

УДК 621.311.23:662.767.2

**Куций Д.В., Матвеев Ю.Б., Пухнюк А.Ю.***Институт технической теплофизики НАН Украины*

## ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ УТИЛИЗАЦИИ БИОГАЗА С ПРОИЗВОДСТВОМ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ НА ПОЛИГОНАХ ТБО

Представлено огляд та описані тенденції розвитку технологій утилізації біогазу з виробництвом електроенергії на полігонах ТПВ. Проаналізовані основні технологічні рішення для виробництва електроенергії.

Представлен обзор и описаны тенденции развития технологий утилизации биогаза с производством электроэнергии на полигонах ТБО. Проанализированы основные технологические решения для производства электроэнергии.

The overview and trends of the development of the landfill gas utilization technologies with electricity production are presented and described. The major landfill gas utilization technological solutions for electricity production are analyzed

ГТ – газовая турбина;

ГТУ – газотурбинная установка;

ДВС – двигатель внутреннего сгорания;

ЭГ – электрогенератор;

КГУ – когенерационная установка;

МТ – микротурбина;

ПТ – паровая турбина;

ТБО – твердые бытовые отходы.

### ***Введение***

Улучшение практики обращения с твердыми бытовыми отходами (ТБО) в развитых странах нацелено на создание интегрированной системы управления отходами. При этом основное внимание уделяется увеличению доли повторного использования материалов, производству энергии из органической части ТБО с помощью биологических и термохимических методов, которое в Евросоюзе сопровождается запретом на захоронение биоразлагаемых материалов. В иерархии управления потоками ТБО наивысший приоритет принадлежит предупреждению их образования, далее идут повторное использование и рециклинг отходов, биологические методы переработки – компостирование или сбраживание, сжигание или другие методы термической переработки ТБО, сопровождаемые производством энергии. Захоронение на полигонах является необходимым, но последним звеном данной цепочки. Оно также может сопровождаться производством энергии при строительстве систем сбора и энергетического использования биогаза, образующегося в процессе произвольного или организованного распада биогенных отходов.

Таким образом, захоронение ТБО на полигонах еще долгое время будет оставаться пре-

имущественной практикой во многих развитых и развивающихся странах Востока и Запада. Обычно оно сопряжено с экологическими проблемами. В частности, проблемы связаны с эмиссией в атмосферу основного компонента биогаза – метана, являющегося мощным парниковым газом. Подсчитано, что эмиссия биогаза на полигонах и свалках обеспечивает 14 % общих выбросов метана на Земле [1]. Представляет экологическую опасность и миграция в окружающую среду неметановых органических соединений и распространение в подземные воды фильтрата – жидкости, образующейся в результате разложения органических веществ в теле полигона. Одним из эффективных способов сокращения эмиссии биогаза в атмосферу и уменьшения образования фильтрата на полигонах и свалках ТБО является сбор и, в случае экономической целесообразности, энергетическое использование биогаза.

Первые установки по сбору и использованию биогаза из ТБО появились в США, штат Калифорния, в 70-х годах прошлого века. Основной мотивацией для их создания была необходимость предотвращения загрязнения окружающей среды, а также уменьшение вероятности возникновения пожаров и взрывов на по-

лигонах. Позднее, по мере истощения запасов ископаемых энергетических ресурсов и роста стоимости производимой на их основе энергии, значительную актуальность приобрело энергетическое использование биогаза.

В настоящее время энергетическое использование биогаза применяется во многих странах мира. В основном биогаз из ТБО используется в качестве топлива для производства электрической и реже тепловой энергии. По данным Международного энергетического агентства [2] в 2008 году производство электроэнергии из биогаза ТБО в странах Организации экономического сотрудничества и развития составило 19279 ГВт·ч. Имеются все основания полагать, что с ростом уровня потребления и количества отходов в мире, производство электроэнергии из биогаза на полигонах ТБО будет возрастать. Целью данной статьи является оценка современного состояния и тенденций развития технологий энергетической утилизации биогаза ТБО, а также их анализ.

