

¹Хамитова К.К., ²Егемова С.С.,
¹Бауыржан М.

¹Казахский национальный
университет им. аль-Фараби,
Казахстан, г. Алматы

²Центр физико-химических
методов исследования и анализа,
Казахстан, г. Алматы

Определение методом биотестирования токсичности почвы под влиянием фенола

Почва является основой сельскохозяйственного производства и главным источником получения продуктов питания, обеспечивающим 95-97% продовольственных ресурсов для населения планеты. Значительное негативное воздействие на почву оказывает ее загрязнение токсичными химическими соединениями, многие из которых длительно сохраняются в почвах.

Фенол и его производные относятся к основным органическим загрязнителям воды и почвы и подлежат обязательному контролю. Фенол является веществом второго класса опасности, обладает канцерогенными и мутагенными свойствами, вызывает поражение дыхательных путей, сердечно-сосудистые заболевания, нарушение вегетативной системы.

Основными источниками поступления фенолов в окружающую среду являются выбросы автотранспорта, производство фенолформальдегидных смол, клеев, пластмасс а также металлургические, коксохимические заводы и т.д. Фенол остается в воздухе, почве, и воде в течение долгого времени, если большое количество выбрасывается за один раз, или если происходило большое количество выбросов в течении долгого времени. При разовом выбросе фенола в воздух менее чем через сутки его концентрация в среднем уменьшается вдвое. При попадании в почву фенол выводится через 2-5 суток.

Одной из причин отсутствия данных по загрязнению почв фенолом является достаточно сложная и дорогостоящая пробоподготовка, необходимая для его количественного определения. Это накладывает существенные ограничения на количество анализируемых проб и уменьшает эффективность мониторинга. На данный момент имеются лишь немногочисленные данные о результатах определения фенолов в почвах.

В работе изучено влияние фенола на рост отростков семян редиса. Эксперименты проводились в лабораторных условиях на искусственно загрязненных фенолом образцах почвы. Вычисление степени изменения всхожести семян и длины корня проростков по сравнению с контролем позволило соотнести загрязненные образцы сопредельной степени токсичности. Была установлена закономерность влияния концентрации фенола в почвенных вытяжках на рост растений.

Ключевые слова: фенол; токсичность; почва; редис; экспресс тестирование.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ БИОТЕСТИРОВАНИЯ ТОКСИЧНОСТИ ПОЧВЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ ФЕНОЛА

Введение

Загрязненная почва оказывает отрицательное влияние на здоровье человека. Попавшие в почву токсические химические загрязнители поступают в организм человека главным образом через контактирующие с почвой среды: воду, воздух и растения [1]. Из почвы загрязнители вовлекаются в миграционный процесс и поступают в организм человека по биологическим цепочкам: «почва-растение-человек»; «почва-растение-животное-человек»; «почва-вода-человек»; «почва-атмосферный воздух-человек» [2-3]. Также возможно прямое попадание почвы в организм человека при вдыхании ее частиц, а также при употреблении немых овощей и фруктов, на поверхности которых содержатся частицы почвы.

Фенол относится к одним из наиболее важных продуктов химической промышленности. Суммарный объем производства фенола составляет около 10 млн. тонн/год. Он находит широкое применение в производстве полимерных материалов и покрытий, нефтепереработке, а также в медицине в качестве эффективного антисептика [4].

Однако фенол является веществом второго класса опасности, обладающим канцерогенными и мутагенными свойствами, вызывающим поражение дыхательных путей, сердечно-сосудистые заболевания, нарушение вегетативной системы [5]. Фенол и его производные относятся к основным органическим загрязнителям воды и почвы и подлежат обязательному контролю. Фенол обладает канцерогенными и мутагенными свойствами, вызывает поражение дыхательных путей, сердечно-сосудистые заболевания, нарушение вегетативной системы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) фенола в воздухе рабочей зоны и воде составляют 1 мг/м³ и 1 мкг/л, соответственно. Согласно канадскому руководству по защите почв, ПДК фенола в почве составляет 3,8 мг/кг [3]. Летальная доза LD50 для фенола при пероральном способе для собак, кроликов и мышей составляет 300-500 мг/кг. Минимальная летальная доза для человека 140 мг/кг [4]. В мире фенольные соединения относятся к основным органическим загрязнителям воды и почвы и подлежат обязательному контролю [5-6].

