

**ДЕТОКСИКАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ
БИОКОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ВОДЕ****Н.Ю. Гречищева, Е.Д. Дмитриева, К.А. Стародубцева, В.Л. Заворотный**

Наталья Юрьевна Гречищева (ORCID 0000-0001-8860-9133) *, Ксения Александровна Стародубцева (ORCID 0000-0002-5348-6660), Виталий Леонидович Заворотный (ORCID 0000-0001-7452-8869)

Кафедра промышленной экологии, Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина, Ленинский пр-т., 65, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: yanat2@mail.ru *, xeni_star.95@mail.ru, zavorotnyy51@yandex.ru

Елена Дмитриевна Дмитриева (ORCID 0000-0001-6408-5873)

Кафедра химии, Естественнонаучный институт, Тульский государственный университет, пр. Ленина, 92, Тула, Российская Федерация, 300012

E-mail: dmitrieva_ed@rambler.ru

*Среди современных технологий ремедиации маслозагрязненных сточных вод наиболее перспективными являются технологии, основанные на биологических методах очистки, а именно на процессе самоочищения с использованием различных консорциумов микроорганизмов, отличающихся повышенной способностью к биодеструкции углеводородов нефти и нефтепродуктов. Данная статья посвящена оценке детоксицирующей способности новых биоконпозиций на основе микроорганизмов-нефтедеструкторов в сочетании с природными диспергаторами – гуминовыми кислотами по отношению к отработанному синтетическому моторному маслу в воде. Исследованы биоконпозиции на основе гуминовых кислот, выделенных из торфов Тульской области: тростниковый низинный и черноольховый низинный, и микроорганизмов-деструкторов нефти рода *Rhodococcus*, продуцирующих биологические поверхностно-активные вещества и способные окислять за счет наличия ферментативных систем широкий спектр нефтяных углеводородов. Детоксицирующая способность биоконпозиций определена методом биотестирования путем оценки токсического эффекта на тест-объект ряска малая. Снижение токсического эффекта по коэффициенту детоксикации достигнуто более чем на 50%. Акцентируется внимание на преимуществах биотестирования по сравнению с аналитическими методами, которые заключаются в простоте использования, экспрессности в определении результатов, экономичности и самое главное – возможности судить о том, насколько опасно конкретное количество ксенобиотика для жизнедеятельности организмов. Проведенные эксперименты доказывают, что разработанная биоконпозиция влияет на дисперсное состояние отработанного синтетического моторного масла в воде, а также способствует деградации его компонентов. Полученные биоконпозиции могут быть использованы в качестве биопрепаратов комплексного действия при биотехнологической ремедиации водных сред по технологии *in situ*.*

Ключевые слова: гуминовые кислоты, микроорганизмы-нефтедеструкторы рода *Rhodococcus*, биоконпозиции, отработанное синтетическое масло, нефтепродукты, биodeградация, детоксикация, коэффициенты детоксикации

DETOXIFICATION OF USED SYNTHETIC MOTOR OILS WITH BIOCOMPOSITIONS BASED ON HUMIC ACIDS IN WATER

N.Yu. Grechishcheva, E.D. Dmitrieva, K.A. Starodubtseva, V.L. Zavorotnyy

Natalia Yu. Grechishcheva (ORCID 0000-0001-8860-9133) *, Kseniya A. Starodubtseva (ORCID 0000-0002-5348-6660), Vitaly L. Zavorotnyy (ORCID 0000-0001-7452-8869)

Department of Industrial Ecology, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Leninsky ave., 65, Moscow, 119991, Russia

E-mail: yanat2@mail.ru *, xeni_star.95@mail.ru, zavorotnyy51@yandex.ru

Elena D. Dmitrieva (ORCID 0000-0001-6408-5873)

Department of Chemistry, The Institute of Natural Sciences, Tula State University, Lenina st., 92, Tula, 300012, Russia

