

УДК 543.544;552.578.2

ИДЕНТИФИКАЦИЯ СЛЕДОВ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОРГАНОГЕННЫХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ И ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2017 г. М. Г. Кульков*,¹, Д. С. Воробьев**

*Югорский государственный университет, Центр коллективного пользования научным оборудованием
628012 Россия, Ханты-Мансийский автономный округ-Югра, Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16

**Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Институт биологии, экологии, почвоведения, сельского и лесного хозяйства
634050 Россия, Томск, просп. Ленина, 36

¹E-mail: mgk83@bk.ru

Поступила в редакцию 15.06.2016 г.

После доработки 09.07.2016 г.

На примере модельных нефтезагрязненных образцов торфа исследована возможность идентификации следов техногенного нефтяного загрязнения в органогенных донных отложениях. Показано, что нефтяное загрязнение в количестве <1 мас. % в органогенных образцах невозможно идентифицировать с применением регламентированной ИК-спектрометрической методики. Дополнительное исследование органических экстрактов, выделенных в ходе пробоподготовки, методами твердофазной экстракции и тонкослойной хроматографии позволяет обнаружить в экстрактах загрязненных проб специфические нефтяные ароматические углеводороды, не свойственные однотипным фоновым объектам.

Ключевые слова: нефтяное загрязнение, органогенные донные отложения, тонкослойная хроматография, люминесценция, индикаторы, ароматические углеводороды, алкилбензолы, хромато-масс-спектрометрия.

DOI: 10.7868/S0044450217020074

Исследования по улучшению информационного обеспечения мониторинга загрязнений и, в первую очередь, по рационализации его методического обеспечения должны проводиться в направлении повышения экономичности без потери информативности [1].

Специфической особенностью таких объектов экологического мониторинга, как органогенные почвы и донные отложения (ДО) является повышенное содержание “биогенных” углеводородов (УВ), без учета которого невозможно объективно оценить степень их техногенного нефтяного загрязнения и правильно интерпретировать результаты измерений [2]. Действующие в настоящее время методики оценки нефтезагрязненности компонентов окружающей среды предусматривают лишь определение суммарного содержания УВ в исследуемых объектах без выяснения их генезиса.

Анализ литературы показал, что основная масса исследований по идентификации техногенных нефтяных УВ (особенно в следовых количествах)

в ДО посвящена морским экосистемам [3–5]. Пресноводные объекты в этом плане менее изучены [1], а для территории Ханты-Мансийского автономного округа, где сосредоточено огромное количество предприятий нефтедобычи, расположенных вблизи водоемов с органогенным типом ДО (“торфяные озера”), подобные исследования не проводились. В составе нефтяных загрязнений значительная доля приходится на алифатические УВ, наиболее доступную для химического анализа методами газожидкостной хроматографии, масс- и ИК-спектрометрии группу нефтяных соединений. Информации о более токсичных ароматических УВ, поступающих в ДО при нефтяном загрязнении, недостаточно, что обуславливает актуальность исследований в данном направлении.

Одной из наиболее часто используемых и регламентированных Реестром методик количественного химического анализа и оценки состояния объектов окружающей среды, допущенных для государственного и производственного экологического контроля, является ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 [6].

Нижняя граница диапазона измерений здесь установлена на уровне 50 мг/кг для всех указанных типов почв и ДО. Однако наши исследования показали, что применительно к органогенным типам исследуемых объектов нижний уровень диапазона измерений по данной методике значительно выше. Использование данной методики для оценки нефтезагрязненности может давать адекватные результаты применительно к минеральным (возможно, органо-минеральным) типам образцов почв и ДО ввиду изначально низкого содержания в них органического вещества (ОВ) и нативных УВ.

Метод ИК-спектрометрии также показал существенно более высокое значение порога аналитического обнаружения нефтяных УВ в торфе [7, 8]. Так, в работе [7] отмечено, что методом ИК-спектрометрии нефтяные УВ в торфе не фиксируются при концентрациях менее 1.5–2.0 г/кг; авторами предложен метод биотестирования, позволяющий определять нефтяные УВ при концентрациях на уровне 0.3–1.0 г/кг.

Идентификация техногенного нефтяного загрязнения в органогенных образцах на данном уровне предполагает использование современных высокоинформативных аналитических методов, например капиллярной газожидкостной хроматографии [9]. Однако при отсутствии образца исходной нефти, которой загрязнен исследуемый участок грунта (в случае “застарелых” загрязнений и т.д.), применение указанной методики для количественного определения валового содержания нефтепродуктов невозможно.

Нами ранее исследованы [10] загрязненные торфяные ДО (верхового типа) на территории Самотлорского нефтяного месторождения с помощью метода хромато-масс-спектрометрии (ХМС) и показано, что в объектах указанного типа при нефтяном загрязнении концентрируются малорастворимые в воде моноароматические УВ с длинными алкильными заместителями, являющиеся типичными компонентами ароматической части сырых нефтей. Известно [11], что торф является хорошим сорбентом ароматических УВ. Кроме того, необходимо отметить высокую биохимическую устойчивость данной группы нефтяных соединений в составе торфяных ДО, так как возраст нефтяного загрязнения обследованных объектов по сведениям недропользователя данного участка Самотлорского месторождения составлял более 5 лет. В то же время исследование УВ состава торфяных отложений аналогичного типа с фоновой территории показало отсутствие высокомолекулярных нефтяных алкилбензолов, что позволяет использовать данную группу веществ в качестве молекулярных маркеров при диагностике следов нефтяного загрязнения органогенных ДО. Применение метода ХМС для диа-

гностики нефтезагрязненности при большом количестве образцов не оправдано вследствие высокой стоимости анализа.