¹Khamitova K.K., ²Yegemova S.S.,
¹Bauyrzhan M.

¹Al-Farabi Kazakh National University,
Kazakhstan, Almaty

²Center of Physical Chemical Methods
of Research and Analysis, Kazakhstan,
Almaty

**Determination of soil toxicity
bioassay method under the
influence of phenol**

Soil is the basis of agriculture and the main source of food, providing 95-97% of food resources for the world's population. Significant negative impacts on soil pollution has toxic chemical compounds, many of which are preserved for a long time in the soil.

Phenol is a second class of danger to be carcinogenic and mutagenic. We studied the effect of harmful substances on the growth of radish seeds sprouting. Experiments made in the laboratory on artificially contaminated of phenol soil samples. It was established pattern of influence of the concentration of phenol in the soil extract on the growth of plants.

The main sources of phenols into the environment are motor vehicle emissions, the production of phenol-formaldehyde resins, adhesives, plastics and steel, coke plants, etc. Phenol is in air, soil and water for a long time if a large amount thereof ejected at a time, or if a large number of emission occurred in a long time. When a one-time release of phenol in the air less than a day, its concentration is halved on average. When injected into the soil phenol output 2-5 days

One reason for the lack of data on contamination of soil phenol is quite complicated and expensive sample preparation required for its quantification. This places significant limitations on the number of samples analyzed and reduces the effectiveness of monitoring. At the moment, there are only a few data on the results of determination of phenols in soils.

The paper studied the effect of phenol on the growth of radish seeds sprouting. The experiments were performed in the laboratory on artificially contaminated with phenol soil samples. Calculation of the degree of change in seed germination and seedling root length as compared to control samples allowed to correlate the contaminated with some degree of toxicity. It was established pattern of influence of the concentration of phenol in the soil extracts on the growth of plants.

Key words: phenol, toxicity, soil, radish, express test.

¹Хамитова К.К., ²Егемова С.С.,
¹Бауыржан М.

¹Әл-Фараби атындағы
Қазақ ұлттық университеті,
Қазақстан, Алматы қ.

²Физика-химиялық зерттеу
және талдау әдістері орталығы,
Қазақстан, Алматы қ.

Топырақ улылығына фенол әсерін биотестілеу әдісімен анықтау

Топырақ әлемдегі халық үшін азық-түлік ресурстарының 95-97% қамтамасыз ете отырып, ауыл шаруашылығы және азық-түлік алудың негізгі көзі болып табылады. Топырақтың ластануы топыраққа айтарлықтай әсер етіп отыр, топырақта түрлі улы химиялық қосылыстар бар болып және де олар топырақта ұзақ уақыт сақталып отыр.

Фенол және оның қосылыстары ,топырақ және суларды ластайтын негізгі органикалық ластаушылар болғандықтан,оларды контрольға алу керек. Канцерогендік және мутагендік қасиетке ие фенол қауіпті екінші сыныптағы зат болып табылады, тыныс алу жолдарының, жүрек-қан тамырлары аурулары, вегетативті жүйесінің бұзылуына зиян тигізеді.

Қоршаған ортаға фенолдардың негізгі түсу жолдары, ол автокөлік шығарындылары, фенол-формальдегидті шайырлар, желімдер, пластмасса және болат өндіру, кокс өсімдіктер және тағы басқада жолдары бар болып табылады. Фенол ауа,топырақ, және суда ұзақ уақыт бойы сақталады, егер де оның бір уақытта үлкен көлемде шығарған болса, немесе үлкен көлемде ұзақ уақыт шығарған болса. Фенол ауада бір рет таралған кезде, бір күннен кем уақытта, ауада фенолдың концентрациясы орта есеппен екі есеге азаяды. Фенолдың топырақтан шығу уақыты 2-5 күнге дейін созылады.