E-mail: dmitrieva_ed@rambler.ru

*Among the modern technologies of remediation of oil-contaminated wastewater, the most promising are technologies based on biological methods of purification, namely, on the process of self-purification using various consortia of microorganisms characterized by an increased ability to biodegrade hydrocarbons of oil and petroleum products. This article is devoted to the assessment of the detoxifying ability of new biocompositions based on microorganisms-oil destructors in combination with natural dispersants – humic acids in relation to used synthetic motor oil in water. Biocompositions based on humic acids isolated from the peat of the Tula region: reed lowland and black-alder lowland, and microorganisms-oil destructors of the genus *Rhodococcus*, producing biological surfactants and capable oxidizing a wide range of petroleum hydrocarbons due to the presence of enzymatic systems, have been studied. The detoxifying ability of biocompositions was determined by the method of biotesting by assessing the toxic effect on the test object duckweed small. The reduction of the toxic effect by the detoxification coefficient was achieved by more than 50%. Attention is focused on the advantages of biotesting in comparison with analytical methods, which consist in ease of use, expressiveness in determining results, cost-effectiveness and, most importantly, the ability to judge how dangerous a specific amount of xenobiotic is for the vital activity of organisms. The experiments carried out prove that the developed biocomposition affects the dispersed state of used synthetic engine oil in water, and also contributes to the degradation of its components. The obtained biocompositions can be used as complex biological products for biotechnological remediation of aquatic environments using in situ technology.*

Key words: humic acid, oil degrading microorganisms of the genus *Rhodococcus*, biocompositions, synthetic waste oil, petroleum products, biodegradation, detoxication, detoxification coefficients

Для цитирования:

Гречищева Н.Ю., Дмитриева Е.Д., Стародубцева К.А., Заворотный В.Л. Детоксикация отработанных синтетических моторных масел биоконпозициями на основе гуминовых кислот в воде. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 2. С. 119–125. DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6895.

For citation:

Grechishcheva N.Yu., Dmitrieva E.D., Starodubtseva K.A., Zavorotnyy V.L. Detoxification of used synthetic motor oils with biocompositions based on humic acids in water. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 2. P. 119–125. DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6895.

ВВЕДЕНИЕ

Синтетические моторные масла находят широкое применение при эксплуатации современной техники, и объемы их потребления ежегодно увеличиваются. Синтетические масла – это сложный многокомпонентный продукт, который полу-

чают путем синтеза из углеводородного сырья. Отработанные синтетические моторные масла (ОСММ) токсичны, имеют невысокую степень биоразлагаемости (10-30%) и являются опасными отходами, которые подлежат обязательному сбору и утилизации [1]. Общепринятыми способами утилизации и

обезвреживания ОСММ являются сжигание, регенерация на нефтеперерабатывающих заводах и вторичное использование для нужд производства (15-20%). Существующие технологии очистки загрязненных экосистем от синтетических отработанных моторных масел *in situ* эффективны только при низком уровне загрязнения и связаны с внесением дополнительных токсичных диспергаторов, которые сами часто не отвечают требованиям экологической безопасности.

В настоящее время одной из наиболее перспективных технологий ремедиации маслозагрязненных сточных вод является метод биологической очистки, основанный на процессе самоочищения с использованием различных консорциумов микроорганизмов, отличающихся повышенной способностью к биодеструкции углеводородов нефти и нефтепродуктов. Способность деградировать органические вещества антропогенного происхождения (ксенобиотики), обусловленная наличием специфических ферментных систем, осуществляющих катаболизм таких соединений [2-5], обнаружена у многих микроорганизмов [2].

Несмотря на наличие достаточного количества уже существующих коммерческих биопрепаратов для ремедиации нефтезагрязненных объектов окружающей среды [6-8], актуальными остаются работы по разработке и применению новых биокомполитов на основе микроорганизмов-нефтедеструкторов в сочетании с природными диспергаторами – гуминовыми кислотами (ГК) [9-11]. Как известно [10, 11], такие биокомпозиции проявляют повышенную биодеграционную способность по отношению к углеводородам нефти, что обусловлено синергизмом действия бактерий и гуминовых кислот в условиях нефтезагрязнения. Выделяя биосурфактанты, микроорганизмы растворяют или эмульгируют углеводородные соединения с последующим их окислением до экологически безопасных продуктов [12]. Гуминовые кислоты облегчают перенос электронов от микроорганизмов к углеводородам нефти, выступая в качестве окислительно-восстановительного медиатора [13], и способствуют самопроизвольной адсорбции бактерий на границе раздела нефть – вода, создавая структурно-механический барьер вокруг капель нефтепродуктов. Мелкие нефтяные капли, окруженные прочной пленкой адсорбционного слоя из ГК и бактерий, образуют стойкие, трудно расслаивающиеся эмульсии [10, 11].

В нашей работе в качестве биотехнологического решения для стабилизации эмульсии синтетического отработанного моторного масла в воде

использовали ранее разработанные для инактивации нефти и нефтепродуктов биокомпозиции на основе гуминовых кислот и микроорганизмов-нефтедеструкторов рода *Rhodococcus* [10, 11]. Преимуществом биокомпозиций является то, что гуминовые кислоты – природные нетоксичные диспергаторы нефтяных углеводородов [14], штаммы *Rhodococcus* выделены из нефтезагрязненных грунтов, поэтому не являются патогенами [4]. Данные биокомпозиции зарекомендовали себя как эффективные биодеградирующие и детоксицирующие агенты по отношению к нефти и нефтепродуктам в водных (пресная и морская) средах и пониженной температуре [10, 11, 15].

