

УДК 552.57/543.544.5.068.7/543.429.23

DOI: 10.15372/KhUR20160310

Изучение взаимосвязи строения ископаемых углей и содержания в них полициклических ароматических углеводородов

Н. В. ЖУРАВЛЕВА^{1,2}, Е. Р. ХАБИБУЛИНА^{1,2}, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,3}, Р. Р. ПОТОКИНА^{1,2}, С. А. СОЗИНОВ⁴

¹Институт углехимии и химического материаловедения
Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,
проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

E-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru

²ОАО “Западно-Сибирский испытательный центр”,
ул. Орджоникидзе, 9, Новокузнецк 654006 (Россия)

E-mail: main@zsic.ru

³Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

⁴Центр коллективного пользования
Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,
ул. Рукавишниковая, 21, Кемерово 650000 (Россия)

Аннотация

Исследованы образцы углей различных марок, представляющих ряд метаморфического превращения. Методом ЯМР-спектроскопии установлено, что с увеличением зрелости углей растет вклад содержания углерода в структурных фрагментах от ароматических колец. Пропорционально уменьшается вклад от концевых атомов алкильных фрагментов и кислородсодержащих групп. Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии определен качественный и количественный состав индивидуальных представителей класса полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в органических экстрактах каменных углей. Угли марок К, КС характеризуются максимальным суммарным содержанием ПАУ – от 363.4 до 432.0 мкг/кг. Выявлена закономерность изменения суммарного состава ПАУ с увеличением зрелости углей. Максимум кривой соответствует образцам с показателем отражения витринита, равным 1.185–1.310 %.

Ключевые слова: каменный уголь, полициклические ароматические углеводороды, высокоэффективная жидкостная хроматография, ЯМР-спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Уголь представляет собой сложное природное многокомпонентное вещество с широким спектром химического состава и физических свойств. Современные методы анализа углей включают широкий комплекс физико-химических исследований в зависимости от поставленных задач. Среди них наиболее распространены следующие: 1) инфракрасная спектроскопия (ИК) [1–4] и ядерный магнитный резонанс (ЯМР) твердого тела [3, 5], которые позволяют изучить молекулярную структуру угля и идентифицировать функциональ-

ные группы; 2) метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для определения активных центров [6, 7]; 3) сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) для изучения морфологии поверхности угольных образцов [4, 6]. Данные методы позволяют определить структурные и текстурные характеристики образцов.

Исследование органических экстрактов угля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) позволяет установить их качественный и количественный состав, в частности, соединения класса полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Данные вещества входят в состав органичес-

кой массы угля и могут быть извлечены различными органическими растворителями [8].

Изучение содержания ПАУ в углях актуально по ряду причин, в том числе: 1) для уточнения структуры органической части угля, содержащей фрагменты молекул ПАУ; 2) для определения степени токсичности сырья, продукции и атмосферного воздуха на границе санитарно-защитной зоны угледобывающих и углеперерабатывающих предприятий.

Цель данной работы – изучение углей Кузбасса различной степени метаморфизма методами ВЭЖХ и ЯМР-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кузнецкий угольный бассейн располагает большими запасами каменных углей всех марок – от длиннопламенных до тощих. Для исследования выбраны пробы разных марок угля (Д, ДГ, ГЖО, Ж, К, КС, ОС), в совокупности представляющие практически полный ряд метаморфического превращения (табл. 1).

На первом этапе работы для паспортизации исходных образцов выполнен технический анализ углей. По стандартным методикам определены следующие показатели: зольность A^d рассчитывалась в процентах по массе остатка после прокаливания (ГОСТ 11022–95); аналитическая влага W^a определялась как потеря массы навески угля при нагревании в сушильном шкафу при 105–110 °С до постоянной массы (ГОСТ Р 52917–2008); выход ле-

