

УДК 543.064

DOI: 10.15372/ChUR20170508

Схема аналитического контроля нефтяных и биогенных углеводородов в донных отложениях с использованием метода газовой хроматографии–масс-спектрометрии

А. В. НЕХОРОШЕВА¹, Н. Д. МИНАЕВ², С. В. НЕХОРОШЕВ¹¹Ханты-Мансийская государственная медицинская академия,
Ханты-Мансийск, Россия

E-mail: alex-nehor@rambler.ru

²Югорский государственный университет,
Ханты-Мансийск, Россия

(Поступила 16.02.17; после доработки 25.08.17)

Аннотация

С целью получения информации о глубине проникновения техногенного нефтяного загрязнения и суммарном содержании нефтяных углеводородов с использованием метода газовой хроматографии–масс-спектрометрии разработана эффективная схема проведения аналитического контроля биогенных и нефтяных углеводородов в донных отложениях, исключающая применение токсичных, дорогостоящих веществ и внутренних стандартов. Выполнена апробация схемы на реальных объектах с различной экологической нагрузкой – на образцах донных отложений, отобранных в Нижневартовском районе в 30 км к северо-востоку от Нижневартовска. Этот район исследований представляет собой группу озер, расположенных на территории крупнейшего в России Самотлорского нефтяного месторождения Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции. По результатам исследования 28 нефтезагрязненных водных объектов предложена схема проведения аналитического контроля углеводородов в донных отложениях и выделен комплекс аналитических параметров, позволяющих идентифицировать загрязнение донных отложений нефтью и нефтяными углеводородами, оценить его уровень и особенности состава. На основании этих данных может быть получена конкретная информация о глубине проникновения техногенного нефтяного загрязнения и суммарном содержании углеводородов в донных отложениях.

Ключевые слова: донные отложения, нефть, нефтепродукты, нефтяные углеводороды, газовая хроматография, масс-спектрометрия, аналитический контроль

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы загрязнения нефтью и нефтепродуктами (НП) объектов окружающей среды, влияния биогенного углеводородного фона донных отложений при определении содержания нефтяных углеводородов, идентификации загрязнителей и их количественного определения актуальны для одного из крупнейших нефтедобывающих регионов страны – Ханты-Мансийского автономного округа – Югры (ХМАО-Югра). Водные объекты данной тер-

ритории отличаются высоким содержанием биогенных углеводородов (УВ), которые могут влиять на устанавливаемый уровень нефтяного загрязнения донных отложений [1, 2]. Применяемый нормативный показатель “нефтепродукты” не позволяет оценить реальные масштабы техногенной нагрузки и возможные источники загрязнения. Актуальность изучения нефтяного загрязнения донных отложений на территории ХМАО обоснована незначительной скоростью бактериального разложения истинно техногенных нефтяных угле-

водородов (НП) при низкой температуре воды в большинстве водоемов. Альтернативой показателю “нефтепродукты” служит показатель “углеводороды техногенного загрязнения”. Выявление маркеров позволит надежно определить тип углеводородов, объективно оценить уровень загрязнения водных объектов территории и сформировать рекомендации по планируемому рекультивационным мероприятиям.

При оценке суммарного содержания НП более эффективно использовать оптические методы определения (ИК-, УФ-спектрофотометрические и люминесцентные), обладающие более высокой чувствительностью (до 0.02 мг/дм³), экспрессностью и простотой выполнения анализа по сравнению с газовой хроматографией. Характеристики, определяемые этими методами (поглощение в ИК-, УФ-областях спектра и люминесценция), различаются для углеводородов разных классов, поэтому на них отразится изменение состава НП. ИК-спектрофотометрический метод учитывает алифатические и нафтеновые углеводороды, на долю которых приходится обычно 70–90 % от суммы углеводородов, и он наиболее универсальный. Преимущество этого метода состоит в том, что в качестве стандарта можно использовать искусственные смеси УВ. В сочетании с тонкослойной хроматографией ИК-спектрофотометрический метод обладает наиболее высокой чувствительностью (0.02 мг/дм³). Погрешность определения этим методом значительно возрастает в ходе биохимической трансформации НП в водоемах, которой в большей степени подвержены алифатические углеводороды. ИК-спектрометрия используется для выявления как основных, так и специфических функциональных групп на начальном этапе идентификации НП [3–5].

