

原油模拟生物降解的饱和烃色谱分析

张 渠, 梁 舒, 张志荣, 把立强, 郑伦举

(中国石化 石油勘探开发研究院 无锡实验地质研究所, 江苏 无锡 214151)

摘要: 生物降解对原油的影响是至关重要的。通过喜氧细菌对原油进行生物降解模拟实验, 以及对模拟产物的饱和烃色谱分析研究, 发现原油中的正构烷烃首先被降解, Pr/C_{17} 和 Ph/C_{18} 比值逐渐变大, 而 OEP 值和 Pr/Ph 比值基本不变。当类异戊二烯烷烃 (Pr, Ph) 发生降解时, Pr/C_{17} 和 Ph/C_{18} 比值反而降低, Pr/Ph 和 OEP 值已无法测定或可能是不真实的。原油遭受生物降解后, 饱和烃色谱参数产生变化。原油的油质越轻, 生物降解的速度越快。

关键词: 生物降解; 喜氧细菌; 模拟实验; 色谱分析

中图分类号: TE135

文献标识码: A

生物降解对石油的影响和破坏是非常大的, 目前的研究较少。大多数研究者认为, 地下石油的降解主要是由于喜氧细菌作用的缘故^[1,2]。而 Larter (2003) 在无锡实验地质研究所学术报告会上提出, 目前地球上 50% 的石油由于生物降解而消耗了, 其主要的降解作用是厌氧状态下进行的。李明宅等 (1997) 用厌氧微生物对煤进行降解研究, 最终产生甲烷和二氧化碳^[9]。在成熟油和沥青气相色谱图上, 正构烷烃具有典型的主峰。正构烷烃的分布取决于有机源岩类型、成熟度、运移和生物降解等因素。Winter 和 Willian (1969) 认为, 生物降解造成了正构烷烃的消耗, 它发生在其他化合物类明显变化之前, 包括无环类异戊二烯类姥姣烷和植烷, 轻微生物降解油的 Pr/C_{17} 和 Ph/C_{18} 比非生物降解的相关油要高^[3]。Chosson 等 (1992) 认为, 生物降解的强度取决于选用的细菌培养^[4]。本文运用喜氧细菌对塔里木海相原油和南洋油田陆相原油进行生物降解模拟实验并对其产物进行饱和烃色谱分析, 对饱和烃色谱参数的变化进行了研究。

1 实验

1.1 生物降解实验

在 250 ml 的三角烧瓶中加入大约 20 ml 原油, 所用原油是塔里木盆地海相轻质原油 (S72, T204) 和南阳油田的陆相稠油 (魏 40), 分别加入约 150 ml 无菌水、5 ml 无机介质和细菌, 所用细菌是由四川

同生生物工程有限责任公司提供的混合细菌, 烧瓶口用 6~ 8 层纱布封口, 30~ 35 °C 水浴恒温振荡进行模拟实验, 每 15 d 定期取样进行原油的组分分离, 将所得到的饱和烃组分进行气相色谱分析。

1.2 无机介质配置

所用的无机介质有如下组分组成: 每升水含 1 g $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$, 1 g $NaCl$, 0.5 g NH_4NO_3 , 0.4 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.4 g $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 0.01 g $FeCl_3$, 0.1 g 酵母膏。调节 pH 值到 6.8~ 7.2 之间。121 °C 温度, 30 min 灭菌。

1.3 原油样品的分离

将原油样品用 0.2 ml 氯仿溶样, 用 30 ml 正己烷沉淀过滤除去沥青质, 用柱层析、薄层或液相色谱进行族组分分离, 分别得到饱和烃、芳烃和非烃组分。所得饱和烃组分应尽快进行色谱分析。若色谱分析不能立刻进行, 应将样品瓶置于冰箱中 (-18 °C 以下)。

1.4 气相色谱分析

饱和烃组分用 HP6890 气相色谱仪分析。分析条件如下: 进样温度 300 °C, 检测器 (FID) 温度 310 °C, 饱和烃分析的升温程序: 80 °C (3 min) — 3 °C/min — 310 °C (20 min), 载气为恒流 1 ml/min 的氮气。