ТАБЛИЦА 1

Исследованные пробы угля месторождений Кузбасса

| Номер пробы | Марка угля | Месторождение |
|-------------|------------|--------------------------|
| 1 | Д | Шахта “Грамотеинская” |
| 2 | ДГ | Шахта “Листвяжная” |
| 3 | ГЖО | “ТопПром” |
| 4 | ГЖО | Шахта “Чергинская Южная” |
| 5 | Ж | Шахта “С. Д. Тихого” |
| 6 | К | “Стройсервис” |
| 7 | КС | Участок “Коксовый” |
| 8 | КС | То же |
| 9 | ОС | То же |

тучих веществ V^{daf} определялся как потеря массы навески угля при нагревании без доступа воздуха за вычетом потери массы, обусловленной влажностью пробы в пересчете на сухое беззольное состояние топлива (ГОСТ 6382–2001); пластометрические показатели x , y определялись по ГОСТ 1186–87; содержание углерода C^{daf} , водорода H^{daf} рассчитывалось по ГОСТ Р 54244–2010, общей серы S^d – по ГОСТ Р 53356–2009, кислорода O^{daf} – по ГОСТ 2408.3–95 (табл. 2).

Для подтверждения заявленных марок угля исследуемых образцов выполнен петрографический анализ (ГОСТ Р 55662–2013). Исследование проводилось с использованием автоматизированного комплекса оценки марочного состава углей и угольных смесей SIAMS 620 (табл. 3).

ТАБЛИЦА 2

Технический анализ образцов углей Кузнецкого угольного бассейна различной степени метаморфизма

| Показатели | Номер образца (марка угля) | | | | | | | | |
|-------------------------------------|----------------------------|--------|---------|---------|-------|-------|--------|--------|--------|
| | 1 (Д) | 2 (ДГ) | 3 (ГЖО) | 4 (ГЖО) | 5 (Ж) | 6 (К) | 7 (КС) | 8 (КС) | 9 (ОС) |
| Влага аналитическая W^a , % | 5.2 | 3.8 | 1.3 | 1.1 | 1.3 | 0.9 | 0.6 | 0.8 | 1.1 |
| Зольность угля A^d , % | 8.4 | 4.0 | 9.9 | 15.8 | 7.5 | 8.8 | 4.6 | 9.1 | 10.3 |
| Выход летучих веществ V^{daf} , % | 44.1 | 50.5 | 35.4 | 40.7 | 33.5 | 20.9 | 22.7 | 22.2 | 18.1 |
| Пластометрия, мм: | | | | | | | | | |
| усадка x | 24 | 40 | 37 | 29 | 23 | 33 | 18 | 30 | 29 |
| пластический слой y | 6 | 7 | 12 | 13 | 29 | 19 | 6 | 9 | 9 |
| Серя общая S^d , % | 0.19 | 0.19 | 0.35 | 0.37 | 0.44 | 0.30 | 0.39 | 0.25 | 0.34 |
| Углерод C^{daf} , % | 79.9 | 77.7 | 82.2 | 84.6 | 86.1 | 88.4 | 88.5 | 87.1 | 88.1 |
| Водород H^{daf} , % | 4.9 | 5.1 | 5.1 | 5.4 | 5.3 | 4.4 | 4.5 | 4.0 | 4.7 |
| Кислород O^{daf} , % | 12.4 | 13.0 | 8.2 | 5.8 | 5.6 | 4.3 | 3.7 | 4.9 | 4.1 |

ТАБЛИЦА 3

Петрографический состав образцов углей Кузнецкого угольного бассейна различной степени метаморфизма

| Показатели | Номер образца (марка угля) | | | | | | | | |
|--|----------------------------|--------|---------|---------|-------|-------|--------|--------|--------|
| | 1 (Д) | 2 (ДГ) | 3 (ГЖО) | 4 (ГЖО) | 5 (Ж) | 6 (К) | 7 (КС) | 8 (КС) | 9 (ОС) |
| Мацеральный состав угля, %: | | | | | | | | | |
| витринит Vt | 94 | 85 | 69 | 75 | 87 | 33 | 51 | 38 | 43 |
| семивитринит Sv | 1 | 2 | 7 | 4 | 2 | 16 | 10 | 14 | 17 |
| инертинит I | 5 | 13 | 24 | 21 | 11 | 51 | 39 | 48 | 40 |
| Сумма фюзенитовых компонентов СЖК, % | 5 | 14 | 29 | 24 | 12 | 62 | 49 | 57 | 51 |
| Показатель отражения витринита $R_{0,r}$, % | 0.599 | 0.575 | 0.786 | 0.867 | 0.939 | 1.185 | 1.310 | 1.314 | 1.425 |