Подготовка проб для анализа методом ВЭЖХ не предполагает полного извлечения большинства веществ, особенно тех, которые находятся в сорбированном состоянии и служат маркерами полиаренов техногенного происхождения в объектах окружающей среды. В результате при анализе ВЭЖХ мы получаем заниженное содержание 5- и 6-членных соединений, антрацена и тяжелых полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), наиболее важных в плане решения геоэкологических задач.

При контроле нефтяного загрязнения более эффективно использовать низкомолекулярные моноароматические УВ (АгУВ или индекс ВТЕХ). Данные соединения отсутствуют в природном геохимическом фоне вод, поэтому их можно использовать в качестве маркеров техногенного нефтяного загрязнения. Они характеризуются высокой растворимостью в воде по сравнению с алифатическими и нафтеновыми УВ. Однако необходимо учитывать и давность загрязнения, так как по истечении 4–6 мес. эти соединения в воде могут не обнаруживаться [6–9].

В контроле нефтяных загрязнений можно использовать “фенольный индекс” как один из критериев идентификации типа НУВ [10, 11]. Авторы [12] разработали методику фотометрического определения “фенольного индекса” в водных средах, которая предусматривает предварительное выделение алкилфенолов и их производных из пробы воды непосредственно при пробоотборе путем ее фильтрации через экстракционно-хроматографическую колонку с трибутилфосфатом в качестве неподвижной фазы и последующее их определение в условиях циклического инъекционного анализа. Достигнут предел обнаружения 0.1 мкг/л в пересчете на фенол. Однако широкое распространение фенолов в природных геосистемах затрудняет однозначную градацию на био- и геофенолы и требует более сложного анализа для определения их генезиса.

Особое место в системе мониторинга нефтяных загрязнений занимают ПАУ, стойкие к биохимическим преобразованиям. Многие из соединений данной группы относятся к высоко канцерогенным веществам, но не контролируются нормативными документами. В случае ПАУ, согласно российским нормативам, уровень ПДК установлен только для бензо(а)пирена в почве (0.02 мг/кг).

В настоящее время для определения ПАУ более широко применяется газохроматографический метод с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС), который позволяет различать изомеры с одинаковыми молекулярными массами [3, 13]. В отличие от ВЭЖХ, с его помощью за относительно короткое время анализа можно разделить более сложные смеси компонентов при исследовании сложных природных объектов и предоставить ка-

качественную и количественную информацию о составе исследуемого образца при сравнимом уровне доступности [13]. Примером эффективного применения ГХ-МС для исследования загрязненных донных отложений служат результаты работы [14] по геоэкологической оценке загрязнения оз. Гусиное. Был выполнен анализ проб донных отложений на содержание 19 индивидуальных ПАУ. С целью оптимизации условий извлечения и определения летучих органических соединений (ЛОС) в донных осадках проведен подбор оптимальных условий проведения статического парового анализа в сочетании с ГХ-МС. Предложенный метод исследований предусматривает определение одновременно 51 ЛОС в диапазоне концентраций 0.0004–2.5 мг/кг [15, 16].

Исходя из данных [17, 18], в качестве эффективной количественной характеристики нефтяного загрязнения можно рассматривать битуминологическую составляющую органического вещества (ОВ). Ее исследование с применением широкого спектра аналитических методов позволяет получить большой массив данных. Так, люминесцентно-битуминологический анализ (ЛБА) позволяет провести первичную диагностику объекта, тонкослойная хроматография (ТСХ) – определить структурно-групповой состав, методы газовой хроматографии (ГХ) и газожидкостной хроматографии (ГЖХ) – идентифицировать углеводороды различного состава (бензол и гомологи, *n*-алканы, изопренаты); метод фотометрии – фенолы, азотистые соединения, ПАВ; метод инфракрасной спектроскопии (ИКС) – определить молекулярные структуры в составе исследуемых образцов; анализ битуминологической составляющей методом ГХ-МС позволяет установить индивидуальный углеводородный состав [19].

