

Э.Р. Зайнулгабидинов, А.М. Петров, А.А. Утомбаева, Ю.А. Игнатьев

Институт проблем экологии и недропользования АН РТ, comp05@mail.ru

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЛОХТОННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

Проведен сравнительный анализ четырех аналитических методов (инфракрасная спектроскопия, газовая хроматография, гравиметрия, потеря массы при прокаливании) определения концентрации аллохтонных соединений на примере серой лесной почвы, загрязненной разными дозами нефти. Измерения проводили через сутки и 90 дней после загрязнения. Показано, что количественные данные формируемого аналитического сигнала сильно разнятся, поскольку зависят от специфики используемого метода, начального уровня нефтяного загрязнения и времени выветривания. Результативность рассматриваемых методов можно расположить в следующем порядке: потеря при прокаливании > гравиметрия > газовая хроматография > инфракрасная спектроскопия. Для более корректной оценки содержания органических соединений нефти, изменения фракционного состава загрязнителя предлагается совместное использование различных аналитических инструментов.

Ключевые слова: нефтяное загрязнение; серые лесные почвы; инфракрасная спектроскопия; газовая хроматография; гравиметрия; потеря массы при прокаливании.

DOI: <https://doi.org/10.24852/2411-7374.2024.1.57.66>

Введение

Нефть представляет собой смесь большого количества органических соединений. Ее состав зависит от многих факторов, в частности, от геологического возраста, глубины залегания и состава вмещающих пород (Глазовская, 1988; Смирнов и др., 2020). Характеристики получаемых из нее продуктов меняются в зависимости от типа исходного нефтяного сырья и последующих процессов переработки.

В загрязненных почвах происходит изменение компонентного состава нефти в результате ее выветривания. Протекающие в почвах физико-химические и биологические процессы влияют на образование различных промежуточных полярных метаболитов, что еще больше усложняет и изменяет химический состав загрязнителя (Темердашев и др., 2016; Rojo, 2009; Maletic et al., 2011; Tang et al., 2012; Abbasian et al., 2015; Bruckberger et al., 2018; Khan et al., 2018).

Очень трудно выделить и идентифицировать каждый отдельный нефтяной компонент, поэтому для простой и быстрой оценки уровня нефтяного загрязнения в России используется такой показатель как нефтепродукты (НП). Он обозначает фракцию неполярных и малополярных углеводородов (УВ) нефти, растворимых в неполярном растворителе (например, н-гексан, четыреххло-

ристый углерод) и не сорбирующихся оксидом алюминия (Другов, Родин, 2000, 2013). Термин НП используется в аттестованных методиках выполнения измерений (ПНД Ф 16.1:2.2.2.2.3:3.64; ПНД Ф 16.1:2.2.22-98; ПНД Ф 16.1:2.21-98).

Используемый в настоящее время спектр аналитических инструментов служит для оценки различных классов нефтяных УВ, а разработанные для них стандарты имеют свою специфику. Как следствие, при измерении одних и тех же загрязненных нефтью образцов разными методами могут быть получены сильно отличающиеся, несопоставимые друг с другом результаты (Околенова и др., 2013; Туров и др., 2022; Sun et al., 2021).

Целью нашей работы является проведение сравнительных исследований четырех аналитических методов (инфракрасная (ИК) спектроскопия, газовая хроматография, гравиметрия, потеря массы при прокаливании (ППП)) при определении концентрации аллохтонного органического вещества (ОВ) в нефтезагрязненных почвенных образцах, которые экспонировались в сходных лабораторных условиях.

Материалы и методы исследований

В эксперименте использовалась серая лесная среднесуглинистая почва, характеристики которой представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики почвы
Table 1. Soil characteristics

C _{опр.} , % C _{орг.} , %	N _{вал.} , % N _{tot} , %	P _{под}	K _{под}	pH	Гранулометрический состав (мм), % Particle size (mm), %						
		P _{mob}	K _{mob}								
		мг/100 г mg/100g			1-0.25	0.25-0.05	0.05-0.01	0.01-0.005	0.005-0.001	<0.001	<0.01
2.8	0.21	10.3	8.1	6.25	0.2	42.7	22.4	18.4	8.9	7.3	34.6

Высушенную до воздушно-сухого состояния почву просеивали через сито с размером ячеек 1 мм. Почвенные образцы увлажняли до 30% от полной влагоемкости, выдерживали в течение суток в герметичном контейнере и тщательно перемешивали. В подготовленную таким образом почву вносилась сернистая нефть Ямашинского месторождения Республики Татарстан из расчета 15, 30, 50, 75 г/кг почвы (варианты В1, В2, В3 и В4, соответственно). После внесения нефти почвенные образцы выдерживали в течение суток в герметичных контейнерах, затем тщательно перемешивали и оставляли в открытом виде для выветривания на 90 дней. В качестве контроля (К) использовали аналогичным образом подготовленную и выдержанную в тех же условиях незагрязненную почву. Почвенные образцы инкубировали в лабораторных условиях при еженедельном перемешивании, температуре 20–25 °С и 30% влажности.

Содержание аллохтонного ОВ в исследуемых образцах определяли через сутки и после трехмесячной инкубации в лабораторных условиях. Сравнительная оценка полученных результатов аналитического измерения проводилась относительно количества внесенной в почву нефти.

ИК-спектрометрический метод

Определение содержания НП выполнено в соответствии с ПНД Ф 16.1:2.2.22–98 на концентратометре КН–2М. Для калибровки использовали ГСО №7248–94, в состав которого входят растворенные в четыреххлористом углеороде гексадекан, изооктан и бензол.

Гравиметрический метод

В основу измерения содержания НП положена методика ПНД Ф 16.1:2.2.2.3:3.64–10, в качестве органического растворителя использовали CCl₄.

Высушенные до воздушно-сухого состояния почвенные образцы весом 2 г помещали в бумажные контейнеры, сделанные из фильтра «синяя лента», и экстрагировали CCl₄ в плоскодонных колбах на 100 мл. Экстракцию НП осуществляли в ультразвуковой ванне (Sonorex super RK 100 SH, Bandelin electronic, Германия). Режим экстракции – 5-минутная ультразвуковая обработка в 10

мл CCl₄ при 40 °С с последующей фильтрацией экстракта через фильтр «белая лента». Операцию повторяли до получения первой порции прозрачного экстракта. Полученный суммарный экстракт упаривали до 1 мл и для отделения от полярных соединений пропускали через хроматографическую колонку с оксидом алюминия. После высушивания на воздухе в вытяжном шкафу массу остатка взвешивали на аналитических весах 1 класса точности (Vibra HTR220CE, Shinko Denshi Co. Ltd., Япония).

