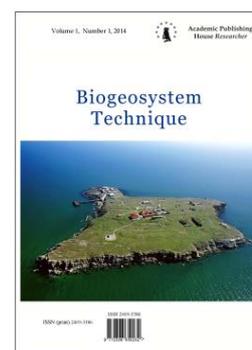


Copyright © 2015 by Academic Publishing House *Researcher*

Published in the Russian Federation
Biogeosystem Technique
Has been issued since 2014.
ISSN: 2409-3386
E-ISSN: 2413-7316
Vol. 5, Is. 3, pp. 286-297, 2015

DOI: 10.13187/bgt.2015.5.286
www.ejournal19.com



UDC 631.41

Chitosan as a Detoxicant for Oil Contaminated Soils and Its Transformations

¹N.G. Kasterina

²A.A. Okolelova

¹Volzhsky Polytechnical Institute (branch) Volgograd State Technical University, Russian Federation
Department of Chemical Technology of Polymers and Industrial Ecology
E-mail: kokorinang@yandex.ru

²Volgograd state technical university, Russian Federation
Department of Industrial Ecology and Safety
Lenin Av., 28, Volgograd, 400005
Dr. of Biol. Sciences, Professor
E-mail: allaokol@mail.ru

Abstract

The problems of oil contaminated soils remediation are relevant due to the rapid development of the oil and gas industry. The common and most effective method of soils detoxification is sorption. We first studied a possibility of applying natural biopolymer chitosan for soils detoxification. In the scientific literature there is evidence of its use only for treatment of surface and wastewaters.

Chitosan is a natural biopolymer degrading to its typical components (glucosamine, N-acetylglucosamine) under action of ferments; it has a high sorption activity towards heavy metals. The sorbent is made of shellfish chitin. Economic efficiency of using chitosan is conditioned by the presence of a local feedstock: wastes generated during cleaning turbines of Volzhsky Hydroelectric Power Station. Utilization of chitin containing wastes solves the environmental problem, decreases the sorbent price.

High sorption efficiency of finely milled chitosan in light-chestnut clay soils is conditioned by the following: pores in the finely milled chitosan are one order less than in the soil, which allows the chitosan for mechanical holding down pollutants; the surface tension of the sorbent is less than in the clay structure; chemisorption of oil products from soils with chitosan occurs at the expense of solvation effects coming up through the formation of macromolecular complexes. High sorption efficiency of oil products with chitosan solution in light-chestnut sandy soils is caused by the next reasons: more reactive functional groups in the chitosan solution; the solid sorbent being in contact with the contaminated sand forms a lower contact surface than the solution which envelops each contaminated sand particle increasing the contact surface. Chitosan solution forms a film on the surface of the soil, which, if necessary, can be easily removed by mechanical means, or wakes utilized by soil microorganisms after 2-3 months.

In order to prevent oil spills and their subsequent migration in the soil during the construction of petrol stations, we offer to create a sorption barrier. The barrier is a consecutive alternation of layers of large quartz sand (capacity up to 5 cm), chitosan (1 cm), river sand (5 cm), chitosan (1 cm), fine sand (5 cm), and chitosan. During the construction of small oil storage

facilities, it is worthwhile to use an additional barrier formed of 2-3 consecutively alternating layers of fine sand and chitosan (all sorption barriers are placed beneath the foundation for temporary oil storage tanks). Layers 7, 9, 11 represent fine sand with the particle diameter equal to 0,5-1,0 mm (to 5 cm), 8, 10, 12 - finely milled chitosan (to 1 cm), and 13 – an insulating material.

Almost complete sorption of oil products out of the light-chestnut clay soil with finely milled chitosan and out of the light-chestnut sandy soil with 0,1% chitosan solution was shown; in both cases it is equal to 99,96%. The effectiveness of 2 days oil sorption with finely milled chitosan is about twice as high in the clay soil as compared to the sandy soil. For more complete oil extraction is 2-4 days. Optimal oil sorption is achieved at 0,1% concentration of chitosan solution compared to 0,05% concentration. To eliminate and prevent accidental oil spills on the light-chestnut clay soil, we propose to equidistribute the finely milled sorbent on the soil surface; for the light-chestnut sandy soil, it is more efficient to use for this purpose 0,1% chitosan solution.

Keywords: oil products, a natural sorbent, a sorption mechanism, a sorption barrier.

Введение

Разливы нефтепродуктов вызывают сильные и во многом необратимые повреждения природных комплексов, изменения морфологических, физических и химических свойств. В органогенных почвенных горизонтах происходит аккумуляция высокомолекулярных компонентов нефтепродуктов. Наиболее подвижные легкие фракции могут проникать на глубину от 10-20 до 120 см и более в зависимости от гранулометрического состава почвы. Значительная их часть разлагается и испаряется в течение года. Самым распространенным и наиболее эффективным методом быстрого сбора нефтепродуктов является их сорбция. В мире на данный момент насчитывают около двухсот видов различных сорбентов. Нами впервые изучена возможность применения для детоксикации почв природного биополимера хитозана. В научной литературе имеются данные об его применении только для очистки поверхностных и сточных вод от нефти и нефтепродуктов [1-14].

Вопросы ремедиации нефтезагрязненных почв, и, особенно, предупреждения их токсикации, в настоящее время актуальны в связи с бурным развитием нефтегазодобывающей промышленности и инфраструктуры [15-17].

Хитозан – природный биополимер, нетоксичен, биодеградирует под действием ферментов до обычных его компонентов организма (глюкозамин, N-ацетилглюкозамин), нетоксичен [5, 9, 11, 12, 18, 19, 20, 21-25, 26]. Обладает высокой сорбционной способностью к переходным и, токсичным тяжелым металлам (Cu, Zn, Ni, Co, Mo, V, Ti, Sb, Pb, St, Cd, Hg) [2, 16, 18, 27, 28]. Обнаружено отсутствие выраженной субстратной специфичности хитозана, что означает примерно одинаковую его способность связывать как гидрофильные, так и гидрофобные соединения. У хитозана были выявлены ионообменные, хелатообразующие и комплексообразующие свойства [5, 24-25, 29, 30, 31, 32]. Изучаемый сорбент готовят из хитина панцирей ракообразных [25, 29, 30, 31]. Хитозан получают из декальцинированного хитина ракообразных при удалении ацетильной группы в жестких условиях раствором щелочи [1, 2, 16, 18, 21, 27, 33].

