

ПРОВ 2010

ПРОВ 98

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

~6385-85 ден.
29.08.85

УДК 574.63(26)

Л. А. ГЕОРГА-КОПУЛОС

К ВОПРОСУ О ТРАНСФОРМАЦИИ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ
В МОРСКОЙ ВОДЕ

Институт биологии
южных морей АН УССР

Б. Б. БОГДА

Л. 35 ден.

Севастополь 1985

Предшествующие исследования по деградации тяжелых нефтяных остатков (пелагической смолы) в море показали, что за длительный период времени (12 месяцев) происходят существенные изменения в групповом составе парафинов, смол и асфальтенов (Миронов, 1982).

Было также показано, что на поверхности нефтяных остатков развивается обильная микрофлора, а также другие группы морских организмов, участвующие в биodeградации нефти. В этой связи можно ожидать, что основные изменения в химическом составе нефтяных остатков будут происходить в тонком поверхностном слое, находящемся на границе с морской водой.

Объектом исследования послужило вещество нефтяного комка размером 5х15 см, выброшенного на побережье одного из Бермудских островов. Вещество комочка было нанесено на предметные стекла с лунками, которые затем помещали в проточный аквариум емкостью 1500 л. Время экспозиции составляло 18 месяцев. Анализу подвергали также исходное вещество (перед опытом). Снятие тонкого слоя представляет определенные методические трудности. Механический метод даже с применением микротомы из-за вязкости материала практически не применим. Поэтому поверхностный слой снимали химическим путем. Вынутые из аквариума стекла ополаскивали дистиллированной водой, высушивали, а затем помещали в химический стакан с 50 мл очищенного четыреххлористого углерода на 30 сек, за это время в раствор переходило 8 мг вещества, что составило толщину слоя около 0,04 мм. После отгонки растворителя, вещество разделяли методом колоночной хроматографии по методике Н.П.Силиной (1970) на пять фракций : масла, бензолъ-

ные и спиртобензольные смолы, асфальтены и асфальтогеновые кислоты. Масляную фракцию исследовали методом газо-жидкостной хроматографии и ик-спектрометрией. Использован газовый хроматограф "Хром-3И" с пламенно-ионизационным детектором. Колонка капиллярная длиной 50 м, заполнялась 25% Апиезоном в бензоле. Температура начала анализа составила 100°. Программирование температуры велось до 240°C со скоростью 2°/мин. Температура камеры инъекции - 300°C. Газоноситель - гелий, давление в колонке 1 атм. Чувствительность 1:1.

Инфракрасные спектры масляной фракции были получены на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре ИКС-29 в интервале частот 4200-1200 см⁻¹. При работе с этими образцами использовали разборные кюветы, состоящие из двух плоскопараллельных пластинок - оптических окон, изготовленные из C₆F₂.

Как видно из представленных результатов опыта (табл. I) групповой состав верхнего слоя нефтяного остатка существенно изменился. Количество масляной фракции уменьшилось вдвое. В группе смол произошло перераспределение, т.е. в 1,8 раза увеличились бензольные смолы, спиртобензольные смолы уменьшились в полтора раза, но общая сумма смол осталась почти прежней. Содержание асфальтенов увеличилось вдвое. В исходном образце не обнаружены асфальтогеновые кислоты, а в конце опыта их доля составила 6,19%. Интересно отметить, что аналогичное изменение наблюдалось и при анализе средней пробы (а не только поверхности) нефтяных остатков, находившихся в море (Миронов, 1982). Однако количественное изменение во фракциях было меньшим.

Обращает на себя внимание и тот факт, что различие в хими-

6325-85

ческом составе исходного вещества (количественное соотношение фракций) не влияли на ход процесса окисления. В обоих случаях происходило уменьшение масляных фракций, возрастание асфальтенов и смол.

Таблица I. Групповой состав верхнего
слоя нефтяного комочка (%)

Название фракции	Масла	Смолы		Общая сумма	Асфальтены		Общая сумма
		бензол	спирто-бензол		асфальт. к-ты	асфальтены	
Исходная	50,40	11,8	19,28	30,46	не обнаружены	19,14	19,14
Опыт	25,30	20,20	12,41	32,61	6,19	30,12	36,31

Значительные изменения произошли в масляной фракции. Так, исходная проба представляла собой смесь большого числа измеров, охватывающих диапазон парафинов от C_{10} до C_{26} . Максимум алканов приходится на область пиков $C_{19} - C_{20}$. Изопреноидный ряд на хроматограмме представлен тремя парафинами (C_{18} , C_{19} и фитаном (C_{20})). В хроматограмме после окончания эксперимента выделены лишь два углеводорода C_{18} и C_{20} (рис.1).

В данном эксперименте характер изменений в масляной фракции измеряли также методом ик-спектроскопии. На ик-спектрах исходной и опытной фракций масел отмечены интенсивные для CH , CH_2 , CH_3 групп ($3000-2850 \text{ см}^{-1}$). В результате опыта относительно содержание насыщенных соединений (алканов) снизилось в среднем в 6 раз (табл.2). В обеих фракциях отмечается появление интенсивных полос поглощения характерных для ароматических компонентов, относящихся к бензольному

6385-85

кольцу. Поглощение при 1520 см^{-1} в маслах указывает на присутствие моноциклических ароматических структур, представленных разными замещенными гомологами (Архангельская, 1975). Изменения в содержании ароматических соединений в сторону увеличения сосредотачиваются в опытной фракции, причем наблюдаемые в этом случае изменения наиболее существенны в группе карбоновых кислот ($1600-1550 \text{ см}^{-1}$), в сравнении с исходной фракцией масел, где они практически не обнаружены. Высокомолекулярные кислоты также претерпели изменения: четко обнаруживалось присутствие соединений типа жирных кислот (полосы поглощения $1290-1230 \text{ см}^{-1}$), признаки которых в спектре исходной фракции отсутствовали.