Газово-хроматографический метод

В основу определения содержания НП в почвенных образцах была положена методика ПНД Ф 16.1.38–02, в качестве органического растворителя использовали четыреххлористый углерод. Условия проведения экстракции были аналогичны с гравиметрическим методом. Количественный анализ проводили на газо-жидкостном хроматографе «Хроматэк Кристалл-5000», оснащенном пламенно-ионизационным детектором. Хроматографическое разделение осуществляли на капиллярной кварцевой колонке длиной 30 м и внутренним диаметром 0.255 мм. Толщина неподвижной жидкой фазы DB-1 0.25 мкм. В качестве газа-носителя использовали азот. Объем вводимой пробы 1 мкл. Условия хроматографирования: поток газа-носителя 0.9 мл/мин, расход водорода 20 мл/мин, расход воздуха 200 мл/мин; поддув инертного газа через детектор 20 мл/мин, деление потока 1:10; температура испарителя 300 °С, температура детектора 300 °С. Температура термостата колонок изменялась от 60 до 300 °С со скоростью 5 °С в минуту в течение 48 минут с последующим изотермическим режимом в течение 12 минут. Общее время анализа 60 минут.

Для калибровки применяли образец нефти, использовавшийся в качестве загрязнителя. Небольшое количество нефти взвешивали на аналитических весах 1 класса точности (Vibra HTR220CE, Shinko Denshi Co. Ltd., Япония), разводили в 25 мл CCl₄ и интенсивно встряхивали в течение 10 минут. После этого 10 мл получившегося раствора пропускали через хроматографическую колонку с оксидом алюминия, полученный экстракт хроматографировали. Содержание НП определяли

ли путем суммирования площадей всех пиков в интервале времен выхода углеводородов от C_{10} до C_{35} включительно.

Метод по потере массы при прокаливании (ППП)

В основе метода лежит определение разницы массы загрязненных нефтью и чистых образцов почвы после прокаливании их в течение 4 часов в муфельной печи при температуре 600 °С (Игнатев и др., 2018; Зайнулгабидинов и др., 2021). Для этого 1.5 г почвы помещали в фарфоровые тигли, высушивали в сушильном шкафу при 105 °С до постоянного веса и помещали в муфельную печь. Определенная этим методом сумма аллохтонного ОВ, может состоять как из неполярных НП, так и полярного аллохтонного ОВ, что позволяет охватить не только смолы и асфальтены, но и трансформированные на момент определения УВ нефти.

Результаты и их обсуждение

Результаты определения количественных показателей содержания ОВ нефти на начальном этапе выветривания (1 сутки) представлены в таблице 2. При этом газовой-хроматографическим и ППП методами в среднем определялось более

70% внесенного количества нефти независимо от начального уровня загрязнения. Сформированный гравиметрическим и ИК-спектрометрическим методами аналитический сигнал позволил выявить менее половины ОВ нефти.

Концентрации аллохтонного ОВ, определенные различными методами, показали зависимость от количества внесенной в почву нефти. Для вариантов В1 и В2 отношения максимальных показателей к минимальным достигали 3 и более раз. При высоком исходном содержании нефти (В3, В4) указанное соотношение снижалось.

Минимальные значения коэффициента вариации (КВ) характерны для ППП и гравиметрического методов. Для ИК-спектрометрического метода вариабельность определяемых концентраций была почти в 2 раза выше (табл. 2).

Таким образом, определяемая концентрация загрязнителя варьирует в зависимости от используемого аналитического метода и количества внесенной нефти. Наименьшие определяемые концентрации НП соответствуют косвенному ИК-спектрометрическому методу. Предполагается, что это связано с несоответствием состава используемого для калибровки стандартного образца реальному соотношению компонентов

Таблица 2. Количественные показатели измерения ОВ нефти ИК-спектрометрическим (ИК), газовой-хроматографическим (ГХ), гравиметрическим (ГМ) и ППП методами через 1 сутки после загрязнения

Table 2. Quantitative values of oil organic matter measurement of daily oil pollution by infrared spectrometric (IR), gas chromatography (GC), gravimetric (GM) and loss-on-ignition (LOI) methods in 1 day after pollution

Варианты Samples	Исходная концентрация, г/кг Initial concentration, g/kg	Аналитические методы определения Analytical methods of determination							
		ИК IR		ГХ GC		ГМ GM		ППП LOI	
		г/кг g/kg	%*	г/кг g/kg	%	г/кг g/kg	%	г/кг g/kg	%
B1	15	3.4	22.7	9.8	65.3	6.4	43.0	11.4	76.0
B2	30	7.8	26.0	25.2	84.0	16.0	53.3	21.6	72.0
B3	50	17.4	34.8	41.3	82.6	24.6	49.2	37.8	75.6
B4	75	22.3	29.7	54.8	73.1	35.3	47.0	55.1	73.5
Среднее значение, % Mean, %			28.3		76.3		48.1		74.3
Коэффициент вариации, % Coefficient of variation, %			18.4		11.5		9.0		2.5

*Доля определяемого ОВ нефти, %
Detectable organic matter share of oil, %

загрязнителя. Относительно низкое определяемое количество ОВ нефти гравиметрическим методом связано с необходимостью выпаривания образца на стадии пробоподготовки, в результате чего может теряться часть легколетучей фракции нефти. Наиболее корректные значения, соответствующие количеству внесенной нефти, отмечаются при использовании метода ППП. Однако при предварительной термической обработке проб при 105 °С часть легких фракций нефти также улетучивается, что приводит к занижению полученных результатов аллохтонного ОВ.

Через сутки после внесения нефти в почву определяемые концентрации загрязнителя, полученных соответствующими аналитическими методами, располагаются в следующем порядке: газовая хроматография $\geq$ ППП $>$ гравиметрия $>$ ИК-спектрометрия, при этом значение КВ увеличивается в ряду ППП $>$ гравиметрия $>$ газовая хроматография $>$ ИК-спектрометрия.

Остаточное содержание ОВ нефти после 90-дневной экспозиции почв, измеренные различными методами, приведены в таблице 3. В среднем из почв извлекалось не более 40% от внесенного количества нефти, что связано, в первую очередь, с естественной биodeградацией нефти в почвенных образцах за исследуемый период. Сравнительно высокие результаты были получены методами прямого измерения – ППП и гравиметрическим. Аналитическими техниками, для которых необходима калибровка относительно растворов с заранее заданными характеристика-

ми, определялось менее 25% от внесенной нефти. Наиболее существенное снижение аналитического отклика отмечено для метода газовой хроматографии. Если на начальном этапе им определялось более 75% от внесенной нефти (табл. 2), то после длительной экспозиции определяемая концентрация в среднем снизилась почти в 3 раза.