Цель данной работы заключалась в разработке экспрессной схемы выявления маркерных нефтяных компонентов в составе УВ фракции торфяных отложений с применением простых и доступных химико-аналитических методов параллельно с определением валового содержания нефтепродуктов стандартизированными методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. Использовали усредненные образцы низинного (с разной глубины) и верхового (с глубины 0–1 м) торфа, отобранные в условно чистом от нефтяного загрязнения месте – в 30 км от Ханты-Мансийска (территория полевого стационара Югорского государственного университета Мухрино). Образцы торфа просушивали на воздухе при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния и подвергали механической гомогенизации с последующим просеиванием через сито с диаметром ячеек 1 мм. Таким способом получали фоновые образцы торфа.

Из подготовленных фоновых образцов торфа отбирали навеску массой 30 г, добавляли 0.3 г (1% от массы торфа) сырой нефти Приобского месторождения (Ханты-Мансийский автономный округ-Югра) и тщательно перемешивали. Далее загрязненный нефтью торф промывали (экстрагировали) трижды по 150 мл в течение 1 ч дистиллированной водой для удаления легких водорастворимых нефтяных УВ, моделируя процесс вымывания водорастворимых нефтяных компонентов. Затем промытый водой нефтезагрязненный торф сушили на воздухе до воздушно-сухого состояния. Таким способом получали нефтезагрязненные образцы торфа с “условным” содержанием сырой нефти 1 мас. % (без учета потери водорастворимых и летучих нефтяных компонентов).

Далее 10 г образца нефтезагрязненного торфа с исходным содержанием сырой нефти 1 мас. % смешивали с такой же массой подготовленного фонового торфа, получая нефтезагрязненный образец торфа с “условным” содержанием сырой нефти 0.5 мас. % (без учета потери водорастворимых и летучих нефтяных компонентов).

Пробоподготовку экстрактов четыреххлористого углерода (CCl_4) проводили по методике [6] трехкратной экстракцией четыреххлористым углеродом с последующей очисткой на колонке с Al_2O_3 . Для измерения валового содержания нефтепродуктов в подготовленных образцах фонового и загрязненного торфа использовали концентратомер КН-3 производства Сибэкоприбор, Россия.

Пробоподготовка хлороформных (CHCl_3) экстрактов. К навеске подготовленного торфа массой 1 г приливали 10 мл хлороформа и экстрагировали на механическом встряхивателе в течение 1 ч. Экстракт отфильтровывали через бумажный фильтр в пробирку. Экстракцию повторяли еще два раза с новыми порциями хлороформа по 10 мл, объединяя полученные экстракты. Далее удаляли из экстракта хлороформ досуха. Полученный битумоид вновь растворяли в 1 мл гексана.

Фракционирование битумоида методом твердофазной экстракции [12]. С помощью сорбционных патронов Диапак С (наполнитель — гидрофильный слабокислотный сорбент с постоянной активностью, размер частиц 40–63 мкм, размер пор 60 Å; ЗАО “БиоХимМак СТ”) проводили разделение битумоида на углеводородную и “тяжелую” ароматическую фракции. Сорбционный патрон предварительно промывали 1 мл *n*-гексана, далее битумоид в растворе *n*-гексана переносили в патрон и элюировали *n*-гексановую фракцию УВ четырьмя порциями гексана по 1 мл со скоростью 1 капля в секунду. Элюаты гексановой фракции объединяли и собирали в отдельную пробирку. Далее заменяли гексан на бензол и элюировали фракцию “тяжелых” ароматических УВ четырьмя порциями по 1 мл бензола. Элюаты бензольной фракции объединяли и собирали в отдельную пробирку.

Разделение УВ и “тяжелой” ароматической фракции методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). Разделение проводили методом восходящей ТСХ на пластинках Сорбфил (тип сорбента — силикагель СТХ-1А, зернение 5–17 мкм, тип подложки — силикагель, УФ-индикатор УФ-254, ООО “Имид”). Гексановую фракцию, полученную после разделения, концентрировали до объема 100 мкл и наносили на пластинку микрошприцем (в два приема по 10 мкл) на линию старта в виде узкой полосы длиной 1 см и шириной 0.2 см (на расстоянии 1.5 см от нижнего края пластинки). Помещали пластинку в хроматографическую камеру с подвижной фазой *n*-гексан–хлороформ (95 : 5, по объему). После достижения фронтом подвижной фазы верхнего края пластинки ее вынимали из камеры и просушивали на воздухе. Высушенную пластинку просматривали под ртутной УФ-лампой со светофильтром УФС-1. Таким же образом и аналогичных условиях наносили на пластинку бензольную фракцию и проводили ТСХ.

Дополнительно определяли молекулярный состав УВ фракции битумоидов, выделенных из модельных нефтезагрязненных образцов, методом ХМС. Использовали хромато-масс-спектрометр Clarus 500 MS, Perkin-Elmer. Условия анализа: капиллярная колонка Elite-MS5 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм, газ-носитель — гелий, программирование температуры термостата от 100 до 310°C

Результаты определения валового содержания нефтепродуктов ($c_{\text{НП}}$) в модельных нефтезагрязненных и фоновых образцах торфяных донных отложений

Образец	$c_{\text{НП}} \pm \Delta$, г/кг
Фоновый верховой торф с добавкой сырой нефти (1 мас. %)	5 ± 1
50 мас. % фоновый верховой торф с добавкой сырой нефти (1 мас. %) + 50% фоновый верховой торф	3.6 ± 0.9
Фоновый верховой торф	3.6 ± 0.9
Фоновый низинный торф (глубина до 1 м)	2.8 ± 0.7
Фоновый низинный торф (глубина 1.5–2 м)	2.8 ± 0.7
Фоновый низинный торф (глубина 2.5–3.5 м)	2.1 ± 0.5

со скоростью нагрева 10 град/мин, выдержка при конечной температуре 20 мин, метод ионизации — электронный удар с энергией 70 эВ, температура ионизационной камеры 190°C, температура трансферлайна 300°C, температура инжектора 220°C, контроль скорости потока подвижной фазы по давлению (начальное давление в колонке 14 psig), режим split (деление потока при вводе пробы 1/21), ввод образца вручную в объеме 1 мкл, диапазон сканирования масс от 40 до 450 а. е. м.

