

Г. В. Алишанбейли (докторант), Э. Р. Бабаев (к.х.н., доц.)

БИОЦИДНЫЕ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ S-, N-СОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Институт химии присадок им. акад. А.М. Кулиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
лаборатория «Защитные органические соединения»
AZ1029, г. Баку, Беюкшорское шоссе, квартал 2062; e-mail: elbeibabaev@yahoo.de

G. V. Alishanbeyli, E. R. Babayev

BIOCIDAL ADDITIVES BASED ON SOME S-, N-CONTAINING AROMATIC COMPOUNDS

Academitian A. M. Guliev Institute of Chemistry of Additives
of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan
Beyukshor Highway, Block 2062, Baku, AZ 1029, Republic of Azerbaijan; e-mail: elbeibabaev@yahoo.de

Биоциды предназначены для уничтожения, сдерживания, обезвреживания или оказания контролирующего воздействия на любой вредный организм. В настоящее время они находят весьма широкое применение в медицинской, пищевой, нефтедобывающей, сельскохозяйственной и других областях. К ним относятся пестициды, альгициды, фунгициды, гербициды, инсектициды, акарициды, зооциды, а также противомикробные препараты (антисептики, дезинфектанты, антибиотики и др.). Многие биоциды являются синтетическими, но существуют природные биоциды, полученные, например, из бактерий и растений. Из широкого разнообразия синтетических биоцидов в представленной работе рассмотрены биоциды на основе серо- и азотсодержащих ароматических соединений, показаны основные их виды и области применения этих биоцидов в различных сферах техники и быта.

Ключевые слова: биоцидные добавки; масла; пищевая промышленность; серо- и азотсодержащие ароматические соединения; топлива.

Биоциды различаются по своей химической структуре, свойствам и спектру действия и различаются по таким характеристикам, как токсичность, коррозионная активность и спектр действия^{1, 2}. Чаще всего биоциды представляют собой неантибиотические агенты, используемые в качестве консервантов, дезинфицирующих средств или антисептиков. И хотя большинство биоцидов являются химическими агентами, микроорганизмы также могут использоваться в качестве биоцидов для подавления роста других орга-

Biocides are chemical substances or microorganisms designed to kill, contain, render harmless or control any harmful organism. In the modern period, they find very wide application in medical, food, oil, agricultural and other fields. These include pesticides, algacides, fungicides, herbicides, insecticides, acaricides, zoocides, as well as antimicrobials (antiseptics, disinfectants, antibiotics, etc.). Biocidal substances and products are also used as antifouling agents or disinfectants in various environments. Many biocides are synthetic, but there are natural biocides obtained, for example, from bacteria and plants. Of the wide variety of synthetic biocides, the presented work examines biocides based on sulfur and nitrogen-containing aromatic compounds, shows their main types and areas of application of these biocides in various fields of technology and everyday life.

Key words: biocidal additives; food industry; fuels; oils; sulfur- and nitrogen-containing aromatic compounds.

низмов. Биоциды действуют либо убивая микроорганизмы, либо подавляя их рост. Их можно дополнительно классифицировать по их предполагаемому применению.

Так, консерванты добавляются в продукты для увеличения срока их хранения за счет предотвращения микробного разложения; дезинфицирующие средства – это вещества, которые наносятся на неживые предметы и поверхности; антисептики – это средства, наносимые на живые ткани, такие как слизистые оболочки или кожа.

Дата поступления 22.02.23

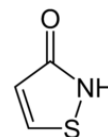
Биоциды широко используются в здравоохранении и промышленности для борьбы с инфекциями и микробным загрязнением³. Неэффективная дезинфекция поверхностей и неправильное использование биоцидов может привести к выживанию микроорганизмов, таких как бактерии и вирусы, на различных поверхностях, что часто способствует передаче инфекции. Биоцидные дезинфицирующие средства используются для уничтожения микроорганизмов, их действие начинается с окисления и заканчивается растворением липидов. В этом обзоре рассмотрены основные биоциды, используемые в здравоохранении и промышленности, и освещаются их способы действия, эффективность и актуальность для дезинфекции патогенных бактерий. Эта информация жизненно необходима для рационального использования и разработки биоцидов в эпоху, когда микроорганизмы становятся устойчивыми к химическим антимикробным агентам.