Сложность определения различных веществ в донных отложениях связана с сильным влиянием матричных компонентов (органической и минеральной составляющей) на извлечение и точность определения аналитов, а также с неоднородностью образцов. В работе [20] проведен сравнительный анализ результатов определения общего содержания в почвах УВ, входящих в состав бензинов, керосинов, авиационного, дизельного топлива и смазочных масел, методами ГХ-ПИД и ИК-спектроскопии. На примере реальных и стан-

дартных образцов показано, что метод ИК-спектроскопии хотя и более экспрессный, но дает завышенное содержание УВ по причине измерения фонового сигнала матрицы. Кроме того, он позволяет определять только общее содержание углеводородов. Методом ГХ-ПИД можно определять летучие и среднелетучие углеводороды и суммарное содержание углеводородов без проведения дополнительного концентрирования, начиная от 500 мг/кг. Несмотря на большое количество работ, посвященных определению углеводородов и различных НП в объектах окружающей среды, до сих пор нет универсального метода, который удовлетворяет требованиям доступности, безопасности, высокой экспрессности и точности, а также позволяет устанавливать тип углеводородов. Кроме того, существует ряд методологических препятствий, в частности, до сих пор нет утвержденных стандартов концентрации нефтяных углеводородов в донных отложениях. Современные стандартные аналитические методы не позволяют изолировать техногенные нефтяные углеводороды от естественных нефтеподобных углеводородов. Также высока изменчивость как количественного, так и качественного химического состава нефтяных углеводородов (“пятнистость”), что часто приводит к серьезным ошибкам в интерпретации результатов анализа.

Имеющиеся регламентирующие документы по контролю углеводородов в донных отложениях позволяют определить структурно-групповой состав и происхождение нефтяных компонентов ИК-спектрофотометрическим, люминесцентным и газохроматографическим методами, а также определить массовую долю нефтяных компонентов в донных отложениях. В нормативной литературе (РД 52.24.505–2010, РД 52.24.609–2013) представлен ряд подходов и определенный перечень маркеров, позволяющих выявлять техногенный путь поступления углеводородов в объекты окружающей среды: соотношение между суммами площадей *n*-алканов с нечетным числом углеродных атомов к четным, отношение пристан/фитан, заметное преобладание на газовых хроматограммах *n*-алканов с нечетным числом углерода и др. Но из-за отсутствия установленных для донных отложений ПДК и ОДК в обязательном порядке необходим

отбор проб для определения фоновых концентраций углеводородов.

Данное исследование посвящено разработке подходов к процессу аналитического контроля нефтяных и нефтеподобных углеводородов в донных отложениях с использованием метода газовой хроматографии–масс-спектрометрии, исключающих применение внутренних стандартов, определение фоновых концентраций углеводородов, использование токсичных и дорогостоящих веществ и обеспечивающих получение качественной и количественной информации по суммарному содержанию нефтяных УВ и глубине проникновения техногенного нефтяного загрязнения; проведена апробация полученной схемы на реальных объектах с различной экологической нагрузкой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пробы донных отложений отбирали в Нижневартовском районе ХМАО–Югры, в 30 км к северо-востоку от Нижневартовска. Район исследований представляет собой группу озер, расположенных на территории Самогторского нефтяного месторождения Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции. Для каждого озера донные отложения исследованы в 70–80 равномерно распределенных точках на глубину 75–100 см с соблюдением стратификации с шагом в 25 см, а также в трех точках на глубину до 3 м в соответствии с ГОСТ 17.1.5.01–80 торфяным буром вдоль береговой линии и по площади озера.

Определение массовой доли НП в донных отложениях выполнено в соответствии с методикой, описанной в [21]: органические вещества выделены экстракцией CCl_4 , фракцию углеводородов очищали от сопутствующих полярных соединений на колонке с оксидом алюминия 2-й степени активности по Брокману. Измерения проводились на концентратомере ИКН-025.

