

УДК 547.68:662.66

DOI: 10.15372/ChUR2020237

## Полициклические ароматические углеводороды из углей в объектах окружающей среды

Е. В. ЖУРАВЛЕВА<sup>1</sup>, Е. С. МИХАЙЛОВА<sup>1</sup>, Н. В. ЖУРАВЛЕВА<sup>2,3</sup>, З. Р. ИСМАГИЛОВ<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово (Россия)

E-mail: katezhurav@yandex.ru

<sup>2</sup>АО “Западно-Сибирский испытательный центр”, Новокузнецк (Россия)<sup>3</sup>Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк (Россия)

### Аннотация

Каменный уголь представляет собой углеродный каркас, образованный в результате метаморфизма конденсированных полициклических органических соединений, который включает летучие органические вещества и определенное количество минеральных примесей, образующих золу при сжигании угля. Содержание индивидуальных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в углях зависит от природы исходного растительного материала, участвовавшего в этапах углеобразования, а также от термодинамических условий протекания данного процесса. Один из главных представителей ПАУ, обладающий сильным канцерогенным действием, – бенз(а)пирен. Группа соединений ПАУ включает также фенантрен, флуорантен, пирен, хризен, которые являются основными компонентами в выбросах при добыче, транспортировке, хранении, обогащении, газификации, коксовании и сжигании углей и служат удобными трассерами для оценки загрязнения атмосферы, поверхностных вод, почв. Последние выполняют функцию своеобразного накопителя ПАУ, которые попадают туда в результате глобального переноса выбросов из антропогенных источников и природных поступлений в атмосферу. Поэтому почвы относятся к наиболее представительным объектам для исследования накопления ПАУ, наличие которых может играть индикаторную роль, отражая присутствие источника загрязнения. Как правило, для определения ПАУ используются методы газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Наиболее перспективным представляется метод газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией. Для получения достоверных данных о содержании ПАУ в различных объектах особое внимание уделяется стадии подготовки проб (экстракция, очистка, концентрирование). Методически правильная постановка этой стадии позволяет исключить заметную долю возможной погрешности при количественном анализе. В статье представлен обзор методов экстракции ПАУ из твердых матриц, в том числе для извлечения ПАУ из ископаемых углей. Показано, что угли всех марок могут быть источниками поступления токсичных и канцерогенных ПАУ в различные объекты окружающей среды. Выполнен обзор научных основ и современных практических методов извлечения ПАУ из каменных углей, приведены данные по распределению представителей этой группы канцерогенных соединений, а также по прогнозированию канцерогенной опасности при добыче, транспортировке и переработке угля.

**Ключевые слова:** каменный уголь, антропогенный источник, полициклические ароматические углеводороды, бенз(а)пирен, канцерогенность, экстракция, газовая хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография

### ВВЕДЕНИЕ

Уголь представляет собой сложную многокомпонентную горную породу органического проис-

хождения. Вследствие большого многообразия природных условий углеобразования состав и свойства ископаемых углей изменяются в широких пределах [1].

