**Методологические и методические проблемы оценки нефтяного загрязнения в природных водах**

Бикбулатов Э.С., Ершов Ю.В., Бикбулатова Е.М., Степанова И.Э.

Применительно к природным водам рассмотрены проблемы количественного определения и разделения на антропогенную и естественную составляющие углеводородов (СН). Констатируется, что надежным индикатором отсутствия нефтяного загрязнения является близость величин отношения общего количества углеводородов к содержанию органического вещества на фоновом и исследуемом участках водоема. Предложенная ранее одним из авторов формула, опирающаяся на этот результат, позволяет избежать неоправданно завышенных оценок степени загрязнения водоемов нефтепродуктами, т.к. устанавливает точную меру естественной и антропогенной компонентов. Показано, что сезонные изменения в жизнедеятельности гидробионтов на фоновом участке накладывают ощутимый отпечаток на оценку доли СН антропогенного генезиса в общем их содержании и тем самым на оценку степени загрязнения водоемов. Использование битумоидов в качестве одной из составляющих меры нефтяного загрязнения вместо валового органического вещества может приводить к ошибочным результатам.

В негативном процессе загрязнения окружающей среды во многих случаях ключевую роль играют продукты добычи и переработки нефти и газа, в том числе сырая нефть, моторное топливо, смазочные масла и т.п. Все они представляют чрезвычайно сложную смесь веществ, включающих в себя, помимо преобладающих в количественном отношении различного молекулярного веса (от простейших пентана, гексана до тяжелых фракций - битумов, смол, асфальтенов) и строения (алифатические, нафтеновые, ароматические) углеводородов (СН), также органические соединения, содержащие азот, кислород, серу и многие другие элементы. Широкое разнообразие соединений, попадающих в окружающую среду, в совокупности с непостоянством состава (разные месторождения нефти содержат соответствующие компоненты в различных соотношениях; особенно это касается гетероциклических соединений, ароматических и нафтеновых СН) создает большие трудности при выделении и последующем анализе нефтепродуктов (НП). Проблема анализа усложняется и тем, что НП в природных объектах находятся в различных агрегатных состояниях - в виде пленок на поверхности воды, истинного раствора, самостоятельных жидких и твердых взвешенных частиц, а также сорбированных и окклюдированных на частицах почвы и донных отложений.

В то же время из-за неполярной природы, а часто и относительно меньшей плотности, выделение НП из природных сред не представляет особого труда. Во всех случаях они могут быть отделены от водной или твердой фазы с помощью неполярных органических растворителей. В качестве экстрагентов использовались метиленхлорид, хлороформ, четыреххлористый углерод, трихлортрифторэтан, гексан, бензол, пентан, петролейный эфир, смеси метанол-бензол и др. [10, 12, 17, 22]. Это приводит не только к некоторой условности термина "содержание нефтепродуктов" и ограничивает понятие "нефтепродукты" неполярными и малополярными соединениями [17], но и к различающимся количественным результатам. В практике исследований НП наибольшее распространение получили ССЦ и гексан [7, 10, 12,19, 20].

