

УДК 504.4.054+504.054

DOI: 10.15372/KhUR20180211

Состав органических компонентов снегового покрова в районах Томской области с различной техногенной нагрузкой

Е. Б. СТРЕЛЬНИКОВА, И. В. РУССКИХ, П. Б. КАДЫЧАГОВ

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
Томск, Россия**E-mail: rus@ipc.tsc.ru*

(Поступила 10.08.17; после доработки 01.03.18)

Аннотация

Методом хромато-масс-спектрометрии исследован состав органических соединений в пробах снега, отобранных на территории Томской области в районах с различной техногенной нагрузкой: на нефтепромысле, в лесопарковой зоне г. Томска (Академгородок) и в удаленном от источников антропогенного влияния болотном массиве. В пробах снегового покрова идентифицированы следующие компоненты: алициклические и ароматические углеводороды, алифатические кислоты нормального строения и их эфиры, ациклические и ароматические кетоны, альдегиды, терпены, фенолы, эфиры ортофосфорной кислоты, фураны и тиофены. По результатам анализа состава идентифицированных органических соединений выявлены источники их поступления в снеговой покров (биогенные и антропогенные).

Ключевые слова: снег, липиды, ХМС, биогенные структуры, соединения антропогенного происхождения

ВВЕДЕНИЕ

Из-за способности накапливать химические вещества снежный покров служит важным индикатором состояния окружающей среды. Аккумуляция может происходить как в момент образования снежинок и выпадения снега, так и непосредственно в процессе осадения веществ из атмосферы, а также из подстилающих почв и горных пород [1].

Состав компонентов аэрозолей чрезвычайно разнообразен и включает вещества естественного биогенного, геологического и антропогенного происхождения. Их распределение в снежном покрове служит объектом повышенного внимания исследователей. Это касается и органических веществ, среди которых закономерно выделяются канцерогенные загрязнители – полициклоароматические углеводороды (ПАУ) [2–4] и диоксины [5]. В то же время вещества природного происхожде-

ния изучены недостаточно полно, хотя они являются важными компонентами глобального цикла органического углерода.

Цель данной работы – исследование распределения компонентного состава органических веществ в снежном покрове трех районов Томской области, в различной степени испытывающих техногенное воздействие.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Районы отбора проб находятся в южно-таежной подзоне Западной Сибири. Для количественного извлечения органических компонентов отбор проб проводился в конце марта, в период максимальной высоты снежного покрова для данной территории. В марте 2016 г. пробы снега отбирали на верховом болоте Бакчарское, в марте 2017 г. – на территории нефтяного месторождения, расположен-

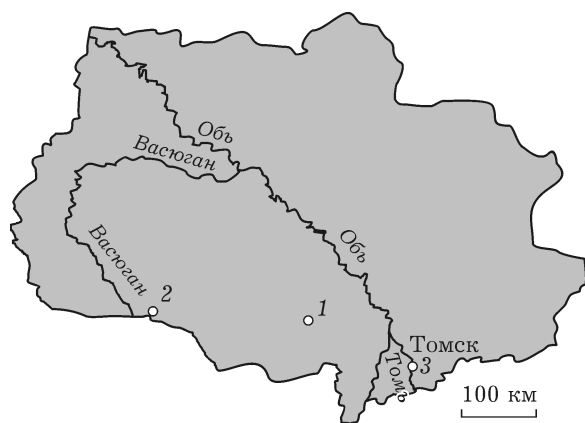


Рис. 1. Расположение объектов исследования: 1 – Бакчарское болото; 2 – нефтяное месторождение (Парабельский район); 3 – г. Томск, Академгородок.

ного в Парабельском районе, и в парковой зоне Академгородка г. Томска (рис. 1).

Бакчарское болото (пункт отбора 1, ПО 1) расположено в междуречье рек Бакчар и Икса (бассейн р. Чая) в районе, удаленном от источников антропогенного воздействия, со слабо развитой транспортной инфраструктурой. Отбор проб осуществлялся в пределах сосново-кустарничково-сфагнового фитоценоза с

низкой сосной. Тип торфяной залежи в точке отбора пробы – верховой, мощность – 3 м.

На нефтяном месторождении (ПО 2) ведется добыча нефти и горючего газа. Ближайший населенный пункт находится примерно в 50 км. Дорожная сеть отсутствует, сообщение – воздушным транспортом, зимой по зимникам.

