

Оригинальная статья / Original article

УДК:665.613 (547-32)

DOI: 10.18470/1992-1098-2024-1-8



Исследование структурных параметров нефтяных кислот и оценка их экологической опасности

Людмила В. Иванова, Ольга А. Стоколос, Элеонора С. Демиденко, Владимир Н. Кошелев

Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

Контактное лицо

Людмила В. Иванова, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической химии и химии нефти РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина; 119991 Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д.65, корп.1.

Тел. +74995078411

Email ivanova.l@gubkin.ruORCID <https://orcid.org/0000-0002-3288-095X>**Формат цитирования**

Иванова Л.В., Стоколос О.А., Демиденко Э.С., Кошелев В.Н. Исследование структурных параметров нефтяных кислот и оценка их экологической опасности // Юг России: экология, развитие. 2024. Т.19, N 1. С. 77-84. DOI: 10.18470/1992-1098-2024-1-8

Получена 6 февраля 2023 г.

Прошла рецензирование 17 мая 2023 г.

Принята 25 сентября 2023 г.

Резюме

Исследование структурных параметров нефтяных кислот, выделенных из нефти месторождения Приозерное и оценка их экологической опасности.

Объектом исследования являлись нефтяные кислоты, выделенные из нефти месторождения Приозерное. Исследования проводились с привлечением современных инструментальных методов: ИКС, ЯМР¹³C, ЯМР¹H, элементный анализ.

Подтверждена окисленность исследуемой нефти. Экстракцией дихлорметаном и последующим анализом органической вытяжки с помощью ИК Фурье-спектроскопии доказано присутствие нефтяных кислот в водной фазе, что представляет серьезную угрозу живым организмам, обитающим в почве и природных водоемах данного региона. Установлены структурные параметры «средних» молекул нефтяных кислот, выделенных методом выщелачивания из трех дистиллятных фракций данной нефти. Установлено, что полученные продукты имеют молекулярную массу 294–574 а.е.м. и содержат от 20 до 40 атомов углерода, большая часть которых входит в состав нафтеновых структур. Наряду с нефтяными кислотами в состав продуктов выщелачивания входят неомыляемые компоненты.

Сравнение структурных параметров «средних» молекул продуктов, выделенных из фракций исследуемой нефти, с данными описанными в научной литературе позволяет квалифицировать кислоты, содержащиеся в нефти месторождения Приозерное, как вещества с повышенной токсичностью, что требует поиска путей решения проблемы обеспечения экологической безопасности данного региона.

Ключевые слова

Нефтяные кислоты, окисленность нефти, нефтепроявления, структура нефтяных кислот, токсичность.

Study of structural parameters of petroleum acids and analysis of their possible negative impact on the environment

Ludmila V. Ivanova, Olga A. Stokolos, Eleonora S. Demidenko and Vladimir N. Koshelev

I.M. Gubkina Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow, Russia

Principal contact

Ludmila V. Ivanova, Professor, Department of Organic Chemistry and Petroleum Chemistry, Gubkin University; 65/1 Leninsky Ave, Moscow, Russia 119991.

Tel. +74995078411

Email ivanova.l@gubkin.ru

ORCID <https://orcid.org/0000-0002-3288-095X>

How to cite this article

Ivanova L.V., Stokolos O.A., Demidenko E.S., Koshelev V.N. Study of structural parameters of petroleum acids and analysis of their possible negative impact on the environment. *South of Russia: ecology, development*. 2024; 19(1):77-84. (In Russ.) DOI: 10.18470/1992-1098-2024-1-8

Received 6 February 2023

Revised 17 May 2023

Accepted 25 September 2023

Abstract

Study of the structural parameters of petroleum acids isolated from oil from the Priozernoye field and analysis of their possible negative impact on the environment.

The object of the study is and naphthenic acids isolated from the oil of the Priozernoye field. The research was carried out using modern instrumental methods: gas-liquid chromatography, IR-spectroscopy, ^{13}C NMR, ^1H NMR spectroscopy and elemental analysis.

The high degree of oxidation of the oil studied was confirmed. Extraction with dichloromethane and subsequent analysis of the organic extract using IR-Fourier spectrometry proved that part of the petroleum acids entered the aqueous phase, which poses a serious threat to the biological diversity of this region. The structural parameters of "medium" molecules of petroleum acids isolated by leaching from three distillate fractions of this oil have been established. It is shown that the products isolated during leaching have a molecular weight of 294–574 amu and contain from 20 to 40 carbon atoms, most of which are part of the naphthenic structures. Along with petroleum acids, leaching products include hydrocarbons.

