

Определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в объектах окружающей среды (Обзор)

К.К. Цымбалиук¹, Ю.М. Деньга¹, В.П. Антонович²

¹Украинский научный центр экологии моря

89, Французский бульвар, г. Одесса, Украина, 65009

²Физико-химический институт им. А.В. Богатого НАН Украины,

86, Люстдорфская дорога, г. Одесса, Украина, 65080, antonovichvp@ukr.net

Поступила: 9 апреля 2012 г / Принята к публикации: 22 марта 2013 г.

Полициклические ароматические углеводороды (полиарены, ПАУ) одни из основных и наиболее распространенных загрязнителей окружающей среды. ПАУ обладают канцерогенным, мутагенным, тератогенным и другими свойствами. Они способны к накоплению в тканях живых организмов. Повсеместное распространение полиаренов и их способность аккумулироваться в объектах окружающей среды вызывает необходимость определять ПАУ в природных водах, донных отложениях, биоте. Данный обзор посвящен рассмотрению современных методов определения ПАУ в природных объектах. Рассмотрены основные способы выделения, очистки, концентрирования и детектирования полиаренов. Особое внимание уделено экстракционным методам выделения ПАУ, заключительной стадии их определения с использованием хроматографии (высокоэффективной жидкостной и газовой) и люминесцентной спектроскопии.

K.K. TSYMBALIUK, Yu.M. DEN'GA, V.P. ANTONOVICH. DETERMINATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE ENVIRONMENTAL OBJECTS. THE REVIEW. Polycyclic aromatic hydrocarbons (polyarenes, PAHs) are of the main and the most widespread pollutants of environment. PAHs has cancerogenic, mutagenic, teratogenic and other properties. They are able to be accumulated in tissues of living organisms. Widespread use of polyarenes and their ability to accumulate in the environment makes it necessary to determine PAHs in natural waters, sediments, biots. Given review is dedicated to the current methods for the determination of PAHs in natural objects. The main methods of isolation, purification, concentration and detection of polyarenes are discussed. Particular attention is paid to the extraction methods of separation of PAHs, to the final stage of their determination using chromatography (highly effective liquid and gas), and luminescence spectroscopy.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), объекты окружающей среды, критический анализ методов определения.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), environmental samples, critical analysis of the methods for both extraction and determination.

Производственная деятельность человека привела к загрязнению окружающей среды токсическими веществами, среди которых одними из наиболее опасных являются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ, полиарены). ПАУ – ограниченно-летучие стойкие органические загрязнители (СОЗ), состоящие из двух или более конденсированных ароматических колец.

В табл. 1 представлены основные физико-химические характеристики приоритетных ПАУ.

Группа ПАУ насчитывает более 10 000 соединений, а в объектах окружающей среды определяют более 100. Эти повсеместно распространённые загрязняющие вещества главным образом являются побочными продуктами, образующимися при сжигании ископаемых топлив, производствах химической, металлургической и целлюлозно-бумажной промышленности.

Основной источник эмиссии ПАУ – использование сырой нефти и угля, и только малые количества полиаренов образуются при производстве

красителей, пестицидов, лекарственных препаратов. Загрязняющие вещества могут попадать в окружающую среду непосредственно, например, при утечках масла и нефтепродуктов, при медленном растворении защитных покрытий (рубероидных и битумных). Однако подавляющее большинство ПАУ попадает в окружающую среду через атмосферу при процессах неполного сгорания топлива. Промышленность выбрасывает большое количество ПАУ в процессах производства масел, алюминия и стальной продукции, при переработке угля, в двигательных установках и промышленном нагревании. Другие общие источники полиаренов – продукты сгорания автомобильного топлива, отопления жилых помещений и приготовления продуктов питания. Курение табака – значительный источник ПАУ в закрытом помещении. Естественные источники эмиссии ПАУ – лесные пожары и вулканические извержения. Параллельно с накоплением ПАУ в окружающей среде происходит и их деградация.

Существуют бактерии, способствующие метаболизму ПАУ в водоемах и почве, в атмосфере некоторые ПАУ частично разлагаются под действием УФ-излучения.

Особую опасность этот класс веществ представляет потому, что все ПАУ устойчивы в окружающей среде, обладают канцерогенным, мутагенным, тератогенным и гепатотоксическим действием. Они способны аккумулироваться в липидных тканях живых организмов и вызывать различные тяжелые заболевания. По уровню биологического воздействия на человека ПАУ могут быть отнесены к разряду суперэкоотоксикантов [1]. В 2003 г. в рамках международного проекта, направленного на проведение оценки угрозы СОЗ для окружающей среды и здоровья человека, ООН рекомендовала расширить перечень химических соединений, содержание которых необходимо контролировать, включив в него 16 приоритетных ПАУ. Среди них наиболее токсичен бенз(а)пирен, который необходимо определять в поверхностных водах, донных отложениях, биоте и воздухе. В Украине ПДК для бенз(а)пирена в питьевой воде составляет 1 нг/л, в атмосферном воздухе населенных мест 1 нг/м³, а в почве 0.02 мг/кг [2]. К сожалению, ПДК других полиаренов в объектах окружающей среды Украины находятся на стадии разработки.

Существует несколько классификаций загрязнения окружающей среды полиаренами. В работе [1] предложена следующая оценка уровня загрязнения почвы бенз(а)пиреном: умеренная до 20–30 мкг/кг, значительная до 31–100 мкг/кг, высокая – выше 100 мкг/кг. Согласно [3], морские донные отложения могут быть классифицированы по трем категориям в зависимости от общего содержания в них ПАУ: легко загрязнены (Σ ПАУ < 250 мкг/кг), загрязненные (Σ ПАУ от 250 до 500 мкг/кг), очень загрязненные (Σ ПАУ > 500 мкг/кг).

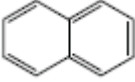
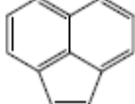
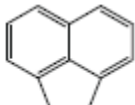
Агентство по охране окружающей среды США (US Environmental Protection Agency, US EPA) разработало подход относительной оценки токсичности ПАУ, согласно которому канцерогенность индивидуального ПАУ может быть установлена относительно бенз(а)пирена [4]. Эквиваленты токсичности ПАУ (основанные на канцерогенности) и классификация канцерогенности согласно US EPA приведены в табл. 2.

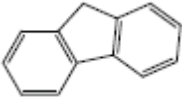
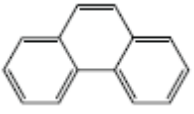
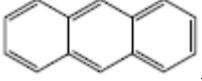
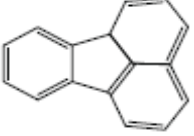
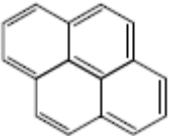
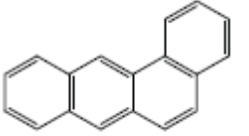
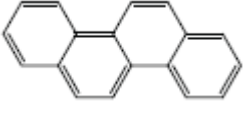
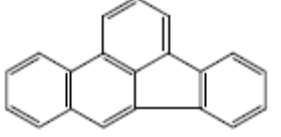
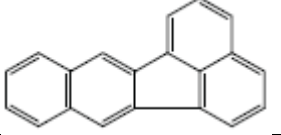
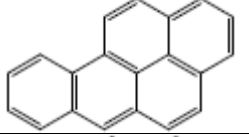
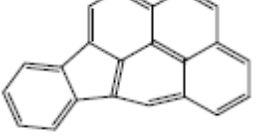
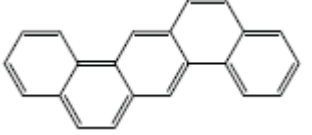
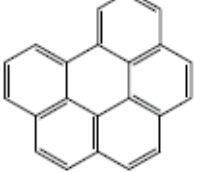
ленты токсичности ПАУ (основанные на канцерогенности) и классификация канцерогенности согласно US EPA приведены в табл. 2.