Академгородок (ПО 3) расположен в юго-восточной части г. Томска. Согласно данным Департамента природных ресурсов и охраны окружающей среды Томской области за 2015 г., показатель индекса загрязнения атмосферы (ИЗА) в г. Томске, рассчитываемый по приоритетным загрязняющим веществам, указывает на повышенное загрязнение воздуха [6]. Суммарный объем выбросов загрязняющих веществ в Томской области в 2015 г. равен 293.081 тыс. т, из них 35.71 % приходится на территорию Парабельского района, 11.67 % – Томска, 0.15 % от суммарного объема – на Бакчарский район.

Отбор образцов снега производили на всю глубину снегового покрова в 5–6 точках на расстоянии 1–2 м друг от друга. Методика исследований включала следующие стадии: 1) топление объединенных снежных проб

ТАБЛИЦА 1

Характеристические ионы и коэффициенты пересчета органических компонентов

Компоненты	Характеристические ионы (m/z)	Коэффициенты пересчета
<i>n</i> -Алканы	57	4
<i>n</i> -Алкилбензолы	91, 105, 119, 133, 134	2.2, 2.2, 2.2, 3.3, 3.3
Нафталин, его метил-, диметил-, триметил-, тетраметилзамещенные	128, 142, 156, 170, 184	2, 2.7, 3.2, 4.1, 6
Фенантрен, его метил-, диметилзамещенные	178, 192, 206	2.2, 3.5, 7
Флуорантен, пирен, их метилзамещенные	202, 202, 216	3.4, 3.4, 4
Жирные кислоты	60	7
Метилвые эфиры жирных кислот	74	5.5
Алканоны	58	7
Альдегиды	82	9
Токоферолы	402	3
Циклогексаны	83	4
Дибензофуран, его метилзамещенные	168, 182	2, 3.5
Дибензотиофен, его метилзамещенные	184, 198	2, 3.5
Флуоренон	152, 180	3
Антрацен	165, 194	3
Трифенилфосфат, его метил-, диметилзамещенные	326, 340, 354	5, 5, 5
Трибутилфосфат	99	2.5

в эмалированной посуде при комнатной температуре; 2) консервация талой воды хлороформом в стеклянных бутылках и доставка в лабораторию ИХН СО РАН; 3) трехкратная экс-тракция органического вещества хлороформом из всей пробы талой воды в делительной воронке. Объединенный экстракт липидов концентрировали на роторном испарителе при пониженном давлении, остаток растворяли в 1 мл хлороформа. Липиды исследовали методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы Thermo Scientific (Германия), предоставленного Томским региональным центром коллективного пользования (ТомЦКП) ТНЦ СО РАН. Разделение осуществляли на кварцевой капиллярной хроматографической колонке фирмы Agilent DB-5MS размером 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм; газ-носитель – гелий, объем вводимого образца 1 мкл. Исследуемые пробы ступенчато нагревались в токе гелия по температурной программе: начальная температура – 80 °С, изотерма – 2 мин, далее нагрев со скоростью 4 °С/мин до 300 °С с последующей выдержкой 30 мин при этой температуре. Масс-спектрометр: метод ионизации – электронный удар; энергия ионизирующих электронов – 70 эВ; температура ионизационной камеры и интерфейса – 270 °С. Хроматограммы липидов регистрировали по общему ионному току, при этом время сканирования масс-спектра – 1 с в диапазоне 50–550 Да.

Идентификацию индивидуальных органических соединений проводили с привлечением данных библиотеки Национального института стандартов NIST-05 и литературных источников. При обработке данных использовали хроматограммы, реконструированные по характеристическим фрагментным ионам. Содержание компонентов определяли по площади соответствующих пиков на хроматограммах с использованием внутреннего стандарта (дейтероаценафтен C₁₂D₁₀). Расчет содержания идентифицируемых соединений носит полуколичественный характер, поэтому в работе не использовали стандартные вещества для разных классов анализируемых компонентов и не определяли поправочные коэффициенты по чувствительности (фактор отклика). Содержание индивидуальных соединений рассчитывали по суммарной площади отдельных пи-

ков с учетом коэффициентов пересчета при переходе от фрагментограмм к хроматограммам по полному ионному току (табл. 1). Предел обнаружения определяемого компонента в пересчете на объем воды равен 10 нг/дм³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В пробах снегового покрова определены следующие компоненты: алициклические и ароматические углеводороды (УВ), алифатические кислоты нормального строения и их эфиры, ациклические и ароматические кетоны, альдегиды, терпены, фенолы, эфиры ортофосфорной кислоты, фураны и тиофены (табл. 2). Объем талой воды анализируемых проб, дм³: ПО 1 5.26, ПО 2 1.65, ПО 3 3.63.

