

ПРОВ 2010

ПРОВ 98

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ИНСТИТУТ БИОЛОГИИ ЮЖНЫХ МОРЕЙ  
ИМ. А. О. КОВАЛЕВСКОГО АН УССР

~ 6384-85 Дел.  
28.08.85

УДК 574.63(26)

Л. А. ГЕОРГА-КОПУЛОС, Э. П. ТАРХОВА

БИОДЕГРАДАЦИЯ НЕФТЯНЫХ  
ОСТАТКОВ В ПИЛОТНОЙ УСТАНОВКЕ

Институт Биологии  
Южных Морей АН УССР  
Библиотека  
№ 36 дел.

Г. СЕВАСТОПОЛЬ

Изучение биоценоза нефтяных остатков и их последующее преобразование заслуживает пристального внимания многих исследователей (Fuhs, 1961; Розанова, Кузнецов, 1975). И.К.Норенкова с соавторами (1978) в условиях длительного эксперимента (39 месяцев) установили, что окисление микроорганизмами метаноэфтеновой нефти приводит к накоплению продуктов неполного окисления циклоалканов, представленных карбоновыми нефтеновыми кислотами разного молекулярного веса, нефтеновыми полизамещенными кетокислотами и оксикислотами, а также  $\gamma$ -лактонами и спиртами. Зафиксировано новообразование и накопление нефтеновых кислот в культуральной среде микробиологического эксперимента.

Преобразование нефтей разного типа биоценозами микроорганизмов изучали Т.А.Симакова с соавторами (1970).

О.Г.Миронов, Д.А.Георга-Копулос (1979, 1981) в своих работах указывают на возможность заселения устойчивых фракций нефти (нефтяных остатков) различного рода морскими организмами, что приводит к значительному изменению их химического состава.

Задачей настоящей работы было изучение биоценоза и углеводородного состава нефтяных остатков и их последующее изменение в пилотной установке на нефтебазе "Шесхарис" в г. Новороссийске. Подобного рода исследования позволяют получить данные о биодеградации нефтяных остатков в условиях очистных сооружений.

#### Материал и методы исследования

Нефтяные остатки были взяты с нефтеловушек очистных сооружений в г.Новороссийске и перенесены на стенки аэротен-

ка пилотной установки. Через два месяца работы установки было изучено изменение качественного состава нефтяного остатка. Изучение углеводородного состава нефтяного остатка проводилось методом колоночной и газожидкостной хроматографии. При хроматографическом разделении органического вещества нефтяного остатка были получены следующие фракции: масла, бензолные и спиртобензолные смолы, асфальтогеновые кислоты и асфальтены. Масляную фракцию анализировали на газовом хроматографе "Хром-31" с пламенноионизационным детектором. Капиллярная колонка длиной 50 м заполнялась 2% апиезоном в бензоле. Температура в начале анализа равнялась 100°, программирование температуры велось до 240° со скоростью 2 об/мин. Температура камеры инъекции - 300° С. Газоноситель - гелий, давление в колонке 1 атм, чувствительность 1:1. Морфологию микробных клеток изучали в световом микроскопе с фазовым контрастом. Определение родовой принадлежности выделенных культур проводили по определителю Берги (1957).

#### Результаты исследований

Групповой состав нефтяных остатков был представлен маслами (66,5% смолистыми компонентами (24,7%) и асфальтенами (8,8%). Биота в первоначальных образцах была отмечена 2 видами микроорганизмов, относящихся к родам *Pseudomonas* и

*Mycobacterium*

Сравнивая исходный групповой состав с результатами, полученными через 2 месяца, следует отметить уменьшение углеводородных компонентов (масел) на 27,3%, содержание смолистых соединений увеличилось в 1,5 раза, а количество асфальтенов - в 2,8 раза (таблица).

Окисление масляной фракции в результате воздействия микроорганизмов в течение 2-х месяцев протекало довольно активно со значительными изменениями качественных и количественных показателей, характеризующих данную фракцию. Анализируя ее, следует отметить, что исходная проба состоит из углеводородов как нормального, так и изоостроения (рис. 1а).

Как видно из хроматограммы, углеводородами масляной фракции образован фон в виде "горба", на котором выделяются пики n-парафинов в диапазоне от  $C_{12}$  до  $C_{30}$ . Максимум алканов приходится на область пиков  $C_{15} - C_{16}$ . Изопреноидный ряд начинался с  $C_{14}$  и заканчивался фитаном ( $i - C_{20}$ ).

Таблица

## Групповой состав нефтяных остатков

Время	Масла	Смоли			Асфальтены		
		бензол-спиртовые	бензол-спиртовые	сумма	асфальтеновые	асфальтеновые	сумма
исходная	66,46	17,0	7,65	24,65	2,03	6,77	8,8
через 60 суток	39,20	20,7	15,4	31,1	6,0	18,7	24,7

По истечении 2-х месяцев в условиях биогенного окисления в пробе масляной фракции не наблюдались легкокипящие углеводороды, т.е. отсутствуют  $C_{12}-C_{15}$ . значительно уменьшилось число нормальных в 7,7 раза и изопреноидных в 9,8 раз углеводородов (рис. 1б). Хроматограмма 60 суток отличается увеличением нефтяного горба. Изопреноидный ряд углеводородов состоял из трех изоалканов  $i - C_{18}$ ,  $i - C_{19}$ ,  $i - C_{20}$ . Нормальные углеводороды были представлены алканами с и  $C_{16}$ .

до н С<sub>23</sub>.

Такое значительное изменение нефтяного остатка в углеводородном составе сопровождалось увеличением видового состава микроорганизмов, появлением простейших и диатомовых. Помимо микроорганизмов, относящихся к родам *Pseudomonas* и *Mycobacterium*, отмечены представители родов *Flavobacterium*, *Bacillus*, *Pseudobacterium*, *Micrococcus*.