Для обработки масс-спектров использовали программное обеспечение TurboMassGold с библиотекой масс-спектров NIST 98. Для идентификации компонентов исходная хроматограмма полного ионного тока реконструировалась по характерным для соответствующей группы УВ значениям m/z (характеристическим ионам). На полученной масс-хроматограмме находили пики, соответствующие заданным характеристическим ионам, и сравнивали спектр ионов найденного пика со спектрами соединений из библиотеки. Времена удерживания и масс-спектры идентифицированных компонентов “образца-загрязнителя” (нефти) использовали для их идентификации в составе экстрактов торфов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения валового содержания нефтепродуктов (НП) в фоновых и модельных нефтезагрязненных образцах торфа по методике ПНДФ 16.1:2.2.22-98 представлены в таблице. Как видно, исследованные образцы верхового и низинного торфа фоновой участка различаются валовым содержанием НП: в верховом торфе оно более высокое, что может быть связано с более высокой битуминозностью по сравнению с ни-

зинным торфом [13]. При этом для образцов низинного торфа отмечено снижение содержания НП с увеличением глубины в исследованном диапазоне. В образцах верхового торфа с добавкой 1% сырой нефти (с учетом приведенного выше способа подготовки модельного образца) зафиксировано увеличение содержания нефтепродуктов по сравнению с исходным. Однако загрязненность модельного образца торфа с вдвое меньшим содержанием НП (~0.5 мас. %; 50 : 50 разбавленный нефтезагрязненный образец) данным методом не регистрируется.

Известно, что для ароматических углеводородов характерно явление люминесценции [14, 15], что дает возможность определять их в объектах окружающей среды. В связи с малыми концентрациями ароматических УВ на фоне значительно более высокого содержания насыщенных УВ в торфяных отложениях нативного и техногенного органического вещества необходимо предварительное разделение и концентрирование выделяемого битумоида из исследуемых образцов.

Битумоиды, выделенные из модельных нефтезагрязненных и фоновых образцов торфяных отложений в ходе определения валового содержания НП, дополнительно разделяли с помощью концентрирующих патронов Диапак С на гексановую и бензольную фракции согласно схеме, приведенной на рис. 1.

n-Гексаном с силикагеля должны элюироваться насыщенные УВ и алкилбензолы с длинными алифатическими радикалами, выбранные нами в качестве диагностических маркеров нефтяного загрязнения. Далее методом ТСХ проводили разделение этой группы насыщенных и ароматических УВ.

Как видно из рис. 2, при воздействии УФ-света на полученные хроматографические пластинки видны четкие различия в люминесцирующих зонах как гексановой, так и бензольной фракций чистых и модельных нефтезагрязненных образцов верхового торфа.

На ТСХ-пластинках гексановых фракций модельных нефтезагрязненных образцов выделены две зоны (зона, люминесцирующая фиолетовым цветом, и расположенная выше не люминесцирующая в УФ-свете зона). Аналогичная картина получена при исследовании битумоида, выделенного хлороформом из тех же модельных нефтезагрязненных и фоновых образцов по схеме рис. 1. В нижней зоне ТСХ-пластинок гексановых фракций фоновых образцов наблюдается едва заметная область затемнения зеленого фона пластинки (чуть выше уровня свидетеля — 2-метилнафталина), однако фиолетовой люминесценции в отличие от загрязненных образцов не наблюдается.

Исследование фоновых образцов торфа низинного типа по представленной выше схеме так-

же показало отсутствие люминесцирующих зон, наблюдаемых в модельных нефтезагрязненных образцах (рис. 3).

По результатам определения валового содержания НП регламентированным методом [6] выявить загрязненность торфа малым количеством (до 1%) нефти не представляется возможным. В то же время комбинирование методов колоночной и ТСХ-хроматографии позволило зафиксировать загрязненность торфяных отложений при данном уровне содержания нефтепродуктов.

Компоненты расположенной выше не люминесцирующей зоны (верхняя зона) слабее удерживаются сорбентом ТСХ-пластинки при элюировании неполярной подвижной фазой (*n*-гексан). Из компонентов нефтяного загрязнения и нативных органических веществ торфяных отложений, растворимых в *n*-гексане, такой группой должны являться насыщенные УВ, прежде всего *n*-алканы, составляющие основную часть большинства нефтей исследуемого региона и “собственных” УВ торфа. При этом, как известно, *n*-алканы не люминесцируют.

Сделано предположение, что в расположенной ниже фиолетовой зоне для нефтезагрязненных модельных образцов должны присутствовать нефтяные алкилбензолы.

Для установления состава компонентов выделенных зон на ТСХ-пластинках модельных нефтезагрязненных образцов торфа провели десорбцию данных веществ. Слой сорбента аккуратно счищали с подложки и переносили на фильтр Шота, после чего фильтр Шота с сорбентом промывали 4 порциями по 3 мл хлороформа. Далее раствор десорбированных веществ концентрировали (упаривали) до объема 0.2 мл и анализировали методом ХМС.

