

В. С. Овсянникова (к.х.н., с.н.с.), А. Г. Щербакова (м.н.с.)

ВЛИЯНИЕ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ НА ПЛАСТОВУЮ МИКРОФЛОРУ И БИОДЕГРАДАЦИЮ НЕФТИ

*Институт химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук,
лаборатория коллоидной химии нефти
634055, г. Томск, пр. Академический, 4; e-mail: varja@ipc.tsc.ru*

V. S. Ovsyannikova, A. G. Shcherbakova

THE EFFECTS OF DEEP EUTECTIC SOLVENTS AND COMPOSITIONS BASED ON THEM ON RESERVOIR MICROFLORA AND OIL BIODEGRADATION

*Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
4, Akademicheskij Prospekt Str., 634055, Tomsk, Russia; e-mail: varja@ipc.tsc.ru*

Биотестирование глубоких эвтектических растворителей (ГЭР), их компонентов и готовых кислотных композиций на их основе показало стимулирующее влияние по отношению к пластовой углеводородокисляющей (УОБ) микрофлоре и угнетение группы сульфатвосстанавливающей (СВБ) микрофлоры. Пентаэритрит, карбамид и борная кислота в концентрациях 1 и 0.1 %, что соответствует их содержанию в готовых и десятикратно разбавленных кислотных композициях, за 1 сутки контакта вызвали 5–8-кратное увеличение численности группы УОБ и 2–8-кратное снижение численности СВБ. Глицерин в концентрации 7 и 0.7 % обеспечил рост УОБ в 5 и 500 раз и не оказал влияния на группу СВБ. Бинарные системы компонентов, непосредственно являющиеся ГЭР, оказывали меньшее стимулирующее влияние на группу УОБ и более выраженное подавляющее на группу СВБ, в отличие от индивидуальных компонентов. Влияние на пластовую микрофлору готовых кислотных композиций ГБК и ПБК зависело от их концентрации: в 5- и 10-кратном разбавлении вызывали слабый рост УОБ и угнетали СВБ, а в 20–50 кратном разбавлении стимулировали рост и активность УОБ и не влияли на рост СВБ. Композиции для терригенных коллекторов с добавлением плавиковой кислоты оказывали сильный бактерицидный эффект на обе исследуемые группы микрофлоры. В присутствии 0.5%-ной композиции ГБК отмечена повышенная численность УОБ при биодегградации вязких нефтей, что сопровождалось более глубокими изменениями их структурного состава.

Ключевые слова: биодегградация нефти; глубокие эвтектические растворители; кислотные композиции; пластовая микрофлора; сульфатредуцирующие бактерии; увеличение нефтеотдачи; углеводородокисляющие бактерии.

Biotesting of deep eutectic solvents (DES), their components and prepared DES-based acid compositions showed stimulating effects on reservoir hydrocarbon-oxidizing (HOB) microflora and an inhibitory effect on sulfate-reducing (SRB) microflora. Pentaerythritol, carbamide, and boric acid at concentrations of 1 and 0.1%, which corresponded to their contents in the prepared and tenfold diluted acidic compositions, in 1 day of contact caused a 5–8-fold increase in the number of the HOB group and a 2–8-fold decrease in the number of SRB. Glycerol at a concentration of 7 and 0.7 % provided an increase in HOB by 5 and 500 times and had no effect on the SRB group. In contrast to individual components binary systems of the components, which were directly DES, had a less stimulating effect on the HOB group and a more pronounced inhibitory effect on the SRB one. The effects of prepared GBC and PBC acid compositions on the reservoir microflora depended on their concentrations: in 5- and 10-fold dilutions they caused a slight increase in HOB and inhibited SRB, while in 20–50-fold dilution they stimulated HOB growth and activity and had no effect on SRB growth. Composition variations for terrigenous reservoirs, with the addition of hydrofluoric acid, had a strong bactericidal effect on both microflora groups under study. At biodegradation of viscosity oils in the presence of 0.5% of the DES composition we observed increased number of HOB, which was accompanied by deeper changes in their structural composition.

Key words: acid systems; deep eutectic solvents; enhanced oil recovery; hydrocarbon-oxidizing bacteria; oil biodegradation; reservoir microflora; sulfate-reducing bacteria.

Дата поступления 14.11.22

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).

К настоящему времени в структуре нефтяных запасов тяжелые и высоковязкие нефти стали важным резервом мировой добычи углеводородов, поэтому разработка и совершенствование методов увеличения нефтеотдачи являются актуальными задачами¹. Коллектив Института химии нефти СО РАН разрабатывает новые композиции с регулируемыми физико-химическими, поверхностно-активными и реологическими свойствами для применения в широком диапазоне климатических условий, включая северные регионы и Арктику.

