганизмы осуществляют превращение ароматических УВ в более простые соединения (алифатические кислоты), которые ассимилируются

**Таблица 2.** Ферментативная активность почвы загрязненной нефтью Ашальчинского месторождения

| Объекты  | Ферменты       |                     |                   |                         |
|----------|----------------|---------------------|-------------------|-------------------------|
|          | каталаза, мл/г | дегидрогеназа, мг/г | пероксидаза, мг/г | полифенолоксидаза, мг/г |
| Исходная | 3.40 ± 0.25    | 0.35 ± 0.02         | 0.32 ± 0.03       | 0.17 ± 0.02             |
|          | 30 сут         |                     |                   |                         |
| Контроль | 3.20 ± 0.15    | 0.42 ± 0.02         | 0.29 ± 0.02       | 0.22 ± 0.02             |
| Опыт 1   | 8.40 ± 0.20    | 0.82 ± 0.03         | 0.65 ± 0.03       | 0.44 ± 0.02             |
|          | 90 сут         |                     |                   |                         |
| Контроль | 2.85 ± 0.25    | 0.39 ± 0.02         | 0.39 ± 0.02       | 0.23 ± 0.03             |
| Опыт 1   | 9.00 ± 0.30    | 1.01 ± 0.04         | 1.09 ± 0.04       | 0.62 ± 0.02             |
|          | 180 сут        |                     |                   |                         |
| Контроль | 3.00 ± 0.10    | 0.34 ± 0.02         | 0.31 ± 0.03       | 0.16 ± 0.02             |
| Опыт 1   | 5.30 ± 0.20    | 0.68 ± 0.02         | 0.64 ± 0.02       | 0.54 ± 0.01             |

**Таблица 3.** Общая деструкция нефти и ее компонентов аборигенной почвенной микрофлорой

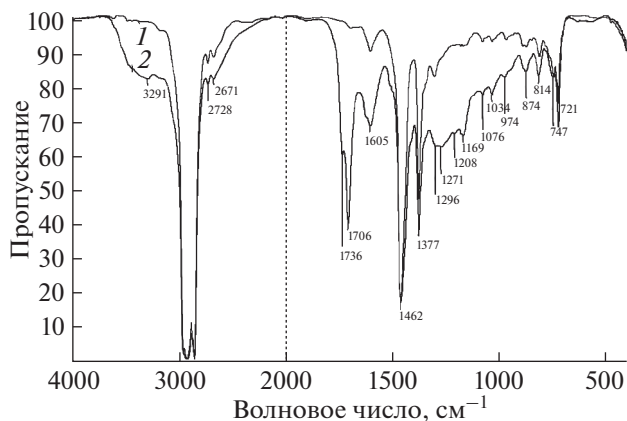
| Объект исследования  | Исходное, г | Остаточное, г | Деструкция, % |
|----------------------|-------------|---------------|---------------|
| Нефть                | 50.00       | 8.01          | 84.00         |
| Углеводороды (масла) | 33.95       | 4.75          | 86.00         |
| Смолы                | 12.95       | 1.86          | 85.60         |
| Асфальтены           | 3.10        | 1.39          | 55.20         |

микроорганизмами с образованием окончательных продуктов  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Результаты расчета СГА смол и асфальтенов, выделенных из исходной нефти и продуктов ее деструкции в условиях биогенного окисления представлены в табл. 5. Молекула исходных смол нефти месторождения Ашальчинское (мол. масса 640 а. е. м.) состоит преимущественно из алифатических фрагментов и нафтеновых колец – число ароматических атомов углерода составляет треть от общего количества, фактор ароматичности соответственно невысок. Молекула одноблочная, средний структурный блок содержит 8 колец, в т.ч. 3 ароматических и 5 нафтеновых. Атомное отношение Н/С достаточно мало – 1.3, что является следствием высокой циклизированности молекул и значительной замещенности колец.