Следует отметить, что в мире до сих пор не установлены единые критерии оценки опасности канцерогенов и мутагенов. Рамочная вступительная директива ЕС по экологическим стандартам в области водной политики предлагает проводить мониторинг пяти полиаренов в окружающей среде: бенз(g,h,i)перилена, индено(1,2,3-cd)пирена, бенз(b)флуорантена, бенз(k)флуорантена и бенз(a)пирена [5]. В то же время согласно списку приоритетных загрязнителей вод ВОЗ всего шесть [6]. Авторы статей [7, 8] рекомендуют определять в объектах окружающей среды 16 приоритетных полиаренов (нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(a)антрацен, хризен, бенз(b)флуорантен, бенз(k)флуорантен, бенз(a)пирен, индено(1,2,3-cd)пирен, дибенз(a,h)антрацен, бенз(g,h,i)перилен, предложенных US EPA [9]. Указанные полиарены наиболее полно характеризуют антропогенное воздействие на окружающую среду. Существует несколько классификаций загрязнения окружающей среды полиаренами. В работе [1] предложена следующая оценка уровня загрязнения почвы бенз(а)пиреном: умеренная до 20–30 мкг/кг, значительная до 31–100 мкг/кг, высокая – выше 100 мкг/кг. Согласно [3], морские донные отложения могут быть классифицированы по трем категориям в зависимости от общего содержания в них ПАУ: легко загрязнены (Σ ПАУ < 250 мкг/кг), загрязненные (Σ ПАУ от 250 до 500 мкг/кг), очень загрязненные (Σ ПАУ > 500 мкг/кг).

Агентство по охране окружающей среды США (US Environmental Protection Agency, US EPA) разработало подход относительной оценки токсичности ПАУ, согласно которому канцерогенность индивидуального ПАУ может быть установлена относительно бенз(а)пирена [4]. Эквиваленты токсичности ПАУ (основанные на канцерогенности) и классификация канцерогенности согласно US EPA приведены в табл. 2.

Таблица 1. Свойства приоритетных ПАУ.

Соединение	Структурная формула	Мол. масса, Да	$t_{\text{кип}}$, °C *	Давление пара, кПа при 25 °C *	Log K_{ow} **
Нафталин		128	218	$1.1 \cdot 10^{-2}$	3.30
Аценафтилен		152	от 265 до 280	$3.9 \cdot 10^{-3}$	3.94
Аценафтен		154	от 278 до 279	$2.1 \cdot 10^{-3}$	3.92

Флуорен		166	от 293 до 295	$8.7 \cdot 10^{-5}$	4.18
Фенантрен		178	от 339 до 340	$2.3 \cdot 10^{-5}$	4.46
Антрацен		178	340	$3.6 \cdot 10^{-6}$	4.45
Флуорантен		202	от 375 до 393	$6.5 \cdot 10^{-7}$	5.16
Пирен		202	от 360 до 404	$3.1 \cdot 10^{-6}$	4.88
Бенз(а)антрацен		228	435	$1.5 \cdot 10^{-8}$	5.66
Хризен		228	от 441 до 448	$5.7 \cdot 10^{-10}$	5.81
Бенз(б)флуорантен		252	481	$6.7 \cdot 10^{-8}$	5.78
Бенз(к)флуорантен		252	от 480 до 481	$2.1 \cdot 10^{-8}$	6.11
Бенз(а)пирен		252	от 493 до 496	$7.3 \cdot 10^{-10}$	6.13
Индено(1,2,3- <i>cd</i>)пирен		276	525	$1.3 \cdot 10^{-11}$	6.70
Дибенз(а, h)антрацен		278	524	$1.3 \cdot 10^{-11}$	6.75
Бенз(г, h, i)перилен		276	525	$1.3 \cdot 10^{-11}$	6.60

* – данные приведены из работы [14]

** – коэффициенты распределения ПАУ в системе октанол–вода приведены из работы [15]

Следует отметить, что в мире до сих пор не установлены единые критерии оценки опасности канцерогенов и мутагенов. Рамочная вступительная директива ЕС по экологическим стандартам в области водной политики предлагает проводить мониторинг пяти полиаренов в окружающей среде: бенз(g,h,i)перилена, индено(1,2,3-*cd*)пирена, бенз(b)флуорантена, бенз(k)флуорантена и бенз(a)пирена [5]. В то же время согласно списку приоритетных загрязнителей вод ВОЗ всего шесть [6]. Авторы статей [7, 8] рекомендуют определять в объектах окружающей среды 16 приоритетных полиаренов (нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(a)антрацен, хризен, бенз(b)флуорантен, бенз(k)флуорантен, бенз(a)пирен, индено(1,2,3-*cd*)пирен, дибенз(a,h)антрацен, бенз(g,h,i)перилен, предложенных US EPA [9]. Указанные полиарены наиболее полно характеризуют антропогенное воздействие на окружающую среду.

Поскольку все соединения этого класса обладают гидрофобными свойствами, то они имеют тенденцию накапливаться в природных объектах, в продуктах питания и в человеческом организме, вызывая в дальнейшем нарушения его деятельности. Присутствие ПАУ в различных объектах окружающей среды [10, 11] обуславливает необходимость анализа широкого спектра природных

матриц: воздуха, воды, донных отложений, почв, биоты, продуктов питания.

Низкое содержание аналитов и мешающее влияние компонентов матрицы требуют применения высокочувствительных и селективных методов анализа в сочетании с предварительным эффективным отделением и концентрированием веществ, которые необходимо определять.

Данная работа посвящена критическому рассмотрению используемых в настоящее время методов определения ПАУ в объектах окружающей среды.

1. ПОДГОТОВКА ПРОБ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПАУ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Стадия подготовки проб является не только необходимой процедурой, но от нее часто зависит правильность определения ПАУ в различных матрицах. В работе [12] было показано, какой процент погрешностей возникает на различных стадиях анализа твердых матриц (рис. 1).

Сложность выделения ПАУ существенно зависит от типа матрицы. Поверхностная вода и воздух являются наиболее простыми для анализа объектами, а для донных отложений, почв, биоты приходится применять длительные многоступенчатые процедуры выделения, концентрирования аналитов и их очистки от матричных компонентов.

Таблица 2. Эквиваленты токсичности и классификация канцерогенности ПАУ .