Новым направлением стало использование в составе таких композиций глубоких эвтектических растворителей (ГЭР), состоящих из многоосновных кислот и кислот Льюиса с координирующими растворителями (полиолами), карбамидом и полициклическим амином. Свойство эвтектики может быть использовано для получения жидких и твердых товарных форм нефтевытесняющих и гелеобразующих композиций с температурой застывания в области минус 20–минус 60 °С, что технологически и экономически выгодно с точки зрения транспортировки, хранения и экологических последствий^{2,3}.

Такие композиции могут содержать вещества как участвующие в микробном метаболизме (глицерин, карбамид), так и угнетающие его (соединения бора и фтора), поэтому представляло интерес установить влияние композиций на основе ГЭР на микрофлору нефтяного пласта.

Влияние этих и других веществ и их сочетаний в качестве ГЭР на живые организмы, в том числе на бактерии и грибы, ранее уже исследовалось^{4,5}.

Так, глицерин, как побочный продукт производства биодизеля, может быть использован в качестве субстрата для синтеза ПАВ бактериями *Rhodococcus erythropolis* и *Acinetobacter calcoaceticus*⁶.

Исследование антибактериальной и противогрибковой активности боратов показало снижение вирулентности холерного вибриона, угнетение роста кокков *Staphylococcus pseudintermedius*, возбудителя гнойных кожных инфекций, снижение устойчивости бактерий к антибиотикам, фунгицидное действие на грибы родов *Aspergillus sp.*, *Penicillium sp.*, *Trichoderma sp.* и др.⁷.

Продукт конденсации полиглицерина и хитозана в присутствии борат-ионов имеет антибиотическую активность в отношении некоторых бактерий (*Pseudomonas aeruginosa* и *Staphylococcus aureus*)⁸.

The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (no. 121031500048-1).

Исследование ГЭР на основе насыщенных жирных кислот (каприновой, миристиновой, лауриновой и стеариновой) показало их антимикробный эффект против грамположительных бактерий и дрожжевых клеток *Candida albicans*, что объясняется растворением/дестабилизацией мембран⁹.

Целью данной работы была оценка влияния композиций на основе ГЭР и их компонентов на пластовую микрофлору. Для этого было проведено их тестирование на группах углеводородокисляющих бактерий (УОБ) как возможных агентов увеличения нефтеотдачи, и серувосстанавливающих бактерий (СВБ) как коррозионно-опасной группы, а также исследовано влияние кислотной композиции на основе ГЭР на биодеградацию нефтей.

Материалы и методы исследования

В качестве тест-объектов были взяты сообщества углеводородокисляющей и сульфатвосстанавливающей пластовой микрофлоры.

Группу аэробных УОБ выделяли из пластовых флюидов на плотной агаризованной среде с нефтью в качестве единственного источника углерода и энергии, отдельные штаммы отсеивали на скошенный агар. Перед экспериментом ассоциацию культур готовили в виде суспензии в минеральной среде Мюнца с гексадеканом¹⁰.

Группу СВБ выделяли из пластовой воды и хранили на жидкой селективной среде Таусона^{11,12}.

Для изучения влияния композиций на основе ГЭР и их компонентов на разные группы микрофлоры готовили суспензии клеток на соответствующих жидких средах. На основе суспензий делали растворы композиций и их компонентов. Численность клеток в исходной суспензии и после суток контакта с тестируемым веществом определяли посевом: чашечным методом на плотную среду Мюнца для УОБ, методом предельных разведений на жидкую среду Таусона для СВБ. Учет УОБ вели подсчетом числа колоний через 5–7 сут, СВБ – через 25–30 сут по методу Мак-Креди¹².

Исследовано влияние кислотных композиций ГБК и ПБК, а также варианты их составов для теригенных коллекторов, с добавлением плавиковой кислоты – ГБК-Ф и ПБК-Ф. Компонентами композиций являются полиолы глицерин и пентаэритрит (ПЭР), карбамид, борная кислота (БК), ПАВ и плавиковая кислота.

В данной работе исследовано влияние на пластовую микрофлору глицерина (7 и 0.7 %), пентаэритрита, карбамида, и борной кислоты (1 и 0.1 %), а также бинарных систем «борная кислота–глицерин», «борная кислота–карбамид» и «борная кислота–пентаэритрит» в определенных соотношениях компонентов: 1.44% БК + 8.56% глицерина, 4% БК + 5.9% карбамида, 3.13% БК + 6.87% ПЭР, а также десятикратно разбавленные системы. В молярном эквиваленте соотношения соответствуют точкам эвтектики ¹³.

Влияние на микрофлору готовых композиций ГБК, ПБК, ГБК-Ф и ПБК-Ф исследовали при их 5-, 10-, 20- и 50-кратном разведении, что моделировало разбавление нагнетаемой и пластовой водой при закачке.