Анализ образцов методом ГХ–МС осуществляли следующим образом: часть элюата (объемом 5 мл) УВ-фракции каждого образца, оставшаяся после определения массовой доли НП, сконцентрировали на ротационном испарителе до объема 1 мл и далее в токе азота – до объема 0.2 мл. Анализ состава насы-

щенных и ароматических УВ выполнялся с использованием хромато–масс–спектрометра Clarus 500 MS фирмы Perkin-Elmer. Условия анализа: капиллярная колонка Elite-MS5 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм; газ–носитель – гелий; программирование температуры термостата – от 100 до 310 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин, выдержка конечной температуры 20 мин; способ ионизации – электронный удар с энергией 70 эВ; температура ионизационной камеры 190 °С; температура трансферлайна 300 °С; температура инжектора 220 °С; режим split (деление потока 1/20); ввод образца вручную в объеме 5 мкл; диапазон сканирования масс от 40 до 450 а.е.м.

Для обработки масс–спектров использовано программное обеспечение TurboMassGold с библиотекой масс–спектров NIST 98. Для идентификации компонентов исходную хроматограмму полного ионного тока реконструировали по характерным для соответствующей группы УВ (алкилбензолов, *n*-алканов) значениям m/z 57, 71, 85, 91, 92, 105, 106 (характеристическим ионам). На масс–хроматограмме находили пики с заданными характеристическими ионами и проводили поиск по библиотечным данным. Информацию (времена удерживания и масс–фрагментограммы), полученную при идентификации хроматографических пиков компонентов образцов нефтяного загрязнения (битумная корка, обнаруженная при осмотре береговой линии исследуемых нефтезагрязненных озер), использовали для определения компонентов в составе экстрактов образцов донных отложений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для подбора оптимальной схемы анализа проводились предварительные эксперименты с пробами донных отложений с территории трех нефтезагрязненных озер. В ходе ИК–спектрального исследования фоновых образцов торфяных донных отложений, стратифицированных по глубине (в три слоя, через 25 см) с различных объектов, определяли диапазон фоновых концентраций НП, который составил 0.8–3.8 г/кг. Столь существенная вариация фоновых значений в основном определяется различиями в ботаническом составе и степе-

ни разложения торфа, как по глубине залегания, так и латерально. С учетом 25 % погрешности ИК-спектрального метода определения НП варьирование фонового диапазона еще более значительно – от 0.6 до 4.7 г/кг. Полученные результаты согласуются с литературными данными по фоновому содержанию НП для органических донных отложений [22, 23]. ИК-спектральный анализ проб донных отложений показал, что в поверхностном слое (глубина 0–25 см) значительно превышен максимум фоновой концентрации НП. В более глубоких слоях донных отложений (25–50 и 50–75 см) концентрации НП на порядок ниже, чем в поверхностном слое (0–25 см). При этом данные для большей части проб этих слоев попадают в диапазон фоновых значений (0.6–4.7 г/кг).

Таким образом, на анализ с применением метода ГХ-МС следует направлять все образцы с концентрацией НП, определенной стандартным ИК-спектральным методом, превышающей максимальную фоновую (4.7 г/кг). При этом, если в вышележащем слое донных отложений рассматриваемой точки опробования следы техногенного нефтяного загрязнения не обнаружены, то анализ методом ГХ-МС образцов нижележащего слоя донных отложений в этой же точке не требуется.

Проведенные исследования группы образцов донных отложений методом ГХ-МС позволили выявить следующие группы веществ–“индикаторов” техногенного нефтяного загрязнения:

1. Нормальные и метилзамещенные алкилбензолы состава C_{14} – C_{25} (идентификация в сопоставлении с образцом нефтяного загрязнения – “обнаружен/не обнаружен”). В схожем составе и относительном распределении они идентифицированы во всех пробах донных отложений (как органического, так и минерального типов) с концентрацией НП более 4.7 г/кг. В то же время, согласно результатам исследования методом ГХ-МС, в пробах донных отложений фоновых объектов их нет. При анализе более заглубленных проб (с глубины до 3 м) в нескольких точках обследуемых нефтезагрязненных озер концентрации НП варьировали в пределах 1.3–3.3 г/кг (без определенного градиента снижения или увеличения с глубиной). При этом алкилбензолы в составе данных глубинных проб не обнаружены.

