

Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение «Гимназия
№93» Советского района города Казани;
МБОУ «Цент детского творчества «Танкодром»

**СОСТАВ НОРМАЛЬНЫХ АЛКАНОВ И ИЗОПРЕНОИДОВ ФОНОВЫХ
ЗОНАЛЬНЫХ ПОЧВ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН**

Исследовательская работа

Выполнил: Ученик 10 класса
Зайнулгабидинов Александр

Научный руководитель: Учитель
высшей категории Шлямина И.Б.

Научный консультант: к.х.н., с.н.с.
Игнатьев Ю.А. ИПЭН АН РТ

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	4
1.1 Общая характеристика почвы как среды обитания	4
1.2 Почвообразующие факторы	4
1.3 Органическое вещество в почве.....	6
1.4. Неспецифические органические соединения почвы	6
2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ	7
2.1 Подготовка почвенных образцов	7
2.2 Экстракция парафинов из почвы	7
2.3 Хроматографический анализ почвенного экстракта	8
2.4 Расчет и идентификация нормальных углеводов	9
3. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ	10
ВЫВОДЫ.....	14
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	15

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

Почвенный покров представляет собой рыхлый тонкий поверхностный слой суши, контактирующий с воздушной средой. Несмотря на незначительную толщину, эта оболочка Земли играет важнейшую роль в жизни человеческого общества.

Важнейшей составной частью почвы является органическое вещество (ОВ), которое является не только показателем плодородия, но и является главным условием интенсификации земледелия, противоэрозионной и противодефляционной устойчивости почв.

Углеводороды — обязательный компонент ОВ любой почвы. Сейчас науке уделяется много внимания их изучению. Этот интерес обусловлен существующими и постоянно усугубляющимися проблемами загрязнения почв нефтяными УВ. Источники их поступления - различные объекты добычи, переработки и транспортировки нефти. К тому же, стоит учитывать, что глобальные потоки УВ помимо **техногенных** источников попадают в почву и из **природных** потоков этих соединений.

Для корректной оценки степени трансформации почвенного покрова при загрязнении нефтяными УВ и возникновения **потенциального риска** для сопредельных сред, разработке научно обоснованных приёмов рекультивации загрязненных земель, оценке эффективности применяемых методов восстановления нарушенного почвенного покрова необходимы данные по происхождению и поведению УВ, сформированных природными (естественными) потоками в фоновых почвах (Глязнецова, 2008; Зуева и др., 2010; Игнатъев и др., 2014).

Исходя из вышеизложенного, нами была определена **цель нашего исследования**: анализ состава нормальных УВ, а именно нормальных алканов (н-алканов) и изопреноидов фоновых зональных почв Республики Татарстан.

Зная, что различные типы зональных почв сформированы в различных условиях и могут отличаться по ряду признаков, нами, в качестве рабочей **гипотезы**, было принято предположение, что на формирование особенностей состава УВ могут влиять почвенные условия, которые могут определяться физико-химическими характеристиками почв.

Для решения поставленной цели и проверки принятой рабочей гипотезы исследования, нами были поставлены следующие **задачи**:

- Выбор из отобранных ранее специалистами ИПЭН АН РТ почвенных образцов различных типов зональных почв и подготовка их для экстракции нормальных алканов;
- Получение экстракта УВ из рассматриваемых почвенных образцов с использованием аппарата Сокслета;
- Проведение хроматографического анализа и расчета полученных хроматограмм;
- Анализ особенностей состава УВ, полученных из рассматриваемых почвенных образцов.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Общая характеристика почвы как среды обитания

Почвенный покров - самый поверхностный слой суши земного шара. Он возник в результате изменения горных пород под воздействием живых и мертвых организмов (растительности, животных, микроорганизмов), солнечного тепла и атмосферных осадков. Почва представляет собой совершенно особое природное образование, обладающее только ей присущим строением, составом и свойствами.

Почва представляет собой трехфазную систему. Твердая фаза почвы состоит из частиц различной величины – от долей миллиметра до нескольких миллиметров. В зависимости от относительного содержания различных размерных частиц почвы делятся по механическому составу на песчаные, супесчаные, легкие суглинки, средние суглинки, тяжелые суглинки, легкие глинистые, средние и тяжелые глинистые. Чем больше глинистых частиц в почве, тем она «тяжелее», чем больше песчаных – тем почва «легче». Термины «легкий» и «тяжелый» в применении к почвам связаны с их сопротивлением обрабатывающим орудиям (Гиляров, 1949).