Влияние слабого раствора композиции ГБК (0.5%) на биодegradацию исследовали на примере нефтей трех месторождений: Ашальчинского, Кармального и Усинского. Все они, наряду с высокой вязкостью, имеют повышенное содержание смол (18–26 % мас.) и асфальтенов (5–8 % мас.) (табл. 1).

Ассоциацию УОБ культивировали на жидкой среде Мюнца в течение 45 сут с контролем численности посевом каждые 3-4 сут. В конце опыта остаточную нефть извлекали хлороформом. Освобожденный от растворителя экстракт исследовали методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Nikolet-5700 с Raman-модулем в диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹. По оптическим плотностям в характеристических областях рассчитывали относительное содержание структурных фрагментов. Изменение структурного состава нефтей оценивали по набору спектральных коэффициентов:

$C_1 = D_{1610}/D_{720}$ – коэффициент ароматичности, отношение содержания алкилбензолов к содержанию *n*-алканов;

$C_2 = D_{750}/D_{720}$ – коэффициент относительной интенсивности поглощения полициклических аренов (ПАУ) и *n*-алканов;

$C_3 = D_{720}/D_{1380}$ – коэффициент относительной интенсивности поглощения метиленовых и метильных групп;

$A1 = D_{825}/D_{750}$ – коэффициент относительного содержания три- и полиаренов;

$A2 = D_{875}/D_{720}$ – коэффициент относительного содержания триаренов и алканов;

$A3 = D_{825}/D_{875}$ – коэффициент относительной интенсивности поглощения три- и биаренов;

$A4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1610}$ – коэффициент относительного содержания моноаренов и алканов;

$K_o = D_{1710}/D_{1380}$ – коэффициент относительного содержания карбонильных групп (коэффициент окисленности) ^{14, 15}.

Результаты и их обсуждение

Исследование влияния компонентов ГЭР и композиций на их основе на пластовую микрофлору показало, что глицерин индивидуально и в сочетании с борной кислотой вызвал рост численности УОБ в 3–600 раз, а пентаэритрит – в 2–5 раз (табл. 2). Большой эффект отмечен в присутствии низких концентраций компонентов – 0.7% глицерина и 0.1% ПЭР.

Таблица 2
Влияние компонентов ГЭР и их бинарных систем на численность углеводородокисляющей и серовосстанавливающей пластовой микрофлоры

Вариант опыта: компонент (концентрация)	Численность бактерий, млн клеток/см ³	
	УОБ	СВБ
Исходная взвесь	7	0.25
ПЭР (1%)	35	0.03
ПЭР (0.1%)	37	0.25
Глицерин (7%)	40	0.25
Глицерин (0.7%)	4000	0.25
Карбамид (1%)	23	0.11
Карбамид (0.1%)	28	0.70
БК (1%)	25	0.03
БК (0.1%)	60	0.07
БК (4%) + карбамид (6%)	24	0.0003
БК (0.4%) + карбамид (0.6%)	180	0.11
БК (3.13%) + ПЭР (6.87%)	12	0.003
БК (0.3%) + ПЭР (0.7%)	20	0.11
БК (1.44%) + глицерин (8.56%)	24	0.011
БК (0.14%) + глицерин (0.86%)	800	0.07

Примечание: БК – борная кислота; ПЭР – пентаэритрит

Физико-химические характеристики нефтей

Таблица 1

Показатели	Месторождение		
	Ашальчинское	Кармальское	Усинское
Плотность, кг/м ³	978	959	981
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	2044	1809	3852
Компонентный состав, % мас.			
Углеводороды (УВ)	67.6	70.3	73.9
Насыщенные УВ	13.3	5.4	4.3
Смолы силикагелевые	26.2	24.5	18.0
Асфальтены	6.2	5.2	8.1

СВБ на присутствие глицерина не отреагировали, малые дозы пентаэритрита (0.1%) оказали слабое стимулирующее влияние, а от 0.7% и выше – подавляющее, как индивидуально, так и в составе бинарной системы с борной кислотой. Глицерин может окисляться широким спектром микроорганизмов, в том числе пластовыми УОБ. Коллективом авторов ¹⁶ на примере сточных вод был показан устойчивый рост СВБ в присутствии лишь очень низких концентраций глицерина (ниже 0.15%), более высокие концентрации угнетали рост СВБ. Вероятнее всего, в данной работе сыграла роль продолжительность контакта (1 сут). Возможно, при длительном контакте с тестируемыми концентрациями глицерина (0.7 и 7 %) численность клеток СВБ снизилась бы.