2 结果与讨论

我们对原始原油和生物降解模拟实验产物的饱和烃组分进行气相色谱分析和研究, 其结果见图 1

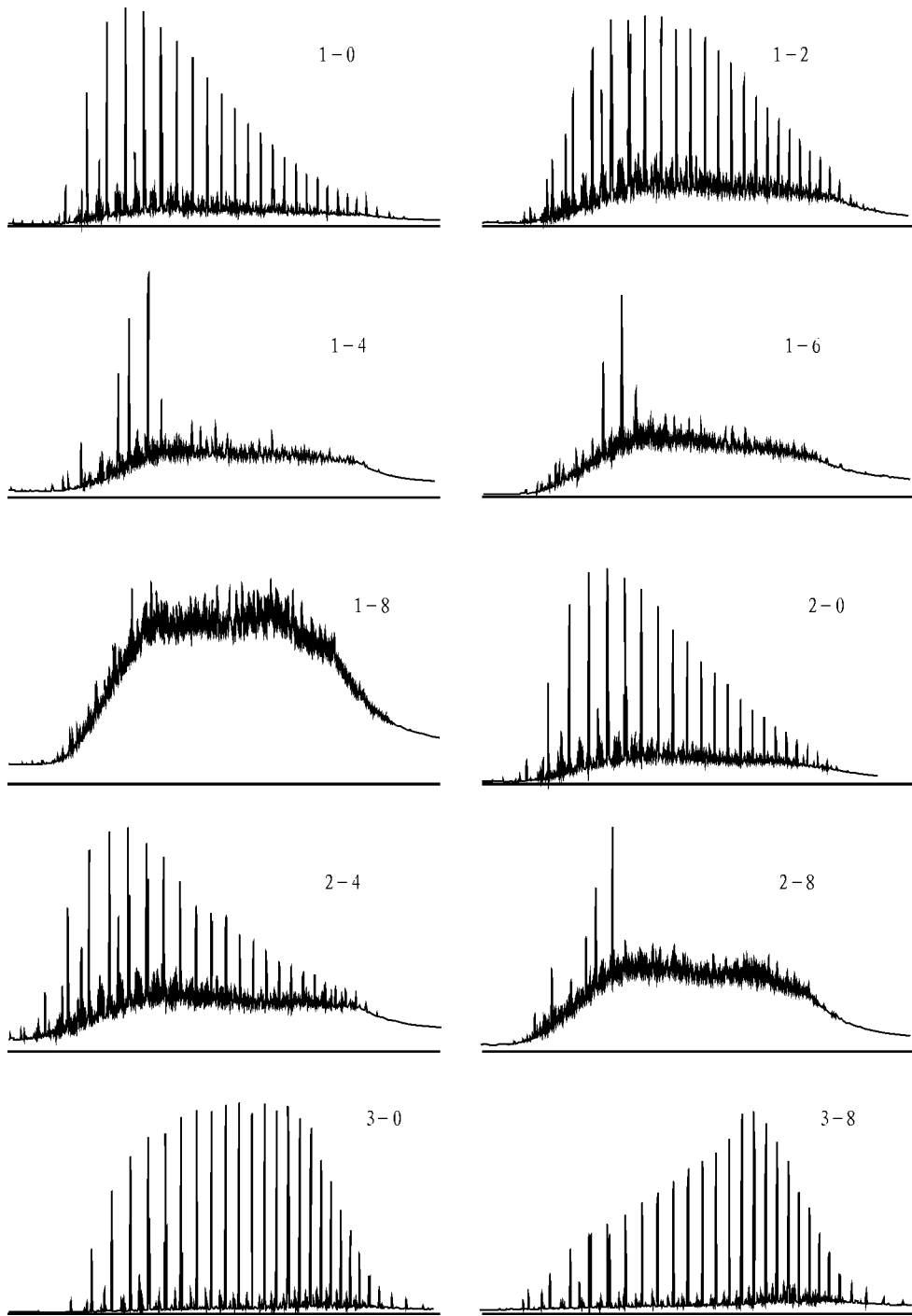


图 1 原油生物降解模拟产物的饱和烃色谱图

Fig. 1 Chromatograms of saturated hydrocarbon in the biodegraded products of crude oil

和表 1。

从图 1(1号原油)可以看出原油中的正构烷烃首先被降解,其次是类异戊二烯烷烃(如 Pr, Ph)。在原油生物降解的初始阶段,即正构烷烃降解阶段,Pr/C₁₇和 Ph/C₁₈比值逐渐变大,如 1 号原油(S72)的Pr/C₁₇和 Ph/C₁₈比值的变化范围分别为 0.363~16.011和 0.475~9.727;而 OEP 值和 Pr/Ph 比值基本不变,1 号原油的 OEP 值和 Pr/Ph 比值在

