

УДК 579.252.5:579.6

ТРАНСФОРМАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ТЯЖЕЛОЙ БАЛАХАНСКОЙ НЕФТИ В ПРОЦЕССЕ ЕЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ В ПОЧВЕ

© 2019 г. Э. Р. Бабаев^{1,*}, П. Ш. Мамедова^{1,**}, В. А. Адыгезалова^{2,***}, И. М. Эйвазова^{1,****},
О. Ю. Полетаева^{3,*****}

¹ Институт химии присадок имени акад. А. Кулиева НАН Азербайджана, 1029 Баку, Азербайджан

² Институт физиологии имени акад. А. Караева НАН Азербайджана, 1100 Баку, Азербайджан

³ Уфимский государственный нефтяной технический университет, 450000 Уфа, Россия

*e-mail: elbeibabaev@yahoo.de

**e-mail: pervin_mammadova@mail.ru

***e-mail: vkar22@yandex.ru

****e-mail: irada.eyvazova@gmail.com

*****e-mail: ol612@mail.ru

Поступила в редакцию 11.09.2018 г.

После доработки 30.09.2018 г.

Принята к публикации 24.10.2018 г.

Изучены особенности изменения состава тяжелой балаханской нефти в процессе ее биодегradации в почве. Дана оценка способности микроорганизмов, выделенных из нефтезагрязненных почв, к деструкции нефтепродуктов различной степени конденсации: нефти, ее гексановых, бензольных и спирто-бензольных фракций. Исследованы пути биологического окисления тяжелой нефти углеводородокисляющими микроорганизмами. Выявлено, что процесс биологического окисления исследованной нефти способствует депарафинизации и ароматизации, а также повышению степени ее окисленности за счет увеличения кислородсодержащих групп.

Ключевые слова: биоремедиация, деструкция, нефтепродукты, биологическое окисление, нефтезагрязнения

DOI: 10.1134/S0023117719020026

Решение экологических проблем, связанных с добычей, транспортировкой и переработкой нефти, особенно актуально для Азербайджана, в частности для Апшеронского полуострова, где более столетия добывается нефть. Для этих территорий решение проблем, связанных с восстановлением нефтезагрязненных почвенных экосистем, на сегодняшний день актуально и жизненно важно. Воздействие природно-климатических факторов приводит к деструктивным превращениям состава нефти вследствие улетучивания легких фракций, вымывания водами водорастворимых соединений, а также химического и биологического окисления в почве нефтяных углеводородов и смолисто-асфальтеновых компонентов. В процессе трансформации углеводороды нефти способны образовывать токсичные соединения, обладающие канцерогенными свойствами, характеризующиеся стойкостью к микробиологическому расщеплению и способностью переходить в растения.

Среди мер, предпринимаемых с целью охраны окружающей среды от нефтезагрязнений, наиболее перспективным и экологически безопасным является метод биоремедиации почв и акваторий, основанный на естественных процессах разложения нефти в природе. В этих мероприятиях активное участие принимают углеводородокисляющие микроорганизмы: бактерии, микроскопические грибы и дрожжи, использующие углеводороды нефти в качестве единственного источника углерода [1–4]. Рост микроорганизмов на нефти предполагает наличие у них соответствующих ферментных систем для дегradации углеводородов и механизмов подавления токсического действия нефти. Изучение свойств микроорганизмов, утилизирующих углеводороды нефти, позволяет расширять знания о физиологии микроорганизмов, находить рациональные пути дегradации трудноутилизуемых субстратов.

Разнообразие микроорганизмов, способных к утилизации нефти, обусловлено количеством путей дегradации различных фракций нефти [5]. В

природных условиях микроорганизмы объединяются, составляя единую цепь окисления углеводородов нефти, поэтому при совместном воздействии микроорганизмов происходит извлечение как большого количества, так и более широкого спектра нефтяных углеводородов.