Суммарное содержание идентифицированных методом ХМС соединений в пробах снега с разных участков примерно одинаковое, в то время как количество и интенсивность осадков в каждой из точек отбора могут существенно варьировать. В этой связи сравнивать абсолютные значения концентраций некорректно. Кроме того, до сих пор нет нормативов на содержание органических примесей в снеговом покрове. На наш взгляд, для сравнительного анализа целесообразно использовать относительное содержание соединений различного происхождения в каждом объекте, что позволяет с большей достоверностью определить степень загрязнения образца.

Соединения биогенного происхождения

К биогенным соединениям, продуцируемым непосредственно биологическими системами, относятся главным образом кислородсодержащие структуры: жирные кислоты и их эфиры, алканоны, альдегиды, спирты, токоферолы, стероиды и терпеноиды, а также амины и другие азотсодержащие соединения. В высоких концентрациях они обнаруживаются в растениях и современных осадках и при этом отсутствуют или находятся в следовых количествах в геологических системах [7, 8].

Состав жирных кислот в исследованных образцах снега типичен для биологических систем: преобладают четные структуры ряда C₁₀–C₁₈, а среди них доминирует пальмити-

ТАБЛИЦА 2

Содержание отдельных групп органических соединений в образцах снега, мкг/дм³

Компоненты	ПО 1	ПО 2	ПО 3
<i>Биогенные структуры</i>			
Алканы*	13.38	Н. п. о	6.39
Жирные кислоты	1.25	0.91	4.20
Эфиры жирных кислот	0.79	0.05	0.27
Алканоны	0.29	0.03	0.18
Альдегиды	6.10	Н. п. о	0.31
Дитерпены	0.81	Н. п. о	Следы
Токоферолы	0.03	0.01	Следы
<i>Соединения антропогенного происхождения</i>			
Алканы*	Н. п. о	2.55	Н. п. о
Циклогексаны	Н. п. о	0.35	0.86
Изоалкилбензолы (триметилалкил-)	Н. п. о	0.02	0.03
Дибензофураны	Н. п. о	0.14	Н. п. о
Дибензотиофены	0.01	0.47	0.01
Би- и триарены	0.24	1.73	0.06
Тетраарены	0.03	0.04	0.05
Флуоренон, антрон	Н. п. о	0.07	0.12
Ацетат α -токоферола	Н. п. о	Н. п. о	0.04
Трифенилфосфаты	0.10	0.05	0.39
Трибутилфосфат	Н. п. о	0.44	Н. п. о.
Сумма идентифицированных соединений	23.03	6.86	12.91
СРІ-2**	10.28	1.12	9.96

Примечание. Н. п. о. – ниже предела обнаружения.

* Происхождение *n*-алканов определяется составом.

** Коэффициент нечетности *n*-алканов.

новая (C₁₆) кислота (рис. 2, а). Производные пальмитиновой и стеариновой (C₁₈) кислот – единственные представители метиловых эфиров в пробах снега, отобранных близ нефтяного месторождения (ПО 2) и в пределах города (ПО 3), в то время как в образце ПО 1 обнаружены также метиловые эфиры высокомолекулярных кислот, в основном C₂₄ и C₂₆ (см. рис. 2, б). Их присутствие указывает на вклад наземных и высших водных растений в состав липидов [9]. В образце ПО 1 обнаружены также восковые эфиры – длинноцепочечные эфиры высших жирных кислот и спиртов, представленные четными гомологами C₂₈–C₃₄, которые образованы, по-видимому, четными спиртами и кислотами C₁₄–C₁₈. Эти соединения синтезируются различными организмами (бактериями, растениями, животными) [10].

n-Альдегиды, представленные четными структурами C₂₂–C₃₀, – вторые (после *n*-алканов) по распространенности компоненты в снеге, отобранном с верхового болота (ПО 1); в пробе ПО 3 их существенно меньше, а в образце ПО 2 этот класс соединений отсутствует. Для проб ПО 2 и ПО 3 характерно типичное для торфов и растений распределение *n*-алкан-2-онов: преобладают нечетные гомологи C₁₉–C₃₁, максимум приходится на C₂₅–C₂₉ (см. рис. 2, в). Состав пробы снега с нефтяного месторождения отличается пониженным содержанием и специфическим набором *n*-алкан-2-онов: среди нечетных структур C₁₉–C₃₁ преобладают гомологи C₁₉, C₂₁.