Экономичность использования хитозана обусловлена наличием местной сырьевой базы: отходов, получаемых при очистке турбин Волжской ГЭС. Утилизация хитинсодержащих отходов решает вопрос охраны окружающей среды, снижает стоимость сорбента [16]. Его физико-химические показатели представлены в табл. 1, из анализа которой видно, что полученный авторами хитозан соответствует техническим требованиям, предъявляемым к сорбенту для его использования в пищевой промышленности [34]. Для достижения заданной молекулярной массы, равной 1200 кДа, за основу была принята технология С.И. Шиша и Г.В. Винокурова, защищенная патентом [35].

Физико-химические свойства полученного авторами мелкоизмельченного хитозана из речного рака

| Наименование показателя | Норма по ТУ, не более | Результаты испытаний |
|--|-----------------------|----------------------|
| Молекулярная масса, кДа | - | 120,000 |
| Степень деацетилирования, % | - | 87,000 |
| Массовая доля влаги, % | 10,000 | 9,400 |
| Массовая доля минеральных веществ, % | 0,700 | 0,330 |
| pH 1 % раствора хитозана в 2 % уксусной кислоте | 7,500 | 3,850 |
| Массовая доля нерастворимых веществ в 3 % растворе уксусной кислоты, % | 0,200 | 0,180 |

Хитозан растворяется только в органических кислотах, даже в разбавленных, в водном растворе уксусной, лимонной, янтарной кислот. При набухании он способен прочно удерживать в своей структуре органические кислоты, а так же растворенные в них взвешенные вещества [36]. Для этих растворов характерна существенная зависимость вязкости от концентрации уксусной кислоты [27, 37].

Его высокая сорбционная способность вызвана не только физико-химическими свойствами, но и развитой поверхностной структурой (микропорами и микротрещинами). Это позволяет предположить возможность физического поглощения НП и допустить возможность одновременно протекающих двух видов сорбции – химической и физической.

Хитозан способен образовывать большое количество водородных связей, может связать органические водорастворимые вещества (бактериальные токсины и токсины, образующиеся в процессе пищеварения), а также предельные углеводороды, жиры и жирорастворимые соединения за счет гидрофобных взаимодействий и сетчатой структуры [36, 38, 39-40].

Хитозан обладает высокой биологической стойкостью, хороший флокулянт, эмульгатор, загуститель [28,38]. Он образует прочные соединения с белками, анионными полисахаридами, образует хелатные комплексы с металлами [5, 23-25, 29, 30, 31, 32]. Хитозан можно считать универсальным сорбентом, способным связывать огромный спектр поллютантов органической и неорганической природы.

Объекты и методы

Объектами исследования послужили светло-каштановые глинистые и песчаные почвы АЗС № 1 и 3 г. Волжского. Отбор проб, подготовку почв к анализу проводили по ГОСТу 17.4.4.02-84. Содержание углерода в почве определяли на «Флюорате 02-3М ЛЮМЭКС» в соответствии с ПНД Ф 14.1: 2.5-95. РД 52.2 4.476-95. Погрешность оборудования на исследование $\Delta \pm 0,03$. Структуру хитозана исследовали с помощью ИКС-Фурье на спектрофотометре BRUKER с программным обеспечением OPUS и микроскопом Altami Polar 312. Исследована сорбция нефтепродуктов из почвы и песка хитозаном. Навеску и аликвоту сорбента подбирали так, чтобы во всех вариантах было одинаковое его количество[16]. Опыт вели с добавлением мелко измельченного хитозана, 0,1 % и 0,05 % растворов хитозана. Определяли глубину проникновения нефтепродуктов и раствора хитозана в почву в полевом и модельном опытах. Для получения накопительной культуры использовали посев на минеральную питательную среду, содержащую парафин и нефтепродукты.

Обсуждение результатов

Эффективность сорбции нефтепродуктов проверяли в лабораторных условиях. Для постановки модельного опыта брали навеску почвы массой 50 г. В одном варианте в колбу помещали 0,1 г мелкоизмельченного хитозана, в другом – 0,1 % раствор сорбента в уксусной кислоте. В песчаной почве дополнительно проводили сорбцию 0,05 % раствором хитозана. Выбор уксусной кислоты в качестве растворителя обусловлен её химическими

свойствами. В отличие от других органических кислот, процесс растворения хитозана в ней происходит вдвое интенсивнее [6, 16, 33, 41-42]. Для чистоты опыта массу мелко измельченного хитозана подбирали таким образом, чтобы концентрация углерода в обоих вариантах была одинакова [16]. Полученные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2

**Показатели эффективности сорбции хитозаном нефтепродуктов
из светло-каштановых почв**

| Агрегатное состояние хитозана | Сорбированный хитозаном углерод, % | |
|-------------------------------|------------------------------------|---------|
| | Время экспозиции | |
| | 2 суток | 4 суток |
| Глинистая почва | | |
| Твердый | 94,37 | 99,96 |
| 0,1 % раствор | 90,18 | 96,02 |
| Песчаная почва | | |
| Твердый | 46,22 | 77,85 |
| 0,1 % раствор | 99,60 | 99,96 |
| 0,05 % раствор | 12,84 | 70,91 |

Результаты исследования

Сорбция нефтепродуктов из светло-каштановой глинистой почвы выявила наибольшую эффективность при использовании мелко измельченного хитозана не зависимо от срока экспозиции. В обоих вариантах опыта (твердый и жидкий хитозан) сорбция возрастает на четвертые сутки экспозиции, соответственно с 94,37 до 99,96 % и с 90,18 до 96,02.