Comparison of the structural parameters of the products isolated from the fractions of the studied oil with the data in the scientific literature allows us to qualify the acids contained in the oil of the Priozernoye field as being substances with high toxicity, which requires finding ways to solve the problem of ensuring the environmental safety of this region.

Key Words

Naphthenic acids, oil oxidation degree, oil shows, naphthenic acids structure, toxicity.

ВВЕДЕНИЕ

Нефть является одним из серьезных источников загрязнения окружающей среды [1; 2]. Значительный ущерб наносится природным экосистемам как в результате внештатных ситуаций при аварийных разливах на суше и на воде, так и в результате несовершенства технологических процессов обращения с нефтью, например, из-за неудовлетворительной очистки нефтесодержащих сточных вод.

Нефть представляет собой сложную смесь углеводородов и гетероатомсодержащих соединений, которые отличаются по своим физико-химическим свойствам, в том числе, по способности растворяться в воде и, соответственно, обладают разной степенью токсичности по отношению к живым организмам, обитающим в природных водоемах [3]. Одним из классов соединений, обладающих относительно высокой по сравнению с другими компонентами нефти растворимостью в воде, являются нефтяные кислоты, представляющие собой группу многочисленных природных алифатических и циклических карбоновых кислот, содержащихся в средних и тяжелых фракциях нефти. При аварийных разливах нефти данная группа соединений в виде солей попадает в природные водоемы, оказывая отрицательное влияние на живые организмы, обитающие в них. Повышенная концентрация нефтяных кислот обнаруживается в промышленных сточных водах, образующихся при переработке нефтяного сырья и битумозных пород [4], что также приводит к серьезным экологическим последствиям [5].

Учитывая негативное воздействие нефтяных кислот на окружающую среду, важное значение приобретают методы их мониторинга и удаления из нефтезагрязненных вод [6]. В настоящее время разработаны десятки аналитических методов для полуквантитативного определения общего содержания нефтяных, в том числе нафтеновых, кислот в пробах воды с применением современных инструментальных методов, таких как ИК-Фурье-спектметрия [7], масс-спектметрия [8], включая масс-спектметрию десорбционной электрораспылительной ионизации [9; 10].

Предложены также различные технологии для удаления нафтеновых кислот из технической воды с использованием различных адсорбентов, например, на основе водонерастворимой поли(β -циклодекстрин-лимонной кислоты) [11], материалов на основе ксерогеля [12], амино-функционализированных наночастиц оксида железа [13].

Для решения задач, связанных с мониторингом содержания нефтяных кислот в загрязненных водоемах и в промышленных сточных водах, а также для разработки эффективных методов их удаления из природных и промышленных объектов необходимо детальное изучение структуры нефтяных кислот. С этой целью широко применяются современные инструментальные методы, такие как ЯМР¹³C и ЯМР¹H-спектметрия, хромато-масс-спектметрия и др. [14–18].

Большое количество публикаций, посвященных мониторингу, выделению, удалению нефтяных кислот из природных и промышленных объектов, а также исследованию их компонентного состава и структуры, говорит об актуальности данной задачи. Особенно активно эти вопросы обсуждаются в публикациях,

касающихся крупнейшего месторождения нефтеносных песков на севере провинции Альберта (Канада), где добыча ведется открытым способом с образованием большого количества нефтезагрязненной технологической воды [5; 6; 19]. Однако данная проблема не является локальной и подобные задачи возникают и на других нефтяных месторождениях, в том числе расположенных на территории России. В данной работе исследовались нефтяные кислоты, выделенные из нефти месторождения Приозерное, расположенного на юге Керченского полуострова Республики Крым. Это месторождение законсервировано еще в середине прошлого столетия из-за малых запасов нефти и сложности разработки, но на его территории имеются многочисленные очаги нефтепроявления [20]. Нефть, просачиваясь на поверхность земли, загрязняет почву, растекается по поверхности водоемов, мигрирует в Черное море. Все это ухудшает экологическую обстановку в данном регионе, пагубно влияет на биоразнообразие полуострова [21].