На рис. 4 представлены хроматограммы десорбированных с ТСХ-пластины веществ верхней и нижней зон гексановой фракции фоновых и загрязненного образцов верхового торфа. Хроматограмма гексановой фракции веществ верхней не люминесцирующей зоны незагрязненного образца имеет типичный для фоновых торфяных образцов профиль (рис. 4а). Как и предполагалось, основная доля компонентов данной зоны представлена *n*-алканами нормального строения. Идентифицирован ряд *n*-алканов с числом атомов углерода от 16 до 33. Среди них преобладают высокомолекулярные гомологи с нечетным числом атомов углерода с максимумом, приходящимся на C₃₁. Индекс нечетности *n*-алканов (соотношение гомологов с нечетным и четным числом атомов углерода в молекуле) в данном образце имеет высокое значение 11.8, что типично для слабо преобразованного органического вещества высшей наземной растительности (терригенный генезис) [4, 5, 16, 17]. Кроме того, максимальное со-

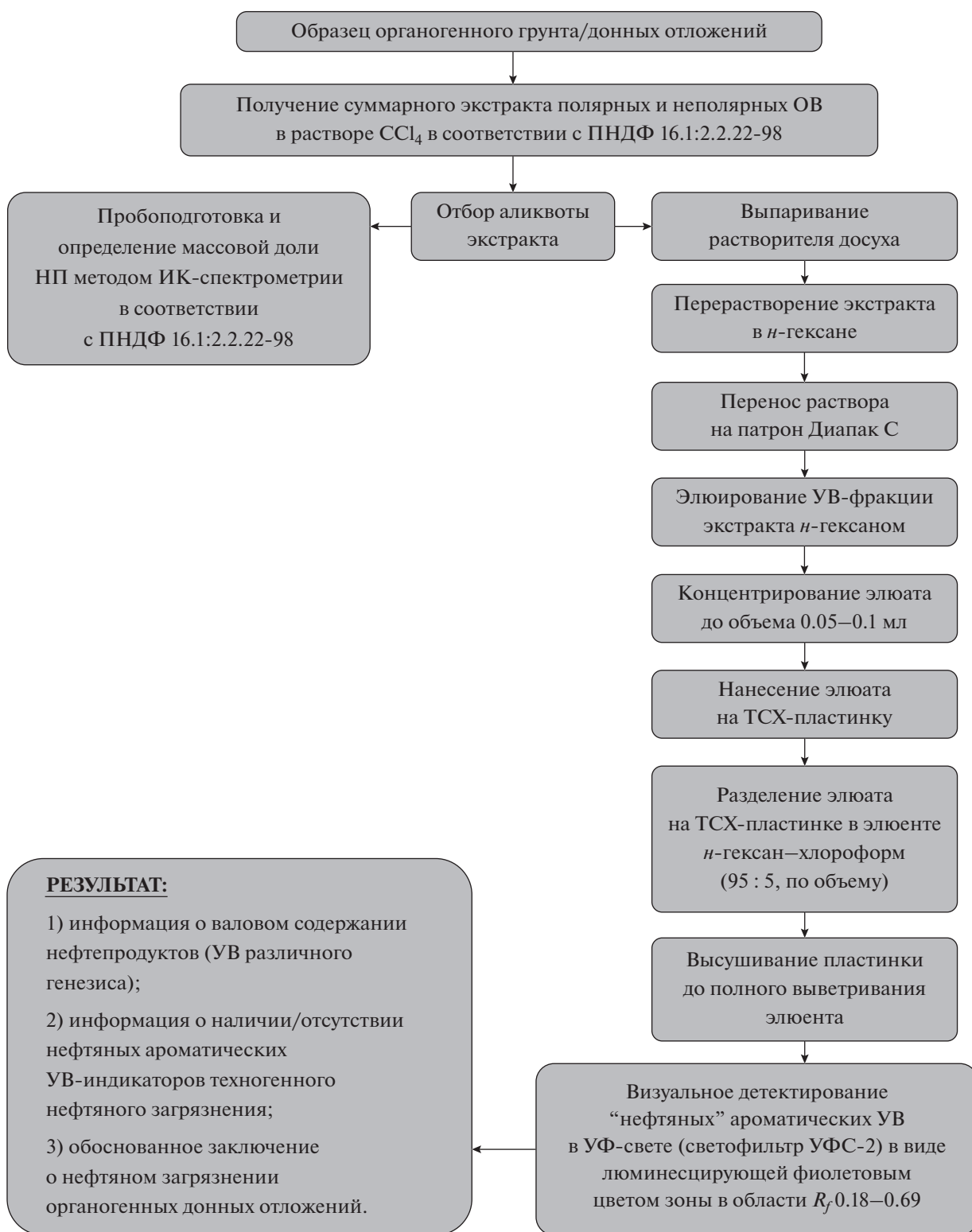


Рис. 1. Схема исследования органогенных почвогрунтов (в том числе донных отложений) при определении нефтяного загрязнения.