#### *Состояние и тенденции развития*

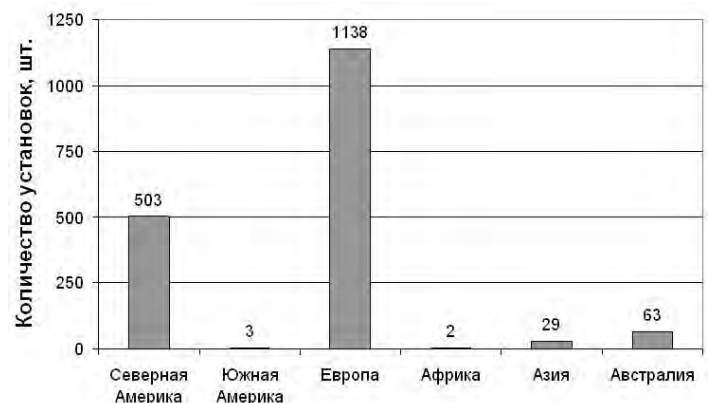
На сегодняшний день в мире действует более 1700 установок для производства электроэнергии из биогаза ТБО с/без утилизации теплоты. В данное количество не вошли проекты, где биогаз собирается и сжигается на факеле или используется для производства тепловой энергии. Общая установленная электрическая мощность рассматриваемых установок превышает 3,5 ГВт. Информация о количестве установок, электрической мощности и объеме используемого биогаза представлена в табл. 1. Данные не являются исчерпывающими, поскольку собрать точную информацию обо всех действующих установках в мире представляется достаточно сложной задачей. Для сбора информации в данной работе использовались национальные отчеты стран, данные Рамочной конвенция ООН по изменению климата, отчеты энергетических ассоциаций, а также данные, размещенные в свободном доступе на различных Интернет-ресурсах [3–18]. При этом задача расширения

базы данных и их уточнения для отдельных стран остается актуальной.

Количество установок для производства электроэнергии на разных континентах распределено достаточно неравномерно (рис. 1). Легко убедиться, что наибольшее количество установок работает в странах Европы. Второй по количеству внедренных установок является Северная Америка. Следует отметить, что относительно большое количество установок работает в Австралии, где системами сбора и энергетического использования биогаза оборудованы практически все крупные полигоны.

Однако, аналогичное распределение для суммарной электрической установленной мощности выглядит иначе (рис. 2). Наибольшая установленная мощность приходится на страны Северной Америки, а именно США, где при меньшем количестве установок их единичная мощность существенно выше. Это обстоятельство можно пояснить большим количеством органических отходов, вывозимых на полигоны ТБО и, как следствие, размерами самих полигонов.

Несмотря на то, что некоторые первые установки на старых полигонах уже выведены из эксплуатации, общее количество установок в США и в целом в странах Северной Америки продолжает возрастать (рис. 3, а). Это связано с тем, что в этой активно генерирующей отходы стране в 2007 году 54 % ТБО вывозились на полигоны, при этом общее



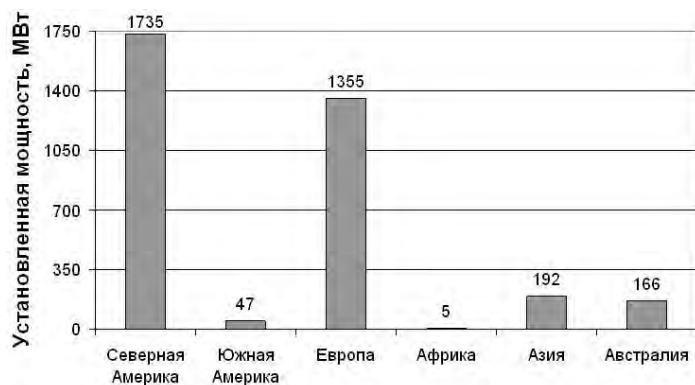
**Рис. 1. Количество установок на разных континентах мира.**