Цель настоящей работы – изучение трансформации углеводородов тяжелой балаханской нефти под влиянием протекающих в почве процессов биологического окисления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследований служили образцы сырой тяжелой нефти с территорий нефтедобывающего района Балаханы Апшеронского полуострова, а также образцы нефтезагрязненных почв, находящихся в непосредственной близости от скважин того же месторождения.

Влажность почв (полевую и гигроскопическую) определяли по методике [6]. Микробиологические исследования были проведены сразу после отбора образцов почв. Фитотоксичность почв определяли по прорастанию семян и длине проростков пшеницы [7].

Осаждение асфальтенов из экстрактов исходной нефти проводили 40-кратным по объему количеством петролейного эфира с температурой кипения 40–70°C. Методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на колонке с двойным сорбентом (внизу – окись алюминия, сверху – силикагель: 40/100 мкм; хроматограф “Chemapol” Чехия) деасфальтенизаты разделяли на фракции, элюированные гексаном, бензолом и смесью бензол-этанол (1:1).

Содержание нефтепродуктов в почвах определяли весовым методом после экстракции углеводородов из навески почвы горячим гексаном в аппарате Сокслета [8]; степень деструкции нефтяных загрязнений – весовым методом на минеральной синтетической среде с добавлением 1 об. % нефтепродуктов, в динамических условиях на круговой качалке (160 об./мин) при 30–32°C. Длительность эксперимента составила 7 сут. В качестве контроля использовали колбы со средой и нефтепродуктами, без инокулирования.

Количественное определение остаточной нефти и нефтепродуктов проводили весовым методом. Для этого после окончания роста содержание колб подвергали экстракции хлороформом. Хлороформный экстракт отделяли центрифугированием в течение 30 мин и высушивали в стакане над 3 г безводного сульфата натрия. Аликвоты (5 мл) хлороформного экстракта переносили в

предварительно взвешенные с точностью до 0.0001 г градуированные пробирки в положении под углом 45°, помещали в вентилируемый термостат при 70–75°C на 3.5–4.0 ч и затем выдерживали при 35–40°C в течение ночи и взвешивали.

Структурно-групповой состав исследуемых фракций определен методом фурье-спектроскопии на инфракрасном спектрометре *Varian 3600* в диапазоне 4000–400 см⁻¹.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тяжелые нефти характеризуются повышенной плотностью и вязкостью, обусловленными высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ и гетероатомных соединений.

Нефти Апшеронского нефтегазоносного района имеют плотность 890–924.7 кг/м³, содержат смолы 2–16%, парафин до 13%, асфальтены до 1.2% [9, 10]. Плотность масляной фракции балаханской тяжелой нефти составляет 932.5 кг/м³. В балаханской масляной нефти содержится значительная доля насыщенных углеводородов, количество которых в 4.1–4.3 раза превышает ароматические, за исключением фракции 400–450°C.

В составе насыщенных углеводородов нефтей Апшеронского нефтегазоносного района, добываемых на суше, преобладают нафтеновые углеводороды, которые составляют более 70% [11].

Объектом исследования служила неокисленная в природных условиях сырая тяжелая балаханская нефть, характеризующаяся высокой плотностью.

Были изучены особенности преобразования нефтезагрязнений в процессе их микробиологической деградации в почве в течение 60 сут, в частности изменение фракционного состава выделенных из загрязненных почв (6.2%) нефтей после их биодеградации различными выделенными из нефтезагрязненных почв углеводород-окисляющими микроорганизмами в жидких средах и в почвах, отражающие качественные и количественные изменения состава нефти. Исходные и остаточные нефтепродукты разделяли на три группы: гексановую, бензолную и этанол-бензолную фракции. Результаты их исследований приведены в табл. 1.