К концу эксперимента разброс определяемых концентраций ОВ нефти имел обратную зависимость от уровня начального загрязнения. При минимальном его уровне (В1) зафиксировано расхождение количественных показателей, определяемых различными методами, более чем в 5 раз. Для варианта В4 (максимальное начальное загрязнение) разброс между полученными значениями к концу эксперимента наоборот снизился с 2.5 в начале до 1.7 раза. Максимальные концентрации загрязнителя в вариантах В1 и В4 были определены методом ППП, а минимальные – ИК методом (табл. 3).

В выветренных нефтезагрязненных образцах почв произошло увеличение значений КВ содержания аллохтонного ОВ для всех рассматриваемых методов. Если для «свежего» нефтяного загрязнения он не превышал 20%, то после 90-дневной экспозиции КВ увеличился в 2.1–4.5 раза, при этом оставаясь минимальными для прямых методов измерения (гравиметрический и ППП методы).

Рост вариабельности определяемых концентраций загрязнителя, вероятно, связан с непропорциональной степенью деградации нефти в

Таблица 3. Количественные показатели измерения ОВ нефти ИК-спектрометрическим (ИК), газово-хроматографическим (ГХ), гравиметрическим (ГМ) и ППП методами через 90 суток после загрязнения

Table 3. Quantitative values of oil organic matter measurement after 90 days oil pollution by infrared spectrometric (IR), gas chromatography (GC), gravimetric (GM) and loss-on-ignition (LOI) methods in 90 days after pollution

Варианты Samples	Исходная концентрация НП, г/кг Initial concentration, g/kg	Аналитические методы определения Analytical methods of detection							
		ИК IR		ГХ GC		ГМ GM		ППП LOI	
		г/кг g/kg	%*	г/кг g/kg	%*	г/кг g/kg	%*	г/кг g/kg	%*
B1	15	1.4	9.3	3.3	21.7	5.6	37.4	7.5	49.7
B2	30	6.3	20.9	4.1	13.6	11.4	37.9	17.5	58.3
B3	50	9.5	19.0	17.2	34.3	24.1	48.3	31.9	63.8
B4	75	28.6	38.1	29.9	39.9	41.6	55.5	47.8	63.8
Среднее значение, % Mean, %			21.9		27.4		44.8		58.9
Коэффициент вариации, % Coefficient of variation, %			54.8		43.6		19.5		11.3

*Доля определяемого ОВ нефти, %
Detectable organic matter share of oil, %

почвенных образцах с различными уровнями начального загрязнения. Через сутки после загрязнения концентрация аллохтонного ОВ в варианте В4 с максимальной дозой внесения нефти в 4.8–6.6 раза превышала аналогичные значения для варианта В1. В целом это соответствовало 5-кратной разнице между минимальным и максимальным количествами внесенной в почву нефти. Через 90 дней соотношение В4/В1 увеличилось до 6.4–20.4, что связано с относительно большим снижением определяемых концентраций загрязнителя в варианте с минимальным количеством внесенной нефти. Для косвенных методов (ИК-спектрометрия и газовая хроматография) расхождение между измеренными концентрациями было выше, чем для прямых (гравиметрический и ППП).

В конце эксперимента результативность рассматриваемых методов, согласно определяемому количеству загрязнителя и показателю КВ располагается в следующем порядке: ППП > гравиметрия > газовая хроматография > ИК-спектрометрия.

Таким образом, ни один из рассмотренных аналитических методов не может быть использован в качестве неселективной и неспецифической операции для измерения уровня загрязнения почв нефтью и НП.

ИК-спектрометрический метод является арбитражным инструментом для скрининга различных типов нефтяных загрязнений. В данном эксперименте им были определены низкие, относительно других методов, концентрации НП в почвенных образцах. Особенно это проявилось при оценке остаточного уровня загрязнения после 90-дневного инкубирования проб. Здесь источником ошибки при выполнении аналитических измерений выступает используемый в калибровке государственный стандартный образец, который может не совпадать по составу с исследуемым загрязнителем (Федорова и др., 2014; Туров и др., 2022; Vershinin et al., 2016). Кроме того, индивидуальные нефтяные УВ имеют различные характеристики ИК поглощения (Schwartz et al., 2012; Nadim et al., 2002). Например, ПНД Ф 16.1:2.2.22–98 прямо указывает, что он не обеспечивает получение результатов анализа с характеристиками принятой погрешности при определении легких фракций УВ (бензина, лигроина), а также некоторых индивидуальных соединений, входящих в состав нефти. Заниженные концентрации НП, определяемые ИК-спектрометрическим методом, могут быть также связаны и с недостаточной эффективностью извлечения высокомолекулярных углеводородов (Adeniji et al.,

2017; Schwartz et al., 2012). Этот феномен известен и характерен для сильно выветренного нефтяного загрязнения (Pikovskii et al., 2017).

Использование метода газовой хроматографии оправдано при условии соответствия относительного содержания нормальных алканов профилю парафинов исходной нефти (ПНД Ф 16.1.38–02). Анализ полученных результатов выявил значительную зависимость формирования аналитического отклика от срока экспозиции нефтезагрязненной почвы. Определяемая на 90-е сутки концентрация НП снизилась в среднем примерно в 3 раза при сравнении с данными полученными через сутки после загрязнения. Это может быть связано со значительным изменением состава нефтяных углеводородов для вариантов с низким уровнем загрязнения (В1 и В2). Быстрое восстановление активности аборигенной микрофлоры ускоряет процессы микробиологического окисления в почве и приводит к увеличению доли полярных соединений. Калибровка с использованием образца нефти, не подвергнутой аналогичным процессам трансформации, может служить причиной ошибки измерения, поскольку состав нефтяного загрязнения почв может сильно измениться в результате выветривания.

Метод газовой хроматографии является достаточно трудоемким, но он имеет ряд преимуществ. Он, в частности, способен предоставить дополнительную информацию в виде профиля распределения УВ нефти, что может быть полезно для подбора необходимых приёмов рекультивации и эффективности их применения (Игнатьев и др., 2014; Зайнулгабидинов и др., 2016; Зайнулгабидинов и др., 2021).