ПАУ	Эквивалент токсичности	Классификация канцерогенности US EPA *
Бенз(a)пирен	1	B2
Дибенз(a,h)антрацен	5	B2
Бенз(b)флуорантен	0.1	B2
Бенз(k)флуорантен	0.1	B2
Индено(1,2,3- <i>cd</i>)пирен	0.1	B2
Бенз(a)антрацен	0.1	B2
Антрацен	0.01	D
Хризен	0.01	B2
Бенз(g,h,i)перилен	0.01	D
Аценафтилен	0.001	D
Флуорен	0.001	D
Фенантрен	0.001	D
Флуорантен	0.001	D
Пирен	0.001	D

* B2 – возможно канцерогенный для человека,

D – не классифицируется как канцероген для человека

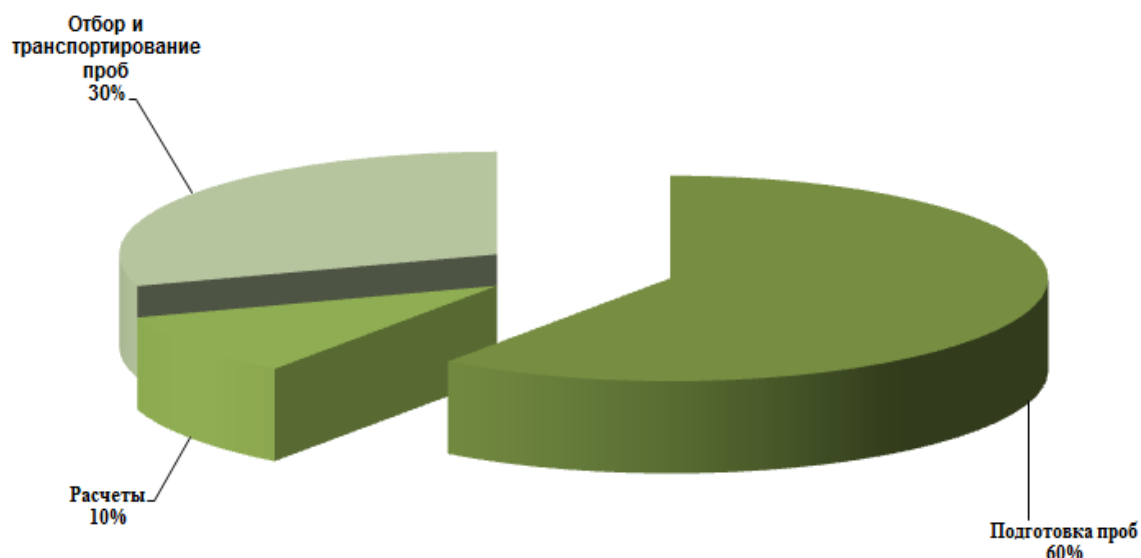


Рис.1. Распределение погрешностей при аналитическом определении ПАУ в твердых матрицах.

Таблица 3. Преимущества и недостатки различных методов экстракции ПАУ из твердых образцов.

Метод экстракции	Преимущества	Недостатки
Сокслет	Простота оборудования, высокие степени извлечения	Большие затраты времени и растворителей
УЗЭ	Малые затраты времени и экстрагента	Низкие степени извлечения
СФЭ	Высокая скорость анализа, экологичность	Большие затраты на оборудование и экстрагент
ЖЭД	Скорость экстракции, малый расход экстрагента, высокие степени извлечения	Большие затраты на оборудование и опасность его эксплуатации
МЭ	Высокая скорость анализа, малые затраты времени и экстрагента	Необходимость фильтрации после экстракции, большая стоимость расходных материалов
ЭГВД	Отсутствие органических растворителей, высокие степени извлечения	Большие затраты на оборудование и опасность его эксплуатации

Таблица 4. Сравнительная характеристика различных методов экстракции ПАУ из почв.

Метод экстракции	Растворитель	Условия	Время	Следующая процедура после экстракции	Полученный результат, мг/кг
Сокслет	CH ₂ Cl ₂	10 г грунта + 10 г Na ₂ SO ₄ , 150 мл растворителя	24 ч	Концентрирование	1623
СФЭ	CO ₂ + 20 % CH ₃ OH	1 г грунта, 70 °С, 2 мл/мин	35 мин	Концентрирование	1544
ЖЭД	CH ₂ Cl ₂ : Ацетон 1:1	7 г грунта, 100°С, 13.79 Мпа	10 мин	Концентрирование	1537
МЭД	Ацетон	2 г грунта, 40 мл растворителя, 120° С	20 мин + охл.	Фильтрация и концентрирование	1578
СМЭ	CH ₂ Cl ₂	2г грунта, 70 мл растворителя	20 мин	Фильтрация и концентрирование	1492

1.1. Отбор проб и выделение ПАУ

Отбор пробы и подготовка к выделению полиаренов заключается в измерении количества отобранного материала (взвешивании для твердых проб, измерении объема для жидкостей и газов непосредственно или вычислением потока, прошедшего через картридж). Выделение ПАУ из атмосферного воздуха осуществляют активным и пассивным методами отбора проб [13]. В случае активного метода используют сорбенты, фильтры, коллекторы. Метод пассивного отбора проб основан на миграции целевых соединений согласно разнице градиента концентраций. Портативный, бесшумный и экономичный пассивный отбор проб успешно применен для мониторинга окружающей среды, в частности, при определении ПАУ и других летучих органических соединений в воздухе. Зачастую в устройствах для пассивного отбора проб используют полупроницаемые мембраны [14]. Фильтры из стекловолокна [15, 16], кварца [17] и целлюлозы [18] используют для концентрирования ПАУ, которые сорбированы на взвешенных частицах в воздухе, а для летучих ПАУ применяют различные химически стабильные органические и неорганические сорбенты с большой сорбционной емкостью: тенакс, XAD-2, полиуретан, флоризил, модифицированный силикагель S_{18} и уголь [19–21]. Среди перечисленных сорбентов предпочтение отдают XAD-2 и полиуретану из-за низкой стоимости и стабильности в работе [22, 23].

Для извлечения ПАУ из воды широко применяют два метода: жидкость-жидкостную экстракцию (ЖЖЭ) и твердофазную экстракцию (ТФЭ). Обычно ПАУ при ЖЖЭ экстрагируют органическими растворителями (гексан, дихлорметан и др.) [24–26] после фильтрования, высаливания и корректировки pH. Твердофазная экстракция имеет ряд преимуществ перед классической ЖЖЭ: экспрессность, селективность, малый объем элюата. Для ТФЭ полиаренов применяют различные сорбенты: модифицированный силикагель, уголь, флоризил, XAD-2 и др. [27–30]. Однако самым распространенным сорбентом для ТФЭ ПАУ из воды является модифицированный силикагель S_{18} [31–33]. Пока еще не нашли широкого применения в аналитической практике работы по мицеллярной экстракции ПАУ неионогенными поверхностно-активными веществами вблизи точки помутнения раствора [34], сорбции из водных сред планарных молекул ароматических соединений, имеющих в своем составе три и более конденсированных ароматических кольца, фталоцианиновыми красителями, иммобилизованными на магнитных носителях [35].