О биологическом окислении пентаэритрита информации мало, описана биodeградация тетранитрата пентаэритрита сообществом почвенных ДНБ ¹⁷.

Присутствие карбамида в низких концентрациях (0.1 и 0.6 %) индивидуально и в составе бинарной системы с борной кислотой оказало стимулирующее влияние как на УОБ, так и СВБ, вызвав рост численности в 4–25 и 2–4 раза соответственно. Пластовые воды нефтяных месторождений дефицитны по азоту и фосфору, поэтому добавление источника азота обычно вызывает рост пластовой микрофлоры. Под действием более высоких концентраций карбамида (1 и 6 %), в том числе в составе бинарной системы с 4% борной кислоты, отмечен рост УОБ в 4 раза и снижение численности СВБ в 2 и 800 раз соответственно. В последнем случае токсичное влияние на СВБ оказала борная кислота, так как ее влияние на СВБ в большинстве вариантов опыта было отрицательным: численность снижалась в 8–80 раз, в отличие от группы УОБ, на которую борная кислота не оказала подавляющего действия.

Отличие бинарных систем от индивидуальных компонентов ГЭР заключалось в менее выраженном стимулирующем влиянии на группу УОБ и более выраженном подавляющем влиянии на группу СВБ. Причиной угнетения микрофлоры могли быть такие явления, как делокализация заряда и накопление однозарядных ионов, которые могли вызвать локальное повреждение клеточных мембран и увеличение их проницаемости, свободный поток ионной жидкости в цитоплазму и окислительно-восстановительный стресс. Сила токсичного влияния ГЭР на клетки бактерий, растений и животных зависит от концентраций и соотношений их компонентов ^{4, 6}.

Готовые кислотные композиции ГБК и ПБК на основе глицерина и пентаэритрита в слабом разбавлении – в 5 и 10 раз – по отношению к УОБ

были нейтральны или вызывали слабый рост, а в более сильном разбавлении – в 20 и 50 раз – вызвали рост в 2–6 и 5–9 раз соответственно (рис. 1). Микрофлора группы СВБ в присутствии 5- и 10-кратно разбавленных композиций снижала численность в 50 и 3 раза соответственно. В 20- и 50-кратных разбавлениях обе композиции утрачивали бактерицидные свойства по отношению к СВБ.

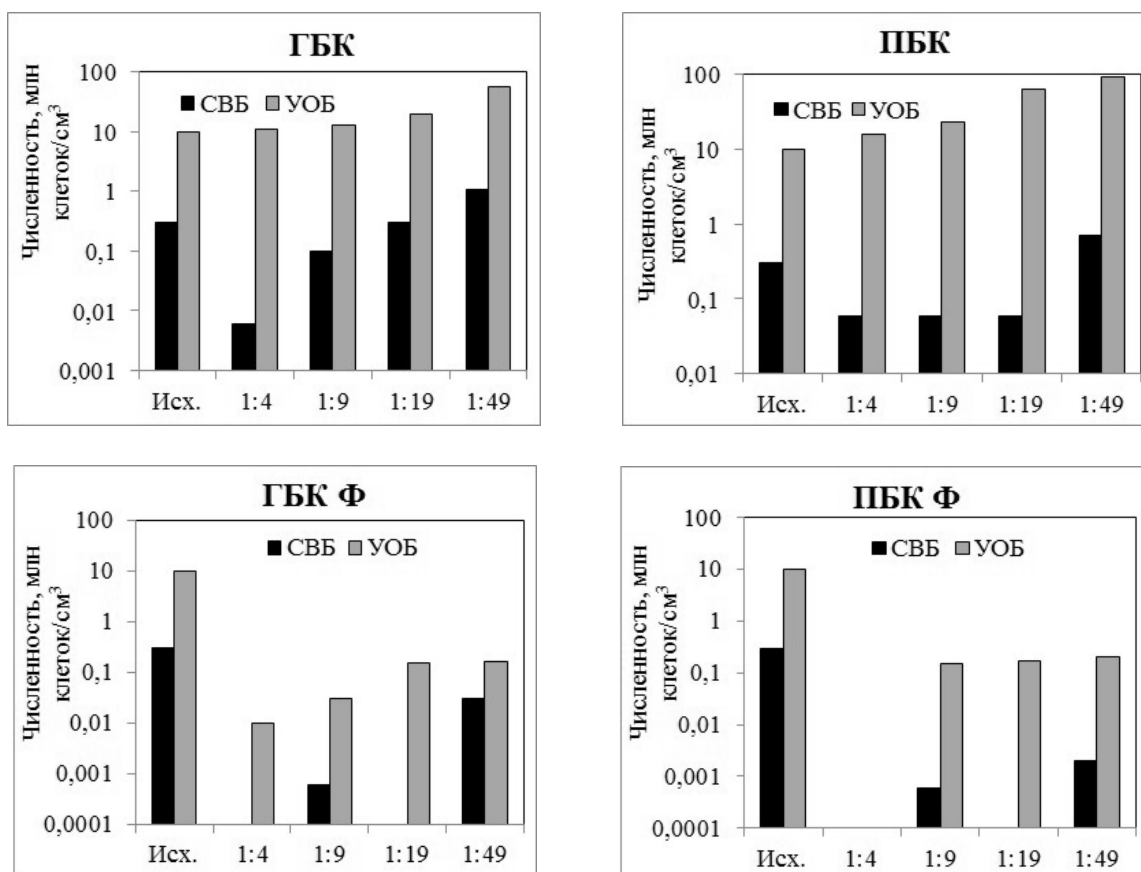
Те же композиции с добавлением 3% HF (ГБК-Ф и ПБК-Ф) проявили ярко выраженный бактерицидный эффект по отношению к УОБ и СВБ, полностью их уничтожив или снизив численность в 10–1000 раз, в зависимости от концентрации (рис. 1).

