

## Анализ вещества

УДК 543.054.2/9

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕЛЕТУЧИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ В РАСТЕНИЯХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ПАРОФАЗНЫМ АНАЛИЗОМ ЭКСТРАКТА

© Т. А. Болотник, С. Д. Ярцев, А. Д. Смоленков, П. П. Кречетов, О. А. Шпигун<sup>1</sup>

*Статья поступила 15 июля 2015 г.*

На примере авиационного керосина разработан подход к определению среднелетучих углеводородных топлив в растениях, выращенных на почвах, загрязненных данным топливом. Предложенный способ основан на проведении предварительной ультразвуковой экстракции исследуемых соединений метанолом с последующим статическим парофазным анализом экстракта и хромато-масс-спектрометрическим определением. Регистрацию хроматограмм проводили в режиме выбранных ионов с  $m/z$  57 и 142. Рассчитанный предел обнаружения для авиационного керосина составляет 1 мг/кг сухой зеленой массы растений, диапазон определяемых концентраций — 3 – 500 мг/кг сухой массы.

**Ключевые слова:** авиационный керосин; хромато-масс-спектрометрия; газовая хроматография; углеводородные топлива.

Эксплуатация различных видов техники приводит к попаданию топлива в окружающую среду. В настоящее время чаще всего используют топлива, состоящие из различных углеводородов. Наиболее распространенными являются бензин, дизельное топливо, керосин. Содержание ряда индивидуальных углеводородов и керосина в почве и природной воде нормируется. Попадание топлива в почву приводит к негативным последствиям для экосистемы в целом и человека в частности. Показано, что попадание керосина в почву снижает всхожесть семян и неблагоприятно влияет на рост растений [1]. Контроль содержания углеводородов является важной задачей вследствие возможности их накопления в растениях.

На данный момент существует большое число методик, позволяющих определять углеводороды в почве и воде. Для выделения и концентрирования интересующих аналитов применяют ультразвуковую, твердофазную, сверхкритическую флюидную, микроволновую экстракцию, а также жидкость-жидкостную микроэкстракцию [2 – 6].

В то же время работы по анализу растений на содержание углеводородов единичны и посвящены определению наиболее опасных из них экотоксикантов — полиароматических углеводородов (ПАУ). Основные проблемы при анализе растений обусловлены сложностью основы: состав растительной ткани зависит от вида растения и его возраста, но в любом

случае включает в себя большое число пигментов, эфирных масел, жирных кислот и спиртов. Эти компоненты неминуемо выделяются из растений вместе с исследуемыми углеводородами в процессе экстракции, поэтому следует проводить очистку экстрактов перед анализом. Для определения ПАУ в растениях применяют высокоселективный метод газовой хромато-масс-спектрометрии.

В работе [7] осуществляли предварительную обработку измельченных растений спиртовым раствором щелочи, после чего проводили экстракцию гексаном, а полученный экстракт очищали, пропуская через колонку, содержащую полярный сорбент Florisil (силикат магния). Такая процедура позволяет отделить ПАУ от растительных пигментов и других веществ, мешающих последующему газохроматографическому определению. В результате для различных ПАУ достигнуты пределы обнаружения от 3,5 до 16 мкг в расчете на 1 кг сухой массы растений. Похожая последовательность стадий пробоподготовки описана и в работе [8] при определении ПАУ в листьях латука. Пределы обнаружения для различных ПАУ составили от 0,23 до 39 мкг на 1 кг сухой массы растений.

Возможно определение ПАУ и без длительной обработки листьев спиртовым раствором щелочи. Для извлечения ПАУ из водорослей применяли непрерывную экстракцию в аппарате Сокслета с последующим упариванием экстракта [9]. Газохроматографический анализ с масс-селективным детектированием позволя-

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия; e-mail: timab@tut.by

ет достичь низких пределов обнаружения: от 0,05 до 3,5 мкг на 1 кг сухой массы растений для различных ПАУ. Предложенный метод пробоподготовки отличается большой длительностью и трудоемкостью. Облегчить и ускорить процесс экстракции можно использованием устройства для ускоренной жидкостной экстракции ASE 350 (Dionex, США) [10]. Суммарное содержание ПАУ, которое можно определить таким методом, составляет 300 мкг на 1 кг сухих растений.