Перед экстракцией ПАУ из твердых матриц (донные отложения, биота, почва, растительный материал, пищевые продукты) пробу сначала высушивают на воздухе (или лиофильно) [36–38], либо перетирают с водоотнимающим агентом (сульфатом натрия или магнезия) [39, 40]. После

высушивания пробу гомогенизируют, а для почв и донных отложений еще выделяют фракцию частиц размером 63 мкм [41, 42]. Если невозможно провести экстракцию образцов в день отбора, то их можно хранить в алюминиевой фольге в защищенном от света месте при температуре $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение месяца.

Выделение ПАУ из твердых матриц чаще всего проводят экстракцией органическими растворителями (бензол, толуол, ацетон, метанол, гексан, циклогексан, пентан, диэтиловый эфир, ацетонитрил, диметилсульфоксид, дихлорметан, хлороформ или их смеси) в аппарате Сокслета [43–50] или на ультразвуковой бане [51, 52].

Экстракция в аппарате Сокслета является классическим и арбитражным методом выделения ПАУ, что позволяет на простом оборудовании получить высокие степени извлечения целевых соединений от 90 до 110 %. Но эта процедура требует больших расходов растворителей (250–300 мл) и времени (16–24 ч). В литературе описаны попытки устранить эти недостатки. Для количественного выделения ПАУ использовали комплексообразующие агенты (кофеин, 2,4,7-тринитро-9-флуорон) [53, 54].

В случае ультразвуковой экстракции (УЗЭ) извлечение ПАУ проходит за короткое время (10–20 мин) с малым расходом растворителей (15–30 мл), но с низкими степенями извлечения (75–85 %).

Перспективным методом выделения ПАУ из образцов практически всех типов (частицы дыма, почвы, биота) является сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ), эффективность которой сравнима с экстракцией в аппарате Сокслета [55–57]. Несомненными преимуществами СФЭ являются высокая скорость экстракции (10 мин), высокая селективность и степени извлечения (85–95 %), легкость удаления растворителя при низких температурах, что не приводит к потерям неустойчивых аналитов. Основные недостатки этого метода: высокая стоимость оборудования, необходимого для ее проведения, и применение особо чистого диоксида углерода.

Эффективным методом извлечения полиаренов является жидкостная экстракция под давлением (ЖЭД) [58, 59]. Суть этого метода заключается в экстракции ПАУ из твердой пробы растворителем под давлением (от 10.34 до 20.68 МПа) при высокой температуре (от 50 до 200 $^{\circ}\text{C}$). Несомненными преимуществами ЖЭД являются высокие степени извлечения (90–105 %), малое время экстракции (30 мин), низкий расход растворителей (50 мл). Но этот метод не получил широкого распространения ввиду большой стоимости оборудования.

Микроволновая экстракция (МЭ) [60, 61] основана на извлечении определяемых соединений из твердых образцов органическими растворителями в микроволновом поле. Органические растворители и проба под действием микроволново-

го излучения разогреваются, что ускоряет экстракцию аналитов. В сфокусированной микроволновой экстракции (СМЭ) применяются ячейки открытого типа, в которых температура лимитирована температурой кипения растворителя. Микроволновая экстракция под давлением (МЭД) протекает в закрытой ячейке, где температура значительно выше температуры кипения растворителя, что значительно ускоряет экстракцию и по эффективности МЭД приближается к Сокслет-экстракции. Среднее время МЭ составляет 10–20 мин, а расход растворителей 20–25 мл, степени извлечения достигают 80–110 %.

Предложена экстракция полиаренов из твердых образцов горячей водой под давлением (ЭГВД) [62, 63]. Высокие температуры (выше 100°C) и давление обеспечивают новые физико-химические свойства воды, что позволяет экстрагировать липофильные органические вещества, в том числе ПАУ. Хотя этот метод не требует использования органических растворителей, обеспечивает малое время экстракции (25–35 мин) и достаточно высокие степени извлечения (от 80 до 95 %), но имеет такие же недостатки, как и обычная ЖЭД.

В табл. 3 систематизированы достоинства и недостатки различных методов экстракции ПАУ из твердых образцов. В табл. 4 приведена сравнительная характеристика различных методов экстракции ПАУ из почвы.

Обычно для биоты и растительного материала используют такие же методы извлечения ПАУ, что и для донных отложений и почвы, но если для геологических образцов лучшим является лиофильное высушивание, то во многих случаях для биоты этот метод не может быть использован, учитывая высокое содержание липидов в них. Для жирных образцов биоты (печень, жирные виды рыб и др.) преимущественно используют осушение пробы путем ее перетиранья с трехкратным избытком водоотнимающих агентов. Сульфат натрия используют значительно чаще, поскольку он значительно меньше растворяется в органических растворителях, чем сульфат магния.

Достаточно распространенным деструктивным методом выделения полиаренов из биологических образцов является их щелочной гидролиз с гидроксидом калия в метаноле при нагревании [64–65]. Время гидролиза в среднем составляет до 3 ч. За счет полного разложения пробы высвобождаются даже химически соединенные ПАУ (85–105 %). Однако при реализации этой процедуры может происходить деградация некоторых ПАУ.

1.2. Очистка и фракционирование при определении ПАУ

Способы очистки экстракта можно разделить на две основные категории: отделение коэкстрагированных органических веществ, значительно отличающихся по свойствам от полиаренов (липиды, кислоты, гормоны и др.), и фракционирова-

ние ПАУ от сходных по физико-химическим свойствам соединений (насыщенные углеводороды, хлорорганические пестициды, полихлорированные бифенилы). Однако для матриц с низким содержанием органического вещества эти стадии возможно объединить.

Широкое применение для очистки экстрактов и фракционирования ПАУ нашли разнообразные варианты колоночной адсорбционной хроматографии [38, 39]. При работе с малыми количествами веществ очень удобны картриджи, в которых используют сорбенты на основе силикагеля, оксида алюминия, флоризила или их смеси [66, 67]. Экстракт пропускают через картридж с сорбентом, после чего промывают неполярными органическими растворителями (гексан, пентан и др.) и селективно элюируют ПАУ органическими растворителями или их смесями (изопропанол, гексан:дихлорметан и др.).

Самым мощным методом очистки и фракционирования экстрактов ПАУ является препаративная высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) [68, 69] с диодноматричным или флуоресцентным детектированием. Для разделения используют препаративные колонки с силикагелем, оксидом алюминия или флоризилом. Препаративная ВЭЖХ имеет хорошие характеристики по разделению пробы, ее фракционированию, что обеспечивает возможность получения весьма узкой фракции, которая преимущественно содержит целевые соединения. Более простым вариантом препаративной жидкостной хроматографии, который применяется для выделения полиаренов из различных матриц, является гель-проникающая хроматография (ГПХ) с диодноматричным или флуоресцентным детектированием [70, 71]. ГПХ обеспечивает несколько худшее отделение целевых соединений от балластных, но оборудование для ГПХ значительно дешевле, чем для препаративной ВЭЖХ. Основными недостатками препаративной ВЭЖХ и ГПХ являются, соответственно, большая стоимость оборудования и низкая емкость по сравнению с колоночной хроматографией. Эффективный метод очистки экстрактов биоты и почв при определении ПАУ недавно предложила компания Agilent [72, 73]. В методе QuEChERS к ацетонитрильному экстракту пробы добавляют пакетированные реагенты, после чего пробу встряхивают и центрифугируют при 4000 об/мин в течение 5 мин. Такой способ обеспечивает чрезвычайную экспрессность и дешевизну определения, но при этом в экстракте остается значительное количество коэкстрагированных веществ (алканы, триглицериды и др.). Поэтому для дальнейшего определения надо применять чрезвычайно селективные методы анализа: высокоэффективная жидкостная хроматография с флуоресцентным детектированием (ВЭЖХ/ФЛД), двумерная газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/ГХ/МСД), газовая хроматография с тандемным квадруполом (ГХ/МСД/МСД).