На рисунке в качестве примера представлены хроматограммы экстракта из почвенных образцов В2 с исходной концентрацией нефти 15 г/кг через сутки и через 90 дней после загрязнения. Для «свежего» нефтяного загрязнения, определяемый диапазон алканов состоял от C_{11} до C_{35} . После 90-дневной экспозиции отмечена элиминация низкомолекулярных гомологов C_{11} – C_{12} . Выявляются «нафтеновые горбы», которые представляют собой неразделенную сложную смесь органических соединений алифатического и нафтенового рядов, характерных для нефтей, подвергшейся сильной биodeградации (Воробьева, Петров, 2003).

Гравиметрический метод обычно рассматривается как наиболее подходящий инструмент для измерения сильно выветренных загрязнений и высокомолекулярной нефти (Sun et al., 2021). Меньшие по значению показатели для выветренных загрязненных почв можно объяснить снижением

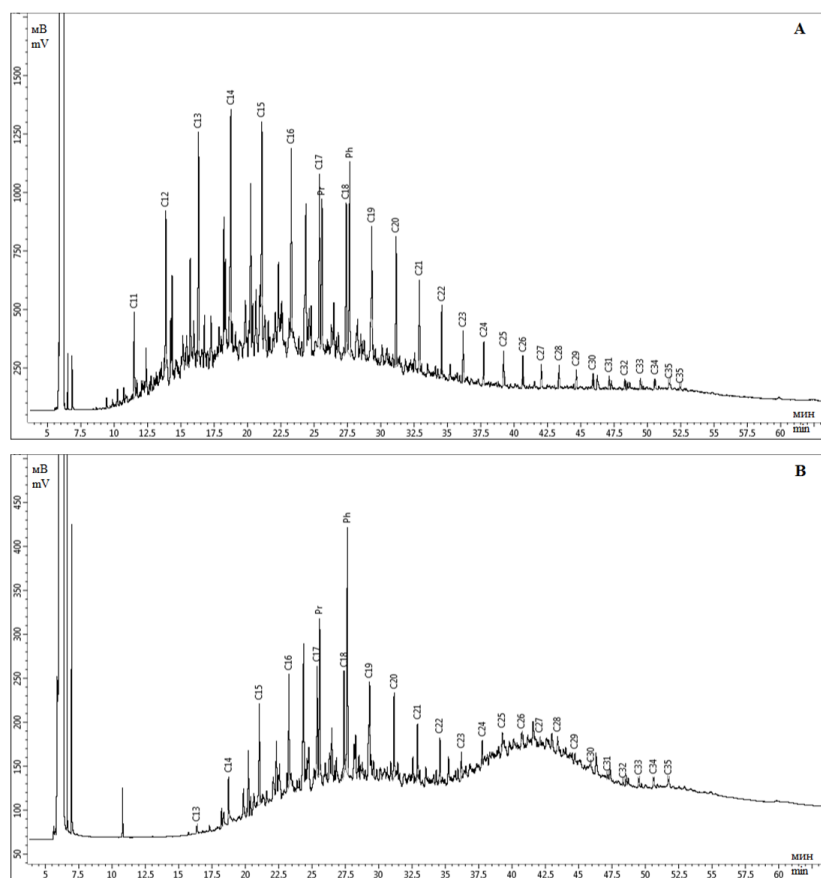


Рис. Хроматограммы почвы, загрязненной нефтью:
А – через 1 день, В – через 90 дней после загрязнения
Fig. Chromatograms of soil contaminated by crude oil:
А – 1 day, В – 90 days after contamination

количества неполярной фракции нефтяных углеводородов за счет микробиологического окисления. Однако тяжелая часть нефти, представленная смолами и асфальтенами, а также образовавшиеся промежуточные полярные метаболиты не учитываются, что служит существенным ограничением для формирования реальной картины остаточного загрязнения и выбора дальнейшей стратегии для восстановления нарушенных почв. Учитывая, что это метод прямого измерения и он не требует выполнения промежуточных операций для определения концентрации загрязнителя, в этом случае можно более корректно определить скорость трансформации неполярной фракции УВ и ее зависимость от почвенных условий.

Метод ППП является относительно простым и дешёвым, не требующим высокой квалификации оператора и специализированного аналитического оборудования (Konen et al., 2002; Touch et al., 2017; Зайнулгабидинов и др., 2021). Одним из его ограничений является невозможность определения легколетучих УВ. Как было показано ранее (табл. 2), разница между количеством внесенной нефти и определяемым количеством загрязнителя

составляет порядка 25%. Для выветренных нефтезагрязненных почв, где отсутствуют легколетучие фракции УВ, можно ожидать, что остаточное содержание загрязнителя будет относительно близким к его реальной концентрации в почвенных образцах.

Методом ППП во всех образцах определялись остаточные концентрации загрязнителя, максимально приближенные к фактически внесенным в почву количествам нефти. Это связано с возможностью определения суммарного количества неполярной и полярной группы органических молекул в нефтезагрязненных образцах, а также ароматических соединений, смол и асфальтенов, которые наиболее устойчивы к микробиологическому разложению. В природных условиях именно эти фракции нефти требуют максимального времени для деструкции (Туров др., 2022). Низкие значения коэффициента вариации как в начале, так и в конце эксперимента указывают на сравнительно высокую эффективность данного аналитического метода.

Заключение

В условиях лабораторного эксперимента проведен сравнительный анализ четырех аналитических методов (ИК-спектрометрия, газовая хроматография, гравиметрия, ППП) определения концентрации ОВ нефти. Показано, что количественные показатели формируемого аналитического сигнала зависят от специфики применяемого метода, начального уровня нефтяного загрязнения и времени его выветривания. Причиной искажения количественных значений содержания нефти в почве возможно служит применение стандартов, которые могут не совпадать по составу с исследуемым загрязнителем, особенно для почв, подвергшихся биохимической трансформации в результате длительного времени.

Близкими к реальному содержанию нефти в почве были концентрации, полученные методом газовой хроматографии на начальном этапе загрязнения. Гравиметрический метод и метод высокотемпературного прокалывания образца почв можно рассматривать в качестве наиболее подходящих аналитических процедур для диагностики

сильно выветренных нефтяных загрязнений.

Из рассматриваемых аналитических инструментов ИК-спектрометрическим методом определялись минимальные концентрации НП при максимальных показателях вариации. Тем не менее, он является быстрым и относительно недорогим инструментом для скрининга нефтяных загрязнений.