Целью работы являлось исследование структурных параметров нефтяных кислот, выделенных из нефти месторождения Приозерное, и оценка их экологической опасности.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования являлись нефтяные кислоты, выделенные из нефти месторождения Приозерное, отобранной с поверхности водоема в местах нефтепроявления. Нефтяные кислоты выделяли методом мокрого выщелачивания из фракций нефти: 270–320 °C, 320–350 °C, 350–400 °C: фракцию обрабатывали водным раствором NaOH в соотношении 1:1 при нагревании (100, 110, 120 °C, в зависимости от фракции) и интенсивном перемешивании в течение 1,5 ч., затем реакционную массу оставляли отстаиваться в термостате при T=70–75 °C и отделяли водный слой, который обрабатывали конц. H₂SO₄ до кислой реакции. Выделившиеся кислоты отделяли, водный слой обрабатывали эфиром, эфирные вытяжки объединяли с фракцией кислот. Эфир упаривали и получали продукт реакции выщелачивания. Молекулярную массу кислот определяли криоскопическим методом. Элементный состав выделенных кислот определяли с использованием CHNS-анализатора Elementar Vario Micro Cube. Спектры ЯМР¹³C и ЯМР¹H получали на приборе ЯМР-спектрометр Jeol «JNM-ECA 600» (Япония) высокого разрешения с рабочей частотой 600 МГц на основе постоянного магнита. ИК-спектры получали на приборе ИК Фурье-спектрометр ФСМ 1201 в интервале волновых чисел 4000÷500 см⁻¹. Определение нефтяных кислот в воде открытых водоемов проводили по методике [7]: образец воды обрабатывали HCl до pH=1,7–2,0, затем проводили экстракцию дихлорметаном CH₂Cl₂, из экстракта удаляли растворитель и полученный продукт анализировали с помощью ИК Фурье-спектметрии.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Качественный анализ воды из одного из открытых водоемов, расположенных на территории месторождения Приозерное, показал присутствие растворенных в ней солей нефтяных кислот. Из-за малого количества нефтяных кислот, экстрагируемых из нефтезагрязненной воды, для дальнейших исследо-

ваний были использованы кислоты, выделенные непосредственно из нефти, принимая допущение, что структура нефтяных кислот, перешедших в водный слой, будет во-многом идентична структуре кислот, содержащихся в самой нефти.

Обезвоженная нефть была подвергнута ректификации с отбором фракций 270–320 °С, 320–350 °С – при атмосферном давлении и фр. 350–400 °С – под вакуумом. В таблице 1 приведены выход фракций и некоторые их качественные показатели.

Таблица 1. Характеристика фракций, полученных из нефти

Table 1. Characterization of fractions obtained from oil

Фракции, °С Fractions, °C	Выход, % (мас.) Yield, % (mass.)	Плотность, г/см ³ Density, g/cm ³	Кислотное число, мгКОН/г Acid Number, mg KOH/g
270–320	8,8	0,897	4,17
320–350	21,47	0,923	6,84
350–400	21,65	0,938	8,20

Как видно из таблицы 1 выход фракций, потенциально содержащих нефтяные кислоты, довольно высок и составляет порядка 52 %. Кислотное число полученных фракций возрастает с повышением температуры выкипания фракции и подтверждает присутствие «кислых» компонентов в их составе.

Выделение кислот из фракций осуществляли методом мокрого выщелачивания, условия проведения процесса и характеристика полученных продуктов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Условия выделения и характеристика полученных продуктов

Table 2. Conditions for isolation and characterisation of the obtained products

Фракции, °С Fractions, °C	Условия выщелачивания Conditions of acids leaching		Характеристика продуктов Characteristics of the products		
	Концентрация раствора NaOH, % Concentration of NaOH, %	Температура, °С Temperature, °C	Выход на фракцию, % Yield relative to fraction, %	КЧ, мгКОН/г Acid Number, mg KOH/g	М _{ср} Molecular mass
270–320	6	100	2,4	132,4	294
320–350	4	110	3,3	143,9	387
350–400	2,5	120	2,2	191,0	574

Наблюдаемое увеличение молекулярной массы продуктов выщелачивания с ростом пределов выкипания дистилятных фракций указывает на постепенное усложнение строения молекул кислот. В дальнейшем для продуктов, полученных при выщелачивании дистилятных фракций, был определен их элементный состав, получены ЯМР¹³C и ЯМР¹H спектры, на основе которых проведены расчеты структурных параметров усредненных молекул нефтяных кислот, выделенных из каждой исследуемой фракции (табл. 3).

Из результатов, представленных в таблице 3, можно сделать вывод, что наряду с нефтяными кислотами при выбранных условиях выщелачивания выделяется заметное количество неомыляемых компонентов. На это указывает число атомов кислорода в «средней» молекуле, которое менее 2, что недостаточно для карбоксильной группы.

