

УДК 631.4

## ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВАХ THE FEATURES OF TRANSFORMATION OF PETROLEUM PRODUCTS IN SOILS

А.А. Околелова<sup>1</sup>, Н.Г. Кастерина<sup>2</sup>, Г.С. Егорова<sup>3</sup>, В.Н. Заикина<sup>1</sup>  
A.A. Okolelova<sup>1</sup>, N.G. Kasterina<sup>2</sup>, G.S. Egorova<sup>3</sup>, V.N. Zaikina<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Волгоградский государственный технический университет,  
Россия, 400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28

<sup>2</sup> Волжский политехнический институт (филиал ВолгГТУ),  
Россия, 404121, Волгоградская область, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а

<sup>3</sup> Волгоградский государственный аграрный университет,  
Россия, 400002, Волгоградская область, г. Волгоград, просп. Университетский, д. 26

<sup>1</sup> Volgograd state technical University, 28 Lenin Ave, Volgograd, 400005, Russia

<sup>2</sup> Volzhsky Polytechnic Institute (branch of the Volgograd state technical University),  
42a Engelsa St, Volzhsky, Volgograd region, 404121, Russia

<sup>3</sup> Volgograd state agricultural University, 26 University St, Volgograd, Volgograd region, 400002, Russia

E-mail: pebg@vstu.ru, allaokol@mail.ru, veronikazaikina@mail.ru; vtp@volpi.ru, kokorinaNG@yandex.ru; vgsha@vgsha.ru

**Аннотация.** В данной статье приведены сведения о трансформации нефтепродуктов в светло-каштановых почвах Волгоградской агломерации: их испарение, выщелачивание, преобразование и разложение. В качестве объектов изучения выбраны почвы действующих АЗС. В ходе анализа были определены степень испарения нефтепродуктов из почв в зависимости от времени экспозиции и глубина проникновения бензина А-80 в почвенный профиль.

Степень испарения нефтепродуктов с поверхности светло-каштановых почв в первые 10 суток выше в светло-каштановой песчаной почве и составляет 50–54 %, в светло-каштановой глинистой – 34%. Максимальное испарение нефтепродуктов в светло-каштановой песчаной почве отмечено на 6-е сутки после начала эксперимента. В светло-каштановой глинистой почве данное явление наблюдается на 2-е и 8-е сутки. Глубина проникновения нефтепродуктов в почвенный профиль зависит от их гранулометрического состава, в светло-каштановых песчаных почвах она составляет 10–15 см, в светло-каштановых глинистых – 1–5 см. Хитозан глубже проникает в почвенный профиль почв легкого гранулометрического состава: в светло-каштановых песчаных: до 17–20 см, в светло-каштановых глинистых: до 10–15 см. Раствор сорбента проникает в почвенный профиль глубже, чем НП: в светло-каштановой глинистой почве: на 9–14 см, в светло-каштановой песчаной: на 2–10 см. Это ускоряет трансформацию нефтепродуктов в почвенном профиле. Эффективность трансформации НП в светло-каштановой песчаной почве выше, чем в светло-каштановой глинистой. Хитозан более эффективно понижает содержание нефтепродуктов в глинистых почвах, независимо от его агрегатного состояния.

**Résumé.** This article provides information about the transformation of petroleum products in light-chestnut soils of the Volgograd agglomeration: their vaporization, leaching, transformation and decomposition. As objects of study selected soil of petrol stations. The analysis determined the degree of evaporation of petroleum products from soils depending on the exposure time and the depth of penetration of gasoline A-80 in the soil profile.

The degree of evaporation of petroleum products from the surface of the light-chestnut soils in the first 10 days higher in light-brown sandy soil and is 50–54%, light-brown clay – 34 %. The maximum evaporation of petroleum products in light-brown sandy soil observed on 6th day. In light-brown clay soil at 2 and 8 days. The depth of penetration of petroleum products into the soil profile depends on their granulometric composition, light chestnut sandy soils is 10–15 cm, light-brown clay and 1–5 cm. Chitosan penetrates deeper into the soil profile the soils of light granulometric composition. In light chestnut sandy soils up to 17–20 cm light brown clay up to 10–15 cm. The sorbent solution penetrates into the soil profile deeper than NP: in light-brown clay soil – 9 to 14 cm, light brown sandy – 2–10 see It accelerates the transformation of oil products in the soil profile. The efficiency of transformation of NP to light-brown sandy soil is higher than in light-brown clay. The more chitosan effectively lowers the oil content of the clay soils, irrespective of its aggregation state.

**Ключевые слова:** светло-каштановая почва, трансформация, степень испарения, нефтепродукты, глубина проникновения.

**Key words:** light-brown soil, the transformation, the degree of evaporation, petroleum products, the depth of penetration.

