

УДК 544.773.32

DOI: 10.15372/KhUR2023437

EDN: LNBKGC

Использование нанокристаллической целлюлозы как стабилизатора эмульсии нефть–вода для устранения загрязнения сырой нефтью

Ф. В. ЛЕГКИЙ¹, Ю. И. ДРУЗЬ², Е. В. УДОРАТИНА²

¹Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, Сыктывкар (Россия)

E-mail: yuliadruz@gmail.com

²Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар (Россия)

(Поступила 30.05.22)

Аннотация

Изучены условия формирования эмульсий Пикеринга в системе “сырая нефть – вода” с использованием нанокристаллов целлюлозы с частично ацилированной поверхностью в качестве стабилизатора. Исследована биодеструкция полученных эмульсий природными микроорганизмами в зависимости от соотношения компонентов в эмульсии. Проведена оценка формирования устойчивых эмульсий в зависимости от концентрации наноцеллюлозы. При низком содержании нанокристаллов стабильность эмульсии достигается только при увеличении концентрации фонового электролита. Получение диспергированной нефти в воде позволяет сохранить контакт между воздушной и водной фазами, что способствует эффективному биоразложению нефти за счет увеличения площади контакта микрокапель нефти с водой. По данным хроматографического анализа, остаточное содержание углеводородов в эмульсии составляет 20–25 % после инкубирования с инокулянтном микроорганизмов в течение 30 сут. Данный способ повышает устойчивость дисперсии нефти, что способствует увеличению скорости ее биоразложения на различных водных поверхностях.

Ключевые слова: нанокристаллическая целлюлоза, сырая нефть, биodeградация, эмульсии Пикеринга

ВВЕДЕНИЕ

Основная задача устранения последствий нефтяных загрязнений заключается в восстановлении нарушенной экосистемы при минимальных затратах времени. Хотя требования к безопасности нефтедобывающих объектов и трубопроводов постоянно возрастают, данная задача не теряет своей актуальности. Последствия крупных нефтяных разливов (Усинск – 1994 г., Норильск – 2020 г., Мексиканский залив – 2010 г.) показали, что и далее необходимо разрабатывать эффективные технологии очистки аквато-

рий от нефтезагрязнений, а также способы их дальнейшего восстановления.

Одним из эффективных способов ликвидации разлива нефти на водной поверхности, получившим широкое распространение в мире, является применение диспергентов, в состав которых входят поверхностно-активные вещества (ПАВ) [1]. Однако их присутствие в водных экосистемах вызывает сложно прогнозируемые последствия, и в настоящее время большинство стран ограничивает или запрещает применение подобных реагентов. Подходящим решением проблемы эмульгаторов для утилизации разли-

вов нефти может быть применение твердых частиц на основе биополимеров, которые образуют эмульсии Пикеринга и могут рассматриваться как твердые диспергенты. Использование наночастиц целлюлозы в качестве эмульгаторов нефти позволит избежать экологических рисков, поскольку способность к биоразложению выгодно отличает такие “зеленые” материалы от традиционных синтетических ПАВ, обладающих токсичностью по отношению к различным компонентам экосистем.

Образующиеся при применении эмульгаторов Пикеринга дисперсные системы состоят из капель жидкости диаметром 0.5–10 мкм, распределенных в дисперсионной среде и стабилизированных твердыми частицами. Эмульсии Пикеринга находят широкое применение в пищевой и косметической промышленности, медицине, нефтеперерабатывающих отраслях [2].

Традиционно стабилизаторами Пикеринга в системе “масло – вода” служат неорганические частицы (например, аэросил [3], слоистые материалы [4, 5], оксид графена [6] и др.). В последние годы возрастает перспектива использования “зеленых” материалов на основе наноструктурированных полисахаридов (целлюлоза и хитин [7, 8]) в качестве стабилизаторов эмульсии. Это обусловлено их биоразлагаемостью и биосовместимостью с компонентами экосистем, в отличие от синтетических ПАВ, часто токсичных. Для формирования стабильных эмульсий частица должна обладать гидрофильно-гидрофобной природой. В работе [9] показано, что за смачиваемость нанокристаллов целлюлозы на границе раздела фаз масла и воды отвечают краевые плоскости (220) α и (200) β , характерные для гидрофобной составляющей целлюлоз модификаций Ia и Ib соответственно. Также на образование и стабильность эмульсий Пикеринга на основе наноцеллюлозы влияют геометрия наночастиц, химическая природа поверхности и ее заряд, ионная сила и pH дисперсной среды [10–12]. Нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) обладает уникальными свойствами: высокоупорядоченной структурой и высокой площадью поверхности, малой плотностью, повышенной химической стойкостью и широкими возможностями модификации поверхности. Как правило, НКЦ получают методом кислотного гидролиза водным раствором серной кислоты микрокристаллической целлюлозы, в свою очередь полученной из растительной биомассы различного происхождения. Продуктом является частично сульфатированная НКЦ. Так, например, в работах [13, 14] описано получение

эмульсий в системе “сырая нефть – вода” с применением сульфатированной НКЦ в присутствии электролитов, частицы которой вследствие высокого отрицательного дзета-потенциала малоэффективно стабилизируют капли нефти из-за сильных электростатических отталкиваний между наночастицами, расположенными на границе раздела фаз нефти и воды [8]. Вследствие этого в настоящей работе предлагается использование наноцеллюлозы с частично ацилированной поверхностью, полученной с помощью деструкции микрокристаллической целлюлозы гетерополикарбоновыми кислотами в среде уксусной кислоты [15].