Табл. 1. Количество установок для производства электроэнергии в мире на 2010 г. [3–18]

Страна	Количество установок	Установленная мощность	Расход биогаза
	шт.	МВт	тыс. м <sup>3</sup> /ч
Северная Америка			
Канада	19	115,0	57,5*
Мексика	1	5,0	2,0
США	483	1615,1	687,1
Южная Америка			
Бразилия	2	43,7	22,0
Коста-Рика	1	3,7	2,5
Европа			
Австрия	21	18,7	7,6
Бельгия	10	14,7	7,0*
Великобритания	202	450,2	213,3*
Германия	330	250,0	118,4*
Голландия	47	62,0	26,6
Греция	2	28,8	13,7*
Дания	25	22,0	5,9
Ирландия	12	29,5	14,0*
Испания	14	36,0	20,7
Италия	194	298,0	149,0*
Латвия	3	5,9	2,8*
Норвегия	41	28,0	13,3*
Польша	73	38,0	18,0*
Словения	4	3,8	1,8*
Финляндия	12	3,1	3,4
Франция	71	30,0	12,4
Чехия	61	23,0	10,9*
Швейцария	7	7,0	3,0
Швеция	7	3,1	1,5*
Хорватия	1	2,0	0,9*
Эстония	1	1,7	0,6
Африка			
ЮАР	2	5	2,4
Азия			
Гонконг	6	32,1*	15,2
Израиль	1	2,0	1,0
Китай	12	54,9	33,9

КНДР	1	2,1	1,0
Таиланд	1	1	1,4
Турция	6	48,0	12,4
Южная Корея	2	51,5	23,2
Австралия			
Австралия	63	166,4	83,2*
<b>Всего в мире</b>	<b>1738</b>	<b>3501,0</b>	<b>1582,6</b>

Примечание: \* – расчетные данные для биогаза с 50 % содержанием метана и электрическим КПД энергетической установки 40 %.



**Рис. 2. Суммарная мощность установок для производства электроэнергии.**

количество ТБО составляло 250 млн. т. [19]. Существующая динамика развития (средний рост на 12 % в год за последние пять лет [5]) определяет ведущую роль США в развитии технологий сбора и утилизации биогаза.

Одновременно с развитием в США, в 80-е и 90-е годы аналогичные установки внедрялись в европейских странах [6–15]. Лидирующими странами были Великобритания, Германия и Италия. Максимальное внедрение отмечалось в начале 2000-х годов (рис. 3, б). Но, после появления и ввода в действие Директивы Европейского Союза (Directive 1999/31/EC), в которой определены планы по постепенному уменьшению и последующему отказу от вывоза органических отходов на полигоны ТБО, количество установок для производства электроэнергии, запущенных в течение года, начало неизменно снижаться. Очевидно, что это связано с тенденцией уменьшения вывоза биоразла-

гаемых ТБО на полигоны. Однако, существуют определенные региональные особенности, в частности, можно выделить два европейских региона, развитие в которых отличается друг от друга: страны центральной и северной Европы и страны юго-восточной Европы.

Страны центральной и северной Европы, выполняя свои обязательства в рамках принятой директивы, сокращают вывоз органических отходов на полигоны ТБО. Это приводит к уменьшению количества новых установок. Например, в Великобритании, стратегия в области управления отходами направлена на стимулирование технологий переработки ТБО, сокращающих объемы органики, попадающие на полигоны [20]. Несмотря на то, что доля полигонов в структуре переработки ТБО оставалась высокой (56 % в 2007 году по данным [21]), прирост количества установок для производства электроэнергии в целом в стране, начиная с 2005 года, уменьшался в среднем на 2 % в год [7]. В свою очередь, в Германии, начиная с 2005 года, вывозить необработанные отходы на полигоны ТБО запрещено законодательством [22], в результате только 2 % первоначального потока ТБО попадает на полигоны. Это приводит к сокращению количества новых полигонов и постепенному закрытию старых, и как следствие, уменьшению количества новых установок.

