

**БИОГЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ
ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ. СООБЩЕНИЕ 1. АСФАЛЬТЕНЫ****Т.В. Чешкова, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин, Е.Ю. Коваленко**

Татьяна Викторовна Чешкова (ORCID 0000-0002-7761-6968)*, Татьяна Анатольевна Сагаченко (ORCID 0000-0003-1221-8456), Раиса Сергеевна Мин (ORCID 0000-0002-1019-3622), Елена Юрьевна Коваленко (ORCID 0000-0001-9224-1482)

Лаборатория гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, Российская Федерация, 634055

E-mail: chtv12@mail.ru*, dissovet@ipc.tsc.ru, rsm@ipc.tsc.ru, kovalenko@ipc.tsc.ru

С использованием метода селективной химической деструкции изучено влияние биогенного окисления высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения аборигенной почвенной микрофлорой (лабораторный эксперимент) на состав структурных фрагментов, связанных через сульфидные и эфирные мостики в макромолекулах ее асфальтеновых компонентов. Хемоллиз эфирных и сульфидных связей в макромолекулах асфальтенов осуществляли с помощью трибромиды бора и бориды никеля соответственно. Состав структурных фрагментов, связанных через сульфидные и эфирные мостики, выявляли путем ГХ–МС анализа с использованием DFS прибора «TERMO–scientific». Установлено, что биодеструкция асфальтенов сопровождается изменением качественного и молекулярного состава серосвязанных и эфиросвязанных соединений. Среди соединений, идентифицированных в продуктах химической деструкции асфальтенов биодegradированной нефти, ниже доля ароматических углеводородов и выше относительное содержание гетероорганических соединений, более заметное для структур, связанных через серу. Стабильным остается преобладание насыщенных углеводородов, которые в биоокисленных асфальтенах преимущественно связаны через кислород. В процессе биодegradации наиболее заметно изменяется молекулярный состав обоих типов связанных алканов, представленных в исследуемых образцах n-алканами и изоалканами. Среди эфиросвязанных и серосвязанных алканов, идентифицированных в продуктах химической деструкции биомодифицированных асфальтенов, ниже относительное содержание углеводородов линейного строения, в составе которых повышается доля высокомолекулярных соединений и гомологов с четным числом атомов углерода. Среди эфиросвязанных изоалканов заметно снижается содержание пристана и фитана, что свидетельствует об участии изопреноидов в процессе микробиального окисления. Полученная информация позволяет более детально оценить влияние процесса биодegradации на состав и структуру асфальтенов.

Ключевые слова: тяжелая нефть, почвенная микрофлора, биодegradация, асфальтены, химическая деструкция, состав связанных фрагментов

Для цитирования:

Чешкова Т.В., Сагаченко Т.А., Мин Р.С., Коваленко Е.Ю. Биогенное окисление смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелой нефти. Сообщение 1. Асфальтены. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 110–118. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.12t.

For citation:

Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Min R.S., Kovalenko E.Yu. Biogenic oxidation of resin-asphaltene components of heavy oil – Part 1: Asphaltenes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 11. P. 110–118. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.12t.

BIOGENIC OXIDATION OF RESIN-ASPHALTENE COMPONENTS OF HEAVY OIL –PART 1: ASPHALTENES

T.V. Cheshkova, T.A. Sagachenko, R.S. Min, E.Yu. Kovalenko

Tatyana V. Cheshkova (ORCID 0000-0002-7761-6968)*, Tatyana A. Sagachenko (ORCID 0000-0003-1221-8456), Raisa S. Min (ORCID 0000-0002-1019-3622), Elena Yu. Kovalenko (ORCID 0000-0001-9224-1482)

Laboratory of Heteroorganic Petroleum Compounds, Institute of Petroleum Chemistry of SB of the RAS, Akademicheskii ave., 4, Tomsk, 634055, Russia

E-mail: chtv12@mail.ru*, dissovet@ipc.tsc.ru, rsm@ipc.tsc.ru, kovalenko@ipc.tsc.ru

An effect of biogenic oxidation of high-viscosity oil from the Ashalchinskoye oilfield by native soil microflora (laboratory experiment) on the composition of structural fragments bound through sulfide and ether bridges in the macromolecules of its asphaltene components is investigated by using the method of selective chemical destruction. Chemolysis of ether and sulfide bonds in asphaltene macromolecules was carried out using boron tribromide and nickel boride, respectively. Composition of structural fragments linked through sulfide and ether bridges was revealed by GC-MS analysis using a DFS instrument "TERMO-scientific". It has been found out that the biodegradation of asphaltenes is accompanied by changes in the qualitative and molecular composition of sulfur- and ether-bound compounds. The share of aromatic hydrocarbons is lower, while the relative content of heteroorganic compounds is higher in the compounds identified in the products of chemical destruction of asphaltenes of biodegraded oil. This is most noticeable in structures bound through sulfur. However, the prevalence of saturated hydrocarbons, which in biooxidized asphaltenes are predominantly bound through oxygen, remains stable. This is the molecular composition of bound alkanes of both types represented by n-alkanes and isoalkanes in the samples under study, which changes most noticeably in the course of biodegradation. The relative content of linear hydrocarbons, where the share of macromolecular compounds and homologues with an even number of carbon atoms increases, is lower in the ether- and sulfur-bound alkanes identified in the products of chemical destruction of biomodified asphaltenes. The content of pristane and phytane in the ester-bound isoalkanes is noticeably decreased, which suggests the participation of isoprenoids in the process of microbial oxidation. The information obtained allows a more detailed assessment of the influence of the biodegradation process on the composition and structure of asphaltenes.