Почва как среда обитания характеризуется чрезвычайно разными условиями и, следовательно, многообразием экологических ниш, которые благоприятны для жизни множества макро- и микроорганизмов. Было показано, что в среднем на 1 м² почвенного слоя приходится более 100 млрд. клеток простейших, миллионы тихоходок и коловраток, десятки миллионов нематод, десятки и сотни тысяч клещей и первичнобескрылых насекомых, преимущественно коллембол, тысячи других членистоногих, десятки тысяч энхитреид, десятки и сотни дождевых червей, моллюсков и прочих беспозвоночных (Чернова, Былова, 1988).

1.2 Почвообразующие факторы

Великим российским ученым В.В. Докучаевым было установлено, что почва как особое природное тело формируется в результате тесного взаимодействия множества различных факторов. К ним относятся – **климат, растительность, почвообразующие породы, рельеф местности и время**. Сочетание факторов почвообразования – это комбинация экологических условий развития почвообразовательного процесса и почв.

Наряду с указанными природными факторами почвообразования в настоящее время выделяют ещё один – производственная деятельность человека или **антропогенный**. Этот мощный искусственный фактор оказывает как прямое, так и косвенное влияние на почвообразование.

Почвообразующие породы. Почвообразующая порода является материальной основой почвы и передаёт ей свой механический, минералогический и химический состав. Почвообразующие породы называют ещё материнскими. Они различаются по происхождению, составу и свойствам. Химические, физические, физико-химические свойства материнской породы в дальнейшем постепенно изменяются в различной степени под воздействием почвообразовательного процесса.

Минералогический, химический и механический состав материнской породы определяет условие произрастания растений, оказывает большое влияние на накопление ОВ и другие процессы.

Климат. Климатические процессы имеют большое значение в почвообразовании. Они характеризуют температурные условия, что связано с водно-температурным режимом почв, от которого зависят биологические процессы.

Роль организмов в почвообразовании. В почвообразовании участвуют три группы организмов – зелёные растения, микроорганизмы и животные. При совместном воздействии организмов в процессе их жизнедеятельности, а также за счёт продуктов жизнедеятельности осуществляются важнейшие звенья почвообразования – накопление, синтез и разрушение органического вещества.

Зелёные растения – единственный первый источник органических веществ в почве. Их основной функцией является биологический круговорот веществ – поступление из почвы элементов питания и воды, синтез органической массы и возврат её в почву после завершения жизненного цикла.

В почве развиваются различные группы микроорганизмов (бактерии, грибы и актиномицеты) и водоросли. Превращение органических веществ связано с участием микроорганизмов в процессах разложения органических остатков, гумификации и консервации не полностью минерализовавшихся компонентов опада растений.

В 1 см³ почвы содержатся десятки и сотни миллионов бактерий, микроскопических грибов, актиномицетов и других организмов, которые являются деструкторами растительных остатков. Им принадлежит основная роль в процессе биотрансформации поступающего в почву ОВ (рис. 1).