Спектры высокого разрешения ^{13}C в твердом теле регистрировались на приборе Bruker Avance III 300 WB с использованием стандартной методики кросс-поляризации с вращением под магическим углом и развязкой от протонов (CPMAS) при частоте 75 МГц. Время контакта 1000 мкс, накопление 4096 сканов, задержка между сканами 2 с, частота вращения образца 7 кГц. Образцы помещались в ротор из оксида циркония диаметром 7 мм и закрывались крышкой из материала Kel-F. Измерение спектров проводилось при комнатной температуре. Химические сдвиги указывались относительно тетраметилсилана.

Для определения ПАУ в исследуемых образцах навеску угля массой 10 г и 20 мл органического растворителя дихлорметана (ДХМ) помещали в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 50 см³ и дважды экстрагировали в ультразвуковом поле с рабочей частотой 35 кГц и мощностью 200 Вт. УЗ-обработка велась при температуре 40 °С в течение 20 мин для первой экстракции и 10 мин для второй. После этого экстракт объединяли и пропускали через фильтр (белая лента) со слоем осушителя (Na_2SO_4) толщиной 2.0–2.5 см. Пробы объединяли, упаривали и заменяли растворитель на ацетонитрил до конечного объема 1 мл.

Качественное и количественное определение ПАУ в пробах углей осуществлялось методом ВЭЖХ с помощью LC-20AD Prominence (Shimadzu, Япония), который состоял из следующих блоков: градиентный насос высокого давления серии LC-20AD (система смещения до четырех растворителей), автосамплер SIL-20A (с возможностью варьирования объема вводимой пробы от 0.4 до 100 мкл), поточный

дегазатор подвижной фазы DGU-20A₃, термостат колонок CTO-10FSp, спектрофлуоресцентный детектор RF-20A, спектрофотометрический детектор с диодной матрицей SPD-V20A, колонка хроматографическая с размерами 250 × 4.0 мм, заполненная сорбентом MZ-PAH C18 зернением 5 мкм (MZ-analytical, Германия).

В качестве элюентов использовали ацетонитрил (сорт 1, ООО «НПК Криохром», С.-Петербург, Россия) и бидистиллированную воду. Хроматографирование проводили в градиентном режиме: ацетонитрил/вода от 70 : 30 до 100 : 0 за 12 мин, 100 % ацетонитрил с 12-й по 25-ю мин анализа. Расход растворителя 0.8 мл/мин. Ввод пробы в колонку осуществляли автоматически, объем вводимой пробы 20 мкл. Температура термостатирования колонки 40 °С. Детектирование осуществляли в следующих режимах: детектор на диодной матрице: спектры снимали в интервале 190–400 нм, при количественном определении сигнал регистрировали при 254 нм; флуоресцентный детектор: программирование на максимумах возбуждения и испускания для каждого соединения [9].

Идентификацию ПАУ проводили по абсолютным временам удерживания в соответствии с градуировкой и подтверждением по УФ-спектрам. Все ПАУ имеют характерные УФ-спектры, по которым с большой долей вероятности можно идентифицировать соединения. Одновременное использование двух детекторов при анализе проб неизвестного состава исключает ошибки идентификации веществ и количественного определения их концентрации.