Таблица 5. Характеристические ионы приоритетных ПАУ

Соединение	Ион для обсчета, m/z	Дополнительные ионы, m/z
Нафталин	128	127; 129
Аценафтилен	152	153; 151
Аценафтен	154	153; 152
Флуорен	166	165; 167
Фенантрен	178	176; 179
Антрацен	178	89; 179
Флуорантен	202	203; 101
Пирен	202	203; 101
Бенз(а)антрацен	228	229; 114
Хризен	228	229; 114
Бенз(б)флуорантен	252	253; 126
Бенз(к)флуорантен	252	253; 125
Бенз(а)пирен	252	253; 126
Индено(1,2,3- <i>cd</i>)пирен	276	138; 227
Дибенз(а,н)антрацен	278	139; 279
Бенз(г,н,и)перилен	276	138; 277

В случае почв и донных отложений (особенно черноморских) очень большую проблему при очистке и фракционировании экстрактов составляют сера и серосодержащие соединения, для устранения негативного влияния которых в мировой практике применяют 3 основных способа обработки экстрактов: металлической ртутью, активированной элементной медью, пирогенной медью.

Наиболее эффективна очистка с помощью ртути, однако ее токсичность препятствует широкому применению этого способа. Очистка элементной медью требует трудоемкой процедуры ее активизации и длительного контакта с экстрактом (24 ч). Очистка с помощью пирогенной меди по эффективности приближается к очистке с помощью металлической ртути и занимает не более 15 мин. Однако стадия приготовления пирогенной меди весьма трудоемка, а срок ее хранения не более 2 мес.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАУ

Многокомпонентность матриц и низкие содержания ПАУ в объектах окружающей среды требуют применения для анализа инструментальных методов, характеризующихся высокой разделяющей способностью, селективностью и чувствительностью. Существует несколько основных способов определения ПАУ в объектах окружающей среды: газовая и жидкостная хроматография, люминесцентная спектроскопия.

Для определения полиаренов широкое распространение получил метод люминесцентной спектроскопии, основанный на эффекте, открытом Шпольским с сотрудниками [74]. Суть эффекта заключается в том, что при низких температурах молекулы некоторых сложных органических веществ, внедренных в кристаллическую матрицу нормальных парафинов, дают квазилинейчатые

спектры люминесценции высокого разрешения (вместо размытых диффузных полос при комнатной температуре). Использование этого эффекта для аналитических целей дает высокую селективность и чувствительность, удовлетворяющую требованиям к методам определения нормируемых экотоксикантов. Несомненным достоинством метода является невысокая требовательность к степени очистки, обуславливающая экспрессность применения метода Шпольского для определения содержания ПАУ в различных объектах окружающей среды: воде [75], почве и донных отложениях [76], биоте [75]. Метод Шпольского дает хорошие результаты при определении бенз(а)пирена, но определение других ПАУ не всегда возможно ввиду слабых или неудовлетворительно суженных линий люминесценции [75, 76]. Следует отметить, что сложность используемой аппаратуры и узкий перечень определяемых ПАУ являются существенными ограничениями в распространении этого метода.

ВЭЖХ со спектрофотометрическим и флуориметрическим детектированием широко применяется для определения ПАУ [55, 69, 70, 77, 78].

В качестве неподвижной фазы наиболее часто используют обращенно-фазовые сорбенты с неполярными привитыми группами (C_8 , C_{18}), в качестве подвижных фаз: ацетонитрил, метанол, предельные углеводороды [55, 69, 77]. Описано также разделение смесей ПАУ на оксиде алюминия, силикагеле, ацетате целлюлозы, полиамиде, макропористом полистироле, сажах [77].

Наибольшее распространение в ВЭЖХ при определении ПАУ получили ультрафиолетовый и флуоресцентный детекторы. Все 16 приоритетных ПАУ можно успешно детектировать при длине волны 254 нм. Однако для качественного и количественного определения ПАУ, особенно в сложных матрицах, предпочтительно использовать диодно-матричный детектор, так как в режи-

ме многоволнового сканирования он позволяет получить УФ-спектр для каждого соединения, повысить надежность идентификации и понизить предел обнаружения.

Наиболее часто детектирование ПАУ при их определении методом ВЭЖХ проводят с флуоресцентным детектором, который селективен по отношению к конденсированным ПАУ и обладает высокой чувствительностью. С его помощью можно определять содержания ПАУ менее 0.1 пг/л. Сочетание ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием не нашло широкого применения при определении ПАУ в объектах окружающей среды, ввиду требований к чистоте экстрактов, дороговизны оборудования и недостаточной селективности и чувствительности [8, 79–82].

Газовая хроматография впервые была применена для определения ПАУ в начале 60-х годов 20 века. В настоящее время капиллярная ГХ является общепризнанным стандартным методом определения полиаренов в экологических матрицах. Однако следует отметить, что высокомолекулярные ПАУ (более 24 атомов углерода) ввиду их низкой летучести не могут быть определены методом ГХ.

Газовая хроматография обеспечивает непревзойденное разделение ПАУ в сложных смесях неизвестного состава на кварцевых капиллярных колонках длиной от 30 до 60 метров, диаметром от 0.1 до 0.32 мм, с толщиной привитой жидкой фазы от 0.1 до 0.25 мкм [38, 79]. Для разделения ПАУ используют в основном неполярные неподвижные фазы, такие как метилполисилоксаны или фенилметилполисилоксаны, например капиллярные колонки: HP-1, HP-5 [21, 38, 79].

Для детектирования ПАУ в ГХ используют следующие детекторы: пламенно-ионизационный (ПИД), электронно-захватный (ЭЗД), фотоионизационный (ФИ) и масс-спектрометрический (МС).

ПИД является чувствительным, но неселективным детектором, поэтому его используют для анализа несложных смесей с высоким содержанием ПАУ [79]. Одним из преимуществ ПИД является то, что его отклик пропорционален числу атомов углерода, таким образом можно количественно определить изомерные ПАУ, имея для калибровки только один из них. Ввиду недостатков ГХ/ПИД этот метод чаще всего используют для детектирования ПАУ в несложных матрицах окружающей среды: воздух, аэрозоли. ЭЗД достаточно селективный и чувствительный к ПАУ, но его применение затруднено из-за очень высокого отклика к электрофильным соединениям (хлорорганические пестициды, хлоралканы, фталаты), которые зачастую сопутствуют полиаренам [83]. Перспективно использование фотоионизационного детектора для определения ПАУ, но он не нашел широкого распространения ввиду неустойчивости в работе и дороговизны оборудования.