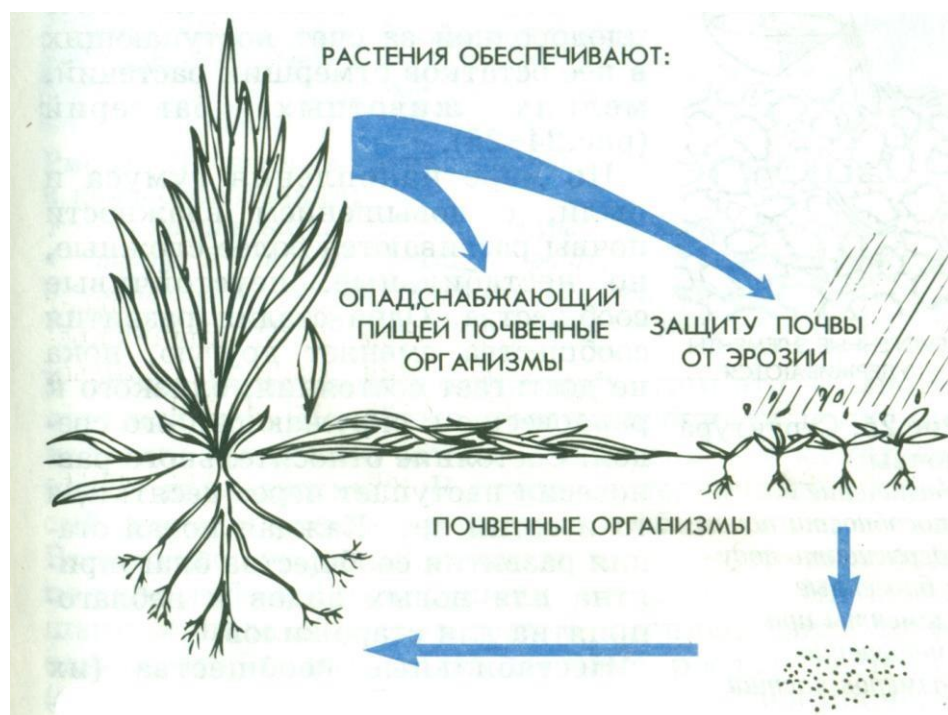


Рис. 1. Взаимодействие растений и почвенной среды (по Мамедов, Суравегина, 1996).

Также в процессе разложения органического вещества участвуют животные. К ним относят простейших, беспозвоночных животных, насекомых и позвоночных животных.

1.3 Органическое вещество в почве

Органическое вещество (ОВ) и процессы его трансформации играют важную роль в формировании почвы. ОВ принимают участие в питании растений, создании благоприятных водно-физических свойств почвы, миграции различных элементов в почвах и биосфере. Все важнейшие почвенные процессы протекают при прямом или косвенном участии органического вещества.

В почву поступают как органические остатки отмерших растений (*первичное органическое вещество*), так и продукты их микробиологической трансформации, а также остатки животных (*вторичное органическое вещество*).

Гумус – основная часть органического вещества почвы, полностью утратившая черты анатомического строения организмов. Гумус делится на две большие группы веществ:

- 1) Специфические гумусовые соединения;
- 2) Неспецифические органические соединения.

В данной работе нами будут рассматриваться вторая группа веществ – неспецифические органические соединения.

1.4. Неспецифические органические соединения почвы

Существует группа веществ, которая объединяется по характеру растворимости, а не по общему типу строения. В их составе рассматривается сумма веществ, экстрагируемых органическими растворителями (с последующей очисткой или без неё), например, углеводороды, жирные кислоты, белки, различные воска и смолы (Stevenson, 1966). Для определения этой группы веществ использовались такие термины, как битумы, воско-смолы, синбитумоиды (Зуева и др., 2012). В настоящее время наиболее широкое распространение получил термин — битумоиды (Геннадиев и др., 2015).

Углеводороды являются обязательными компонентами органического вещества современных почв. Природными источниками поступления углеводородов, в том числе и нормальных алканов (н-алканы) в почву являются растительные и, в меньшей степени, животные остатки (Тиссо, Вельте, 1981; Петров, 1984).

Исследованиями было показано, что н-алканы играют важную роль в создании почвенной гидрофобности, регулируя скорость разложения органического вещества. В настоящее время обширные территории поверхности Земли оказываются загрязнёнными нефтью и нефтепродуктами в процессе добычи и транспортировки углеводородного сырья, а также продуктами его переработки. При этом глобальные потоки углеводородов (УВ) из разных техногенных источников проявляются на фоне не менее широко распространённых природных потоков этих веществ, которые также могут приносить УВ в почвы.

К настоящему времени исследователями получен значительный объём

данных, характеризующих различные факторы и аспекты, связанные с присутствием в почвах этих соединений. Проведенный анализ литературы за последние 10-15 лет выявил недостаток данных об уровнях содержания, составе и генезисе УВ в фоновых почвах зонального ряда, практически нет межзональных сопоставлений и оценки значения зональных условий для формирования состава УВ в почвах (Геннадиев и др., 2015). Углеводородное состояние почв как целостный комплекс взаимосвязанных УВ в почвенной системе почти никем не анализируется.

2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Аналитические исследования проб выполнены на базе Института проблем экологии и недропользования АН РТ.