Аналогичные тенденции имеют место в странах северной Европы. Например, в Швеции, где на полигоны попадает только 4 % ТБО, ежегодное строительство новых установок за

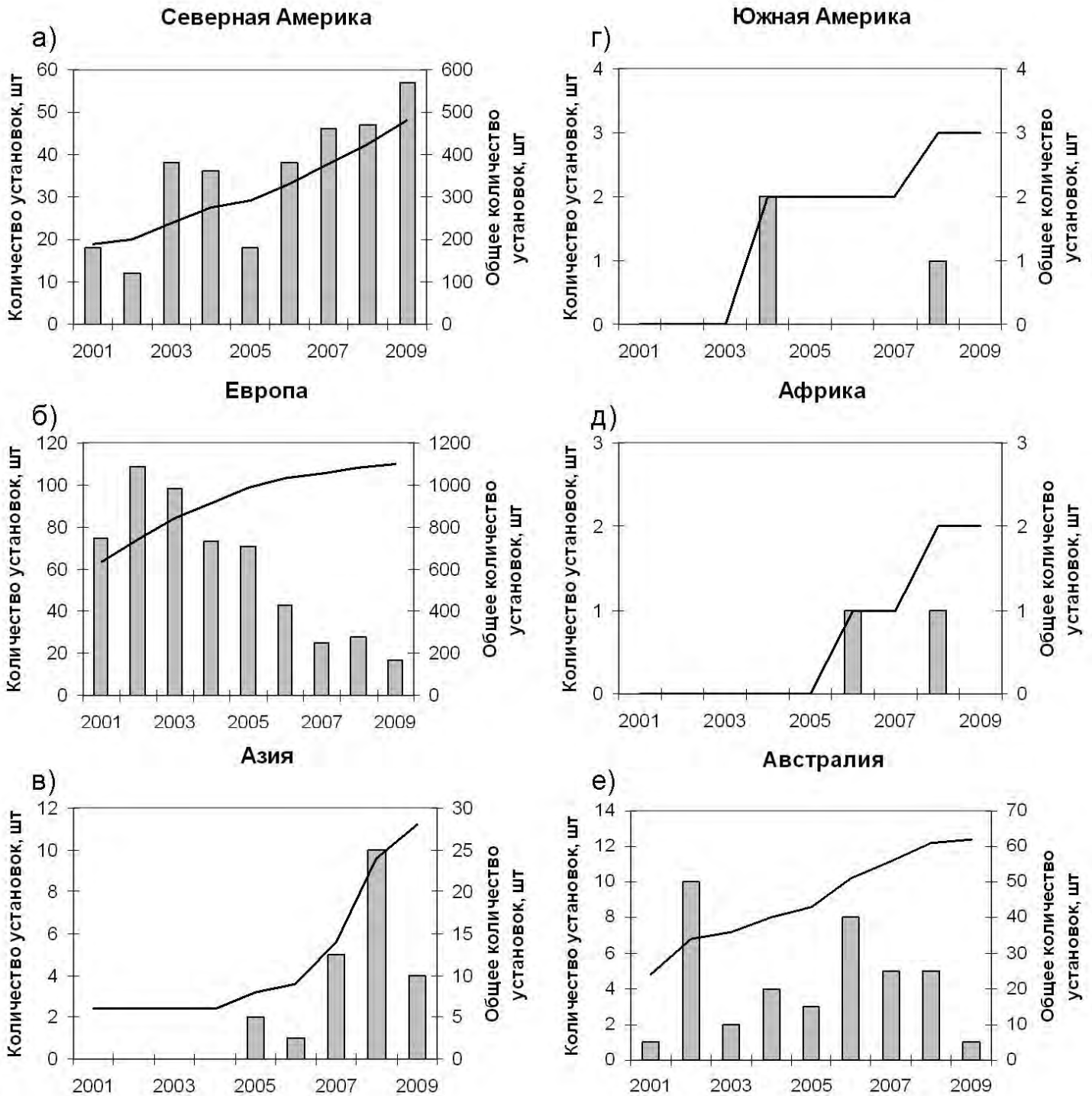


Рис. 3. Годовой прирост и общее количество установок для производства электроэнергии.