## Введение

Загрязнение почвы нефтепродуктами (НП) может возникнуть при различных аварийных ситуациях в районах добычи и переработки нефти, при прорывах нефтепроводов, что вызывает утечку и разливы их на поверхности почвы, а также в местах распределения НП (например, на АЗС). Поступление в почвы органических и минеральных компонентов при загрязнении продуктами нефтепромысла вызывает значительные изменения их свойств и условий произрастания растений. Часто геохимическая трансформация почв при загрязнении НП ведет к их деградации и потере почвенного плодородия. Процесс самоочищения почв от нефтепродуктов достаточно длителен и зависит как от состава поступивших в почву НП, так и от почвенно-геохимических условий загрязненной территории: кислотно-основных, сорбционных, окислительно-восстановительных свойств почв, а также от их гранулометрического состава, водного режима, биологической активности.

Одной из мощных самоочищающих способностей почв является удаление НП естественным способом, который, в первую очередь, связан с их испарением [Безуглова, 2008; Колесников и др., 2013; Майстренко, Ключев, 2004; Мажайский, 2002; Околелова, Желтобрюхов, 2013]. По мнению Ю. В. Трофименко [Трофименко, 2002], легкие НП в большинстве своем разлагаются и испаряются еще с поверхности почвы, а также быстро смываются водой. Содержание НП в почве в результате этого сокращается на 20–40 %.

Опыты по изучению динамики испарения НП были проведены по методике, описанной нами ранее [Кокорина и др., 2012]. Самым распространенным и эффективным методом быстрого сбора НП является сорбция. Для этого экологически и экономически рационально использовать природные сорбенты.

Хитозан является природным биополимером, который биологически совместим с тканями организма, биodeградирует до обычных компонентов организма (глюкозамин, *N*-ацетилглюкозамин), нетоксичен [Маслова, 2001]. Его высокая сорбционная способность вызвана не только физико-химическими свойствами, но и развитой поверхностной структурой. Сорбционные свойства хитозана можно объяснить его химической структурой. Реакционная способность обусловлена наличием в макромолекуле свободных аминогрупп, с помощью которых образуются комплексные соединения с органическими веществами различной степени растворимости. Наличие в структуре хитозана микропор говорит о том, что поглощение нефтепродуктов протекает и по механизму физической сорбции [Кокорина и др., 2012].

Исходя из данных работы С.Ю. Братской [2002], видно, что хитозан образует хелатные комплексы с углеводородами. Хитозан мало растворим в воде. В органической среде он набухает и способен прочно удерживать в своей структуре растворитель, а также растворенные и взвешенные в нем вещества. Поэтому раствор хитозана в органической среде обладает намного большими сорбционными свойствами, чем в твердом агрегатном состоянии, что подтверждено нашими исследованиями [Гальбрайт, 2001; Быкова, 2002; Немцев, 2002].

Хитозан обладает высокой плотностью положительных зарядов, формирует устойчивые прозрачные пленки, растворим в разбавленных органических и некоторых неорганических кислотах. Он образует гель с мновалентными анионами, поглощает и удерживает ионы металлов [Маслова, 2001]. При добавлении хитозана в почву во время её обработки заметно возрастает выделение CO<sub>2</sub>, что говорит о том, что в почве он разлагается с большой скоростью [Акопова, 1990; Роговина, 2000 а, б]. Разрушение хитина бактериями происходит, главным образом в анаэробной среде, но может идти в кислородной, так и в сероводородной зонах Черного моря [Имшенецкий, 1939; Копп, 1950; Маркианович, 1950].

В 1970-е году были выпущены первые партии хитозана на Московском заводе химреактивов им. П.Л. Войкова [Авт. Свид. СССР №424933, 1974; Авт. Свид. СССР №428053, 1974; Баранова и др. 1975, 1976]. В качестве сырья для получения хитозана используют отходы переработки креветок, зоопланктона, крабов, в которых содержание хитина составляет 25–50 % сухого веса [Нудьга и др., 1971, 1984; Немцев, 2006; Банников и др., 1998; Касьянов и др., 1998; Иванов и др., 1997; Шиш и др., 1997; Маслова и др., 2001; Быкова и др., 2002; Миронов, 2005]. Вторым по объему сырьем для получения хитозана

являются одомашненные и поддающиеся разведению насекомые (тутовый шелкопряд, медоносная пчела и комнатная муха). В качестве сырья в нашем случае использовались отходы жабронога, образующиеся при очистке турбин Волжской ГЭС, которые составляют около 100 т/год.

Широкое применение получил хитозан и его производные в медицине, установлены его иммуно-адьювантные свойства [Горизонтов и др., 1967, 1974; Разоренова и др., 1969; Чернов, и др., 1963]. В 1980 г. для получения хитозана стали использовать многотоннажные панцирьсодержащие отходы криля [Быкова, 2002].

