

Введение

Почва загрязняется токсичными химическими веществами, поступающими из сточных вод, промышленных выбросов в атмосферу и выхлопных газов автотранспорта, а также пестицидами, применяемыми для обработки растений. Значительный вклад в загрязнение почвы вносят бытовые и промышленные свалки, где скапливаются отходы, опасные для живых организмов и растений. В России на свалках, в мусорниках и отстойниках находится 44 млрд т отходов, из которых почти половина относится к опасным отходам*.

От автотранспорта (выхлопные газы двигателей и продукты истирания автомобильных покрышек) в воздух и почву поступают канцерогенные вещества. Автомобильное топливо, содержащее этилированные присадки и хлорорганические соединения, а также промышленные выбросы хлорфенола и выбросы мусоросжигательных заводов загрязняют воздух и почву диоксинами. В США ежегодные выбросы в атмосферу токсичных веществ от одного автомобиля составляют 338 кг, а в России – 1200 кг.

Загрязнение почвы компонентами антигололедных смесей значительно ухудшает экологию больших городов и мегаполисов в зимнее время. Дорожная «химия» на основе хлорида кальция приводит к образованию на мостовых, тротуарах и газонах своеобразного «коктейля» из хлорида кальция, воды от тающего снега, бензина и машинного масла от автомобилей, антикоррозионных реагентов и почвы, смываемой с газонов.

Под действием дорожной «химии» уничтожается плодородный слой почвы, гибнут дождевые черви и многие полезные насекомые, засыхают

* На одного москвича в год приходится 270 кг (0,5 м³) мусора. В Москве ежегодно образуется более 20 млн т отходов.

кустарники и деревья. В Москве за последние несколько лет в 4 раза сократилась численность птиц, в том числе ворон. Уличная грязь и химические реагенты вместе с талым (а также переработанным в «таялках») снегом попадают в реки и водоемы, что имеет пагубные последствия для их обитателей — исчезают многие виды рыб. Едкие антигололедные смеси травмируют лапы собак и кошек. Испарения антигололедного «коктейля» могут послужить причиной плохого самочувствия людей, особенно страдающих астмой и аллергией*.

Химические реагенты антигололедных смесей портят обувь и одежду, а при проникновении через обувь могут вызывать дерматиты. Под их действием разрушаются стены домов, скульптурные памятники, предметы уличного оформления, особенно выполненные из металла, корродируются автомобили, троллейбусы и трамваи. Тем не менее в Москве пока нет эффективной альтернативы такого рода смесям химических реагентов.

Потенциальную опасность для всего живого представляют большие количества отравляющих веществ, накопленные за предыдущие годы и хранящиеся на складах на территории России более 50 лет. Только в одной Курганской области (где весной 2004 г. были обширные пожары) хранится более 5000 т опаснейших ОВ нервно-паралитического действия, что составляет около 14% всех ОВ на территории России**.

Не менее опасны свалки химических отходов и захоронения ОВ в почве и на дне морей. В результате разрушения тары и оболочек химических снарядов ОВ поступают в подземные воды, накапливаются в донных отложениях, загрязняют морскую воду, отравляя ее обитателей. Особенно загрязнена акватория Балтийского моря, где после Первой и Второй мировых войн скопилось более 70 000 т снарядов и мин.

За последние десятилетия по всему миру произошла целая серия экологических катастроф, связанных с разливами нефти в прибрежных зонах морей и океанов. В результате деятельности российских нефтяных компаний многие мелкие реки Сибири и целые территории сильно загрязнены нефтью.

Оперативный контроль за загрязнением почвы основан на сравнении результатов измерения содержания токсичных веществ в почве с ПДК или ОДК для почвы.

Предельно допустимой концентрацией в почве (ПДК в почве) называется максимальная концентрация загрязняющего почву вещества, не вызывающая негативного прямого и косвенного воздействия на природную среду и здоровье человека.