Газовая хроматография с масс-спектрометрическим (ГХ/МС) детектированием представляет собой лучшее решение для определения разнообразных ПАУ в сложных смесях. Высокая чувствительность и селективность ГХ/МС позволяет определять вещества, находящиеся в следовых количествах на фоне сотен других, концентрации которых могут быть в десятки и сотни тысяч раз выше [4, 21, 38, 40, 79].

Существует несколько способов ионизации в масс-спектрометрии: негативная и позитивная химическая ионизация и электронная ионизация (ЭИ). Учитывая высокую стабильность конденсированных ароматических соединений, можно считать ЭИ наиболее удачным способом ионизации, обеспечивающим наилучшую воспроизводимость результатов измерений по сравнению с другими видами ионизации. В отличие от многих других СОЗ, при ЭИ ПАУ дают интенсивный молекулярный ион с фрагментацией [38, 79], что значительно упрощает их идентификацию.

В сложных смесях для количественного определения ПАУ следует применять метод селективной регистрации ионов (СРИ). По требованиям многих нормативных документов [38] для идентификации и расчета применяют минимум 3 иона (табл. 5) для каждого полиарена.

Одним из вариантов ионизации при детектировании ПАУ является позитивная химическая ионизация, при которой достигается большая селективность и чувствительность к этим соединениям, однако масс-спектры недостаточно информативны и очень сильно зависят от условий эксперимента, вследствие чего результаты характеризуются плохой воспроизводимостью. Кроме того требуется особо чистый метан для ионизации, ввиду чего этот метод широкого применения не нашел.

Газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием – единственный метод, позволяющий использовать для идентификации и количественных измерений внутренние стандарты [38, 40], в качестве которых применяют меченые ^2H или ^{13}C изомерные смеси ПАУ. Сдвиг по массе и тот факт, что вещества-стандарты имеют практически одинаковые с немечеными ПАУ хроматографические характеристики, облегчает идентификацию.

В настоящее время подавляющее большинство определений полиаренов проводят на ГХ/МС с квадрупольными масс-анализаторами. Соответствующие недорогие приборы неприхотливы в работе, однако для повышения чувствительности приходится использовать метод сбора данных СРИ. В итоге, выигрывая в чувствительности, мы теряем в надежности идентификации, так как при СРИ регистрируют неполный масс-спектр, а только выбранные ионы (обычно три иона, один для количественного расчета и два подтверждающие). Перспективным является использование масс-анализаторов типа ионная ловушка, которые позволяют получать в секунду

до 20 полных сканирований в минуту и без потери чувствительности регистрировать полный масс-спектр определяемого соединения. Одним из основных недостатков этих масс-анализаторов является небольшой диапазон линейности отклика детектора. В последние годы набирает популярность в экологическом анализе для детектирования ПАУ методом ГХ/МС с время-пролетными масс-анализаторами. Уникальной особенностью этих масс-анализаторов является возможность за короткое время получить полный масс-спектр соединения и точное измерение масс до 0.0001 а.е.м. В виду высокой точности измерения масс можно получить дополнительную информацию о структуре молекулы и повысить соотношение сигнал– шум. Авторы работы [81] с помощью ГХ/МС с время-пролетным масс-анализатором качественно и количественно определили во взвешенных частичках в воздухе более двух сотен органических соединений, в том числе более 40 ПАУ.

Сочетание уникальных свойств время-пролетных масс-анализаторов (разрешение масс, быстрота сканирования) с двумерной газовой хроматографией обеспечивает непревзойденное

разделение изомеров ПАУ в сложных матрицах и низкие пределы обнаружения [84].

Хромато-масс-спектрометрия имеет неоспоримые достоинства и получила широкое распространение как доминирующая в эколого-аналитическом контроле.

ВЫВОДЫ

Интерес к определению полиаренов в объектах окружающей среды мотивирован их биологической активностью и возможностью негативного воздействия на здоровье человека. Литературные данные по определению полициклических ароматических углеводородов в объектах окружающей среды указывают на отсутствие единой унифицированной методики подготовки проб к анализу, которая определяет выбор метода разделения и детектирования полиаренов, а также затраты времени, реактивов и материалов. В настоящее время для определения полициклических ароматических углеводородов в объектах окружающей среды наиболее востребованы и перспективны разные варианты метода хромато-масс-спектрометрии для разделения (ГХ/ГХ/МСД) и детектирования (ГХ/МСД/МСД).

ЛИТЕРАТУРА

1. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг суперэкоотоксикантов. Москва: Химия, 1996. 319 с.
2. Державні санітарні правила і норми ДСанПіН 5.5.6.012-98.
3. Traven L., Zaja R., Loncar J., Smital T., Micovic V. CYP1A induction potential and the concentration of priority pollutants in marine sediment samples – In vitro evaluation using the PLHC-1 fish hepatoma cell line. *Toxicol. in Vitro*. 2008, 22(6), 1648–1656.
4. Nikolaou A., Kostopoulou M., Lofrano G., Meric S. Determination of pahs in marine sediments: analytical methods and environmental concerns. *Global nest j.* 2009, 11(4), 391–405.
5. Filipkowska A., Lubecki L., Kowalewska G. Polycyclic aromatic hydrocarbon analysis in different matrices of the marine environment. *Anal. Chim. Acta*. 2005, 547, 243–254.
6. Soniassy R., Sandra P., Schlett C. Water analysis. Organic Micropollutant. Hewlett-Packard, Germany. 1994, P. 24.
7. Soclo H.H., Carrigues Ph., Ewald M. Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coast Marine Sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France). *Mar. Pollut. Bull.* 2000, 40(5), 387–396.
8. Gimeno R.A., Altelaar A.F.M., Marce R.M., Borrul F. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic sulfur heterocycles by high-performance liquid chromatography with fluorescence and atmospheric pressure chemical ionization mass-spectrometric detection in seawater and sediment samples. *J. Chromatogr., A*. 2002, 958(1–2), 141–148.
9. U.S. EPA Method 610 40 CFR part 136, App. A-National environmental methods, 2004.
10. Fawell J.K., Hunt S. Environmental toxicology Organic pollutants. Wiley, Chichester. 1985, P. 315.
11. Худoley В.В., Филлов В.А. Проблема онко-экологического мониторинга. *Журн. эколог. химии*. 1993, 3(1), 73–78.
12. Ramsey M., Thompson M., Hale M. Objective evaluation of precision requirements for geochemical analysis using robust analysis of variance. *J. Geochem. Explor.* 1992, 44(1–3), 23–26.
13. Liu Li-bin , Liu Yan , Lin Jin-ming L., Tang Ning , Hayakawa K., Maeda T. Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates: A review. *J. Environ. Sci.* 2007, 19, 1–11.
14. Soderstrom H., Bergqvist P. Passive air sampling using semipermeable membrane devices at different wind-speeds in situ calibrated by performance reference compounds. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 4828–4834.
15. Simcik M. F., Eisenreich S.J., Liroy P.J. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and

Lake Michigan. *Atmos. Environ.* 1999, 33, 5071–5079.

16. Lin T, Chang F, Hsieh J. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons and total suspended particulate in indoor and outdoor atmosphere of a Taiwanese temple. *J. Hazard. Mater.* 2002, A95, 1–12.