При определении керосина, относящегося к среднетлетучим топливам, перспективны методы анализа равновесной паровой фазы, отобранной над исследуемым образцом или экстрактом после термостатирования, что показано в работе [11] на примере определения ракетных керосинов в почве. Эта процедура полностью автоматизирована, что исключает ошибки на стадии пробоподготовки и, кроме того, позволяет определять интересующие компоненты с более высокими селективностью и чувствительностью. Целью работы являлось изучение возможности определения авиационного керосина в растениях методом газовой хромато-масс-спектрометрии с использованием статического парофазного анализа.

*Реактивы и растворители.* В работе использовали следующие реагенты: образец авиационного керосина (предоставлен лабораторией СЭКиМ КЦ «Южный», г. Байконур), *n*-гексан, метанол, дихлорметан (все Panreac, Испания), воду деионизованную (полученную на установке Milli-Q, Millipore, США).

*Оборудование.* В работе применяли систему, состоящую из газового хроматографа Agilent 7890A, масс-спектрометрического детектора 7000, автоматического пробоотборника для отбора и ввода равновесной паровой фазы 7697A HeadspaceSampler (Agilent, США). Разделение компонентов проводили на капиллярной колонке HP-5MS (30 м × 0,25 мм, 0,25 мкм) с неподвижной фазой на основе метил (95 %)-фенил (5 %)-полисилоксана (Agilent, США). Экспериментальные данные регистрировали и обрабатывали с помощью персонального компьютера и программного пакета MassHunter. Идентификацию соединений проводили с использованием библиотек масс-спектров NIST 2011.

*Получение исследуемых образцов.* В качестве исследуемых образцов использовали газонную траву, выращенную на загрязненной авиационным керосином почве. Для получения образцов почву помещали в плоский контейнер и производили заливку авиационным керосином так, чтобы его содержание в почве составило 0,5, 1 и 2,5 % (по массе). На загрязненной почве в естественных условиях в течение 1 месяца выращивали траву, затем исследовали зеленые части растений.

*Пробоподготовка.* Высушенный образец массой 0,5 г измельчали и экстрагировали 5 мл метанола в ультразвуковой ванне в течение 10 мин. Отбирали

1 мл полученного экстракта, добавляли 2 мл деионизованной воды, после чего проводили статический парофазный анализ (температура нагрева — 70 °С в течение 15 мин). Полученную равновесную газовую фазу отбирали и анализировали при условиях, описанных ниже.

*Условия хромато-масс-спектрометрического измерения.* Регистрацию хроматограмм проводили в следующих режимах: сканирования по полному ионному току в диапазоне  $m/z$  от 35 до 300, время сканирования — 0,2 с; по выбранным ионам с  $m/z$  43, 57, 83, 91, 111 и 142 (положительно заряженные ионы, энергия ионизирующих электронов — 70 эВ), время регистрации одного сигнала — 0,1 с (температура ионного источника — 230 °С). Разделение и определение компонентов керосина осуществляли в следующих условиях. Температурная программа: начальная температура колонки 40 °С, изотерма в течение 1 мин, подъем до 100 °С со скоростью 2 °С/мин, подъем до 200 °С со скоростью 5 °С/мин, подъем до 250 °С со скоростью 10 °С/мин, изотерма при 250 °С 5 мин. Температура испарителя — 250 °С, температура интерфейса — 250 °С. Общее время анализа составляет 61 мин. Объем вводимой пробы в случае прямого ввода растворов — 1 мкл, в случае анализа равновесной паровой фазы — 2,5 мл.

До сих пор нет единого мнения, каким образом растения накапливают углеводороды: преимущественно листьями из воздуха или корнями из почвы. В работе [5] изучали биоаккумуляцию полиароматических углеводородов зелеными растениями. Исследования показали, что эти соединения переходят в растения именно из почвы.

В данной работе проведены исследования по определению компонентов авиационного керосина в загрязненных им растениях, определен качественный состав (основные компоненты) авиационного керосина, оптимизированы подходы к извлечению основных компонентов из исследуемых образцов, осуществлен подбор условий извлечения, разделения и детектирования веществ.