Ориентировочная допустимая концентрация (ОДК) химического соединения в почве устанавливается расчетным путем. Это временный гигиенический норматив, срок действия которого 3 года.

ПДК и ОДК устанавливаются в основном для пахотного слоя почвы и выражаются в мг на 1 кг почвы (мг/кг).

* ТВЦ, январь 2009 г.

** Радио России, 17 мая 2004 г.

В России содержания в почвах нормированы лишь для 200 химических соединений. В основном это тяжелые металлы и пестициды, а ПДК (или ОДК) для летучих органических соединений насчитывается не более 12–15. Пока еще нет официальных ПДК (ОДК) для содержания в почве нефтепродуктов, хотя они относятся к главным приоритетным загрязнителям воды и почвы*, и диоксинов (в США ПДК по диоксидам составляет около 1 нг/мг почвы; см. приложение I).

Для определения приоритетных органических загрязнений почвы используются традиционные аналитические методы, в первую очередь хроматографические (газовая хроматография, ВЭЖХ, ТСХ и капиллярный электрофорез) или гибридные — комбинации хроматографического разделения со спектральным детектированием (ГХ/МС, ГХ/ИК-фурье, ВЭЖХ/ИК-фурье, ВЭЖХ/ГХ/МС, ГХ/МС/АЭД и др.).

Для определения металлоорганических соединений в почвах и в опасных отходах используют аналогичные методы — газовая хроматография или ВЭЖХ в сочетании с такими детекторами, как масс-спектрометр, атомно-абсорбционный спектрометр или атомно-эмиссионные спектрометры, а тяжелые металлы определяют главным образом с помощью спектральных (ААС, АЗС, ИСП/МС или ИСП/АЭС) или электрохимических (инверсионная вольтамперометрия) методов.

Контроль за загрязнением почвы и анализ твердых промышленных отходов все чаще выполняют с помощью стандартных (официальных) отечественных или зарубежных методик. Для повышения эффективности извлечения загрязняющих веществ из почвы, донных отложений и твердых отходов используются современные технологии пробоподготовки, в том числе твердофазная экстракция в ультразвуковом или микроволновом поле, экстракция водой в субкритическом состоянии или экстракция горячими органическими растворителями и твердофазная микроэкстракция.

Данная монография дополняет экологическую серию книг, посвященных определению приоритетных загрязняющих веществ в природной среде — воздухе, воде, почве, биосредах, пищевых продуктах и растительности**. В эту книгу вошли сведения о новейших технологиях анализа сложных композиций токсичных веществ в почвах и опасных отходах.

* В одной из опубликованных нами монографий (Другов Ю. С., Родин А. А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. Практическое руководство/2-е изд., дополн. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007, с. 320) приведен проект ОДК нефтепродуктов для различных регионов России.

** Другов Ю. С., Родин А. А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред. — 2-е изд., перераб. и доп. — БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. — 752 с.: ил.; Другов Ю. С., Родин А. А. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха. — 4-е изд., перераб. и доп. — БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. — 528 с.: ил.; Другов Ю. С., Родин А. А. Анализ загрязненных биосред и пищевых продуктов. — БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007, 291 с.: ил.; Другов Ю. С., Родин А. А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. — БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007, 320 с.: ил.

Предлагаемую монографию можно использовать как практическое руководство для аналитиков и экоаналитиков, работающих в природо-охранных химических лабораториях и лабораториях санитарно-эпидемиологических станций. Она полезна также экологам, токсикологам, гигиенистам, санитарным врачам и другим специалистам, связанным с проблемами охраны природной среды. Нам кажется, что совсем не вредно, если в нее заглянут студенты и аспиранты вузов химического, экологического или медицинского профиля.

Глава I. Пробоподготовка

Почва относится к наиболее сложным матрицам в экологическом анализе, которые уже сами по себе содержат множество химических соединений различной природы, особенно органических.

1. Эколого-химическая характеристика почвы

Почва является одним из важнейших объектов окружающей среды, дающим более 90% продуктов питания и сырья для производства самой разнообразной продукции.