Эффективность сорбции нефтепродуктов из светло-каштановой песчаной почвы 0,1 % раствором хитозана выше, чем при его разбавлении до 0,05 %. При экспозиции в течение двух суток сорбция составляет соответственно 99,60 и 12,84 %, в течение четырех суток – 99,96 и 70,91 %. Разбавленный раствор сорбирует больше нефтепродуктов при увеличении срока контакта с загрязненной почвой. Сорбция разбавленным раствором хитозана эффективнее в течение четырех суток и возрастает соответственно с 12,84 до 70,91 %, а поглощение нефтепродуктов 0,1 % раствором – с 99,60 до 99,96 % (табл. 2).

Действенность двухсуточной сорбции нефтепродуктов мелко измельченным хитозаном примерно вдвое выше в глинистой почве по сравнению с песчаной и составляет, соответственно, 94,37 и 46,22 %. В песчаной почве доля сорбируемых нефтепродуктов в зависимости от срока экспозиции изменяется еще больше – с 46,22 до 77,85 %

Сорбционная способность хитозана обусловлена наличием в его макромолекуле свободных аминогрупп, с помощью которых образуются надмолекулярные комплексы соединений с органическими соединениями [2, 4, 18, 24, 28, 33, 34, 45]. В ходе исследования структуры хитозана с помощью поляризационного микроскопа «Altami Polar 312» было выявлено наличие в нем микропор. Это позволяет предположить возможность физического поглощения нефтепродуктов и допустить вероятность одновременного протекания двух видов сорбции: химической и физической.

Из анализа представленного материала (табл. 2) видно, что эффективная сорбция нефтепродуктов в глинистой почве происходит с применением мелко измельченного хитозана, особенно на четвертые сутки. В светло-каштановой песчаной почве обратная зависимость – раствор хитозана практически вдвое эффективней, чем мелкоизмельченный сорбент при экспозиции в течение двух суток и в полтора раза – в течение четырех суток. Разбавление раствора хитозана снижает продуктивность сорбции почти в 8 раз при экспозиции, равной двум суткам, и в 1,4 раза – при экспозиции в течение четырех суток.

Согласно проведенным нами полевым опытам длительность ферментной деструкции самого сорбента в светло-каштановых почвах составляет от 4 (глинистая) до 6 месяцев (песчаная). После сорбции нефтепродуктов деструкция хитозана в почве, независимо от ее гранулометрического состава происходит за 8 месяцев.

Представляет интерес рассмотреть механизм более эффективной сорбции в глинистой почве мелко измельченным сорбентом, в песчаной – раствором хитозана.

Известно, что агрегаты удерживаются в сцепленном виде в результате коагуляции коллоидов, склеивания, слипания, под действием сил Ван-дер-Ваальса, остаточных валентностей и водородных связей, адсорбционных и капиллярных явлений в жидкой фазе, корневыми тяжами, гифами грибов и слизи микроорганизмов [10, 16, 43, 45]. В почвах тяжелого гранулометрического состава процессы склеивания и слипания с твердым сорбентом наиболее вероятны, преобладание почвенной биоты усиливает возможность взаимодействия [44].

Участие первичных минералов в формировании минерального состава почв зависит от их гранулометрического состава, в песчаных почвах их доля составляет 90-98 % от мелкозема песков, в суглинистых – 50-80, в глинистых почвах – 10-12 [10, 16, 43-44]. Первичные минералы почти целиком сосредоточены в гранулометрических фракциях размером более 0,001 мм. Можно предположить, что почвы легкого гранулометрического состава имеют меньше потенциальных возможностей контакта с твердым сорбентом.

Глинистые минералы обладают общими свойствами: слоистое кристаллическое строение, высокие дисперсность и поглотительная способность, в первую очередь у минералов группы монтмориллонита [44]. У них высокая поглотительная способность. Это также является одной из причин более эффективной сорбции нефтепродуктов с помощью измельченного хитозана [16, 44, 45].

Изучая типы межчастичных контактов в почве Е. В. Шеин выделил три: коагуляционный (образованы поверхностными силами межмолекулярного взаимодействия), кристаллизационный (частицы окружены пленкой воды, с заметной площадью контакта между частицами) и смешанный [44].

Е. В. Шеин, рассматривая потоки влаги в почвах, объясняет механизм формирования гидрофобной пленки на отдельных частичках в песчаных почвах, особенно при чередовании слоев различного гранулометрического состава [44]. Нефтепродукты, аналогично могут образовывать пленку на песчинках.

Высокая сорбционная способность мелко измельченного хитозана на светло-каштановых глинистых почвах обусловлена следующим:

- поры в мелко измельченном хитозане на порядок меньше, чем в почве, что позволяет ему механически удерживать поллютанты;
- за счет меньшего поверхностного натяжения у сорбента, чем в глинистой структуре;
- хемосорбция хитозаном нефтепродуктов из почв происходит за счет сольватационного эффекта посредством образования макромолекулярных комплексов [16, 17, 45].

Большая эффективность сорбции нефтепродуктов раствором хитозана в светло-каштановых песчаных почвах вызвана следующими причинами:

- большей реакционной способностью функциональных групп в растворе хитозана [4, 16, 17, 33, 45];
- твердый сорбент при контакте с загрязненным песком образует меньшую поверхность контакта, чем раствор, который обволакивает каждую загрязненную частицу песка, увеличивая поверхность контакта.

В ходе модельного опыта нами выявлено, что раствор хитозана образует пленку на поверхности почвы, которую при необходимости легко механически удалить. При нагреве пленки до 40 °С сорбированные нефтепродукты остаются в связанном состоянии. С другой стороны, удалять пленку не обязательно, так почвенная микрофлора в течение 2-3 месяцев разлагает природный биосорбент. Это позволяет его использовать для предупреждения загрязнения почв нефтепродуктами [16, 45];

Для ликвидации и предупреждения аварийного разлива нефтепродуктов на светло-каштановой глинистой почве предлагаем равномерно распределять мелко измельченный сорбент по ее поверхности, в светло-каштановых песчаных почвах для этих целей эффективнее использование 0,1 % раствор хитозана.

Для предупреждения разливов нефтепродуктов и их последующей миграции в почве при строительстве АЗС предлагаем создавать сорбционный барьер, схема которого показана на рисунке. Он и представляет собой последовательное чередование слоев: крупного

кварцевого песка (мощностью до 5 см), хитозана (до 1 см), песка речного (до 5 см), хитозана (до 1 см), мелкого песка (до 5 см), хитозана.