Топырақтың фенолмен ластануы туралы деректер болмауының себептерінің бірі, оны сандық анықтау үшін қажетті өте күрделі және қымбат үлгідегі дайындау болып табылады. Бұл талданатын үлгілердің санына айтарлықтай шектеулер қояды және мониторинг тиімділігін төмендетеді. Қазіргі уақытта, топырақтың құрамындағы фенолдарды анықтау нәтижелері бойынша бірнеше деректер ғана бар.

Бұл жұмыста шалғам тұқымдарының өсуіне фенолдің әсері зерттеді. Эксперименттер зертханалық ортада фенолмен ластанған топырақ сынамасын алады. Белгілі дәрежеде фенолмен ластанған тұқыммен, еш уыттығы жоқ тұқым үлгісімен, тұқым өнгіштігі және тұқымдардың тамыр ұзындығын салыстыруға болады және оларды есептеуге болады. Бұл өсімдіктердің өсуіне топырақтағы фенол концентрациясы әсер етеді.

Түйін сөздер: фенол; улылық, топырақ, шалғам, экспресс сынақтау.

Основными источниками поступления фенолов в окружающую среду являются выбросы автотранспорта, производство фенолформальдегидных смол, клеев, пластмасс, а также металлургические, коксохимические заводы и т.д. [7]. Основными источниками выбросов фенолов в Казахстане являются предприятия химической и нефтехимической промышленности. В настоящий момент доказано присутствие в почвах Казахстана нефтепродуктов, пестицидов, компонентов ракетного топлива, радиоактивных элементов, тяжелых металлов, фенолов, ПАУ, ПХБ и диоксинов [8-17].

Фенол остается в воздухе, почве, и воде в течение долгого времени, если большое его количество выбрасывается за один раз, или если происходило большое количество выбросов в течении долгого времени [3].

Целью данного исследования было изучение влияния содержания фенола в образцах почв, определение фитотоксичности почв (контактный тест – ISO 11269-2). Принцип методики основан на оценке влияния токсичных компонентов на интенсивность прорастания семян. В качестве тест – объектов использовали семена редиса (*Raphanussativus L.*).

Экспериментальная часть

Экологическая оценка загрязненности почв химическими веществами, в частности фенолом, традиционными аналитическими методами в настоящее время затруднена по ряду причин. Одной из причин отсутствия данных по загрязнению почв фенолом является достаточно сложная и дорогостоящая пробоподготовка, необходимая для его количественного определения. Также, химический анализ показывает наличие вредного вещества, но признаки токсичности не регистрируются, либо случается наоборот – вредное вещество уже вступило в реакцию с другими соединениями, изменился состав, что приводит к невозможности определения наличия токсиканта в природной среде, тогда как почва остается токсичной. Это накладывает существенные ограничения на количество анализируемых проб и уменьшает эффективность мониторинга.

Поэтому, для определения общей токсичности почвы в настоящее время широко используют биологические методы. В частности, методы биотестирования позволяют «интегрально» оценить вред, наносимый содержащимися в почве остатками препаратов и их метаболитами. Дан-

ный способ основан на измерении всхожести, средней длины и среднего сухого веса проростков семян выбранных растительных тест систем. Модельными тест системами могут служить семена кресс – салата, редиса, пшеницы и др..

В нашем исследовании использовали образцы почвы типа чернозем, семена редиса сорта «Красный круглый с белым кончиком», 250 мл колбы с резиновыми пробками, х. ч. стаканы, бумажные фильтры, чашки Петри, мерный цилиндр, качалка для взбалтывания, весы, вата. Данный сорт растения – «Редис красный с белым кончиком», обладает высокой чувствительностью к токсичным веществам, высокой энергией и быстротой прорастания семян.

Перед экспериментом почва тщательно перемешивалась, освобождалась от корневых остатков и была поделена на 3 равноценных образца. Первый образец приняли за «холостой», два других загрязнили фенолом концентрациями 5 мг/кг и 10 мг/кг соответственно.