*Определение основных компонентов авиационного керосина.* Для определения основных компонентов проводили газохроматографический анализ раствора авиационного керосина в *n*-гексане с концентрацией 1 г/л, регистрируя хроматограммы в режиме сканирования по полному ионному току. Соединения идентифицировали путем сравнения полученных масс-спектров с библиотечными. На хроматограмме (рис. 1) обнаружено более 100 пиков, наиболее интенсивные из которых соответствуют *n*-алканам с числом атомов углерода от 8 до 13, их изомерам, а также ароматическим углеводородам (табл. 1).

*Анализ равновесной паровой фазы, отобранной над исследуемым образцом.* В качестве анализируемого объекта использовали образец травы, выращенной на почве с наибольшей заливкой керосина (25 г на ки-

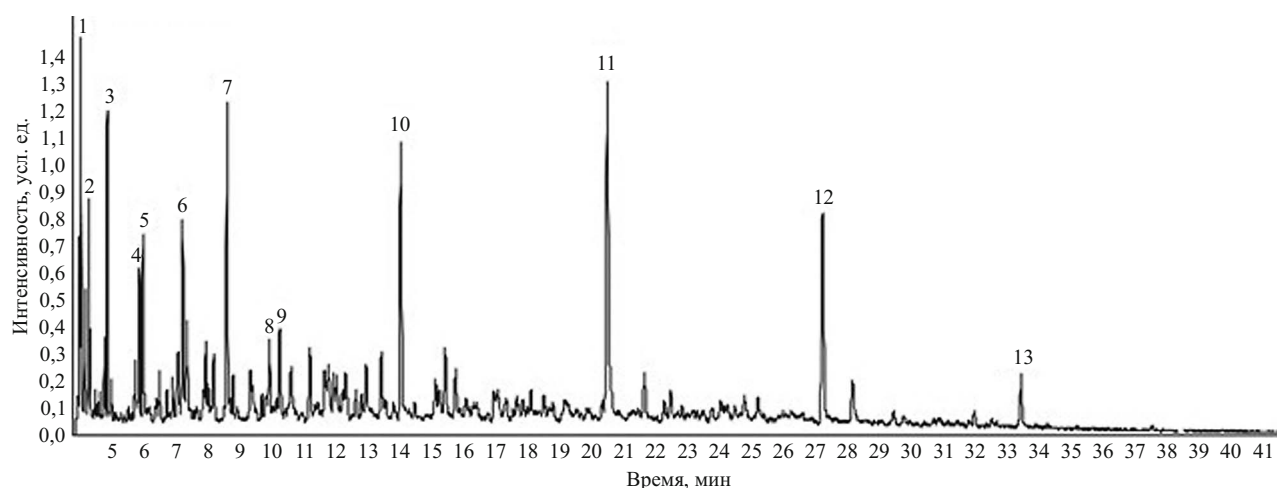


Рис. 1. Хроматограмма раствора авиационного керосина в *n*-гексане с концентрацией 1 г/л (условия измерения приведены в тексте)

лограмм почвы). Для определения керосина в образце применили простую одностадийную процедуру пробоподготовки — статический парофазный анализ. Навеску 0,5 г измельченного образца термостагировали при 90 °С в течение 20 мин. Затем паровую фазу, отобранную над образцом, вводили в газовый хроматограф. Однако на полученных хроматограммах не обнаружено компонентов, соответствующих авиационному керосину. Возможно, это связано с низким содержанием керосина в образце, а также с тем, что керосин концентрируется не на поверхности, откуда происходит испарение, а в объеме образца.

Ультразвуковая экстракция метанолом с последующим парофазным анализом. С целью увеличения чувствительности определения, а также перевода определяемых компонентов в экстракт, проводили предварительную экстракцию определяемых компонентов метанолом в ультразвуковой ванне при условиях, описанных выше. Полученный экстракт подвергали статическому парофазному анализу, в результате на полученных хроматограммах обнаружены пики компонентов авиационного керосина. При детек-

тировании в режиме выбранных ионов ( $m/z$  57 и 142) на хроматограммах экстрактов загрязненных образцов удалось обнаружить пики 5 веществ, соответствующих керосину: *n*-декана, *n*-ундекана, *n*-додекана, *n*-тридекана, а также 2-метилнафталина. Идентификацию проводили по временам удерживания, указанным в табл. 1. Несмотря на то что содержание нафталина и его производных в авиационном керосине невелико, эти соединения (как и все ПАУ) имеют свойство накапливаться в растениях [5], поэтому содержание в них нафталина и его производных может оказаться значительным.