В настоящее время применение биоцидов относится к главным способам защиты от патогенов пищевого происхождения в больницах или на предприятиях пищевой промышленности из-за универсальности и эффективности их химических активных ингредиентов⁴. Понимание биологических механизмов, ответственных за их повышенную эффективность, особенно при использовании против патогенов пищевого происхождения на загрязненных поверхностях и материалах, представляет собой важный первый шаг в реализации эффективных стратегий дезинфекции, поскольку выбор неподходящего продукта может привести к резистентности к антибиотикам или перекрестному действию антибиотиков и биоцидов. В работе⁴ описываются эти биологические механизмы для наиболее распространенных патогенов пищевого происхождения и основное внимание уделяется антипатогенному эффекту с акцентом на последние разработки, основанные на исследованиях *in vitro* и *in vivo*.

В последние годы широкое распространение в качестве биоцидных добавок получают серо- и азотсодержащие ароматические соединения, которые могут быть использованы в качестве многофункциональных присадок, которые в малых концентрациях улучшают одновременно несколько свойств смазочных масел и обладают длительным действием. Различные S-,N-содержащие ароматические соединения нашли широкое применение в качестве присадок, улучшающих эксплуатационные качества смазочных материалов. В зависимости от состава и структуры эти соединения улучшают противоизносные, противокоррозионные, антиокислительные, противозадирные и другие

полезные свойства минеральных и синтетических смазочных масел, и смазочно-охлаждающих жидкостей.

Среди S-, N-содержащих ароматических соединений, обладающих биоцидными свойствами, особо следует отметить производные изотиазольной группы. Это гетероциклические соединения, содержащие в своем цикле два гетероатома – атомы серы и азота, непосредственно связанных между собой:

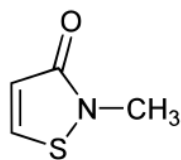


изотиазолинон

В последние годы возрастает значение изотиазола и соединений, содержащих изотиазольное ядро⁵. Изотиазолиноны используются в косметике и в качестве химических добавок для профессионального и промышленного применения благодаря их бактериостатической и фунгиостатической активности. Несмотря на свою эффективность в качестве биоцидов, изотиазолиноны являются сильными сенсibilizаторами, вызывающими раздражение кожи и аллергию, а также могут представлять экотоксикологическую опасность. Поэтому их использование ограничено законодательством многих стран. Учитывая актуальность и важность изотиазолиноновых биоцидов, в этой работе описаны современные знания об их синтезе, антибактериальных компонентах, характеристиках токсичности (включая взаимосвязь структура-активность-токсичность) и (фото)химической стабильности.

Производные изотиазолинона широко используются в качестве биоцидов в системе охлаждающей воды, резервуарах для хранения топлива, целлюлозно-бумажной и нефтеперерабатывающей промышленности, а также в качестве противомикробных, консервационных и обрастающих агентов. Часто находят применение в составе шампуней и других средств для ухода за волосами, а также в составе некоторых красок. Однако они обладают высокой токсичностью для водной среды, а также способны вызывать гиперчувствительность при прямом контакте или через воздух, что ограничивает их применение.

Одним из ярких представителей этой группы биоцидов является метилизотиазолинон (MIT).



метилизотиазолинон

Это цитотоксин, который может поражать разные типы клеток. Его использование в широком спектре личных продуктов для людей, таких как косметика, лосьоны, увлажняющие кремы, гигиенические салфетки, шампуни и солнцезащитные кремы, увеличилось более чем вдвое за первое десятилетие нашего столетия и было зарегистрировано как агент, повышающий контактную сенсибилизацию.