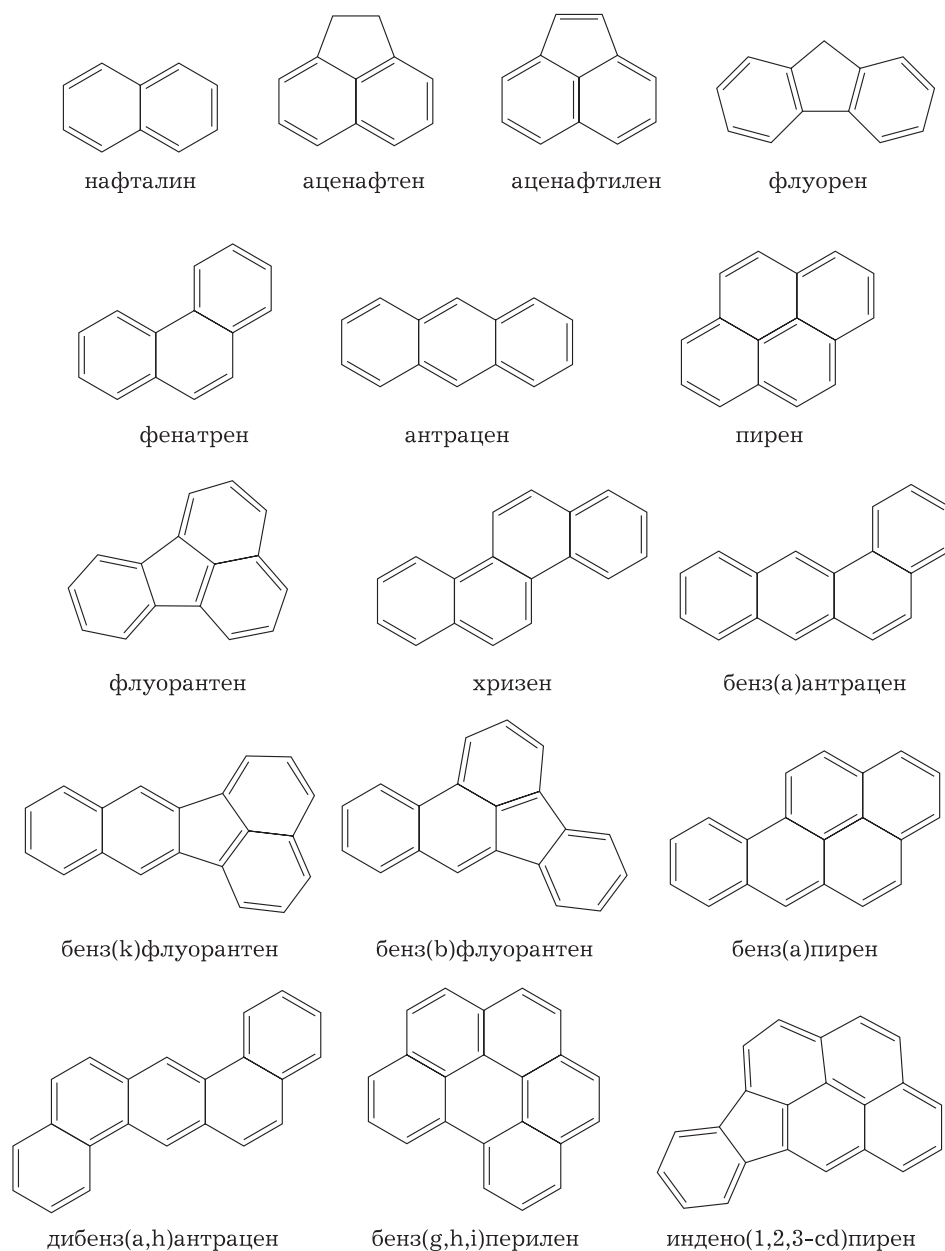


Рис. 1. Структурные формулы приоритетных загрязнителей группы ПАУ.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) относятся к веществам I класса опасности, стойким экотоксикантам и входят в состав органической массы углей. Содержание индивидуальных ПАУ в углях зависит от типа исходного растительного материала, участвовавшего в этапах углеобразования, а также от термодинамических условий протекания данного процесса и может достигать до сотен, а в некоторых случаях, тысяч мг/кг [2, 3]. Одним из главных представителей ПАУ, обладающим сильным канцерогенным действием, является бенз(а)пирен (БП). К наиболее распространенным и устойчивым со-

единениями этой группы относят фенатрен, флуорантен, пирен, хризен. Высокая чувствительность живых организмов к БП определяет использование его в качестве индикатора состояния окружающей среды для всех ПАУ [4].

На рис. 1 приведены структурные формулы 16 наиболее распространенных соединений группы ПАУ в объектах окружающей среды; в табл. 1 представлены физико-химические свойства отдельных представителей ПАУ [5].

Процессы обогащения, сжигания, высокотемпературной обработки углей – источники поступления ПАУ в окружающую среду [6–8]. Эмиссия

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические характеристики отдельных представителей полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) [5]

Наименование ПАУ	Количество колец	Молекулярная масса, г/ моль	Растворимость в воде, мг/л	Давление пара, Па	Log $K_{ow}$
Нафталин	2	128.17	31.0	11.866	3.37
Аценафтилен	3	152.20	16.1	3.866	4.00
Аценафтен	3	154.21	3.8	0.500	3.92
Флуорен	3	166.22	1.9	0.432	4.18
Антрацен	3	178.23	$4.5 \cdot 10^{-2}$	$3.40 \cdot 10^{-3}$	4.54
Фенантрен	3	178.23	1.1	$9.07 \cdot 10^{-2}$	4.57
Пирен	4	202.26	$1.32 \cdot 10^{-1}$	$5.67 \cdot 10^{-4}$	5.18
Флуорантен	4	202.26	$2.6 \cdot 10^{-1}$	$1.08 \cdot 10^{-3}$	5.22
Бенз(а)антрацен*	4	228.29	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$2.05 \cdot 10^{-5}$	5.91
Хризен*	4	228.29	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.04 \cdot 10^{-6}$	5.91
Бенз(а)пирен*	5	252.32	$3.8 \cdot 10^{-3}$	$6.52 \cdot 10^{-7}$	5.91
Бенз(б)флуорантен*	5	252.32	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.07 \cdot 10^{-5}$	5.80
Бенз(к)флуорантен*	5	252.32	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$1.28 \cdot 10^{-8}$	6.00
Дибенз(а, h)антрацен*	6	278.35	$0.5 \cdot 10^{-3}$	$2.80 \cdot 10^{-9}$	6.75
Бенз(г, h, i)перилен*	6	276.34	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$1.33 \cdot 10^{-8}$	6.50
Индено(1, 2, 3-cd)пирен*	6	276.34	$6.2 \cdot 10^{-2}$	$1.87 \cdot 10^{-8}$	6.50

Примечание. Log  $K_{ow}$  – коэффициент разделения в системе октанол – вода.

\* В Агентстве по охране окружающей среды США данные соединения классифицированы как возможные канцерогенные вещества для человека [5].