Основными и наиболее крупными компаниями, выпускающими хитозан, являются: в России «Хитозан-Плюс», «МэйсонВитаминз Инк», «Био Технологии», «Олигофарм», «Сонат», «Фармасинте», за рубежом: Китай «Тяньши или Tiens» и Индия «TheGLOBEFISH Research Program» (Food and Agriculture Organization of the United Nations). Производимый данными компаниями хитозан, выпускают очень высокой чистоты (табл. 1) и используют только в оздоровительных, косметологических и медицинских целях, поэтому он стоит достаточно очень дорого – около 3 тыс. руб./кг.

В чистом виде хитозан встречается очень редко, лишь у клеточных перегородкоходных из классов грибов – зигомицетов, а также у некоторых насекомых – в брюшной стенке маток термитов. Хитин – важный структурный элемент оболочек беспозвоночных, паукообразных, насекомых, ракообразных, он входит в состав клеточных стенок большинства грибов и некоторых водорослей.

Таблица 1  
Table 1

**Качественная характеристика хитозана**  
**Qualitative characteristics of the chitosan**

Качественная характеристика	Производитель		
	Индия, «Food and Agriculture Organization of the United Nations»	Китай, «Тяньши»	Россия, «Хитозан-Плюс»
Нерастворимый осадок, менее %	0.63	1.2	0.20
Зола, менее %	0.44	0.83	0.15
Протеины, % менее	4.80	4.20	0.20
Размеры частиц, мкм менее	220	200	150
Pb, мг/кг	11.0	10.0	1.0
Cd, мг/кг	3.0	2.0	0.1
As, мг/кг	6.0	5.0	0.5
Hg, мг/кг	0.7	0.5	0.1
Ze – 137, Бк/кг	не измеряли	не измеряли	200
Sr – 90, Бк/кг	не измеряли	не измеряли	100
Гексахлорциклогексан, мг/кг	0.2	0.2	0.2
ДДТ и его изомеры, мг/кг	2.0	2.0	2.0

ИК-спектры, полученные нами, показали, что в хитозане после сорбции НП уменьшилось втрое количество пиков  $CaCO_3$  по сравнению с чистым сорбентом, в 3 раза возросло число пиков, отвечающих за C-O-C связи и – соответствующих C-H связи в  $CH_2$  и  $CH_3$  группах. Появляются пики C=O связей, образующиеся в результате хемосорбции нефтепродуктов. С помощью оптического цифрового поляризационного микроскопа Altami Polar 312 выявлено наличие в сорбенте микротрещин и микропор. Это позволяет предположить вероятность физического поглощения НП и допустить возможность одновременно протекающих двух видов сорбции – химической и физической [Кокорина и др., 2012].

**Объекты и методы исследования**

Объектами послужили светло-каштановая глинистая (АЗС №1) и светло-каштановая песчаная (АЗС №3) почвы с содержанием нефтепродуктов 5.20 и 69.00% соответственно. Отбор проб, подготовку почв к анализу проводили по ГОСТу 17.4.4.02-84. Содержание нефтепродуктов в почве определяли на «Флюорате 02-3М ЛЮМЭКС». Глубину проникновения бензина марки А-80 в почвенный профиль проводили непосредственно на территории АЗС, в прикопках глубиной 30 см. На расстоянии 5 см от



их краев выливали 100 мл бензина, а край прикопок со стороны разлива зачищали ножом [Кокорина и др., 2012]. Практически сразу в профиле появились локальные пятна нефтепродуктов. По их следам в профиле визуально устанавливали глубину их проникновения в трехкратной повторности.

Глубину проникновения раствора хитозана в почвенный профиль определяли с помощью модельного опыта. В мерные цилиндры емкостью 100 мл перенесли по 100 г воздушно-сухой навески почвы. В каждый цилиндр добавляли по 100 мл 0.1% раствора хитозана. Все исследования проводили в трехкратной повторности. Затем визуально с помощью линейки измеряли глубину его проникновения [Кокорина и др., 2012].

Количество испарившихся нефтепродуктов определяли по формуле:

$$C_{исп} = C_{фон} - C_{орг}, \quad (1)$$

где  $C_{исп}$  – количество нефтепродуктов, улетучившихся при испарении нефтепродуктов с поверхности почв, %;  $C_{фон}$  – количество нефтепродуктов в почве до начала опыта, %;  $C_{орг}$  – количество нефтепродуктов в почве после опыта, %, определялось каждые 2, 4, 6, 8, 10 сутки.