Исходя из вышесказанного следует заключить, что микроорганизмы окисляли парафиновые углеводороды как нормально, так и изостроения. В качестве характерного показателя биохимического окисления масляной фракции нефтяного остатка следует привести отношение пристана к гептадекану  $\frac{C_{19}}{HC_{17}}$ , т.е. в исходной пробе это отношение составило 0,56, а в пробе после 2-х месяцев 0,70. Возрастание данного отношения углеводородов является необходимым и достоверным показателем для вывода о биологической деструкции нефтяного остатка, находящегося на стенках аэротека.

Таким образом, в условиях пилотной проточной установки за 2 месяца произошло увеличение разнообразия биоты от 2 до 6 родов, уменьшение углеводородных компонентов на 27,3%, увеличение асфальтенов в 2,8 раза, смолистых соединений - в 1,5 раза.

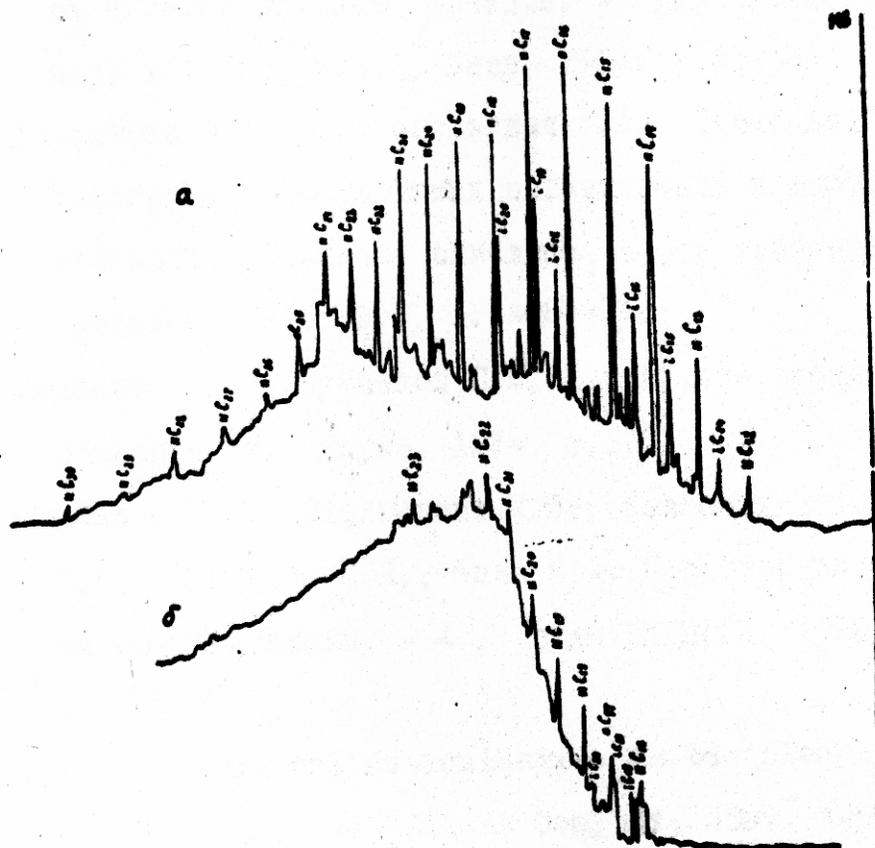


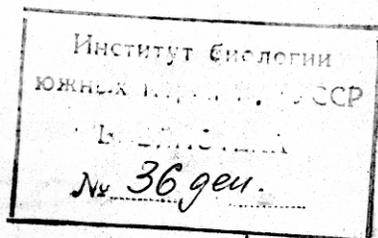
Рис. I. Хроматограммы масляной фракции нефтяного остатка

а - исходная проба

б - через 2 месяца

## Литература

1. Миронов О.Г., Георга-Копулос Л.А. О самоочищении морской воды от тяжелых нефтяных фракций. - Гидробиологический журнал, том XV, вып.3, Киев, 1979, с.42-46.
2. Миронов О.Г., Георга-Копулос Л.А. О самоочищении моря от тяжелых нефтяных фракций. - Гидробиологический журнал, том XVII, вып.1, Киев, 1981, с.45-48.
3. Норенкова И.К., Архангельская Р.А., Тарасова Т.К. Исследование водорастворимых органических веществ, образовавшихся в процессе окисления нефти микроорганизмами. - Геохимия, 1978, № 3, с. 408-414.
4. Розанова Е.П., Кузнецов С.И. Микрофлора нефтяных месторождений. М., Наука, 1974, с.198.
5. Симакова Т.Л., Стригалева Н.В., Колесник З.А., Норенкова И.К., Симонова Н.И., Шахс И.А. Преобразование нефти микроорганизмами. - Л., Труды ВНИИГРИ; 1970, вып. 281, с. 219.
6. Berguys S. Manual Determinative Bacteriology. - Baltimore. The Williams and Wilkins Company, 1957, 1094 pp.
7. Fuhs C.W. Der microbielle Abbau von Kolenwasserstoffen. - Archiv. Microbiol., v.39, 1961, 374 p.



печатается в соответствии с решением  
Ученого Совета Института биологии  
восточных морей им. Ковалевского АН УССР  
Пр. № 15 июля 1985 г.



ИЗДАТЕЛЬСТВО

В печать 6.08.85

Тир. 1

Цена 0-80

Зак. 32792

Производственно-издательский комбинат ВИНТИ  
Люберцы, Октябрьский пр., 403