Key words: heavy oil, soil microflora, biodegradation, asphaltenes, chemical destruction, composition of bound fragments

ВВЕДЕНИЕ

Биодеградация – один из основных факторов самореабилитации экосистемы от загрязнений нефтью и нефтепродуктами [1]. Эффективность процессов биодеструкции нефтяных компонентов в значительной степени зависит от их строения и активности углеводородокисляющих микроорганизмов. В результате исследований биотрансформации индивидуальных углеводородов, многокомпонентных смесей индивидуальных веществ, относящихся к разным классам, и образцов пластовых нефтей установлено, что способность компонентов нефти к биогенному окислению уменьшается в ряду *n*-алканы, разветвленные алканы (изоалканы, изопреноиды), циклоалканы, арены, асфальтены, смолы [2, 3]. Большая часть опубликованных работ

посвящена утилизации насыщенных и ароматических углеводородов. Исследованию биоразложения смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) не уделялось должного внимания, так как считалось, что их сложно построенные макромолекулы устойчивы к воздействию микроорганизмов [4]. Однако в последнее время интерес к таким работам существенно возрос [5-10]. Одной из причин этого является повышение в общем объеме добываемого углеводородного сырья доли тяжелых нефтей, в том числе биодegradированных. Высокое содержание высокомолекулярных гетероатомных соединений – смол и асфальтенов – значительно осложняет процессы добычи, транспортировки и переработки таких нефтей из-за образования асфальтосмолопарафиновых отложений в пласте, в скважинном и нефтеперекачивающем оборудовании и дезактивации катализаторов процессов нефтепереработки

[11-13]. Глобальные масштабы приобретает и проблема восстановления загрязненных ими экосистем. Снижение концентрации нефтяных загрязнений, в частности смол и асфальтенов, возможно за счет активации аборигенной микрофлоры загрязненных объектов. В работах [6, 14-19] показано, что микроорганизмы почвы используют асфальтены и смолы в качестве источника углерода и энергии. Процесс утилизации сопровождается заметными изменениями структурно-групповых характеристик усредненных молекул САВ. Биодеструкции подвергаются линейные и разветвленные алкильные фрагменты макромолекул смол и асфальтенов, насыщенные циклические структуры и ароматические кольца, содержащие гетероатомы.

Опубликованные данные свидетельствуют о том, что смолы и асфальтены нефти участвуют в процессах окисления микроорганизмами почвы и позволяют получить общее представление о характере изменения их структуры.

В то же время известно, что часть атомов серы и кислорода, присутствующая в составе смол и асфальтенов, участвует в образовании сульфидных и эфирных мостиков, через которые осуществляется связь отдельных структурных фрагментов между собой или с поликонденсированным ядром макромолекулы САВ [20, 21]. В работе [22] обсуждаются данные о влиянии биодegradации аборигенной почвенной микрофлорой на состав структурных фрагментов, связанных через серу и кислород в составе сложных высокомолекулярных образований масел тяжелой нефти. Показано, что в маслах биодegradированной нефти в связанном виде присутствуют алканы, три- и тетрациклические ароматические углеводороды. О-связанные *n*-алканы преобладают над О-связанными изопренанами и, в отличие от S-связанных *n*-алканов, преимущественно представлены низкомолекулярными гомологами. Jenisch-Anton с соавторами исследовали влияние аэробных бактерий *Nocardioides simplex*, которые широко представлены в почвах и на очистных сооружениях, на состав соединений, сшитых сульфидными мостиками в структуре макромолекул, образованных низкомолекулярными углеводородными фрагментами высокосернистой нефти [23]. Сравнение продуктов десульфуризации исходных и биодegradированных образцов показало, что биоразложению в первую очередь подвергаются фрагменты, представленные серосвязанными *n*-алканами. Сведения о влиянии биогенного окисления аборигенной почвенной микрофлорой на состав фрагментов, связанных через серу и кислород в макромолекулах асфальтенов и смол тяжелых

нефтей, в научной литературе не представлены. Получение такой информации позволит более детально оценить влияние этого процесса на состав и структуру смол и асфальтенов.

В данном сообщении обсуждаются результаты изучения состава серо- и эфирсвязанных соединений в структуре асфальтенов тяжелой нефти Ашальчинского месторождения (Республика Татарстан, Россия) до и после ее биодegradации аборигенной почвенной микрофлорой. Ашальчинская нефть относится к классу битуминозных (ρ 978 кг/м³ при 20 °С) и характеризуется высоким содержанием асфальтенов (6,4% мас.) и смол (26,2% мас.). Выбор нефти обусловлен также тем, что в настоящее время на Ашальчинском месторождении (оцениваемые запасы 10248 тыс. т) ведется стабильная добыча жидких углеводородов с дебитом около 1000 т/сут [24].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Биодegradацию нефти осуществляли микрофлорой грунта на основе биогумуса и низинного торфа в течение 180 сут. Подробное описание методики лабораторного эксперимента изложено в работе [16].

Выделение асфальтенов из исходной (А) и биодegradированной нефти (АБ) проводили по стандартной методике [25]. Согласно опубликованным данным [16], биодеструкция асфальтенов в условиях опыта составила 52,2%.

Элементный состав образцов А и АБ определяли на автоматическом анализаторе С, Н, S, N «Vario EL Cube».

Процесс разрушения связей С-О и С-S в эфирных и сульфидных мостиках осуществляли с использованием трибромида бора и бориды никеля соответственно. Методики проведения селективных химических реакций детально описаны в [21].

Состав структурных фрагментов, связанных через сульфидные и эфирные мостики в макромолекулах асфальтенов до и после биодegradации, анализировали методом хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС). Условия получения спектров приведены в работе [21]. Реконструкцию молекулярно-массового разделения (масс-хроматограмм) различных типов соединений проводили с использованием характеристических ионов на основе хроматограмм по полному ионному току с помощью программы Xcalibur. Для идентификации индивидуальных соединений использовали литературные данные и компьютерную библиотеку масс-спектров Национального института стандартов и технологий (NIST).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, асфальтены исходной и биодegradированной нефти различаются по содержанию гетероатомов и атомному отношению Н/С.