Цель работы – оценка детоксицирующей способности биокомпозиций на основе гуминовых кислот по отношению к отработанному синтетическому моторному маслу в воде.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являлось отработанное синтетическое моторное масло Castrol EDGE Professional LongLifeIII 5W30.

Биокомпозиции получали на основе гуминовых кислот, выделенных из торфов Тульской области: тростниковый низинный (ТНТ), черноольховый низинный (ЧНТ) [16] и микроорганизмов-деструкторов нефти, продуцирующих био-ПАВ и способных окислять за счет наличия ферментативных систем широкий спектр нефтяных углеводородов *Rhodococcus erythropolis S67*, *Rhodococcus erythropolis X5* [17]. Микроорганизмы предоставлены лабораторией биологии плазмид ИБФМ им. Г.К. Скрыбина РАН Пущино и Всероссийской коллекцией микроорганизмов.

Раствор гуминовых кислот в концентрации 50 мг/л готовили растворением навески ГК в 0,1 М NaOH; добавлением 0,05 М HNO₃ или 0,05 М NaOH добивались нейтрального значения pH (контроль pH-метром Анион 4154) и доводили растворы до метки раствором фонового электролита – 0,1 М NaNO₃ [11]. Микроорганизмы культивировали в полноценной среде Лурия-Бертани (ЛБ) в течение 24 ч для получения инокулята [11]. Готовые среды и воду стерилизовали автоклавированием в течение 30 мин при 120 °С.

Биокомпозиции получали следующим образом: в раствор гуминовых кислот (50 мг/л) вносили суспензию штамма микроорганизмов-нефтедеструкторов рода *Rhodococcus* (10⁵-10⁶ КОЕ/мл) в соотношении ГК : микроорганизмы = 3 : 5 [11] и оставляли на 24 ч.

Для изучения влияния биокомпозиций на пленки отработанного синтетического моторного масла в чашки Петри ($d = 15$ см) наливали 30 мл воды, затем пипеткой вносили 5 %об. ОСММ, спустя 30 мин на масляную пленку вносили биокомпозицию (400 мкл) состояние которой оценивали через 2, 24, 48, 72, 168 ч [11].

Для исследования стабилизирующей способности биокомпозиций по отношению к эмульсии ОСММ в воде готовили модельные системы: на поверхность воды наносили 5 %об. ОСММ и затем биокомпозицию, что соответствовало отношению (по объему) ОСММ: биокомпозиция 10:1. Растворы помещали в ультразвуковую баню на 2 мин, выдерживали в течение 1 сут., отбирали пробы на глубине 4 см (через 2, 4, 6 и 26 ч) для измерения оптической плотности при 525 нм на спектрофотометре СФ-104, величина которой служила критерием стабильности эмульсии в воде [9, 18, 19].

Детоксицирующую способность биокомпозиций по отношению к ОСММ определяли методом биотестирования с тест-объектом ряска малая [11]. Тест-откликом служил прирост лопастей ряски малой. Время эксперимента составляло 14 сут. В стеклянные емкости вносили 50 мл дистиллированной воды, 5 %об. ОСММ и биокомпозиции (ОСММ : биокомпозиция 10:1 по объему). Варианты опытов: 1. Контроль (дистиллированная вода); 2. Контроль + ОСММ; 3. Контроль + гуминовые кислоты; 4. Контроль + биокомпозиция + ОСММ. Количественным критерием детоксицирующей способности биокомпозиций служил коэффициент детоксикации (D %), рассчитанный как относительное уменьшение токсического эффекта детергента в присутствии биокомпозиции [11, 20]:

$$D = \frac{T_{ЭТ} - T_{ГК+ЭТ}}{T_{ЭТ}} = \frac{\frac{R_0 - R_{ЭТ}}{R_0} - \frac{R_{ГК} - R_{ГК+ЭТ}}{R_{ГК}}}{\frac{R_0 - R_{ЭТ}}{R_0}} \times 100,$$

где $T_{ЭТ}$ и $T_{ГК+ЭТ}$ – токсичность ОСММ (ЭТ) в отсутствие и присутствии биокомпозиции, соответственно; R_0 – тест-отклик в контроле; $R_{ЭТ}$ – тест-отклик в присутствии ОСММ; $R_{ГК}$ – тест-отклик в присутствии биокомпозиции; $R_{ЭТ+ГК}$ – тест-отклик в присутствии ОСММ и биокомпозиции.