Метилизотиазолинон является широко используемым биоцидом, который выделяется в окружающую среду. В работе ⁶ оценивалась способность штамма гриба *Phanerochaete chrysosporium* DSM 1556 к биотрансформации этого соединения. Тестируемый штамм был способен удалять МІТ (в концентрациях 50 и 30 мкг/л) из питательной среды с эффективностью 90% через первые 6 ч и 100% через 12 ч инкубации. Кроме того, впервые качественные анализы ЖХ-МС/МС и ГХ-МС показали моногидроксильированный и дигидроксильированный метилизотиазолинон и N-метилмалонамовую кислоту как основные продукты биодеградации грибов.

Экологическую токсичность испытуемого биоцида и его производных также оценивали с помощью теста на острую токсичность. Было отмечено примерно 90% снижение токсичности метаболитов, образующихся в культуре *P. chrysosporium*.

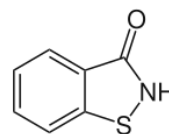
Промышленные применения 2-метил-4-изотиазолин-3-она также довольно широки: от консервантов и дезинфицирующих средств до противомикробных средств, производства энергии, жидкостей для обработки металлов, горнодобывающей промышленности, производства красок и бумаги, многие из которых также увеличивают потенциальное воздействие этого вещества на человека, как организмы, как наземные, так и морские. Его промышленное применение в морской среде оказалось токсичным для морской флоры и фауны, например, когда был изучен эффект от его теперь почти повсеместного использования в краске корпуса лодок.

Еще одним ярким представителем этой группы биоцидов является метилхлоризотиазолинон (СМІТ), являющийся консервантом с антибактериальным и противогрибковым действием. Эти соединения имеют активную серу, кото-

рая способна окислять тиолсодержащие остатки, тем самым эффективно убивая большинство аэробных и анаэробных бактерий. Метилхлоризотиазолинон эффективен против грамположительных и грамотрицательных бактерий, дрожжевых микроорганизмов и грибов. Метилхлоризотиазолинон может использоваться в сочетании с другими консервантами, включая этилпарабен, хлорид бензалкония, и бронепоп.

В работе ⁷ изучались кинетика хлорирования, пути трансформации и эволюция токсичности для двух типичных изотиазолиноновых биоцидов, метилизотиазолинона (МІТ) и хлорметилизотиазолинона (СМІТ). Определены константы скорости второго порядка 0.13 М⁻¹·с⁻¹, 1.95·10⁵ М⁻¹·с⁻¹ и 5.14·10⁵ М⁻¹·с⁻¹ для реакции МІТ с HOCl, Cl₂O и Cl₂, соответственно, тогда как реакционная способность СМІТ была примерно на 1-2 порядка ниже. В то время как при хлорировании изотиазолиноновых биоцидов при pH 7.1 преобладало окисление Cl₂O, кислый pH и повышенная концентрация Cl⁻ благоприятствовали образованию свободного активного хлора (FAC) в Cl₂ и увеличивали общее удаление изотиазолинона. Независимо от доминирующих видов FAC, устранение МІТ и СМІТ привело к немедленной потере острой токсичности во всех экспериментальных условиях, что было связано с предпочтительной атакой на атом S, что привело к последующему образованию сульфоксидов и сульфонов и, в конечном итоге, к устранению серы. Тем не менее, хлорирование изотиазолиноновых биоцидов во вторичных сточных водах достигло элиминации <10% только при типичном воздействии хлора при дезинфекции 200 мг/л·мин, но было предсказано, что оно значительно увеличится при подкислении раствора до pH 5.5.

Бензизотиазолинон является микробиоцидом и фунгицидом по механизму действия.



Он широко используется в качестве консерванта:

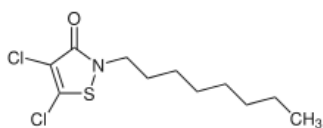
- в эмульсионных красках, герметиках, лаках, клеях, чернилах и растворах для обработки фотографий;
- в товарах для дома и ухода за автомобилем – моющие средства для стирки, пятновыводители и смягчители ткани;
- в промышленных установках, например, в растворах для прядения текстиля, решениях для обработки кожи, консервировании свежих шкур животных;

- в сельском хозяйстве в пестицидных составах;

- при бурении газа и нефти в буровых растворах и при консервации в пакерных жидкостях.