При сравнении нефтяных загрязнений скважин с сырой нефтью установлено, что в отличие от добавляемых нефтей нефтяные загрязнения не содержат легких фракций и характеризуются более высокой плотностью. Из табл. 1 следует, что плотность нефтяного экстракта (0.9440 г/см³) значительно выше плотности сырой нефти (0.9320 г/см³), что очевидно связано со снижени-

Таблица 1. Характеристика нефти до и после микробного окисления

№	Объект исследования	Плотность, г/см ³	Компонентный состав фракций, %		
			гексановая	бензолная	спирто-бензолная
1	Нефть (сырая)	0.9240	38 (n_D^{20} 1.4990)	25 (n_D^{20} 1.5080)	7.5 —
2	Нефтяное загрязнение (НЗ)	0.9440	32.4 (n_D^{20} 1.4944)	17 (n_D^{20} 1.5180)	27.2 —
3	НЗ после биодеградаци в жидкости	0.9376	26.7 (n_D^{20} 1.4887)	13.7 (n_D^{20} 1.5278)	22.7 —
4	НЗ после биодеградаци в почве	0.9400	24.2 (n_D^{20} 1.4670)	14.2 —	23.6 —

ем в его составе масел и увеличения доли смолистых веществ – от 7.5 до 27.2%.

При определении степени превращения подвергнутой биоокислению нефти возникает необходимость детального исследования элементного и функционального составов веществ.

Методом фурье-ИК-спектроскопии был изучен углеводородный состав нефтей месторождения Балаханы: сырой, выделенной из нефтезагрязненных почв, подверженных биодеградаци в жидкой среде и в условиях вегетативного эксперимента.

Многокомпонентность состава, молекулярная структура нефтяных систем обуславливают сложную картину полос поглощения с искажением их форм и интенсивностей. Следовательно, очень часто прямая качественная интерпретация, а тем более количественные расчеты, связывающие интенсивность поглощения с содержанием той или иной функциональной группы, становятся затруднительными.

Учитывая эти факторы, для оценок используют спектральные коэффициенты, рассчитанные как соотношение оптических плотностей характеристических полос поглощения, полученных из ИК-спектров нефтяных фракций, что также дает лишь приблизительную оценку изменений, происходящих в составе нефти и ее фракций [12, 13]. Более оптимальным является вариант, когда по данным ИК-спектров проводится интегрально-структурный анализ, и спектральные коэффициенты рассчитываются как отношение интегральных интенсивностей соответствующих полос поглощения.

На основании интегрально-структурного анализа и с применением фурье-ИК-спектроскопии в диапазоне 400–4000 см⁻¹ с разрешением 2 см был составлен набор коэффициентов (C₁–C₂₁),

позволяющий охарактеризовать изменение химической структуры компонентов нефти, подвергнувшихся биодеградаци. Коэффициенты C₁–C₂₁ вычисляли как соотношение результатов интегрирования соответствующих полос поглощения, что позволило определить относительное содержание рассматриваемых структурных фрагментов в изучаемых образцах с достаточно высокой степенью достоверности. Изучены качественные и количественные (как суммарные, так и по фракционному составу) изменения основных структурных фрагментов образцов нефтей, подвергнувшихся деградаци.

Состав нефтепродуктов исследовали для установления закономерности распределения отдельных структурных групп в зависимости от фракционного состава и также для выявления особенностей структурно-групповых характеристик нефтей в процессе биодеградаци.

Спектральные коэффициенты, характеризующие химическую структуру соединений нефтей определяли в максимумах соответствующих полос поглощения: алифатических (720, 1380, 1465 см⁻¹) и ароматических структур (1600–1610 см⁻¹), карбонильных групп в кислотах и эфирах (1710 и 1740 см⁻¹), сульфонильных групп (1030 см⁻¹), а также конденсированных полиметиленовых групп (965–974 см⁻¹) и метиловых групп в боковых цепях (743–753 см⁻¹).