Важной задачей являлось устранение мешающего влияния компонентов растений. На представленных хроматограммах (рис. 2) видно, что детектирование в режиме выбранных ионов позволяет определять компоненты керосина без какого-либо мешающего влияния основы пробы: пики всех интересующих соединений разрешены до базовой линии без наложения.

Выбор условий экстракции. В ходе работы также оптимизировали условия экстракции: объем экстрагента и длительность проведения извлечения. Для на-

Таблица 1. Основные компоненты авиационного керосина, их времена удерживания и характеристики масс-спектров

Вещество	Время удерживания, мин	Наиболее интенсивные пики ионов в масс-спектре (относительная интенсивность)
Толуол (1)	4,218	91 (100), 92 (77,6), 65 (12,1), 39 (10,7), 63 (0,74)
2,3-Диметилгексан (2)	4,459	43 (100), 70 (50,2), 71 (37,9), 41 (25,1), 55 (17,2)
<i>n</i> -Октан (3)	5,039	43 (100), 41 (43,7), 57 (33,4), 29 (27,3), 85 (26,4)
Этилциклогексан (4)	6,044	83 (100), 55 (89,4), 82 (56,0), 41 (40,8), 112 (27,6)
1,1,3-Триметициклогексан (5)	6,153	111 (100), 69 (88,0), 55 (47,9), 41 (43,0), 83 (22,8)
<i>n</i> -Ксилол (6)	7,388	91 (100), 106 (37,3), 105 (19,8), 77 (15,0), 51 (13,3)
<i>n</i> -Нонан (7)	8,777	43 (100), 57 (67,0), 41 (40,3), 29 (35,5), 27 (24,4)
Пропилциклогексан (8)	10,098	83 (100), 55 (80,0), 82 (63,4), 41 (47,0), 126 (16,1)
2,6-Диметиллоктан (9)	10,431	57 (100), 71 (75,0), 41 (57,2), 43 (50,6), 56 (39,4)
<i>n</i> -Декан (10)	14,172	57 (100), 43 (80,2), 41 (63,9), 71 (44,3), 85 (29,3)
<i>n</i> -Ундекан (11)	20,674	57 (100), 43 (79,2), 71 (62,0), 41 (55,5), 85 (36,8)
<i>n</i> -Додекан (12)	27,408	57 (100), 43 (68,3), 71 (53,6), 41 (38,0), 85 (32,9)
<i>n</i> -Тридекан (13)	33,607	57 (100), 43 (88,2), 41 (59,6), 71 (59,4), 85 (33,7)