Наличие неомыляемых компонентов в составе выделенных при выщелачивании продуктов можно объяснить тем, что нефтяные кислоты проявляют свойства поверхностно-активных веществ благодаря гидрофильной карбоксильной группе и гидрофобного углеводородного радикала и за счет этого могут способствовать коллоидной растворимости других органических соединений, входящих в состав нефти, что подтверждается исследованием экстрактов нефтеза-

рязненных вод [22]. При этом органические вещества, экстрагируемые совместно с нефтяными кислотами, могут оказывать более сильное токсическое воздействие на живые организмы, чем сами кислоты [23]. Структурные параметры «средней» молекулы продуктов, выделенных из каждой из исследуемых фракций, отражают строение углеводородного скелета как кислот, так и других органических соединений, извлекаемых совместно в процессе выщелачивания.

Из данных таблицы 3 следует, что в состав «средней» молекулы продуктов выщелачивания первых двух фракций входит до 3-х нафтенных колец. В средней молекуле продуктов выщелачивания третьей фракции появляются дополнительно 1–2 ароматических кольца, что характерно для кислот смешанного строения. При исследовании влияния различных фракций нефтяных кислот на личинки рыб установлено, что ароматические кислоты с более высокой молекулярной массой несколько более токсичны по сравнению с алициклическими [24]. Боковые заместители в циклических структурах, вероятно, представлены относительно короткими цепями, поскольку основная доля атомов углерода, входящего в насыщенные структуры, сконцентрирована в нафтенных кольцах. При этом с увеличением молекулярной массы «средней» молекулы доля углерода в боковых заместителях несколько возрастает.

Таблица 3. Структурные параметры «средней молекулы» продуктов, полученных при выщелачивании дистиллятных фракций**Table 3.** Structural parameters of the “middle molecule” of products obtained by leaching distillate fractions

Показатели Index	Пределы кипения фракции, °C Boiling range of fractions, °C		
	270–320	320–350	350–400
Содержание, % / Content, %:			
углерода / carbon	85,06	85,68	85,71
водорода / hydrogen	11,92	11,66	11,35
кислорода / oxygen	3,02	2,66	2,94
Эмпирическая формула / Gross formula	C _{20,8} H _{35,0} O _{0,6}	C _{27,6} H _{45,1} O _{0,7}	C _{41,0} H _{65,1} O _{1,1}
Число атомов С в ароматических структурах, C _{ар} Number of C atoms in aromatic structures, C _{ar}	3,13	6,08	11,48
Число атомов Н в ароматических структурах, H _{ар} Number of H atoms in aromatic structures, H _{ar}	4,22	5,43	6,76
Число атомов С в насыщенных структурах, C _{нас} Number of C atoms in saturated structures, C _{ar}	17,71	21,55	29,52
Число атомов Н в насыщенных структурах, H _{нас} Number of H atoms in saturated structures, H _{sat}	31,0	40,1	59,0
Общее число колец, K _о Number of rings, R _o	2,75	3,03	3,68
Число ароматических колец, K _{ар} Number of aromatic rings, R _{ar}	0,05	0,08	1,65
Число нафthenовых колец, K _н Number of naphthenic rings, R _n	2,70	2,95	2,04

Многочисленными исследованиями состава загрязняющих компонентов, содержащихся в промышленных сточных водах при разработке битумозных песков месторождения Атабаска в северной провинции Альберта (Канада), показано, что структурные характеристики молекул загрязняющих веществ, содержащихся в промышленных водах, влияют на их биоразлагаемость. Установлено, что би- и полициклические нафthenовые кислоты менее подвержены биоразложению, чем линейные и моноциклические [25], при этом полициклические кислоты, содержащие в своем составе дополнительно ароматическое кольцо, представляют наибольшую опасность для различных представителей биоты, включая рыб и млекопитающих [26; 27]. Результаты исследования влияния нефтяных кислот на организм млекопитающих показали, что потенциальным органом-мишенью является печень. Установлено, что относительная масса печени у особей, которые получали высокую дозу смеси нафthenовых кислот (300 мг/кг массы тела), была на 35 % выше, чем в контрольной группе [28].

Таким образом, можно констатировать, что нефтяные (нафthenовые и смешанного строения) кислоты, содержащиеся в нефти месторождения Приозерное, при попадании в водоемы и в почву в местах неконтролируемого нефтепроявления наносят серьезный экологический ущерб окружающей среде данного региона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нефтяные кислоты, являясь поверхностно-активными веществами, способны растворяться в воде в форме солей различных щелочных и щелочно-земельных металлов. Попадание нефтяных кислот в окружающую среду представляет серьезную угрозу для биоты, обитающей в водной среде и в гумусовом слое почвы, поскольку они обладают выраженной токсичностью по отношению к живым организмам. Уровень токсичности