2.1 Подготовка почвенных образцов

Объектом исследования являлись различные типы почв Республики Татарстан: дерново-подзолистые (Лаишевский (ДП1) и Высокогорский (ДП2)), серые лесные (Верхнеуслонский (СЛ1) и Пестречинский (СЛ2)) и темно-серые лесные (Лаишевский (ТСЛ1) и Зеленодольский (ТСЛ2)).

Подготовка почвенных образцов для экспериментов включала удаление растительных остатков и корешков, высушивание до воздушно-сухого состояния и просеивание через сита Винклера с диаметром ячеей 1 мм

2.2 Экстракция парафинов из почвы

Выделение органического вещества из почвенных образцов (50 г) проводили методом горячей экстракции с использованием аппарата Сокслета (рис. 2).

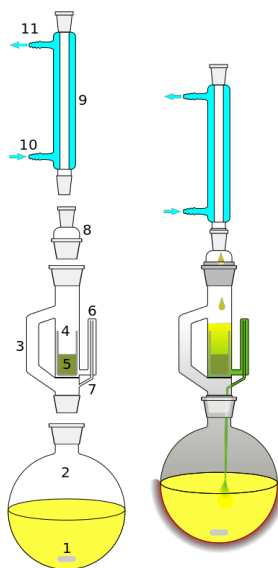


Рис. 2. Устройство экстрактора Сокслета. Условные обозначения: 1- капиллярная трубка, 2 - круглодонная колба, 3 - боковой отвод, 4 – гильза из фильтровальной бумаги, 5 – исследуемый образец почвы, 6 – сифон, 7 – сток сифона, 8 – переходник (при необходимости), 9 – обратный холодильник, 10, 11 – патрубki для холодной воды.

Экстрактор устанавливают на круглодонную колбу [2] с находящимся в ней экстрагируемым растворителем. Затем подключается обратный холодильник [9]. В специальный резервуар, находящийся в центре аппарата, помещают заполненную исследуемым почвенным образцом [5] гильзу [4] из фильтровальной бумаги. Растворитель нагревают до температуры кипения и, испаряясь, он проходит по боковому отводу [3] и попадает на обратный холодильник [9]. Там он конденсируется и стекает обратно в гильзу. Во время заполнения гильзы растворителем в него происходит экстракция целевого вещества. По достижению жидкости в гильзе уровня верхнего сифона [6] весь растворитель сливается обратно в круглодонную колбу [2] и цикл повторяется несколько раз. Таким образом, аппарат позволяет совершать неоднократную экстракцию за счёт повторного использования малого объёма растворителя, накапливая при этом экстрагируемое вещество в круглодонной колбе [1].

Эффективность экстракции дополнительно увеличивается за счёт того, что гильза находится непосредственно над колбой и нагревается парами кипящего растворителя.

Для отделения от полярных соединений выделенный экстракт пропускали через колонку, заполненную оксидом алюминия, и концентрировали до объёма 1 мл.

2.3 Хроматографический анализ почвенного экстракта

Анализ почвенного экстракта проводился на газовом хроматографе «Хроматэк Кристалл-5000».

В общем виде, устройство и принцип работы газового хроматографа можно представить следующим образом (рис. 3). С помощью устройства ввода в хроматограф, в поток газа-носителя вводится определенное количество анализируемой смеси в газообразном или жидком состоянии.

Ввод в устройство ввода определенного количества анализируемой смеси позволяет выполнить дозирующее устройство, в качестве которого чаще всего применяются микрошприц или газовый кран-дозатор. В устройстве ввода жидкие пробы испаряются и поступают в хроматографическую колонку.

В хроматографической колонке осуществляется разделение смеси на отдельные компоненты. При разделении одновременно протекают процессы сорбции-десорбции веществ между неподвижной и подвижной фазами. При этом вещества, слабо сорбируемые неподвижной фазой, будут продвигаться по колонке с большей скоростью и наоборот.



Рис. 3. Схема устройства хроматографа.

Из колонки разделенные компоненты смеси вместе с газом-носителем попадают в детектор, который регистрирует вещества, отличающиеся по физическим или физико-химическим свойствам от газа-носителя, и преобразует их в электрический сигнал.

Далее происходит усиление или преобразование сигнала в аналоговое напряжение, с последующим преобразованием его в цифровую форму.