Рис. 1. Схема основного сорбционного барьера
1 – кварцевый песок, 2, 4, 6 – хитозан, 3 – песок речной, 5 – мелкий песок

Основные показатели расхода сорбента для предупреждения токсикации почв показаны в табл. 3.

Таблица 3

Показатели расхода сорбента

| Сырье | Диаметр зерен (d_z), см | Плотность насыпная, $\rho_n, \frac{г}{см^3}$ | Площадь загрязнения на АЗС, S, м ² | Масса сорбента, кг, необходимая на данную площадь с учетом мощности слоя, см | |
|----------|-----------------------------|--|---|--|-------------|
| | | | | 0,3 | 0,5 |
| Рак | 0,1 - 0,2 | 0,572 | 15-20 | 13,05-17,40 | 21,75-29,00 |
| | 0,2 - 0,4 | 0,371 | 15-20 | 8,55-11,40 | 14,25-19,00 |
| | 0,5 - 1,0 | 0,385 | 15-20 | 9,45-12,60 | 15,75-21,00 |
| | 1,0-2,0 | 0,413 | 15-20 | 10,80-14,40 | 18,00-24,00 |
| Креветка | 0,1 - 0,2 | 0,1282 | 15-20 | 4,35-5,80 | 7,20-9,60 |
| | 0,2 - 0,4 | 0,0655 | 15-20 | 2,25-3,00 | 3,75-5,00 |
| | 0,5 - 1,0 | 0,0797 | 15-20 | 1,80-2,40 | 3,15-4,20 |
| | 1,0 - 2,0 | 0,0940 | 15-20 | 2,61-3,48 | 4,35-5,80 |

Примечание: плотность насыпная – объем, занимаемый 1 г сорбента.

При строительстве небольших нефтебаз наиболее оправдано применение основного и дополнительного барьера. Дополнительный барьер создают из последовательно чередующихся двух – трех слоев мелкого песка и хитозана.

Дополнительный барьер располагается ниже после основного сорбционного барьера [16, 45];

Все сорбционные барьеры гидроизолируются и укладывают в низу под фундаментом для баков временного хранения нефтепродуктов, рис. 2.

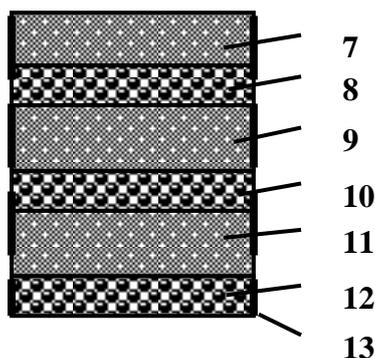


Рис. 2. Схема дополнительного сорбционного барьера

Примечание: 7, 9, 11 – мелкий песок $d_{\text{ч}}=0,5-1,0$ мм (до 5 см),
8, 10, 12 – хитозан мелко измельченный (до 1 см), 13 – изоляционный материал (полиэтилен или любой гидроизоляционный материал)

Заключение

1. Показана почти полная сорбция нефтепродуктов из светло-каштановой глинистой почвы мелкоизмельченным хитозаном, из светло-каштановой песчаной почвы – 0,1 % раствором хитозана, в обоих случаях равная 99,96 %.

2. Эффективность двухсуточной сорбции нефтепродуктов мелкоизмельченным хитозаном примерно вдвое выше в глинистой почве по сравнению с песчаной. В глинистой почве основная часть нефтепродуктов сорбируется в течение первых и вторых суток, в песчаной почве такой зависимости не выявлено.

3. Для наиболее полного извлечения нефтепродуктов из почвы достаточное время экспозиции составляет 2-4 суток.

4. Оптимальная сорбция нефтепродуктов достигается при концентрации 0,1 % раствором хитозана по сравнению с 0,05 %.

5. Для ликвидации разливов нефтепродуктов в светло-каштановой глинистой почве применять мелкоизмельченный хитозан, 0,1 % раствор хитозана – в светло-каштановой песчаной почве. Для предупреждения разливов нефтепродуктов и их последующей миграции в почве при строительстве АЗС предлагаем создавать сорбционный барьер.

Примечания:

1. Аренс В.Ж., Гридин О.М. Эффективные сорбенты для ликвидации нефтяных разливов // Экология и промышленность России. 1997. № 3. С. 8-11.

2. Гальбрайт Л.С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение // Соровский образовательный журнал. 2001. Т. 7. № 1. С. 51-56.

3. Клочкова И.И. Исследование влияния хитозана на сорбционные свойства текстильных материалов из природных волокон / И.И. Клочкова, В.В. Сафонов, В.А. Волков // Всерос. семинар «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции». Плес. 2006. С. 13-14.

4. Марьин А.П., Феофилова Е.П. Высокомолекулярные соединения. М.: Наука, 1982. Сер. Б. Т. 24. № 9. С. 658-662.

5. Немцов С.В. Научное обоснование комплексной технологии хитина, хитозана из панциря промысловых ракообразных и продуктов их оснований / С.В. Немцов // Автореферат на соискание ученой степени доктора технических наук. М: ВНИРО, 2006. 55 с.

6. Уткина Е.Е. и [др.]. Использование биополимеров в качестве сорбентов в решении проблем загрязнения воды / Е.Е. Уткина, В.Ф. Каблов // Высокие технологии – стратегия XXI века Матер.конф., Москва / Рос. фонд развития высоких технологий [и др.]. М.: Наука, 2009. С. 383-385.

7. Фомин В.А. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования / В. А. Фомин, В. В. Гузеев // Пластические массы. 2001. № 2. С. 42-48.

8. Чернышенко А.О. Твердотельный синтез хитозана и получение материалов на его

основе: Автореф. дисс. к.х.н. М., 2007. 16 с.