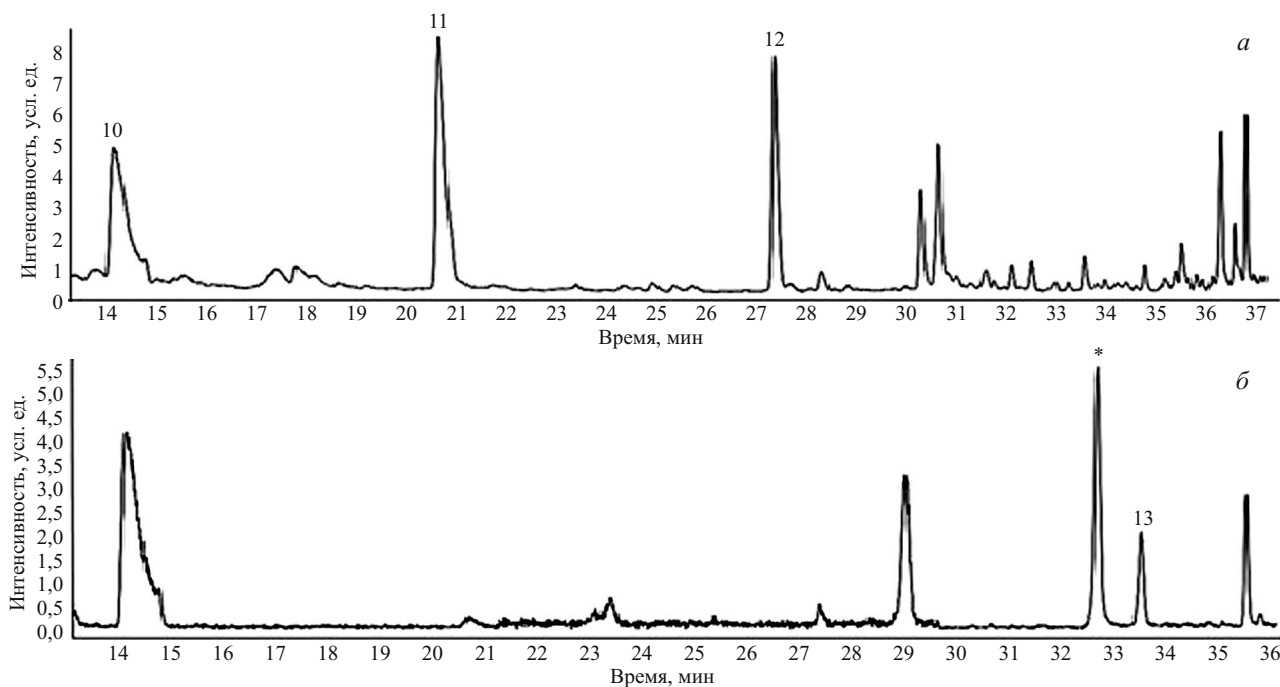


Рис. 2. Хроматограммы экстрактов образцов, полученные в режиме регистрации выбранных ионов:  $m/z$  57 (а) и  $m/z$  142 (б) (пик, обозначенный «\*», соответствует 2-метилнафталину)

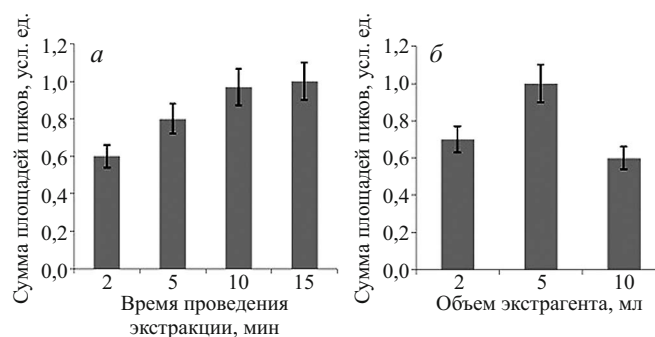


Рис. 3. Влияние объема экстрагента (а) и времени проведения экстракции (б) на чувствительность определения авиационного керосина ( $n = 3$ ;  $P = 0,95$ )

хождения оптимального объема экстрагента навески образца массой 0,5 г экстрагировали 2,5 и 10 мл метанола. Далее определяли содержание керосина в полученных экстрактах при условиях, описанных выше. Вследствие невозможности определения степени извлечения (нет стандартных образцов загрязненных растений с известным содержанием авиационного керосина) в качестве критерия эффективности экстракции использовали сумму площадей пиков пяти вышеперечисленных соединений ( $n$ -алканов с числом атомов углерода от 10 до 13, а также 2-метилнафталина). Из полученных данных (рис. 3, а) видно, что чувствительность определения максимальна при использовании для экстракции 5 мл метанола.

По-видимому, степень извлечения компонентов керосина при увеличении объема экстрагента до 10 мл несколько увеличивается, однако в этом случае вследствие разбавления снижается степень концентрирова-

ния, что в целом приводит к снижению чувствительности. Поэтому для дальнейших исследований решено использовать 5 мл метанола для экстракции 0,5 г образца.

Оптимальное время проведения ультразвуковой экстракции определяли следующим образом: навески образца экстрагировали 5 мл метанола в течение 2,5, 10 и 15 мин, после чего определяли содержание керосина в полученных экстрактах. Из полученных результатов (рис. 3, б) следует, что оптимальное время экстракции составляет 10 мин, при его дальнейшем увеличении степень извлечения практически не повышается.

