

УДК 579.66, 606:620.95

UDC 579.66, 606:620.95

**АНАЭРОБНАЯ БИОДЕГРАДАЦИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В
МИКРОБНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ**

**ANAEROBIC BIODEGRADATION OF
ORGANIC COMPOUNDS IN MICROBIAL
FUEL CELLS**

Самков Андрей Александрович
канд.биол.наук

Samkov Andrey Alexandrovich
Cand.Biol.Sci.

Волченко Никита Николаевич
канд.биол.наук

Volchenko Nikita Nikolaevich
Cand.Biol.Sci.

Худокормов Александр Александрович
канд.биол.наук

Khudokormov Alexander Alexandrovich
Cand.Biol.Sci.

Калашников Александр Александрович
студент

Kalashnikov Alexander Alexandrovich
student

Веселовская Мария Владимировна
студент
*Кубанский государственный университет,
Краснодар, Россия*

Veselovskaya Mariya Vladimirovna
student
Kuban State University, Krasnodar, Russia

Микробный топливный элемент на основе мембраны МФ-4СК использован для анаэробной утилизации органических соединений различных жидких отходов. При инкубации в режиме короткого замыкания обнаружено снижение значения ХПК на 30-87 % в зависимости от типа отходов. Зависимость выходной мощности микробного топливного элемента от величины внешней нагрузки определялась рядом конструктивных характеристик МТЭ

MF-4SK membrane-based microbial fuel cell (MFC) was used for an anaerobic utilization of organic compounds of various liquid wastes. During incubation in short circuit mode, decreasing of the COD value on range 30-87 % depending on the type of wastes was detected. The dependence of the microbial fuel cell output power on the value of the external load was determined by a number of structural characteristics of MFC

Ключевые слова: МИКРОБНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ, ЭЛЕКТРОГЕННАЯ МИКРОФЛОРА, БИОАНОД, БИОРЕМЕДИАЦИЯ, АНАЭРОБНАЯ МИКРОФЛОРА, КАТИОНОБМЕННАЯ МЕМБРАНА

Keywords: MICROBIAL FUEL CELL, ELECTROGENIC MICROFLORA, BIOANOD, BIOREMEDIATION, ANAEROBIC MICROFLORA, CATION-EXCHANGE MEMBRANE

ВВЕДЕНИЕ

Нарастающая проблема загрязнения окружающей среды различными отходами может быть решена развитием более экологически чистых технологий. Однако, в развивающихся странах, на которые приходится все большая часть объемов общемирового производства и потребления, данная проблема становится все более острой. Значительное количество поллютантов органической природы являются биоразлагаемыми и могут быть частично ликвидированы в ходе самовосстановления загрязненных экосистем, являясь при этом объектом экологической биотехнологии. Основой

экологической биотехнологии является управляемая система биологических процессов, обеспечивающая максимальную эффективность метаболизма молекул поллютанта. В зависимости от состава отходы могут быть подвержены биологической очистке с различной степенью эффективности в зависимости от наличия в среде очистки конечных акцепторов электронов, в том числе, молекулярного кислорода. Некоторым типам поллютантов, например, углеводородам, для эффективной биodeградации требуется молекулярный кислород как элемент катаболической модификации предельно восстановленных атомов углеродной цепи. Утилизация же углеводных молекул может происходить в полностью анаэробных условиях. В случае использования микробного топливного элемента, проблема конечных акцепторов электронов в восстановительной зоне решается наличием электропроводящей поверхности анода, объединенного внешней цепью с расположенным в окислительной зоне катодом. При этом, зоны должны быть разделены протонообменной системой. Разобщение восстановительной и окислительной зон обеспечивает возможность генерации во внешней цепи электрического тока, который может быть накоплен и использован для питания различных маломощных потребителей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Использованные в работе микробные топливные элементы принадлежали к мембранному типу, их объем, устройство и состав элементов определялись задачами исследования (0,1 – 17,2 л). В качестве ионселективной системы использовали перфторированную мембрану МФ-4СК, в качестве электродного материала – углеродный войлок НТМ-200М. Катодная камера была выполнена по принципу воздушного катода, смачивание катода осуществлялось за счет капиллярных сил, принудительная аэрация не применялась. В качестве католита использовали дистиллированную воду.

Измерение ХПК в содержимом анодной камеры МТЭ проводили в соответствии с ПНД Ф 14.1:2.100-97.

Измерение тока и напряжения проводили с использованием потенциостата-гальваностата "Элинс" Р-8, а также вольтметра и амперметра.