Перспектива применения частично ацилированной НКЦ заключается в ее использовании в качестве “зеленого” эмульгатора, стабилизатора и гелеобразующего агента в биотехнологиях ликвидации разливов сырой нефти без нанесения вторичного ущерба для окружающей среды вследствие ее нетоксичности.

Цель работы – разработка экологически безопасных стабилизаторов эмульсий нефти в системе “нефть – вода” на основе НКЦ с частично ацилированной поверхностью и оценка эффективности биоразложения нефтяной эмульсии в присутствии инокулянта автохтонных микроорганизмов стоячей пресной воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали сырую нефть Усинского нефтяного месторождения. Общие характеристики нефти по данным лаборатории добывающей компании представлены в табл. 1. Для получения частично ацилированной НКЦ

ТАБЛИЦА 1

Общие характеристики сырой нефти Усинского месторождения

Показатель	Значение
Плотность при 20 °С, кг/м ³	877.5
Массовая доля, %:	
воды	0.09
серы (общей)	1.24
механических примесей	0.0092
парафина	7.2
смола	15.66
асфальтенов	3.81
Массовая концентрация хлоридов (Cl ⁻), мг/дм ³	22.1
Температура застывания, °С	7
Массовая доля, млн ⁻¹ :	
органических хлоридов	<1
сероводорода	9.7
метил- и этилмеркаптанов	6.2

нами была предложена система контролируемого сольволиза целлюлозы в системе “уксусная кислота – фосфорно-вольфрамовая кислота – октанол-1” [15]. Надмолекулярная структура относится к первому типу алломорфа целлюлозы, индекс кристалличности равен 0.88. Содержание ацетатных поверхностных групп составляет 13.5 на 100 ангидроглюкозных звеньев. Стержнеобразная морфология частиц благоприятна для формирования устойчивых эмульсий Пикеринга [16].

Приготовление эмульсий

Серии образцов эмульсий нефти в воде готовили, используя сырую нефть и гидрозоли НКЦ, в которых варьировались массовая концентрация наночастиц и молярная концентрация NaCl [17]. Во всех эмульсиях объемное соотношение нефть/вода составляло 3 : 7. Общий объем получаемой эмульсии – 10 см³. К гидрозолям НКЦ с различным содержанием электролита добавляли сырую нефть и полученные смеси обрабатывали с помощью ультразвукового устройства (УЗ генератор ИЛ 10, Россия) в течение 180 с. Приложенная мощность, определенная кавитометром ICA-5D, составляла 2 Вт/см³.

Измерение размера капель эмульсии

Для оптической микроскопии эмульсий использовали микроскоп OLYMPUS-BX53. Увеличение составляло 1000х. Для увеличения апертуры оптической системы применяли иммерсионное масло минерального происхождения с коэффициентом преломления 1.515. Микрофотографии снимались в светлом поле при белом свете, а также в темном поле в ближнем ультрафиолете (350–360 нм), поскольку нефть флуоресцирует при данных длинах волн. Измерение диаметра капель эмульсии проводилось с помощью программного обеспечения ImageJ. При статистической обработке данных использовалось не менее 100 измерений для каждого образца. Расчет среднего диаметра капель эмульсии и среднеквадратичного отклонения проводился с помощью программного обеспечения Microsoft Office Excel, построение гистограмм – с помощью программного обеспечения OriginPro 2018.

Исследование биоразлагаемости эмульсий

В емкости помещали по 30 см³ водопроводной воды, затем добавляли 100±0.5 мг комплексно-азотно-фосфорно-калийного удобрения (мас-

совая доля аммонийного азота – 10 %; массовая доля общих фосфатов в пересчете на P₂O₅ – 25 %; массовая доля калия в пересчете на K₂O – 25 %). В полученный раствор добавляли 0.380±0.005 см³ эмульсий и 1.00±0.05 см³ инокулянта. Последний был получен по следующей схеме. Навеска 1 г высушенного препарата почвы из пресного водоема со стоячей водой диспергировалась в 50 см³ дистиллированной воды. Далее в течение 2 сут суспензия отстаивалась при комнатной температуре, после чего ее отфильтровывали с использованием бумажного фильтра. Полученный фильтрат хранили при температуре 3–5 °С в герметичной полипропиленовой таре. Данный фильтрат представляет собой готовый к применению инокулянт. В качестве контроля использовали сырую нефть, а также эмульсии без добавления инокулянта. Содержание нанокристаллической целлюлозы в эмульсиях варьировалось и составляло: 3.5, 7 или 14 мг/см³. Электролит в исходные эмульсии не добавляли. Объем добавляемой нефти в контрольной пробе составлял 0.114±0.005 см³.