нефтяных кислот зависит от их структурных параметров и возрастает с увеличением цикличности и включением ароматических структур. Нафthenовые и смешанного строения кислоты, содержащиеся в нефти месторождения Приозерное, являются потенциальными токсикантами для живых организмов, обитающих в местных водоемах и в почве. Изучение структуры кислот, содержащихся в данной нефти и в других окисленной нефти, может способствовать разработке аналитических методов для их мониторинга в природных объектах, а также поиску эффективных способов очистки нефтезагрязненных вод и почвы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Avalbaev G., Kadirov Sh. Oil pollution problems // Universum: технические науки. 2021. Вып. 11(92). Ч. 6. С. 72–74. <https://doi.org/10.32743/UniTech.2021.92.11>
2. Khartukov E.M. Oil pollution and oil clean-up in Russia and the world // Евразийское пространство: экономика, право, общество. 2021. N 2. С. 42–49.
3. Абдусаматов А.С., Панарин А.П., Магомедов А.К., Коваленко Л.Д., Гусейнова Б.Р., Дохтукаева А.М., Дудурханова Л.А. Растворимость и деструкция нефти в морской воде // Юг России: экология, развитие. 2012. Т. 7. N 1. С. 165–166. <https://doi.org/10.18470/1992-1098-2012-1-165-166>
4. Wu C., De Visschera A., Gates I.D. On naphthenic acids removal from crude oil and oil sands process-affected water // Fuel. 2019. V. 253. N 10. P. 1229–1246. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.091>
5. Bauer A.E., Hewitt L.M., Parrott J.L., Frank R.A. The toxicity of organic fractions from aged oil sands process-affected water to aquatic species // Science of The Total Environment. 2019. V. 669. N 6. P. 702–710. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.107>
6. Wu C., De Visscher A., Gates I.D. On naphthenic acids removal from crude oil and oil sands process-affected