0.924到 1.069 和 0.805 到 0.875 之间;2 号原油(T204)和 3 号原油(魏 40)情况类似。当类异戊二烯烷烃发生生物降解时 Pr/C₁₇和 Ph/C₁₈比值反而降低,1 号原油的 Pr/C₁₇和 Ph/C₁₈比值分别从 16.011变为 1.876,从 9.727 变为 3.385;Pr/Ph 和 OEP 值已无法测定或可能是不真实的(表 1)。

从表 1 和图 1 还可以看出,同一种菌种对不同的原油所产生的降解速度是不一样的,油质越轻,降

表 1 原油模拟产物饱和烃色谱分析参数表

Table 1 GC analytical parameters of saturated hydrocarbon in the biodegraded products of crude oil

井号	样品编号	模拟时间/d	OEP	Pr/ C ₁₇	Ph/ C ₁₈	Pr/ Ph
S72 (塔河)	1-0	0	1.034	0.363	0.475	0.828
	1-1	15	0.944	0.593	0.688	0.805
	1-2	30	0.924	0.970	1.078	0.827
	1-3	45	1.069	6.050	10.45	0.875
	1-4	60	—	16.011	9.727	0.764
	1-5	75	—	9.948	7.962	0.772
	1-6	90	—	10.17	7.236	0.576
	1-7	105	—	3.781	2.501	0.620
T204 (塔河)	1-8	120	—	1.876	3.385	0.874
	2-0	0	0.967	0.349	0.477	0.755
	2-1	15	1.014	0.410	0.536	0.830
	2-2	30	0.953	0.448	0.584	0.766
	2-4	60	1.011	0.735	0.980	0.797
	2-5	75	0.785	1.609	1.653	0.761
	2-6	90	1.210	4.940	3.965	0.703
	2-7	105	—	8.078	9.250	0.757
魏 40 (南阳)	2-8	120	—	4.934	8.028	0.749
	3-0	0	1.056	0.436	0.435	0.931
	3-1	15	1.053	0.560	0.545	0.988
	3-2	30	1.053	0.638	0.623	0.937
	3-4	60	1.052	0.666	0.651	0.953
	3-5	75	1.019	0.856	0.818	0.988
	3-6	90	1.031	0.901	0.857	0.978
	3-7	105	1.019	1.668	1.595	0.932
3-8	120	1.022	1.132	1.071	0.897	

解速度越快。1号原油经2个月的生物降解,正构烷烃已消耗干净,2号原油则需4个月的时间,而3号原油的正构烷烃似乎刚开始降解消耗。

本次生物降解模拟实验发现,大量的原油在生物降解过程中损失了, Larter 等(2003)认为原油生物降解的最终产物是甲烷和二氧化碳,由于本次模拟实验是在有氧敞开体系下进行的,所以最终产物无法检测,今后应进行厌氧条件下的生物降解模拟实验,对原油和原油的最终产物进行系统的研究。

Seifert 和 Moldovan(1979)认为,姥鲛烷和植烷的抗生物降解能力强于正烷烃,但弱于多环生标物^[6,7]。生物降解油通常缺失正烷烃,但仍有姥鲛烷和植烷及其它类异戊二烯(图2b中)^[5,8]。本次生物降解模拟实验产物的饱和烃气相色谱分析结果证实了上述观点。

3 结论

通过对原油模拟生物降解实验的饱和烃气相色谱分析研究,我们认为:

1) 原油的生物降解首先消耗了正构烷烃,发生于其它化合物类明显变化之前,包括无环类异戊二

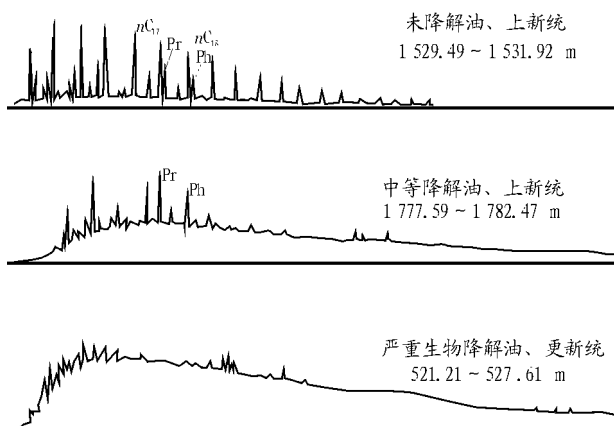


图 2 美国海湾沿岸 3 种不同生物降解的相关石油的气相色谱图^[8]