Таблица 1

**Характеристика асфальтенов
до и после биодegradации**

Table 1. Characteristics of asphaltenes before and after the biodegradation

Образец	Содержание, % мас.					Н/С _{ат.}
	С	Н	N	S	O	
А	75,04	6,19	1,59	9,35	7,38	0,99
АБ	72,99	6,82	0,93	4,92	14,34	1,12

Изменение гетероатомного состава наиболее ярко проявляется для соединений кислорода. В асфальтенах биодegradированной нефти содержание кислорода много выше (14,34%), чем в асфальтенах исходной нефти (7,38%). Такое существенное увеличение общего числа атомов кислорода напрямую свидетельствует о микробиологическом окислении макромолекул асфальтеновых компонентов. Наблюдаемое снижение числа атомов серы и азота в макромолекулярной структуре асфальтенов может быть связано как с биодеструкцией алифатических фрагментов, содержащих эти гетероатомы, так и с окислением гетероатомов в циклических ароматических фрагментах макромолекул асфальтенов, которое приводит к их разложению [26, 27]. Что касается изменения атомного отношения Н/С, то наблюдаемое его увеличение, свидетельствующее о росте насыщенности молекул асфальтенов, вероятнее всего связано с деструкцией нафтеновых фрагментов в их структуре [16].

Методом селективной химической деструкции установлено, что в структуре асфальтенов как исходной, так и биодegradированной нефти присутствуют фрагменты, связанные через сульфидные и эфирные мостики. Из сопоставления данных количественного распределения продуктов разрушения С–S и С–O мостиковых связей следует, что в результате окислительной трансформации выход жидких продуктов химической деструкции асфальтеновых молекул увеличивается. В случае деструкции связи С–S с 33,3 до 56,2%, а в случае деструкции связи С–O с 8,9 до 32,1%. Преобладание в составе продуктов химической деструкции АБ растворимых продуктов десульфуризации может свидетельствовать о том, что в структуре А доля биодоступных фрагментов, связанных через

кислород, выше доли биодоступных серосвязанных фрагментов. По данным [7], среди эфиросвязанных структурных фрагментов асфальтенов более восприимчивы к биоразложению фрагменты, связанные с ядром их макромолекул через функциональную группу сложных эфиров.

Как следует из данных табл. 2, О- и S- связанные фрагменты в молекулах А и АБ представлены сложной смесью насыщенных и ароматических углеводородов (УВ) и гетероорганических соединений (ГОС).

В молекулах А, среди обоих типов связанных соединений, установлены алканы нормального и разветвленного строения, *n*-алкилциклопентаны, *n*-алкилциклогексаны, хейлантаны, гопаны, *n*-алкилбензолы, *n*-алкилтолуолы, фенилалканы с различным положением фенильного заместителя, нафталины, фенантрены и дибензотиофены. В составе эфиросвязанных фрагментов дополнительно идентифицированы этиловые эфиры *n*-алкановых кислот, а в составе серосвязанных фрагментов – стераны и *n*-алкановые кислоты.

Состав продуктов разрушения сульфидных и эфирных мостиков в молекулах АБ отличается от состава одноименных продуктов в молекулах А (табл. 2). Так в составе S– и O–связанных фрагментов АБ отсутствуют *n*-алкилциклоалканы и хейлантаны, но дополнительно обнаружены *n*-алк-1-ены с четным числом атомов углерода. В составе серосвязанных соединений исчезают низкомолекулярные стераны C₂₁–C₂₂ и появляются высокомолекулярные *n*-алкановые кислоты. Состав эфиросвязанных фрагментов отличается более широким набором этиловых эфиров *n*-алкановых кислот. Этиловые эфиры *n*-алкановых кислот и *n*-алк-1-ены с четным числом атомов углерода, вероятнее всего, являются продуктами геохимической трансформации исходного органического вещества, которые были захвачены макромолекулами керогена и затем наследовались образующимися из него асфальтенами [28–30]. В процессе биодegradации сложная структура А разрушается и закупоренные в ней соединения высвобождаются. Образование жирных кислот состава C₂₀–C₂₉ можно рассматривать как результат бактериального окисления структурных фрагментов макромолекул А, представленных связанными через серу *n*-алканами [31].

Результаты ГХ–МС анализа свидетельствуют о том, что в условиях эксперимента биодеструкция асфальтеновых компонентов сопровождается изменением качественного и молекулярного состава соединений, связанных в их структуре через сульфидные и эфирные мостики.

Состав жидких продуктов химической деструкции эфирных (С-О) и сульфидных (С-S) связей в молекулах асфальтенов исходной и биодеградированной нефти

Table 2. Composition of liquid products of chemical destruction of ether (C-O) and sulfide (C-S) bonds in asphaltene molecules of original and biodegraded oil