последние десять лет не превышает 1–2. Следует отметить, что в этих странах установки для производства электроэнергии внедряются реже, чем в других странах Европы. Так, в Швеции из 57 действующих установок, по оценкам,

только на 7 производится электрическая энергия [9].

Единственным европейским регионом, где наблюдаются быстрые темпы внедрения установок для производства электроэнергии,

являются страны юго-востока Европы. Многие страны данного региона в течение последних десяти лет стали членами Евросоюза и обрели новые обязательства, в том числе, в области управления отходами и реконструкции старых полигонов. Одним из лидеров является Польша, где ежегодный прирост количества новых установок для производства электроэнергии за последние пять лет составил в среднем 14 % [13].

Технологические решения для производства электроэнергии и опыт их внедрения, отработанные в развитых странах Европы и Северной Америки, находят свое применение в странах восточной Азии, особенно Китае и Южной Корее [4]. Ежегодный прирост количества установок для производства электроэнергии в этих странах за прошедшие пять лет составил около 26 % (рис. 3, в). В основном это развитие связано с реализацией проектов в рамках механизма Чистого Развития Киотского протокола.

В странах Южной Америки и Африки также существуют отдельные примеры реализации проектов в рамках Киотского Протокола. При этом собранный биогаз обычно сжигается на факельных установках а, в некоторых проектах предусмотрено производство электроэнергии (рис. 3, г, д). Основным стимулом развития подобных проектов также являются действующие рынки углеродных кредитов [4].

В Австралии производство электроэнергии установками, использующими биогаз ТБО, развивается, начиная с 1985 года [18]. Средний ежегодный прирост количества новых установок на континенте составляет 10 % (рис. 3, е). Это развитие вызвано государственной политикой, которая в 90-х годах была ориентирована на уменьшение воздействия полигонов на окружающую среду, а в последнее время – на уменьшение вывоза органических отходов на полигоны аналогично европейским тенденциям [23]. В настоящее время биогазовый рынок в стране практически насыщен. Можно ожидать, что внедрение новых установок для производства электроэнергии в стране будет замедляться.

### *Технологические решения для производства электроэнергии*

Собранный на свалках и полигонах биогаз после предварительной очистки может подаваться в различные устройства для производства электроэнергии. Существует несколько основных технологий, достигших коммерческого уровня. Их принято классифицировать в зависимости от типа теплового двигателя.

Наибольшее распространение получили двигатели внутреннего сгорания (ДВС): газовые и газодизельные. Так, например, в США из 483 установок для производства электроэнергии из биогаза 377 установок составляют ДВС, в Австралии из 63 установок – 60 ДВС [5, 18]. Электрическая мощность единичного двигателя находится в диапазоне от 0,3 до 2 МВт. Установки большой мощности (1...2 МВт) чаще используются в странах Северной Америки и Австралии, меньшей мощности (0,3...1,0 МВт) – в странах Европы.

Простейшая установка представляет собой ДВС, соединенный с электрогенератором (ЭГ) на одном валу. Произведенная электроэнергия может потребляться непосредственно на полигоне или подаваться в общую сеть. Более комплексный подход реализуется в когенерационных установках (КГУ) на основе ДВС. В такой установке тепло двигателя дополнительно утилизируется с получением полезной тепловой энергии, что способствует увеличению коэффициента использования топлива до 90 %. Наиболее часто КГУ используются в странах Европы. Например, в Дании КГУ составляют 45 % от общего количества установок для производства электроэнергии, в Финляндии – 75 %, в то время в США – только 3 % [9, 12, 15].