Перед загрязнением почвы была прососеяна на сите с прорезями 1 мм, промыта и высушена до постоянной массы при температуре 105 °С. Затем, в 100,0 г каждой почвы вносили 2,00 и 4,00 мл раствора фенола в метаноле концентрацией 500 мг/л, после чего добавляли 100 мл метилен хлорида для равномерного распределения фенола по объему почвы. После загрязнения колбы оставляли на несколько дней открытыми под тягой для полного испарения растворителя. В результате загрязнения модельных образцов были получены искусственно загрязненные почвы 5 и 10 мг/кг, соответственно.

Способ изучения токсичности фенола в почве на влияние роста отростка редиса: 100,0 грамм каждого образца почвы вносили в 250 мм колбу со 100 мл водопроводной воды, которую закрывали резиновой пробкой и взбалтывали 2,5 часа на качалке при 60 колебаниях в минуту. После взбалтывания, почвенная вытяжка фильтровалась через складчатый бумажный фильтр в чистую колбу. Семена редиса в количестве более 200 шт. помещались в х. ч. стаканы, в которые вносили по 10 мл отфильтрованной почвенной вытяжки с каждого образца. Семена замачивались в течение 48 часов. Примечательно, что уже после двухсуточного замачивания многие семена, особенное первого образца, заметно взошли (рисунок 1).

После замачивания семена раскладывали в чашки Петри на кружки фильтрованной бумаги, помещенной на тонкий слой ваты, на который вносится по 10 мл водопроводной воды. На каж-

дой чашке раскладывали в среднем по 50 семян (рисунок 2). Так как у первого образца почти все семена уже взошли, в целях получения наилучших результатов эксперимента семена разложили в 2 чашки Петри.

Семена проращивались в течение 5 дней при комнатной температуре и естественном освещении (рисунок 3).



Рисунок 1 – Семена после замачивания в почвенной вытяжке



Рисунок 2 – Семена до проращивания



Рисунок 3 – Семена после проращивания



Рисунок 4 – Измерение длины проростков

Результаты и обсуждения

По кривым рисунка 5 видно, что наибольшая длина проростков образца «чистой» почвенной вытяжки достигает длину до 5 – 9,9 см, тогда как у «загрязненных» образцов 1- 4,9 и 0,5- 0,9 см соответственно.

Для измерения средней длины проростков каждого образца воспользуемся методом статистического расчета средней величины по «прин-

ципу соседа» (таблица 1)

Расчет средней длины проростков по формуле показал следующие значения для 3 образцов – 6,87; 3,80; 1,22 см соответственно. На основании полученных данных рассчитываем значение токсичности почвы, как уменьшение длины корней проростков по сравнению с контролем, выраженное в процентах. Далее строим кривую увеличения токсичности почвы в зависимости от концентрации фенола (рисунок 6).

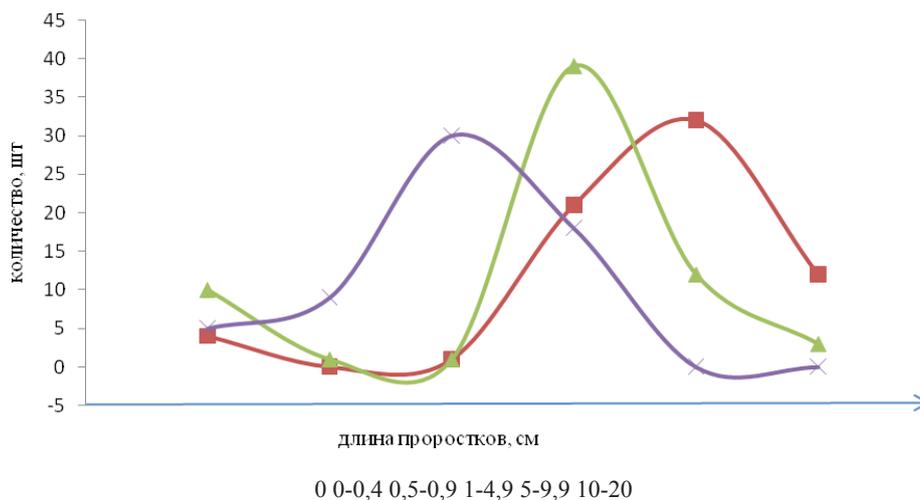


Рисунок 5 – Результаты измерения длины проростков, 1 – «чистая» почва, 2, 3 – загрязненная почва