В составе токоферолов (витамин Е) в образцах ПО 1 и ПО 2 идентифицированы β - и α -формы токоферола с преобладанием последней.

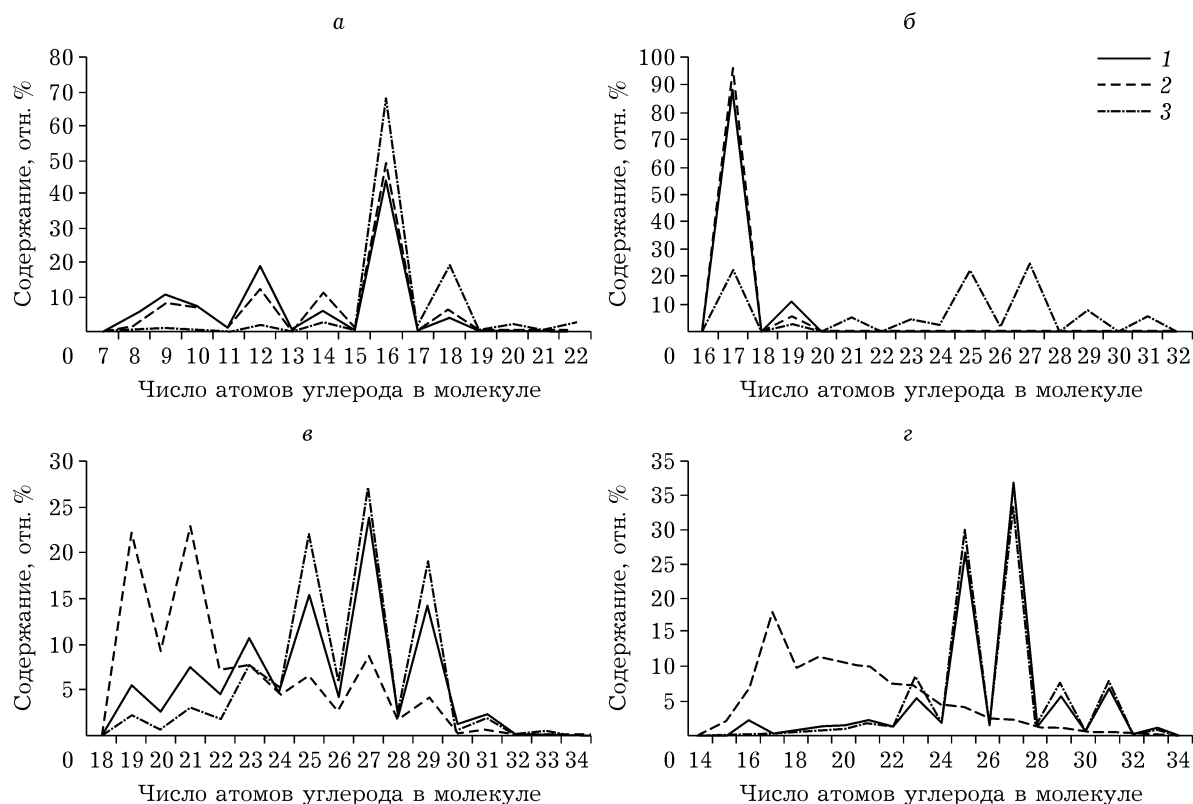


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение жирных кислот (а) и их метиловых эфиров (б), *n*-алкан-2-онов (в), *n*-алканов (г) в образцах снега: 1 – ПО 1, 2 – ПО 2, 3 – ПО 3.

В пробе снега лесопарка Академгородка β -изомер не обнаружен, доминирует ацетат α -токоферола – синтетическое производное токоферола.

Дитерпены, широко распространенные в хвойных растениях, в пробе ПО 1 представлены кислородсодержащими трициклическими структурами с кислотным, эфирным, альдегидным или спиртовым заместителем, среди которых доминирует дегидроабиетиновая кислота. В составе пробы ПО 3 в небольших количествах присутствуют метиловые эфиры абиетиновой и дегидроабиетиновой кислот, а в пробе ПО 2 дитерпены не обнаружены.