Неспецифичность практически всех экстрагентов по отношению к НП ведет к тому, что в извлекаемую фазу дополнительно попадают органические продукты естественного генезиса, по своей природе не относящиеся к перечисленным выше классам соединений, такие как низкомолекулярные составляющие фульвокислот, органоминеральные компоненты, хлорофиллы и множество других веществ неопределенного состава и структуры. Поэтому в большинстве разработанных методов предусматривается отделение мешающих элементов от основного содержания пробы. На этой стадии анализа обычно используют методы колоночной хроматографии, а в качестве наполнителей колонок - ионообменные смолы, силикагель и окись алюминия разной степени активности. [12, 17, 22]. На стеклянной колонке диаметром 1см и длиной 10 см с окисью алюминия задерживаются растительные и животные жиры, растительные масла, смолы, битумы, воск, тяжелые углеводороды, некоторые моющие вещества и т.п. Этого количества окиси алюминия достаточно для поглощения более 100 мг полярных соединений. Минеральные масла и другие неполярные и слабополярные вещества проходят через колонку и их можно определить одним из известных способов [17]. На конечной стадии анализа применяют, весовые, спектрофотометрические (в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра), люминесцентные, хроматографические (тонкослойная, газовая, жидкостная) и массспектрометрические методы. [12, 14, 15, 17, 20-22]. Весовой метод, не требующий каких-либо стандартных растворов, предлагается в качестве арбитражного [17], но из-за низкой его чувствительности необходимо подвергать обработке очень большие объемы природных вод. Низка чувствительность и методов детектирования СН, использующих спектрофотометрию в УФ-области. Хроматографические методы позволяют оценивать общее содержание СН по ограниченному числу отдельных компонентов на основании заранее установленных соответствующих соотношений в чистых НП. Однако вследствие довольно широких вариаций этих отношений в зависимости от особенностей формирования нефтяных месторождений, они не являются пригодными на все случаи жизни. Наиболее обоснованным представляется метод инфракрасной спектроскопии, базирующийся на избирательном поглощении ИК-излучения метальными и метиленовыми радикалами, которыми представлены основные группы углеводородов нефти (парафиновые и нафтеновые). Для измерения очень малых количеств СН в морских водах вариант этого метода был разработан шведскими исследователями [19]. Он прошел серьезную многолетнюю апробацию во многих лабораториях мира и вошел в известные руководства по анализу вод [12, 20]. Модификация этого метода, разработанная и давно применяемая в лаборатории гидрохимии Института биологии внутренних вод РАН [7,16] выглядит следующим образом. В отобранные пробы вносили по 25 мл четыреххлористого углерода. Образцы переносили в большие делительные воронки и встряхивали вручную или на автоматической мешалке в течение 20 минут. После отстаивания в течение -15 мин фазы разделялись и экстракт сливали в мерный стакан. Операцию повторяли и экстракты объединяли. В процессе экстракции, особенно загрязненных вод, часто образуется пенообразная масса, которая серьезно мешает дальнейшим операциям. В таких случаях все количество использованного растворителя вместе с пеной (после отделения от основной массы воды) замораживали в холодильнике, а затем оттаивали. Многократное (часто достаточно одного раза) повторение процедуры замораживания - оттаивания приводит к полному разрушению пены и расслоению пробы на две фазы [16]. В делительных воронках малого объема отделяли водную фазу от экстрагента. Объединенные (из одной пробы воды) экстракты пропускали через колонку с окисью алюминия активности 1 по Брокману, помещали в кварцевую кювету длиной 5см и записывали спектры поглощения в интервале длин волн 2800-3100 см"1 на инфракрасном спектрофотометре UR-20. Полученную кривую экстинкции интегрировали планиметром и по заранее построенному калибровочному графику находили общее содержание СН в пробе. На начальном этапе исследований для построения калибровочного графика использовали природные углеводороды, выделенные специально из большого объема природных вод, соляровое масло и рекомендованные [12, 19] искусственные смеси СН известного состава (37.5% изооктана, 37.5% цетана и 25% бензола). Опыт показал, что во всех трех случаях получаются близкие результаты (отличия не превышают 10%). Поэтому, в зависимости от технических возможностей, можно использовать любой из перечисленных способов построения калибровочного графика.

Практическая ценность этого метода была продемонстрирована при исследованиях экологической ситуации в Шекснинском плесе Рыбинского водохранилища, сложившейся после аварии на очистных сооружениях г. Череповца. Было показано, что происшедшая катастрофа не повлияла на уровень валового содержания СН верхневолжских водохранилищ, поскольку среднее содержание (120 мкг/л) не превышало аналогичных данных до аварии [8] и происшедшие изменения должны быть обусловлены другими факторами. В верхневолжских водохранилищах были выявлены участки с повышенным содержанием СН, которые, как было показано с применением дополнительных приемов, испытывают антропогенный углеводородный пресс от точечных источников [2], а присутствие значительных количеств СН в донных отложениях влияет на морфологию [4], видовой состав и количество бентосных организмов [9].