Согласно данным структурно-группового анализа, средняя молекула исходных асфальтенов высоковязкой нефти месторождения Ашальчинское имеет мол. массу 1285 а. е. м. и состоит из двух блоков. Углеродный каркас исходных асфальтенов практически на половину состоит из ароматических структур (фактор ароматичности  $f_a = 43.07$ ), имеет высокую степень замещенности ( $\sigma_a = 0.57$ ). Средний структурный блок состоит из 22 колец, в т.ч. 9 ароматических и 13 нафтеновых. Атомное отношение Н/С составляет всего 1.0; следует также отметить значительное количество гетероатомов в составе средней молекулы: 2 атома кислорода, по одному атому серы и азота.

Установлено, что биодеструкция существенно влияет на структурно-групповые параметры молекул смол и асфальтенов нефти месторождения Ашальчинское (табл. 5). Мол. масса смол и асфальтенов падает на треть (с 640 и 1285 до 449 и 838 а. е. м. соответственно). Число структурных блоков и степень замещенности ароматических ядер в усредненной молекуле смол практически не меняется, фактор ароматичности падает на 5 отн. %. Снижается атомное отношение Н/С (до значения 1.1), элиминируется азот из состава усредненной молекулы, содержание кислорода возрастает в два раза. Общее количество колец в усредненной молекуле смол остается равным 8,

**Рис. 2.** ИК-спектры исходной (1) и биодegradированной (2) нефти Ашальчинского месторождения.

**Таблица 4.** Хроматомасс-спектрометрический анализ исходной и биодegradированной нефти Ашальчинского месторождения

| Наименование углеводородов (УВ) | Химическая формула | Концентрация вещества в нефти, мг/г |                  | Деструкция, % |
|---------------------------------|--------------------|-------------------------------------|------------------|---------------|
|                                 |                    | исходная                            | после деструкции |               |
| Алканы                          | $C_nH_{2n+2}$      | 4.13838                             | 0.68954          | 83.3          |
| Циклоалканы (нафтены)           | $C_nH_{2n}$        | 1.70736                             | 0.07231          | 95.8          |
| Алкилбензолы (моноарены)        | $C_nH_{2n-6}$      | 0.04627                             | 0.00011          | 99.7          |
| Биароматические УВ              |                    |                                     |                  |               |
| Нафталин                        | $C_{10}H_8$        | 0.02982                             | 0.00931          | 68.7          |
| Метилнафталины                  | $C_{11}H_{10}$     | 0.12055                             | 0.00656          | 94.5          |
| Диметилнафталины                | $C_{12}H_{12}$     | 0.10585                             | 0.01104          | 98.9          |
| Триметилнафталины               | $C_{13}H_{14}$     | 0.55544                             | 0.01522          | 97.2          |
| Тетраметилнафталины             | $C_{14}H_{16}$     | 0.08996                             | 0.01051          | 88.8          |
| Сумма биаренов                  |                    | 0.90162                             | 0.05264          | 94.2          |
| Триароматические УВ             |                    |                                     |                  |               |
| Фенантрен                       | $C_{14}H_{10}$     | 0.07769                             | 0.02165          | 72.1          |
| Метилфенантрены                 | $C_{15}H_{12}$     | 0.43746                             | 0.00302          | 99.3          |
| Диметилфенантрены               | $C_{16}H_{14}$     | 0.20401                             | 0.00196          | 99.1          |
| Триметилфенантрены              | $C_{17}H_{16}$     | 0.16394                             | 0.00164          | 98.9          |
| Тетраметилфенантрены            | $C_{18}H_{18}$     | 0.00066                             | 0.00001          | 98.4          |
| Сумма триаренов                 |                    | 0.88371                             | 0.02828          | 96.7          |
| Полиароматические УВ            |                    |                                     |                  |               |
| Флуорантен                      | $C_{16}H_{10}$     | 0.00373                             | 0.00008          | 97.8          |
| Пирен                           | $C_{16}H_{10}$     | 0.00387                             | 0.00013          | 96.6          |
| Ретен                           | $C_{18}H_{18}$     | 0.00819                             | 0.00082          | 89.9          |

число ароматических циклов снижается до 2, нафтеновых – возрастает до 6. Общее число алкильных заместителей ( $C_\alpha$ ) падает в три раза, по сравнению с данными СГА исходных смол, длина алкильных заместителей ( $C_\gamma$ ) снижается на треть (с 6 до 4 атомов углерода).