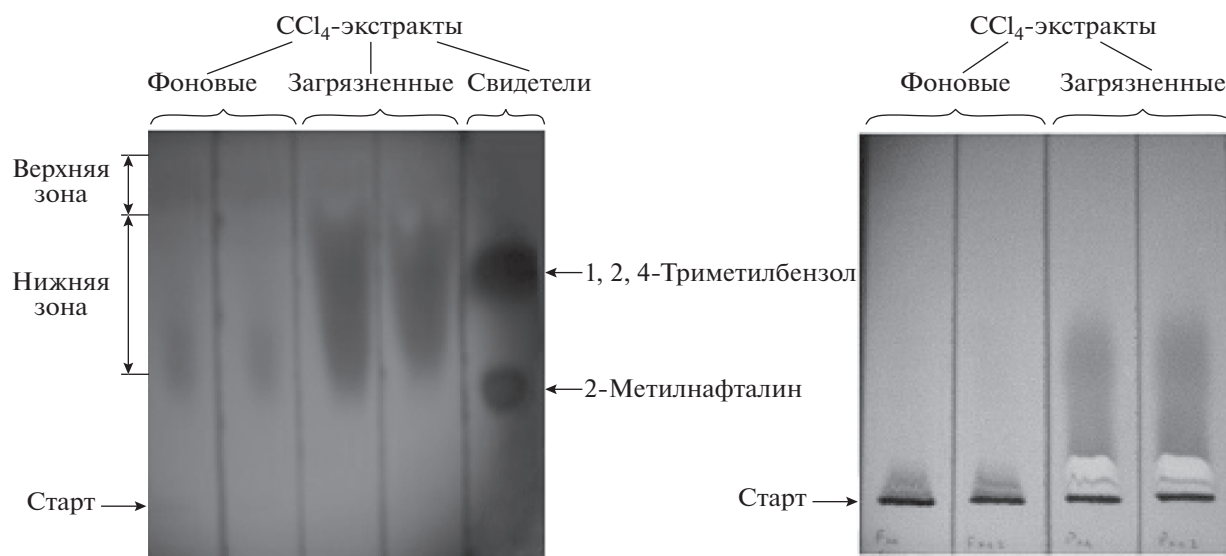


Рис. 2. Вид в УФ-свете ТСХ-пластинки гексановой фракции (слева) и бензольной фракции (справа) CCl_4 -экстрактов фоновых и загрязненных образцов верхового торфа.

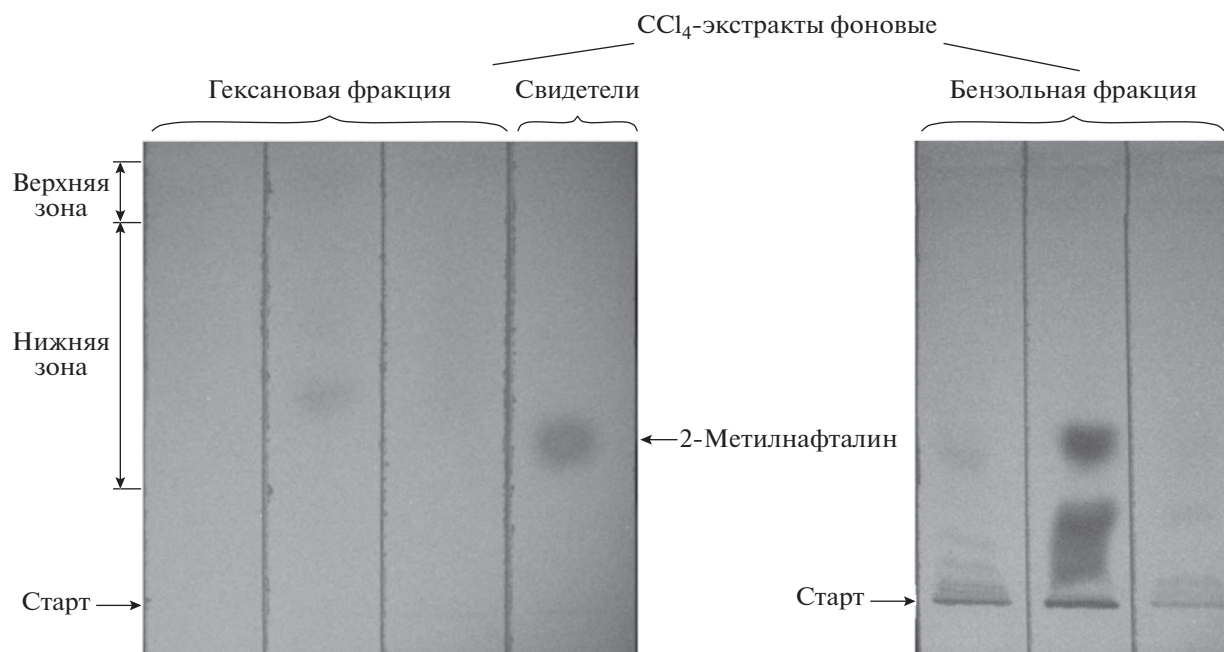


Рис. 3. Вид в УФ-свете ТСХ-пластинки гексановой фракции CCl_4 -экстрактов фоновых образцов низинного торфа.

держание $n\text{-C}_{31}$ в торфяных образцах может указывать на преобладание пушицы в составе растений-торфообразователей [16].

На хроматограмме гексановой фракции веществ верхней не люминесцирующей зоны модельного нефтезагрязненного образца идентифицирован

аналогичный состав n -алканов, но с отличающимся относительным соотношением гомологов (рис. 4б). На фоне нечетных n -алканов в отличие от фонового образца хорошо заметны пики их четных гомологов, привнесенных из нефти. Индекс нечетности n -алканов в данном случае составил 3.2. При этом в низкомолекулярной области (до C_{20}) заметно уве-