Имеется множество обзоров различной полноты, касающихся как общих, так и частных вопросов нефтяного загрязнения, из которых можно заключить, что углеводороды являются наиболее изученными органическими соединениями в наземных и водных экосистемах [22]. Одной из малоисследованных сторон задачи корректной оценки нефтяного загрязнения природной среды до сих пор остается необходимость строгого разграничения антропогенной и естественной составляющих СН. Давно и хорошо документировано, что заметные количества СН могут поступать в объекты суши и гидросферы в результате жизнедеятельности их коренных обитателей (животных, рыб, фито- и зоопланктонных организмов, бактерий, грибов). Причем основную роль в накоплении устойчивых к биохимическому окислению СН в водотоках и водоемах играют первичные продуценты (фитопланктон) и бактерии. В поверхностных водах количества СН естественного происхождения могут достигать 1.5 мг/л [13] и существенно перекрывать предельно допустимые концентрации (ПДК). Низкие значения ПДК, равные 0.3 мг/л для водоемов общего пользования и 0.05мг/л для водоемов рыбохозяйственного назначения [11, 12] и отсутствие заметных отличий в групповом составе и структуре придают особую остроту проблеме разграничения антропогенной и естественной составляющих.

Обширные исследования сотрудников Гидрохимического института (г. Новочеркасск) [13], проведенные люминесцентным, УФ- и ИК- спектрофотометрическими, весовым методами с использованием колоночной, тонкослойной и газовой хроматографии, показали, что в основу идентификации естественных и нефтяных СН могут быть положены следующие критерии:

1. Различие в соотношениях между углеводородными и полярными компонентами;

2. Различие в групповом составе, т.е. в соотношении между алифатическими и ароматическими углеводородами;

3. Особенности компонентного состава ароматических и алифатических СН.

Однако сами авторы вышеприведенного исследования отмечают, что им не удалось обнаружить резких различий в групповом составе естественных и нефтяных СН. Для них наиболее характерными оказались различия в компонентном химическом составе ароматической и алифатической фракций.

Газохроматографический анализ нефтяных алифатических СН показал, что в их составе преобладают соединения с содержанием углерода от Си до С^, причем максимальные концентрации приходились на Си - Cio o Основную долю СН, выделенных из незагрязненных вод и донных отложений (естественная компонента), составляли соединения с числом атомов углерода от 19 до 30. Причем в области высококипящих компонентов преобладали СН с нечетным числом углеродных компонентов, особенно GI? и €29 o На основании проведенных исследований сделан вывод о том , что "в качестве критериев, по которым можно судить о природе присутствующих компонентов, следует использовать совокупность различий в оптических свойствах углеводородов в сочетании с результатами тонкослойной и особенно газовой хроматографии" [13].

Исследования в районе г. Токио (сильно загрязненные воды) и чистых прудовых вод с островов Огасавара с применением газовой хроматографии в сочетании с массспектрометрией и рядом других методов привели к заключению, что важными индикаторами углеводородного загрязнения являются ряд отношений [21]:

1. Содержания углерода в углеводородах к количеству общего углерода в пробах воды;

2. Содержания углерода в углеводородах к количеству углерода во фракции, извлеченной из водных образцов путем экстракции этилацетатом;

3. Количества сложной смеси углеводородов, не разделяющихся на хроматограммах, к содержанию нормальных алканов (Cis - Сзз);

4. Относительно сложной комбинации отношений содержания нормальных алканов с четными и нечетными атомами углерода.