Степень испарения самих нефтепродуктов с поверхности почвы определяли по формуле:

$$S_i = C_{исп}/C_{фон} \quad (2),$$

где  $S_i$  – доля нефтепродуктов, испарившихся с поверхности почвы,  $C_{исп}$  – количество испарившегося НП соответственно из загрязненной почвы;  $C_{фон}$  – количество органического углерода в загрязненной почве.

### Результаты и их обсуждение

Результаты опытов испарения нефтепродуктов из светло-каштановых почв различного гранулометрического состава приведены в таблице 2.

Таблица 2  
Table 2

**Показатели испарения нефтепродуктов из почв**  
**Indicators of evaporation of petroleum products from soils**

Показатели	Срок экспозиции, сутки									
	2	4	6	8	10	2	4	6	8	10
	глинистая почва, АЗС №1*					песчаная почва, АЗС №3*				
$C_{орг}$	4.24	3.78	2.97	2.52	1.88	39.25	25.48	15.41	8.31	5.52
$C_{исп}$	0.96	1.27	1.27	0.45	0.64	29.5	14.02	10.07	7.10	2.79
$S_i$	18.46	22.64	42.76	17.86	34.01	74.68	55.02	65.35	85.44	50.54

Примечание: \* – расчет приведен нарастающим итогом. Начальное содержание  $C_{орг}$  в почвах АЗС №1 и №3 было, соответственно, 5.20 и 69.00% ( $C_{фон}$ ).

Степень испарения  $S_i$  в почве АЗС №1 определяли как разницу между начальным и конечным содержанием органического углерода:

$$5.20 - 1.88 = 3.32\%.$$

Затем рассчитывали эту величину в процентах от исходного содержания:

$$(3.32/5.20) \times 100 = 63.85\%.$$

Таким образом, в почве через 10 суток осталось 63.85%  $C_{орг}$  от первоначального его содержания, а испарилось, соответственно 36.15%. Аналогичные расчеты для территории АЗС №3 показали, что в почве осталось 8%  $C_{орг}$  от первоначального его содержания, а испарилось, соответственно, 92%.

Анализ выявил неравномерность испарения нефтепродуктов с поверхности почвы (см. табл. 2). С увеличением времени экспозиции степень испарения возрастает. С поверхности светло-каштановой глинистой почвы отмечено интенсивное испарение нефтепродуктов на шестые сутки (42.76%). Минимальная степень испарения выявлена на восьмые и вторые сутки опыта, соответственно 17.86 и 18.46%. В светло-каштановой песчаной почве наибольшее испарение было отмечено на 8 сутки (85.45), наименьшее –

на 4 и 10 сутки, 55.02 и 50.54% соответственно. Для уточнения механизма трансформации НП в почвах нами был заложен полевой опыт по определению глубины их проникновения в почвенный профиль (табл. 3).

Таблица 3  
Table 3

**Глубина проникновения бензина А-80 в почвенный профиль**  
**Depth of penetration of gasoline А-80 in soil profile**

Тип почв, объект исследования	Глубина проникновения, см			
	Повторность			Среднее
	I	II	III	
Светло-каштановая глинистая, АЗС №1	1.00	2.50	5.00	2.83
Светло-каштановая песчаная, АЗС №3	10.00	13.00	15.00	12.67

Опыт показал, что глубина проникновения НП в нижележащие горизонты незначительная, но выше в почвах легкого гранулометрического состава. Она достигает в среднем 12.67 см, варьируя от 10 до 15 см по сравнению со светло-каштановой глинистой почвой, в которой глубина проникновения поллютантов составляет всего 2.83 см, диапазон колебаний от 1 до 5 см (см. табл. 3).

Роль микроорганизмов и растительности в детоксикации нефтезагрязненных почв описана нами ранее [Кокорина и др., 2012].

Для снижения внутрипрофильной миграции НП и детоксикации почв предложено применение хитозана. Ранее нами было показано, что данный метод позволяет снизить количество нефтепродуктов в светло-каштановых песчаных почвах: твердым сорбентом (мелко измельченным) — в 1.86—4.52 раза; 0.1% раствором — в 1.77—4.77; 0.05% раствором — в 1.15—3.44 раза); в светло-каштановых глинистых почвах: твердым сорбентом — в 17.73—77.41; 0.1% раствором хитозана — в 10.19—25.15 [Кокорина и др., 2013]. Очевидно, что хитозан позволяет более эффективно понижать содержание нефтепродуктов в глинистых почвах, независимо от его агрегатного состояния.

В результате проведенных нами модельных опытов было установлено следующее. Глубина проникновения 0.1% раствора хитозана зависит от типа почв: в светло-каштановых: песчаных — 17—20 см, в глинистых — 10—15 см, в аллювиальной супесчаной — 9—14 см. Раствор сорбента проникает в почвенный профиль глубже, чем НП: в светло-каштановой глинистой почве — на 9—14 см, в светло-каштановой песчаной — на 2—10 см. Это позволяет предложить использование хитозана для ускорения трансформации нефтепродуктов в почвенном профиле.