их в природные объекты также возможна на этапах добычи, складирования и транспортировки угля.

Глобальная эмиссия бенз(а)пирена в окружающую среду составляет более 20 000 т/год, при этом 61 % приходится на сжигание угля, 20 % – на производство кокса, 4 % – на сжигание древесины, 8 % – на открытое сжигание леса и сельскохозяйственных культур, 1 % – на выбросы транспорта и только 0.09 и 0.06 % – на сжигание нефти и газа соответственно [4].

Поверхностные воды и почва выполняют функцию своеобразного накопителя ПАУ, которые попадают туда в результате глобального переноса выбросов из антропогенных источников и природных поступлений в атмосферу [9–12]. Поэтому почвы служат наиболее представительными объектами для исследования накопления ПАУ, наличие которых может играть индикаторную роль, отражая присутствие источника загрязнения [13–16]. В работе [9] рассмотрены различные механизмы антропогенного поступления угля как источника ПАУ в окружающую среду (воздушная эмиссия несгоревших частиц угля, обогащение и промывка, сброс с хвостохранилищ отходов углеобогащения, транспортировка угля, погрузочные работы, утечки и сливы из мест хранения, аварийные выбросы, а также природная эрозия угольных пластов).

#### СОДЕРЖАНИЕ ПАУ В УГЛЯХ, ПОЧВЕ, АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ И СТОЧНЫХ ВОДАХ В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ ПО ДОБЫЧЕ И ПЕРЕРАБОТКЕ УГЛЯ

Авторами [2] изучено распределение ПАУ в 50 образцах углей 11 угольных бассейнов мира. Показано, что риски для окружающей среды от эмиссии частиц угля не всегда связаны только со степенью зрелости угля, а зависят также от его происхождения.

В работе [17] исследован петрографический состав 10 образцов углей, установлена корреляция между содержанием ПАУ и мацеральным составом углей. Более высокие атомные отношения Н/С, О/С и более высокая ароматичность в инертинитовых группах являются основными причинами положительной связи между содержанием инертинита и ПАУ. Степень метаморфизма также значительно влияет на взаимосвязь между содержанием ПАУ и мацеральных групп в угле.

В исследованиях [18] установлено, что высокие концентрации ПАУ характерны для битуминозных углей. Кроме того, подробно изучен механизм сорбции и десорбции фенантрена на углях разных марок при различных значениях рН и ионной силы раствора. Фенантрен выбран в качестве модельного соединения группы ПАУ как одного из наиболее стабильных. Разные мар-

ки углей показали различную сорбционную способность в диапазоне pH 3–11. В экспериментах по десорбции фенантрен не обнаружен, что указывает на необратимую сорбцию данного соединения на образцах исходного угля. В работе [19] изучены 15 образцов углей, от бурого угля до антрацита. Концентрации приоритетных ПАУ варьируются в диапазоне 0.035–11 мг/кг угля (на воздушно-сухое состояние) или 0.038–12 мг/кг углерода и изменяются со степенью углефикации, достигая максимума в случае высоколетучих битуминозных углей (показатель отражения витринита  $R_o = 0.50–0.90$  % или 80–85 мас. % углерода). Так, содержание суммарного количества 16 ПАУ для лигнита составляет от 1.0 до 1.2 мг/кг, для суббитуминозного угля – от 0.25 до 1.6 мг/кг, для высоколетучих битуминозных углей – от 4.4 до 11 мг/кг, для антрацита – 0.035 мг/кг. Исследования, проведенные для 8 каменных углей с содержанием углерода 65–90 %, показали наличие ПАУ в концентрациях 1.2–28.3 мг/кг для различных типов угля. Выявлено, что двух- и трехкольцевые ПАУ извлекаются из исследованной серии углей и, наиболее вероятно, могут поступать в окружающую среду во время процессов подготовки и транспортировки углей [20].

Содержания 16 ПАУ были определены в 14 пробах китайских и американских углей разных марок [21]. Полученные результаты показали, что общее содержание ПАУ варьировалось в диапазоне 0.31–57.60 мг/кг угля (на воздушно-сухое состояние) и зависело от степени углефикации, будучи самым высоким для битуминозных низкосернистых углей с содержанием углерода 82.2–88.9 %. Высокомолекулярные ПАУ преобладали в низкосортных углях, в то время как низкомолекулярные ПАУ – в углях высокого ранга. Кроме того, авторы считают, что угли являются одним из источников накопления ПАУ в окружающей среде.

Нами изучено распределение ПАУ в 9 образцах углей различной степени метаморфизма [22, 23]. Показано, что максимальные содержания суммарного количества 14 ПАУ наблюдаются для углей марок К (0.363 мг/кг) и КС (0.432 мг/кг) ( $R_o = 1.185$  и  $1.310$  % соответственно). Для остальных образцов углей, суммарное содержание ПАУ находится в пределах 0.035–0.215 мг/кг.