Микроскопическое исследование электрогенной биопленки проводили на микроскопе Olympus CX41, оснащённом приставкой для люминесцентной микроскопии. Окрашивание микропрепаратов осуществляли акридиновым оранжевым.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кубанский государственный университет традиционно выступает лидером в исследованиях по микробной биодegradации техногенных отходов на Юге России. Собственная добыча углеводородов на территории края и транзитные магистральные нефтепроводы к черноморским терминалам создали в регионе зоны хронического и аварийного загрязнения такими органическими поллютантами, как нефтепродукты. В условиях высокой плотности населения и необходимости сохранения уникальных кубанских чернозёмов, масштабное применение физических и химических методов ликвидации нефтеотходов затруднено. Экологичные биологические методы очистки доказали свою высокую эффективность. На кафедре генетики, микробиологии и биотехнологии была создана уникальная для региона коллекция бактерий-нефтедеструкторов [1], служащих основой для инновационных технологий микробной ремедиации в условиях Юга России [2, 3, 4, 5, 6, 7]. Эффективная деятельность по ликвидации нефтяных загрязнений, в том числе и сотрудниками КубГУ, повышение экологических требований к нефтедобыче привели в итоге к значительному снижению объёмов углеводородсодержащих отходов на территории Кубани.

Опыт, полученный в работах по микробной деградации нефтеотходов, позволил научному коллективу КубГУ начать параллельное развитие темы биodeградации органических отходов при помощи технологии микробных топливных элементов [8, 9]. В условиях развитого агропромышленного комплекса Краснодарского края, высокого уровня урбанизации образуется большое количество жидких и твердых органических отходов различного происхождения, в частности, сточные воды производственных предприятий, коммунальные ТБО, канализационные стоки и другие. Дополнение традиционных методов очистки анаэробным биоразложением в МТЭ не только снизит уровень токсического прессинга на окружающую среду, но и позволит получать дополнительную электроэнергию. Исследователями показана возможность масштабируемого получения энергии при помощи природных электрогенных микробов из сточных вод различного происхождения, содержащих различные поллютанты [10].

Химический состав углеводородов, в случае алканов выражающийся формулой C_nH_{2n+2} обуславливает их биологическую устойчивость в местах залегания, а также в иных анаэробных экотопах, где нефтепродукты могут присутствовать уже в качестве загрязнителя (донные отложения прудов-отстойников, в нижних горизонтах шламовых амбаров и грунтовых карт). Это связано с ограниченностью биохимических превращений углеводородной молекулы в условиях недостатка кислорода. Механизмы биodeградации алифатических цепочек углеводородов связаны, в первую очередь, с образованием у одного из углеродных атомов ковалентной связи с атомом кислорода при участии оксигеназ. Для данного процесса, как и для последующего β -окисления жирных кислот, служащего основным путем дальнейшего окисления насыщенной линейной углеродной цепочки, в конечном итоге, требуется молекулярный кислород. Данная потребность биологических систем в кислороде как элементе модификации органической молекулы, обеспечивающем перераспределение заряда по молекуле, на ста-

дии дыхательной цепи дополняется потребностью в конечном акцепторе электронов и протонов.

Таким образом, молекулярный кислород, присутствующий в зоне биоремедиации в необходимом количестве, зачастую является лимитирующим фактором при микробиологической деградации углеводородных поллютантов. Характерно, что зона биоремедиации, включающая клетки бактерий, биогенные макро- и микроэлементы, воду, растворенные газы и источник углерода и энергии должна рассматриваться как гомогенная система в части объединения окислительных и восстановительных реакций, формирующих катаболизм углеводов. Все реакции происходят внутри или вблизи бактериальной клетки, освобождающаяся в ходе разложения молекулы субстрата энергия используется в конструктивном метаболизме микроорганизма, а также рассеивается в пространстве.

Несмотря на то, что анаэробная утилизация нативных углеводов значительно ограничена особенностями биохимии их микробного катаболизма, в 2013 году канадские исследователи обнаружили генерацию тока в мембранном топливном элементе при очистке жидких промышленных отходов, содержащем нафтеновые кислоты [11]. Данные соединения имеют в своем составе карбоксильную группу, что позволяет рассматривать их как гомолог некоторых продуктов аэробного биоразложения алканов, прошедших лимитирующие стадии первичного окисгенирования. Нафтеновые кислоты, в виде солей будучи водорастворимыми в слабощелочной среде, имели достаточную биологическую доступность для питания электрогенной анаэробной популяции в анодной камере МТЭ.

Потребление смешанными культурами органических загрязнителей, представленных в сточных водах, лежит в основе технологий анаэробной очистки жидких стоков [10, 12]. Состав сточных вод включает сбраживаемые органические соединения, а также разнообразные неорганические акцепторы восстановительных эквивалентов, обеспечивающие анаэробное

дыхание микробных культур (нитратное, серное, сульфатное, железное и др.). Благодаря этому, органические соединения неуглеводородной природы успешно подвергаются биодegradации как в аэробных, так и в анаэробных условиях. При этом, часть энергии, заключенной в органическом субстрате, рассеивается в пространстве, поскольку реакции окисления субстратов и восстановления экзогенных и эндогенных акцепторов происходят в гомогенной системе и объединены пространственно.