Достоинством данного показателя является то, что он отражает изменение уровня токсичности ОСММ в присутствии биокомпозиции по сравнению с токсичностью ОСММ в их отсутствие, учитывая при этом возможное изменение тест-отклика под влиянием собственного воздействия биокомпозиции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе было изучено влияние биокомпозиций на состояние пленки синтетического отработанного моторного масла. После внесения ОСММ на поверхность воды в чашки Петри (контроль) наблюдалось равномерное медленное растекание загрязнителя по всей площади. Спустя 2 ч экспозиции растекание прекращалось, и формировалась пленка с ровными краями по всей окружности. При этом к концу эксперимента (через 7 сут.) существенных изменений в пятне не отмечалось. Подобная картина растекания по поверхности воды характерна для нефти и нефтепродуктов [15]. Принципиально отличалась картина распределения ОСММ после внесения на пленку биокомпозиций, которые способствуют более быстрому растеканию пленки детергента. Пленки постепенно истончались, края разрывались, появлялись длинные языки от основного пятна, а через 2 ч после внесения биокомпозиций, независимо от их состава, наблюдалось образование мелких капель. Пленка ОСММ практически полностью исчезала с поверхности воды спустя 7 сут. (рисунок).

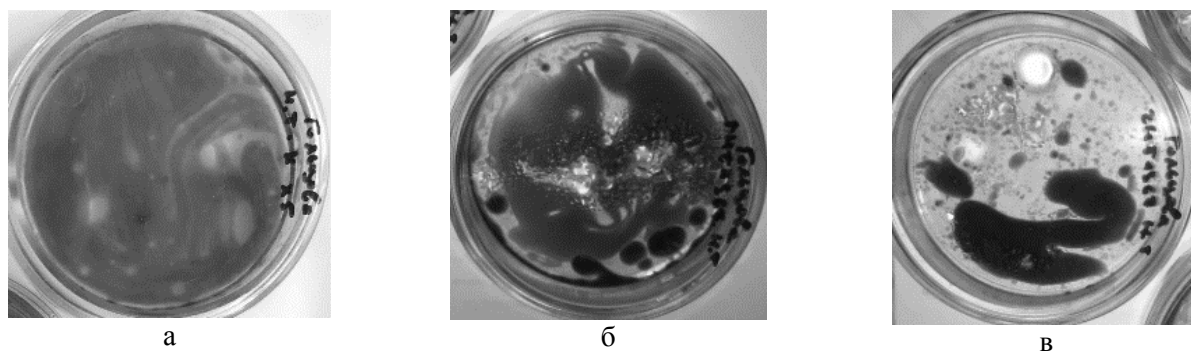


Рис. Влияние биокомпозиций ГК на основе штамма *Rhodococcus erythropolis* S67 на состояние пленки ОСММ: а – контроль; б – ГК ТНТ; в – ГК ЧНТ

Fig. Effect of bio-compositions HA based on the *Rhodococcus erythropolis* S67 strain on the film condition of used synthetic motor oils: а – control; б - humic acids from cane lowland peat; в - humic acids from black alder lowland peat

Наиболее эффективным эмульгатором и биодеструктором ОСММ, как и в случае с нефтью [15], является биокомпозиция на основе гуминовых кислот ТНТ и бактерий *Rhodococcus erythropolis S67*, что обусловлено способностью данного штамма образовывать биопленки на полимерном матриксе – гуминовых кислотах, биодеградационная способность которых по отношению к углеводородам нефти выше планктонных популяций *Rhodococcus erythropolis X5* [4, 12].

Исследована стабилизирующая способность биокомпозиций по отношению к водной эмульсии ОСММ. Критерием стабильности эмульсии являлась величина коэффициента пропускания (Т, %), значение которого снижалось с увеличением стабильности системы, что коррелирует с результатами исследований стабилизирующей способности биокомпозиций и гуминово-минеральных комплексов [9] по отношению к нефти и нефтепродуктам [18]. Анализ стабилизирующей способности показал, что все биокомпозиции являются эффективными стабилизаторами эмульсий ОСММ в воде. Через 2 ч с момента внесения биокомпозиций значения коэффициентов пропускания уменьшались в 2 раза по сравнению с водными эмульсиями ОСММ. Наилучшими стабилизаторами по отношению к ОСММ, в отличие от нефти и нефтепродуктов [18], являются биокомпозиции: «ГК ТНТ + *R. erythropolis S67*»; «ГК ЧНТ + *R. erythropolis S67*». Величина пропускания эмульсий ОСММ изменялась от $15 \pm 1\%$ через 2 ч после начала эксперимента до $59 \pm 2\%$ к моменту его окончания. Значения коэффициентов пропускания эмульсий ОСММ выше по сравнению с нефтью и нефтепродуктами [18], что обусловлено сложностью компонентного состава отработанных масел.