Соединения антропогенного происхождения

Соединения этого типа широко представлены в составе пробы, отобранной на территории нефтяного месторождения (ПО 2). К нефтяным структурам относятся циклогексаны, триметилалкилбензолы, дибензофураны и дибензотиофены [7]. Очевидно, что характер распределения соединений в пробе ПО 2 обус-

ловлен поступлением нефтяных компонентов при добыче углеводородного сырья. Значительное содержание циклогексанов, входящих в состав автомобильного топлива, и триметилалкилбензолов характерно и для пробы ПО 3, в то время как дибензофураны отсутствуют, а дибензотиофенов мало. В пробе ПО 1 фиксируется лишь незначительное количество дибензотиофенов, которые, возможно, образуются путем трансформации тиофеновых структур водных растений [11].

В экстрактах снега независимо от места отбора проб доминируют *n*-алканы, их состав определяется двумя различными источниками (биогенным и антропогенным), которые с большой степенью достоверности можно установить по характеру молекулярно-массового распределения отдельных гомологов. В современных осадках и биологических структурах гомологи C_{21} – C_{33} с нечетным числом атомов углерода преобладают над четными; в нефти и нефтепродуктах молекулярно-массовое распределение сглажено, и максимум распределения приходится на гомологи меньшей молеку-

лярной массы – C_{17} – C_{24} [8]. Коэффициент нечетности *n*-алканов (соотношение молекул с нечетным и четным количеством атомов углерода, или CPI-2 – carbon preferences index), разработанный для характеристики молекулярно-массового распределения [12, 13], для нефтяных *n*-алканов близок к единице, в то время как для биогенных *n*-алканов он может достигать 6–10 и более [14].

Характер распределения *n*-алканов в пробах ПО 1 и ПО 3 типичен для биогенного органического вещества (см. рис. 2, г): преобладают нечетные структуры C_{23} – C_{31} , максимум приходится на гомологи C_{25} – C_{27} , индекс CPI-2 ~ 10. Иной вид имеют *n*-алканы в пробе снега ПО 2: максимум сдвинут в область более низких молекулярных масс – преобладают гомологи C_{16} – C_{23} , CPI-2 ~ 1, что указывает на значительное загрязнение снега нефтяными компонентами.

Би- и триарены, подобно *n*-алканам, могут иметь различное происхождение [15–17], тем не менее считается, что в биогенном органическом веществе их содержание незначительное. Суммарное количество би- и триаренов в пробах ПО 1 и ПО 3 в 50–100 раз, а в образце ПО 2 – всего в 1.5 раза меньше, чем содержание *n*-алканов. На основании этого можно предположить, что би- и триарены в пробе снега нефтяного месторождения (ПО 2) преимущественно нефтяного генезиса.

Алкилмоноарены отсутствуют в пробе ПО 1, а в двух других образцах содержатся в следовых количествах. В пробе ПО 1 преобладают биароматические УВ, представленные нафталином и его метил-, диметилзамещенными гомологами; среди триаренов обнаружен флуорен и его этилзамещенные гомологи. Есть мнение, что источником алкилнафталинов являются наземные растения – циклические сесквитерпеноиды, содержащиеся в смоле хвойных растений [18], поэтому нафталин и его метилзамещенные гомологи могут иметь и биогенный генезис.

В пробе снега ПО 2 гомологический ряд нафталинов дополнен три- и тетраметилзамещенными соединениями; количества ди- и триметилзамещенных нафталинов на порядок превышают содержание метилзамещенного гомолога и на два порядка – незамещенного нафталина. Кроме того, среди триаренов об-

наружены фенантрен, его метил- и алкилзамещенные гомологи.

В пробе ПО 3 фиксируются только легкие нафталины и фенантрены с распределением, характерным для нефтепродуктов; их содержание в 30 раз меньше по сравнению с пробой ПО 2.