Регистрирующее устройство, в качестве которого в настоящее время обычно используется персональный компьютер, строит график зависимости сигнала детектора от времени. Этот график называется хроматограммой.

2.4 Расчет и идентификация нормальных углеводородов

Расчет хроматограмм осуществляли при помощи программы Хроматэк Аналитик версии 2.6. В качестве отклика для расчётов использовали площадь пиков, измеренную в условных единицах (усл. ед.).

Идентификацию нормальных углеводородов (н-УВ) проводили в лаборатории экологических биотехнологий по образцам, в качестве которых использовали ундекан (C_{11}), додекан (C_{12}), тридекан (C_{13}), тетрадекан (C_{14}) и гексадекан (C_{15}). В тех же условиях по хроматограмме дизельного топлива идентифицировали н-алканы с числом углеродных атомов от октана до гексатриконтана ($C_8 - C_{36}$) (Игнатъев, 2014).

В качестве примера на рисунке 4 изображено строение молекул нонадекана, пристана и фитана.

А



Б

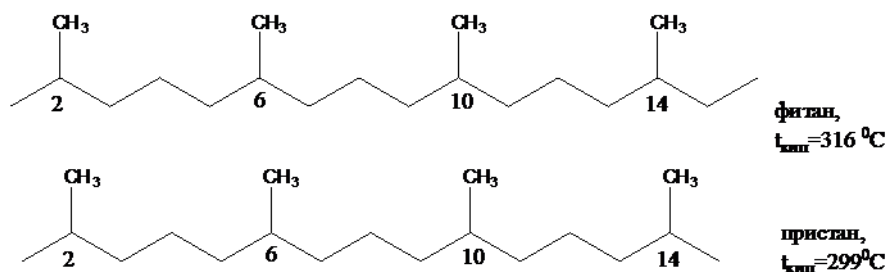


Рис.4. Пример строения молекулы нормальных углеводородов. Условные обозначения: А – C_{19} (нонадекан), Б – C_{19} и C_{20} (пристан и фитан).

3. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследовались полученные хроматографические данные экстрактов рассматриваемых образцов почв. Идентифицированные н-алканы обозначены буквой «С» с порядковым номером (например, C_{10} , C_{11} , C_{12} и т.д.), а изопреноиды пристан и фитан – Pr и Ph. Для расчетов принимались гомологи н- алканов ряда $C_8 - C_{36}$.

От общей суммарной площади всех пиков рассчитано относительное содержание, нормальных алканов. Их процентное содержание в среднем составило более 52%. Для наглядности были построены гистограммы показывающие содержание н-алканов и изопреноидов в наших образцах, которые представлены на рисунках 8-13.

Известно, что в составе липидов высших растений присутствуют н-алканы $C_{10}-C_{40}$ со значительным преобладанием высокомолекулярных нечетных н-УВ в диапазоне от C_{23} до C_{35} (Тиссо, Вельте, 1981; Петров, 1984).

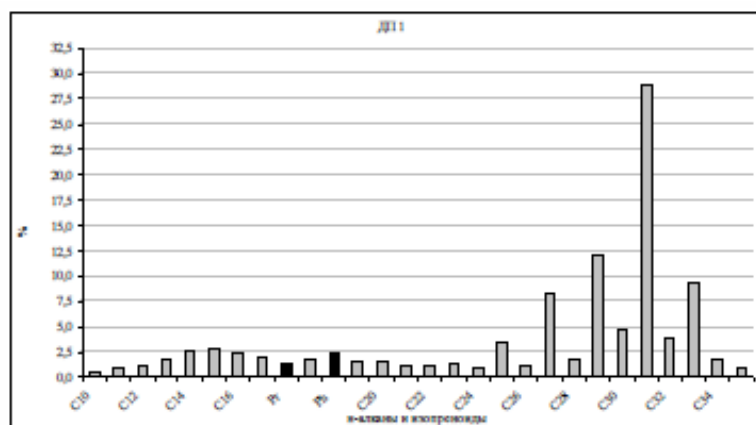


Рис. 5. Состав и соотношение индивидуальных н-алканов и изопреноидов дерново-подзолистой почвы из Лаишевского района (ДП1).