Для предупреждения токсикации почв, считаем целесообразным при строительстве АЗС, создавать сорбционный барьер из прослоек песка мощностью до 5 см, и слоя хитозана до 1 см. Наиболее оправдано применение двух-трех слоев. Первый слой можно сделать из более крупного строительного песка ( $d_4=2.5-3.0$  см), следующий — из речного песка ( $d_4=2.0-1.5$  см). Для ликвидации разлива на почве тяжелого гранулометрического состава предлагаем равномерно распределять мелко измельченный сорбент по ее поверхности, на песчаных почвах применять раствор хитозана [Кокорина и др., 2012].

С учетом эффективного испарения нефтепродуктов из почвы в первые десять суток предлагаем при выявлении загрязнения почв нефтепродуктами использовать хитозан через 7—10 суток после токсикации, для нейтрализации оставшихся поллютантов в почве.

### Заключение

1. Степень испарения нефтепродуктов с поверхности светло-каштановых почв в первые 10 суток выше в светло-каштановой песчаной почве и составляет 50.54 %, в светло-каштановой глинистой — 34%. Максимальное испарение нефтепродуктов в светло-каштановой песчаной почве отмечено на 6 сутки. В светло-каштановой глинистой почве — на 2 и 8 сутки.

2. Глубина проникновения нефтепродуктов в почвенный профиль зависит от его гранулометрического состава, в светло-каштановых песчаных почвах составляет 10-15 см, в светло-каштановых глинистых — 1—5 см.



3. Хитозан глубже проникает в почвенный профиль почв легкого гранулометрического состава. В светло-каштановых песчаных почвах до 17–20 см, в светло-каштановых глинистых – до 10–15 см.

4. Раствор сорбента проникает в почвенный профиль глубже, чем НП: в светло-каштановой глинистой почве – на 9–14 см, в светло-каштановой песчаной – на 2–10 см. Это ускоряет трансформацию нефтепродуктов в почвенном профиле.

5. Эффективность трансформации НП в светло-каштановой песчаной почве выше, чем в светло-каштановой глинистой.

6. Хитозан более эффективно понижает содержание нефтепродуктов в глинистых почвах, независимо от его агрегатного состояния.

### Список литературы References

1. Авторское Свидетельство СССР №424933. 1974. Способ упрочнения бумаги на основе целлюлозы, Б.И. №13.  
Certificate of Authorship of USSR №424933. 1974. The method of hardening of paper based pulp, B. I. №13. (in Russian)
2. Авторское Свидетельство СССР №428053. 1974. Бумага электротехнического назначения, Б.И. №18.  
Certificate of Authorship of USSR №428053. 1974. Paper electrical purposes, B. I. №18. (in Russian)
3. Акопова Т.А. 1990. Образование хитозана из хитина в условиях сдвиговых деформаций. Высокомолекулярные соединения, 33Б (10): 735–737.  
Akorova T.A. 1990. The formation of chitosan from chitin under conditions of shear deformation. *Vysokomolekuljarnye soedinenija* [Polymer Science], 33B (10): 735–737. (in Russian)
4. Баранова В.Н., Плиско Е.А., Нудьга Л.А., Сухарева И.Л. 1975. Применение хитозана в производстве бумаги. Целлюлоза. Бумага. Картон, 2: 6–9.  
Baranova V.N. Plisko E.A., Nud'ga L.A., Sukhareva I.L. 1975. The application of chitosan in paper production. *Cellulosa. Bumaga. Karton* [Pulp. Paper. Board], 2: 6–9. (in Russian)
5. Баранова В.Н. Плиско Е.А., Нудьга Л.А. 1976. Модифицированный хитозан в производстве бумаги. Бумажная промышленность, 3: 7–10.  
Baranova V.N., Plisko E.A., Nud'ga L.A. 1976. The modified chitosan in the manufacture of paper. *Bumazhnaja promyshlennost'*, 3: 7–10. (in Russian)
6. Банников В.В., Львович Ф.И., Фрайманд Д.Б. 1998. Способ получения хитозана. Патент РФ №2073017, МПК 6 С 08 В37/08. Химия, 13: 28.  
Bannikov V. V., L. F. I., Raymand D. B. 1998. Method of chitosan production. RF patent №2073017, IPC 6 08 B37/08. *Himija* [Chemistry], 13: 28. (in Russian)
7. Братская С.Ю., Авраменко В.А., Суховерхов С.В., Шварц С. 2002. Флокуляция гуминовых веществ и их производных хитозаном. Коллоидная химия, 64 (6): 756–761.  
Bratskaya, S., Avramenko V. A., Sukhoverkhov S. V., Schwartz, S. 2002. Flocculation of humic substances and their derivatives with chitosan. *Kolloidnaja himija*, 64 (6): 756–761. (in Russian)
8. Безуглова О.С. 2008. Диагностика состава и свойств почв. Ростов-на-Дону, 124.  
Bezuglova, O. S. 2008. *Diagnostika sostava i svojstv pochv* [Diagnostics of the composition and properties of soils]. Rostov-on-Don, 124. (in Russian)
9. Быкова В.М., Немцев С.В. 2002. Сырьевые источники и способы получения хитина и хитозана: хитин, его строение и свойства. В кн.: Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. М., Наука: 7–23.  
Bykova, V. M. and [others]. 2002. Raw materials sources and methods of obtaining of chitin and chitosan: chitin, its structure and properties. *In: Hitin i hitozan. Poluchenie, svojstva i primenenie* [Chitin and chitosan. Preparation, properties and application]. Moscow, Nauka: 7–23. (in Russian)
10. Гальбрайх, Л. С. 2001. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение. Соросовский образовательный журнал, 7 (1): 51–56.  
Gal'braikh, L. S. 2001. Chitin and chitosan: structure, properties and applications. *Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal* [Soros Educational Journal], 7 (1): 51–56. (in Russian)
11. Горизонтов П.Д., Рогозкин В.Д., Разоренова В.А., Андрианова И.Е., Тихомирова М.В. 1967. Радиозащитная и лечебная эффективность препарата РС-10 в опытах на собаках. Бюллетень Радиационной Медицины, 1: 12–25.  
Horizontov P.D., Rogozkin V.D., Razorenova V. A., Andrianova E.I., Tikhomirov M.V. 1967. Radioprotective and therapeutic efficacy of the drug RS-10 in experiments on dogs. *Bulleten' Radiacionnoj Mediciny*, 1: 12–25. (in Russian)