*Выбор условий парофазного анализа.* Для получения надежных и воспроизводимых результатов также подбирали условия статического парофазного анализа метанольных экстрактов. Основными параметрами, влияющими на чувствительность и воспроизводимость данных, являются температура и продолжительность нагрева экстракта. Для выбора этих условий навески образца экстрагировали метанолом, после чего проводили парофазный анализ, термостатируя пробу в течение 10, 15, 20 и 25 мин при температуре 70 °С. В каждом случае находили суммы площадей пиков, соответствующих основным компонентам авиационного керосина. Из представленной зависимости (рис. 4, а) следует, что с увеличением времени термостатирования растет чувствительность определения компонентов авиационного керосина. При термостатировании экстракта в течение 20 и 25 мин найденное содержание веществ примерно одинаково, поэтому в целях повышения экспрессности методики решили проводить термостатирование в течение 20 мин.

Для оптимизации температуры нагрева метанольные экстракты выдерживали в течение 20 мин при 50, 60 и 70 °С. Из рис. 3, б следует, что наибольшая чувствительность достигается при температуре 70 °С. Ее дальнейшее увеличение, вероятно, позволит повысить чувствительность определения, однако оно нежелательно из-за того, что температура кипения используемой смеси метанол – вода составляет 80 °С, и нагрев пробы при этой температуре приводит к нарушению условий анализа. Поэтому дальнейшие измерения проводили, термостатируя экстракты при 70 °С.

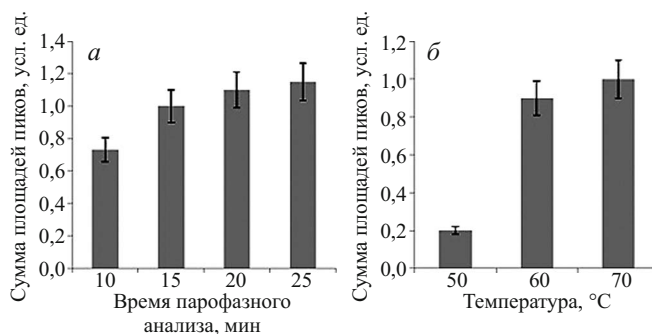
*Оценка метрологических характеристик и исследование реальных объектов.* Оценку характеристик и апробацию разработанного подхода проводили посредством анализа реальных образцов растений, выращенных на загрязненной авиационном керосином почве (см. разд. приготовление образцов). Градуировочную зависимость определяли путем анализа равновесной паровой фазы метанольных стандартных растворов авиационного керосина при найденных ранее условиях. Предел обнаружения методики находили как минимальное содержание определяемого компонента в пробе, которое может быть достоверно зарегистрировано (отношение сигнал/шум, равное 3, для *n*-ундекана). Характеристики хроматографического определения авиационного керосина в метанольных экстрактах приведены ниже:

Уравнение градуировочной зависимости . . . . .  $S = (100 \pm 10) \cdot C - (5,1 \pm 0,2)$   
 Предел обнаружения  $C_{\min}$ , мг/кг . . . . . 1  
 Диапазон линейности, мг/кг . . . . . 3 – 500  
 $s_r$ , % . . . . . 18

В табл. 2 указаны найденные содержания авиационного керосина в реальных образцах, оценена прецизионность (сходимость и внутрिलाбораторная прецизионность) результатов анализа.

Сходимость рассчитывали по трем результатам определения керосинов в пробе, полученным в течение одного дня, внутрिलाбораторную прецизионность — по результатам, полученным в течение 5 дней. Результаты исследования указывают на то, что увеличение загрузки авиационного керосина в почву приводит к увеличению его содержания в растениях.