Сама почва имеет сложный химический состав, причем содержание органических веществ в ней колеблется от < 2 до 20% в болотистых почвах. Органические вещества подразделяют на негуминовые вещества и гумус. Негуминовые вещества включают не полностью разложившиеся остатки растений и животных, жиры и дубильные вещества, пектины и гемицеллюлозу, сахара и соответственно полисахариды, легко разлагаемые и поэтому не попадающие под понятие «гумус».

Гумус определяется как комплексная и довольно устойчивая смесь коричневых или темно-коричневых аморфных коллоидных материалов, которые образуются из тканей многочисленных отмерших организмов — из остатков разложившихся растений, животных и микроорганизмов. Свообразные физико-химические свойства делают гумус важнейшим компонентом почвы, определяющим ее плодородие; он служит источником азота, фосфора, серы и микроудобрений для растений. Кроме того, гумус повышает катионообменную емкость, воздухопроницаемость, фильтруемость, влагоемкость почвы и препятствует ее эрозии [1].

Гуминовые вещества на 35–92% состоят из ароматических соединений, остальное — алифатические органические вещества. Среди ароматических составляющих определены фенолы, хиноны, бензойные кислоты и азотсодержащие гетероциклы. Алифатические составляющие — это преимущественно полиэферы. Гумус содержит также относительно устойчивую полисахаридную фракцию. Кроме того, в гумусе в относительно высокой концентрации содержатся стабильные свободные радикалы [1, 2].

Эколого-химическая характеристика качества почвы определяется важнейшими для практического использования химическими данными, такими как общее содержание органических соединений (гумуса), азота (аммонийного, нитратного и связанного с органикой), связанной угольной кислоты (карбонаты кальция и магния), питательных веществ для растений — кальция, магния, калия, фосфора, микроэлементов, а также способностью к их биологическому усвоению. При определении качества почвы играют роль и

более простые характеристики, например механический и фракционный состав, значение рН, сухой вес, удельный и насыпной вес, влагоемкость, гигроскопичность, теплота смачивания, объем пор и ионообменная емкость [1].

В почве происходят сложные физико-химические, биологические и другие процессы. Так, под воздействием одних микроорганизмов, хотя и очень медленно, окисляется оксид углерода, под воздействием других — разрушаются стойкие инсектициды и т. д. В отличие от других объектов окружающей среды (воздуха, воды), где протекают и процессы самоочищения, почва обладает этим свойством в незначительной мере. Более того, для некоторых веществ, в частности для тяжелых металлов, почва является емким акцептором. Тяжелые металлы прочно сорбируются и взаимодействуют с почвенным гумусом, образуя труднорастворимые соединения. Таким образом идет их накопление в почве. Наряду с этим в почве под воздействием различных факторов происходят постоянная миграция попадающих в нее веществ и перенос их на большие расстояния.

Загрязняющие почву вредные вещества могут переходить в воду (например, щелочные металлы, которые содержатся в почве в виде хорошо растворимых соединений), в растения и, следовательно, в организм животных. Эти вещества перемещаются с грунтовыми и дождевыми водами, при таянии снега. Нельзя также исключить перенос водой и ветром на большие расстояния опавших листьев, содержащих тяжелые металлы и другие токсичные вещества. Наконец, с пылью от загрязненной почвы также могут переноситься на большие расстояния вредные вещества. Степень вреда, наносимого людям загрязнениями, зависит от способности растений поглощать загрязняющие почву вещества [1–3].