Использовали следующие коэффициенты: C₁ = S₁₆₀₀/S₇₂₀ (ароматичности); C₂ = S₁₇₁₀/S₁₄₆₀ (окисленности); C₃ = S₁₃₈₀/S₁₄₆₀ (разветвленности); C₄ = S₇₂₀ + S₁₃₈₀/S₁₆₂₀ (алифатичности) и C₅ = S₁₀₃₀/S₁₄₆₀ (осерненности).

Из табл. 2 следует, что в продуктах биодеградаци по сравнению с исходной нефтью увеличива-

Таблица 2. Характеристика компонентов нефти месторождения Балаханы до и после проведения экспериментов по биодegradации методом фурье-ИК-спектроскопии

№	Объект исследования	Полоса поглощения, см ⁻¹																				
		C ₁ 610/ 1460	C ₂ 720/ 1380	C ₃ 720/ 1460	C ₄ 745 + 760/ 1460	C ₅ 815/ 1460	C ₆ 875/ 1460	C ₇ 974/ 1460	C ₈ 1030 / 1460	C ₉ 1240 / 1460	C ₁₀ 1270 / 1460	C ₁₁ 1380 / 1460	C ₁₂ 1600 / 720	C ₁₃ 1600 / 1460	C ₁₄ 1620 / 1460	C ₁₅ 1640 / 1460	C ₁₆ 1700 / 1460	C ₁₇ 1740 / 1460	C ₁₈ 1770 / 1460	C ₁₉ 2040/ 1460	C ₂₀ 720 + 1386 / 1600	C ₂₁ 720/ 1620
Гексановая фракция																						
1	Нефть до опыта (сырая)	0.26	0.10	0.05	0.10	0.04	0.02	0.07	0.10	0.30	0.15	0.57	1.80	0.10	0.40	0.32	0.04	0.31	0.03	0.03	6.28	1.55
2	Нефть из почвы	0.11	0.12	0.07	0.12	0.04	0.03	0.12	0.08	0.07	0.11	0.60	2.25	0.16	0.18	0.32	0.22	0.11	0.03	0.04	4.22	3.80
3	Нефть после биологического эксперимента	0.09	0.27	0.10	0.17	0.07	0.18	0.13	0.10	0.19	0.17	0.37	1.67	0.17	0.20	0.33	0.32	0.20	0.06	0.07	2.80	2.33
4	Нефть после вегетативного эксперимента	0.09	0.24	0.13	0.17	0.11	0.10	0.12	0.12	0.14	0.22	0.52	2.00	0.26	0.38	—	0.32	0.12	—	0.13	2.50	1.78
Бензольная фракция																						
1	Нефть до опыта	0.15	0.28	0.15	0.32	0.18	0.16	0.10	0.21	0.18	0.18	0.53	1.95	0.29	0.26	0.27	0.24	0.13	0.04	0.07	2.33	2.60
2	Нефть + почва	0.12	0.22	0.11	0.32	0.13	0.15	0.27	0.19	0.26	0.70	0.51	3.64	0.41	0.23	0.35	0.84	0.69	0.19	—	1.51	2.75
3	Нефть после биологического эксперимента	0.11	0.24	0.12	0.37	0.17	0.18	0.25	0.13	0.27	0.80	0.50	2.36	0.28	0.18	0.33	1.27	0.71	0.08	0.17	2.21	3.48
4	Нефть после вегетативного эксперимента	0.09	0.19	0.09	0.14	0.10	0.09	0.15	0.19	0.19	0.19	0.49	3.53	0.33	0.21	0.21	1.22	0.66	0.21	(0.10)	1.78	2.74
Бензольно-спиртовая фракция																						
1	Нефть до опыта	0.10	0.09	0.05	0.18	0.13	0.13	0.16	0.23	0.30	0.30	0.59	9.40	0.49	0.26	0.55	1.28	0.41	0.18	0.208	1.31	2.45
2	Нефть + почва	0.12	0.11	0.09	0.12	0.11	0.12	0.17	0.24	0.30	0.60	0.75	6.53	0.56	0.37	0.50	1.79	0.40	0.23	0.17	1.50	2.26
3	Нефть после биологического эксперимента	0.21	0.13	0.08	0.28	0.09	0.10	0.25	0.20	0.29	0.50	0.57	4.67	0.35	0.40	0.59	1.73	0.58	0.23	0.40	1.83	1.60
4	Нефть после вегетативного эксперимента	0.20	0.12	0.09	0.12	0.10	0.12	0.24	0.19	0.29	0.55	0.77	4.75	0.44	0.38	0.48	1.36	0.64	0.30	0.41	1.96	2.26