Процесс биодеструкции не влияет на количество структурных блоков и степень замещенности ароматических ядер в усредненной молекуле асфальтенов, но приводит к возрастанию ароматичности молекулы ( $f_a$  возрастает на 5 отн. %). Это влияет на распределение циклических структур различного типа в средней молекуле: общее число колец снизилось в 2.5 раза, число нафтеновых колец – почти в пять раз, а ароматических – только в полтора раза. Следует отметить увеличение отношения Н/С в усредненной молекуле асфальтенов продуктов биодеструкции, что объясняется значительным перераспределением гетероатомного состава: каждая молекула теряет по три атома серы и одному азота, количество атомов кислорода увеличивается на один.

В процессе исследования показано, что микробиологическое окисление ВМГС приводит к глубоким изменениям их структурно-групповых

характеристик (табл. 5). Развитые алкильные и нафтеновые фрагменты, присутствующие в исходных молекулах, подвергаются биодegradации, уменьшается средний размер структурных блоков. В процессе биохимического окисления сокращается общее содержание насыщенных и ароматических колец в среднем структурном блоке. В целом, процесс биодеструкции приводит к частичному разрушению насыщенных (алифатических и нафтеновых) фрагментов и, частично, ароматических колец, содержащих гетероатомы, элиминированию азота и серы из состава молекул смол и асфальтенов. Следует отметить увеличение содержания кислорода в два раза для смол и более чем на 20% для асфальтенов (табл. 5). В ИК-спектрах смол и асфальтенов выделенных из биодegradированной нефти появляются п.п. в области 1705–1713  $cm^{-1}$ , что указывает на появление кислородсодержащих компонентов в составе этих соединений (рис. 3). Это напрямую свидетельствует об окислительном характере протекающих процессов биотрансформации ВМГС.

Таким образом, установлено, что ассоциация гетеротрофных почвенных микроорганизмов в результате биохимического окисления нефти

**Таблица 5.** Структурно-групповые параметры молекул смол и асфальтенов нефти Ашальчинского месторождения и продуктов биодеструкции

| Расчетные параметры                             |                | Объект исследования |            |                     |            |       |
|---|----------------|---------------------|------------|---------------------|------------|-------|
|   |                | исходная нефть      |            | после биодеструкции |            |       |
|   |                | смолы               | асфальтены | смолы               | асфальтены |       |
| Молекулярная масса, а. е. м.                    |                | 640                 | 1285       | 449                 | 838        |       |
| Число атомов в средней молекуле                 | C              | 42.06               | 80.36      | 27.36               | 50.97      |       |
|   | H              | 54.92               | 78.91      | 30.25               | 56.70      |       |
|   | N              | 0.69                | 1.46       | 0.29                | 0.56       |       |
|   | S              | 1.07                | 3.75       | 0.68                | 1.29       |       |
|   | O              | 2.24                | 6.29       | 4.02                | 7.51       |       |
| Число блоков в молекуле                         |                | $m_a$               | 1.02       | 1.98                | 1.21       | 2.15  |
| Число углеродных атомов разного типа в молекуле | $C_{ар}$       | 12.99               | 34.61      | 7.01                | 24.41      |       |
|   | $C_{п}$        | 21.60               | 42.16      | 18.07               | 10.89      |       |
|   | $C_{\alpha}$   | 7.47                | 3.59       | 2.27                | 15.68      |       |
|   | $C_{\gamma}$   | 6.28                | 12.55      | 3.68                | 8.33       |       |
| Кольцевой состав                                | $K_o$          | 8.54                | 22.87      | 8.46                | 9.06       |       |
|   | $K_a$          | 3.27                | 9.43       | 1.80                | 6.25       |       |
|   | $K_{нас}$      | 5.27                | 13.44      | 6.66                | 2.80       |       |
| Степень замещенности ароматических ядер         |                | $\sigma_a$          | 0.63       | 0.57                | 0.61       | 0.50  |
| Фактор ароматичности                            |                | $f_a$               | 30.88      | 43.07               | 25.64      | 47.88 |
| Параметры средних структурных блоков*           | $K_o^*$        | 5.47                | 8.06       | 7.01                | 4.21       |       |
|   | $K_a^*$        | 2.09                | 3.32       | 1.49                | 2.91       |       |
|   | $K_{нас}^*$    | 3.37                | 4.74       | 5.52                | 1.30       |       |
|   | $C^*$          | 26.94               | 28.32      | 22.66               | 23.69      |       |
|   | $C_{п}^*$      | 4.79                | 1.26       | 1.88                | 7.29       |       |
|   | $C_{\alpha}^*$ | 4.02                | 4.42       | 3.05                | 3.87       |       |
|   | $C_{\gamma}^*$ | 1.97                | 1.26       | 1.88                | 1.35       |       |