Для воспроизводимых результатов проводилась трехкратная повторность для каждого образца. Длительность опыта составляла 30 сут при температуре окружающей среды 20–25 °С.

Определение массовой доли нефтепродуктов в образцах

Определение углеводородов проводили на газовом хроматографе «КРИСТАЛЛ 5000» (Россия) с пламенно-ионизационным детектором в режиме программирования температуры термостата колонок от 80 до 280 °С (скорость нагрева 2 °С/мин) на кварцевой капиллярной колонке 30 м × 0.25 мм (HP-5MS), неподвижная жидкая фаза – 5 % фенил полисилоксан, толщина пленки – 0.25 мкм. Газ-носитель – гелий (содержание не менее 99.99 %). Давление газ-носителя на входе колонки – 72.9 кПа, деление потока – 1 : 10. Расход вспомогательных газов: водород – 20 см³/мин, воздух – 200 см³/мин. Температура испарителя – 300 °С, детектора – 250 °С. Образец с нефтепродуктами растворяли в 0.5 см³ толуола (квалификация “о. с. ч.”) и 0.1 см³ внутреннего стандарта (декан).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение условий формирования и стабильности эмульсий

Для исследования условий формирования эмульсий проводилось варьирование следую-

щих параметров: массовая концентрация наночастиц целлюлозы и молярная концентрация (c) фонового электролита (NaCl) в получаемых эмульсиях.

На рис. 1 представлено изменение размера капель эмульсии для систем “сырая нефть – вода” в зависимости от массовой концентрации НКЦ и молярной концентрации NaCl .

В эмульсиях с массовой концентрацией ацилированной НКЦ 3.5 мг/см^3 в отсутствие фонового электролита наблюдается формирование обратных эмульсий, что обусловлено присутствием в нефти собственных эмульгаторов – асфальтенов. С увеличением массовой концентрации частично ацилированной НКЦ в эмульсии наблюдается формирование прямых эмульсий Пикеринга типа “масло – вода”. Средний размер капель при массовой концентрации НКЦ 7 мг/см^3 составляет 4.1 мкм , а в случае 14 мг/см^3 – 1.9 мкм . Таким образом, без добавления фонового электролита получены эмульсии Пикеринга в системе “нефть – вода” с размером капель на порядок меньше, чем в работе [5], когда диаметр капель эмульсий составил от 13.0 мкм и более, а эмульсии были стабилизированы сульфатированной НКЦ с добавлением солей. Это объясняется формированием более плотной сети из наночастиц целлюлозы с частично ацилированной поверхностью на границе раздела фаз нефти и воды за счет меньшей силы электростатического отталкивания по сравнению с сульфатированной НКЦ [15].

Оценка влияния молярной концентрации NaCl на формирование эмульсий показала, что при ее увеличении происходит формирование прямых эмульсий Пикеринга при низком содержании наноцеллюлозы в образце (3.5 мг/см^3), что ведет к образованию капель эмульсии со средним диаметром 14.5 мкм ($c(\text{NaCl}) = 0.05 \text{ М}$) и 8.7 мкм ($c(\text{NaCl}) = 0.5 \text{ М}$). Для образцов с более высоким содержанием НКЦ наличие электролита не оказывает существенного влияния на средний размер капель эмульсии. Согласно литературным данным, катионы фонового электролита участвуют в формировании 2D-сети из нанокристаллов на поверхности капель эмульсии [18]. С увеличением количества катионов наблюдается уменьшение электростатического отталкивания между отрицательно заряженными нанокристаллами, что приводит к уменьшению расстояния между частицами. Этим можно объяснить уменьшение размеров капель эмульсии в системе “сырая нефть – вода” при увеличении концентрации фонового электролита.

Биоразлагаемость эмульсий

Методы биодеструкции показали себя наиболее эффективными и безопасными для окружающей среды в борьбе с разливами нефти. Утилизация нефтезагрязнений таким способом чаще всего происходит с применением специализированных штаммов микроорганизмов-нефедеструкторов, но также в некоторых случаях возможно применение автохтонных микроорганизмов (т. е. существующих в данной конкретной акватории). Существенным ограничением данных методов применения в водных средах является крайне низкая растворимость нефти в воде, что не позволяет микроорганизмам эффективно ее разлагать из-за малой площади соприкосновения нефть–вода. Стабилизация водных эмульсий полисахаридными частицами за счет образования эмульсии Пикеринга увеличивает площадь соприкосновения нефть–вода и ускоряет процессы биоразложения, так как применяются нетоксичные стабилизаторы в виде НКЦ.