Для реальной оценки нефтяного загрязнения, анализа изменения его фракционного состава, предлагается совместное использование различных аналитических методов, что позволит более корректно оценить содержание ОВ нефти, эффективность применяемых рекультивационных приемов и спрогнозировать дальнейшие действия.

Список литературы

1. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов. М.: Высшая школа, 1988. 328 с.
2. Вершинин В.И., Антонова Т.В., Федорова М.А. Надежность интегральных показателей как оценок суммарных содержаний углеводов и фенолов в природных и сточных водах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79, №10. С. 3–12.
3. Воробьева Н.С., Петров А.А. «Неразделяемая» смесь углеводов нефти // Нефтехимия. 2003. Т. 43, № 1. С. 3–6.
4. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. Практическое руководство. СПб: Анатолия, 2000. 250 с.
5. Другов Ю.С., Родин А.А. Анализ загрязненной почвы и опасных отходов. М.: Бином, 2013. 469 с.
6. Завгородняя Ю.А., Степанова А.А., Трофимов С.Я., Фарходов Ю.Р., Первакова В.Н., Соколова Т.А., Аптикаев Р.С. Влияние внесения глинистых минералов, минеральных удобрений и мелиоранта на разложение органических поллютантов в нефтезагрязненном песке в условиях модельного опыта // Вестник Московского университета. Сер. 17. Почвоведение. 2017. №1. С. 39–46.
7. Зайнулгабидинов Э.Р., Игнатьев Ю.А., Петров А.М. Хабибуллин Р.Э. Влияние длительности инкубации на состав нормальных углеводов при разных уровнях начального содержания нефти в почве // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т. 19, №10. С. 56–60.
8. Зайнулгабидинов Э.Р., Игнатьев Ю.А., Петров А.М. Оптимизация метода потери массы при прокаливании для определения остаточного содержания органических соединений нефти в загрязненных почвах // Российский журнал прикладной экологии. 2021. №1. С. 56–60. doi: 10.24411/24411-7374-2020-10043.
9. Зайнулгабидинов Э.Р., Игнатьев Ю.А., Петров А.М. Влияние фиторемедиации на профиль углеводов нефти в аллювиальных дерновых почвах // Российский журнал прикладной экологии. 2021. №2. С. 64–71. doi: 10.24852/2411-7374.2021.2.53.60.
10. Игнатьев Ю.А., Зайнулгабидинов Э.Р., Петров А.М. Изменение углеводородного состава нефтезагрязненной дерново-подзолистой почвы в стандартизованных условиях инкубации // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, №15. С. 256–260.
11. Игнатьев Ю.А., Зайнулгабидинов Э.Р., Петров А.М. Применение метода прокалывания для определения содержания аллохтонных углеводов нефти в серых лесных почвах // Российский журнал прикладной экологии. 2018. №3. С.34–37.
12. Околелова А.А., Желтобрюхов В.Ф. Особенности определения и нормирования нефтепродуктов в почвах. // Естественно-гуманитарные исследования. 2013. Т. 1, №1. С.12–18.
13. Петров А.М., Зайнулгабидинов Э.Р., Шагидуллин Р.Р., Иванов Д.В., Кузнецова Т.В., Каримуллин Л.К. Разработка нормативов допустимого остаточного содержания нефти и продуктов ее трансформации в почвах для земель лесного фонда Республики Татарстан // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16, №20. С. 265–270.
14. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.64–10. Методика измерения массовой доли нефтепродуктов в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, отходов производства и потребления гравиметрическим методом.
15. ПНД Ф 16.1:2.2:2.22–98. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органоминеральных, органо-минеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии.
16. ПНДФ 16.1:2.21–98. Количественный химический анализ почв и отходов. Методика измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02».
17. ПНДФ 16.1.38–02. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почвы методом капиллярной газо-жидкостной хроматографии.
18. Смирнов А.А., Зайнулгабидинов Э.Р., Петров А.М., Игнатьев Ю.А. Экологический анализ окружающей среды при загрязнении нефтью и нефтепродуктами: аналитические и биологические методы контроля. Магадан: Изд-во СВГУ, 2020. 155 с.
19. Термешев З.А., Павленко Л.Ф., Корпакова И.Г., Ермакова Я.С., Экилик В.С. О некоторых методических аспектах оценки нефтяного загрязнения водных объектов с учетом деградации нефтепродуктов во времени // Аналитика и контроль. 2016. Т. 20, №3. С. 225–235. doi: 10.15826/analitika.2016.20.3.006.
20. Туров Ю.П., Гузиева М.Ю., Лазарев Д.А., Петрова Ю.Ю., Жданова Г.О., Стом Д.И. Изучение процессов сорбции и удаления углеводов нефти из образцов почвы // Почвоведение. 2022. №6. С. 747–758. doi: 10.31857/S0032180X22060156.
21. Федорова М.А., Усова С.В., Вершинин В.И. Точность ИК-спектрометрических оценок суммарного содержания углеводов в их модельных смесях при различных способах измерения обобщенного аналитического сигнала // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18, №1. С. 91–98. doi: 10.15826/analitika.2014.18.1.010.
22. Abbasian F., Lockington R., Mallavarapu M., Naidu R. Comprehensive review of aliphatic hydrocarbon biodegradation by bacteria // Applied biochemistry and biotechnology. 2015. Vol. 176. P. 670–699. doi: 10.1007/s12010-015-1603-5.
23. Adeniji A. O., Okoh, O. O., Okoh, A. I. Analytical methods for the determination of the distribution of total petroleum hydrocarbons in the water and sediment of aquatic systems: A review // Journal of chemistry. 2017. P. 1–13. doi: 10.1155/2017/5178937.
24. Bruckberger M., Bastow T., Morgan M., Gleeson D., Banning N., Davis G., Puzon G. Biodegradability of polar compounds formed from weathered diesel // Biodegradation. 2018. Vol. 29, №5. P. 443–461. doi: 10.1007/s10532-018-9841-1
25. Konen M.E., Jacobs P.M., Burras C.L., Talaga B.J., Mason J.A. Equation for predicting soil organic carbon using loss-on-ignition for north central US soils // Soil science society of America journal. 2002. Vol. 66. P. 1878–1881. doi: 10.2136/sssaj2002.1878.