Технология микробных топливных элементов основана на разобщении гетерогенной системы внешней электрической цепью и протонообменной мембраной на две зоны – анодную и катодную. В анодной зоне, где обеспечены бескислородные условия, происходят биологические реакции анаэробного окисления органических веществ. Микроорганизмы, осуществляющие данные реакции, находятся в планктонном состоянии, либо иммобилизованы на поверхности анода. Электроны поступают на анод и передаются по внешней электрической цепи на катод, отделенный от анодной зоны мембраной типа МФ-4СК, NAFION либо иной протонселективной системой. На катоде происходит восстановление молекулярного кислорода с участием протонов, прошедших протонообменную систему из анодной камеры и электронов, подведенных по внешней цепи. Проходящий при этом по внешней цепи электрический ток может быть использован для совершения полезной работы [8].

Таким образом, разобщение окислительной и восстановительной зон в микробном топливном элементе обеспечивает возможность выделения части энергии, освобождающейся при анаэробной биодegradации органических веществ в форме электрической энергии. Наличие анода-токоотвода, не требующего регенерации при выводе избыточных эквивалентов из восстановительной зоны, а также протонообменной системы, обеспечивает повышенную интенсивность анаэробного биоразложения в анодной камере МТЭ по сравнению с классическим метантенком.

Для оценки возможности выработки электроэнергии в микробном топливном элементе, на основе отечественных импортозамещающих комплектов (перфторированная мембрана МФ-4СК [13, 14], углеродный войлок НТМ-200М) были изготовлены модели микробных топливных элементов мембранного безмедиаторного типа. В целях оптимизации конструкции была применена концепция воздушного анода [15], заключающаяся в редукции катодной камеры до пленки капиллярной воды, смачивающей развитую поверхность катода в среде атмосферного воздуха. Экспериментальным путем была установлена большая сравнительная эффективность воздушного катода по сравнению с обычной (неаэрируемой принудительно) катодной камерой, заполненной католитом.

Для определения мощностных характеристик экспериментального было исследовано влияние величины сопротивления на электрические характеристики. По литературным данным [8, 16], для МТЭ аналогичного размера величина оптимальной нагрузки варьирует в диапазоне от десятков до тысяч Ом. После подключения во внешнюю электрическую цепь магазина сопротивлений по схеме, приведенной на рисунке 1, снимались значения U и I . Через эмпирически установленные равные промежутки времени (120 с), достаточные для стабилизации показателей, ступенчато увеличивали сопротивление на 1 кОм в диапазоне (0 – 10) кОм. Для вычисления были использованы формулы (1) и (2):

$$P=IU \quad (1)$$

$$P=U^2/R, \quad (2)$$

где P – мощность;

I – сила тока;

U – напряжение;

R – сопротивление.

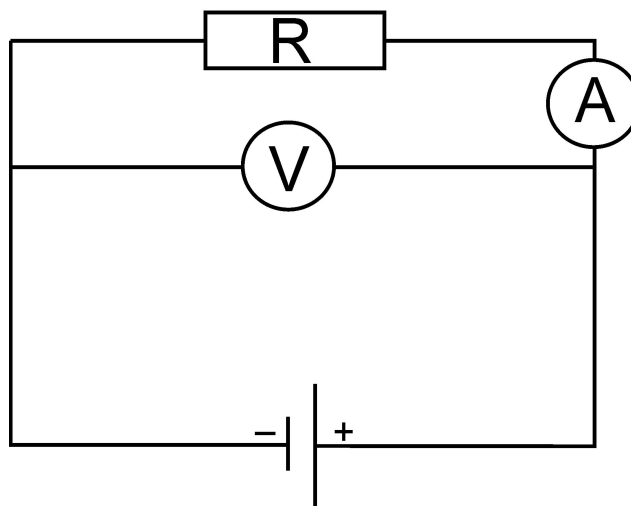


Рисунок 1 – Схема экспериментальной цепи

Кривая зависимости мощности электрического тока от величины внешнего сопротивления изображена на рисунке 2.