Ввиду отсутствия стандартных образцов растений, загрязненных известным количеством топлива, проверка правильности предложенной методики представляется затруднительной. По этой же причине сложно оценить степень извлечения компонентов керосина из растений. Для проверки правильности ме-



**Рис. 4.** Влияние времени статического парофазного анализа (а) и температуры нагрева (б) на чувствительность определения авиационного керосина ( $n = 3; P = 0,95$ )

**Таблица 3.** Результаты проверки правильности методики методом «введено – найдено» ( $n = 3; P = 0,95$ )

Введено, мг/кг	5	50	500
Найдено, мг/кг	$4,6 \pm 0,8$	$52 \pm 7$	$490 \pm 46$

тодики и оценки влияния основы пробы к навеске измельченного образца массой 0,5 г, не загрязненного керосином, добавляли 200 мкл раствора авиационного керосина в *n*-гексане. Концентрации растворов подбирали так, чтобы итоговое содержание керосина составляло 5, 50 и 500 мг/кг. Подготовленные таким образом образцы с добавкой керосина анализировали при условиях, описанных выше. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Найденное содержание керосина линейно растет с увеличением заливки керосина, и даже при заливке малого количества керосина найденное содержание оказывается практически равным введенному. Это означает, что при экстракции весь накопленный в объеме растений керосин полностью переходит в экстракт.

Таким образом, по результатам работы предложен новый способ определения авиационного керосина в растениях, включающий ультразвуковую экстракцию образцов растений метанолом, статический парофазный анализ полученных экстрактов и последующее определение с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии в режиме регистрации хроматограмм по выбранному иону. Этот подход может быть также применен для определения других среднетелучих углеводородных топлив, например, ракетных керосинов, бензина, дизельного топлива и др. Предложенный метод характеризуется приемлемыми метрологическими характеристиками, предел обнаружения состав-

**Таблица 2.** Результаты анализа реальных образцов растений, загрязненных авиационным керосином ( $n = 3; P = 0,95$ )

Загрузка керосина в почву, мг/кг	Без добавки	5	10	25
Содержание керосина, мг/кг сухой травы	<3	$19 \pm 4$	$80 \pm 14$	$230 \pm 37$
Сходимость, %	—	18	16	15
Внутрिलाбораторная прецизионность, %	—	22	20	18

ляет 1 мг на килограмм сухого веса растений, а высокая экспрессность метода позволяет использовать его для рутинного анализа.

Авторы выражают благодарность компании *Agilent Technologies* за предоставленное оборудование.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Королева Т. В., Кондратьев А. Д., Кречетов П. П. и др. Совершенствование экологических характеристик ракетно-космической техники и мониторинг ее воздействия на окружающую среду / Экология и промышленность России. 2015. Т. 19. № 6. С. 17 – 23.
2. Fladung N. Optimization of automated solid-phase extraction for quantitation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous media by high-performance liquid chromatography-UV detection / J. Chromatogr. A. 1995. Vol. 692. N 1 – 2. P. 21 – 26.
3. Szolar O. H. J., Rost H., Hirmann D., Hasinger M., Braun R., Loibner A. P. Behavior of PAHs during cold storage of historically contaminated soil samples / Chemosphere. 2002. Vol. 49. N 10. P. 1239 – 1246.
4. Letellier M., Budzinski H., Bellocq J., Connan J. Focused microwave-assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes from sediments and source rocks / Org. Geochem. 1999. Vol. 30. N 11. P. 1353 – 1365.
5. Northcott G. L., Jones K. C. Experimental approaches and analytical techniques for determining organic compound bound residues in soil and sediment / Environ. Pollut. 2000. Vol. 108. N 1. P. 19 – 43.
6. Болотник Т. А., Смоленков А. Д., Ярцев С. Д., Шпигун О. А. Применение метода газовой хромато-масс-спектрометрии с предварительной дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракцией для определения низких содержаний ракетных керосинов в воде / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. I. С. 6 – 12.
7. Meudec A., Dussauze J., Deslandes E., Poupart N. Evidence for bioaccumulation of PAHs within internal shoot tissues by a halophytic plant artificially exposed to petroleum-polluted sediments / Chemosphere. 2006. Vol. 65. P. 474 – 481.
8. Meudec A., Dussauze J., Jourdin M., Deslandes E., Poupart N. Gas chromatographic-mass spectrometric method for polycyclic aromatic hydrocarbon analysis in plant biota / J. Chromatogr. A. 2006. Vol. 1108. P. 240 – 247.
9. Dugay A., Herrenknecht C., Czok M., Guyon F., Pages N. New procedure for selective extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in plants for gas chromatographic-mass spectrometric analysis / J. Chromatogr. A. 2002. Vol. 958. P. 1 – 7.
10. Apostolopoulou M.-V., Monteyne E., Krikonis K., Pavlopoulos K., Roose P., Dehairs F. Monitoring polycyclic aromatic hydrocarbons in the Northeast Aegean Sea using *Posidonia oceanica* seagrass and synthetic passive samplers / Mar. Pollut. Bull. 2014. Vol. 87. P. 338 – 344.
11. Болотник Т. А., Смоленков А. Д., Смирнов Р. С., Шпигун О. А. Определение ракетных керосинов в почвах методом статического парофазного анализа в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией / Вестн. Моск. ун-та. 2015. Т. 56. № 4. С. 212 – 220.