Соединение, m/z	Асфальтены			
	исходные		биодеградированные	
	С-S	С-O	С-S	С-O
Алифатические углеводороды				
<i>n</i> -алк-1-ены, 55	не иден.	не иден.	C ₁₄ , C ₁₆ , C ₁₈ , C ₂₀	C ₁₄ , C ₁₆ , C ₁₈
<i>n</i> -алканы, 57, 71	C ₁₅ -C ₃₁	C ₁₃ -C ₂₇	C ₁₄ -C ₃₁	C ₁₄ -C ₃₂
метилалканы, 57, 71	C ₁₆ -C ₂₇	C ₁₃ -C ₂₄	C ₁₅ -C ₃₁	C ₁₃ -C ₂₆
изопреноидные алканы	C ₁₈ -C ₂₀	C ₁₈ -C ₂₀	C ₁₈ -C ₂₀	C ₁₈ -C ₂₀
<i>n</i> -алкилциклопентаны, 68, 69	C ₁₅ -C ₂₈	C ₁₄ -C ₂₄	не иден.	не иден.
<i>n</i> -алкилциклогексаны, 82, 83	C ₁₅ -C ₂₉	C ₁₂ -C ₂₃	не иден.	не иден.
хейлантаны, 191	C ₂₃ -C ₂₅	C ₂₀ -C ₂₆	не иден.	не иден.
гопаны, 191	C ₂₇ , C ₂₉ -C ₃₃	C ₂₇ -C ₃₂	C ₂₇ , C ₂₉ -C ₃₃	C ₂₇ -C ₃₂
стераны, 217	C ₂₁ -C ₂₂ , C ₂₇ -C ₃₀	не иден.	C ₂₇ -C ₂₉	C ₂₇ -C ₂₉
Ароматические углеводороды				
<i>n</i> -алкилбензолы, 92	C ₁₅ -C ₂₉	C ₁₁ -C ₂₄	C ₁₅ -C ₂₈	C ₁₄ -C ₃₁
<i>n</i> -алкилтолуолы, 105	C ₁₅ -C ₂₈	C ₁₃ -C ₁₈	C ₁₆ -C ₂₉	C ₁₄ -C ₂₁
фенилалканы, 91	C ₁₇ -C ₁₉	C ₁₇ -C ₁₉	C ₁₇ -C ₁₉	C ₁₇ -C ₁₉
нафталины, 128 +14	C ₁ -C ₄	C ₀ -C ₃	C ₃ -C ₄	C ₁ -C ₃
фенантрены, 178+14	C ₀ -C ₄	C ₀ -C ₃	C ₀ -C ₂	C ₀ -C ₃
Гетероорганические соединения				
дибензотиофен, 184+14	C ₀ -C ₂	C ₀ -C ₁	C ₀ -C ₂	C ₀ -C ₁
<i>n</i> -алкановые кислоты, 60	C ₁₅ -C ₁₉	не иден.	C ₁₅ -C ₂₉	не иден.
этиловые эфиры <i>n</i> -алкановых кислот, 88	не иден.	C ₁₈ , C ₂₀	не иден.	C ₁₄ -C ₂₆

Из данных количественного распределения идентифицированных соединений следует, что процесс биодеградации приводит к заметному снижению в составе обоих типов связанных фрагментов доли ароматических углеводородов (АУ) и увеличению относительного содержания ГОС, более заметного для структур, связанных через серу (рис. 1).

При этом в составе идентифицированных соединений стабильным остается преобладание насыщенных УВ, которые в биоокисленном образце преимущественно представлены соединениями, связанными через кислород. Повышенное содержание эфирсвязанных насыщенных УВ в структуре АБ может быть связано как с микробиальным окислением С-S связей до сульфоксидов и сульфонов в макромолекулах А [23], так и с биоокислением S-связанных углеводородов до карбоксилсодержащих структур. Такое предположение хорошо согласуется с результатами ГХ-МС анализа (табл. 2), согласно которым в составе продуктов десульфурзации АБ существенно увеличивается набор *n*-алкановых кислот.

В данной работе мы уделили внимание характеристике серосвязанных и эфирсвязанных алканов, для которых при биодеградации наблюдаются наиболее заметные изменения в групповом и молекулярном составе.

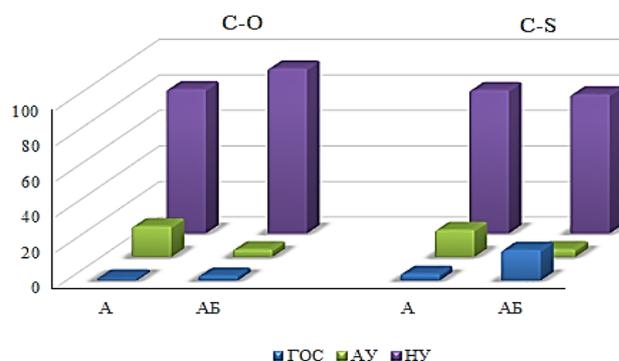


Рис. 1. Распределение насыщенных (НУ) и ароматических (АУ) углеводородов и гетероорганических соединений (ГОС) в продуктах химической деструкции эфирных (С-О) и сульфидных (С-S) мостиков асфальтенов исходной (А) и биодеградированной (АБ) нефти

Fig. 1. Distribution of saturated (SH) and aromatic (AH) hydrocarbons and heteroorganic compounds (HOC) in the products of chemical degradation of ether (C-O) and sulfide (C-S) bridges of asphaltene in the original (A) and biodegraded (AB) oils

Согласно данным, приведенным в табл. 2, S- и O-связанные алканы, идентифицированные в продуктах селективной химической деструкции молекул А и АБ, представлены линейными, разветвленными и изопреноидными структурами. Из сравнения соответствующих масс-хроматограмм

(рис. 2, 3) следует, что в процессе биодegradации содержание обоих типов связанных *n*-алканов уменьшается на фоне увеличения концентрации разветвленных структур (рис. 2б и 3б). В случае эфирсвязанных алканов заметно выражены признаки биодegradации пристана и фитана, что свидетельствует об участии изопреноидов в процессе микробного окисления [2].