26. Khan M. A.I., Biswas B., Smith E., Naidu R., Meghara, M. Toxicity assessment of fresh and weathered petroleum hydrocarbons in contaminated soil—A review // *Chemosphere*. 2018. Vol. 212. P. 755–767. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.08.094.
27. Maletic S.P., Dalmacija B.D., Roncevic S.D., Agbaba J.R., Perovic S.D. Impact of hydrocarbon type, concentration and weathering on its biodegradability in soil // *Journal of environmental science and health. Part a. Toxic/hazardous substances & environmental engineering*. 2011. Vol. 46. P. 1042–1049. doi: 10.1080/10934529.2011.590380.
28. Nadim F., Liu S.L., Hoag G.E., Chen J.P., Carley R.J., Zack P.A. Comparison of spectrophotometric and gas chromatographic measurements of heavy petroleum products in soil samples // *Water air and soil pollution*. 2002. Vol. 134. P. 97–109. doi: 10.1023/A:1014118617107.
29. Pikovskii Y.I., Korotkov L.A., Smirnova M.A., Kovach R.G. Laboratory analytical methods for the determination of the hydrocarbon status of soils (a review) // *Eurasian soil science*. 2017. Vol. 50. P. 1125–1137. doi: 10.1134/S1064229317100076.
30. Rojo F. Degradation of alkanes by bacteria. Minireview // *Environmental microbiology*. 2009. Vol. 11. P. 2477–2490. doi: 10.1111/j.1462–2920.2009.01948.x.
31. Schwartz G., Ben–Dor E., Eshel G. Quantitative Analysis of total petroleum hydrocarbons in soils: Comparison between reflectance spectroscopy and solvent extraction by 3 certified laboratories // *Applied and environmental soil science*. 2012. P. 1–11. doi: 10.1155/2012/751956.
32. Sun Y., Ma J., Yue G., Liu S., Liu H., Song Q., Wu B. Comparisons of four methods for measuring total petroleum hydrocarbons and short-term weathering effect in soils contaminated by crude oil and fuel oils // *Water, air and soil pollution*. 2021. Vol. 232. 381. doi: 10.1007/s11270–021–05341–7.
33. Tang J., Lu X., Sun, Q., Zhu W. Aging effect of petroleum hydrocarbons in soil under different attenuation conditions // *Agriculture, ecosystems & environment*. 2012. Vol. 149. P. 109–117. doi: 10.1016/j.agee.2011.12.020.
34. Touch N., Hibino T., Takata H., Yamaji S. Loss on ignition – based indices for evaluating organic matter characteristics of littoral sediments // *Pedosphere*. 2017. Vol. 27. P. 978–984. doi: 10.1016/S1002–0160(17)60487–9.
35. Vershinin V.I., Petrov S. V. The estimation of total petroleum hydrocarbons content in waste water by IR spectrometry with multivariate calibrations // *Talanta*. 2016. Vol. 148. P. 163–169. doi: 10.1016/j.talanta.2015.10.076.
36. Yang Z., Wang Z., Yang C., Hollebone B. P., Brown C., Landriault M. Evaluation of total petroleum hydrocarbons (tph) measurement methods for assessing oil contamination in soil // *Environmental forensics*. 2013. Vol. 14, №3. P. 193–203. doi: 10.1080/15275922.2013.814180.
4. Drugov Ju.S., Rodin A.A. *Ekologicheskie analizy pri razlivah nefi i nefteproduktov. Prakticheskoe rukovodstvo* [Environmental analysis for oil and oil product spills. A practical guide]. Saint-Petersburg: Anatolia, 2000. 250 p.
5. Drugov Ju.S., Rodin A.A. *Analiz zagryaznennoj pochvy i opasnykh othodov* [Analysis of contaminated soil and hazardous waste]. Saint-Petersburg: Binom, 2013. 469 p.
6. Zavgarodnjaja Ju.A., Stepanova A.A., Trofimov S.Ja., Farhodov Ju.R., Pervakova V.N., Sokolova T.A., Aptikaev R.S. Vliyanie vneseniya glinistykh mineralov, mineral'nykh udobrenii i melioranta na razlozhenie organicheskikh pollyutantov v neftezagryaznennoy peske v usloviyakh model'nogo opyta [Effect of combined application of clays, mineral fertilizers and liming on the decomposition of oil products in acid oil-polluted sand (a model experiment)] // *Vestnik Moskovskogo universiteta, Ser. 17. Pochvovedenie* [Bulletin of the Moscow state university, ser. 17. Pedology]. 2017. № 1. P. 39–46.
7. Zajnulgabidinov E.R., Ignat'ev Yu.A., Petrov A.M. Habibullin R.E. Vliyanie dlitel'nosti inkubatsii na sostav normal'nykh uglevodorodov pri raznykh urovnnyakh nachal'nogo soderzhaniya nefi v pochve [Effect of incubation duration on the composition of normal hydrocarbons at different levels of initial oil content in soil] // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan technological university]. 2016. Vol. 19, No 10. P. 56–60.
8. Zajnulgabidinov E.R., Ignat'ev Yu.A., Petrov A.M. Optimizatsiya metoda poteri massy pri prokalivani dlya opredeleniya ostatocnogo soderzhaniya organicheskikh soedineniy nefi v zagryaznennykh pochvakh [Optimizing of the lost-on-ignition method for determining the residual content of organic oil compounds in contaminated soils] // *Rossiiskii zhurnal prikladnoi ekologii* [Russian journal of applied ecology]. 2021. No 1. P. 64–71. doi: 10.24411/24411–7374–2020–10043
9. Zajnulgabidinov E.R., Ignat'ev Yu.A., Petrov A.M. Vliyanie fitoremediatsii na profil' uglevodorodov nefi v allyuvial'nykh dernovykh pochvakh [Influence of phytoremediation on the profile of oil hydrocarbons in alluvial soddy soils] // *Rossiiskii zhurnal prikladnoi ekologii* [Russian journal of applied ecology]. 2021. No 2. P. 64–71. doi: 10.24852/2411–7374.2021.2.53.60
10. Ignat'ev Yu.A., Zajnulgabidinov E.R., Petrov A.M. Izmenenie uglevodorodnogo sostava neftezagryaznennoj derno-vo-podzolistoj pochvy v standartizirovannykh usloviyakh inkubatsii [Changes in the hydrocarbon composition of oil-contaminated soddy-podzolic soil under standardized incubation conditions] // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan technological university]. 2014. Vol. 17, №15. P. 256–260.
11. Ignat'ev Yu.A., Zajnulgabidinov E.R., Petrov A.M. Primenenie metoda prokalivaniya dlya opredeleniya allokhthonnykh uglevodorodov nefi v pochvakh [Application of the lost-on-ignition method for determining the content of allochthonous hydrocarbons of oil in soils] // *Rossiiskii zhurnal prikladnoi ekologii* [Russian journal of applied ecology]. 2018. No 3. P. 34–37.
12. Okolelova A.A., Zheltobryuhov V.F. Osobennosti opredeleniya i normirovaniya nefteproduktov v pochvakh [Features of determination and rationing of petroleum hydrocarbons in soils] // *Estestvenno-gumanitarnye issledovaniya* [Natural and humanitarian research]. 2013. Vol. 1. No 1. P.12–18.
13. Petrov A.M., Zajnulgabidinov E.R., Shagidullin R.R., Ivanov D.V., Kuznecova T.V., Karimullin L.K. Razrabotka normativov dopustimogo ostatocnogo soderzhaniya nefi i produktov ee transformatsii v pochvakh dlya zemel' lesnogo fonda Respubliki Tatarstan [Development of standards for permissible residual content of oil and products of its transformation in the soil for the lands of the forest fund of the Republic of Tatarstan] // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin