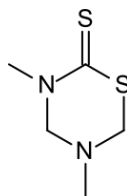
Метилтиазолинон и хлорметилтиазолинон являются активными ингредиентами в смеси 3:1 (СМІТ:МІТ), коммерчески продаваемой как Kathon. Kathon поставляется производителям в виде концентрированного исходного раствора, содержащего 1.5–15 % СМІТ/МІТ. Эти биоцидные средства применяются в различных областях – от промышленных резервуаров для хранения воды до охлаждающих устройств, в горнодобывающей промышленности, производстве бумаги, жидкостей для обработки металлов и производстве энергии. Kathon также использовался для борьбы со слизью при производстве бумажных изделий, контактирующих с пищевыми продуктами. Кроме того, этот продукт служит антимикробным агентом в латексных клеях и покрытиях для бумаги, которые также контактируют с пищевыми продуктами.

Дихлороктилизотиазолинон также является синтетическим биоцидом и привлек внимание как противообрастающий агент. Он послужил заменой оловоорганическим соединениям, которые были в значительной степени запрещены за нанесения ущерба окружающей среды.



дихлороктилизотиазолинон

Представителем другой группы синтетических биоцидов на основе S-, N-содержащих ароматических соединений, является дазомет (тиазон, 3,5-диметилтетрагидро-1,3,5-тиадиазинтион-2). Он обладает свойствами нематоцида при внесении в почву для возделывания овощных культур, а также обладает фунгицидными и гербицидными свойствами



дазомет

Отмечается ⁸, что производство сжиженного природного газа в Северной Америке находится на рекордно высоком уровне во многом благодаря добыче сланцевого газа из нетрадиционных запа-

сов. При добыче сланцевого газа часто используется гидроразрыв пласта в сочетании с горизонтальным бурением, чтобы создать путь для высвобождения углеводородов, залегающих в пласте. Биоциды вводятся в жидкость во время бурения и гидроразрыва пласта для предотвращения активности как местных, так и неместных бактерий и потенциального закисления резервуара (биогенного образования H_2S). Сообщается об использовании некоторых серосодержащих биоцидов в качестве части жидкости для гидроразрыва пласта в нескольких коллекторах. Исследования авторов показали, что при высоких температурах в скважине некоторые из этих соединений могут разлагаться с образованием нежелательных сероводорода и сероорганических соединений в качестве побочных продуктов. В случае использования дазомета продукты разложения подвергались гидролизу в скважинных условиях с образованием нежелательных H_2S , CS_2 и CH_3SH . Второй испытанный биоцид, метилизотиазолинон, удалял серу и образовывал H_2S путем дегидрирования серы промежуточных продуктов реакции.

Неожиданное присутствие H_2S в горячем сланцевом газе ранее связывали с загрязнением серовосстанавливающими бактериями ^{9,10}. Однако в последние годы авторы работы показали, как серосодержащие химические добавки могут легко разлагаться и/или вступать в реакцию при высокой температуре и давлении (в скважинных условиях), образуя H_2S наряду с сероорганическими соединениями. В этой работе авторы представили доказательства замедленного скисания сланцевого газа, вызванного дазометом (обычно используемым биоцидом), который подвергается нескольким реакциям, приводящим к H_2S и метилтиолу, иллюстрируя случай, в котором химическая добавка потенциально может скисать горячий сланцевый газ.