Оба представленных выше подхода к оценке загрязнения природных вод углеводородами из антропогенных источников дают ценную информацию, указывающую на возможные пути решения проблемы. Однако эти рекомендации скорее носят качественный или полуколичественный характер, поскольку не устанавливают точных процедур для соответствующих оценок, особенно на последнем расчетном этапе. Избежать неопределенности позволяет подход, предложенный одним из авторов этой работы [7]. На заведомо незагрязненном участке водоема определяется общее содержание углеводородов СН и валовое содержание органического вещества ОВ\*ОН (оценивается по органическому углероду Сорг, либо по другому показателю, например, бихроматной окисляемости -ХПК), которые принимаются за фоновые. Их отношение на таком участке, как известно, является хорошим естественным маркером отсутствия нефтяного загрязнения воды в данном водоеме [21]. Умножение полученной величины отношения СН / ОВ\*ОН на общую концентрацию органических веществ (ОВ) в других, отличных от фоновой, зонах (при условии ОВ>> СНобщ), приводит к величине естественной (СНест) составляющей на этих участках, а разность между общим количеством углеводородов ( СНобщ) и СНест дает оценку антропогенной составляющей (СНнеф), что можно выразить общей формулой. В приведенных выше обозначениях эти выкладки принимают вид:

СНнеф = СНобщ - (ОВХ х СНфон) / ОВфон, где ОВХ - содержание органических веществ в любой точке вне фоновой зоны.

При подобного рода оценках, как видно, большая роль отводится выбору фонового участка, о котором заведомо можно было бы сказать, что здесь не содержатся СН, связанные с продуктами переработки нефти. Далее можно использовать средние величины по фоновому участку, что в общем случае надежнее, или ограничиться данными по единственной точке, что вполне достаточно для не слишком больших и не очень различающихся по характеристике водных масс водоемов.

Ценность изложенного выше подхода к разделению антропогенной и естественной составляющих СН была нами продемонстрирована на 2-х водоемах, испытывающих постоянное антропогенное давление [1]. Часть этих материалов излагается ниже. Одним из таких водоемов, имеющим большое историческое, культурное и народнохозяйственное значение является жемчужина средней полосы России - оз. Неро Ярославской области, на западном берегу которого стоит древнейших русский город - Ростов Великий. Неро - самое большое озеро в пределах Волжского Поволжья. При среднем многолетнем уровне 93.75м (БС) длина его 13.2 км, максимальная ширина - 8.3 км, площадь зеркала 57.8 км2, объем - 90х106 м3. В него впадает около 20 притоков, наибольший из которых р. Сара имеет длину 93 км. В эту реку сбрасываются коммунальные и промышленные стоки поселка Петровское и села Поречье-Рыбное, где расположен консервный завод. Вытекает из озера р. Векса Ростовская, которая через 5км сливается с р. Устье, образуя сравнительно многоводную р. Ко-торосль. Последняя впадает в р. Волгу в пределах г. Ярославля [18]. Неро - мелководный водоем со средней глубиной 1,6 м. Около 80% акватории занимают участки с глубинами, близкими к 1 м, и только в средней части имеется ложбина с максимальной глубиной 4 м. Дно озера покрыто толстым слоем сапропеля, мощность которого на отдельных участках достигает 20 м, в среднем составляя около 5 м. Обширные пространства (более 20% акватории [6]) заняты высшей водной растительностью. Самые крупные массивы зарослей сосредоточены в юго-восточной части, да и многие другие заливы южного берега сплошь покрыты и пронизаны растениями. Пятнистость растительного покрова и меньшее ценотическое разнообразие характерны для северной части. Полосы растительности на западном и восточном берегах существенно уже, а в пределах городской черты практически отсутствуют [5]. Зимой, из-за создающихся анаэробных условий, часты заморы.