- water // *Fuel*. 2019. V. 253. N 10. P. 1229–1246. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.091>
7. Ripmeester M.J., Duford D.A. Method for routine «naphthenic acids fraction compounds» determination in oil sands process-affected water by liquid-liquid extraction in dichloromethane and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy // *Chemosphere*. 2019. V. 233. P. 687–696. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.222>
8. Kovalchik K.A., MacLennan M.S., Peru K.M., Headley J.V., Chen D.D.Y. Standard method design considerations for semi-quantification of total naphthenic acids in oil sands process affected water by mass spectrometry: A review // *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 2017. V. 11. N 3. P. 497–507. <https://doi.org/10.1007/s11705-017-1652-0>
9. Colati K.A.P., Dalmascio G.P., De Castro E.V.R., Gomes A.O., Vaz B.G., Romão W. Monitoring the liquid/liquid extraction of naphthenic acids in brazilian crude oil using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry (ESI FT-ICR MS) // *Fuel*. 2013. V. 108. N 6. P. 647–655. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.007>
10. Peru K.M., Thomas M.J., Palacio Lozano D.C., Headley J.V., Barrow M.P. Characterization of oil sands naphthenic acids by negative-ion electrospray ionization mass spectrometry: Influence of acidic versus basic transfer solvent // *Chemosphere*. 2019. V. 222. N 5. P. 1017–1024. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.162>
11. Liang H., Zou C. Adsorption of naphthenic acids from oil sand process-affected water with water-insoluble poly (β -cyclodextrin-citric acid) // *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2019. V. 97. N 6. P. 1894–1902. <https://doi.org/10.1002/cjce.23452>
12. Benally C., Messele S.A., Gamal El-Din M. Adsorption of organic matter in oil sands process water (OSPW) by carbon xerogel // *Water Research*. 2019. V. 154. N 5. P. 402–411. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.01.053>
13. Simonsen G., Strand M., Norrman J., Øye G. Amino-functionalized iron oxide nanoparticles designed for adsorption of naphthenic acids // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019. V. 568. N 5. P. 147–156. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.02.010>
14. Петросян В.С., Яшина Н.С., Богдашкина В.И. Применение ЯМР Н(1) и С(13) для анализа состава нефти // *Нефтехимия*. 1979. Т. 19. С. 74–83.
15. Петросян В.С., Богдашкина В.И., Демьянов П.И., Лебедев А.Т., Хименес М.П., Яшина Н.С. Физико-химический анализ органических токсикантов в природных водах // *Успехи химии*. 1990. Т. 60. С. 661–666.
16. Rowland S.J., West C.E., Scarlett A.G., Kwong L., Tonkin A. Monocyclic and monoaromatic naphthenic acids: Synthesis and characterization // *Environmental Chemistry Letters*. 2011. V. 9. N 4. P. 525–533. <https://doi.org/10.1007/s10311-011-0314-6>
17. West C.E., Scarlett A.G., Pureveen J., Tegelaar E.W., Rowland S.J. Abundant naphthenic acids in oil sands process-affected water: Studies by synthesis, derivatisation and two-dimensional gas chromatography/high-resolution mass spectrometry // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2013. V. 27. N 2. P. 357–365. <https://doi.org/10.1002/rcm.6452>
18. Wilde M.J., West C.E., Scarlett A.G., Hewitt L.M., Rowland S.J. Bicyclic naphthenic acids in oil sands process water: Identification by comprehensive multidimensional gas chromatography-mass spectrometry // *Journal of Chromatography A*. 2015. V. 1378. N 1. P. 74–87. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.12.008>
19. Brown L.D., Ulrich A.C. Oil sands naphthenic acids: A review of properties, measurement, and treatment // *Chemosphere*. 2015. V. 127. N 5. P. 276–290. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.003>
20. Какюкова Е.П., Юровский Ю.Г. Нефтепроявления у озера Тобчик (Керченский полуостров, Крым) // *Труды Крымской Академии наук*. 2017. С. 63–76.
21. Бочарников А.А. Влияние нефтяных месторождений на экологическое состояние ландшафтов Юго-восточной части Керченского полуострова // В сборнике: *Актуальные проблемы биоразнообразия и природопользования. Материалы II Национальной научно-практической конференции, посвященной 20-летию кафедры экологии моря ФГБОУ ВО «КГМУ»*, 2019. С. 287–292.
22. Headley J.V., Peru K.M., Fahlman B., Colodey A., McMartin D.W.. Selective solvent extraction and characterization of the acid extractable fraction of Athabasca oils sands process waters by Orbitrap mass spectrometry // *International Journal of Mass Spectrometry*. 2013. V. 345–347. P. 104–108. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2012.08.023>
23. Hagen M.O., Katzenback B.A., Islam M.D.S., Gamal El-Din M., Belosevic M. The analysis of goldfish (*Carassius auratus* L.) innate immune responses after acute and subchronic exposures to oil sands process-affected water // *Toxicological Sciences*. 2014. V. 138. N 11. P. 59–68. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kft272>
24. Scarlett A.G., Reinardy H.C., Henry T.B., West C.E., Frank R.A., Hewitt L.M., Rowland S.J. Acute toxicity of aromatic and non-aromatic fractions of naphthenic acids extracted from oil sands process-affected water to larval zebrafish // *Chemosphere*. 2013. V. 93. N 2. P. 415–420. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.05.020>
25. Toor N.S., Han X., Franz E., MacKinnon M.D., Martin J.W., Liber K. Selective biodegradation of naphthenic acids and a probable link between mixture profiles and aquatic toxicity // *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2013. V. 32. N 10. P. 2207–2216. <https://doi.org/10.1002/etc.2295>
26. Scarlett A.G., West C.E., Jones D., Galloway T.S., Rowland S.J. Predicted toxicity of naphthenic acids present in oil sands process-affected waters to a range of environmental and human endpoints // *Science of The Total Environment*. 2012. V. 425. N 5. P. 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.064>
27. van den Heuvel M.R., Hogan N.S., MacDonald G.Z., Berrue F., Young R.F., Arens C.J., Kerr R.G., Fedorak P.M. Assessing accumulation and biliary excretion of naphthenic acids in yellow perch exposed to oil sands-affected waters // *Chemosphere*. 2014. V. 95. N 1. P. 619–627. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.021>
28. Rogers V.V., Wickstrom M., Liber K., MacKinnon M.D. Acute and subchronic mammalian toxicity of naphthenic acids from oil sands tailings // *Toxicological Sciences*. 2002. V. 66. N 4. P. 347–355. <https://doi.org/10.1093/toxsci/66.2.347>

REFERENCES

1. Avalbaev G., Kadirov Sh. Oil pollution problems. *Universum: technical science*. 2021, Iss. 11(92), p. 6, pp. 72–74. <https://doi.org/10.32743/UniTech.2021.92.11>
2. Khartukov E.M. Oil pollution and oil clean-up in Russia and the world. *Evrasiiskoe prostranstvo: ekonomika, pravo,*