References

1. Glazovskaya M.A. *Geokhimiya prirodnnykh i tekhnogennykh landshtaftov* [Geochemistry of natural and anthropogenic landscapes]. Moscow: Vysshaya shkola, 1988. 328 p.

2. Vershinin V.I., Antonova T.V., Fedorova M.A. Nadezhnost' integral'nykh pokazatelej kak ocenok summarnykh soderzhanij uglevodorodov i fenolov v prirodnnykh i stochnykh vodakh [Reliability of integral indicators as estimates of total hydrocarbon and phenol content in natural and wastewater] // *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. [Factory laboratory. Diagnostics of materials]. 2013. Vol. 79, №10. C. 3–12.

3. Vorob'eva N.S., Petrov A.I.A. «Unresolved mixture» of petroleum hydrocarbons [The "Unresolved mixture" of petroleum hydrocarbons] // *Neftekhimiya* [Petroleum Chemistry]. 2003. Vol. 43, №1. P. 3–6.

of the Kazan technological university] 2013. Vol. 16, No 20. P. 265–270.

14. PND F 16.1:2.2.2.2.3:3.64–10. Metodika izmereniya massovoi doli nefteproduktov v probakh pochv, gruntov, donnykh otlozhenii, ilov, osadkov stochnykh vod, otkhodov proizvodstva i potrebleniya gravimetricheskimi metodami [Methods for measuring the mass fraction of petroleum products in samples of soils, grounds, sediments, silts, sewage sludge, production, and consumption waste by the gravimetric method].

15. PND F 16.1:2.2.2.2.3:3.64–10. Metodika vypolneniya izmerenij massovoi doli nefteproduktov v mineral'nykh, organogennykh, organo-mineral'nykh pochvakh i donnykh otlozheniyakh metodom IK–spektrometrii [The technique for measuring the mass fraction of petroleum products in mineral, organogenic, organomineral soils and sediments by IR spectrometry].

16. PND F 16.1:2.2.2.2.3:3.64–10. Kolichestvennyi khimicheskii analiz pochv i otkhodov. Metodika izmerenii massovoi doli nefteproduktov v probakh pochv i gruntov fluorimetricheskimi metodami na analizatore zhidkosti «Flyuorat-02» [Quantitative chemical analysis of soil and waste. Methods for measuring the mass fraction of petroleum products in soil and soil samples by the fluorimetric method on a fluid analyzer «Fluorat-02»].

17. PND F 16.1:2.2.2.2.3:3.64–10. Metodika vypolneniya izmerenij massovoi doli nefteproduktov v probakh pochv metodami kapillyarnoi gazo-zhidkostnoi hromatografii [Methods for measuring the mass fraction of petroleum products in soil samples by capillary gas-liquid chromatography].

18. Smirnov A.A., Zajnul'gabinov E.R., Petrov A.M., Ignat'ev Yu.A. Ekologicheskii analiz okruzhayushchei sredy pri zagryaznenii nef'tyu i nefteproduktami: analiticheskie i biologicheskie metody kontrolya: uchebnoe posobie [Ecological analysis of the environment under oil and oil products pollution: analytical and biological methods of control]. Magadan, 2020. 155 p.

19. Temerdashev Z.A., Pavlenko L.F., Korpakova I.G., Ermakova Ya.S., Ekilik V.S. O nekotorykh metodicheskikh aspektakh otsenki nef'tyanogo zagryazneniya vodnykh ob'ektov s uchetom degradatsii nefteproduktov vo vremeni [Some methodological aspects of oil pollution evaluation of water bodies based on the degradation of petroleum products over time] // Analitika i kontrol' [Analytics and control]. 2016. Vol. 20, No 3. P. 225–235. doi: 10.15826/analitika.2016.20.3.006.

20. Turov Yu.P., Guznyaeva M.YU., Lazarev D.A., Petrova YU.YU., Zhdanova G.O., Stom D.I. Izuchenie processov sorbtsii i udaleniya uglevodorodov nef'ti iz obrazcov pochvy [Study of the process of sorption and removal of oil hydrocarbons in soil samples] // Pochvovedenie [Soil science]. 2022. No 6. P. 747–758. doi: 10.31857/S0032180X22060156.

21. Fedorova M.A., Usova S.V., Vershinin V.I. Tochnost' IK–spektrometricheskikh otsenok summarnogo soderzhaniya uglevodorodov v ikh model'nykh smesnykh pri razlichnykh sposobakh izmereniya obobshchennogo analiticheskogo signala [The accuracy of IR–spectrometric estimations for total hydrocarbon concentration of model mixtures with different methods to measure the generalized analytical signal] // Analitika i kontrol' [Analytics and control]. 2014. Vol. 18, No 1. P. 91–98. doi: 10.15826/analitika.2014.18.1.010

22. Abbasian F., Lockington R., Mallavarapu M., Naidu R. Comprehensive review of aliphatic hydrocarbon biodegradation by bacteria // Applied biochemistry and biotechnology. 2015. Vol. 176. P. 670–699. doi: 10.1007/s12010-015-1603-5.

23. Adeniji A. O., Okoh, O. O., Okoh, A. I. Analytical methods for the determination of the distribution of total petroleum hydrocarbons in the water and sediment of aquatic systems: A review // Journal of chemistry. 2017. P. 1–13. doi: 10.1155/2017/5178937.

24. Bruckberger M., Bastow T., Morgan M., Gleeson D.,

Banning N., Davis G., Puzon G. Biodegradability of polar compounds formed from weathered diesel // Biodegradation. 2018. Vol. 29, No 5. P. 443–461. doi: 10.1007/s10532-018-9841-1.