Таблица 2. Значение оптических плотностей масляной фракции, приведенных к полосе 1460 см^{-1} .

Условия опыта	1290-1230	1420	1520	1590-1575	1600	2900	3000
Исходная	-	0,02	0,07	0,02	-	0,22	0,40
Опыт	0,04	-	0,03	-	0,11	0,05	0,09

Это свидетельствует, что произошло уменьшение алкановых и увеличение ароматических соединений. Поверхность пелагической смолы нефтяной лунки заселяла разнообразная микрофлора (нити, палочки, вибрионы, кокки), но в отличие от микрофлоры, снятой со стекла, не покрытого смолой, больше по размеру и разнообразней.

Необходимо отметить оседание на поверхности пелагической смолы нефтяной лунки наряду с бактериями большого коли-

6385-85

чества инфузорий, которые активно питались бактериями. Такая же картина наблюдалась и при нахождении свежей нефти на поверхности моря (Миронов, Авдеева, 1978).

Итак, на поверхности пелагической смолы происходило изменение группового состава нефтяных фракций : уменьшение вдвое масляных компонентов и одновременное увеличение доли асфальтеновых. В масляной фракции подвергались окислению значительное число алканов, изменились ароматические углеводороды.

58-513
6315-85

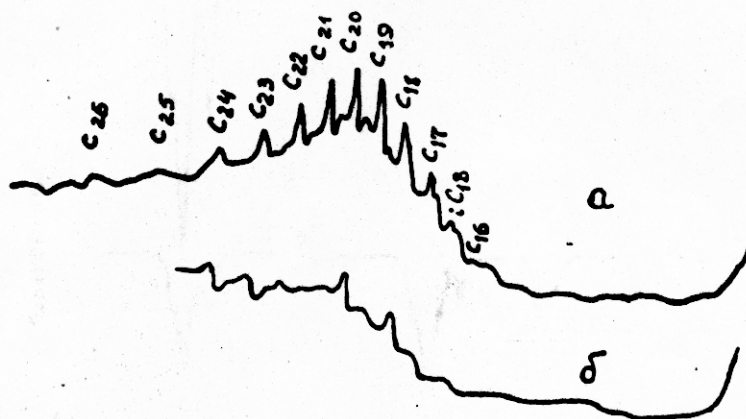


Рис. I. Хроматограммы масляной фракции:

а - исходная фракция;

б - опытная фракция;

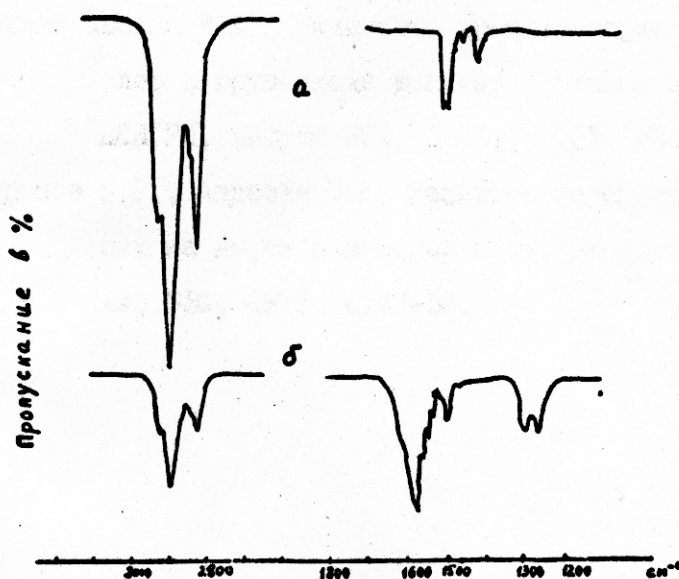


Рис. 2. ИК-спектры масляной фракции:

а - исходная фракция;

б - опытная фракция;

Институт Биологии
Южная группа Ин-т СССР

Л. 35 ден.

Литература

1. Миронов О.Г. Биodeградация нефти в морской среде. В сб. "Человек и биосфера", выпуск 7, Из-во Московского Госуниверситета, 1982, с.110-129.
2. Силина Н.П. Методика определения группового состава битумоида. Тр./ВНИГРИ, 1970, с.168-171/.
3. Архангельская Р.А. Применение хроматографии в тонком слое к групповому анализу нефтяных смол. Тр. ВНИГРИ, выпуск 371, 1975, с.115-123.
4. Миронов О.Г., Авдеева С.У. Развитие сообщества простейших на нефти в морской воде. Биологические науки, №10, 1978, с.48-50.

6325-85

6385-85

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



В печать 6.08.85

Тир. /

Цена /-00

Зак. 32191

Производственно-издательский комбинат ВИНИТИ
Льберца, Октябрьский пр., 403