- obshchestvo [Eurasian space: economics, law, society]. 2021, no. 2, pp. 42–49.
3. Abdusamadov A.S., Panarin A.P., Magomedov A.K., Kovalenko L.D., Guseinova B.R., Dokhtukaeva A.M., Dudurkhanova L.A. Solubility and degradation of oil in seawater. *South of Russia: ecology, development*, 2012, vol. 7, no. 1, pp. 165–166. (In Russian)
<https://doi.org/10.18470/1992-1098-2012-1-165-166>
 4. Wu C., De Visschera A., Gates I.D. On naphthenic acids removal from crude oil and oil sands process-affected water. *Fuel*, 2019, vol. 253, no. 10, pp. 1229–1246.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.091>
 5. Bauer A.E., Hewitt L.M., Parrott J.L., Frank R.A. The toxicity of organic fractions from aged oil sands process-affected water to aquatic species. *Science of The Total Environment*, 2019, vol. 669, no. 6, pp. 702–710.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.107>
 6. Wu C., De Visscher A., Gates I.D. On naphthenic acids removal from crude oil and oil sands process-affected water. *Fuel*, 2019, vol. 253, no. 10, pp. 1229–1246.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.091>
 7. Ripmeester M.J., Duford D.A. Method for routine «naphthenic acids fraction compounds» determination in oil sands process-affected water by liquid-liquid extraction in dichloromethane and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy. *Chemosphere*, 2019, vol. 233, pp. 687–696.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.222>
 8. Kovalchik K.A., MacLennan M.S., Peru K.M., Headley J.V., Chen D.D.Y. Standard method design considerations for semi-quantification of total naphthenic acids in oil sands process affected water by mass spectrometry: A review. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2017, vol. 11, no. 3, pp. 497–507. <https://doi.org/10.1007/s11705-017-1652-0>
 9. Colati K.A.P., Dalmaschio G.P., De Castro E.V.R., Gomes A.O., Vaz B.G., Romão W. Monitoring the liquid/liquid extraction of naphthenic acids in brazilian crude oil using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry (ESI FT-ICR MS). *Fuel*, 2013, vol. 108, no. 6, pp. 647–655.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.007>
 10. Peru K.M., Thomas M.J., Palacio Lozano D.C., Headley J.V., Barrow M.P. Characterization of oil sands naphthenic acids by negative-ion electrospray ionization mass spectrometry: Influence of acidic versus basic transfer solvent. *Chemosphere*, 2019, vol. 222, no. 5, pp. 1017–1024. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.162>
 11. Liang H., Zou C. Adsorption of naphthenic acids from oil sand process-affected water with water-insoluble poly (β -cyclodextrin-citric acid). *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2019, vol. 97, no. 6, pp. 1894–1902.
<https://doi.org/10.1002/cjce.23452>
 12. Benally C., Messele S.A., Gamal El-Din M. Adsorption of organic matter in oil sands process water (OSPW) by carbon xerogel. *Water Research*, 2019, vol. 154, no. 5, pp. 402–411. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.01.053>
 13. Simonsen G., Strand M., Norrman J., Øye G. Amino-functionalized iron oxide nanoparticles designed for adsorption of naphthenic acids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, vol. 568, no. 5, pp. 147–156. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.02.010>
 14. Petrosyan V.S., Yashina N.S., Bogdashkina V.I. Application of H(1) and C(13) NMR to analyze the composition of oil. *Neftekhimiya* [Petrochemistry]. 1979, vol. 19, pp. 74–83. (In Russian)
 15. Petrosyan V.S., Bogdashkina V.I., Dem'yanov P.I., Lebedev A.T., Khimenes M.P., Yashina N.S. Physicochemical analysis of organic toxicants in natural waters. *Uspekhi khimii* [Advances in chemistry]. 1990, vol. 60, pp. 661–666. (In Russian)
 16. Rowland S.J., West C.E., Scarlett A.G., Kwong L., Tonkin A. Monocyclic and monoaromatic naphthenic acids: Synthesis and characterization. *Environmental Chemistry Letters*, 2011, vol. 9, no. 4, pp. 525–533. <https://doi.org/10.1007/s10311-011-0314-6>
 17. West C.E., Scarlett A.G., Pureveen J., Tegelaar E.W., Rowland S.J. Abundant naphthenic acids in oil sands process-affected water: Studies by synthesis, derivatisation and two-dimensional gas chromatography/high-resolution mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2013, vol. 27, no. 2, pp. 357–365.
<https://doi.org/10.1002/rcm.6452>
 18. Wilde M.J., West C.E., Scarlett A.G., Hewitt L.M., Rowland S.J. Bicyclic naphthenic acids in oil sands process water: Identification by comprehensive multidimensional gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2015, vol. 1378, no. 1, pp. 74–87.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.12.008>
 19. Brown L.D., Ulrich A.C. Oil sands naphthenic acids: A review of properties, measurement, and treatment. *Chemosphere*, 2015, vol. 127, no. 5, pp. 276–290.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.003>
 20. Kayukova E.P., Yurovskii Yu.G. Oil shows near Lake Tobechik (Kerch Peninsula, Crimea). In: *Trudy Krymskoi Akademii nauk* [Proceedings of the Crimean Academy of Sciences]. 2017, pp. 63–76. (In Russian)
 21. Bocharnikov A.A. Vliyanie neftyanykh mestorozhdenii na ekologicheskoe sostoyanie landshaftov Yugo-vostochnoi chasti Kerchenskogo poluoostrova [The influence of oil fields on the ecological state of the landscapes of the South-Eastern part of the Kerch Peninsula]. *Materialy II Natsional'noi nauchno-prakticheskoi konferentsii, posvyashchennoi 20-letiyu kafedry ekologii morya FGBOU VO «KGMTU»*, 2019 [Materials of the II National Scientific and Practical Conference dedicated to the 20th anniversary of the Department of Marine Ecology of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "KSMTU", 2019]. 2019, P. 287–292. (In Russian)
 22. Headley J.V., Peru K.M., Fahlman B., Colodey A., McMartin D.W.. Selective solvent extraction and characterization of the acid extractable fraction of Athabasca oils sands process waters by Orbitrap mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2013, vol. 345–347, pp. 104–108.
<https://doi.org/10.1016/j.ijms.2012.08.023>
 23. Hagen M.O., Katzenback B.A., Islam M.D.S., Gamal El-Din M., Belosevic M. The analysis of goldfish (*Carassius auratus* L.) innate immune responses after acute and subchronic exposures to oil sands process-affected water. *Toxicological Sciences*, 2014, vol. 138, no. 11, pp. 59–68.
<https://doi.org/10.1093/toxsci/kft272>
 24. Scarlett A.G., Reinardy H.C., Henry T.B., West C.E., Frank R.A., Hewitt L.M., Rowland S.J. Acute toxicity of aromatic and non-aromatic fractions of naphthenic acids extracted from oil sands process-affected water to larval zebrafish. *Chemosphere*, 2013, vol. 93, no. 2, pp. 415–420.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.05.020>
 25. Toor N.S., Han X., Franz E., MacKinnon M.D., Martin J.W., Liber K. Selective biodegradation of naphthenic acids and a probable link between mixture profiles and aquatic toxicity. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2013,