Таблица 1 – Расчет средней величины проростков по «принципу» соседа

Длина отростков, см	Середина интервала $X_i, см$	Образец 1		Образец 2		Образец 3	
		Количество семян $f_p, шт$	Произведение $X_i f_i$	Количество семян $f_p, шт$	Произведение $X_i f_i$	Количество семян $f_p, шт$	Произведение $X_i f_i$
Непроросшие	0	4	0	10	0	5	0
>0,4	0,2	0	0	1	0,2	9	1,8
0,5-0,9	0,7	1	0,7	1	0,7	30	21
1-4,9	2,95	21	61,95	39	115,05	18	53,1
5-9,9	7,45	32	238,4	12	89,4	0	0
10-20	15	12	180	3	45	0	0
Итого	$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N \tilde{O}_i f_i}{\sum_{i=1}^N f_i}$	70	481,05	64	250,62	62	75,9

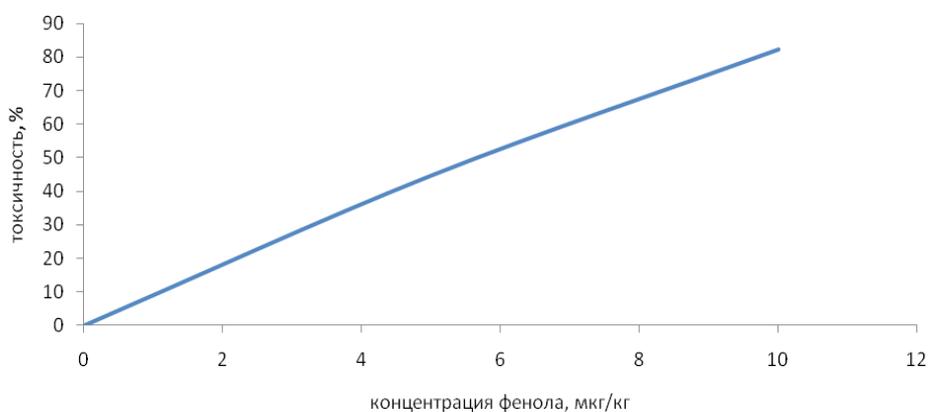


Рисунок 6 – Кривая зависимости токсичности почвы от концентрации фенола

Заключение

Биотестирование почвы в настоящее время имеет важную и существенную роль при контроле состояния объектов окружающей среды. Суть этого метода заключается в определении действия токсикантов на специально выбранные организмы в стандартных условиях с регистрацией различных поведенческих, физиологических или биохимических показателей. Биотестирование широко применяют для контроля качества природных и токсичности сточных вод, при проведении экологической экспертизы новых технологий очистки стоков, при обосновании нормативов ПДК загрязняющих компонентов. Применение биотестирования почвы имеет ряд преимуществ перед физико-химическим анализом, средствами которого часто не удается обнаружить неустойчивые соединения или количественно определить ультрамалые концентрации экотоксикантов. Довольно часты случаи, когда выполненный современными средствами химический анализ не показывает наличия токсикантов, тогда как использование биологических тест-объектов свидетельствует об их присутствии в исследуемой среде. Биотестирование

дает возможность быстро получить интегральную оценку токсичности, что делает весьма привлекательным его применение при скрининговых исследованиях.

Тест-объекты обычно выбирают среди наиболее чувствительных к загрязняющим компонентам видов. Нами был проведен тест анализ на семенах редиса в искусственно зараженных образцах почвах. Несмотря на высокий процент всхожести семян в обрабатываемых почвенных образцах (84 и 91 %), тем не менее, такая почва является токсичной. Достоверной считается токсичность в 20% и более. Такая токсичность по биотесту при сравнении с калибровочной шкалой растворов пестицидов соответствует их количеству, превышаемому остаточность препарата, определенную химическим методом, в 3 и более раз [18]. По данной кривой на рисунке 6, можно определить, что почва становится токсичной при концентрации фенола более 2 мкг/кг. Однако, как известно, использование для биотестирования и биоиндикации одного вида растения не дает полного достоверного значения. Поэтому, в дальнейшем планируется продолжить исследование в заданном направлении на других видах растений.