Меньшее распространение получили газовые турбины (ГТ), электрическая мощность которых обычно составляет не менее 4 МВт. Это, как правило, простые установки в составе ГТ и ЭГ – газотурбинные установки (ГТУ) или более комплексные технологии с использованием ГТУ совместно с котлами-утилизаторами выхлопных газов, паровыми турбина-

ми (ПТ) и несколькими ЭГ. Последний вариант, получивший название комбинированный цикл (КЦ), позволяет увеличить эффективность выработки электроэнергии до 50 %. ГТ целесообразно использовать при расходах биогаза не менее 1000 м<sup>3</sup>/час. Они более сложны при проектировании и эксплуатации чем установки на основе ДВС и требуют относительно стабильных параметров по составу и расходу топлива.

ГТУ, оборудованные водогрейными котлами-утилизаторами, могут входить в состав КГУ. В последнее время используются ГТУ малой мощности (до 0,1 МВт), так называемые «микротурбины» (МТ). Они представляют собой модульные устройства относительно малых размеров. Но, несмотря на ряд преимуществ, в частности, компактность, МТ пока не нашли широкого применения. Это можно проследить на примере США, где из 483 установок для производства электроэнергии лишь 29 установок представляют собой ГТ, 13 – МТ, 5 – КЦ и 10 – КГУ на основе ГТ [5, 24].

Использование биогаза в паровых котлах, работающих параллельно с ПТ и ЭГ, встречается в единичных случаях. Это объясняется большой электрической мощностью таких установок, которая составляет 20...30 МВт. Примерами таких установок является установка на полигоне Пуэнтэ Хиллс, США, и установка на полигоне Судоквон, Южная Корея, электрической мощностью по 50 МВт [4, 5]. Другие установки для производства электроэнергии (топливные элементы и двигатели Стирлинга) находятся на демонстрационной и ранней коммерческой стадии и используются в проектах

сбора и утилизации биогаза в единичных случаях.

С точки зрения экологии, использование биогаза в установках с различными тепловыми двигателями приводит к уменьшению эмиссий в атмосферу метана, второго по значимости парникового газа после углекислого. Однако, в результате сгорания метана в рассмотренных установках образуются вредные выбросы оксидов азота (NO<sub>x</sub>), оксида углерода (CO), оксидов серы (SO<sub>x</sub>) и сажи, которые могут наносить ущерб окружающей среде. В табл. 2 представлены данные о величине выбросов вредных веществ производителей некоторых из наиболее часто используемых установок для производства электроэнергии из биогаза ТБО [25–27].

Приведенные данные показывают, что сравнительно большие выбросы вредных веществ на единицу произведенной электроэнергии формируются в ДВС, что может приводить к ограничению использования этих установок в отдельных странах, или необходимости снижения выбросов с помощью дополнительных устройств. Необходимо помнить о том, что в биогазе могут присутствовать в незначительных количествах органические соединения (например, сероводород, аммиак, ароматические углеводороды и др.), сжигание которых может приводить к образованию дополнительных вредных веществ.

Типичная удельная стоимость установок для производства электроэнергии с биогаза по данным [28] приведена в табл. 3.