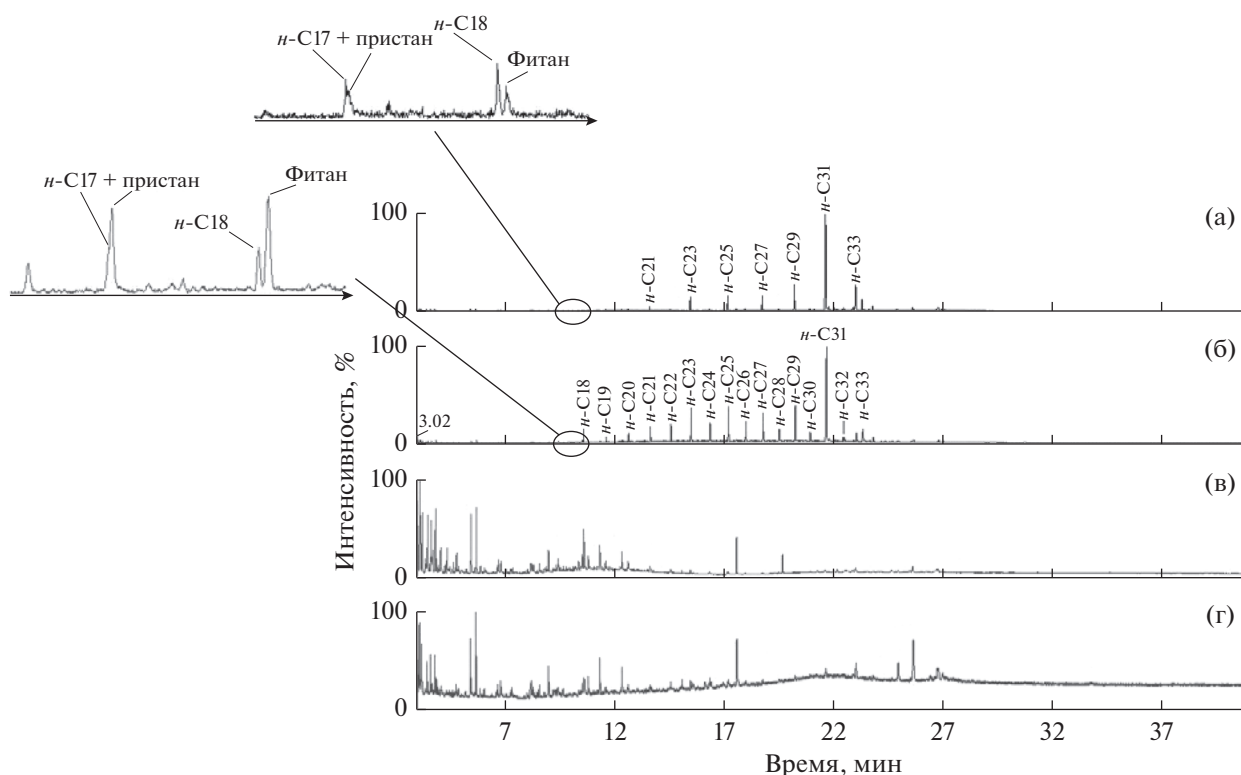


Рис. 4. Хроматограммы (по полному ионному току) десорбированных с ТСХ-пластины веществ гексановой фракции верхового торфа: фоновый образец, верхняя зона (а); загрязненный образец, верхняя зона (б); фоновый образец, нижняя зона (в); загрязненный образец, нижняя зона (г).

личилась доля изоалканов — пристана и фитана, преобладающих над пиками соседних n -алканов C_{17} и C_{18} , что характерно для нефтезагрязненных грунтов [18].

На хроматограммах по полному ионному току гексановой фракции нижней зоны нефтезагрязненного и фоновых образцов верхового торфа существенных различий не выявлено ввиду низких концентрации ароматических УВ. Однако реконструкция данных хроматограмм по характеристическим для алкилбензолов значениям (m/z 91, 92, 105, 106) позволяет зафиксировать имеющиеся различия — на хроматограммах фоновых образцов алкилбензолы не обнаружены (рис. 5). Таким образом, данная группа нефтяных ароматических соединений может обоснованно выступать в качестве прямого диагностического индикатора нефтяного загрязнения.

Результаты ХМС-исследования позволили установить идентичность группового и гомологического состава моноароматических углеводородов веществ “фиолетовой” зоны ТСХ-пластинки модельного нефтезагрязненного торфа и образца нефти, использованного для приготовления дан-

ного модельного образца. Для образца нефти Приобского месторождения, использованного для приготовления модельных нефтезагрязненных образцов торфа, идентифицирован аналогичный состав высокомолекулярных алкилбензолов C_{15} – C_{29} (рис. 6).

Таким образом, исследование органогенных торфяных ДО по схеме, представленной на рис. 1, позволяет с использованием доступных химико-аналитических методов достоверно оценить валовое содержание УВ и диагностировать возможное нефтяное загрязнение.

В случае необходимости можно дополнительно исследовать фракцию “тяжелых” ароматических углеводородов (бензольную фракцию, см. рис. 2 справа), выделяемую в ходе пробоподготовки методом твердофазной экстракции на патронах Диапак. Для этого после стадии элюирования гексановой фракции патрон промывают бензолом и собранную фракцию анализируют методом ТСХ. По результатам ТСХ возможна сравнительная визуальная оценка фоновых образцов и образцов с предполагаемым загрязнением.