Пробы воды на приведенной схеме станций (Рисунок) отбирали с поверхностного горизонта (0,5 м) металлическим батометром и помещали в склянки с притертыми пробками объемом 1л. Для консервации туда же сразу вносили 25 мл четыреххлористого углерода. По возвращении в береговую лабораторию (спустя 2-4 часа) образцы переносили в большие делительные воронки. Дальнейшую обработку проб и измерения проводили в соответствии с изложенной выше методикой с ИК-спектрофотометрическим окончанием. Содержание органического углерода в отдельной пробе определяли персульфатным методом [3]. За меру битумоидов принимали всю совокупность органических веществ, извлеченных из 1 л воды хлороформом [15], которые взвешивали после удаления растворителя.

Основываясь на всей совокупности гидрохимических и гидробиологических данных для оз. Неро в качестве заведомо незагрязненного был выбран участок в районе заказника - водное пространство, расположенное вдали от городской черты и устьев рек и со всех сторон окруженное густыми зарослями тростника (ст. 12), полагая, что даже при сильном ветровом волнении туда не могут проникать воды, загрязненные нефтепродуктами. Только при характеристике зимней ситуации, в отсутствие необходимых данных по этому участку, использованы материалы по станции №15, куда, по всей вероятности, в подледный период также не могут попадать загрязненные воды.

В соответствии с полученными результатами в подледный период 1990г. в оз. Неро максимальные концентрации СН сосредоточены в северо-западной (ст.5) и центральной (ст.4д, дно) частях озера, откуда они сразу попадают в Вексу (ст. 6), которая, протекая по открытой местности до с. Белогостицы (место отбора проб), еще более обогащается углеводородами (табл.1). Содержание их, в целом невысокое, может доходить до 3% от суммы органических веществ.

Расчеты с использованием приведенной выше формулы показывают, что на станциях №№5,6,4д содержания углеводородов антропогенного происхождения во много раз превышают естественный фон (табл.1). Это дает основание полагать, что на северо-западной окраине оз. Неро (ст.5) имеется, или, по крайней мере, существовал в 1990г. заметный точечный источник нефтяного загрязнения, влияние которого распространялось вплоть до центральной зоны. Загрязнена нефтепродуктами и р. Ишня (ст. 16). На всех указанных станциях содержание углеводородов во много раз превышало санитарные нормы - вплоть до 15 раз на р. Вексе (последний столбец табл.1). Здесь целесообразно еще раз подчеркнуть, что при оценке уровня превышения ПДК не имеет значения источник их происхождения ; как естественные, так и искусственные СН вследствие идентичности их состава и строения воздействуют на биоту одинаковым образом. В придонной воде как зимой, так и летом углеводородов больше, чем на поверхности (ст. 4п и 4д); выше здесь и концентрация органических веществ, но неравенство соотношений СНобщ/OB в указанных точках свидетельствует о серьезных преобразованиях состава ОВ за время продвижения придонных вод к поверхности. Насколько и как это связано с метанообразованием из углеводородного сырья и с другими процессами трансформации ОВ в анаэробных условиях - предстоит выяснить. Неожиданный обратный характер носит вертикальное распределение битумоидов - в поверхностной пробе их почти в 3 раза больше, чем у дна.

Весной, ближе к концу половодья, характер пространственного распределения углеводородов значительно меняется: максимальные концентрации начинают встречаться в притоках (ст.1 и 16) и прилегающих к ним участках (ст. 2 и 9), а также в районах южных плесов, где превышение ПДК достигает 7 и более раз (табл.2). Как и зимой относительно высокие величины присущи северо-восточному участку (ст.3 и 7). На этих же участках, за исключением р. Ишни и ст. 12, выбранной в качестве фоновой, присутствуют в заметных количествах и СН, входящие в состав нефтепродуктов. Почти повсеместное превышение санитарных норм по углеводородам позволяет считать оз. Неро в этот период слабо загрязненным водоемом. В то же время некоторые его участки, такие как северо-восточный и устье р. Сары подвержены более сильному загрязнению.

Летом оз. Неро освобождается от большей части углеводородов. Содержание их во время обильного "цветения" водорослей и параллельно развитых деструкционных процессов, за редчайшим исключением, ни в июне, ни в августе не превышает допустимых норм (табл.3).