Основной и рабочие градуировочные растворы определяемых компонентов в ацетонит-

риле готовились из стандартных образцов СОП 0101-03-0117-03 (ООО “Экохим”, С.-Петербург). Определение проводилось с использованием следующих стандартных веществ ПАУ: нафталин, аценафтен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(а)антрацен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен, дибенз(а, h)антрацен, бензо(г, h, i)перилен.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Марки угольных образцов определены в соответствии с единой классификацией углей по генетическим и технологическим параметрам на основании значений отражательной способности витринита $R_{o,r}$, суммы фюзенизированных компонентов ΣOK , толщины пластического слоя y и выхода летучих веществ V^{daf} . Данные, полученные методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии, отражают изменения, происходящие в структуре углей различной степени метаморфизма. По значению химических сдвигов (в сравнении с модельными соединениями) выделено несколько функциональных групп. На спектрах ^{13}C ЯМР исследуемых угольных образцов присутствуют максимумы поглощения соединений углерода (рис. 1). Наибольший максимум поглощения приходится на область 129–148 м. д., что связано с наличием хорошо разрешенных пиков

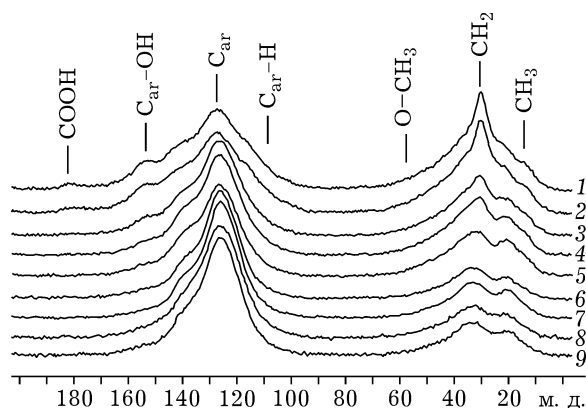


Рис. 1. ^{13}C ЯМР-спектры исследуемых образцов Кузнецкого угольного бассейна: 1–9 – образцы № 1–9 различных марок: Д (1), ДГ (2), ГЖО (3), ГЖО (4), Ж (5), К (6), КС (7), КС (8), ОС (9).

ароматических углеродов (C_{Ar}). Поглощение в областях 0–25, 25–51 м. д. обусловлено наличием в углях атомов углерода метиленовых (CH_2) и метильных групп (CH_3). С увеличением степени метаморфизма образцов (№ 1–9) спектр угля заметно изменяется. В алифатической области (0–51 м. д.) резонансы, обусловленные метильными и метиленовыми группами, практически исчезают. В ароматической области (93–129 м. д.) интенсивность резонансной линии существенно возрастает [7].

Линии поглощения 51–67 м. д. в спектрах углей марок Д, ДГ и ГЖО обусловлены наличием атомов углерода метильных групп и метиленовых мостиковых групп, связанных с

ТАБЛИЦА 4

Результаты исследования угольных образцов методом ЯМР-спектроскопии

| Структурные фрагменты | Максимум, м. д. | Содержание углерода, отн. % | | | | | | | | | f_a |
|-----------------------|-----------------|-----------------------------|--------|---------|---------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|
| | | Номер образца (марка угля) | | | | | | | | | |
| | | 1 (Д) | 2 (ДГ) | 3 (ГЖО) | 4 (ГЖО) | 5 (Ж) | 6 (К) | 7 (КС) | 8 (КС) | 9 (ОС) | |
| CH_3- | 0–25 | 1.68 | 1.59 | 2.61 | 3.99 | 5.78 | 3.67 | 4.7 | 3.52 | 3.82 | 0.68 |
| $CH_2=$ | 25–51 | 27.55 | 28.4 | 23.97 | 22.55 | 19.56 | 11.41 | 12.59 | 10.77 | 11.03 | 0.69 |
| OCH_3 | 51–67 | 2.03 | 0.97 | н/о | 0.21 | н/о | н/о | н/о | н/о | н/о | 0.73 |
| $C-O-C$ | 67–93 | н/о | н/о | н/о | н/о | н/о | н/о | н/о | н/о | н/о | 0.73 |
| $C_{Ar}-H$ | 93–129 | 31.85 | 30.65 | 46.79 | 49.46 | 46.5 | 64.18 | 64.48 | 63.94 | 63.63 | 0.75 |
| C_{Ar} | 129–148 | 34.15 | 35.60 | 22.48 | 20.64 | 26.60 | 17.10 | 18.05 | 19.49 | 19.96 | 0.85 |
| $C_{Ar}-O$ | 148–171 | 2.32 | 2.29 | 3.97 | 3.14 | 1.56 | 3.63 | 1.19 | 2.27 | 1.55 | 0.83 |
| $COOH$ | 171–187 | 0.42 | 0.48 | 0.18 | н/о | н/о | н/о | н/о | н/о | н/о | 0.86 |
| $C=O$ | 187–235 | н/о | н/о | н/о | н/о | н/о | н/о | н/о | н/о | н/о | 0.85 |