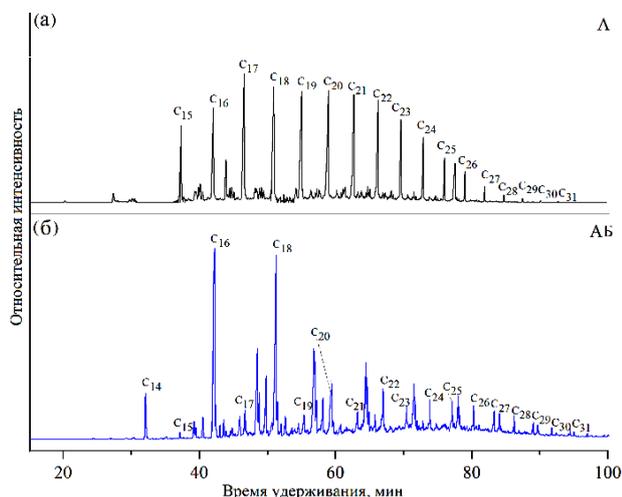


Рис. 2. Масс-хроматограмма продуктов деструкции связей C-S в молекулах А (а) и АВ (б) по фрагментному иону m/z 71
Fig. 2. Mass chromatogram of the products of C-S bond cleavage in A (a) and AB (б) molecules at m/z 71

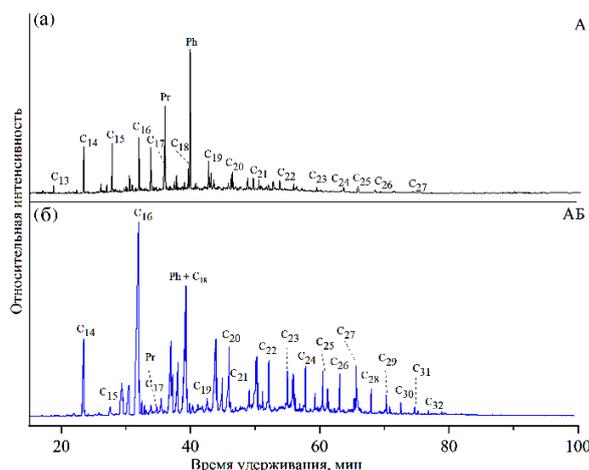


Рис. 3. Масс-хроматограмма продуктов деструкции связей C-O в молекулах А (а) и АВ (б) по фрагментному иону m/z 71
Fig. 3. Mass chromatogram of the products of C-O bond cleavage in A (a) and AB (б) molecules at m/z 71

Как видно на рис. 2 и 3 для АВ после разрушения сульфидных (рис. 2б) и эфирных мостиков (рис. 3б) наблюдается увеличение доли высокомолекулярных соединений в составе S- и O-связанных *n*-алканов. Повышение относительного содержания высокомолекулярных гомологов может быть связано как с большей устойчивостью высоко-

комолекулярных линейных алканов к биодegradации [32-34], так и с их образованием в процессе метаболизма бактериальной массы [35, 36]. В составе обоих типов связанных *n*-алканов возрастает относительное содержание гомологов с четным числом атомов углерода, что свидетельствует о микробном окислении асфальтенов [31, 36].

ВЫВОДЫ

Выявлена направленность изменения состава серо- и эфирсвязанных структурных фрагментов в макромолекулах асфальтенов тяжелой нефти Ашальчинского месторождения в процессе ее биоокисления аборигенной почвенной микрофлорой грунта.

1. Установлено, что биодеструкция асфальтенов сопровождается изменением качественного и молекулярного состава соединений, связанных в их структуре через сульфидные и эфирные мостики. В составе соединений, идентифицированных в продуктах химической деструкции биоокисленных образцов, ниже доля ароматических углеводородов и выше относительное содержание гетероорганических соединений. Стабильным остается преобладание насыщенных углеводородов, которые в биоокисленных асфальтенах преимущественно связаны через кислород.

2. Показано, что в процессе биодegradации наиболее заметно изменяется молекулярный состав связанных алканов, представленных в исходных и биоокисленных асфальтенах нормальными и разветвленными структурами. Среди эфиро- и серосвязанных алканов, идентифицированных в продуктах химической деструкции биомодифицированных асфальтенов, ниже относительное содержание углеводородов линейного строения, в составе которых выше доля высокомолекулярных соединений и гомологов с четным числом атомов углерода. Для эфирсвязанных изоалканов характерно снижение содержания пристана и фитана, что свидетельствует об участии изопреноидов в процессе микробного окисления.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031200185-6).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out within the framework of the state task of the IKHN SB RAS, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (R&D 121031200185-6).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Jabbar N.M., Alardhi S.M., Mohammed A.K., Salih I.K., Albayati T.M.** Challenges in the implementation of bioremediation processes in petroleum-contaminated soils: A review. *Environ. Nanotechnol. Monitor. Manag.* 2022. V. 18. 100694. DOI: 10.1016/j.enmm.2022.100694.
2. **Peters K.E., Walters C.C., Moldovan J.M.** The Biomarker Guide. Cambridge: Cambridge University Press. 2005.
3. **Brzeszcz J., Kaszycki P.** Aerobic bacteria degrading both n-alkanes and aromatic hydrocarbons: an undervalued strategy for metabolic diversity and flexibility. *Biodegradation.* 2018. V. 29. P. 359–407. DOI: 10.1007/s10532-018-9837-x.
4. **Larter S., Huang H., Adams J., Bennet B., Jokanola O., Oldenburg T., Jones M., Head I., Riediger C., Fowler M.** The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface: Part II – Geological controls on subsurface biodegradation fluxes and constraints on reservoir–fluid property prediction. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 2006. V. 90. P. 921–938. DOI: 10.1306/01270605130.
5. **Liao Y., Geng A., Huang H.** The influence of biodegradation on resins and asphaltenes in the Liaohe Basin. *Organic. Geochem.* 2009. V. 40. N 3. P. 312–320. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2008.12.006.
6. **Копытов М.А., Филатов Д.А., Алтунина Л.К.** Биодеструкция высокомолекулярных гетероатомных компонентов тяжелой нефти. *Нефтехимия.* 2014. Т. 54. № 1. С. 59–65. DOI: 10.7868/S0028242113040084.
7. **Pan Y., Liao Y., Zheng Y.** Effect of biodegradation on the molecular composition and structure of asphaltenes: Clues from quantitative Py–GC and THM–GC. *Organic. Geochem.* 2015. V. 86. P. 32–44. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2015.06.002.
8. **Borisova L.S., Fursenko E.A.** Effect of biodegradation processes on the composition and structure of asphaltenes in West Siberian oils. *Georesources.* 2018. V. 20. N 4. P. 301 – 307. DOI: 10.18599/grs.2018.4.301-307.
9. **Nzila A., Musa M.M.** Current Knowledge and Future Challenges on Bacterial Degradation of the Highly Complex Petroleum Products Asphaltenes and Resins. *Front. Environ. Sci.* 2021. V. 9. 779644. DOI: 10.3389/fenvs.2021.779644.
10. **Chand P., Dutta S., Mukherji S.** Slurry phase biodegradation of heavy oily sludge and evidence of asphaltene biotransformation. *J. Environ. Manag.* 2022. V. 324. N 4. 116315. P. 1-11. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.116315.
11. **Zuo P., Qu S., Shen W.** Asphaltens: Separations, structural analysis and applications. *J. En. Chem.* 2019. V. 34. P. 186–207. DOI: 10.1016/j.jechem.2018.10.004.
12. **Миллер В.К., Иванова Л.В., Мансур Г., Уэртас Будилова С.К., Кошелев В.Н., Примерова О.В.** Структурные особенности смол и асфальтенов нефтей месторождений Удмуртии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 113–118. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6370.
13. **Колчина Г.Ю., Полегаева О.Ю., Леонтьев А.Ю., Мовсумзаде Э.М., Логинова М.Е., Колчин А.В.** Анализ состава и структуры тяжелых нефтей по данным ЯМР-спектроскопии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 6. С. 94–101. DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6783.
14. **Туров Ю.П., Гузньева М.Ю.** Моделирование процесса биодegradации нефти. *Нефтехимия.* 2004. Т. 44. № 5. С. 393–400.