разрушает не только алканы, цикланы и ароматические УВ, но и тяжелые фракции – смолы и асфальтены, относящиеся к трудно утилизируемым компонентам нефти. Это свидетельствует о наличии в почве микрофлоры, способной к ассимиляции этих соединений и подтверждает данные полученные в процессе индивидуального окисления смол и асфальтенов, выделенных из нефти Усинского месторождения [21].

В целом полученные данные свидетельствуют об адаптации аборигенной почвенной микрофлоры к УВ высоковязкой нефти. С течением времени численность гетеротрофных бактерий возрастает более чем на 2 порядка, активность ферментов – в 2–3.5 раза. Общая биодеструкция

высоковязкой нефти за 180 сут составила 84% от исходного загрязнения, причем все идентифицированные УВ (алканы, нафтены, арены) подверглись окислению на 68–99%.

В целом полученные данные свидетельствуют об адаптации аборигенной почвенной микрофлоры к УВ высоковязкой нефти. С течением времени численность гетеротрофных бактерий возрастает более чем на 2 порядка, активность ферментов – в 2–3.5 раза. Общая биодеструкция высоковязкой нефти за 180 сут составила 84% от исходного загрязнения, причем все идентифицированные УВ (алканы, нафтены, арены) подверглись окислению на 68–99%.

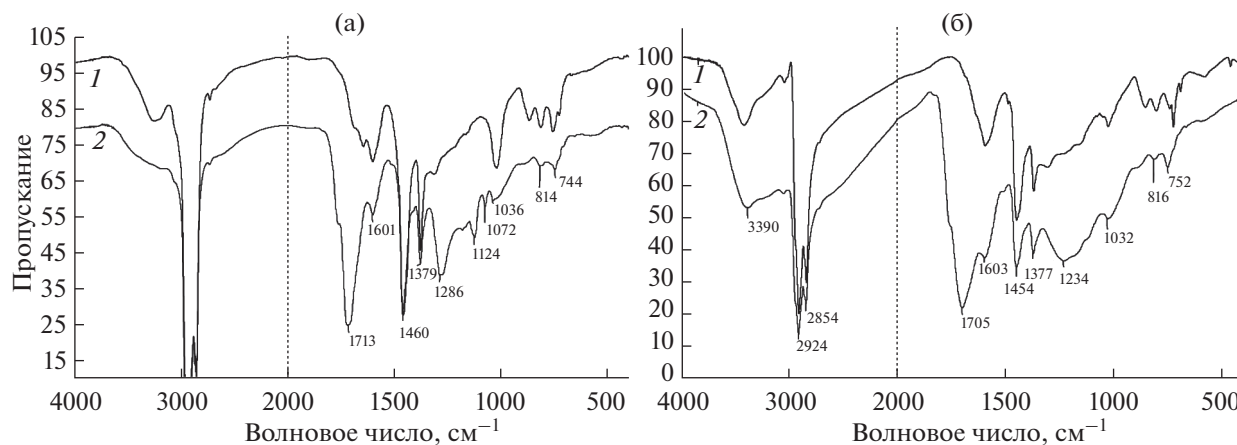


Рис. 3. ИК-спектры смол (а) и асфальтенов (б) выделенных из исходной нефти (1) и после биодеструкции (2).