Примечание. Н/о – не обнаружено.

ТАБЛИЦА 5

Содержание ПАУ в пробах угля разной степени метаморфизма после экстракции ДХМ, мкг/кг

| Соединения | Номер образца (марка угля) | | | | | | | | |
|-------------------|----------------------------|--------|---------|---------|-------|-------|--------|--------|--------|
| | 1 (Д) | 2 (ДГ) | 3 (ГЖО) | 4 (ГЖО) | 5 (Ж) | 6 (К) | 7 (КС) | 8 (КС) | 9 (ОС) |
| Фенантрен | <6.0 | 14.3 | 86.2 | 50.6 | 33.0 | 204.2 | 199.6 | 103.2 | 124.9 |
| Пирен | 37.1 | 1.3 | 14.0 | 12.6 | 19.6 | 69.2 | 66.2 | 6.7 | 32.1 |
| Бенз(а)антрацен | 89.5 | 9.2 | 21.6 | 5.2 | 7.8 | 16.4 | 34.2 | 4.3 | 3.1 |
| Хризен | <3.0 | <3.0 | <3.0 | 17.9 | 11.9 | 62.6 | 59.6 | 32.4 | 28.0 |
| Бенз(б)флуорантен | <6.0 | 6.2 | 13.0 | 26.0 | 18.8 | 11.0 | 24.8 | 7.6 | 5.6 |
| Бенз(а)пирен | <1.0 | 3.6 | 24.6 | 6.6 | 4.4 | н/о | 47.6 | 24.3 | 21.4 |
| ΣПАУ | 126.6 | 34.6 | 159.4 | 118.9 | 95.5 | 363.4 | 432.0 | 178.5 | 215.1 |

атомами кислорода. Поглощение в области 171–187 м. д. характерно только для образцов № 1–3 (марки Д, ДГ, ГЖО) и связано с наличием в угле карбоксильных групп. Отсутствует поглощение в областях 67–93 м. д., относящееся к углероду, связанному с гетероатомами кислорода мостиковыми связями, а также в области 187–235 м. д., соответствующее наличию групп С=О (табл. 4).

Для получения количественных данных проводилось моделирование спектров с помощью программы Dmfit [10]. Модель включала от 9 до 13 компонентов в зависимости от стадии метаморфизма углей, соответствующих следующим группам углеродных атомов, с максимумами поглощения, м. д. [11]: 187–235 – карбонильные группы (С=О); 171–187 – карбоксильные группы (СООН); 148–171 – ароматические атомы углерода, связанные с атомами кислорода (C_{Ar}-О); 129–148 – ароматические атомы углерода (C_{Ar}); 93–129 – протонированные ароматические атомы углерода (C_{Ar}-H); 67–93 – кислородзамещенные алифатические фрагменты (C_{алк}-О); 51–67 – метоксильные фрагменты (ОСН₃); 25–51 – атомы углерода алкильных фрагментов (СН₂); 0–25 – концевые атомы углерода алкильных фрагментов (СН₃). Степень ароматичности рассчитывалась как: $f_a = (C_{Ar}-O + C_{Ar} + C_{Ar}-H)/100$ [3]. По результатам моделирования определялась относительная доля каждой группы углеродных атомов.

В ряду метаморфизма угольных образцов возрастает вклад содержания углерода в структурных фрагментах от ароматических колец; пропорционально уменьшается вклад от концевых атомов алкильных фрагментов

(СН₃-) и кислородсодержащих групп. Степень ароматичности возрастает.