Почти на всей акватории естественная природная составляющая преобладает над антропогенной. Только Сара и прилегающий к ее устью небольшой район испытывают заметный антропогенный пресс. По этому показателю лето, пожалуй, наиболее благополучный период в "жизни" водоема.

Осенью ситуация меняется в худшую сторону. Осенние паводочные воды вносят в озеро дополнительные количества углеводородов различного происхождения, которые в условиях пониженной фотосинтетической активности водорослей и снижения интенсивности деструкционных процессов не успевают трансформироваться в другие формы и накапливаются в водоеме. В результате концентрация СН начинает превышать ПДК почти на всей акватории (табл. 4). Санитарное состояние оз. Неро в этот период можно считать не совсем благополучным.

Таким образом, сезонные изменения в жизнедеятельности гидробионтов накладывают существенный отпечаток на рассматриваемые соотношения на любом участке, в том числе и выбранном в качестве фона. Подобный результат был получен и при проведении систематических наблюдений на пруде Кадамовском (Ростовская область) с применением другого подхода к разделению естественной и антропогенной составляющих СН. "Было установлено, что концентрации естественных СН подвержены существенным колебаниям и обусловлены в значительной мере совокупностью протекающих в нем биологических процессов" [13].

Отсутствие необходимых данных по общему содержанию органических веществ при обработке экспериментальных материалов по оз. Плещеево [7] и Рыбинскому водохранилищу [8] вынудило использовать (в качестве меры оценки естественной составляющей) отношение углеводородов к битумоидам СН/БТ. Применение этого критерия к зимним данным по оз. Неро приводит к качественно согласующимся результатам, полученным с помощью основного показателя СН/ОВ. Существенная рассогласованность результатов применения двух индикаторов нефтяного загрязнения (СН/ОВ и СН/БТ) к природным водам как в количественном, так и в качественном отношениях, наглядно проявляется при обработке материалов весенней и более поздних съемок по оз. Неро. (табл. 5). Причины этого очевидны: само содержание гидрофобных компонентов в природных водах, составляющее обычно не более 10-20% от суммы органических веществ, сильно варьирует в пространстве и времени.

В заключение заметим, что аналогичные или близкие подходы применялись и при исследованиях другого важного компонента водных экосистем - донных отложений [7-9]. Однако необходимо иметь в виду, что они еще не прошли широкую апробацию. В частности, разделение на антропогенную и естественную составляющие СН часто проводилось с использованием содержания битумоидов , о недостатках которого было сказано выше.

Суммируя все сказанное можно заключить, что применительно к гидроэкосистемам, надежным индикатором отсутствия нефтяного загрязнения является близость величин отношения общего количества углеводородов к содержанию органического вещества на фоновом и исследуемом участках водоема. Предложенная ранее одним из авторов формула, опирающаяся на этот результат, позволяет избежать неоправданно завышенных оценок степени загрязнения водоемов нефтепродуктами, т.к. устанавливает точную меру естественной и антропогенной компонент. Сезонные изменения в жизнедеятельности гидробионтов на фоновом участке накладывают ощутимый отпечаток на оценку доли СН антропогенного генезиса в общем их содержании и тем самым на оценку степени загрязнения водоемов. Использование битумоидов в качестве одной из составляющих меры техногенной нагрузки водоемов нефтепродуктами вместо валового органического вещества может приводить к ошибочным результатам и неоправданным затратам при проведении конкретных мероприятий по улучшению качества их вод.

**Список литературы**

1. Бикбулатов Э.С., Бикбулатова Е.., Ершов Ю.В., Степанова Н.Э. Проблемы оценки нефтяного загрязнения в озерах Неро и Плещееве Ярославской обл. Водные ресурсы. 2002. (в печати).