REFERENCES

1. **Jabbar N.M., Alardhi S.M., Mohammed A.K., Salih I.K., Albayati T.M.** Challenges in the implementation of bioremediation processes in petroleum-contaminated soils: A review. *Environ. Nanotechnol. Monitor. Manag.* 2022. V. 18. 100694. DOI: 10.1016/j.enmm.2022.100694.
2. **Peters K.E., Walters C.C., Moldovan J.M.** The Biomarker Guide. Cambridge: Cambridge University Press. 2005.
3. **Brzeszcz J., Kaszycki P.** Aerobic bacteria degrading both n-alkanes and aromatic hydrocarbons: an undervalued strategy for metabolic diversity and flexibility. *Biodegradation.* 2018. V. 29. P. 359–407. DOI: 10.1007/s10532-018-9837-x.
4. **Larter S., Huang H., Adams J., Bennet B., Jokanola O., Oldenburg T., Jones M., Head I., Riediger C., Fowler M.** The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface: Part II – Geological controls on subsurface biodegradation fluxes and constraints on reservoir–fluid property prediction. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 2006. V. 90. P. 921–938. DOI: 10.1306/01270605130.
5. **Liao Y., Geng A., Huang H.** The influence of biodegradation on resins and asphaltenes in the Liaohe Basin. *Organic. Geochem.* 2009. V. 40. N 3. P. 312–320. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2008.12.006.
6. **Kopytov M.A., Filatov D.A., Altunina L.K.** Biodegradation of high-molecular-mass heteroatomic components of heavy oil. *Petrol. Chem.* 2014. V. 54. N 1. P. 58–64. DOI: 10.1134/S0965544113040087.
7. **Pan Y., Liao Y., Zheng Y.** Effect of biodegradation on the molecular composition and structure of asphaltenes: Clues from quantitative Py–GC and THM–GC. *Organic. Geochem.* 2015. V. 86. P. 32–44. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2015.06.002.
8. **Borisova L.S., Fursenko E.A.** Effect of biodegradation processes on the composition and structure of asphaltenes in West Siberian oils. *Georesources.* 2018. V. 20. N 4. P. 301 – 307. DOI: 10.18599/grs.2018.4.301-307.
9. **Nzila A., Musa M.M.** Current Knowledge and Future Challenges on Bacterial Degradation of the Highly Complex Petroleum Products Asphaltenes and Resins. *Front. Environ. Sci.* 2021. V. 9. 779644. DOI: 10.3389/fenvs.2021.779644.
10. **Chand P., Dutta S., Mukherji S.** Slurry phase biodegradation of heavy oily sludge and evidence of asphaltene biotransformation. *J. Environ. Manag.* 2022. V. 324. N 4. 116315. P. 1-11. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.116315.
11. **Zuo P., Qu S., Shen W.** Asphaltens: Separations, structural analysis and applications. *J. En. Chem.* 2019. V. 34. P. 186–207. DOI: 10.1016/j.jechem.2018.10.004.
12. **Miller V.K., Ivanova L.V., Mansur G., Uertas Budilova S.K., Koshelev V.N., Primerova O.V.** The structural features of resins and asphaltenes of crude oils from Udmurtia oilfields. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2021. V. 64. N 10. P. 113–118 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6370.
13. **Kolchina G.Y., Poletaeva O.Y., Leontev A.Y., Movsumzade E.M., Loginova M.E., Kolchin A.V.** Analysis of composition and structure of heavy oils by NMR spectroscopy. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2023. V. 66. N 6. P. 94–101 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6783.