ются значения коэффициентов ароматичности (от 1.80 до 4.75) и окисленности (от 0 до 1.7) за счет увеличения кислородсодержащих групп (альдегиды, кетоны, кислоты), главным образом в спирто-бензольных смолах, что свидетельствует о протекающих процессах биологического окисления нефтепродуктов. Следует отметить, что общее содержание кислот в условиях деградации углеводородов растет по отношению к контрольному опыту для всех образцов, подвергшихся деградации.

Пути окисления нормальных парафинов микроорганизмами изучены достаточно подробно [14]. В преобладающем большинстве случаев в результате первичной ферментативной атаки молекулы *n*-парафина происходит окисление терминального атома углерода. Первыми стабильными продуктами окисления углеводородов являются первичные спирты. Следующий этап составляют обычные биологические превращения спирта в альдегид и альдегида в кислоту.

Микробиологическое окисление алкенов может включать следующие реакции: а) окисление метильной группы с образованием ненасыщенных кислот; б) образование эпоксидов по двойной связи; в) образование диолов. Ненасыщенные углеводороды могут окисляться одновременно и по метильной концевой группе, и по двойной связи молекулы [15].

Циклоалканы поддаются биологическому разложению труднее алканов, что связано с наличием цикла, который окисляется сложнее, чем молекулы с линейной структурой [16]. Штаммы, способные деградировать циклоалканы, имеют специфические ферментные системы, окисляющие циклогексан до циклогексанола, а его — до адипиновой, валериановой, муравьиной кислот. Если принять во внимание, что в процессе биодegradации нефти Балаханского месторождения нафтены, содержащие молекулы с усредненной цикличностью (1–4), уменьшаются по отношению к контрольному опыту, то вполне возможно, что увеличение кислотных структур будет происходить за счет кислот, образовавшихся в процессе деградации этих нафтеновых углеводородов.

Ароматические углеводороды наиболее токсичны для живых организмов [17, 18]. Микроорганизмы гидроксилируют ароматические углеводороды с последующим раскрытием бензольного кольца.

Алкилированные бензолы окисляются значительно интенсивнее, чем сам бензол. При этом соединение окисляется в основном за счет боковых алкильных цепей [19].

Группы С=C распределены во всех исследуемых фракциях балаханской нефти примерно одинаково (чуть меньше их содержание в бензольной фракции). В результате процесса деградации их содержание слегка растет в гексановой и уменьшается в бензольной и спирто-бензольной фракциях. Из данных табл. 2 следует, что общее содержание ненасыщенных структур в процессе деградации практически не меняется. При сопоставлении деградационных изменений для ненасыщенных структур и метиленовых групп можно заметить, что обнаруживается симбатность только между изменениями *n*-парафиновых, ненасыщенных компонентов и метиленовых групп. Действительно, соотношение между структурами с С=C-связью и СН₂-группами (С₁₅) практически одинаковы и очень мало меняются для всех трех фракций (по отношению к контрольному опыту) в процессе деградации. Очевидно, это становится возможным только в том случае, когда обе эти структуры содержат одинаково изменяющиеся в процессе деградации фрагменты. Таковыми, по всей видимости, являются *n*-парафиновые цепи.

Из изложенного можно сделать вывод, что С=C-связи практически не подвержены химическому и микробиологическому влиянию.