Среди других ароматических структур в образцах снега, отобранных в городской черте и на нефтяном месторождении, присутствуют трициклические ароматические кетоны – флуоренон и антрон. Эти соединения обнаружены в нефти, битумах, продуктах сгорания дизельного топлива, в табачном дыме и т. д. [19]. В составе аренов всех образцов обнаружены также тетрациклические УВ – пирен и флуорантен, а в пробе ПО 2 – и их метилпроизводные. Присутствие тетра- и пентааренов, называемых еще пирогенными ПАУ, обычно связывают с переносимыми ветром продуктами горения угля [20]. Сумма би- и триаренов значительно превышает количество тетрааренов в снеге нефтяного месторождения и Бакчарского болота, а в образце снега в пределах городской черты их количества сопоставимы. Большая доля тетрааренов, вероятно, указывает на основной источник этих соединений в пробе ПО 3 – продукты горения угля, который используется на местной ТЭЦ, расположенной в 3.5 км от места отбора пробы.

Во всех образцах обнаружены пластификатор и антипирен трифенилфосфат и его гомологи, при этом незамещенный трифенилфосфат преобладает над его метил- и диметилзамещенными производными. Как большинство антипиренов, содержащих фосфор, трифенилфосфат встречается в осадках, почвах, пыли и воздухе. Данный тип загрязнителя распространен повсеместно, однако наиболее высокие концентрации закономерно наблюдаются в урбанизированных регионах. Тем не менее антипирены обнаруживаются и в удаленных регионах, например, в образцах воздуха, отобранных на Шпицбергене в Европейской Арктике [21]. В нашем исследовании о загрязнении трифенилфосфатами можно говорить применительно к ПО 3 как наиболее урбанизированной территории, для проб ПО 1 и ПО 2 полученные значения, вероятно, являются фоновыми.

В пробе ПО 2 наряду с трифенилфосфатом присутствует также пластификатор и растворитель трибутилфосфат, возможно, используемый в процессе нефтедобычи.

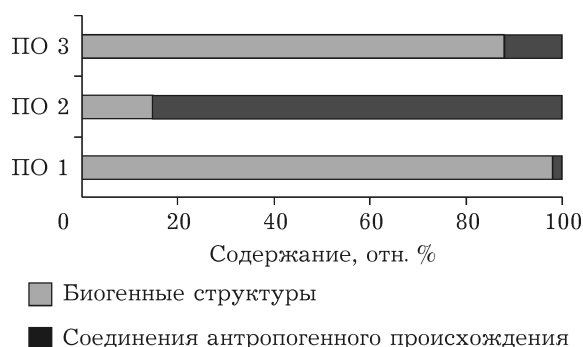


Рис. 3. Распределение органических соединений различного происхождения в образцах снега ПО 1–ПО 3.

На рис. 3 приведены данные по относительному содержанию органических соединений различного происхождения в образцах снегового покрова. Анализ распределения *n*-алканов, составляющих 37–58 % от общей суммы идентифицированных соединений, позволил оценить их происхождение во всех трех точках пробоотбора: *n*-алканы проб ПО 1 и ПО 3 имеют биогенную природу, а в случае пробы ПО 2 – антропогенную.

Загрязнение веществами антропогенного происхождения минимально для пробы ПО 1 (1.6 отн. %), удаленного от объектов возможного техногенного воздействия. Максимальная их доля наблюдается в пробе с территории нефтяного месторождения (85 отн. %), в образце снега лесопарковой зоны Академгородка она составляет 11.7 отн. %. При этом состав соединений антропогенного происхождения на этих участках существенно различается. В пробе ПО 3 преобладают циклогексаны, пирогенные ПАУ и циклические ароматические кетоны (продукты горения автомобильных топлив и/или угля), ацетат α -токоферола (широко распространенный компонент лекарственных и косметических средств), а также пластификатор и антипирен трифенилфосфат. В образце снега с нефтяного месторождения (ПО 2) доминируют соединения, характерные для нативных нефтей – дибензофураны, дибензотиофены, а также би- и триарены.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования показали, что в составе идентифицированных органических

веществ снегового покрова в районах Томской области с различной техногенной нагрузкой присутствуют компоненты биогенного и антропогенного происхождения.

В состав биогенных соединений снегового покрова районов болота Бакcharское и лесопарковой зоны Академгородка входят *n*-алканы, а также альдегиды и дитерпены. Жирные кислоты и их эфиры, *n*-алкан-2-оны и токоферолы природного происхождения обнаружены во всех образцах. Снеговой покров болота Бакcharское отличается повышенным содержанием практически всех биогенных соединений, за исключением кислот. Минимальная концентрация биогенных соединений наблюдается в пробах снега нефтяного месторождения.