Видно, что в диапазоне приведенных мощ-

Табл. 2. Расчетные величины выбросов установок для производства электроэнергии [25–27]

Производитель Параметр	Единицы измерения	ДВС GE Jenbacher JMS 312 GS-B.L	ГТ Solar Centaur 40	МТ Capstone CR65
Мощность установки	кВт <sub>эл</sub>	500	3 000	60
Оксиды азота (NO <sub>x</sub> )	г/кВт <sub>эл</sub> ·ч	1,49	0,73	0,21
Оксид углерода (CO)	г/кВт <sub>эл</sub> ·ч	2,72	0,90	1,81

Табл. 3. Типичные удельные стоимости установок для производства электроэнергии [28]

Производитель Параметр	Единицы измерения	ДВС	ГТ	МТ
Диапазон мощности установок	кВт <sub>эл</sub>	100...5000	5000...25000	30...100
Удельная капитальная стоимость	\$/кВт <sub>эл</sub>	1500...900	1000...860	3500...3000

ностей установки на основе МТ характеризуются наивысшей удельной стоимостью, а поэтому редко используются. При увеличении мощности экономическое преимущество имеют установки на основе ДВС и только при больших мощностях, которые получаются в результате утилизации большого количества биогаза, что возможно только на крупных полигонах, целесообразно внедрять установки на основе ГТ.

### Выводы

В мире насчитывается более 1700 установок для производства электроэнергии из биогаза ТБО общей мощностью 3,5 ГВт. Большая часть установок работает в развитых странах Европы, но наибольшая генерирующая мощность приходится на страны Северной Америки.

Увеличение количества новых установок и их суммарной электрической мощности происходит за счет стран Северной Америки, Восточной Европы и некоторых стран Азии. В Европе такое развитие связано с реализацией экологических программ в странах – новых членах Европейского Союза, а в странах Азии и отчасти Южной и Центральной Америки с реализацией проектов в рамках механизма Чистого Развития Киотского протокола.

Для производства электроэнергии из биогаза используются технологические решения на основе различных тепловых двигателей. Энергетические и экономические показатели установок на основе ДВС обеспечивают их доминирующую роль. Установки на основе ГТ возможно использовать при наличии достаточно большого количества биогаза. Перспективное использование МТ, имеющих ряд технических и экологических преимуществ, затруднено

из-за высокой удельной стоимости.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Kerr T. Energy Sector Methane Recovery and Use* / Tom Kerr, Mishelle Hershman. – Paris: IEA, 2009. – 42 p.
2. *Schnapp R. Renewable information* / Robert Schnapp and Yasmina Abdelilah. – Paris: IEA, 2010. – 428 p.
3. *An inventory of landfill gas recovery and utilization in Canada: unpublished report* / Greenhouse gas division. Environment Canada, Quebec: Greenhouse gas division, 2007.
4. *Project Cycle Search* [Electronic resource] // CDM: [website] / UNFCCC. – Access mode: <http://cdm.unfccc.int/Projects/projsearch.html> (25.10.10).
5. *LMOP landfill and project database* [Electronic resource] // Landfill Methane Outreach Program: [website] / U.S. EPA. – Access mode: <http://www.epa.gov/lmop/projects-candidates/index.html> (29.10.10).
6. *Erfasste Deponiegasmengen auf österreichischen deponien – zeitreihe für die jahre 2002 bis 2007: Report(Final)* / –Umweltbundesamt; autorInnen: Elisabeth Schachermayer, Christoph Lampert, Wien: Umweltbundesamt GmbH., 2008. – 66 p. Ref. 0100.
7. *Renewable orders and operational capacity* [Electronic resource] // Renewable statistic: [website] / DECC. – Access mode: [http://www.decc.gov.uk/en/content/cms/statistics/energy\\_stats/source/renewables/renewables.aspx](http://www.decc.gov.uk/en/content/cms/statistics/energy_stats/source/renewables/renewables.aspx) (04.10.10).
8. *Renewable energy sources Act: Progress report* / Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety; editors: Wolfhart Dürschmidt, Uwe Büsgen, Berlin:



Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety, 2007. – 20 p.

9. *Country reports*: Netherlands, Denmark, Spain, Norway, France, Switzerland, Sweden [Electronic resource] // Publications. Member country reports: [website] / IEA Bioenergy task 37. – Access mode: <http://www.iea-biogas.net/content/publications/member-country-reports.html>

10. *Assessment of existing biogas installation in Bulgaria, Croatia, Greece, Latvia, Romania and Slovenia: Big East Report* / – Energoprojekt Jsl.; authors: Dimitrova D. and other, Sofia: Energoprojekt Jsl., 2008. – 49 p. Project: EIE/07/214.