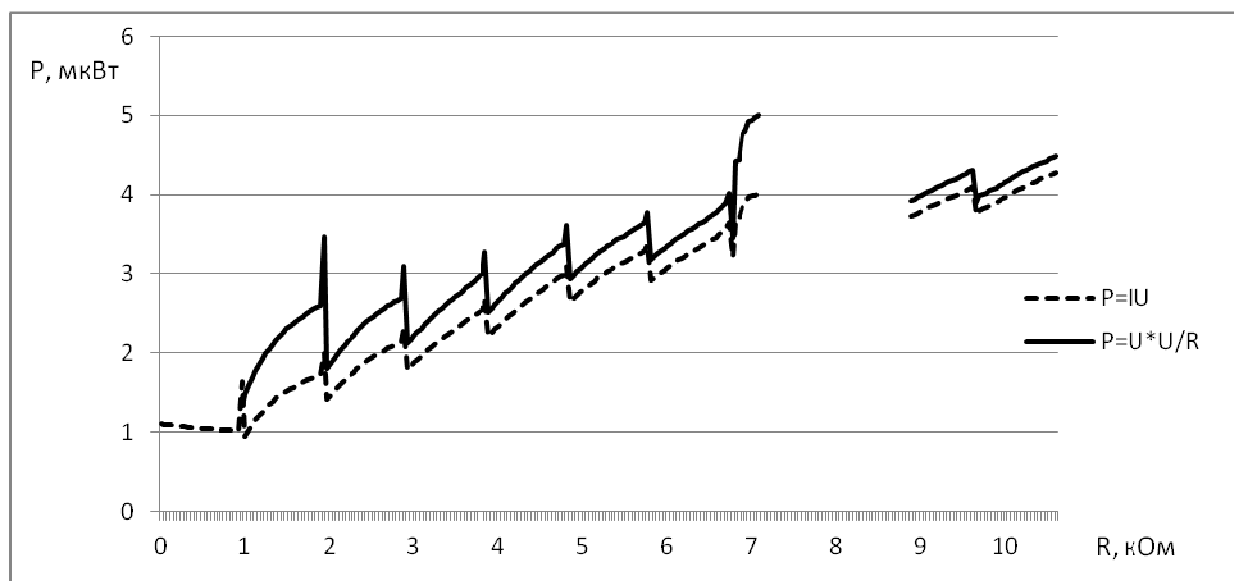


Рисунок 2 – Зависимость мощности МТЭ объемом 0,1 л. от величины сопротивления в диапазоне (0 – 10) кОм

В общем случае, мощность тока возрастала по мере увеличения R в данном диапазоне. Аналогичное измерение выходной мощности в диапазоне 10 – 19 кОм показало снижение выходной мощности МТЭ при дальнейшем повышении величины сопротивления.

Проведенное по такой же схеме исследование ячейки большого объема показало (рис. 3) значительное увеличение выходной мощности МТЭ, демонстрирующее близкую к линейной зависимость электрической мощности от объема анодной камеры и площади токособирающей поверхности анода.

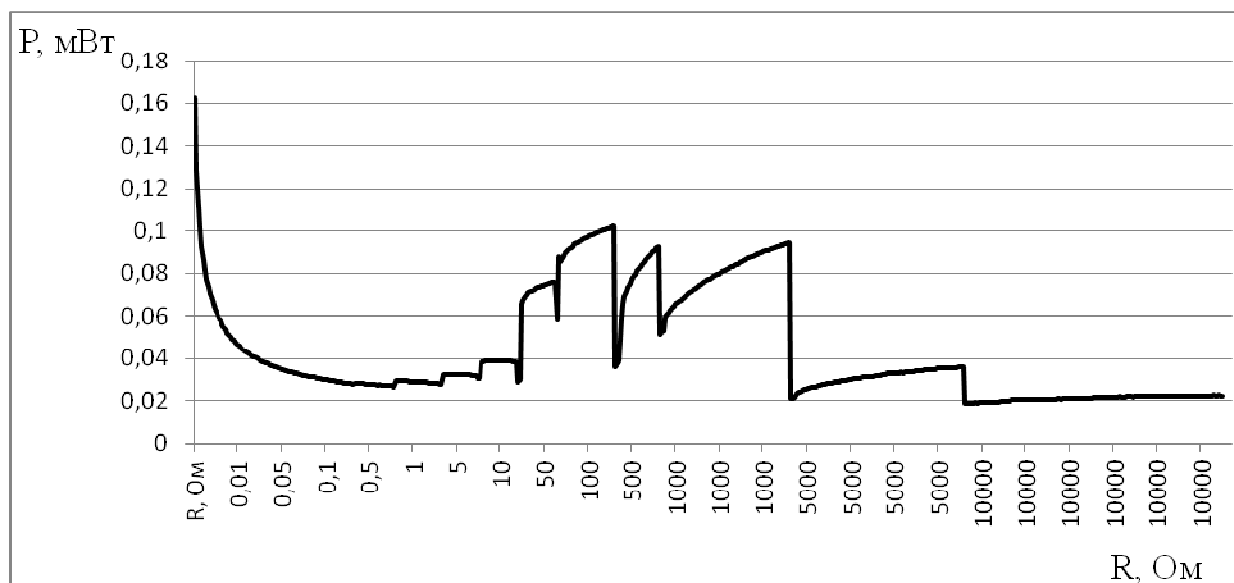


Рисунок 3 – Зависимость выходной P МТЭ объемом 10 л от величины сопротивления в диапазоне (0 – 10) кОм

Максимальная теоретически достижимая разность потенциалов между анодом и катодом составляет около 1,1 В [10]. На практике, на исследуемых лабораторных моделях МТЭ было достигнуто напряжение 0,7-0,8 В, что согласуется с литературными данными, ограничивающими эмпирически достижимый порог напряжения сходными величинами [8].

Для оценки возможности анаэробной очистки разных типов жидких отходов с помощью МТЭ исследовали изменения химического потребления кислорода (ХПК) в режиме короткого замыкания. Для этого, микробный топливный элемент заполняли жидкими отходами разных типов, приведённых в таблице 1. Измеряли концентрацию субстрата до и после инкубации в анодной камере МТЭ. В ходе эксперимента была отмечена генерация электрического тока.