В настоящее время невозможно установить уровень токсичности загрязнителей в окружающей среде исключительно с применением химических методов анализа. Аналитические методы позволяют определить минимальное содержание токсического вещества в образце, но по результатам анализа невозможно судить о том, насколько опасно данное количество ксенобиотика для жизнедеятельности организмов. Использование в тестировании чувствительных живых организмов к поллютантам позволяет нивелировать указанные недостатки и получить достоверные результаты о токсичности. Несомненными преимуществами биологических методов являются простота в использовании, экспрессность в определении результатов и экономичность [21]. В настоящее время метод биотестирования с привлечением чувствительных к

токсикантам живых организмов включен в общую аналитическую процедуру оценки токсичности отдельных компонентов, их смесей и мониторинга объектов окружающей среды [22, 23].

Результаты токсикологических экспериментов приведены в табл. 1 и 2. Как видно из результатов табл. 1, токсический эффект на ряску малую ОСММ (Тэт), рассчитанный как уменьшение тест-отклика в присутствии токсиканта (Rэт) по сравнению с контролем (R₀), составляет $81 \pm 5\%$ и соизмерим с токсичностью нефти ($89 \pm 3\%$) и дизельного топлива ($92 \pm 3\%$) [11]. Выявлено, что гуминовые кислоты (50 мг/л) не оказывают ингибирующего действия на рост ряски малой: прирост количества листочков соизмерим с контролем. Внесение биокомпозиций снижает токсический эффект ОСММ на тест-объект более чем на 50%.

Таблица 1
Токсический эффект ОСММ на тест-объект
Table 1. Toxic effect of used synthetic motor oils on the test object

Варианты опыта	Токсический эффект, Т %
Контроль+ОСММ	81 ± 5
ГК ЧНТ+ОСММ	47 ± 4
ГК ТНТ+ОСММ	51 ± 3
«ГК ЧНТ + <i>Rh. erythropolis S67</i> »+ОСММ	44 ± 2
«ГК ЧНТ + <i>Rh. erythropolis X5</i> »+ОСММ	32 ± 2
«ГК ТНТ + <i>Rh. erythropolis S67</i> »+ОСММ	34 ± 3
«ГК ТНТ + <i>Rh. erythropolis X5</i> »+ОСММ	26 ± 4

Коэффициенты детоксикации биокомпозиций по отношению к ОСММ, рассчитанные как относительное уменьшение токсического эффекта детергента в их присутствии, приведены в табл. 2.

Таблица 2
Значения коэффициента детоксикации биокомпозиций
Table 2. Values of the bio-composition detoxification coefficient

Варианты опыта	Коэффициент детоксикации, D %
«ГК ЧНТ + <i>Rh. erythropolis S67</i> »+ОСММ	43 ± 3
«ГК ЧНТ + <i>Rh. erythropolis X5</i> »+ОСММ	27 ± 2
«ГК ТНТ + <i>Rh. erythropolis S67</i> »+ОСММ	51 ± 2
«ГК ТНТ + <i>Rh. erythropolis X5</i> »+ОСММ	35 ± 1

Как видно из представленных данных, во всех случаях биокомпозиции проявляют детоксицирующее действие по отношению к ОСММ. При этом биокомпозиция «ГК ТНТ + *R. erythropolis S67*», как и в случае с нефтью и дизельным топливом

[11], проявляет максимальный детоксицирующий эффект по отношению к ОСММ. Снижение токсического эффекта ОСММ биоконпозициями обусловлено непосредственным связыванием углеводов гуминовыми кислотами, их биодеструкцией микроорганизмами рода *Rhodococcus*, а также стимулирующим действием ГК на тест-объект, проявляющимся в повышении сопротивляемости ярски загрязнению нефтепродуктами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных экспериментов получены данные, характеризующие влияние биоконпозиций на основе гуминовых кислот и штаммов-нефтедеструкторов рода *Rhodococcus* на дисперсное состояние отработанного синтетического моторного масла в воде, а