Полициклические ароматические углеводороды относятся к стойким экотоксикантам и входят в состав органической массы углей.

В литературе приведены многочисленные источники природных ПАУ [12–15], однако каменный уголь в этом качестве рассматривается крайне редко. Концентрация в нем ПАУ может достигать сотен, а в некоторых случаях и тысяч мг/кг. Содержание индивидуальных ПАУ в углях зависит от типа исходного растительного материала, участвующего в этапах углеобразования, и от термодинамических условий протекания данного процесса [16]. Эмиссия ПАУ в окружающую среду возможна на этапах добычи, складирования и транспортировки, а также в процессах высокотемпературной переработки угля.

Представитель данного класса соединений, бенз(а)пирен, обладает сильным канцерогенным

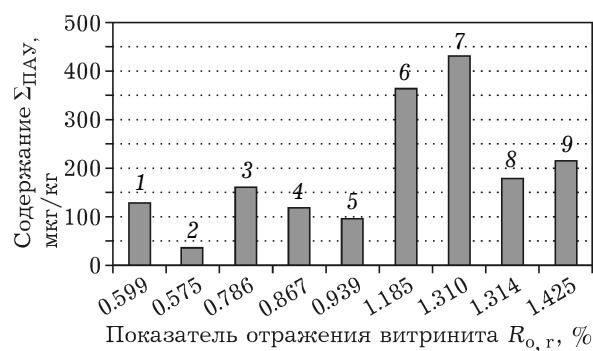


Рис. 2. Зависимость суммарного содержания ПАУ в угольных образцах различной степени метаморфизма от показателей отражения витринита R_{o,r}: 1–9 – образцы № 1–9 соответственно.

действием, однако менее устойчив к влиянию окружающей среды, чем другие ПАУ. Его доля достигает всего 1 % в суммарном содержании ПАУ, среди которых многие обладают канцерогенными и мутагенными свойствами. По этой причине неправомерно оценивать канцерогенность проб только по бенз(а)пирену [17].

Анализ образцов углей методом ВЭЖХ выявил, что содержание бенз(а)пирена в экстрактах органическим растворителем варьирует в пределах 3.6–47.6 мкг/кг. Среди ПАУ преобладает трехядерный фенантрен (табл. 5).

Выявлена закономерность изменения суммарного состава ПАУ с увеличением зрелости углей ($R_{o,r} = 0.599–1.425 \%$). При этом наибольшее содержание зафиксировано для образцов с $R_{o,r} = 1.185–1.310 \%$ [16, 18].

С ростом стадии метаморфизма углей количество ароматических ядер и атомов углерода в них быстро растет, уменьшается удельное количество функциональных групп (что подтверждается результатами ЯМР-спектроскопии) и вследствие этого происходит сближение ароматических ядер. Эта закономерность проявляется в содержании ПАУ: при увеличении зрелости угля повышается концентрация данных соединений, достигая максимума для углей марок К, КС (СПАУ = 363.4–432.0 мкг/кг) (рис. 2). При дальнейшем переходе к тощим углям система становится жестко связанной, что выражается в уменьшении суммы ПАУ.

ВЫВОДЫ

1. Методом ВЭЖХ определено содержание ПАУ в углях различных стадий метаморфизма Кузнецкого угольного бассейна. Максимальное суммарное содержание (363.4–432.0 мкг/кг) характерно для углей марок К, КС.

2. По данным анализа ^{13}C ЯМР-спектроскопии установлено, что в ряду метаморфизма угольных образцов возрастает вклад содержания углерода в структурных фрагментах от ароматических колец; пропорционально уменьшается вклад от концевых атомов алкильных фрагментов (CH_3 -) и кислородсодержащих групп. Степень ароматичности возрастает.

3. Выявлена закономерность изменения суммарного состава ПАУ с увеличением зре-

лости углей ($R_{o,r} = 0.599–1.425 \%$), вид которой близок к параболической зависимости. При этом наибольшее содержание зафиксировано для $R_{o,r} = 1.185–1.310 \%$.