17. Okuda T., Kumata H., Naraoka H. et al. Origin of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chinese cities solved by compound-specific stable carbon isotopic analyses. *Org. Geochem.* 2002, 33, 1737–1745.

18. Ochsenkuhn-Petropoulou M., Staikos K., Matuschek G. On-line determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter by using pyrolysis/GC-MS. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2003, 70, 73–85.

19. Ming-Chi Wei, Wan-Ting Chang, Jen-Fon Jen. Monitoring of PAHs in air by collection on XAD-2 adsorbent then microwave-assisted thermal desorption coupled with headspace solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection. *Anal. Bioanal. Chem.* 2007, 387(3), 999–1005.

20. Cumali S., Cemal Güven K. Air pollution of hydrocarbons exhausted from vehicle in tunnels, bridges of Istanbul and detection of 3-nitrophthalic in seawater near the side of boat *J. Black Sea. Mediterranean Environ.* 2007, 13, 161–180.

21. Compendium Method TO-13A Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) EPA/625/R-96/010b.

22. Zhu L., Shen X., Liu Y. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Indoor and Outdoor Air with Chromatographic Methods. *J. Environ. Sci. Health, Part A.* 2003, 38(5), 779–792.

23. Conde F., Ayala J., Afonso A., González V. Optimization of a sampling method to determine polycyclic aromatic hydrocarbons in smoke from incomplete biomass combustion. *Anal. Chim. Acta.* 2004, 524(1–2), 287–294.

24. US Environmental Protection Agency (1990) Methods for the determination of organic compounds in drinking water supplement I, EPA/600/4-90/020, National Technical Information Service, PB91-146027, Washington D.C.

25. ISO 7981-1:2005 Water quality. Determination of PAH. Part 1: Determination of six PAH by high-performance thinlayer chromatography with fluorescence detection after liquid–liquid extraction.

26. Fatoki O., Ree T., Nakhavhembe J. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Waters and Runoff. Highway and Urban Environment *Alliance for Global Sustainability Bookseries.* 2010, 17(4), 207–215.

27. Marce R., Borrull F. Solid-phase extraction of polycyclic aromatic compounds. *J. Chromatogr., A.* 2000, 885, 273–290.

28. Doong R.A., Chang S.M., Sun Y.C. Solid-phase microextraction for determining the distribution of sixteen US environmental protection agency polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *J. Chromatogr., A.* 2000, 879, 171–188.

29. Yu-Ling W., Xin-Hong W., Yong-Yu L., Hua-Sheng H. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater from the Western Taiwan Strait, China. *Mar. Pollut. Bull.* 2011, 63(5–12), 459–463.

30. Li N., Leu H. Solid phase extraction of polycyclic hydrocarbons in surface water. *J. Chromatogr., A.* 2001, 921, 255–263.

31. Zhu L., Chen Y., Zhou R. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment and soil in drinking water resource of Zhejiang Province, China. *J. Hazard. Mater.* 2008, 150, 308–316.

32. Zhou J., Fileman T., Evans S., Donkin P., Mantoura R., Rowland S. Seasonal distribution of dissolved pesticides and polynuclear aromatic hydrocarbons in the Humber Estuary and Humber coastal zone. *Mar. Pollut. Bull.* 1996, 32, 599–608.

33. Monarca S., Zanardini A., Feretti D., Dalmiglio A., Falistocco E., Manica P., Nardi G. Mutagenicity of extracts of lake drinking water treated with different disinfectants in bacterial and plant tests. *Water Res.* 1998, 32, 2689–2695.

34. Buckelen A., Niessner R., *Euroanalysis VIII. Book of abstracts. Edinburg. PG 1.* 1993, 24–26.

35. Safarikova M., Safarik I. The use of copper phthalocyanine dye immobilized on magnetic carriers for the isolation of planar organic compounds. *Ecologic Chem.* 1996, 5(3), 205–209.

36. Wenzel K. Klassenselektive Probenvorbereitungstechniken zur simultanen Bestimmung polychlorierter Biphenyle und polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Festproben. *Dissertation, Techn Univ Graz.* 1996.

37. Pavoni B., Caliceti M., Sperti L., Sfriso A. Organic micropollutants (PAHs, PCBs, pesticides) in seaweeds of the lagoon of Venice. *Oceanologica Acta.* 2003, 26, 585–596.

38. Цымбалюк К.К., Деньга Ю.М., Антонович В.П. Оптимизация процедуры определения полициклических ароматических углеводородов в черноморских донных отложениях. *Методы и объекты химического анализа.* 2011, 6(2), 110–117.

39. Khan Z., Troquet J., Vachelard C. Sample preparation and analytical techniques for determination of polyaromatic hydrocarbons in soils. *J. Environ. Sci. Technol.* 2005, 2(3), 275–286.

40. Charles O., Gauthreaux K., Sneddon J., Beck J. Determination of semivolatile organic compounds by gas chromatography-mass spectrometry in reclaimed marsh sediments in southwest Louisiana. *Microchem. J.* 1998, 60, 167–174.