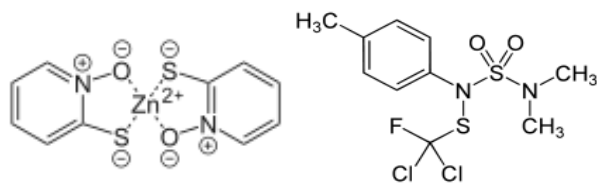
Некоторые новые биологически активные соединения серы, содержащие гетероциклические фрагменты азота, такие как 3-имино-2-тиоксо-4,5-дигидротиазолидин-4-он, 3-имино-2-тиоксо-3,4,5,6-тетрагидро-1,3-тиазин-4,6-(2H)-дион, N-замещенный -пиразол-3,5-дион, 1,3-дизамещенный-2-тиоксо-пиримидин-4,6-дион и ди-(3,5-диаминопиразолин-1-ил)тиокетон были получены конденсацией дитиоумравьиной кислоты или тиокарбогидразида с ациклическими и циклическими оксосоединения (например, альдегиды и кетоны) в молярных соотношениях 1:1 и 1:2, а также добавлением изотиоцианата или обработкой активными метиленовыми соединениями с последующими реакциями замыкания цикла в различных средах. Оценено биоцидное действие некоторых со-

единений по отношению к некоторым бактериям и грибам ¹¹.

Все биоциды подразделяют на окисляющие и неокисляющие. Окисляющие биоциды атакуют микроорганизмы, окисляя (реакция переноса электронов) клеточную структуру, нарушая прохождение питательных веществ через клеточную стенку. Неокисляющие биоциды для промышленного использования эффективны для контроля микроорганизмов. Сообщается ¹², что биообращение полиамидных мембран является одним из основных препятствий, с которыми сталкиваются технологии обратного осмоса (RO) для подачи пресной воды. В настоящее время биообращение решается предварительной обработкой питательной воды хлором с последующей очисткой мембраны. Хлор повреждает полиамидные мембраны, а также образует вредные побочные продукты дезинфекции. Таким образом, необходимы более безопасные стратегии для предотвращения биообращения в системах с полиамидными мембранами. В этой работе исследуется применимость различных неокисляющих биоцидов для предотвращения и контроля биообращения в системах обратного осмоса, включая их противомикробную эффективность, уровни опасности, совместимость с мембранами и применимость для очистки питьевой воды, таких как 2,2-дибром-3-нитрилопропионамид (ДБНПА); 2-метил-4-изотиазолин-3-он (MIT); бисульфит натрия (SBS), феноксиэтанол (PE), бензоат натрия (SB). MIT и DBNPA обладают большинством характеристик, приписываемых идеальным химическим веществам против биологического обрастания, но также являются наиболее опасными биоцидами. Из-за безопасности и эффективности ни одно из пяти химических веществ не было определено как окончательное решение проблемы биологического обрастания мембраны. Тем не менее, исследования альтернативных биоцидов обратного осмоса находятся на ранней стадии разработки и требуют дальнейшего изучения. Таким образом, будущие исследования по изучению экономических, экологически чистых и безопасных средств для предотвращения и лечения биологического обрастания в системах обратного осмоса имеют первостепенное значение для обеспечения устойчивого водоснабжения в странах с нехваткой воды.

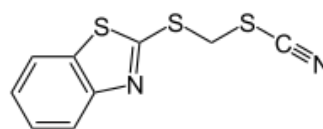
Биоциды на основе S-, N-содержащих ароматических соединений также были использованы в дисперсантных композициях в работах ^{13, 14}. Предложенные композиции включают биоцид, полимерное поверхностно-активное вещество, агент, препятствующий осаждению и жидкостной носитель. В качестве биоцида были использованы

пиритион цинка и толилфлуанид или их комбинация.



пиритион цинка толилфлуанид

Еще одним представителем таких соединений является бензотиазол-2-илтиометилтиоцианат (ТСМТВ). Он представляет собой маслянистую легко воспламеняющуюся жидкость красновато-коричневого цвета с резким запахом и используется в качестве широкополосного микробиоцида, фунгицида и галлицида для красок.