На поверхности воды нефть образует пленку, способную создать условия кислородного дефицита (рис. 2, а, в). Добавление НКЦ способствует стабилизации водной эмульсии нефти за счет образования эмульсии Пикеринга и приводит к разрушению пленки. При этом нефть локализуется на границе фаз воды и воздуха в виде отдельных сферических образований (микрокапель) (см. рис. 2, б, г), что обеспечивает частичный контакт водной фазы с воздухом.

На рис. 3 показано поведение сырой и эмульгированной нефти в ходе эксперимента. Для образцов с эмульсиями практически не наблюдалась адгезия к стеклу, тогда как сырая нефть налипала на стенки стакана. С течением времени выявилась седиментация эмульгированной нефти, что можно объяснить образованием биопленок вокруг микрокапель нефти.

Анализ содержания углеводов по данным газовой хроматографии показал, что через 30 сут в сырой нефти, не диспергированной в эмульсию (проба 1), их содержание снизилось на 18 % (табл. 2). Внесение инокулянта бактерий (проба 2) способствовало уменьшению содержания углеводородной фракции на 36 %, что характеризует малую интенсивность разложения углеводов из-за недостатка кислорода для процесса нефтеокисления и ограниченного контакта микроорганизмов с нефтяной пленкой в

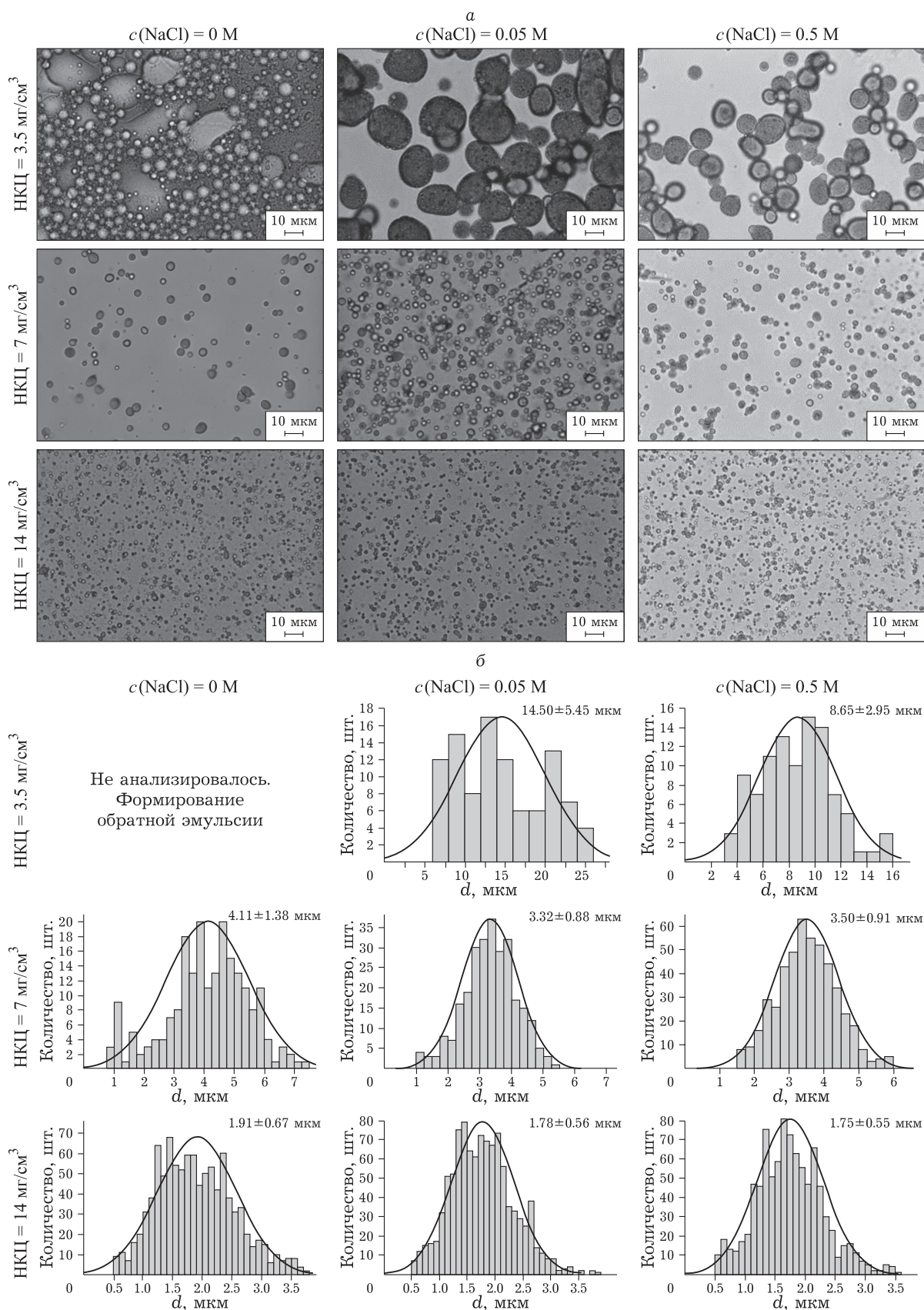


Рис. 1. Изменение размера капель эмульсии по данным оптической микроскопии (а) и распределение по среднему диаметру (d) капель эмульсии (б) в системе “сырая нефть – вода” в зависимости от содержания нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) и молярной концентрации фоновго электролита ($c(\text{NaCl})$).