41. Berset J., Ejem M., Holzer R., Lischer P. Comparison of different drying, extraction and detec-

- tion techniques for the determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in background contaminated soil samples. *Anal. Chim. Acta.* 1999, 383(3), 263–275.
42. Amellal N., Portal J., Berthelin J. Effect of soil structure on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons within aggregates of a contaminated soil. *Appl. Geochem.* 2001, 16(14), 1611–1619.
43. Martens D., Maguhn J., Spitzaner P., Kettrup A. Occurrence and distribution of PAHs in an agricultural ecosystem. *J. Anal. Chem.* 1997, 359, 546–554.
44. Hatzinger P., Alexander M. Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability. *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, 537–545.
45. Arment S. Current trends and developments in sample preparation. *LCGC.* 1999, 17(6), 8–13.
46. DIN 38414-21. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Teil 21: Bestimmung von 6 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), 1996-02.
47. Reimer G., Suarez A. Comparison of supercritical fluid extraction and Soxhlet extraction for the analysis of native polycyclic aromatic hydrocarbons in soils. *J. Chromatogr., A.* 1995, 699, 253–263.
48. Kennicutt M., McDonald T., Denoux G., McDonald S. Hydrocarbon contamination on the Antarctic Peninsula: I. Arthur harbor–Subtidal sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 1992, 24(10), 499–506.
49. Dean J., Xiong G. Extraction of organic pollutants from environmental matrices: selection of extraction technique. *Trends Anal. Chem.* 2000, 19(9), 553–564.
50. Guerin T. The extraction of aged polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) residues from a clay soil using sonication and a Soxhlet procedure: a comparative study. *J. Environ. Monit.* 1998, 1(1), 63–67.
51. Sun F., Littlejohn D., Gibson M. Ultrasonication extraction and solid phase extraction clean-up for determination of US EPA 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons in soils by reversed-phase liquid chromatography with ultraviolet absorption detection. *Anal. Chim. Acta.* 1998, 364(1–3), 1–11.
52. Stephens D., McFadden T., Heath O., Mauldin R. The effect of sonication on the recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal stack ash surfaces. *Chemosphere.* 1994, 28(10), 1741–1747.
53. Win T., Luther W., Jacob J., Vaessen H.A. Reference materials for PAHs in foodstuffs: results of the certification exercise of too coconut oil reference material. *Fresenius. J. Anal. Chem.* 1998, 360, 640–644.
54. Garcia A., Gonzales E., Alonso J., Sanz-Medel A. Potential of micelle-mediated procedures in the sample preparation steps for the determination of PAH in waters. *Anal. Chim. Acta.* 1992, 264(2), 241–248.
55. Miège C., Dugay J., Hennion M. Optimization and validation of solvent and supercritical-fluid extractions for the trace-determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges by liquid chromatography coupled to diodearray and fluorescence detection. *J. Chromatogr., A.* 1998, 823(1–2), 219–230.
56. Anitescu G., Tavlarides L. Supercritical extraction of contaminants from soils and sediments. *J. Supercrit. Fluids.* 2006, 38(2), 167–180.
57. Hawthorne S., Grabanski C. Correlating selective supercritical fluid extraction with bioremediation behavior of PAHs in a field treatment plot. *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 4103–4110.
58. Wang W., Meng B., Lu X., Liu Y., Tao S. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides from soils: a comparison between Soxhlet extraction, microwave-assisted extraction and accelerated solvent extraction techniques. *Anal. Chim. Acta.* 2007, 602(2), 211–222.
59. Liguori L., Heggstad K., Hove H., Julshamn K. An automated extraction approach for isolation of 24 polyaromatic hydrocarbons (PAHs) from various marine matrixes. *Anal. Chim. Acta.* 2006, 573–574, 181–188.
60. 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, 30(11) 1353–1365.
61. Shu Y., Lao R., Chiu C., Turle R. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment reference materials by microwave-assisted extraction. *Chemosphere.* 2000, 41(11), 1709–1716.
62. Hartonen K., Meissner G., Kesala T., Riekkola M. Pressurized hot water extraction (PHWE) of n-alkanes and PAHs (PAHs): Comparison for PAHs with supercritical fluid extraction. *J. Microcol.* 2000, 12, 412–418.
63. Juhani K., Kettunen J., Hartonen K., Marja-Lissa R. Pressurised hot water extraction of n-Alkanes and PAHs in soil and sediment from the oil shale industry district in Estonia. *J. Soils Sediments.* 2004, 1–8.
64. Lebo J., Zajicek J., Schwartz T., Smith L., Beasley M. Determination of PAHs in fish tissue. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1991, 74, 538–544.
65. Raber B., Kogel-Knabner I., Stein C., Klem D. Partitioning of PAHs to dissolved organic matter from different soils. *Chemosphere.* 1998, 36(1), 79–97.
66. Bartolomer L., Cortazar E., Raposo J., Usobiaga A., Zuloaga O., Etxebarria N., Fernandez L. Simultaneous microwave-assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, phthalate esters and nonylphenols in sediments. *J. Chromatogr., A.* 2005, 1068, 229–236.

67. Baran S., Oleszczuk P. Chromatographic Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Sewage Sludge, Soil, and Sewage Sludge-Amended Soils. *Pol. J. Environ. Studies*. 2002, 11(6), 609–615.
68. Marvin C., Lundrigan J., McCarry B., Bryant D. Determination and genotoxicity of high molecular mass polycyclic aromatic hydrocarbons isolated from coal-tar-contaminated sediment. *Environ. Toxicol. Chem.* 1995, 14(12), 2059–2066.
69. Marcomini A., Pavoni B., Donazzolo R., Orio A. Combined preparative and analytical use of normal-phase and reversed-phase high-performance liquid chromatography for the determination of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the adriatic sea. *Mar. Chem.* 1986, 18(1), 71–84.
70. Fernandez P., Bayona J. Use of off-line gel permeation chromatography normal phase liquid chromatography for the determination of polycyclic aromatic compounds in environmental samples and standard reference materials (air particulate matter and marine sediment). *J. Chromatogr.* 1992, 625, 141–149.
71. Czuczwa J., Alford-Stevens A. Optimized gel permeation chromatographic cleanup for soil, sediment, wastes, and oily waste extracts for determination of semivolatile organic pollutants and PCBs. *J. Assoc. Off Anal. Chem.* 1989, 72(5), 752–759.
72. Ramalhosa M., Paiga P., Morais S., Delerue-Matos C. Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Fish: Evaluation of a Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe Extraction Method. *J. Sep. Sci.* 2009, 32, 3529–3538.
73. Bordajandi L. R., Dabrio M., Ulberth F., Emons H. Optimisation of the GC-MS Conditions for the Determination of IS EU Foodstuff Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Sep. Sci.* 2008, 31, 1769–1778.
74. Kozin I., Gooijer C., Velt-horst N., Harmsen J., Wiegers R. Direct determination of isomeric PAHs in environmental samples by conventional and laser excited Shpol'skii spectroscopy. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1995, 61(4), 285–297.
75. Редькин Ю.П., Войтенко А.М., Тепляков П.А. Определение ПАУ в морских организмах. *Океанология*. 1973, 13, 908–912.
76. Милукайте А., Ника А., Юозефайте В. Закономерности распределения нелетучих органических соединений углерода в атмосферном аэрозоле. *Журн. эколог. химии*. 1992, 2, 71–74.
77. Дмитриков В., Ларионов О., Набивач В. Анализ ПАУ методом ВЭЖХ. *Успехи химии*. 1987, 56(4), 679–700.
78. Булычева З., Руденко Б. Хроматографическое определение полиаренов в ООС. *Журн. аналит. химии*. 1989, 44(2), 197–216.79. Poster D., Schantz M., Lane S., Wise S. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods. *Anal. Bioanal. Chem.* 2006, 386(4), 859–881.
80. Пилипенко А.Т., Милюкин М.В., Тулюпа Ф.М. Концентрирование идентификация и определение микропримесей органических соединений в водах хроматографическими и масс-спектрометрическими методами. *Химия и технология воды*. 1991, 13(9), 805–843.
81. Burgess R.M., Terletskaia A.V., Milyukin M.V., Povolotsky M.I., Demchenko V.Ya. Bogoslovskaya T.A., Topkin Yu.V., Vorobyova T.V., Petrov A.N., Lyashenko A.V., Ho K.T. Concentration and distribution of hydrophobic organic contaminants and metals in the estuaries of Ukraine. *Mar. Pollut. Bull.* 2009, 58(8), 1103–1115.
82. Burgess R.M., Konovets J.M., Kipnis L.S., Lyashenko A.V., Gintsov V.A., Petrov A.N., Terletskaia A.V., Milyukin M.V., Povolotsky M.I., Demchenko V.Ya. Bogoslovskaya T.A., Topkin Yu.V., Vorobyova T.V., Portis L.M., Ho K.T. Distribution, magnitude and characterization of the toxicity of Ukrainian estuarine sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 2011, 62(11), 2442–2462.
83. Баффингтон Р., Уилсон М. Детекторы для газовой хроматографии. Москва: Мир. 1993, С. 79.
84. Schnelle-Kreis J., Welthagen W., Sklorz M., Zimmerman R. Application of direct thermal desorption gas chromatography and comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry for analysis of organic compounds in ambient aerosol particles. *J. Sep. Sci.* 2005, 28(14), 1648–1657.