также способность разработанных биоконпозиций деградировать органические компоненты, входящие в состав ОСММ. Проведенные эксперименты позволяют сделать вывод, что полученные биоконпозиции являются эффективными биопрепаратами комплексного действия, которые могут быть использованы *in situ* в биотехнологической ремедиации водных сред, загрязненных нефтепродуктами - отработанными смазочными материалами с высокой степенью токсичности.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Морозов Н.В., Ганиев И.М. Технология биоочистки производственных сточных вод от отработанных смазочных (моторных) масел. *Принципы экологии*. 2021. № 2. С. 67–78. DOI: 10.15393/j1.art.2021.11802.
2. Беляков А.Ю., Плешакова Е.В. Скрининг микроорганизмов-деструкторов компонентов буровых растворов. *Изв. Саратов. ун-та. Нов. серия. Сер.: Химия. Биология. Экология*. 2013. Т. 13. № 4. С. 37–42. DOI: 10.18500/1816-9775-2013-13-4-37-42.
3. Бердичевская М.В. Особенности физиологии родококков разрабатываемых нефтяных залежей. *Микробиология*. 1989. Т. 58. № 1. С. 60–65.
4. Нечаева И.А., Лыонг Т.М., Сатина В.Э. Влияние физиологических особенностей бактерий рода *Rhodococcus* на деградацию n-гексадекана. *Изв. ТулГУ. Естеств. науки*. 2016. Вып. 1. С. 90–98.
5. Zampolli J., Collina E., Lasagni M., Gennaro P. Biodegradation of variable-chain-lengthn-alkanesin *Rhodococcus opacus* R7 and the involvement of analkane hydroxyl asesystem in the metabolism. *Appl. Environ. Microbiol.* 2014. V. 4. N 73. P. 1–9. DOI: 10.1186/s13568-014-0073-4.
6. Брянская А.В., Уварова Ю.Е., Слынько Н.М., Демидов Е.А. Теоретические и практические аспекты проблемы биологического окисления углеводов микроорганизмами. *Вавилов. журн. генетики и селекции*. 2014. Т. 18. № 4/2. С. 999-1012.
7. Янкевич М.И., Хадеева В.В., Мuryгина В.П. Биоремедиация почв: вчера, сегодня, завтра. *Биосфера*. 2014. Т. 7. № 2. С. 199-208. DOI: 10.24855/biosfera.v7i2.59.
8. Швецов В.Н., Морозова К.М., Семенов М.Ю., Пушкинов М.Ю., Степанов А.С., Никифоров С.Е. Очистка нефтесодержащих сточных вод биомембранными методами. *Водоснабжение и санитарная техника*. 2008. № 3. С. 39–42.
9. Гречищева Н.Ю., Королев А.М., Заворотный В.Л., Стародубцева К.А., Али М.С. Стабилизация эмульсий «масло-в-воде» высокодисперсными минеральными частицами: биодegradация и токсическое воздействие на гидробионты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 2. Р. 23-35. DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6729.
10. Дмитриева Е.Д., Гриневич В.И., Герцен М.М. Дegradация нефти и нефтепродуктов биоконпозициями на основе гуминовых кислот торфов и микроорганизмов-