Бактерицидные свойства ионов фтора используются в стоматологии, водоочистке, модификации материалов ¹⁸. В почве присутствие фторидов в количестве выше, чем 10 мг/кг ведет к обеднению видового разнообразия микрофлоры и снижению интенсивности микробиологических процессов (азотфиксации, нитрификации) ^{19, 20}.

Влияние сильно разбавленной композиции ГБК (0.5%) на биodeградацию нефтей исследовано при культивировании ассоциации УОБ с нефтями Ашальчинского, Кармальского и Усинского месторождений, характеризующихся высокой вязкостью и с высоким содержанием смол и асфальтенов (рис. 2).

Динамика изменения численности микрофлоры имела несколько максимумов, соответствующих окислению соединений с разной биодоступностью – насыщенным, ароматическим и гибридным УВ, так как нефти представляют собой сложные смеси. На протяжении практически всего опыта (45 сут) в присутствии композиции ГБК наблюдалась повышенная по сравнению с контролем численность бактерий, вероятно, вследствие утилизации глицерина в составе композиции, как более доступного по сравнению с УВ субстрата. О биоокислении нефтей под влиянием микрофлоры судили по изменению их структурного состава, исследованного методом ИК-спектromетрии (табл. 3).

После биodeградации отмечено увеличение коэффициента ароматичности C_1 и A_2 (рост соотношения аклилбензолов к *n*-алканам и снижение соотношения ПАУ и триаренов к *n*-алканам) и окисленности CO , а также снижение коэффициентов A_3 и A_4 , характеризующих соотношение три- к биаренам и моноаренов к алканам. Максимальные изменения структурного состава отмечены в присутствии ГБК при деструкции нефтей Ашальчинского и Кармальского месторождений, затронувшие также коэффициент C_3 , характеризующий относительную длину алкильных фрагментов.



Исх. – исходная численность; 1:4, 1:9 1:19, 1:49 – разбавление композиций

Рис. 1. Влияние композиций на основе ГЭР на численность углеводородокисляющей и серовосстанавливающей микрофлоры

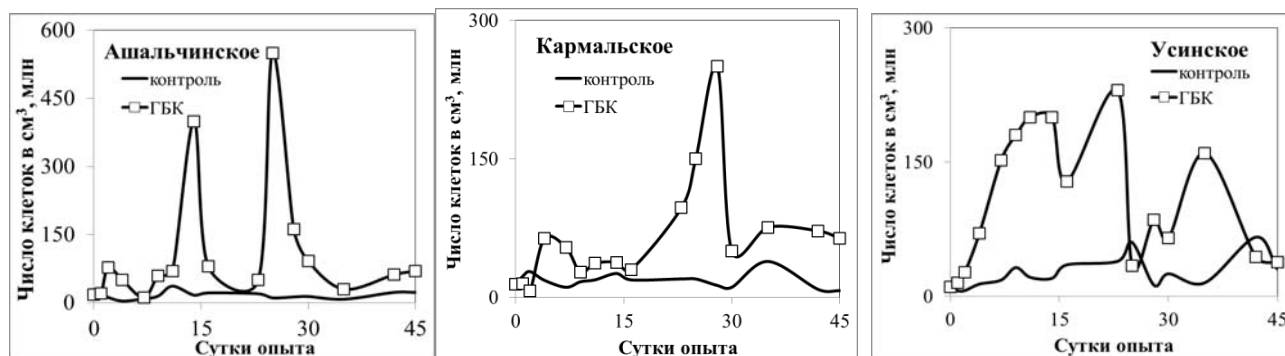


Рис. 2. Влияние композиции ГБК на численность УОБ при биодegradации нефтей

Таблица 3

Изменение структурно-группового состава нефтей при биодegradации в присутствии композиции ГБК