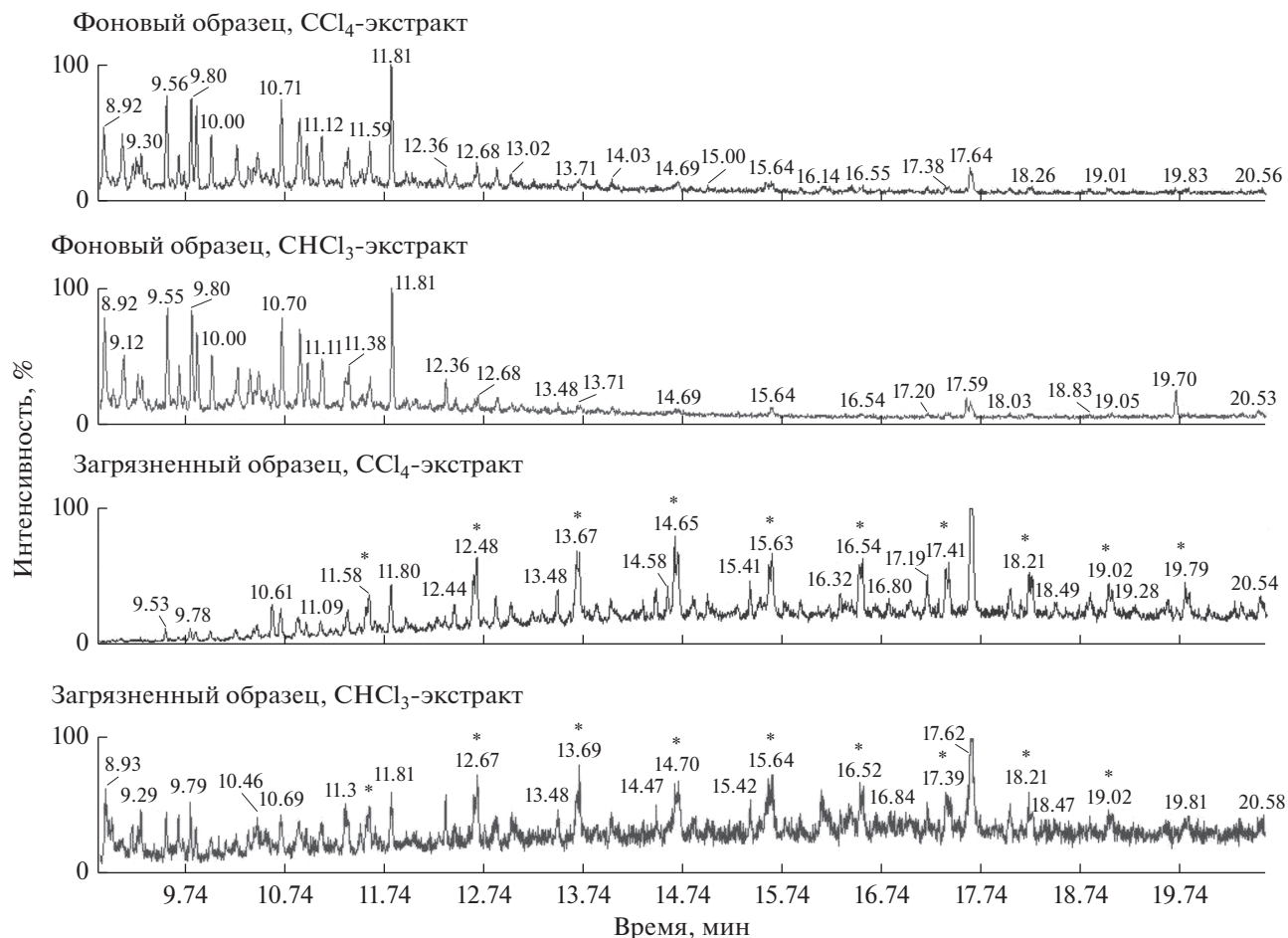


Рис. 5. Фрагменты реконструированных по характеристическим ионам алкилбензолов (m/z 91, 92, 105, 106) масс-хроматограмм веществ, десорбированных с нижней зоны ТСХ-пластин (“*” отмечены идентифицированные гомологи n - и изоалкилбензолов C_{15} – C_{26}).

Наши исследования показали также, что в бензольной фракции концентрируются полиароматические углеводороды (ПАУ), в том числе бенз(а)пирен, определение содержания которых является актуальной задачей эколого-аналитического мониторинга нефтезагрязненных объектов. Наиболее подходящим методом определения следовых количеств ПАУ является ВЭЖХ с флуоресцентным детектированием, однако при этом требуется достаточная степень очистки экстрактов от сопутствующих мешающих анализу соединений, например алифатических УВ. Бензольная фракция, получаемая по предложенной схеме (рис. 1), не содержит насыщенных УВ, которые в значительной степени осложняют ВЭЖХ-определение ПАУ в органогенных образцах. Таким образом, бензольную фракцию, полученную по предложенной нами схеме, можно использовать для количественного определения ПАУ методом ВЭЖХ.

Таким образом, на примере разных видов торфа, типичных для исследуемого региона, с помощью комбинированного метода твердофазной экстракции и тонкослойной хроматографии показано отсутствие нефтяных алкилбензолов в фоновых образцах, что позволяет использовать данную группу веществ в качестве индикаторов при необходимости обнаружения следов нефтяного загрязнения в органогенных образцах. Идентификационным признаком нефтяного загрязнения служит наличие фиолетовой люминесцирующей зоны нефтяных алкилбензолов на пластинке ТСХ при УФ-облучении после хроматографирования экстракта, выделенного с помощью концентрирующего патрона Диапак. Данный способ предложено использовать в качестве дополнительного (не требующего применения сложных аналитических методов и оборудования) к регла-