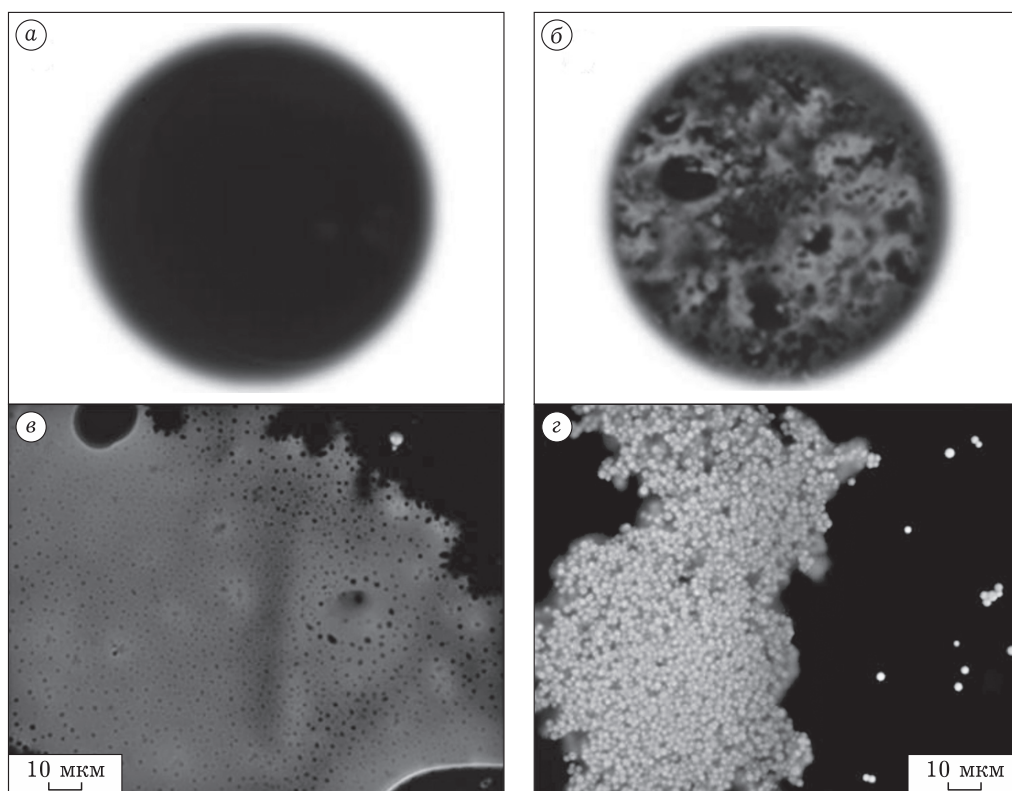


Рис. 2. Моделирование нефтезагрязнения на водной поверхности (а, б) и флуоресцентные микроскопические изображения (в, г) фрагмента пленки нефти, отобранной с водной поверхности (УФ-светофильтр, длина волны возбуждения 330–380 нм, длина волны свечения >420 нм): а, в – исходная нефть; б, г – нефть в виде эмульсии Пикеринга.

состоянии покоя. В эмульсиях с инокулянт и без его добавления содержание углеводородов снизилось на 80 %.

Оптическая микроскопия (рис. 4) показала, что во всех образцах эмульсий, стабилизированных наночастицами целлюлозы, наблюдались признаки разрушения и деформации микрокапель после внесения инокулянта. Окрашивание метиленовым синим (образцы через 14 и 30 сут) позволило обнаружить присутствие достаточно больших по размеру колоний микроорганизмов размером 10–15 мкм во всех образцах, где был добавлен инокулянт. В то же время в образцах нефти в виде эмульсии без добавления инокулянта (на рисунке не представлены) также наблюдались микроорганизмы, которые могли попасть в емкость в ходе проведения эксперимента (с поверхности емкостей, через воздух или исходные компоненты). В контрольном образце с неэмульгированной нефтью (на рисунке не представлены) микроорганизмы не были обнаружены, что может быть следствием отсутствия доступного питательного субстрата для находящихся в системе микроорга-

низмов, а также уменьшения контакта водной и воздушной фаз.