В работах [24, 25] изучено содержание ПАУ в образцах почв, отобранных в зоне влияния угледобывающих и углеперерабатывающих предприятий Китая. Исследования показали,

что общая концентрация 16 ПАУ (определяемая как  $\Sigma 16$  ПАУ) в поверхностном грунте может достигать 5.642 мг/кг (по сухому веществу). Также установлена положительная корреляция между содержанием ПАУ в исходном угле, золе уноса, твердыми частицами (PM 1–2.5 и PM 2.5–10) и ПАУ в почвах. Показано, что выбросы ТЭЦ и процессы неполного сгорания угля относятся к основным факторам, влияющим на содержание ПАУ в почвах [26].

Особое внимание авторы [27–29] уделяют вопросу содержания ПАУ во взвешенных частицах атмосферного воздуха. На основании полученных данных показано, что более 80 % ПАУ связаны с частицами диаметром менее 2.5 мкм (PM 2.5). Так, суммарная концентрация 16 приоритетных ПАУ в атмосферном воздухе промышленных районов Китая варьируется от 7.5 до 18.3 нг/м<sup>3</sup>.

Сточные воды и отходы горных предприятий подвергаются регулярному химическому загрязнению токсичными металлами и ПАУ. В работе [30] авторами изучены органические соединения в пластовых водах, используемых для добычи метана угольных пластов в Австралии. Выявлено наличие ПАУ в 27 % проб воды при концентрациях <1 мкг/дм<sup>3</sup>. В составе ПАУ, идентифицированных в скважинных водах, содержатся нафталин, фенантрен, хризен и дибензо(a,h)антрацен.

В результате различных поступлений в окружающую среду угольная пыль часто встречается в морских донных отложениях. Наибольшее количество угля в морской среде наблюдается в непосредственной близости от хранилищ, пунктов погрузки в странах-производителях и импортерах угля; вокруг территорий, размещающих угольные отходы; вдоль морских путей и в районах, принимающих сбросы с хвостохранилищ, в которых происходит добыча угля. В работе [9] детально описаны источники и распределение частиц угля в морской среде, рассмотрено токсическое воздействие угольной пыли на водные организмы.

Таким образом, очевиден большой вклад антропогенного фактора в проблему загрязнения окружающей среды ПАУ. Токсичность и устойчивость ПАУ, а также их значительная распространенность в окружающей среде обуславливают необходимость постоянного контроля данных соединений в атмосферном воздухе [31, 32], водах природного происхождения [33–36], почве [37, 38], растительном покрове [39, 40].

## НОРМИРОВАНИЕ ПАУ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Полициклические ароматические углеводороды – приоритетные загрязнители как в списке Европейского сообщества (ЕС), так и Агентства по охране окружающей среды США (EPA). Обязательному контролю в объектах окружающей среды подлежат 16 соединений из группы ПАУ. Нормы, разрабатываемые в рамках деятельности Международной организации по стандартизации и ЕС, предполагают дополнительное расширение перечня определяемых соединений [41]. В Российской Федерации установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) бенз(а)пирена практически для всех объектов окружающей среды: атмосферный воздух – 0.1 мкг/100 м<sup>3</sup>, почва – 0.02 мг/кг, поверхностные воды – 5 нг/дм<sup>3</sup>, донные отложения – 0.02 мг/кг. Нормирование содержания бенз(а)пирена в почвах существенно различается в России и зарубежных странах (табл. 2).

В отношении данной группы соединений применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды [43], и, соответственно, возникает потребность расширения и модернизации аналитических методов экологического контроля природных объектов. Мониторинг ПАУ в объектах окружающей среды – крайне актуальная задача, требующая эффективной и в то же время доступной методики качественного и количественного определения этих экотоксикантов.

Сегодня в РФ существуют методики, допущенные для целей экологического контроля,

которые позволяют определять все 16 приоритетных ПАУ в атмосферном воздухе, промышленных выбросах, водных объектах, почвах, однако в них нормируется содержание только бенз(а)пирена и нафталина. Таким образом, несовершенство нормативной базы приводит к неоднозначным оценкам уровня содержания канцерогенных соединений в объектах окружающей среды.

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАУ В ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦАХ, УГЛЯХ И ПРОДУКТАХ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Разделение основных 16 ПАУ, достаточное для количественного анализа, достигается применением либо капиллярных колонок в газовой хроматографии (ГХ), либо высокоэффективных колонок в составе высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [44].

Для оптимизации методики анализа, а также для достижения высокого качества получаемых результатов, большинство аналитических процедур содержит этап предварительного выделения (отделения) ПАУ от иных групп сопутствующих соединений, содержащихся в пробах. Чаще всего в этих целях используются методы жидкостной хроматографии низкого давления в системе “жидкость – твердое тело” или “жидкость – жидкость” с использованием механизмов адсорбции (например, с применением силикагеля или оксида алюминия) или смешанных подходов (например, адсорбции и исключения с применением сефадексов).