## REFERENCES

1. Koroleva T. V., Kondrat'ev A. D., Krechegov P. P., et al. Sovershenstvovanie ékologicheskikh kharakteristik raketno-kosmicheskoi tekhniki i monitoring ee vozdeistviya na okruzhayushchuyu sredu [Improving of the environmental characteristics rocket and space equipment and monitoring of its effect on the environment] / Ékologiya i Promyshlennost' Rossii. 2015. Vol. 19. N 6. P. 17 – 23.
2. Fladung N. Optimization of automated solid-phase extraction for quantitation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous media by high-performance liquid chromatography-UV detection / J. Chromatogr. A. 1995. Vol. 692. N 1 – 2. P. 21 – 26.
3. Szolar O. H. J., Rost H., Hirmann D., Hasinger M., Braun R., Loibner A. P. Behavior of PAHs during cold storage of historically contaminated soil samples / Chemosphere. 2002. Vol. 49. N 10. P. 1239 – 1246.
4. Letellier M., Budzinski H., Bellocq J., Connan J. Focused microwave-assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes from sediments and source rocks / Org. Geochem. 1999. Vol. 30. N 11. P. 1353 – 1365.
5. Northcott G. L., Jones K. C. Experimental approaches and analytical techniques for determining organic compound bound residues in soil and sediment / Environ. Pollut. 2000. Vol. 108. N 1. P. 19 – 43.
6. Bolotnik T. A., Smolenkov A. D., Jarcev S. D., Shpigun O. A. Primenenie metoda gazovoi khromato-mass-spektrometrii s predvaritel'noi dispersionnoi zhidkostno-zhidkostnoi mikroekstraksii dlya opredeleniya nizkikh sodержanii raketnykh kerosinov v vode [Application of the method of gas chromatography-mass spectrometry with a pre-dispersive liquid-liquid microextraction to determination of low rocket kerosene content in water] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part 1. P. 6 – 12 [in Russian].
7. Meudec A., Dussauze J., Deslandes E., Poupart N. Evidence for bioaccumulation of PAHs within internal shoot tissues by a halophytic plant artificially exposed to petroleum-polluted sediments / Chemosphere. 2006. Vol. 65. P. 474 – 481.
8. Meudec A., Dussauze J., Jourdin M., Deslandes E., Poupart N. Gas chromatographic-mass spectrometric method for polycyclic aromatic hydrocarbon analysis in plant biota / J. Chromatogr. A. 2006. Vol. 1108. P. 240 – 247.
9. Dugay A., Herrenknecht C., Czok M., Guyon F., Pages N. New procedure for selective extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in plants for gas chromatographic-mass spectrometric analysis / J. Chromatogr. A. 2002. Vol. 958. P. 1 – 7.
10. Apostolopoulou M.-V., Monteyne E., Krikonis K., Pavlopoulos K., Roose P., Dehairs F. Monitoring polycyclic aromatic hydrocarbons in the Northeast Aegean Sea using *Posidonia oceanica* seagrass and synthetic passive samplers / Mar. Pollut. Bull. 2014. Vol. 87. P. 338 – 344.
11. Bolotnik T. A., Smolenkov A. D., Smirnov R. S., Shpigun O. A. Opredelenie raketnykh kerosinov v pochvakh metodom staticheskogo parofaznogo analiza v sochetanii s gazovoi khromato-mass-spektrometriей [Determination of rocket kerosene in soil by static headspace analysis with gas chromatography-mass spectrometry] / Vestn. MGU. 2015. Vol. 56. N 4. P. 212 – 220 [in Russian].