В работе ¹⁵ показано, что 2-(тиоцианометилтио)бензотиазол (ТСМТВ) представляет собой биоцид, используемый в кожевенной, целлюлозно-бумажной и водоочистной промышленности. ТСМТВ может попасть в водные экосистемы во время его производства и использования. ТСМТВ экологически нестабилен; поэтому важно оценить токсичность более стойких продуктов разложения. В этом исследовании сравнивалась токсичность ТСМТВ с продуктами его разложения 2-меркаптобензотиазолом (2-МБТ), 2-(метилтио)бензотиазолом (МТВТ), бензотиазолом (БТ) и 2-гидробензотиазолом (НОВТ). Токсичность определяли с использованием 48-часового острого и 7-дневного хронического тестов *Ceriodaphnia dubia*. ТСМТВ был наиболее токсичным соединением, оцененным как в остром, так и в хроническом тестах с ЕС₅₀ 15.3 и 9.64 мкг/л соответственно. 2-МБТ, первый продукт разложения, был вторым по токсичности соединением с острой и хронической ЕС₅₀ 4.19 и 1.25 мг/л соответственно. Токсичность МТВТ и НОВТ была одинаковой: острая ЕС₅₀ 12.7 и 15.1 мг/л и хроническая ЕС₅₀ 6.36 и 8.31 мг/л соответственно. Наименее токсичным соединением оказался БТ с острой и хронической ЕС₅₀ 24.6 и 54.9 мг/л соответственно. ТСМТВ был на несколько порядков более токсичным, чем продукты его разложения. Данные о токсичности этих продуктов разложения бензотиазола важны из-за опасений, связанных с их высвобождением, разложением, стойкостью и нецелевым воздействием на организмы в водных экосистемах.

Биоциды имеют первостепенное значение как с технической, так и с экономической точки зрения для бумажной промышленности при контроле образования шлама на бумажных фабриках¹⁶. Существуют различные типы биоцидов, но в этой работе основное внимание уделяется 13 наиболее важным и наиболее широко используемым биоцидам в производстве бумаги и механизму их действия. Биоциды дозируются для предотвращения проблем, связанных с ростом микробов, грибов и водорослей при производстве бумаги, но, с другой стороны, также важно изучение негативного воздействия этих токсичных химических веществ на человека и окружающую среду. Среди 13 исследованных биоцидов был сделан вывод, что 9 биоцидов являются наиболее экологически чистыми:

бронопол, катон WT, DBNPA, THPS, глутаровый альдегид, дазомет, BCDMH, надуксусная кислота и ВНАР. Как видно из этого списка, два наиболее экологически чистых биоцидов являются производными (катон и дазомет) S-, N-содержащих ароматических соединений.

В наших исследованиях^{17–20} осуществлен синтез новых функционально-замещенных производных гетероциклических соединений ароматического характера, содержащих в своем циклическом каркасе два гетероатома – атомы серы и азота. Показано, что синтезированные нами соединения обладают хорошими бактерицидными свойствами и могут быть использованы в качестве биоцидных добавок к топливам, маслам и смазочно-охлаждающим жидкостям.

Литература

1. Turkewicz A., Brzeszcz I., Kapusta P. The application of biocides in the oil and gas industry // *Nafta-Gaz*. – 2013. – №6. – Pp.103-110.
2. Majchrzycka K., Okrasa M., Jachowicz A., Szuic J. Application of Biocides and Super-Absorbing Polymers to Enhance the Efficiency of Filtering Materials // *Molecules*. – 2019. – V.24, №19. – Pp.3339-3347.
3. Jones I., Joshi L. Biocide Use in the Antimicrobial Era: A Review // *Molecules*. – 2021. – V.26, №8. – Pp.2276-2302.
4. Butucel E., Balta I., Ahmadi M., Gumitrescu G. Biocides as Biomedicines against Foodborne Pathogenic Bacteria // *Biomedicines*. – 2022. – V.10, №2. – Pp.379-384.
5. Silva V., Soares P., Garrido E.M., Borges F. Isothiazolinone Biocides: Chemistry, Biological, and Toxicity Profiles // *Molecules*. – 2020. – V.25, №4. – Pp.991-999.
6. Nowak M., Zawadzka K., Lisowska K. Occurrence of methylisothiazolinone in water and soil samples in Poland and its biodegradation by *Phanerochaete chrysosporium* // *Chemosphere*. – 2020. – V.254. – Pp.126723-126731.
7. Wang W-L., Nong Y-J., Yang Z-W., Wu Q-Y. Chlorination of isothiazolinone biocides: kinetics, reactive species, pathway, and toxicity evolution // *Water Research*. – 2022. – V.223, №1. – Pp.119021-119025.
8. Marrugo-Hernandez J., Prinsloo R., Marriott R.A. Assessment of the Decomposition Kinetics of Sulfur-Containing Biocides to Hydrogen Sulfide at Simulated Downhole Conditions // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2019. – V.58, №37. – Pp.17219-17226.
9. Hernandez M., Prinsio R., Marriott R. Downhole Decomposition of Biocide Dazomet and Implications in the Delayed Onset of Hydrogen Sulfide in Hot Shale Gas Production // *First EAGE/IFPEN Conference on Sulfur Risk Management in Exploration and Production*. – 2018. – Pp.213-215.
10. Kahrilas G., Bioteyoqel J., Borch T. Biocides in Hydraulic Fracturing Fluids: A Critical Review of Their Usage, Mobility, Degradation, and Toxicity // *Environ. Sci. Technol.* – 2015. – V.49, №1. – Pp.16-32.