Следовательно, можно заключить, что нефть в воде, стабилизированная НКЦ с частично ацелированной поверхностью, является подходящим субстратом для микроорганизмов, а сохранение контакта водной фазы с воздухом способствует деградации нефтепродуктов. Сравнение результатов эксперимента с литературными данными [5, 19] показало, что заселение нефтезагрязнения, трансформированного в эмульсию, автохтонными микроорганизмами из пресной стоячей воды способствует активизации биодеструкции наравне с использованием специализированных штаммов нефтедеструкторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, было изучено формирование эмульсий Пикеринга в системе “сырая нефть – вода”, стабилизированных нанокристаллами целлюлозы с частично ацилированной поверхностью. В отсутствие фонового электролита при содержании нанокристаллов целлюлозы в ко-

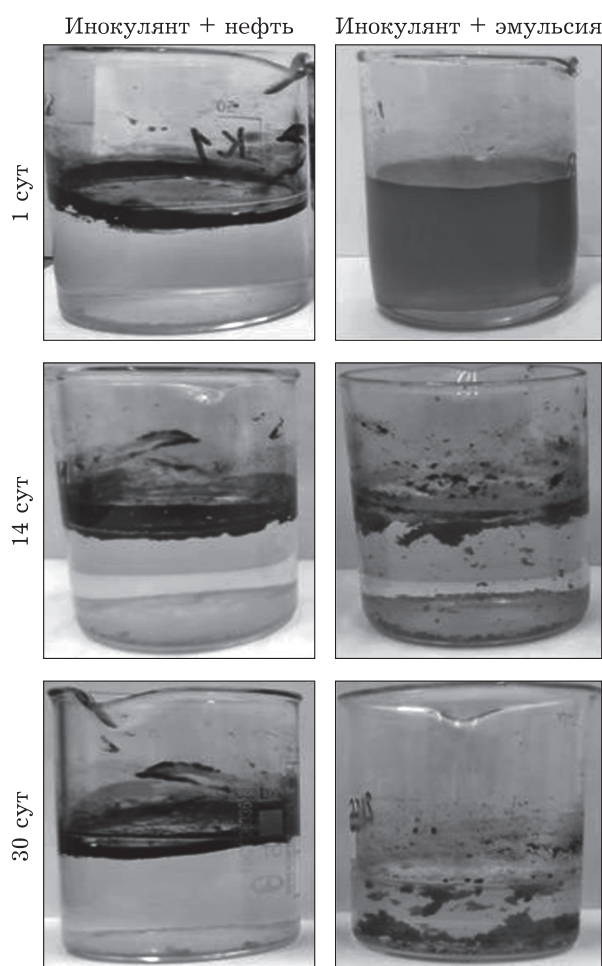


Рис. 3. Поведение сырой и эмульгированной нефти в течение эксперимента.

личестве 3.5 мг/см^3 наблюдается формирование обратных эмульсий. С увеличением содержания НКЦ наблюдается образование устойчивых эмульсий со средним размером капель 4 и 1.9 мкм (при содержании НКЦ 7 и 14 мг/см^3 соответственно). Использование нанокристаллов целлюлозы с частично ацилированной поверх-

ностью, в отличие от ее сульфатированных производных, позволило уменьшить размер капель эмульсии в 10 раз: с 20 мкм до 1.9 мкм , что способствовало увеличению площади контакта диспергированной нефти с водой. Таким образом, биодеструкция углеводородов, содержащихся в нефти, может происходить более интенсивно, что и было показано с помощью хроматографического анализа проб диспергированной нефти, стабилизированной частично ацилированной НКЦ и прошедшей обработку инокулянтom, в сравнении с недиспергированной нефтью. Увеличение концентрации фонового электролита приводит к уменьшению размеров капель эмульсии в системе «сырая нефть – вода» при низком содержании НКЦ (3.5 мг/см^3). Размер капель можно регулировать как добавлением нанокристаллов целлюлозы в систему, так и внесением фонового электролита. Кроме того, это показывает потенциальную возможность более эффективного применения НКЦ с частично ацилированной поверхностью как стабилизатора диспергированной нефти в морской воде. Хотя в данной работе не предусматривалось исследование стабилизированных дисперсий нефти в присутствии электролитов, свойственных морской воде, тем не менее показан принципиальный эффект влияния электролита на примере хлорида натрия.

Формирование дисперсий нефти в воде, стабилизированной частично ацилированной НКЦ, обеспечивает условия для сохранения контакта водной среды с воздухом на границе раздела фаз, что благоприятно для жизнедеятельности микроорганизмов окружающей среды большинства акваторий.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00271, <https://rscf.ru/project/22-23-00271/>.