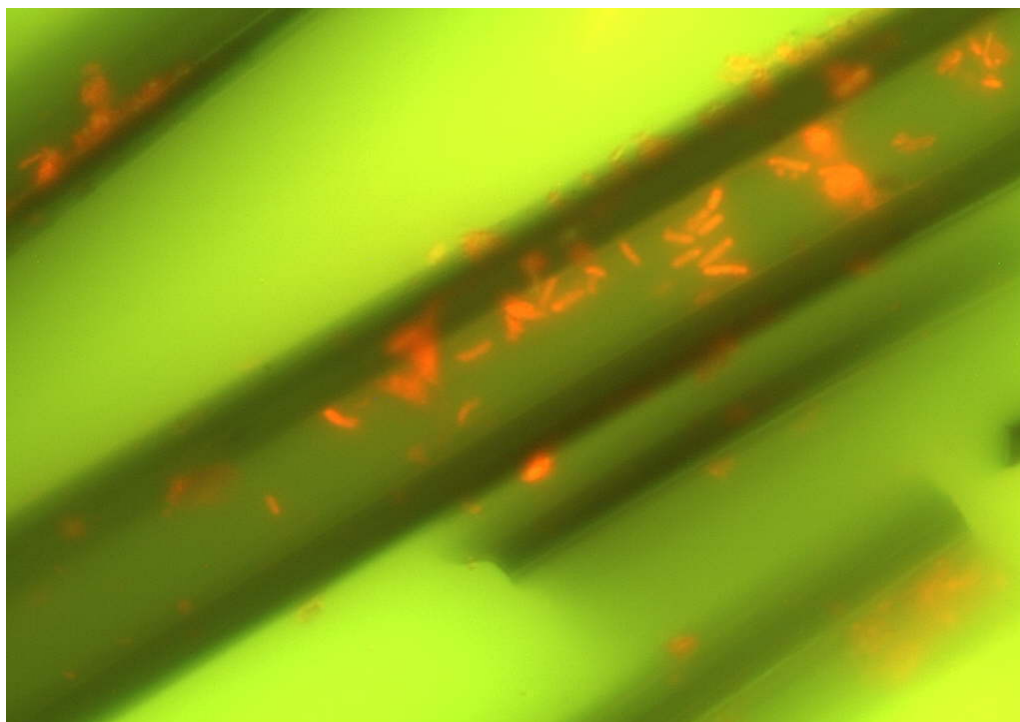
Как видно из таблицы, исследуемый МТЭ при выработке электрической энергии обеспечил снижение концентрации субстрата в 1,44 – 7,70 раза в зависимости от типа отходов, что показывает возможность использования данной технологии для очистки широкого круга жидких органических отходов. При этом, вырабатываемая энергия может быть накоплена и использована для практических целей с использованием соответствующих устройств.

Таблица 1 – Снижение концентрации субстрата в жидких отходах в МТЭ

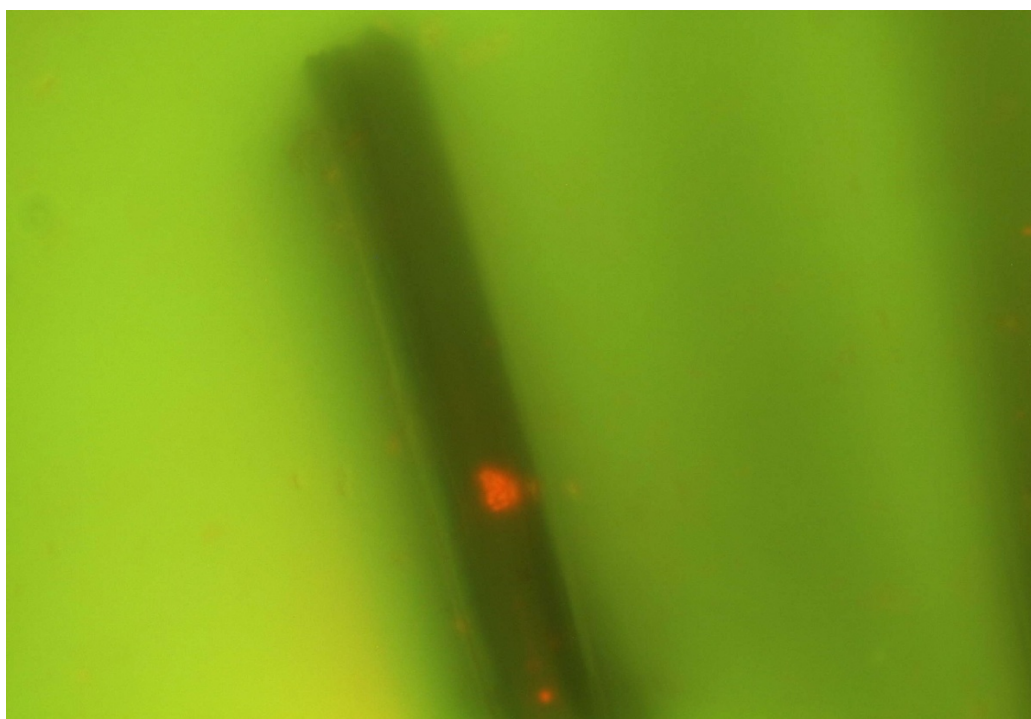
| Наименование отхода | Значение ХПК (мг/л) | | Убыль, % |
|------------------------------------------------------|---------------------|-----------------|----------|
| | До инкубации | После инкубации | |
| Сточные воды завода | 188 | 99 | 47,3 |
| Микробный гидролизат отходов бумаги | 10130 | 7060 | 30,3 |
| Отработанная вода с органическим рыбноводным осадком | 110 | 67 | 39,1 |
| Раствор глюкозы | 755 | 98 | 87,0 |