Таким образом, в качестве одного из основных признаков нефтяного техногенного загрязнения мы рассматривали наличие в донных отложениях алкилбензолов.

2. Алкилфенантрены состава C_{15} – C_{17} (идентификация в сопоставлении с образцом нефтезагрязнения – “обнаружен/не обнаружен”). Идентификация данных соединений в пробах, по нашему мнению, может служить дополнительным подтверждающим индикатором нефтяного загрязнения.

3. Нормальные алканы до $C_{34(35)}$ (сопоставление с образцом нефтезагрязнения рассчитываемых параметров состава *n*-алканов – индекс нечетности *n*-алканов: соотношение высоко- и низкомолекулярных гомологов). По индексу нечетности *n*-алканы фоновых проб с содержанием углеводородов менее 4.7 г/кг значительно отличались от проб нефтезагрязненных донных отложений с содержанием углеводородов 8.6–12.6 г/кг.

Мы проанализировали пробы донных отложений с 25 нефтезагрязненных озер района исследования. Согласно результатам ИК-спектрометрии, суммарное содержание углеводородов в объединенных пробах донных отложений озер колеблется в пределах от 1 до 65 г/кг, а по результатам хроматографического определения – от 0.5 до более 50 г/кг.

Проведено ранжирование озер по уровню техногенного загрязнения НП в соответствии с суммарным содержанием НП в их донных отложениях. Для шести озер содержание УВ техногенного происхождения находится на уровне фонового содержания УВ растительного происхождения, а в донных отложениях остальных озер УВ техногенного (нефтяного) происхождения присутствуют в концентрациях 0.0621–0.576 г/кг; при этом УВ техногенного (нефтяного) происхождения в концентрациях свыше 10 г/кг фиксируются в донных отложениях 10 озер. Массовая доля НП в пробах поверхностной воды, по данным ИК-спектроскопии, колеблется в пределах 0.06–73 мг/дм³; наличие пленки НП в местах пробоотбора на поверхности воды установлено для 16 озер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследования 28 нефтезагрязненных водных объектов на территории

Нижневартовского района ХМАО-Югры сформирована схема проведения аналитического контроля донных отложений и выделен комплекс аналитических параметров (особенности индивидуального состава УВ, групповой состав нефти и НП, наличие УВ-индикаторов, доказывающих техногенное происхождение органического вещества), позволяющих идентифицировать загрязнение донных отложений нефтью и нефтяными УВ, оценить его уровень и особенности состава. В свою очередь, это дает возможность предоставить корректную информацию по суммарному содержанию УВ и глубине проникновения техногенного нефтяного загрязнения в донные отложения. На основании полученных сведений можно построить достоверную пространственную модель нефтезагрязненного слоя донных отложений, оценить его объем и представить рекомендации для рекультивационных и иных восстановительных работ водных объектов региона исследования и регионов с аналогичным типом почвогрунтов.