В почву вредные вещества могут попадать различными путями: из атмосферы в виде грубодисперсных фракций аэрозолей, входящих в состав выбросов промышленных предприятий, а также с дождем и снегом. С атмосферными осадками могут выпадать азотная и серная кислоты, сульфаты, нитраты и прочие вещества, в результате чего происходит подкисление почвы. Наряду с этим наблюдается и подщелачивание почв вокруг металлургических предприятий, особенно вокруг алюминиевых заводов и ТЭС на расстоянии до 10–12 км от источников выбросов. В первую очередь это вызвано оседанием грубодисперсных фракций аэрозолей. Загрязняющие вещества могут быть внесены в почву и в виде удобрений, а также при поливе загрязненной водой. При этом с оросительной водой часто переносятся загрязненные илы, шлаки и шламы, содержащие вредные вещества, в частности тяжелые металлы [3].

Степень загрязнения почв вредными веществами, распределение и перенос их на расстояние зависят, с одной стороны, от мощности, характеристик и продолжительности работы предприятий, от интенсивности движения транспорта, с другой — от ландшафтно-геоморфологических условий (от сорбционной способности почвы, движения воды в горизонте, значения рН и др.). Основными источниками загрязнения почв вокруг промышленно развитых городов являются, главным образом, предприя-

тия черной и цветной металлургии, химической, нефтехимической и энергетической промышленности.

Почвы могут быть хорошим сорбентом многих химических веществ. Тяжелые металлы, попадающие с выбросами предприятий, прочно связываются уже в верхнем слое. Миграция их по профилю и попадание в грунтовые воды возможны при промывном режиме и кислой реакции фильтруемых растворов.

Изучению загрязнения почвы должно предшествовать исследование технологического процесса производства, состава используемых руд, топлива, характеристик пылегазоочистных сооружений. Это позволяет определить группу веществ, поступающих в окружающую среду. Например, предприятия цветной металлургии могут быть источниками загрязнения почв Cd, Pb, Ni, Zn, Hg, Cu, Fe, Mo, Sn, бенз[а]пиреном и другими веществами. Выбросы предприятий черной металлургии загрязняют почву Ni, Mn, Cr, Cd, Co, Cu, Mo, Sn, Pb, Zn. Вблизи предприятий нефтехимической промышленности возможно загрязнение почвы бенз[а]пиреном. Высокие концентрации бенз[а]пирена и других полициклических ароматических углеводородов, содержатся и в выбросах ТЭС [1–3].

Максимальное содержание металлов в почвах наблюдается на расстояниях 1–5 км от источников загрязнения (ближняя зона). Они могут превышать фоновые уровни на 1–2 порядка. По мере удаления от источника загрязнения содержание металлов уменьшается и на расстоянии 15–20 км приближается к фоновому уровню. Глубина проникновения тяжелых металлов в загрязненных почвах обычно не превышает 20 см, при сильном загрязнении они проникают на глубину до 160 см. Опасность такого залегания состоит в том, что при кислой реакции среды имеется угроза поступления токсичных металлов в виде водорастворимых форм в грунтовые воды. Для почв, расположенных вне зоны влияния источника загрязнения, характерно, как правило, равномерное распределение тяжелых металлов [3].

Наибольшей миграционной способностью обладают Hg и Zn, которые, как правило, равномерно распределяются в слое почвы на глубине 0–20 см. Свинец чаще накапливается в поверхностном слое (0–2,5 см), кадмий занимает промежуточное положение между ними. Встречается накопление Pb, Cd и Hg и в гумусовых отложениях. Отмечено, что гумусовые горизонты почв загрязненных территорий значительно обогащены тяжелыми металлами.

Источником загрязнения объектов окружающей среды фтором являются предприятия по переработке фторсодержащего сырья (суперфосфатные и кирпичные заводы, предприятия по производству фторидов и др.), а также предприятия, на которых используют соединения фтора (предприятия черной металлургии, стекольные заводы, алюминиевые комбинаты и др.). Выбросы промышленных предприятий содержат газообразные соединения фтора (HF, SiF₄) и твердые (NaF, KF, Na₂AlF₆, Na₂SiF₆, CaF₂). Фтор, попадая в почву, мигрирует в растения, поэтому загрязнение фтором распространяется на площадях, значительно превышающих зоны влияния выбросов предприятий на почву. Последнее, по-видимому, объясняется тем, что на растения воздействуют и газооб-