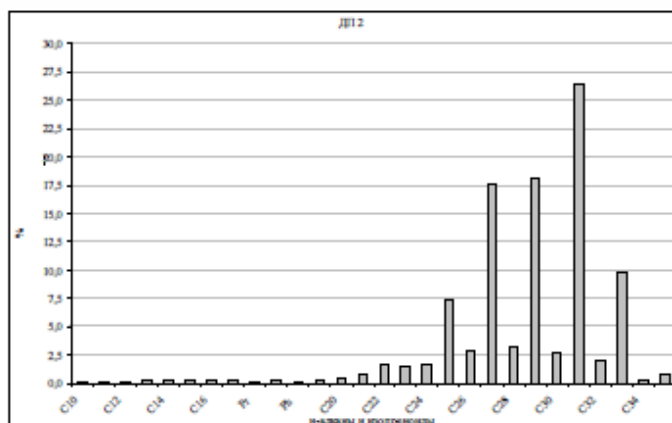
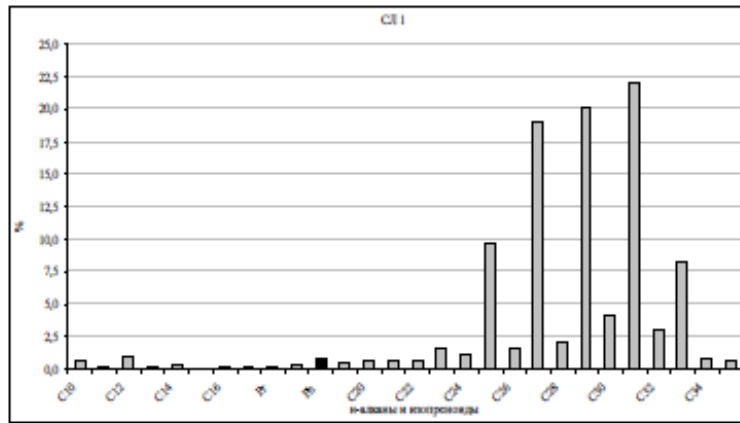


Рис. 6. Состав и соотношение индивидуальных н-алканов и изопреноидов дерново-подзолистой почвы из Высокогорского района (ДП2).



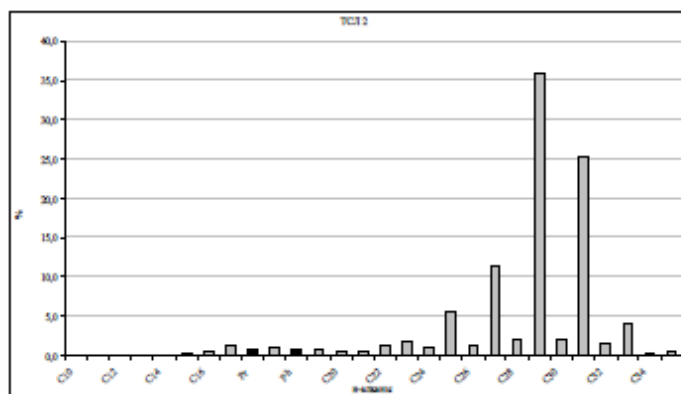


Рис. 10. Состав и соотношение индивидуальных n-алканов и изопреноидов темно серой лесной почвы из Лаишевского района (ТСЛ2).

Во всех исследованных почвенных образцах отмечено заметное преобладание нечетных гомологов n-алканов над четными углеводородами. Указанная особенность характерна для высокомолекулярной части хроматограмм, где преобладают C₂₅, C₂₇, C₂₉, C₃₁, C₃₃. Наибольшее процентное содержание отмечено для трех из них – C₂₇, C₂₉, C₃₁ соотношение которых отличается в рассматриваемых образцах (рис. 5-10). Так, для почвенных образцов дерново-подзолистых и серых лесных почв доминирующим является C₃₁, а темно-серых лесных C₂₉.

В ряде работ эти высокомолекулярные гомологи рассматриваются как маркеры поверхностного растительного покрова. В качестве индикаторов древесной растительности рядом авторов предлагается использовать высокомолекулярные гомологи C₂₇ и C₂₉, а травянистой - C₃₁ (Rao et.al., 2011).