REFERENCES

1. Morozov N.V., Ganiev I.M. Techology of biological treatment of industrial waste water from used lubricating (motor) oils. *Printsipy Ekologii*. 2021. N 2. P. 67–78 (in Russian). DOI: 10.15393/j1.art.2021.11802.
2. Belyakov A.Yu., Pleshakova E.V. Screening of microorganisms-destructors components of drilling fluids. *Izv. Saratov. univ. Nov. Seriya. Ser.: Khimiya. Biologiya. Ekologiya*. 2013. V. 13. N 4. P. 37–42 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2013-13-4-37-42.
3. Berdichevskaya M.V. Features of the physiology of rhodococci of the developed oil deposits. *Mikrobiologiya*. 1989. V. 58. N 1. P. 60–65 (in Russian).
4. Nechaeva I.A., Luong T.M., Satina V.E. The influence of physiological characteristics of bacteria of the genus *Rhodococcus* on the degradation of n-hexadecane. *Izv. TulGU. Estestv. Nauki*. 2016. N 1. P. 90–98 (in Russian).
5. Zampolli J., Collina E., Lasagni M., Gennaro P. Biodegradation of variable-chain-lengthn-alkanesin *Rhodococcus opacus* R7 and the involvement of analkane hydroxyl asesystem in the metabolism. *Appl. Environ. Microbiol.* 2014. V. 4. N 73. P. 1–9. DOI: 10.1186/s13568-014-0073-4.
6. Bryanskaya A.V., Uvarova Yu.E., Slynko N.M., Demidov E.A. Theoretical and practical aspects of the problem of biological oxidation of hydrocarbons by microorganisms. *Vavilov. Zhurn. Genetiki Selektcii*. 2014. V. 18. N 4/2. P. 999-1012 (in Russian).
7. Yankevich M.I., Khadeeva V.V., Murygina V.P. Bioremediation of soils: yesterday, today, tomorrow. *Biosfera*. 2014. V. 7. N 2. P. 199-208. DOI: 10.24855/biosfera.v7i2.59.
8. Shvetsov V.N., Morozova K.M., Semenov M.Yu., Pushnikov M.Yu., Stepanov A.S., Nikiforov S.E. Oil-containing wastewater treatment by biomembrane methods. *Vodosnabzhenie Sanitarnaya Tekhnika*. 2008. N 3. P. 39–42 (in Russian).
9. Grechishcheva N.Y., Korolev A.M., Zavorotny V.L., Starodubtseva K.A., Ali M.S. Stabilization of oil-in-water emulsions with highly dispersed mineral particles: biodegradation and toxic effect on aquatic organisms. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 2. P. 23-35. DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6729.
10. Dmitrieva E.D., Grinevich V.I., Gertsen M.M. Degradation of oil and petroleum products by biocompositions based on humic acids of peats and oil degrading microorganisms. *Ros.*