разные фториды, содержащиеся в воздухе. Мелкодисперсные и газообразные соединения фтора обычно переносятся с воздушными массами не далее 50 км. В атмосферных выпадениях вокруг алюминиевых заводов, кроме фтора, обнаруживается значительное содержание алюминия и щелочных металлов, особенно натрия, а также тяжелых металлов — свинца, марганца, меди и цинка. В кислых и нейтральных почвах в окрестностях алюминиевых заводов могут изменяться и другие свойства, обусловленные действием фторида натрия: сдвиг pH в щелочную область может достигать 1,5–1,8 единиц.

Почва является эффективным поглотителем многих химических веществ. Они обычно удерживаются в поверхностном, плодородном слое. Среди таких веществ особое место занимают пестициды. Пестициды можно найти практически повсюду в окружающей среде, в том числе и в районах, где их никогда не применяли. Они переносятся ветром, водой, попадают туда с продуктами питания и фуражом. Устойчивость пестицидов в значительной степени зависит от типа почвы. Тяжелые глинистые почвы удерживают их дольше, чем легкие песчаные. Между тем все они обладают весьма токсичными свойствами, и контроль за их содержанием в почве имеет большое значение для охраны здоровья [3].

Геохимическими и гигиеническими исследованиями установлены [4] количественные связи между содержанием металлов (ртуть, свинец, медь и др.) в атмосферном воздухе и выпадением их на территории городов (почва, снег). Это дает возможность по результатам изучения почв и снежного покрова проводить ориентировочную гигиеническую оценку загрязнения воздушного бассейна.

Качественные и количественные изменения при длительном пребывании в почве посторонних органических химических веществ и механизмы их перераспределения в почве до настоящего времени почти не изучены ни для одного такого вещества. Тем не менее установлено, что в процессе превращения органических веществ в почве большую роль играют как абиотические, так и биотические реакции, протекающие под воздействием находящихся в почве живых организмов, а также свободных ферментов. Лучше всего изучено поведение в почве наиболее токсичных загрязнителей, таких как ксенобиотики (например, пестициды), хлоранилины, фенолы и др. [1] (см. приложение II).

На рис. I.1 схематически показаны процессы и реакции загрязняющих почву пестицидов (продукты нефтехимического производства), кинетика превращения которых в почвенных системах пока еще не изучена.

За длительный период связанные остатки антропогенных химических веществ в почве в процессе микробиологического разложения и длительного превращения гуминовых материалов могут снова освобождаться в небольших количествах и тем самым становиться биологически активными по отношению к растениям, они требуют постоянного контроля. До тех пор пока они не минерализуются или каким-либо образом не войдут в углеродный обмен веществ, их следует рассматривать как посторонние для окружающей среды вещества [1, 2].