Среди соединений антропогенного происхождения во всех образцах обнаружены би-, три- и тетраарены, дибензотиофены, причем первые две группы соединений в максимальном количестве присутствуют в пробе снега с территории нефтяного месторождения. Циклогексаны и триметилалкилбензолы определены в снежном покрове нефтяного месторождения и лесопарковой зоны Академгородка, где преобладают также пирогенные ПАУ, трифенилфосфаты, ароматические кетоны и ацетат α -токоферола. Дибензофураны наблюдаются только в пробе снега с нефтяного месторождения. На антропогенное происхождение *n*-алканов в этом образце указывает характер их молекулярно-массового распределения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Систер В. Г., Корецкий В. Е. Инженерно-экологическая защита водной системы северного мегаполиса в зимний период. М.: Изд-во МГУЭИ, 2004. 159 с.
- 2 Павлов В. Е., Морозов С. В., Рапута В. Ф., Кокковкин В. В., Хвостов И. В. // Химия уст. разв. 2011. Т. 19, № 3. С. 287–294.
- 3 Raputa V. F., Kokovkin V. V., Morozov S. V., Yaroslavtseva T. V. // Химия уст. разв. 2016. Т. 24, № 4. С. 483–489.
- 4 Kokovkin V. V., Raputa V. F., Morozov S. V., Yaroslavtseva T. V. // Химия уст. разв. 2016. Т. 24, № 4. С. 491–497.
- 5 Василенко В. Н., Назаров И. М., Фридман Ш. Д. Мониторинг загрязнения снежного покрова. Л.: Гидрометеопиздат, 1995. 250 с.
- 6 Государственный доклад “О состоянии и охране окружающей среды Томской области в 2015 году” / глав. ред. С. Я. Трапезников. Департамент природных ресурсов и охраны окружающей среды Томской области, ОГБУ “Облкомприрода”. Томск: Дельтаплан, 2016. 156 с.
- 7 Peters K. E., Walters C. S., Moldowan J. M. The Biomarker Guide. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. 1155 p.

- 8 Ханг Дж. Геохимия и геология нефти и газа / под ред. Н. Б. Вассоевича и А. Я. Архипова. М.: Мир, 1982. 704 с.
- 9 Pearson E. J., Farrimond P., Juggins S. // *Organic Geochem.* 2007. Vol. 38. P. 1169–1195.
- 10 Micic' V., Köster J., Krüge M. A., Engelen B., Hofmann T. // *Organic Geochem.* 2015. Vol. 89–90. P. 44–55.
- 11 Серебренникова О. В., Стрельникова Е. Б., Гулая Е. В., Кадычагов П. Б., Прейс Ю. И., Дучко М. А. // *Химия раст. сырья.* 2014. № 3. С. 139–144.
- 12 Zhanga Z., Zhaob M., Eglinton G., Lud H., Huange C. // *Quaternary Sci. Rev.* 2006. No. 25. P. 575–594.
- 13 Немировская И. А., Бреховских В. Ф., Казмирук В. Д. // *Водн. ресурсы.* 2006. Т. 33, № 3. С. 300–310.
- 14 Didyk B. M., Simoneit B. R. T., Pezoa L. A., Riveros M. L., Flores A. A. // *Atmos. Environ.* 2000. No. 34. P. 1167–1179.
- 15 Vacha R., Iechmankova J., Skala J. // *Plant Soil Environ.* 2010. Vol. 56. P. 435.
- 16 Diefendorf A. F., Freeman K. H., Wing S. L. // *Organic Geochem.* 2014. Vol. 71. P. 36.
- 17 Harris K. A., Yunker M. B., Dangerfield N., Ross P. S. // *Environ. Pollution.* 2011. Vol. 159. P. 2665–2674.
- 18 Grice K., Nabbefeld B., Maslen E. // *Organic Geochem.* 2007. Vol. 38. P. 1795–1803.
- 19 Bennett B., Larter S. R. // *Organic Geochem.* 2000. Vol. 31. P. 117–126.
- 20 Ильницкий А. П., Королев А. А., Худолей В. В. *Канцерогенные вещества в водной среде.* М.: Наука, 1993. 220 с.
- 21 Salamova A., Hermanson M. H., Hites R. A. // *Environ. Sci. Technol.* 2014. Vol. 48, No. 11. P. 6133–6140.