15. **Филатов Д.А., Копытов М.А., Алтунина Л.К.** Микробное окисление высокомолекулярных гетероатомных соединений тяжелой нефти в модельной почвенной системе. *Биотехнология*. 2012. № 5. С. 76–85.
16. **Филатов Д.А., Кривцов Е.Б., Свириденко Н.Н., Головки А.К., Алтунина Л.К.** Биогенное окисление высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения и ее гетероорганических соединений. *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 4. С. 386–393. DOI: 10.7868/S0028242117040050.
17. **Filatov D.A., Kopytov M.A., Ovsyannikova V.S., Elchaninova E.A.** Microbial oxidation of high viscosity bitumen in soil. *Euras. Chem.-technol. j.* 2018. V. 20. N 2. P. 159–168. DOI: 10.18321/ectj692.
18. **Minai-Tehrani D., Rohanifar P., Azami S.** Assessment of Bioremediation of Aliphatic, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions of Oil-Sludge-Contaminated Soil. *Internat. J. of Environ. Sci. and Technol.* 2015. N 12. P. 1253–1260. DOI: 10.1007/s13762-014-0720-y.
19. **Zargar A.N., Kumar A., Sinha A., Kumar M., Skiadas I., Mishra S., Srivastava P.** Asphaltene biotransformation for heavy oil upgradation. *AMB Express*. 2021. N 11. 127. DOI: 10.1186/s13568-021-01285-7.
20. **Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strausz O.P.** Molecular Structure of Athabasca Asphaltene: Sulfide, Ether, and Ester Linkages. *Energy Fuels*. 1997. V. 11. N 6. P. 1171–1187. DOI: 10.1021/ef970027c.
21. **Сергун В.П., Чешкова Т.В., Сагаченко Т.А., Мин Р.С.** Структурные фрагменты, содержащие сульфидные и эфирные связи в молекулах высоко- и низкомолекулярных асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское. *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 1. С. 13–18. DOI: 10.7868/S0028242115040103.
22. **Антипенко В.Р., Баканова О.С., Филатов Д.А.** Изменение углеводородного состава ашальчинской нефти при ее биодegradации аборигенной почвенной микрофлорой в лабораторных условиях. *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 5. С. 508–515. DOI: 10.1134/S0028242119050022.
23. **Jenisch-Anton A., Adam P., Michaelis W., Connan J., Herrmann D., Rohmer M., Albrecht P.** Molecular evidence for biodegradation of geomacromolecules. *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2000. V. 64. N 20. P. 3525–3537. DOI: 10.1016/S0016-7037(00)00441-5.
24. **Маганов Н., Ибрагимов Н., Хисамов Р., Зарипов А., Мотина Л., Мехеев Е.** Опыт разработки мелкозалегающих залежей тяжелой нефти. *Oil Gas J. Russia*. 2015. Т. 9. № 7. С. 60–63.
25. **Богомолов А.И., Гайле А.А., Громова В.В.** Химия нефти и газа. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние. 1981. 358 с.
26. **Pineda-Flores G., Mesta-Howard A.M.** Petroleum asphaltens: generated problematic and possible mechanisms. *Revista Latinoamericana de Microbiol.* 2001. V. 43. N 3. P. 143–150.
27. **Oldenburg T.B.P., Jones M., Huang H., Bennett B., Shafiee N.S., Head I., Larter S.R.** The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface – Part 4. Destruction and production of high molecular weight non-hydrocarbon species and destruction of aromatic hydrocarbons during progressive in-reservoir biodegradation. *Organic Geochem.* 2017. V. 114. P. 57–80. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2017.09.003.
28. **Yang C.P., Liao Z.W., Zhang L.H., Creux P.** Some biogenic-related compounds occluded inside asphaltene aggregates. *Energy Fuels*. 2009. V. 23. N 2. 820–827. DOI: 10.1021/ef8007294.
29. **Zhao J., Liao Z.W., Zhang L.H., Creux P., Yang C.P., Chrostowska A., Zhang H.Z., Graciaa A.** Comparative
14. **Turov Yu.P., Guznyaeva M.Yu.** Simulation of petroleum biodegradation process. *Petrol. Chem.* 2004. V. 44. N 5. P. 363–369.
15. **Filatov D.A., Kopytov M.A., Altunina L.K.** Microbial oxidation high-molecular heteroatomic components of heavy oil in soil model system. *Biotechnol.* 2012. N 5. P. 76–85 (in Russian).
16. **Filatov D.A., Krivtsov E.B., Sviridenko N.N., Golovko A.K., Altunina L.K.** Biogenic oxidation of the high-viscosity oil the Ashal'chinskoe field hetero compounds. *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. N 8. P. 649–656. DOI: 10.1134/S0965544117080059.
17. **Filatov D.A., Kopytov M.A., Ovsyannikova V.S., Elchaninova E.A.** Microbial oxidation of high viscosity bitumen in soil. *Euras. Chem.-Technol. J.* 2018. V. 20. N 2. P. 159–168. DOI: 10.18321/ectj692.
18. **Minai-Tehrani D., Rohanifar P., Azami S.** Assessment of Bioremediation of Aliphatic, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions of Oil-Sludge-Contaminated Soil. *Internat. J. Environ. Sci. Technol.* 2015. N 12. P. 1253–1260. DOI: 10.1007/s13762-014-0720-y.
19. **Zargar A.N., Kumar A., Sinha A., Kumar M., Skiadas I., Mishra S., Srivastava P.** Asphaltene biotransformation for heavy oil upgradation. *AMB Express*. 2021. N 11. 127. DOI: 10.1186/s13568-021-01285-7.
20. **Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strausz O.P.** Molecular Structure of Athabasca Asphaltene: Sulfide, Ether, and Ester Linkages. *Energy Fuels*. 1997. V. 11. N 6. P. 1171–1187. DOI: 10.1021/ef970027c.
21. **Sergun V.P., Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Min R.S.** Structural Units with Sulfur and Ether/Ester Bonds in Molecules of High- and Low-Molecular-Weight Asphaltens of Usa Heavy Oil. *Petrol. Chem.* 2016. V. 56. N 1. P. 10–15. DOI: 10.1134/S0965544115060109.
22. **Antipenko V.R., Bakanova O.S., Filatov D.A.** Change in the hydrocarbon composition of ashal' chinskoe crude oil via biodegradation by indigenous soil microflora under laboratory conditions. *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. N 9. P. 961–967. DOI: 10.1134/S0965544119090020.
23. **Jenisch-Anton A., Adam P., Michaelis W., Connan J., Herrmann D., Rohmer M., Albrecht P.** Molecular evidence for biodegradation of geomacromolecules. *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2000. V. 64. N 20. P. 3525–3537. DOI: 10.1016/S0016-7037(00)00441-5.
24. **Maganov N., Ibragimov N., Khisamov R., Zaripov A., Motina L., Mekheev E.** Experience in the Development of Shallow Heavy Oil Deposits. *Oil Gas J. Russia*. 2015. V. 7. P. 60–63 (in Russian).
25. **Bogomolov A.I., Gaile A.A., Gromova V.V.** Chemistry of oil and gas. L.: Khimiya. Leningr. otd-nie. 1981. 358 p. (in Russian).
26. **Pineda-Flores G., Mesta-Howard A.M.** Petroleum asphaltens: generated problematic and possible mechanisms. *Revista Latinoamericana de Microbiol.* 2001. V. 43. N 3. P. 143–150.
27. **Oldenburg T.B.P., Jones M., Huang H., Bennett B., Shafiee N.S., Head I., Larter S.R.** The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface – Part 4. Destruction and production of high molecular weight non-hydrocarbon species and destruction of aromatic hydrocarbons during progressive in-reservoir biodegradation. *Organic Geochem.* 2017. V. 114. P. 57–80. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2017.09.003.