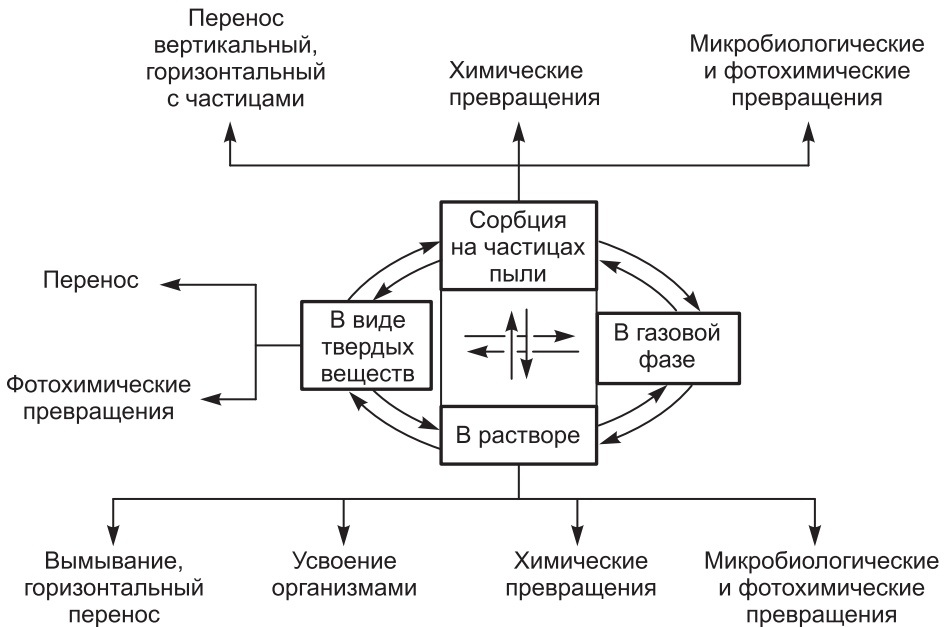


Рис. 1.1. Поведение ксенобиотиков (пестицидов) в почве [1].

Одной из важнейших экологических проблем нашего времени является загрязнение окружающей среды полихлорированными дибензо-п-диоксинами и дибензофуранами (ПХДД и ПХДФ). Эти соединения обладают крайне низкой растворимостью в воде и высокой устойчивостью в почвах (период полураспада не менее 5–20 лет) [5]. Локальные участки диоксинового заражения, где концентрации ПХДД/ПХДФ превышают значения ПДК в десятки раз, представляющие серьезную угрозу для здоровья населения, есть практически в любой промышленно развитой стране и странах, пострадавших от индустриальных стран, например во Вьетнаме. Пока еще нет дешевых методов детоксикации зараженных диоксинами почв. Сжигание, популярное для уничтожения многих опасных веществ, может приводить к еще большему количеству диоксинов из-за их вторичного образования, а использование органических растворителей для извлечения ПХДД/ПХДФ из почв чрезвычайно дорого.

2. Артефакты при анализах загрязнений почвы

После извлечения загрязняющих веществ из почвы (экстракция или термодесорбция) анализ полученного экстракта или конденсата ничем не отличается от аналогичной процедуры, принятой в газохроматографическом анализе загрязнений воздуха. Следовательно, все артефакты, которые могут привести к искажению результатов определения загрязняющих почву токсичных веществ (особенно результаты идентификации), в последнем

случае будут аналогичны артефактам, характерным для хроматографирования загрязнений воздуха [6].

Отличия можно найти лишь на стадии извлечения токсичных веществ из матрицы (почвы). Термин «почва» является широким понятием, охватывающим множество веществ, находящихся на поверхности земли. Почва представляет собой рыхлый материал, содержащий неорганические и органические вещества (5%), воду и воздух. Органическая часть образуется в результате разложения растительной биомассы. По приблизительной оценке, в 400 г богатой обработанной почвы может содержаться ~200 млн грибов, 25 млн водорослей, 15 млн простейших бактерий, а также множество червей, клещей и насекомых.

Некоторые из почвенных микроорганизмов способны окислять СО с помощью имеющихся у них ферментных систем, ускоряющих эту очень медленную реакцию. Другие микроорганизмы способны разлагать стойкие инсектициды, присутствующие в почве. Почва действует как резервуар, в котором пестициды хранятся до тех пор, пока они не будут поглощены беспозвоночными, улетучатся в атмосферу, вымоются водой или разложатся. Стойкость пестицидов сильно зависит от типа почвы: тяжелые глинистые почвы удерживают их гораздо дольше, чем легкие песчаные почвы.

Если рассматривать почву лишь как резервуар, в котором в силу тех или иных причин (в основном из антропогенных источников) накапливаются вредные химические вещества органического и неорганического происхождения, то возможные артефакты, влияющие на правильность анализа (идентификации), следует искать именно на этой стадии аналитической процедуры. При извлечении загрязняющих веществ из почвы возможны следующие основные артефакты:

- внесение посторонних примесей растворителем-экстрагентом;
- неравномерное извлечение загрязнений различной природы;
- разложение целевых компонентов при термодесорбционном извлечении.