Спектральные коэффициенты	Нефть месторождения								
	Ашальчинского			Кармальского			Усинского		
	Исх.	Контр.	ГБК	Исх.	Контр.	ГБК	Исх.	Контр.	ГБК
$C_1 = D_{1610}/D_{750}$	1.19	1.31	1.37	1.03	1.21	1.24	1.47	1.85	1.74
$C_2 = D_{750}/D_{720}$	1.04	1.02	1.11	1.00	1.03	0.99	1.32	1.28	1.30
$C_3 = D_{720}/D_{1380}$	0.22	0.23	0.30	0.21	0.25	0.24	0.21	0.20	0.24
$A_1 = D_{825}/D_{750}$	1.14	1.11	0.96	1.08	1.07	1.06	1.04	1.03	1.00
$A_2 = D_{875}/D_{720}$	0.89	0.89	1.03	0.78	0.86	0.83	0.83	0.86	0.85
$A_3 = D_{825}/D_{875}$	1.33	1.27	1.04	1.38	1.29	1.28	1.25	1.21	1.18
$A_4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1610}$	4.59	4.13	3.17	5.53	4.18	4.10	3.85	3.20	2.92
$C_0 = D_{1710}/D_{1380}$	0.11	0.33	0.39	0.10	0.30	0.34	0.12	0.33	0.31

В лабораторных условиях установлено стимулирующее влияние на углеводородокисляющую группу пластовой микрофлоры компонентов глубоких эвтектических растворителей: пентаэритрита, глицерина, карбамида и борной кислоты в концентрациях, соответствующих их содержанию в готовых и десятикратно разбавленных кислотных композициях. Исследуемые компоненты в тех же концентрациях в большинстве случаев оказывали подавляющее влияние на сульфатредуцирующую пластовую микрофлору.

Бинарные системы на основе компонентов ГЭР оказали менее выраженное стимулирующее влияние на группу УОБ и более выраженное подавляющее на группу СВБ. Сила токсического воздействия зависела от концентрации ГЭР.

Готовые кислотные композиции ГБК и ПБК на основе ГЭР в 20–50-кратном разбавлении стимулировали рост и активность УОБ и не влияли на рост СВБ. Те же композиции при разбавлении в 5 и 10 раз вызывали слабый рост УОБ и угнетали

СВБ. Композиции для терригенных коллекторов с добавлением плавиковой кислоты оказывали сильный бактерицидный эффект на обе исследованные группы микрофлоры.

На примере 0.5% композиции ГБК установлено стимулирующее влияние на рост и активность УОБ в процессе окисления вязких нефтей, что выражалось в повышенной по отношению к контролю численности УОБ на протяжении эксперимента и более глубоких изменениях структурного состава нефтей.

Таким образом, кислотные композиции на основе ГЭР способны стимулировать рост и активность углеводородокисляющей пластовой микрофлоры, что может быть полезным для повышения нефтеотдачи за счет появления промежуточных продуктов окисления углеводородов с поверхностно-активными свойствами. Снижение при этом численности коррозионно-агрессивной сульфатредуцирующей группы бактерий является дополнительным положительным эффектом.

Литература

1. Якуцени В.П., Петрова Ю.Э., Суханов А.А. Динамика доли относительного содержания трудноизвлекаемых запасов нефти в общем балансе // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2007. – №2. – С.1-11.
2. Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Stasyeva L.A., Kuvshinov I.V., Kozlov V.V., Sholidodov M.R. Advanced compositions for increasing oil recovery on the principles of «green chemistry» // AIP Conference Proceedings. – 2022. – V.2509. – 020015.
3. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Стасьева Л.А., Кувшинов И.В. Тенденции и перспективы физико-химических методов увеличения нефтеотдачи месторождений тяжелой нефти // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – №3. – С.261-277.
4. Mbous Y.P., Hayyan M., Hayyan A., Wong W.F., Hashim M.A., Looi Ch.Y. Applications of deep eutectic solvents in biotechnology and bioengineering – Promises and challenges // Biotechnology Advances. – 2017. – V.35. – Pp.105-134.
5. Hayyan M., Hashim M.A., Al-Saadi M.A., Hayyan A., AlNashef I.M., Mirghani M.E.S. Assessment of cytotoxicity and toxicity for phosphonium-based deep eutectic solvents // Chemosphere. – 2013. – V.93. – Pp.455-459.
6. Пирог Т.П., Шевчук Т.А., Шулякова М.А. Метаболизм глицерина у продуцентов поверхностно-активных веществ *Acinetobacter calcoaceticus* ИМВ В-7241 и *Rhodococcus erythropolis* ИМВ АС-5017 // Микробиол. журнал. – 2012. – Т.74, №4. – С.29-36.
7. Ojo M. Boric acid tolerant *Vibrio cholerae*: biological and physical properties // Acta Pathol. Microbiol. Scand. B. – 1975. – V.83B, №3. – Pp.293-294.
8. Haesebrouck F., Baele M., Keyser H. Antimicrobial activity of an acetic and boric acid solution against *Staphylococcus pseudointermedius* // Vlaams Diergeneeskundig Tijdschrift. – 2009. – V.78. – Pp.285-288.