4. В пробах угля обнаружено канцерогенное соединение – бенз(а)пирен. Его содержание в экстрактах дихлорметана находится в диапазоне 3.6–47.6 мкг/кг.

5. Максимальные концентрации в угольных образцах обнаружены для фенантрена: его содержание на порядок выше содержания других соединений. Доля фенантрена достигает 50 % от суммарного содержания обнаруженных ПАУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Джигрин А. В., Горлов Ю. В., Бучатский В. М., Ельский М. В. // Горн. информ.-аналит. бюлл. 2005. № 4. С. 76–79.
- 2 Балалаев А. К. // Геотехническая механика. НАН Украины. 2010. № 88. С. 198–207.
- 3 Федорова Н. И., Трясунов Б. Г. // Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та. Хим. технология. 2014. № 4 (104). С. 93–97.
- 4 Вертелецкая Н. Ю., Левченко Л. М., Шавинский Б. М. // Вестник КемГУ. 2013. Т. 3, № 3 (55). С. 61–65.
- 5 Алексеев А. Д., Ульянова Е. В., Василенко Т. А. // Усп. физ. наук. 2002. Т. 175, № 11. С. 1217–1232.
- 6 Валах М. Я., Кончиц А. А., Янчук И. Б., Шанина Б. Д., Алексеев А. Д., Василенко Т. А., Молчанов А. Н., Кириллов А. К. // Физика и техника высоких давлений. 2011. Т. 21, № 4. С. 148–159.
- 7 Адашкевич С. В., Лапчук Н. М., Лапчук Т. М., Олешкевич А. Н., Стельмах В. Ф., Фан Суан Тоан, Шилагарди Г. // 5-я Междунар. науч. конф. “Материалы и структуры современной электроники”, 10–11 октября 2012 г., Минск, Беларусь. С. 9–12.
- 8 Журавлева Н. В., Потокина Р. Р., Исмагилов З. Р., Хабибулина Е. Р. // Химия уст. разв. 2015. Т. 23, № 2. С. 117–123.
- 9 ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.62–09. Методика выполнения измерений массовых долей полициклических ароматических углеводородов в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. М.: Федеральная служба по надзору в сфере природопользования, 2009. 23 с.
- 10 Massiot D., Fayon F., Capron M., King I., Le S., Alonso B., Durand J.-O., Bujoli B., Gan Z., Hoatson G. // Magn. Res. Chem. 2002. No. 40. P. 70–76.
- 11 Гюльмалиев А. М., Головин Г. С., Гладун Т. Г. Теоретические основы химии угля. М.: Изд-во МГГУ, 2003. 556 с.
- 12 Ровинский Ф. Я., Теплицкая Т. А., Алексеева Т. А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеоздат, 1988. 224 с.
- 13 Zhen Li, Ling Mu, Lin Peng, Hui-Ling Bai, Xiao-Feng Liu, Bin Du. // Aerosol and Air Quality Research. 2012. Vol. 12. P. 1373–1378.
- 14 Максимова Е. Ю., Цибарт А. С., Абакумов Е. В. // Изв. Самар. НЦ РАН. Наземные экосистемы. 2013. Т. 15, № 3. С. 63–68.

- 15 Влияние отраслей промышленности на экологию окружающей среды: Матер. студ. докл. XLV, XLVI, XVII апрельской науч.-практ. конф. / Отв. ред. О. В. Карташова, Р. А. Панина. Горно-Алтайск: РИО ГАГУ, 2012. 117 с.
- 16 Achten C., Hofmann T. // *Sci. Total Environ.* 2009. Vol. 407. P. 2461–2473.
- 17 Басова Е. М., Иванов В. М. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. Химия.* 2011. Т. 52, № 3. С. 163–174.
- 18 Laumann S., Micic V., Kruge M. A., Achten C., Sachsenhofer R. F., Schwarzbauer J., Hofmann T. // *Environ. Pollution.* 2011. Vol. 159. P. 2690–2697.