- нефтедеструкторов. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2022. Т. LXVI. № 1. С. 42–56.
11. **Герцен М.М., Дмитриева Е.Д.** Детоксицирующая способность гуминовых веществ торфов и микроорганизмов рода *Rhodococcus* по отношению к нефтепродуктам в водных средах. *Теор. и прикл. экология*. 2021. № 2. С. 142–148. DOI: 10.25750/1995-4301-2021-2-142-148.
 12. **Льонг Т.М.** Влияние пониженной температуры на биодеградацию гексадекана бактериями-нефтедеструкторами *Rhodococcus* sp. X5, продуцирующими гликолипидные биологические поверхностно-активные вещества. *Биотехнология*. 2017. Т. 33. № 6. С. 49–56. DOI: 10.21519/0234-2758-2017-33-6-49-56.
 13. **Yang F., Tang C., Antonietti M.** Natural and artificial humic substances to manage minerals, ions, water, and soil microorganisms. *Chem. Soc. Rev.* 2021. 50(10). P. 6221–6239. DOI: 10.1039/D0CS01363C.
 14. **Гречищева Н.Ю., Фехретдинова Д.Р., Мурыгина В.П., Гайдамака С.Н.** Оценка эффективности использования гуминовых веществ в качестве промывочных агентов нефтезагрязненных почв. *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2019. № 6 (291). С. 22–26.
 15. **Льонг Т.М., Нечаева И.А., Понаморева О.Н.** Изучение эмульгирующих свойств бактерий-деструкторов углеводородов нефти. *Актуал. биотехнология*. 2014. № 3(10). С. 108–109.
 16. **Бойкова О.И., Волкова Е.М.** Химические и биологические свойства торфов Тульской области. *Изв. Тул. гос. ун-та. Естеств. науки*. 2013. № 3. С. 253–264.
 17. **Пырченкова И.А.** Выбор и характеристика психротрофных микроорганизмов-деструкторов нефти. *Приклад. биохимия и микробиология*. 2006. Т. 42. № 3. С. 298–305. DOI: 10.1134/S0003683806030070.
 18. **Герцен М.М., Дмитриева Е.Д.** Способность гуминовых кислот торфов стабилизировать эмульсии нефти и нефтепродукты. *Вестн. ТвГУ. – Сер.: Химия*. 2020. № 3(41). С. 103–111. DOI: 10.26456/vtchem2020.3.11.
 19. **Курапов А.А., Умербаева Р.И., Гриднева В.В.** Микроорганизмы в процессах деструкции нефти в водоемах. *Юг России: экология, развитие*. 2010. Т. 5. № 4. С. 86–88. DOI: 10.18470/1992-1098-2010-4-86-88.
 20. **Perminova I.V., Hatfield K., Hertkorn N.** Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice. Dordrecht: Springer. 2005. 506 p. DOI: 10.1007/1-4020-3252-8.
 21. **Заворотный В.Л., Запорожская А.А., Стародубцева К.А., Капустина А.В.** Оценка экотоксичности дисперсионной среды промывочных жидкостей на углеводородной основе методами расчета и биотестирования. *Защита окр. среды в нефтегаз. комплексе*. 2022. № 5(308). С. 11–16. DOI: 10.33285/2411-7013-2022-5(308)-11-16.
 22. **Pflugmacher S., Pietsch C., Rieger W., Steinberg C.E.W.** Dissolved natural organic matter (NOM) impacts photosynthetic oxygen production and electron transport in coontail *Ceratophyllum demersum*. *Sci. Total Environ.* 2006. V. 357. N 1–3. P. 169–175. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.03.021.
 23. **Мелехова, О.П., Сарапульцева Е.И.** Биологический контроль окружающей среды: биоиндикация и биотестирование. М.: Изд. центр Академия. 2010. 288 с.
 11. **Gertsen M.M., Dmitrieva E.D.** Binding capacity of humic substances of peats in the relation to petroleum products in the presence of microorganisms of the genus *Rhodococcus* in aqueous media. *Teor. Prikl. Ekologiya*. 2021. N 2. P. 142–148 (in Russian). DOI: 10.25750/1995-4301-2021-2-142-148.
 12. **Luong T.M.** Effect of low temperature on hexadecane biodegradation by oil-degrading bacteria *Rhodococcus* SP. X5 capable of producing glycolipid biosurfactants. *Biotekhnologiya*. 2017. V. 33. N 6. P. 49–56 (in Russian). DOI: 10.21519/0234-2758-2017-33-6-49-56.
 13. **Yang F., Tang C., Antonietti M.** Natural and artificial humic substances to manage minerals, ions, water, and soil microorganisms. *Chem. Soc. Rev.* 2021. 50(10). P. 6221–6239. DOI: 10.1039/D0CS01363C.
 14. **Grechishcheva N.Yu., Fakhretdinova D.R., Murygina V.P., Gaydamaka S.N.** Evaluation of the effectiveness of using humic substances as washing agents of oil-contaminated soils. *Zashchita Okruzh. Sredy Neftegaz. Komplekse*. 2019. N 6 (291). P. 22–26 (in Russian).
 15. **Lyong T.M., Nechaeva I.A., Ponomareva O.N.** Study of the emulsifying properties of bacteria-destructors of petroleum hydrocarbons. *Aktual. Biotekhnol.* 2014. N 3(10). P. 108–109 (in Russian).
 16. **Bojkova O.I., Volkova E.M.** Chemical and biological properties of peat in the Tula region. *Izv. Tul. Gos. Univ. Estestv. Nauki*. 2013. N 3, P. 253–264 (in Russian).
 17. **Pyrchenkova I.A.** Search for active psychrotrophic microbial oil degraders and their characterization. *Priklad. Biokhim. Mikrobiol.* 2006. V. 42. N 3. P. 298–305 (in Russian). DOI: 10.1134/S0003683806030070.
 18. **Gertsen M.M., Dmitrieva E.D.** Ability of humic acids of peats to stabilize oil and petroleum product emulsions. *Vestn. TvGU. – Ser.: Khimiya*. 2020. N 3(41). P. 103–111 (in Russian). DOI: 10.26456/vtchem2020.3.11.
 19. **Kurapov A.A., Umerbaeva R.I., Gridneva V.V.** Microorganisms in processes of the destruction of oil in reservoirs. *Yug Rossii: Ekologiya, Razvitie*. 2010. V. 5. N 4. P. 86–88 (in Russian). DOI: 10.18470/1992-1098-2010-4-86-88.
 20. **Perminova I.V., Hatfield K., Hertkorn N.** Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice. Dordrecht: Springer. 2005. 506 p. DOI: 10.1007/1-4020-3252-8.
 21. **Zavorotny V.L., Zaporozhskaya A.A., Starodubtseva K.A., Kapustina A.V.** Ecological toxicity assessment of continuous phase of oil-based drilling fluids by methods of calculation and biotesting. *Zashchita Okr. Sredy Neftegaz. Komplekse*. 2022. N 5(308). P. 11–16 (in Russian). DOI: 10.33285/2411-7013-2022-5(308)-11-16.
 22. **Pflugmacher S., Pietsch C., Rieger W., Steinberg C.E.W.** Dissolved natural organic matter (NOM) impacts photosynthetic oxygen production and electron transport in coontail *Ceratophyllum demersum*. *Sci. Total Environ.* 2006. V. 357. N 1–3. P. 169–175. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.03.021.
 23. **Melekhova O.P., Sarapul'ceva E.I.** Biological control of the environment: bioindication and biotesting. М.: Izd. tsentr Akademiya. 2010. 288 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 12.05.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 20.09.2023