12. Горизонтов П.Д., Rogozkin V.D., Razorenova V.A., Andrianova E.I. 1974. Некоторые итоги изучения лечебного действия РС-11 в эксперименте. Бюллетень Радиационной Медицины, 3: 3–10.
- Horizontov P.D., Rogozkin V.D., Razorenova V.A., Andrianova E.I. 1974. Some results of the study of therapeutic action of the RS-11 in the experiment. *Bjulleten' Radiacionnoj Mediciny*, 3: 3–10.
13. Иванов А.В., Гартман О.Р., Цветков А.В., Полторацкая Е.Б. 1999. Способ получения хитозана. Патент РФ №2117673, МПК 6 С 08 В37 / 08. Химия, 7: 47. (in Russian)
- Ivanov A.V., Gartman O. R., Tsvetkov A. V., Poltoratsky E. B. 1999. Method of chitosan production. RF patent №2117673, IPC 6 08 В37 / 08. *Himija [Chemistry]*, 7: 47. (in Russian)
14. Имшенецкий А. 1933. Разложение хитина микроорганизмами. Природа, 3–4: 144–145.
- Imshenetsky A. 1933. Decomposition of chitin by microorganisms. *Priroda*, 3–4: 144–145. (in Russian)
15. Казеев К.Ш., Колесников С.И. 2012. Биодиагностика почв: методология и методы исследований. Ростов-на-Дону, Изд-во Южного федерального ун-та, 260.
- Kazeev K.Sh., Kolesnikov S.I. 2012. *Biodiagnostika pochv: metodologija i metody issledovanij [Biodiagnostic soil: methodology and research methods]*. Rostov-on-Don, Izd-vo Juzhnogo federal'nogo un-ta, 260. (in Russian)
16. Касьянов Г.И., Квасенков О.И., Николаев А.И., Касьянова Е.Е. 1998. Способ получения хитозана. Патент РФ №2116314, МПК 6 С08 В37 / 08. Изобретения, 21: 220.
- Kasyanov G.I. Kvasenkov O.I., Nikolaev A.I., Kas'ianova E.E. 1998. Method of chitosan production. RF patent №2116314, IPC 6 08 В37 / 08. *Izobretenija [Invention]*, 21: 220. (in Russian)
17. Кокорина Н.Г., Околелова А.А., Голованчиков А.Б. 2012. Детоксикация нефтезагрязненных почв хитозаном. Волгоград, ВолгГТУ, 204.
- Kokorina N.G., Okolelova A.A., Golovanchikov A.B. 2012. *Detoksikacija neftezagrjaznyh pochv hitozanom [Detoxification of oil-contaminated soil with chitosan]*. Volgograd, Volgograd state technical University, 204. (in Russian)
18. Кокорина Н.Г., Околелова А.А., Голованчиков А.Б. 2013. Новый способ детоксикации нефтезагрязненных почв хитозаном. Почвоведение, 12: 1516–1522.
- Kokorina N.G., Okolelova A.A., Golovanchikov A.B. 2013. A new method of detoxification of soil neftezagrjaznennykh chitosan. *Pochvovedenie [Eurasian Soil Science]*, 12: 1516–1522. (in Russian)
19. Колесников С.И., Татлок Р.К., Тлехас З.Р., Казеев К.Ш., Денисова Т.В., Даденко Е.В. 2013. Биодиагностика устойчивости предгорных и горных почв западного кавказа к загрязнению нефтью и нефтепродуктами. Доклады Российской академии сельскохозяйственных наук, 1: 30–34.
- Kolesnikov S.I., Tatlock R.K., Tlekhas Z. R., Kazeev K.S., Denisova T.V., Didenko E.V. 2013. Biodiagnostic stability of foothill and mountain soils of the Western Caucasus to pollution with oil and oil products. *Doklady Rossijskoj akademii sel'skhozajstvennyh nauk [The reports of the Russian Academy of agricultural Sciences]*, 1: 30–34. (in Russian)
20. Луканин В.Н., Трофименко Ю.В. 2001. Промышленно-транспортная экология. М., 273.
- Lukanin V.N., Trofimenko J.V. 2001. *Promyshlennno-transportnaja jekologija [Industrial and transport ecology]*. M., 273. (in Russian)
21. Майстренко В.Н., Ключев Н.А. 2004. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнений. М., БИНОМ – Лаборатория знаний, 323.
- Maistrenko V. N., Klyuev N. And. 2004. *Jekologo-analiticheskij monitoring stojkih organicheskikh zagrjaznenij [Ecological-analytical monitoring of persistent organic pollutants]*. Moscow, BINOM – Laboratorija znaniy, 323. (in Russian)
22. Мажайский Ю.А. 2002. Повышение экологической устойчивости мелиорируемых агроландшафтов. Плодородие. Теоретический и научно-практический журнал, 3 (6): 21–22.
- Magaiske J.A. 2002. Improved environmental sustainability of reclaimed landscapes. *Plodorodie. Teoreticheskij i nauchno-prakticheskij zhurnal*, 3 (6): 21–22. (in Russian)
23. Маслова Г.В. 2001. Влияние вида хитинсодержащего сырья на физико-химические свойства хитиновых биополимеров, полученных с помощью электрохимически активированных. В кн.: Новые достижения в исследовании хитина и хитозана. Материалы Шестой Международной конференции. М., ВНИРО, 2001: 35–38.
- Maslova G.V. 2001. The influence of chitin-containing raw material on the physicochemical properties of chitinous biopolymers obtained using electrochemically activated. *In: Noveye dostizhenija v issledovanii hitina i hitozana. Materialy Shestoj Mezhdunarodnoj konferencii [New achievements in study of chitin and chitosan. Proceedings Of The Sixth International conference]*. Moscow, VNIRO, 2001: 35–38. (in Russian)
24. Миронов А.В. 2005. Получение гранулированного хитозана. Химические волокна, 1: 26–29.
- Mironov A.V. 2005. Getting granular chitosan. *Himicheskie volokna [Fibre Chemistry]*, 1: 26–29. (in Russian)
25. Немцов С.В. 2006. Научное обоснование комплексной технологии хитина, хитозана из панциря промысловых ракообразных и продуктов их оснований. Автореф. дисс. ... докт. тех. наук. М., 55.