References

1. Turkewicz A., Brzeszcz I., Kapusta P. [The application of biocides in the oil and gas industry]. *Nafta-Gaz*, 2013, no.6, pp.103-110.
2. Majchrzycka K., Okrasa M., Jachowicz A., Szuic J. [Application of Biocides and Super-Absorbing Polymers to Enhance the Efficiency of Filtering Materials]. *Molecules*, 2019, vol.24, no.19, pp.3339-3347.
3. Jones I., Joshi L. [Biocide Use in the Antimicrobial Era: A Review]. *Molecules*, 2021, vol.26, no.8, pp.2276-2302.
4. Butucel E., Balta I., Ahmadi M., Gumitrescu G. [Biocides as Biomedicines against Foodborne Pathogenic Bacteria]. *Biomedicines*, 2022, vol.10, no.2, pp.379-384.
5. Silva V., Soares P., Garrido E.M., Borges F. [Isothiazolinone Biocides: Chemistry, Biological, and Toxicity Profiles]. *Molecules*, 2020, vol.25, no.4, pp.991-999.
6. Nowak M., Zawadzka K., Lisowska K. [Occurrence of methylisothiazolinone in water and soil samples in Poland and its biodegradation by *Phanerochaete chrysosporium*]. *Chemosphere*, 2020, vol.254, pp.126723-126731.
7. Wang W-L., Nong Y-J., Yang Z-W., Wu Q-Y. [Chlorination of isothiazolinone biocides: kinetics, reactive species, pathway, and toxicity evolution] *Water Research*, 2022, vol.223, no.1, pp.119021-119025.
8. Marrugo-Hernandez J., Prinsloo R., Marriott R.A. [Assessment of the Decomposition Kinetics of Sulfur-Containing Biocides to Hydrogen Sulfide at Simulated Downhole Conditions]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, vol.58, no.37, pp.17219-17226.
9. Hernandez M., Prinsio R., Marriott R. [Downhole Decomposition of Biocide Dazomet and Implications in the Delayed Onset of Hydrogen Sulfide in Hot Shale Gas Production]. *First EAGE/IFPEN Conference on Sulfur Risk Management in Exploration and Production*, 2018, pp.213-215.
10. Kahrilas G., Bioteyoqel J., Borch T. [Biocides in Hydraulic Fracturing Fluids: A Critical Review of Their Usage, Mobility, Degradation, and Toxicity]. *Environ. Sci. Technol.*, 2015, vol.49, no.1, pp.16-32.