References

1. Yakutseni V.P., Petrova Yu.E., Sukhanov A.A. *Dinamika doli odnositel'nogo soderzhaniya trudnoizvlekaemykh zapasov nefi v obshchem balanse* [Dynamics of the share of the relative content of hard-to-recover oil reserves in the overall balance]. *Neftgazovaya geologiya. Teoriia i praktika* [Petroleum Geology – Theoretical and Applied Studies], 2007, no.2, pp.1-11.
2. Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Stasyeva L.A., Kuvshinov I.V., Kozlov V.V., Sholidodov M.R. [Advanced compositions for increasing oil recovery on the principles of «green chemistry»]. *AIP Conference Proceedings*, 2022, vol.2509, rep.020015.
3. Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Stas'eva L.A., Kuvshinov I.V. *Tendentsii i perspektivy razvitiya fiziko-khimicheskikh metodov uvelicheniya nefteotdachi mestorozhdeniy tiazheloy nefi* [Trends and Prospects of Physicochemical Methods for Enhanced Oil Recovery of Heavy Oil Fields]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry for sustainable development], 2018, vol.26, no.3, pp.261-277.
4. Mbous Y.P., Hayyan M., Hayyan A., Wong W.F., Hashim M.A., Looi Ch.Y. [Applications of deep eutectic solvents in biotechnology and bioengineering – Promises and challenges]. *Biotechnology Advances*, 2017, vol.35, pp.105-134.
5. Hayyan M., Hashim M.A., Al-Saadi M.A., Hayyan A., AlNashef I.M., Mirghani M.E.S. [Assessment of cytotoxicity and toxicity for phosphonium-based deep eutectic solvents]. *Chemosphere*, 2013, vol.93, pp.455-459.
6. Pirog T.P., Shevchuk T.A., Shuliakova M.A. *Metabolizm glitserina u produtsentov poverkhnostno-aktivnykh veshchestv Acinetobacter calcoaceticus IMV V-7241 i Rhodococcus erythropolis IMV AS-5017* [Glycerol metabolism in surfactant producers *Acinetobacter calcoaceticus* IMV B-7241 and *Rhodococcus erythropolis* IMV AC-5017]. *Mikrobiol. Zhurnal* [Microbiological Journal], 2012, vol.74, no.4, pp.29-36.
7. Ojo M.O. [Boric acid tolerant *Vibrio cholerae*: biological and physical properties]. *Acta Pathol. Microbiol. Scand. B*, 1975, vol.83B, no.3, pp.293-294.