ТАБЛИЦА 2

Сравнительные данные по нормам содержания бенз(а)пирена в почвах России и зарубежных стран, мг/кг [42]

Страна	Норматив	Категории объектов и рекомендации
Россия	0.02	Почвы населенных пунктов, сельскохозяйственных угодий, зон санитарной охраны источников водоснабжения, территории курортных зон и отдельных учреждений
Казахстан	0.02	Почвы населенных пунктов, сельскохозяйственных угодий, зон санитарной охраны источников водоснабжения, территории курортных зон и отдельных учреждений
Беларусь	Не нормируется	Нормируется содержание фенантрена в торфяной почве – 1.5 мг/кг
Дания	0.1	При содержании выше 1.0 мг/кг (cleanup level) рекомендуется проводить мероприятия по рекультивации или ремедиации
Нидерланды	0.052	Содержание 7 мг/кг и выше определяется как экотоксикологический риск (Ecotoxicological Serious Risk Concentration – SRCeco for soil)
Германия	2–12	Детские площадки – 2 мг/кг; жилые зоны – 4 мг/кг; парки и рекреационные зоны – 10 мг/кг; промышленные объекты – 12 мг/кг
США	0.7–100	Почвы детских площадок и сельскохозяйственных угодий – 0.7 мг/кг; почвы под временным или постоянным покрытием – 0.7 мг/кг; почвы лесопарков и зеленых зон – 100.0 мг/кг
Финляндия	2–15	Пороговое значение – 0.2 мг/кг; низшая рекомендация – 2.0 мг/кг; высшая рекомендация – 15.0 мг/кг



При определении ПАУ предварительная очистка проб позволяет избежать влияния: полностью неполярных соединений (например, алифатических углеводородов), умеренно и сильно полярных соединений (например, фенолов, многоатомных спиртов, кислот), высокомолекулярных соединений. В полученных очищенных экстрактах могут содержаться алкилпроизводные ПАУ, бифенилы, ароматические производные дибензодиоксана и дибензофурана, а также другие соединения. В связи с тем, что разделительный потенциал колонок, используемых в ВЭЖХ и ГХ, ограничен, достоверность идентификации соединений может быть дополнительно повышена за счет применения высокоселективных детекторов. Детекторы также должны обеспечивать определение анализируемых соединений с достаточной чувствительностью [44, 45].

Наиболее перспективен метод газовой хроматографии в сочетании масс-спектрометрией (ГХ-МС) [46, 47], представляющий собой комбинацию двух методов анализа – высокоэффективной капиллярной хроматографии и масс-спектрометрии. Объединение двух методов позволяет эффективно разделять компоненты смеси и проводить их качественный и количественный анализ. Идентификация анализов реализуется по библиотечным масс-спектрам, с привлечением данных по индексам удерживания [48, 49]. Данным методом, в отличие от ВЭЖХ, возможно за относительно короткое время анализа разделить значительный ряд компонентов исследуемого объекта и получить качественную и количественную информацию о составе образца.

На стадии пробоподготовки выделение ПАУ из твердых матриц чаще всего проводят экстракцией органическими растворителями (бензол, толуол, ацетон, метанол, гексан, диэтиловый эфир, ацетонитрил, диметилсульфоксид, дихлорметан, хлороформ или их смеси) в аппарате Сокслета или в ультразвуковой бане. Экстракция в аппарате Сокслета позволяет на простом оборудовании достигнуть высокие степени извлечения целевых соединений от 90 до 100 %. Однако эта процедура требует больших расходов растворителей (250–300 мл) и времени (16–24 ч). В случае ультразвуковой экстракции извлечение ПАУ проходит за короткое время (10–20 мин) с малым расходом растворителей (15–30 мл), но с меньшими степенями извлечения (75–85 %). Существует также несколько других методов экстракции ПАУ из твердых

образцов, которые могут быть применимы для извлечения ПАУ из углей [50–59].

Микроволновая экстракция основана на извлечении определяемых соединений из твердых образцов органическими растворителями в микроволновом поле. Органические растворители и проба под действием микроволнового излучения разогреваются, что ускоряет экстракцию анализов [51].

Сверхкритическая флюидная экстракция имеет эффективность, сравнимую с эффективностью экстракции в аппарате Сокслета. Для извлечения веществ проводится контактирование смеси разделяемых компонентов с газообразным экстрагентом ( $\text{CO}_2$ ) при критических значениях температуры и давления. Сверхкритическая среда в качестве растворителя обладает преимуществами как газов (высокий коэффициент диффузии, невысокая вязкость), так и жидких растворителей (высокая плотность и растворяющая способность). Варьируя давление и температуру, можно изменять растворяющую способность флюида, что позволяет получать фракции, обогащенные различными компонентами. Безусловным достоинством данного метода является легкость удаления растворителя при низких температурах, которая не приводит к потерям неустойчивых анализов [55, 56].

Жидкостная экстракция под давлением заключается в экстракции ПАУ из твердой пробы растворителем под давлением (10–20 МПа) при высокой температуре (50–200 °С). Повышенная температура растворителя ускоряет процесс экстракции и увеличивает степень извлечения веществ из анализируемых образцов, при этом повышенное давление сохраняет растворитель в жидком состоянии [2, 59].

Экстракция горячей водой (выше 100 °С) под давлением позволяет экстрагировать липофильные органические соединения, в том числе ПАУ. Этот метод не требует использования органических растворителей, что делает его более экологичным по сравнению с другими методами извлечения веществ [57].