9. Khismatoullin R.G., Nemtsev S.V., Zueva O.U. and Varlamov V.P. // Bees as a Potential Sources of Chitosan and Melanin // Bees for New Asia. Proceedings of the Seventh Asian Apicultural Association Conference and Tenth BEENET Symposium and Technofora. University of the Philippines Los Banos. Ed. by Edwin N. Camaya & Cleofas R. Cervancia, 2004. P. 359-360.
10. Kulikov S.N., Alimova F.K., Zakharova N.G., Nemtsev S.V. and Varlamov V.P. // Biological Preparations with Different Mechanisms of Action for Protecting Potato against Fungal Diseases // Applied Biochemistry and Microbiology, 2006, vol. 42, № 1. P. 77-83.
11. Muzzarelli R. A. Chitin in nature and technology. New-York, 1986. 300 s.
12. Shahidi F., Synowiecki J. «Isolation and characterization of nutrients and value-added products from snow crab (*Chionoecetes opilio*) and shrimp (*Pandalus borealis*) processing discards». Journal of Agricultural and Food Chemistry. 1991, № 39, P. 1527-1532.
13. Schorigin P.P., Heit E.W., Uber die Methylether des Chitins // Berichte, 1935, V. 68. P. 971-973.
14. Varlamov V.P., Ilyina A.V., Bannikova G.E., Lopatin S.A., Nemtsev S.V., Yusupova D.V., Melent'ev A.I., Sukhanova P.P., Vichoreva G.A // Enzymatic depolymerization of chitosan and sulfated chitosan. // Chitin Enzymology 2001 R. A. A. Muzzarelli, ed. Atec, Italy, 2001, P. 423-429.
15. Буланова А.В., Грецкова И.В., Муратова О.В. Исследование сорбционных свойств сорбентов, применяемых для очистки почв от нефтяных загрязнений // Вестник СамГУ. Естественно-научная серия. 2005. № 3. (37). С. 150-158.
16. Кокорина Н.Г. Детоксикация хитозаном нефтезагрязненных почв Волгоградской агломерации. Автореферат канд. биол. н. Р-н/Д. 2012. 24 с.
17. Околелова А.А., Егорова Г.С. Фонд почвенно-генетического разнообразия Волгоградской области. Волгоград. ИПК «Нива». 2008. 104 с.
18. Горовой Л.Ф. и [др.]. Сорбционные свойства хитина и его производных: Хитин, его строение и свойства / Л. Ф. Горовой, В. Н. Косяков // хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. М.: Наука, 2002. С. 217-246.
19. Маслова Г.В. Теория и практика получения хитина электрохимическим способом / Г. В. Маслова // Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. М.: Наука, 2002. С. 24-43.
20. Осовская И.И. и [др.]. Хитин-глюкановые комплексы (Физико-химические свойства и молекулярные характеристики): учебное пособие / И.И. Осовская, Д.Л. Будилина, Е.Б. Тарабукина, Л.А. Нудьга, под. ред. Г.М. Полторацкого и др./ ГОУВПО СПбГТУРП. СПб., 2010. с. 52.
21. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука, 2002. 368 с.
22. Bilman T.L., Newland M., Wester A. In-situ cleaning of the soil with diesel fuel from pollutants using bioventilation // Hydrol. Sci. J. 1993. 38. № 4. P. 297-308.
23. Bratskaya S., Avramenko V. A., Schwarz S. Chitosan in water treatment // Proceedings of the Conference on Water Resources and Environment Research. Dresden, Germany, July 22-26, 2002. Vol. 3. p. 145-147.
24. Bratskaya S., Avramenko V., Schwarz S., Philippova I. Chitosan and its amphiphilic derivatives in breaking of oil-in-water emulsions // Proceedings of 6th Liquid Matter Conference of the European Physical Society. Utrecht, the Netherlands, July 2-6, 2005. p. 169.
25. Dorf W., Stelof M. Snierung cines kontaminirten bodens Bacterieller abbau von disolf // Forsch. Actnel. 1989. v. 6. № 24 - 26. p. 33-36.
26. Wang M. J., Jones K. C. Behavior and fate of chlorbenzenes in spiked and sewage sludge-amended soil // Environ. Sci. and Technol. 1994. 28. № 1. p. 1843-1852.
27. Быкова В. М. и [др.]. Сырьевые источники и способы получения хитина и хитозана: хитин, его строение и свойства / В. М. Быкова, С. В. Немцев // Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. М.: Наука, 2002. С. 7-23.
28. Погодина Н.В. и [др.]. Структура и свойства хитозан / Н. В. Погодина, Г.М. Павлов, С.В. Бушин и др. // Высокомолекулярные соединения серия А. 1986. Т. 28. № 2. С. 232-239.
29. Баранова В.Н. и [др.]. Модифицированный хитозан в производстве бумаги / В. Н. Баранова, Е. А. Плиско, Л. А. Нудьга // Бумажная промышленность, 1976, № 3. С. 7-10.
30. Горизонтов П.Д. и [др.]. Радиозащитная и лечебная эффективность препарата РС-10

в опытах на собаках / П. Д. Горизонтов, В. Д. Рогозкин, В. А. Разоренова, Андрианова И. Е., М. В. Тихомирова // Бюллетень Радиационной Медицины. 1967, № 1. С. 12-25.

31. Чернов Г.А. и [др.]. Противолучевой эффект ионогенных полимеров / Г. А. Чернов, В. П. Евдаков, В. А. Кабанов // Бюллетень Радиационной Медицины, 1963. 33 с.

32. Pyina A.V., Tikhonov V.E., Albulov A.I., Varlamov V.P. Enzymic preparation of acid-free-water-soluble chitosan // Process Biochemistry, 2000, v. 35, № 6. P. 563-568.

33. Слисаренко Ф.Я. Физико-химические исследования структуры природных сорбентов. Саратов: Наука, 1971. 112 с.

34. Сафронова Т.М. Применение хитозана в производстве пищевых продуктов: хитин, его строение и свойства // Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. М.: Наука, 2002. С. 346-359.

35. Шиш С.И., Виноградов Г.В. Патент 2139887 РФ, МПК 6 С 08 В37 / 08. Способ получения хитозана. № 99104475/04; Заявлено 26.03.98; Опубл. 27.07.99 // Изобретения. 1999. № 29. С. 297.