ТАБЛИЦА 2

Анализ содержания углеводов в пробах после 30 сут инкубирования

Проба	Схема опыта	Остаточное содержание углеводов, %
1	Нефть без диспергирования	82 ± 5
2	Инокулянт + нефть без диспергирования	64 ± 5
3	Эмульсия нефти при содержании НКЦ 3.5 мг/см^3	26 ± 5
3-1	Инокулянт + эмульсия нефти при содержании НКЦ 3.5 мг/см^3	20 ± 5
4	Эмульсия нефти при содержании НКЦ 7 мг/см^3	25 ± 5
4-1	Инокулянт + эмульсия нефти при содержании НКЦ 7 мг/см^3	19 ± 5
5	Эмульсия нефти при содержании НКЦ 14 мг/см^3	23 ± 5
5-1	Инокулянт + эмульсия нефти при содержании НКЦ 14 мг/см^3	20 ± 5

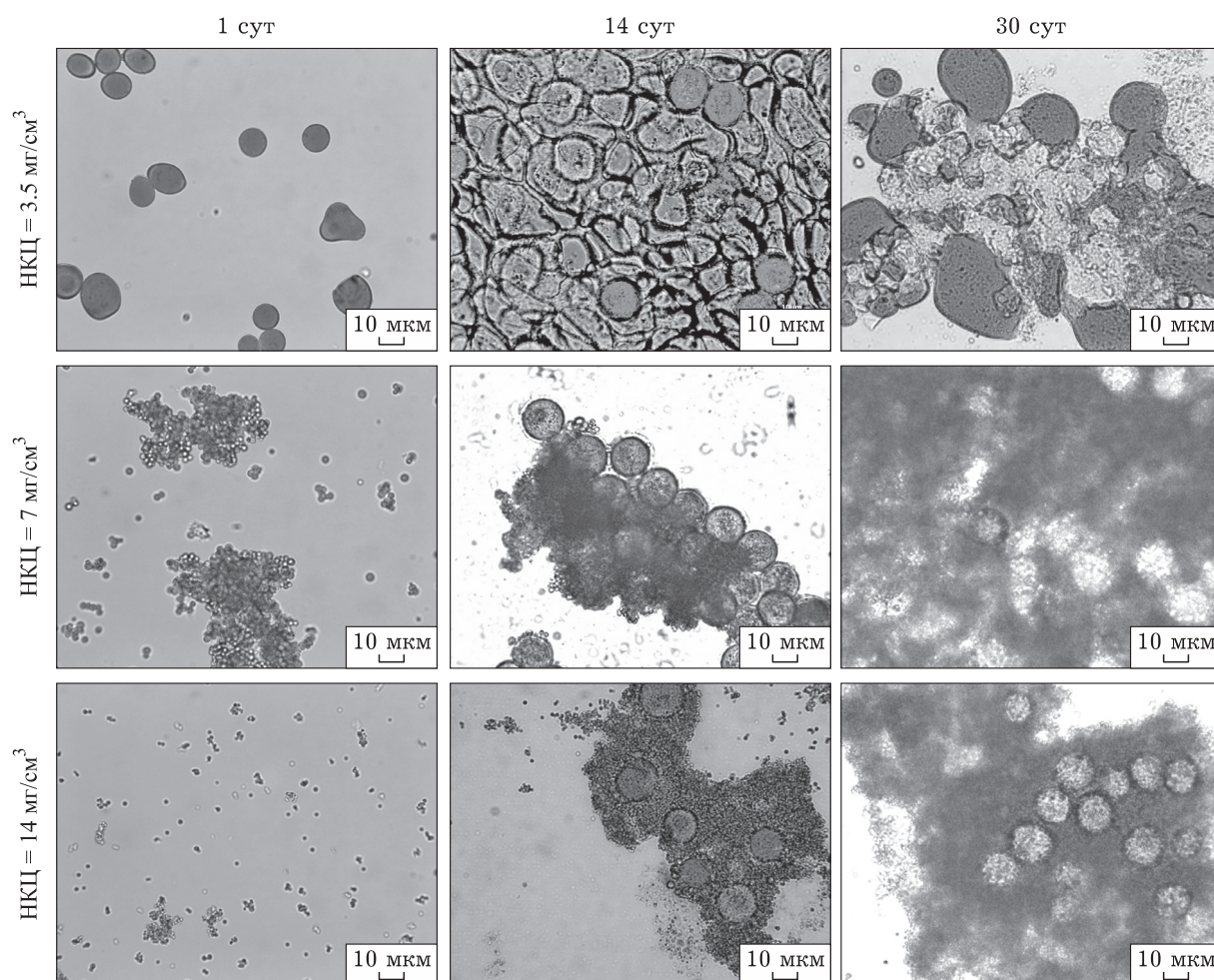


Рис. 4. Микрофотографии нефтяной эмульсии с разным содержанием нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) спустя 1, 14 и 30 сут после внесения инокулянта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 The Use of Dispersants in Marine Oil Spill Response. Washington, DC: The National Academies Press, 2020.
- 2 Low L. E., Siva S. P., Ho Y. K., Chan E. S., Tey B. T. Recent advances of characterization techniques for the formation, physical properties and stability of Pickering emulsion // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020. Vol. 277. Art. 102117.
- 3 Ahearn D. G., Meyers S. P. (Eds.). *The microbial Degradation of Oil Pollutants*. Baton Rouge: Louisiana State University, 1973.
- 4 Birch H., Hammershøj R., Comber M., Mayer P. Biodegradation of hydrocarbon mixtures in surface waters at environmentally relevant levels – Effect of inoculum origin on kinetics and sequence of degradation // *Chemosphere*. 2017. Vol. 184. P. 400–407.
- 5 Dashti N., Ali N., Khanafer M., Radwan S. S. Plant-based oil-sorbents harbor native microbial communities effective in spilled oil-bioremediation under nitrogen starvation and heavy metal-stresses // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2019. Vol. 181. P. 78–88.
- 6 González M. M., Blanco-Tirado C., Combariza M. Y. Nanocellulose as an inhibitor of water-in-crude oil emulsion formation // *Fuel*. 2020. Vol. 264. Art. 116830.
- 7 Kalashnikova I., Bizot H., Cathala B., Capron I. New Pickering emulsions stabilized by bacterial cellulose nanocrystals // *Langmuir*. 2011. Vol. 27, No. 12. P. 7471–7479.
- 8 Kalashnikova I., Bizot H., Cathala B., Capron I. Modulation of cellulose nanocrystals amphiphilic properties to stabilize oil/water interface // *Biomacromolecules*. 2012. Vol. 13, No. 1. P. 267–275.