Выполненные исследования расширяют возможности использования метода газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием для аналитического контроля нефтяных и нефтеподобных УВ в сложных природных объектах (донные отложения) с целью получения качественной и количественной информации по суммарному содержанию нефтяных УВ и глубине проникновения техногенного нефтяного загрязнения, исключая применение внутренних стандартов, определение фоновых концентраций углеводородов, использование токсичных и дорогостоящих веществ. Предлагаемая схема позволяет проводить оперативный контроль анализируемых объектов с высокой достоверностью выводов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Волкова С. С. Физико-химические особенности формирования состава органического вещества и карбонатной системы в малых озерах Западной Сибири: дис. ... канд. хим. наук. Тюмень, 2015. 108 с.
- 2 Минаев Н. Д., Нехорошева А. В., Нехорошев С. В. // Экологические системы и приборы. 2016. № 5. С. 34–40.
- 3 Литвиненко И. В. Особенности распределения полициклических ароматических углеводородов в донных осадках арктических морей: дис. ... канд. геогр. наук. СПб., 2012. 127 с.
- 4 Немировская И. А. Углеводороды в океане (снег-лед-вода-взвесь-донные осадки): дис. ... д-ра геол.-мин. наук. М., 2000. 323 с.
- 5 Ровинский Ф. Я., Теплицкая Т. А., Алексеева Т. А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 224 с.
- 6 Никаноров А. М., Страдомская А. Г. Проблемы нефтяного загрязнения пресноводных экосистем. Ростов-на-Дону: НОК, 2008. 222 с.
- 7 Bakhtiari A. R., Zakaria M. P., Yaziz M. I., HJLajis M. N., Mohamad Shafiee M. R. and Sakari M. // *Pertanika J. Sci. & Technol.* 2010. 18 (1). P. 167 – 179.
- 8 Martins C. C., Bicego M. C., Tanigushi S. and Montone R. C. // *Antarctic Science.* 2004. 16 (2). P. 117–122.
- 9 Nishigima Noboru F., Weber R. R. and Marcia Bicego Caruso M. // *Marine Pollution Bulletin.* 2001. Vol. 42, No. 11. P. 1064–1072.
- 10 Магасумова А. Т. Совершенствование системы экоаналитического контроля и мониторинга фенола и его производных в водных объектах в зоне влияния химических и нефтехимических предприятий: дис. ... канд. хим. наук. Казань, 2012. 168 с.
- 11 Сафаров А. М. Оценка состояния окружающей природной среды и ее защита от загрязнения нефтью при аварийных ситуациях (на примере региона с высокой концентрацией предприятий нефтяной промышленности): дис. ... д-ра техн. наук. Казань, 2007. 457 с.
- 12 Булатов А. В., Михайлова Е. А., Тимофеева И. И., Москвин А. Л., Москвин Л. Н. // *Журн. аналит. химии.* 2013. Т. 68, № 1. С. 18–21.
- 13 Филимонов В. Д., Слепченко Г. Б., Белянин М. Л., Нартов А. С. // *Аналитика и контроль.* 2015. Т. 19, № 4. С. 310–315.
- 14 Ширапова Г. С., Батоев В. Б., Вялков А. И., Морозов С. В. // *Вестн. Бурят. Гос. Ун-та.* 2012. Спецвыпуск В. С. 280–283.
- 15 Галактионова Е. Б., Сафарова В. И., Шайдулина Г. Ф., Теплова Г. И., Кудашева Ф. Х. // *Вестн. Башкир. ун-та.* 2009. Т. 14, № 1. С. 68–71.
- 16 Волкова К. С. Восстановление качества поверхностных вод, загрязненных в результате аварийных сбросов растворенными нефтепродуктами: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2006. 23 с.
- 17 Бикбулатов Э. С., Бикбулатова Е. М., Ершов Ю. В., Степанова И. Э. // *Водн. ресурсы.* 2004. Т. 31, № 1. С. 78.
- 18 Другов Ю. С., Родин А. А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов: практическое руководство. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 270 с.
- 19 Одинцова Т. А. Разработка технологии идентификации и мониторинга нефтяных загрязнений: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2010. 21 с.
- 20 Nadim F., Liu Sh., Hoag G., Chen J., Carley R., Zack P. // *Water, Air, Soil Pollut.* 2002. Vol. 134. P. 97–109.
- 21 ПНД Ф 16.1:2.2.22–98. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии. М., 1998 (издание 2005 г.). 20 с.
- 22 Опыт оценки состояния озер, подвергшихся нефтяному загрязнению [Электронный ресурс] : официальный сайт ЗАО “Сибирский научно-исследовательский и проектный институт рационального природопользования” / Е. Л. Шор [и др.] URL://http://www.sibnipirp.ru/?part=a&c=p5. (дата обращения: 22.05.2017)

23 Состояние донных отложений в границах лицензионных участков [Электронный ресурс] : официальный сайт Службы по контролю и надзору в сфере охраны окружающей среды, объектов животного мира и лесных отношений

URL: // <http://www.prirodnadzor.adhmao.ru/sostoyanie-okruzhayushchey-sredy/poverkhnostnyevodnye-obekty/donnye-otlozheniya/131966/sostoyanie-donnykh-otlozheniy-v-granitsakh-litsenzyonnykh-uchastkov> (дата обращения: 22.05.2017)