36. Осовская И.И. и [др.]. Хитин-глюкановые комплексы (Физико-химические свойства и молекулярные характеристики): учебное пособие / И.И. Осовская, Д.Л. Будилина, Е.Б. Тарабукина, Л.А. Нудьга, под. ред. Г.М. Полторацкого и др./ ГОУВПО СПбГТУРП. СПб., 2010. с. 52.

37. Вальков В.Ф., Казеев К.Ш., Колесников С.И. Почвоведение. Учебное пособие. Ростов н/Д: Изд-во Центр МарТ, 2006. 496 с.

38. Аكوпова Т.А. Образование хитозана из хитина в условиях сдвиговых деформаций / Т.А. Аكوпова // Высокомолекулярные соединения. 1990, Т. 33 Б, № 10. С. 735-737.

39. Рогозина Е.А. и [др.]. Биопрепараты серии НАФТОКС для очистки почвенных и водных экосистем от нефтезагрязнений / Е.А. Рогозина, А.В.Хотянович, Р.А. Архангельская и [др.]. // Сборник докладов I Международная конференции «Охрана окружающей среды при поиске разведке, разработке месторождений углеводородного сырья, его переработке и транспортировке». СПб.: 1995. С. 137-144.

40. Рогозина С.З. Исследование целлюлозно-хитозановых смесей, полученных в условиях сдвиговых деформаций / С.З. Рогозина и [др.]. // Высокомолекулярные соединения. 2000, Т. 42 А, № 1. С. 10-15.

41. Федосеева Е.Н. и [др.]. Свойства растворов хитозана / Е.Н. Федосеева, Ю.Д. Семчиков, Л.А. Смирнова // Высокомолекулярные соединения серия Б. 2006. Т. 48. № 10. С. 1930-1935.

42. Федосеева Е.Н. [и др.]. Вязкостные свойства растворов хитозана и его реакционная способность / Е.Н. Федосеева, Л.А. Смирнова, В.Б. Федосеев // Химия. Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского, 2008. № 4. С. 59-64.

43. Гальбрайт Л.С. Модифицированные волокнистые и пленочные материалы. // Химические волокна. 2005. № 5. С. 21-27.

44. Шейн Е.В. Курс физики почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 432 с.

45. Кастерина Н.Г. Околелова А.А. Заикина В.Н. Поллютанты в почвах агломерации Волгоград-Волжский. Естественно-гуманитарные исследования. 2015. № 9 (3). С. 15-26.

References:

1. Arens V.Zh., Gridin O.M. Effektivnye sorbenty dlya likvidatsii neftyanykh razlivov // Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 1997. № 3. S. 8-11.

2. Gal'braikh L.S. Khitin i khitozan: stroenie, svoistva, primeneniye // Sorovskii obrazovatel'nyi zhurnal. 2001. Т. 7. № 1. S. 51-56.

3. Klochkova I.I. Issledovanie vliyaniya khitozana na sorbtsionnye svoistva tekstil'nykh materialov iz prirodnykh volokon / I.I. Klochkova, V.V. Safonov, V.A. Volkov // Vseros. seminar «Termodinamika poverkhnostnykh yavlenii i adsorbtsii». Ples. 2006. S. 13-14.

4. Mar'in A.P., Feofilova E.P. Vysokomolekulyarnye soedineniya. M.: Nauka, 1982. Ser. B. T. 24. № 9. S. 658-662.

5. Nemtsov S.V. Nauchnoe obosnovaniye kompleksnoi tekhnologii khitina, khitozana iz pantsiryа promyslovykh rakoobraznykh i produktov ikh osnovanii / S. V. Nemtsov // Avtoreferat na soiskaniye uchenoi stepeni doktora tekhnicheskikh nauk. M: VNIRO, 2006. 55 s.