11. Makki M., Abdel-Rahman M. Synthesis of New Bioactive Sulfur Compounds Bearing Heterocyclic Moiety and Their Analytical Applications // *International Journal of Chemistry*.– 2011.– V.3, №1.– Pp.181-192
12. Da-Silva-Correa L., Smith H., Thibodeau M., Weish B. The application of non-oxidizing biocides to prevent biofouling in reverse osmosis polyamide membrane systems: a review // *Water Infrastructure, Ecosystems and Society*.– 2022.– V.71, №2.– Pp.261-292.
13. Патент №2010040738A1 WO. High solid dispersions comprising biocides / Barker M., Verheyen D. / Опу́бл. 13.03.2010.
14. Патент №20110195946A1 US. High solid dispersions comprising biocides / Barker M., Verheyen D. / Опу́бл. 14.02.2011.
15. Nawrocki S.T., Drake K.D., Watson C.F., Foster G. Comparative aquatic toxicity evaluation of 2-(thiocyanomethylthio)benzothiazole and selected degradation products using *Ceriodaphnia dubia* // *Arch. Environ. Contam Toxicol.*– 2005.– V.48, №3.– Pp.344-350.
16. Ullah S. Biocides in papermaking chemistry: Prevention of problems occurring due to microorganisms in papermaking process by application of slimicides // Masters thesis. University of Jyvaskyla. Department of Chemistry.– 2011.– 72 p.
17. Бабаев Э.Р. Биоцидные добавки к топливам и маслам // *НефтеГазоХимия*.– 2022. – №4.– С.13-17.
18. Бабаев Э.Р. Применение биоцидных добавок к топливам и маслам // *Известия Тульского Государственного Университета*.– 2022.– №4.– С.12-23.
19. Бабаев Э.Р. Биоцидные добавки против сульфат-восстанавливающих бактерий // *Баш. хим. ж.*– 2023.– Т.30, №1.– С.13-22.
20. Мовсумзаде М.М., Бабаев Э.Р. Свойства и области применения биоцидных добавок // *Вестник Башкирского Государственного Педагогического Университета*.– 2023.– №2.– С.71-78.
11. Makki M., Abdel-Rahman M. [Synthesis of New Bioactive Sulfur Compounds Bearing Heterocyclic Moiety and Their Analytical Applications]. *International Journal of Chemistry*, 2011, vol.3, no.1, pp.181-192.
12. Da-Silva-Correa L., Smith H., Thibodeau M., Weish B. [The application of non-oxidizing biocides to prevent biofouling in reverse osmosis polyamide membrane systems: a review]. *Water Infrastructure, Ecosystems and Society*, 2022, vol.71, no.2, pp.261-292.
13. Barker M., Verheyen D. [High solid dispersions comprising biocides]. Patent no.2010040738A1 WO, 2010.
14. Barker M., Verheyen D. [High solid dispersions comprising biocides]. Patent no.20110195946A1 USA, 2011.
15. Nawrocki S.T., Drake K.D., Watson C.F., Foster G. [Comparative aquatic toxicity evaluation of 2-(thiocyanomethylthio)benzothiazole and selected degradation products using *Ceriodaphnia dubia*]. *Arch. Environ. Contam Toxicol.*, 2005, vol.48, no.3, pp.344-350.
16. Ullah S. [Biocides in papermaking chemistry: Prevention of problems occurring due to microorganisms in papermaking process by application of slimicides]. *Masters thesis. University of Jyvaskyla. Department of Chemistry*, 2011, 72 p.
17. Babayev E.R. *Biotsidnye dobavki k toplivam i maslam* [Biocidal additives for fuels and oils]. *NefteGazo-Khimiya* [Oil Gas Chemistry], 2022, no.4, pp.13-17.
18. Babayev E.R. *Primenenie biotsidnykh dobavok k toplivam i maslam* [Application of biocidal additives to fuels and oils]. *Izvestiya Tul'skogo Gosudarstvennogo Univetsiteta* [News of Tula State University], 2022, no.4, pp.12-23.
19. Babayev E.R. *Biotsidnye dobavki protiv sulfat-vosstanavlivayushikh bakteriy* [Biocidal additives against sulfate-reducing bacteria]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2023, vol.30, no.1, pp.13-22.
20. Movsumzade M.M., Babayev E.R. *Svoystva i oblasti primeneniya biotsidnykh dobavok* [Properties and areas of application of biocidal additives]. *Vestnik Bashkirskogo Gosudarstvennogo Pedagogicheskogo Universiteta* [Bulletin of the Bashkir State Pedagogical University], 2023, no.2, pp.71-78.