Показано [20], что олефины легко окисляются микроорганизмами. Ферментные системы микроорганизмов при окислении олефинов образуют насыщенные кислородом продукты, в которых двойная связь оказывается неразрушенной. Поскольку продуктом распада является тетрадеценная кислота, считается, что имеет место прямая атака на метильную группу олефина. Кроме того, описан еще один путь окисления олефинов — эпоксидирование двойной связи [21].

В ИК-спектрах сложно-эфирные группы могут быть идентифицированы по двум полосам поглощения: С=О (С₁₇) и С—О—С (С₉), а карбокси-содержащие структуры идентифицируются только по полосе 1740 см⁻¹ и могут быть описаны только коэффициентом С₁₇. В каждой фракции имеются карбонилсодержащие структуры, содержание которых при деградации меняется — уменьшается в гексановой и растет в бензольной и спирто-бензольной фракциях. Это могут быть компоненты с участием кетонов и альдегидов, которые трансформируются в кислотные фрагменты, полученные в результате окислительных процессов при деградации.

По данным ИК-спектров, в исходной нефти идентифицированы две структуры, содержащие серу и описываемые коэффициентами С₁ и С₈, сульфиды, меркаптаны, соединения, содержащие

C–S–C-, C–S–H-связи, (C_1) и сульфоксиды (C_8). Рассматривалось поведение этих структур в отдельности (табл. 2), и оценивался их совместный вклад в процесс деградации, при которой относительное осернение уменьшается в гексановой и бензольной фракциях и растет в спирто-бензольной. В процессе деградации они ведут себя по-разному. Так, структуры, содержащие сульфидные связи (C_1), легко окисляются во всех трех фракциях и интенсивность деградационных изменений составляет 2.9; 1.4 и 2.1 для гексановой, бензольной и спирто-бензольной фракций соответственно. Сульфоксидные компоненты (C_8) меньше подвержены деградационным изменениям: для гексановой, бензольной и спирто-бензольной фракций максимальные по отношению к контрольному опыту изменения относительного содержания составляют 1.2; 1.5 и 1.1 соответственно (табл. 2). Общее содержание серы в процессе деградации уменьшается.

Присутствие азота в образцах нефти было установлено для структур, в которых имеются NH- и NH₂-группы по полосе валентных колебаний NH-связей при 1620 см⁻¹. Аминогруппы присутствуют в контрольных образцах во всех трех фракциях: в бензольной и спирто-бензольной их содержание по отношению к насыщенным углеводородам (C_{14}) и алифатическим структурам (C_{14}) одинаковы, а в гексановой – примерно в 2 раза больше. В процессе деградации в гексановой и бензольной фракциях содержание аминок групп уменьшается, а в спирто-бензольной – растет (табл. 2).

Виниловые производные сложных эфиров (C_{18}) присутствуют в контрольных образцах всех трех фракций, главным образом в спирто-бензольной, в гексановой и бензольной фракциях в очень небольших количествах.

В образцах исходной нефти и опытах по биодegradации обнаружены комплексы металлов с карбонильной группой по типу Me–O–C...Me–O–C (C_{19}). Их содержание увеличивается при переходе от гексановой к бензольной фракций (табл. 2).

При переходе от гексановой к спирто-бензольной доля разветвленных структур увеличивается, уменьшается алифатичность, т.е. доля парафиновых структур, что говорит об увеличении ароматики. Также увеличивается окисленность нефти, определяемая из отношения содержания карбонильных групп к ароматическим структурам. Таким образом, микробиологические процессы способствуют ароматизации и депарафинизации исследованной нефти. При этом также увеличи-