6. Utkina E.E. i [dr.]. Ispol'zovanie biopolimerov v kachestve sorbentov v reshenii problem zagryazneniya vody / E.E. Utkina, V.F. Kablov // Vysokie tekhnologii – strategiya XXI veka Mater.konf., Moskva / Ros. fond razvitiya vysokikh tekhnologii [i dr.]. M.: Nauka, 2009. S. 383-385.
7. Fomin V.A. Biorazlagaemye polimery, sostoyanie i perspektivy ispol'zovaniya / V.A. Fomin, V. V. Guzeev // Plasticheskie massy. 2001. № 2. S. 42-48.
8. Chernyshenko A.O. Tverdotel'nyi sintez khitozana i poluchenie materialov na ego osnove: Avtoref. diss. k.kh.n. M., 2007. 16 s.
9. Khismatoullin R.G., Nemtsev S.V., Zueva O.U. and Varlamov V.P. // Bees as a Potential Sources of Chitosan and Melanin // Bees for New Asia. Proceedings of the Seventh Asian Apicultural Association Conference and Tenth BEENET Symposium and Technofora. University of the Philippines Los Banos.Ed. by Edwin N. Camaya&Cleofas R. Cervancia, 2004. P. 359-360.
10. Kulikov S.N., Alimova F.K., Zakharova N.G., Nemtsev S.V. and Varlamov V.P. // Biological Preparations with Different Mechanisms of Action for Protecting Potato against Fungal Diseases // Applied Biochemistry and Microbiology, 2006, vol. 42, №. 1. P.77-83.
11. Muzzarelli R. A. Chitin in nature and technology. New-York, 1986. 300 s.
12. Shahidi F., Synowiecki J. «Isolation and characterization of nutrients and value-added products from snow crab (*Chionoecetes opilio*) and shrimp (*Pandalus borealis*) processing discards». Journal of Agricultural and Food Chemistry. 1991, № 39, P. 1527-1532.
13. Schorigin P.P., Heit E.W., Uber die Methylether des Chitins // Berichte, 1935, V. 68. P. 971-973.
14. Varlamov V.P., Ilyina A.V., Bannikova G.E., Lopatin S.A., Nemtsev S.V., Yusupova D.V., Melent'ev A.I., Sukhanova P.P., Vichoreva G.A // Enzymatic depolymerization of chitosan and sulfated chitosan. // Chitin Enzymology 2001 R. A. A. Muzzarelli, ed. Atec, Italy, 2001, P. 423-429.
15. Bulanova A.V., Gretskova I.V., Muratova O.V. Issledovanie sorbtsionnykh svoystv sorbentov, primenyaemykh dlya ochistki pochv ot neftyanykh zagryaznenii // Vestnik SamGU. Estestvenno-nauchnaya seriya. 2005. № 3. (37). S. 150-158.
16. Kokorina N.G. Detoksikatsiya khitozonom neftezagryaznennykh pochv Volgogradskoi aglomeratsii. Aftoreferat kand. biol. n. R-n/D. 2012.- 24 s.
17. Okolelova A.A., Egorova G.S. Fond pochvenno-geneticheskogo raznoobraziya Volgogradskoi oblasti. Volgograd. IPK «Niva». 2008. 104 s.
18. Gorovoi L.F. i [dr.]. Sorbtsionnye svoystva khitina i ego proizvodnykh: Khitin, ego stroenie i svoystva / L. F. Gorovoi, V. N. Kosyakov // khitin i khitozan. Poluchenie, svoystva i primenenie. M.: Nauka, 2002. C. 217-246.
19. Maslova G.V. Teoriya i praktika polucheniya khitina elektrokhimicheskim sposobom / G.V. Maslova // Khitin i khitozan. Poluchenie, svoystva i primenenie. M.: Nauka, 2002. S. 24-43.
20. Osovskaya I.I. i [dr.]. Khitin-glyukanovye komplekсы (Fiziko-khimicheskie svoystva i molekulyarnye kharakteristiki): uchebnoe posobie / I.I. Osovskaya, D.L. Budilina, E.B. Tarabukina, L.A. Nud'ga, pod. red. G.M. Poltoratskogo i dr./ GOUVPO SPbGTURP. SPb., 2010. s. 52.
21. Khitin i khitozan. Poluchenie, svoystva i primenenie / Pod red. K.G. Skryabina, G.A. Vikhorevoi, V.P. Varlamova. M.: Nauka, 2002. 368 s.
22. Bilman T.L., Newland M., Wester A. In-situ cleaning of the soil with diesel fuel from pollutants using bioventilation // Hydrol. Sci. J. 1993. 38. № 4. P. 297-308.
23. Bratskaya S., Avramenko V. A., Schwarz S. Chitosan in water treatment // Proceedings of the Conference on Water Resources and Environment Research. Dresden, Germany, July 22–26, 2002. Vol. 3. p. 145-147.
24. Bratskaya S., Avramenko V., Schwarz S., Philippova I. Chitosan and its amphiphilic derivatives in breaking of oil-in-water emulsions // Proceedings of 6th Liquid Matter Conference of the European Physical Society. Utrecht, the Netherlands, July 2-6, 2005. p. 169.
25. Dorf W., Stelof M. Snierung cines kontaminirten bodens Bacterieller abbau von disolf // Forsch. Actnel. 1989. v. 6. № 24 – 26. p. 33-36.
26. Wang M. J., Jones K. C. Behavior and fate of chlorbenzenes in spiked and sewage sludge-amended soil // Environ. Sci. and Technol. 1994. 28. № 1. p. 1843-1852.
27. Bykova V. M. i [dr.]. Syr'evye istochniki i sposoby polucheniya khitina i khitozana: khitin, ego stroenie i svoystva / V. M. Bykova, S. V. Nemtsev // Khitin i khitozan. Poluchenie, svoystva i primenenie. M.: Nauka, 2002. C. 7-23.

28. Pogodina N.V. i [dr.]. Struktura i svoistva khitozan / N. V. Pogodina, G.M. Pavlov, S.V. Bushin i dr. // *Vysokomolekulyarnye soedineniya seriya A*. 1986. T. 28. № 2. С. 232-239.
29. Baranova V.N. i [dr.]. Modifitsirovannyi khitozan v proizvodstve bumagi / V.N. Baranova, E. A. Plisko, L. A. Nud'ga // *Bumazhnaya promyshlennost'*, 1976, № 3. С. 7-10.
30. Gorizontov P.D. i [dr.]. Radiozashchitnaya i lechebnaya effektivnost' preparata RS-10 v opytakh na sobakakh / P. D. Gorizontov, V. D. Rogozkin, V. A. Razorenova, Andrianova I. E., M.V. Tikhomirova // *Byulleten' Radiatsionnoi Meditsiny*. 1967, № 1. С. 12-25.
31. Chernov G.A. i [dr.]. Protivoluchevoi effekt ionogennykh polimerov / G. A. Chernov, V.P. Evdakov, V. A. Kabanov // *Byulleten' Radiatsionnoi Meditsiny*, 1963. 33 s.
32. Ilyina A.V., Tikhonov V.E., Albulov A.I., Varlamov V.P., Enzymic preparation of acid-free-water-soluble chitosan // *Process Biochemistry*, 2000, v. 35, № 6. P. 563-568.
33. Slisarenko F.Ya. Fiziko-khimicheskie issledovaniya struktury prirodnykh sorbentov. Saratov: Nauka, 1971. 112 s.
34. Safronova T.M. Primenenie khitozana v proizvodstve pishchevykh produktov: khitin, ego stroenie i svoistva // *Khitin i khitozan. Poluchenie, svoistva i primeneniye*. M.: Nauka, 2002. S. 346-359.
35. Shish S.I., Vinogradov G.V. Patent 2139887 RF, MPK 6 S 08 V37 / 08. Sposobpolucheniya khitozana. № 99104475/04; Zayavleno 26.03.98; Opubl. 27.07.99 // *Izobreteniya*. 1999. № 29. С. 297.
36. Osovskaya I. I. i [dr.]. Khitin-glyukanovye komplekсы (Fiziko-khimicheskie svoistva i molekulyarnye kharakteristiki): uchebnoye posobie / I.I. Osovskaya, D.L. Budilina, E.B. Tarabukina, L.A. Nud'ga, pod. red. G.M. Poltoratskogo i dr. / GOUVPO SPbGTURP. SPb., 2010. s. 52.
37. Val'kov V.F., Kazeev K.Sh., Kolesnikov S.I. Pochvovedeniye. Uchebnoye posobie. Rostov n/D: Izd-vo Tsentr MarT, 2006. 496 s.
38. Akopova T.A. Obrazovanie khitozana iz khitina v usloviyakh sdvigovykh deformatsii / T.A. Akopova // *Vysokomolekulyarnye soedineniya*. 1990, T. 33 B, № 10. С. 735-737.
39. Rogozina E.A. i [dr.]. Biopreparaty serii NAFTOKS dlya ochistki pochvennykh i vodnykh ekosistem ot neftezagryaznenii / E.A. Rogozina, A.V. Khotyanovich, R.A. Arkhangel'skaya i [dr.]. // *Sbornik dokladov I Mezhdunarodnaya konferentsii «Okhrana okruzhayushchei sredy pri poiske razvedke, razrabotke mestorozhdenii uglevodorodnogo syr'ya, ego pererabotke i transportirovke»*. SPb.: 1995. С. 137-144.
40. Rogozina S.Z. Issledovanie tsellyulozno-khitozanovykh smesei, poluchennykh v usloviyakh sdvigovykh deformatsii / S.Z. Rogozina i [dr.]. // *Vysokomolekulyarnye soedineniya*. 2000, T. 42 A, № 1. С. 10-15.
41. Fedoseeva E.N. i [dr.]. Svoistva rastvorov khitozana / E.N. Fedoseeva, Yu.D. Semchikov, L.A. Smirnova // *Vysokomolekulyarnye soedineniya seriya B*. 2006. T. 48. № 10. С. 1930-1935.
42. Fedoseeva E.N. [i dr.]. Vyazkostnye svoistva rastvorov khitozana i ego reaktivnaya sposobnost' / E.N. Fedoseeva, L.A. Smirnova, V.B. Fedoseev // *Khimiya. Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N. I. Lobachevskogo*, 2008. № 4. С. 59-64.
43. Gal'braikh L.S. Modifitsirovannyye voloknistyye i plenochnyye materialy. // *Khimicheskie volokna*. 2005. № 5. S. 21-27.
44. Shein E.V. Kurs fiziki pochv. M.: Izd-vo Mosk. un-ta, 2005. 432 s.
45. Kasterina N.G. Okolelova A.A. Zaikina V.N. Pollyutanty v pochvakh aglomeratsii Volgograd-Volzhskaa. Estestvenno-gumanitarnyye issledovaniya. 2015. № 9 (3). S. 15-26.