Из всех представленных наиболее доступен метод ультразвуковой экстракции с использованием органических растворителей. В исследовании [60] нами определено содержание ПАУ в углях Кедровско-Крохоловского месторождения Кузнецкого угольного бассейна с использованием в качестве экстрагентов различных органических растворителей (гексана, дихлорметана, толуола). В пробах угля обнаружен бенз(а)пирен, концентрация которого составля-

ет 0.003–0.005 мг/кг в гексановых экстрактах и 0.018–0.032 мг/кг при экстракции дихлорметаном и толуолом. Максимальные концентрации в образцах углей обнаружены для фенантрена, содержание которого на порядок выше по сравнению с другими соединениями.

Разработка научных основ и практических методов извлечения ПАУ из каменных углей Кузбасса и изучение распределения представителей данной группы канцерогенных соединений в регионе является актуальным направлением, необходимым для прогнозирования канцерогенной опасности при добыче, транспортировке и переработки угля, в том числе для оценки возможной степени глобальной экологической опасности для региона.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Департамента образования и науки Кемеровской области в рамках научного проекта № 20-45-420020/20.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Авгушкевич И. В., Сидорук Е. И., Броневец Т. М. Стандартные методы испытания углей. Классификация углей. М.: Реклама мастер, 2018. 576 с.
- 2 Laumann S., Micic V., Kruge M. A., Achten C., Hofmann T. Variations in concentrations and compositions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coals related to the coal rank and origin // *Environ. Pollut.* 2011. Vol. 159. P. 2690–2697.
- 3 Achten C., Hofmann T. Native polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in coals – A hardly recognized source of environmental contamination // *Science of the Total Environment.* 2009. Vol. 407. P. 2461–2473.
- 4 Ровинский Ф. Я., Теплицкая Т. А., Алексеева Т. А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 244 с.
- 5 Wick A. F., Haus N. W., Sukkariyah B. F., Haering K. C., Daniels W. L. Remediation of PAH-Contaminated Soils and Sediments: A Literature Review. Virginia Polytechnic Institute and State University. Department of Crop and Soil Environmental Sciences. Blacksburg, VA 24061. Virginia Tech., 2011. 102 p.
- 6 Кизильштейн Л. Я., Наставкин А. В. Полициклические ароматические углеводороды в углях и продуктах сгорания // *Геология угольных месторождений. Межвуз. науч. темат. сб.* 2003. Вып. 13. С. 207–212.
- 7 Герасимов Г. Я., Росляков П. В. Моделирование кинетики образования полициклических ароматических углеводородов в пылеугольном факеле // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 1999. Т. 40, № 1. С. 56–59.
- 8 Хабибулина Е. Р., Исмагилов З. Р., Журавлева Н. В., Созинов С. А. Определение ПАУ в углях Кузнецкого угольного бассейна различной степени метаморфизма // *Сб. материалов Междунар. науч.-практ. конференции “Современная наука: проблемы и пути их решения”.* Кемерово, 10–11 декабря 2015. Т. 2. С. 268–271.
- 9 Ahrens M. J., Morrisey D. J. Biological effects of unburnt coal in the marine environment // *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review.* 2005. No. 43. P. 69–122.
- 10 Лодыгин Е. Д., Чуков С. Н., Безносовых В. А., Габов Д. Н. Полициклические ароматические углеводороды в почвах Васильевского острова (Санкт-Петербург) // *Почвоведение.* 2008. № 12. С. 1494–1500.
- 11 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.
- 12 Цибарт А. С., Геннадиев А. Н. Ассоциации полициклических ароматических углеводородов в пройденных пожарами почвах // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География.* 2011. № 3. С. 13–20.
- 13 Tsibart A., Gennadiev A., Koshovskii T., Watts A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in post-fire soils of drained peatlands in western Meshchera (Moscow region, Russia) // *Solid Earth.* 2014. No. 5. P. 1305–1317. DOI: 10.5194/se-5-1305-2014.
- 14 Sushkova S., Minkina T., Deryabkina I., Rajput V., Antonenko E., Nazarenko O., Yadav B. K., Hakki E., Mohan D. Environmental pollution of soil with PAHs in energy producing plants zone // *Science of the Total Environment.* 2019. Vol. 655. P. 232–241. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.080.
- 15 Orecchio S. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil of a Natural Reserve (Isola delle Femmine) (Italy) located in front of a plant for the production of cement // *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 173. P. 358–368. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.08.088.
- 16 Журавлева Н. В. Обоснование, разработка и развитие методов оценки влияния добычи и переработки углей Кузнецкого угольного бассейна на экологическое состояние природной среды: дис. ... докт. техн. наук. Кемерово, 2017. 341 с.
- 17 Zhang L. P., Deng Q. H., Jia N. J. Primary study on relationship between PAHs and macerals in coal // *Applied Mechanics and Materials.* 2013. Vol. 291–294. P. 837–842. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.291-294.837>.
- 18 Yan C., Yang Y., Liu M., Nie M., Gu L., Zhou J. L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chinese coal: Occurrence and sorption mechanism // *Environmental Earth Sciences.* 2014. Vol. 71, No. 2. P. 623–630. DOI: 10.1007/s12665-013-2457-1.
- 19 Stout S. A., Emsbo-Mattingly S. D. Concentration and character of PAHs and other hydrocarbons in coals of varying rank – Implications for environmental studies of soils and sediments containing particulate coal // *Organic Geochemistry.* 2008. Vol. 39. P. 801–819.
- 20 Zhao Z. B., Liu K., Xie W., Pan W. P., Riley J. T. Soluble polycyclic aromatic hydrocarbons in raw coals // *J. Hazard. Mater.* 2000. Vol. 73. P. 77–85.
- 21 Wang R., Liu G., Zhang J., Chou C. L., Liu J. Abundances of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in 14 Chinese and American coals and their relation to coal rank and weathering // *Energy & Fuels.* 2010. No. 24. P. 6061–6066.
- 22 Журавлева Н. В., Хабибулина Е. Р., Исмагилов З. Р., Потокина П. Р., Созинов С. А. Изучение взаимосвязи строения ископаемых углей и содержания в них полициклических ароматических углеводородов // *Химия уст. разв.* 2016. Т. 24, № 3. С. 355–361.
- 23 Хабибулина Е. Р. Исследование углей Кузбасса ряда метаморфизма физико-химическими методами: дис. ... канд. хим. наук. Кемерово, 2018. 142 с.
- 24 Qi H. X., Chen X. L., Du Y. E., Niu X. J., Guo F., Li W. X. Cancer risk assessment of soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons in Shanxi, China // *Ecotoxicology and Environmental Safety.* 2019. Vol. 182. 109381. DOI: 10.1016/j.jecoen.2019.109381.