Известно, что электрогенное микробное сообщество, формирующееся на аноде (анодофильное сообщество) и в непосредственной близости с ним функционально связано с токособирающей поверхностью процессом передачи избыточных восстановительных эквивалентов [16, 17, 18, 19]. Этот процесс может осуществляться посредством соединений (медиаторов), обеспечивающих передачу заряда от клетки к материалу анода. Медиаторы могут быть экзогенными (метиленовая синь и др.), либо эндогенными, являющимися продуктом метаболизма анаэробно катаболизирующих органические вещества бактерий. При проточном нециклическом режиме работе МТЭ, как планктонные клетки, так и медиаторы могут вымы-

ваться из анодной камеры, в связи с чем значительную роль играют культуры, способные к непосредственной передаче заряда на анод, в том числе, при помощи "нанопроводов" или выступов клеточной поверхности [8, 17]. Данные микроорганизмы формируют микроколонии на поверхности анода. Для их визуализации, а также оценки взаимосвязи присутствия биопленок на аноде и наличия электрогенеза, провели микроскопическое исследование материала анода. Используемый в качестве анода углеродный войлок НТМ-200М представлен рыхло расположенными карбонизированными (графитированными) волокнами диаметром около 20 мкм. Был проведен сравнительный анализ поверхности волокон двух различных анодов. Были подготовлены два аналогичных МТЭ – электрогенного (эксперимент) и неэлектрогенного (контрольная анодная камера). Конструктивно они отличались отсутствием у контрольного МТЭ протонообменной системы и замкнутой через сопротивление внешней электрической цепи между анодом и катодом. Строение анодной камеры, форма, размер и материал анода, химический состав анолита и инокулят были сходными. Экспериментальная ячейка генерировала напряжение около 0,4 В (без нагрузки). О формировании биопленки на аноде косвенно судили по установлению стабильного электрического тока во внешней цепи. Микрофотографии поверхности приведены на рисунке 4. Сравнение количества бактериальных клеток на единицу поверхности углеродного волокна показало, что колонизация подключенного к внешней электрической цепи анода происходила по меньшей мере на два порядка интенсивнее по сравнению с контрольным образцом, когда помещенный в анодную камеру углеродный войлок служил носителем случайным образом адсорбционно иммобилизующихся клеток.



А



Б

Рисунок 4 – Биопленка анодофильной микрофлоры на поверхности волокон углеродного войлока в анодной камере действующего МТЭ (А) по сравнению с контрольной анодной камерой (Б). Диаметр углеродного волокна - около 20 мкм.

Таким образом, микробный топливный элемент мембранного типа, использующий в качестве протонообменной системы мембрану МФ-4СК, а в качестве электродного материала углеродный войлок, способствующий эффективной колонизации анодофильной микрофлорой, может быть использован для создания систем энергоэффективной анаэробной биоочистки широкого круга жидких органических отходов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карасёва, Э.В. Нефтеокисляющий штамм *Rhodococcus erythropolis* B2 как основа создания биопрепарата для ликвидации углеводородных загрязнений и рекультивации земель / Э.В. Карасёва, Н.Н. Волченко, А.А. Худокормов, А.А. Самков, С.Г. Карасёв, Е.В. Батина, С.М. Самкова // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2012. – № 83. – С. 154-167.
2. Пат. 2311237 Российская Федерация, МПК⁷ B09C1/10, C12N1/38. Способ микробиологической очистки нефтяных шламов и загрязненного нефтепродуктами грунта (варианты) / Карасева Э.В., Самков А.А. и др.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО "КубГУ". – № 2006114976/13; заявл. 02.05.2006; опубл. 27.11.2007, Бюл. № 33.
3. Пат. 2317162 Российская Федерация, МПК⁷ B09C1/10. Препарат для микробиологической очистки нефтяных шламов и загрязненного нефтепродуктами грунта / Карасева Э.В., Самков А.А. и др.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО "КубГУ". – № 2006115032/13; заявл. 02.05.2006; опубл. 20.02.2008, Бюл. № 5.
4. Пат. 2365438 Российская Федерация, МПК⁷ B09C1/10, C02F3/34, C12N1/26. Биопрепарат для очистки почвы и воды от нефти и нефтепродуктов / Карасева Э.В., Самков А.А. и др.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО "КубГУ". – № 2006121832/13; заявл. 21.06.2006; опубл. 27.08.2009, Бюл. № 24.
5. Пат. 2320715 Российская Федерация, МПК⁷ C12N1/20, C12N1/26, C12Q1/02, C12Q1/04. Способ отбора нефтеокисляющих бактерий-продуцентов биосурфактантов / Волченко Н.Н., Самков А.А., Карасева Э.В.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО "КубГУ". – № 2006115033/13; заявл. 02.05.2006; опубл. 27.03.2008, Бюл. № 9.
6. Данилец, В.М. Комплексная биотехнология ликвидации и рекультивации накопителей опасных отходов в инфраструктуре нефтеперерабатывающего предприятия // В.М. Данилец, Э.В. Карасева, А.А. Самков, С.М. Самкова, А.А. Худокормов, Н.Ю. Алешина, С.А. Калитка, В.Г. Карпов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2011. – № 8. – С. 13-20.
7. Самков, А.А. Взаимосвязь конвективного переноса углеводородокисляющих микроорганизмов со степенью гидрофобности клеток и эффективностью биоремедиации / А.А. Самков, Э.В. Карасёва // Биотехнология. – 2007. – Т. 69. – № 4.
8. Logan, Bruce E. Microbial fuel cells / Bruce E. Logan // New Jersey, USA.: John Wiley & Sons, Inc. – 2008. – 200 p
9. Дебабов, В.Г. Производство электричества микроорганизмами / В.Г. Дебабов // Микробиология. – 2008. – Т. 7. – №2. – С. 149-157.
10. Калюжный, С.В. Микробные топливные элементы /С.В. Калюжный, В.В. Федорович // Химия и жизнь. –2007. – №5. – С. 36–39.