УДК 631.41

Детоксикация нефтезагрязненных почв хитозаном и его трансформация

¹ Н.Г. Кастерина

² А.А. Окоделова

¹ Волжский политехнический институт филиал ВолгГТУ, Российская Федерация
E-mail: Kokorinang@yandex.ru

² Волгоградский государственный технический университет, Российская Федерация
E-mail: allaokol@mail.ru

Аннотация. Вопросы ремедиации нефтезагрязненных почв актуальны в связи с бурным развитием нефтегазодобывающей промышленности и инфраструктуры. Распространенным и наиболее эффективным методом детоксикации почв является сорбция. На данный момент известно около двухсот видов различных сорбентов. Нами впервые изучена возможность применения для детоксикации почв природного биополимера хитозана. В научной литературе имеются данные об его применении только для очистки поверхностных и сточных вод.

Хитозан - природный биополимер, нетоксичен, биodeградирует под действием ферментов до обычных его компонентов (глюкозамин, N - ацетилглюкозамин). Обладает высокой сорбционной способностью к переходным и, токсичным тяжелым металлам. Изучаемый сорбент приготавливают из хитина ракообразных. Экономичность использования хитозана обусловлена наличием местной сырьевой базы: отходов, получаемых при очистке турбин Волжской ГЭС. Утилизация хитинсодержащих отходов решает вопрос охраны окружающей среды, снижает стоимость сорбента. Высокая сорбционная способность мелко измельченного хитозана на светло-каштановых глинистых почвах обусловлена следующим: поры в мелко измельченном хитозане на порядок меньше, чем в почве, что позволяет ему механически удерживать поллютанты; за счет меньшего поверхностного натяжения у сорбента, чем в глинистой структуре; хемосорбция хитозаном нефтепродуктов из почв происходит за счет сольватационного эффекта посредством образования макромолекулярных комплексов. Большая эффективность сорбции нефтепродуктов раствором хитозана в светло-каштановых песчаных почвах вызвана следующими причинами: большей реакционной способностью функциональных групп в растворе хитозана. твердый сорбент при контакте с загрязненным песком образуют меньшую поверхность контакта, чем раствор, который обволакивает каждую загрязненную частицу песка, увеличивая поверхность контакта. Раствор хитозана образует пленку на поверхности почвы, которую при необходимости легко механически удалить. При ее нагреве пленки до 40 °С сорбированные нефтепродукты остаются в связанном состоянии. С другой стороны, удалять пленку не обязательно, так почвенная микрофлора в течение 2-3 месяцев разлагает природный биосорбент.

Показана почти полная сорбция нефтепродуктов из светло-каштановой глинистой почвы мелкоизмельченным хитозаном, из светло-каштановой песчаной почвы – 0,1 % раствором хитозана, в обоих случаях равная 99,96 %. Эффективность двухсуточной сорбции нефтепродуктов мелкоизмельченным хитозаном примерно вдвое выше в глинистой почве по сравнению с песчаной. В глинистой почве основная часть нефтепродуктов сорбируется в течение первых и вторых суток, в песчаной почве такой зависимости не выявлено. Для наиболее полного извлечения нефтепродуктов достаточное время экспозиции составляет 2-4 суток. Оптимальная сорбция нефтепродуктов достигается при концентрации 0,1 % раствором хитозана по сравнению с 0,05 %. Для ликвидации разливов нефтепродуктов в светло-каштановой глинистой почве мелкоизмельченный хитозан, 0,1 % раствор хитозана – в светло-каштановой песчаной почве. Для предупреждения разливов нефтепродуктов и их последующей миграции в почве при строительстве АЗС предлагаем создавать сорбционный барьер.

Ключевые слова: нефтепродукты, природный сорбент, механизм сорбции, сорбционный барьер.