Nemtsov S. V. 2006. Nauchnoe obosnovanie kompleksnoj tehnologii hitina, hitozana iz pancirja promyslovyh rakoobraznyh i produktov ih osnovanij [Scientific substantiation of the complex technology of chitin, chitosan from carapace of commercial crustaceans and products of their bases]. Abstract. diss. ... doct. tech. sciences. Moscow, 55. (in Russian)

26. Нудьга Л.А., Плиско Е.А., Данилов С.Н. 1971. Получение хитозана и изучение его фракционного состава. Журнал общей химии, 41: 2555–2558.

Nud'ga L.A., Plisko E.A., Danilov S.N. 1971. Production of chitosan and study of its fractional composition. Zhurnal obshhej himii [Russian Journal of General Chemistry], 41: 2555–2558. (in Russian)

27. Нудьга Л.А., Плиско Е.А., Данилов С.Н. 1975. Цианэтилирование хитозана. Журнал общей химии, Т. 45: 1145–1149.

Nud'ga L.A., Plisko E.A., Danilov S.N. 1975. Cinetelerevue chitosan. Zhurnal obshhej himii [Russian Journal of General Chemistry], 45: 1145–1149. (in Russian)

28. Околелова А.А., Желтобрюхов В.Ф. 2013. Нефтепродукты в почвах и методы их анализа. Волгоград, ВолГТУ, 131.