вается степень окисленности спирто-бензольных смол за счет увеличения кислородсодержащих групп. Среди продуктов окисления идентифицированы альдегиды, кетоны, сложные и ненасыщенные эфиры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Структурное разнообразие состава нефтей, выделенных из загрязненных почв, свидетельствует о том, что преобразование нефти представляет собой динамический процесс, в котором задействованы все компоненты нефтяной смеси, трансформирующиеся одновременно, но, очевидно, с различными скоростями. Из индивидуальных классов органических соединений наименьшей скоростью превращения отличаются полициклические ароматические углеводороды, что способствует их депонированию в смолисто-асфальтовых комплексах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Розозина Е.А., Шиманский В.К.* // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2007. № 2. С. 1.
2. *Матенькова Е.А., Наплекова Н.Н.* // Достижения науки и техники АПК. 2009. № 4. С. 20.
3. *Киреева Н.А., Григориади А.С., Хобибулина Е.Ф.* // Вестн. Башкирского ун-та. 2009. Т. 14. № 2. С. 391.
4. *Белоусова Н.И., Барышникова А.М., Шкидченко А.Н.* // Прикл. биохимия и микробиол. 2002. Т. 38. № 5. С. 513.
5. *Мамедова П.Ш., Фарзалиев В.М., Бабаев Э.Р., Султанова С.А., Аминова Б.М.* // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2008. № 3-4 (35-36). С. 229.
6. Практикум по почвоведению / Под редакцией *Кауричева И.С.* 3-е издание. М.: Недра, 1980. 272 с.
7. Современные методы исследования нефтей / Отв. редактор *Богомолов А.И.* М.: Недра, 1984. 431 с.
8. *Гродзинский А.М.* Аллелопатия растений и почвоутопления. Киев: Наук. думка, 1991. 429 с.
9. *Самедова Ф.И.* Азербайджанские нефти и их компонентный состав. Баку: Элм, 2002. 247 с.
10. *Самедова Ф.И.* Нефти Азербайджана. Баку: Элм, 2011. 410 с.
11. *Ашумов Г.Г., Агаев Р.М., Меджидов А.А., Котляровская Б.Н.* // Исследование нефтей и их переработка. Баку: Элм, 1982. Т. 12. С. 3.
12. *Каюкова Г.П., Егорова К.В., Габитов Р.К.* // Нефтехимия. 2000. Т. 40. № 2. С. 92.
13. *Сваровская Л.И., Филатов Д.А., Гэрэлмаа Т., Алтунина Л.К.* // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 2. С. 153.
14. Успехи микробиологи / Под ред. *Имшеницкого А.А.* М.: Наука, 1986. Т. 15. 225 с.

15. *Скрябин Г.К., Головлева А.Н.* // Использование микроорганизмов в органическом синтезе. М.: Наука, 1976. С. 332.
16. *Сужко Л.Ф.* Очистка природных и сточных вод от нефтезагрязнений иммобилизованными углеводород-окисляющими микроорганизмами. Дис. ... канд. техн. наук. Спб: "Синтез", 1999. 100 с.
17. *Емильянова Е.К.* Микроорганизмы природных биоценозов для биоремедиации почв и водных объектов Сибири, загрязненных нефтепродуктами. Дис. ... канд. биол. наук. Копьцово, 2009. 100 с.
18. *Бабаев Е.Р., Маммадова П.Ш., Мовсумзаде Э.М., Эйвазова И.М.* // Фитоэкстракция тяжелых металлов из почв Апшеронского полуострова, загрязненных нефтью // Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 10. С. 95.
19. *Dockyu Kim, Young-Soo Kim, Seong-Ki Kim, Si Wouk Kim, Gerben J. Zylstra, Young Min Kim, Eungbin Kim* // Appl. Environmental Microbiology. 2002. № 7. P. 3270.
20. *Таранова Л.В., Жданова Е.Б.* Влияние бактерий и дрожжей на биохимическое окисление нефти. Нефть и газ Западной Сибири // Матер. междунар. научн.-техн. конф. Тюмень, 1996. Т. 2. С. 126.
21. *Cooper D.G., Goldenberg B.G.* // Appl. Environmental Microbiology. 1987. № 53. P. 224.