11. Jiang, Y Coupling bioelectricity generation and oil sands tailings treatment using microbial fuel cells / Yaxin Jiang, Ania C. Ulrich, Yang Liu // *Bioresource Technology*. – 2013. – V. 139. – P. 349–354.
12. Liu, H. Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell / Hong Liu, Ramanathan Ramnarayanan, Bruce E. Logan // *Environ. Sci. Technol.* – 2004. – V. 38. – P. 2281–2285.
13. Кононенко, Н.А. Электрокинетические явления в сульфокатионных мембранах с ионами тетраалкиламмония / Н.А. Кононенко, Н.П. Березина, С.А. Шкирская // *Коллоидный журнал*. – 2005. – Т. 67. – № 4. – С. 485–493.
14. Сычева, А.А.Р. Сорбционные и проводящие свойства перфторированных мембран МФ-4СК в водных растворах, содержащих ионы фениламмония / А.А.Р. Сычева, И.В. Фалина, Н.П. Березина // *Электрохимия*. – 2009. – Т. 45. – № 1. – С. 114–121.
15. Logan, E. Bruce Microbial fuel cells: Methodology and technology / Bruce E. Logan, Bert Hamelers, Rene Rozendal, Uwe Schröder, Jürg Keller, Stefano Freguia, Peter Aelterman, Willy Verstraete, Korneel Rabaey // *Environ. Sci. Technol.* – 2006. – V. 40. – № 17. – P. 5181–5192.
16. Logan, E. Bruce Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells / Bruce E. Logan, Shaoan Cheng, Valerie Watson, Garrett Estadt // *Environ. Sci. Technol.* – 2007. – V. 41. – P. 3341–3346.
17. Logan, E. Bruce Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells / Bruce E. Logan, John M. Regan // *Trends in Microbiology*. – 2006. – V. 14. – № 12. – P. 512–518.
18. Logan, E. Bruce Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells / Bruce E. Logan // *Nat. Rev. Microbiol.* – 2009. – V. 7. – P. 375–381.
19. Kiely, D. Patrick Long-term cathode performance and the microbial communities that develop in microbial fuel cells fed different fermentation endproducts / Patrick D. Kiely, Geoffrey Rader, John M. Regan, Bruce E. Logan // *Bioresource Technology*. – 2011. – V. 102. – P. 361–366.

References

1. Karasjova, Je.V. Nefteokisljajushhij shtamm *Rhodococcus erythropolis* B2 kak osnova sozdanija biopreparata dlja likvidacii uglevodorodnyh zagrjaznenij i rekul'tivacii zemel' / Je.V. Karasjova, N.N. Volchenko, A.A. Hudokormov, A.A. Samkov, S.G. Karasjov, E.V. Batina, S.M. Samkova // *Politematicheskij setевой jelektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*. – 2012. – № 83. – S. 154–167.
2. Pat. 2311237 Rossijskaja Federacija, MPK7 V09S1/10, S12N1/38. Sposob mikrobiologicheskoi ochistki neftjanyh shlamov i zagrjaznennogo nefteproduktami grunta (varianty) / Karaseva Je.V., Samkov A.A. i dr.; zajavitel' i patentoobladatel' GOU VPO "KubGU". – № 2006114976/13; zajavl. 02.05.2006; opubl. 27.11.2007, Bjul. № 33.
3. Pat. 2317162 Rossijskaja Federacija, MPK7 V09S1/10. Preparat dlja mikrobiologicheskoi ochistki neftjanyh shlamov i zagrjaznennogo nefteproduktami grunta / Karaseva Je.V., Samkov A.A. i dr.; zajavitel' i patentoobladatel' GOU VPO "KubGU". – № 2006115032/13; zajavl. 02.05.2006; opubl. 20.02.2008, Bjul. № 5.
4. Pat. 2365438 Rossijskaja Federacija, MPK7 B09C1/10, C02F3/34, C12N1/26. Biopreparat dlja ochistki pochvy i vody ot nefti i nefteproduktov / Karaseva Je.V., Samkov A.A. i dr.; zajavitel' i patentoobladatel' GOU VPO "KubGU". – № 2006121832/13; zajavl. 21.06.2006; opubl. 27.08.2009, Bjul. № 24.