Установлено, что биоокислению подвергаются и трудно утилизируемые высокомолекулярные гетероатомные соединения (смолы и асфальтены). Общая биодеструкция смол и асфальтенов составила 85.6 и 55.2% соответственно. Это свидетельствует о том, что смолы обладают сравнительной легкостью биогенного окисления, чем асфальтены. Показано, что биодеструкция как легких, так и тяжелых фракций нефти протекает одновременно.

Процесс биодеструкции приводит к частичному разрушению насыщенных структур в составе исходных молекул смол и аккумуляции кислорода в составе средних молекул. Вследствие микробиального окисления сокращается длина алкильных заместителей, в остаточных смолах происходит накопление молекул, обогащенных нафтеновыми циклами.

Биотрансформация молекул асфальтенов не приводит к изменению блочности молекул, но при этом падает средний размер блока, средняя длина алкильных заместителей значительно сокращается. Происходит частичное разрушение нафтеновых структур, продукты биодеструкции обогащаются кислородсодержащими соединениями.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Оборин А.А., Хмурчик В.Т., Иларионов С.А., Маркарова М.Ю., Назаров А.В.* Нефтезагрязненные биоценозы. Пермь: Изд-во ПГУ, 2008. 511 с.
2. *Артеменко А.И., Кащавцев В.Е.* // Нефть России. 2003. № 11. С. 30.
3. *Полищук Ю.М., Яценко И.Г.* // Нефтяное хозяйство. 2007. № 2. С. 110.
4. *Иларионов С.А.* Экологические аспекты восстановления нефтезагрязненных почв. Екатеринбург: Уро РАН, 2004. 194 с.
5. *Улезло И.В., Безбородов А.М.* // Прикладная биохимия и микробиология. 2007. Т. 43. № 2. С. 219.
6. *Бабаев Э.Р., Мовсумзаде М.Э.* // Башкирский химический журнал. 2009. Т. 16. № 3. С. 80.
7. *Жуков Д.В., Мурыгина В.П., Калюжный С.В.* // Успехи современной биологии. 2006. Т. 126. № 3. С. 285.
8. *Якуцени В.П., Петрова Ю.Э., Суханов А.А.* // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2007. № 2. С. 1.
9. *Lafortune I., Juteau P., Beaudet R., Villemur R.* // Microb. Ecol. 2009. V. 57. № 3. P. 455.
10. *Ленёва Н.А., Коломыцева М.П., Баскунов Б.П., Головлёва Л.А.* // Прикладная биохимия и микробиология. 2009. Т. 45. № 2. С. 188.
11. *Середина В.П., Бурмистрова Т.И., Терещенко Н.Н.* Нефтезагрязненные почвы: свойства и рекультивация. Томск: Изд-во ТПУ, 2006. 270 с.
12. *Van Hamme J.D., Singh A., Ward O.P.* // Microbiol. Mol. Biol. Rev. 2003. V. 67. № 4. P. 503.
13. *Звягинцев Д.Г.* Методы почвенной микробиологии и биохимии. М.: Изд-во МГУ, 1991. 231 с.
14. *Хазиев Ф.Х.* Методы почвенной энзимологии. М.: Изд-во Наука, 2005. 252 с.
15. *Другов Ю.С., Родин А.А.* Анализ загрязненной почвы и опасных отходов. Практическое руководство. М.: Изд-во Бином, 2007. 263 с.
16. *Гринько А.А., Головки А.К.* // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 3. С. 204 [Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 3. P. 192].
17. *Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф.* // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 4. С. 443 [Petrol. Chemistry. 1984. V. 24. № 4. P. 460].
18. *Тимергазина А.Ф., Переходова Л.С.* // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2012. № 1. С. 1.
19. *Киреева Н.А., Водопьянов В.В., Мифтахова А.М.* Биологическая активность нефтезагрязненных почв. Уфа: Гилем, 2001. 376 с.
20. *Филатов Д.А., Гулая Е.В., Сваровская Л.И., Алтунина Л.К.* // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 1. С. 64. [Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 1. P. 59].
21. *Копытов М.А., Филатов Д.А., Алтунина Л.К.* // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 59 [Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 1. P. 58].