- 9 Kelkar D. S., Kumar A. R., Zinjarde S. S. Hydrocarbon emulsification and enhanced crude oil degradation by lauroyl glucose ester // *Bioresour. Technol.* 2007. Vol. 98, No. 7. P. 1505–1508.
- 10 Kalashnikova I., Bizot H., Bertoncini P., Cathala B., Capron I. Cellulosic nanorods of various aspect ratios for oil in water Pickering emulsions // *Soft Matter*. 2013. Vol. 9, No. 3. P. 952–959.
- 11 Bai L., Greca L. G., Xiang W., Lehtonen J., Huan S., Nugroho R. W. N., Tardy B. L., Rojas O. J. Adsorption and assembly of cellulosic and lignin colloids at oil/water interfaces // *Langmuir*. 2019. Vol. 35, No. 3. P. 571–588.
- 12 Cerbelaud M., Aimable A., Videoq A. Role of electrostatic interactions in oil-in-water emulsions stabilized by heteroaggregation: An experimental and simulation study // *Langmuir*. 2018. Vol. 34, No. 51. P. 15795–15803.
- 13 Li X., Li J., Gong J., Kuang Y., Mo L., Song T. Cellulose nanocrystals (CNCs) with different crystalline allomorph for oil in water Pickering emulsions // *Carbohydr. Polym.* 2018. Vol. 183. P. 303–310.
- 14 Löser C., Seidel H., Zehnsdorf A., Stottmeister U. Microbial degradation of hydrocarbons in soil during aerobic/anaerobic

- obic changes and under purely aerobic conditions // Appl. Microbiol. Biotechnol. 1998. Vol. 49, No. 5. P. 631–636.
- 15 Torlopov M. A., Mikhaylov V. I., Udoratina E. V., Aleshina L. A., Prusskii A. I., Tsvetkov N. V., Krivoschapkin P. V. Cellulose nanocrystals with different length-to-diameter ratios extracted from various plants using novel system acetic acid/phosphotungstic acid/octanol-1 // Cellulose. 2018. Vol. 25. P. 1031–1046.
- 16 Tsugita A., Takemoto S., Mori K., Yoneya T., Otani Y. Studies on OW emulsions stabilized with insoluble montmorillonite-organic complexes // J. Colloid Interface Sci. 1983. Vol. 95, No. 2. P. 551–560.
- 17 Low L. E., Tey B. T., Ong B. H., Chan E. S., Tang S. Y. Palm olein-in-water Pickering emulsion stabilized by Fe_3O_4 -cellulose nanocrystal nanocomposites and their responses to pH // Carbohydr. Polym. 2017. Vol. 155. P. 391–399.
- 18 Beškoski V. P., Gojgić-Cvijović G., Milić J., Ilić M., Miletić S., Šolević T., Vrvic M. M. *Ex situ* bioremediation of a soil contaminated by mazut (heavy residual fuel oil) – A field experiment // Chemosphere. 2011. Vol. 83, No. 1. P. 34–40.
- 19 Tian W., Yao J., Liu R., Zhu M., Wang F., Wu X., Liu H. Effect of natural and synthetic surfactants on crude oil biodegradation by indigenous strains // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2016. Vol. 129. P. 171–179.