vol. 32, no. 10, pp. 2207–2216.

<https://doi.org/10.1002/etc.2295>

26. Scarlett A.G., West C.E., Jones D., Galloway T.S., Rowland S.J. Predicted toxicity of naphthenic acids present in oil sands process-affected waters to a range of environmental and human endpoints. *Science of The Total Environment*, 2012, vol. 425, no. 5, pp. 119–127.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.064>

27. van den Heuvel M.R., Hogan N.S., MacDonald G.Z., Berrue F., Young R.F., Arens C.J., Kerr R.G., Fedorak P.M.

Assessing accumulation and biliary excretion of naphthenic acids in yellow perch exposed to oil sands-affected waters.

Chemosphere, 2014, vol. 95, no. 1, pp. 619–627.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.021>

28. Rogers V.V., Wickstrom M., Liber K., MacKinnon M.D. Acute and subchronic mammalian toxicity of naphthenic acids from oil sands tailings. *Toxicological Sciences*, 2002, vol. 66, no. 4, pp. 347–355.

<https://doi.org/10.1093/toxsci/66.2.347>

КРИТЕРИИ АВТОРСТВА

Людмила В. Иванова проанализировала данные, подготовила рукопись. Ольга А. Стоколос и Элеонора С. Демиденко получили и обработали экспериментальные данные. Владимир Н. Кошелев проводил общее руководство постановкой исследования. Все авторы в равной степени участвовали в написании рукописи и несут ответственность при обнаружении плагиата, самоплагиата или других неэтических проблем.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

Ludmila V. Ivanova undertook data analysis and manuscript preparation. Olga A. Stokolos and Eleonora S. Demidenko conducted experimentation. Vladimir N. Koshelev undertook general supervision of the study design. All authors are equally participated in the writing of the manuscript and are responsible for plagiarism, self-plagiarism and other ethical transgressions.

NO CONFLICT OF INTEREST DECLARATION

The authors declare no conflict of interest.

ORCID

Людмила В. Иванова / Ludmila V. Ivanova <https://orcid.org/0000-0002-3288-095X>;

Ольга А. Стоколос / Olga A. Stokolos <https://orcid.org/0000-0003-2284-6843>

Элеонора С. Демиденко / Eleonora S. Demidenko <https://orcid.org/0009-0004-1010-9584>

Владимир Н. Кошелев / Vladimir N. Koshelev <https://orcid.org/0000-0001-5755-5291>