Okolelova A.A., Zheltobryukhov V.F. 2013. Nefteprodukty v pochvah i metody ih analiza [Petroleum products in soils and methods of their analysis]. Volgograd, Volgograd State Technical University, 131. (in Russian)

29. Разеренова В.А. 1969. Хитозан (препарат РС-10) новый радиопротектор и средство раннего лечения острой лучевой болезни. Автореф. дисс. ... докт. мед. наук. М., 40.

Razorenova V.A. 1969. Hitozan (preparat RS-10) novyj radioprotektor i sredstvo rannego lechenija ostroj luchevoj bolezni [Chitosan (preparation of PC-10) is a new radioprotector and early treatment of acute radiation sickness]. Abstract. diss. ... doct. med. sciences. Moscow, 40. (in Russian)

30. Роговина С.З. 2000. Исследование целлюлозно-хитозановых смесей, полученных в условиях сдвиговых деформаций. Высокомолекулярные соединения, 42А (1): 10–15.

Rogovina S.Z. 2000. The study of cellulose-chitosan blends obtained under conditions of shear deformation. Vysokomolekuljarnye soedinenija [Polymer Science], 42A (1): 10–15. (in Russian)

31. Роговина С.З. 2000. Получение целлюлозно-хитозановых смесей под действием сдвиговых деформаций в присутствии сшивающих агентов. Высокомолекулярные соединения, 42А (9): 1489–1494.

Rogovina S.Z. 2000. Obtaining cellulose-chitosan mixtures under the action of shear deformation in the presence of cross-linking agents. Vysokomolekuljarnye soedinenija [Polymer Science], 42A (9): 1489–1494. (in Russian)

32. Сова В.В., Фрайманд Д.Б., Банников В.В., Львович Ф.И. 1997. Способ получения хитозана. Патент РФ №2087483, МПК 6 С 08 В37/08. Изобретения, 23: 92.

Sova V.V., Freemand D.B., Bannikov V.V., L'vovich I.F. 1997. Method of chitosan production. RF patent №2087483, IPC 6 С 08 В37/08. Izobretenija [Inventions], 23: 92. (in Russian)

33. Трофименко Ю.В. 2002. Экологические проблемы при эксплуатации автомобильного транспорта. Экология и промышленность России, 4: 24–27.

Trofimenko J.V. 2002. Environmental issues during operation of road transport. Ecology and Industry of Russia, 4: 24–27. (in Russian)

34. Ульяничев Е.М., Кравцов Н.И. 2001. Проблемы отрасли. Пчеловодство, 1: 3–5.

Ulianychev E.M., Kravtsov N.I. 2001. Problems in the industry. Pchelovodstvo, 1: 3–5. (in Russian)

35. Чернов Г.А., Евдаков В.П., Кабанов В.А. 1963. Противолучевой эффект ионогенных полимеров. Бюллетень Радиационной Медицины, 33: 32.

Chernov G.A., Evdakov V.P., Kabanov V.A. 1963. Radioprotective effect of the ionic polymers. Bjulleten' Radiacionnoj Mediciny, 33: 32. (in Russian)

36. Шиш С.И., Винокурова Г.В. 1999. Способ получения хитозана. Патент РФ №2139887, МПК 6 С 08 В37 / 08. Изобретения, 29: 297.

Shish S.I., Vinokurov G.V. 1999. Method of chitosan production. RF patent №2139887, IPC 6 С 08 В37 / 08. Izobretenija [Inventions], 29: 297. (in Russian)

37. Bilash G.D. et al. 1999. Beekeeping. The small encyclopedia. Moscow, Great Russian encyclopedia, 123.

38. Greze I.I. 1963. Reproduction and growth of the amphipod *Dexamine spinosa* (Mont.) in the Black sea. Proceedings of the Sevastopol biological station, 16: 241–255.

39. Kopp F.E., Hit With M.E. 1950. About the chitin destroying bacteria in the Black sea. Nauka USSR, 75 (6): 859–862.

40. Markianovich E.M. 1959. About heterotrichous bacteria in the Black sea. Works of the Sevastopol Biological Station, 12: 18–27.

41. Vinogradova Z.A. 1949. On the chemical composition of invertebrates of the Black sea and its changes. Proceedings of the Karadag biological station, 7: 3–50.

42. Yearbook. Contamination of soils in Russian Federation by toxicants of industrial origin in 2009. 2010. Obninsk, SI "RIHMI – ICC", 139.

43. Zernov S.A. 1963. To the study of the life of the Black sea. Notes of the Imperial Academy of Sciences, 32 (1): 155.