Степень преобладания молекул с нечетным числом атомов углерода оценивается с помощью индекса CPI (Carbon Preference Index) – коэффициента нечетности, который представляет собой отношение нечетных гомологов к четным для высокомолекулярной области (Дучко и др., 2013). Наибольшие значения этого коэффициента характерны для образцов темно-серых лесных почв (ТСЛ 1 и 2) (таблица 1). Для ДП1 отмечается снижение доли высокомолекулярных n-алканов. Изменения значения CPI в почвенных образцах, вероятно, определяется характером и степенью развития растительного покрова.

Таблица 1.

Количественные показатели CPI состава n-алканов исследуемых почвенных образцов.

Почвенный образец	ДП1	ДП2	СЛ1	СЛ2	ТСЛ1	ТСЛ2
CPI*	4,6	6,1	6,4	4,9	9,3	9,8

$$*CPI=0,5((C_{23}+...+C_{33})/(C_{22}+...+C_{32}))+((C_{23}+...+C_{33})/(C_{24}+...+C_{34}))$$

Проведенный анализ показал, что во всех рассматриваемых почвенных образцах почв в составе n-алканов преобладают высокомолекулярные гомологи.

Преобладание высокомолекулярных n-алканов с нечетным числом атомов углерода в молекулах указывает, что основным источником поступления этих соединений в почву являются высшие сосудистые растения. Органические остатки

отмерших растений относят к *первичному органическому веществу* (Почвоведение, 1989).

Изопреноиды пристан и фитан, могут представлять определенный интерес, а их соотношение может характеризовать условия разложения органического вещества в различных почвах. Эти соединения рассматриваются как продукты трансформации фитильной группы хлорофилла (рис. 11), поскольку они не присутствуют в зеленых растениях.

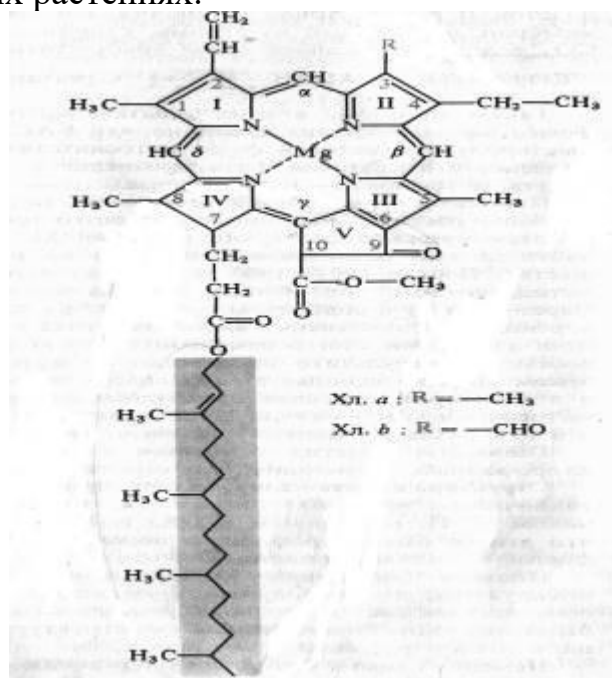


Рис. 11. Структура хлорофилла.

Еще в 1978 году исследователями в области геохимии нефти было показано, что значения отношения Pr/Ph колеблющиеся в районе 1 указывают на раннюю стадию процессов деградации хлорофилла в аэробных условиях. Кроме того, этот аналитический показатель может характеризовать преобладание либо аэробных, либо анаэробных условий (Didyk В.М., et. al., 1978).

Значения представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Показатели соотношения Pr/Ph в исследуемых почвенных образцах.

Почвенный образец	ДП1	ДП2	СЛ1	СЛ2	ТСЛ1	ТСЛ2
Pr/Ph	0,56	0,6	0,2	0,3	1,02	1,03

Во всех рассматриваемых почвенных образцах, кроме серых лесных почв, аналитический показатель колеблется в районе 1. Это может указывать на активные процессы трансформации хлорофилла в аэробных условиях. Снижение рассматриваемого показателя в серых лесных почвах характеризует преобладание анаэробных условий, что косвенно может указывать на повышенную влажность.

ВЫВОДЫ

1. В почвенных экстрактах идентифицированы гомологи n-алканов ряда $C_8 - C_{36}$. На их долю в среднем приходится более 52% от общей суммарной площади пиков органических веществ (от 36,3 до 71%).