Литература

- 1 Report I. Science for Environment Policy IN-DEPTH REPORT Soil Contamination: Impacts on Human Health // *Sci. Environ. Policy*. – 2013. – no. 5. – PP. 1–29.
- 2 Колушаева А.Т. Оценка современного состояния экологических проблем связанных с загрязнением почвенной системы // *Матер.международ. науч. конф. «Экономика, право, культура во время общественных преобразований»*. – Алматы, 2010. – С. 186–187.
- 3 Козыбаева Ф. Почвы Казахстана. Проблемы и пути их решения. <http://dknews.kz/pochvy-kazahstana-problemy-i-puti-ih-resheniya> 03.07.2014.
- 4 Michałowicz J. and Duda W. Phenols – Sources and toxicity // *Polish J. Environ. Stud.* – 2007. – Vol. 16, no. 3. – PP. 347–362.
- 5 Toxicology profile for phenol – Anlanta: U.S. Deptment of health and human services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2008.
- 6 Приложение 3 к приказу Министра национальной экономики Республики Казахстан №168 от 28.02.2015 «Об утверждении Гигиенических нормативов к атмосферному воздуху в городских и сельских населенных пунктах».
- 7 Mahugo Santana C., Sosa Ferrera Z., Esther Torres Padrón M. and Juan Santana Rodríguez J. Methodologies for the extraction of phenolic compounds from environmental samples: new approaches // *Molecules*. – 2009. – Vol. 14, no. 1. – PP. 298–320.
- 8 Егемова С.С., Кенесов Б.Н., Наурызбаев М.К., Мусина З.М. определение среднелетучих органических загрязнителей в почве методом твердофазной микроэкстракции: обзор // *Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. Серия химии и химической технологии*. – 2014. – № 5. – С. 27–33
- 9 Егемова С.С. Совершенствование методологии количественного определения органических загрязнителей в почве методом твердофазной микроэкстракции: дисс. ... PhD: 6D060600 / КазНУ им. аль-Фараби. – Алматы, 2015. – 97с.
- 10 Cristina Mahugo Santana, Zoraida Sosa Ferrera, M. Esther Torres Padrón and José Juan Santana Rodríguez. Methodologies for the extraction of phenolic compounds from environmental samples // *New Approaches; Molecules*. – 2009. – Vol.14. – P. 298–320.
- 11 Ohlenbusch G., U. Kumke M., Frimmel F. Science of the total environment. chapter“Sorption of phenols to dissolved organic matter investigated by solid phase microextraction”. – 2000. – P.63–74.
- 12 Robert E. Shirey. Optimization of extraction conditions and fiber selection for semivolatleanalytes using solid-phase microextraction // *Journal of Chromatographic Science*. – 2000– Vol.38. – P.279–288.

- 13 Poerschmann J., Zhang Z., Kopinke F., Pawliszyn J. Solid phase microextraction for determine the distribution of chemicals in aqueous matrices // *Analytical Chemistry*. – 1997. – Vol.69. – P.597-600.
- 14 Bartak P., Cap L. Determination of phenols by solid-phase microextraction // *J.Chromatogr. A*. – 1997. – Vol. 767. №1-2. – P.171-175.
- 15 Möder M., Schrader S., Franck U., Popp P. Determination of phenolic compounds in waste water by solid-phase microextraction // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. – 1997. – P.326-332.
- 16 Furong Z., Xiujuan Li, Zhaorui Zeng *Analytica*. Determination of phenolic compounds in wastewater samples using a novel fiber by solid-phase microextraction coupled to gas chromatography // *Chimica Acta*. – 2005. – P.63–70.
- 17 Porschmann, J., Kopinke, F., Pawliszyn, J. SPME for Determining the binding state of organic pollutants in contaminated water rich in humic organic matter // *J. Chromatogr. A* – 1998. – Vol.816. – P.159-167.
- 18 Воробьев С. Экспресс метод анализа почвы на общую токсичность // *Уфоком*.-2010.