Fig. 2 Chromatograms of crude oil from USA coast, which has been biodegraded in three different degree

烯类姥鲛烷和植烷。轻微的生物降解油的 Pr/ C₁₇ 和 Ph/ C₁₈ 比高于未生物降解的相关油,此时 OEP 值和 Pr/ Ph 基本保持不变。

2) 姥鲛烷和植烷的抗生物降解能力强于正烷烃,但弱于多环生标物。生物降解油通常缺失正烷烃,但仍有姥鲛烷和植烷及其它类异戊二烯。当类

异戊二烯烷烃发生生物降解时 Pr/C₁₇ 和 Ph/C₁₈ 比值反而降低。

3) 通常情况下同一种菌种对不同性质的原油所产生的降解速度是不一样的, 油质越轻, 降解速度越快。

4) 生物降解过程中大量的原油被消耗掉了, 其最终产物为甲烷和二氧化碳。

致谢: 本研究所用的混合细菌由四川同生生物工程有限责任公司提供, 并得到邓宇教授的热情帮助和指导, 在此一并表示感谢!

参考文献:

1 Milner C W D, Rogers M A, Evans C R. Petroleum transformations in reservoirs [J]. Journal of Geochemical Exploration, 1977, 7: 103~ 153

2 Palmer S L. Effect of water washing on C₁₅ hydrocarbon fraction of oils from northwrest Palawan, Philipines [J]. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 1984, 68: 137~ 149

3 Winters J C, Williams J A. Microbiological Alteration of Crude Oil in

the Reservoir [M]. American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, New York Meeting Preprints, 1969, 14(4): 22~ 31

4 Chosson P, Connan J, Desseret D, et al. In vitro biodegradation of steranes and terpanes: a clue to understanding geological situations [A]. In: Moldowan J M, Albrecht P, Philp R P, eds. Biological Markers in Sediments and Petroleum [C]. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N J, 1992. 320~ 349

5 Moldowan J M, Sundaraman P, Salvatori T, et al. Source correlation and maturity assessment of select oils and rocks from the Central Adratic Basin (Italy and Yugoslavia) [A]. In: Moldowan J M, Albrecht P, Philp R P, eds. Biological Markers in Sediments and Petroleum [C]. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N J, 1992. 370~ 401

6 Seifert W K, Moldowan J M. The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oil [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1979, 43: 111~ 126

7 Seifert W K, Moldowan J M, Demaison, G J. Source correlation of biodegraded oils [J]. Organic Geochemistry, 1976, 6: 633~ 643

8 彼得斯 K E, 莫尔多万 J M. 生物标记化合物指南 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1995. 178~ 187

9 李明宅. 煤的厌氧微生物降解研究 [J]. 石油实验地质, 1997, 19 (3): 274~ 277

GAS CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF SIMULATED BIODEGRADED SATURATED HYDROCARBON

Zhang Qu, Liang Shu, Zhang Zhirong, Ba Liqiang, Zhen Lunju

(Wuxi Research Institute of Experimental Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China)

Abstract: For crude oil, the influence of biodegradation is very important. Biodegradation of crude oil was simulated by aerophile bacteria, and the saturated hydrocarbon of the products was analyzed by GC. It was shown that the *n*-alkanes would be biodegraded first, and the value of Pr/C₁₇ and Ph/C₁₈ would be increased, but the value of OEP and Pr/Ph would be kept no changes. When the isoprenoids (Pr, Ph) began to be biodegraded, the value of Pr/C₁₇ and Ph/C₁₈ would be reduced, and the value of Pr/Ph and OEP could not be measured or they were not the true value. After crude oil has been biodegraded, the parameters of saturated hydrocarbon in GC analysis should be changed. Lighter the crude oil is, faster will it be biodegraded.

Key words: biodegradation; aerophile bacteria; simulation experiment; gas chromatographic analysis