Наиболее характерными артефактами при экстракционном извлечении токсичных веществ из почвы (экстрагенты — вода или органические растворители) являются внесение в пробу примесей из растворителя или неравномерное извлечение из почвы соединений различных классов. В случае когда эта «неравномерность» достигает 50–60% и более, искажаются не только результаты количественного определения загрязнений, но также (и это главное) плохо экстрагирующиеся примеси могут «потеряться» на фоне значительно больших концентраций других компонентов, что приведет к существенному искажению идентификации загрязняющих почву веществ.

Поэтому при анализе сложных смесей загрязнений почвы (например, содержащих N₂, NO_x, NH₃, CO₂, PH₃, углеводороды и сернистые соединения) следует или использовать термодесорбцию, или быть достаточно осмотрительными при выборе растворителя. В частности, при использовании в качестве экстрагентов воды, метанола, смесей воды и метанола и других полярных растворителей в водном растворе будут хорошо «открываться» лишь растворимые в воде соединения, а в полярных растворителях

окажутся преимущественно полярные соединения (спирты, альдегиды, кетоны, кислоты и др.). С другой стороны, потенциальные артефакты можно использовать и для целей идентификации — сначала проанализировать водную вытяжку, затем экстракт контролируемых компонентов в полярном растворителе, неполярных растворителях и т. д. [6].

Третьим фактором, способным существенно изменить состав загрязняющих веществ при анализе почвы, является термодесорбция на стадии извлечения токсичных веществ из матрицы. В этом случае для устранения возможных артефактов следует осуществлять термодесорбцию в мягких условиях, медленно нагревая почву (или сорбционную трубку после улавливания загрязнений из почвы) от ~40 до 150–200 °С. Можно воспользоваться также импульсным нагревом образца или десорбцией в микроволновом поле (см. также гл. II).

При экспрессном газохроматографическом определении* в почве летучих органических растворителей можно легко избежать артефактов, обусловленных разложением пробы, если образец почвы (1 г) выдерживать в течение 1 ч в закрытой колбе при температуре 60 °С, а затем исследовать равновесную паровую фазу на капиллярной колонке с силиконом при программировании температуры [7].

3. Отбор проб

При исследовании почвы важным этапом является отбор проб, который в методиках рекомендован в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02.84 [8]. Стандарт предназначен для контроля общего и локального загрязнения почвы в районах воздействия промышленных, сельскохозяйственных, хозяйственно-бытовых и транспортных источников загрязнения**.

Точечные пробы отбирают методом конверта, по диагонали или другим способом, исходя из того, чтобы каждая проба представляла собой часть почвы, типичной для генетических горизонтов. Объединенную пробу готовят из точечных проб. При определении в почве поверхностно-распределяющихся веществ (нефть, нефтепродукты, тяжелые металлы) точечные пробы отбирают послойно на глубине 0; 5 см и 5; 20 см массой до 0,2 кг. При анализе загрязнения почвы легколетучими или химически нестойкими веществами точечные пробы отбирают по всей глубине почвенного профиля и помещают в стеклянные емкости, герметично закрывающиеся крышками. Пробы анализируют в день отбора проб. При невозможности быстрого анализа пробы хранят в определенных условиях, описанных в методиках. При определении пестицидов пробы не следует хранить в пластмассовых емкостях. При необходимости длительного хранения (более месяца) проб в почву добавляют консервирующие средства, рекомендованные в каждом случае для конкретных веществ в методиках (формалин с хлоридом натрия, раствор хлороводородной кислоты и др.) [3].

* См. книгу [Другов Ю.С., Муравьев И.Г., Родин А.А. Экспресс-анализ экологических проб. М.: БИНОМ. Лабор. знаний, 2010, 324 с. : ил.].

** В настоящее время готовится новый стандарт [9].

[. . .]