5. Pat. 2320715 Rossijskaja Federacija, MPK7 C12N1/20, C12N1/26, C12Q1/02, C12Q1/04. Sposob otbora nefteokisljajushhih bakterij-producentov biosurfaktantov / Volchenko N.N., Samkov A.A., Karaseva Je.V.; zajavitel' i patentoobladatel' GOU VPO "KubGU". – № 2006115033/13; zajavl. 02.05.2006; opubl. 27.03.2008, Bjul. № 9.
6. Danilec, V.M. Kompleksnaja biotehnologija likvidacii i rekul'tivacii nakopitelej opasnyh othodov v infrastrukture neftepererabatyvajushhego predpriyatija // V.M. Danilec, Je.V. Karaseva, A.A. Samkov, S.M. Samkova, A.A. Hudokormov, N.Ju. Aleshina, S.A. Kalitka, V.G. Karpov // Zashhita okruzhajushhej sredy v neftegazovom komplekse. – 2011. – № 8. – S. 13-20.
7. Samkov, A.A. Vzaimosvjaz' konvektivnogo perenosa uglevodородokisljajushhih mikroorganizmov so stepen'ju gidrofobnosti kletok i jeffektivnost'ju bioremediacii / A.A. Samkov, Je.V. Karasjova // Biotehnologija. – 2007. – T. 69. – № 4.
8. Logan, Bruce E. Microbial fuel cells / Bruce E. Logan // New Jersey, USA.: John Wiley & Sons, Inc. – 2008. – 200 p
9. Debabov, V.G. Proizvodstvo jelektrichestva mikroorganizmami / V.G. Debabov // Mikrobiologija. – 2008. – T. 7. – №2. – S. 149-157.
10. Kaljuzhnyj, S.V. Mikrobnye toplivnye jelementy /S.V. Kaljuzhnyj, V.V. Fedorovich // Himija i zhizn'. –2007. – №5. – S. 36–39.
11. Jiang, Y Coupling bioelectricity generation and oil sands tailings treatment using microbial fuel cells / Yaxin Jiang, Ania C. Ulrich, Yang Liu // Bioresource Technology. – 2013. – V. 139. – P. 349–354.
12. Liu, H. Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell / Hong Liu , Ramanathan Ramnarayanan, Bruce E. Logan // Environ. Sci. Technol. – 2004. – V. 38. – P. 2281-2285.
13. Kononenko, N.A. Jelektrokineticheskie javlenija v sul'fokationovyh membranah s ionami tetraalkilammonija / N.A. Kononenko, N.P. Berezina, S.A. Shkirskaja // Kolloidnyj zhurnal. – 2005. – T. 67. – № 4. – S. 485-493.
14. Sycheva, A.A.R. Sorbcionnye i provodjashhie svojstva perforirovannyh membran MF-4SK v vodnyh rastvorah, sodержashhih iony fenilammonija / A.A.R. Sycheva, I.V. Falina, N.P. Berezina // Jelektrohimija. – 2009. – T. 45. – № 1. – S. 114-121.
15. Logan, E. Bruce Microbial fuel cells: Methodology and technology / Bruce E. Logan, Bert Hamelers, Rene Rozendal, Uwe Shröder, Jürg Keller, Stefano Freguia, Peter Aelterman, Willy Verstraete, Korneel Rabaey // Environ. Sci. Technol. – 2006. – V. 40. – № 17. – P. 5181–5192.
16. Logan, E. Bruce Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells / Bruce E. Logan, Shaoan Cheng, Valerie Watson, Garrett Estadt // Environ. Sci. Technol. – 2007. – V. 41. – P. 3341-3346.
17. Logan, E. Bruce Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells / Bruce E. Logan, John M. Regan // Trends in Microbiology. – 2006. – V. 14. – №. 12. – P. 512-518.
18. Logan, E. Bruce Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells / Bruce E. Logan // Nat. Rev. Microbiol. – 2009. – V. 7. – P. 375-381.
19. Kiely, D. Patrick Long-term cathode performance and the microbial communities that develop in microbial fuel cells fed different fermentation endproducts / Patrick D. Kiely, Geoffrey Rader, John M. Regan, Bruce E. Logan // Bioresource Technology. – 2011. – V. 102. – P. 361–366.