9. Silva J.M., Silva E., Reis R.L., Duarte A.R.C. A closer look in the antimicrobial properties of deep eutectic solvents based on fatty acids // *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. – 2019. – V.14. – 100192.
10. Романенко В.И., Кузнецов С.И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. – Л.: Наука, 1974. – С.25-26.
11. Нетрусов А.И. Практикум по микробиологии. – М.: Академия, 2005. – С.105-111.
12. Gerhardt P. Manual of methods for general bacteriology. – USA: American Society for Microbiology, 1981. – 524 p.
13. Kozlov V.V., Sholidodov M.R., Altunina L.K., Stasieva L. A. Investigation of the Efficiency of Applying the Acid Chemical Oil-Displacing Composition GBK // *Chemistry for sustainable development*. – 2021. – V.29, №2. – Pp.148-152.
14. Никаниси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 78 с.
15. Большаков Г.Ф. Инфракрасные спектры насыщенных углеводородов. Часть 1. Алканы. – Новосибирск: Наука, 1986. – 176 с.
16. Хусайнов М.А., Хлебникова И.В., Динкель В.Г., Топоркова А.В., Хлебникова Т.Д. Использование глицерина в качестве углеродсодержащего субстрата при биохимической очистке промышленных стоков с помощью сульфатовосстанавливающих бактерий // *Современные наукоемкие технологии*. – 2009. – №6. – С.12-13.
17. Zhuang L., Gui L., Gillham R.W. Biodegradation of pentaerythritol tetranitrate (PETN) by anaerobic consortia from a contaminated site // *Chemosphere*. – 2012. – V.89, №7. – Pp.810-816.
18. Prorokova N.P., Istratkin V.A., Kumeeva T.Yu., Vavilova S.Yu., Kharitonov A.P., Bouznik V.M. Improvement of polypropylene nonwoven fabric antibacterial properties by the direct fluorination // *RSC Advances*. – 2015. – V.5, Is.55. – Pp.44545-44549.
19. Берсенева О.А. Экоотоксикологическая оценка влияния фторидов на динамику линейного роста почвенных микроорганизмов // *Вестник Марийского государственного университета. Серия «Сельскохозяйственные науки. Экономические науки»*. – 2017. – Т.3, №1 (9). – С.13-17.
20. Некрасова Ю.Н., Олькова А.С., Дабах Е.В. Влияние фторида натрия на физико-химические свойства и интегральную токсичность почв в модельном эксперименте // *Теоретическая и прикладная экология*. – 2012. – №2. – С.48-53.
8. Haesebrouck F. Baele M., Keyser H. [Antimicrobial activity of an acetic and boric acid solution against *Staphylococcus pseudointermedius*]. *Vlaams Diergeneeskundig Tijdschrift*, 2009, vol.78, pp.285-288.
9. Silva J.M., Silva E., Reis R.L., Duarte A.R.C. [A closer look in the antimicrobial properties of deep eutectic solvents based on fatty acids]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2019, vol.14, rep.100192.
10. Romanenko V.I., Kuznetsov S.I. *Ekologiya mikroorganizmov presnykh vodoemov* [Ecology of microorganisms of fresh water], Leningrad, Nauka Publ., 1974, pp.25-26.
11. Netrusov A.I. *Praktikum po mikrobiologii* [Workshop on microbiology], Moscow, Akademiya Publ., 2005, pp.105-111.
12. Gerhardt P. [Manual of methods for general bacteriology]. American Society for Microbiology Publ., 1981, 524 p.
13. Kozlov V.V., Sholidodov M.R., Altunina L.K., Stasieva L. A. [Investigation of the Efficiency of Applying the Acid Chemical Oil-Displacing Composition GBK]. *Chemistry for sustainable development*, 2021, vol.29, no.2, pp.148-152.
14. Nikanisi K. *Infrakrasnye spektry i stroenie organicheskikh soedineniy* [Infrared spectra and structure of organic compounds], Moscow, Mir Publ., 1965, 78 p.
15. Bol'shakov G.F. *Infrakrasnye spektry nasyshchennykh uglevodorodov. Chast' 1. Alkany* [Infrared spectra of saturated hydrocarbons. Part 1. Alkanes], Novosibirsk, Nauka Publ., 1986, 176 p.
16. Khusainov M.A., Khlebnikova I.V., Dinkel' V.G., Toporkova A.V., Khlebnikova T.D. *Ispol'zovanie glitserina v kachestve uglevodsoderzhashchego substrata pri biokhimicheskoi ochistke promyshlennykh stokov s pomoshch'yu sul'fatvosstanavlivayushchikh bakteriy* [The use of glycerol as a carbon-containing substrate in the biochemical treatment of industrial wastewater using sulfate-reducing bacteria]. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii* [Modern high technologies], 2009, no.6, pp.12-13.
17. Zhuang L., Gui L., Gillham R.W. [Biodegradation of pentaerythritol tetranitrate (PETN) by anaerobic consortia from a contaminated site]. *Chemosphere*, 2012, vol.89, no.7, pp.810-816.
18. Prorokova N.P., Istratkin V.A., Kumeeva T.Yu., Vavilova S.Yu., Kharitonov A.P., Bouznik V.M. [Improvement of polypropylene nonwoven fabric antibacterial properties by the direct fluorination]. *RSC Advances*, 2015, vol.5, is.55, pp.44545-44549.
19. Berseneva O.A. *Ekotoksikologicheskaya otsenka vliyaniya ftoridov na dinamiku lineynogo rosta pochvennykh mikroorganizmov* [Ecotoxicological Assessment of the impact of fluorides on the dynamics of the linear growth of soil microorganisms]. *Vestnik Mariyskogo gosudarstvennogo universiteta, Seriya «Sel'skokhozyaystvennye nauki. Ekonomicheskie nauki»* [Vestnik of the Mari State University, Chapter «Agriculture. Economics»], 2017, vol.3, no.1 (9), pp.13-17.
20. Nekrasova Yu.N., Ol'kova A.S., Dabakh E.V. *Vliyaniye ftorida natriya na fiziko-khimicheskie svoystva i integral'nuyu toksichnost' pochv v model'nom eksperimente* [The effect of sodium fluoride on physico-chemical properties and integral soils toxicity in the model experiment]. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya* [Theoretical and Applied Ecology], 2012, no.2, pp.48-53.