References

- 1 Report I. Science for Environment Policy IN-DEPTH REPORT Soil Contamination: Impacts on Human Health // *Sci. Environ. Policy*. – 2013. – no. 5. – PP. 1–29.
- 2 Kulushpaeva A.T. Evaluation of the current state of environmental problems related to pollution of soil systems // *Mater. Intern. scientific. Conf. «The economy, law, culture in social transformation»*. – Almaty, 2010. – C. 186-187.(In Russian)
- 3 Kozybayev F. Soils of Kazakhstan. Problems and their solutions. <http://dknews.kz/pochvy-kazahstana-problemy-i-puti-ih-resheniya> 03.07.2014.(In Russian)
- 4 Michałowicz J. and Duda W. Phenols – Sources and toxicity // *Polish J. Environ. Stud*. – 2007. – Vol. 16, no. 3. – PP. 347–362.
- 5 Toxicology profile for phenol – Atlanta: U.S. Department of health and human services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2008.
- 6 Annex 3 to the Order of the Minister of National Economy of the Republic of Kazakhstan №168 from 28.02.2015 «On the approval of hygienic standards for atmospheric air in urban and rural areas.»
- 7 Mahugo Santana C., Sosa Ferrera Z., Esther Torres Padrón M. and Juan Santana Rodríguez J. Methodologies for the extraction of phenolic compounds from environmental samples: new approaches // *Molecules*. – 2009. – Vol. 14, no. 1. – PP. 298–320.
- 8 Egemova SS, Kenesov BN, Nauryzbaev MK., Mussina Z.M. Definition of moderately organic pollutants in the soil by solid-phase microextraction: a review // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of Chemistry and Chemical Technology*. – 2014. – № 5. – pp 27-33(In Russian)
- 9 Egemova S.S. Improvement of the methodology of the quantitative determination of organic contaminants in the soil by solid-phase microextraction: diss. ...RhD: 6D060600 / KazNU. Al-Farabi. – Almaty, 2015. – 97c.(In Russian)
- 10 Cristina Mahugo Santana, Zoraida Sosa Ferrera, M. Esther Torres Padrón and José Juan Santana Rodríguez. Methodologies for the extraction of phenolic compounds from environmental samples // *New Approaches; Molecules*. – 2009. – Vol.14. – P.298-320.
- 11 Ohlenbusch G., U. Kumke M., Frimmel F. Science of the total environment. chapter“Sorption of phenols to dissolved organic matter investigated by solid phase microextraction”. – 2000. – P.63–74.
- 12 Robert E. Shirey. Optimization of extraction conditions and fiber selection for semivolatilanalytes using solid-phase microextraction // *Journal of Chromatographic Science*. – 2000– Vol.38. – P.279-288.
- 13 Poerschmann J., Zhang Z., Kopinke F., Pawliszyn J. Solid phase microextraction for determine the distribution of chemicals in aqueous matrices // *Analytical Chemistry*. – 1997. – Vol.69. – P.597-600.
- 14 Bartak P., Cap L. Determination of phenols by solid-phase microextraction // *J.Chromatogr. A*. – 1997. – Vol. 767. №1-2. – P.171-175.
- 15 Möder M., Schrader S., Franck U., Popp P. Determination of phenolic compounds in waste water by solid-phase microextraction // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. – 1997. – P.326-332.
- 16 Furong Z., Xiujuan Li, Zhaorui Zeng *Analytica*. Determination of phenolic compounds in wastewater samples using a novel fiber by solid-phase microextraction coupled to gas chromatography // *Chimica Acta*. – 2005. – P.63–70.
- 17 Porschmann, J., Kopinke, F., Pawliszyn, J. SPME for Determining the binding state of organic pollutants in contaminated water rich in humic organic matter // *J. Chromatogr. A* – 1998. – Vol.816. – P.159-167.
- 18 S. Vorobiev Express soil analysis method to the overall toxicity // *Ufokom*. 2010.(In Russian)