- studies on compounds occluded inside asphaltene hierarchically released by increasing amounts of H₂O₂/CH₃COOH. *Appl. Geochem.* 2010. V. 25. N 9. P. 1330–1338. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2010.06.003.
30. **Cheng B., Yang C.P., Du J.Y., Zhao J., Liao Z.W.** Determination of the series of even carbon numbered n-alk-1-enes trapped inside geomacromolecules. *Marine Petroleum Geology*. 2014. V. 51. P. 49–51. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2013.11.013.
 31. **Heath D.J., Lewis C.A., Rowland S.J.** The use of high temperature gas chromatography to study the biodegradation of high molecular weight hydrocarbons. *Organic Geochem.* 1997. V. 26. N 11–12. P. 769–785. DOI: 10.1016/S0146-6380(97)00067-3.
 32. **Nzila A.** Current status on the degradation of aliphatic and aromatic petroleum hydrocarbons by thermopylic microbes and future perspectives. *Internat. J. Environ. Res. Publ. Health.* 2018. V. 15. N 12. 2782. DOI: 10.3390/ijerph15122782.
 33. **Chand P., Dutta S., Mukherji S.** Slurry phase biodegradation of heavy oily sludge and evidence of asphaltene biotransformation. *J. Environ. Manag.* 2022. V. 324. 116315. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.116315.
 34. **Connan J.** Biodegradation of crude oils in reservoirs. *Advances in Petroleum Geochemistry*, Academic Press. 1984. P. 299–335. DOI: 10.1016/B978-0-12-032001-1.50011-0.
 35. **Ekpo B.O., Oyo-lta O.E., Wehner H.** Even-n-alkane/alkene predominances in surface sediments from the Calabar River, SE Niger Delta, Nigeria. *Naturwissenschaften.* 2005. V. 92. P. 341–346. DOI: 10.1007/s00114-005-0639-8.
 28. **Yang C.P., Liao Z.W., Zhang L.H., Creux P.** Some biogenic-related compounds occluded inside asphaltene aggregates. *Energy Fuels.* 2009. V. 23. N 2. 820–827. DOI: 10.1021/ef8007294.
 29. **Zhao J., Liao Z.W., Zhang L.H., Creux P., Yang C.P., Chrostowska A., Zhang H.Z., Graciaa A.** Comparative studies on compounds occluded inside asphaltene hierarchically released by increasing amounts of H₂O₂/CH₃COOH. *Appl. Geochem.* 2010. V. 25. N 9. P. 1330–1338. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2010.06.003.
 30. **Cheng B., Yang C.P., Du J.Y., Zhao J., Liao Z.W.** Determination of the series of even carbon numbered n-alk-1-enes trapped inside geomacromolecules. *Marine Petroleum Geology*. 2014. V. 51. P. 49–51. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2013.11.013.
 31. **Heath D.J., Lewis C.A., Rowland S.J.** The use of high temperature gas chromatography to study the biodegradation of high molecular weight hydrocarbons. *Organic Geochem.* 1997. V. 26. N 11–12. P. 769–785. DOI: 10.1016/S0146-6380(97)00067-3.
 32. **Nzila A.** Current status on the degradation of aliphatic and aromatic petroleum hydrocarbons by thermopylic microbes and future perspectives. *Internat. J. Environ. Res. Publ. Health.* 2018. V. 15. N 12. 2782. DOI: 10.3390/ijerph15122782.
 33. **Chand P., Dutta S., Mukherji S.** Slurry phase biodegradation of heavy oily sludge and evidence of asphaltene biotransformation. *J. Environ. Manag.* 2022. V. 324. 116315. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.116315.
 34. **Connan J.** Biodegradation of crude oils in reservoirs. *Advances in Petroleum Geochemistry*, Academic Press. 1984. P. 299–335. DOI: 10.1016/B978-0-12-032001-1.50011-0.
 35. **Ekpo B.O., Oyo-lta O.E., Wehner H.** Even-n-alkane/alkene predominances in surface sediments from the Calabar River, SE Niger Delta, Nigeria. *Naturwissenschaften.* 2005. V. 92. P. 341–346. DOI: 10.1007/s00114-005-0639-8.

Поступила в редакцию 07.07.2023
Принята к опубликованию 20.07.2023

Received 07.07.2023
Accepted 20.07.2023