2. Бикбулатов Э.С., Лебедев Ю.М., Литвинов А.С., Бикбулатова Е.М., Рощупко В.Ф., Ершов Ю.В., Цельмович О.Л. Гидрохимическая характеристика верхневолжских водохранилищ в меженный период 1997 г. Водные ресурсы, 2001, т. 28, №5, с. 606-614.

3. Бикбулатов Э.С., Скопинцев Б.А. Метод определения органического углерода в природных водах. Проблемы аналитической химии. Т.5. Методы анализа природных и сточных вод. М., Наука, 1977, с. 171-176.

4. Гапеева М.В., Гребенюк Л.П., Ершов Ю.В., Томилина И.И. Токсикологическая и тератогенная оценка загрязнения донных отложений нефтепродуктами и ртутью на примере водохранилищ Верхней и Средней Волги. Биология внутренних вод, 2001, №3, с. 85-91.

5. Довбня И.В. Высшая водная растительность оз. Неро. Современное состояние экосистемы оз. Неро, Рыбинск, 1991, с. 62-73.

6. Довбня И.В. Продукция гидрофильной растительности озера Неро. Инф. Бюл. ИБВВ РАН. 1995. №98, С. 13-16.

7. Ершов Ю.В. Содержание углеводородов в воде и грунтах оз. Плещеево. Функционирование озерных экосистем. 1983, Рыбинск, с. 27-38.

8. Ершов Ю.В. Оценка загрязненности воды и грунтов Шекснинского плеса Рыбинского водохранилища битумоидами и нефтепродуктами. Влияние стоков Череповецкого промузла на экологическое состояние Рыбинского водохранилища. 1990, Рыбинск, с. 12-19.

9. Ершов Ю.В., Баканов А.И., Бисеров В.И., Бикбулатова Е.М. Органическое вещество, биту-моиды и углеводороды в донных отложениях водохранилищ Волги и их влияние на макро-зообентос. Органическое вещество донных отложений волжских водохранилищ. 1993, С-Пб., Гидрометеоиздат, с. 74-92.

10. Лейте В. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод. 1975, М., Химия, 200с.

11. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде. 1975, Л., Химия, 455с.

12. Семенов А.Д. (ред). Руководство по химическому анализу вод суши. 1977, Л., Гидрометеоиздат, 541с.

13. Семенов А.Д., Страдомская А.Г., Павленко Л.Ф. Содержание и критерии идентификации естественных углеводородов в поверхностных водах. Гидрохимические материалы, 1977, т, 66, с. 96-103.

14. Синельников В.Е. Люминесцентный анализ природных и загрязненных вод. Обнинск, 1968, 90с.

15. Синельников В.Е. Люминесцентный анализ вод суши и моря. Обнинск, 1971, 170с.

16. Синельников В.Е., Ершов Ю.В., Ширшова А.И. Выделение органических веществ из пены, образующейся при экстракции 4-хлористым углеродом. Инф. бюл. ИБВВ АН СССР, 1973, №19, с. 63-65.

17. Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа вод.. М., 1974,783с.

18. Фортунатов М.А., Московский Б.Д. Озера Ярославской области и перспективы их хозяйственного использования. Ярославль, 1970, 388с.

19. Carlberg S.R., Skarstedt C.B. Determination of small amounts of non-polar hydrocarbons (oil) in sea water. J. Cons. Int. Explor. Мег., 1972, v. 34, № 3, p. 506-515.

20. Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. (Eds.) Water analysis. A practical guide to physico-chemical, chemical and microbiological water examination and quality assurance. 1988, Springer-Verlag. Berlin, 804 p.

21. Matsumoto G. Comparative study on organic constituents in polluted and unpolluted inland aquatic environments - IV. Indicators of hydrocarbon pollution for waters. J. Water Res., 1982, v.16, №11, p. 1521-1527.

22. Wangersky P.O., Zika R.G. The analysis of organic compounds in sea water. 1978, Report №3, National Research Council of Canada, №16566, 178 p.