2. Исследованные образцы почв характеризуются заметным преобладанием нечетных гомологов n-алканов над четными. Это указывает, что основным источником поступления этих соединений в почву являются высшие сосудистые растения.

3. Для ДП и СЛ почв доминирующим является C_{31} , а для ТСЛ C_{29} , что косвенно может указывать на относительно слабое развитие травянистого покрова на рассматриваемых участках, где отобраны образцы темно-серых лесных почв.

4. Во всех рассматриваемых почвенных образцах соотношение Pr/Ph не превышает 1. Это указывает на активные процессы трансформации хлорофилла в аэробных условиях. Снижение рассматриваемого показателя в СЛ почвах характеризует преобладание анаэробных условий, что косвенно может указывать на повышенную влажность.

5. Все рассматриваемые критерии показали, что состав n-алканов и изопреноидов, может характеризовать особенности растительного покрова и преобладание либо аэробных, либо анаэробных условий.

Таким образом, наша рабочая гипотеза подтвердилась. Анализ материала показал, что особенности состава двух классов УВ – n-алканов и изопреноидов в различных типах фоновых зональных почв зависят от особенностей почвенных условий, которые, в свою очередь, могут определяться физико-химическими характеристиками почвенного покрова.

При загрязнении рассматриваемых типов почв техногенными УВ, можно ожидать, что они могут представлять различный **потенциальный экологический риск** для сопредельных сред, что может быть связано с особенностями биотрансформации загрязнителей содержащих УВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Цибарт А.С., Смирнова М.А. Углеводороды в почвах: происхождение, состав, поведение (обзор) // Почвоведение. – 2015. - №10. – С. 1195-1209.
2. Гиляров М.С. Особенности почвы как среды обитания и ее значение в эволюции насекомых. // М-Л.: АН СССР. - 1949. - 280 с.
3. Глянцева Ю.С. Состав, распространение, трансформация нефтезагрязнений в почвогрунтах и донных осадках на территории Якутии. // Автореф. дисс. канд. хим. наук, Ин-т проблем нефти и газа СО РАН. – Томск. - 2008. - 25 с.
4. Дучко М.А., Гулая Е.В., Серебrenикова О.В., Стрельникова Е.Б., Прейс Ю.И. Распределение n-алканов, стероидов и тритерпеноидов в торфе и растениях болота Темное. // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Том 323. - №1. – С. 40-44.
5. Зуева И.Н., Глянцева Ю.С., Чалая О.Н., Лифшиц С.Х. Методы органической геохимии при мониторинге нефтезагрязнений и ремедиации почв // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2010. - Том 12. - №1. - С.1130-1132.
6. Зуева И.Н., Глянцева Ю.С., Чалая О.Н., Лифшиц С.Х. Влияние нефтезагрязнения на состояние природного фона почв // Успехи современного естествознания. – 2012. - № 11. - С. 89 – 91.
7. Игнатъев Ю.А., Зайнулгабидинов Э.Р., Петров А.М. Изменение углеводородного состава нефтезагрязненной дерново-подзолистой почвы в стандартизированных условиях инкубации // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. - том 17. - №15. - С. 256-260.
8. Мамедов Н.М., Суравегина И.Т. Экология: учебное пособие. - М.: «Школа-пресс», 1996. - 464 с.
9. Петров А.А. Углеводороды нефти. - М.: «Наука», 1984. - 264 с.
10. Почвоведение. Под ред. Кауричева И.С. - М.: «Агропромиздат», 1989. - 720 с.
11. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. - М.: «Мир», 1981. - 504 с.
12. Чернова Н.М., Былова А.М. Экология. - М.: «Просвещение», 1988. - 272 с.
13. Didyk B.M., Simoneit B.R.T., Brassel S.C., Eglinton G. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation // Nature. – 1978. - Vol. 272. - P. 216-222.
14. Z. G. Rao, Y. Wu, Z. Y. Zhu, G. D. Jia, A. Henderson. Is the maximum carbon number of long-chain n-alkanes an indicator of grassland or forest? Evidence from surface soils and modern plants. // Chinese Sci. Bull. – 2011. – Vol. 56. - №16. - P. 1714-1719.
15. F. J. Stevenson. Lipids in Soil. // J. Am. Oil. Chem. Soc. – 1966. – Vol. 43. - P. 203-206.