- 25 Liu J., Liu G., Zhang J., Yina H., Wang R. Occurrence and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil from the Tiefs coal mine district, Liaoning, China // *Journal of Environmental Monitoring*. 2012. Issue 10. P. 2634–2642. DOI: 10.1039/C2EM30433C.
- 26 Zhang J., Liu F., Huang H., Wang R., Xu B. Occurrence, risk and influencing factors of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soils from a large-scale coal mine, Huainan, China // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2020. Vol. 192. 110269. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110269>.
- 27 Liu D., Lin T., Syed J. H., Cheng Z., Xu Y., Li K., Zhang G., Li J. Concentration, source identification, and exposure risk assessment of PM<sub>2.5</sub>-bound parent PAHs and nitro-PAHs in atmosphere from typical Chinese cities // *Scientific Reports* 2017. Vol. 7. 10398. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10623-4>.
- 28 Mo Z., Wang Z., Mao G., Pan X., Wu L., Xu P., Chen S., Wang A., Zhang Y., Luo J., Ye X., Wang X., Chen Z., Lou X. Characterization and health risk assessment of PM<sub>2.5</sub>-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in 5 urban cities of Zhejiang Province, China // *Scientific Report*. 2019. Vol. 9. 7296. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43557-0>.
- 29 Hassanvand M. S. Characterization of PAHs and metals in indoor/outdoor PM<sub>10</sub>/PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>1</sub> in a retirement home and a school dormitory // *Science of the Total Environment*. 2015. Vol. 527–528. P. 100–110. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.001>.
- 30 Stearman W., Taulis M., Smith J., Corkeron M. Assessment of geogenic contaminants in water co-produced with coal seam gas extraction in Queensland, Australia: Implications for human health risk // *Geosciences*. 2014. Vol. 4. P. 219–239.
- 31 Попова С. А., Макаров В. И., Куйбида Л. В. Сезонная изменчивость *n*-алканов и полиядерных ароматических углеводородов в атмосфере Новосибирска и его пригорода // *Оптика атмосферы и океана*. 2008. Т. 21, № 6. С. 536–539.
- 32 Zhuravleva N. V., Khabibulina E. R., Ismagilov Z. R., Efimova O. S., Osokina A. A., Potokina R. R. Chemical and granulometric composition of particles of solid atmospheric aerosol including black carbon in the snowpack on the territory of the industrial zone of Novokuznetsk city // *Химия уст. разв.* 2016. Т. 24, № 4. С. 509–519.
- 33 Джамиль А. К. М. Рахман, Кантор Л. И., Дружинская Е. В., Кантор Е. А. Анализ содержания бенз(а)пирена в различных створах р. Уфы // *Башкир. хим. журн.* 2014. Т. 21, № 2. С. 117–124.
- 34 Аргучинцев В. К., Макухин В. Л. Моделирование на пористой поверхности полициклических ароматических углеводородов в регионе Южного Байкала // *Оптика атмосферы и океана*. 2000. Т. 13, № 6–7. С. 631–632.
- 35 Маринайте И. И. Полициклические ароматические углеводороды в воде притоков Южного Байкала // *Оптика атмосферы и океана*. 2006. Т. 19, № 6. С. 499–503.
- 36 Журавлева Н. В., Потоккина Р. Р., Исмагилов З. Р., Хабидулина Е. Р. Загрязнение снегового покрова полициклическими ароматическими углеводородами и токсичными элементами на примере г. Новокузнецка // *Химия уст. разв.* 2014. Т. 22, № 5. С. 445–454.
- 37 Садовский А. П., Рапута В. Ф., Олькин С. Е., Резникова И. К., Зыков С. В. Исследование загрязнения почв бенз(а)пиреном в районе Новосибирского электродного завода и их самоочистки // *Химия уст. разв.* 1999. № 7. С. 719–727.
- 38 Горшков А. Г., Маринайте И. И., Барам Г. И., Соков И. А. Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии на коротких колонках малого диаметра для определения приоритетных полициклических ароматических углеводородов в объектах окружающей среды // *Журн. аналит. химии*. 2003. Т. 58, № 8. С. 861–868.