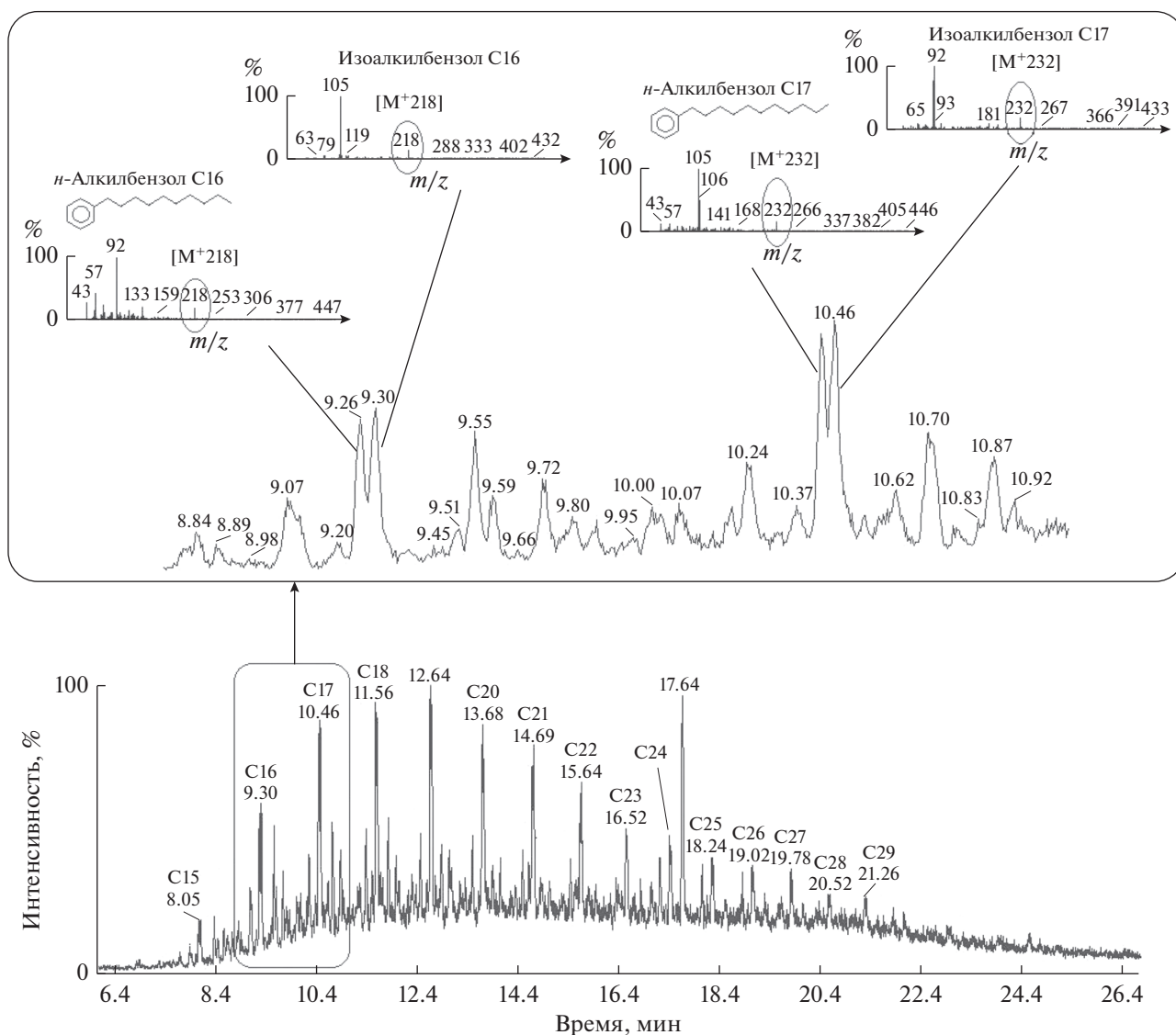


Рис. 6. Реконструированная по m/z 91, 92, 105, 106 масс-хроматограмма образца нефти Приобского месторождения, использованного для приготовления модельных нефтезагрязненных образцов донных отложений. C_{15} – C_{29} – число атомов углерода в молекуле идентифицированного алкилбензола. Сверху представлен увеличенный фрагмент выделенного участка хроматограммы с идентифицированными алкилбензолами C_{16} – C_{17} (для изоалкилбензола структурная формула не определена), а также их масс-спектры (на масс-спектрах выделен молекулярный ион $[M^+]$).

ментированным ИК-спектрометрическим методом определения массовой доли нефтепродуктов в пробах органогенных грунтов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-35-51103 мол_нр.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Проблемы нефтяного загрязнения пресноводных экосистем. Ростов-на-Дону: НОК, 2008. 222 с.
2. Vorobiev D.S., Noskov Y.A. // Int. J. Environ. Studies. 2015. V. 72. № 3. P. 513.
3. Немирова И.А. // Геохимия. 2008. № 4. С. 414. (Nemirovskaya I.A. // Geochim. Int. 2008. V. 46. № 4. P. 378.)
4. Gao X., Chen S. // Estuar. Coast. Shelf Sci. 2008. V. 80. № 1. P. 95.
5. Medeiros M.P., Bicego C.M., Castela Menezes R., Del Rosso C., Fillmann G., Zamboni Josemar A. // Brazil. Environ. Int. 2005. V. 31. № 1. P. 77.
6. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органо-минеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии: ПНД Ф 16.1:2.2.22–98. М.: Гос. комитет РФ по охране окружающей среды, 2005. 21 с.

7. Кудрявцев А.А., Михайлова Л.В., Рыбина Г.Е., Гордеева Ф.В., Цулая А.М., Знаменников А.Н. // Сибирский экологический журнал. 2012. № 6. С. 767.
8. Vorobiev D.S., Noskov Y.A. // Int. J. Environ. Studies. 2015. V. 72. № 6. P. 1029.
9. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почвы методом капиллярной газо-жидкостной хроматографии: ПНД Ф 16.1.38—02. М.: Федеральная служба по эколог., технолог. и атом. надзору, 2010. 18 с.
10. Кульков М.Г., Заров Е.А. / Тез. докл. IV Межд. конф. “Окружающая среда и менеджмент природных ресурсов”. Тюмень, 11–13 сентября 2013 г. С. 91.
11. Знаменников А.Н. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тюмень: ТГУ, 2012. 19 с.
12. Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред. Практическое руководство. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. 752 с.
13. Чивилев С.М., Прозорова М.В., Матвеев И.В., Корнева С.В., Пчелинцев В.Г., Солодов А.А. http://www.ecopro.spb.ru/index.php?option=com_content&view=article&id=10&Itemid=10&lang=ru (01.02.2016).
14. Аббасова Д.Р., Джафарова Р.А., Керимов М.К. // Альтернативная энергетика и экология. 2010. № 6 (86). С. 119.
15. Бельшина Ю.Н., Телегин М.А., Шарапов С.В. // Вестник СПб ин-та ГПС МЧС России. 2009. № 1. С. 44.
16. Дучко М.А., Гулая Е.В., Серебrenикова О.В. // Известия ТПУ. 2013. Т. 323. № 1. С. 43.
17. Юдина Н.В., Савельева А.В. // Геохимия. 2008. № 1. С. 84. (Yudina N.V., Savel'eva A.V. // Geochem. Int. 2008. V. 46. № 1. P. 77.)
18. Глязнецова Ю.С. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск: ИХН СО РАН, 2008. 25 с.