11. *Renewable energy generation plant statistic* [Electronic resource] // Electricity from renewables inc REFIT and AER [website] / Department of Communications, Energy and Natural resources. – Access mode: <http://www.dcenr.gov.ie/Energy/Sustainable+and+Renewable+Energy+Division/Electricity+from+Renewables+inc+REFIT+and+AER.htm>

12. *Statistical data on electricity in Italy – synthesis 2009: annually statistical data report* / – TERNA, Rome: TERNA, 2009. – 83 p.

13. *Map of renewable sources of energy* [Electronic resource] // Energy regulation office [website] / URE. – Access mode: <http://www.ure.gov.pl/uremapoze/mapa.html> (05.10.10).

14. *Suomen biokaasulaitosrekisteri n:o 13: Report and studies in forestry and natural science* / – University of Eastern Finland, editor: Pertti Pasanen, Joensuu: University of Eastern Finland, 2010. – 37 p. ISBN: 978-952-61-0160-6

15. *National report on current status of biogas production – the Republic of Estonia* / Mõnus Minek SEES LLC, author: Ohto Oja, Ääsmäe: Mõnus Minek SEES LLC, 2010. – 24 p.

16. *Waste: Landfill gas utilization* [Electronic resource] // Environment protection department [website] / The government of the Hong Kong. – Access mode: [http://www.epd.gov.hk/epd/english/environmentinhk/waste/prob\\_solutions/msw\\_lgu.html](http://www.epd.gov.hk/epd/english/environmentinhk/waste/prob_solutions/msw_lgu.html) (03.10.10).

17. *Engaging Turkish banks in scaling-up investment on climate change: Final report* / – Burgeap Groupe, Verdun: Burgeap Groupe, 2009. – 177 p.

18. *Map of operating renewable energy generators in Australia* [Electronic resource] // DEWNA [website] / Australian government. – Access mode: <http://www.ga.gov.au/renewable/> (03.10.10).

19. *Municipal Solid Waste: Factsheet* / University of Michigan. Centre for sustainable systems, Ann Arbor: University of Michigan, 2009. – 2 p. Pub. No. CSS04-15.

20. *Waste strategy for England 2007*. – London: House of Commons, 2010. – 63 p.

21. *Waste in (mega) watt out: Booklet of Confederation of European Waste-to-Energy Plants* / CEWEP, Brussel: CEWEP, 2009. – 40 p.

22. *Abfallablagerungsverordnung. Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen*. – Vol. 20, 2001. BGBl. I 2001. 305.

23. *National Waste Policy: Less Waste, More Resources. Implementation Plan*. – Adelaide: EPHC, 2010. – 21 p.

24. *Simon S.J. Landfill Gas as Fuel for Combined Heat and Power* / Sarah J. Simon, Amanda R. Singleton and John F. Carter // Cogeneration and Distributed Generation Journal. – 2007. – Vol. 22, № 4. – P. 33–44.

25. *Technical references. Jenbacher Gas engine JMC 312 GS-B.L. Austria: GE Jenbacher GmbH, 2009. – 4 p.*

26. *Comparative Analysis of Landfill Gas Utilization Technologies: Report* / – SCS Engineers, Reston: SCS Engineers, 1997. – 63 p.

27. *Technical Reference. Capstone MicroTurbine System Emissions*. – Chatsworth. Los Angeles: Capstone Turbine Corporation, 2008. – 6 p.

28. *Jaramollo P., Matthews H.S. Landfill-Gas-to-Energy Projects: Analysis of Net Private and Social Benefits* // Environment science and technology. – 2005. – Vol. 39, № 19. – P. 7365–7377.

Получено 27.09.2011 г.