25. Konen M.E., Jacobs P.M., Burras C.L., Talaga B.J., Mason J.A. Equation for predicting soil organic carbon using loss-on-ignition for north central US soils // Soil science society of America journal. 2002. Vol. 66. P. 1878–1881. doi: 10.2136/sssaj2002.1878.

26. Khan M. A.I., Biswas B., Smith E., Naidu R., Meghara, M. Toxicity assessment of fresh and weathered petroleum hydrocarbons in contaminated soil—A review // Chemosphere. 2018. Vol. 212. P. 755–767. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.08.094.

27. Maletic S.P., Dalmacija B.D., Roncevic S.D., Agbaba J.R., Perovic S.D. Impact of hydrocarbon type, concentration and weathering on its biodegradability in soil // Journal of environmental science and health. Part a. Toxic/hazardous substances & environmental engineering. 2011. Vol. 46. P. 1042–1049. doi: 10.1080/10934529.2011.590380.

28. Nadim F., Liu S.L., Hoag G.E., Chen J.P., Carley R.J., Zack P.A. comparison of spectrophotometric and gas chromatographic measurements of heavy petroleum products in soil samples // Water air and soil pollution. 2002. Vol. 134. P. 97–109. doi: 10.1023/A:1014118617107.

29. Pikovskii Y.I., Korotkov L.A., Smirnova M.A., Kovach R.G. Laboratory analytical methods for the determination of the hydrocarbon status of soils (a review) // Eurasian soil science. 2017. Vol. 50. P. 1125–1137. doi: 10.1134/S1064229317100076.

30. Rojo F. Degradation of alkanes by bacteria. Minireview // Environmental microbiology. 2009. Vol. 11. P. 2477–2490. doi: 10.1111/j.1462-2920.2009.01948.x.

31. Schwartz G., Ben-Dor E., Eshel G. Quantitative Analysis of total petroleum hydrocarbons in soils: Comparison between reflectance spectroscopy and solvent extraction by 3 certified laboratories // Applied and environmental soil science. 2012. P. 1–11. doi: 10.1155/2012/751956.

32. Sun Y., Ma J., Yue G., Liu S., Liu H., Song Q., Wu B. Comparisons of four methods for measuring total petroleum hydrocarbons and short-term weathering effect in soils contaminated by crude oil and fuel oils // Water, air and soil pollution. 2021. Vol. 232. 381. doi: 10.1007/s11270-021-05341-7.

33. Tang J., Lu X., Sun, Q., Zhu W. Aging effect of petroleum hydrocarbons in soil under different attenuation conditions // Agriculture, ecosystems & environment. 2012. Vol. 149. P. 109–117. doi: 10.1016/j.agee.2011.12.020.

34. Touch N., Hibino T., Takata H., Yamaji S. Loss on ignition – based indices for evaluating organic matter characteristics of littoral sediments // Pedosphere. 2017. Vol. 27. P. 978–984. doi: 10.1016/S1002-0160(17)60487-9.

35. Vershinin V.I., Petrov S. V. The estimation of total petroleum hydrocarbons content in waste water by IR spectrometry with multivariate calibrations // Talanta. 2016. Vol. 148. P. 163–169. doi: 10.1016/j.talanta.2015.10.076.

36. Yang Z., Wang Z., Yang C., Hollebone B. P., Brown C., Landriault M. Evaluation of total petroleum hydrocarbons (tph) measurement methods for assessing oil contamination in soil // Environmental forensics. 2013. Vol. 14, No 3. P. 193–203. doi: 10.1080/15275922.2013.814180.

Zaynul'gabinov E.R., Petrov A.M., Utombaeva A.A., Ignatiev Yu.A., **Comparative analysis of analytical methods for detection of allochthonous organic matter of oil-contaminated soils.**

We compared four analytical methods (infrared spectrometry, chromatography, gravimetry, mass

loss on ignition) for detection concentration of oil allochthonous compounds. It was the case study of gray forest soil contaminated with different doses of oil. We carried out the measurements in a 1 day and 90 days after pollution. Quantitative values of the formed analytical signal varied greatly because they depended on the specifics of the used method, the initial level of oil contamination and weathering time. The effectiveness of the techniques considered could be arranged in the following order: loss on ignition > gravimetry > gas chromatography > infrared spectrometry. We suggested the combined use of different analytical methods for more correct estimation of organic compounds of oil content and its fractional composition variation.

Keywords: oil pollution; gray forest soils; infrared spectroscopy; gas chromatography; gravimetry; loss on ignition.

Раскрытие информации о конфликте интересов: Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов / Disclosure of conflict of interest information: The author claims no conflict of interest

Информация о статье / Information about the article

Поступила в редакцию / Entered the editorial office: 29.01.2024

Одобрено рецензентами / Approved by reviewers: 08.02.2024

Принята к публикации / Accepted for publication: 19.02.2024

Сведения об авторах

Зайнулгабидинов Эрик Ренатович, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, Институт проблем экологии и недропользования АН РТ, 420087, Россия, г. Казань, ул. Даурская, 28, E-mail: comp05@mail.ru.

Петров Андрей Михайлович, кандидат биологических наук, зав. лабораторией экологических биотехнологий, Институт проблем экологии и недропользования АН РТ, 420087, Россия, г. Казань, ул. Даурская, 28, E-mail: zpm2@rambler.ru.

Утомбаева Алина Александровна, аспирант, младший научный сотрудник, Институт проблем экологии и недропользования АН РТ, Россия, 420087, г. Казань, ул. Даурская, 28, E-mail: semionova.alin@yandex.ru.

Игнатьев Юрий Алексеевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт проблем экологии и недропользования АН РТ, 420087, Россия, г. Казань, ул. Даурская, 28, E-mail: chromjura@mail.ru.

Information about the authors

Erik R. Zainulgaibidinov, Ph.D. in Biology, Senior Researcher, Research Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth Use of Tatarstan Academy of Sciences, 28, Dauraskaya st., Kazan, 420087, Russia, E-mail: comp05@mail.ru.

Andrei M. Petrov, Ph.D. in Biology, Head of Laboratory, Research Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth Use of Tatarstan Academy of Sciences, 28, Dauraskaya st., Russia, Kazan, 420087, E-mail: zpm2@rambler.ru.

Alina A. Utombaeva, PhD student, Junior Researcher, Research Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth Use of Tatarstan Academy of Sciences, 28, Dauraskaya st., Kazan, 420087, Russia, E-mail: semionova.alin@yandex.ru.

Yuriy A. Ignatiev, Ph.D. in Chemistry, Senior Researcher, Research Institute for Problems of Ecology and Mineral