- 39 Белых Л. И., Горшков А. Г., Рябчикова И. А., Серышев В. А. Распределение и биологическая активность полициклических ароматических углеводородов в системе “источник – снежный покров – почва – растение” // *Сиб. экол. журн.* 2004. № 6. С. 793–802.
- 40 Горшков А. Г., Михайлова Т. А., Бережная Н. С., Верещанин А. Л. Хвоя сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) как биоиндикатор загрязнения атмосферы полициклическими ароматическими углеводородами // *Химия уст. разв.* 2008. Т. 16, № 2. С. 159–166.
- 41 Andersson J. T., Achten C. Time to say goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an up-to-date use of PACs for environmental purposes // *Polycycl. Aromat. Compd.*, 2015. Vol. 35, No. 2–4, P. 330–354. DOI: 10.1080/10406638.2014.991042.
- 42 Капелькина Л. П. Гармонизация экологических стандартов. Промежуточный технический отчет. Блок деятельности 10. Нормативы качества окружающей среды. 10.4b – Особенности нормирования содержания загрязняющих веществ в почвах в России и за рубежом. СПб., 2008. 18 с.
- 43 Распоряжение Правительства РФ от 08.07.2015 № 1316-р “Об утверждении перечня загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды” [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://base.garant.ru/71126758> (дата обращения: 30.04.2020).
- 44 Бартулевич Я., Ягов Г. В. Аналитические методы определения ПАУ в объектах окружающей среды // *Питьевая вода*. 2001. № 6. С. 11–14.
- 45 Басова Е. М., Иванов В. М. Современное состояние высокоэффективной жидкостной хроматографии полициклических ароматических углеводородов // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2011. Т. 52, № 3. С. 163–174.
- 46 Гладилевич В. Д., Подольская Е. П. Возможности применения метода ГХ-МС (Обзор) // *Научное приборостроение*. 2010. Т. 20, № 4. С. 36–49.
- 47 Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний (Методы в химии), 2003. 493 с.
- 48 Крылов А., Лопушанская Е., Александрова А., Конопелько Л. Определение полиароматических углеводородов методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии с изотопным разбавлением (ГХ/МС/ИР) // *Методология*. 2012. № 3. С. 6–16.
- 49 Зенкевич И. Г. Принцип структурной аналогии при оценке газохроматографических индексов удерживания // *Журн. аналит. химии*. 1998. Т. 53, № 1. С. 43–49.
- 50 Цымбалюк К. К., Деньга Ю. М., Антонович В. П. Определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в объектах окружающей среды (Обзор) // *Методы и объекты химического анализа*. 2013. Т. 8, № 2. С. 50–62.
- 51 Bartolome L., Cortazar E., Raposo J. C. Simultaneous microwave-assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, phthalate esters and nonylphenols in sediments // *Journal of Chromatography. Part A*. 2005. Vol. 1068, No. 2. P. 229–236.
- 52 Пат. РФ № 2281480, 2006.
- 53 Пат. РФ № 2018110, 1994.
- 54 Пат. РФ № 2642402, 2018.
- 55 Пат. РФ № 2420558, 2011.
- 56 Liu Z. X., Zhang X. W., Wei X. X., Zhou S. X. Serious changing PAHs contents in Suncun coal through subcritical isopropyl ether/benzene pre-treatment // *Academia*



- Journal of Scientific Research. 2019. Vol. 7, No. 10. P. 611–615. DOI: 10.15413/ajsr.2019.0710.
- 57 Пат. РФ № 2485109, 2013.
- 58 Власова И. В., Вершинин В. И., Смирнов Ю. Н., Смольская И. М., Карякин А. В. Экстракционное концентрирование водорастворенных полиаренов // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43, № 3. С. 516–522.
- 59 Шакир Ш. М., Сафин В. А., Бутузова Л. Ф. Экология переработки и хранения углей Донбасса // Материалы XX науч.-практ. конференции “Инновационный потенциал украинской науки XXI столетия”, Донецкий национ. техн. ун-т. Украина, Донецк, 2013.
- 60 Журавлева Н. В., Потокина Р. Р., Исмагилов З. Р., Хабидулина Е. Р. Определение полициклических ароматических углеводородов в углях методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Химия уст. разв. 2015. Т. 23, № 2. С. 117–123.